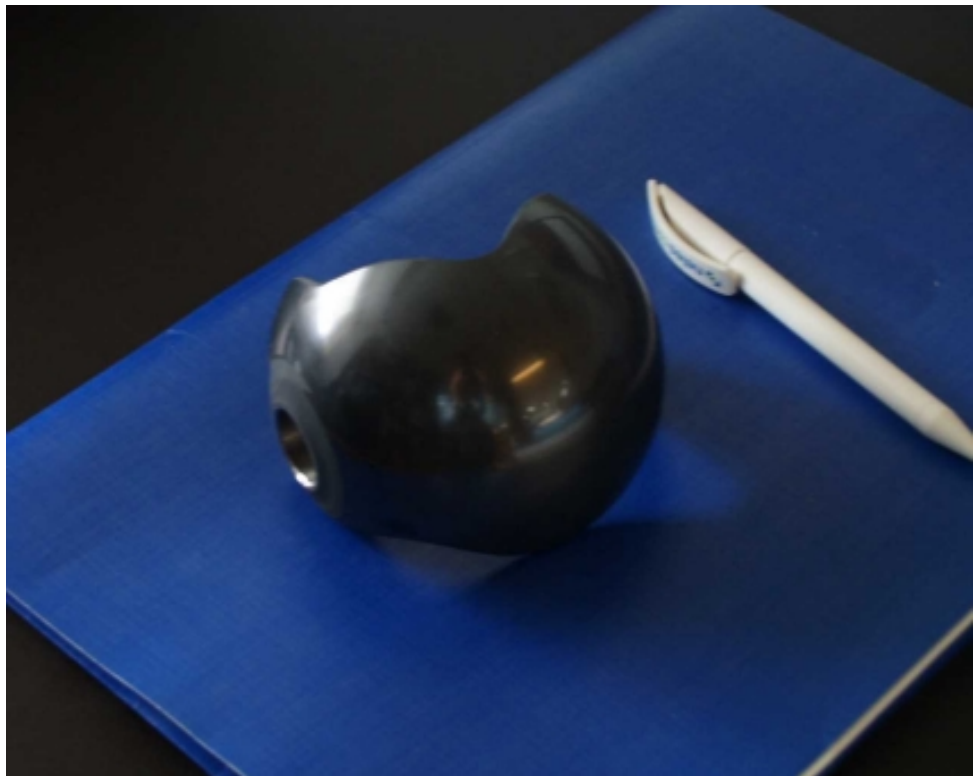


Kari Korpiola & Petri Jokinen

Keraamipinnoitteiden valmistus HVOF-ruiskutuksella



Keraamipinnoitteiden valmistus HVOF-ruiskutuksella

Kari Korpiola & Petri Jokinen

VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-5646-1 (nid.)

ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5647-X (URL:<http://www.inf.vtt.fi/pdf>)

ISSN 1455-0865 (URL:<http://www.inf.vtt.fi/pdf>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 2000

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Valmistustekniikka, Materiaali- ja konepajatekniikka, Metallimiehenkuja 2-4, PL 1703, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 463 118

VTT Tillverkningssteknik, Material- och verkstadsteknik, Metallmansgränden 2-4, PB 1703, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 463 118

VTT Manufacturing Technology, Materials and Manufacturing Technology,
Metallimiehenkuja 2-4, P.O.Box 1703, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 463 118

Toimitus Maini Manninen

Otamedia Oy, Espoo 2000

Korpiola, Kari & Jokinen, Petri. Keraamipinnoitteiden valmistus HVOF-ruiskutuksella [HVOF sprayed ceramic coatings]. Espoo 2000, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2020. 76 s. + liitt. 11 s.

Avainsanat ceramic coatings, HVOF, thermally sprayed coatings, plasma sprayed coatings, fuel gas, wear, alumina coatings, surface treatment, tests, microstructure, durability, corrosion resistance, mechanical properties

Tiivistelmä

Keraamien pinnoittaminen termisesti ruiskuttamalla suoritetaan yleisesti plasmaruiskutuksella. Keraamien pinnoittaminen HVOF-ruiskutuksella (suurnopeusliekkiruiskutuksella) on poikkeuksellista. Keraamien pinnoittaminen HVOF-ruiskutuksella on kuitenkin kiinnostavaa, koska näin valmistettujen keraamipinnoitteiden käyttöominaisuudet ovat plasmaruiskutettuja pinnoitteita parempia.

Tutkimuksessa verrattiin kaupallisia Al_2O_3 -, TiO_2 - ja Cr_2O_3 -pinnoitteita laboratoriossa tehtyihin HVOF-keraamipinnoitteisiin. Testeissä havaittiin laboratoriossa valmistettujen HVOF-keraamipinnoitteiden olevan kaupallisia plasma- ja liekkiruiskutuksella valmistettuja keraamipinnoitteita merkittävästi parempia. HVOF-keraamipinnoitteet saavuttivat erinomaisen tartunnan ruiskutusalueeltaan, suuren kovuuden ja kulutuksen keston. Keraamipinnoitteet havaittiin kemialliselta kestoiltaan yllättäen vain kohtuullisiksi. Niiden kestävyys oli rajallista matalassa ja korkeassa pH:ssa, vastoin odotuksia. Hankkeen aikana HVOF-pinnoitusta kokeiltiin Neles Controls Oy:n kypäräventtiiliin. Hankkeeseen osallistuvat yritykset eivät olleet aiemmin pinnoittaneet keraameja HVOF-ruiskutuksella. Hankkeen kestäessä saatiin keraamien HVOF-ruiskutus siirrettyä yrityksiin, ja niissä valmistetut pinnoitteet olivat ominaisuuksiltaan erinomaisia. Keraami-, plasma- ja HVOF-pinnoitteita vertailtaessa havaittiin HVOF-pinnoitteiden olevan 3–6 kertaa kalliimpia valmistaa. Toisalta HVOF-keraamipinnoitteiden kohonneita valmistuskustannuksia kompensoi käyttöominaisuuksiltaan merkittävästi parempi pinnoitteen laatu ja mahdollisuus pinnoittaa ilman tartuntakerrosta. Kulutusta vastaan tarvittava pienempi pinnan vahvuus alentaa merkittävästi valmistuskustannuksia.

Onnistuneen HVOF-keraamipinnoitteen valmistamisen edellytykseksi havaittiin: Keraamipinnoitteiden valmistus onnistuu ainoastaan plasmapiinnoitejauheita (5–60 μm) pienemmällä keraamijauheilla (5–20 μm). Pinnoituskokeissa havaittiin tärkeäksi jauheiden hyvä juoksevuus, josta on seurauksena tasainen pinnan laatu. Pinnoitejauheiden hyvä juoksevuus saavutetaan varastoimalla jauheet kuivassa ja lämpimässä tilassa. Onnistuneen keraamipinnoitteen edellytyksenä on siihen soveltuva HVOF-ruisku (Prax Air HV-2000 ja muunneltu Sulzer Metco DJ Hybrid). Pinnoitejauheen sulamiselta edellytetään sopivaa kuumaa liekin tuottavaa polttoainetta, propaania tai vetyä. Pinnotusparametreik-

si pitää valita kuuma liekki ja lyhyt pinnoitusetäisyys (100–150 mm). HVOF-ruiskussa pitää käyttää riittävän pitkää pinnoitejauheen kiihdytys- ja lämmityssuutinta (> 10 cm). Riittävän pitkällä suuttimella varmistetaan keraamijauheiden sopiva pinnoituslämpötila. Pinnoitteen kiinnipysyvyyttä voidaan merkittävästi parantaa aloittamalla ja lopettamalla pinnoitus korotetussa lämpötilassa (> 100 °C).

Alkusanat

Keraamien pinnoittaminen HVOF-pinnoitusmenetelmällä ei ole tavanomaista. Termisesti ruiskutetut keraamit pinnoitetaan yleensä plasmaruiskutusmenetelmällä.

Projektin tarkoituksena oli selvittää mahdollisuudet HVOF-koepinnoittaa keraameja VTT:llä ja siirtää saatu tieto ja taito projektin aikana pinnoitusyrityksille. Keraamien HVOF-pinnoittaminen onnistui hyvin VTT:llä ja HVOF-ruiskutetut pinnoitteet olivat vastaavia plasmaruiskutettuja keraamipinnoitteita parempia. Saatua HVOF-pinnoittamistietoa siirrettiin yrityksiin ruiskuttamisosaamisena. Pinnoitusyritykset pystyivät soveltamaan projektissa hankittua tietoa koepinnoituksissa. Koepinnoitusten laatu ylitti yritysten aiempien itse valmistamien pinnoitteiden laadun. Hankkeen aikana etsittiin teollisia sarjatuotteita HVOF-keraamipinnoitteelle, tällaisena kokeiltiin Neles Controls Oy:n kypäräventtiiliä. Samoin hankkeessa tutkittiin HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden viimeistelyä hiomalla.

Tavoitetutkimusprojekti "Keraamisten pinnoitteiden terminen ruiskutus suurnopeusliekkiruiskutuksella (HVOF)" toteutettiin VTT Valmistustekniikassa, yhteistyössä HVOF-pinnoittajien kanssa 1.1. 1998–31.12.1999. Työssä toimi projektipäällikkönä Kari Korpiola, tutkijana Petri Jokinen ja projektin vastuullisena johtajana Simo-Pekka Hanula. Pinnoituskokeita tehtiin kaikissa osallistuvissa yrityksissä.

Projektin rahoittajina toimi Tekes, VTT ja osallistuvat yritykset. Seuraavat yritykset osallistuiivat hankkeeseen: Pikoteknik Oy, Neles Controls Oyj, Hackman TTT Oy, Virtasen Moottori Oy, AK-Tehdas Oy, Kuopion Konepaja Oy, Telatek Oy, Sulzer Metco Norden Oy ja Fortum Oyj.

Espoo

Tekijät

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	3
Alkusanat	5
1. Johdanto	9
2. Suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF).....	10
3. Alumiinioksidi.....	12
3.1 Yleistä	12
3.2 Pinnoitteen rakenne ja muodostuminen.....	13
4. Kromioksidi.....	15
4.1 Yleistä	15
4.2 Pinnoitteen rakenne.....	15
4.3 Pinnoitteen ominaisuuksia	16
5. Titaanidioksidi.....	17
5.1 Yleistä	17
5.2 Pinnoitteen rakenne.....	17
5.3 Pinnoitteen ominaisuuksia	17
6. Laitteistot.....	19
6.1 HVOF-keramiruiskutus.....	19
6.2 Plasma-, liekki- vai HVOF-ruiskutus. Prosessien vertailua	19
6.2.1 Ruiskun polttotehon ja kaasunopeuden vaikutus ruiskutuskappaleeseen	22
6.2.2 Keraamijauhe verrattuna metallijauheisiin. Sulamislämpötila, ominaislämpötila ja lämmönjohtavuus	22
6.2.3 Keraamipinnoitteen hapettuminen	23
6.3 Käytetyt HVOF-keramiruiskut.....	24
6.4 Jauheensyöttimet.....	26
7. Ruiskutuksessa käytettävät kaasut.....	27
8. Keraamiset jauheet HVOF-ruiskutuksessa.....	30
8.1 Johdanto	30
8.2 Jauheet	30
8.3 Jauheen juoksevuus	32

9.	Pinnoitteille tehdyt laboratorioskokeet	33
9.1	Mikrorakennetarkastelu	33
9.2	Kovuus	33
9.3	Ruiskutustehokkuus	33
9.4	Tartuntakoe	33
9.5	Eroosiokoe	33
9.6	Abraasiokoe	34
9.7	Eroosio-korroosiokoe.....	34
9.8	Läpilyöntikoe	34
9.9	Hiontakoe.....	35
9.10	Lämpökamerakoe.....	35
10.	Alumiinioksidi.....	36
10.1	Ruiskutuskokeet.....	36
10.1.1	Plasma- ja liekkiruiskutus.....	36
10.1.2	Alustavat kokeet HVOF-ruiskulla.....	36
10.1.3	HVOF-ruiskutus	36
10.1.4	Sulzer Metcon kokeet	37
10.2	Mikrorakenne.....	37
10.3	Kovuus	39
10.4	Pinnoitustehokkuus.....	40
10.5	Tartunta.....	41
10.6	Eroosio	45
10.7	Pinnoitteen abraasionkestävyys	45
10.8	Läpilyöntikestävyys	47
10.8.1	Alustavat kokeet	47
10.8.2	Varsinaiset kokeet.....	48
10.9	Ruiskutuskokeet Virtasen Moottorilla.....	48
11.	HVOF-kromioksidi	50
11.1	Ruiskutuskokeet.....	50
11.2	Mikrorakenne ja kovuus	50
11.3	Tartunta.....	51
11.4	Eroosio	52
11.5	Abraasio	52
12.	HVOF-titaanioksidi	54
12.1	Titaanioksidipinnoitus	54
12.1.1	Pinnoituskokeet VTT:llä	54
12.1.2	Pinnoituskokeet Virtasen Moottori Oy:llä.....	55
12.2	Pinnoitusalustan lämpötilan vaikutus HVOF-ruiskutetun titaanidioksidipinnoitteen tartuntaan	56

13.	HVOF-ruiskutettujen keraamipinnoitteiden eroosio-korroosiokokeet.....	58
14.	HVOF-ruiskutettujen keraamisten pinnoitteiden kitkakokeet.....	60
15.	Termisesti ruiskutettujen keraamipinnoitteiden hionta	61
15.1	Johdanto	61
15.2	Keraamisten HVOF-pinnoitteiden hiontakokeet AK-Tehtaalla	61
16.	Taloudellinen tarkastelu	66
17.	Teollisuuskokeet.....	68
17.1	Vetykompressorin tiivisteiden ruiskutus kromioksidilla	68
17.2	Venttiilin segmentin ruiskutus titaanioksidilla	69
17.3	Muita keraamipinnoitteiden sovelluksia.....	69
17.3.1	Koronatela	70
17.3.2	Graafisen teollisuuden sovellukset	71
17.3.3	Sovellukset prosessiteollisuudessa ja korroosionestossa.....	71
17.3.4	Tekstiiliteollisuus	72
18.	Johtopäätökset	73
	Lähdeluettelo.....	74

LIITTEET

1. Johdanto

Keraamisten pinnoitteiden tavoiteltavia ominaisuuksia ovat niiden kovuus, inertti luonne useimmissa korroosioympäristöissä, erityisesti korkeissa lämpötiloissa, sekä niiden lämmön ja sähkön eristyskyky. Täten niiden käyttösovelluksetkin ovat varsin laajat. Keraamisia pinnoitteita valmistetaan monin eri tavoin, joista yksi on terminen ruiskutus.

Termisistä ruiskutusmenetelmistä liekki- (FS) ja plasmaruiskutusta (APS) käytetään yleisesti keraamisten pinnoitteiden valmistukseen. Keraamisen pinnoitteen ja perusmateriaalin välissä käytetään yleensä tartunnan parantamiseen välikerrosta (bond coat), joka on jotakin metalliseosta (esim. NiCr, NiCrAl tai NiAl). Välikerroksen roolina on tasata keraamisen pinnoitteen ja metallisen perusmateriaalin tyypillisesti hyvin erisuuruisia lämpölaajenemiskertoimia, ja siten mahdollistaa paksujen keraamipinnoitteiden ruiskutus esim. ruostumattomasta teräksestä valmistetun perusmateriaalin päälle. Kuitenkin myös välikerroksen ja keraamisen pinnoitteen lämpölaajenemiskertoimet eroavat toisistaan. Metallisen välikerrospinnoitteen vaikutus saattaa johtua välikerrospinnoitteen alemmasta kimmokertoimesta. Rasiustesteissä nämä kaksikerrospinnoitteet ovat yleensä pettäneet juuri välikerroksen ja keraamipinnoitteen väliseltä rajapinnalta.

Suurnopeusliekkiruiskutuksella (HVOF) saadaan yleisesti ottaen tiiviimpiä ja paremmin kiinnipysyviä pinnoitteita kuin muilla termisen ruiskutuksen menetelmillä. HVOF-ruiskutuksessa liekin lämpötila on suhteellisen alhainen ja viipymäaika (aika, jonka partikkeli on sulamislämpötilaansa korkeammassa lämpötilassa liekin keskellä) lyhyt, mitkä tekijät ovat rajoittaneet menetelmän käytön alhaisimmissa lämpötiloissa sulaviin keraameihin. Tästä syystä HVOF-ruiskutusta ei juuri ole käytetty muiden kuin alumiinioksidipinnoitteiden valmistukseen. Tällöinkin on alumiinioksidipinnoitteiden paksuus rajoittunut alle 300 μm :n. VTT Valmistustekniikassa tehty tutkimustyö on osoittanut, että HVOF-ruiskua voidaan käyttää myös kromioksidipinnoitteiden valmistukseen ja että alumiinioksidipinnoitteiden paksuutta voidaan kasvattaa yli 0,5 mm:n paksuuksiin, kun prosessiparametrit ja lähtöainejauhe optimoidaan. Lisäksi ruiskutustehokkuutta on pystytty nostamaan alumiinioksidilla tasolle (noin 70 %), joka on tyypillinen monille yleisesti käytetyille metallisille ruiskutusmateriaaleille.

Tässä julkaisussa esitetään keraamisten alumiini-, titaani- ja kromioksidipinnoitteiden rakenteen muodostumiseen ja mekaanisiin ominaisuuksiin liittyviä tekijöitä, kun pinnoitus tehdään HVOF-ruiskulla käyttäen vetyä polttokaasuna.

2. Suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF)

Suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF, high-velocity oxyfuel) on uusin ja voimakkaimmin kasvava terminen ruiskutusmenetelmä. HVOF-ruiskun etuna plasma- ja liekkiruiskutukseen verrattuna on sille tyypillinen suuri ruiskutettavan materiaalin lentonopeus, joka saavutetaan rakettimootorin kaltaisella sisäisellä poltolla. HVOF-ruiskutukselle on ominaista, että jauhepartikkelit eivät ruiskussa tai lennon aikana täysin sulaa, vaan optimaalisessa tilanteessa ne ovat ns. jähmeässä olotilassa sulan ja kiinteän raja-alueella. Partikkelin törmätessä pinnoitettavan kappaleen pintaan vapautuu niin paljon kineettistä energiaa, että partikkeli sulaa ja/tai muokkautuu pinnalle. Tuloksena on hyvin perusmateriaalissa kiinni pysyvä ja tiivis pinnoite.

HVOF-ruiskutuksessa polttokaasu (tai -neste) johdetaan yhdessä hapen kanssa polttokammioon, missä palaminen tapahtuu. Polttoaineena voidaan käyttää esim. vetyä, propania, metaania, kerosiinia tai asetyleeniä. Palaminen kasvattaa kaasun lämpötilaa ja painetta polttokammiossa. Polttokammioista johtaa ulos ns. kiihdytysputki, jonka lävitse kaasu lentää ulos ruiskusta. Polttokammion ja ruiskun ulkopuolisen ilmatilan välinen paine-ero saa kaasun lentämään ruiskusta suurella nopeudella. Kaasun nopeus on ruiskun suuaukolla hieman ruiskun mallista riippuen noin 1 500–2 000 m/s. Kaasun nopeutta voidaan säädellä tietyissä rajoissa kaasuvirtauksia muuttamalla ja kiihdytysputken geometriaa muokkaamalla.

Jauhe syötetään HVOF-ruiskutuksessa joko polttokammioon tai välittömästi sen jälkeen kiihdytysputkeen. Ruiskutettavan jauheen kantokaasuna käytetään esim. typpeä. Polttokammiossa ja sitä seuraavassa kiihdytysputkessa jauhe sulaa tai saavuttaa sulan ja kiinteän olomuodon rajalle sijoittuvan ns. jähmeän olotilan. Sulaneet ja jähmeät partikkelit lentävät palokammioista palokaasujen antaman kineettisen energian vaikutuksesta nopeasti kiihdytysputken läpi ja ulos suuaukosta. Kiihdytysputkessa partikkelien sulaminen jatkuu ja ne saavuttavat maksiminopeutensa. Kiihdytysputken pituudella ja geometrialla on näin ollen merkittävä rooli partikkelien sulamisasteeseen ja lentonopeuteen.

Sula tai jähmeä partikkeli lentää ruiskun suuaukolta kappaleen pintaan partikkeliin nähdessä kylmän huoneilman läpi. Tällöin alkaa partikkelin jäähtyminen. Ulos purkautuva kaasuliekki suojaa ja lämmittää edelleen partikkelia joitakin senttejä suuaukon ulkopuolella. Tämä etäisyys lyhenee ruiskutettavan materiaalin sulamislämpötilan mukaan. Mitä alhaisempi sulamislämpötila materiaalilla on, sitä pitempään liekki suuaukon ulkopuolella pystyy suojaamaan partikkelia jäähtymiseltä. Sitä aikaa, jonka partikkeli viettää sulamislämpötilaansa korkeammassa lämpötilassa, kutsutaan viipymääajaksi. Viipymääajalla on merkittävä vaikutus erityisesti keraamisten materiaalien ruiskutukseen HVOF-ruiskulla.

Kappaleen pinnalla törmäyksen vaikutuksesta partikkeli lämpenee hieman ja muokkautuu tiiviisti kappaleen pinnalle. Pinnoitepartikkeliin verrattuna kylmä substratti jäähdyttää sulan tai jähmeän litistyneen partikkelin nopeasti, ja se kiinnittyy

kappaleen pinnalle. Koska osa partikkeleista on jähmeässä tilassa kohdatessaan pinnoitettavan kappaleen, ei törmäyksessä tapahdu roiskumista ja pinnoitteesta tulee tiiviimpi ja saanto on parempi kuin muissa vastaavissa menetelmissä. Partikkelin suuri nopeus pitää huolen pinnoitteen hyvästä tartunnasta pohjamateriaaliinsa.

Alumiini- ja kromioksidea on ruiskutettu HVOF-ruiskulla menestyksekkäästi käyttämällä asetyleeniä ja sen seoksia polttokaasuina. Asetyleenin käytön heikkoutena on kuitenkin sen taipumus räjähtää helposti paineistettuna. Seostamalla asetyleeni ns. MAPP-kaasun kanssa saadaan aikaan kaasuseos, jonka paineensietokyky on huomattavasti parempi kuin puhtaan asetyleenin, mutta myös liekin maksimilämpötila laskee hieman [15]. Vedyn käyttö polttokaasuna on vähäisempää, koska vetyliekin lämpötila on alhaisempi kuin asetyleeniliekin. Tämän vuoksi usein katsotaan, että vedyn avulla ei kyetä ruiskuttamaan yli 2 000 °C :n sulavia materiaaleja, kuten oksidikeraameja, siten että saavutetaan taloudellisesti hyväksyttävä pinnoitustehokkuus. Tällöin kuitenkin unohdetaan materiaalin sulamiseen HVOF-prosessissa olennaisesti vaikuttavat muut tekijät, kuten jauheen viipymäaika ja lisäainejauheen kohtaaman kaasun paine. Jauheen viipymäaika voidaan jonkin verran pidentää muuttamalla HVOF-ruiskun suutinta siten, että jauhe joko lentää pidemmän matkan suuttimessa tai lentää hitaammin suuttimen läpi. Molemmilla tapauksissa saadaan jauheen sulamisastetta lisättyä ja pinnoitustehokkuutta kasvatettua. Verrattuna asetyleeniin, jota ei voida prosessissa paineistaa, on polttokammiossa paineistettuna palavan vetyliekin lämmönsiirtokinetiikka lisäainejauheeseen parempi. Tämä etu saavutetaan tietenkin vain niissä ruiskukonstruktioiden, missä lisäainejauhe syötetään ruiskun polttokammioon. Mikäli jauhe syötetään kaasuvirtaan kiihdytinputkessa, niin kuin monissa HVOF-ruiskuissa tehdään, on osa kaasun sisältämästä energiasta muuttunut lämpöenergiasta liike-energiaksi, mikä vähentää jauheeseen kohdistuvaa sulatustehoa. Materiaalin sulamisastetta HVOF-ruiskutuksessa voidaan myös lisätä siten, että käytetään partikkelikooltaan huomattavasti hienompaa jauhetta kuin mihin on plasma- tai liekkiruiskutuksessa totuttu.

K. Niemi et al. ovat havainneet, että HVOF-menetelmällä valmistettujen alumiinioksidipinnoitteiden (Al_2O_3) kulutuksen kesto ja tiiveys on liekki- ja plasmaruiskutettuihin vastaaviin pinnoitteisiin verrattuna ylivoimainen. Näin ollen HVOF-menetelmällä valmistettujen keraamipinnoitteiden voidaan odottaa vastaavan entistä paremmin keraamiselle materiaalille asetettuja odotuksia [4].

3. Alumiinioksidi

3.1 Yleistä

Alumiinioksidi on yksi maailman eniten käytetyistä konstruktiivisista keraamisista materiaaleista. Sen osuus kaikista konstruktiokeraameista on yli 50 %. Alumiinioksidin käyttö perustuu materiaalin hyvään kemialliseen ja sähköiseen eristyskykyyn sekä sen lujuuden säilymiseen korkeissa lämpötiloissa.

Alumiinioksidilla esiintyy useita erilaisia kidemuotoja, joiden mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet poikkeavat toisistaan. Kun puhutaan alumiinioksidin ominaisuuksista, tarkoitetaan yleensä stabiilin α -faasin ominaisuuksia. Muita faaseja ovat mm. γ - ja δ -faasit, joita syntyy esim. termisen ruiskutuksen yhteydessä. Nämä epästabiilit faasit kestävät kemiallisia rasituksia selvästi heikommin kuin stabiili α -faasi. Lisäksi ne muuttuvat noin 1 000 °C:n lämpötilassa α -faasiksi, jonka vaikutuksesta rakenteeseen syntyy halkeamia, ja keraami saattaa tuhoutua kokonaan. Alumiinioksidin α -faasin stabiloimiseksi voidaan keraamiin seostaa muita oksideja, kuten titaani- ja sirkoniumoksideja, joiden vaikutusta materiaaliin ei ole käsitelty tämän julkaisun yhteydessä.

Keraamisten kappaleiden valmistusmenetelmiä on useita, joissa kaikissa esiintyy sintrausvaihe. Alumiinioksidi sintrataan yleensä kiinteässä tilassa. Jotta alumiinioksidijauhe voidaan sintrata kappaleeksi kiinteässä tilassa, tarvitaan aineensiertoa ja energiaa. Aineensiirron nopeuteen vaikuttaa olennaisesti materiaalin lämpötila. Näin ollen sintraus tulee tehdä mahdollisimman lähellä sulamislämpötilaa (2 050 °C). Alumiinioksidin sintrauslämpötila vaihtelee hieman materiaalin puhtauspitoisuudesta ja partikkelikoosta riippuen, mutta se on yleensä yli 1 750 °C. Lisäksi konstruktiokeraamien sintrauksessa käytetään yleensä painetta lisäenergian lähteenä ja parantamaan kineettisiä (aineensierro) edellytyksiä. Paine nopeuttaa olennaisesti sintraustapahtumaa. [21]. Sintratun ja termisesti ruiskutetun alumiinioksidin ominaisuuksia esitetään taulukossa (Taulukko 1). Taulukosta havaitaan alumiinioksidin mekaanisten ominaisuuksien vaihtelevan voimakkaasti valmistusmenetelmän mukaan. Sintratulla alumiinioksidilla on parhaimmat ominaisuudet verrattuna termisesti ruiskutettuihin alumiinioksidipinnoitteisiin [26, 27, 28] .

Taulukko 1. Sintrattun ja ruiskutetun alumiinioksidin mekaanisista ominaisuuksista.

	Kovuus (HV 0.3)	Kimmo- moduuli (GPa)	Poisson ratio	Huokoisuus (%)
Sintrattu AL₂O₃	1 800	390	0.27	0,1
Termisesti ruiskutettu D-Gun tai HVOF	1 100	150	?	1–2 %
Plasma ruiskutettu	750	20–60	?	1–2

3.2 Pinnoitteen rakenne ja muodostuminen

Puhuttaessa termisesti ruiskutetuista pinnoitteista alumiinioksidilla esiintyy pääasiassa kolmea eri faasia: α , γ ja δ . Näistä toivottavin faasi on α -faasi eli korundi, jonka korroosion kesto ja kovuus ovat parempia kuin γ - ja δ -faasien [11]. Termisessä ruiskutuksessa käytettävä lisäaine (jauhe) on juuri α -faasia.

Plasma- ja liekkiruiskutuksessa alumiinioksidi sulaa ja sulapisarat lentävät työkappaleen pinnalle, jossa tapahtuu alumiinioksidin nopea jähmettyminen. Tässä jähmettymisessä syntyy pääasiassa γ -, δ - ja amorfista faasia, jotka ovat löyhempiä rakenteita kuin alkupeäinen α -faasi. Jotta saataisiin nämä ei-toivotut faasit muuttumaan kovemmaksi ja tiiviimmäksi α -faasiksi, tulee pinnoitetta hehkuttaa 1 100 °C:n lämpötilassa useita tunteja. Tällöin pinnoitteessa vähäisenä pitoisuutena olevat α -faasihiukkaset toimivat uuden faasin kiteytymisalustana [11]. Seostettaessa alumiinioksidin muita oksideja voidaan vaikuttaa faasinmuutoslämpötilaan. Seostettaessa pieniä määriä (alle 2 %) rauta ja/tai kromioksidia faasimuutoslämpötila nousee lähelle 1 200:a °C ja seostettaessa titaanioksidia (4–17 %) faasimuutoslämpötila laskee lähelle 1 000 °C:ta [12]. Faasimuutoksen edellyttämä lämpökäsittely ei kuitenkaan ole yleensä mahdollista, koska pinnoitteeseen tulee lisää halkeamia faasimuutoksen aiheuttaman kutistumisen vaikutuksesta. Pinnoitteet tehdään myös usein sellaisten materiaalien päälle, jotka “elävät” lämpötilan muutosten vaikutuksesta, ja tätä kautta pinnoitteiden tartunta heikkenee.

Useissa lähteissä on todettu, että plasmaruiskutetun alumiinioksidin rakenteeseen jää α -faasia, mikä johtuu siitä, että jauhepartikkelien sisusta ei ole ennättänyt prosessissa sulaa. Tästä seuraa, että mikäli suurempi osa materiaalista ei prosessissa sula vaan muodostaa pinnoitteen jähmeän olotilan kautta, voi α -faasin osuus pinnoitteessa kasvaa [1, 2, 4, 11, 13]. Koska HVOF-ruiskutuksessa on jauheen käyttäytyminen juuri edellä

kuvatun kaltaista, HVOF-ruiskutettu pinnoite sisältää usein enemmän toivottua α -faasia kuin plasma- ja liekkiruiskutetut pinnoitteet. HVOF-ruiskutuksessa faasimuutos alumiinioksidipartikkelissa α -faasista γ - ja δ -faaseiksi on vähäisempää, ja tämä mahdollistaa yhdessä suuremman tiiveyden kanssa HVOF-ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden paremman kulutuksen keston kuin plasma- tai liekkiruiskutuksella tehtyjen vastaavien pinnoitteiden. Kuitenkin nykyisellään α -faasin osuus HVOF-ruiskutetussa pinnoitteessa ei ole merkittävästi suurempi kuin plasmaruiskutuksessa. Plasmaruiskutuksessa α -faasin osuus vaihtelee 5–10 %:n välillä siinä missä HVOF-ruiskutetun pinnoitteen 10–20 % [1, 2, 8].

Aiemmin tehdyissä kokeissa on päästy alumiinioksidin α -faasipitoisuudessa jopa 36 %:n tasolle käyttämällä asetyleeniä polttokaasuna [8]. Näiden pinnoitteiden kovuus ja kulumiskestävyys oli kuitenkin suhteellisen heikko pinnoitteen huokoisuuden takia. Huokoisuus taas on näissä kokeissa johtunut partikkelien suhteellisen alhaisesta nopeudesta.

