

YÜKSEK HIZLI TERMAL SPREY KAPLAMALARA ALTERNATİF BİR TEKNOLOJİ: HVOF ENDÜSTRİYEL ÖRNEK: HVOF/HVOF SPREY WC-Co KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRMASI

Dr. Ekrem ALTUNCU Sakarya Üniversitesi
Dr. Andrew VERSTAK Kermetico Inc.

GİRİŞ

Tungsten Karbür-Kobalt (WC-Co) esaslı tozların yüksek hızda oksijen yakıt sprey kaplama teknolojisi (genel olarak HVOF (High Velocity Oxy Fuel) prosesi olarak tanımlanmaktadır) ile püskürtülmesi sonucunda elde edilen kaplama yapısında düşük porozite, yüksek sertlik, yüksek yapışma dayanımı ve mükemmel aşınma direnci elde edilebilmektedir [1-2]. Bu tozların üretimine imkan veren HVOF ve Plazma sprey teknolojileri ile püskürtülmesi esnasında yüksek ısı girdisinin kaplama tozu ile etkileşimi sonucunda birçok araştırmacının sonuçlarında benzer şekilde raporlanan bir tanı olarak WC yapısının farklı seviyelerde dekarburizasyonu kaplama yapısında istenmeyen kırılabilir W_xC_y fazların oluşmasına neden olmaktadır [2-5]. Bu fazların mevcudiyeti ana matris ile uyumsuz bir aşınma davranışı sergilenmesi sonucunda kaplamanın aşınma direncini önemli ölçüde düşürmektedir. Bu durumda daha düşük ısı girdisine ve daha yüksek hızlarda püskürtme kabiliyetine sahip bir kaplama teknolojisine gereksinim doğmuştur [4-8]. HVOF prosesinde kullanılan oksijen/yakıt karışımı yerine hava/yakıt karışımı ile çalışan HVOF (High Velocity Air Fuel) prosesi geliştirilmiştir. HVOF prosesi ile oksijen yerine basınçlı hava kullanımı dolayısıyla da alev sıcaklığının düşürülmesi sonucunda WC'ün [4,5,9] ve hatta Cr_2C_3 'ün [10] dekarburizasyonu önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Çeşitli bilimsel raporlarda HVOF prosesi ile üretilen kaplamaların HVOF prosesi ile üretilen kaplamalara göre

daha yüksek sertlik ve aşınma direnci yanında yüksek korozyon direnci sergilediği gözlemlenmiştir.

Bu teknik raporda [11]; WC-10Co4Cr esaslı tozlar üç farklı kaplama prosesi (a.Kermetico's AK 07HVOF spray system (AK), b.Praxair's JP8000 HVOF spray system (JP), c.Deloro Stellite's Jet Kote® III HVOF spray system (JK)) ile püskürtülmüş ve kaplamaların aşınma, mikro yapı, sertlik ve korozyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Yüksek hızlı termal sprey prosesleri karşılaştırılmıştır.

INTRODUCTION

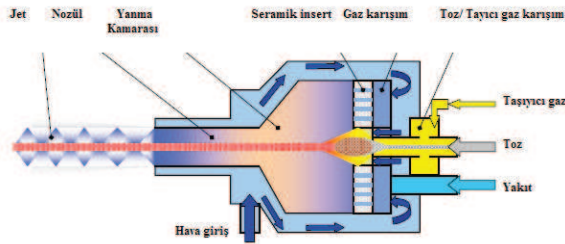
Tungsten carbide-cobalt (WC-Co)-based powders are widely used in high velocity oxygen fuel (HVOF) spraying to produce dense coatings with high hardness, high adhesion strength and excellent wear resistance [1-2]. Although substantial improvement in coating properties can be obtained when spraying WC-cermets using the HVOF process instead of a plasma spraying technique, various degrees of the WC decarburisation still occur during the deposition process. A large number of researchers have reported that the decarburisation of WC (W_xC_y) has a detrimental effect on the abrasive wear resistance of coatings due to the increasing brittleness and the decrease in hard particle content [2-5]. Thus, there is a need for a spraying equipment that operates at a much lower temperature and generates a higher flame velocity. A high-velocity air fuel (HVOF) system that uses gas or liquid fuel and compressed air (not oxygen) for combustion has been explored to meet this need [4-8], and it has been found that depositing WC-based coatings by the HVOF spraying process can reduce the production cost due to the use of air instead of pure oxygen, while greatly decreasing the degree of WC [4,5,9] or Cr_2C_3 [10] decarburisation as a result of much lower flame temperature. Jacobs et al. [4,5] found that HVOF-sprayed WC-based coatings exhibited a higher degree of hardness and improved sliding wear performance without decarburisation as compared to the HVOF method and attributed the higher wear resistance to the greater retention of WC particles in the former coating type.

