

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

‘Ανάπτυξη πρωτοκόλλου για τη μελέτη δοκιμών
υποβάθμισης της ποιότητας
επικαλύψεων για ηλιακούς συλλέκτες’



Διπλωματική Εργασία

Σταυρούλα Σαλάκου

Επιβλέπουσα: Ε. Παυλάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στους ηλιακούς συλλέκτες παραβολικού κυλίνδρου της τεχνολογίας CSP (Concentrating Solar Power). Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε υποστρώματα ανοξείδωτου ατσάλιου (Stainless Steel 304L) και στόχος ήταν να μελετηθούν οι αντοχές τους στη θερμότητα και την τριβή.

Στα πλαίσια της εργασίας τα δείγματα υποβλήθηκαν σε μια σειρά θερμικών δοκιμών που περιελάμβαναν θερμικό αιφνιδιασμό με απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από -30°C σε 595°C , θέρμανση στους 550°C υπό αδρανές αέριο και θέρμανση στους 550°C υπό ατμοσφαιρικό αέρα. Στη συνέχεια, έγινε μελέτη των δειγμάτων με τις τεχνικές: περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ανάλυση με διασπορά ακτίνων X (EDAX). Στις θερμικές αυτές δοκιμές μελετήθηκαν δύο είδη δειγμάτων με διαφορά στο υλικό απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Στο πρώτο είδος δειγμάτων αποτελούνταν από μια στρώση (layer) $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, ενώ στο δεύτερο είδος στρώση $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν αποδεικνύουν ότι στην πρώτη περίπτωση τα δείγματα έδειξαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, τα δείγματα $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$ υποβλήθηκαν σε τριβολογικές δοκιμές με αντίπαλο σώμα ακίδα ζirkονίου. Στο πρώτο σετ δοκιμών μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας τριβής στο αποτέλεσμα της φθοράς, ενώ στο δεύτερο σετ, μελετήθηκε η επίδραση του αριθμού των κύκλων τριβής στο αποτέλεσμα της φθοράς. Στόχος των δοκιμών αυτών είναι να εξαχθεί μια ακολουθία διαδικασιών ώστε με τριβολογικά τεστ να είναι δυνατή η αποκάλυψη καθεμίας στρώσης του υλικού διαδοχικά, για να μελετηθεί συστηματικά η τριβολογική συμπεριφορά κάθε στρώσης ξεχωριστά. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι ότι με την μεταβολή των κύκλων τριβής υπάρχει καλύτερος έλεγχος της αφαίρεσης υλικού σε σχέση με τη μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής.

ABSTRACT

In the present diploma thesis, coatings used in parabolic trough cylinder solar panels of CSP technology (Concentrating Solar Power) were studied. The coatings were grown on stainless steel substrates (Stainless Steel 304L) and the aim was to study the resistance to heat and abrasion.

The samples were subjected to a series of thermal tests involving thermal shock with abrupt change of temperature from -30°C to 595°C , heated at 550°C under inert gas and under atmospheric air. Then, the samples were tested by: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersing analysis (EDAX). In these thermal tests, were studied two kinds of samples with differences in the material of light absorption. The first type of samples was consisted of a layer of $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, while the second type of samples was consisted of a layer of $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$. The obtained results prove that in the first case the samples showed a higher thermal stability.

In the second part of the study, samples of $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$ submitted in tribological tests with rival body a zirconium spike. In the first set of tests, was studied, the effect of frictional speed on the result of wear while in the second set was studied, the affection of the number of frictional cycles in wear result. The aim of these tests was to extract a sequence of tribological tests in order to allow the disclosure of each successive layer of material, so the tribological behaviour of each individual layer could be studied systematically. The conclusion drawn from the tests was: the change of frictional cycles controls better the material removal in contrast to the change in the speed of rotation.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Erasmus στο Εργαστήριο Μηχανικής των υλικών (LGPM-Laboratoire des Genies des Procèdes et des Matèriaux), της Ecole Centrale (ECP) στο Παρίσι. Μέρος της εργασίας ήταν στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος NECSO στο οποίο συμμετέχουν δύο Ευρωπαϊκά Πανεπιστήμια και τρεις εταιρίες με στόχο τη ανάπτυξη των τεχνολογιών συλλογής Ηλιακής ενέργειας. Η ECP είχε αναλάβει το μέρος της ανάπτυξης πρωτοκόλλου δοκιμών ώστε να μπορεί να προβλεφθεί και να ελεγχθεί η αντοχή και ο χρόνος ζωής των επικαλύψεων των ηλιακών συλλεκτών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Pierre Ponthiaux που με δέχτηκε στην ομάδα του και μου έδωσε υπεύθυνο ρόλο στην ροή του προγράμματός του, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου LGPM για την βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου αλλά και τη γενικότερη παραμονή μου στο εργαστήριο. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική φοιτήτρια Feng Liao, που μου εμπιστεύθηκε ένα τμήμα της δουλειάς της και με βοήθησε σε οτιδήποτε χρειάστηκα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ευαγγελία Παυλάτου που μου έδωσε τη δυνατότητα εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας στο εξωτερικό με τον συνεργάτη της P.Ponthiaux, για τη στήριξη σε όλη τη διάρκεια του εγχειρήματος και για τη βοήθειά της στη συγγραφή της εργασίας μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Αγγελική Μουτσάτσου και τον Επίκουρο Καθηγητή Αντώνη Καραντώνη που μου έκαναν την τιμή να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	- 1 -
2	ΗΛΙΑΚΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ.....	- 5 -
2.1	Μη-συγκεντρωτικοί ή σταθεροί ηλιακοί συλλέκτες.....	- 5 -
2.2	Συγκεντρωτικοί ή κινούμενοι ηλιακοί συλλέκτες.....	- 6 -
2.2.1	Συλλέκτες Παραβολικού Κυλίνδρου (PTC, Parabolic Trough Collector).....	- 6 -
2.3	Αρχές λειτουργίας των ηλιακών συλλεκτών παραβολικού κυλίνδρου.....	- 7 -
2.3.1	Θερμο-οπτικές ιδιότητες και ισοζύγια ενέργειας.....	- 8 -
3	ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ-ΤΡΙΒΗ-ΦΘΟΡΑ.....	- 10 -
3.1	Θερμική σταθερότητα.....	- 10 -
3.2	Τριβή.....	- 12 -
3.2.1	Είδη τριβής.....	- 13 -
3.3	Φθορά.....	- 14 -
3.3.1	Μηχανισμοί της φθοράς.....	- 15 -
4	ΕΠΙΚΑΛΗΨΕΙΣ ΣΥΛΛΕΚΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....	- 19 -
4.1	Δείγματα.....	- 19 -
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	- 23 -
5.1	Μεθοδολογία.....	- 23 -
5.2	Μέθοδοι και όργανα ανάλυσης.....	- 24 -
5.2.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	- 24 -
5.2.2	Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX).....	- 25 -
5.2.3	Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	- 27 -
5.2.4	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM).....	- 27 -
5.2.5	Οπτική προφίλομετρία λευκού φωτός.....	- 28 -
5.3	Πειραματικές διατάξεις.....	- 29 -
5.3.1	Αέριος Χρωματογράφος συνδυασμένος με φασματομετρία μάζας.....	- 29 -
5.3.2	Νανοτριβόμετρο.....	- 30 -
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	- 32 -
6.1	Θερμικές δοκιμές στα δείγματα Mo-Al ₂ O ₃	- 32 -
6.1.1	Θερμικός αφνιδιασμός.....	- 32 -
6.1.2	Θέρμανση για 12h30min υπο αδρανές αέριο.....	- 36 -
6.1.2	Θέρμανση για 12h30min υπο ατμοσφαιρικό αέρα.....	- 38 -
6.2	Θερμικές δοκιμές στα δείγματα Mo-Si ₃ N ₄	- 43 -
6.3	Ανάλυση AFM.....	- 51 -
6.4	Τριβολογικές δοκιμές.....	- 52 -
	Σχήμα 6.21: α) Επιφάνεια του δείγματος και σημεία ανάλυσης μετά απο τριβολογικές δοκιμές, και β) κάθετη τομή του δείγματος όπου επισημαίνεται με μπλέ χρώμα η απώλεια υλικού.....	- 53 -
6.4.1	Δοκιμή 1-B02.....	- 54 -
6.4.2	Δοκιμή 2-B19.....	- 56 -
6.4.3	Δοκιμή 3-B07.....	- 57 -
6.4.4	Δοκιμή 4-B06a.....	- 58 -
6.4.5	Δοκιμή 5-B08.....	- 60 -
6.4.6	Δοκιμή 6-B09.....	- 61 -
6.4.7	Δοκιμή 7-B06b.....	- 63 -
7	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 66 -
7.1	Θερμική σταθερότητα.....	- 66 -
7.2	Επιροή της ταχύτητας ολίσθησης στα αποτελέσματα της φθοράς.....	- 66 -
7.3	Επιροή των κύκλων τριβής στα αποτελέσματα της φθοράς.....	- 68 -

7.4	Μελλοντική εργασία.....	- 71 -
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	- 73 -

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οπτικές επικαλύψεις συνήθως εναποτίθενται σε μεγάλες περιοχές σε διαφορετικά υποστρώματα: γυαλί, μέταλλα (χάλυβας, αλουμίνιο ...) ή πολυμερή φύλλα (PET ..). Οι διαδικασίες παραγωγής περιλαμβάνουν συνήθως μεγάλα μηχανήματα, συμπεριλαμβανομένων πολλές φορές roll-to-roll διαδικασίες για την απόθεση πολλαπλών στρώσεων σε επιφάνεια αρκετών τετραγωνικών μέτρων υποστρώματος. Ωστόσο, οι επιδόσεις αυτών των επικαλύψεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες των νανοδομών: σύνθεση, κρυσταλλογραφία, τραχύτητα και ομοιογένεια.

Οι επικαλύψεις των *ηλιακών συλλεκτών* θεωρούνται μια ειδική περίπτωση των οπτικών επικαλύψεων που συνδυάζει διάφορα στρώματα με διαφορετικές ιδιότητες, κυρίως: αντι-ανακλαστική ικανότητα, ηλιακή απορρόφηση και επανεκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Σήμερα οι πιο απαιτητικές επιστρώσεις ηλιακών συλλεκτών είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται στους σωλήνες υψηλής θερμοκρασίας των παραβολικών ηλιακών συλλεκτών. Οι επιστρώσεις αυτές πρέπει να λειτουργούν σε ένα επιθετικό περιβάλλον (θερμοκρασίες άνω των 400 °C, θερμοκοί κύκλοι) κατά τη διάρκεια 20-25 ετών. Η ομοιογένεια των επιστρώσεων κατά μήκος ολόκληρης της απόστασης του σωλήνα αλλά και στην περίμετρο του είναι κρίσιμης σημασίας για να εξασφαλιστεί η καλή απόδοση της επίστρωσης. Εκτιμάται ότι το πάχος πρέπει να ελέγχεται μέχρι ακρίβεια 5 νανομέτρων για να εξασφαλιστεί η σωστή λειτουργία του πολυστρωματικού υλικού. Εξάλλου, οι περαιτέρω εξελίξεις απαιτούν αντοχή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, βελτιωμένη αντοχή στις γρατζουνιές και λειτουργίας υπό οξειδωτική ατμόσφαιρα (μικρές ποσότητες υδρατμών και οξυγόνου). Για να σημειωθούν σημαντικές πρόοδοι σε αυτό τον τομέα είναι απαραίτητο να διατίθενται:

1. Νανοκλίμακα των απαιτήσεων που σχετίζονται με τη δομή (νανοτραχύτητα, νανοσκληρότητα, κρυσταλλογραφία, σύνθεση, δονητικά φάσματα ...) καθώς και η συσχέτιση με τις απαιτήσεις απόδοσης, τόσο οπτικές όσο και, πιο σημαντικό, του προσδόκιμου ζωής.
2. Πρότυπα πρωτόκολλα για τον χαρακτηρισμό και την υποβάθμιση των υλικών για να χρησιμεύσουν ως ένα ισχυρό εργαλείο για την ανάπτυξη και παραγωγή των επιστρώσεων/επικαλύψεων, την πρόβλεψη του χρόνου ζωής και την προώθηση των παραμέτρων των συλλεκτών (θερμοκρασίες και το περιβάλλον) σε υψηλότερες παραμέτρους αποτελεσματικότητας.

Οι οπτικές παράμετροι των επιστρώσεων (απορρόφηση και η ισχύς εκπομπής) είναι σχετικά εύκολο να μετρηθούν σε δείγματα αμέσως μετά τη διαδικασία εναπόθεσης. Είναι πιο πολύπλοκος ο χαρακτηρισμός της εξέλιξης με το χρόνο αυτών των τιμών σε ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα ώστε για να εξασφαλιστεί η ορθή εκτέλεση της επικάλυψης που θα λειτουργεί σε βάθος 25 χρόνων.

1.1 Επιστημονικές και τεχνολογικές ανάγκες

Ο κόσμος στρέφεται όλο και περισσότερο προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, προκειμένου να διατηρηθεί ένα βιώσιμο επίπεδο ζωής, με την ηλιακή ενέργεια είναι ο μεγαλύτερος ανανεώσιμος πόρος διαθέσιμος παγκοσμίως. Η τεχνολογία συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας CSP (Concentrating Solar Power) που προσφέρει πρόσβαση σε αυτό το τεράστιο ηλιακό δυναμικό, με εμπειρία δύο δεκαετιών σε βιομηχανική κλίμακα, και πιθανότητα ανακάλυψης σημαντικών μονοπατιών προς υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, υψηλότερη απόδοση μετατροπής, θερμική αποθήκευση. Η CSP μπορεί να διαδραματίσει κεντρικό ρόλο στο μελλοντικό ενεργειακό εφοδιασμό από ανανεώσιμες πηγές. Ωστόσο, η υλοποίηση αυτής της προοπτικής απαιτεί σημαντικές προόδους στην επιστήμη και τις τεχνολογίες φωτοθερμικής μετατροπής υψηλών θερμοκρασιών.

Η τεχνολογία CSP που βασίζεται σε ηλιακούς συλλέκτες παραβολικού κυλίνδρου για τους σκοπούς της μεγάλης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι σήμερα η πιο ώριμη από όλα τα σχέδια ηλιακών συλλεκτών όσον αφορά την προηγούμενη εμπειρία λειτουργίας και της επιστημονικής και τεχνικής έρευνας και ανάπτυξης. Ως αποτέλεσμα, η τεχνολογία αυτή έχει ανοίξει το δρόμο για μια παγκόσμια επέκταση της εφαρμογής των τεχνολογιών CSP: περισσότερα από 1500 MW που λειτουργούν σήμερα και πάνω από 10 GW υπολογίζεται να τεθούν σε λειτουργία στα επόμενα 5 χρόνια (εκ των οποίων 1 GW στην Κίνα). Αυτό σημαίνει περίπου 12.000-16.000 χλμ από ηλιακούς δέκτες. Η υπάρχουσα τεχνολογία ασχολείται με σχεδιασμό συστημάτων με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 400 ° C εντός του σωλήνα απορρόφησης, αλλά μελετάται η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας έως 600 ° C και κατ' επέκταση αύξηση της απόδοσης κατά 5-10% [1] Αυτά τα συστήματα αναμένεται να λειτουργούν για 20-25 χρόνια.



Σχήμα 1.1: Ηλιακός συλλέκτης παραβολικού κυλίνδρου. [1]

Ωστόσο, υπάρχει μια μεγάλη έλλειψη γνώσης σχετικά με την απόδοση των απορροφητικών επιστρώσεων των συλλεκτών καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του δέκτη καθώς τα νέα σχέδια δεν είναι σε λειτουργία για πάρα πολύ καιρό. Ακόμη περισσότερο, είναι αναγκαίο να θεσπιστούν μέθοδοι χαρακτηρισμού και τυποποιημένα πρωτόκολλα για να εγγυηθούν την απόδοση, την αντοχή και τον έλεγχο της ποιότητας ώστε να υπάρξει περαιτέρω πρόοδος στην ανάπτυξη των επιστρώσεων υψηλής θερμοκρασίας. Είναι επίσης πολύ σημαντικό να σχεδιαστούν πρωτόκολλα επιταχυνόμενης υποβάθμισης και γήρανσης για τον έλεγχο της εξέλιξης των επιστρωμάτων υπό αυτές τις νέες, πιο επιθετικές συνθήκες. Οι καινοτόμες πειραματικές μέθοδοι για τις δοκιμές των υλικών σε ακραίες συνθήκες (θερμοκρασία και ακτινοβολία) που απαιτούνται για την παροχή μιας βαθύτερης κατανόησης της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα νανοϋλικά, ως βάση για το σχεδιασμό των νέων φασματικών επιχρισμάτων για τους ηλιακούς συλλέκτες. Ο χαρακτηρισμός σε νανοκλίμακα (τραχύτητα, AFM, νανοσκληρομέτρησης, το μηδέν-πρόσφυση, κρυσταλλογραφία με FESEM-EBSD, Raman, RX, XPS, κλπ) θα συσχετίσει τις παραμέτρους της νανοδομής με την απόδοση της επίστρωσης. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα αναμένεται να συμβάλουν σημαντικά στην υποδομή της ηλιακής έρευνας για την ενέργεια, την ανάπτυξη και τις βιομηχανικές δραστηριότητες σε όλο τον κόσμο.

Επιπλέον, τα σχεδιασμένα πρωτόκολλα δοκιμών θα πρέπει να βοηθήσουν τους ερευνητές των επικαλήψεων να συγκρίνουν τα ήδη διαθέσιμα με τα πρόσφατα σχεδιασμένο, με τις συνήθειες διαδικασίες.

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία η προβληματική της οποίας είναι η σύλληψη ενός προτύπου επιταχυνόμενων δοκιμών που στόχο έχουν τον χαρακτηρισμό των επιστρώσεων που προτάθηκαν και την εκτίμηση της αντίστασης σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και σε μηχανική τριβή.

2 ΗΛΙΑΚΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ

Ένας ηλιακός συλλέκτης, είναι ένας ειδικός εναλλάκτης ενέργειας, που μετατρέπει την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας, είτε σε θερμική ενέργεια ενός υγρού εργασίας που ρέει στο εσωτερικό ενός σωλήνα (ηλιακές θερμικές εφαρμογές), είτε κατευθείαν σε ηλεκτρική ενέργεια (φωτοβολταϊκές εφαρμογές). Για ηλιακές θερμικές εφαρμογές, η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από έναν ηλιακό συλλέκτη, ως θερμότητα, η οποία στη συνέχεια μεταφέρεται στο υγρό εργασίας του (αέρας, νερό ή λάδι). Η θερμότητα που μεταφέρεται από το ψυκτικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αργότερα για διάφορες εφαρμογές. Στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών, μια μονάδα όχι μόνο μετατρέπει την ηλιακή ακτινοβολία απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια (συνήθως με αρκετά χαμηλή απόδοση), αλλά επίσης παράγει αρκετή θερμότητα των αποβλήτων, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί για θερμική χρήση.[3]

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι ηλιακών συλλεκτών: οι μη συγκεντρωτικοί ή στατικοί και οι συγκεντρωτικοί. Ένας μη συγκεντρωτικός συλλέκτης λαμβάνει και απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία μέσω της ίδιας περιοχής, ενώ συγκεντρωτικός ηλιακός συλλέκτης ακολουθεί τη θέση του ήλιου και έχει συνήθως μια κοίλη επιφάνειες για να αντανακλά και να εστιάσει ακτινοβολία του ήλιου σε ένα δέκτη, αυξάνοντας έτσι την ροή ακτινοβολίας.

2.1 Μη-συγκεντρωτικοί ή σταθεροί ηλιακοί συλλέκτες.

Αυτού του τύπου οι συλλέκτες είναι μόνιμα στερεωμένοι σε μία θέση και δεν χρησιμοποιούν κάποιο σύστημα μετακίνησης για να ακολουθούν την κίνηση του ήλιου. Τρεις τύποι συλλεκτών ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία: [2,3]

1. Συλλέκτες επίπεδης πλάκας (FPC, Flat Plate Collectors)
2. Σταθεροί σύνθετοι παραβολικοί συλλέκτες (CPC, Compound Parabolic Collectors)
3. Συλλέκτες σωλήνα κενού (ETC, Evacuated Tube Collectors)

2.2 Συγκεντρωτικοί ή κινούμενοι ηλιακοί συλλέκτες.

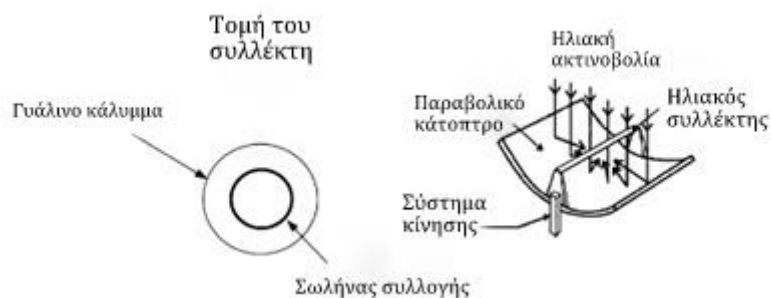
Η θερμοκρασία της ενέργειας που προσλαμβάνεται μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας την επιφάνεια που παρουσιάζει απώλεια θερμότητας. Θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από αυτές που είναι εφικτές με τους σταθερούς συλλέκτες μπορούν να επιτευχθούν αφού ένα μεγάλο μέρος της ηλιακή ακτινοβολία συγκεντρώνεται σε μία μικρότερη επιφάνεια συλλογής. Αυτό γίνεται με παρεμβολή μιας οπτικής συσκευής μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και την επιφάνειας που την απορροφά.

Οι τύποι συγκεντρωτικών ηλιακών συλλεκτών είναι οι εξής: [2,3]

1. Συλλέκτες Παραβολικού Κυλίνδρου (PTC, Parabolic Trough Collector)
2. Γραμμικός ανακλαστήρας τύπου Fresnel (LFR, Linear Fresnel Reflector)
3. Παραβολικό δίσκου (Parabolic Dish)
4. Κεντρικός δέκτης (Central receiver)

2.2.1 Συλλέκτες Παραβολικού Κυλίνδρου (PTC, Parabolic Trough Collector)

Οι PTCs κατασκευάζονται κυρτώνοντας ένα φύλλο από ανακλαστικό υλικό σε παραβολικό σχήμα. Ένας μεταλλικός μαύρος σωλήνας, καλυμμένος με ένα γυάλινο σωλήνα ώστε να ελαττωθούν οι απώλειες θερμότητας, τοποθετείται στον άξονα του συλλέκτη. Όταν ο παραβολικού σχήματος ανακλαστήρας είναι ακριβώς απέναντι από τον ήλιο, οι παράλληλες ακτίνες του ήλιου, οι οποίες προσπίπτουν στον ανακλαστήρα, πέφτουν εν συνεχεία πάνω στον σωλήνα του δέκτη.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση παραβολικού ηλιακού συλλέκτη και τομή του σωλήνα-δέκτη.

Η τεχνολογία του παραβολικού κυλίνδρου είναι η περισσότερο εξελιγμένη από τις ηλιακές θερμικές τεχνολογίες, εξαιτίας της σημαντικής εμπειρίας με αυτά τα συστήματα και της ανάπτυξης μιας μικρής εμπορικής βιομηχανίας για την παραγωγή και προώθησή τους. Οι PTCs κατασκευάζονται σε μονάδες οι οποίες στηρίζονται στο έδαφος με απλά βάθρα και στα δύο άκρα.

Ο δέκτης ενός PTC είναι γραμμικός. Συνήθως ένας σωλήνας τοποθετείται κατά μήκος της γραμμής εστίας για να σχηματίσει έναν εξωτερικό επιφανειακό δέκτη. Οι διαστάσεις του σωλήνα, και έτσι ο λόγος συγκέντρωσης, καθορίζονται από το μέγεθος του ηλιακού ειδώλου και την αντοχή του κυλίνδρου. Η επιφάνεια του δέκτη είναι καλυμμένη με επιλεκτικό στρώμα και έχει υψηλή απορροφητικότητα στην ηλιακή ακτινοβολία, αλλά χαμηλή εκπομπή για τις απώλειες της θερμική ακτινοβολίας.

Ένα γυάλινο κάλυμμα τοποθετείται εξωτερικά του σωλήνα του δέκτη συνήθως για την μείωση των απωλειών εξαιτίας της συναγωγής μειώνοντας περαιτέρω τις απώλειές του. Ένα μειονέκτημα της χρήσης του γυάλινου καλύμματος είναι ότι η ανακλώμενη ακτινοβολία από τον ανακλαστήρα πρέπει να περάσει διαμέσου του γυαλιού, προσθέτοντας έτσι απώλειες διελύσεως. Το γυαλί έχει συνήθως αντί-αντανακλαστική επένδυση για τη βελτίωση της διελυστότητάς του. Ένας ακόμα τρόπος για την περαιτέρω μείωση των απωλειών λόγω της συναγωγής από των σωλήνα του δέκτη και έτσι την αύξηση της απόδοσης του κατόπτρου, ειδικά σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, είναι η δημιουργία κενού στο μεταξύ του δέκτη και του καλύμματος. [2,3]

2.3 Αρχές λειτουργίας των ηλιακών συλλεκτών παραβολικού κυλίνδρου.

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, στην τεχνολογία συγκέντρωσης ηλιακής ακτινοβολίας (CSP) πρώτα μετατρέπεται η συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει στον δέκτη, σε θερμότητα και εν συνεχεία παράγεται ηλεκτρική ενέργεια μέσω θερμοδυναμικών διεργασιών. Είναι συνεπώς ξεκάθαρο ότι ένα από τα σημαντικότερα τμήματα της τεχνολογίας είναι ο ηλιακός συλλέκτης (solar receiver) όπου λαμβάνει χώρα η μετατροπή ακτινοβολίας σε θερμότητα, η οποία μεταφέρεται σε ένα υγρό μεταφοράς θερμότητας (Heat Transfer Fluid). Οι ηλιακοί συλλέκτες αποτελούνται από σωληνώσεις με βάση ανοξειδωτού ατσαλιού και συνήθως κάποιες στρώσεις μεταλλικών επικαλύψεων. Τα υλικά των επικαλύψεων είναι

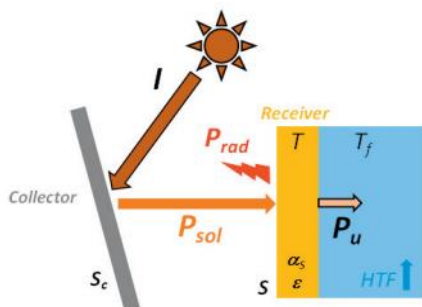
απαραίτητο να συνδυάζουν μεγάλη ηλιακή απορροφητικότητα, αντι-ανακλαστικές στρώσεις και μεταλλικές στρώσεις χαμηλής εκπομπής. Τα πιο κοινά υλικά απορρόφησης ακτινοβολίας είναι μείγματα μεταλλικών-κεραμικών (cermets) όπως Mo-Al₂O₃, Mo-SiO₂ ή W- Al₂O₃ [10]. Δεδομένου ό,τι στη βασική τεχνολογία συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας (CSP), ένας καλός ηλιακός συλλέκτης θα πρέπει να έχει υψηλή απορροφητικότητα (α_s) στην περιοχή μήκους κύματος από 0,3-2,5 μm και χαμηλής συντελεστή εκπομπής (ε) στην υπέρυθρη περιοχή, σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας[20].

