

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας  
Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών  
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

***‘ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ  
ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΕ  
ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ’***

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Πάλλη Ιωάννα**

**Φυσικός Πανεπιστημίου Κρήτης**

**Επιβλέπων καθηγητής: Χρ. Ν. Παναγόπουλος**

**ΑΘΗΝΑ 2016**

# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας  
Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών  
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

## ***‘ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΑΝΟΞΕΙΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ’***

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Πάλλη Ιωάννα**

**Φυσικός Πανεπιστημίου Κρήτης**

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Χ.Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ  
καθ. ΕΜΠ (επιβλέπων)
2. Γ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ  
Ομότιμος καθ. ΕΜΠ
3. Θ. ΕΥΘΥΜΙΟΠΟΥΛΟΣ  
Ομότιμος καθ. Παν. Πατρών

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Χ.Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ  
καθ. ΕΜΠ
2. Γ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ  
Ομότιμος καθ. ΕΜΠ
3. Θ. ΕΥΘΥΜΙΟΠΟΥΛΟΣ  
Ομότιμος καθ. Παν. Πατρών
4. Η. ΧΑΛΙΚΙΑ  
Καθηγήτρια ΕΜΠ
5. Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ  
Καθηγητής ΕΜΠ
6. Κ. ΚΟΛΛΙΑ  
Καθηγήτρια ΕΜΠ
7. Θ. ΜΑΤΙΚΑΣ  
Καθηγητής Παν. Ιωαννίνων

**ΑΘΗΝΑ 2016**

*... Δεν υπάρχει τίποτε αδύνατο γι' αυτόν που θα προσπαθήσει....*

*Μέγας Αλέξανδρος*

*Στα παιδιά μου Ρήγα και Σοφία και στον σύζυγο μου Ευθύμη*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	_____	
Κατάλογος Εικόνων	_____	<b>i</b>
Κατάλογος Διαγραμμάτων	_____	<b>vii</b>
Κατάλογος Πινάκων	_____	<b>viii</b>
Περίληψη	_____	<b>x</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	_____	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	_____	<b>5</b>
<b>2.1 Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές των κεραμομεταλλικών και συνδετικών υλικών</b>	_____	<b>5</b>
2.1.1 Ιστορική αναδρομή των καρβιδίων σε μεταλλική μήτρα	_____	6
2.1.2 WC	_____	9
2.1.3 Co	_____	11
2.1.4 WC-Co	_____	12
<b>2.2 Τεχνικές ψεκασμού</b>	_____	<b>13</b>
2.2.1 Βασικές αρχές θερμικού ψεκασμού	_____	13
2.2.2 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού	_____	14
2.2.3 Ψεκασμός με χρήση φλόγας καύσης (Combustion Flame Spraying)	_____	16
2.2.4 Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (Electric/Wire Arc Spraying)	_____	17
2.2.5 Ψεκασμός με χρήση πλάσματος (Plasma Spraying)	_____	17
2.2.5.1 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος	_____	20
2.2.5.2 Ψεκασμός πλάσματος σε χαμηλή πίεση ή στο κενό	_____	21
<b>2.3 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος</b>	_____	<b>22</b>
2.3.1 Χαρακτηριστικά των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού	_____	23
2.3.2 Μέθοδος σταδιακής αλλαγής ενός παράγοντα κάθε φορά	_____	24
2.3.3 Μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων κατά Taguchi	_____	26



<b>2.4 Μηχανισμοί τριβής και φθοράς</b>	<b>28</b>
2.4.1. Τριβολογία – Τριβή	28
2.4.2. Μηχανισμοί τριβής	29
2.4.3. Φθορά	30
2.4.4. Μηχανισμοί φθοράς	31
<b>2.5 Επιφανειακή κατεργασία με laser των επικαλύψεων</b>	<b>33</b>
2.5.1 Μηχανισμός αλληλεπίδρασης laser-υλικών	33
2.5.2 Αλλαγή της επιφάνειας των υλικών με laser διμερών	33
<b>3. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΜΕΛΕΤΕΣ</b>	<b>35</b>
<b>4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ</b>	<b>38</b>
<b>5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Εισαγωγή</b>	<b>40</b>
<b>5.2 Υλικά επικαλύψεων</b>	<b>40</b>
<b>5.3 Μελέτη της προκατεργασίας της μεταλλικής επιφάνειας του ανοξείδωτου χάλυβα πριν την επικάλυψη</b>	<b>43</b>
<b>5.4 Επίδραση των συνθηκών ψεκασμού στην ανάπτυξη επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (APS) και την τεχνική πλάσματος στο κενό (VPS)</b>	<b>46</b>
5.4.1 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος	46
5.4.1.1 Εισαγωγή	46
5.4.1.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος	46
5.4.2 Ψεκασμός πλάσματος στο κενό	47
5.4.2.1 Εισαγωγή	47
5.4.2.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος	48

---

5.4.3 Πειραματικές συνθήκες ψεκασμών	49
5.4.3.1 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος με τη μέθοδο της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων Ψεκασμού στις επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος στο κενό για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co	49
5.4.3.1.i Επικαλύψεις WC-12%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό	50
5.4.3.1.ii Επικαλύψεις WC-17%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό	52
5.4.3.2 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος με την τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi για επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co	54
5.4.3.2.i Επικαλύψεις WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος	54
5.4.3.2.ii Επικαλύψεις WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος	56
<b>5.5 Μεταλλογραφική παρατήρηση επικαλυμμένων δοκιμίων</b>	<b>58</b>
5.5.1 Κοπή δοκιμίων	59
5.5.2 Εγκιβωτισμός δοκιμίων	59
5.5.3 Λείανση κάθετων τομών των επικαλύψεων	59
<b>5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης</b>	<b>60</b>
<b>5.7 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)</b>	<b>61</b>
<b>5.8 Έλεγχος ποιότητας επικαλύψεων</b>	<b>62</b>
5.8.1 Μέτρηση Μικροσκληρότητας	62
5.8.2 Μέτρηση τραχύτητας	64
5.8.3 Δοκιμές χάραξης για τη μέτρηση του βάθους ίχνους εκτριβής	64
5.8.4 Μέτρηση της απόδοσης ψεκασμού	65
5.8.5 Υπολογισμός πορώδους κάθετων τομών των επικαλύψεων	65

---

<b>5.9 Τριβολογική μελέτη επικαλύψεων</b>	<b>67</b>
5.9.1 Δοκιμές με τριβόμετρο τύπου ball-on-disk	67
5.9.2 Δοκιμές εκτριβής με την χρήση Scratch Test	68
5.9.3 Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης με τη χρήση erosion test	68
5.9.4 Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος	70
<b>5.10 Επιφανειακή κατεργασία με laser</b>	<b>72</b>
5.10.1 Εισαγωγή	72
5.10.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος	72
<b>6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>74</b>
<b>6.1 Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού και χαρακτηρισμός των επικαλύψεων</b>	<b>74</b>
6.1.1. Επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό	75
6.1.1.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού	75
6.1.1.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης	79
6.1.1.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X	83
6.1.2. Επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό	86
6.1.2.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού	86
6.1.2.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης	89
6.1.2.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X	93

---

6.1.3	Επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος	96
6.1.3.α	Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού σε ιδιότητες των επικαλύψεων	96
6.1.3.β	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης	103
6.1.3.γ	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X	104
6.1.4	Επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος	108
6.1.4.α	Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού	114
6.1.4.β	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης	114
6.1.4.γ	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X	116
6.1.5	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης παραμέτρων ψεκασμού στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων	118
6.1.6	Συμπεράσματα	122
<b>6.2</b>	<b>Τριβολογική μελέτη επικαλύψεων</b>	<b>124</b>
6.2.1	Δοκιμές σε τριβόμετρο τύπου ball-on-disk	124
6.2.1.1	Αρχική μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με την τεχνική VPS	125
6.2.1.2	Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές VPS και APS για διαφορετικές ταχύτητες	129
6.2.1.3	Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με την τεχνική APS για διαφορετικό αριθμό κύκλων με αντίπαλο σώμα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134

6.2.1.4 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικές ταχύτητες με αντίπαλα σώματα Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> και WC	137
6.2.1.5 Μελέτη των επικαλύψεων WC/17Co με την τεχνική APS για διαφορετικές ταχύτητες και φορτία με αντίπαλο σώμα το WC	142
6.2.1.6 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικές ταχύτητες με αντίπαλο σώμα χάλυβα	144
6.2.1.7 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικό αριθμό κύκλων με αντίπαλο σώμα σφαίρα χάλυβα	146
6.2.1.8 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co με τις τεχνικές APS και VPS με αντίπαλο σώμα σφαίρες χάλυβα, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC και Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας	148
6.2.2 Δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test	150
6.2.2.1 Μελέτη των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό σε δοκιμές εκτριβής με τη χρήση Scratch test	150
6.2.2.2 Μελέτη των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό σε δοκιμές εκτριβής με τη χρήση Scratch test	153
6.2.2.3 Μελέτη των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος σε δοκιμές εκτριβής με τη χρήση Scratch test	155
6.2.2.4 Μελέτη των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος σε δοκιμές εκτριβής με τη χρήση Scratch test	158
6.2.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμών εκτριβής με χρήση scratch test και σύγκριση των αποτελεσμάτων για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με τις τεχνικές ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό	160
6.2.3 Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης (erosion test) για το υλικό WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος	162
6.2.4 Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος για την επικάλυψη WC-12%Co	

---

με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος_____	170
6.2.5 Συμπεράσματα _____	172
<b>6.3 Ανάλυση κατεργασμένης με laser επιφάνειας</b>	
6.3.1 Επίδραση του laser στην επιφάνεια μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης __	174
6.3.1.1 Επίδραση στην επιφανειακή μορφολογία _____	174
6.3.1.A Προκαταρκτική μελέτη ακίνητου στόχου _____	174
6.3.1.B Μελέτη σαρωμένης με laser επιφάνειας _____	179
6.3.1.2 Δομικές μεταβολές της επιφάνειας_____	183
6.3.1.3 Επίδραση της κατεργασίας με laser στη Μηχανική Συμπεριφορά_____	186
6.3.2 Επίδραση του laser στην επιφάνεια as-sprayed επικάλυψης _____	190
6.3.2.1 Επίδραση στην επιφανειακή μορφολογία _____	191
6.3.2.2 Δομικές μεταβολές της επιφάνειας_____	194
6.3.2.3 Επίδραση της κατεργασίας με laser στη Μηχανική Συμπεριφορά_____	196
6.3.3 Κατεργασία laser as-sprayed επικαλύψεων με θέρμανση του επιστρώματος _	202
6.3.3.1 Συνθήκες σάρωσης και θέρμανσης _____	202
6.3.3.2 Επαγόμενες από excimer laser μορφολογικές μεταβολές _____	203
6.3.3.3 Δομικές μεταβολές _____	205
6.3.3.4 Επίδραση της κατεργασίας στη Μηχανική Συμπεριφορά _____	208
6.3.4 Συμπεράσματα _____	210
<b>7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ _____</b>	<b>213</b>
<b>8. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ _____</b>	<b>217</b>
<b>9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ _____</b>	<b>218</b>
Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και πρακτικά συνεδρίων _____	225

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την περάτωση της διδακτορική μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθ. Χρ. Ν. Παναγόπουλο, υπεύθυνο καθηγητή της διδακτορικής μου διατριβής, αρχικά για την αποδοχή του και στη συνέχεια για την αμέριστη βοήθεια και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα τα χρόνια εκπόνησης της διατριβής. Η υπομονή, η καθοδήγηση και υποστήριξη του με οδήγησε στην περάτωση αυτής της εργασίας. Τον ευχαριστώ λοιπόν και ανταποδίδω το σεβασμό και την εκτίμηση μου.

Ευχαριστώ θερμά για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση τους καθηγητές κο. Γ. Παπαδημητρίου και κο. Θ. Ευθυμίου για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην τριμελή επιτροπή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες ανήκουν και στον πρώην Γενικό Διευθυντή της ΕΚΕΠΥ Α.Ε., Δρα Κ. Στουρνάρα για τη δυνατότητα χρήσης της εργαστηριακής υποδομής της ΕΚΕΠΥ Α.Ε. που μου παρείχε.

Ευχαριστώ επίσης θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου κα Η. Χαλικιά, κο Δ Μανωλάκο, κα Κ. Κόλλια και κο Θ. Ματίκα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κο. Σπ. Οικονόμου, τον κο. Δ. Γριμανέλη και την κα. Ι. Κυριοπούλου για την καθοδήγηση και βοήθεια τους στις πειραματικές εργασίες της διατριβής μου στην ΕΚΕΠΥ Α.Ε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κο. Δ. Ντόγκα για τη βοήθεια του στην ακτινοβόληση των επικαλύψεων μου με λέιζερ.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος τον τεχνικό της ΕΚΕΠΥ Α.Ε. κο. Πέτρο Ιωάννου για τη συνεργασία και την τεχνική καθοδήγηση του.

Τις περισσότερες ευχαριστίες τις οφείλω στη μητέρα μου Σοφία και τα αδέρφια μου Μίνα και Πάνο για τη συμπαράσταση τους σε όλη της διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Τέλος ένα ευχαριστώ θα ήταν λίγο για τα παιδιά μου Ρήγα και Σοφία, τα οποία έδειξαν μεγάλη κατανόηση τις ώρες που απουσίαζα για τη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής, και για το σύζυγο μου Ευθύμη για την στήριξη, την κατανόηση, την αγάπη και τη δύναμη που μου έδινε κάθε φορά που ένιωθα πως έφτασα στο τέρμα και δεν μπορούσα να συνεχίσω. Τους αφιερώνω λοιπόν αυτή τη διατριβή ως ελάχιστη αναγνώριση της συνεισφοράς τους.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1** Τεχνικές θερμικού ψεκασμού
- Εικόνα 1.2** Διάγραμμα της ροής των εργασιών της παρούσας διατριβής
- Εικόνα 2.1.α:** Εξαγωνική δομή του καρβιδίου του βολφραμίου (WC)
- Εικόνα 2.1.β** Διάγραμμα φάσεων του WC
- Εικόνα 2.2** Μικρόσκληρότητα Vickers των μεταλλοκαρβιδίων σε συνάρτηση με την θερμότητα σχηματισμού τους
- Εικόνα 2.3** Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού
- Εικόνα 2.4** Τρεις βασικές κατηγορίες θερμικού ψεκασμού
- α. Ψεκασμός με χρήση φλόγας (Combustion Flame Spraying)
  - β. Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρ. τόξου (Electric/Wire Arc Spraying)
  - γ. Ψεκασμός με χρήση πλάσματος (Plasma Spraying)
- Εικόνα 2.5** Σταδιακή ανάπτυξη της τεχνολογίας των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού
- Εικόνα 2.6:** Χαρακτηριστική δομή επικάλυψης
- Εικόνα 2.7** Τα τρία είδη τριβής ολίσθησης
- (α) πρόσφυσης, (β)οργώματος και (γ)παραμόρφωσης
- Εικόνα 2.8** Μηχανισμοί φθοράς
- (α) Πρόσφυσης, (β) Εκτριβής, (γ) διάβρωσης, (δ) κόπωσης
- Εικόνα 5.1** Μικρογραφίες κόνεων θερμικού ψεκασμού
- (α) WC-12%Co, (β) WC-17%Co
- Εικόνα 5.2** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, (α) WC-12%Co, (β) WC-17%Co
- Εικόνα 5.3** Μορφολογία του υλικού αμμοβολής
- Εικόνα 5.4** Μικροανάλυση ακτίνων X (EDS) υλικού αμμοβολής
- Εικόνα 5.5** Όπλο Ατμοσφαιρικού Ψεκασμού Πλάσματος
- Εικόνα 5.6** Εγκατάσταση θαλάμου θερμικών ψεκασμών πλάσματος υπό κενό
- Εικόνα 5.7** Μέθοδος Vickers
- Εικόνα 5.8** Σχηματική λειτουργία συσκευής CSEM REVETEST δοκιμών χάραξης
- Εικόνα 5.9.** Εφαρμογή προγράμματος ανάλυσης εικόνας για ποσοτικό προσδιορισμό πορώδους
- Εικόνα 5.10:** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανήματος μηχανικής διάβρωσης



**Εικόνα 5.11** Σχηματική λειτουργία συσκευής CAP ABRASIMETRO δοκιμών εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος

**Εικόνα 5.12** Ορισμός της χορδής

**Εικόνα 6.1.i** Κάθετες τομές των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος σε κενό

**Εικόνα 6.1.ii** Κάθετες τομές των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος σε κενό (διεπιφάνεια υποστρώματος-επικάλυσης, τραχύτητα κ πορώδες)

**Εικόνα 6.2** Δομή επικάλυψης WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

**Εικόνα 6.3.** Λεπτομέρειες της μικροδομής των επικαλύψεων

**Εικόνα 6.4.** Επιφανειακή δομή των τελικών επικαλύψεων WC-12%Co με VPS

**Εικόνα 6.5** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό για κάθε δοκιμή

**Εικόνα 6.6** Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X της εικόνας 6.5

**Εικόνα 6.7** Κάθετη τομή και η αντίστοιχη επιφάνεια της επικάλυψης από τη δοκιμή 1 κατά τη διαδικασία επίδρασης παραμέτρων για το υλικό WC-17%Co

**Εικόνα 6.8.i** Μικροδομή της επικάλυψης WC-17%Co

**Εικόνα 6.8.ii** Παρουσία άτηκτων σωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων (Δομική 1)

**Εικόνα 6.9** Δομή επικάλυψης WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

**Εικόνα 6.10** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό για κάθε δοκιμή

**Εικόνα 6.11** Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X της εικόνας 6.10

**Εικόνα 6.12** Δομή επικάλυψης WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

**Εικόνα 6.13.i** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για κάθε στάδιο του ψεκασμού με την τεχνική Taguchi

**Εικόνα 6.13.ii** Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων  $-X$  της Εικόνας 6.13

**Εικόνα 6.14** Δομή επικάλυψης WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

**Εικόνα 6.15.i:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $-X$  της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για κάθε στάδιο της επίδρασης με την τεχνική Taguchi

**Εικόνα 6.15.ii** Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων  $-X$  της εικόνας 6.16

**Εικόνα 6.16.i** Πούδρα WC-12%Co και οι επικαλύψεις για κάθε τεχνική

**Εικόνα 6.16.ii** Κόνη WC-17%Co και οι επικαλύψεις για κάθε τεχνική

**Εικόνα 6.17.i.** Εξέλιξη συντελεστή τριβής των επικαλύψεων με το υλικό αναφοράς

**Εικόνα 6.17.ii** Ίχνη φθοράς δίσκων για επιβαλλόμενο φορτίο 10N.

**Εικόνα 6.18** Λεπτομέρεια ίχνους τριβής WC-12%Co

**Εικόνα 6.19** Λεπτομέρεια ίχνους φθοράς χάλυβα

**Εικόνα 6.20** Ίχνη φθοράς στο αντίπαλο σώμα (Φορτίο 10N)

**Εικόνα 6.21** Λεπτομέρεια σημείου συσσώρευσης θρυμμάτων στη σφαίρα αλούμινας σε ολίσθηση με την επικάλυψη WC-12%Co

**Εικόνα 6.22** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $Al_2O_3$  για διαφορετικές ταχύτητες

**Εικόνα 6.23** Όγκοι φθοράς των υλικών WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική APS για διαφορετικές ταχύτητες