In this technical report, three WC-10Co4Cr coatings were deposited with similar powder using Kermetico's AK 07 HVOF spray system (AK) operating with propane and compressed air, the Praxair's JP8000 HVOF spray system (JP) operating with kerosene and pure oxygen, and the Deloro Stellite's Jet Kote® III HVOF spray system (JK) operating with propylene and pure oxygen. The

microstructures, mechanical properties, abrasive and sliding wear as well as the electrochemical corrosion resistances of the high velocity thermal-sprayed coatings were compared [11].

YÜKSEK HIZDA TERMAL SPREY PROSELERİ: HVOF, HVOF, SOĞUK SPREY

HVOF (high velocity air fuel) prosesi; HVOF (high velocity oxy fuel) prosesi ile soğuk spray (cold spray) prosenin üstün yanlarını birleştirerek geliştirilmiş yeni bir termal spray kaplama prosesidir. Bilindiği üzere HVOF prosesi karbür esaslı (WC-Co, Cr₂C₃-NiCr) kaplamaların aşınmaya dirençli uygulamalarında tercih edilen sert krom kaplamalara alternatif bir prostedir. HVOF prosesi ile oksijen/ yakıt karışımına bağlı olarak çok yüksek püskürtme hızlarında yoğun ve sert kaplamalar üretilebilmektedir. Kaplama yapısında düşük oranda da olsa oksit içeriği ve alev sıcaklığından kaynaklı olarak dekarbürizasyon nedenli istenmeyen fazların oluşması söz konusudur. Soğuk spray prosesi ise ergime olmaksızın çok yüksek hızlarda (HVOF prosesinden daha yüksek) püskürtme kabiliyetine sahip ama yalnızca sünek metalik (Bakır, nikel, alüminyum gibi) malzemelerin kaplanmasında kullanılabilir. HVOF prosesi daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek hızlarda püskürtme kabiliyeti ile öne çıkmaktadır. HVOF kaplamalar; 1000 m/sn püskürtme hızlarında üretilmektedir. Bu nedenle yüksek yapışma (yaklaşık 70 MPa) dayanımı sergilenmektedir.



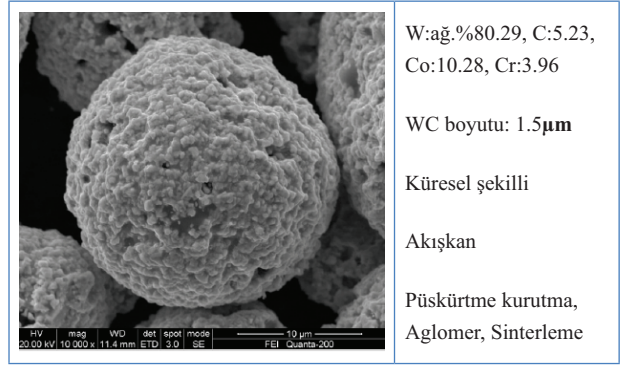
Şematik olarak HVOF prosesi



HVOF spray tabancası ve kesiti

ENDÜSTRİYEL ÖRNEK: WC-CO-CR AŞINMAYA DİRENÇLİ KAPLAMA UYGULAMASI

Wang ve arkadaşlarının çalışmalarında [11]; WC-10Co-4Cr esaslı tozlar düşük karbonlu çelik altlık üzerine püskürtülmüştür. HVOF prosesinde daha ince tozlar (5-30µm), HVOF prosesinde ise daha iri (15-45µm) tozlar kullanılmıştır. Şekil 1 de kullanılan tozun mikroyapısı ve özellikleri sergilenmektedir.