Alumiinioksidipinnoitteen kovuutta ja kulutuksen kestoa on tutkittu hyvin paljon. Näistä tutkimuksista on mm. selvinnyt, että alumiinioksidipinnoitteen kovuus kasvaa kun sen huokoisuus pienenee ja kun α -faasin osuus rakenteessa kasvaa [5].

4. Kromioksidi

4.1 Yleistä

Tunnetuimmat kromioksidit ovat heksagonaalinen Cr_2O_3 ja tetragonaalinen CrO_2 . Näistä CrO_2 on metastabiili ja muuttuu Cr_2O_3 :ksi irreversiibelisti noin $450\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. Sen sijaan metastabiileja faaseja ei Cr_2O_3 :lla esiinny [23]. Puhuttaessa kromioksidista tarkoitetaan tässä julkaisussa Cr_2O_3 :a, mikäli ei erikseen toisin mainita.

Kromioksidi on p-tyypin puolijohde. Se tunnetaan yleisesti lähinnä ruostumattomien terästen korroosionkeston yhteydestä. Hapettavissa oloissa ruostumattomassa teräksessä oleva kromi muodostaa teräksen pinnalle hyvin suojaavan tiiviin ja lujan oksidikalvon, ja siten passivoi terästä [18].

Kromioksidipinnoitetta on esitetty käytettäväksi magneettisten tallentimien kirjoitusvälineissä sen erinomaisen kulumiskestävyyden ja hyvän korroosionkestävyyden vuoksi [19]. Lisäksi on tutkittu kromioksidin käyttöä katalyyttinä hiilidioksidin ja propaanin synteesissä muodostamaan C_3H_6 :ta [17].

Konstruktiiivista kromioksidia ei yleisesti ottaen pidetä kovin hyvin korroosiota kestävässä verrattuna muihin konstruktiiivisiin keraameihin. Sillä on taipumus pelkistyä helposti vetykaasussa, eikä se sovellu kosketuksiin happojen tai emästen kanssa. Myös termisen shokin kestävyys on kromioksidilla keho [22].

4.2 Pinnoitteen rakenne

Kromioksidipinnoite on erittäin kova ja kulutusta kestävä. Pinnoitteelle on myös ominaista alhainen huokoisuus ja kitkakerroin sekä pinnan hyvä viimeisteltävyys.

Kromioksidilla ei esiinny epästabiileja faaseja kuten alumiinioksidilla. Täten termisessä ruiskutuksessa jauheen heksagonaalinen kidemuoto säilyy. Ruiskutuksen aikana kromioksidi kuitenkin menettää yleensä osan hapestaan. Plasmaruiskutuksella tehtävässä kromioksidipinnoitteessa esiintyy lamellien välisillä raja-alueilla metallista kromia. Tämä metallinen kromi on todennäköisesti seurausta ruiskutuksessa vallitsevista pelkistävistä olosuhteista, mutta se voi olla myös peräisin lähtöainepulverista [10]. Tämä metallisen kromin esiintyminen, vaikkakin vähäinen, pinnoitteen rakenteessa merkitsee pinnoitteen mekaanisten ominaisuuksien heikkenemistä. Seostettaessa kromioksidiin titaanioksidia ruiskutuksen aikainen pelkistyminen vähenee. Kromioksidi ei sovellu korkean lämpötilan sovelluksiin, koska se menettää osan hapestaan näissä olosuhteissa, mikä heikentää sen korroosionkestävyyttä.

Ruiskutettaessa kromioksidia HVOF-menetelmällä ja käytettäessä vetyä polttokaasuna on happea syötettävä prosessiin enemmän kuin vety palaakseen täydellisesti vaatisi. Tällöin saadaan tasapainon mukainen vedyn osapaine ruiskun suuttimessa laskettua mah-

dollisimman alhaiselle tasolle ja vähennetään kromioksidin pelkistymistä. Kun happea on prosessissa yli paloreaktion tarpeen on odotettavaa, että myös lähtöaineessa pieninä pitoisuuksina oleva metallinen kromi hapettuu. Tämä on otettava huomioon, kun on olemassa mahdollisuus, että prosessissa esiintyy pelkistäviä kaasuja. Tällaisia pelkistäviä kaasuja vedyn lisäksi on esim. CO eli häkä. Kun nämä seikat otetaan huomioon, on HVOF-ruiskutettu kromioksidi todennäköisesti homogeenisempää kuin plasmaruiskutettu vastaava.

4.3 Pinnoitteen ominaisuuksia

M. Cole & co. ovat saaneet aikaan kromioksidipinnoitteita käyttämällä asetyleenin ja MAPP-kaasun seosta polttokaasuna. Pinnoitteiden huokoisuus on ollut 2,5–3 % ja paksaus noin 150 μm . He ovat tutkineet myös erilaisten parametrien, kuten polttokaasu/happi-suhteen ja pinnoitusetäisyyden, vaikutusta pinnoitteen abraasionkestävyyteen. He totesivat, että pinnoitteen abraasionkestävyys (ja huokoisuus) riippuu voimakkaasti pinnoitusetäisyydestä siten, että 100 mm:n etäisyydellä saadaan aikaan parhaimmat pinnoitteet. Pinnoitustehokkuus näissä kokeissa oli parhaimmillaan 30–35 %, kun vastaava arvo plasmaruiskutuksessa on 60–70 % [15].

HVOF-ruiskutetun pinnoitteen kavitaatioeroosiokulumista on testattu ASTM G32 mukaisella testillä. Kokeessa pinnoitetta verrattiin vastaavaan plasmaruiskutettuun pinnoitukseen, ja todettiin, että kavitaatioeroosiokuluminen on HVOF-ruiskutetulla pinnoitteella alle puolet plasmaruiskutetun kulumisesta (plasma: 6,6; HVOF: 2,9 mg/h) [16].

Kromioksidi on kovin termisesti ruiskutetuista pinnoitteista. [29]. Tosin kromioksidin kovuus vaihtelee voimakkaasti ruiskutusmenetelmän ja pinnoitusjauheen mukaan. Kromioksidipinnoitteen kovuus voi olla jopa HV 0.3 1900 ruiskutettuna suurenergia plasmalla. Kromioksidipinnoitteen kovuus voi laskea HV 0.3 1000, jos pinnoite ruiskutetaan tavanomaisella plasmaruiskutuksella.

5. Titaanidioksidi

5.1 Yleistä

Titaanidioksidilla esiintyy kolme eri kidemuotoa: rutiili, anataasi ja brokiitti, joista rutiili on termodynaamisesti kaikkein stabiilein. Näin ollen anataasi ja brokiitti voidaan muuttaa rutiiliksi esimerkiksi puhaltamalla kuumaa ilmaa jauheen läpi tai pitämällä jauhetta riittävän kauan korkeassa lämpötilassa ilmassa. Kidemuutoslämpötila riippuu suuresti jauheen puhtaudesta, ja siten se vaihtelee välillä 700–800 °C. Puhtaan anataasin yksikkökoppi on yli kaksi kertaa niin suuri kuin rutiilin vastaava. Näin ollen kidemuoto on huomattavasti väljempi kuin rutiilin, ja siten sen muuttuessa rutiiliksi tapahtuu noin 8 %:n tilavuuden muutos.

Rutiili on kovempi ja sen taittoluku on suurempi kuin anataasin. Sitä käytetään laajalti maalien valkoisena pigmenttiaineena. Anataasia taasen käytetään mm. aurinkovoiteissa ihoa UV-säteilyltä suojaavana ainesosana. Brokiitilla ei ole taloudellista merkitystä. Stoikiometrinen rutiili on sähköinen eriste, mutta se muuttuu puolijohteeksi menettäessään osan hapestaan esimerkiksi ruiskutuksen yhteydessä.

Puhdas stoikiometrinen rutiili on väriltään valkoista, ja sen väri muuttuu alistoikiometri-syyden myötä vihertäväksi, keltaiseksi, siniseksi tai mustaksi. Korkeissa lämpötiloissa ja pelkistävässä olosuhteissa, kuten plasmaruiskutuksessa, titaanidioksidi on alistoikiometristä ja siten väriltään lähes mustaa.

5.2 Pinnoitteen rakenne

Termiseen ruiskutukseen tarjottavat titaanidioksidijauheet ovat yleensä pääasiassa stoikiometristä rutiilia. Plasmaruiskutuksen aikana titaanidioksidi kuitenkin pelkistyy. Kiderakenteeltaan plasmaruiskutetut pinnoitteet ovat enemmän tai vähemmän happivajaata rutiilia. Erityisesti plasmaruiskutuksessa käytettävä vety pelkistää titaanidioksidia. HVOF-ruiskutuksessa vapaata vetyä on kaasufaasissa selvästi vähemmän pelkistämässä titaanioksidia, ja vedyn määrää voidaan tietyissä rajoissa säädellä syötettävän polttoainehappisuuteen avulla. HVOF-ruiskutetulle titaanioksidille tehdyissä röntgendiffraktiometauksissa onkin todettu, että materiaali on pääosin säilynyt rutiilimuodossa. Näin ollen voidaan saada aikaan kovempia ja kulutusta kestävämpiä titaanidioksidipinnoitteita.

5.3 Pinnoitteen ominaisuuksia

Titaanidioksidipinnoitteet ovat kovia ja alhaisen sulamislämpötilansa vaikutuksesta etenkin plasmaruiskutuksessa tiiviimpiä kuin muut keraamipinnoitteet. Näin ollen on totuttu, että titaanidioksidilla saadaan paras pinnansileys, joka keraamipinnoitteilla voi-

daan saada aikaan. Plasmaruiskutetut titaanioksidipinnoitteet ovat hieman alumiinioksidipinnoitteita pehmeämpiä, HV 0.3, 750 [29].

Kuitenkin HVOF-ruiskutuksella saadaan nykyään aikaan jo hyvin tiiviitä ja kulutusta kestäviä alumiini- ja kromioksidipinnoitteita, joiden viimeisteltävyys on erittäin hyvä. Toisaalta HVOF-ruiskutuksella on edelleen kehitetty titaanidioksidipinnoitteiden laatua, mikä tarjoaa tulevaisuudessa mielenkiintoisia mahdollisuuksia.

Titaanidioksidi on helpommin ruiskutettava materiaali kuin alumiini- tai kromioksidi, ja sen tyypilliset sovellukset ovat korroosionkestoa ja kulumiskestävyyttä vaativat koneenosat.

6. Laitteistot

6.1 HVOF-keramiruiskutus

Termisesti ruiskutettujen keraamipinnoitteiden valmistaminen HVOF-pinnoittamalla on suhteellisen harvinaista. HVOF-ruiskulla pinnoitetaan yleisemmin karbideja tai metalliseoksia. Suurin osa termisesti ruiskutetuista keraamipinnoitteista valmistetaan liekki- ja plasmaruiskutuksella. HVOF-menetelmää on kokeiltu, mutta se ei ole saavuttanut suurempaa suosiota. HVOF-menetelmällä valmistetut pinnoitteet ovat ominaisuuksiltaan ja mikrorakenteeltaan plasma- ja liekkipinnoitteita parempia. Kuva 1 a) b) ja c) näyttävät, kuinka HVOF-ruiskutettu pinnoite on mikrorakenteeltaan tiiviimpää verrattuna plasma- ja liekkiruiskutettuun Cr_2O_3 -pinnoitteeseen. Koska HVOF-menetelmällä valmistetun pinnoitteen mikrorakenne on parempi, ovat myös pinnoitteen käyttöominaisuudet parempia: tartunta, kovuus ym. Seuraavassa selvitetään, mitkä prosessitekijät vaikuttavat hyvälaatuisen keraamipinnoitteen syntymiseen HVOF-ruiskutuksessa. Samoin esitellään markkinoilla olevat keraameja pinnoittavat HVOF-ruiskut, Prax Air HV-2000 ja Sulzer Metco DJ-Hybrid, Kuva 3 ja Kuva 4.

6.2 Plasma-, liekki- vai HVOF-ruiskutus. Prosessien vertailua

Taulukko 2 (s. 21) selvittää pinnoituslaitteiden tyypillisiä prosessiominaisuuksia. Keraamipinnoitteen muodostumiseen ja käyttöominaisuuksiin vaikuttavat keraamijauheen sulamisaste ja iskeytymisnopeus substraatille. Keraamipartikkeleiden sulamiseen vaikutetaan liekin lämpötilalla ja kuumennusvyöhykkeen pituudella (piipulla), kuumennusajalla ja kaasun laadulla. Keraamipartikkeleiden nopeuteen vaikutetaan HVOF-ruiskun piipun pituudella, kaasuntiheydellä, kaasulajilla ja kaasunopeudella. Keraamijauheen lämpötila ja nopeus vaikuttavat olennaisesti pinnoitteen rakenteen ja ominaisuuksien muodostumiseen. Lisäksi keraamijauheen pitää olla sopivan kokoista pinnoiteprosessiin. HVOF-ruiskut vaativat hienon ja tasajakaisen keraamijauheen (5–15 μm) hyvän pinnoitteen muodostumiseen. Suuremmalla jauhekoolla keraamijauhe ei ehdi sulaa kaasuliekin alhaisen lämpötilan takia. Plasmapinnoituksessa HVOF-ruiskutusta korkeampi liekin lämpötila tekee mahdolliseksi sulattaa helposti suurikokoiset keraamijauheet (20–70 μm), joita ei olisi mahdollista sulattaa HVOF-laitteella. Kuva 2 näyttää, kuinka partikkelin koko vaikuttaa partikkelien lämpötilaan HVOF-ruiskutuksessa. Kuvassa huomataan pienten partikkeleiden kuumenevan suuria partikkeleita korkeampaan lämpötilaan, kun ne lähtevät HVOF-ruiskun piipusta pinnoitettavalle kappaleelle. Kaasunopeus ja -tiheys ovat keskeisimpiä seikkoja keraamipinnoitteen muodostumisessa. HVOF-ruiskussa tapahtuvassa paineistetussa poltossa saavutetaan polttokaasulle virtausnopeuksia, jotka ovat 1 000–2 100 m/s. Suuri kaasunopeus yhdessä suhteellisen tiheän polttokaasun

kanssa (10–15 % huoneen ilmantiheys) kiihdyttää keraamipartikkelit sopivan (150–200 mm) pitkässä piipussa > 600 m/s nopeuteen. Vastaavat kaasuntiheydet ovat plasmaruiskutuksessa huomattavasti alhaisempia verrattuna ympäröivään ilmaan, vain 1–2 % ilman tiheydestä. Pinnoitepartikkeleita kiihdyttävän kaasun nopeus on plasmaruiskutuksessa likimain sama kuin HVOF-ruiskutuksessa, noin 1 500–2 000 m/s. Toisaalta plasmakaasun alhainen kaasuntiheys ja plasmapistoolin kiihdytyspiipun puute aiheuttavat alhaisen nopeuden pinnoitepartikkeleille. Kuuma plasmaliekki aiheuttaa hyvän jauheen sulamisasteen. HVOF-laitteiden liekin lämpötilat ovat merkittävästi plasmaruiskutusta alhaisempia (2 700–3 200 °C). Plasmaliekin lämpötila on 10 000–20 000 °C .

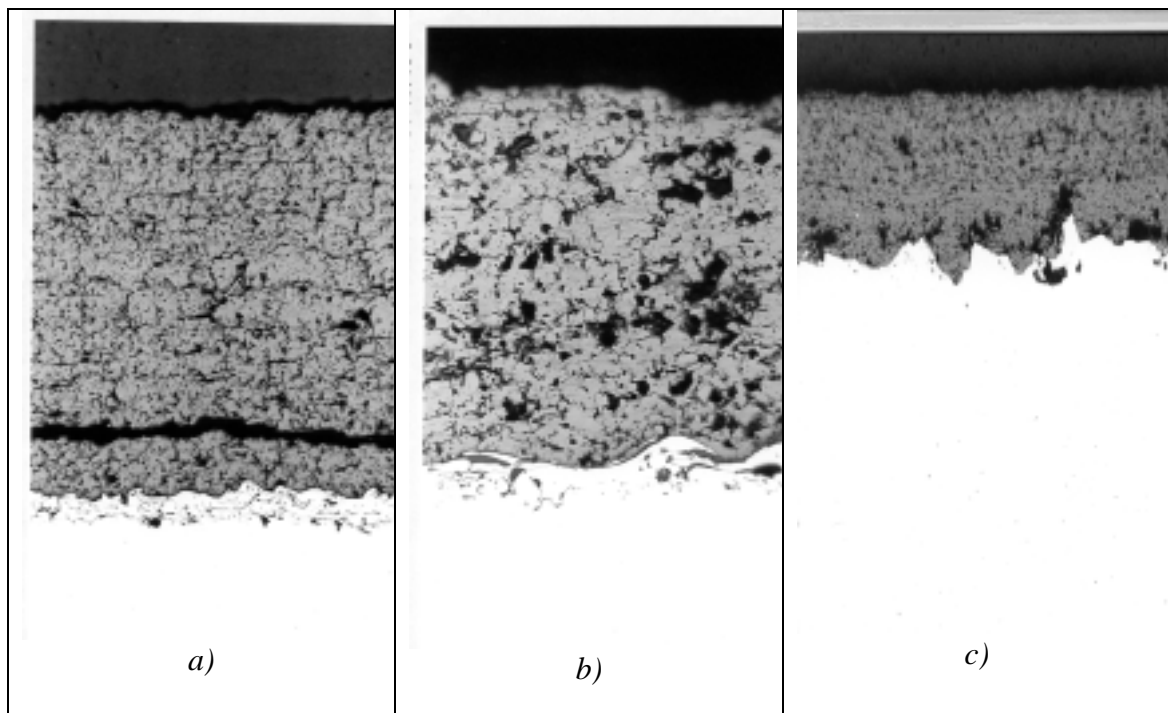
HVOF- ja liekkiruiskutuksessa pinnoitepartikkeleiden sulamista säädellään vaihtelemalla liekin lämpötilaa. Liekin lämpötilaa voidaan säätää vaihtelemalla kaasua tai polttoaine-happisuhdetta, (F/O), kuten Kuva 7 osoittaa. Liekin korkein lämpötila saavutetaan lähes stökiometrisellä poltolla. Oikea, mahdollisimman kuuma HVOF-laitteen liekin lämpötila on tärkeä keraamijauheen riittävän sulamisen varmistamiseksi. HVOF-laitteiden valmistaja eivät välttämättä tiedä keraamiruiskutuksen optimilämpötilaa eli oikeita kaasuvirtausarvoja HVOF-ruiskulle. Tällöin pinnoittajan on kokeellisesti etsittävä oikeat polttoaasuparametrit HVOF-ruiskulle ja keraamijauheelle.

HVOF-pinnoittimissa kuumennettavat pinnoitepartikkelit kulkevat piipun sisällä kuumen kaasun mukana. Piipun pituus määrää pinnoitepartikkelien lämpötilan. Mitä pidempi piippu, sitä kuumemmat pinnoitepartikkelit. Kun partikkelit tulevat ulos piipusta, ne alkavat jäähtyä. HVOF-ruiskujen piipun pituudet ovat 2–20 cm. Plasmaruiskussa ei ole piippua, jossa jauhepartikkelit kuumenisivat, vaan pinnoitejauhe syötetään ilmassa vapaasti virtaavaan kuumaan plasmaliekkiin. Plasmapinnoituksessa pinnoitepartikkelit kuumenevat ilman ympäröimässä plasmaliekissä. Plasmaruiskutuksen HVOF-ruiskutusta merkittävästi kuumempi plasmaliekki mahdollistaa pinnoitepartikkelien sulattamisen vapaassa ilmassa. Keskeisimmät prosessiparametrit termisessä ruiskutuksessa näkyvät taulukossa 2.

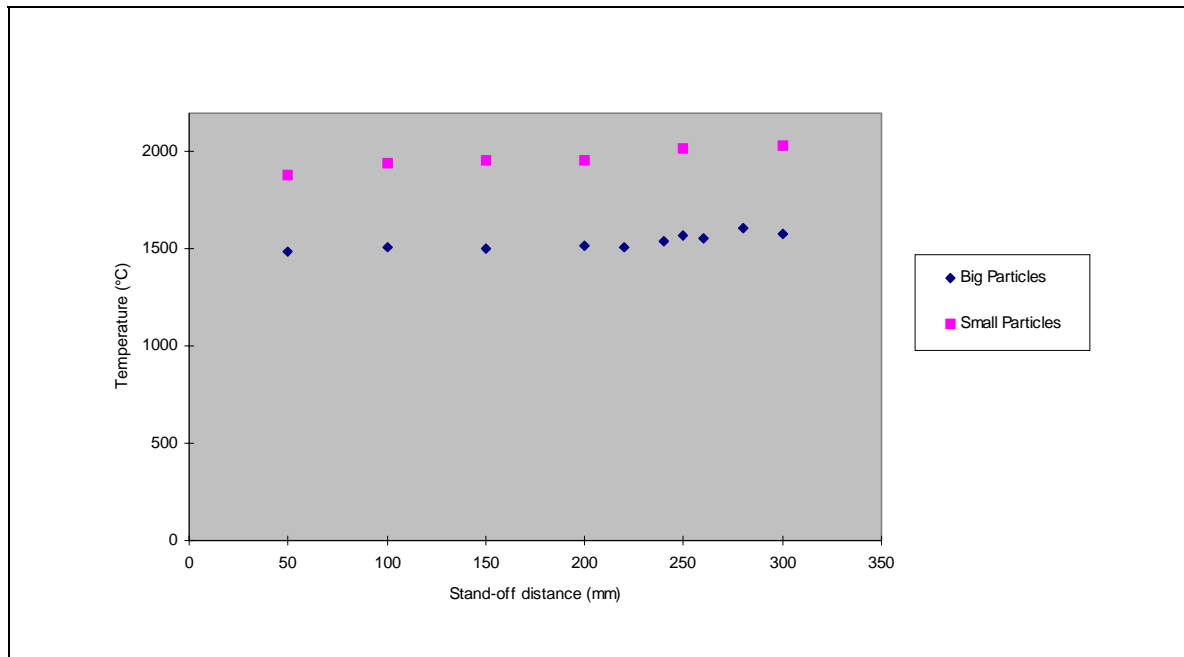
Kuva 1 esittää eri termisillä ruiskutusmenetelmillä tehtyä Cr₂O₃-pinnoitetta. Kuvassa huomataan pinnoitteen tiiveyden kasvavan a) liekkiruiskutuksesta siirryttäessä b) plasma- ja c) HVOF-ruiskutukseen. Pinnoitteiden mikrorakenteen tiivistyminen on seurausta keraamijauheen lisääntyneestä sulamisasteesta ja suuremmasta keraamipartikkelien iskeytymisnopeudesta. Pinnoitteen tiiveyden kasvaessa paranevat yleensä myös pinnoitteen käyttöominaisuudet: kulutuskestävyys, kovuus ja tartunta.

Taulukko 2. Plasma-, liekki- ja HVOF-prosessien vertailu: kaasun ja partikkeleiden lämpötilat ja nopeudet.

Pinnoitusmenetelmä	HVOF	Plasma	Liekki/jauhe	VPS (vakuumi plasma)	Detonaatio ruiskutus
Liekin lämpötila ° C	2 800	14 000	2 900	10 000–5 000	4 000
Kuumennuskaasu	O ₂ /HxCx	Ar/H ₂ /He	O ₂ /HxCx	Ar/H ₂ /He	O ₂ /HxCx
Kaasun suhteellinen tiheys ilmaan verrattuna (%)	15–20	3	10–15	1 arvio	10–15
Piipunpituus (mm)	100–200	0	0	0	300–800
Kaasunnopeus (m/s)	1 000–2100	1 000–2000	100–200	1 000–2 000? arvio	1 000–2 000 arvio
Partikkelinopeus m/s	400–700	200–400	50–100	300–00	400–800



Kuva 1. Eri termisillä ruiskutusmenetelmillä tehtyjä Cr₂O₃-pinnoitteita. a) Liekki-, b) plasma- ja c) HVOF-pinnoitteet. Pinnoitteiden tiiveys lisääntyy siirryttäessä liekki-menetelmästä HVOF-pinnoitukseen.



Kuva 2. Isojen ja pienten NiCr-jauhepartikkeleiden lämpötilat eri pinnoitusetäisyyksillä HVOF-pistoolin suusta NiCr-jauheella. Pienet partikkelit kuumenevat suuria enemmän.

6.2.1 Ruiskun polttotehon ja kaasunopeuden vaikutus ruiskutuskappaleeseen

HVOF-ruiskujen polttoteho on noin 100 kW ja kaasun nopeus 2 000 m/s. Pinnoitusetäisyys on 100–150 mm. Nämä kaasun teho- ja virtausarvot ovat merkittävästi plasmaruiskutusta suurempia. Vain pieni osa lämpöenergiasta (1–2 %) menee keraamijauheen sulattamiseen. Loppuosa lämmöstä on kuumaa kaasua, joka on pinnoittamisen kannalta hukkaenergiaa. Suuri osa tästä lämmöstä siirtyy kuumasta kaasuvirrasta pinnoitettavaan kappaleeseen ja aiheuttaa pinnoitettavassa kappaleessa lämmön nousun. Pienillä kappaleilla lämmön nousu voi olla useita satoja asteita > 500 °C. Näin korkea lämmön nousu aiheuttaa pohjamateriaalille haitallista hapettumista, mittamuutoksia ja ongelmia pinnoitteen kiinnipysymisessä. Kappaleen lämpiämistä hallitaan jäähdyttämällä pinnoitettavaa kappaletta paineilmapuhalluksella ja pitämällä taukoja pinnoituksessa.

6.2.2 Keraamijauhe verrattuna metallijauheisiin. Sulamislämpötila, ominaislämpötila ja lämmönjohtavuus

Keraameilla on metalleihin verrattuna merkittävästi alhaisemmat lämmönjohto- ja lämpölaajenemisominaisuudet. Samoin niiden tarvitsema sulamisenergia ja sulamispiste on

merkittävästi suurempi kuin metalleilla. Nämä seikat säätelevät merkittävästi keraamien sulamista HVOF- pistoolissa ja pinnoitteen muodostuksessa metallisen kappaleen päällä. Taulukko 3 esittää metallien ja puhtaiden keraamien fysikaalisia ominaisuuksia. Termisesti ruiskutettujen keraamipinnoitteiden fysikaaliset ominaisuudet riippuvat merkittävästi pinnoitusmenetelmästä, lähtöaineista ja pinnoituksen onnistumisesta. Useat keraamien fysikaaliset ominaisuudet heikkenevät termisessä ruiskutuksessa, kuten lämmönjohtavuus, kimmo-ominaisuudet ja lämpölaajeneminen.

Taulukossa on sintrattujen keramiikkojen ja metallien ominaisuuksia, jotka eroavat termisesti ruiskutetuista keraameista. Keraameissa on merkille pantavaa lähes kaksi kertaa metalleja pienempi lämpölaajeneminen, joka aiheuttaa pinnoitteita rasittavia lämpöjännityksiä pinnoitteen jäähtyessä huoneenlämpötilaan metallisen alustan päällä. Keraamien sulamislämpötilat ovat useita satoja asteita metalleja korkeampia. Sulamisen vaikeuteen vaikuttavat erityisesti keraamien huono lämmönjohtokyky ja niiden sulamisen vaatima erityisen suuri ominaislämpökapasiteetti. Nämä fysikaaliset ominaisuudet tekevät keraameista vaikeita sulattaa ja saada aikaan metallin pinnalle hyvin ankkuroitunut ja virheetön pinnoite.

Taulukko 3. Metallien ja keraamien tyypillisiä fysikaalisia ominaisuuksia.

	Sulamislämpötila (°C)	Ominaislämpökapasiteetti (kJ/kg*K)	Lämmönjohtavuus (W/m*K)	Lämpölaajeneminen (*) (10 ⁻⁶ /°C)
Al ₂ O ₃	2 051	1 088	27.4	7.58
TiO ₂	1 788	799	8.8	9.8
Cr ₂ O ₃	2 266	670	11–33	7.5
Zr ₂ O ₃	≈2 500	502	1.7	9.5
Al ₂ O ₃ *TiO ₂ 2/18 %	1 955	-	-	6.2
Fe 37	1 500	460	14	12.6
AISI 316	1 500	-	17	17.6

(*) Keraamit termisesti ruiskutettuja [30].

6.2.3 Keraamipinnoitteen hapettuminen

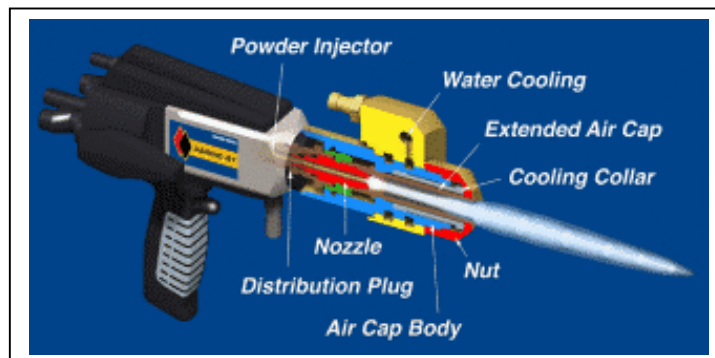
Metallisia pinnoitteita vaivaa hapettuminen termisessä ruiskutuksessa, mikä alentaa niiden käyttöominaisuuksia merkittävästi. Keraamipinnoitteet eivät kärsi hapettumisesta

kuten metalliset pinnoitteet. Tämän takia HVOF-pistoolin liekin lämpötila voidaan valita niin kuumaksi kuin halutaan.

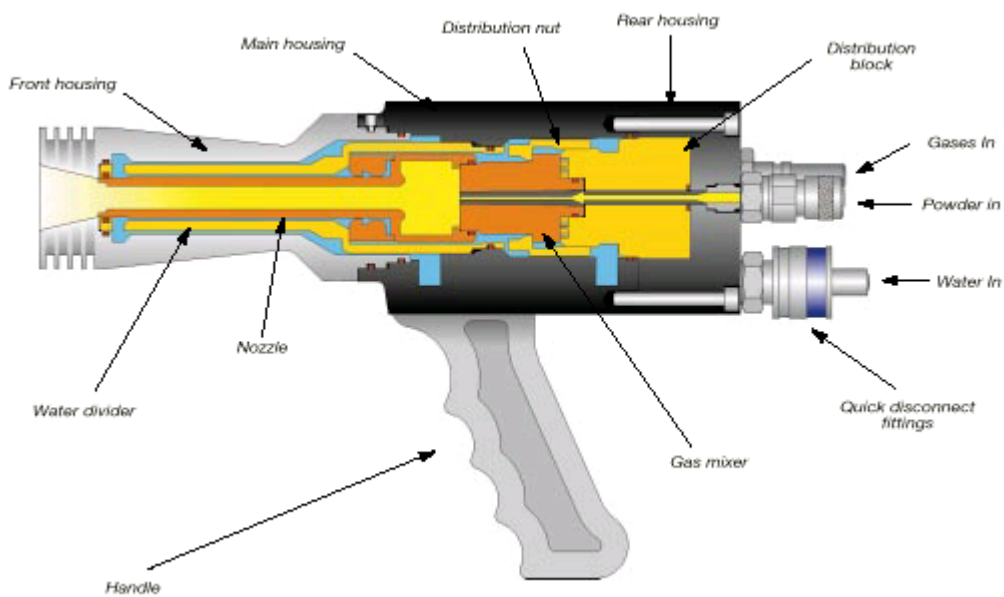
6.3 Käytetyt HVOF-keramiruiskut

Markkinoilla on vain muutamia HVOF-ruiskun valmistajan tuotteita. Vain kaksi HVOF-ruiskun valmistajaa toimittaa pinnoittimia, joilla voidaan ruiskuttaa keramiikkaa, Sulzer Metco DJ-Hybridiä 2700 ja 2600 sarjan laitteita (Kuva 3) ja Prax Airin HV-2000 laitetta (Kuva 4). Prax Airin HV-2000-ruisku on kopio UTP Top-Gun HVOF-ruiskusta. Kumpaakin ruiskua toimitetaan vety- tai propaanikäyttöisenä. HVOF-ruiskut on suunniteltu vesijähdytteisiksi suuren lämmöntuoton johdosta, joka on noin 100 kW. Yhteistä ruiskuille on paineistettu polttokammiossa tapahtuva poltto ja liekin ja partikkeleiden nopeuden kiihdyttäminen polttokammion jälkeisessä pitkässä kiihdytinsuuttimessa. Sulzer Metco DJ-Hybridi -ruisku eroaa HV-2000-ruiskusta lisäilmajähdytyksen johdosta. Metcon ruiskussa johdetaan polttokammion ja kiihdytyspiipun seinämille jähdyttävä ilmafilmi. Kaasufilmijähdytyksellä voidaan tehokkaasti alentaa suuttimiin ja jähdytysveteen siirtyvää palolämpöä. Filmijähdytys alentaa jähdytysveden tarvetta ja lisää hieman liekin lämpötilaa. Toisaalta Metcon ruiskussa on lyhyempi kiihdytinputki, 6 cm, ja HV-2000-ruiskussa on kiihdytinputken pituus 11 cm. Pidempi kiihdytinputki takaa keramiikan paremman sulamisen ja suuremman nopeuden pinnoitepartikkeleille.