**Εικόνα 6.24** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων WC-12%Co με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $Al_2O_3$  για διαφορετικό αριθμό κύκλων και λεπτομέρεια αυτής

**Εικόνα 6.25** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων WC-17%Co με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $Al_2O_3$  για διαφορετικό αριθμό κύκλων και λεπτομέρεια αυτής

**Εικόνα 6.26** Ίχνη φθοράς στην σφαίρα  $Al_2O_3$

**Εικόνα 6.27** Όγκος φθοράς των σφαιρών  $Al_2O_3$  συναρτήσει του αριθμού των κύκλων περιστροφής

**Εικόνα 6.28** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $Si_3N_4$  για διαφορετικές ταχύτητες

- Εικόνα 6.29** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα WC για διαφορετικές ταχύτητες
- Εικόνα 6.30** Ίχνη φθοράς αντίπαλων σωμάτων
- Εικόνα 6.31** Όγκος φθοράς σφαιρών αντίπαλου σώματος ( $\text{mm}^3$ )
- Εικόνα 6.32** Συντελεστές τριβής ολίσθησης της σφαίρας WC με επικάλυψη WC-17%Co με την τεχνική APS
- Εικόνα 6.33** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα χάλυβα για διαφορετικές ταχύτητες
- Εικόνα 6.34** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα χάλυβα για διαφορετικό αριθμό κύκλων
- Εικόνα 6.35** Όγκος φθοράς στη σφαίρα χάλυβα για διαφορετικό αριθμό κύκλων για τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος
- Εικόνα 6.36** Συντελεστές τριβής σε υψηλές θερμοκρασίες για τις επικαλύψεις WC/12Co
- Εικόνα 6.37** Βάθη ιχνών χαραγής συναρτήσει σταθερού επιβαλλόμενου φορτίου για την επικάλυψη WC-12%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό
- Εικόνα 6.38** Λεπτομέρειες των ιχνών χαραγής για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία των επικαλύψεων WC-12%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό
- Εικόνα 6.39** Βάθη ιχνών χαραγής συναρτήσει σταθερού επιβαλλόμενου φορτίου για την επικάλυψη WC-17%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό
- Εικόνα 6.40** Λεπτομέρειες των ιχνών χαραγής για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία των επικαλύψεων WC-17%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό
- Εικόνα 6.41** Βάθη ιχνών χαραγής συναρτήσει σταθερού επιβαλλόμενου φορτίου για την επικάλυψη WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος
- Εικόνα 6.42** Λεπτομέρειες των ιχνών χαραγής για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία των επικαλύψεων WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος
- Εικόνα 6.43** Βάθη ιχνών χαραγής συναρτήσει σταθερού επιβαλλόμενου φορτίου για την επικάλυψη WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος
- Εικόνα 6.44** Λεπτομέρειες των ιχνών χαραγής για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία των επικαλύψεων WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος
- Εικόνα 6.45** Συγκεντρωτικά τα διαγράμματα με τα ίχνη χαραγής των επικαλύψεων για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με τις τεχνικές ψεκασμού πλάσματος στο κενό και ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

- Εικόνα 6.46** Απώλεια μάζας επικάλυψης WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος-ποσότητα υλικού μηχανικής διάβρωσης ( $Al_2O_3$ )
- Εικόνα 6.47** Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της επιφάνειας των δοκιμίων μηχανικής διάβρωσης πριν και μετά τις δοκιμές
- Εικόνα 6.48** Απώλεια μάζας επικάλυψης WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος-ποσότητα διαφορετικών υλικών μηχανικής διάβρωσης
- Εικόνα 6.49** Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της επιφάνειας των δοκιμίων πριν και μετά τις δοκιμές
- Εικόνα 6.50** Ραβδογράμματα για τη φθορά των δοκιμίων από τη μηχανική διάβρωση σε συνάρτηση με την ποσότητα των υλικών διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε
- Εικόνα 6.51** Όγκος φθοράς της επικάλυψης συναρτήσει του αριθμού των κύκλων για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία
- Εικόνα 6.52** Λεπτομέρειες του ίχνους εκτριβής για τα φορτία 1N, 3N και 5N και για αριθμό κύκλων 500, 1000 και 1500
- Εικόνα 6.53** Μικροφωτογραφίες (SEM) της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης WC-12%Co VPS (Η ακτινοβολήση έγινε με 50 παλμούς ανά δευτερόλεπτο)
- Εικόνα 6.54** Μεταβολή της τραχύτητας Rz συναρτήσει του αριθμού παλμών laser για διάφορες τιμές της πυκνότητας ενέργειας, κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης
- Εικόνα 6.55** Μέγιστη ποσοστιαία μείωση της τραχύτητας Rz για τον αριθμό παλμών όπου αυτή επιτυγχάνεται, για κάθε τιμή πυκνότητας ενέργειας
- Εικόνα 6.56** Όριο της σαρωμένης με laser περιοχής για πυκνότητα ενέργειας  $4.8 J/cm^2$  και ρυθμό σάρωσης 400p/site (a) και 500 p/site (b)
- Εικόνα 6.57** Μικροφωτογραφίες (SEM) της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης χωρίς να έχει υποστεί κατεργασία με laser και μετά από σάρωση
- Εικόνα 6.58** Μεταβολή των Ra (a) και Rz (b) συναρτήσει του ρυθμού ακτινοβολήσης για πυκνότητα ενέργειας laser  $4.6 J/cm^2$  και  $4.8 J/cm^2$ .
- Εικόνα 6.59** Μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης μετά από σάρωση με πυκνότητα ενέργειας  $4.6 J/cm^2$  για ρυθμό ακτινοβολήσης 400 pulses/site (a), 500p/site (b) και 600 p/site (c) και με  $4.8 J/cm^2$  για 400 pulses/site (d), 500p/site (e) και 600 p/site (f). Οι περιοχές

παρατήρησης είναι οι ίδιες με εκείνες που απεικονίζονται στο Σχ.5 (b)-(g).

**Εικόνα 6.60** EDX % περιεκτικότητες Co και W στο πολυκρυσταλλικό υπόβαθρο (a) και (b) και στις κυματοειδείς μορφές (c) και (d) του επαγόμενου με KrF excimer laser επιστρώματος για σάρωση με πυκνότητα ενέργειας  $4.6 \text{ J/cm}^2$

**Εικόνα 6.61** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-x της βέλτιστης VPS επικάλυψης WC-12%Co (a) και προλειασμένης επικάλυψης που υπέστη σάρωση με excimer laser για  $F=4.8 \text{ J/cm}^2$  και 500 p/site (b)

**Εικόνα 6.62** Σημείο επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνιας (a) και (c) και προκαλούμενο ίχνος φθοράς (b) και (d) αντίστοιχα, στην επιφάνεια μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης μη σαρωμένης με laser

**Εικόνα 6.63** Σημείο επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνιας (a) και (c) και προκαλούμενο ίχνος φθοράς (b) και (d) αντίστοιχα, στην επιφάνεια κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, με  $4.8 \text{ J/cm}^2$  και 400pulse/site

**Εικόνα 6.64** Συντελεστής τριβής σφαίρας αλούμινας με μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης που έχει ακτινοβοληθεί με excimer laser για  $F=4.8 \text{ J/cm}^2$  και ρυθμό σάρωσης 400p/site (a). Για σύγκριση παρουσιάζεται και ο συντελεστής τριβής μη ακτινοβολημένης επικάλυψης (b)

**Εικόνα 6.65** Μικροφωτογραφίες SEM as-sprayed WC-12%Co (VPS) επικάλυψης πριν (a) και μετά από σάρωση με KrF excimer laser για πυκνότητα ενέργειας  $4.8 \text{ J/cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολήσης 500p/site (b),  $5.1 \text{ J/cm}^2$ , 500p/site (c) και  $5.4 \text{ J/cm}^2$ , 50p/site αντίστοιχα

**Εικόνα 6.66** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-x της as-sprayed VPS WC-12%Co επικάλυψης πριν (a) μετά από σάρωση με KrF excimer laser για πυκνότητα ενέργειας  $4.8 \text{ J/cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολήσης 500p/site (b),  $5.1 \text{ J/cm}^2$ , 500p/site (c) και  $5.4 \text{ J/cm}^2$ , 50p/site αντίστοιχα. Η κρυστάλλωση νέων φάσεων κατά την απόψυξη του επιφανειακού τήγματος είναι εντονότερη για αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας

**Εικόνα. 6.67** Περιοχή επαφής της σφαίρας  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) και προκαλούμενο ίχνος φθοράς στην επιφάνεια as-sprayed WC-12%Co επικάλυψης (b)

**Εικόνα 6.68** Περιοχή επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνιας (a) προκαλούμενο ίχνος τριβής (b) και εσωτερικό του ίχνους τριβής (c) αντίστοιχα, της

επιφάνειας κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, για πυκνότητα ενέργειας  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολήσης 500pulses/site

**Εικόνα 6.69** Περιοχή επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνιας (a) προκαλούμενο ίχνος τριβής (b) και εσωτερικό του ίχνους τριβής (c) αντίστοιχα, της επιφάνειας κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, για πυκνότητα ενέργειας  $5.4/\text{cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολήσης 500pulses/site. Είναι εμφανής η τήξη του αποκολλημένου από το αντίπαλο σώμα υλικού

**Εικόνα 6.70** Επιφάνεια WC-12%Co με VPS επικάλυψης που έχει υποστεί σάρωση με  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και  $5.4\text{ J}/\text{cm}^2$  αντίστοιχα πριν (a),(b) και μετά (c),(d) από έλεγχο pin-on-ball

**Εικόνα 6.71** Συντελεστής τριβής as-sprayed επικάλυψης (a) και as-sprayed επικάλυψης που υπέστη σάρωση με excimer laser για  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και 500p/site (b) και  $5.4\text{ J}/\text{cm}^2$  και 50p/site (c)

**Εικόνα 6.72** Διάταξη για την επιφανειακή κατεργασία VPS WC-12%Co επικαλύψεων με excimer laser υπό θέρμανση

**Εικόνα 6.73** As-sprayed επικάλυψη πριν (a) και μετά από σάρωση με  $5.4\text{ J}/\text{cm}^2$ , 50p/site για θερμοκρασία υποστρώματος  $T_1=20^\circ\text{C}$  (b),  $T_2=150^\circ\text{C}$  (c),  $T_3=250^\circ\text{C}$  (d) και  $T_4=350^\circ\text{C}$  (e).

**Εικόνα 6.74** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ μη ακτινοβολημένης VPS επικάλυψης και σαρωμένης με laser επικάλυψης με ταυτόχρονη θέρμανση. Παρατηρείται μείωση της κρυστάλλωσης των WC-Co φάσεων

**Εικόνα 6.75** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σαρωμένης με KrF excimer laser επικάλυψης WC-12%Co για θερμοκρασία υποστρώματος  $T_1=20^\circ\text{C}$  (a),  $T_2=150^\circ\text{C}$  (b),  $T_3=250^\circ\text{C}$  (c) και  $T_4=350^\circ\text{C}$  (d)

**Εικόνα 6.76** Μικροφωτογραφίες SEM του ίχνους τριβής της επιφάνειας σαρωμένης με KrF excimer laser WC-12%Co επικάλυψης για  $F=5.4\text{J}/\text{cm}^2$  και 50p/site σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (a) και (b), στους  $150^\circ\text{C}$  (c) και (d), στους  $250^\circ\text{C}$  (e) και (f), και στους  $350^\circ\text{C}$  (g) και (h).

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

**Διαγράμματα 1-5** Επίδραση έκαστης παραμέτρου ψεκασμού σε κάθε ένα μετρούμενο χαρακτηριστικό επικάλυψης (WC-12%Co)

**Διαγράμματα 6-10** Επίδραση έκαστης παραμέτρου ψεκασμού σε κάθε ένα μετρούμενο χαρακτηριστικό επικάλυψης (WC-17%Co)

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 2.1** Οι τρεις βασικές γραμμές ανάπτυξης των καρβιδίων
- Πίνακας 5.1** Παράμετροι τραχύτητας αμμοβολημένων δοκιμίων
- Πίνακας 5.2** Συνθήκες ψεκασμού επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό
- Πίνακας 5.3** Συνθήκες ψεκασμού επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό
- Πίνακας 5.4** Αρχικές τιμές των παραμέτρων ψεκασμού για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική Taguchi
- Πίνακας 5.5** Πίνακας  $L_8$  Taguchi για το WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος
- Πίνακας 5.6** Τελική διερεύνηση για το WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος
- Πίνακας 5.7** Πίνακας Taguchi για το WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος
- Πίνακας 5.8** Τελική διερεύνηση για το WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος
- Πίνακας 5.9** Στάδια και υλικά δίσκων λείανσης των δοκιμίων
- Πίνακας 5.10** Συνθήκες τριβολογικών δοκιμών με τριβόμετρο τύπου pin-on-ball
- Πίνακας 5.11** Συνθήκες δοκιμών μηχανικής διάβρωσης
- Πίνακας 6.1** Συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό
- Πίνακας 6.3** Συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό
- Πίνακας 6.4** Τελικές συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-17%Co στο κενό
- Πίνακας 6.5** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-12%Co
- Πίνακας 6.6** Μέσος όρος κάθε τιμής για κάθε παράμετρο για το WC-12%Co (APS)
- Πίνακας 6.7** Αποτελέσματα της ANOVA για το WC-12%Co
- Πίνακας 6.8** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-12%Co (Συνθήκες Πίνακα 5.6)

- Πίνακας 6.9** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-17%Co
- Πίνακας 6.10** Μέσος όρος κάθε τιμής για κάθε παράμετρο για το WC-17%Co (APS)
- Πίνακας 6.11** Αποτελέσματα της ANOVA για το WC-17%Co
- Πίνακας 6.12** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-17%Co (Συνθήκες Πίνακα 5.8)
- Πίνακας 6.13** Βέλτιστες τιμές των παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος στις επικαλύψεις και τα χαρακτηριστικά αυτών
- Πίνακας 6.14** Σκληρότητα- δυσθραυστότητα αντίπαλων σωμάτων με τις επικαλύψεις κατά τις τριβολογικές δοκιμές
- Πίνακας 6.15** Χαρακτηριστικά υλικών μηχανικής διάβρωσης
- Πίνακας 6.16** Παράμετροι σάρωσης προλειασμένης επικάλυψης WC-12%Co VPS με KrF excimer laser
- Πίνακας 6.17** Παράμετροι σάρωσης as-sprayed επικάλυψης WC-12%Co VPS με KrF excimer laser
- Πίνακας 6.18** Σημεία τήξης των φάσεων που κρυσταλλώνονται στο επαγόμενο από laser επίστρωμα, μετά από ακτινοβόληση με σε διάφορες συνθήκες



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της διατριβής αυτής αφορούσε τη μελέτη κεραμομεταλλικών επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co θερμικού ψεκασμού πλάσματος. Οι επικαλύψεις δημιουργήθηκαν με τις τεχνικές ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό και αποτέθησαν σε ανοξειδωτο ωστενιτικό χάλυβα. Μελετήθηκε επίσης η μικροδομή τους, η τριβολογική τους συμπεριφορά σε τριβή ολίσθησης και φθοράς εκτριβής, καθώς και η επιφανειακή τους κατεργασία με λέιζερ.

Αρχικά επιλέχθηκαν τα υλικά ψεκασμού τα οποία ήσαν καρβίδια βολφραμίου WC σε μεταλλική μήτρα κοβαλτίου, σε δύο διαφορετικά ποσοστά Co 12% και Co 17%. Η επιλογή των υλικών έγινε γιατί με τις δύο φάσεις από τις οποίες αποτελούνται συνδυάζουν την σκληρότητα και την αντιδιαβρωτική ικανότητα της κεραμικής φάσης με την υψηλή ολκιμότητα και θερμική αγωγιμότητα της μεταλλικής φάσης. Το WC-12%Co που έχει μεγαλύτερο ποσοστό καρβιδίων παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα γι' αυτό και εφαρμόζεται κυρίως σε εφαρμογές που παρουσιάζεται φθορά ολίσθησης, ενώ το WC-17%Co, με μεγαλύτερο ποσοστό μεταλλικής μήτρας είναι περισσότερο όλκιμο και γι' αυτό χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα που υφίστανται κρούσεις και απαιτείται αυξημένη ολκιμότητα για να μη δημιουργηθούν ρήγματα, τα οποία αποτελούν σημεία αστοχίας. Οι επικαλύψεις αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές που απαιτούν αντίσταση σε ποικίλα είδη φθοράς εκτριβής και μηχανικής διάβρωσης.

Η τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος εφαρμόζεται για επικαλύψεις κεραμομεταλλικών υλικών καθώς η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος οδηγεί σε ομοιόμορφη τήξη των κόνεων και την εναπόθεση τους στο υπόστρωμα, με χαμηλά ποσοστά πορώδους. Χαρακτηριστικό της τεχνικής αυτής είναι η δημιουργία οξειδίων στις επικαλύψεις λόγω παρουσίας οξυγόνου κατά τον ψεκασμό. Με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό αποφεύγονται τα οξείδια ενώ επιτυγχάνεται μικρότερο πορώδες στις επικαλύψεις.

Οι συνθήκες ψεκασμού και για τα δύο υλικά και με τις δύο τεχνικές ακολούθησαν μία διαδικασία βελτιστοποίησης με συνδυασμό των μεθόδων σταδιακής αλλαγής παραμέτρων ψεκασμού και της μεθόδου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Οι επικαλύψεις που παράγονταν εξετάζονταν ως προς την απουσία μικρορωγμών, ελάχιστο πορώδες και καλή τήξη των σωματιδίων της ψεκαζόμενης

κόνης, παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα μικροδομής μιας επικάλυψης. Αυτά τα χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα μικροανάλυσης ακτίνων X σε μεταλλογραφικές τομές επικαλυμμένων δοκιμίων. Επίσης έγιναν μετρήσεις μικροσκληρότητας και πάχους επικαλύψεων, όπως και περίθλαση ακτίνων X και προφίλομέτρηση τραχύτητας.