Η ηλιακή απορροφητικότητα α_s και η θερμική εκπομπή $\varepsilon(T)$ εξάγονται από τις υπολογισμένες τιμές $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ ολοκληρωμένες επί του μήκους κύματος και σταθμιζόμενες με βάση το ηλιακό φάσμα και το φάσμα της ακτινοβολίας μέλανος σώματος, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον νόμο του Kirchhoff, ένα υλικό μπορεί να εκπέμπει την ακτινοβολία που μπορεί να απορροφήσει σε δεδομένο μήκος κύματος και θερμοκρασία. Οι τιμές $A(\lambda_{IR})$ είναι, συνεπώς, αντιπροσωπευτικές της δυνατότητας εκπομπής των υλικών. Το πάχος των διαφορετικών πολυστρωματικών επικαλύψεων βελτιστοποιούνται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η φωτοθερμική αποτελεσματικότητα.

2.3.1 Θερμο-οπτικές ιδιότητες και ισοζύγιο ενέργειας.

Ανάλογα με τα οπτικά του χαρακτηριστικά, ο ηλιακός συλλέκτης μετατρέπει μόνο ένα ποσό α_s της ηλιακής ενέργειας P_{sol} σε χρήσιμη ενέργεια P_u , που μεταφέρεται στο υγρό μεταφοράς θερμότητας (HTF). Μέρος της ηλιακής ενέργειας χάνεται ως θερμικές απώλειες του συστήματος, P_{loss} . Το ισοζύγιο ενέργειας του συλλέκτη είναι:

$$\alpha_s \cdot P_{sol} = P_u + P_{loss} \quad (1)$$



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού ισοζυγίου στον ηλιακό συλλέκτη. [10]

Η ηλιακή ενέργεια P_{sol} εξαρτάται από την ολική επιφάνεια του κατόπτρου, την ηλιακή ακτινοβολία I που προσπίπτει σε αυτό και την οπτική αποτελεσματικότητα του κατόπτρου, η_{opt} .

$$P_{sol} = S_C \cdot I \cdot \eta_{opt} \quad (2)$$

Οι θερμικές απώλειες του συστήματος είναι το άθροισμα των απωλειών λόγω αντανάκλασης, απώλειες στην μεταφορά ενέργειας από τον συλλέκτη στο υγρό καθώς και η θερμότητα που μεταφέρεται στον περιβάλλοντα χώρο. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις λαμβάνεται υπ' όψη η πρώτη περίπτωση και προκύπτει σύμφωνα με τον νόμο Stefan-Boltzman:

$$P_{loss} \approx P_{rad} = \varepsilon(T) \cdot \sigma(T^4 - T_0^4) \cdot S, \quad (3)$$

όπου,

S : η επιφάνεια του ηλιακού συλλέκτη,

T_0 : η περιβάλλουσα θερμοκρασία

$\sigma = 5,670400 \times 10^{-8} \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{K}^{-4}$: η σταθερά Stefan-Boltzman.

Τέλος, η θερμο-οπτική αποτελεσματικότητα $\eta_{photothermal}$, παρουσιάζει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής ακτινοβολίας σε θερμότητα και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\eta_{photothermal} = \frac{P_u}{P_{sol}} = a_s - \frac{\varepsilon(T) \cdot \sigma(T^4 - T_0^4)}{C \cdot I \cdot \eta_{opt}} \quad (4)$$

Όπου $C = S_C/S$ ο συγκεντρωτικός παράγοντας του συστήματος (Concentrating factor).

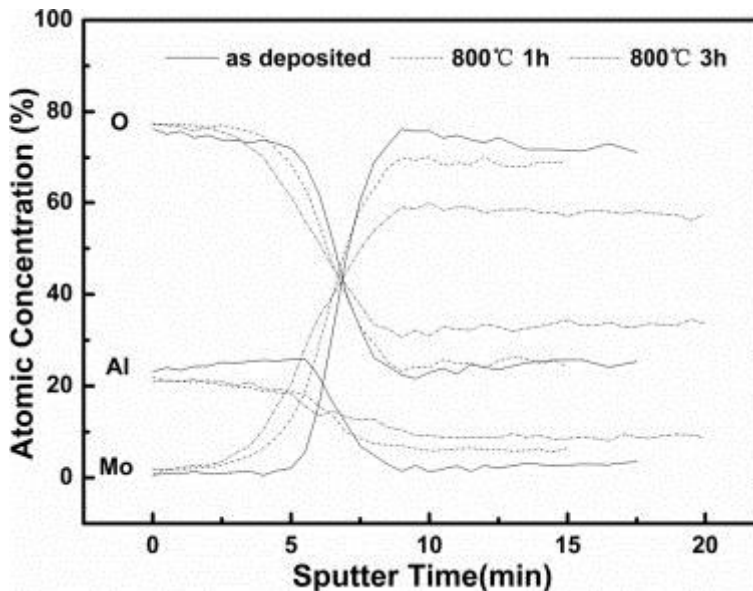
3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ-ΤΡΙΒΗ-ΦΘΟΡΑ

3.1 Θερμική σταθερότητα

Για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως είναι οι συλλέκτες παραβολικού κυλίνδρου στην τεχνολογία συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας (CSP), στην οποία ο συλλέκτης-απορροφητής δουλεύει μακροπρόθεσμα, σε μια υψηλή θερμοκρασία (περίπου 400-600°C), η θερμική σταθερότητα καθίσταται ένα σημαντικό και σοβαρό πρόβλημα. Επιστρώσεις με συνολικό πάχος λιγότερο από 1 μm είναι επιρρεπείς σε αλλαγές μικροδομής, συγκέντρωσης συστατικών καθώς και σε διάχυση και οξείδωση τους όταν παραμένουν σε υψηλές θερμοκρασίες για μακρές χρονικές περιόδους. Αυτές οι αλλαγές θα έχουν ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση της φασματικής απορροφητικότητας και τη μείωση της διάρκειας ζωής και εργασίας του συλλέκτη [20,21]. Καθώς στα δείγματα που μελετώνται στα πλαίσια της εργασίας αυτής βασικά κράματα απορρόφησης είναι Mo-Al₂O₃ και Mo-Si₃N₄, οπότε μελετώνται βιβλιογραφικά οι επιδράσεις της θερμότητας στις επικαλύψεις αυτές.

Η βασική αστοχία της θερμικής σταθερότητας είναι η οξείδωση και η διάχυση του μολυβδαινίου στο κεραμικό Al₂O₃. Το μολυβδαίνιο διαχέεται εύκολα στο στρώμα Al₂O₃ αλλά και ανάμεσα στις επιστρώσεις όταν η θερμοκρασία ξεπερνά τους 400°C [20]. Σε πειράματα που έγιναν από τους Jiushan Cheng et al.[20] για τη θερμική σταθερότητα της επίστρωσης Mo-Al₂O₃ βρέθηκε ότι ο βαθμός διείδυσης του Mo σε όλο το στρώμα Al₂O₃ επηρεάζεται σημαντικά από τις αρχικές ιδιότητες του στρώματος Al₂O₃ όπως η πυκνότητα, η μικροδομή, το πάχος και το μέγεθος του κόκκου. Στα πλαίσια του ίδιου πειράματος διεξήχθη φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES) για διερεύνηση της διεπιφανειακής διάχυσης Mo. Η κατανομή ατομικής συγκέντρωση (Mo, Al, O) στο βάθος της επικάλυψης με το χρόνο χαράξεως υπό διαφορετικές συνθήκες γήρανσης φαίνεται στο Σχ. 3.1. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει τις καμπύλες ατομικής συγκέντρωσης με την αρχική επικάλυψη. Οι άλλες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις καμπύλες ατομικής συγκέντρωσης των 'γερασμένων' επικαλύψεων στους 800 ° C για 1 ώρα και 3 ώρες. Η συνθετική διάχυση στη διεπιφάνεια μεταξύ Mo και Al₂O₃ γίνεται σαφής από αυτή τη γραφική παράσταση. Τα άτομα Mo διαχέονται μέσα στο στρώμα Al₂O₃ και η AES δείχνει ότι τα άτομα O διαχέονται επίσης μέσα στο στρώμα Mo. Τα φαινόμενα είναι πιο σοβαρά μετά από γήρανση στους 800 ° C για 3 ώρες [20].

Η βιβλιογραφική μελέτη της θερμικής σταθερότητας του $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$ δίνει λιγότερα αποτελέσματα καθώς η χρήση της επίστρωσης αυτής αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, η μελέτη της θερμικής σταθερότητας γίνεται με μια σειρά δοκιμών που περιγράφονται παρακάτω.

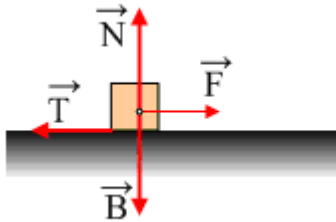


Σχήμα 3.1: Φασματομετρία ηλεκτρονίων Auger για επίστρωση $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$. [20]

Προκειμένου να δοκιμαστεί η σταθερότητα των απορροφητικών επικαλύψεων που αναφέρθηκαν, διεξάγεται θερμική ανόπτηση υπό μέτριο κενό για την προσομοίωση των συνθηκών εργασίας των επικαλυμμένων σωλήνων. Ο μετέπειτα οπτικός χαρακτηρισμός επέτρεψε την διερεύνηση τυχόν αλλοίωσης των στρωμάτων, δεδομένου ότι η θερμική υποβάθμιση λόγω της ασταθούς μικροδομής προκαλεί μείωση στην ηλιακή απορροφητικότητα. Τα πειράματα έδειξαν ότι μέχρι τους 600°C οι συντελεστές θερμικής εκπομπής και θερμικής απορροφητικότητας δεν μεταβάλλονται σημαντικά σε σχέση με το αρχικό δείγμα [25,26,27]. Ωστόσο μετά τους 600°C παρατηρούνται σημαντικές διαφορές που εξηγούνται με συρρίκνωση των επιστρώσεων [25]. Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι η θερμική σταθερότητα είναι ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά των ηλιακών στρωμάτων και για το λόγο αυτό μελετώνται εκτεταμένα. Ο βασικός τρόπος βελτίωσης των χαρακτηριστικών αυτών είναι η αύξηση της πυκνότητας των συστατικών, δηλαδή εξαρτάται από τον τρόπο απόθεσης των στρωμάτων [20,25].

3.2 Τριβή

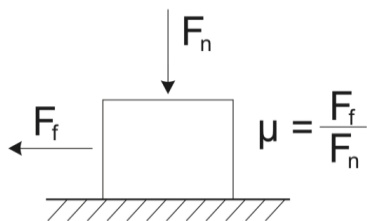
Η τριβή είναι μια εξ' επαφής δύναμη που ορίζεται ως η αντίσταση που προβάλλεται κατά τη σχετική κίνηση δύο σωμάτων που βρίσκονται σε σχετική κίνηση μεταξύ τους. Ο συντελεστής τριβής μ ορίζεται ως ο λόγος της δύναμης που αντιστέκεται στην επαπτομενική κίνηση προς την δύναμη που ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής [11] (Σχ. 3.2, 3.3.)



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση των ανυσμάτων των δυνάμεων: του βάρους (B), της κάθετης δύναμης (N), της τριβής (T) και της εξωτερικής δύναμης (F).

Η τριβή εμφανίζεται με δύο μορφές: ως στατική τριβή και ως τριβή ολίσθησης. Η **στατική τριβή** είναι μια δύναμη που εμφανίζεται όταν τα δύο σώματα βρίσκονται σε σχετική ακινησία και το ένα τείνει να κινηθεί ως προς το άλλο. Η τιμή της δεν είναι σταθερή αλλά έχει μια μέγιστη τιμή η οποία ονομάζεται μέγιστη στατική τριβή ή οριακή τριβή και προσδιορίζεται από την εξίσωση 4:

$$T_{\sigma \max} = \mu_{\sigma} \cdot N \quad (5)$$



Σχήμα 3.3: Ορισμός του συντελεστή τριβής.

Υπάρχουν τρεις νόμοι που αφορούν τη δύναμη τριβής, οι οποίοι είναι [18,19] :

- Η δύναμη της τριβής είναι ανάλογη της κάθετης δύναμης που δέχεται το αντικείμενο
- Η δύναμη της τριβής είναι ανεξάρτητη από την πραγματική επιφάνεια επαφής
- Η δύναμη της τριβής είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας με την οποία τα δύο σώματα κινούνται μεταξύ τους

Αυτοί οι τρεις νόμοι ισχύουν στην περίπτωση τριβής ολίσθησης με ή χωρίς λίπανση υλικών, για την πλειοψηφία των υλικών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν υλικά που δεν υπακούουν σε ορισμένους από αυτούς. Τέτοιο παράδειγμα, αποτελούν τα πολυμερή που συχνά δεν υπακούουν στον πρώτο νόμο.

Οι συντελεστές τριβής είναι απαραίτητοι στο σχεδιασμό εφαρμογών, όπου υπάρχει κίνηση επιφανειών οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Τα δεδομένα για τις τιμές των συντελεστών πρέπει να προέρχονται από δοκιμές και πειράματα σε τριβοσυστήματα παρόμοια με αυτό της εκάστοτε εφαρμογής. Για αυτό το λόγο, δεν έχει κανένα φυσικό νόημα ο όρος «συντελεστής τριβής ενός υλικού». Ο συντελεστής τριβής αναφέρεται πάντα σε ένα ζεύγος υλικών και όχι σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

3.2.1 Είδη τριβής.

Γενικά, η δύναμη τριβής διακρίνεται σε *στατική τριβή*, όταν τα σώματα ισορροπούν και σε *τριβή ολίσθησης*, όταν τα σώματα κινούνται μεταξύ τους. Τριβή ολίσθησης είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην σχετική κίνηση των σωμάτων, τα οποία βρίσκονται σε κίνηση και εφάπτονται. Ονομάζεται, επίσης, και κινητική τριβή. Έχει φορά αντίθετη της κίνησης και μέτρο που δίνεται από την παρακάτω σχέση [18] :

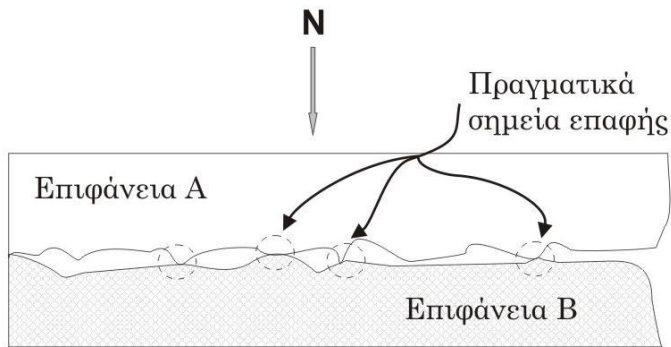
$$T_k = \mu_k \cdot N \quad (6)$$

T_k : η τριβή ολίσθησης

μ_k : ο συντελεστής τριβής ολίσθησης

και N : η κάθετη δύναμη.

Η Τριβολογία είναι η επιστήμη που μελετά τα φαινόμενα και τους μηχανισμούς που αναπτύσσονται κατά τη σχετική κίνηση δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους [18,19]. Η βάση της τριβολογίας έγκειται στο γεγονός ότι οι πραγματικές επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες (εξοχές και εσοχές), οι οποίες εκφράζονται συνήθως με τον όρο της *τραχύτητας*. Έτσι, όταν δύο επιφάνειες τοποθετηθούν η μία πάνω στην άλλη, ορισμένα σημεία που προεξέχουν θα έρθουν σε επαφή (Σχήμα 3.4)[18].



Σχήμα 3.4: Απεικόνιση της επαφής δύο επιφανειών με άσκηση φορτίου. [18]

3.3 Φθορά

Η **φθορά** ορίζεται ως η διαδικασία απομάκρυνσης υλικού από στερεά σώματα, ως αποτέλεσμα της κίνησης μιας επιφάνειας πάνω σε μια άλλη. Η αντοχή στη φθορά λόγω τριβής ενός υλικού οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους και δεν αποτελεί όπως και ο συντελεστής τριβής εγγενή ιδιότητα ενός υλικού, αλλά εξαρτάται από όλα τα στοιχεία του **τριβοσυστήματος** και τα οποία είναι: (α) το εξεταζόμενο υλικό, (β) το υλικό αναφοράς (αντίπαλο σώμα ή ανταγωνιστικό υλικό ως προς το οποίο μελετάται η φθορά του εξεταζόμενου υλικού), (γ) τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα φθοράς και (δ) το περιβάλλον (υγρασία, θερμοκρασία, λίπανση κ.ά).

Βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την λειτουργία του τριβολογικού συστήματος[12,13] είναι:

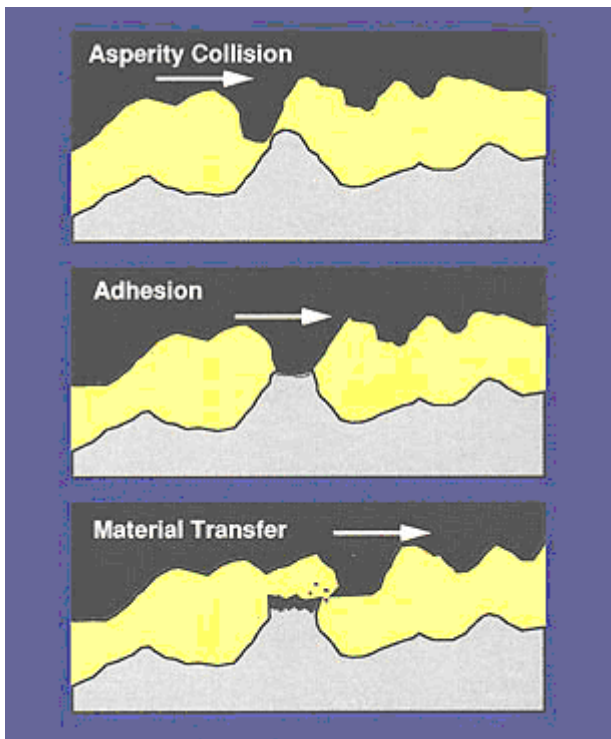
- α) τα υλικά των τριβομένων επιφανειών
- β) η παρουσία επιφανειακού στρώματος (λιπαντικού, ρύπου, οξειδίων)
- γ) η τραχύτητα των επιφανειών
- δ) η σχετική ταχύτητα ολίσθησης
- ε) το εφαρμοζόμενο κάθετο φορτίο
- στ) η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των επιφανειών.

Ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η απώλεια υλικού περιγράφεται από διάφορους μηχανισμούς φθοράς. Οι κυριότεροι μηχανισμοί φθοράς είναι η φθορά πρόσφυσης, η φθορά εκτριβής, η φθορά κόπωσης και η χημική φθορά. Στις περισσότερες ωστόσο μελέτες παρατηρείται ότι συμβάλλουν περισσότεροι του ενός μηχανισμοί φθοράς.

3.3.1 Μηχανισμοί της φθοράς

Όπως προαναφέρθηκε διακρίνονται τέσσερις βασικοί μηχανισμοί φθοράς που σε κάθε περίπτωση μπορεί να δρουν μόνοι τους ή σε συνδυασμό μεταξύ τους. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι [12,13,14]:

- Φθορά πρόσφυσης (adhesion wear) : Όταν η τραχεία επιφάνεια ενός υλικού έρθουν σε επαφή με τα εξογκώματα της αντιτιθέμενης επιφάνειας είναι πιθανό να συγκολληθούν σκληρά το ένα στο άλλο και να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς λόγω των δυνάμεων πρόσφυσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Η σχετική εφαπτομενική κίνηση των επιφανειών προκαλεί την αποκόλληση της επιφάνειας με τα ασθενέστερα ελαττώματα με αποτέλεσμα την αποκόλληση υλικού.



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς πρόσφυσης [18].

Επιπλέον, όταν η φθορά λόγω πρόσφυσης γίνει δριμεία, οδηγεί στην *ενσφήνωση* (*galling*). Αυτό το είδος φθοράς χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό μακροσκοπικών παραφυάδων. Από την άλλη, όταν η φθορά είναι μέτρια προκύπτει η *εκτράχυνση* (*scuffing*). Το είδος αυτό χαρακτηρίζεται από μακροσκοπικά γδαρσίματα παράλληλα στη διεύθυνση της κίνησης, τα οποία οφείλονται σε επιφανειακές παραμορφώσεις. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την παλινδρομική κίνηση των επιφανειών αναπτύσσεται ένα είδος φθοράς, που ονομάζεται φθορά *παλινδρόμησης* (*fretting*).

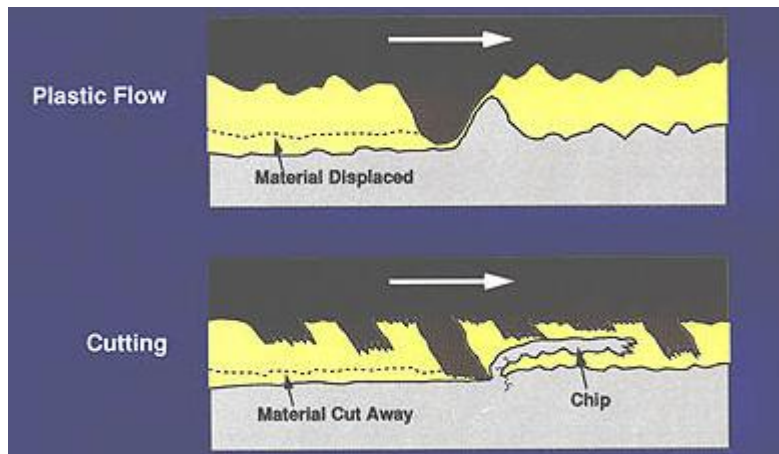
Αυτός ο τύπος της φθοράς εμφανίζεται όταν υπάρχει παλινδρομική κίνηση (Σχήμα 3.6) χαμηλή εύρους – περίπου 1 μm – ανάμεσα σε δύο στερεές επιφάνειες, που έρχονται σε επαφή. Με τον τρόπο αυτό, υλικό αφαιρείται είτε από τη μία είτε και από τις δύο επιφάνειες που έρχονται σε επαφή. Λόγω του μικρού εύρους της κίνησης, τα σωματίδια που δημιουργούνται, δεν μεταφέρονται έξω από τη ζώνη επαφής και δεν απομακρύνονται από το σύστημα. Τα σωματίδια που δημιουργήθηκαν συμβάλλουν περαιτέρω στη φθορά μέσω της εκτριβής. Ένα άλλο πρόβλημα που εμφανίζεται, γνωστό και ως *κόπωση λόγω φθοράς παλινδρόμησης (fretting fatigue)*, είναι οι ρωγμές που δημιουργούνται στην επιφάνεια. Το τελευταίο είναι πολύ σοβαρό φαινόμενο, αφού μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές αστοχίες υλικών [18].



Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της του φαινομένου της φθοράς παλινδρόμησης [18].

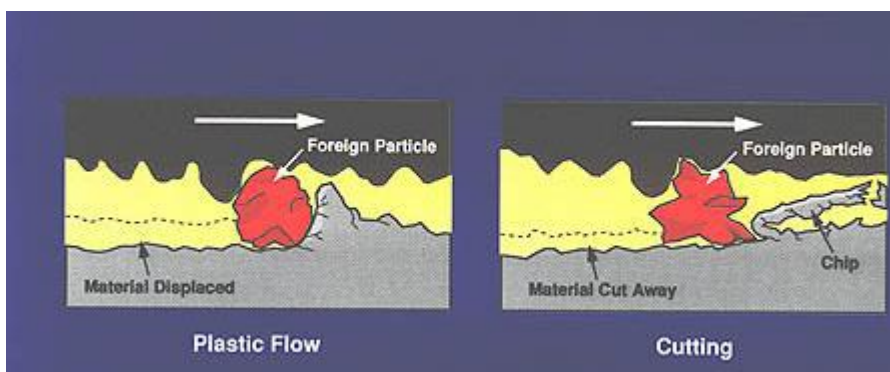
- Φθορά εκτριβής (abrasion wear) : Η φθορά εκτριβής λαμβάνει χώρα σε περιπτώσεις επαφής επιφανειών που η μια είναι αρκετά σκληρότερη από την άλλη ή σε περίπτωση εισχώρησης σκληρών σωματιδίων ανάμεσα στις επιφάνειες επαφής (Σχήμα 3.7). Οι ανομοιομορφίες της σκληρότερης επιφάνειας πιέζονται προκαλώντας μια πλαστική ροή των σωματιδίων της πιο μαλακής επιφάνειας γύρω τους. Με την μετακίνηση της σκληρότερης επιφάνειας το ασθενέστερο υλικό ακολουθεί το σκληρότερο αφήνοντας σημάδια αποκόλλησης στην επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν δύο τύποι φθοράς εκτριβής, η φθορά εκτριβής δύο σωμάτων (two body abrasive wear) και η φθορά εκτριβής τριών σωμάτων (three body abrasive wear).

Η φθορά εκτριβής δύο σωμάτων πραγματοποιείται όταν σκληρά σωματίδια που είναι σταθερά προσκολλημένα σε μία επιφάνεια αφαιρούν υλικό από την άλλη επιφάνεια.



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση φθοράς εκτριβής δύο σωμάτων [18].

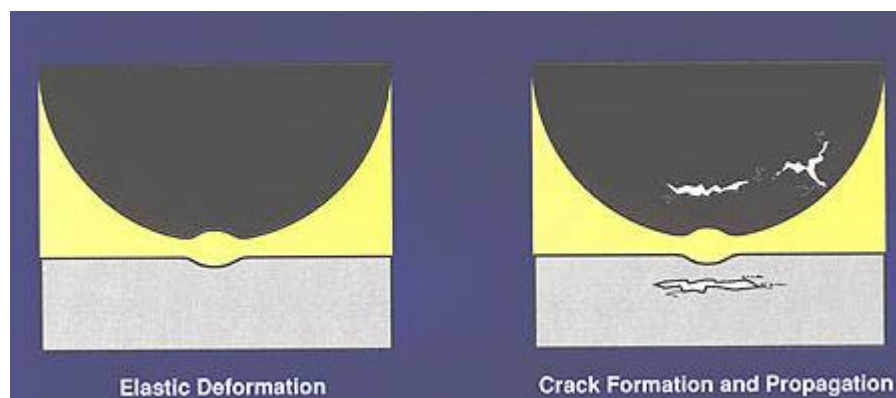
Η φθορά εκτριβής τριών σωμάτων συμβαίνει όταν τα σωματίδια δεν είναι περιορισμένα αλλά είναι ελεύθερα να κυλήσουν και να ολισθήσουν μεταξύ των δύο επιφανειών.



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς εκτριβής τριών σωμάτων [18].

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την αφαίρεση υλικού από μια επιφάνεια είναι η άροση (plowing), το κόψιμο (cutting) και ο κατακερματισμός (fragmentation). Ο μηχανισμός της άροσης εμφανίζεται όταν ένα υλικό βρίσκεται «εκτοπισμένο» στο πλάι, μακριά από τα σωματίδια φθοράς, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αυλακώσεις, που δεν περιλαμβάνουν την άμεση αφαίρεση υλικού. Σύμφωνα με τον μηχανισμό του κοψίματος, το υλικό χωρίζεται από την επιφάνεια με τη μορφή απορριμμάτων, με ελάχιστο ή καθόλου εκτοπισμένο υλικό στα τοιχώματα των αυλακώσεων. Τέλος, στον κατακερματισμό ένα υλικό χωρίζεται από μία επιφάνεια με τη διαδικασία του τεμαχισμού και με εισαγωγή των λειαντικών μέσων προκαλούνται τοπικές ρωγμές στην περιοχή του υλικού. Αυτές οι ρωγμές μπορούν να πολλαπλασιαστούν γύρω από τις αυλακώσεις, λόγω περαιτέρω θραύσεων με συνέπεια την πρόσθετη αφαίρεση υλικού.