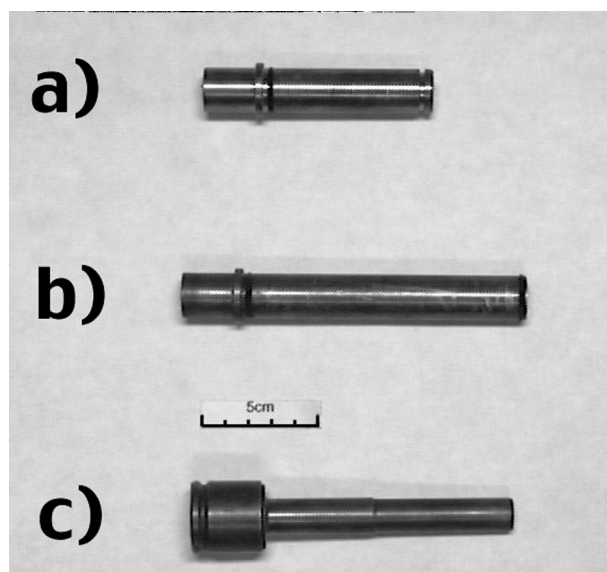
Pinnoituskokeissa havaittiin Sulzer Metcon ruiskun jauheen sulatustehon olevan alhainen keraamijauheille, mistä seurasi testikappaleille vaatimaton pinnoitekertymä ja pinnoitteille huonot ominaisuudet. Sulzer Metcon HVOF-ruiskun sulatustehoa päätettiin lisätä suunnittelemalla HVOF-ruiskuun uusi pidempi piippu varustettuna propaanipalokammioilla ja 11 cm pitkällä suoralla piipulla. Tällä saatiin HVOF-ruiskuun merkittävästi lisää sulatustehoa, jolloin voitiin sulattaa alumiinioksidia ja titaanidioksidia propaania tai vetyä poltettaessa. Kuva 5 a) ja b) standardin mukainen tehdaspiippu ja VTT:llä valmistettu pidennetty piippu.



Kuva 3. Sulzer Metco DJ-hybrid 2600 ja 2700 HVOF-suurnopeusliekkiruisku.



Kuva 4. Praxair HV-2000 (Ent. UTP TOP-GUN) HVOF-suurnopeusliekkiruisku.



Kuva 5. HVOF-laitteiden piiput. Kuvassa yllä a) standardi DJ-2600 6 cm:n piippu, b) 5 cm pidennetty DJ-2600 piippu, c) HV-2000 vakiopiippu 11 cm.

6.4 Jauheensyöttimet

HVOF-ruiskut vaativat tasaista pinnoitejauheen syöttöä. Tasainen pinnoitejauheen syöttö on edellytys tasaiselle pinnoitepartikkelien sulamiselle HVOF-ruiskun palokammiossa ja suuttimessa. Keraamijauheiden tasainen syöttö HVOF-ruiskuun on huomattavasti hankalampaa kuin metallijauheiden. HVOF-keraamijauheiden syöttöä vaikeuttaa niiden $-5 + 20 \mu\text{m}$, metallijauheita $-5 + 40 \mu\text{m}$ pienempi partikkelikoko. Keraamijauheiden pieni koko, alhainen ominaispaino, hydrofiilisyys (imevät kosteutta), varautuminen sähköllä ja särmikkyys tekevät keraamijauheista huonosti juoksevia ja vaikeasti syötettäviä. Lisäksi jauheensyötölle tulee lisävaatimuksia alhaisesta syöttömäärästä, noin 10 g/min. Markkinoilla on ainakin kaksi jauheensyötintä, joilla voidaan tyydyttävästi toteuttaa keraamijauheen syöttö: Sulzer Metcon leijupetijauheensyötin DJP ja Praxairin reikäkiekkosyötin Model 1264, Kuva 6. Keraameja HVOF-ruiskutettaessa täytyy jauheensyöttimiä säätää ja vaihtaa niihin keraamille sopivia suuttimia tai reikälevyjä. Jauheensyöttimien säätö keraameille tapahtuu kokeilemalla, yksityiskohtaisia parametreja ei ole.



Kuva 6. Prax Air -jauheensyötin Model 1264.

7. Ruiskutuksessa käytettävät kaasut

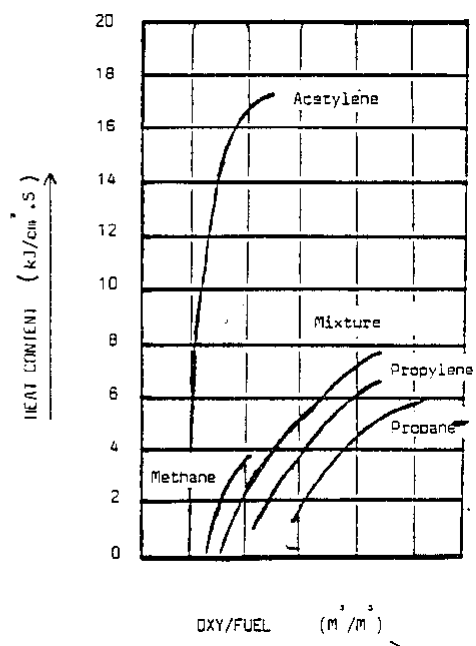
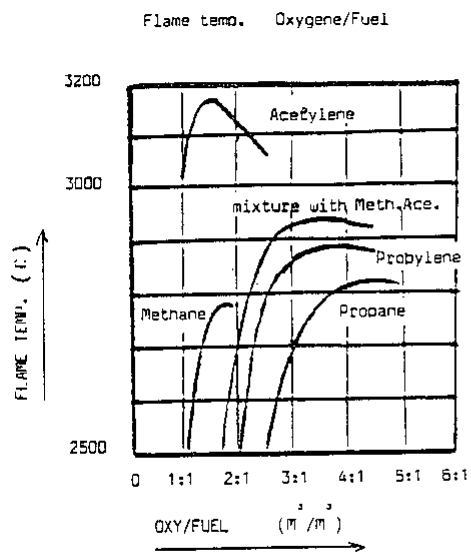
HVOF-pinnoituksessa käytettävät polttoaineet ovat vety, propaani, eteeni, propeeni, asetyleeni ja nestemäinen kerosiini. Kaasut eroavat toisistaan palo-ominaisuuksien ja hallittavuuden suhteen. Kaasujen palo-ominaisuudella käsitetään tässä korkeinta polttolämpötilaa, lämpösisältöä ja lämmönjohtavuutta. Kaasujen hapettavuudella ei ole keraamien ruiskutuksessa niin suurta merkitystä kuin metallien HVOF-ruiskutuksessa. Korkein polttolämpötila ilmaisee suurimman liekin lämpötilan. Jotta keraamit saataisiin sulamaan, palokaasujen lämpötilan pitää ylittää keraamien sulamislämpötila. Kaikki kaasut ylittävät Al_2O_3 -, Cr_2O_3 - ja TiO_2 -keraamijauheiden sulamispisteen, Taulukko 4. Ruiskutuksessa käytettävien kaasujen maksimi polttolämpötilat, lämpösisältö. Tällöin keraamipartikkeleiden sulattamisessa tulevat tärkeiksi kaasun kuumennusominaisuudet, lämmönjohtokyky, lämpösisältö, tiheys ja virtausnopeus, sillä keraamipartikkelit ovat vain hetken aikaa kontaktissa kuumen kaasun kanssa, < 2 ms. Kuumien kaasujen ominaisuuksista ei ole saatavilla HVOF-sovelluksessa käyttökelpoista numerotietoa. Kokeemus on osoittanut HVOF-laitteen vesijähdytyksen alentavan merkittävästi kuumen kaasun lämpötilaa, jolloin keraamijauheet eivät sula kaikissa olosuhteissa. Hyvin jäähdytettyjä kerosiiniruiskuja (TAFJA JP - 5000 ja OSY CSJ) ei ole tiettävästi sovellettu keraamin ruiskutukseen niiden alhaisen polttolämpötilan takia. Asetyleenin hyvänä puolena on korkea liekin lämpötila, mutta sen haittana on rajoitettu mahdollisuus käyttää sitä paineistetussa HVOF-poltossa. Ainostaan HV-2000 laite on suunniteltu käytettäväksi asetyleenillä. Asetyleenillä ja HV-2000 ruiskulla valmistetut keraamipinnoitteet eivät ole olleet erityisen suorituskykyisiä verrattuna vedyllä tai propaanilla ruiskutettuihin pinnoitteisiin.

Sekä Sulzer Metco DJ-Hybrid ja Prax Air HV-2000 ruiskut käyttävät vetyä, propaania ja propyleeniä. Vety ja propaani antavat lähes yhtä kuumen liekin, 2 690 °C ja 2 640 °C. Käytännössä vedyn on havaittu sulattavan keraameja propaania paremmin. Vetyliekin keraamien parempi sulatuskyky on seurausta vetyliekin propaania suuremmasta palonopeudesta ja paremmista lämmönsiirto-ominaisuuksista. Kuten aiemmin todettiin, voidaan keraamien sulamista säädellä polttokaasujen ja HVOF-ruiskun piipun pituuden yhteisvaikutuksella.

Taulukko 4. Ruiskutuksessa käytettävien kaasujen maksimi polttolämpötilat, lämpösisällöt ja säilytysmuoto.

	Palolämpötila T (°C)	Lämpösisältö h (kJ/mol)	Säilytysmuoto
Asetyleeni	3 100	1 296	nestekaasu
Propani	2 640	2 199	nestekaasu
Vety	2 690	242	kaasu
Maakaasu	2 735	886	kaasu
Propyleeni	2 900	-	nestekaasu
Eteeni	-	2 740	nestekaasu
Kerosiini	2 700	-	nestekaasu

HVOF-ruiskutuksessa kukin kaasu vaatii omat säilytystapansa ja säätöjärjestelmänsä. Kaasut tuodaan pinnoitusverstaalle yleensä paineistettuna ja pulloitetuna omiin terässäiliöihinsä. Kukin polttokaasu vaatii oman siirtolinjansa, virtausmittarin ja säätimen. Asetyleenille on oma varastointipisteensä, kaasulinja virtausmittarille ja kaasulinja HVOF-pistoolille, kuten on vedylle, propaanille ja muille polttokaasuille. Hapelle ja kantokaasulla (N₂ tai Ar) on sama kaasulinja kaikilla polttokaasuilla. Polttokaasujen erilaiset varastointi- ja säätöjärjestelmät suosivat yhdessä kaasussa pysymistä. Suomessa on vakiinnuttu käyttämään propaania nestemäisenä ja kaasumaista vetyä (HVOF). Muualla maailmassa käytetään myös propyleeniä ja eteeniä niiden kohtuullisen hinnan ja helpon saatavuuden takia. Suomessa propaani on suosittu hintansa ja saatavuuden takia. Propaanin kulutus on HVOF-ruiskutuksessa noin 50 mk/h kun vetyä kuluu noin 500 mk/h. Propaanin edullinen hintasuhde vetyyn verrattuna on tehnyt siitä käytetyimmän HVOF-polttokaasuun. Propaani on teknisesti vetyä helpompi hallita: vetykontillinen (12 pulloa) painaa 1 600 kg kun vastaava polttoaika (3 h) propaania 33 kg painaa noin 60 kg. Propaanilla ruiskutetut metalliset ja keraamiset pinnoitteet jäävät käyttöominaisuuksiltaan vain hivenen jälkeen vedyllä ruiskutetuista.



Kuva 7. Polttokaasujen palolämpötiloja eri happi/polttoainesuhteilla.

8. Keraamiset jauheet HVOF-ruiskutuksessa

8.1 Johdanto

Termisessä ruiskutuksessa pinnoitteen laatuun vaikuttavat monet eri seikat. Yksi tärkeimmistä, ellei tärkein, on lähtöjauheen laatu. Tämä korostuu edelleen ruiskutettaessa keraamisia materiaaleja HVOF-ruiskulla. Ruiskutettavan keraamijauheen laatutekijöitä ovat erityisesti partikkelikokojakauma jauhepartikkeleiden muoto. Partikkelikokojakaumasta on saatavissa jauhetoimittajilta todistukset ja muotoa voidaan tutkia mikroskopian (optinen tai SEM) avulla.

VTT Valmistustekniikassa tehdyissä tutkimuksissa on käytetty joitakin kaupallisesti saatavissa olevia jauhelaatuja, joiden jauhepartikkelien muotoa on tutkittu elektronimikroskopian (SEM) avulla.

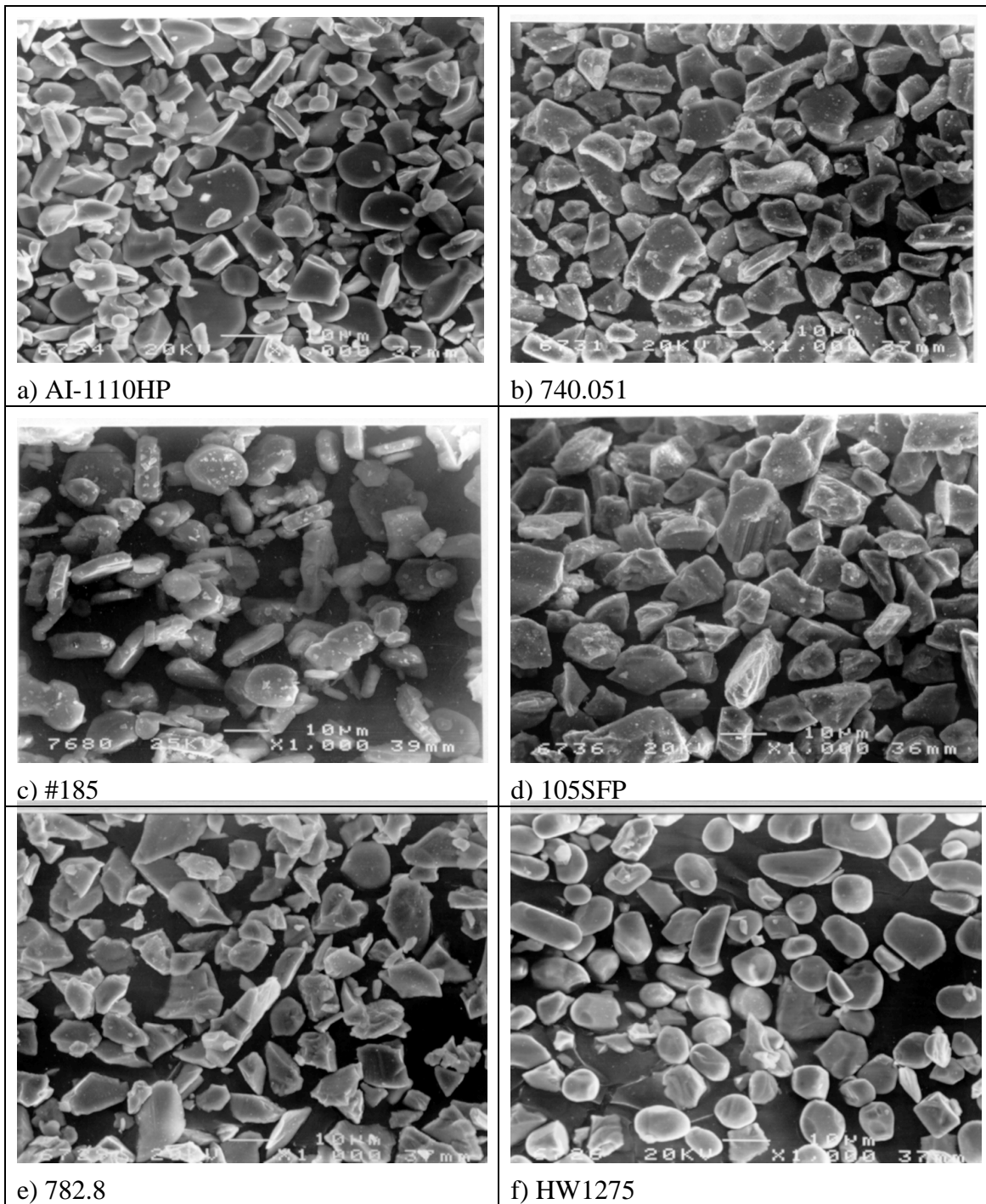
8.2 Jauheet

Kokeissa käytettiin yhdeksää eri jauhetta, joista viisi oli alumiinioksidijauhetta, kolme kromioksidijauhetta ja yksi titaanioksidijauhe. Tutkittavien jauheiden määrässä näkyvyyden saatavuus halutulla kokojakaumalla, joka oli kaupallisista jauhelaaduista hieman poikkeava. Kokojakauman tavoitteeksi jauhetoimittajille annettiin 5–20 µm.

Alumiinioksidijauheiden kokojakaumasta oli käytettävissä valmistajien antamia kokojakaumamäärittäjiä siten, että AI-1110 HP-jauheesta oli ainoastaan seula-analyysi, joka kertoi, että jauhe oli 100 % alle 45 µm. Sen sijaan jauheista #185, 105 SFP ja 740.051 oli käytettävissä lasermittaustulokset (Taulukko 5).

Jauheiden kokoa ja muotoa SEMin avulla tarkasteltaessa todettiin, että 105 SFP ei kooltaan täyttänyt vaatimuksia. 105SFP ja 740.051 olivat muodoltaan samantyyppisiä murskattuja jauheita. AI-1110 HP oli kooltaan samantyyppistä jauhetta kuin 740.051, mutta jauheessa olleet partikkelit olivat muodoltaan hieman pyörityneitä. Nortonin jauheen #185 SEM-tarkastelu osoittaa, että jauheessa on runsaasti pienempiä partikkeleita läsnä aglomeroituneena suurempiin partikkeleihin. Jauhe on teräväsärmäistä eli murskattua laatua (Kuva 8 a - d).

DJ-Hybrid-laitteella ruiskutettiin myös titaanidioksidiseosteista alumiinioksidijauhetta (Metcon 130 SF), koska haluttiin saada selville titaanioksidiseostuksen vaikutus pinnoitteen ruiskutustehokkuuteen ja ominaisuuksiin.



Kuva 8. SEM-kuvat käytettyjen puhtaiden alumiinioksidijauheiden sekä titaani- ja kromioksidijauheiden morfologiasta.

Kaupallisista kromioksidijauheista todettiin ainoastaan yhden täyttävän luvattun kokoja-kauman. Tämä Nortonin toimittama HW1275-jauhe oli kooltaan selvästi pienempää kuin muut tilatut jauheet, ja siten ainoa, joka täytti jauhekokovaatimukset. SEM-tarkastelussa todettiin jauhepartikkelien olevan muodoltaan pyöreitä kaikissa kromioksidijauheissa (Kuva 8 f). Ainoa kaupallisesti saatavissa ollut titaanioksidijauhe täytti asetetut

kokovaatimukset ja siinä partikkelit olivat teräväsärmäisiä eli jauhe oli murskattua laatua (Kuva 8e). Taulukko 5: kokeissa käytetyt kaupalliset keraamijauheet.

Taulukko 5. Kokeissa käytetyt keraamiset jauheet.

Jauhe	Valmistaja	Koostumus	Kokojakauma, kaupallinen, μm	Kokojakauma, "todellinen", μm
Al-1110 HP	Alloys International	Al_2O_3	5–22	< 45
740.051	Starck	Al_2O_3	5–12	5,7–17,3
#185	Norton	Al_2O_3	5–15	6,8–15,5
105SFP	Sulzer Metco	Al_2O_3	5–22	5,5–31
130 SF	Sulzer Metco	$\text{Al}_2\text{O}_3+13\%$	5–30	-
782.8	Starck	TiO_2	5–20	5,2–19,9
HW1275	Norton	Cr_2O_3	5–15	6,2–14,7
#3031	Norton	Cr_2O_3	5–25	8,5–25,5
707.090	Starck	Cr_2O_3	5,6–22,5	11,2–35,3

Todellinen kokojakauma on materiaalin toimittajan mittaama arvo, jolloin alarajan alite ja ylärajan ylite on ollut 10 % koko jauheen massasta.

8.3 Jauheen juoksevuus

Kokeissa käytettyjä jauheita, jotka ovat näinkin pieniä partikkelikooltaan, on hankala syöttää ruiskuun. Jauheen syöttöä kromioksidin tapauksessa edesauttoi kuitenkin se, että jauhe oli muodoltaan pyöreätä. Lisäksi saimme laitteen toimittajalta kokeisiin uuden tiheämpireikäisen syöttökiekon jauheensyöttötimeen, ja maadoituslangalla varustetun jauheensyöttöletkun.

Tiheämmän syöttökiekon käyttäminen tasasi selvästi kromioksidijauheen juoksevuutta ruiskuun ja paransi pinnoitteen saantoa. Sen sijaan alumiinioksidijauheen juoksevuus heikkeni uuden kiekon takia. Titaanioksidijauheen juoksevuus uudella syöttökiekolla oli myös hyvin heikkoa. Maadoitetun jauheensyöttöletkun käyttö perustuu siihen, että se johtaa letkun sisälle kuivan jauheen liikkeestä muodostuvan staattisen sähkönsäähkön pois. Tämä staattinen sähkö usein haittaa jauheen juoksevuutta tehden sen ikään kuin sykkiväksi. Maadoitettu letku osaltaan paransi jauheen juoksevuutta.

Keraamiset jauheet ovat herkkiä paakkuuntumaan ilman kosteuden vaikutuksesta. Paakkuuntuminen luonnollisesti vaikeuttaa tai tekee mahdottomaksi jauheen syöttämisen ruiskuun. Joissakin tapauksissa jauheen kuivaaminen uunissa poistaa tai vähentää paakkuja siten, että jauhe saadaan syötettyä ruiskuun. Tällaisen "elvytetyn" jauheen käytön vaikutusta pinnoitteen laatuun ei kuitenkaan ole tutkittu. Näin ollen keraamisten jauheiden käsittelyssä on varmistuttava siitä, että jauhe saapuessaan toimittajalta on sinetöidyssä astiassa ja että se suljetaan ilmatiiviisti aina käytön jälkeen.

9. Pinnoitteille tehtyt laboratoriokeet

9.1 Mikrorakennetarkastelu

Pinnoitteille tehtiin mikrorakennetarkastelu joko optisen- tai elektronimikroskoopin avulla. Pinnoitteista arvioitiin silmämääräisesti sulamisaste ja huokoisuus ja määritettiin pinnoitteen paksuus.

9.2 Kovuus

Kovuudet mitattiin standardin ISO 4516 ”Metallic and related coatings. Vickers and Knoop microhardness tests” mukaisesti Vickers-kovuusmittauslaitteella Zwick 3202. Kovuus on ilmoitettu vähintään viiden mittauksen keskiarvona.

9.3 Ruiskutustehokkuus

Ruiskutustehokkuuskokeissa (DE) ruiskutettiin halkaisijaltaan 300 mm:n lieriötä, johon oli kiinnitetty eri testeihin lähetettyjä koekappaleita. Kokeessa punnittiin lieriö ja käytetty jauhe, jotta saatiin eri jauheille DE samoilla ruiskutusparametreilla. Lieriön jäähdytys järjestettiin siten, että lieriö asetettiin tiukasti vettä täynnä olevan tynnyrin päälle ja kohdion takaa puhallettiin paineilmaa. Koekappaleiden lämpötilaa tarkkailtiin IR-lämpötilamittarilla ruiskutuksen aikana.

9.4 Tartuntakoe

Pinnoitteista mitattiin tartunnat nappivetokokeella. Nappivetokokeessa levymäisen kappaleen pintaan liimataan vetonappi, jonka annetaan kuivua vähintään 8 tuntia (yön yli). Liiman kuivuttua se vielä ”paistetaan” ilmauunissa 150 °C:n lämpötilassa 2 tuntia, jonka jälkeen liiman purseet poistetaan siihen soveltuvalla työkalulla. Liiman (ja koekappaleen) jäähdytyä huoneen lämpötilaan nappi vedetään irti ja merkitään irrottamiseen tarvittu maksimi voima sekä murtokohta. Pinnoitteen tartunta ilmoitetaan megapascalina (MPa).

9.5 Eroosiokoe

Kokeessa piikarbidijauhetta puhalletaan huoneen lämpötilassa ja 45°:n kulmassa näytteen pinnalle. Puhallusrakeen koko on 600 meshiä ja sitä käytetään noin 150 g. Käytetty raemäärä punnitaan samoin kuin koekappaleen paino ennen ja jälkeen puhalluksen, jolloin saadaan pinnoitteen kuluma (mg) puhallusraemäärää (g) kohden.

9.6 Abraasiokoe

Koe tehtiin TTKK:n modifioidulla kumipyöräabraasiokoe -laitteistolla, jossa voidaan testata samanaikaisesti useampia näytteitä. Menetelmä on tarkemmin esitelty lähteessä [25].

9.7 Eroosio-korroosio-koe

Keraamisten pinnoitteiden kulumisesta abraasiassa ja kuivaerosiossa on julkaistu testaustuloksia. Keraamipinnoitteiden käyttäytymisestä vedessä eri pH-alueilla ei ole julkaistu paljon tuloksia. Keraamien käyttäytymisen tunteminen on tärkeää pH:n vaihdellussa, koska keraamipinnoitteita sovelletaan märissä olosuhteissa paperiteollisuudessa, venttiileissä ja keskiteloissa.

Pinnoitenäytteiden eroosio-korroosio-kulumista tutkittiin VTT Valmistustekniikan tutkimusyksikössä olevalla eroosio-korroosio-kulutuslaitteistolla. Näytteet asetetaan koelaitteessa kiekon kehälle, jonka halkaisija on 210 mm. Koelaitteistossa kiekko pyörii vaakatasossa lietesäiliössä. Näytteille suoritettiin koe 1 N:n rikkihappoliuoksessa (pH 0–1), rikkihappoliuoksessa pH:ssa 2 ja 1 N:n NaOH:ssa (pH 12–13). Liuoksiin lisättiin 100 g/l Silversand 25 -kvartsihiekkää. Kokeen kesto oli viisi tuntia ja koelämpötila oli 80 ± 5 °C. Kaikissa kokeissa kiekon kehänopeus oli 4,7 m/s ja kulutusmatka 84,6 km.

Koska materiaalien tiheyttä ei tarkkaan tunneta, materiaalien korroosio-kulumisen ilmoitetaan koekappaleiden kokonaispainohäviönä neliometriä ja tuntia kohden ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$). Kokeissa käytettiin kahta rinnakkaisnäytettä. Punnitusmenetelmän tarkkuuden puitteissa materiaalien syöpymistä ja/tai kulumista katsotaan olevan, mikäli painohäviö tunnissa on vähintään 0,1 mg tai $21\text{mg}/\text{m}^2$.

9.8 Läpilyöntikoe

Koe tehtiin standardin CEI-IEC 243-1 mukaisesti TTKK:n Suurjännitetekniikan laboratoriossa vaihtojännitteellä lisäämällä jännitettä elektrodien välillä kunnes läpilyönti tapahtui. Testissä koekappale rikkoutuu. Koekappaleet olivat pituudeltaan 500 mm ja halkaisijaltaan 150 mm:n kokoisia ainesputkia, joihin oli ruiskutettu eri paksuisia alumiinioksidipinnoitteita.

Kokeiden perusteella todettiin, että menetelmä saattaa sopia myös eristävien pinnoitteiden tiiveyden tarkistamiseen. Testi on varsin nopea suorittaa (5–10 min asetuksineen), ja se voidaan pysäyttää halutulle tasolle ennen kuin varsinainen läpilyönti tapahtuu. Testiä voidaan käyttää ainetta rikkomattomana tarkastusmenetelmänä. Testissä käytetyllä laitteella UM 26 päästään aina 12 kV:n jännitteeseen.

9.9 Hiontakoe

HVOF-ruiskutettujen keraamipinnoitteiden hiontakokeissa verrattiin HVOF-ruiskulla tehtyjen pinnoitteiden hiontajälkeä ja nopeutta plasma- ja liekkiruiskutettujen oksidipinnoitteiden hiontaan. Työhön käytettiin kahta eri hiomakiveä: Nortonin suosittamaa ja AK-Tehtaalla yleensä käytettyä hiomakiveä.

Kokeissa selvitettiin hionnan taloudellinen ja tekninen merkitys pinnoitteiden viimeistelyssä. Haluttiin tietää, kuinka laikkatyyppi vaikuttaa pinnoitteiden viimeistelyyn. Kokeissa katsottiin hionta-aikoja, pinnan laatua, materiaalin ja ruiskutusmenetelmän merkitystä lopputulokseen. Kokeissa ei kuitenkaan katsottu kappaleiden mitta- ja muoto- tarkkuuksien saavuttamista.

Hiontaan tarvittavat hiontakokeet tehtiin AK-Tehtaan Cometa- (No. 9107) pyöröhiomakoneella. Koekappaleina käytettiin 50 x 250 mm pitkiä plasma-, liekki- ja HVOF-ruiskutettuja Cr₂O- ja Al₂O₃-pinnoitteita. Pinnoitteiden paksuudet vaihtelivat 0.1–0.3 mm. Hiontaan käytettiin Tyrolit 1A1D54C50B52 ja Norton SD 220 R100 B 56 -laikkoja. Hiontaparametrit oli valittu laikan valmistajan suositusten mukaan, joskaan kehänopeudessa ei päästy aivan Nortonin suositusten mukaisiin 25 m/s arvoihin. Taulukossa 6 esitetään kokeissa käytetyt hiontaparametrit HVOF-, liekki- ja plasmaruiskutetuille keraamipinnoitteille.

Taulukko 6. Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden hiontaparametrit.

	Norton	Tyrolit
Syöttö	-	-
Lastu	0,02	0,02
Kehänopeus (m/s)	22	22
Jäähdytysneste	Kyllä	Kyllä
Kappaleen pyöritysnopeus(r/min)	100	100

9.10 Lämpökamerakoe

Lämpökamerakokeessa määritettiin ruiskutettavan kappaleen lämpötilan vaikutusta pinnoitteen laatuun. Kokeessa 500 mm pitkää ja halkaisijaltaan 150 mm:n kokoista ainesputkea ruiskutettiin alumiinioksidijauheella 740.051 noin puoli tuntia. Ainesputkea pyöritettiin ruiskutuksen aikana ja samaan aikaan mitattiin kappaleen lämpötilaa lämpökameran avulla ruiskutussuunnasta vastakkaisella puolella. Kaksi koekappaletta tehtiin siten, että näiden putkimaisten kappaleiden sisään asennettiin vesijäähdytys. Täten kappaleiden lämpötila pysyi koko ruiskutuksen ajan alle 100 °C:ssa. Lisäksi tehtiin toiset kaksi samanlaista näytettä, joissa kappaletta jäähdytettiin ainoastaan pinnasta paineilman avulla. Kappaleiden lämpötila nousi huoneen lämpötilasta 350 °C:seen ruiskutuksen aikana ja pysähtyi tuohon lämpötilaan.