Οι επικαλύψεις που δημιουργήθηκαν με βέλτιστα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά εξετάστηκαν ως προς την τριβολογική τους συμπεριφορά με τριβόμετρο τύπου σφαίρας σε δίσκο για μελέτη του μηχανισμού φθοράς από τριβή ολίσθησης και με όργανο εκτριβής (scratch test) για μελέτη του μηχανισμού φθοράς από εκτριβή τρίτου σώματος. Για τη μελέτη των επικαλύψεων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης χρησιμοποιήθηκαν ως αντίπαλο σώμα των επικαλύψεων διάφορα υλικά όπως  $Al_2O_3$ , το  $Si_3N_4$  και το WC. Επίσης έγιναν δοκιμές μηχανικής διάβρωσης (erosion test) στις επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και εκτριβής (abrasion test) στις επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος.

Τέλος, οι επικαλύψεις υποβλήθηκαν σε επιφανειακή κατεργασία με λέιζερ. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του λέιζερ σε ακίνητο στόχο ώστε να προσδιοριστούν οι συνθήκες ακτινοβολήσης που οδηγούν σε μείωση του επιφανειακού πορώδους και σε εξομάλυνση της επιφάνειας. Στη συνέχεια έγινε σάρωση της επιφάνειας με λέιζερ, ενώ μελετήθηκε η μηχανική τους συμπεριφορά σε συνθήκες τριβής ολίσθησης.

## ABSTRACT

The research that has been done during the elaboration of this thesis had to do with the study of cermet coatings WC-12%Co and WC-17%Co plasma thermal spraying.

The coatings had been created by techniques of atmospheric plasma spraying and of vacuum plasma spraying and had been placed on a stainless steel. Moreover their microstructure, their frictional behaviour during sliding friction and abrasion wear as well as their surface treatment with laser were studied.

The first stage had to do with the choice of elements which were tungsten carbides WC in a metallic cobalt matrix, in two different percentages of Co 12% and Co 17%. These elements were chosen because the two phases they are composed of combine the hardness and the abrasion resistance of the ceramic phase with the high ductility and the thermal conductance of the metallic phase. WC-12% which has the biggest percentage of carbides, has more hardness that is why it is used in applications where we find sliding wear. On the other hand WC-17%, having a higher percentage of metallic matrix, is much more ductile and that is why it is used in components which go through impacts and increased ductility is needed in order not to create cracks which are failures. These coatings are widely used in industrial applications which demand resistance to various kinds of abrasion wear and mechanical abrasion.

The atmospheric plasma spraying technique is used for coatings of cermets because the high plasma temperature leads to equable powder melting and to their placement on the substrate with low porous percentages. A main feature of this technique is the production of oxides on coatings due to the presence of oxygen during the spraying. By the vacuum plasma spraying technique there are less oxides and less porous on the coatings.

The spraying conditions for both elements through both techniques have gone through an improvement process by combining the methods of one factor at a time and the method of Taguchi experiment designing. The coatings produced were studied as far as the absence of minor cracks, minor porous, and the good particles melting of the sprayed powder, factors which determine the microstructure quality of a surface. These features have been observed by scanning electron microscopy through an X-ray microanalysis system on metallographic sections of coated samples. Moreover the

microhardness and thickness of the coatings as well as the X-ray diffraction and the roughness were measured.

The coatings produced with the most improved features mentioned above were studied as far as their friction behaviour by tribometer ball-on-disk so as to study the wear mechanism by sliding friction and by scratch test so as to study the wear mechanism through a third body. Various elements for example  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and WC were used as a counter body of the coatings to study the coatings in sliding friction conditions. Moreover mechanic erosion tests were made on the WC-12%Co coatings produced by atmospheric plasma spraying and by using abrasion tests on the WC-17%Co coatings by atmospheric plasma spraying.

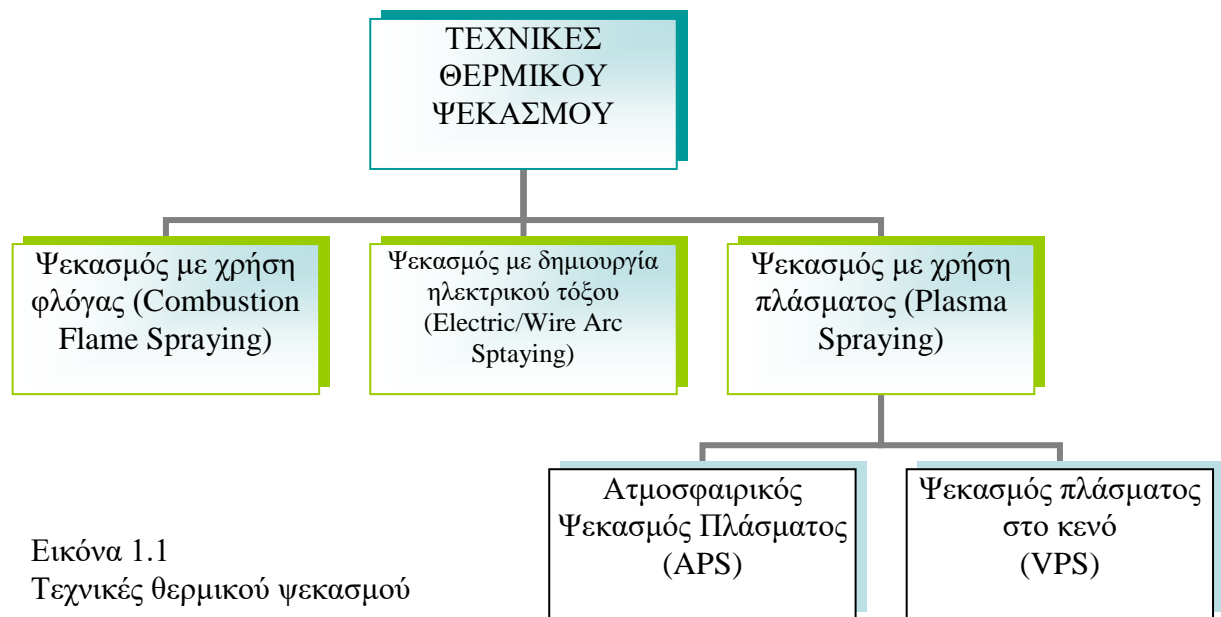
Finally, coatings have gone through a laser surface treatment. In the beginning the laser effect on a motionless target was studied in order to define the radiation parameters which lead to the reduction of the porous surface and to the surface smoothing. Next the surface was scanned by laser and the mechanical behaviour was studied in conditions of friction sliding.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η ανάγκη για λειτουργικές επικαλύψεις με αξιόλογες ιδιότητες έχει οδηγήσει, τις τελευταίες δεκαετίες, στην ανάπτυξη επικαλύψεων με κεραμομεταλλικά υλικά. Τα κεραμομεταλλικά υλικά συνδυάζουν την φάση των κεραμικών που οι βασικές τους ιδιότητες είναι η σκληρότητα και η αντιτριβική συμπεριφορά με ένα ανθεκτικό μέταλλο που προσδίδει ελαστικότητα και θερμική αγωγιμότητα[1].

Με αυτούς τους συνδυασμούς οι θετικές ιδιότητες των υλικών υπερτίθενται δίνοντας επικαλύψεις που εφαρμόζονται κυρίως για προστασία από φθορά, διάβρωση και οξείδωση. Οι επικαλύψεις αναπτύσσονται συνήθως με τη διαδικασία των θερμικών ψεκασμών πλάσματος.

Με τον όρο θερμικός ψεκασμός περιγράφεται μια ομάδα διαδικασιών στις οποίες μια πηγή θερμότητας μετατρέπει μεταλλικά και μη-μεταλλικά υλικά, μέσω ψεκασμού, σε τηγμένα ή ημιτηγμένα σωματίδια τα οποία εναποτίθενται σε κατάλληλα προετοιμασμένο υπόστρωμα. Κάθε υλικό το οποίο δεν εξαχνώνεται ή δεν διασπάται σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης του μπορεί να ψεκασθεί με θερμικό ψεκασμό, [2-3]. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζονται οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού.



Εικόνα 1.1  
Τεχνικές θερμικού ψεκασμού

Στην εικόνα 1.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ροής των εργασιών της παρούσας διατριβής.

Το Κεφάλαιο 2, με βάση μια εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση, αφιερώνεται στη μελέτη του επιστημονικού υπόβαθρου της έρευνας που έγινε.

Στην Παράγραφο 2.1, γίνεται η μελέτη των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τις επικαλύψεις. Ξεκινώντας με μια ιστορική αναδρομή αναφέρονται οι λόγοι και οι ανάγκες που οδήγησαν στη χρήση τόσο κεραμικών υλικών όπως το WC, όσο και στη μετέπειτα σύνθεση των κεραμομεταλλικών υλικών (WC-Co) και τα σημαντικά πλεονεκτήματά τους. Αναλύονται οι δομές και οι ιδιότητες τους. Τέλος μελετάται η χρήση συνδετικού υλικού μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης για αύξηση της πρόσφυσης αυτών.

Στην Παράγραφο 2.2 γίνεται μια ιστορική αναδρομή των μεθόδων θερμικού ψεκασμού που υπάρχουν εστιάζοντας στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν (ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό). Αναλυτικότερα παρουσιάζονται οι βασικές αρχές του θερμικού ψεκασμού με τα πλεονεκτήματά που παρουσιάζουν σε σχέση με άλλες τεχνικές ψεκασμού και αναλύονται εκτενώς οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού πλάσματος.

Στην Παράγραφο 2.3 αναλύονται οι μέθοδοι σχεδιασμού πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και πώς αυτές συνδυάστηκαν. Συγκεκριμένα εφαρμόστηκαν οι

τεχνικές «σταδιακής αλλαγής παραμέτρων» και η μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi και μελετήθηκε ο τρόπος συνδυασμού αυτών ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες ψεκασμού.

Στην Παράγραφο 2.4, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί τριβής και φθοράς μεταξύ δύο σωμάτων.

Στην Παράγραφο 2.5, παρουσιάζεται η επιφανειακή κατεργασία των επικαλύψεων WC-12%Co ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος με excimer laser. Με βάση τη βιβλιογραφία αναφέρουμε το μηχανισμό αλληλεπίδρασης laser-υλικών, καθώς και την αλλαγή της χημικής σύστασης της επιφάνειας των υλικών με laser διμερών.

Στα Κεφάλαια 3 και 4 αναφέρονται προηγούμενες συναφείς μελέτες και στη συνέχεια αναλύεται ο στόχος της παρούσης διατριβής.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις.

Το Κεφάλαιο 6 αναφέρεται στα αποτελέσματα της έρευνας και στη συζήτηση αυτών.

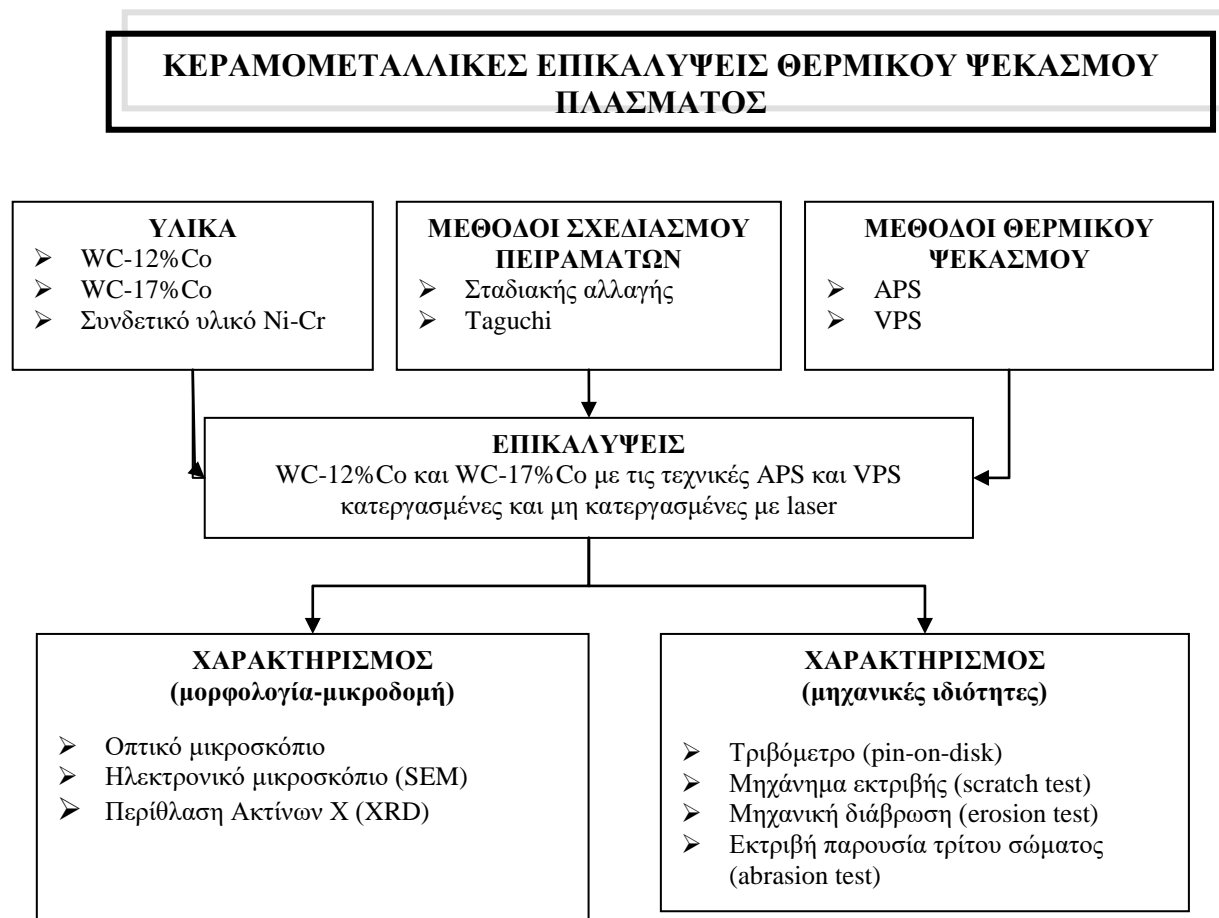
Συγκεκριμένα στην Παράγραφο 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού στις επικαλύψεις χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές σχεδιασμού πειραμάτων.

Στην Παράγραφο 6.2 γίνεται ο χαρακτηρισμός των επικαλύψεων ως προς τη μορφολογία με χρήση μικροσκοπίας (οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης) και με χρήση περίθλασης ακτίνων X ως προς τη μικροδομή. Παρουσιάζονται επίσης μετρήσεις χαρακτηριστικών των επικαλύψεων που σχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες.

Η Παράγραφος 6.3 περιγράφει τα αποτελέσματα της τριβολογικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, φθοράς εκτριβής, μηχανικής διάβρωσης και εκτριβής.

Στην Παράγραφο 6.4 γίνεται χαρακτηρισμός των κατεργασμένων με laser επιφανειών.

Το Κεφάλαιο 7 περιγράφει τα γενικά και ειδικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτή.



**Εικόνα 1.2:** Διάγραμμα ροής των εργασιών της παρούσης διατριβής



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### ***2.1 Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές των κεραμομεταλλικών υλικών***

Τα κυριότερα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε αντιτριβικές εφαρμογές είναι συνήθως τα υλικά με υψηλή σκληρότητα όπως τα καρβίδια σε μεταλλική μήτρα (ή σκληρά μέταλλα, όπως καμιά φορά λέγονται κεραμομεταλλικά υλικά), βασικές ιδιότητες των οποίων είναι η σκληρότητα και η αντιτριβική συμπεριφορά. Η επιτυχία των κεραμομεταλλικών υλικών σε τεχνικές εφαρμογές σχετίζεται βασικά με τον τρόπο παραγωγής τους. Εύθραυστα δύστηκτα καρβίδια των στοιχείων μετάπτωσης (όπως WC, TiC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ή Mo<sub>2</sub>C) συνδυάζονται με ένα ανθεκτικό συνδετικό μέταλλο (πιο συχνά το κοβάλτιο, σε μερικές περιπτώσεις νικέλιο ή κάποιο άλλο μέταλλο από την ομάδα σιδήρου) [4].

Σε αυτούς τους συνδυασμούς οι θετικές ιδιότητες των υλικών προστίθενται. Παρουσιάζουν έτσι εξαιρετικά υψηλά σημεία τήξης και τιμές σκληρότητας, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας και υψηλή θερμική σταθερότητα. Αυτές οι ιδιότητες δικαιολογούνται από τους χημικούς τους δεσμούς. [1,5,6] Οι χημικοί δεσμοί στα καρβίδια μπορούν να περιγραφούν ως μια υπέρθεση τριών τύπων ενδοατομικών δυνάμεων:

1. Ο πρώτος τύπος, ο οποίος συμβάλλει κυρίως στο βασικό μέρος της ενέργειας δεσμού, δίνεται από μια αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών  $3d_\gamma$  και  $2p$ , που αντιστοιχεί σε έναν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ ατόμων μετάλλων και αμετάλλων.
2. Το ηλεκτρικό φορτίο ανάμεσα σε αυτά τα άτομα είναι ελαφρώς μετατοπισμένο προς τα μη μεταλλικά άτομα, δημιουργώντας έτσι έναν ιονικό δεσμό
3. Μεταξύ των ατόμων μετάλλου υπάρχει επίσης αλληλεπίδραση δεσμών η οποία οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη των  $d_e$ -τροχιακών.

### 2.1.1 Ιστορική αναδρομή των καρβιδίων σε μεταλλική μήτρα

Η ιστορία των καρβιδίων [4] ξεκινάει στη Γερμανία κατά τη διάρκεια του πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου με επιτυχείς προσπάθειες στην κατασκευή κυλίνδρων διάελασης από WC. Το αποφασιστικό βήμα πραγματοποιήθηκε από τον Schroter το 1920 πιθανώς μετά από υπόδειξη του Skaury. Πούδρες από καρβίδιο του βολφραμίου και κοβάλτιο αναμείχθηκαν και συμπαγή κομμάτια προετοιμάστηκαν με ανάμειξη και θέρμανση των κόνεων πάνω από το σημείο τήξης της συνδετικής φάσης. Σήμερα είναι πρακτικά αδύνατο να λεχθεί αν αυτή η ανακάλυψη προήλθε από μια θεωρητική μελέτη ή αν ήταν αποτέλεσμα «καλής τύχης». Η πρώτη πατέντα στο χώρο των υλικών αυτών δημοσιεύτηκε το 1923 και ακολούθησε πληθώρα άλλων Η γρήγορη ανάπτυξη των WC-Co υλικών οδήγησε στην ανάπτυξη και άλλων συνδυασμών. Πολλαπλά καρβίδια με βάση WC-TiC ή εναλλακτικά (Ta,Nb)C χρησιμοποιήθηκαν. Ένα μεγάλο μέρος της ανάπτυξης αυτών των υλικών πραγματοποιήθηκε αργότερα (1931-1944) στις Η.Π.Α., στην Αυστρία, στη Σουηδία και πιο πρόσφατα στην Ιαπωνία αν και η μεγαλύτερη έρευνα έχει γίνει στη Γερμανία. Κατά τη διάρκεια του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου λόγω έλλειψης βολφραμίου αναπτύχθηκε κυρίως η χρήση σκληρών υλικών με βάση καρβίδιο του τιτανίου στη Γερμανία.