- Φθορά κόπωσης (surface fatigue wear) : Η φθορά κόπωσης είναι ένα φαινόμενο που προκύπτει από την επαναλαμβανόμενη περιοδική επαφή μιας επιφάνειας με ένα φορτίο (Σχήμα 3.9) . Η επιφάνεια είναι ικανή να αντέξει το φορτίο αυτό μια φορά αλλά όχι κατ' επανάληψη. Από τους τέσσερις μηχανισμούς κόπωσης, ο πιο συνήθης είναι αυτός της αποκόλλησης (*pitting*). Αρχικά, ξεκινάει με ρηγματώσεις κάτω από την επιφάνεια που στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται και τελικά οδηγούν στην αποβολή υλικού. Άλλες μορφές κόπωσης παρουσιάζονται κατά τη συνεχή κρούση (*impact wear*), ή τη δειύσδυση (*brinelling*) αντικειμένου. Τέλος, συχνά εμφανίζεται και ο μηχανισμός της θραύσης (*spalling*) που παρουσιάζεται όταν δημιουργούνται επαναλαμβανόμενες φορτίσεις. Ο μηχανισμός αυτός είναι διαδομένος σε εύθραυστες επικαλύψεις ή επισκληρυνόμενες επιφάνειες που έχουν εφαρμοστεί σε μαλακότερο υπόστρωμα.



Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς κόπωσης [18].

- Χημική φθορά (corrosion wear) : Η χημική φθορά προκαλείται από χημικές αντιδράσεις κατά την επαφή, που υποβοηθούνται από το περιβάλλον σε συνδυασμό με μηχανισμούς μηχανικής επαφή. Η οξειδωτική φθορά (oxidational wear) είναι η κυριότερη χημική φθορά και εξαιτίας της προκαλούνται στο σύστημα προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης.

4 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΥΛΛΕΚΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

4.1 Δείγματα

Εκτός από την εγκατάσταση πολύ βασικό ρόλο στη τεχνολογία CSP έχει η απορροφητική επικάλυψη που τοποθετείται στο εξωτερικό μέρος των σωλήνων. Οι πολυστρωματικές αυτές επιφάνειες πρέπει να πληρούν πολλές προϋποθέσεις ώστε η εγκατάσταση να είναι αποδοτική. Η ηλιακή απορροφητική επικάλυψη που χρησιμοποιείται στον συλλέκτη πρέπει να έχει καλή σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία, εκτός της φασματικής απόδοσης που αναφέρθηκε παραπάνω [15,22]. Τα τελευταία χρόνια υπήρξε μεγάλη δραστηριότητα και εκτεταμένες προσπάθειες ώστε να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις στις επιφάνειες απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας. Οι προσπάθειες καλύπτουν ένα φάσμα εργασίας συμπεριλαμβανομένης της διαμόρφωσης βασικών θεωριών των οπτικών ιδιοτήτων των υποψήφιων υλικών, έρευνες από μία ποικιλία τεχνικών επικάλυψης, ανάπτυξη των κατάλληλων τεχνικών μέτρησης και ανάλυσης και τον έλεγχο των επιφανειών από επιταχυνόμενη γήρανση [23,24].

Η βασική δομή των επικαλύψεων για τους ηλιακούς συλλέκτες είναι [15,17]:

- Υπόστρωμα ανοξειδωτου ατσάλιου (SS Substrate).
- Φράγμα αντι-διάχυσης (Antidiffusion barrier).
- Ανακλαστής υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared reflector)
- Κεραμομεταλλικό υλικό απορρόφησης (Absorber cermet)
- Αντιανακλαστικό κάλυμμα (Antireflection coating)

Οι οπτικές ιδιότητες είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα του συστήματος, ωστόσο και οι μηχανικές ιδιότητες όπως η πρόσφυση των επικαλύψεων είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη μηχανική σταθερότητα του συστήματος σε μακροχρόνια βάση. Η οπτική απόδοση είναι στενά συνδεδεμένη με τις μηχανικές ιδιότητες της επικάλυψης: αλλαγές στην σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας του Young της επικάλυψης θα μεταβάλλει τις οπτικές ιδιότητες της, ενώ οξειδωτική αποικοδόμηση μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία συγκόλλησης και, επομένως, αποφλοίωση της επικάλυψης. Μετά από μια τέτοια βλάβη το όλο σύστημα θα χάσει την αποτελεσματικότητά της και θα μειώσει σημαντικά τη διάρκεια ζωής του.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής παρασκευάστηκαν και απεστάλησαν στο εργαστήριο της ECP από την εταιρεία Tekniker χωρίς να δίνονται πληροφορίες για τον τρόπο παρασκευής και την επιλογή των επιστρώσεων και οι διαστάσεις τους ήταν 30mm x 30mm x 1mm.

Τα δείγματα χωρίζονται σε δύο παρτίδες (Πίνακας 4.1 και 4.2) που διαφέρουν στη σύσταση και το πάχος των επικαλύψεων.

ΠΡΩΤΟ ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Antireflection coating	SiO ₂	75nm
Absorber cermet	Mo-Al ₂ O ₃	50nm
Infrared reflector	Mo	1000nm
Antidiffusion barrier	Al ₂ O ₃	300nm
Stainless steel substrate	304	

Πίνακας 4.1: Σύσταση πρώτης παρτίδας δειγμάτων.

ΔΕΥΤΕΡΟ ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Antireflection coating	SiO ₂	70-80nm
Absorber cermet	Mo-Si ₃ N ₄	60nm
Infrared reflector	Mo	800nm
Antidiffusion barrier	Al ₂ O ₃	300nm
Stainless steel substrate	304L	

Πίνακας 4.2: Σύσταση δεύτερης παρτίδας δειγμάτων.

Οι διαφορές μεταξύ των δύο ειδών δειγμάτων αφορούν το διαφορετικό υπόστρωμα καθώς στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται ανοξείδωτο ατσάλι τύπου 304, ενώ στη δεύτερη περίπτωση 304L, των οποίων οι συστάσεις δίνονται παρακάτω στον Πίνακα 4.3. Επιπλέον διαφέρει και η στρώση του απορροφητικού υλικού που είναι συνήθως ένα μείγμα κεραμικού με μεταλλικό υλικό (cermet). Στα πρώτα δείγματα χρησιμοποιείται ο συνδυασμός Mo- Al₂O₃- Mo που έχει χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές σε βιομηχανικό επίπεδο για ηλιακούς συλλέκτες [10,15,16].

Ο ανοξειδωτος χάλυβας 304L χρησιμοποιήθηκε λόγω της καλύτερης αντοχής του σε ενδοκρυσταλλική οξείδωση άνω των 450°C. Το στρώμα κεραμομεταλλικού υλικού (cermet) Mo/Si₃N₄ χρησιμοποιήθηκε για τις καλύτερες οπτικές ιδιότητες απορρόφησης που έχει [1].

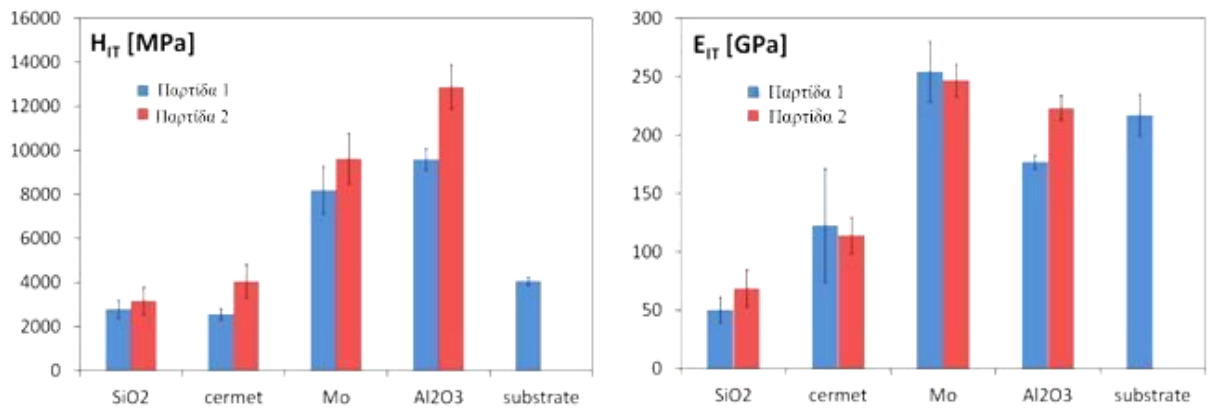
	304	304L
	%	%
Ca	0,08max	0,03max
Mn	2,00max	2,0max
P	0,045max	0,045max
S	0,030max	0,030max
Si	0,75max	0,75max
Cr	18,00-20,00	18,00-20,00
Ni	8,00-12,00	8,00-12,00
N	0,10max	0,10max
Fe	προσαρμογή	προσαρμογή

Πίνακας 4.3: Πίνακας σύστασης για ανοξειδωτο ατσάλι 304 και 304L.

Για τη διερεύνηση της μηχανικής αντοχής υπολογίστηκαν από την ομάδα της εταιρίας CSM που συμμετέχει στο πρόγραμμα NECSO η σκληρότητα H_{IT} και το μέτρο ελαστικότητας του Young E_{IT} . Παρακάτω δίνεται το Διάγραμμα (Σχήμα 4.1) που συγκρίνει τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του Young για κάθε επιμέρους στρώμα και για το υπόστρωμα και δείχνει σαφώς ότι τα στρώματα Mo και Al₂O₃ παρουσίασαν την υψηλότερη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας του Young από όλα τα στρώματα που αποτίθενται. Σε γενικές γραμμές, όλα τα στρώματα της δεύτερης παρτίδας ήταν πιο σκληρά από ό, τι τα αντίστοιχα στρώματα της πρώτης παρτίδας. Η μεγαλύτερη διαφορά ήταν στα αντίστοιχα στρώματα Al₂O₃: $H_{IT} = 9585$ MPa για τα δείγματα της πρώτης παρτίδας, ενώ $H_{IT} = 12887$ MPa για τα δείγματα της δεύτερης παρτίδας, γεγονός που αποδίδεται στο διαφορετικό υπόστρωμα.

Τα αποτελέσματα H_{IT} και E_{IT} αξιολογήθηκαν ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης καθώς για κάθε κύκλο τριβής αποκαλύπτεται υλικό σε μεγαλύτερο βάθος. Σε γενικές γραμμές, η σκληρότητα αυξάνεται στα στρώματα από την επιφάνεια προς το εσωτερικό και μειώνεται πάλι στο μαλακότερο υπόστρωμα από αποτελείται από ανοξειδωτο χάλυβα. Η συμπεριφορά ήταν παρόμοια και για το μέτρο του Young. Ωστόσο, το μέτρο ελαστικότητας του Young παρέμεινε περίπου σταθερό σε μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης καθώς πλησιάζει το υπόστρωμα

δεδομένου ότι το μέτρο Young του υποστρώματος ήταν παρόμοιο με εκείνο των στρωμάτων Mo και Al₂O₃.



Σχήμα 4.1: α) Σκληρότητα και β) μέτρο ελαστικότητας του Young για τις δύο παρτίδες δειγμάτων.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Μεθοδολογία

Για τη μελέτη και την ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου για τον έλεγχο της αντοχής των απορροφητικών επικαλύψεων των ηλιακών συλλεκτών προτάθηκε η παρακάτω μεθοδολογία μετά από μελέτη βιβλιογραφικών αντίστοιχων δεδομένων:

1. Θερμική διαστολή:

Αρχικά τα δείγματα υποβάλλονται σε θέρμανση στους 550°C για 12h30min και αναλύονται στη συνέχεια μέσω SEM και EDAX, τόσο πριν όσο και μετά την κατεργασία με σκοπό να ελεγχθεί η θερμική σταθερότητα στη θερμοκρασία αυτή, δηλαδή (α) αν υπάρχει αποκόλληση των επιστρώσεων, (β) αλλαγή στη σύσταση του φιλμ ή (γ) επίκτητες ασυνέχειες στην επιφάνεια. Το πείραμα επαναλήφθηκε δύο φορές, μια υπό ατμόσφαιρα ηλίου και μια υπό ατμοσφαιρικό αέρα ώστε να μπορούν να προβλεφθούν οι συνέπειες σε περίπτωση εισροής αέρα στην εγκατάσταση.

2. Θερμικός αιφνιδιασμός:

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το ζητούμενο είναι τα συστήματα που θα κατασκευαστούν να λειτουργούν για 20-25 χρόνια και συνεπώς εντός της μεθοδολογίας ελέγχου εισάγεται και ένα πείραμα που να προκαλεί τη γήρανση των υλικών, η οποία προκαλείται από τους θερμικούς κύκλους. Η ταχύτητα αυξομειώσης της θερμοκρασίας είναι 16 °C/s, η ελάχιστη θερμοκρασία είναι -30°C και η μέγιστη θερμοκρασία 595°C.

3. Φθορά εκτριβής (abrasive wear):

Παρόλο που οι εγκαταστάσεις δεν θα έπρεπε να είναι εκτεθειμένες σε απευθείας τριβή, κρίνεται σημαντικό να μελετηθεί η συμπεριφορά των υλικών σε περίπτωση που κάποιο μεταλλικό θραύσμα, άμμος ή άλλο υλικό έρθει σε επαφή με την επιφάνεια και προκαλέσει τοπική τριβή. Για τον λόγο αυτό λαμβάνουν χώρα μια σειρά πειραμάτων σε τριβόμετρο, υπό διαφορετικές συνθήκες φορτίου και κύκλων τριβής, βλέποντας πως συμπεριφέρεται η επικάλυψη και τι απώλεια υλικού υπάρχει κάθε φορά.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπήρχε ο χρόνος για την πραγματοποίηση των τριών παραπάνω μεθοδολογικών βημάτων, ωστόσο παρατίθεται παρακάτω και η συνέχεια της προτεινόμενης μεθοδολογίας.

4. Δοκιμές διάβρωσης:

Στις δοκιμές αυτές θα υποβληθούν τα δοκίμια που έχουν ήδη υποστεί μηχανική τριβή ώστε να ελεγχθεί η διαβρωτική συμπεριφορά, δηλαδή ο πιθανός σχηματισμός ηλεκτροχημικού κελιού που μπορεί να επιταχύνει τη διάβρωση. Οι δοκιμές διάβρωσης θα πρέπει να πραγματοποιούνται υπό ελεγχόμενη υγρασία και υπό κενό ή αδρανές αέριο (Ar). Η συγκέντρωση του οξυγόνου θα πρέπει να ελέγχεται με προσθήκη γνωστού ποσοστού οξυγόνου ή με τον έλεγχο της μερικής πίεσεως του οξυγόνου.

Για τη διάβρωση 3 είδη των δοκιμών σε διαφορετική θερμοκρασία μπορούν να πραγματοποιηθούν:

- 1) Κύκλοι μεταξύ -5°C και 180°C
- 2) Κύκλοι μεταξύ 100°C και 600°C
- 3) Ισόθερμη: 650°C

5.2 Μέθοδοι και όργανα ανάλυσης.

5.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Σχήμα 5.1) είναι μια από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής πληθώρας υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την εξέταση των αντικειμένων. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια από τα φωτεινά κύματα δίνοντας μεγαλύτερη ανάλυση από το οπτικό μικροσκόπιο. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά και εκπέμπονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων δίνει πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης επιφάνειας. Έτσι, από το SEM μπορούν να ληφθούν πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία, τη σύσταση και τη μικροδομή των δειγμάτων.

Η λειτουργία του SEM βασίζεται σε στην ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Όγκος αλληλεπίδρασης καλείται η περιοχή όπου ενεργητικά τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, προσφέροντάς του ενέργεια από τα οποία στη συνέχεια το δείγμα εκπέμπει τις μετρήσιμες μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας, προσφέροντας χρήσιμες πληροφορίες.

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω παραμέτρους:

1. Πλήθος ηλεκτρονίων στη δέσμη
2. Διάμετρο της δέσμης
3. Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων
4. Είδος του δείγματος



Σχήμα 5.1: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

5.2.2 Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)

Η ανάλυση διαχεόμενης ενέργειας, EDAX (EDX ή EDS) (Σχήμα 5.2) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μιας επιφάνειας. Το σύστημα EDAX λειτουργεί σε συνδυασμό με τον Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

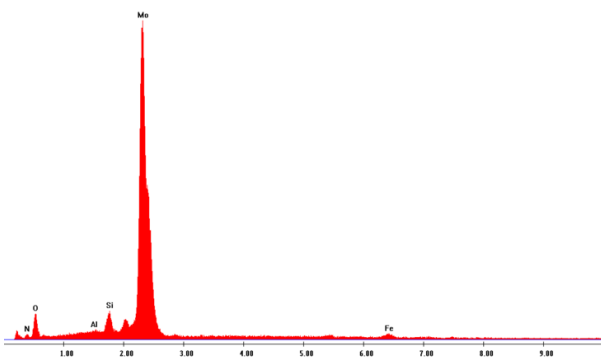
Το δείγμα, βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων αυτών στο δείγμα, τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος απομακρύνονται από τη θέση αφήνοντας κενές θέσεις που καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια μεγαλύτερης ενεργειακής στοιβάδας. Όταν τα ηλεκτρόνια αυτά, μεταπίπτουν στις ενεργειακά ασθενέστερες θέσεις αποβάλλουν ένα ποσό ενέργειας με τη μορφή ακτίνων Χ.

Καθώς η μετάπτωση των ηλεκτρονίων των ατόμων κάθε στοιχείου εκπέμπει μοναδικά ποσά ενέργειας, η μέτρηση της εκπεμπόμενης ενέργειας των ακτίνων Χ κάθε φορά επιτρέπει τον προσδιορισμό της ταυτότητας των ατόμων αυτών.

Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται από το EDAX είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που αποτελεί τη γραφική απεικόνιση της συχνότητας των ακτίνων Χ που εκπέμπεται από κάθε επίπεδο. Η γραφική απεικόνιση περιλαμβάνει κορυφές διαφορετικής έντασης που αντιστοιχούν στα ενεργειακά επίπεδα όπου ανιχνεύεται σήμα περισσότερων ακτίνων Χ. Κάθε κορυφή είναι μοναδική για κάθε άτομο και αντιστοιχεί σε ένα μοναδικό στοιχείο. Η συγκέντρωση των στοιχείων δίνεται αναλογικά με το ύψος των κορυφών (Σχήμα 5.3)



Σχήμα 5.2: Το σύστημα SEM (FEI Quanta 200) με EDAX (EDAX Metek New XL30) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 5.3: Φάσμα EDAX από υλικό πολλαπλών επικαλύψεων.

5.2.3 Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση με **περίθλαση ακτίνων X** δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σ' ένα κρυσταλλικό υλικό. Μέσω της XRD συμπληρώνεται η στοιχειακή ανάλυση καθώς δίνεται η κρυσταλλική δομή των υλικών. Για παράδειγμα, γίνεται αντιληπτό αν ένα υλικό αποτελούμενο από άνθρακα είναι γραφίτης, διαμάντι ή μείγμα τους. Η XRD χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση των διάφορων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού καθώς και για την παρατήρηση των αλλαγών σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγή.

Η βασική αρχή της XRD είναι το φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, μήκος κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων ενώ παράλληλα προσδιορίζονται και τα διαστήματα d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της γωνίας θ της ακτινοβολίας X σύμφωνα με το νόμο του Bragg: [5]

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Η ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης γίνεται μετρώντας την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας ενώ η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας γίνεται προσδιορίζοντας τα κρυσταλλικά επίπεδα d , που είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση. [5]

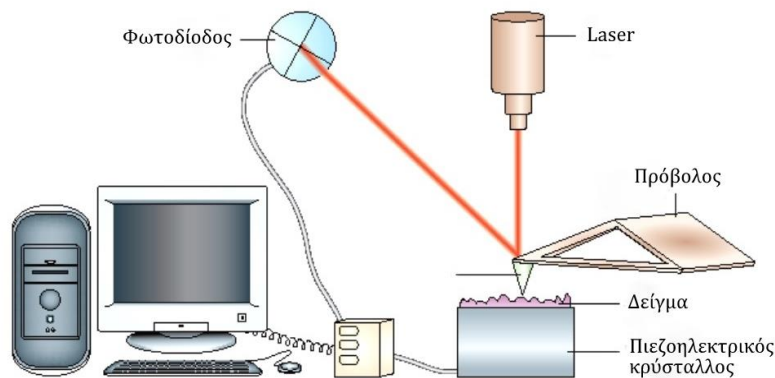
5.2.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μέθοδος της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης, είναι ευρέως διαδεδομένη καθώς είναι δυνατό να εφαρμοστεί τόσο σε μονωτές όσο και σε αγωγούς και ημιαγωγούς.

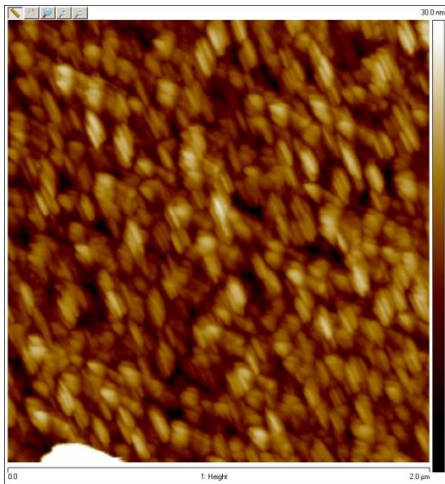
Το δείγμα σαρώνεται από μια ακίδα που βρίσκεται στην άκρη ενός προβόλου και λόγω των ανωμαλιών της επιφάνειας, ασκούνται στην ακίδα διαφορετικές δυνάμεις που κάνουν τον πρόβολο να λυγίζει. Μια ακτίνα laser ανακλάται στο πίσω μέρος του προβόλου καταλήγοντας σε μια φωτοδίοδο, στην έξοδο της οποίας καταγράφονται ως τάση οι κινήσεις της ακίδας λόγω της τοπογραφίας του δείγματος. Η τάση στην φωτοδίοδο καθορίζει την δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος, κατά την έναρξη της μέτρησης ορίζεται μια τιμή της τάσης και απαιτείται να παραμένει σταθερή κατά τη σάρωση του δείγματος. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (Controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός H/Y να

μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με έναν πιεζοηλεκτρικό σαρωτή επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή. Η καταγραφή της μετατόπισης του πιεζοκρυστάλλου μέσω Η/Υ δίνει τελικά την τοπογραφία της επιφάνειας.[7] (Σχήμα 5.4, 5.5)

Υπάρχουν τρία ήδη λειτουργίας της μεθόδου, πρώτον με συνεχή επαφή ακτίνας-δείγματος (AFM contact mode) ,δεύτερον με περιοδική επαφή (AFM tapping mode) και τρίτον χωρίς επαφή (non-contact mode).



Σχήμα 5.4: Διάταξη λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.



Σχήμα 5.5: Εικόνα του δείγματος στην αρχική κατάσταση που έχει ληφθεί με AFM.

5.2.5 Οπτική προφίλομετρία λευκού φωτός

Το προφιλόμετρο λευκού φωτός, χρησιμοποιείται για την μέτρηση και τον χαρακτηρισμό επιφανειών ως προς την τραχύτητα. Δίνει εικόνες 2D και 3D της επιφάνειας των δειγμάτων. Η μέτρηση γίνεται χωρίς επαφή με τα δείγματα και μπορεί να μετρήσει και επιφάνειες με

πολύ μικρή τραχύτητα. Η πλευρική ανάλυση είναι $0,64\mu\text{m}$ ενώ η κάθετη ανάλυση $0,1\text{nm}$ (Σχήμα 5.6).

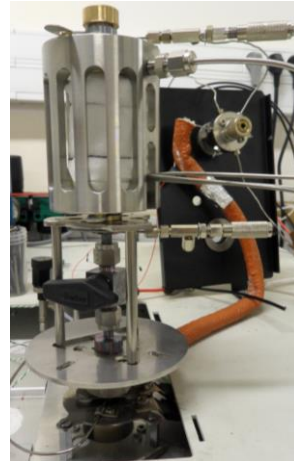


Σχήμα 5.6: Προφιλόμετρο λευκού φωτός (Zygo NewView 6300)

5.3 Πειραματικές διατάξεις.

5.3.1 Αέριος Χρωματογράφος συνδυασμένος με φασματομετρία μάζας.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική λόγω της μεγάλης ευαισθησίας, της ταχύτητας, των πολλών επιλογών πληρωτικών υλικών και της ευελιξίας. Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από: τον εισαγωγέα δείγματος, τη στήλη και τον ανιχνευτή καθώς επίσης το φέρον αέριο και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων. [6] Στη συγκεκριμένη εργασία, ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιήθηκε καθώς στην Ecole Centrale Paris, έχει προστεθεί μια πατέντα που επιτρέπει τη διεξαγωγή θερμικών αιφνιδιασμών όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7.



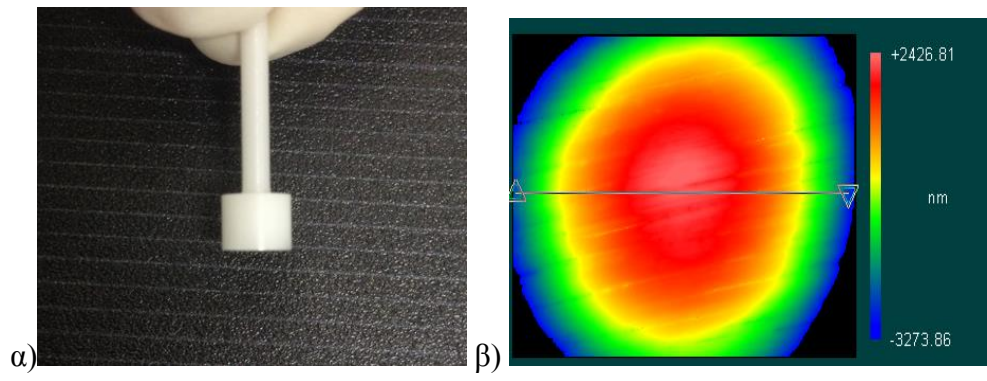
Σχήμα 5.7: α) Ο αέριος χρωματογράφος (ThermoElectron GC-Trace ultra) συνδεδεμένος με φασματοόμετρο μάζας DSQII και τον εισαγωγέα Optic 3/4, β) ο αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι θερμοκοί αιφνιδιασμοί.

5.3.2 Νανοτριβόμετρο

Για τα πειράματα της τριβής των επιφανειών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε νανοτριβόμετρο της εταιρείας CMS Instruments (Σχήμα 5.8) με δυνατότητα απόδοσης φορτίου από 50μN έως 1N. Στο τριβόμετρο προσαρμόστηκε ακίδα διαμέτρου 100mm από διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) (Σχήμα 5.9). Το λογισμικό του τριβομέτρου δίνει πληροφορίες για τις δοκιμές τριβής, δίνοντας κάθε στιγμή το φορτίο, την κάθετη δύναμη, την οριζόντια δύναμη και τον συντελεστή τριβής.



Σχήμα 5.8: Τριβόμετρο CSM Instruments.



Σχήμα 5.9: α) Φωτογραφία της ακίδας και β) εικόνα του οπτικού προφιλόμετρου απο το κάτω μέρος της ακίδας.


6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Θερμικές δοκιμές στα δείγματα Mo-Al₂O₃.

6.1.1 Θερμικός αιφνιδιασμός

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε στον ειδικό θάλαμο που έχει προσαρμοστεί στον αέριο χρωματογράφο Thermo Electron GC-Trace ultra. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ενός σωλήνα χαλαζία με διάμετρο 2mm. Καθώς η απόθεση έχει γίνει σε υπόστρωμα ανοξειδώτου ατσαλιού 30x30mm είναι απαραίτητη η κοπή του δείγματος για την εισαγωγή στον σωλήνα. Η κοπή γίνεται με μύλο διαμαντιού και το δείγμα που λήφθηκε για κατεργασία είχε διαστάσεις 2x30mm. Πραγματοποιούνται 16 κύκλοι θερμικού αιφνιδιασμού από -30 ως 595°C.