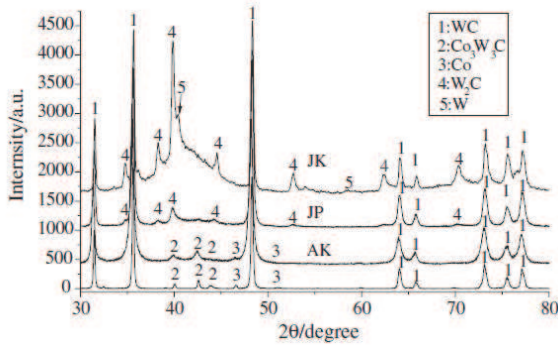
Şekil 1. WC-10Co-4Cr tozun mikroyapısı [11]

Altlıklar ön yüzey hazırlama işlemleri (Yüzey temizleme ve Kumlama) sonrasında kaplama operasyonu için hazırlanmıştır. Tablo 1 de proses parametreleri sergilenmektedir.

Proses	HVOF	HVOF	HVOF
Kod	AK	JP	JK
Sprey Tabancası	AK07	JP8000	Jetkote III
Gaz karışımı	Propan / Hava	Kerosen / Oksijen	Propilen/ Oksijen
Besleme hızı gr/dak	75	75	55
Sprey mesafesi	150	380	180
Sprey açısı	90°		
Soğutma	Basınçlı hava ile T _{yüzey} < 150 °C		
Toz boyutu	5-30µm	15-45µm	

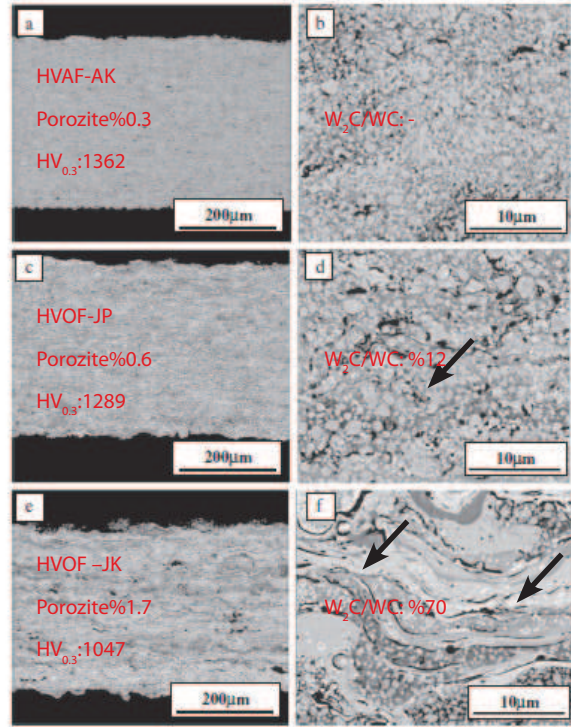
Tablo 1. Proses Özellikleri [11]

Şekil 2. de farklı sprej tabancaları ile üretilen kaplamaların X-ışını difraksiyon (XRD) patternleri sergilenmektedir. Kaplama öncesi toz ile kaplama sonrası tabakaların faz yapıları arasındaki farklılıklar açıkça görülebilmektedir. En alttaki patternde tozun kaplama öncesi faz yapısında WC ($2\theta:48.3^\circ$), $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ve Co fazları gözlenmektedir. HVAF (AK) prosesi ile kaplama sonrasında ise birbirine benzer fazlar gözlenmektedir. Bu durum kaplama sonrasında dekarburizasyon etkisinin veya faz dönüşümünün olmadığına işaret etmektedir. HVOF prosesleri ile yapılan kaplamalar (JP ve JK) incelendiğinde kaplama sonrasında dekarburizasyon etkisi ile kırılğan W_2C ($2\theta:39,6^\circ$), ve metalik W fazları gözlenmektedir. Bunun yanında Co fazı ortadan kaybolmuştur. Özellikle HVOF (JK) kaplama sonrasında kristalinitenin azalmasıyla amorflaşma (kesik çizgili alan) gözlenmektedir [11].