Ιστορικά η ανάπτυξη των καρβιδίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 και ακολουθεί τρεις βασικές γραμμές:

1. Βελτίωση των καρβιδίων του βολφραμίου εν αντιθέσει άλλων καρβιδίων λόγω ανάπτυξης υπομικρομετρικού καρβιδίου του βολφραμίου με θερμή ισοστατική συμπίεση (hot isostatic compaction) μετά την πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης για μείωση του ποσού ατελειών και πορώδους, και άλλων βελτιωμένων τεχνικών παραγωγής.

2. Υλικά χωρίς βολφράμιο που βρήκαν αυξανόμενο τεχνικό ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων για ειδικές εφαρμογές και αναφερόμενα σε προμήθεια ακατέργαστων υλικών

3. Σημαντικές ανακαλύψεις στενά συνδεδεμένες με την τεχνολογία των καρβιδίων είτε σχετικά με ανταγωνιστικά προϊόντα (π.χ. κεραμικά κοπτικά εργαλεία) είτε με βελτιωμένα και αναπτυσσόμενα καρβίδια (π.χ. ανθρακονιτρίδια και βορίδια ή επιφανειακή κατεργασία WC-Co)

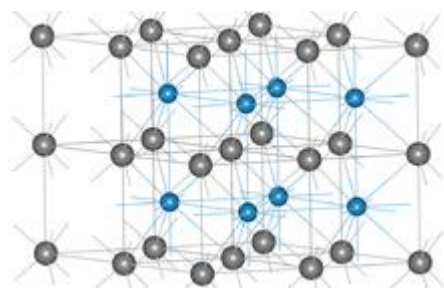
Year(s)	WC-base sintered alloys	Year(s)	TiC (and TaC)-base sintered alloys	Year(s)	Related developments
1922-25	WC+Co	1929-31	TiC-Mo <sub>2</sub> C+Ni, Cr, Mo	1909	Stellites
1927	Graphite-free WC+Co	1930-31	TaC+Ni, Co	1914	Molten sintered and hot-pressed WC
1928-29	WC with satellite binder	1931	TiC-TaC+Co	1917	Hot-pressed W-Cr-Ti-Fe-C alloys
1931	WC-TiC+Co	1931	TiC+Cr, Mo, W, Ni, Co	1922	Infiltrated WC
1931	WC-TaC+Co	1938	TiC-VC+Ni, Fe	1930-31	Boride, and boride-nitride and boride-carbide hardmetals
1932	WC-TiC-(Ta, Nb)+Co	1944	TiC-NbC+Ni, Co	1950-51	Infiltrated TiC-base alloys
1938	WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +Co	1948-50	TiC-(Mo <sub>2</sub> C, TaC)+Ni, Co(Cr)	1952-61	TiC+heat-treatable steel
1951	Acid-resistant WC-Ni	1949	TiC-VC-NbC-Mo <sub>2</sub> C+Ni	1953-55	Commercial boride hardmetals
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +Co	1965-70	(TiC-Mo <sub>2</sub> C)-mixtures+Ni, Mo	1955-60	Ceramic cutting materials (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with TiC, TiB <sub>2</sub> , WC, or Mo <sub>2</sub> C)
1959	WC-TiC-HfC+Co	1968-70	Solid-solution and precipitation-hardened alloys (Ti-Mo)C+Ni, Mo	1955-73	Surface coatings on WC+Co (TiC, TiN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , diamond)
1965	Hot isostatic compaction			1961-70	Ti(C,N)-Ni, TiN-Ni
1967-70	Submicrometer WC+Co			1970	Thermochemical surface treatment
1967-70	WC-Fe, Ni, Co			1970 to present	Cast hardmetals
1968	WC-TiC-TaC-NbC+Co				

**Πίνακας 2.1:** Οι τρεις βασικές γραμμές ανάπτυξης των καρβιδίων [4]

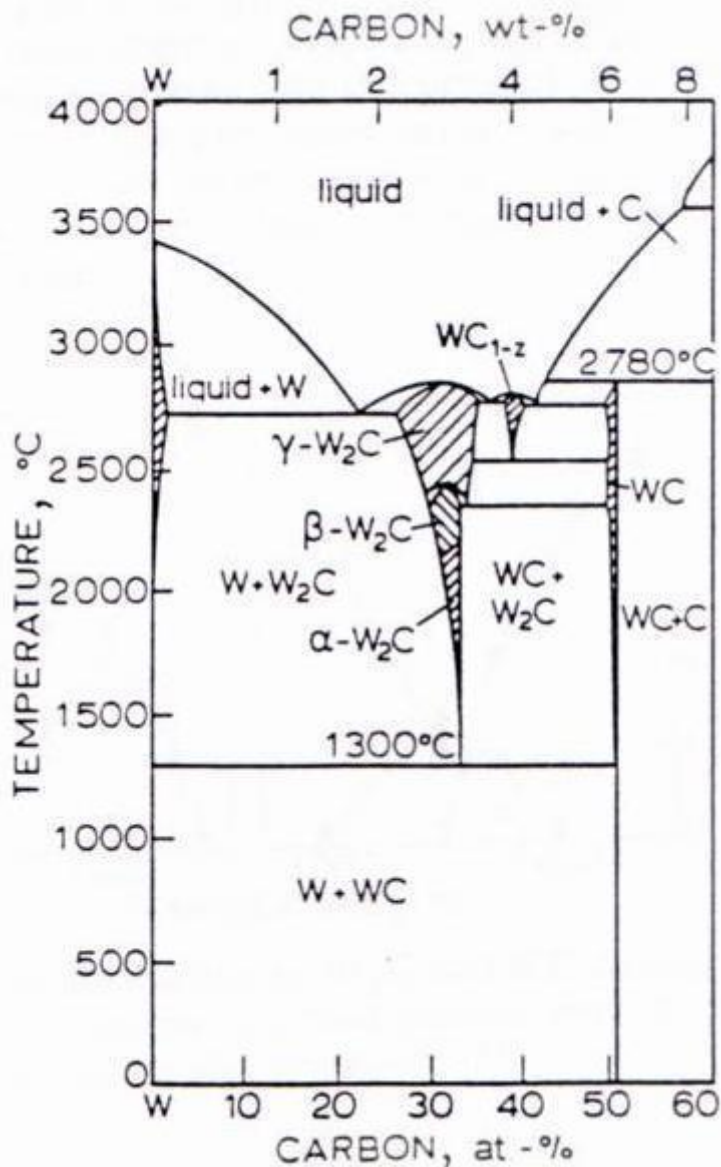
### 2.1.2 WC

Είναι ευρέως γνωστό ότι το βολφράμιο είναι η βάση για δύο εξαγωνικά καρβίδια [1], [4], [7], [8], (**Εικόνα 2.1.α**) το μονανθρακικό WC και το υποστοιχειομετρικό καρβίδιο  $W_2C$ . Η σχέση των φάσεων βολφραμίου άνθρακα έχει μελετηθεί από πολλούς επιστήμονες. Το διάγραμμα φάσεων είναι αρκετά περίπλοκο λόγω των μετασχηματισμών του υποστοιχειομετρικού καρβιδίου  $W_2C$  και του υποστοιχειομετρικού  $WC_{1-z}$  (**Εικόνα 2.1.β**). Η θερμοκρασία της ευτηκτικής αντίδρασης  $W_2C \rightarrow WC+W$  είναι στους  $1575 \pm 5K$ . Παρόλα αυτά το  $W_2C$  συνήθως παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου ακόμα και με αργούς ρυθμούς ψύξης και μπορεί εύκολα να παραχθεί με τήξη ή απανθράκωση του βολφραμίου. Μετασχηματισμός σε χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί σε εξαγωνική δομή. Το κυβικό υποστοιχειομετρικό καρβίδιο  $WC_{1-z}$  βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου μόνο σε δείγματα μετά από ταχύτετους ρυθμούς ψύξης, π.χ. επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού πλάσματος.

Το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) καταλαμβάνει την πιο διακεκριμένη θέση ανάμεσα σε όλες τις σκληρές φάσεις καρβιδίων. Περισσότερα από 98% σκληρά μέταλλα περιέχουν WC και περισσότερα από τα μισά είναι κράματα WC-Co. Στηριζόμενοι στο ότι το WC τήκεται περίεργα (π.χ. αποσυντίθεται πριν από την τήξη) δεν μπορεί να παραχθεί με τήξη. Ο προτιμότερος τρόπος παραγωγής είναι η αντίδραση καθαρής σκόνης βολφραμίου (>99% κ.β.) με μαύρο άνθρακα με μικρή ποσότητα στάχτης. Χονδρόκοκκες και πολυκρυσταλλικές σκόνες WC (μέγεθος κόκκων >2 $\mu m$ ) λαμβάνονται από χονδρόκοκκες πούδρες W (>6 $\mu m$ ) σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ενανθράκωσης (συνήθως 1600°C) ενώ λεπτόκοκκες μονοκρυσταλλικές σκόνες WC (μέγεθος κόκκων <1 $\mu m$ ) παράγεται από μικρομετρικό βολφράμιο (μέγεθος κόκκων <0.1 $\mu m$ ) στους 1350-1400°C. Σε μικρά ποσά, υπέρλεπτη σκόνη WC λαμβάνεται με αντιδράσεις στην αέρια φάση.



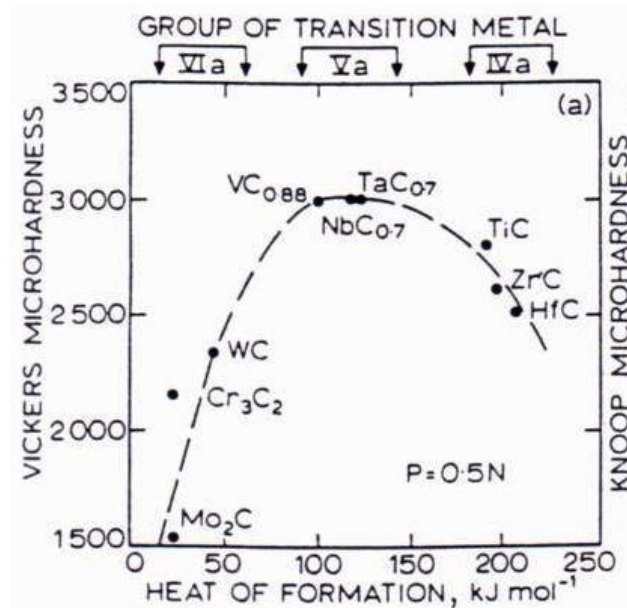
**Εικόνα 2.1.α:** Εξαγωνική δομή του καρβιδίου του βολφραμίου (WC)  
 ● : βολφράμιο (W)  
 ● : άνθρακας (C)



**Εικόνα 2.1.β** Διάγραμμα φάσεων του WC [4]

Μελετώντας τις ιδιότητες του WC δεν είναι φανερό γιατί αυτό το καρβίδιο παραμένει στην πρώτη θέση σε σχέση με όλα τα άλλα καρβίδια[4]. Η θερμοδυναμική σταθερότητα είναι σχετικά χαμηλή (**Εικόνα 2.2**) και μόνο τα άλλα δύο καρβίδια της VIa ομάδας των μετάλλων είναι λιγότερο σταθερά, ενώ τα καρβίδια με κυβική δομή των IVa και Va ομάδας παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματισμών. Παρουσιάζει επίσης μεγάλη αστάθεια στην μικροσκληρότητα ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο γίνεται η μέτρηση. Αυτό που έχει μελετηθεί είναι πως με αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει γραμμική μείωση της μικροσκληρότητας,

αλλά και σε αυτές τις μελέτες τα πειραματικά αποτελέσματα των ερευνητών διαφέρουν.



**Εικόνα 2.2** Μικροσκληρότητα Vickers των μεταλλοκαρβιδίων σε συνάρτηση με την θερμότητα σχηματισμού τους [4]

Παρουσιάζει επίσης ελαστική συμπεριφορά κάτι το οποίο εξηγεί και την μακροσκοπική ελαστική συμπεριφορά του WC-Co.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι πάνω από  $700\text{GNm}^{-2}$ , τιμή την οποία έχει μόνο το διαμάντι, και υψηλή θερμική αγωγιμότητα  $1,2\text{Jcm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ιδιότητες οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για εφαρμογές κοπών. Η αντοχή του καθαρού WC δεν έχει καθοριστεί ακριβώς αλλά είναι σημαντικό ότι η αντοχή ως προς το όριο ελαστικότητας και η αντοχή ως προς το όριο θραύσης σε μεμονωμένους κόκκους καρβιδίων φαίνεται να μειώνεται με αύξηση του μεγέθους των κόκκων.

### 2.1.3 Co

Το συνδετικό υλικό κοβάλτιο το οποίο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην παραγωγή των κεραμομεταλλικών υλικών (>95%) οφείλεται στην καλή διαβροχή και συνοχή του σε συνδυασμό με τις καλές μηχανικές του ιδιότητες. Η σκόνη κοβαλτίου που χρησιμοποιείται συνήθως στα καρβίδια παράγεται κυρίως με υδρομεταλλουργία ή πιο σπάνια με ατομοποίηση. [4]

### 2.1.4 WC-Co

Κατά τη διάρκεια των διάφορων σταδίων προετοιμασίας των καρβιδίων από τις πούδρες, τα καρβίδια και το μεταλλικό συνδετικό υλικό αλληλεπιδρούν. Η έψηση του μίγματος σκόνης κοβαλτίου και σωματιδίων καρβιδίου του βολφραμίου, γίνεται σε θερμοκρασία 1350-1500°C, ώστε να γίνει η τήξη του κοβαλτίου ( $T_{m,Co} = 1128^{\circ}C$ ). Η υγρή φάση του κοβαλτίου αντιδρά με τα σωματίδια του WC και λαμβάνεται κράμα Co-W, στο οποίο κατά την απόψυξη αναπτύσσονται νέες φάσεις οι οποίες προβλέπονται από το αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων (Εικόνα 2.1.β).[9]

Είναι γνωστό ότι το κοβάλτιο δε διαλυτοποιείται στα μονοανθρακικά καρβίδια. Η διαλυτοποίηση των καρβιδίων στο συνδετικό υλικό είναι σημαντική και παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή σκληρών υλικών καθώς ελέγχει τις ιδιότητες της συνδετικής φάσης. Αρχικά μόνο η διαλυτοποίηση των στοιχειομετρικών καρβιδίων εξεταζόταν. Στη συνέχεια μετά από μελέτες βρέθηκε ότι η διαλυτοποίηση του κοβαλτίου και του νικελίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του σιδήρου, το οποίο και θεωρείται ως ο λόγος για τον οποίο προτιμάται η χρήση αυτών των υλικών σαν συνδετικά [10]. Ειδικά η μεγάλη διαλυτοποίηση του κοβαλτίου στο WC θεωρείται βασικός λόγος της καλής αντοχής αυτών των υλικών.

Στην παρούσα εργασία ψεκάστηκαν, με τις τεχνικές ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό, σύνθετα υλικά (cermets) που αποτελούνται από κεραμική και μεταλλική φάση. Συνδυάζουν κατ' αυτόν τον τρόπο τη σκληρότητα και την αντιδιαβρωτική ικανότητα της κεραμικής φάσης με την υψηλή ολκιμότητα και θερμική αγωγιμότητα της μεταλλική φάσης. Υλικά που βασίζονται στη σύνθεση WC-Co χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές που απαιτούν αντίσταση σε ποικίλα είδη φθοράς εκτριβής και εργοδιάβρωσης.

Η επιλογή του υλικού WC-Co έγινε με βάση τις ιδιαιτέρως καλές τριβολογικές του ιδιότητες. Η διαφορά στα δύο υλικά είναι το ποσοστό της μεταλλικής μήτρας. Το WC-12%Co που έχει μεγαλύτερο ποσοστό καρβιδίων παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα γι' αυτό και εφαρμόζεται κυρίως σε εφαρμογές όπου παρουσιάζεται φθορά ολίσθησης (sliding wear). Αντίθετα το WC-17%Co, με μεγαλύτερο ποσοστό μεταλλικής μήτρας είναι περισσότερο όλκιμο και γι αυτό χρησιμοποιείται σε εξαρτήματα που υφίστανται κρούσεις (impact wear) και



απαιτείται αυξημένη ολκιμότητα για να μην δημιουργηθούν ρήγματα (σημεία αστοχίας).

## 2.2 Τεχνικές ψεκασμού

### 2.2.1. Βασικές αρχές θερμικού ψεκασμού

Θερμικός ψεκασμός ονομάζεται μια ομάδα διαδικασιών στις οποίες μια πηγή θερμότητας μετατρέπει μεταλλικά και μη-μεταλλικά υλικά, μέσω ψεκασμού σε τηγμένα ή ημιτηγμένα σωματίδια τα οποία εναποτίθενται σε κατάλληλα προετοιμασμένο υπόστρωμα [11,12,13, 14.15]. Κάθε υλικό το οποίο δεν εξαχνώνεται ή δεν διασπάται σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης του μπορεί να ψεκασθεί με θερμικό ψεκασμό. Τα υλικά απόθεσης μπορεί να είναι σε μορφή σκόνης, σύρματος ή ράβδου [16].