Αρχικό χρώμα: 

Χρώμα μετά την κατεργασία: 

Διάχυση στο σωλήνα: 

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

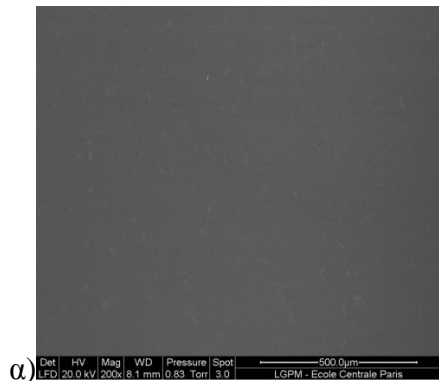
Επιλέγονται σημεία στο κέντρο του δείγματος και μελετώνται τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, και παρατηρείται σε μεγέθυνση η επιφάνεια των επικαλύψεων. Οι αναλύσεις τόσο για το δείγμα αυτό όσο και για τα δείγματα που θα ακολουθήσουν έγιναν με της εξής συνθήκες λειτουργίας SEM:

Τάση: 20 kV

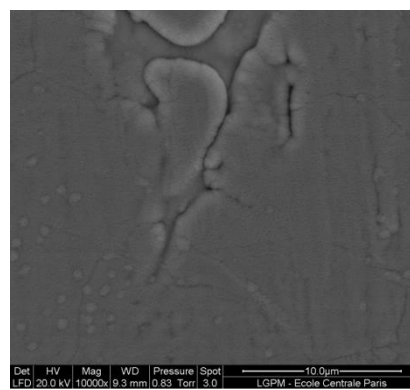
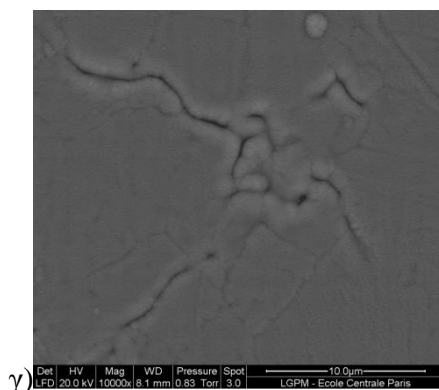
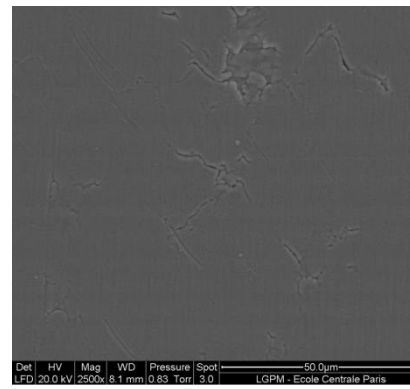
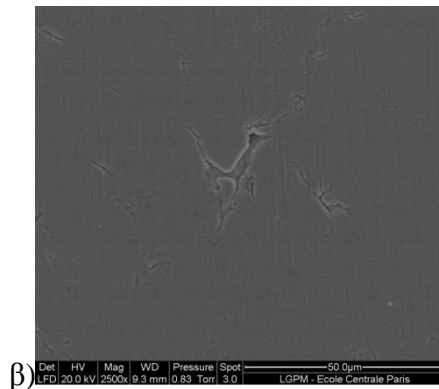
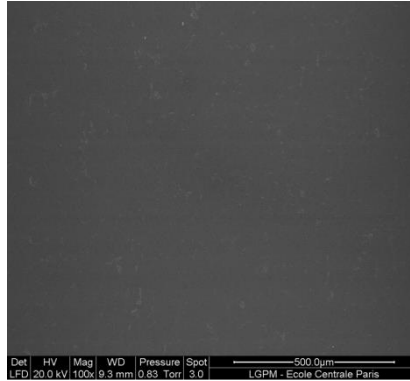
Πίεση: 0,83Torr

Spot size: 3mm

Πριν την κατεργασία



Μετά την κατεργασία



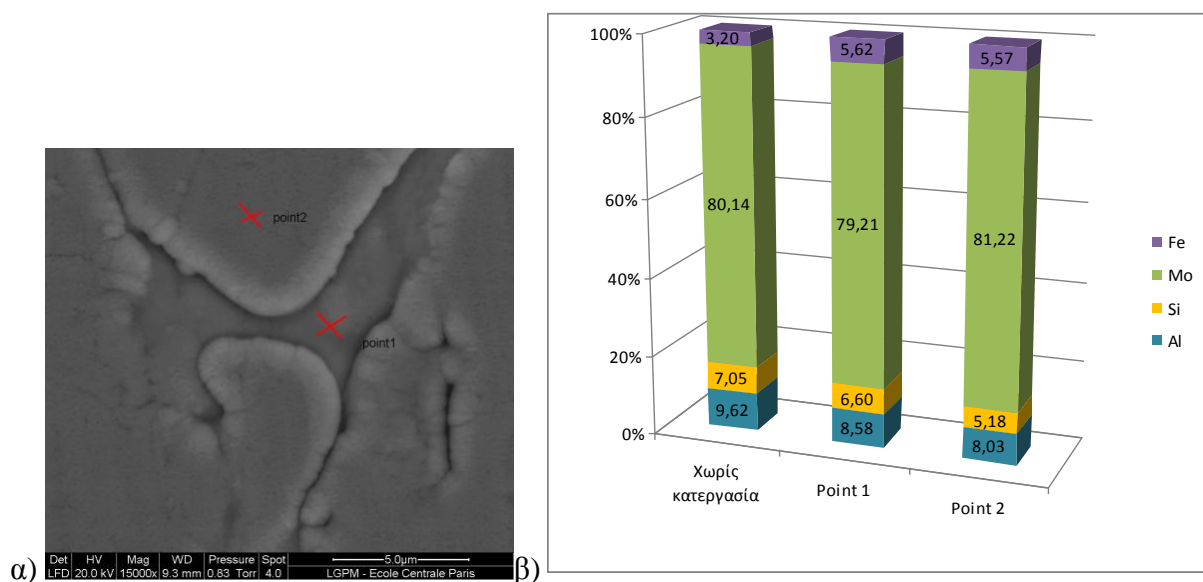
Σχήμα 6.1: Μορφολογία της επιφάνειας από SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000

Στις παραπάνω εικόνες (Σχήμα 6.1), παρατίθενται φωτογραφίες που έχουν ληφθεί από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στόχος της ανάλυσης αυτής, ήταν να μελετηθεί οπτικά η επιφάνεια του δείγματος και οι διαφορές που είναι ορατές με τη χρήση του μικροσκοπίου πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι κάποιες πτυχώσεις που παρατηρούνται στην επιφάνεια πριν την κατεργασία

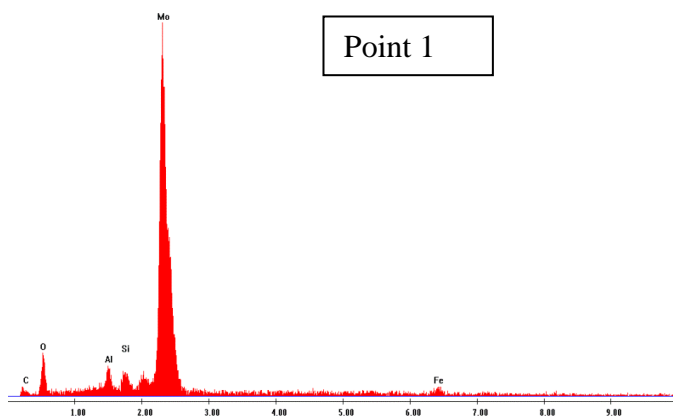
έχουν διογκωθεί δημιουργώντας ένα κενό στην τελευταία επίστρωση, γεγονός που αποδεικνύεται και με τις περαιτέρω αναλύσεις (EDAX, XRD) που παρουσιάζονται παρακάτω.

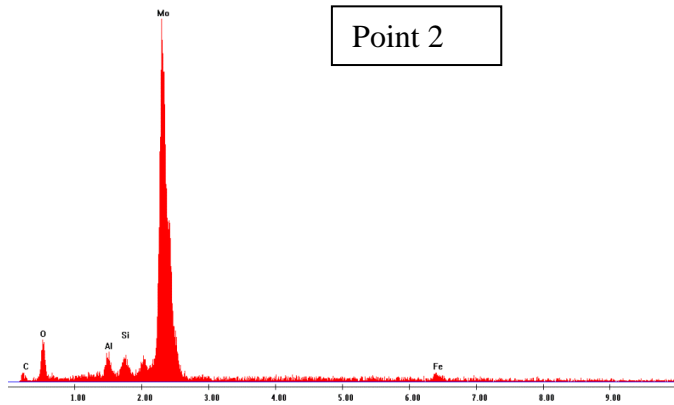
- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)

Για τη λεπτομερέστερη μελέτη των δειγμάτων γίνεται ανάλυση EDAX σε ένα σημείο μετά την κατεργασία και συγκρίνεται με ένα σημείο της επιφάνειας πριν την κατεργασία. Τα αποτελέσματα που δίνονται παρακάτω εξάγονται με ποσοτική ανάλυση EDAX. Τα ποσοστά που έχουν αναλυθεί (Σχήμα 6.2, 6.3) περιέχουν μόνο τα μεταλλικά στοιχεία καθώς τα ελαφρότερα στοιχεία όπως το οξυγόνο ή το άζωτο ανιχνεύονται σε μεγαλύτερη ένταση που δεν αποτυπώνει πάντα την πραγματική τους συγκέντρωση.



Σχήμα 6.2: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



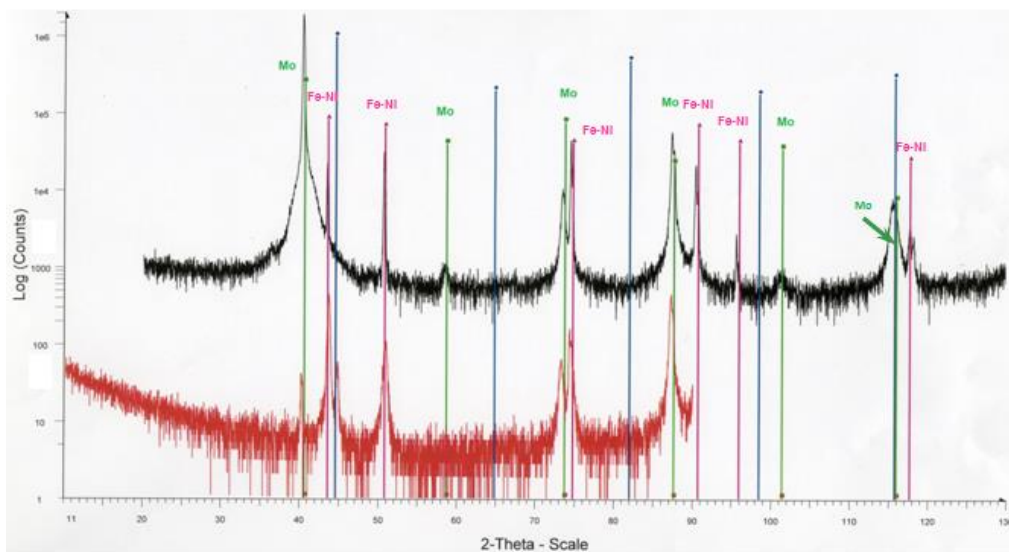


Σχήμα 6.3: Φάσμα EDAX για τα σημεία που εικονίζονται στο Σχήμα.

Εξηγώντας τα αποτελέσματα του διαγράμματος των συγκεντρώσεων των στοιχείων του δείγματος, παρατηρείται ότι στο σημείο 1, που βρίσκεται στο εσωτερικό της πτύχωσης υπάρχει μια μικρή μείωση του μολυβδαινίου, οπότε υποδεικνύει ότι πιθανότατα η ουσία που αποτέθηκε στο γυάλινο σωλήνα ήταν το μολυβδαίνιο, γεγονός που εξηγείται βιβλιογραφικά καθώς όπως έχει αναφερθεί εκτενώς στην ενότητα 3.1 το μολυβδαίνιο είναι πολύ ευαίσθητος σε διάχυση στις υψηλές θερμοκρασίες [20,23].

- XRD

Η ανάλυση XRD έγινε στο δείγμα πριν και μετά τη θερμική κατεργασία και παρακάτω δίνεται το φάσμα με μαύρο χρώμα για το αρχικό δείγμα και με κόκκινο χρώμα για το κατεργασμένο (Σχήμα 6.4).




Σχήμα 6.4: Φάσμα XRD για το δείγμα πριν (μαύρο χρώμα) και μετά (κόκκινο χρώμα) τους θερμικούς αφινδιασμούς.

Στο παραπάνω φάσμα XRD φαίνεται το αποτέλεσμα της ανάλυσης πριν τη θερμική κατεργασία και με κόκκινο χρώμα η ανάλυση μετά τη θερμική κατεργασία. Πάνω στο φάσμα επισημαίνονται με πράσινες ευθείες οι κορυφές του μεταλλικού μολυβδαινίου και παρατηρείται ότι σε ορισμένα σημεία μειώνονται ή εξαφανίζονται, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι υπήρξε διάχυση του μολυβδαινίου με αποτέλεσμα τη μείωσή του στην επιφάνεια του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή του μολυβδαινίου στις $40,8^\circ$ μειώνεται, ενώ στις $58,8^\circ$ εξαφανίζεται. Επιπλέον, στο φάσμα του δείγματος μετά την κατεργασία εμφανίζονται κορυφές που στο αρχικό δείγμα δεν υπήρχαν και επισημαίνονται με μπλε και ροζ χρώμα. Οι κορυφές περίθλασης πιθανότατα αποδίδονται στο σίδηρο και νικελίο του υποστρώματος λόγω της εξασθένησης των πάνω επιστρώσεων.

6.1.2 Θέρμανση για 12h30min υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου.

Ο στόχος της δοκιμής αυτής είναι να μελετηθεί η αντοχή των υλικών σε έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες για πολλές ώρες. Το αδρανές αέριο υπό το οποίο διεξάγεται το πείραμα είναι το ήλιο (He) και η επιλογή να γίνει υπό αυτές τις συνθήκες είναι να προσομοιωθούν οι συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης. Όπως και το πείραμα των θερμικών αιφνιδιασμών, το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε στον ειδικό θάλαμο του αερίου χρωματογράφου Thermo Electron GC-Trace ultra.

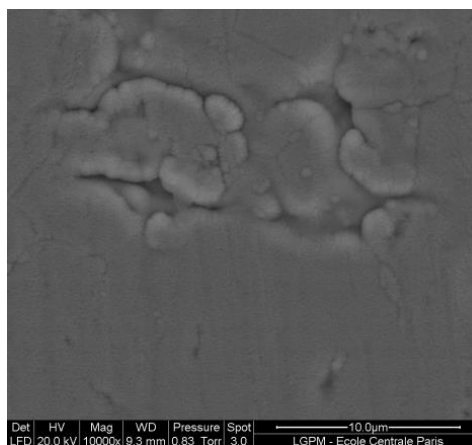
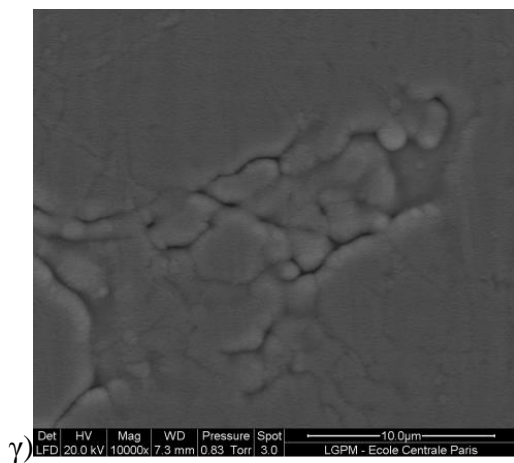
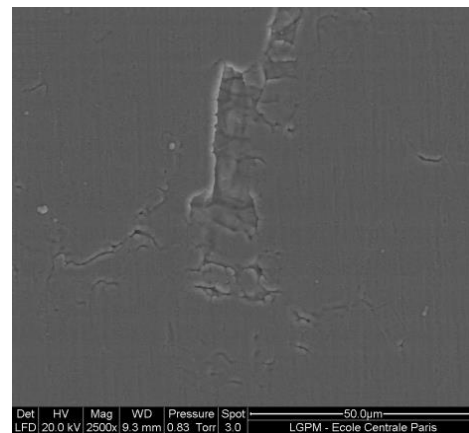
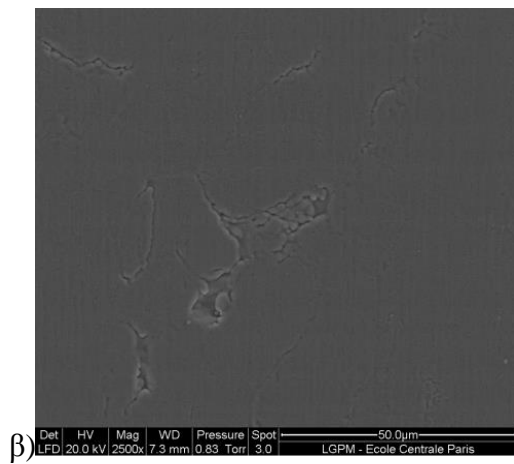
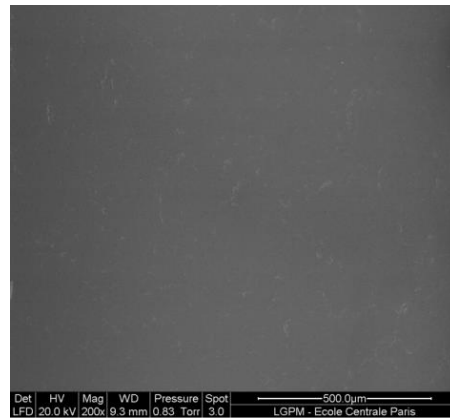
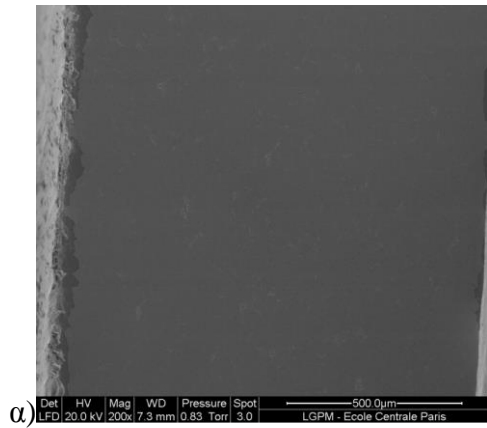
Αρχικό χρώμα: 

Χρώμα μετά την κατεργασία: 

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Πριν την κατεργασία

Μετά την κατεργασία

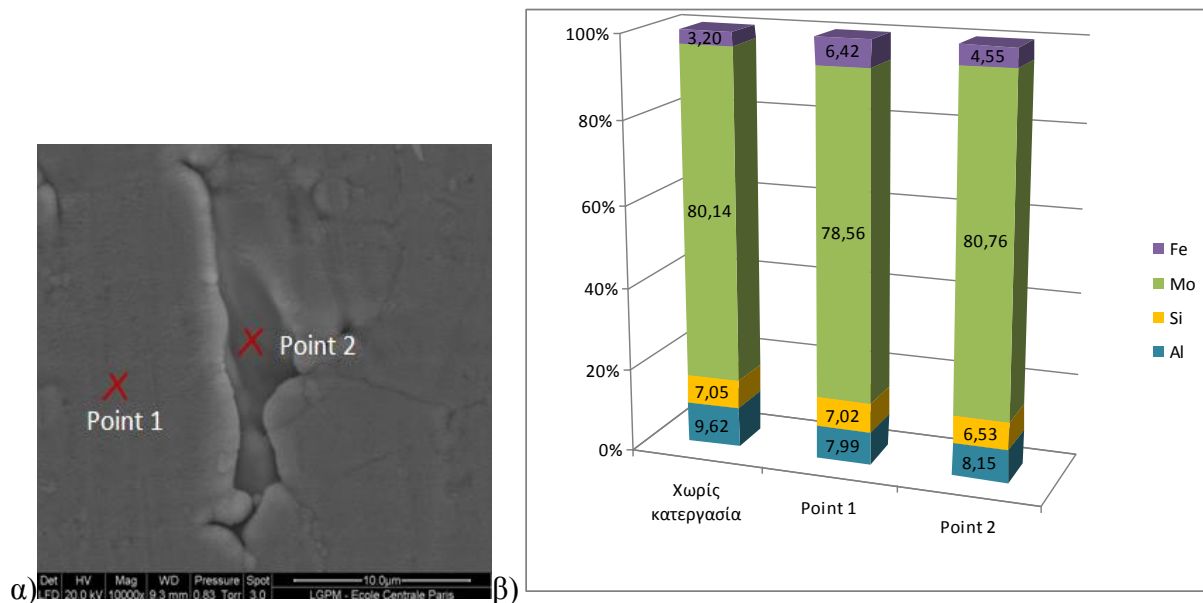


Σχήμα 6.5: Μορφολογία της επιφάνειας από SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

Στην περίπτωση αυτή (Σχήμα 6.5), παρατηρούνται μικρότερες μεταβολές στη μορφολογία της επιφάνειας μετά την κατεργασία οπότε αναμένεται σταθερότερη συμπεριφορά κατά τη θέρμανση υπό αδρανές αέριο.

- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)

Η ανάλυση EDAX (Σχήμα 6.6) έγινε σε ένα σημείο της επιφάνειας που μετά την κατεργασία παρουσίαζε ανομοιομορφία και υπολογίστηκαν τα ποσοστά των μεταλλικών στοιχείων.




Σχήμα 6.6: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Όπως υποδεικνύουν τα ποσοστά στο διάγραμμα 6.6β δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τμήματος της πτύχωσης και συνεπώς δεν θεωρείται αξιοσημείωτη μεταβολή της επιφάνειας.

6.1.2 Θέρμανση για 12h30min υπό ατμοσφαιρικό αέρα.

Το πείραμα αυτό διεξήχθη σε φούρνο Carbolite με μέγιστη θερμοκρασία 750°C με σκοπό τον έλεγχο της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε περίπτωση διαρροής αέρα μέσα στην εγκατάσταση.

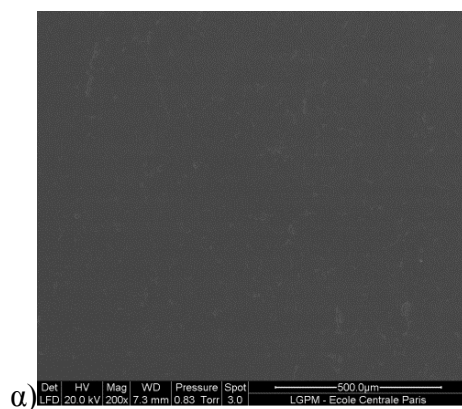
Αρχικό χρώμα: 

Χρώμα μετά την κατεργασία: 

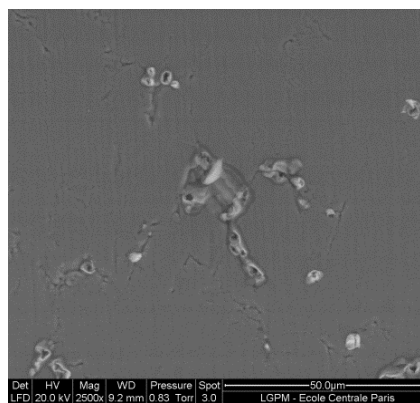
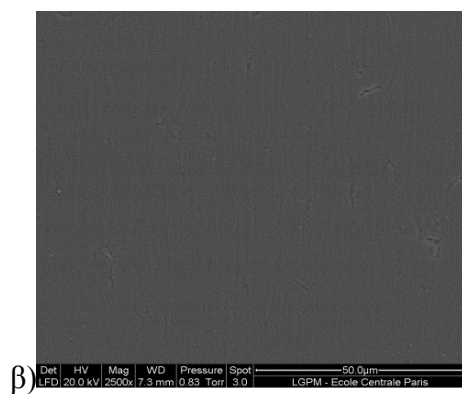
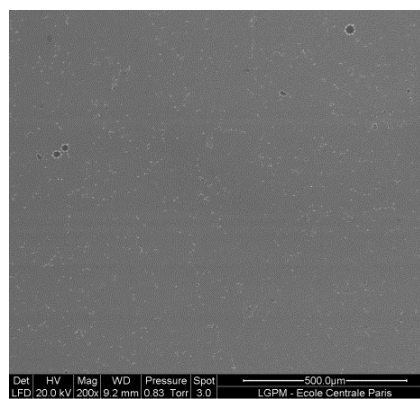
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

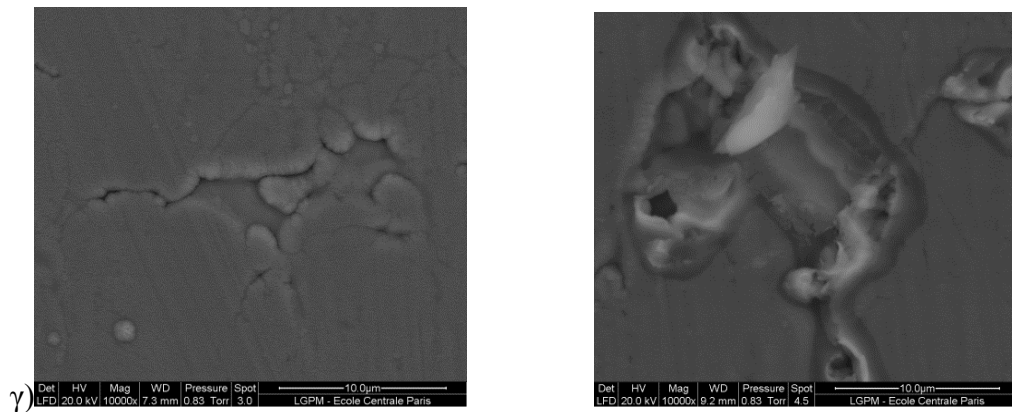
Στην περίπτωση αυτή, η παρατήρηση της επιφάνειας (Σχήμα 6.7) ήταν ιδιαίτερα σημαντική καθώς οι ατέλειες που δημιουργήθηκαν ήταν ορατές ακόμα και με γυμνό μάτι. Το μικροσκόπιο ωστόσο, δίνει μια πλήρη εικόνα της κατάστασης της επιφάνειας για να μπορέσει να αναλυθεί περαιτέρω.

Πρίν την κατεργασία



Μετά την κατεργασία



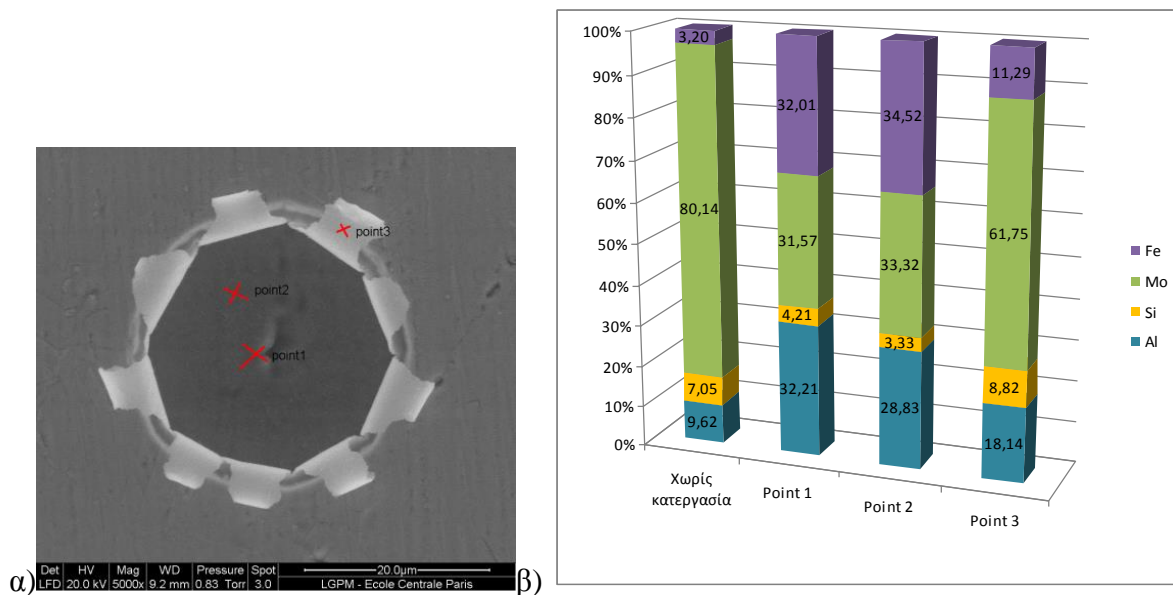


Σχήμα 6.7: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πρίν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

Στην δοκιμή αυτή, είναι φανερή πληθώρα ελαττωμάτων που προκλήθηκαν από το πείραμα στο οποίο το δείγμα υποβλήθηκε. Η επιφάνεια παρουσιάζει ‘τρύπες’ και ασυνέχειες σε πολλά σημεία και φαίνεται οι επιστρώσεις να έχουν αποκολληθεί. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, λαμβάνοντας υπ’ όψη ότι η μεταλλική επιφάνεια έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα οπότε πολλά από τα στοιχεία είναι πιθανό να οξειδωθούν.