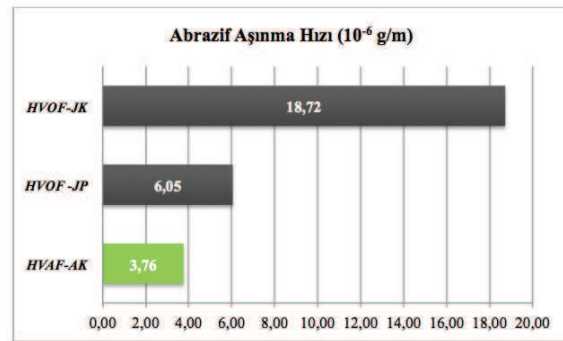
Şekil 2. Toz ve kaplamaların faz analizi (X ışını difraksiyon patternleri) [11]

Şekil 3 de kaplamaların kesitten mikro yapı görüntüleri farklı büyütme oranlarında sergilenmektedir. Kaplamalar ortalama $300\mu\text{m}$ kalınlıklardadır. Görüleceği üzere özellikle HVOF esaslı iki kaplama tabakasında da farklı seviyelerde laminar parlak, amorf (W_2C , W ve karmaşık karbür içeriğine sahip) tabakalar (ok ile gösterilen) gözlenmektedir. Kaplama sonrası yapıda soğuma etkisiyle büzülme çatlakları mevcuttur. Buna karşın HVAF kaplama kesitinde laminar veya amorf yapı gözlenmemektedir. Kaplama yapıları karşılaştırıldığında HVAF kaplamalarda daha ince taneli ve yoğun bir kaplama yapısı söz konusudur. Kaplamaların mekanik özellikleri karşılaştırıldığında HVAF kaplama en düşük porozite oranı ile birlikte en yüksek mikro sertlik sergilemektedir. Kaplama yapısında arzulanmayan W_2C faz oranı HVOF kaplamalarda sırasıyla %12 ve %70 oranlarındadır. Buna karşın HVAF kaplamada bu tür bir faz gözlenmemektedir [11].



Şekil 3. Kaplamaların mikro yapıları [11]

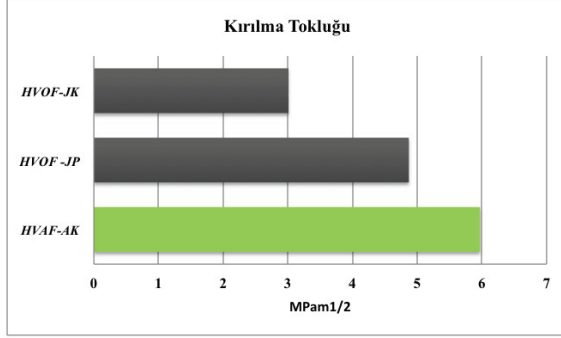
Şekil 4. de kaplamaların abrazyif aşınma hızları (Test:ASTMG65, Yük: 100N, Disk hızı: 240 dev/dak., Test Süresi:6500 devir, 1.5kg Kuartz (40-70 mesh)+1kg su karışımı çamur) karşılaştırılmaktadır [11]. Görüleceği üzere HVAF kaplamalar en düşük aşınma hızına sahiptir. HVOF prosesleri ile karşılaştırıldığında en az 2 kat en fazla 6 kat daha düşük aşınma hızına sahiptir. HVAF kaplamalar en az 6 kat daha uzun ömürlüdür.



Şekil 4. Kaplamaların abrazyif aşınma performansları [11]

Şekil 5 de indentasyon metodu ile kaplamaların kırılma

tokluğu ölçüm sonuçları sergilenmektedir. Kaplama mikroyapı ve faz özelliklerine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişmiştir. Özellikle HVOF kaplamanın en yüksek kırılma tokluğu sergilediği gözlenmektedir[11].



Şekil 5. Kaplamaların kırılma tokluğu karşılaştırması (MPam^{1/2}) [11]

Şekil 6. da kaplamaların elektrokimyasal korozyon performansları karşılaştırılmaktadır. Görüleceği üzere gerek düşük porozite oranı gerekse yüksek kristalin faz yapısı nedeniyle HVOF kaplamalar HVOF kaplamalara göre daha yüksek korozyon direnci sergilemektedir.