Παρόλο που η θερμοκρασία των τηγμένων σωματιδίων φτάνει τις μερικές εκατοντάδες βαθμούς Κελσίου κατά την έξοδο από το όπλο ψεκασμού, μειώνεται ταχύτατα καθώς απομακρύνεται από αυτό, με αποτέλεσμα το υπόστρωμα να παραμένει σε θερμοκρασία κάτω από 150°C [1], [17], με αποτέλεσμα να μπορούν να ψεκασθούν και υλικά με χαμηλό σημείο τήξης, όπως θερμοσκληρυνόμενα. Το πάχος των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού κυμαίνεται από μερικά μm ως και περισσότερο από 25mm, σε μια ποικιλία μεγεθών και γεωμετρίας [18], ανάλογα με την τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί κατά την εφαρμογή της επικάλυψης. Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού έχουν τις εξής ιδιότητες:

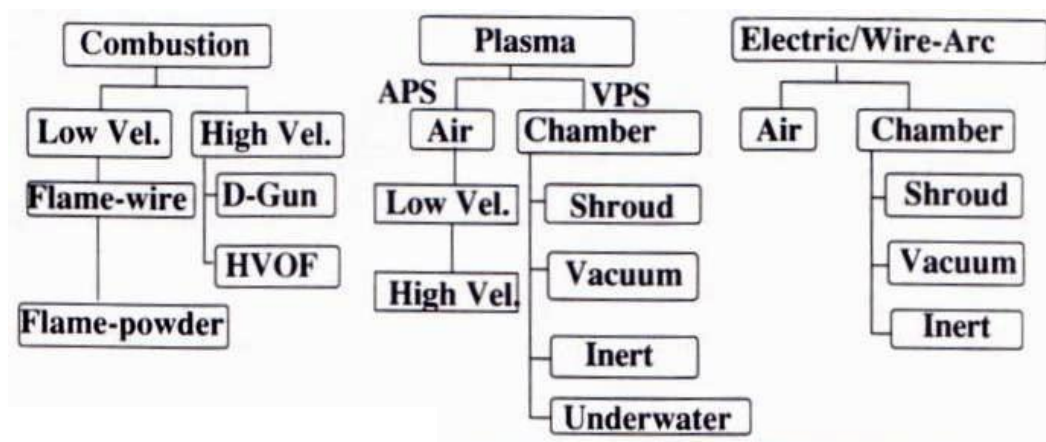
- Προστασία από φθορά του υποστρώματος
- Προστασία από οξείδωση και διάβρωση του υποστρώματος
- Ως θερμικά φράγματα
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Βιοσυμβατότητα με δεδομένο υπόστρωμα
- Υπεραγωγιμότητα

και εφαρμόζονται σε διαστημόπλοια, μηχανές αεροσκαφών, τουρμπίνες αερίων, χημικούς αντιδραστήρες, μύλους, οδηγούς νημάτων, γέφυρες, αντλίες, συμπιεστές, ιατρικά εμφυτεύματα, ακόμα και σε οικιακά σκεύη [3,19].

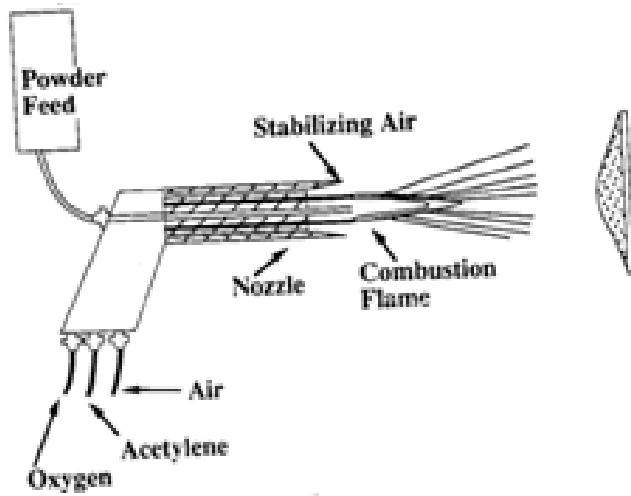
Πάνω από 200 υλικά εναπόθεσης με διαφορετικά χαρακτηριστικά αντοχής, συντελεστή τριβής, σκληρότητας και άλλων ιδιοτήτων είναι διαθέσιμα και μπορούν να αποθεθούν. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι μέταλλα, κράματα, κεραμικά, κεραμομεταλλικά, καρβίδια, πολυμερή και ειδικά σύνθετα υλικά [18].

### 2.2.2. Τεχνικές θερμικού ψεκασμού

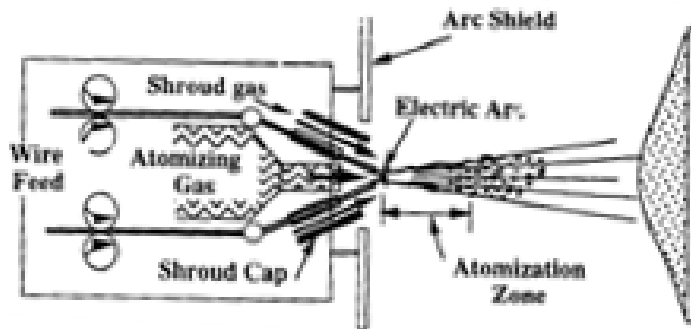
Στην **Εικόνα 2.3** [12] παρουσιάζονται οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού, όπου φαίνονται οι διαφοροποιήσεις ως προς την πηγή ενέργειας (καύσης ή ηλεκτρική), την τροφοδοσία του υλικού (σωματίδια ή συμπαγές υλικό) και το περιβάλλον (π.χ. αέρας, χαμηλή πίεση, ελεγχόμενο αέριο). Οι θερμικοί ψεκασμοί είναι χωρισμένοι σε τρεις κατηγορίες: *Ψεκασμός με χρήση φλόγας* (Combustion Flame Spraying), *Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου* (Electric/Wire Arc Spraying) και *Ψεκασμός με χρήση πλάσματος* (Plasma Spraying) (Εικόνα 2.4, [12]).



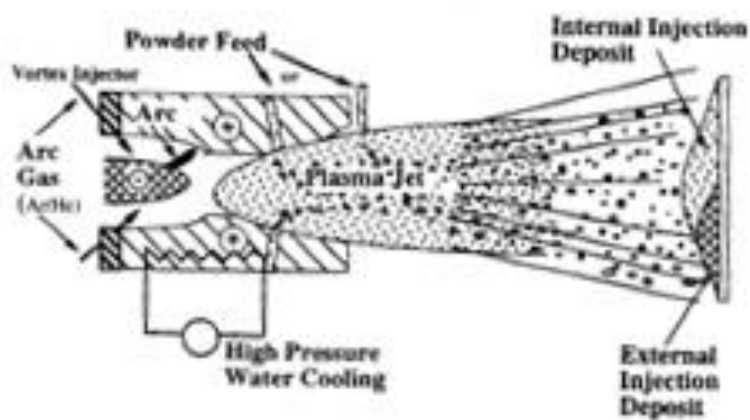
**Εικόνα 2.3:** Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού



α. Ψεκασμός με χρήση φλόγας (Combustion Flame Spraying)



β. Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρ. τόξου (Electric/Wire Arc Spraying)



γ. Ψεκασμός με χρήση πλάσματος (Plasma Spraying)

**Εικόνα 2.4:** Τρεις βασικές κατηγορίες θερμικού ψεκασμού

### 2.2.3 Ψεκασμός με χρήση φλόγας καύσης (Combustion Flame Spraying)

Με την τεχνική αυτή το υλικό σε μορφή σκόνης ή σύρματος τήκεται μέσω της ενέργειας που παράγεται από τη διαδικασία της καύσης. Ένα καύσιμο αέριο (ή υγρό) καίγεται παρουσία οξυγόνου ή πεπιεσμένου αέρα. Το καύσιμο αέριο ακετυλένιο επιλέγεται συνήθως, λόγω υψηλής θερμοκρασίας καύσης (3100°C) και χαμηλού κόστους. Χρησιμοποιούνται επίσης το προπάνιο, το υδρογόνο και το φυσικό αέριο. Η φλόγα τήκει το υλικό, ενώ ταυτόχρονα επιταχύνει και στροβιλίζει τα τηγμένα σωματίδια [20].

Οι ταχύτητες των σωματιδίων (90-180m/s) είναι μικρότερες από ότι οι ταχύτητες των άλλων τεχνικών θερμικού ψεκασμού με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να είναι χαμηλής ποιότητας καθώς παρουσιάζουν υψηλό πορώδες (10-15%), χαμηλή συνοχή και πρόσφυση στο υπόστρωμα. Η τεχνική χρησιμοποιείται για ψεκασμό μεταλλικών υλικών και κυρίως κράματα νικελίου και κοβαλτίου [1]

Στην κατηγορία των τεχνικών με χρήση φλόγας ανήκει και η τεχνική ψεκασμού υψηλής ταχύτητας με καύσιμο οξυγόνο (High-Velocity Oxy-Fuel, *HVOF*[19]). Τα καύσιμα τα οποία χρησιμοποιούνται σε μίξη με το οξυγόνο είναι το ακετυλένιο, η κηροζίνη και το υδρογόνο. Οι αναλογίες των αερίων καθορίζουν τη θερμοκρασία της φλόγας. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται υπερηχητικές ταχύτητες (750-2000m/s), θερμοκρασίες ως 4500°C, πορώδες 1-2% και οξειδία 1-5%. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω χαμηλού κόστους και πολύ καλών ιδιοτήτων των επικαλύψεων [20], [16].

### 2.2.4 Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (Electric/Wire Arc Spraying)

Στην τεχνική αυτή η απαιτούμενη ενέργεια για την τήξη του προς απόθεση υλικού προέρχεται από το ηλεκτρικό τόξο που δημιουργείται μεταξύ δύο αγώγιμων μεταλλικών συρμάτων. Τα δύο σύρματα λειτουργούν ως ηλεκτρόδια τα οποία συνεχώς καταναλώνονται καθώς τήκονται από το ηλεκτρικό τόξο. Ένα αέριο μεγάλης ροής (>1500slpm) ατομοποιεί τα κομμάτια του τηγμένου σύρματος και τα ωθεί προς το υπόστρωμα με ταχύτητες ~240m/s.

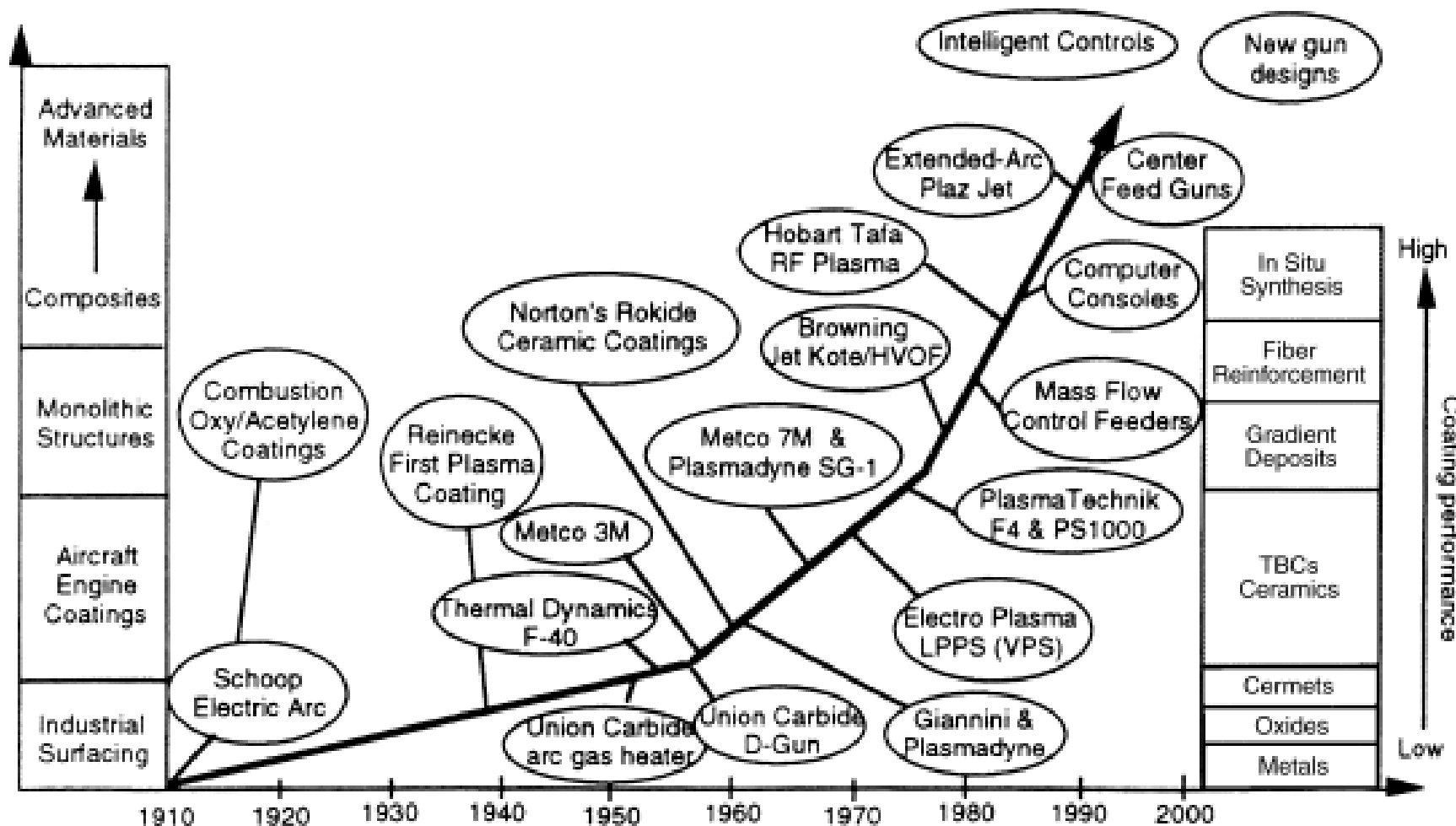
Το αέριο το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται είναι πεπιεσμένος αέρας, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης άζωτο ή αργό. Ο πεπιεσμένος αέρας (T~4000°C) προκαλεί οξείδωση στα μεταλλικά σωματίδια με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να περιέχουν μεγάλο αριθμό οξειδίων (10-20%) και να είναι πιο σκληρές και μη κατεργάσιμες, με πορώδες 10-20%.

Με αυτή τη διαδικασία μπορούν να ψεκασθούν όλκιμα και ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε σύρμα [20], [16], [19], [21].

### 2.2.5 Ψεκασμός με χρήση πλάσματος (Plasma spraying)

Οι ψεκασμοί με πλάσμα ξεκίνησαν το 1939 από τον Reinecke, ο οποίος κατασκεύασε τις πρώτες μεταλλικές επικαλύψεις, με όπλο πλάσματος με τόξο. Στην Εικόνα 2.5 [3] παρουσιάζεται η ανάπτυξη της τεχνολογίας θερμικού ψεκασμού πλάσματος από το 1939 ως σήμερα και μελλοντικές προοπτικές.

Στα μέσα τις δεκαετίας του '60 οι ψεκασμοί πλάσματος αντικατέστησαν σχεδόν τους ψεκασμούς πλάσματος με φλόγα και με τόξο, κυρίως σε εφαρμογές για προστασία από φθορά, διάβρωση και οξείδωση [22]. Μεγάλη εξέλιξη παρουσιάστηκε περίπου το 1980, όπου οι επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος εισήχθησαν στο χώρο των προηγμένων υλικών με ψεκασμούς σε χαμηλές πιέσεις [20].



Εικόνα 2.5: Σταδιακή ανάπτυξη της τεχνολογίας των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού

Η διαδικασία ψεκασμού πλάσματος απαιτεί ένα όπλο ψεκασμού για τη δημιουργία ενός τόξου, το οποίο δημιουργεί το πλάσμα ιονίζοντας μια συνεχή ροή αερίου (συνήθως Ar ή N<sub>2</sub>) η οποία εισέρχεται στο πλάσμα. Το τόξο εγκλωβίζεται μεταξύ της υδρόψυκτης χάλκινης ανόδου και της καθόδου από θόριο. Αυτός ο τύπος διαδικασίας αναφέρεται και ως ψεκασμός μη-μεταφερόμενου τόξου επειδή το τόξο περιορίζεται στο όπλο πλάσματος [23]. Λειτουργεί συνήθως σε ισχύ στην περιοχή 20-100kW, ενώ οι τιμές του ρεύματος και της τάσης διαφέρουν για κάθε όπλο ανάλογα με τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται, τις ροές και τη σύσταση των αερίων (Sulzer Metco and Praxair catalogues with plasma spraying recipes). Η θερμοκρασία του πλάσματος κυμαίνεται από 10.000-15.000°C. Οι ταχύτητες πλάσματος κυμαίνονται από 200-600m/s [20], [16].

Ο ψεκασμός πλάσματος χωρίζεται σε τρεις κύριες κατηγορίες [12]:

-ψεκασμός πλάσματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (CAPS)

-ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (APS)

-ψεκασμός πλάσματος σε χαμηλή πίεση ή υπό κενό (VPS, LPPS)[19,21]

Αυτές οι διαφοροποιήσεις καθορίζουν κυρίως το επίπεδο των αντιδράσεων των υλικών και ελέγχουν τη δομή και τις ιδιότητες των υλικών απόθεσης.

Οι τεχνικές ατμοσφαιρικού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος υπό κενό θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια.

Η καινοτομία της τεχνικής ψεκασμού πλάσματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (Controlled Atmospheric Plasma Spraying) είναι ότι ο ψεκασμός μπορεί να γίνει υπό πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής και μέχρι 4atm. Αυτές οι συνθήκες λειτουργίας διευκολύνουν τις θερμικές ανταλλαγές μέσα στη φλόγα του πλάσματος και επιτρέπει την ομοιογενή απόθεση και μεγαλύτερων σωματιδίων (>100μm).

### 2.2.5.1 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (Atmospheric Plasma Spraying):

Ιστορικά, η διαδικασία ψεκασμού πλάσματος ξεκίνησε από τον Gage et al. (1962) και τους Giannini and Ducati (1960). Το όπλο ψεκασμού πλάσματος στηρίζεται στον Gerdien(1922) [20]. Το πρώτο όπλο λειτούργησε σε ισχύ 10-20kW με χαμηλές ροές αερίων ~30-50slpm, δημιουργώντας υποηχητικά πλάσματα. Οι πρώτες εμπορικές επικαλύψεις ήταν μεταλλικές και μετά από μια δεκαετία περίπου ψεκάστηκαν και οξειδία. Οι επικαλύψεις καρβιδίων αναπτύχθηκαν περίπου το 1930, με βελτίωση της ισχύος στα 40kW (από τη METCO 3M) και με την επίτευξη μεγαλύτερων ταχυτήτων πλάσματος, άρα αύξηση της θερμικής και κινητικής ενέργειας των σωματιδίων, αυξήθηκε η πυκνότητα των επικαλύψεων και βελτιώθηκε η πρόσφυση τους, οδηγώντας τη τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού κυρίαρχη σε πάρα πολλές εφαρμογές.

Οι σταδιακές αλλαγές στον αυτοματισμό της τεχνικής (εξέλιξη όπλων ψεκασμού, αυτόματος έλεγχος των παραμέτρων ψεκασμού από ειδική κονσόλα, ανάπτυξη ρομποτικών συστημάτων με πολλαπλούς άξονες κίνησης) οδήγησαν στην ραγδαία πρόοδο της τεχνικής αυτής μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα και την έκαναν ευπροσάρμοστη για ποικίλες εφαρμογές.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής αυτής είναι τα αέρια που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία του πλάσματος και τα χαρακτηριστικά του όπλου.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως μίγματα αργού με υδρογόνο, αργού με ήλιο και αργού με άζωτο, μερικές φορές άζωτο και μίγμα αζώτου υδρογόνου. Τυπικές ροές αερίων είναι 40-50l/min, και σε μερικές περιπτώσεις πάνω από 80l/min. Η θερμοκρασία του πλάσματος συνήθως είναι μέγιστη στους 14.000K και η ταχύτητα στο ακροφύσιο μπορεί να φτάσει τα 800m/s ή ακόμα περισσότερο. Η επιλογή των αερίων εξαρτάται κυρίως από τη δυνατότητα τήξης των σωματιδίων σκόνης. Αυτή η δυνατότητα είναι μεγαλύτερη για μοριακά αέρια(κυρίως το υδρογόνο) λόγω μεγαλύτερης θερμικής αγωγιμότητας από ότι σε ατομικά αέρια. Από την άλλη, τα μονοατομικά αέρια φτάνουν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Γι αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται μίγματα μονοατομικού και μοριακού αερίου για να επιτυγχάνεται η τήξη των σωματιδίων αλλά και η υψηλή ταχύτητα κατά τον ψεκασμό. Το ήλιο χρησιμοποιείται επιπρόσθετα λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας αλλά επιπλέον για το στενό κώνο ψεκασμού [24].