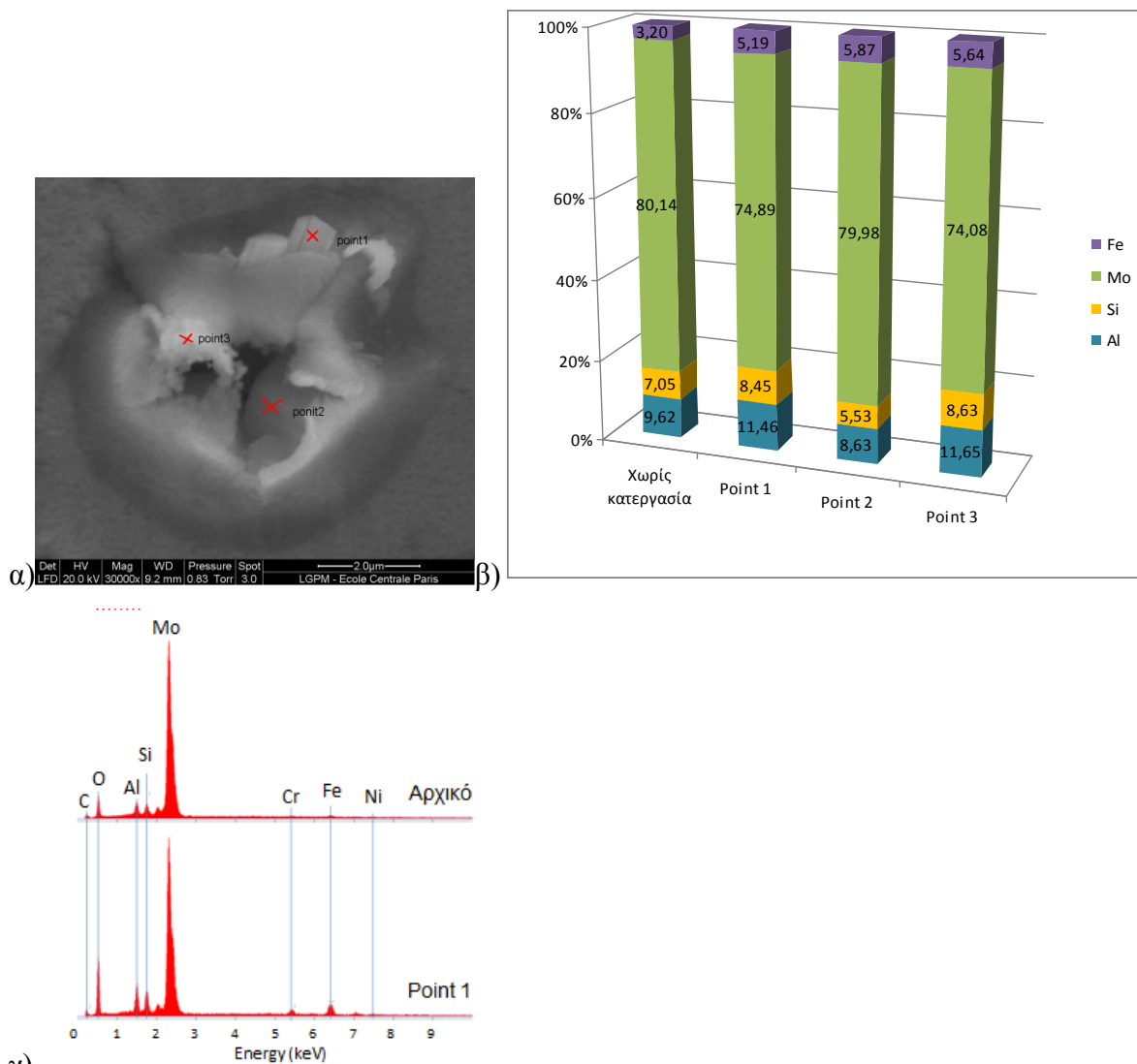
- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)

Όπως είναι φανερό απο τις παραπάνω εικόνες η θέρμανση υπο ατμοσφαιρικό αέρα έχει προκαλέσει σε πολλά σημεία την αποκόλληση των επιστρώσεων, σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι να μελετηθεί ποιές επιστρώσεις έχουν μετακινηθεί ή αποκολληθεί και μέχρι ποιο βάθος το δείγμα είναι πλέον ακάλυπτο. Για το λόγο αυτό έχουν επιλεγθεί δύο σημεία με έντονες αποκολλήσεις που αναλύονται με EDAX για να αποδοθεί και να συγκριθεί η σύστασή τους.



Σχήμα 6.8: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Στο παραπάνω διάγραμμα του Σχήματος 6.8β, η πρώτη στήλη παρουσιάζει τη σύσταση του δείγματος πριν απο την κατεργασία και στη συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των σημείων 1, 2, 3 όπως φαίνονται SEM στο Σχήμα 6.8α. Στο εσωτερικό της ‘οπής’ που έχει δημιουργηθεί, τα δύο σημεία που αναλύθηκαν, παρουσιάζουν παρόμοιες συστάσεις δηλαδή μειωμένη ποσότητα μολυβδαινίου, αυξημένη ποσότητα σιδήρου και αλουμινίου, γεγονός που δείχνει ότι είναι πολύ πιθανό να έχουν αποκαλυφθεί η τρίτη και η τέταρτη στρώση (Mo και Al_2O_3). Το σημείο 3, το οποίο φαίνεται να αποτελεί τμήμα της στρώσης που έχει αποκολληθεί, παρουσιάζει μειωμένη ποσότητα μολυβδαινίου και ελαφρά αύξηση αλουμινίου και σιδήρου. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι πρόκειται για την κάτω πλευρά του κεραμομεταλλικού υλικού απορόφησης (Mo- Al_2O_3).



γ)

Σχήμα 6.9: α) Φωτογραφία από SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων, γ) φάσμα EDAX για το αρχικό δείγμα και το σημείο 1.


Στο τμήμα της επιφάνειας που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.9α δεν έχει γίνει πλήρης αποκόλληση των επιστρώσεων όπως στην παραπάνω περίπτωση, ωστόσο είναι προφανής η δημιουργία μιας αρκετά έντονης ανωμαλίας. Όπως και πριν, στο Σχήμα 6.9β στην πρώτη στήλη του διαγράμματος των συγκεντρώσεων δίνεται η σύσταση του ακατέργαστου δείγματος και στη συνέχεια η σύσταση για τα εικονιζόμενα σημεία 1, 2 και 3 του Σχήματος 6.9α. Στην περίπτωση αυτή, οι αποκλίσεις σε σύσταση από το αρχικό δείγμα είναι πολύ μικρότερες με κυριότερη ποσοτική αύξηση αυτή του αλουμινίου. Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται στο φάσμα EDAX του Σχήματος 6.9γ, η κορυφή του οξυγόνου έχει αυξηθεί σε σχέση με το αρχικό, γεγονός που αποδίδεται είτε σε σχηματισμό οξειδίων μετάλλων, είτε σε σχετική αύξηση της ποσότητας Al_2O_3 λόγω απώλειας άλλων συστατικών.

6.2 Θερμικές δοκιμές στα δείγματα Mo-Si₃N₄.

Τα πειράματα που περιγράφηκαν στην παράγραφο 6.1 επαναλαμβάνονται με τις ίδιες συνθήκες για το δεύτερο είδος δειγμάτων που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

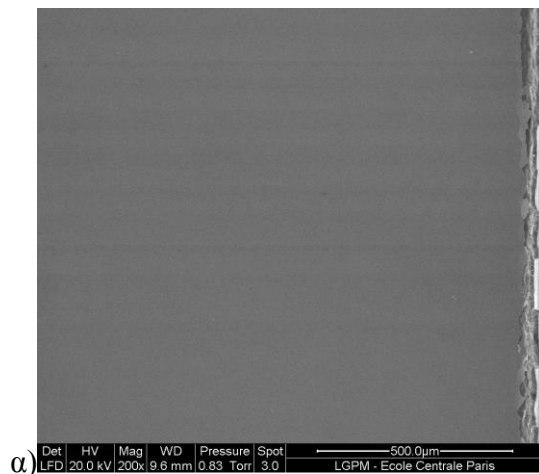
6.2.1 Θερμικός αιφνιδιασμός.

Αρχικό χρώμα: 

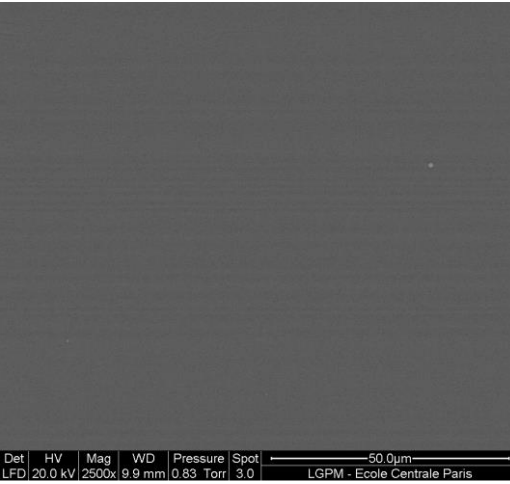
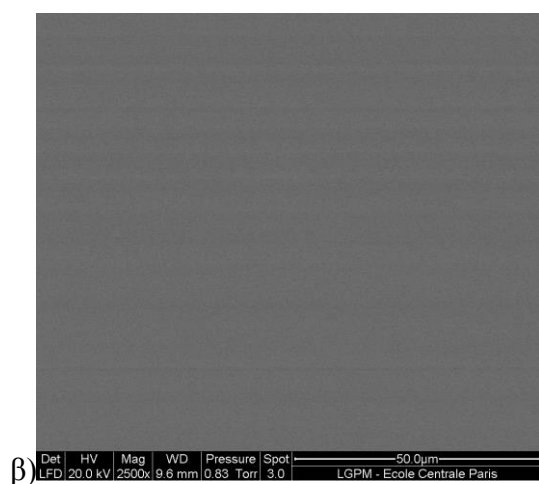
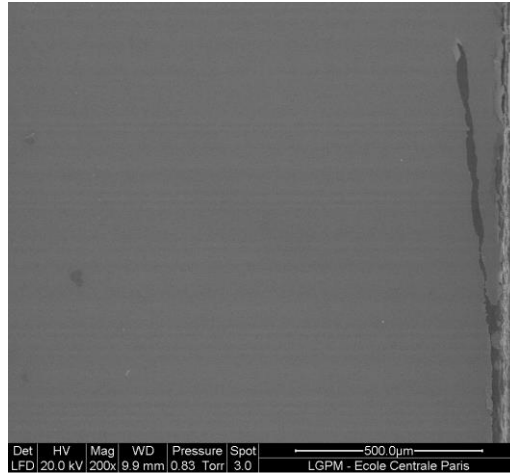
Χρώμα μετά την κατεργασία: 

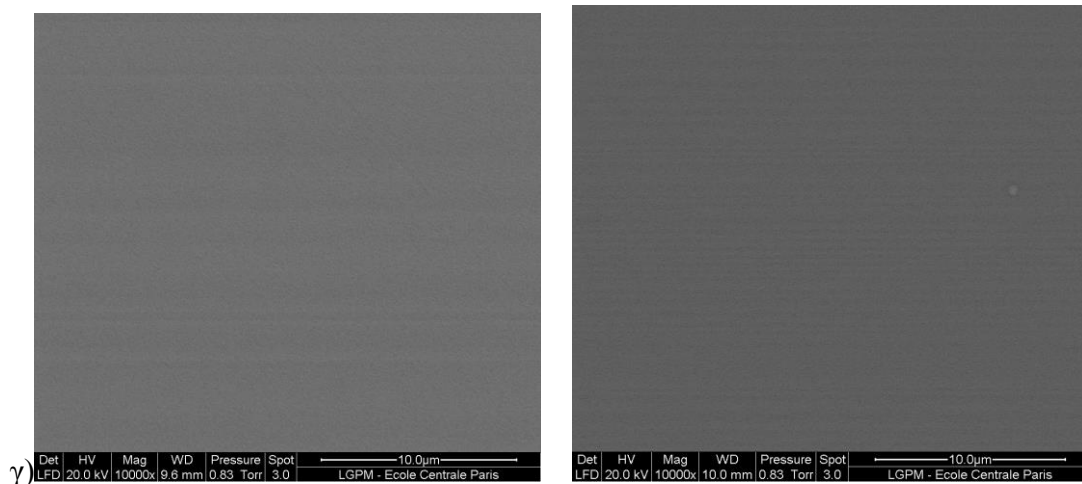
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Πριν την κατεργασία



Μετά την κατεργασία



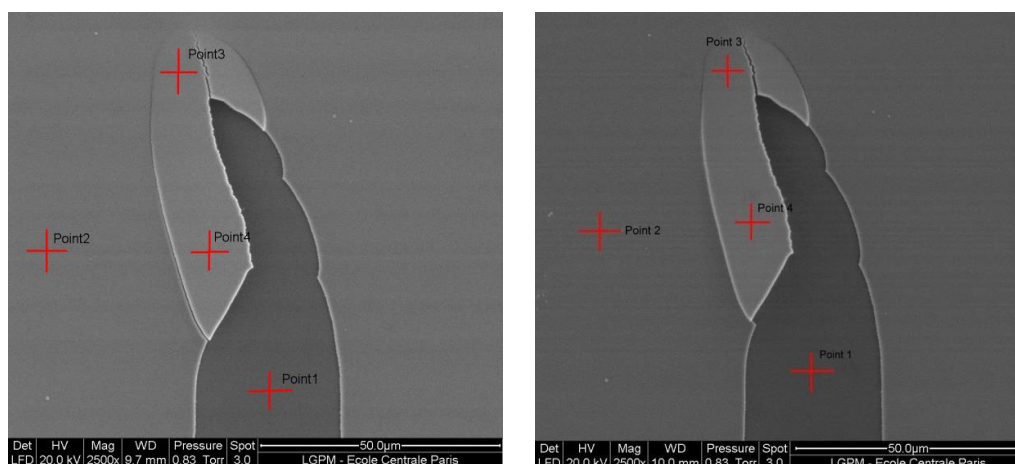


Σχήμα 6.10: Μορφολογία της επιφάνειας από SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

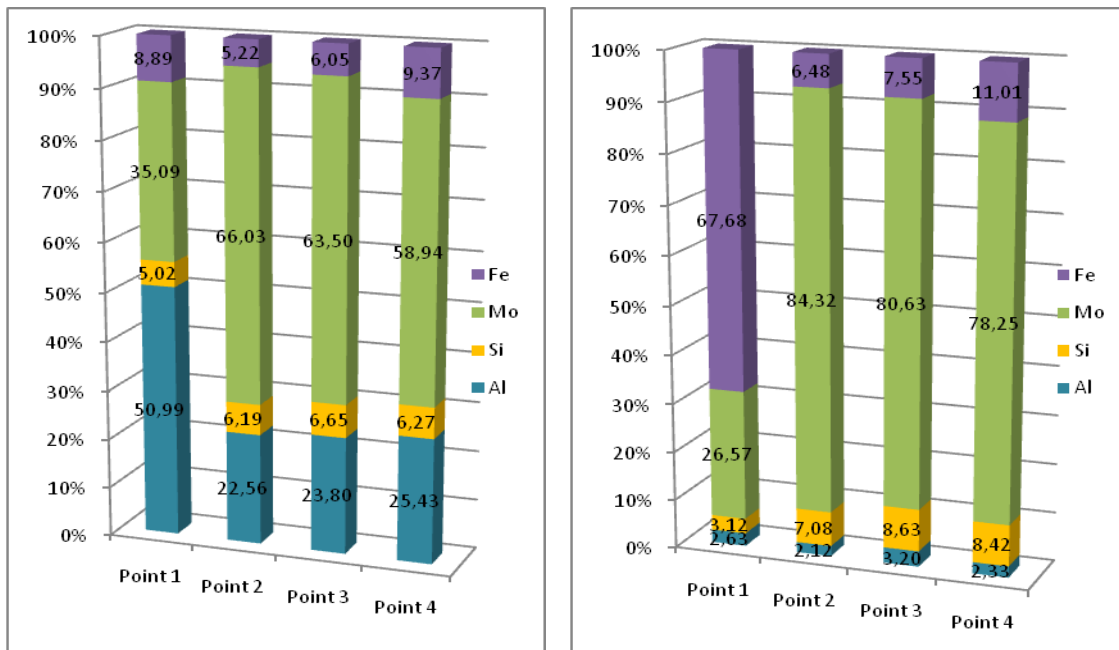
Τα δείγματα της δεύτερης παρτίδας (Σχήμα 6.10), οπτικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία καθώς δεν παρατηρούνται ασυνέχειες ή χρωματικές διαφορές στην επιφάνειά τους. Ωστόσο, στο ακριανό τμήμα παρατηρούνται κάποια ελαττώματα, τα οποία είναι πολύ πιθανό να οφείλονται στην κοπή των δειγμάτων, που όπως προαναφέρεται είναι απαραίτητη προκειμένου να εισαχθούν στον αντιδραστήρα.

- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)

Στο δείγμα που επιλέχθηκε για την δοκιμή αυτή, κατά την παρατήρησή του στο SEM ήταν ορατή μια ανομοιογένεια η οποία βρέθηκε και αναλύθηκε στα ίδια σημεία πριν και μετά την κατεργασία (Σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.11: Εικόνα από SEM πριν και μετά τον θερμικό αιφνιδιασμό.




Σχήμα 6.12: Γραφήματα ποσοτικής ανάλυσης που αντιστοιχούν στις φωτογραφίες του Σχήματος 6.11.

Οπτικά, το εσωτερικό τμήμα του ελαττώματος μετά την κατεργασία φαίνεται πιο σκούρο ωστόσο το μέγεθος και η μορφολογία δεν φαίνεται να έχουν μεταβληθεί. Από την άλλη πλευρά, η σύσταση των αντίστοιχων σημείων είναι πολύ διαφορετική. Πιο αναλυτικά, αρχικά στο σημείο 1 υπήρχε μεγαλύτερη ποσότητα αλουμινίου, γεγονός που δείχνει ότι πρόκειται για την επίστρωση Al_2O_3 (AR). Μετά την κατεργασία, το μεγαλύτερο ποσοστό το καταλαμβάνει ο σίδηρος, οπότε η επίστρωση Al_2O_3 αλλοιώνεται μετά από την αυξομείωση της θερμοκρασίας και επομένως είναι πιο ανιχνεύσιμο το υπόστρωμα. Στα σημεία 2, 3, 4 που βρίσκονται εκτός της αστοχίας υλικού, ενώ αρχικά ανιχνεύθηκε μεγάλη ποσότητα αλουμινίου, μετά την κατεργασία η μέτρηση δείχνει περισσότερο μόλυβδο και πυρίτιο που σημαίνει μεταβολή της ποσότητας των στοιχείων με τη θέρμανση.

6.2.2 Θέρμανση για 12h30min υπο αδρανές αέριο.

Αρχικό χρώμα: 

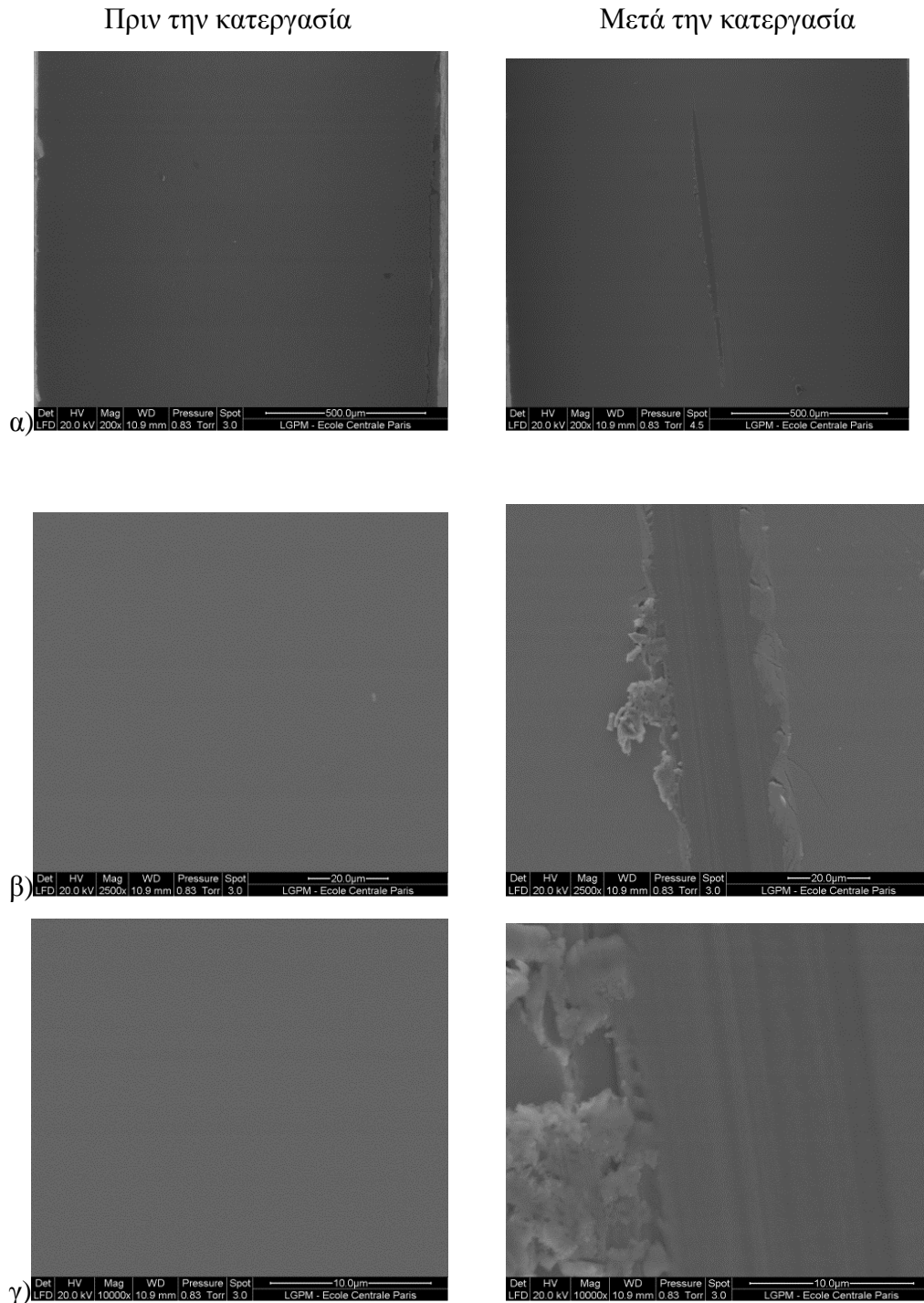
Χρώμα μετά την κατεργασία: 

Διάχυση στο σωλήνα: 

Το χρώμα του δείγματος μεταβλήθηκε μετά τη θέρμανση από πράσινο σε σκούρο μπλε και στο σωλήνα χαλαζία, μέσα στον οποίο βρισκόταν κατά την διάρκεια του πειράματος,

παρατηρήθηκε μαύρη εναπόθεση. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει απώλεια υλικού από την επιφάνεια του δείγματος, που θα επιβεβαιωθεί με τις μετρήσεις στη συνέχεια.

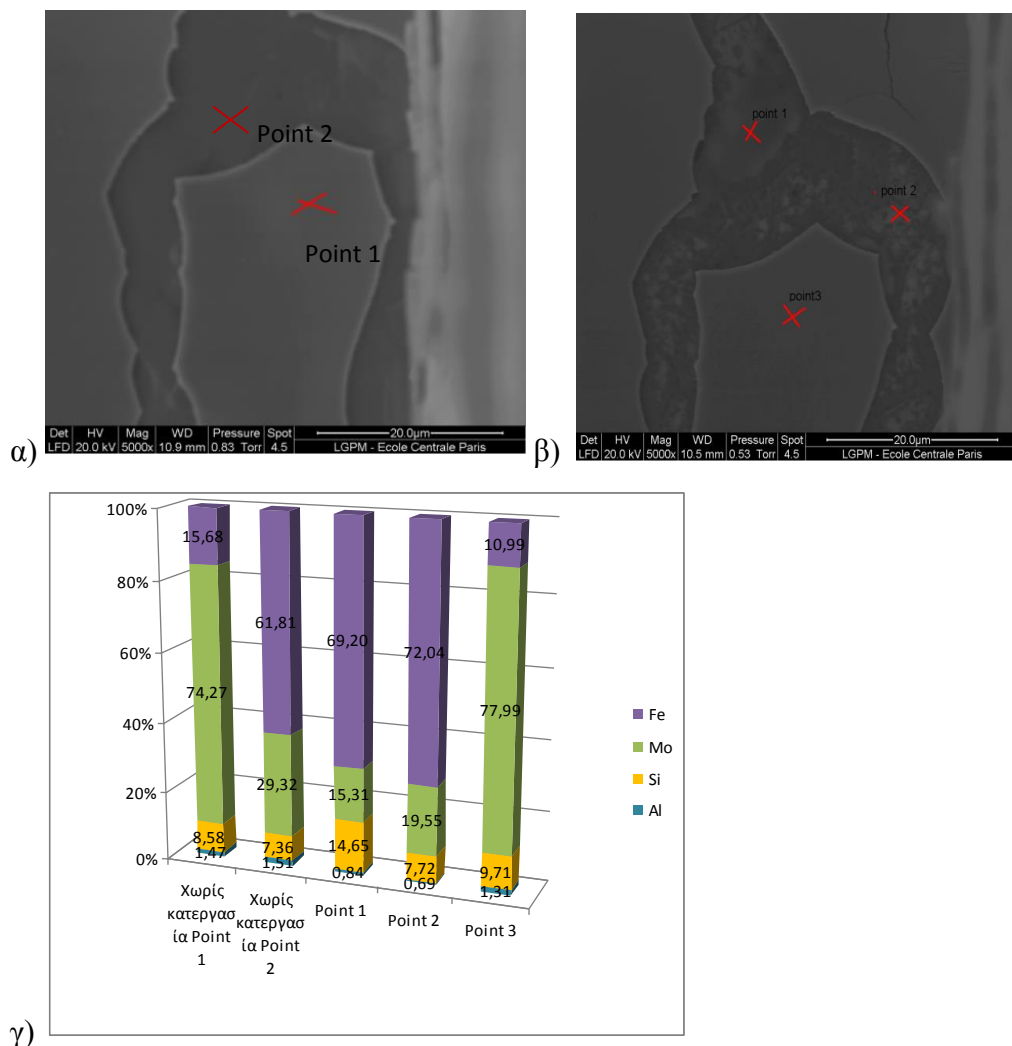
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Σχήμα 6.13: Μορφολογία της επιφάνειας από SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α)x200 β)x2500 και γ)x10000.