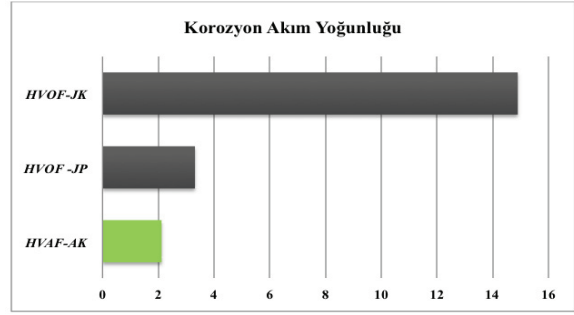
HVOF prosesi ile kaplanabilen malzemeler [13]:

- WC esaslı: (WC-17Co, WC-12Co, WC-10Co4Cr, WC-20Cr7Ni)
- Krom karbür esaslı: (Cr₃C₂-20NiCr, Cr₃C₂-25NiCr)
- Sert Metaller: (Stellite, Triballoy, Colmonoy, Super-Stainless)
- Alaşımlar (Superalayımlar, MCrAlY, Nikel alaşımları (Inconel, Hastelloy), Paslanmaz çelik)
- Metaller: (Nikel, Titanyum, Bakır, Gümüş)

Sprey tabancası	JP5000	Diamond Jet	M3
Kaplama prosesi	HVOF		HVOF
Parçacık hızı, m/sn	600-700		>1,000
Yakıt	Kerosen	Hidrojen	Propan, propilen veya doğal gaz
Kerosen sarfiyatı, L/saat	30	-	-
Hava sarfiyatı, m3/saat	-	22.26	430
Oksijen sarfiyatı, m3/saat	60	13.85	-
Propan sarfiyatı, kg/saat	-	-	28.8
Hidrojen sarfiyatı, m3/saat	-	41.06	-
Soğutma türü	Su	Su/Hava	Hava
Sprey hızı (sert alaşım kaplamalar için), kg/saat	7	5.4	23
Sprey rate (WC-esaslı kaplamalar için), kg/saat	9	4.2	28
Kaplama Maliyeti: 1 kg WC-esaslı toz (yakıt/ O ₂), USD	\$10.40 -15.56	\$40.60 -43.10	\$2.75
Kaplama Maliyeti: 1 kg metalik toz (yakıt/ O ₂), USD	\$13.40 -20.00	\$31.70 -33.70	\$3.35

Tablo 2. HVOF ve HVOF proselerinin karşılaştırması [12]

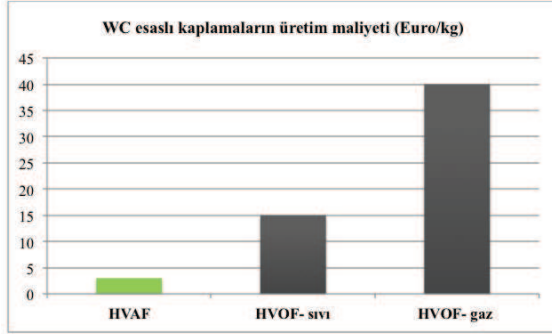
30



Şekil 6. Elektro kimyasal korozyon direnci; akım yoğunluğu (10⁻⁶ A/cm²) [11]

Tablo 2 de HVOF ve HVOF proseleri teknik ve ekonomik açıdan karşılaştırılmaktadır [12]. HVOF prosesinde oksijen yerine hava kullanılması nedeniyle kaplamada oksit içeriği önemli ölçüde düşürülebilmektedir. Aynı zamanda kaplama esnasında WC esaslı kaplamalarda karşılaşılan dekarburizasyon riskide azaltılmaktadır. HVOF sprej tabancalarında yüksek yakıt sarfiyatına karşın HVOF prosesi daha düşük maliyetli gazlar tercih edilmektedir. HVOF prosesinde sprej hızı daha yüksektir. Bununla birlikte kaplama üretim maliyetleri 1/5 ile 1/10 arasında daha ekonomiktir. Özellikle WC esaslı (aşınma, erozyon dirençli kaplama uygulamalarında) yüksek maliyetli kaplamaların üretiminde bu durum önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 7 de WC esaslı aşınmaya dirençli kaplamaların üretiminde kullanılan HVOF ve HVOF proseslerin toz/gaz maliyetleri karşılaştırılmaktadır. Bu değerlendirmede parça geometrisi, parça sayısı ve işçilik maliyetleri göz ardı edilmiştir. Görüleceği üzere HVOF kaplamalar HVOF gaz yakıtlı (hidrojen) sistemlerle üretilen kapmalara göre 10 kat, HVOF sıvı (kerosen) yakıtlı sistemlere göre ise 4 kat daha ekonomiktir.