10. Alumiinioksidi

10.1 Ruiskutuskokeet

10.1.1 Plasma- ja liekkiruiskutus

Plasma- ja liekkiruiskutuskokeet tehtiin tutkimustyön alussa kaupallisten pinnoittajien toimesta. Pinnoitteita toimitettiin VTT Valmistustekniikkaan neljältä eri pinnoittajalta. Pinnoitteet olivat eri tavoin ruiskutettuja, osa oli tiivistettyjä. Ruiskutuskokeissa saadut näytteet toimivat jatkossa vertailukohteina HVOF-ruiskutetuille pinnoitteille.

10.1.2 Alustavat kokeet HVOF-ruiskulla

Ennen varsinaisten kokeiden aloittamista HVOF-ruiskuilla tehtiin HV-2000-laitteella alumiinioksidijauheilla alustavia ruiskutuskokeita, joiden avulla voitiin paremmin suunnitella varsinaiset kokeet. Alustavien kokeiden perusteella voitiin todeta, että jauheet joiden partikkelikoko ylittää selvästi annetun ylärajan 20 μm eivät kunnolla sula prosessissa vaan niiden sulamisaste jää liian alhaiseksi HV-2000-ruiskussa sen nykyisellä konstruktiolla. Jauheen viipymäaika on liian lyhyt. Viipymäaika tarkoittaa aikaa, jonka jauhe on ympäristössä (liekissä), jonka lämpötila on sen sulamispistettä korkeampi.

740.051-jauhetta ruiskutettaessa saatiin pinnoitustehokkuudeksi 61 %, jolloin halkaisijaltaan 60 mm paksun putken päälle 350 mm:n matkalle saatiin aikaan 350 μm paksu alumiinioksidipinnoite alle kymmenessä minuutissa. Nämä tulokset helpottivat varsinaisten kokeiden suunnittelua.

10.1.3 HVOF-ruiskutus

Varsinaisessa koesarjassa käytettiin vain jauheita, joiden oli havaittu sulavan ja muodostavan pinnoitetta kohtuullisella saannolla (arviolta yli 50 %).

HV-2000-ruiskulla tehdyissä kokeissa havaittiin, että eri jauheilla tehdyissä ruiskutuksissa pinnoitustehokkuudet vaihtelivat merkittävästi. Siinä missä huonoimmillaan pinnoitustehokkuus oli 32,9 %, oli se parhaimmillaan 62,3 %. Pinnoitustehokkuuden arvot ovat yhteydessä lähtöjauheen partikkelikokoon siten, että hienommalla jauheella saatiin aikaan suurin pinnoitustehokkuus. Tulos on odotettu, sillä hienommalla jauheella voidaan saavuttaa suurempi sulamisaste ruiskutuksen aikana kuin karkeammalla jauheella.

Korkeampaa sulamisastetta osoittavat myös röntgendiffraktion antamat käyrät. Niissä voi havaita esiintyvän enemmän γ -faasia suhteessa α -faasiin hienommalla 740.051-jau-

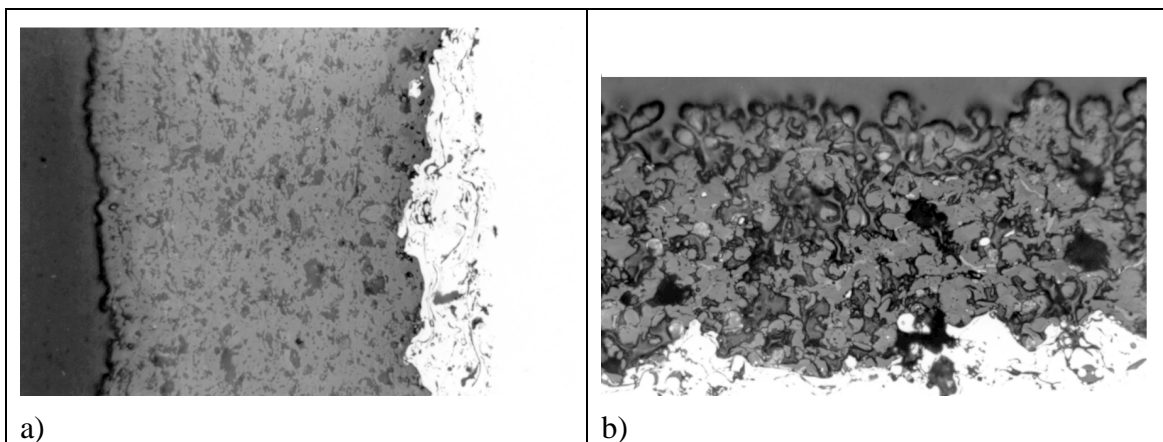
heella tehdyissä pinnoitteissa kuin muissa. γ -faasi syntyy, kun jauhe sulaa ja jähmettyy nopeasti. Jauhe joka ei ehdi täysin sulaa, säilyy ainakin osittain α -faasissa.

10.1.4 Sulzer Metcon kokeet

Sulzer Metco teki Saksassa ruiskutuskokeita, joissa ruiskutettiin pinnoitteita liekki-, plasma- ja HVOF-ruiskuilla. Kaikissa näytteissä on käytetty samaa lähtöainejauhetta M105 SFP ja samanlaista substraattia. Näytteet on luonnollisesti tehty samassa paikassa käyttäen samoja esikäsittelymenetelmiä. Kaikki näytteet oli tehty ilman tartuntakerrosta. Näin ollen pinnoitteet ovat mahdollisimman vertailukelpoisia. Näytteitä seurasi myös testausraportti (liite 1). Raportin mukaan liekkiruiskutettu pinnoite on tehty laitteella 5 P-II, plasmaruiskutettu laitteella 9 MB ja HVOF-ruiskutettu laitteella DJ 2700. Lisäksi koekappaleista ilmeni, että HVOF-ruiskutuksessa oli käytetty eteeniä polttokaasuna. HVOF-laitteessa oli käytetty maahantuojan mukaan myös erillistä "ilmasuutinta". Sulzer Metcon raportissa (liite 1) pinnoitteista oli mitattu mikro- ja makrokovuudet, pinnan karheus ja pinnoitteen paksuus. Lisäksi raportissa on visuaalisesti tarkasteltu pinnoitteen huokoisuutta (käytettiin kuva-analyysiä), halkeamia ja tartuntaa.

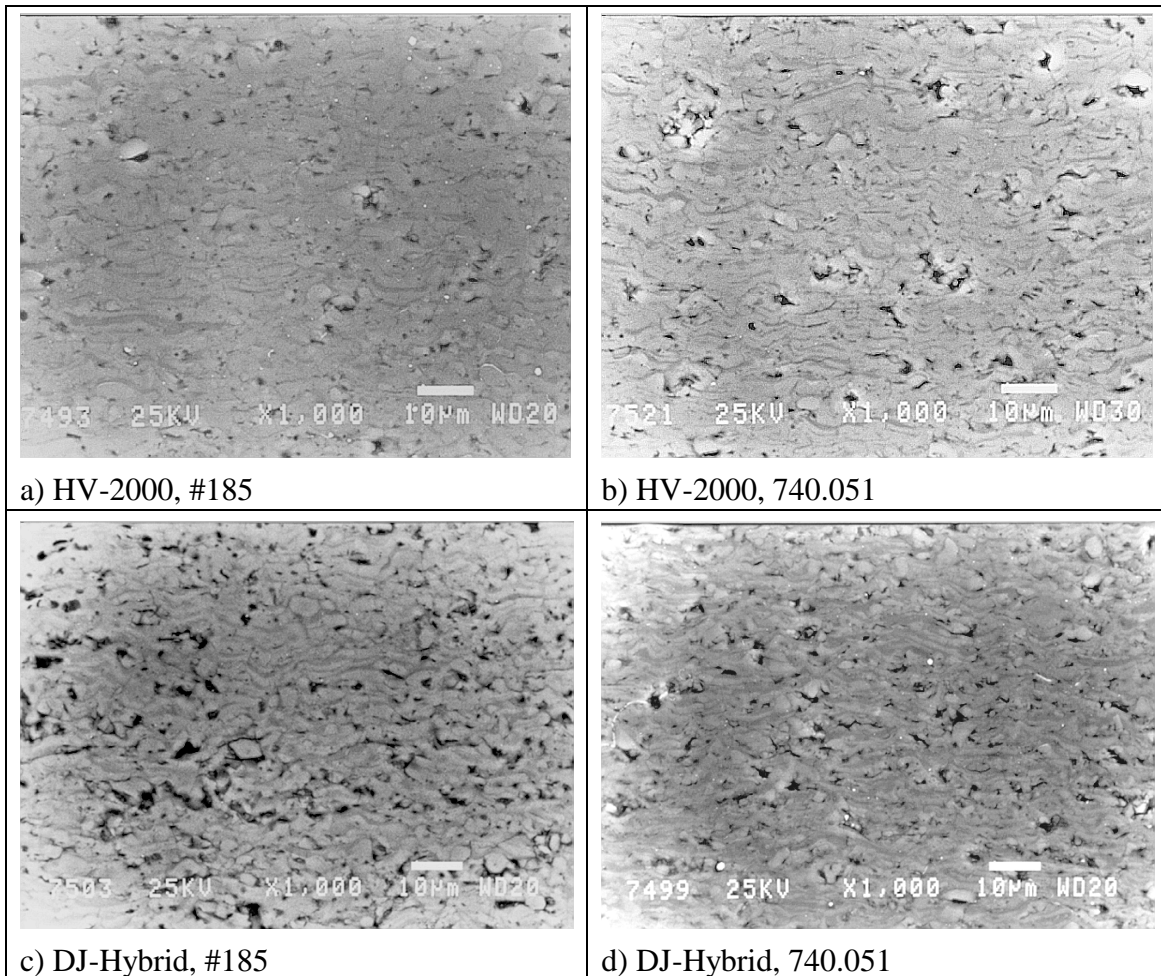
10.2 Mikrorakenne

Optisen mikroskooppitarkastelun perusteella todettiin, että plasmaruiskutettu alumiinioksidipinnoite on selvästi tiiviimpää kuin liekkiruiskutettu. Sulamisaste on rakenteen mukaan ollut täydellisempi. Myös rajapinta tartuntapinnoitteeseen näyttää yhtenäisemmältä. Nämä seikat antavat olettaa, että myös pinnoitteen koheesio ja tartunta olisivat parempia kuin liekkiruiskutetulla. Näin ei kuitenkaan aina välttämättä käy, kuten myöhemmissä luvuissa esitetyistä tuloksista ilmenee. Toisaalta liekkiruiskutetun pinnoitteen rakenne on sellainen, että se on todennäköisesti hyvin tiivistettävissä erilaisilla markkinoilla olevilla tiivistysaineilla, ja niistä saataneen hyötyä pinnoitteen ominaisuuksiin (Kuva 9 a ja b).



Kuva 9. Optisella mikroskoopilla otetut poikkileikkauskuvat alumiinioksidipinnoitteista, jotka on ruiskutettu a) plasma- ja b) liekkiruiskulla. 200-kertainen suurennos.

HVOF-ruiskutetut pinnoitteet olivat rakenteeltaan huomattavasti tiiviimpiä kuin liekki- ja plasmaruiskutetut. Jotta eri menetelmillä tehdyille pinnoitteille saatiin eroja näkyville, tutkittiin mikrorakennetta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) 1000-kertaisella suurennoksella.



Kuva 10. HVOF-ruiskutettuja alumiinioksidipinnoitteita: a) HV-2000 ruiskutettu jauhe #185, b) HV-2000 ruiskutettu jauhe 740.051, c) DJ-Hybrid ruiskutettu jauhe #185 ja d) DJ-Hybrid ruiskutettu jauhe 740.051.

HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden mikrorakennekuvista nähdään, miten jauheelle #185 (Kuva 10) ovat ruiskutuksessa vallinneet optimaaliset olosuhteet pinnoitteen muodostumiseksi rakenteeltaan tiiviiksi ja tasalaatuiseksi. Pinnoitteessa on hieman huokoisuutta kohdissa, joissa on havaittavissa sulamattomiksi partikkeleiksi luokiteltavia rakenteita. Muut pinnoitteet sisältävät paljon enemmän huokoisuutta ja sulamattomia partikkeleita. Kuitenkin myös näillä pinnoitteilla saavutettiin erinomaisia mekaanisia ominaisuuksi, kuten myöhemmissä luvuissa tullaan esittämään.

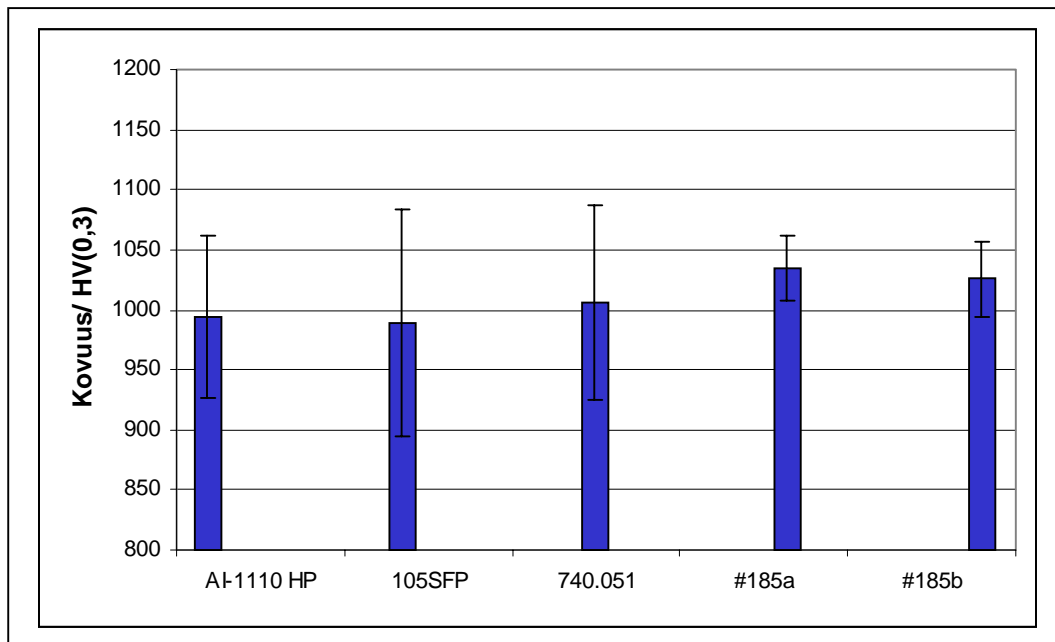
Verrattaessa HV-2000- ja DJ-Hybrid-ruiskuilla tehtyjä pinnoitteita havaitaan, että HV-2000-ruiskulla ruiskutettaessa jauheen sulamisaste on suurempi ja se sisältää vähemmän

huokoisuutta. DJ-Hybridillä ruiskutetuissa pinnoitteissa on selvästi havaittavissa pinnoitteeseen hautautuneita sulamattomia partikkeleita ja näiden partikkelien ympärillä huokoisuutta. Tämä huokoisuus vaikuttaa pinnoitteen mekaanisiin ominaisuuksiin, mikä voidaan myöhemmin esitetyissä kulumiskoetuloksissa havaita. Molemmilla ruiskuilla tehdyissä pinnoitteissa näkyy juovamaista rakennetta, jonka ovat muodostaneet sulaneet partikkelit. SEM-kuvissa tummempina ja vaaleampina juovina nähtävä rakenne voi johtua eri juovien erilaisesta faasirakenteesta, eli faasien atomipainoerosta.

10.3 Kovuus

Liekkiruiskutettu pinnoite on usein siinä määrin huokoista, ettei pinnoitteen kovuutta voida mitata luotettavasti. Sen sijaan plasmaruiskutetusta pinnoitteesta kovuus päästään mittaamaan, ja se oli näissä näytteissä 715 (HV0,3) keskihajonnan ollessa 54,3.

HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden kovuus vaihteli jauheesta riippuen 1 000 HV(0,3):n molemmin puolin. Keskihajonta mitatuissa kovuustuloksissa vaihtelee sen mukaan, miten huokoinen pinnoite on. Kuvasta 11 nähdään, miten alhaisin hajonta on saatu jauheella #185, joka mikrorakennetarkasteluissa osoittautui tiiveimmäksi. Verrataessa näitä saatuja arvoja plasmaruiskutettujen pinnoitteiden kovuusarvoihin voidaan todeta HVOF-ruiskutuksella saatavan selvästi kovempia pinnoitteita.



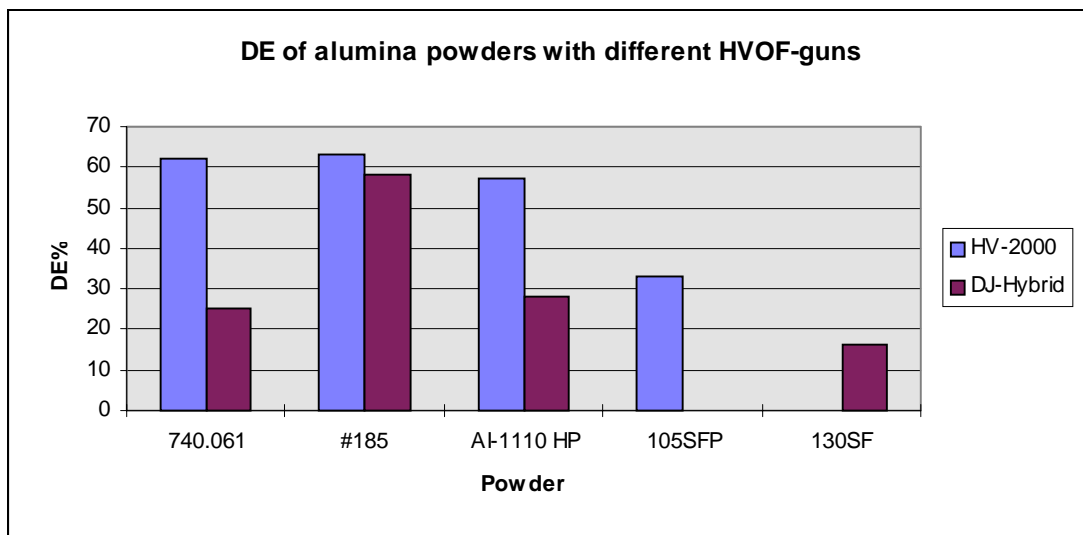
Kuva 11. HV-2000-ruiskulla valmistettujen alumiinioksidipinnoitteiden kovuus eri jauheilla.

Sulzer Metcon toimittamien näytteiden kovuus ilmoitettiin sekä makro- että mikrokovuudella (liite 1). Makrokovuusarvot kuvaavat enemmän pinnoitteen kykyä kestää isku-

maista rasiitusta, ja siten makrokovuusarvot eivät ole kovin käyttökelpoisia keraamisilla materiaaleilla, kuten tässä. Sen sijaan mikrokovuusarvot kuvaavat paremmin materiaalin kykyä vastustaa plastista muodonmuutosta ja siten kulutuskestävyyttä. Saaduista arvoista voidaan havaita, että kovuus on HVOF-ruiskutetussa pinnoitteessa selvästi parempi (1013 ± 95) kuin plasma- (878 ± 86) tai liekkiruiskutetuissa (585 ± 19) pinnoitteissa. Pinnoitteiden kohtalaisen suuri hajonta viittaa pinnoitteiden huokoisuuteen. Pinnan karheus on liekki- ja plasmaruiskutetuissa pinnoitteissa samaa luokkaa, ja HVOF-pinnoitteessa vähäisempi kuin niissä. Mikrorakennekuvia tarkasteltaessa voidaan todeta, että pinnoitteen huokoisuus on HVOF-ruiskutetussa pinnoitteessa vähäisempi kuin plasmaruiskutetun, vaikka kuva-analyysi onkin antanut taulukossa näiden huokoisuudelle saman arvon.

10.4 Pinnoitustehokkuus

Kokeissa havaittiin, että eri jauheilla ja ruiskuilla tehdyissä kokeissa pinnoitustehokkuudet vaihtelivat merkittävästi (Kuva 12). Siinä missä pinnoitustehokkuus oli huonoimmillaan 16 %, oli se parhaimmillaan 62 %. Pinnoitustehokkuuden arvot ovat yhteydessä lähtöjauheen partikkelikokoon siten, että hienoimmalla jauheella saatiin aikaan suurin pinnoitustehokkuus. Tämä kävi erityisen selvästi esille ruiskutettaessa DJ-Hybrid-ruiskulla. Tulos on odotettu, sillä hienommalla jauheella voidaan saavuttaa suurempi sulaamisaste ruiskutuksen aikana kuin karkeammalla jauheella.

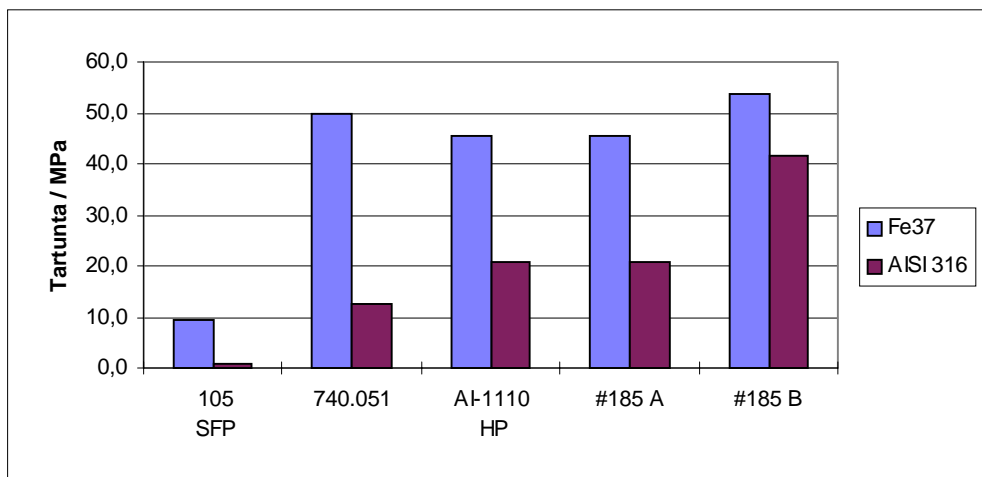


Kuva 12. Pinnoitustehokkuus eri jauheilla. Jauhetta 105 SFP ei saatu lainkaan muodostumaan pinnoitteeksi DJ-Hybrid-ruiskulla ja 130 S -jauhetta ei kokeiltu HV-2000-ruiskulla.

10.5 Tartunta

Aiemmin on alumiinioksidin tartuntaa tutkittu sekä sellaisenaan että käyttämällä tartuntakerrosta. Tehdyt kokeet ovat osoittaneet, että ruiskutustilaisena HVOF-ruiskutetun alumiinioksidipinnoitteen kiinnipysyvyys on parempi, kun tartuntakerrosta ei käytetä. HVOF-ruiskutetun pinnoitteen kiinnipysyvyys on ilman tartuntakerrosta ollut 40–50 MPa, kun tartuntakerroksen kanssa kiinnipysyvyydet ovat olleet noin 20 MPa. Plasma- ja liekkiruiskutettujen pinnoitteiden tartunta on ollut 5–10 MPa. Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös muualta. Aiheesta kirjoitetuissa artikkeleissa ei ole selvitetty sitä, mitkä tekijät vaikuttavat pinnoitteen tartuntaan. Voidaan kuitenkin olettaa, että parantunut tartunta liittyy suurempaan partikkelien lentonopeuteen, kuten metallisia materiaaleja ruiskutettaessa on todettu [3].

VTT Valmistustekniikassa tehtiin tartuntakokeita niin plasma-, liekki- kuin HVOF-ruiskutetuillekin pinnoitteille. Plasma- ja liekkiruiskutetuille pinnoitteille tehdyissä kokeissa todettiin, että riippumatta siitä, kummalla ruiskutusmenetelmällä pinnoite oli tehty, sen tartunta oli varsin alhainen: noin 5–10 MPa. Verrattuna aiemmin vastaavista pinnoitteista tehtyihin kokeisiin tartunnat ovat samaa suuruusluokkaa. Yllättävänä voidaan tuloksissa pitää sitä, että plasmaruiskutetut pinnoitteet vaikuttivat mikrorakennetarkasteluissa ehyemmiltä ja paremmin alustaansa kiinnittyneiltä kuin liekkiruiskutetut pinnoitteet, mutta niiden tartunta osoittautui kuitenkin mittauksissa heikommaksi (Kuva 13).

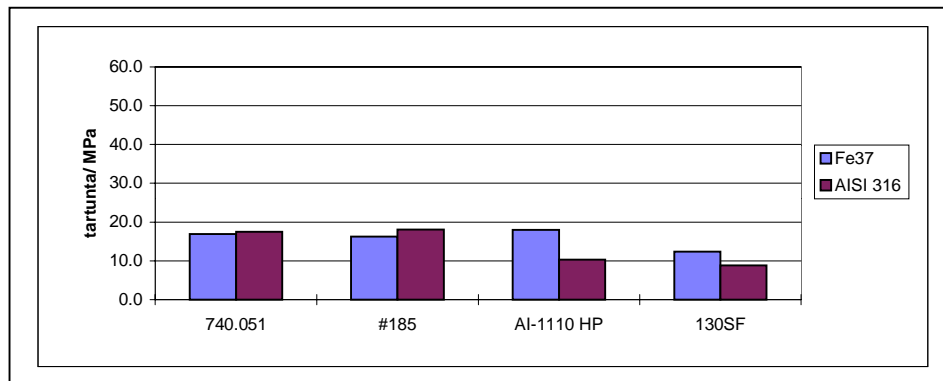


Kuva 13. HV-2000-ruiskulla tehtyjen alumiinioksidipinnoitteiden tartunta.

HV-2000-ruiskulla tehtyjen pinnoitteiden tartuntakokeet osoittivat, että niiden tartunta on varsin hyvä (Kuva 13). Tavallisen hiiliteräksen päälle ruiskutettuna tartunta on yli 45 MPa ja haponkestävän teräksenkin päällä yli 10 MPa. Tartunta on kuitenkin vahvasti riippuvainen käytetystä jauheesta, sen sulamisasteesta ja sisäisistä jännityksistä. Kun koepinnoituksia jatkettiin edelleen käyttäen jauheena Nortonin #185 -jauhetta ja opti-

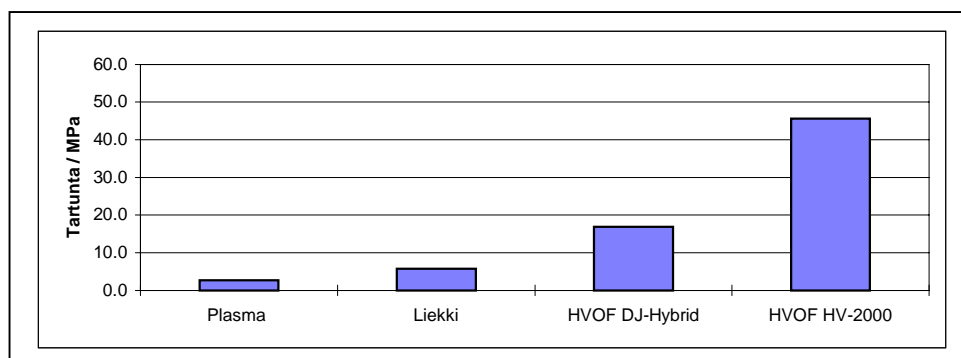
moimalla ruiskutusparametrejä. Tällöin saatiin aikaan tartunnan paranemista ruostumattoman teräksen päällä (#185 B).

DJ-Hybrid-ruiskulla tehdyissä kokeissa eri alumiinioksidipinnoitteille ei saatu merkittäviä eroja (Kuva 14). Lisäksi tartunta osoittautui olevan samaa tasoa riippumatta käyetyistä perusmateriaaleista Fe37 ja AISI 316. Hieman yllättäen alemmassa lämpötilassa sulava titaaniseosteinen alumiinioksidi 130SF oli tartunnaltaan heikompi kuin muut, puhtaat alumiinioksidit.



Kuva 14. DJ-Hybridillä ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden tartunnat.

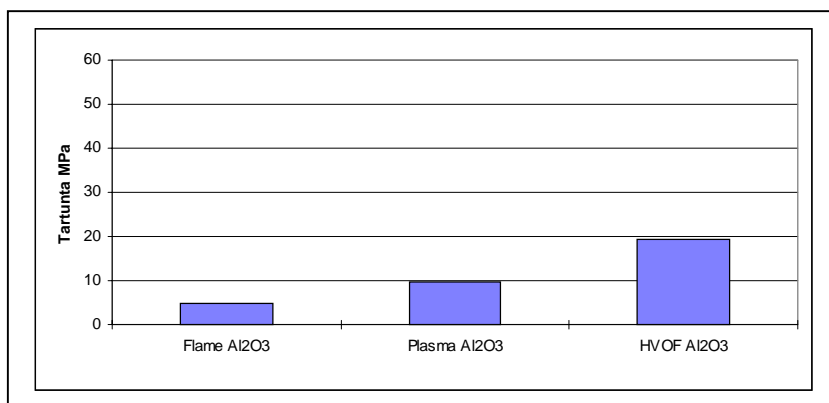
HV-2000- ja DJ-Hybrid-ruiskuilla tehdyt pinnoitteet eroavat toisistaan merkittävästi tartunnaltaan. Suhteellisen vaatimaton tartunta DJ-Hybrid-ruiskun kohdalla osoittaa, että pinnoitusprosessissa on vielä kehittämisen tarvetta (Kuva 14 ja Kuva 15). Kuitenkin, kun verrataan DJ-Hybridillä saatuja tartuntoja vastaaviin liekki- ja plasmaruiskutuksella tehtyihin pinnoitteisiin, on tartunta selvästi parempi (Kuva 15). Nämä pinnoitteet on kuitenkin tehty eri jauheita käyttäen eri pinnoittajien toimesta. Näin ollen tulokset eivät ole täysin vertailukelpoiset. Lisäksi liekki- ja plasmaruiskutetuissa vertailunäytteissä on käytetty tartuntakerroksia, kun taas VTT:llä tehdyt HVOF-näytteet ovat poikkeuksetta ilman tartuntakerrosta.



Kuva 15. Eri ruiskuilla tehtyjen alumiinioksidipinnoitteiden tartunnat teräkseen (Fe37).