Μελετώντας την ίδια επιφάνεια πριν και μετά τη θέρμανση (Σχήμα 6.13) παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας ρωγμής στο κέντρο του δείγματος, που δεν είναι δυνατό να ειπωθεί με σιγουριά αν πρόκειται για συνέπεια της κατεργασίας ή για κάποια ακούσια επαφή ξένου σώματος με το δείγμα. Πάντως, σε ό,τι αφορά τη συνολική εικόνα της επιφάνειας δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές

- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX)



Σχήμα 6.14: α) Φωτογραφία από SEM του αρχικού δείγματος, β) φωτογραφία απο SEM του δείγματος μετά την κατεργασία, γ)ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Στο Σχήμα 6.14α και 6.14β, εικονίζεται ένα τμήμα της επιφάνειας του δείγματος, με χαρακτηριστικό σχήμα, που ήταν δυνατό να εντοπιστεί τόσο πριν όσο και μετά το πείραμα. Στο διάγραμμα του Σχήματος 6.14γ, δίνονται οι επί τοις εκατό συστάσεις για τα σημεία που επισημαίνονται, πριν και μετά την κατεργασία. Από οπτική παρατήρηση, στο εσωτερικό της

ατέλειας στην αρχή ήταν ομοιογενές, ενώ μετά παρατηρείται έντονη ανομοιογένεια. Από πλευράς ποσοστιαίας σύστασης δεν παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση, ωστόσο μια μικρή αύξηση του ποσοστού του σιδήρου δείχνει ότι αποκαλύπτεται σε μεγαλύτερο βαθμό το υπόστρωμα.

6.2.3 Θέρμανση για 12h30min υπό ατμοσφαιρικό αέρα

Αρχικό χρώμα: 

Χρώμα μετά την κατεργασία: 

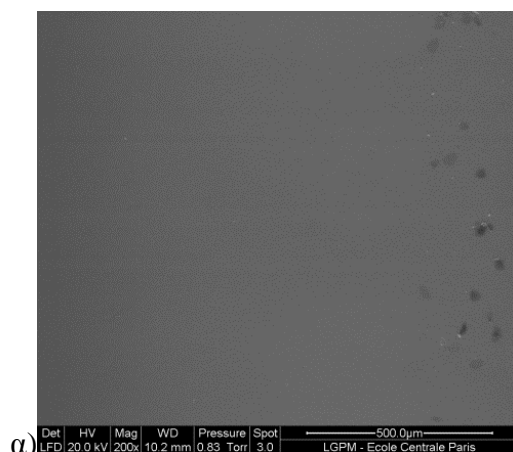
Διάχυση στο σωλήνα: 

Απο πράσινο που είναι το αρχικό χρώμα του δείγματος, μετά την κατεργασία παρατηρείται μια αντανάκλαση ανοιχτού μπλέ χρώματος, ωστόσο μεγάλο τμήμα του φιλμ έχει αποκολληθεί. Στο σωλήνα ζirkονίου υπάρχει εναπόθεση λευκού χρώματος.

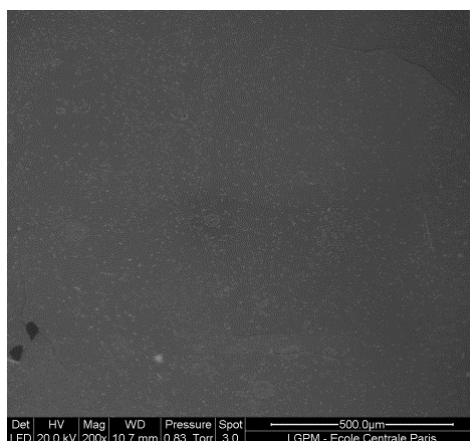
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

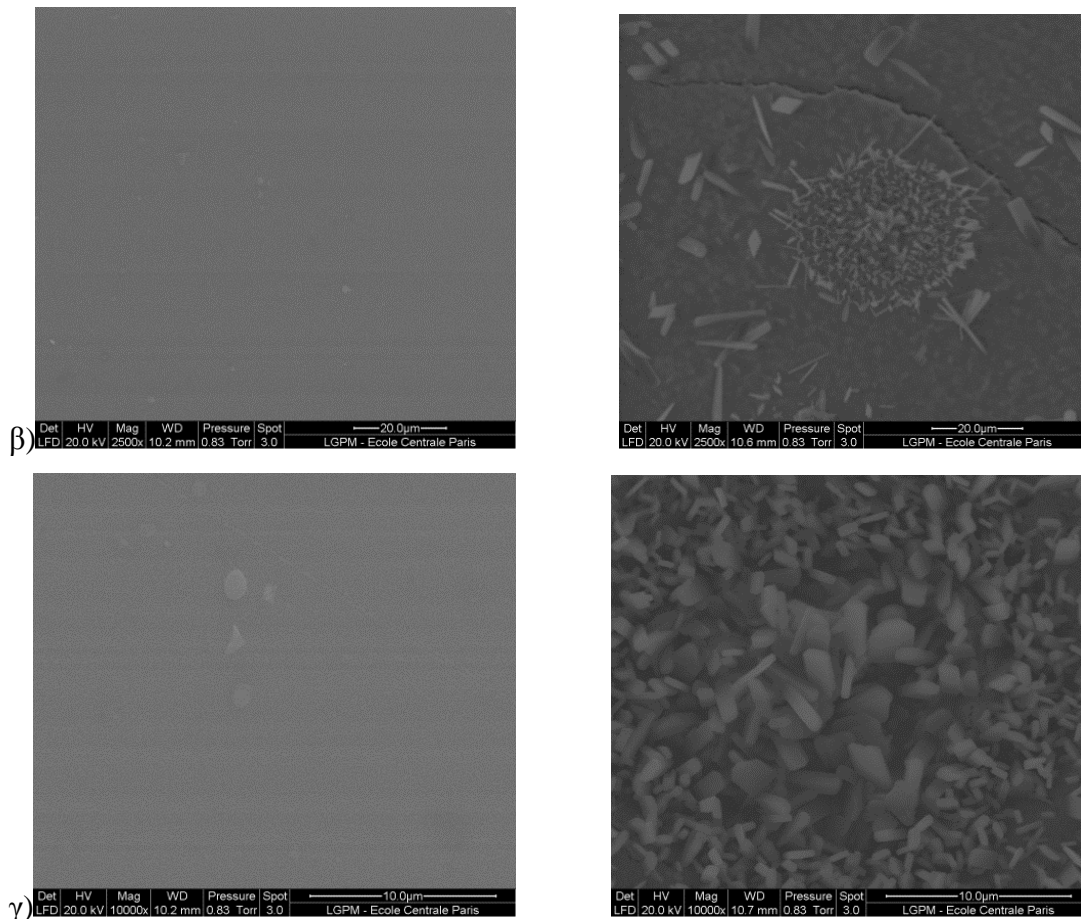
Αντίστοιχα με την περίπτωση των δειγμάτων Mo-Al₂O₃ μετά τη θέρμανση υπό ατμοσφαιρικό αέρα, η επιφάνεια παρουσιάζει έντονη ανομοιογένεια που είναι ορατή τόσο με γυμνό μάτι όσο και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Σχήμα 6.15). Στην επιφάνεια παρουσιάζονται κηλίδες που πιθανόν να οφείλονται στην οξείδωση κάποιου συστατικού.

Πρίν την κατεργασία



Μετά την κατεργασία

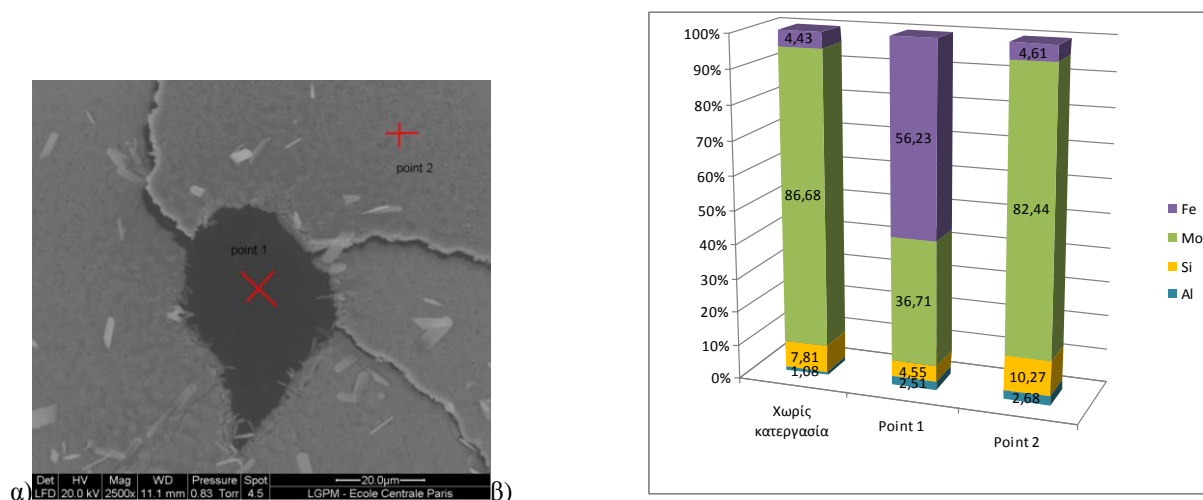




Σχήμα 6.15: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πρίν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

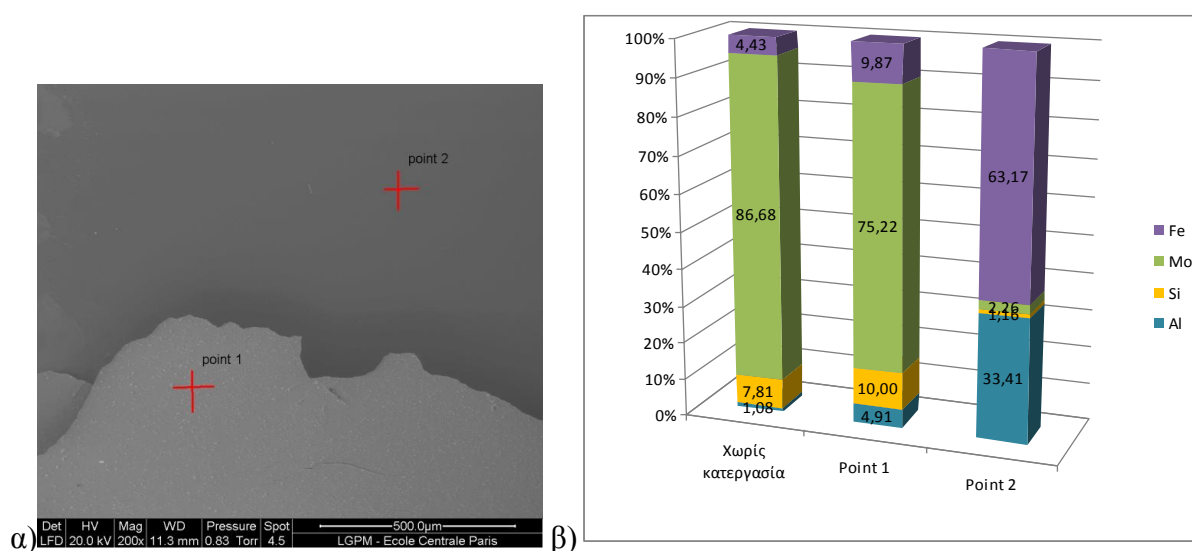
Η επαφή λοιπόν με τον ατμοσφαιρικό αέρα, επηρεάζει έντονα την μορφολογία της επιφάνειας και συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή, έχουν δημιουργηθεί σφαιρικά σημάδια ιδιαίτερης μορφολογίας και πολλές ανομοιομορφίες που μελετώνται παρακάτω.

- Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων Χ (EDAX)



Σχήμα 6.16: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Παραπάνω, επιλέχθηκε ένα σημείο όπου φαίνεται μια αποκόλληση των επιστρώσεων, που είναι αρχικά ορατό καθώς υπάρχουν ρωγμές και ένα τμήμα διαφορετικού χρώματος. Από την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων, στο σκούρο τμήμα ο σίδηρος του υποστρώματος είναι έντονα ανιχνεύσιμος, και συνεπώς κάποιες από τις επιστρώσεις έχουν αποκολληθεί εντελώς από την επιφάνεια, ενώ γύρω από το σημείο αυτό, παρά τις ρωγμές η σύσταση πλησιάζει αυτή του ακατέργαστου δείγματος.



Σχήμα 6.17: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

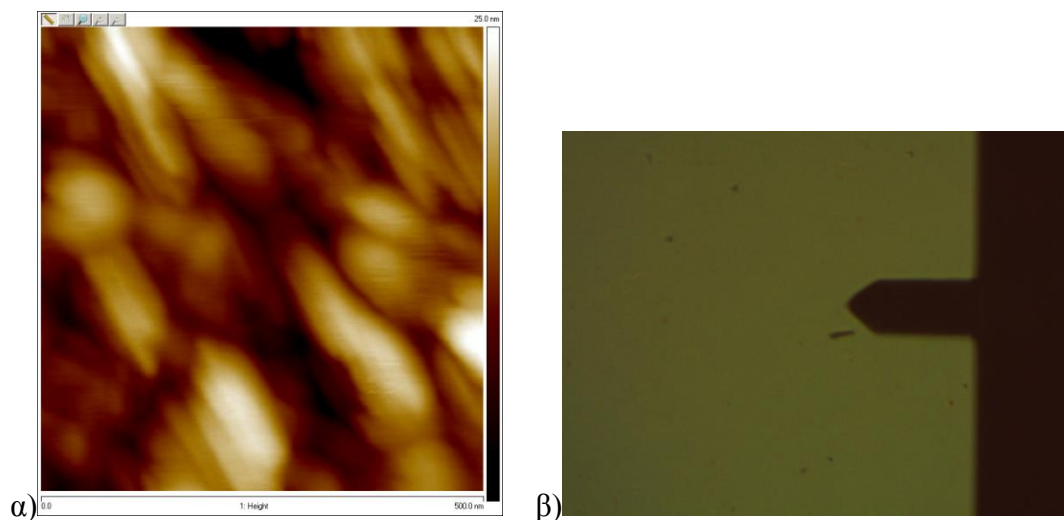
Στην εικόνα του Σχήματος 6.17α, είναι εμφανές ότι η επιφάνεια παρουσιάζει δύο περιοχές, μια πιο σκούρα και μια πιο ανοιχτόχρωμη. Η πιο σκούρα περιοχή (Point 2) ανήκει στο τμήμα

της επιφάνειας που αποκολλήθηκε και τα την θέρμανση. Στην ποσοτική ανάλυση του Σχήματος 6.17β, ανιχνεύεται μεγάλη ποσότητα σιδήρου και αλουμινίου και σχεδόν αμελητέα ποσότητα μολυβδαινίου. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι οι τρεις πρώτες επιστρώσεις (AR (SiO₂), AC (Si₃N₄/Mo) και IRR (Mo)) έχουν απομακρυνθεί και έχει μείνει μόνο η τέταρτη Al₂O₃.

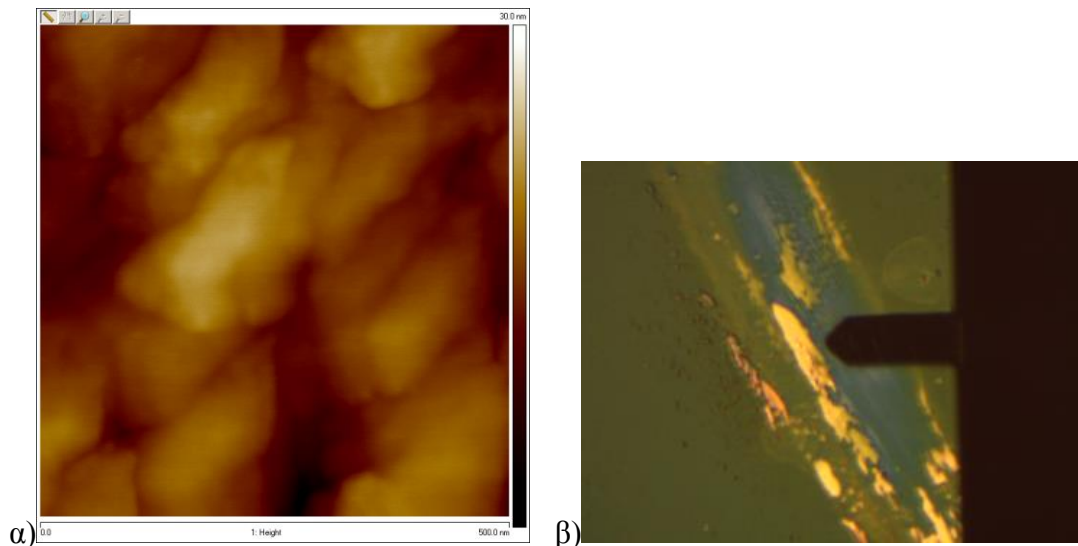
6.3 Ανάλυση AFM

Η ανάλυση με μικροσκοπία ατομικής δύναμης έγινε σε δείγμα Mo-Si₃N₄ και έδωσε πληροφορίες για την επιφανειακή τραχύτητα ενός μη επεξεργασμένου δείγματος καθώς και μιας περιοχής που έχει υποστεί τριβή. Στο Σχήμα 6.18 δίνεται η εικόνα σε μια περιοχή χωρίς επεξεργασία, ενώ στο Σχήμα 6.19 β φαίνεται η ακίδα και το σημείο που αναλύθηκε. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 6.19α και δίνεται η εικόνα του AFM για το εσωτερικό της φθοράς και η ακίδα με το ακριβές σημείο ανάλυσης.

Από το λογισμικό του AFM λαμβάνεται αυτόματα η τιμή της επιφανειακής τραχύτητας που για την πρώτη ανάλυση ήταν Rms=4.2nm, ενώ για την δεύτερη ανάλυση προέκυψε Rms=3nm.



Σχήμα 6.18: α) Εικόνα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, β) ακίδα του μικροσκοπίου στο σημείο σάρωσης.



Σχήμα 6.19: α) Εικόνα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, β) ακίδα του μικροσκοπίου στο σημείο σάρωσης.

6.4 Τριβολογικές δοκιμές

Γνωρίζοντας ότι τα δείγματα είναι κατασκευασμένα από πολυστρωματικές αποθέσεις με τα τριβολογικά τεστ γίνεται έλεγχος με διαφορετικά φορτία και χρόνους τριβής ώστε να παρατηρηθεί η αντοχή και η συμπεριφορά κάθε στρώσης του δείγματος αφαιρώντας μια μια τις επικαλύψεις.

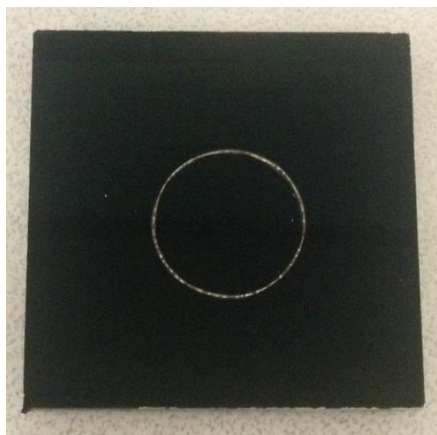
Οι δοκιμές διεξήχθησαν στο ειδικό νανοτριβόμετρο της CSM Instruments που υπάρχει στο εργαστήριο της ECP και καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής υπήρχε παροχή αδρανούς αερίου (Ar) πάνω στο δείγμα [Alphagaz1 Ar: H₂O<3ppm, CnHm<0.5ppm, O₂<2ppm]. Αμέσως μετά το τέλος των δοκιμών, τα δείγματα αποθηκεύονταν σε θάλαμο υπό κενό για να αποφευχθεί η οξείδωσή τους.

Το βάθος (depth-h) της τριβής υπολογίζεται σε κάθε δείγμα ως ο μέσος όρος του βάθους σημείων που αναλύθηκαν και λαμβάνεται από το οπτικό προφιλόμετρο ενώ το πλάτος (width-W) υπολογίζεται ως ο μέσος όρος του πλάτους διάφορων σημείων και λαμβάνεται από το SEM.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.1) δίνονται συνοπτικά οι τριβολογικές δοκιμές που διεξήχθησαν και περιγράφονται στη συνέχεια.

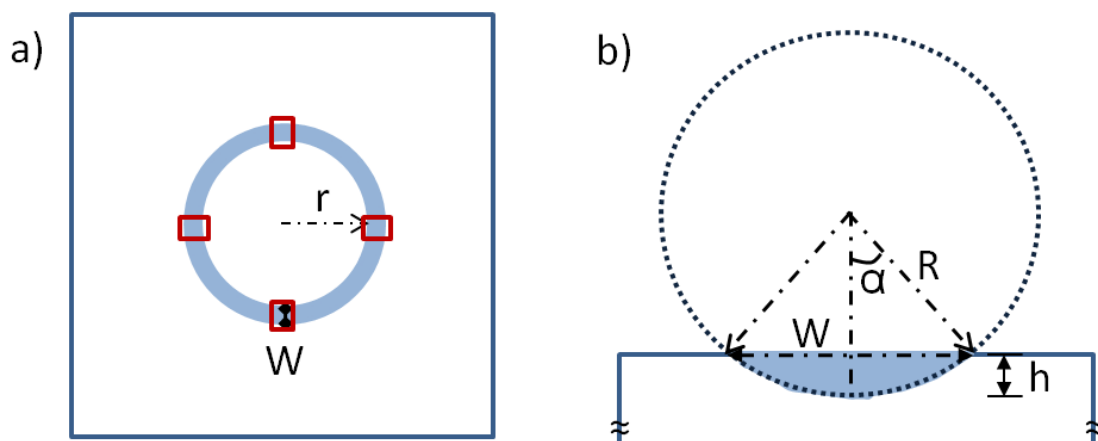
Ταχύτητα περιστροφής		Κύκλοι περιστροφής	Χρόνος εκτριβής	Ακτίνα τριβής (r)	Ταχύτητα τριβής (v)	Δείγμα
(rpm)	(Hz)		(min)	(mm)	(mm/s)	
120	2	600	5	5	62.83	B02
60	1	600	10	5	31,42	B19
30	0.5	600	20	5	15.71	B07
30	0.5	1200	40	4	12.57	B06a
30	0.5	1800	60	4	12.57	B08
30	0.5	2400	80	4	12.57	B09

Πίνακας 6.1: Σύνοψη συνθηκών τριβολογικών δοκιμών.



Σχήμα 6.20: Δείγμα μετά από τριβολογική δοκιμή.

Για κάθε δείγμα, μελετήθηκαν το λιγότερο τέσσερα σημεία όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 6.21) και με βάση τα σημεία αυτά εξάγεται το μέσο πλάτος και το μέσο βάθος της φθοράς.



Σχήμα 6.21: α) Επιφάνεια του δείγματος και σημεία ανάλυσης μετά από τριβολογικές δοκιμές, και β) κάθετη τομή του δείγματος όπου επισημαίνεται με μπλε χρώμα η απώλεια υλικού.

Για τον υπολογισμό της απώλειας όγκου χρησιμοποιείται η σχέση:

$$V = L * S = 2\pi r * S \quad (6.1)$$

Όπου ισχύει

L: η ολική απόσταση ολίσθησης της ακίδας.

S: η επιφάνεια φθοράς, (όπως φαίνεται στο μπλε τμήμα της εικόνας β).

r: η ακτίνα τριβής.

Η τομή της του σημαδιού της φθοράς όπως φαίνεται στην εικόνα, αποτελεί τμήμα ενός κύκλου με ακτίνα R οπότε το εμβαδό της επιφάνειας αυτής υπολογίζεται ως:

$$S = aR^2 - \frac{W}{2}(R - h) \quad (6.2)$$

Επιπλέον, για την ακτίνα R και την γωνία α, όπως εικονίζονται στο παρακάτω σχήμα ισχύουν οι σχέσεις:

$$\alpha = \pi - 2 \tan^{-1} \frac{W}{2h} \quad (6.3)$$

$$R = \frac{W}{2 \sin \alpha} = \frac{W}{2 \sin [2 \tan^{-1} (\frac{W}{2h})]} \quad (6.4)$$

Συνεπώς, από τις παραπάνω σχέσεις 6.1 ως 6.4 δίνεται ότι ο υπολογισμός του όγκου φθοράς γίνεται ως εξής:

$$V = LS = 2\pi r \left(\pi - 2 \tan^{-1} \frac{W}{2h} \right) * \left[\frac{W}{2 \sin [2 \tan^{-1} (\frac{W}{2h})]} \right] + \pi r h W - \frac{\pi r W^2}{2 \sin [2 \tan^{-1} (\frac{W}{2h})]} \quad (6.5)$$

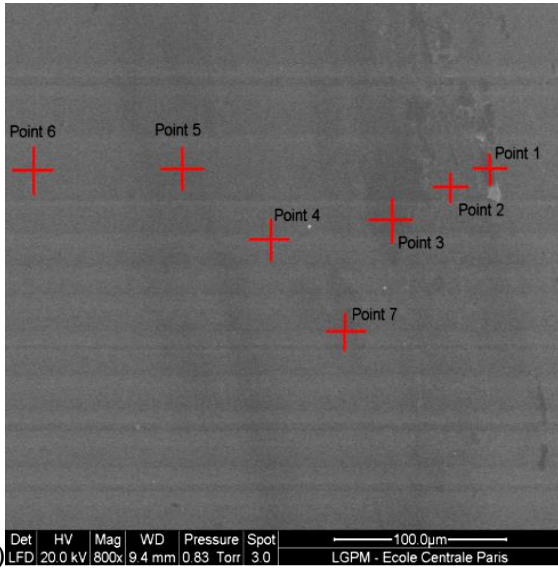
6.4.1 Δοκιμή 1-B02

Φορτίο: 50 mN

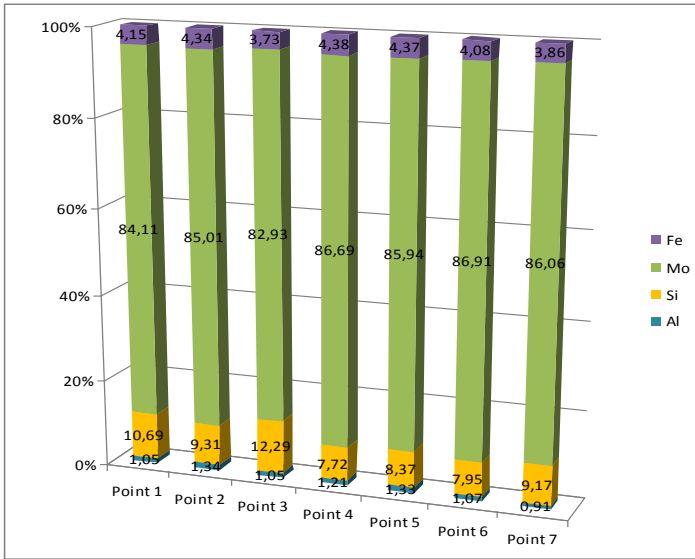
Ταχύτητα περιστροφής: 120rpm

Ακτίνα: 5mm

Κύκλοι περιστροφής: 600

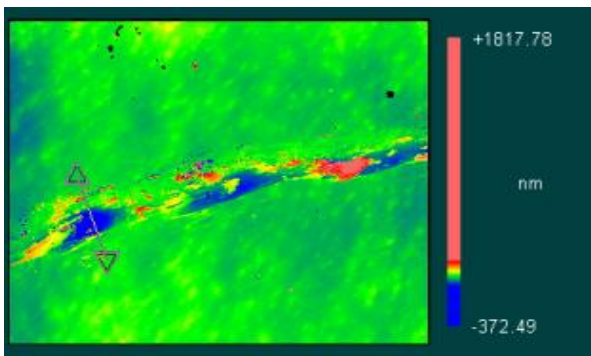


α)



β)

Σχήμα 6.22: Δείγμα B02 α) Φωτογραφία από SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.23: Δείγμα B02: Εικόνα του σημείου τριβής από οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος: 92nm