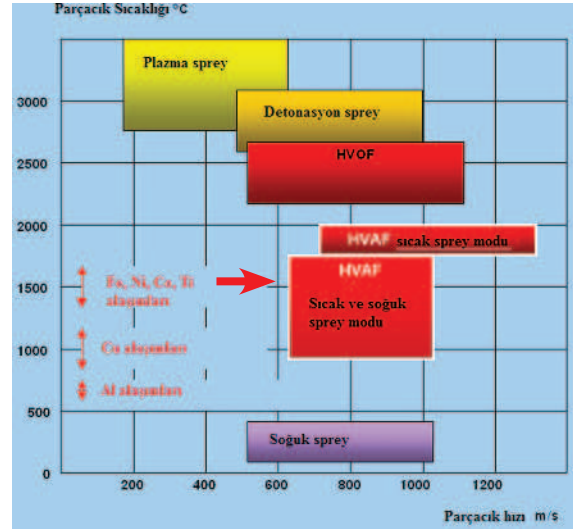


Şekil 7. HVOF/ HVOF proseslerinin üretim maliyeti karşılaştırması [12]

GENEL DEĞERLENDİRME

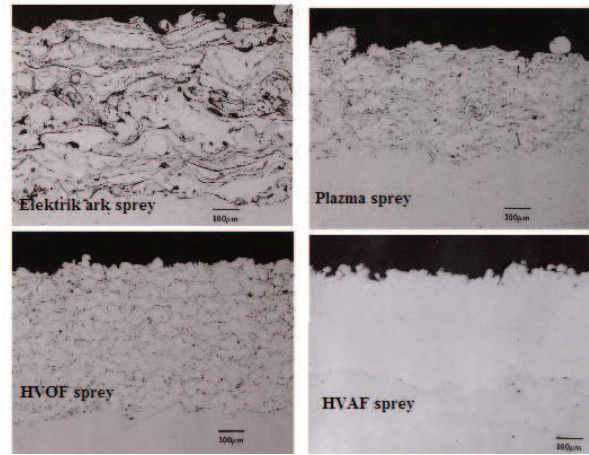
Yüksek hızlarda termal spreyle kaplama prosesleri (Şekil 8) agresif çalışma koşullarında çalışacak parçalara uygulanan termal spreyle kaplama yöntemleridir. Kaplamanın altlıktan ayrılmasının önlenmesi için yüksek yapışma ve sertlik göstermesi arzulanmaktadır. Bu durum kaplama kompozisyonuna, spreyle tabancası özelliklerine ve püskürtme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Toz formundaki kaplama malzemesinin yüzeye yapışmasında püskürtme hızı etkin bir rol oynamakla birlikte kaplamanın adhezif ve kohezif direncini belirlemektedir.

Yüksek hızlı termal spreyle yöntemleri arasında HVOF prosesleri üstün özellikleri ile oldukça ilgi çekmektedir. Prosesin üstün özelliklerini kaplama kalitesi ve kaplama üretim ekonomisi açısından ikiye ayırmak gerekmektedir. Kaplamalar özellikle de karbür esaslı aşınmaya dirençli kaplamaların üretiminde klasik HVOF ve yüksek basınçlı HVOF proseslerine göre daha düşük oksit içeriği (Şekil 9), daha yüksek yapışma dayanımı ve daha yüksek kaplama kalitesi sunmaktadır. Bunun yanında proses esnasında kullanılan yakıt (kerosen, hidrojen, propan) türüne bağlı olarak bu prosesde havanın kullanılması sonucunda kaplamalar daha ekonomik şekilde üretilebilmektedir [14-17].



Şekil 8. Termal spreyle proseslerinin T_p , V_p 'ye bağlı karşılaştırması [14]

Şekil 9. da farklı termal spreyle prosesleri ile üretilen kaplamaların mikroyapı görüntülerinde oksit oranı değişimi sergilenmektedir.