Sulzer Metcon ruiskutuskoekokeistaan toimittamien vertailunäytteiden tartuntatuloksista nähdään (Kuva 16), että liekkiruiskutetun pinnoitteen tartunta on alhaisin ja HVOF-ruis-

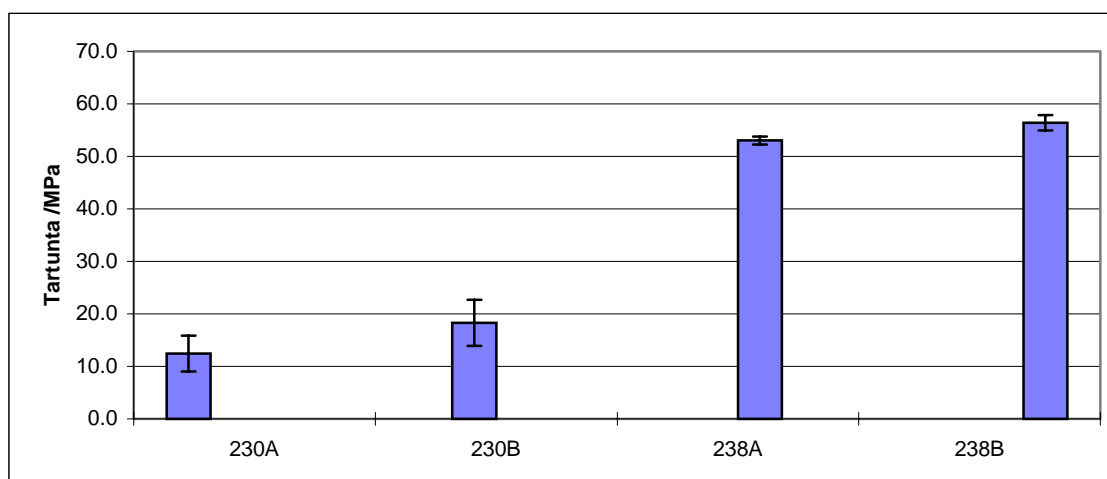
kutetun pinnoitteen korkein. Pinnoitteet on tehty saman ruiskuttajan toimesta samoissa tiloissa ja samalla jauheella, joten tuloksia voidaan pitää hyvin vertailukelpoisina. Toisin kuin aiemmin tehdyissä vertailunäytteissä näissä näytteissä ei käytetty tartuntakerrosta myöskään liekki- ja plasmaruiskutetuissa pinnoitteissa. Kun näitä tuloksia verrataan tuloksiin, jotka saatiin käyttämällä useita eri ruiskuttajatahoja, voidaan todeta että tulokset ovat samansuuntaiset. Liekki- ja plasmaruiskutettujen pinnoitteiden tartunnat korreloivat hyvin aiemmin testattujen vastaavien pinnoitteiden kanssa. Sen sijaan HVOF-ruiskutetun pinnoitteen tartunta on suhteellisen vaatimaton verrattuna vastaavaan HV-2000-ruiskulla tehtyyn pinnoitteeseen, mutta samaa tasoa kuin DJ-Hybrid-ruiskulla VTT:llä tehdyt pinnoitteet.



Kuva 16. Eri ruiskutusmenetelmillä tehtyjen alumiinioksidipinnoitteiden tartunta (Metcon näytteet).

VTT:lla DJ-Hybrid-ruiskutuskokeet tehtiin käyttäen vetyä polttokaasuna, jauhetta 740.051 ja itse rakennettua pitkää suutinta. Metcon näytteet on tehty käyttäen eteenä polttokaasuna, jauhetta 105 SFP ja erikoissuutinta.

Lämpökameraa hyväksi käyttäen tehtyjen pinnoitteiden tartunnat osoittavat alumiinioksidipinnoitteen ja perusmateriaalin ruiskutuksen aikaisen lämpötilan merkityksen (Kuva 17). Kokeissa tehtyjen pinnoitteiden tartunnat eroavat merkittävästi toisistaan. Korkea lämpötila ruiskutuksen aikana parantaa erityisesti pinnoitteen koheesiota partikkelien tarttuessa paremmin toisiinsa kiinni. Näytteissä 230 A ja B pinnoite murtui tartuntakokeessa pääosin sisäisesti ensimmäisen/ ensimmäisien kerrosten jäädessä kiinni perusmateriaaliin. Sen sijaan näytteiden 238A ja B tartuntakokeessa saavutettiin liiman lujuus, jolloin todellista tartuntaa ei saatu mitattua vaan voidaan sanoa, että se on yli 55 MPa.



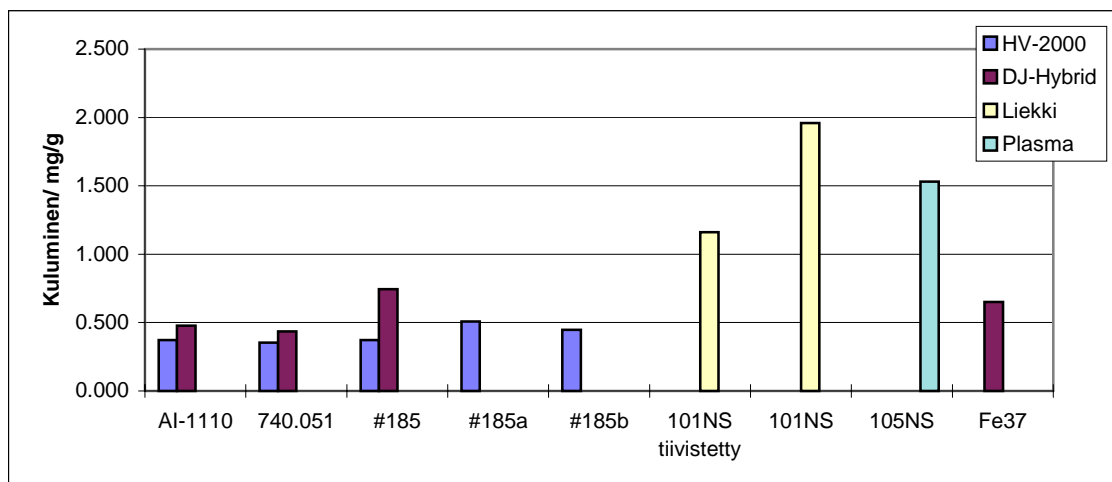
Kuva 17. Lämpökamerakokeessa tehtyjen alumiinioksidipinnoitteiden tartunta. Näytteet 230 A ja B ruiskutettu alle 100 °C:n lämpötilassa ja näytteet 238 A ja B 25–300 °C:n lämpötilassa.

Alumiinioksidin tartuntaan ensimmäisen pinnoitekerroksen osalta vaikuttavat perusmateriaalin lämpötila ja pinnan puhtaus/karheus sekä mahdollisesti päälle kerrostuvien pinnoitekerrosten aiheuttama lämpövuoto. Näihin tekijöihin on kuitenkin vaikea vaikuttaa ruiskutuksen aikana. Lisäksi on todettu käytännössä, että alumiinioksidipinnoitteen ensimmäinen pinnoitekerros on hyvin kiinni perusmateriaalissa kunhan se tehdään ohueksi (alle 5 µm) eikä pinnoitteen anneta kuumentua liikaa (yli 500 °C). Sen sijaan tehtyjen kokeiden perusteella ensimmäistä kerrosta seuraavien pinnoitekerrosten tartunta jo muodostuneeseen alumiinioksidipintaan riippuu merkittävästi pinnan lämpötilasta. Ruiskutettaessa ilman tehokasta vesijäähdytystä pintaan osuva alumiinioksidipartikkeli kohtaa noin 100 °C:n pinnan, kun taas jäähdytetyn kappaleen pinta on samaan aikaan alle 50 °C. Kolmas kerros osuu pintaan, joka on noin 170 °C, neljäs kerros pintaan, joka on noin 200 °C jne. kunnes pinta on jatkuvasti yli 300 °C.

HVOF-ruiskutetulla alumiinioksidilla on tartuntamittauksissa kriittiseksi osoittautunut ensimmäisen ja toisen kerroksen sekä toisen ja kolmannen kerroksen välinen koheesio. Pinnan lämpötila ei kuitenkaan tällöin eroa paljonkaan jäähdytetyn kappaleen pintalämpötilasta. Jähmettymisnopeuden ja siinä syntyvien sisäisten jännitysten kannalta ero on mitätön. Myös kineettiset edellytykset sintrautumisilmiöille ovat hyvin epätodennäköiset. Suurempi ero pinnoitteiden termisen historian kannalta voidaan nähdä kappaleen koosta riippuen 5–10 pyyhkäisyn (kerroksen) jälkeen, jolloin kappale on saavuttanut vaakaan 300–350 °C lämpötilan. Kun kappaletta pidetään tässä lämpötilassa koko loppu pinnoitusaika, lämpötila voi vaikuttaa myös ensimmäisten pinnoitekerrosten väliseen koheesioon lämpöenergian mahdollistaessa jännitysten laukeamista tai mikrotason aineensiirtoa (mikrohalkeamien päät saattavat pyöristyä). Nämä ovat kuitenkin nykyisten tutkimusten mukaan vielä pelkkiä oletuksia, jotka vaatisivat syvällisempää tutkimusta.

10.6 Eroosio

Tehtyjen eroosiokokeiden tuloksista voidaan yleisesti todeta, että HVOF-ruiskutetut pinnoitteet kestivät testissä paremmin kuin tavallinen rakenneteräs (Kuva 18). Sinänsä HVOF-ruiskutetuissa pinnoitteissa ei yhtä poikkeusta lukuun ottamatta ollut juurikaan keskinäisiä eroja, mutta koe osoitti selvästi, miten HVOF-ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden sisäinen koheesio on huomattavasti parempi kuin vastaavien plasma- tai liekkiruiskutettujen pinnoitteiden. HVOF-ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden kuluminen oli reilusti alle puolet siitä mitä plasma tai liekkiruiskutetuilla pinnoitteilla parhaimmillaan. Useimmat plasma- ja liekkiruiskutetut pinnoitteet kuluivat testissä puhki ennen kokeen saattamista loppuun, ja nämä näytteet jätettiin tarkastelun ulkopuolelle. Liekkiruiskutetuissa pinnoitteissa käytetty tiivistysaine on parantanut selvästi pinnoitteen eroosionkestävyyttä, mutta on edelleen huomattavasti HVOF-ruiskutettua pinnoitetta heikompi eroosionkestävyydeltään.



Kuva 18. Alumiinioksidipinnoitteiden kuluminen 45°:n eroosiotestissä.

10.7 Pinnoitteen abraasionkestävyys

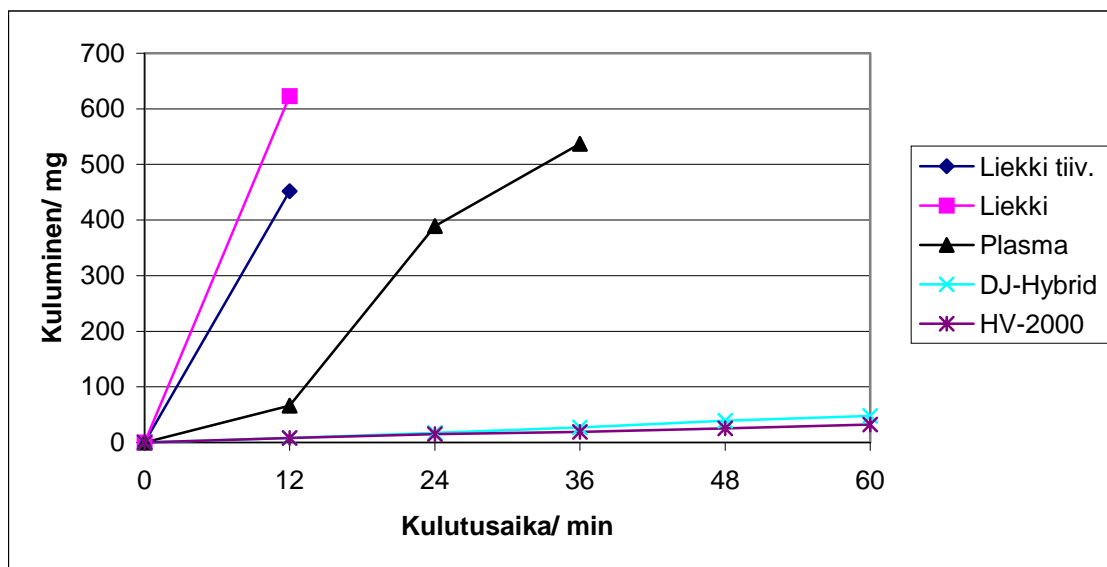
Alumiinioksidin abraasionkestävyyttä on tutkittu mm. vertailemalla eri ruiskutusmenetelmillä tuotettujen pinnoitteiden käyttäytymistä keskenään. Näissä testeissä, joita on tehty niin VTT Valmistustekniikassa kuin muuallakin, on todettu, että HVOF-ruiskutetut pinnoitteet kestävät kulutusta paremmin kuin plasma- tai liekkiruiskutetut pinnoitteet ja jopa paremmin kuin detonaatoruiskutetut pinnoitteet.

On esitetty joitakin arvioita siitä, mistä johtuu HVOF-ruiskutettujen pinnoitteiden parempi kulutuskestävyys. Yleensä katsotaan, että parempi kestävyys liittyy erilaiseen pinnoitteen rakenteeseen. On esitetty, että HVOF-ruiskutukseen liittyvä suuri partikkelin törmäysnopeus aiheuttaa paremman lamellien välisen tartunnan [8]. Useimmiten parantunut kulutuskestävyys esitetyissä kokeissa on liittynyt vähäisempään huokoisuuteen

kuin pinnoitteen faasirakenteeseen [4]. Mitä huokoisempi pinnoite on, sitä enemmän se testeissä kuluu.

Verrattaessa eri menetelmillä tehtyjen pinnoitteiden kulumiskestävyyttä kumipyöräabraasiokokeessa voidaan todeta, että DJ-Hybrid-ruiskulla on päästy lähelle niitä ominaisuuksia, joita HV-2000-ruiskulla alumiinioksidipinnoitteeseen saadaan. Verrattuna plasmaruiskutettuun pinnoitteeseen (101 NS) kulumiskestävyys on ylivoimainen (Kuva 19).

Kuvassa 19 esiintyvistä pinnoitteista liekkiruiskutetut alumiinioksidipinnoitteet olivat puhki 12 minuutin tarkastuksessa ja plasmaruiskutettu pinnoite 36 minuutin tarkastuksessa. Mainittakoon, että samassa testissä on aiemmin testattu useita eri plasmaruiskutettuja pinnoitteita, ja niiden painohäviö on 60 minuutin kohdalla ollut hieman yli 300 mg [24].



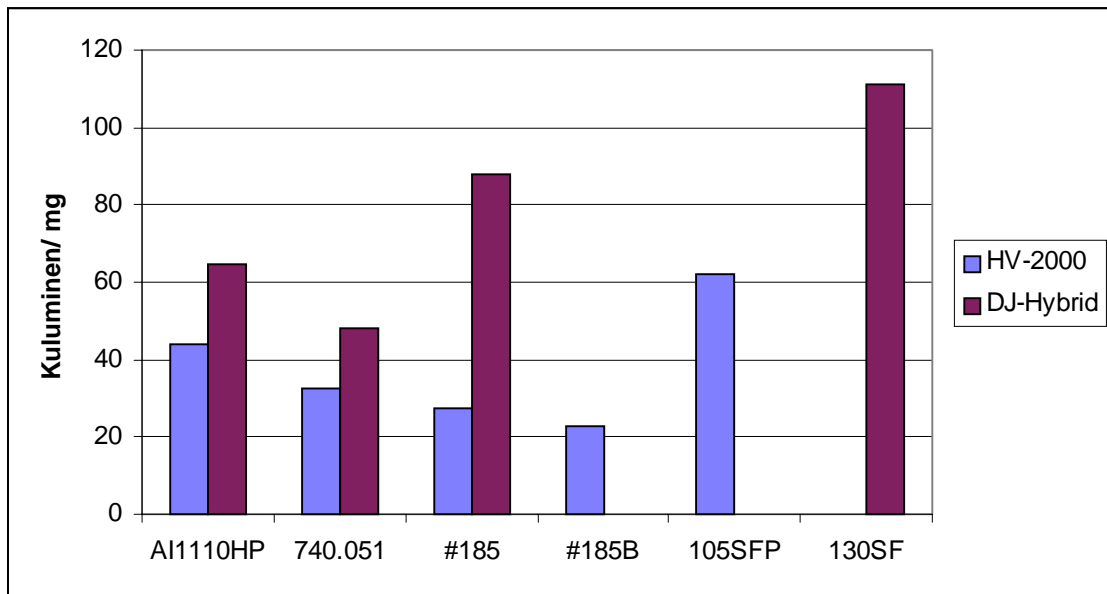
Kuva 19. Eri menetelmin ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden kuluminen kumipyöräabraasiokokeessa. Liekki- ja plasmaruiskutetut pinnoitteet ovat kuluneet puhki ennen täyttä 60 minuutin aikaa.

HVOF-ruiskulla tehtyjen pinnoitteiden tulokset erosivat toisistaan riippuen siitä, miten ja millä jauheella pinnoitteet oli tehty. HV-2000-ruiskulla tehdyt pinnoitteet erosivat toisistaan siten, että 105 SFP:llä kuluminen oli noin kolminkertainen parhaaseen eli #185B:hen verrattuna. AI-1110 HP ja 740.051 sijoittuivat näiden välille. Pinnoitteiden #185 ja #185B välinen ero saatiin aikaan syöttämällä HVOF-prosessiin kokeessa B enemmän vetyä. Parantunut tiiveys ja sitä kautta parantunut kulumiskestävyys on oletettavasti tuloksena suuremmasta paineesta ruiskun polttokammiossa, mikä edistää partikkelien sulamisen kinetiikkaa.

Tulos korreloi myös varsin hyvin lähtöainejauheiden partikkelikoon kanssa. Mitä karkeampaa jauhe on, sitä huonompi on kulutuskestävyys. Näin ollen voidaan todeta, etteivät karkeammat jauheet ehdi sulaa yhtä hyvin kuin hienommat. Tämä johtuu

HVOF-ruiskulle tyypillisestä lyhyestä viipymääjasta. Voidaan myös todeta, ettei Al-1110 HP -pinnoitteessa oleva suurempi α -faasin määrä lisää pinnoitteen abrasiivista kulumiskestävyyttä verrattuna alhaisemman α -faasin omaavaan #185 B -pinnoitteeseen. Näyttää siis, että sulamisaste on pinnoitteen kulumiskestävyuden kannalta merkittävämpi tekijä kuin faasimuoto, ainakin liikuttaessa pienissä (alle 15 %) α -faasin määrissä.

Titaanioksidin seostus alumiinioksidin heikentää pinnoitteen kulumiskestävyyttä, vaikka pinnoite on mikrorakenteeltaan tiiviimpää. Tämä tulee näkyviin verrattaessa DJ-Hybrid-ruiskuilla tehtyjen titaaniseosteisten (130SF) ja puhtaiden alumiinioksidipinnoitteiden abraasiokoetuloksia keskenään (Kuva 20).



Kuva 20. HVOF-ruiskutettujen alumiinioksidipinnoitteiden kuluminen 60 min:n kumipyöräbraasiokokeessa.

Verrattaessa näitä tuloksia aiemmin samalla menetelmällä testattuihin alumiinifosfaatilla lujitettuihin plasmaruiskutettuihin pinnoitteisiin, joilla kuluminen on parhaimmillaan ollut 40 mg [24], voidaan todeta, että HVOF-ruiskutuksella päästään vähintään yhtä hyvään tulokseen ilman tiivistystä. HV-2000-ruiskulla päästään parhaimmillaan 23 mg:n kulumiseen ja DJ-Hybridilläkin 48 mg:aan.

10.8 Läpilyöntikestävyys

10.8.1 Alustavat kokeet

Pinnoitteiden läpilyöntikestävyyskokeen testausselesteessä koekappaleet on merkitty kirjaimilla A - D (liite 3.). Näytteet A, B ja D olivat erilaisia tasomaisia näytteitä ja näyte C putkinäyte. Tasomaisilla näytteillä läpilyöntilujuus (kV/mm) heikkenee pinnoitteen paksuuden kasvaessa. Tosin on todettava, että näyte D otettiin tähän kokee-

seen esimerkiksi epäonnistuneesta pinnoitteesta. Pinnoitteessa oli silmin havaittavaa mosaiikkimaista halkeamaa. Putkimaisella näytteellä, johon tasaisen ja hyvälaatuisen pinnoitteen tekeminen on helpompaa kuin tasomaiseen näytteeseen, saatiin parhain läpilyöntilujuus (30 kV/mm) ja myös paras läpilyöntijännite (9 kV). Sintratulle alumiinioksidille annetaan kirjallisuudessa arvoja 1,6–16 kV/mm [21]. Tällä menetelmällä mitattuna pinnoitteiden tiiveys näyttää siten hyvin lupaavalta.

10.8.2 Varsinaiset kokeet

Tehtyjen esikokeiden perusteella valmistettiin 2 koekappaletta käyttäen vesijäähdytystä kappaleessa ruiskutuksen ajan. Läpilyöntimittaus osoittaa, että pinnoite on hyvin tasa-laatuinen tulosten poiketessa keskiarvosta alle 3 %. Läpilyöntilujuudet vaihtelivat välillä 14–16 kV/mm, joka on selvästi vähemmän kuin aiemmissa kokeissa putkinäytteelle saatu läpilyöntilujuus (30 kV/mm). Saadut läpilyöntilujuudet eivät vastanneet odotuksiamme, joten lähetimme vielä kaksi koekappaletta testiin. Tämän koekappaleen pinnoitteen lämpöhistoria poikkeaa näistä kahdesta ensin testatusta siten, että kappaleen annettiin kuumentua 300–350 °C:n lämpötilaan kokeen aikana. Koekappaleiden poikkileikkaus-
hiestä tarkistettujen pinnoitevahvuudet olivat 300 ja 230 mm (ennen läpilyöntitestiä mitattiin virheelliset arvot 250 ja 200, jotka on merkitty testausselesteeseen). Koekappaleiden läpilyöntijännitteet olivat 5,0 ja 4,9 kV, mikä antaa pinnoitteiden läpilyöntilujuudeksi 16,7–21,3 kV/mm. Testausselesteistä on kopio liitteessä 2 ja 3.

Taulukko 7. Alumiinioksidipinnoitteiden läpilyöntikoetulokset.

Näyte no.	Ruiskutuslämpötila	Pinnoitepaksuus	Läpilyöntijännite	Läpilyöntilujuus
230A	alle 100 °C	260 µm	4,1 kV	15,8 kV/mm
230B	alle 100 °C	400 µm	5,7 kV	14,2 kV/mm
238A	25–350 °C	300 µm	5,0 kV	16,7 kV/mm
238B	25–350 °C	230 µm	4,9 kV	21,3 kV/mm

10.9 Ruiskutuskokeet Virtasen Moottorilla

Pinnoituskokeita tehtiin aiemmissa testeissä hyväksi havaitulla Starckin Al₂O₃-jauheella 740.051. Pinnoitteen ruiskutuksessa kokeiltiin useita eri kaasuparametrejä, jotta olisi saatu tyydyttävä kertymä pinnoitteelle. Alumiinioksidi ei kumminkaan kertynyt riittäväällä nopeudella koekappaleeseen, joten pinnoitteen syntyneitä rakennetta ei katsottu aiheelliseksi karakterisoida. Pinnoitteen huonon kertymän syyksi arveltiin DJ-2700-propaniinihybridin alhaista sulatustehoa keraamille. Alumiinioksidi vaatii kuumempaa liek-

kiä (vety, propeeni tai etyleeni) ja/tai lisäksi pidempää suutinta HVOF-pistooliin. Pidempi suutin varmistaa jauheille riittävän viipymääjan pistoolissa, jolloin jauhe ehtii sulaa.

Kokeita jatkettiin valmistamalla DJ-2700-propaanihybridiin pidempi (50 mm) suutin (Kuva 5 b) ja pistoolin kuoreen kuuluvat pidennetyt messinkiset jäähdytysosat. Uuden pidemmän suuttimen tarkoituksena oli lisätä propaanihybridin sulatustehoa ja tutkia mahdollisuutta valmistaa propaanihybridillä alumiinioksidipinnoitteita, mikä ei ollut mahdollista aiemmalla propaanihybridin 50 mm lyhyemmällä piipulla (Kuva 5 a).

Alustavat ruiskutuskokeiden antamat tulokset olivat olleet lupaavia. Alumiinioksidia saatiin kertymään 180 μm . Alumiinioksidin tartunnaksi pinnoitusalueeltaan mitattiin yli 20 MPa:n arvoja.

11. HVOF-kromioksidi

11.1 Ruiskutuskokeet

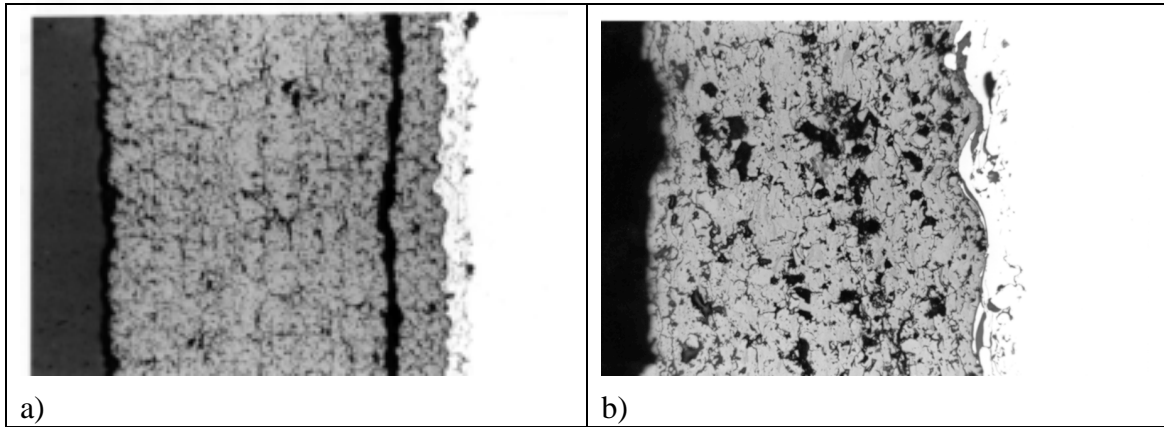
Kromioksidin HVOF-ruiskutuskokeet tehtiin samalla periaatteella kuin alumiinioksidikokeet. Kokeissa käytettiin HV-2000-ruiskua ja vetyä polttokaasuna. Tällöin havaittiin, että ainoastaan yksi hankituista kromioksidijauheista kerääntyi pinnoitteeksi lieriön päälle. Tämän jauheen (Norton HW1275), jonka todellinen partikkelikoko oli 6,2–14,7 µm, saannoksi kokeessa saatiin 28,3 %. Muilla jauheilla saanto oli alle 5 %, ja jauheen todellinen partikkelikoko 8,5–25,5 ja 11,2–35,3 µm. Voidaan siis todeta, että jauheen partikkelikoko tulee olla selvästi alle 15 µm, jotta jauhe voidaan prosessissa sulattaa ja tehdä pinnoite.

Pinnoituksen onnistuminen vaatii, että ruiskutus on tehtävä suhteellisen lyhyeltä, noin 100 mm:n etäisyydeltä ja että liekin lämpötila on nostettava mahdollisimman korkealle, eli vastaamaan paloreaktion stoikiometristä suhdetta; tässä tapauksessa $H_2:O_2 = 2:1$. Toisaalta alumiinioksidipinnoitteiden tutkimuksessa todettiin, että lisättäessä vedyn osuutta polttokaasuseoksessa saatiin pinnoitteen rakenne tiiviimmäksi ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan paremmaksi. Tämä tapahtui ruiskutettaessa jauhetta #185. Edelleen todettiin, että havaittu käyttäytyminen saattaa johtua erilaisista kineettisistä olosuhteista polttokammiossa partikkelien sulamiselle. Samoin voidaan olettaa, että välttämättä stoikiometrinen $H_2:O_2$ -suhde ei ole optimaalisin sulamisolosuhde tämän kromioksidijauheen partikkeleille. Asian varmistaminen ja optimaalisten ruiskutusparametrien saaminen tälle tai muille kromioksidijauheille vaatisi lisätutkimusta.

Kromioksidilla on taipumus menettää osa hapestaan pelkistävien kaasujen, kuten vedyn, läsnäollessa. Tämä on tunnettu havainto esim. plasmaruiskutuksen yhteydestä. Tämä alistoikiometrinen kromioksidi heikentää pinnoitteen ominaisuuksia. Koska HVOF-ruiskutuksessa paloreaktio ruiskun sisällä ei koskaan etene loppuun asti, eli siten, että kaikki vety palaisi vesihöyryksi (tai propaani/eteeni vesihöyryksi ja hiilidioksidiksi), niin palotilassa ja kiihdytysputkessa on aina vapaata vetyä (ja/tai hiilimonoksidia) läsnä, joka saattaa aiheuttaa kromioksidin pelkistymistä. Näin ollen voi jopa pieni happylimäärä syöttökaasussa olla eduksi pinnoitteen ominaisuuksien kannalta HVOF-ruiskutuksessa.

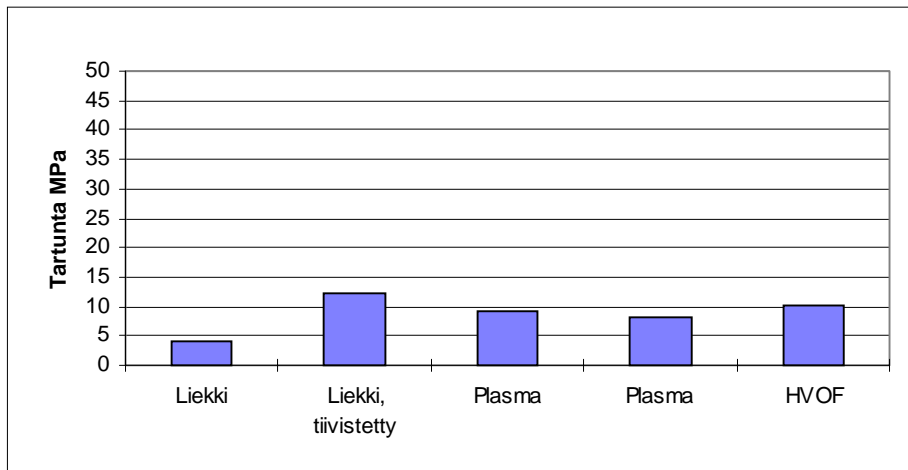
11.2 Mikrorakenne ja kovuus

Liekkiruiskutettu kromioksidipinnoite ei poikkea plasmaruiskutetusta kovinkaan paljon. Lisäksi plasmaruiskutetussa pinnoitteessa on tapahtunut jokin ruiskutuksen aikainen virhe, jonka johdosta pinnoitteessa on kauttaaltaan rajapinnan suuntainen halkeama (kuva 21). Kovuudet näillä pinnoitteilla olivat: plasma 1 580 ja liekki 1 130 (HV0.3).



Kuva 21. Optiset poikkileikkauskuvat kromioksidipinnoitteista ruiskutettuna a) plasma-ruiskulla ja b) liekkiruiskulla.

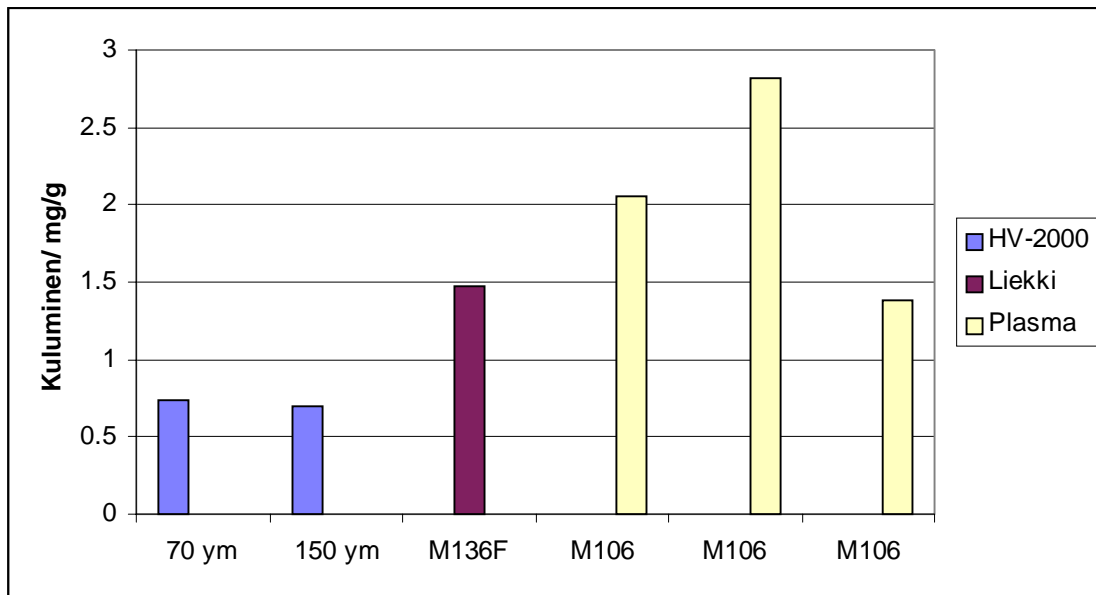
11.3 Tartunta



Kuva 22. Kromioksidipinnoitteiden tartunta.