Η σταθεροποίηση πλάσματος επιτυγχάνεται επίσης με τα αέρια που χρησιμοποιούνται (περίβλημα αερίου ή στροβιλιζόμενη σταθεροποίηση). Σε μερικές περιπτώσεις ο στροβιλισμός νερού χρησιμοποιείται για να περιορίσει το τόξο.

Το μέγεθος σωματιδίων που χρησιμοποιούνται είναι της τάξης των  $\sim 5-100\mu\text{m}$ .

Το πορώδες στις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού κυμαίνεται από 1-7%, αλλά μπορεί να είναι και μεγαλύτερο. Το πάχος των επικαλύψεων είναι περίπου από 50-500 $\mu\text{m}$ .

### **2.2.5.2 Ψεκασμός πλάσματος σε χαμηλή πίεση ή στο κενό (Vacuum Plasma Spraying, Low Pressure Plasma Spraying)**

Ιστορικά, η τεχνική αυτή προτάθηκε αρχικά από τον Ducati για πλάσμα σε κενό ή χαμηλή πίεση. Το πρώτο όμως εμπορικό σύστημα ψεκασμού πλάσματος σε χαμηλή πίεση κατασκευάστηκε από τον Muehlberger το 1973 [20]. Μια τεράστια μεταβολή συνέβη στην ποιότητα και τη δομή των επικαλύψεων. Η βελτίωση αυτή εκτός από τη μείωση του ποσοστού οξυγόνου οδήγησε και σε μεγαλύτερες ταχύτητες των σωματιδίων, λόγω κίνησης τους σε χαμηλή πίεση.

Η τεχνική VPS μερικές φορές ονομάζεται και LPPS. Μερικά χρόνια αργότερα οι ερευνητικές ομάδες που ασχολούνταν με την τεχνική VPS έκαναν επικαλύψεις για προστασία από θερμική διάβρωση και παρήγαγαν επικαλύψεις τανταλίου για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την τεχνική αυτή είναι συνήθως το αργό σε μίξη με το υδρογόνο, το ήλιο ή το άζωτο, με ροές περίπου 90-200l/min. Η θερμοκρασία του πλάσματος μπορεί να εκφραστεί σε θερμοκρασία βαρέων σωματιδίων (ιόντα)  $T_i$  και σε θερμοκρασία ηλεκτρονίων  $T_e$  (η θερμοκρασία ηλεκτρονίων μπορεί να είναι 10 φορές μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία των ιόντων σε πίεση 130Pa. Η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων είναι περίπου 10.000-15.000K και η ταχύτητα του πλάσματος 1500-3500m/s.

## 2.3 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος

Η επίδραση των συνθηκών ψεκασμού γίνεται με αρχικό κριτήριο την ανάλυση της μικροδομής και κάποιων τεχνολογικών μελετών στις επικαλύψεις.

Απουσία μικρορωγμών, ελάχιστο πορώδες και καλή τήξη των σωματιδίων της ψεκαζόμενης κόνης αποτελούν τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα μικροδομής μιας επικάλυψης. Αυτά τα χαρακτηριστικά παρατηρούνται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με σύστημα μικροανάλυσης ακτίνων X σε μεταλλογραφικές τομές επικαλυμμένων δοκιμίων. Επίσης γίνονται μετρήσεις μικροσκληρότητας και πάχους επικαλύψεων, όπως και περίθλαση ακτίνων X και προφίλομέτρηση τραχύτητας.

Για την επίδραση των ιδιοτήτων των επικαλύψεων πρέπει να σχεδιαστεί ένα πλάνο με βάση το οποίο θα πραγματοποιηθεί η μελέτη της επίδρασης των αλλαγών στις τιμές των παραμέτρων ψεκασμού, οι οποίες θα οδηγήσουν στην βέλτιστη επικάλυψη. Αρχικές τιμές ψεκασμού θεωρούνται είτε οι προτεινόμενες τιμές από τους κατασκευαστές των κόνεων, αν υπάρχουν. Για τον περαιτέρω σχεδιασμό πειραμάτων υπάρχει μια πληθώρα τεχνικών, η κάθε μία με τα δικά της θετικά στοιχεία. Οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν στην πειραματική μας μελέτη είναι η σταδιακή αλλαγή παραμέτρων ('σταδιακής αλλαγής ενός παράγοντα κάθε φορά', one-factor-at-a-time) και η τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi.

Επιγραμματικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου:

A. Η μέθοδος της σταδιακής αλλαγής παραμέτρων:

*Πλεονεκτήματα:* 1. Καλύτερη επίβλεψη των μεταβολών κάθε παραμέτρου στην επικάλυψη

2. Κατασκευή διαγραμμάτων που παρουσιάζουν την τάση που επιφέρει κάθε αλλαγή μιας παραμέτρου

*Μειονεκτήματα:* 1. Μεγάλος αριθμός πειραμάτων

2. Ποιοτικά αποτελέσματα για την επίδραση κάθε παραμέτρου ψεκασμού στις ιδιότητες της επικάλυψης

### B. Μέθοδος σχεδιασμού περαμάτων Taguchi

- Πλεονεκτήματα:*
1. Ελαχιστοποίηση αριθμού πειραμάτων
  2. Ποσοτικά αποτελέσματα για την επίδραση κάθε παραμέτρου ψεκασμού στις ιδιότητες της επικάλυψης
- Μειονεκτήματα:*
1. Καμία ενδιάμεση επίβλεψη των πειραμάτων
  2. Προϋποθέτει μια αρχική σταδιακή αλλαγή παραμέτρων για να περιοριστεί το εύρος τιμών που θα χρησιμοποιηθεί

#### 2.3.1 Χαρακτηριστικά των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού [19, 25,26,27]

Στόχος των θερμικών ψεκασμών είναι η δημιουργία επικαλύψεων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.

Κατά τον ψεκασμό, τα σωματίδια που έχουν θερμανθεί, επιταχύνονται και προωθούνται σε κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια (υπόστρωμα). Με την πρόσκρουσή τους, τα σωματίδια συνδέονται με το υπόστρωμα που ψεκάζεται και δημιουργούν επάλληλα στρώματα οδηγώντας στην επικάλυψη.

Η ποιότητα της επικάλυψης καθορίζεται από κάποια βασικά χαρακτηριστικά αυτής όπως:

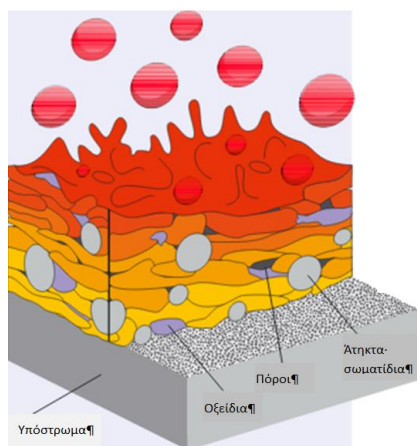
- μικροδομή (πορώδες, άτηκτα σωματίδια, οξειδία)
- μακροσκληρότητα (Rockwell B ή C) και μικροσκληρότητα (Vickers ή Knoop)
- συνοχή
- αντοχή στη διάβρωση
- αντοχή σε θερμικές μεταβολές

Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζονται από την κατάσταση του σωματιδίου κατά τη διάρκεια κίνησης του μέσα στη φλόγα/πλάσμα και κατά την απόθεση, τις φυσικές ιδιότητές του και την αλληλεπίδρασή του με το περιβάλλον. Τα τηγμένα σωματίδια ψύχονται σε υψηλούς ρυθμούς κατά την εναπόθεση τους.

Ένας καλός τρόπος διαπίστωσης της ποιότητας των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού είναι η μελέτη της προλειασμένης κάθετης τομής, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Ένα κύριο στοιχείο της μικροδομής είναι το ποσοστό του πορώδους, το οποίο μπορεί να ποικίλει από 1% έως και 20%. Είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί

πορώδες <1%. Το χαμηλό πορώδες οδηγεί σε πυκνές επικαλύψεις με καλύτερη αντοχή στη διάβρωση και τη φθορά. Μερικές φορές βέβαια σε τριβολογικές δοκιμές το υψηλό πορώδες μπορεί να λειτουργήσει θετικά καθώς συγκρατεί το λιπαντικό. Επίσης σε επικαλύψεις που απαιτείται χαμηλή θερμική αγωγιμότητα το υψηλότερο πορώδες είναι επιθυμητό.

Στη δομή των επικαλύψεων μπορεί να παρουσιαστούν και άτηκτα σωματίδια. Αυτά είναι σωματίδια τα οποία κατά τη διαδικασία ψεκασμού δεν έλιωσαν τελείως το οποίο οφείλεται στο ότι τα σωματίδια ακολουθούν διαφορετικές πορείες με βάση την αδράνειά τους ταξιδεύοντας με διαφορετικές ταχύτητες και σε διαφορετικές περιοχές της φλόγας. Τα σωματίδια αυτά ενσωματώνονται στη δομή της επικάλυψης και μειώνουν τη συνοχή της.



**Εικόνα 2.6:** Χαρακτηριστική δομή επικάλυψης

Παρατηρούνται επίσης οξειδία σε μικροδομές. Κατά τον ψεκασμό κυρίως μετάλλων ή κραμάτων, μέρος αυτών οξειδώνεται κατά την πτήση με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το ποσό οξείδωσης εξαρτάται από τη διαδικασία και τις συνθήκες ψεκασμού. Η οξείδωση δεν αποτελεί πάντα αρνητικό χαρακτηριστικό των επικαλύψεων καθώς αυξημένο ποσοστό οξειδίων οδηγεί σε σκληρότερες επικαλύψεις και πιο ανθεκτικές στη φθορά.[19, 16, 25].

[Borchers et al. 2003].

### 2.3.2 Μέθοδος ‘σταδιακής αλλαγής ενός παράγοντα κάθε φορά’

Η παρούσα μέθοδος είναι από τις βασικότερες μεθόδους σχεδιασμού πειραμάτων, ειδικότερα σε περιπτώσεις όπου δεν είναι γνωστές οι επιδράσεις των παραμέτρων ψεκασμού και οι μεταξύ αυτών αλληλεπιδράσεις [2], [28]. Με σταδιακή αλλαγή κάθε παραμέτρου μελετώνται οι μεταβολές που επιφέρει στο πείραμα και

κατανοείται ο μηχανισμός λειτουργίας κάθε παραμέτρου. Σε επόμενο στάδιο γίνεται ο κατάλληλος συνδυασμός των τιμών των παραμέτρων, ο οποίος επιτυγχάνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η εύρεση μιας αρχικής βέλτιστης σειράς παραμέτρων, που χρησιμοποιείται ως βάση για σταδιακές αλλαγές. Ο σωστός συνδυασμός των παραμέτρων οδηγεί σε τελικές βέλτιστες τιμές κάνοντας σωστή χρήση των αλληλεπιδράσεων τους. Ο δεύτερος τρόπος είναι η δημιουργία διαγραμμάτων κάθε παραμέτρου ως προς κάποια ιδιότητα της επικάλυψης. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων αυτών απαιτείται η λήψη τριών τουλάχιστον διαφορετικών τιμών για κάθε παράμετρο, διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές.

Γίνεται κατανοητό πως με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατό να προκύπτουν πολύ καλά αποτελέσματα, καθώς σε κάθε στάδιο μελετάται ο μηχανισμός επίδρασης κάθε παραμέτρου. Όμως ιδιαίτερο πρόβλημα παρουσιάζει η αναγκαιότητα μεγάλου αριθμού πειραμάτων για να καλυφθεί το εύρος των αλληλεπιδράσεων όλων των παραγόντων.

### 2.3.3 Μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων κατά Taguchi [29-33]

Μία από τις ευρέως εφαρμοσμένες τεχνικές σχεδιασμού πειραμάτων είναι η μέθοδος Taguchi. Η τεχνική αυτή συνίσταται σε δύο μέρη, α) στο σχεδιασμό επίδρασης, που στηρίζεται στη χρήση ορθογώνιων πινάκων και γραμμικών διαγραμμάτων και β) στην τελική αποτίμηση ποιότητας των επικαλύψεων.

Η μέθοδος του Δρ. Taguchi ξεκίνησε με εφαρμογές τεχνικών σχεδιασμού πειραμάτων που αναπτύχθηκαν νωρίτερα από τον R.A. Fisher στην Αγγλία. Η μεθοδολογία Taguchi, σαν αποτέλεσμα πολύχρονης έρευνας και εφαρμογών, εμπεριέχει σημαντικό μέρος των παλαιότερων τεχνικών σχεδιασμού πειραμάτων και πολλές καινοτομίες. Η μεγάλη αποδοχή της στηρίζεται στην απλοποίηση των μαθηματικών και στατιστικών στοιχείων που απαιτούνταν παλαιότερα.

Το βασικό στοιχείο της είναι η ικανότητα λήψης σημαντικών πληροφοριών, από μικρό αριθμό πειραμάτων, για την επίδραση κάθε παραμέτρου που εξετάζεται σε συγκεκριμένες ιδιότητες που μελετώνται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ορθογώνιων πινάκων, όπου κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η 'ικανότητα αναπαραγωγής' και η 'επαναληψιμότητα' των συμπερασμάτων από μικρή κλίμακα σε γενικεύσεις.

Γενικός συμβολισμός των πινάκων Taguchi είναι ο  $L_a(b^c)$ , όπου

a= ο αριθμός των πειραμάτων που θα πραγματοποιηθούν

b= αριθμός τιμών για κάθε παράμετρο

c= αριθμός παραμέτρων

Οι πίνακες μπορεί να έχουν πολλές τιμές για κάθε παράμετρο, συνίσταται όμως η χρήση δύο ή τριών τιμών. Από τους πιο εφαρμοζόμενους πίνακες είναι ο  $L_8$ , ο οποίος εξετάζει την επίδραση επτά παραμέτρων, με δύο τιμές για κάθε μια, σε συνολικά οχτώ πειράματα.

Τα βασικά βήματα που ακολουθούνται για το σχεδιασμό πειραμάτων είναι:

1. Καθορισμός του σκοπού χρήσης της μεθόδου
2. Προσδιορισμός των ιδιοτήτων που θα υπολογιστούν για να γίνει εμφανής η επίδραση των παραμέτρων
3. Επιλογή τιμών για κάθε παράμετρο
4. Επιλογή κατάλληλου ορθογώνιου πίνακα

5. Πειραματική εφαρμογή αυτού και υπολογισμός των ιδιοτήτων
6. Ανάλυση των δεδομένων
7. Προσδιορισμός βέλτιστων παραμέτρων
8. Εφαρμογή των βέλτιστων παραμέτρων που προσδιορίστηκαν σε νέο πείραμα για επαλήθευση των συμπερασμάτων στα οποία οδήγησε η τεχνική.

Ειδικότερα για την περίπτωση των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού η μέθοδος Taguchi βρίσκει μεγάλη εφαρμογή καθώς υπάρχει πληθώρα μηχανισμών και παραμέτρων που εμπλέκονται κατά τον ψεκασμό και καθορίζουν τη δομή και τις ιδιότητες των επικαλύψεων. Με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν σημαντικά συμπεράσματα για την επιστημονική κατανόηση των φυσικών μηχανισμών που πραγματοποιούνται κατά το σχηματισμό επικαλύψεων, ώστε τελική κατάληξη να είναι τα βέλτιστα αποτελέσματα. [31]

Από τα παραπάνω βήματα της μεθόδου ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχει η ανάλυση των αποτελεσμάτων τα οποία οδηγούν μεν στις βέλτιστες επιλογές παραμέτρων αλλά ταυτόχρονα βοηθούν στην ερμηνεία των μηχανισμών επίδρασης κάθε παραμέτρου στις μετρούμενες ιδιότητες.

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων των μεθόδων σχεδιασμού πειραμάτων έχουν κατασκευαστεί διάφορα υπολογιστικά μοντέλα η αρχή των οποίων βασίζεται στην **Ανάλυση Διακύμανσης** (διεθνώς γνωστή σαν ANOVA, από τα αρχικά των συστατικών του περιφραστικού όρου **AN**alysis **Of** **V**ariance).

Οι βασικές μαθηματικές σχέσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται είναι:

$$\bar{x}_{ol} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_i}{8}$$

$$S_T = \sum_{i=1}^8 (x_i - \bar{x}_{ol})^2$$

$$S_L = \frac{\left[ \sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x}_{ol}) - \sum_{i=5}^8 (x_i - \bar{x}_{ol}) \right]^2}{8}$$

$$\rho(\%) = \frac{S_L}{S_T}$$

Ο υπολογισμός της συνάρτησης  $\rho(\%)$  δείχνει την επίδραση κάθε παραμέτρου στις μετρούμενες ιδιότητες. Όσο μεγαλύτερη η τιμή της τόσο μεγαλύτερη η επίδραση της και τόσο πιο ευαίσθητη η ιδιότητα σε αυτή την παράμετρο.[29, 31, 34]

## 2.4 Μηχανισμοί Τριβής και Φθοράς

### 2.4.1. Τριβολογία- Τριβή

Τριβολογία είναι η επιστήμη και τεχνολογία της αλληλεπίδρασης επιφανειών σε σχετική κίνηση, που περιλαμβάνει τη μελέτη της τριβής, της φθοράς, της διάβρωσης και της λίπανσης [35,36,37] και προέρχεται από την ελληνική λέξη *τρίβω*.

Τριβή ονομάζεται η αντίσταση στην κίνηση μεταξύ δύο σωμάτων που είναι σε επαφή και τείνουν να κινηθούν το ένα σε σχέση με το άλλο με ή χωρίς λίπανση.