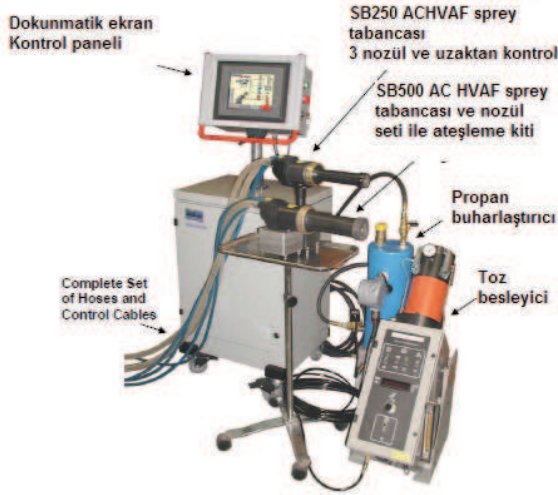
Şekil 9. Termal spreyle kaplama prosesleri ile elde edilen mikroyapılar [14]

Şekil 10'da HVOF prosesleri ile kaplama endüstriyel uygulamalarına örnekler sergilenmektedir. Genellikle aşınmaya, erozyona ve kaviteye dirençli kaplama uygulamalarında tercih edilmektedir. Pompalar, hareketli kanatlar, ezici, kırıcı sistemler, valfler, flanşlar, kompresör çubukları, linerlar, silindirler, hidrolik silindirler, piston çubukları, şaftlar en yaygın kullanım alanlarıdır.



HVOF kaplama uygulaması esnasında (dar bölgeleri kaplama kabiliyeti,
Şekil 10. HVOF Kaplanmış yüzey ve ardından parlatılmış yüzey görüntüsü

Şekil 11. de tipik bir kaplama sistemi sergilenmektedir. HVOF kaplamalar manuel veya robotik olarak uygulanabilmektedir. Toz besleme, gaz besleme sistemleri de benzer şekilde kontrol edilmektedir. Sprey tabancası gücüne bağlı olarak nozül seti değişmektedir. Sistem seçimi için üretici firmanın teknik bilgi ve tecrübesinden yararlanılması ve konusunda uzmanlar ile birlikte çalışılması faydalı olacaktır.



Şekil 11. Tipik bir HVOF kaplama sistemi

REFERANS KAYNAKLAR

- [1] Q. Wang, Z.H. Chen, Z.X. Ding, Tribol. Int. 42 (7) (2009) 1046.
- [2] S.F. Wayne, S. Sarnpath, J. Therm. Spray Technol. 1 (4) (1992) 307.
- [3] Z. Yao, J. Stiglich, T.S. Sudarshan, Met. Powder Rep. 53 (2) (1998) 32
- [4] L. Jacobs, M.M. Hyland, M.D. Bonte, J. Therm. Spray Technol. 8 (1) (1999) 125.
- [5] L. Jacobs, M.M. Hyland, M. De Bonte, J. Therm. Spray Technol. 7 (2) (1998) 213.
- [6] A. Verstak, V. Baranovski, in: B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lan, R.S. Lima, J. Voger(Eds.), AC-HVOF Sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications, Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success, ASM International, Seattle, WA, May 15–18, 2006, (paper 11827).
- [7] A. Verstak, V. Baranovski, Deposition of carbides by activated combustion HVOF spraying, thermal spray solutions: advances in technology and application, May 10–14, 2004 (Osaka, Japan), DVS — German Welding Society, 2004, p. 551.
- [8] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Corros. Sci. 53 (7) (2011) 2351.
- [9] S.L. Liu, X.P. Zheng, G.Q. Geng, Wear 269 (5–6) (2010) 362.
- [10] S. Matthews, M. Hyland, B. James, J. Therm. Spray Technol. 13 (4) (2004) 526.
- [11] Q. Wang, S. Zhang, Y. Cheng, J. Xiang, X. Zhao, G. Yang, Surface and Coatings Technology 218 (2013) 127–136.
- [12] High Velocity Air Fuel, www.hvaf.com
- [13] UniqueCoat, www.UniqueCoat.com
- [14] Kermetico, www.kermetico.com
- [15] A. Verstak, V. Baranovski, "Activated Combustion HVOF Coatings for Protection Against Wear and High Temperature Corrosion", Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, 2003.
- [16] A. Verstak, V. Baranovski, "Deposition of Carbides by Activated Combustion HVOF Spraying", Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Osaka, Japan, 2004.
- [17] A. Verstak, V. Baranovski, "AC-HVOF Sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications", Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Seattle, Washington, 2006.