Πλάτος: 198µm

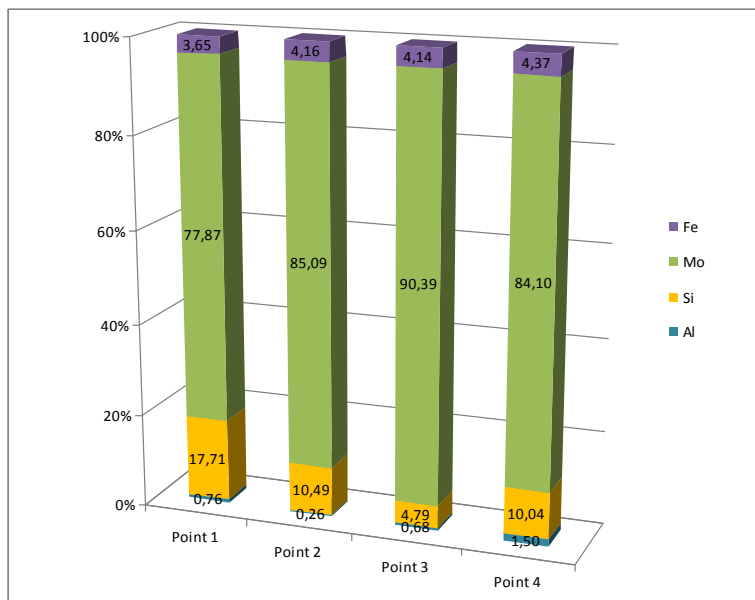
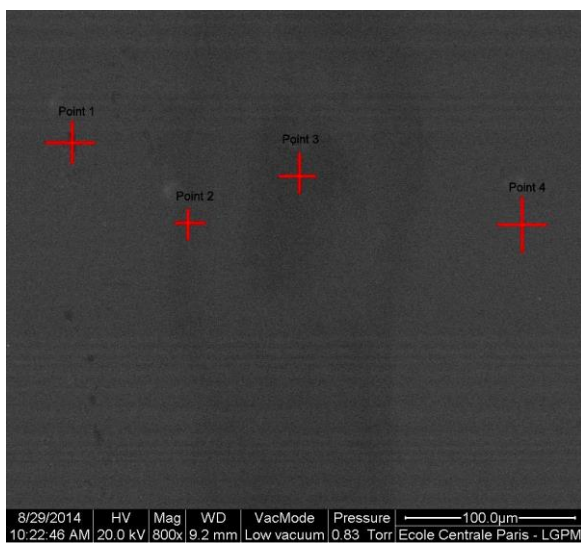
6.4.2 Δοκιμή 2-B19

Φορτίο :50 mN

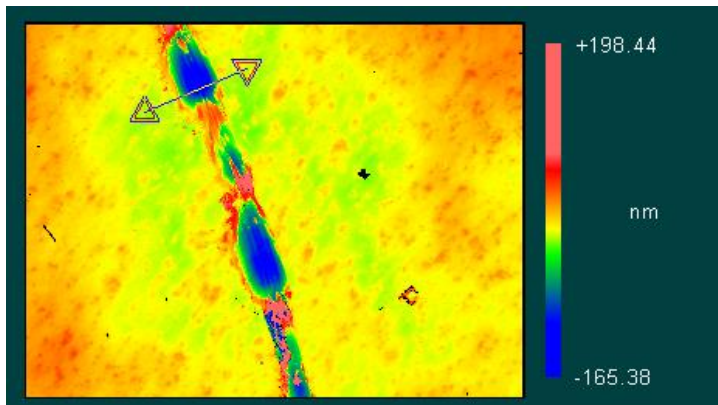
Ταχύτητα περιστροφής : 60rpm

Ακτίνα : 5mm

Κύκλοι περιστροφής : 600



Σχήμα 6.24: Δείγμα B19 α) Φωτογραφία από SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.25: Δείγμα B19-Εικόνα του σημείου τριβής από οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος: 85nm

Πλάτος: 152μm

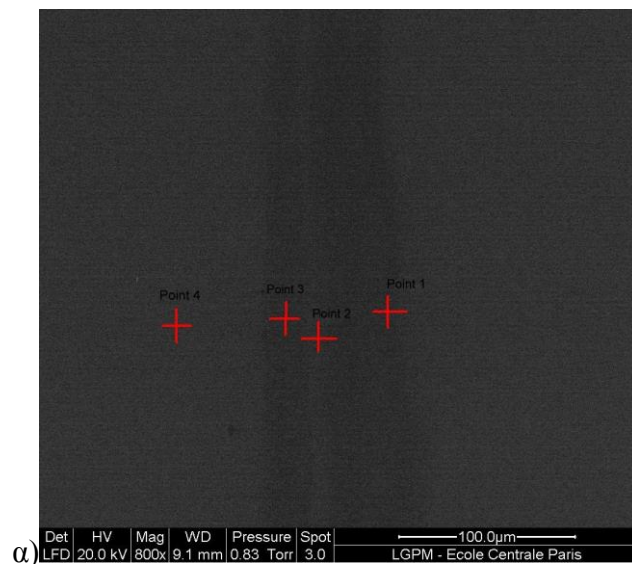
6.4.3 Δοκιμή 3-B07

Φορτίο : 50 mN

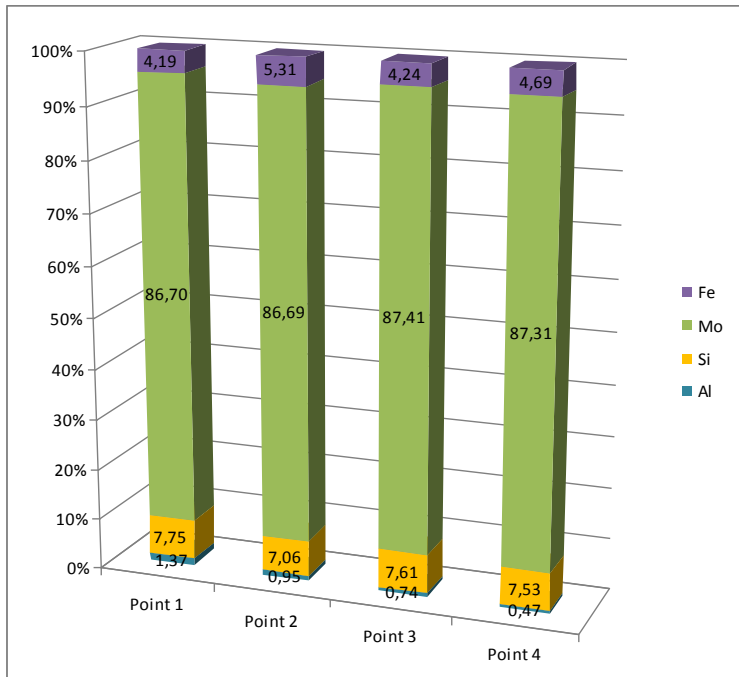
Ταχύτητα περιστροφής : 30rpm

Ακτίνα : 5mm

Κύκλοι περιστροφής: 600

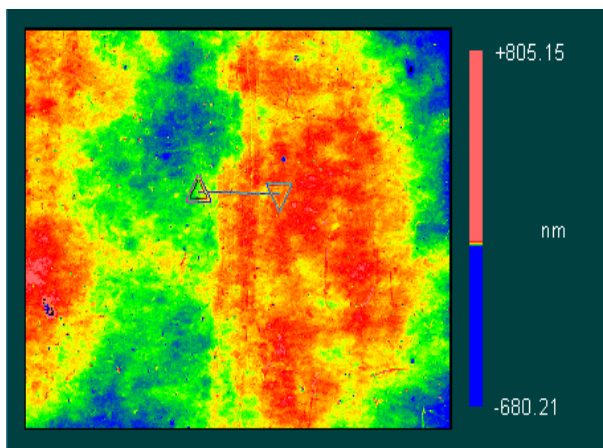


α)



β)

Σχήμα 6.26: Δείγμα B07 α) Φωτογραφία από SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.27: Δείγμα B07-Εικόνα του σημείου τριβής από οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος : 18nm

Πλάτος : 87μm

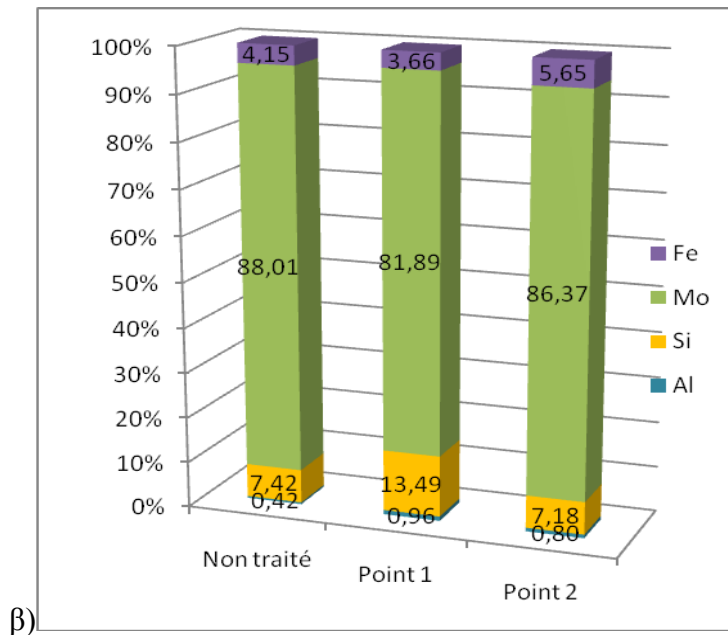
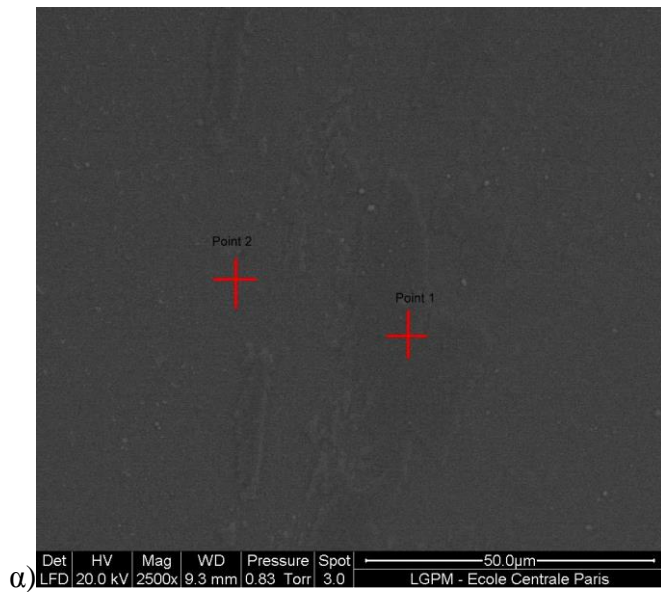
6.4.4 Δοκιμή 4-B06a

Φορτίο: 50 mN

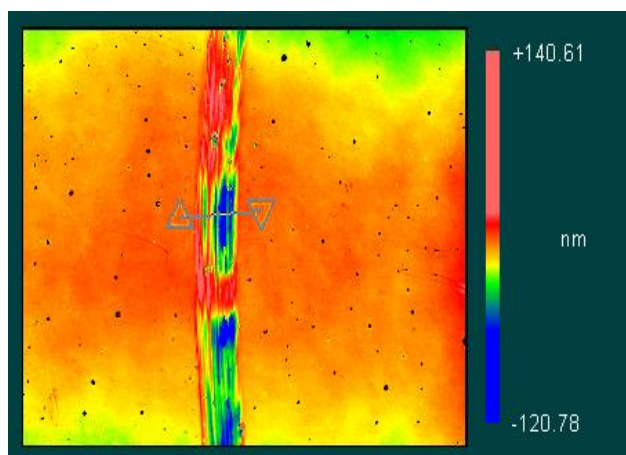
Ταχύτητα περιστροφής : 30rpm

Ακτίνα : 4mm

Κύκλοι περιστροφής: 1200



Σχήμα 6.28: Δείγμα B06a α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.29: Δείγμα B06b-Εικόνα του σημείου τριβής από οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος : 124 nm

Πλάτος : 260 μm

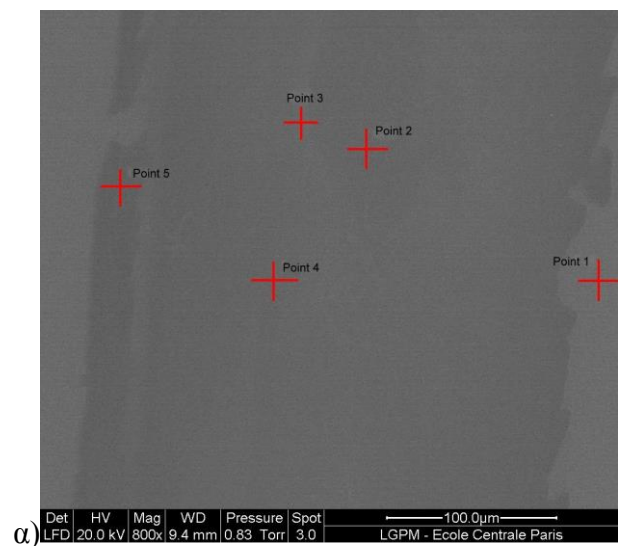
6.4.5 Δοκιμή 5-B08

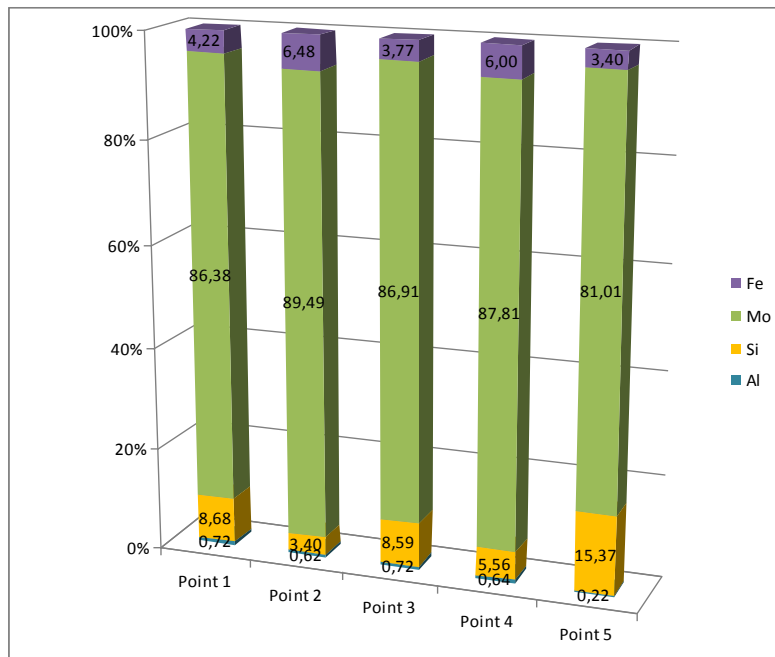
Φορτίο : 50 mN

Ταχύτητα περιστροφής : 30rpm

Ακτίνα : 4mm

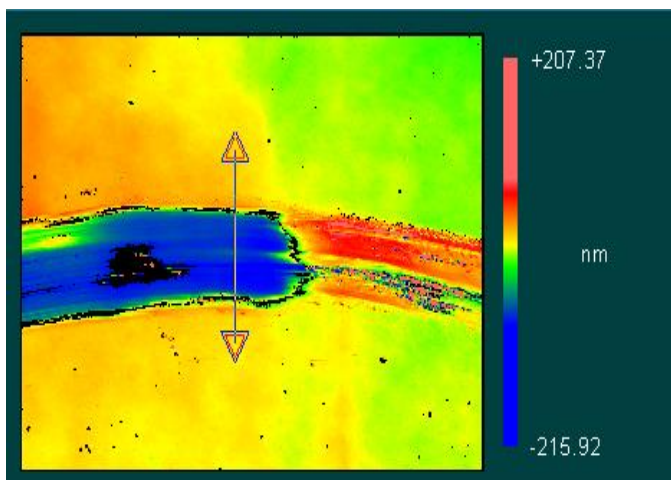
Κύκλοι περιστροφής: 1800





β)

Σχήμα 6.30: Δείγμα B08 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.31: Δείγμα B08-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος : 139nm

Πλάτος : 311μm

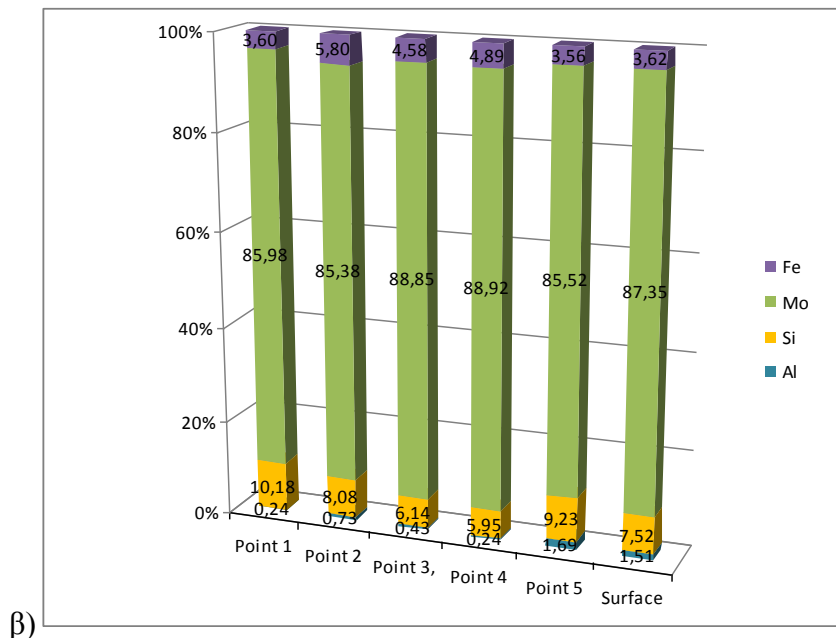
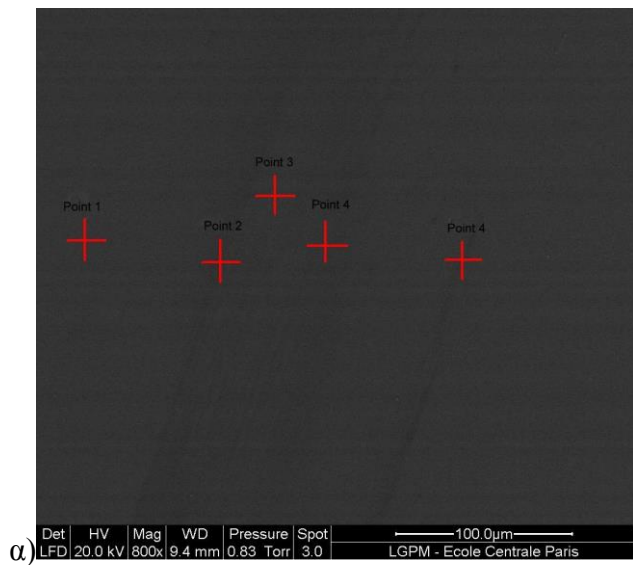
6.4.6 Δοκιμή 6-B09

Φορτίο : 50 mN

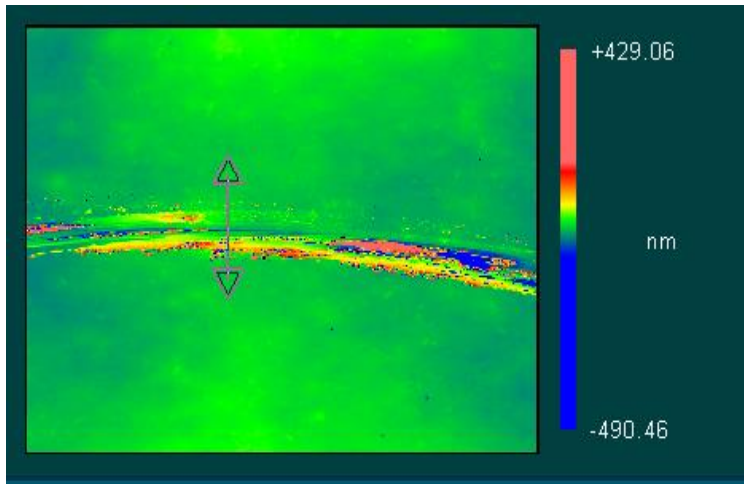
Ταχύτητα περιστροφής : 30rpm

Ακτίνα : 4mm

Κύκλοι περιστροφής: 2400



Σχήμα 6.32: Δείγμα B09 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.33: Δείγμα B09-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος: 157nm

Πλάτος: 384μm

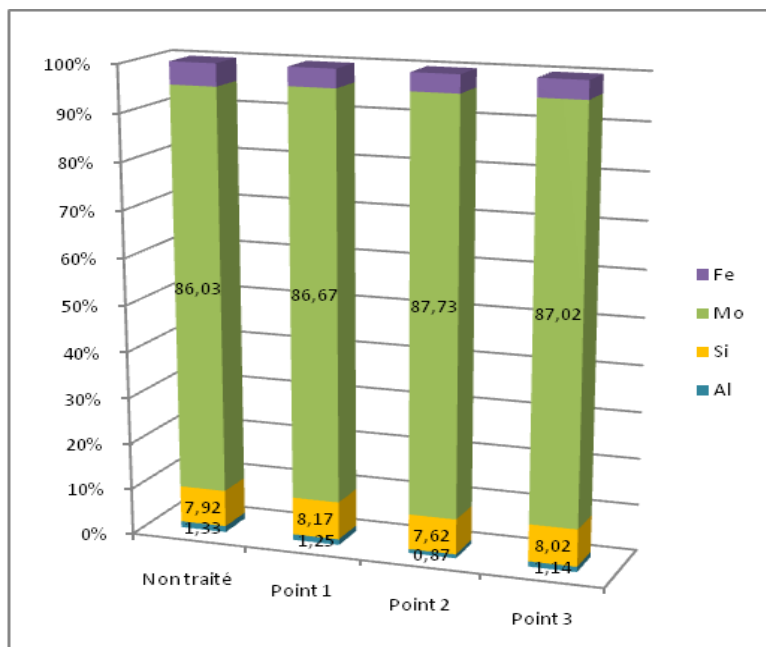
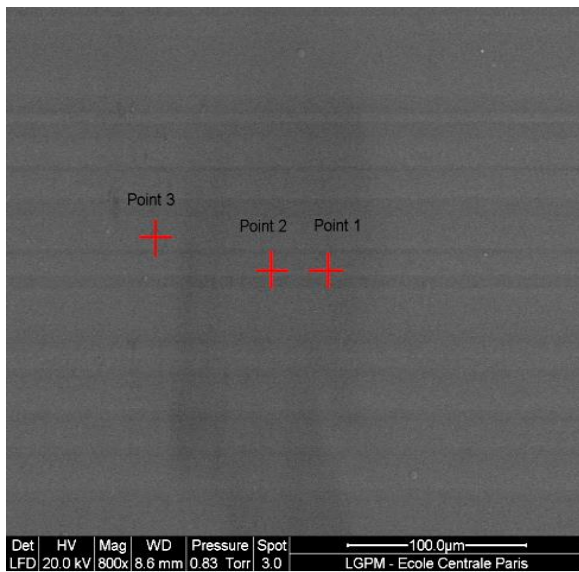
6.4.7 Δοκιμή 7-B06b

Φορτίο : 20 mN

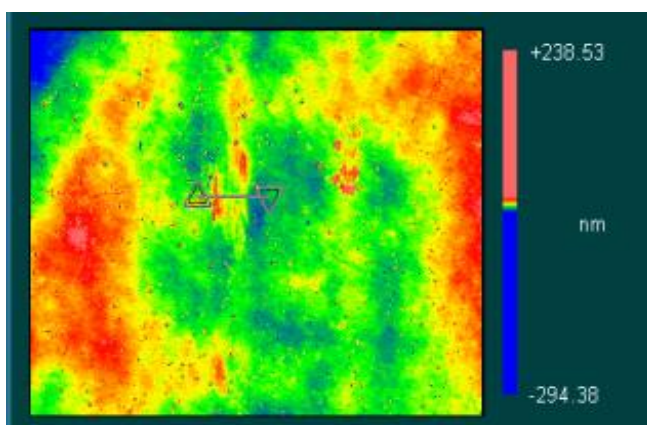
Ταχύτητα περιστροφής : 120rpm

Ακτίνα : 5mm

Κύκλοι περιστροφής: 600



Σχήμα 6.32: Δείγμα B06b α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.



Σχήμα 6.33: Δείγμα B06b-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Βάθος : 27.91 ± 16 nm

Πλάτος : 73 μ m

Συντελεστής τριβής : 0.3947

7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

7.1 Θερμική σταθερότητα

Από την συσχέτιση των αποτελεσμάτων για τους δύο τύπους δειγμάτων παρατηρείται ότι τα δείγματα A ($\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$), παρουσιάζουν απώλεια μολυβδαινίου κατά τις θερμικές δοκιμές υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Η διαπίστωση αυτή ήταν αναμενόμενη καθώς έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία παρατήρηση διάχυσης του μολυβδαινίου σε πολυστρωματικές επιφάνειες [20,23]. Παρ' όλα αυτά, τα δείγματα $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ στις ίδιες συνθήκες παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα αντίστοιχα $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι υπό την παρουσία οξυγόνου, δηλαδή στον ατμοσφαιρικό αέρα, τα δείγματα και των δύο ειδών, σχηματίζουν τρύπες που οδηγούν σε αποκόλληση των επιστρώσεων. Είναι δηλαδή πολύ σημαντικό για την σωστή λειτουργία της εγκατάστασης, να αποφευχθεί η εισροή αέρα εντός του σωλήνα.

7.2 Επίδραση της ταχύτητας ολίσθησης στα αποτελέσματα της φθοράς.