Οι πρώτες παρατηρήσεις των φαινομένων της τριβής ανάγονται στο Leonardo da Vinci [38,36]. Ο Amontons, πρότεινε ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση για την τριβή ολίσθησης:

$$F_T = \mu \cdot F_N$$

Όπου  $F_N$  : είναι η κάθετη δύναμη

$F_T$  : είναι η απαιτούμενη εφαπτόμενη δύναμη για την ολίσθηση

$\mu$ : είναι ο συντελεστής τριβής

Οι νόμοι της τριβής δηλώνουν ότι η τριβή:

1<sup>ος</sup> : είναι ανάλογη της κάθετης δύναμης

2<sup>ος</sup> : είναι ανεξάρτητη του εμβαδού της επιφάνειας επαφής των δύο υλικών

3<sup>ος</sup>: είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας των σωμάτων



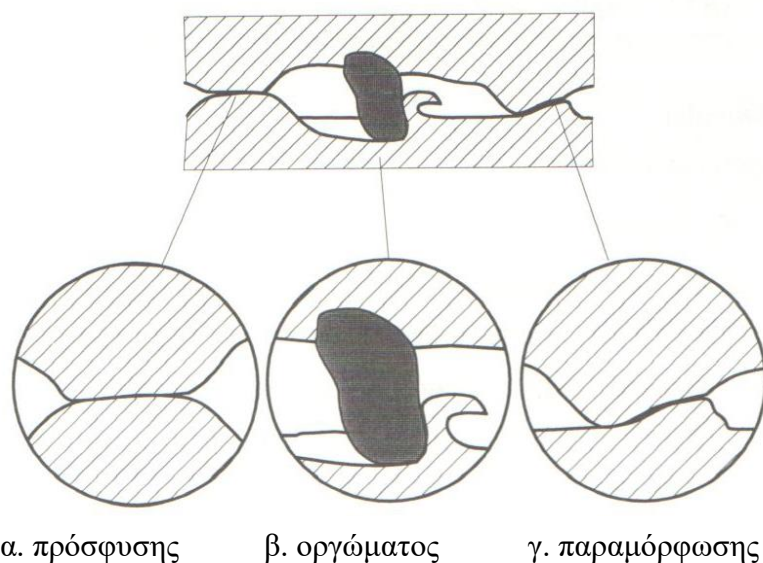
### 2.4.2. Μηχανισμοί τριβής

Οι μηχανισμοί της τριβής ολίσθησης μεταξύ δύο στερεών επιφανειών οφείλονται σε διάφορους παράγοντες οι οποίοι αναπτύχθηκαν από τους Bowden και Tabor [39-40] και είναι α)ο παράγοντας της πρόσφυσης, β)ο παράγοντας του «οργώματος» και γ)ο παράγοντας της παραμόρφωσης. Η σχετική συνεισφορά κάθε παράγοντα στο φαινόμενο της τριβής εξαρτάται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, την επιφανειακή τοπογραφία και το περιβάλλον.

Οι Bowden και Tabor εξήγησαν πως όταν δύο επιφανειακές ανωμαλίες βρίσκονται σε επαφή, αναπτύσσουν δεσμούς πρόσφυσης (Εικόνα 2.7.α). Όταν ένα από τα δύο υλικά κινηθεί σε παράλληλη διεύθυνση σε σχέση με το άλλο οι μικροδεσμοί αυτοί σπάνε αλλά η θραύση προκαλεί αντίσταση στην κίνηση. Ο παράγοντας πρόσφυσης εξαρτάται από την τραχύτητα των επιφανειών και τη χημική σύστασή τους.

Ο μηχανισμός του «οργώματος» (Εικόνα 2.7.β) οφείλεται στη διαφορετική σκληρότητα μεταξύ των υλικών που τρίβονται και αυτό με τη μεγαλύτερη σκληρότητα οργώνει το άλλο. Το φαινόμενο μπορεί να γίνει και στην περίπτωση που ένα τρίτο υλικό, με μεγαλύτερη σκληρότητα από τα άλλα δύο βρίσκεται στην διεπιφάνεια επαφής τους και κατά τη σχετική τους κίνηση δημιουργεί ανωμαλίες στις λιγότερο σκληρές επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την δυσκολία στην κίνηση.

Ο μηχανισμός της παραμόρφωσης δημιουργείται όταν οι τοπικές επιφανειακές ανωμαλίες δύο υλικών, τα οποία ολισθαίνουν, καθώς έρχονται σε επαφή παραμορφώνονται. Αν η παραμόρφωση είναι πλαστική (Εικόνα 2.7.γ) εμφανίζεται απώλεια ενέργειας των υλικών και αυτή συνιστά το κυριότερο μέρος της τριβής των μεταλλικών υλικών [41].



**Εικόνα 2.7.** Τα τρία είδη τριβής ολίσθησης είναι (α) πρόσφυσης, (β)οργώματος και (γ)παραμόρφωσης

### 2.4.3. Φθορά

Φθορά είναι η αποβολή τεμαχιδίων από την επιφάνεια ενός στερεού υλικού όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με ένα άλλο υλικό. Οι επιφάνειες των υλικών μπορεί να κυλίνονται ή να ολισθαίνουν.

Εξαρτώμενη από τον τύπο επαφής των δυο υλικών, η διαδικασία της φθοράς διαιρείται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τη μονοφασική και την πολυφασική.

Κατά τη μονοφασική φθορά ένα υλικό ολισθαίνει σε ένα άλλο, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται μικρά τμήματα από την επιφάνεια του. Πολυφασική είναι η φθορά κατά την οποία όταν ένα υλικό ολισθαίνει σε κάποιο άλλο, παρεμβάλλεται ανάμεσα τους ένα τρίτο υλικό το οποίο και προκαλεί την επιφανειακή φθορά. [39,40,42,43]

#### 2.4.4. Μηχανισμοί φθοράς

Το φαινόμενο της φθοράς όπως και το φαινόμενο της τριβής είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο από τεχνολογικής σκοπιάς κατά τη διάρκεια του οποίου πολλά γεγονότα συμβαίνουν είτε ανεξάρτητα είτε ταυτόχρονα.

Οι βασικοί μηχανισμοί φθοράς είναι οι ακόλουθοι:

- α. Φθορά πρόσφυσης (Adhesive wear)
- β. Φθορά εκτριβής (Abrasive wear)
- γ. Φθορά κόπωσης (Fatigue wear)
- δ. Διαβρωτική φθορά (chemical wear)

Η φθορά πρόσφυσης εμφανίζεται όταν δύο υλικά είναι σε επαφή και μεταξύ τους εμφανίζονται ενώσεις σε ατομική κλίμακα. Όταν αναπτύσσονται υψηλές πιέσεις στις προεξοχές τους και η εφαρμοζόμενη πίεση είναι μεγαλύτερη από το όριο διαρροής των υλικών, οι προεξοχές υφίστανται πλαστική παραμόρφωση με αποτέλεσμα τα σημεία τους να ενώνονται (ψυχρή συγκόλληση). Κατά τη διαδικασία της ολίσθησης οι ενώσεις- συσσωματώματα αυτά απομακρύνονται, θραύονται και σχηματίζονται νέα. Τα συσσωματώματα αυτά ονομάζονται δέβρη της φθοράς (Εικόνα 2.8.α)

Η φθορά εκτριβής είναι η καταστροφή και απολέπιση των επιφανειακών στιβάδων ενός υλικού από ένα άλλο συνήθως σκληρότερο, το οποίο ολισθαίνει σε σχέση με το άλλο. Κατά τη διαδικασία αυτή οι προεξοχές της σκληρότερης επιφάνειας πιέζονται μέσα στη μαλακότερη επιφάνεια, με αποτέλεσμα την εμφάνιση πλαστικής παραμόρφωσης γύρω από αυτές τις προεξοχές. Όταν αρχίζει η ολίσθηση το σκληρότερο υλικό απομακρύνει μέρη από τη επιφάνεια του άλλου υλικού. Ο Kruschon [44,45] μελέτησε το φαινόμενο της φθοράς εκτριβής και παρατήρησε μια σχέση αναλογίας μεταξύ της αντίστασης στη φθορά εκτριβής και της σκληρότητας διαφόρων μεταλλικών υλικών (Εικόνα 2.8.β).

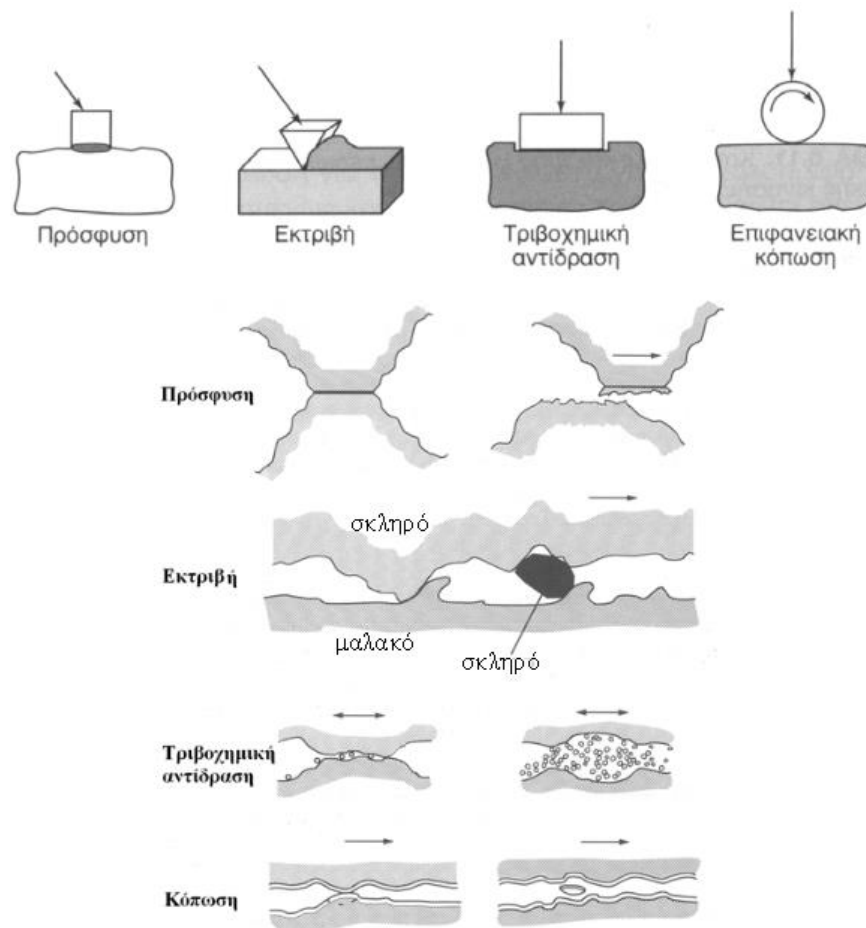
Στην περίπτωση της διαβρωτικής φθοράς, το περιβάλλον αντιδρά δυναμικά με τις επαπτόμενες επιφάνειες των δύο υλικών. Η φθορά αυτή είναι αποτέλεσμα συνεχών κυκλικών διαδικασιών (Εικόνα 2.8.γ)

1. κατά την πρώτη διαδικασία, οι επαπτόμενες επιφάνειες αντιδρούν με το διαβρωτικό περιβάλλον και προϊόντα των χημικών αντιδράσεων σχηματίζονται στις επιφάνειες.

2. Κατά τη δεύτερη διαδικασία, θραύση των προϊόντων των χημικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα και εμφανίζεται φθορά στις επαπτόμενες επιφάνειες.

Η φθορά κόπωσης οφείλεται στην περιοδική μεταβολή μηχανικών τάσεων στις οποίες υποβάλλονται δύο σώματα όταν βρίσκονται σε συνθήκες κύλισης ή ολίσθησης επαφής. Τα μηχανικά αυτά φαινόμενα οδηγούν σε εμφάνιση κόπωσης με αποτέλεσμα τη φθορά (Εικόνα 2.8.δ).

Στην παρούσα εργασία, καθώς τα υλικά των επικαλύψεων έχουν ιδιαίτερα καλές αντιτριβικές ιδιότητες μελετήθηκαν οι μηχανισμοί τριβής ολίσθησης και οι μηχανισμοί φθοράς εκτριβής.



**Εικόνα 2.8.** Μηχανισμοί φθοράς

(α) Πρόσφυσης, (β) Εκτριβής, (γ) διάβρωσης, (δ) κόπωσης

## **2.5 Επιφανειακή κατεργασία με laser των επικαλύψεων**

Laser είναι οι ηλεκτρονικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση και την παραγωγή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σε διάφορες περιοχές του φάσματος (ορατό φως, υπέρυθρο, υπεριώδες, ακτίνες X) με τη μέθοδο της εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας, δηλαδή μ' ένα μηχανισμό διαφορετικό από αυτόν μιας κλασικής πηγής. Ο ορισμός αυτός προέρχεται από την αγγλική ονομασία LASER, που αποτελεί τα αρχικά των λέξεων Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation και η οποία σε ελληνική μετάφραση σημαίνει "ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας". [46]

### **2.5.1 Μηχανισμός αλληλεπίδρασης laser- υλικών**

Η αλληλεπίδραση της δέσμης laser, δηλαδή των φωτονίων, με την ύλη συμβαίνει κυρίως λόγω της ηλεκτρονικής διέγερσης. Τα ηλεκτρόνια του υλικού απορροφούν κβάντα φωτεινής ακτινοβολίας και διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα πλέγματα των ατόμων του υλικού και τους προσφέρουν ενέργεια μέσω φωτονίων σε χρόνο μικρότερο από  $10^{-12}$ s. Η ενέργεια αυτή μεταφέρεται τάχιστα σε ταλάντωση του πλέγματος, άρα σε θερμότητα. Το ποσό της θερμότητας που δημιουργείται στην επιφάνεια του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε δύο σημαντικές καταστάσεις, στην επιφανειακή θέρμανση και τήξη του υλικού και πολλές φορές σε εξάχνωση. Η επιφανειακή αυτή κατεργασία μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολές στη δομή, στη διάβρωση και στην οξειδωση των υλικών καθώς είναι πιθανό να δημιουργηθούν μικροδομές, άμορφες και μετασταθείς φάσεις, να μειωθεί το πορώδες, να λειανθεί η επιφάνεια και να δημιουργηθούν καλύτεροι δεσμοί των επικαλύψεων με το υπόστρωμα. [47, 46,48,49,50]

### **2.5.2 Αλλαγή της επιφάνειας των υλικών με laser διμερών (excimer laser)**

Στην παρούσα εργασία για την επιφανειακή με laser κατεργασία των επιφανειών χρησιμοποιήθηκε laser διμερών. Τα laser διμερών είναι παλμικές πηγές σύμφωνης υπεριώδους ακτινοβολίας μεγάλης ισχύος και εκπέμπουν στη φασματική

περιοχή 193nm-308nm, ανάλογα με το αέριο που εκάστοτε χρησιμοποιείται ως ενεργό μέσο. Τυπικό χρονικό εύρος παλμού έχουν μεταξύ 20ns και 30ns.

Η απορρόφηση παλμών laser διμερών από ένα υλικό είναι δυνατό να προκαλέσει διαδοχικά τήξη, βρασμό και εξάχνωση ή και απευθείας μη θερμική θραύση των χημικών δεσμών, ανάλογα με την ενέργεια φωτονίου, τη διάρκεια και την ένταση του παλμού και τα χαρακτηριστικά του υλικού. Για σχετικά χαμηλές εντάσεις laser, είναι δυνατό να επιτευχθούν στην επιφάνεια θερμοκρασίες ίσες με το σημείο βρασμού οποιουδήποτε κεραμικού υλικού και να προκληθεί τήξη ή και εξάχνωση μετά από βρασμό. Σε αυτή την περιοχή ροής φωτονίων, η επίδραση του laser είναι θερμική, με αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας πριν από κάθε μετασχηματισμό φάσης (στερεό σε υγρό σε αέριο) και έχει ως αποτέλεσμα μόνο τη μεταβολή της χημικής σύστασης, της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας (μείωση τραχύτητας).[51]

Κατά την πρόσπτωση παλμών laser με συχνότητα ns, όλοι οι μετασχηματισμοί φάσης της επιφάνειας ολοκληρώνονται σε ένα χρονικό διάστημα λίγων δεκάδων ns [52] και η στερεοποίηση της επιφάνειας μπορεί να είναι είτε πολύ γρήγορη για κάποια δεδομένη κρυσταλλική φάση, ώστε αυτή να μετατραπεί σε άμορφη, είτε αρκετά αργή, για κάποια άλλη χημική φάση ώστε αυτή να κρυσταλλωθεί.

Επιπλέον, σε αυτή τη θερμική περιοχή της αλληλεπίδρασης, δεν αφαιρείται υλικό από την επιφάνεια ενώ, ακόμα και στην περίπτωση της θερμικής εξάχνωσης ο ρυθμός αφαίρεσης υλικού είναι ελάχιστος, γεγονός το οποίο μας επιτρέπει να μεταβάλλουμε συγκεκριμένα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά χωρίς την καταστροφή του υλικού ή την αλλαγή των διαστάσεων του. Οι αλλαγές αυτές συμβαίνουν σε μια λεπτή επιφανειακή στοιβάδα με βάθος της τάξης του βάρους διείσδυσης του φωτός, το οποίο για μέταλλα και κεραμικά είναι  $\sim 0.1-0.5\mu\text{m}$ , δεδομένου ότι ο χρόνος που απαιτείται για να έρθει το υλικό σε ισορροπία είναι μικρότερος από τη διάρκεια του παλμού (20-30ns για τα περισσότερα excimer laser). Ο εντοπισμός των επαγόμενων με laser αλλαγών σε μια τόσο λεπτή επιφανειακή στοιβάδα δεν επιτρέπει δομικές μεταβολές σε ανεπιθύμητα βάθη και παρακάμπτει τον κίνδυνο στρεβλώσεων και παραμορφώσεων των κατεργασμένων υλικών.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ**

### **ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΜΕΛΕΤΕΣ**

Για την παρούσα εργασία ψεκάστηκαν κεραμομεταλλικά υλικά WC-Co σε δύο διαφορετικές συνθέσεις (12% και 17%). Οι τεχνικές ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος και ψεκασμός πλάσματος υπό κενό. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση των παραμέτρων ψεκασμού των υλικών αυτών καθώς και η επιφανειακή κατεργασία τους με laser. Τέλος μελετήθηκε η αντοχή των επικαλύψεων με ποικίλες τριβολογικές δοκιμές.