HVOF-ruiskutetun kromioksidipinnoitteen tartunta ei osoittautunut juurikaan paremmaksi kuin vastaavien liekki- ja plasmaruiskutettujen pinnoitteiden (Kuva 23). Alumiinioksidilla tehty tutkimus kuitenkin osoittaa, että myös kromioksidin tartunta-arvoja on mahdollista kehittää, kun pinnoitetta optimoidaan.

11.4 Eroosio



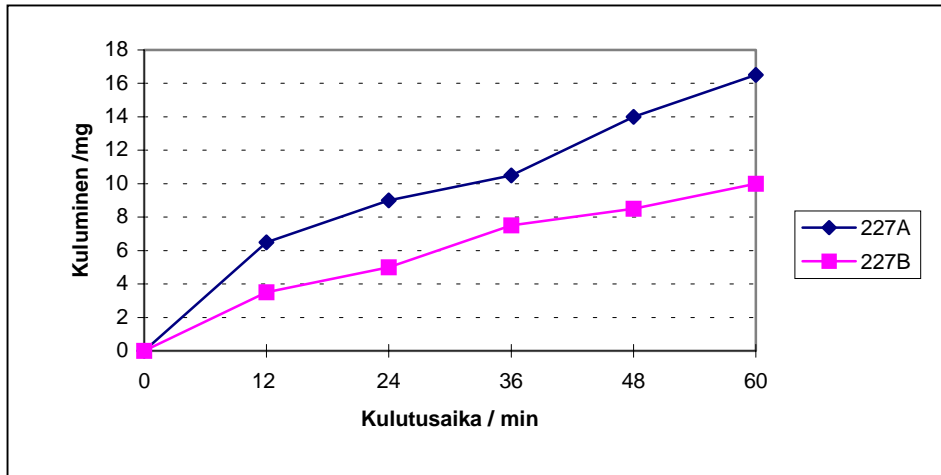
Kuva 23. Kromioksidi- ja titaanioksidipinnoitteiden kuluminen 45^o:n eroosiotestissä.

Tehtyjen kokeiden perusteella HVOF-ruiskutetut kromioksidipinnoitteet kestävät eroosiorasitusta noin kaksi kertaa paremmin kuin liekki- tai plasmaruiskutuksella tehdyt vastaavat pinnoitteet (Kuva 23).

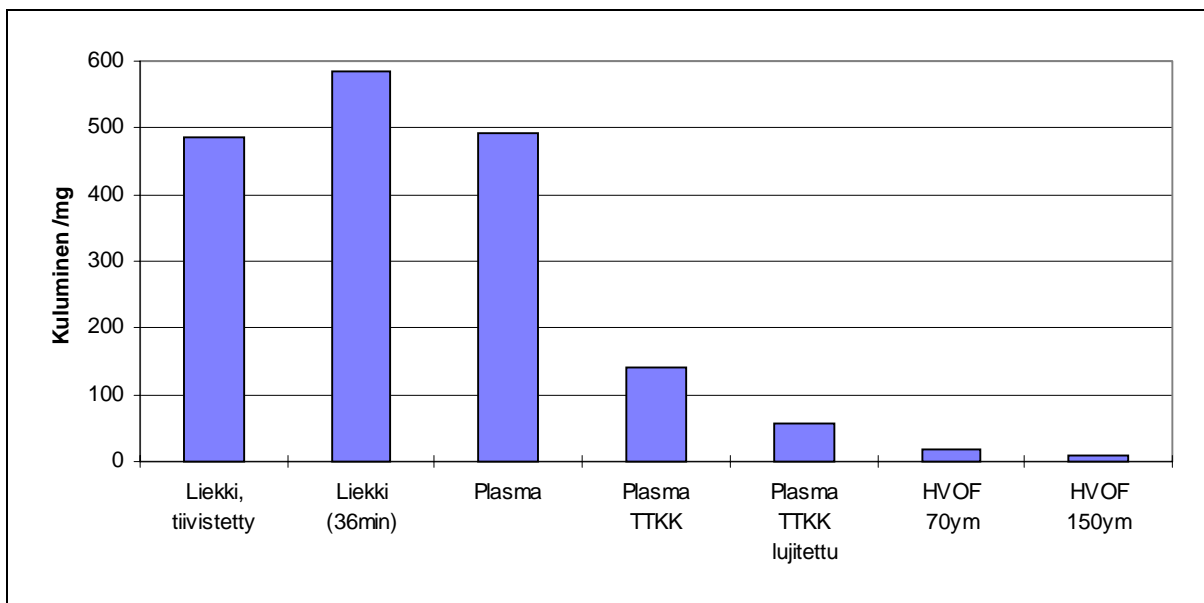
11.5 Abraasio

Kromioksidipinnoitteista lähetettiin kumipyöräabraasiokokeeseen kaksi näytettä, joissa oli kahta eri paksuutta. Näytteessä 227A pinnoitteen paksuus oli noin 70 µm ja näytteessä 227B noin 150 µm. Molemmat pinnoitteet oli tehty HV-2000-ruiskulla käyttäen jauhetta HW1275 ja vetyä poltтокаasuna.

Ohuemman pinnoitteen kulumisessa on toisen näytteen alussa tapahtunut selvä painonmenetyk, joka on myöhemmin tasaantunut samalle nopeudelle kuin paksummassa pinnoitteessa (Kuva 24). Tällainen pieni ero saattaa johtua kokeen valmistelussa tapahtuneesta virheestä, eli pinnan hionta ennen kokeen aloittamista on ollut riittämätön. Todennäköisesti lievällä erolla eri näytteiden välillä ei ole mitään tekemistä pinnoitteen paksuuden kanssa. Verrattaessa HVOF-ruiskulla tehtyjä pinnoitteita liekki- ja plasmaruiskutettuihin vastaaviin pinnoitteisiin voidaan todeta HVOF-pinnoitteiden olevan kestävyydeltään ylivoimaisia (Kuva 25) (24).



Kuva 24. HVOF-ruiskutetun kromioksidipinnoitteen kuluminen kumipyöräabraasiokokeessa. 227A:n pinnoitevahvuus 70 μm ja 227B:n 150 μm .



Kuva 25. Eri menetelmin valmistettujen kromioksidipinnoitteiden kulumiskestävyys. TTKK:n pinnoitteet otettu loppuraportista “Keraamisten pinnoitteiden lujittaminen” s. 26 käyttäen kromioksidin tiheytenä 5,2 g/cm^3 .

12. HVOF-titaanioksidi

12.1 Titaanioksidipinnoitus

Titaanioksidijauheita on kaupallisesti saatavilla ainoastaan yhtä laatua: Starckin toimitama AMPERIT 782.8:aa, joka vastaa asettamiimme partikkelikokovaatimuksia. Sen todellinen partikkelikoko on 5,2–19,9 μm . Pinnoituskoetehtiin samalla periaatteella kuin aiemmin alumiini- ja kromioksidipinnoituskoetehtin. Jauheen syötössä aiemmin esiintyneet ogelmat saatiin poistetuksi kuivaamalla jauhetta ilmauunissa 150 °C:n lämpötilassa vuorokauden ajan.

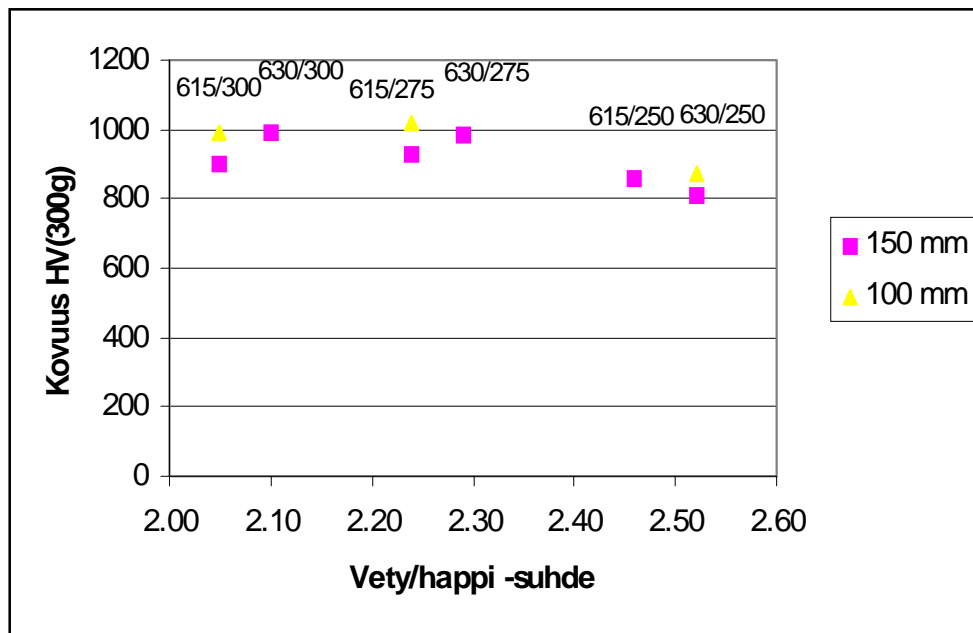
12.1.1 Pinnoituskoetehtit VTT:llä

Optimiruiskutusparametrien selvittämiseksi VTT:llä tehtiin koesarja, jossa kooltaan 2 x 30 x 120 mm:n teräslevyihin ruiskutettiin titaanioksidipinnoitteita eri kaasuvirtauksilla ja ruiskutusetäisyyksillä. Koelevyihin ruiskutettujen pinnoitteiden paksuudet olivat 180–200 μm . Optimaalisiksi parametreiksi osoittautuivat:

- Vety 630 l/min
- Happi 300 l/min
- Kantokaasu 25 l/min
- Jauheensyöttö 15 g/min
- Etäisyys 150 mm
- Pyyhkäisy nopeus 1 m/s

Optimiparametrien perusteena oli pinnoitteen kovuus ja mikrorakenteen ulkonäkö optisesti tarkasteltuna. Näillä parametreilla pinnoitteen kovuudeksi saatiin 993 HV0.3 (Kuva 26). Myös kovuuden keskihajonta oli näillä parametreilla alhaisin (stdev. 37). Pinnoite vaikutti optisesti tarkasteltuna täysin huokoisettomalta.

HV-2000-ruiskulla tehdyille titaanioksidipinnoitteille tehtiin eroosiokokeet kuten alumiini- ja kromioksidipinnoitteillekin. Kokeissa ei ollut käytettävissä vastaavaa liekki- tai plasmaruiskutettua pinnoitetta, mutta verrattaessa pinnoitteen painonmenetystä se oli samaa tasoa kuin HV-2000-ruiskulla tehdyillä kromioksidipinnoitteilla. Näin ollen tilavuuden menetys on noin 20 % suurempi. Verrattuna HV-2000-ruiskulla tehtyihin alumiinioksidipinnoitteisiin, joiden tiheys on samaa luokkaa kuin titaanioksidin, tilavuuden menetys on ollut kaksinkertaista.



Kuva 26. Titaanioksidipinnoitteen kovuus VTT:n kokeissa.

12.1.2 Pinnoituskokeet Virtasen Moottori Oy:llä

Virtasen Moottorilla Salossa tehtiin yhteistyössä VTT:n kanssa pinnoituskokeita. Pinnoituskokeiden tarkoituksena oli tutkia projektissa kokeiltuja hyväksi havaittuja H.C. Stackin 782.8 titaanidioksidijauheita Metco DJ-2700 -ruiskulla. Kokeissa pinnoitettiin koekappaleita, Neles-kitkanappeja ja Neles-venttiilin segmentti.

Pinnoitusetäisyyttä lyhennettiin normaalista metallien ja karbidiin pinnoituksessa käytettävästä 250 mm:stä 150 mm:iin. Lyhyellä ruiskusetäisyydellä varmistettiin, etteivät partikkelit ehdi jähmettyä ennen törmäystään työkappaleen pinnalle. Kaasuparametreiksi valittiin happirikas kuuma liekki, joka kuumentaa jauhepartikkelit riittävän kuumaksi, jotta ne voivat sulaa. Seuraavia kaasuparametreja käytettiin pinnoituksessa (Taulukko 8). Parametrit ovat Sulzer Metcon rotametrin näyttämiä (FMR; Flow Meter Reading) eivätkä kerro todellista virtausta.

Taulukko 8. Sulzer Metco propaani DJ-Hybridin pinnoitusparametrit.

Propaani	40 FMR
Happi	45 FMR
Sekundääri ilma	35 FMR
Kantokaasu	20 l/min
Jauheensyöttö	20 g/min
Etäisyys	150 mm
Kappaleen pyöritysnopeus (noin)	200 m/min

TiO₂-pinnoitetta kertyi Fe37 -materiaalille hyvin 220 µm , joten näytteestä voitiin valmistaa koepalat mikrorakennetarkastelua, tartuntatestiä ja Neles-kitkakokeita varten. Pinnoitteesta mitattiin myös mikrokovuus HV 0.3. Tulokseksi saatiin HV 750. Pinnoitteen mikrorakennetarkastelu osoitti pinnoitteen olevan rakenteeltaan tiivistä. Mikrorakenteen ja kovuutensa puolesta pinnoite näytti tuotantovalmiilta.

Kun verrataan Virtasen Moottorilla valmistettua pinnoitteen kovuutta ja mikrorakennetta VTT:llä valmistettuun vastaavaan pinnoitteeseen, voidaan todeta, että HV-2000 ruiskulla saadaan hieman tiiviimpää ja kovempaa pinnoitetta käytettäessä vetyä polttokaasuna (Kuva 26).

Titaanioksidille tartunta-arvot ovat olleet noin 7 MPa alustavissa mittauksissa. Virtasen Moottorilla tehdyissä seuraavissa ruiskutuskokeissa voitiin pinnoitteen tartuntaa lisätä merkittävästi yli 40 MPa:n nostamalla pinnoitusalueen lämpötilaa.

12.2 Pinnoitusalueen lämpötilan vaikutus HVOF-ruiskutetun titaanidioksidipinnoitteen tartuntaan

Projektin keskeisempänä tavoitteena oli nostaa keraamipinnoitteiden tartuntaa ruiskutusalueensa. Projektin edetessä oli havaittu pinnoitusalueen lämpötilan vaikuttavan pinnoitteen kiinnipysymiseen. Pinnoitusalueen lämpötilan vaikutusta tutkittiin kohottamalla alustan lämpötilaa portaittain 50 °C:sta 500 °C:seen. HVOF-pistoolin ruiskutusparametrit, kaasuvirtaus, etäisyys ja kappaleen pinta-alue pidettiin vakiona (Taulukko 8). Pinnoite ruiskutettiin Virtasen Moottori Oy:n Sulzer Metco DJ Hybrid -ruiskulla ja VTT:n valmistamalla erikoispitkällä suuttimella, kuva 5 b). Jauheena käytettiin H.C. Starkin titaanidioksidia Amperit 782.8 kokojakaumaltaan 5–20 µm . Pinnoitusalueena oli mitoiltaan φ 150 x 150 x 6 mm:n hiiliteräsputkia. Putket kuumennettiin aloituslämpötilaan, jossa ne pidettiin pinnoituksen ajan. Näytteisiin ruiskutettiin 150–200 µm:n paksuinen pinnoitekerros. Pinnoitteista mitattiin tartunta VTT:n nappivetokokeella. Alla oleva taulukko 9 esittää pinnoitteiden tartunnan hiiliteräsalustaan.

Taulukko 9. TiO_2 HVOF ruiskutettujen pinnoitteiden tartunta esilämmitettyyn alustaan.

Pinnoituslämpötila (°C)	20	50	100	200	300	400	500
Tartunta (MPa)	7	35	43	36	38	43	43
Murtumatyyppi	rajapinta	rajapinta	rajapinta 50 %, pinnoite 50 %	liima	liima	liima	rajapinta

HVOF-ruiskutetun TiO_2 -pinnoitteen tartunta lisääntyi pinnoitusalustan lämpötilaa kasvatettaessa. Osittain hyviä tuloksia alensi liiman pettäminen 200–400 °C:n lämpötilassa. Pinnoite ei irronnut tartuntakokeessa, joka kuvaa pinnoitteiden tartunnan olevan vielä mitattua suurempi. Pinnoitteen tartunta oli erittäin heikko esilämmittämättömässä 20 °C:n koekappaleessa, vain 7 MPa. Jo 50 ja 100 °C:n lämpötilassa pinnoitteen tartunta kasvoi merkittävästi, ja pinnoite murtui alustastaan tai sisäisesti. Pinnoite kuoriutuu irti myös ruiskutettaessa erittäin korkeissa lämpötiloissa, > 400 °C. Parhaana TiO_2 -pinnoitteen ruiskutuslämpötilana hiiliteräksen päälle voidaan pitää 150–400 °C. Tuloksia ei voida suoraan yleistää ruiskutettaessa ruostumattoman teräksen päälle, koska ruostumattomalla ja hiiliteräksellä on erilaiset lämpölaajenemiskertoimet. On kuitenkin oletettavaa, että pinnoitteen tartunta paranee myös ruostumattoman teräksen päällä esilämmityksen ansiosta. Kokeista tehtiin johtopäätös: TiO_2 :n ja muiden keraamien tartuntaa parantaa alustan esilämmitys.

Alumiinioksidi- ja kromioksidipinnoitteiden tartunnan on havaittu myös paranevan pinnoituslämpötilan kasvaessa. Tähän viittaavat aiemmin projektissa tehdyt pinnoituskoeket ja Fauchais'n esittämät tulokset keraamisten ZrO_2 - ja Al_2O_3 - pinnoitteiden tartunnan kasvamisesta esilämmityksen vaikutuksesta. Fauchais'n kokeissa keraamisten plasmapinnoitteiden ZrO_2 :n ja Al_2O_3 :n tartunta nousi esilämmityksen avulla 10–15 MPa:sta noin 50 MPa:iin [31]. Kappaleen esilämmitys tehtiin noin 400 °C:ssa. Yhtäaikainen pinnoittaminen ja kappaleen esilämmitys 400 °C:seen heikensi pinnoitteen tartuntaa noin 15 MPa:iin. Korkea pinnoitteen tartunta vaatii ehdottomasti ensin esilämmityksen, vasta tämän jälkeen pinnoituksen ja tasaisen pinnoituslämpötilan. Ensimmäisen pinnoiterroksen ruiskuttaminen kylmälle pinnalle alentaa merkittävästi pinnoitteen kiinnipysyvyyttä.

13. HVOF-ruiskutettujen keraamipinnoitteiden eroosio-korroosiokokeet

Testatut materiaalit olivat HVOF-pinnoitetut Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 ja WC-CoCr. Vertailumateriaalina kokeissa oli AISI 316.

Kokeiden tulokset on esitetty taulukoissa 10–12. Tuloksista havaitaan AISI 316 -vertailumateriaalin kuluneen kaikissa kokeissa vähemmän kuin testatut pinnoitemateriaalit. Ruiskupinnoitteista suhteellisen hyvin emäksisiä partikkelierosio-olosuhteita kesti vain Cr_2O_3 . Sen sijaan Al_2O_3 -näyte tuhoutui kokeessa täysin eikä sitä voida suositella käytettäväksi voimakkaasti emäksisissä liuoksissa. Myös WC-CoCr-pinnoitteen kestävyys voimakkaissa emäksisissä olosuhteissa on huono, painohäviö viiden tunnin eroosio-korroosiokokeessa oli AISI 316:een verrattuna noin 30-kertainen.

Taulukko 10. Näytteiden painohäviöt 5 h:n eroosio-korroosiokokeessa emäksisessä liuoksessa (pH 12) (1N NaOH + 100g/l hiekkaa).

Materiaali	Näytteen	Painohäviö ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$)		
		Näyte 1	Näyte 2	keskiarvo
AISI 316 L	hiottu	51	66	59
Al_2O_3	hiomaton	-	-	pinnoite tuhoutunut
Cr_2O_3	hiomaton	155	143	149
WC-CoCr	hiomaton	2 043	1 958	2 000

Taulukko 11. Näytteiden painohäviöt 5 h:n eroosio-korroosiokokeessa happamassa liuoksessa (pH 0–1) (1N H_2SO_4 + 100g/l hiekkaa).

Materiaali	Näytteen pinta	Painohäviö ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$)		
		Näyte 1	Näyte 2	keskiarvo
AISI 316 L	hiottu	109	108	109
Al_2O_3	hiomaton	-	-	pinnoite irronnut
Cr_2O_3	hiomaton	-	-	pinnoite irronnut
WC-CoCr	hiomaton	1 538	1 936	1 737

Taulukko 12. Näytteiden painohäviöt 5 h:n eroosioroosiokokeessa happamassa liuoksessa (pH 2) ($H_2SO_4 + 100g/l$ hiekkaa).

Materiaali	Näytteen pinta	Painohäviö ($mg/m^2/h$)		
		Näyte 1	Näyte 2	keskiarvo
AISI 316 L	hiottu	93	61	88
Al₂O₃	hiomaton	187	179	183
Cr₂O₃	hiomaton	611	284	447
Ti O₂	hiottu	217	213	215
WC-CoCr	hiomaton	1 086	1 170	1 128

Eroosio-korroosiokokeen happamassa liuoksessa pH:ssa 0–1 tehdyissä kokeissa painohäviöt olivat kauttaaltaan suurempia kuin emäksisessä liuoksessa tehdyssä kokeessa. Pinnoitteista Al₂O₃- ja Cr₂O₃-pinnoitteet irtosivat substraatilta. Happoliuoksessa WC-CoCr-pinnoite pärjäsi välttävästi. Happamassa rikkihappoliuoksessa liuoksen pH:n ollessa 2 keraamiset Al₂O₃-, Cr₂O₃- ja TiO₂-pinnoitteet kuluivat merkittävästi vähemmän kuin WC-CoCr pinnoite, kuitenkin enemmän kuin AISI 316.

Ruiskupinnoite sisältää bulk-materiaaleihin verrattuna paljon virheitä, lähinnä huokosia ja hapettumistuotteita pisaroiden välissä. Tällöin epätäydellisesti toisissaan kiinni olevat partikkelit saattavat irrota, ja eroosioroosio on huomattavasti suurempi kuin bulk-materiaaleilla, joista pinta yleensä liukenee passiivikalvon tuhoutuessa eroosion vaikutuksesta. Eroosio-korroosiokokeet osoittivat pinnoitteiden olevan herkkiä alhaiselle ja korkealle pH:lle. Kun kokeillaan keraamisia pinnoitteita erittäin happamissa tai emäksisissä olosuhteissa, on syytä olettaa niiden tuhoutuvan herkästi. Kokeiden tulokset antavat ymmärtää aivan toista, mitä lisäaineiden valmistajat kertovat keraameista kemiallisesti erittäin kestävinä materiaaleina. pH-alueen 4–10 ylitykset altistavat jo useat sintratut keraamiset materiaalit liukenemiselle ja pinnoitteen irtoamiselle alustastaan. Koe osoitti keraamisten pinnoitteiden vaativan lisäselvitystä, mikäli niitä sovelletaan matalan tai korkean pH:n vesiympäristöön.

14. HVOF-ruiskutettujen keraamisten pinnoitteiden kitkakokeet

Neles Controls Oy:lle toimitettiin VTT:llä ja Virtasen Moottorilla ruiskutettuja kitkakoenaappeja. TiO_2 - ja Cr_2O_3 -ruiskutetut Neles-kitkanapit olivat liian ohuita ja menivät hionnassa puhki. Näytteitä ei saatu testattua.

Tulokset: VTT:llä ruiskutetut alumiinioksidikitkanapit testattiin Titaani Grade 5:tä ja itseään vasten. Tulokset lupaavia: kohtuullinen kitkakerroin, pinnat kestävät plasmapinnoitetta paremmin kulutusta ja vaikuttavat täyttävän tuotantokokeiden vaatimukset.

Seuraavassa tarkemmat tulokset kitkakokeista. Kokeet suoritettiin Neles Field Controlsin nappihankauskoneella eri liukupareilla. Pintapaine oli 5 MPa ja operointimäärä 500/1000 väliaineena vesi. Kokeessa mitattiin kitkakerroin ja pintojen yhteenlaskettu Ra kokeen jälkeen.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

- Pinnat kestivät hyvin kulutuskokeessa, yht. Ra 0.45
- Kitkakerroin 0.7
- Operointimäärä 500

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_5$

- Titaanin pinta vaurioitui, yht. Ra 3.2
- Kitkakerroin 0.5
- Operointimäärä 500

$\text{TiO}_2\text{-Ti}_5$

- Pinnat kestivät suhteellisen hyvin, yht. Ra 1.5
- Kitkakerroin 0.45
- Operointimäärä 1000

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ti}_5$

- Pinnat kestivät suhteellisen hyvin, titaanin Ra 1.7
- Kitkakerroin 0.5
- Operointimäärä 1000

15. Termisesti ruiskutettujen keraamipinnoitteiden hionta

15.1 Johdanto

Hionnan merkitystä ei ole korostettu termisen ruiskutuksen viimeistelyssä kovinkaan paljon, vaikka se on viimeinen työvaihe ennen laitteen tai koneenosan asentamista prosessiin. Useissa termisesti ruiskutetuissa pinnoitteissa eivät pinnakarheus ja mitat täytä suunnittelijoiden vaatimuksia. Pinnoitteen pinnankarheus voi olla lähtötilassaan Ra 10–20 µm. Terminen ruiskutus tuottaa myös muodoltaan epämääräisiä kappaleita. Syynä kappaleiden muotovirheisiin on termisen ruiskun tuottama pinnoitteen nauhamainen rakenne, joka aiheutuu ruiskun liikuttelusta pinnoitettavaa pintaa pitkin. Tästä aiheutuu sylinterimäisiin kappaleisiin usein aaltomainen pintaprofiili. Koneen osan toimintavaatimukset eivät kuitenkaan anna mahdollisuutta näin karkeaan pinnankarheuteen tai muotovirheisiin. Usein termisesti ruiskutetuilta koneenosien pinnoilta vaaditaan pinnankarheutta Ra 1.0–0.1 µm sekä muoto- ja mittatarkkuutta +/-0.01 mm. Koska termisellä ruiskutuksella voidaan päästä pinnanakarheuteen Ra 10 µm ja halkaisijan mittatarkkuuteen 0.1–0.5 mm, tulee pinta hioa riittävän pinnankarheuden ja mittatarkkuuden saavuttamiseksi.

15.2 Keraamisten HVOF-pinnoitteiden hiontakokeet AK- Tehtaalla

Pinnoitteen hiontakokeissa selvitettiin pinnoitteen viimeistelyyn liittyviä ongelmia: saavutettavaa pinnankarheutta ja materiaalin poistoa. HVOF-, plasma- ja liekkiruiskutuksella valmistettuja Cr₂O₃-, Al₂O₃- ja TiO₂-pinnoitteita hiottiin kahdella eri timanttilaikalla. Pinnoitteista mitattiin saavutettu pinnankarheus ja kuvattiin pintarakenne.

Pinnoitteen poiston tehokkuudessa ei havaittu rajoituksia. Kappaleet olivat pinnoitteenpoiston tehokkuuden tarkasteluun liian pieniä: 50 x 200 mm:n alueen hiontaan meni aikaa noin 10 minuuttia. Tämän kokoisessa yksittäiskappaleessa merkitsevät kappaleen esivalmistelukustannukset enemmän kuin käytetty hionta-aika.

Pinnoitteiden hionnan merkittäväksi seikaksi muodostui ruiskutetun pinnan karheus. Nortonin laikan valmistaja antoi laikalleen pinnankarheuden tavoitearvoksi Ra 0.2–0.3 µm kovametalleille. Tätä arvoa ei missään olosuhteissa saavutettu. Pinnankarheuden arvo perustui hiontarakeiden kokoon. Tämän kokoisilla rakeilla oletettiin saavutettavan edellä mainittuja pinnankarheuksia. Tyrolitin laikka oli karheudeltaan hieman Nortonin laikkaa hienempi, joten siltä odotettiin hienompaa pintaa. Hiottu pinnankarheudet olivat kummallakin timanttilaikalla lähes samanlaisia (Taulukko 13).

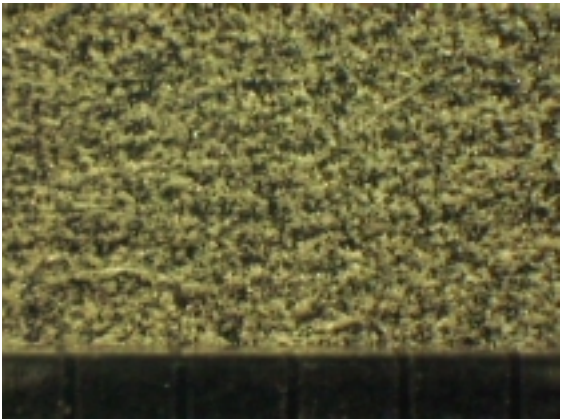


Taulukko 13. Hiottujen komponenttien pinnankarheus.

nro	Materiaali	Ruisku	Paksuus	Hionta		Ra		k.a.	Huom!
1	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Liekki		Tyrolit	9,27	9,85	8,96	9,36	
1	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Liekki		Norton	6,81	5,70	6,96	6,49	Tiivistetty
2	Cr ₂ O ₃	Liekki		Tyrolit	1,54	1,73	1,52	1,60	
2	Cr ₂ O ₃	Liekki		Norton	1,56	1,42	1,54	1,51	
3	Al ₂ O ₃	Plasma		Tyrolit	1,35	1,27	1,13	1,25	
3	Al ₂ O ₃	Plasma		Norton	1,33	1,19	1,34	1,29	
4	Cr ₂ O ₃	Plasma		Tyrolit	1,26	1,28	1,11	1,22	
4	Cr ₂ O ₃	Plasma		Norton	1,13	1,14	1,02	1,10	Tiivistetty
5	Al ₂ O ₃	HVOF	270µm	Tyrolit	0,41	0,37	0,36	0,38	
5	Al ₂ O ₃	HVOF	290 µm	Norton	0,48	0,52	0,48	0,49	
6	Cr ₂ O ₃	HVOF	180 µm	Tyrolit	0,79	0,77	0,82	0,79	
6	Cr ₂ O ₃	HVOF	210 µm	Norton	0,87	0,94	0,87	0,88	



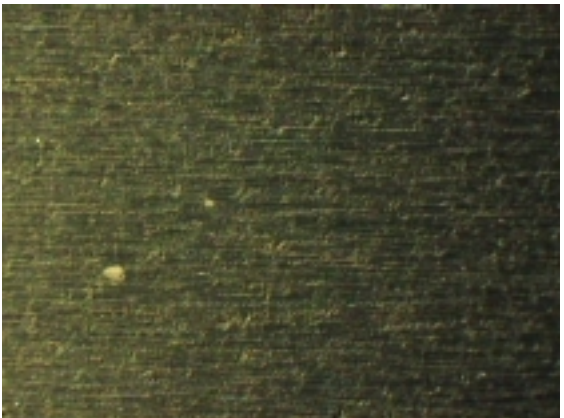
Tärkeimmäksi pinnankarheuden muodostajaksi nousi pinnoitteen valmistusmenetelmä. Liekkiruiskutus antoi heikoimman pinnankarheuden. Seuravaksi heikoimman pinnankarheuden antoi plasmapinnoitus ja parhaimman HVOF-pinnoitusmenetelmä.