Αρχικά θα συσχετιστούν τα δεδομένα που λήφθηκαν από τις δοκιμές 1, 2 και 3 που έγιναν υπό τις ίδιες συνθήκες με μοναδική διαφορά την ταχύτητα περιστροφής της βάσης του τριβομέτρου που οδηγεί σε διαφορετικές γραμμικές ταχύτητες ολίσθησης. Στην δοκιμή 1 η ταχύτητα περιστροφής είναι 120rpm και με βάση τη μετατροπή σε γραμμική ταχύτητα προκύπτει:

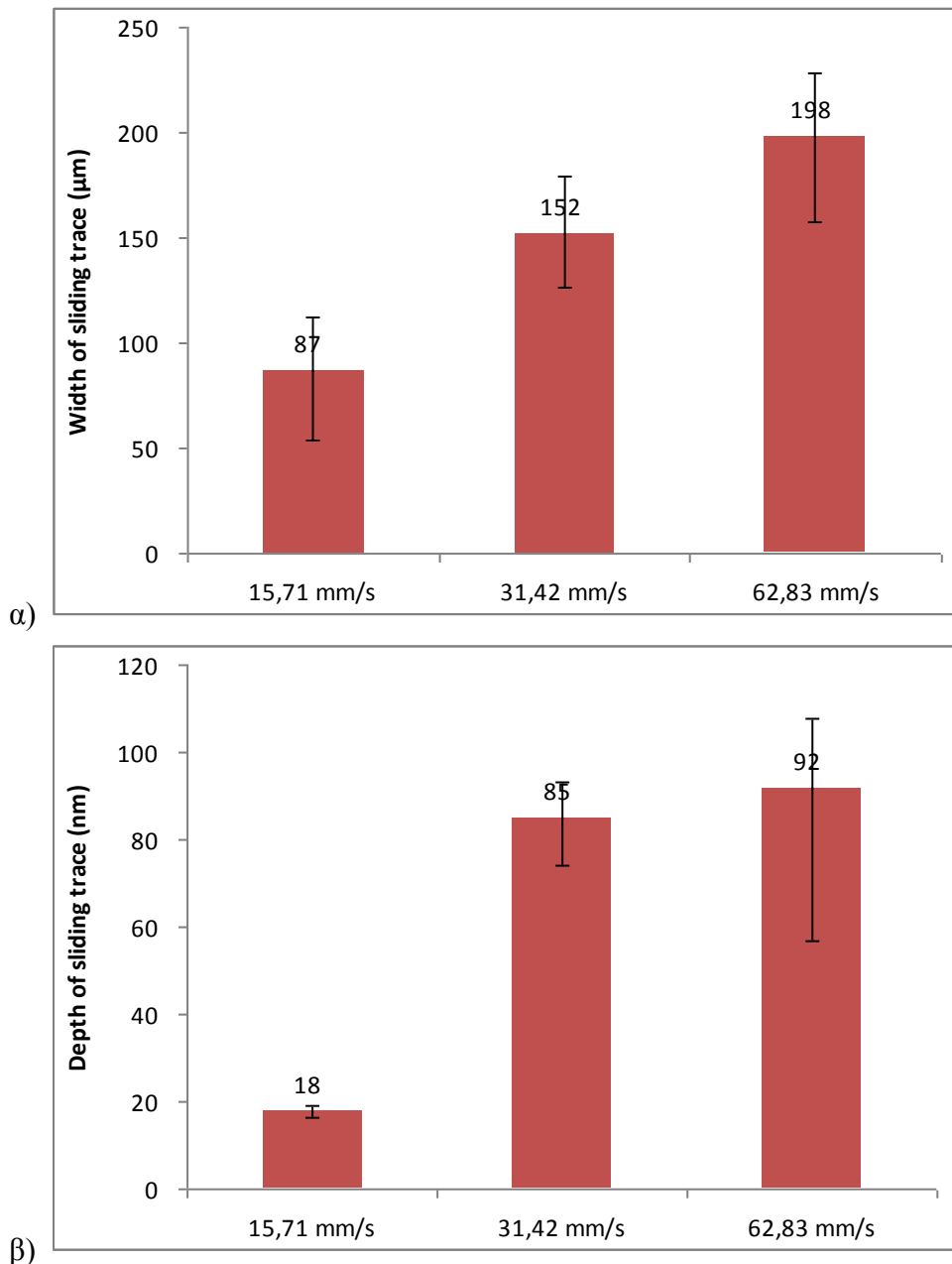
$v = r * RPM * 0.10472 = 5 * 120 * 0.10472 = 62.82 \text{mm/s}$, όπου $r=5\text{mm}$, η ακτίνα του κύκλου τριβής.

Για την δοκιμή 2 προκύπτει:

$$v = r * RPM * 0.10472 = 5 * 60 * 0.10472 = 31,42 \text{mm/s}$$

Αντίστοιχα, για την δοκιμή 3 για την οποία η ταχύτητα περιστροφής είναι 30rpm προκύπτει:

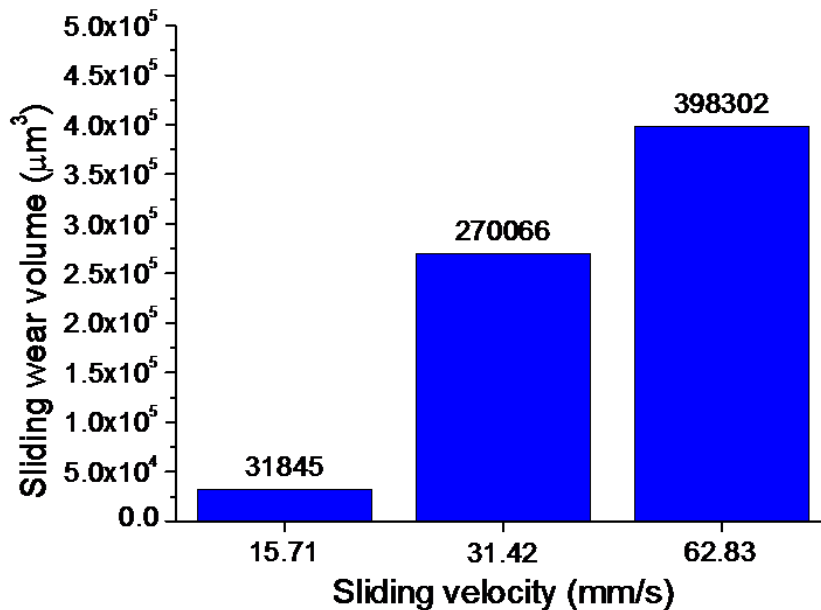
$$v = r * RPM * 0.10472 = 5 * 30 * 0.10472 = 15,71 \text{mm/s}$$



Σχήμα 7.1: Box-plot α) για το πλάτος και β) για το βάθος της φθοράς που προκλήθηκε υπό σταθερό φορτίο 50mN σε 600κύκλους με γραμμικές ταχύτητες 15,71, 31,42 και 62,83mm/s.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 7.1) αφορούν την επεξεργασία των μετρήσεων για τις τρεις ταχύτητες περιστροφής. Τα box-plots είναι γραφήματα που απεικονίζουν το στατιστικό αποτέλεσμα μιας ομάδας μετρήσεων. Από τα αποτελέσματα του σχήματος, γίνεται αντιληπτό ότι για την ταχύτητα των 15,71mm/s το βάθος της φθοράς είναι μόλις 18nm και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι η πρώτη επίστρωση αντι-ανακλαστικού SiO₂ έχει πάχος 70-80nm είναι φανερό ότι σε αυτές τις συνθήκες ούτε η πρώτη στρώση απομακρύνεται εντελώς. Για ταχύτητα 31,42mm/s το μέσο βάθος κυμαίνεται στα 85nm, ενώ σε ότι αφορά τη δοκιμή με ταχύτητα 62,83mm/s, το βάθος της φθοράς είναι 96nm, οπότε απομακρύνεται ολοκληρωτικά η πρώτη στρώση και ένα μέρος της δεύτερης.

Εξάγεται συνεπώς, το συμπέρασμα ότι μεταβάλλοντας την ταχύτητα ολίσθησης, μεταβάλλεται και το υλικό που απομακρύνεται και με τον έλεγχο της είναι δυνατή η απομάκρυνση υλικού κατά μία στρώση κάθε φορά ώστε στη συνέχεια να μελετηθούν η αντοχή και οι ιδιότητες κάθε στρώσης ξεχωριστά.



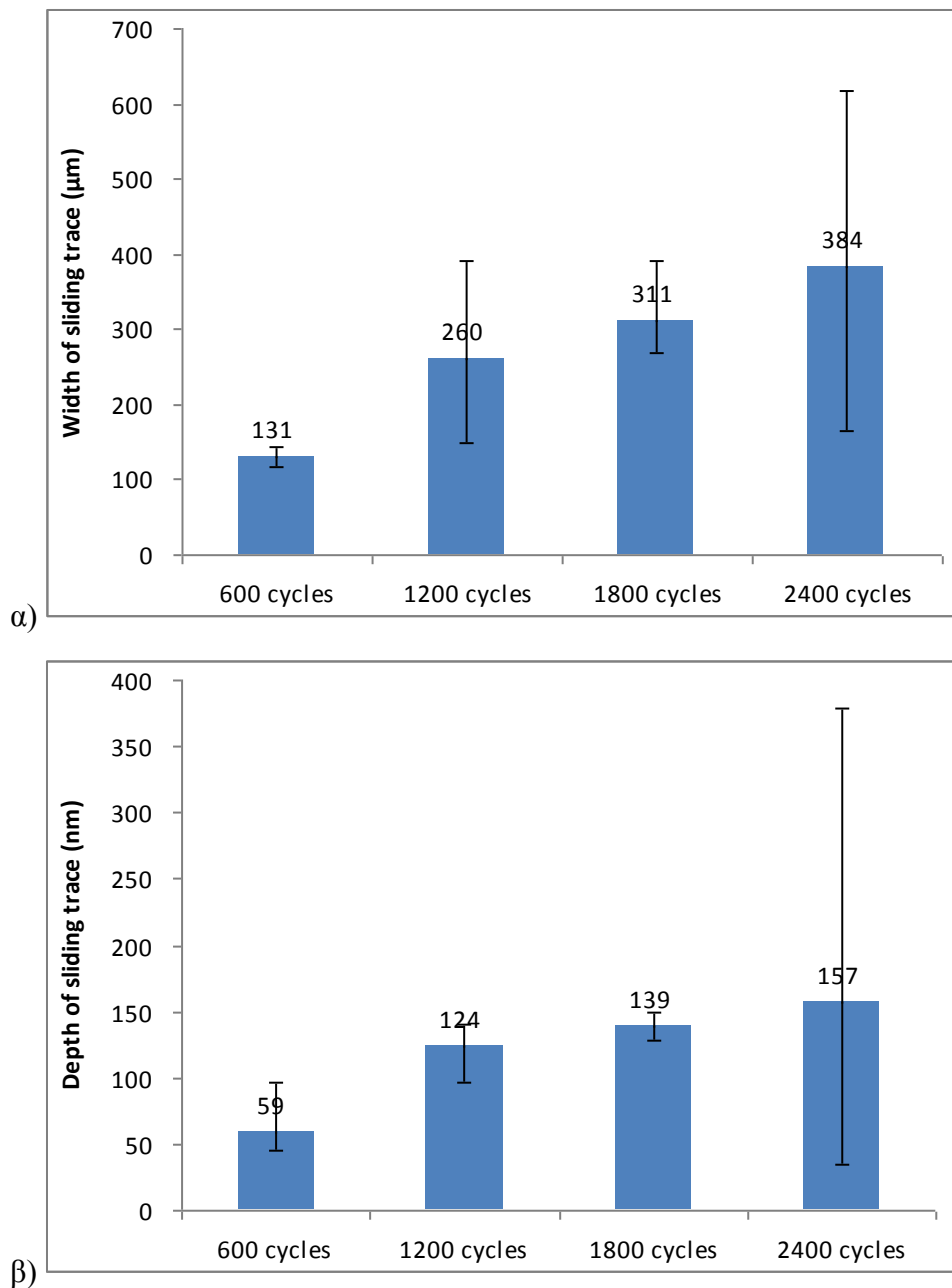
Σχήμα 7.2: Όγκος φθοράς πολυστρωματικής επιφάνειας μετά από 600 κύκλους τριβής, υπό φορτίο 50mN και ταχύτητες 15,71, 31,42 και 62,83mm/s.

Υπολογίζοντας με βάση τη σχέση 6.5 τον όγκο της φθοράς που δημιουργήθηκε κατά την τριβή, γίνεται φανερό, όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 7.2), όταν η ταχύτητα διπλασιάζεται ο όγκος γίνεται 9 φορές μεγαλύτερος, ενώ όταν η ταχύτητα τετραπλασιάζεται σε σχέση με την αρχική, ο όγκος φθοράς γίνεται περίπου 12 φορές μεγαλύτερος. Αυτή η μεγάλη διαφορά του όγκου δείχνει ότι το τρίτο σώμα που προέρχεται από τα προϊόντα της τριβής προκαλεί έντονη επιπλέον φθορά στο υλικό. Συνεπώς η αύξηση της ταχύτητας μπορεί να επιταχύνει σημαντικά την φθορά της πολυστρωματικής επιφάνειας.

7.3 Επίδραση των κύκλων τριβής στα αποτελέσματα της φθοράς.

Για να μελετηθεί η επίδραση των κύκλων τριβής στα αποτελέσματα της φθοράς της επιφάνειας των δειγμάτων θα γίνει σύγκριση μεταξύ των δοκιμών 2,3,4 και 5 που έγιναν υπό

τις ίδιες συνθήκες, φορτίο 50mN, ταχύτητα 30rpm αλλά με διαφορετικό αριθμό κύκλων, 600, 1200, 1800 και 2400 αντίστοιχα. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις μελετήθηκαν το πλάτος και το βάθος της φθοράς σε διάφορα σημεία του κύκλου με SEM και οπτικό προφιλόμετρο αντίστοιχα, και η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων δίνεται παρακάτω (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.3: Box-plot για α) το πλάτος και β) το βάθος της φθοράς που προκλήθηκε ύστερα από 600, 1200, 1800 και 2400 κύκλους τριβής υπό σταθερό φορτίο 50mN και σταθερή ταχύτητα περιστροφής 30rpm.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση των κύκλων τριβής αυξάνει τόσο το πλάτος όσο και το βάθος της φθοράς και συγκεκριμένα με βάση τα αποτελέσματα για το βάθος γίνεται αντιληπτό ότι από τους 1200 κύκλους και μετά η πρώτη στρώση, το αντιανακλαστικό υλικό απομακρύνεται καθώς και μεγάλο μέρος της δεύτερης στρώσης, δηλαδή του απορροφητικού υλικού Mo-SiO₃.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 7.3 σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του Σχήματος 7.1 προκύπτει ότι με μεταβολή των κύκλων τριβής υπό σταθερή ταχύτητα υπάρχει καλύτερος έλεγχος.

Υπολογίζονται οι γραμμικές ταχύτητες ολίσθησης όπως και παραπάνω:

$$600 \text{ κύκλοι: } v = r * RPM * 0.10472 = 5 * 30 * 0.10472 = 15,71 \text{ mm/s}$$

$$1200 \text{ κύκλοι: } v = r * RPM * 0.10472 = 4 * 30 * 0.10472 = 12,57 \text{ mm/s}$$

$$1800 \text{ κύκλοι: } v = r * RPM * 0.10472 = 4 * 30 * 0.10472 = 12,57 \text{ mm/s}$$

$$2400 \text{ κύκλοι: } v = r * RPM * 0.10472 = 4 * 30 * 0.10472 = 12,57 \text{ mm/s}$$

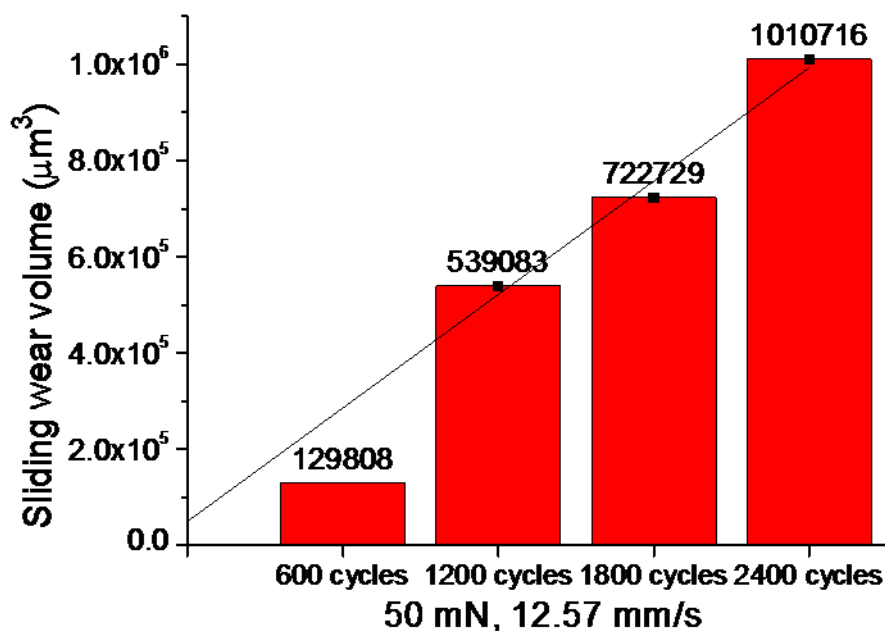
Υπολογίζεται ο όγκος φθοράς για κάθε μια από τις 4 παραπάνω δοκιμές και προκύπτουν:

$$V_2 = 31845 \mu\text{m}$$

$$V_3 = 539083 \mu\text{m}$$

$$V_4 = 772729 \mu\text{m}$$

$$V_5 = 1000000 \mu\text{m}$$



Σχήμα 7.4: Όγκος φθοράς στην πολυστρωματική επιφάνεια, ύστερα από 600, 1200, 1800 και 2400 κύκλους τριβής υπό σταθερό φορτίο 50mN και σταθερή ταχύτητα περιστροφής 30rpm.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι μετά τους 1200 κύκλους ο όγκος της φθοράς αυξάνεται γραμμικά ως προς τους κύκλους περιστροφής, γεγονός που δείχνει ότι από το σημείο αυτό και έπειτα ο ρυθμός φθοράς είναι σταθερός.

Αφού λοιπόν η αύξηση των κύκλων συνεπάγεται και αύξηση της φθοράς, διαπιστώνεται όπως και στην παράγραφο 7.2, ότι το τρίτο σώμα που προέρχεται από τα υπολείμματα της φθοράς έχει από-ξεστικές ιδιότητες (abrasive wear).

7.4 Μελλοντική εργασία

Στη συνέχεια του προγράμματος η ομάδα πρόκειται να κατασκευάσει μεταλλικά κελιά, που έχουν τη δυνατότητα εναλλαγής της θερμοκρασίας 40-600°C υπο σταθερή πίεση 1bar με συνεχή παροχή αδρανούς αερίου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η τομή του κελιού όπως σχεδιάστηκε. Στο άνω τμήμα θα εισάγονται τα δείγματα και θα γίνεται ο έλεγχος της ατμόσφαιρας του πειράματος, ενώ το κάτω τμήμα η παροχή υγρού αζώτου θα διευκολύνει τη γρήγορη ψύξη του θαλάμου. Στο πείραμα της εναλλαγής θερμοκρασίας θα υποβληθούν δείγματα τόσο στην αρχική τους κατάσταση όσο και μετά από τριβολογικές δοκιμές, με στόχο να μελετηθούν οι επιπτώσεις της τριβοδιάβρωσης στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Σε πραγματικές συνθήκες, στόχο έχει να ληφθούν πληροφορίες για την αντίδραση του ηλιακού απορροφητή σε περίπτωση φθοράς στην επιφάνειά του, αν δηλαδή μέσω της

διάβρωσης επηρεάζονται και γειτονικές επιφάνειες και τι επίδραση έχει στην αποτελεσματικότητα της απορρόφησης.



8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Review of NECSO European program (Nanoscale Enhanced Characterisation of Solar selective coatings)
- [2] Soteris A. Kalogirou. Solar thermal collectors and applications, Progress in Energy and Combustion Science 30 (2004) 231–295
- [3] Y. Tian, C.Y. Zhao. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal Applications. Applied Energy 104 (2013) 538–553
- [4] L.Reimer. Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. Series: Springer Series in Optical Sciences, Vol. 45.
- [5] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Αθήνα
- [6] Α. Παππά. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, ΕΜΠ, Αθήνα
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope Physical Review Letters 56, 930 – Published 3 March 1986.
- [8] A.Vilanta-Clemente, Kathrin Gloystein. Principles of Atomic Force Microscopy, Aristotle University of Thessaloniki.
- [9] John A. Williams. Wear and wear particles—some fundamentals, Tribology International 38 (2005) 863–870.
- [10] A. Soum-Glaude, M. Bichotte, S. Quoizola, L. Thomas, G. Flamant. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. Applied Energy 104 (2013) 538–553.
- [11] Peter J. Blau. Friction Science and Technology, CRC Press, 12 oct. 1995.

- [12] Χρυσουλάκης Γ. Παντελής Δ. Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών. Εκδ. Παπασωτηριου.
- [13] Σπανού Σ. Διδακτορική Διατριβή: Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO_2 επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, Αθήνα 2009.
- [14] Kenneth Holmberg, Allan Matthews. Coatings Tribology. Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering.
- [15] Qi-Chu Zhang, Yongbai Yin, David R. Mills. High efficiency Mo- Al_2O_3 cermet selective surfaces for high-temperature application, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 40, Issue 1, March 1996, Pages 43–53.
- [16] N. Selvakumar, Harish C. Barshilia, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 98, March 2012, Pages 1–23.
- [17] M.Lanxner ; Z. Elgat: Solar selective absorber coating for high service temperatures, produced by plasma sputtering. SPIE Proceedings | Volume 1272 | Solar Collector Materials.
- [18] Ε.Παυλάτου. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας: Παρασκευή και χαρακτηρισμός, ΕΜΠ 2013.
- [19] Α. Ζωΐκης-Καραθανάσης. Διδακτορική διατριβή.
- [20] Jiushan Cheng, , Cong Wang, , Wenwen Wang, Xinkang Du, Yu Liu, Yafei Xue, Tianmin Wang, Buliang Chen. Improvement of thermal stability in the solar selective absorbing Mo- Al_2O_3 coating.
- [21] A.Antonaia, A.Castaldo, M.L.Addonizion, S.Esposito, Stability of W- Al_2O_3 cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature, Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (2010)1604–1611.

- [22] Y.Z. Cao, J.F. Tian, X.F. Hu Ni–Cr selective surface based on polyamide substrate *Thin Solid Films*, 365 (2000), pp. 49–52
- [23] S.Q. Yang, S.C. Yang, H. Gao. A new solar selective absorbing structure of Al–Al₂O₃ cermet composite films by pulsed direct current magnetron sputtering *Advanced Materials Research*, 53–54 (2008), pp. 349–353
- [24] Z.Y. Jiang, S.Q. Li, J.M. Zeng, X.P. Liao, D.G. Yang Computer simulation on Mo/Al₂O₃ solar energy selective absorbing coating *Advanced Materials Research*, 189–193 (2011), pp. 66–69
- [25] Eva Céspedes, Men Wirz, J.A. Sánchez-García, L. Alvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, C. Prieto. Novel Mo–Si₃N₄ based selective coating for high temperature concentrating solar power applications
- [26] Y. Yin, Y. Pan, L.X. Hang, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek
Direct current reactive sputtering Cr–Cr₂O₃ cermet solar selective surfaces for solar hot water applications, *Thin Solid Films*, 517 (2009), pp. 1601–1606
- [27] H.G. Craighead, R.E. Howard, J.E. Sweeney, R.A. Buhrman. Graded-index Pt–Al₂O₃ composite solar absorbers *Appl. Phys. Lett.*, 39 (1981), pp. 39–41

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Ηλιακός συλλέκτης παραβολικού κυλίνδρου. [1]

Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση παραβολικού ηλιακού συλλέκτη και τομή του σωλήνα-δέκτη. [2]

Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού ισοζυγίου στον ηλιακό συλλέκτη. [10]

Σχήμα 3.1: Φασματομετρία ηλεκτρονίων Auger για επίστρωση Mo-Al₂O₃. [20]

Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση των ανυσμάτων των δυνάμεων: του βάρους (B), της κάθετης δύναμης (N), της τριβής (T) και της εξωτερικής δύναμης (F).

Σχήμα 3.3: Ορισμός του συντελεστή τριβής.

Σχήμα 3.4: Απεικόνιση της επαφής δύο επιφανειών με άσκηση φορτίου. [18]

Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς πρόσφυσης [18].

Σχήμα 3.6: Σχηματική απεικόνιση της του φαινομένου της φθοράς παλινδρόμησης [18].

Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση φθοράς εκτριβής δύο σωμάτων [18].

Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς εκτριβής τριών σωμάτων [18].

Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς κόπωσης [18].

Σχήμα 4.1: α) Σκληρότητα και β) μέτρο ελαστικότητας του Young για τις δύο παρτίδες δειγμάτων.

Σχήμα 5.1: Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Σχήμα 5.2: Το σύστημα SEM (FEI Quanta 200) με EDAX (EDAX Metek New XL30) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Σχήμα 5.3: Φάσμα EDAX από υλικό πολλαπλών επικαλύψεων.

Σχήμα 5.4: Διάταξη λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

Σχήμα 5.5: Εικόνα του δείγματος στην αρχική κατάσταση που έχει ληφθεί με AFM.

Σχήμα 5.6: Προφίλομετρο λευκού φωτός (Zygo NewView 6300)

Σχήμα 5.7: α) Ο αέριος χρωματογράφος (ThermoElectron GC-Trace ultra) συνδυασμένος με φασματόμετρο μάζας DSQII και τον εισαγωγέα Optic ¾, β) ο αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι θερμοκοί αιφνιδιασμοί.

Σχήμα 5.8: Τριβόμετρο CSM Instruments.

Σχήμα 5.9: α) Φωτογραφία της ακίδας και β) εικόνα του οπτικού προφίλομετρου από το κάτω μέρος της ακίδας.

Σχήμα 6.1: Μορφολογία της επιφάνειας από SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000

Σχήμα 6.2: α) Φωτογραφία από SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.3: Φάσμα EDAX για τα σημεία που εικονίζονται στο Σχήμα.

Σχήμα 6.4: Φάσμα XRD για το δείγμα πριν (μαύρο χρώμα) και μετά (κόκκινο χρώμα) τους θερμικούς αιφνιδιασμούς.

Σχήμα 6.5: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

Σχήμα 6.6: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.7: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

Σχήμα 6.8: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.9: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.10: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α) x200 β) x2500 και γ) x10000.

Σχήμα 6.11: Εικόνα απο SEM του ίδιου μειονεκτίματος πριν και μετά τον θερμικό αιφνιδιασμό.

Σχήμα 6.12: Γραφίματα ποσοτικής ανάλυσης που αντιστοιχούν στις φωτογραφίες του Σχήματος 6.11.

Σχήμα 6.13: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α)x200 β)x2500 και γ)x10000.

Σχήμα 6.14: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.15: Μορφολογία της επιφάνειας απο SEM πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε μεγέθυνση α)x200 β)x2500 και γ)x10000.

Σχήμα 6.16: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.17: α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.18: α) Εικόνα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, β) ακίδα του μικροσκοπίου στο σημείο σάρωσης.

Σχήμα 6.19: α) Εικόνα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, β) ακίδα του μικροσκοπίου στο σημείο σάρωσης.

Σχήμα 6.20: Δείγμα μετά απο τριβολογική δοκιμή.

Σχήμα 6.21: α) Επιφάνεια του δείγματος και σημεία ανάλυσης μετά απο τριβολογικές δοκιμές, και β) κάθετη τομή του δείγματος όπου επισημάνεται με μπλέ χρώμα η απώλεια υλικού.

Σχήμα 6.22: Δείγμα B02 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.23: Δείγμα B02: Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 6.24: Δείγμα B19 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.25: Δείγμα B19-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 6.26: Δείγμα B07 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.27: Δείγμα B07-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 6.28: Δείγμα B06a α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.29: Δείγμα B06b-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 6.30: Δείγμα B08 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.31: Δείγμα B08-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 6.32: Δείγμα B09 α) Φωτογραφία απο SEM, β) ποσοτική ανάλυση των εικονιζόμενων σημείων.

Σχήμα 6.33: Δείγμα B09-Εικόνα του σημείου τριβής απο οπτικό προφιλόμετρο.

Σχήμα 7.1: Box-plot α) για το πλάτος και β) για το βάθος της φθοράς που προκλήθηκε υπο σταθερό φορτίο 50mN σε 600κύκλους με γραμμικές ταχύτητες 15,71 και 62,83mm/s.

Σχήμα 7.2: Όγκος φθοράς πολυστρωματικής επιφάνειας μετά απο 600 κύκλους τριβής, υπο φορτίο 50mN και ταχύτητες 15,71 και 62,83mm/s.

Σχήμα 7.3: Box-plot για α) το πλάτος και β) το βάθος της φθοράς που προκλήθηκε ύστερα απο 600, 1200, 1800 και 2400 κύκλους τριβής υπο σταθερό φορτίο 50mN και σταθερή ταχύτητα περιστροφής 30rpm.

Σχήμα 7.4: Όγκος φθοράς στην πολυστρωματική επιφάνεια, ύστερα απο 600, 1200, 1800 και 2400 κύκλους κύκλους τριβής υπο σταθερό φορτίο 50mN και σταθερή ταχύτητα περιστροφής 30rpm.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1: Σύσταση πρώτης παρτίδας δειγμάτων.

Πίνακας 4.2: Σύσταση δεύτερης παρτίδας δειγμάτων.

Πίνακας 4.3: Πίνακας σύστασης για ανοξείδωτο ατσάλι 304 και 304L.

Πίνακας 6.1: Σύνοψη συνθηκών τριβολογικών δοκιμών.