Hiontalaikkojen valmistus- ja karkeuserot eivät nousseet lainkaan esille. Erityisen yllättävää oli liekkiruiskutetun pinnan suuri karheuden ero plasma- ja HVOF-menetelmillä ruiskutettuihin pinnoitteisiin nähden. Hionnassa syntyvä suurempi pinnankarheus liekkiruiskutuksessa on mahdollisesti seurausta heikommin toisiinsa sitoutuneista pinnoitepartikkeleista. Hionnan yhteydessä pinnoitepartikkelit irtoavat kokonaisina, mikä aiheuttaa pinnankarheuden lisääntymisen. Mekanismin tarkempi selvittäminen vaatii kuitenkin mikroskopiattutkimuksia hiottuista pinnoista. Plasma- ja HVOF-pinnoitteiden saavutettava parempi pinnanlaatu hionnan tuloksena on seurausta liekkiruiskutusta tiiviimmästä ja sisäisesti lujemmasta pinnoitteesta. Taulukossa 14 ja 15 esitetään hiontatulosten pinnanlaatu ja pintarakennekuvat Cr₂O₃- ja Al₂O₃-pinnoitteille. Näissä hiontakokeissa saavutetut keraamipinnoitteiden pinnanlaadut eivät ole kaikkiin sovelluksiin riittäviä. Mikäli tavoitellaan parempaa pinnanlaatua, joudutaan vaihtamaan hiontamenetelmää tai siirtymään hienompiin laikkoihin. Eutectic Castolin suosittaa kolmiportaista hiontaa pinnan viimeistelyyn. Ensin valmistelulaikka, tämän jälkeen viimeistely ja lopuksi kiillotus hienolla laikalla. Termisesti ruiskutetun pinnan viimeistelyä voidaan jatkaa myös timanttinauhahivelyllä.

Taulukko 14. Timanttilaikalla hiotut Al₂O₃-pinnoitteet.

<p><u>Liekki</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 9,36</p> <p>Norton: 6,45 (tiivistetty)</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Ei hiomalaikan jälkiä ■ Pinnoitteesta irtoaa materiaalia suurina partikkeleina; pinnoitteen kohesiivinen lujuus pieni ■ Pinnoitteen pinnan huokoisuus ja karheus säilyvät hionnassa, joten hionnalla ei oletettavasti voida pienentää pinnankarheutta ■ Huom! Pinnoite Al₂O₃+TiO₂ 	 <p>Liekkiruiskutettu Al₂O₃+TiO₂. Hiottu. (20 x)</p>
<p><u>Plasma</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 1,25</p> <p>Norton: 1,29</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Hiomalaikan jäljet näkyvät ■ Hiotun pinnan pinnankarheutta lisäävät pinnalla esiintyvät huokokset ja “pull-outit” 	 <p>Plasmaruiskutettu Al₂O₃. Hiottu. (20 x)</p>
<p><u>HVOF</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 0,38</p> <p>Norton: 0,49</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Hiomalaikan jäljet näkyvät pinnalla ■ Pinnoitteen pinnalla ei esiinny merkittävästi huokosia, joten pinnankarheus on lähtöisin hiomalaikasta ■ Pinnankarheutta voidaan oletettavasti vielä pienentää esim timanttinauhalla 	 <p>HVOF-ruiskutettu Al₂O₃. Hiottu. (20 x)</p>

Taulukko 15. Timanttilaikalla hiotut Cr₂O₃-pinnoitteet.

<p><u>Liekki</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 1,60 Norton: 1,51</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Hiomalaikan jälki näkyy heikosti, pinnan huokoisuus on suuri ■ Pinnoitteen huokoisuudesta johtuen ei pieniä pinnankarheuden arvoja voida saavuttaa ■ Pinnankarheus on pienemmästä partikkelikoosta johtuen liekkiruiskutettua Al₂O₃-pinnoitetta pienempi 	 <p>Liekkiruiskutettu Cr₂O₃. Hiottu. (20x)</p>
<p><u>Plasma</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 1,22 Norton: 1,10 (tiivistetty)</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Hiomalaikan jäljet näkyvät heikosti ■ Hiotun pinnan pinnankarheutta lisäävät pinnalla esiintyvät huokokset ja “pull-outit” 	 <p>Plasmaruiskutettu Cr₂O₃. Hiottu. (20 x)</p>
<p><u>HVOF</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Pinnankarheus <p>Tyrolite: 0,79 Norton: 0,88</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Hiomalaikan jäljet näkyvät pinnalla ■ Pinnoitteen pinnalla ei esiinny enemmän huokosia kuin HVOF-pinnoitetussa Al₂O₃-pinnoitteessa ■ Pinnoitteen suhteellisen pieni kohesiivinen lujuus johtaa “pull outien” syntymiseen pinnoitteen pinnalle, joten hionnalla ei päästä Al₂O₃-pinnoitteen pinnankarheuteen 	 <p>HVOF-ruiskutettu Cr₂O₃. Hiottu. (20 x)</p>

AK-Tehtaalla hiottiin Al_2O_3 -pinnoitettu rumpu. Rumpu hiottiin timanttilaikalla pinnan-
karheuteen 0,3 ra, jolloin materiaalia poistettiin pinnalta noin 0,1 mm. Pinnoite oli hio-
jan kuvauksen mukaan sitkeän puoleista ("purukumia"). Materiaalilla oli taipumus tuk-
kia laikka ja laikka täytyi välillä aukaista. Tästä oli seurauksena hieman pidemmät hion-
ta-ajat (4 h) esim. karbidipinnoitteisiin verrattuna (3,5 h). Lisäksi hionnassa tukkoon
mennyt laikka ottaa helposti "knöölin" mukaan pinnasta, jos laikkaa ei pidetä auki.
Hiontajälki oli hiojan mukaan hyvä.

16. Taloudellinen tarkastelu

Alumiinioksidin ruiskuttaminen HV-2000-ruiskulla ja vedyllä on noin neljä kertaa niin kallista kuin plasmalla ruiskutettaessa. Laskettaessa kustannuksiksi kaasut ja jauhe saadaan 0,3 mm:n kerrokselle hintaa HVOF-ruiskulla 1 100–1 200 mk/m² ja plasmaruiskulla vastaava hinta on 200–400 mk/m². Toisaalta HVOF-ruiskulla saavutetaan parempi kulumiskesto jo puolta ohuemmalla pinnoitteella, mikä edelleen vaikuttaa edullisesti pinnoitteen tartuntaan. HVOF-menetelmällä pinnoitettaessa suurimman kustannuksen muodostaa käytetty polttokaasu, seuraavaksi työaika. Mikäli käytetään vetyä polttoaineena, on vedyn osuus noin 500–600 mk/h. Käytettäessä propaania voidaan kaasukustannuksia alentaa merkittävästi: 50 mk/h. Tällöin hapen ja propaanin aiheuttama kaasukustannus on noin 150 mk/h ja loput kustannuksista muodostuvat työajasta ja keraamijauheista. Propaanin ja hapen käyttöä on kokeiltu Virtasen Moottorin ruiskuttamisissa koekappaleissa. Kokeet osoittivat propaanin käytön olevan mahdollista ja propaanilla ja vedyllä tehtyjen TiO₂- ja Al₂O₃- pinnoitteiden erinomaisia.

Kromioksidin saanto on selvästi heikompi kuin alumiinioksidin, lisäksi siitä on tehty parhaimmillaan vain 150 µm:n paksuja kerroksia. Myös kromioksidijauheen hinta on kolminkertainen (yli 350 mk/kg) alumiinioksidin hintaan (120 mk/kg) verrattuna. Täten kromioksidipinnoitteen valmistuskustannukset nousevat huomattavasti korkeammiksi kuin alumiinioksidin. Täsmällisemmät tiedot vaativat vielä lisäkokeita. Toisaalta kromioksidipinnoitteen abraasiokulumiskestävyys on lähes viisikymmenkertainen (!) ja eroosiokulumiskestävyys noin kaksinkertainen verrattuna vastaaviin liekki- ja plasma-ruiskutettuihin pinnoitteisiin ja myös hieman parempi kuin HVOF-ruiskutetun alumiinioksidin. Titaanioksidin saannosta ei vielä ole tietoa sen syötössä ilmenneiden ongelmien vuoksi, mutta jauhe on hinnaltaan kromioksidin luokkaa (yli 300 mk/kg),

Termisesti ruiskutettujen pintojen hionta voi vaatia pidemmän hionta-ajan verrattuna teräskappaleisiin. Pidempi hionta-aika johtuu usein pinnoitteiden korkeammasta kovuudesta verrattuna teräsiin. Karkeana esimerkkinä voidaan pitää 10 x 1,5 m:n paperikoneen telaa, joka pitää viimeistellä hiomalla muotoon ja hyvään pinnankarheuteen. Hionta- ja ruiskutusprosessia verrattaessa havaitaan seuraavaa: telaan kuluva karbidi tai keraami ruiskutetaan telaan (30 m²) 8 tunnissa. Vastaavan telan pinnan viimeistelyyn hiomalla voidaan käyttää hyvinkin 100 tuntia tai enemmänkin aikaa. Tähän työhön tarvittavan hiontakoneen käyttötuntikustannus voi olla 500–200 mk/h. Tästä seuraa 90 000 mk:n hiontakustannus telaa kohti. Sama karbidipinnoite voidaan ruiskuttaa kustannuksien, jotka ovat noin 3 000 mk/m². Telan pinnoittamisesta tulee noin 90 000 mk:n kustannus. Molemmat työvaiheet aiheuttavat noin 50 %:n kustannuksen työhön, joten hionnan aiheuttamaa kustannusta ei ole syytä pitää merkityksettömänä.

Hionnan taloudellista merkitystä korostaa näin suurissa kappaleissa koneinvestointien eri hintaisuus: termisessä ruiskutuksessa kaluston investointi on noin 500 000 mk, kun suurikokoisen telahiomakoneen investointikustannukset ovat noin 5 milj. mk. Pienet

kappaleet, kuten holkit, akselit ym., edustavat kokonsa puolesta toista ääripäätä hionta-ajoissa ja käyttökustannuksissa. Hionta-ajat ovat pienillä kappaleilla vain kymmeniä minutteja. Tällaisia kappaleita edustavat mitoiltaan kokeissa hiotut ruiskutusnäytteet, 50 x 200 mm. Nämä kappaleet saatiin hiottua 10–15 minuutissa.

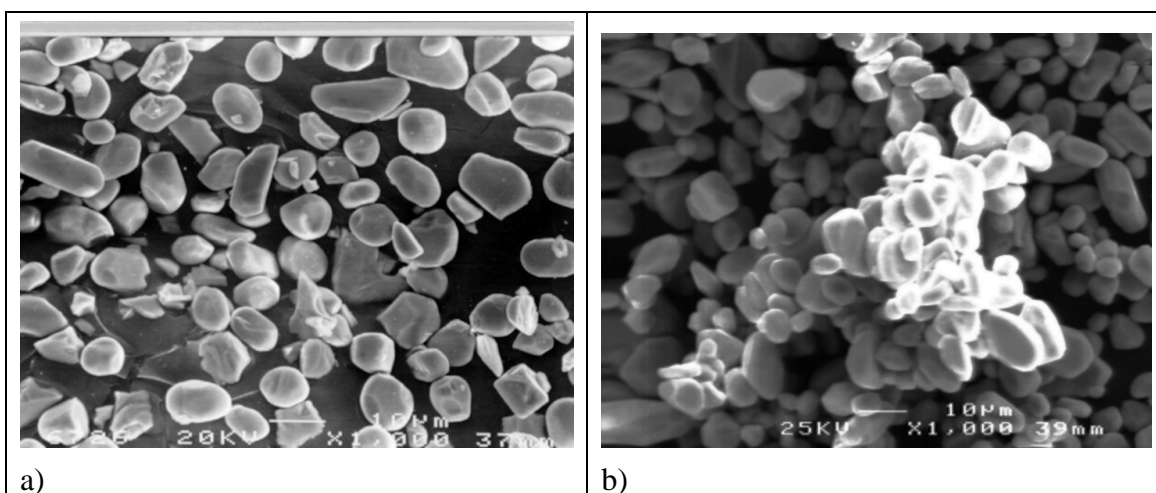
17. Teollisuuskokeet

Teollisuuskokeisiin valmistettiin muutama koekappale. Fortumin Porvoon öljynjalostamolle pinnoitettiin kaksi vetykompressorin tiivistettä kromioksidipinnoitteella ja Neles Automationille valmistettiin titaanioksidipinnoitettu venttiilin segmentti. Lisäksi on keskusteltu muovitetun kartongin valmistuksessa käytettyyn koronatelan pinnoitusmahdollisuuksista.

17.1 Vetykompressorin tiivisteiden ruiskutus kromioksidilla

Tiivisteisiin ruiskutettiin noin 1 cm:n leveydeltä kromioksidipinnoite aiemmin optimoiduilla parametreilla. Tiivisteiden halkaisija oli 140 mm. Pinnoituksessa kromioksidin kertyminen osoittautui entistä hitaammaksi, ja ruiskutuksen aikana esiintyi joitakin jauheensyöttöongelmia. Aiemmissa kokeissa oli todettu, että tietyt muutokset jauheensyötössä paransivat juoksevuutta. Nämä muutokset eivät kuitenkaan sanottavasti parantaneet tilannetta. Koekappaleet saatiin kuitenkin tehtyä, kun pinnoitusta jatkettiin pitkään. Myöhemmin koekappaleita piti tehdä vielä kaksi lisää, mutta tällä kertaa kertymä oli olematonta.

Laboratoriokokeisiin valmistettiin aiemmin pinnoitteita suhteellisen vaivattomasti. Kuitenkin uuden jauhe-erän myötä pinnoitteen kertymisessä tapahtui selkeä heikentyminen. Jauhe oli toimittajan antamien todistusten mukaan samasta valmistuserästä kuin ensimmäinen toimitettu jauhe. Kuitenkin on mahdollista, että jauhe on päässyt kostumaan joko kuljetuksen aikana tai säilytyksessä VTT:llä, mikä on vaikuttanut jauheen laatuun. Jauheen kuivaamisesta tavallisessa ilmauunissa ei ole ollut mainittavaa hyötyä.



Kuva 27. SEM-kuva kromioksidijauheesta a) ensimmäinen toimituserä ja b) toinen toimituserä.

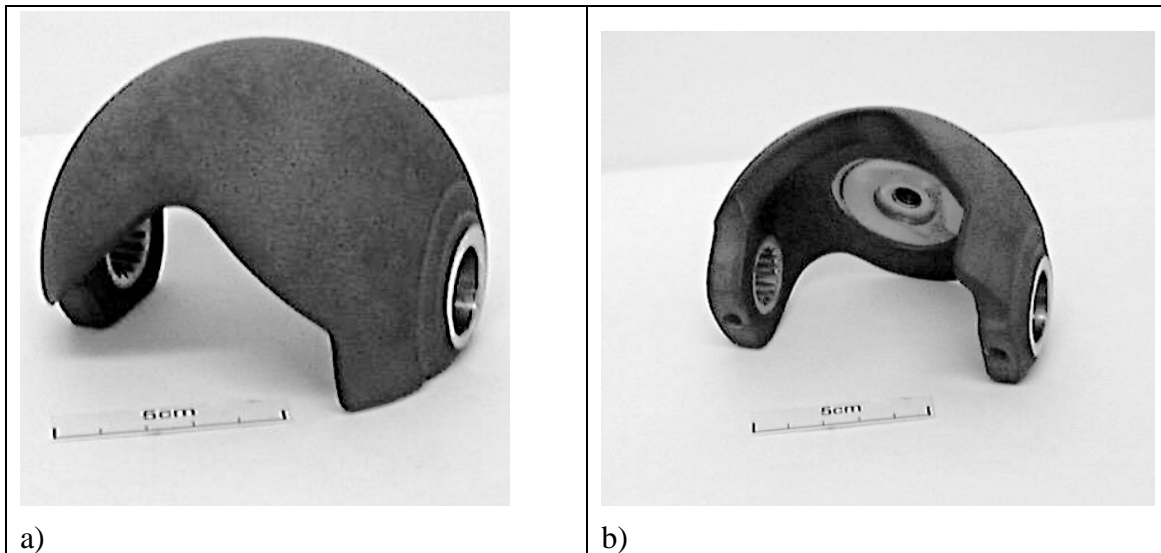
Jauhe toimitettiin SEM-tarkasteluun, josta todettiin, että jauhe on useista kuivausyrityksistä huolimatta paakkuuntunutta (Kuva 27). Tämä paakkuuntuminen selittää, miksi jau-

heen sulamisaste on liian alhainen ja miksi jauhe ei juokse kunnolla syöttimestä ruiskuun.

Näistä kokemuksista voidaan todeta, että kromioksidi on erittäin arka ilman kosteudelle, ja se on siten säilytettävä aina sinetöidyssä astiassa siihen asti kun jauhe laitetaan syöttimeen. Ruiskutuksen jälkeen yli jäänyt jauhe on uudelleen sinetöitävä ilmatiiviiseen purkkiin.

17.2 Venttiilin segmentin ruiskutus titaanioksidilla

Virtasen Moottori Oy:n toimesta ruiskutettiin venttiilin segmentti Neles Automationille titaanioksidilla (Kuva 28). Venttiilin ruiskutusta luonnehdittiin mutkattomaksi ja ruiskutettavaa TiO_2 :ta kertyi hyvin. Ruiskutuksessa käytettiin yhdessä VTT:n kanssa optimoituja ruiskutusparametreja, jotka on esitelty tarkemmin luvussa 12.1.2.



Kuva 28. Venttiilin segmentti, pinnoitettu titaanioksidilla käyttäen DJ-2700-ruiskua, a) ruiskutettu pinta, b) sisäpinta.

17.3 Muita keraamipinnoitteiden sovelluksia

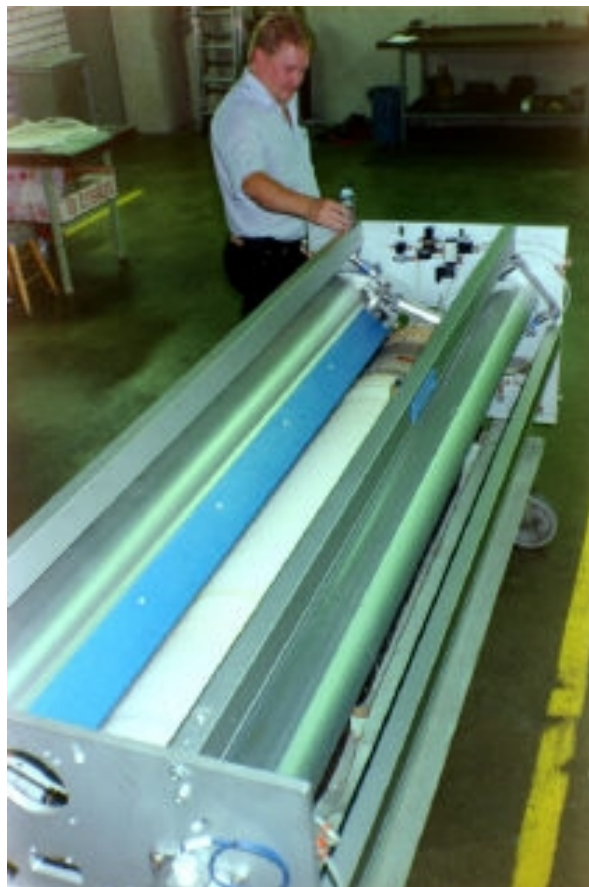
Seuraavassa on esiteltyä joitakin keraamisten pinnoitteiden sovelluskohteita ja ominaisuuksia. Hyvän kulutuksen kestoja ja liukuominaisuuksiensa lisäksi keraamisilla pinnoitteilla on myös hyvät termiset ja sähköiset eristysominaisuudet.

Terminen eristys. Tämä toteutetaan alhaisen lämmönjohtokyvyn omaavilla sirkonium- ja/tai alumiinioksideilla, jotka on pinnoitettu suojaamaan perusmateriaalia korkean lämpötilan vaikutuksilta. Nämä eristävät pinnoitteet voivat toimia lämpöhukan vähentäjinä ja lämpövaihtelujen tasaajina ja vähentää hapettumis- tai korroosioilmiöitä perusmateriaalin pinnalla laskemalla pinnan lämpötilaa. Termisesti ruiskutetussa pinnoitteessa on yleensä myös hieman huokoisuutta, joka edelleen lisää pinnoitteen eristyskykyä ja termisen shokin kestävyttä [14].

Sähköä eristävät pinnoitteet. Alumiinioksidista, titaanidioksidista ja muista oksideista ruiskutetaan pinnoitteita myös sähkön eristeiksi [14].

17.3.1 Koronatela

Koronatelalla suoritetaan muovitetun kartongin pintakäsittely painatusta varten. Korkeajännitteisen ja suurtaajuisen sähköpurkauksen avulla saadaan kartongin muovipinta karhennettua sopivaksi, jotta painomuste tarttuu muovin pintaan hyvin. Muovin koronakäsittelyssä vaaditaan koronatelalta suurta sähköistä lujuutta, korkeaa läpilyöntikestoa, dielektristä lujuutta (pienet suurtaajuiset häviöt) ja kulutuskestävyyttä pintaa pitkin liikkuva paperirainaa vasten. Tyypillinen koronajännite voi olla 2 000 V/mm ja taajuus 10–30 KHz. Elektrodin ja telan väli on 5–8 mm. Tällöin on säädettävän jännitelähteen maksimi vaihtojännite noin 20 KV. Koronaprosessissa telan ja elektrodin väliin syttyy sinertävä kapasiivinen purkaus, joka käsittelee telan ja elektrodin välillä kulkevan muovin painokelpoiseksi. Tyypillisesti käsiteltäville muovimateriaaleille halutaan parempaa painomusteiden kostutusta ja värin pysymistä painetussa pinnassa.



Kuva 29. Stora Enson kartonkitehdas. Koronatela 220 x 2 000 mm. Pinnoitettu valkoisella alumiinioksidilla (laitteessa keskellä).

Koronatelasovelluksessa on käytetty kumitettuja teloja, mutta niiden haittapuolena on melko lyhyt ikä (noin 3 kk) verrattuna hyvin valmistettuun keraamiseen koronatelaan. Hyvin valmistettu keraaminen koronatela voi kestää käytössä useita vuosia. Suomessa käytössä olevat koronatelat on tuotu ulkomailta. Nykyisten koronateloiden ongelmana on ollut heikko laatu. Keraamiset koronatelat eivät ole kestäneet prosessissa pitkään vaan ne ovat vaurioituneet koronajännitteen läpilyönnistä käyttökelvottomaksi. Tällöin koronapurkaus ei syty telan ja käsiteltävän materiaalin ja elektrodin väliin. Koska koronatelan vaurioituminen keskeyttää koko kartonkiprosessin eikä sitä voida korvata muulla tavalla, pyritään koronakäsittelyn jatkuvuus varmistamaan varateloilla.

17.3.2 Graafisen teollisuuden sovellukset

Kulumisen ja korroosio-ongelmat ovat kasvaneet graafisessa teollisuudessa sitä mukaa kuin painosmäärät ovat kasvaneet ja musteiden valikoima on lisääntynyt. Monet musteet ovat varsin happamia. Suurnopeuspainokoneet vaativat yhä pienempiä toleransseja ja pinnoitteet auttavat lisäämään komponenttien käyttöikää. Nämä pinnoitteet, joita käytetään paperin kontaktipinnoilla, kuten telojen ja tankojen pinnalla, auttavat kestävämpään lisääntyvää kulutusta suurnopeuskoneissa [14].

Eräs tällainen kohde ovat kaivertajatelat. Tällaisia teloja käytetään musteen siirtoon, ja perinteisesti teloihin on kaiverrettu hienoja viiruja tai kuvioita tuottamaan pinta, joka on helposti musteen kostutettavissa. Näillä teloilla on hyvin tarkat toleranssivaatimukset ja pinnan tulee pysyä puhtaana kaikenlaisista epäpuhtauksista. Aivan viime aikoina ovat keraamisesti pinnoitetut mustensiirtotelat saaneen enemmän hyväksyntää. Keraami on kovempaa, ja sen suurempi pinta-ala parantaa kostutusta. Lisäksi pinnoitetut mustensiirtotelat tarjoavat hyvän korroosiosuojan. Telat valmistetaan ruiskuttamalla keraami-pinnoite sellaisenaan. Pinnoite on yleensä 3- tai 13-prosenttista $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:ta. Ruiskutukseen käytetään hyvin hienojakoista jauhetta, ja pinnoite on ruiskutettava tasaisesti. Joissakin rullissa on viirutus valmiina ja pinnoitteen on toistettava tämä pintamuoto. Toiset taas käyttävät hyväksi sinällään pinnoituksessa pinnan karheutta. Jotkut kuvioivat pinnan vielä ruiskutuksen jälkeen [14].

17.3.3 Sovellukset prosessiteollisuudessa ja korroosionestossa

Termisesti ruiskutetut pinnoitteet liitetään perinteisesti kunnossapidon välineeksi. Perinteisiä sovelluskohteita ovat olleet pumppujen tiivisteet, kompressorin varret, pyörivät ilmalukot ja syöttimet, kuljetinruuvit ja koko joukko muita osia. Materiaaleja on käytetty vaihtelevasti wolframikarbideista (plasma), kromioksidoista ja alumiinioksidoista (plasma, liekki) MoNiCr:iin (plasma) ja NiCrB:iin (sulatusruiskutus) [14].

Leijupetihiilivoimalaitosten kattilat polttavat hiilen ja kalkkikiven seosta. Pystysuorat höyryputket ja kattilan seinät kuluvat korkeissa lämpötiloissa hiilen ja kalkkikiven ai-

heuttaman eroosion vaikutuksesta. Alumiinioksidipohjainen keraami (20-painoprosenttinen $\text{Cr}_3\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kiinteä seos) on osoittautunut erinomaiseksi pinnoitteeksi (NiCrAlY-tartuntakerros) kestäämään näitä olosuhteita korkeissa lämpötiloissa ilman merkittävää lämpötehon menetystä. Pinnoitteet tehdään usein paikan päällä [14].

17.3.4 Tekstiiliteollisuus

Lukuisia erilaisia teloja käytetään tekstiiliteollisuudessa, jotta saadaan halutut kuidun ominaisuudet. Kromioksidi- ja volframikarbidipinnoitteet näyttävät olevan hallitsevia pinnoitteita, mutta myös valkoista alumiinioksidia ja erilaisia $\text{TiO}_{2-x}\text{-Al}_2\text{O}_3$ -pinnoitteita käytetään. Pinnoitusmenetelmänä on ollut plasmaruiskutus, joskin HVOF-ruiskutuksen käyttö on kasvamassa. Karbidipinnoitteet on yleensä hiottu kiiltäviksi, mutta keraami-pinnoitteille käytetään monenlaisia jälkikäsittelyjä tiettyjen kuitulaatujen aikaansaamiseksi. Nämä jälkikäsittelyt voivat sisältää abrasiivista harjausta, hiekkapuhallusta tai erilaisia yhdistelmiä edellisistä [14].

18. Johtopäätökset

Keraamien liekki- ja plasmaruiskutus ovat pinnoituksen valtamenetelmiä Suomessa ja muualla maailmassa. Näillä kahdella menetelmällä pinnoitetaan valtaosa termisesti ruiskutetuista keraameista.

Suomessa ei ole aiemmin pinnoitettu keraameja HVOF-menetelmällä. Projektissa pinnoitettiin laboratoriossa ja teollisuudessa keraameja HVOF-ruiskutuksella. Pinnoitteiden tekninen laatu ylitti merkittävästi liekki- ja ja plasmaruiskutetut kaupalliset keraamipinnoitteet.

Kokeissa havaittiin, että vain Al_2O_3 :a, TiO_2 :ta ja niiden seoskeraameja voidaan HVOF-pinnoittaa termisen ruiskutuksen laboratoriossa ja teollisuudessa. Sovellusten kannalta ehkä mielenkiintoisinta keraamista pinnoitetta, Cr_2O_3 :ta, onnistuttiin pinnoittamaan ainoastaan laboratoriossa eikä sielläkään ilman hankaluuksia.

Keraamien HVOF-pinnoituksen onnistuminen vaatii erityistä huolellisuutta pinnoitusjauheen valinnassa. Keraamijauheen täytyy olla merkittävästi plasmaruiskutusjauhetta pienempää, muuten pinnoite ei kerry alustalle. Syynä tähän on suurikokoisen keraamijauheen sulamattomuus HVOF-pinnoituksen plasmapiinnoitusta alhaisemmassa lämpötilassa.

Keraamipinnoitteita voidaan valmistaa HVOF-ruiskutuksella kohtuullisin kustannuksin. Pinnoitteiden valmistuskustannukset ovat noin 3–4 kertaa plasmaruiskutusta kalliimpia. Käytettäessä propaania vedyn sijasta pinnoitteiden kustannuksia voidaan alentaa merkittävästi eli 50 %. HVOF-ruiskutetut pinnoitteet voidaan valmistaa lähes samoilla kustannuksilla kuin plasmaruiskutetut pinnoitteet, jos otetaan huomioon niiden kulutuskestävyys verrattuna plasmaruiskutettuihin pinnoitteisiin.

Teollinen HVOF-ruiskutus vaatii jauheiden ja parametrien optimoinnin onnistuakseen, koska kaikkea metallien ja karbidien HVOF-ruiskutuksessa saatua tietoa ei voi soveltaa keraamien ruiskutukseen.

Lähdeluettelo

1. Chraska, P. & Dubsky, J. Alumina Based Plasma Sprayed Materials. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995. S. 495–500.
2. Takahashi, C. & Senda, T. Microstructure Measurement of Plasma Sprayed Alumina Coatings. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995 S. 921–926.
3. Kishitake, K. Era, H. & Baba, S. Tensile Strength of Plasma-Sprayed Alumina and/or Zirconia Coatings on Titanium. J. Thermal Spray Technol., Vol 4(4), 1995, s. 353–357.
4. Niemi, K., Vuoristo, P. Kumpulainen, E. Sorsa, P. & Mäntylä, T. Recent Developments in the Characteristics of Thermally Sprayed Oxide Coatings. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995. S. 687–694.
5. Borisov, Y., Borisova, A., Murashov, A., Kolomytsev, M. Petrov, S. & Novak, R. Structure and Properties of Coatings Deposited by Supersonic Air-Gas Plasma Spraying. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995. S. 857–862.
6. Kadyrov, E. Evdokimenko, Y., Kisel, V. Kadyrov, V. & Worzala, F. Interaction of Particles with Carrier Gas in HVOF Spraying Systems. J. Thermal Spray Technol., Vol 3(4), 1994, s. 389–397.
7. Kreye, H., Zimmermann, S. & Heinrich, P. The Role of the Fuel Gas on the HVOF Process. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995. S. 393–398.
8. Sturgeon, A.J., Harvey, M.D.F., Blunt, F.J. & S.B. Dunkerton. The Influence of Fuel Gas on the Microstructure and Wear Performance of Alumina Coatings Produced by the High Velocity Oxyfuel (HVOF) Thermal Spray Process. 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology. Berndt, C.C. & Sampath, S. (Eds.) ASM International, 1995. S. 669–673.
9. Kobayashi, A. Characteristics of High Hardness Alumina Coatings Formed by Tunnel Plasma Spraying. J. Thermal Spray Technol., Vol 5(3), 1996, s. 298–302.
10. Costa, V., Dias, A.M., Rangel, C.M. & Cruz, L.F. Corrosion Behaviour of Mild Steel Beneath Porous Plasma Sprayed Coatings. British Corrosion Journal, Vol 31(3), 1996, s. 227–232.

11. Chraska, P., Dubsy, J. Neufuss, K. & Pisacka, J. Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials - Part I: Phase Stability of Alumina and Alumina-Chromia. *J. Thermal Spray Technol.*, Vol 6(3), 1997, s. 320–326.
12. Ilavsky, J., Berndt, C.C., Herman, H., Chraska, P. & Dubsy, J. Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials - Part II: Phase Transformations in Aluminas. *J. Thermal Spray Technol.*, Vol 6(4), 1997, s. 439–444.
13. Lima, R.S. & Bergmann, C.B. Phase Transformations on Flame Sprayed Alumina. *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*. Berndt, C.C. (Ed.) ASM International, 1996. S. 765–771.
14. Harris, D.H. Selected Applications. “Thermal Spray Technology”-lesson. Ed., ASM International, 1992, S. 34.
15. Cole, M. & Creffield, G. The Utilisation of Acetylene and Acetylene Based Gas Mixtures for the HVOF Coating of Chromium Oxide. *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*. Berndt, C.C. (Ed.) ASM International, 1996, S. 129–133.
16. Schwetzke, R. & Kreye, H. Cavitation Erosion of HVOF Coatings. *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*. Berndt, C.C. (Ed.) ASM International, 1996. S. 153–158.
17. Tahara, I., Chang, W.-C., Nimura, N. & Saito, M. Promoting Effects of CO₂ on Dehydrogenation of Propane over SiO₂-supported Cr₂O₃ Catalyst. *Catalysis Today*, Vol. 45, 1998, s.55–59.
18. Beverskog, B. & Puigdomenech, I. Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25–300 °C. *Corrosion Science*, Vol. 39, 1997, s. 43–57.
19. Bhushan, B. Theunissen, G. & Li, X. Tribological Studies of Chromium Oxide Films for Magnetic Recording Applications. *Thin Solid Films*, Vol. 311, 1997, s. 67–80.
20. Kingery, W. Bowen, H. & Uhlmann, D. *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1975. S. 1032.
21. Richerson, D. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, S. 860.
22. Lay, L. *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*. Her Majesty's Stationery Office, London, 1983. S. 147.

23. Rao, C. & Subba Rao, G. Transition Metal Oxides. National Standard Reference Data Systems, 1974. S.
24. Keraamisten pinnoitteiden lujittaminen -projekti. Loppuraportti, TTKK, 1995.
25. Niemi, K. Vuoristo, P. & Mäntylä, T. Properties of Alumina-Based Coatings Deposited by Plasma Spray and Detonation Gun Spray Processes. Journal of Thermal Spray Technology, vol. 3(2), 1994, s.199–203.
26. Department of Trade and Industry, Wear Resistant surfaces in Engineering, International Research and Development, Co Ltd, 1985, ISBN 0–11–513826–9.
27. Korpiola, K. & Varis, T. Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet. VTT Tiedotteita, Espoo 2000, Valtion teknillinen tutkimuskeskus.
28. Ahmaniemi, S., Vuoristo, P. & Mäntylä, T. TBC-pinnoitteet kaasuturbiineissa. TTKK Raportti 22/1988, Tampere 1998. 40 s.
29. Paplowsky, L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Willey and Sons, New York, 1995. S. 412.
30. Ranggasway, S. Herman, H. & Safai, S. Thermal Expansion study of plasma sprayed oxide coatings. Thin solid Films, 7 (1980), s. 43–52.
31. Fauchais, P. Deposit formation and coating properties. Short Course on Thermal Spraying, Fundamentals and Applications. UTSC 99, Dysseldorf, Germany 1999. S. 620.

SULZER METCO

Report No. 040 9 C/1

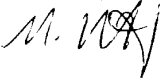
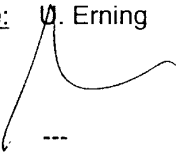
Ceramics (Alumina) sprayed by different processes

Ordered by: N.E. Svensson SM Norden

Customer: VTT

Order No.: 040 9 C

Carried out by: M. Stäpgens Metlab / AD Hattersheim

<u>Distribution:</u> VTT N.E. Svensson, SM Norden U. Erning Metlab HH Project-Folder (Copy)	<u>Author:</u> M. Stäpgens <u>Sign.:</u>  <u>Manager AD Europe:</u> U. Erning <u>Sign.:</u>  <u>Classification:</u> --- <u>Date / Place:</u> 06.04.99 / Hattersheim
--	--

Content

1. Part of Investigation
2. Methods of Investigation
3. Results
4. Attachment

1. Part of Investigation

Background of the investigation were reported bad results obtained at different customer by spraying alumina with the plasma and powder flame equipment.

Due to this Metco 105 SFP was sprayed with different processes at Sulzer Metco Hattersheim for giving a benchmark of coating quality.

Aim of the here described investigation was coating quality control.

The following samples were investigated.

- Sample No.2, Metco 105 SFP, Powder flame 5 P-II
- Sample No.14, Metco 105 SFP, Plasma 9 MB
- Sample No.1A, Metco 105 SFP, HVOF DJ 2700

Samples produced in the same way like the ones mentioned above were delivered to SM Norden for test purposes at customer facilities.

2. Methods of Investigation

The samples were investigated regarding coating surface roughness Ra, Rz, Rm values using a „Hommel Tester T 1000“ and macrohardness as HR15N using a „Wilson 4TT“ hardness tester.

Following this cross sections were prepared and investigated. The structure and the bonding were visually evaluated with the help of light microscopy („Zeiss Auflichtmikroskop ICM 405“).

The coating thickness was measured on the cross section supported by light microscopy „Zeiss Auflichtmikroskop ICM 405“.

The microhardness HV 0.3 was measured using a „HMV 2000“ hardness tester from Shimadzu.

The porosity was determined with an image analysing computer system using „ImageC“ software (Imtronic, Berlin).

3. Results

The determined coating characteristics are shown in the following tables:

Tab.1: Determined coating characteristics powder flame

Powder flame process 5 P-II							
	Macrohard- ness (HR15N)	Microhard- ness (HV0.3)	Coating thickness (μm)	Roughness (μm)	Porosity (%)	Cracks	Interface / Bonding
Sample No. 2 Metco 105 SFP 5 P-II Microsection: 7952	83.3 ± 3.8 (75.0 – 88.5)	585 ± 18.9 (567 - 611)	210 - 240	Ra = 3.76 Rm = 24.26 Rz = 21.90	< 3	no cracks	clean, good bonding

Tab.2: Determined coating characteristics plasma

Plasma process 9 MB							
	Macrohard- ness (HR15N)	Microhard- ness (HV0.3)	Coating thickness (μm)	Roughness (μm)	Porosity (%)	Cracks	Interface / Bonding
Sample No. 14 Metco 105 SFP 9 MB Microsection: 7933	91.2 ± 1.1 (90.0 – 93.0)	878 ± 86.1 (789 - 1007)	250 - 290	Ra = 3.03 Rm = 22.00 Rz = 17.88	< 1	no cracks	clean, good bonding

Tab.3: Determined coating characteristics HVOF

HVOF process DJ 2700							
	Macrohard- ness (HR15N)	Microhard- ness (HV0.3)	Coating thickness (μm)	Roughness (μm)	Porosity (%)	Cracks	Interface / Bonding
Sample No. 1A Metco 105 SFP DJ 2700 Microsection: 7926	93.3 ± 0.7 (92.5 – 94.5) = 69 HRC	1013 ± 95.2 (890 - 1149)	230 - 260	Ra = 1.98 Rm = 13.08 Rz = 12.05	< 1	no cracks	clean, good bonding

4. Attachment

- Pictures of prepared cross sections (Sample No.2, No.14 and No.1A).

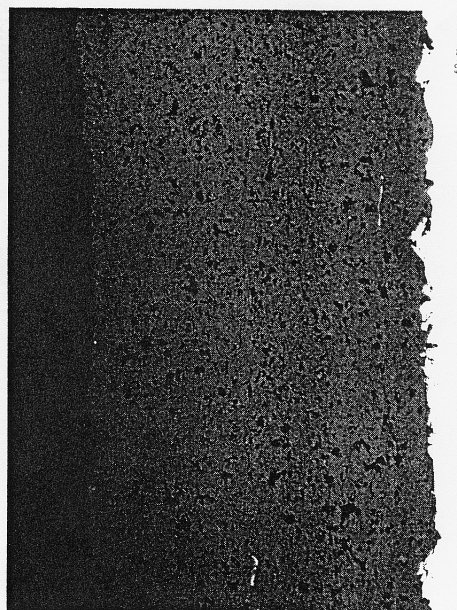


982_1496 Powder Flame 5 P-II unetched



982_1497 Powder Flame 5 P-II unetched

Sample No.2
 Microhardness: (HV 0.3)
 585 ± 18,9
 (min. 567 – max. 611)
 Macrohardness: (HR15N)
 83.3 ± 3.8
 (min. 75.0 – max. 88.5)
 Coating thickness: (µm)
 210 - 240
 Roughness: (µm)
 Ra: 3.76
 Rm: 24.26
 Rz: 21.90
 Microsection: 7952
 Material: Metco 105 SFP

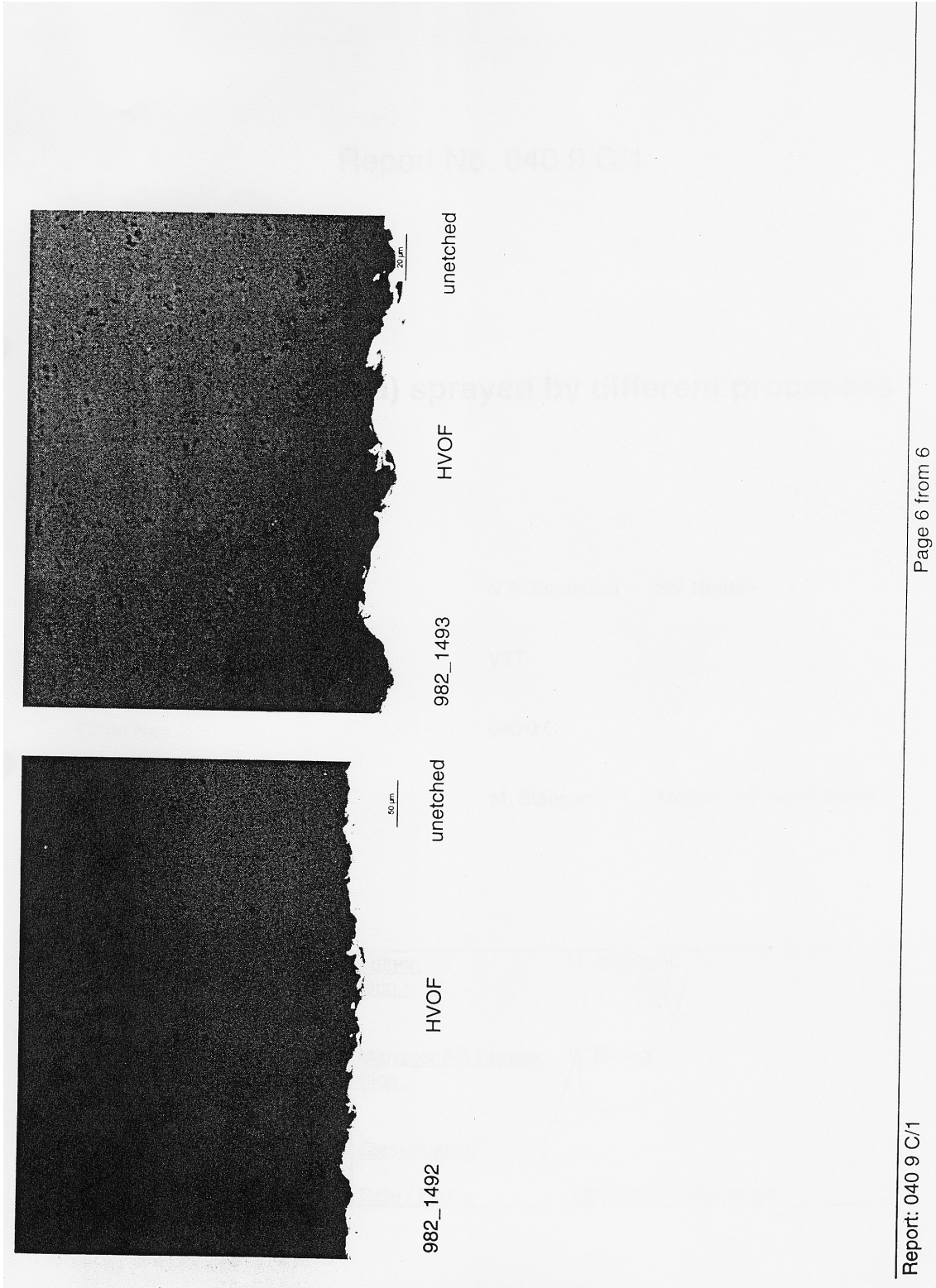


982_1494 Plasma 9 MB unetched



982_1495 Plasma 9 MB unetched

Sample No.14
 Microhardness: (HV 0.3)
 878 ± 86.1
 (min. 789 – max. 1007)
 Macrohardness: (HR15N)
 91.2 ± 1.1
 (min. 90.0 – max. 93.0)
 Coating thickness: (µm)
 250 - 290
 Roughness: (µm)
 Ra: 3.03
 Rm: 22.00
 Rz: 17.88
 Microsection: 7933
 Material: Metco 105 SFP





TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Suurjännitetekniikan laboratorio

Testausseloste Nro 1999hv08 1 (3)

Tilaja: VTT Valmistustekniikka
Materiaali- ja konepajatekniikka
PL 1703
02044 VTT

Tilaus: puhelintilaus 5.5.1999/Petri Jokinen

Koekappaleet: Tilajan valmistamat ja 5.5.1999 toimittamat näytteet:
- 238 A ø150x500 mm AISI, Al-oksidipinnoite 250 µm
- 238 B ø150x500 mm AISI, Al-oksidipinnoite 200 µm

Testit: Lämpilyöntilujuuden mittaus

Standardit: IEC 60243-1 (1988)

Testauspäivämäärä: 6.5.1999

YHTEENVETO

Pinnoiteaineen lämpilyöntilujuus testattiin vaihtojännitteellä standardin IEC 60243-1 kohdan 9.1 mukaisesti nostamalla jännite lämpilyöntiin asti. Näytteen 238 A mitattu lämpilyöntijännite oli 5,0 kV ja näytteen 238 B 4,9 kV. Pinnoitepaksuudet tarkistettiin mittauskohdista ja lämpilyöntilujuuksiksi saatiin näytteelle 238 A 20,1 kV/mm ja näytteelle 238 B 24,3 kV/mm.

Tulosten tasaisuuden osalta standardi edellyttää, että yksittäinen mittaustulos poikkeaa enintään 15 % keskiarvosta. Mittauksissa ero oli alle 5 %.

Tulokset pätevät vain testatuille näytteille.

Espoo 7.5.1999

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Suurjännitetekniikan laboratorio

Marja-Leena Pykälä
Marja-Leena Pykälä, tutkija



Hannu Kokkola
Hannu Kokkola, erikoislaboratoriomestari

TEKNILLINEN KORKEAKOULU Suurjännitetekniikan laboratorio
TEKNISKA HÖGSKOLAN PL 3000, 02015 TTK
HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Otakaari 5 L, Espoo
TECHNISCHE UNIVERSITÄT HELSINKI Puh. (09) 4511
UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE D'HELSINKI Fax. (09) 451 2395
http://www.hut.fi

Tämän selostuksen saa kopioida vain kokonaisuudessaan. Muussa tapauksessa kopiointia varten tarvitaan TKK:n kirjallinen lupa.

1. KOEJÄRJESTELY

Kahdelle putkimaiselle koekappaleelle tehtiin kuusi erillistä mittausta ympäristöoloissa 19,8 °C, 102,8 kPa ja 7,8 g/m³. Kuvassa 1 on esitetty läpilyöntikokeen koejärjestely.

2. VAIHTOJÄNNITEKOE

Koekappaleet olivat laboratoriossa yli 20 h ennen mittausten aloittamista. Kokeet tehtiin standardin IEC 60243-1 mukaisesti.

Koejännite kehitettiin 300 kV, 300 kVA, 50 Hz (150 kV kytkentä) kaskadimuuntajalla ja mitattiin jännitteenjakajalla ja vaihtojännitteen mittausjärjestelmällä nro SJT 083, jolla mitattiin arvoa $\hat{u}/\sqrt{2}$. Mittausjärjestelmän epävarmuus on $\leq 2\%$. Kuvassa 2 on esimerkkinä näytteen B4 mittaustulos.

Koekappaleen pinnoitteen päälle asetettiin \varnothing 25 mm elektrodi (IEC 60243-1 kohta 4.1.1.1) ja putken sisäpinta maadoitettiin. Jännitettä nostettiin nopeudella 1-1,5 kV/s, kunnes läpilyönti tapahtui. Taulukkoon 1 on koottu jännitekokeen mittaustulokset. Materiaalin paksuus mitattiin jännitetestien jälkeen. Tuloksista on laskettu läpilyöntilujuus.

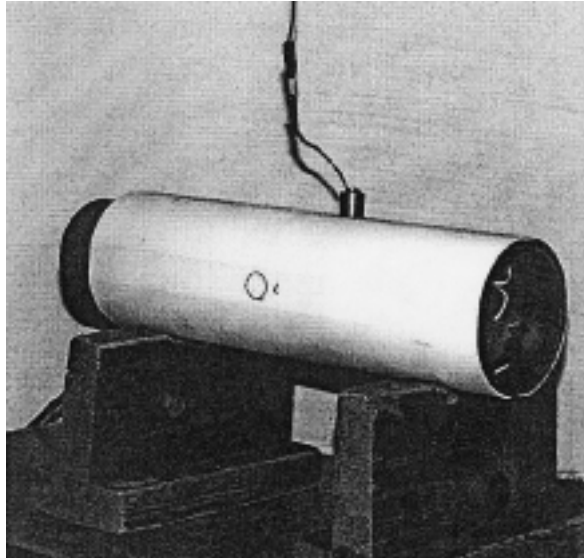
Taulukko 1. Al-oksidipinnoitteen jännitekoe, näyte 238 A.

Koe nro	Läpilyöntijännite kV	Materiaalin paksuus μm	Läpilyöntilujuus kV/mm
238 A1	5,0	250	20,0
238 A2	5,0	250	20,0
238 A3	5,0	250	20,0
238 A4	5,0	250	20,0
238 A5	5,1	250	20,4
Keskiarvo			20,1

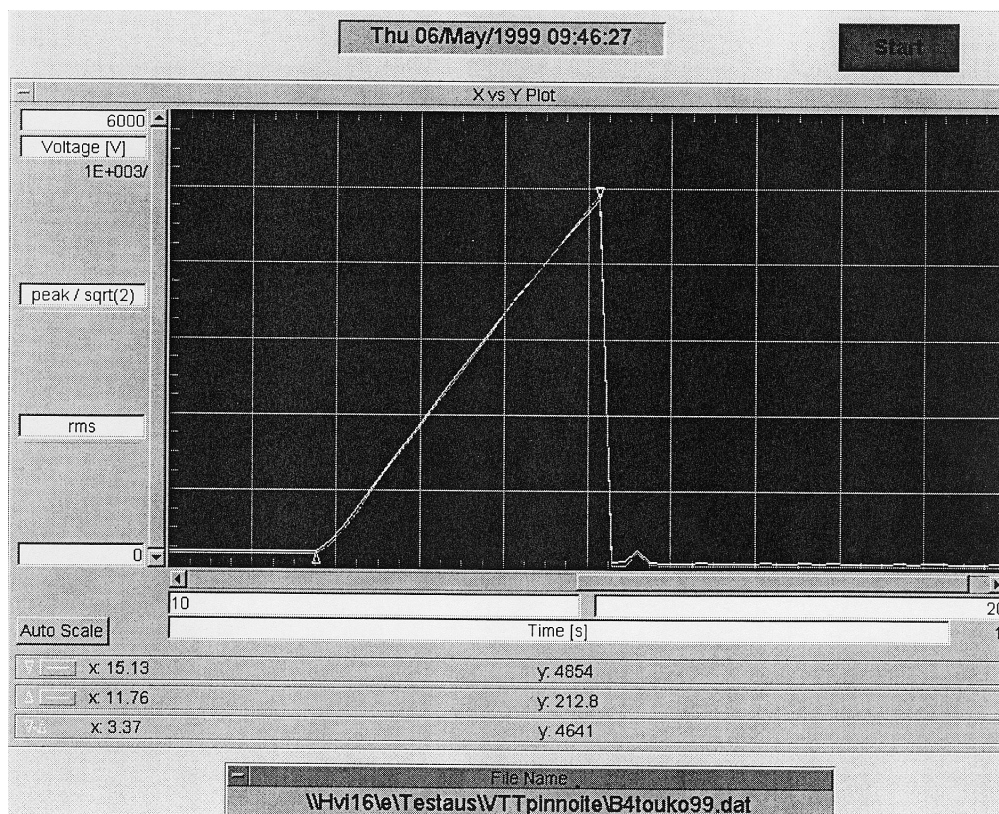
Taulukko 2. Al-oksidipinnoitteen jännitekoe, näyte 238 B.

Koe nro	Läpilyöntijännite kV	Materiaalin paksuus μm	Läpilyöntilujuus kV/mm
238 B1	4,7	200	23,5
238 B2	4,7	200	23,5
238 B3	4,9	200	24,5
238 B4	4,9	200	24,5
238 B5	5,1	200	25,5
Keskiarvo			24,3

Kummallakin näytteellä mitatut arvot poikkesivat alle 5 % keskiarvosta, joten lisämittauksia ei tarvittu.



Kuva 1. Koejärjestely



Kuva 2. Näytteen B4 vaihtojännitemittaus

Tämän selostuksen saa kopioida vain kokonaisuudessaan. Muussa tapauksessa kopiointia varten tarvitaan TKK:n kirjallinen lupa.



Testausseloste Nro HV98025

1 (2)

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto
Suurjännitetekniikan laboratorio

Katuosoite: Otakaari 5L, ESPOO
 Postiosoite: PL 3000, 02015 TKK
 Puh. (09) 4511, fax (09) 451 2395

Tilaja: VTT Valmistustekniikka
 Materiaali- ja konepajatekniikka
 PL 1703
 02044 VTT

Tilaus: puhelintilaus 23.11.1998/Petri Jokinen

Koekappaleet: Tilajan valmistamat ja toimittamat näytteet:
 A. 150x40x10 mm AISI, Al203 pinnoite noin 200 µm, Stark 740.051
 B. 150x150x10 mm AISI, Al203 pinnoite noin 500 µm, Stark 740.051
 C. ø 60x400 mm AISI, Al203 pinnoite noin 300 µm, Stark 740.051
 D. 150x150x10 mm AISI, Al203 pinnoite noin 1mm (epätasainen)

Testit: Jännitelujuustesti

Standardit: IEC 60243-1 (1988)

Testauspäivämäärä: 24.11.1998

YHTEENVETO

Pinnoiteaineen jännitelujuus testattiin vaihtojännitteellä standardin IEC 60243-1 kohdan 9.1 mukaisesti nostamalla jännite ylilyöntiin asti. Testit olivat kokeiluluonteisia, sillä koekappaleita ei ollut riittävästi, jotta kullakin pinnoitepaksuudella olisi voitu mitata 5 läpilyöntiä.

Mitatut läpilyöntijännitteet vaihtelivat 2,5 – 9,2 kV. Nimellisillä pinnoitepaksuuksilla lasketut jännitelujuudet olivat 3 – 10 kV/mm. Tulosten tasaisuuden osalta standardi edellyttää, että yksittäinen mittaustulos poikkeaa enintään 15 % keskiarvosta.

Tulokset pätevät vain testatuille näytteille.

Espoo 4.12.1998

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
 Suurjännitetekniikan laboratorio



Marja-Leena Pykälä
 Marja-Leena Pykälä, tutkija

Hannu Kokkola
 Hannu Kokkola, erikoislaboratoriomestari



1. KOEJÄRJESTELY

Kokeet tehtiin neljälle erilaiselle koekappaleelle ympäristöoloissa 20,6 °C, 102,7 kPa ja 4,5 g/m³. Kokeita oli seuraamassa Petri Jokinen ja Kari Korpiola.

2. VAIHTOJÄNNITEKOE

Koekappaleet olivat laboratorioissa alle tunnin ennen mittausten aloittamista. Kokeet tehtiin standardin IEC 243-1 kohdan 4.1.1.1 mukaisella ø 25 mm elektrodilla tai ø 25 mm Al-teippielektrodilla.

Koejännite kehitettiin 12 kV jännitteenkoestuslaitteella UM 26. Mittausjärjestelmän epävarmuus on ≤ 3 %. Koekappaleen pinnon päälle asetettiin ø 25 mm elektrodi, koejännite johdettiin elektrodin ja teräslevyn välille. Jännitettä nostettiin nopeudella 100 - 200 V/s, kunnes läpilyönti tapahtui. Taulukkoon 1 on koottu jännitekokeen mittaustulokset. Materiaalin paksuutta ei ole mitattu läpilyönnin mittauskohdista, joten eristekerroksen paksuutena on käytetty nimellistä arvoa. Tuloksista on laskettu läpilyöntilujuus.

Taulukko 1. Al-oksidiopinnoitteen jännitekoe

Koekappale - koe nro	Läpilyöntijännite, U _{KOE} kV	Materiaalin paksuus mm	Läpilyöntilujuus kV/mm
A - 1	2,5	0,2	12,5
A - 2	3,0	0,2	15,0
B - 1	4,0	0,5	8,0
B - 2	7,0	0,5	14,0
B - 3	4,5	0,5	9,0
C - 1	9,0	0,3	30,0
C - 2	9,2	0,3	30,7
D - 1	3,0	1	3,0
D - 2	3,5	1	3,5

Mittaukset osoittivat, että näytteet eivät olleet tasalaatuisia. Yli 10 kV/mm jännitelujuus on saavutettavissa. Näytteitä ei ollut riittävästi jännitelujuuden määrittämiseksi. Jännitelujuus ilmoitetaan viiden mittauksen keskiarvona. Jos viidestä mitatusta arvosta yksi poikkeaa keskiarvosta yli 15 %, standardin vaatimuksena on viisi lisämittausta.

3. ERISTYSVASTUSMITTAUS

Jännitetestien jälkeen yritettiin mitata pinnanlaadun selvittämiseksi myös näytteiden eristysvastus. Mittarin tyyppi oli MEGGER BM11. Mittaukset tehtiin koejännitteellä 1 kV käyttämällä jännitetestin elektrodia tai 100x0,2 mm Cu-liuskaa. Koekappaleiden eristysvastus oli 100 kΩ - 1 GΩ, vaikka jokaisessa kappaleessa oli reikiä. Eristysvastusmittaus ei tuo esille huonoa pinnanlaatua, jos elektrodien väliin jää ilmaväli.



Tekijä(t) Korpiola, Kari & Jokinen, Petri			
Nimeke Keraamipinnoitteiden valmistus HVOF-ruiskutuksella			
Tiivistelmä <p>Keraamien pinnoittaminen termisesti ruiskuttamalla suoritetaan yleisesti plasmaruiskutuksella. Keraamien pinnoittaminen HVOF-ruiskutuksella (suur nopeusliekkiruiskutuksella) on poikkeuksellista. Keraamien pinnoittaminen HVOF-ruiskutuksella on kuitenkin kiinnostavaa, koska näin valmistettujen keraamipinnoitteiden käyttöominaisuudet ovat plasmaruiskutettuja pinnoitteita parempia.</p> <p>Tutkimuksessa verrattiin kaupallisia Al_2O_3-, TiO_2- ja Cr_2O_3- pinnoitteita laboratoriossa tehtyihin HVOF-keraamipinnoitteisiin. Testeissä havaittiin laboratoriossa valmistettujen HVOF-keraamipinnoitteiden olevan kaupallisia plasma- ja liekkiruiskutuksella valmistettuja keraamipinnoitteita merkittävästi parempia. HVOF-keraamipinnoitteet saavuttivat erinomaisen tartunnan ruiskutusalueen, suuren kovuuden ja kulutuksen keston. Keraamipinnoitteet havaittiin kemialliselta kestoaltaan yllättäen vain kohtuullisiksi. Niiden kestävyys oli rajallista matalassa ja korkeassa pH:ssa, vastoin odotuksia. Hankkeen aikana HVOF-pinnoitusta kokeiltiin Neles Controls Oy:n kypäräventtiiliin. Hankkeeseen osallistuvat yritykset eivät olleet aiemmin pinnoittaneet keraameja HVOF-ruiskutuksella. Hankkeen kestäessä saatiin keraamien HVOF-ruiskutus siirrettyä yrityksiin, ja niissä valmistetut pinnoitteet olivat ominaisuuksiltaan erinomaisia.</p> <p>Keraami-, plasma- ja HVOF-pinnoitteita vertailtaessa havaittiin HVOF-pinnoitteiden olevan 3–6 kertaa kalliimpia valmistaa. Toisalta HVOF-keraamipinnoitteiden kohonneita valmistuskustannuksia kompensoi käyttöominaisuuksiltaan merkittävästi parempi pinnoitteen laatu ja mahdollisuus pinnoittaa ilman tartuntakerrosta. Kulutusta vastaan tarvittava pienempi pinnan vahvuus alentaa merkittävästi valmistuskustannuksia.</p> <p>Onnistuneen HVOF-keraamipinnoitteen valmistamisen edellytykseksi havaittiin: Keraamipinnoitteiden valmistus onnistuu ainoastaan plasmapiinnoitejauheita (5–60 µm) pienemmillä keraamijauheilla (5–20 µm). Pinnoituskokeissa havaittiin tärkeäksi jauheiden hyvä juoksevuus, josta on seurauksena tasainen pinnan laatu. Pinnoitejauheiden hyvä juoksevuus saavutetaan varastoimalla jauheet kuivassa ja lämpimässä tilassa. Onnistuneen keraamipinnoitteen edellytyksenä on siihen soveltuva HVOF-ruisku (Prax Air HV-2000 ja muunneltu Sulzer Metco DJ Hybrid). Pinnoitejauheen sulamiselta edellytetään sopivaa kuumaa liekin tuottavaa polttoainetta, propaania tai vetyä. Pinnoitusparametreiksi pitää valita kuuma liekki ja lyhyt pinnoitusetäisyys (100–150 mm). HVOF-ruiskussa pitää käyttää riittävän pitkää pinnoitejauheen kiihdytys- ja lämmityssuutinta (> 10 cm). Riittävän pitkällä suuttimella varmistetaan keraamijauheiden sopiva pinnoituslämpötila. Pinnoitteen kiinnipysyvyyttä voidaan merkittävästi parantaa aloittamalla ja lopettamalla pinnoitus korotetussa lämpötilassa (> 100 °C).</p>			
Avainsanat ceramic coatings, HVOF, thermally sprayed coatings, plasma sprayed coatings, fuel gas, wear, alumina coatings, surface treatment, tests, microstructure, durability, corrosion resistance, mechanical properties			
Toimintayksikkö VTT Valmistustekniikka, Materiaali- ja konepajatekniikka, Metallimiehenkuja 2–4, PL 1703, 02044 VTT			
ISBN 951–38–5646–1 (nid.) 951–38–5647–X (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)		Projektinnumero	
Julkaisuaika Helmikuu 2000	Kieli suomi	Sivuja 76 s. + liitt. 11 s.	Hinta B
Projektin nimi		Toimeksiantaja(t)	
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1235–0605 (nid.) 1455–0865 (URL: http://www.inf.vtt.fi/pdf/)		Myynti: VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	