Το 1979, ο Exner [4] παρουσίασε μια μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των καρβιδίων και των σύνθετων υλικών που προκύπτουν από διασπορά καρβιδίων μέσα σε μεταλλική μήτρα. Μελετήθηκαν λεπτομερώς οι κρυσταλλικές δομές και οι φάσεις που εμφανίζονται, η διαβροχή των κεραμικών σωματιδίων από τη μεταλλική μήτρα και η ύπαρξη παραμενουσών τάσεων στο σύστημα. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση ορισμένων στοιχείων της μικροδομής (όπως μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων) στις τελικές ιδιότητες του σύνθετου

υλικού. Ο Lugscheider (1992) [8] ασχολήθηκε με την ανάπτυξη μεθόδων παρασκευής κόνεων σύνθετων υλικών οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή επικαλύψεων με τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Ο Bhaumik (1992) [10] ασχολήθηκε με την κατασκευή και τα χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών όπως το WC-Co καθώς και με τη μεταβολή των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού σε σχέση με τροποποιήσεις στη σύσταση και τη δομή του. Ο Pfender (1998) [16] αρχικά και στη συνέχεια ο Lovelock (1998) [7] μελέτησαν τη συμπεριφορά των υλικών αυτών σε θερμικούς ψεκασμούς. Έμφαση δόθηκε στη μελέτη των αλλαγών φάσεων και της μικροδομής τους κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, καθώς και της μεταβολής των ιδιοτήτων τους σε σχέση με τις αρχικές τους ιδιότητες. Ο τρόπος παρασκευής των κόνεων διαπιστώθηκε ότι έπαιξε σημαντικό ρόλο τόσο στις αρχικές ιδιότητες των υλικών όσο και στις τελικές ιδιότητες των επιστρώσεων.

Για τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού υπήρξαν πολλές μελέτες όπως των Herman [2], Smith [3], Scott-Kingswell [11], Smith-Knight [12] και F.M.L. van den Berge [16]. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τις βασικές αρχές των θερμικών ψεκασμών, τις παραμέτρους που υπεισέρχονται και τον τρόπο με τον οποίο αυτές επιδρούν στον ψεκασμό σύνθετων υλικών.

Σε αρκετές μελέτες συγκρίνονται δύο ή περισσότερες τεχνικές επικάλυψης, σε ότι αφορά στα χαρακτηριστικά των τελικών επιστρώσεων (μικροδομή, φυσικοχημικές ιδιότητες, τριβολογική συμπεριφορά) [53-57].

Ο Subrahmanyam και ο Stewart [56,58] διερεύνησαν την αλλαγή φάσεων των κεραμομεταλλικών υλικών WC-Co κατά τους θερμικούς ψεκασμούς πλάσματος και κατά την περαιτέρω θέρμανση αυτών. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίστηκαν με την βελτίωση της τριβολογικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων των κεραμομεταλλικών υλικών.

Πληθώρα εργασιών στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν ως αντικείμενο την ιδιαίτερα καλή αντιτριβική συμπεριφορά των υλικών αυτών. Ο Cartier [57] συσχέτισε την τριβή με τη δομή των επικαλύψεων WC-Co σε τρία διαφορετικά ποσοστά κοβαλτίου με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος. Ο Οικονόμου [59] μελέτησε την τριβολογική συμπεριφορά πολλών σύνθετων υλικών, ενώ ο Georgiopoulos [60] και ο Jin [61] προέβησαν αρχικά σε θέρμανση των επικαλύψεων και στη συνέχεια σε δοκιμές τριβής ολίσθησης αυτών. Ο Guilemany [62] μελέτησε



την τριβή ολίσθησης επικαλύψεων WC-Co χρησιμοποιώντας διαφορετικά αντίπαλα σώματα ως προς την επικάλυψη.

Τέλος υπάρχουν αναφορές για επιφανειακή κατεργασία επικαλύψεων με λέιζερ για τη βελτίωση του πορώδους και την βελτίωση της τριβολογικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων [63, 64, 65, 66].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ**

### **ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ**

Ο κύριος σκοπός της παρούσας διατριβής, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της συνεργασίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με την εταιρεία ΕΚΕΠΥ, ήταν η μελέτη επικαλύψεων κεραμομεταλλικού υλικού WC-Co, που αποτελείται από κεραμικά σωματίδια WC σε μεταλλική μήτρα Co, σε ποσοστά 12% και 17%. Τέτοιου είδους επιστρώσεις χρησιμοποιούνται κατ' εξοχήν για την προστασία επιφανειών από ποικίλους μηχανισμούς φθοράς, όπως για παράδειγμα σε ακροφύσια αμμοβολής / σπρέι, σε τρυπάνια στην βιομηχανία εξόρυξης, σε κοπτικά εργαλεία, σε μήτρες σε χυτήρια, σε βλήματα, σε κυλίνδρους κατεργασίας ελασμάτων και αλλού. Οι επικαλύψεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με θερμικό ψεκασμό σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα (304). Το βασικό πλεονέκτημα των μεθόδων θερμικού ψεκασμού πλάσματος είναι η δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας επικαλύψεων με πολύ καλή τριβολογική συμπεριφορά.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη και η σύγκριση δύο επικαλύψεων σύνθετων υλικών (WC-12%Co και WC-17%Co), οι οποίες προέκυψαν με δύο τεχνικές θερμικού ψεκασμού (ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος και ψεκασμό πλάσματος σε κενό). Η μελέτη αυτή περιελάμβανε:

- Τον προσδιορισμό των προτεινόμενων συνθηκών ψεκασμού με τις οποίες να προκύπτουν για κάθε μέθοδο και υλικό, επιστρώσεις με ικανοποιητικές φυσικοχημικές ιδιότητες.
- Τη χρήση δύο μεθοδολογιών σχεδιασμού πειραμάτων (την τεχνική της σταδιακής αλλαγής παραμέτρων και την τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi) για την ερμηνεία των μηχανισμών επίδρασης κάθε παραμέτρου ψεκασμού στις ιδιότητες των επιστρώσεων.
- Το χαρακτηρισμό των προκυπτουσών επικαλύψεων ως προς τη μορφολογία και τη μικροδομή τους.
- Τη μελέτη των επικαλύψεων ως προς την τριβολογική τους συμπεριφορά και την ερμηνεία των μηχανισμών φθοράς με τη χρήση διαφορετικών ανταγωνιστικών υλικών.
- Τέλος, την πραγματοποίηση επιφανειακής κατεργασίας με laser στις επικαλύψεις με τις πλέον ικανοποιητικές ιδιότητες και τη φυσικοχημική και τριβολογική μελέτη των προκυπτουσών επιφανειών.

Η έρευνα οδήγησε στην ανάπτυξη επικαλύψεων WC/Co με χρήση των τεχνικών APS και VPS, ικανοποιητικών ιδιοτήτων ως προς τη δομή και την τριβολογική συμπεριφορά, κατά επαναλήψιμο και αξιόπιστο τρόπο.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### ***5.1 Εισαγωγή***

Η ανάπτυξη των επικαλύψεων WC/Co πραγματοποιήθηκε με την χρήση των τεχνικών Ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (APS) και ψεκασμού πλάσματος στο κενό (VPS). Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο εξοπλισμός, τα υλικά και οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τις επικαλύψεις.

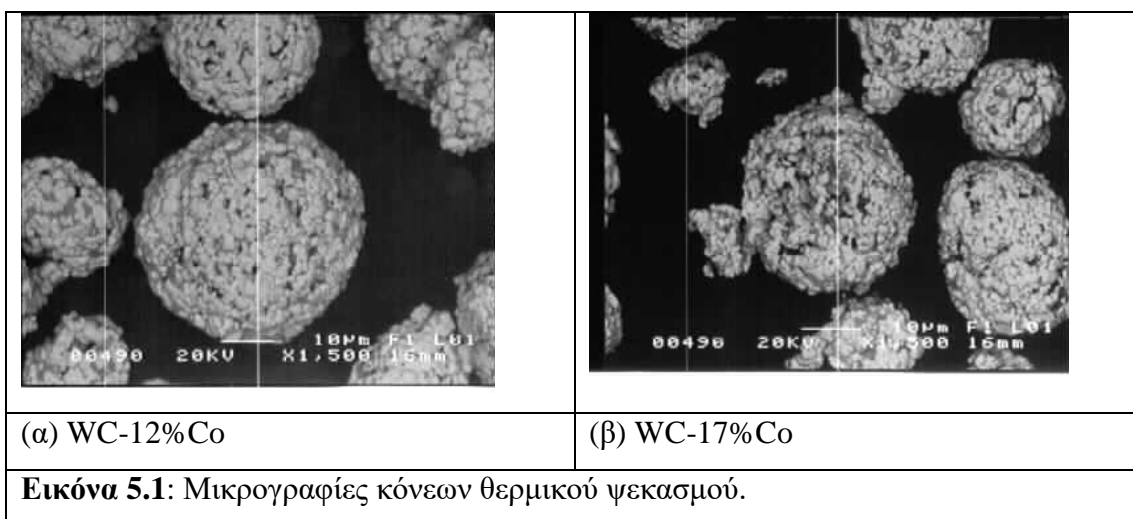
### ***5.2 Υλικά επικαλύψεων***

Τα σύνθετα υλικά (cermets), που αποτελούνται από κεραμική και μεταλλική φάση, συνδυάζουν τη σκληρότητα και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της κεραμικής φάσης με την υψηλή ολκιμότητα και θερμική αγωγιμότητα της μεταλλικής φάσης [4, 10, 59]. Η διαβρεξιμότητα των καρβιδίων από τη μεταλλική μήτρα θεωρείται βέλτιστη μεταξύ στοιχείων αθροίσματος d τροχιακών ηλεκτρονίων ίσο με 11, συνθήκη που ισχύει για τον συνδυασμό W και Co [67]. Υλικά που βασίζονται στη σύνθεση WC-Co χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές που

απαιτείται αντίσταση σε ποικίλα είδη φθοράς όπως εκτριβής, ολίσθησης και διάβρωσης [4].

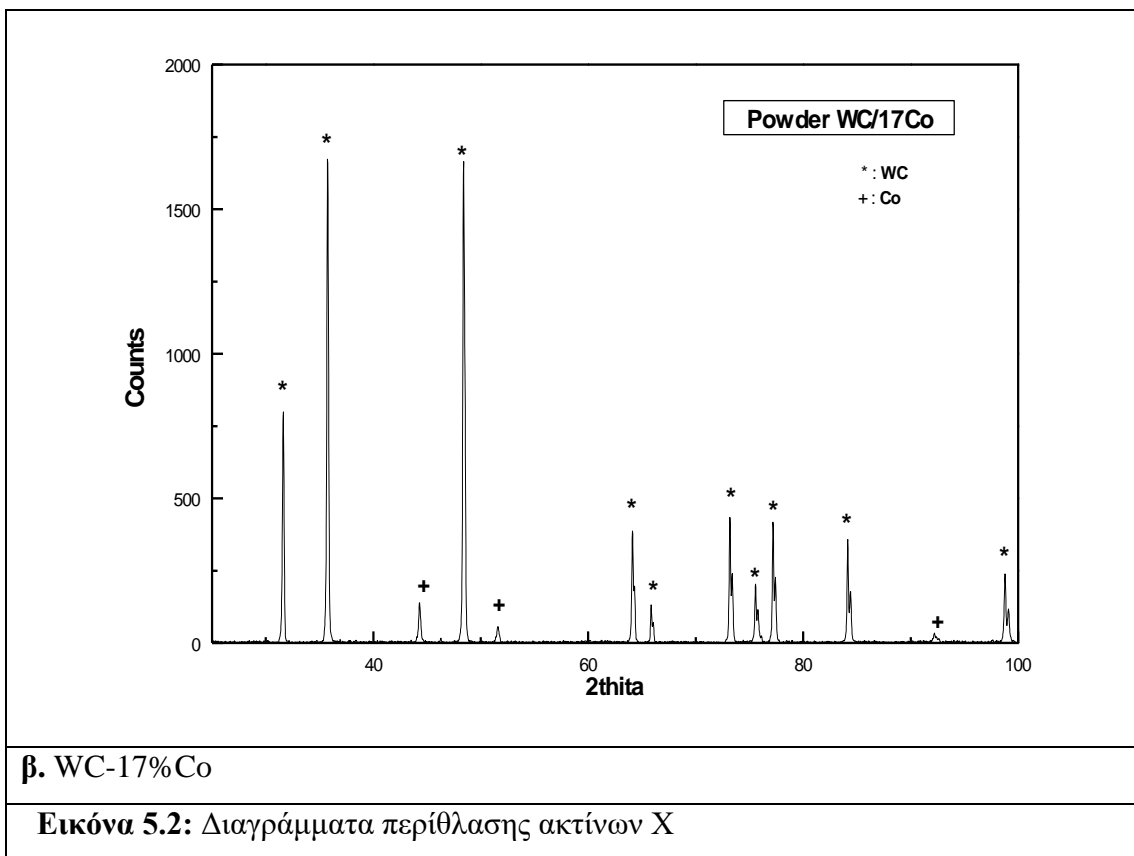
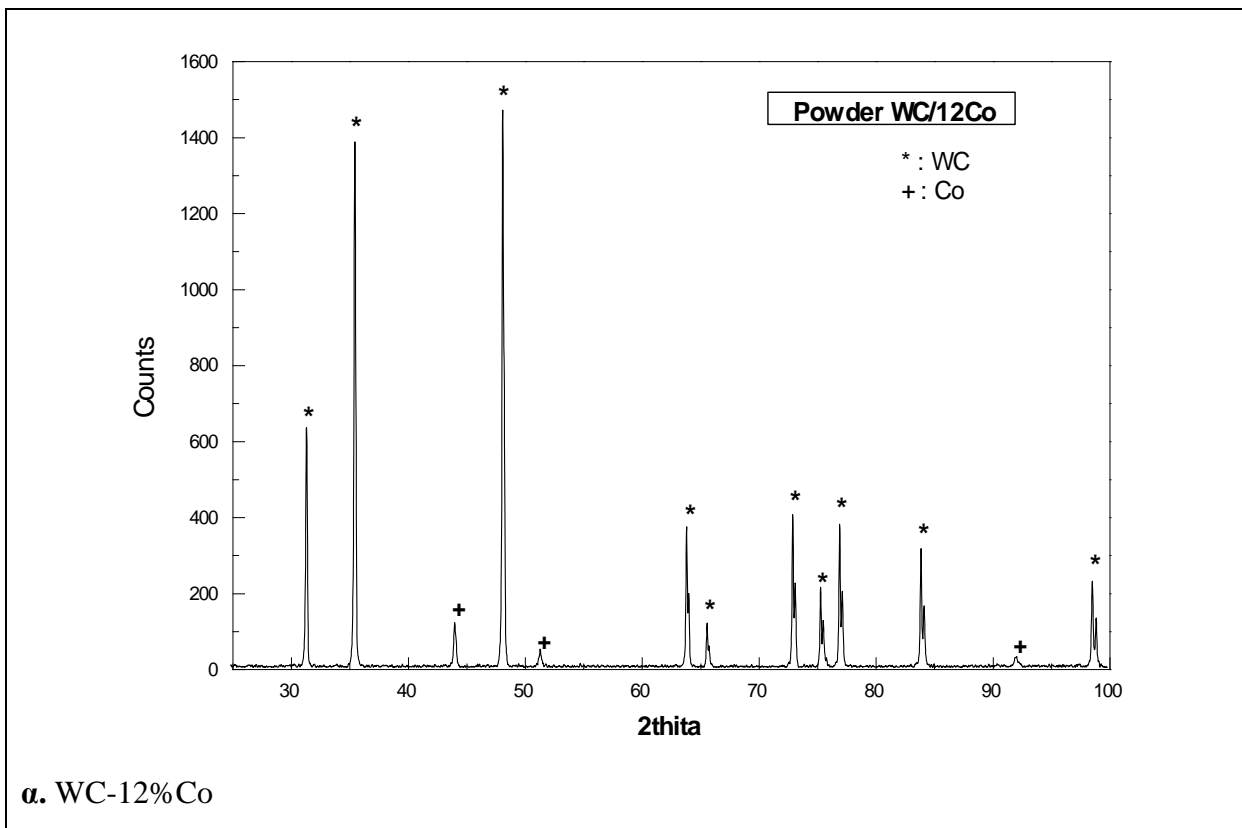
Συγκεκριμένα, τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τις επικαλύψεις είναι δύο είδη εμπορικών κόνεων WC/Co, με μορφολογία σωματιδίων που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.1**.

- WC-12%κ.β.Co. Πρόκειται για σκόνη παρασκευασμένη μέσω συσσωμάτωσης και πυροσυσσωμάτωσης (agglomerated – sintered) με κατανομή μεγέθους σωματιδίων – 45+10μm.
- WC-17%κ.β.Co. Πρόκειται για σκόνη προερχόμενη από συσσωμάτωση και πυροσυσσωμάτωση (agglomerated– sintered) με κατανομή μεγέθους σωματιδίων – 53+10μm.



Οι κόνεις είχαν σφαιρική μορφολογία σωματιδίων, που ήταν ευνοϊκή παράμετρος για τη ροή κατά τον ψεκασμό και την ομοιογενή μεταφορά θερμότητας από το πλάσμα.

Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των δύο υλικών, που δίνονται στην **Εικόνα 5.2**, παρατηρούνται οι ενώσεις WC και Co.



### 5.3 Μελέτη της προκατεργασίας της μεταλλικής επιφάνειας του ανοξείδωτου χάλυβα πριν την επικάλυψη

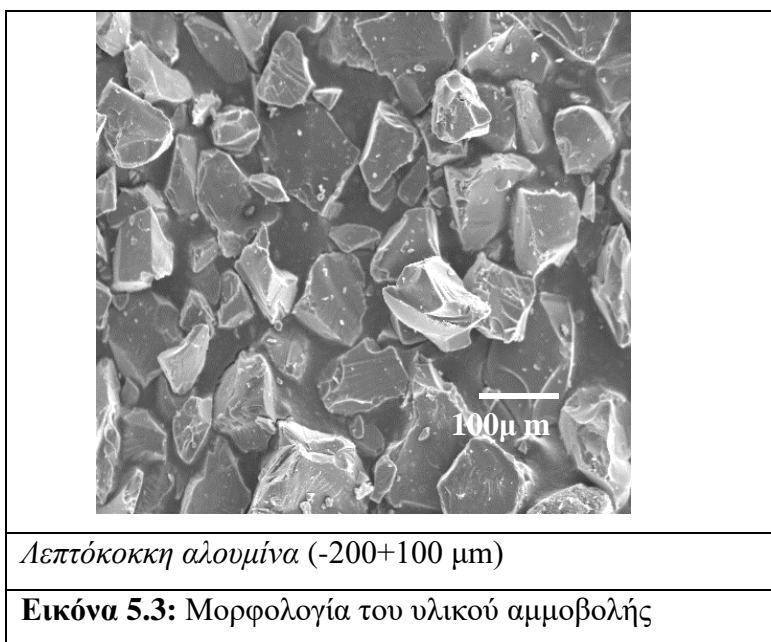
Το μεταλλικό υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανοξείδωτος ωστενιτικός χάλυβας 304.

Αρχικά το υπόστρωμα αμμοβολείται για την αύξηση της τραχύτητας της επιφανείας του πριν από τον θερμοψεκασμό. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μηχανική στερέωση της επικάλυψης στο υπόστρωμα [68]. Η τραχύτητα που προσδίδεται στο υπόστρωμα εξαρτάται από το υλικό αμμοβολής, την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του, την πίεση του αέρα αμμοβολής και την ταχύτητα σάρωσης.

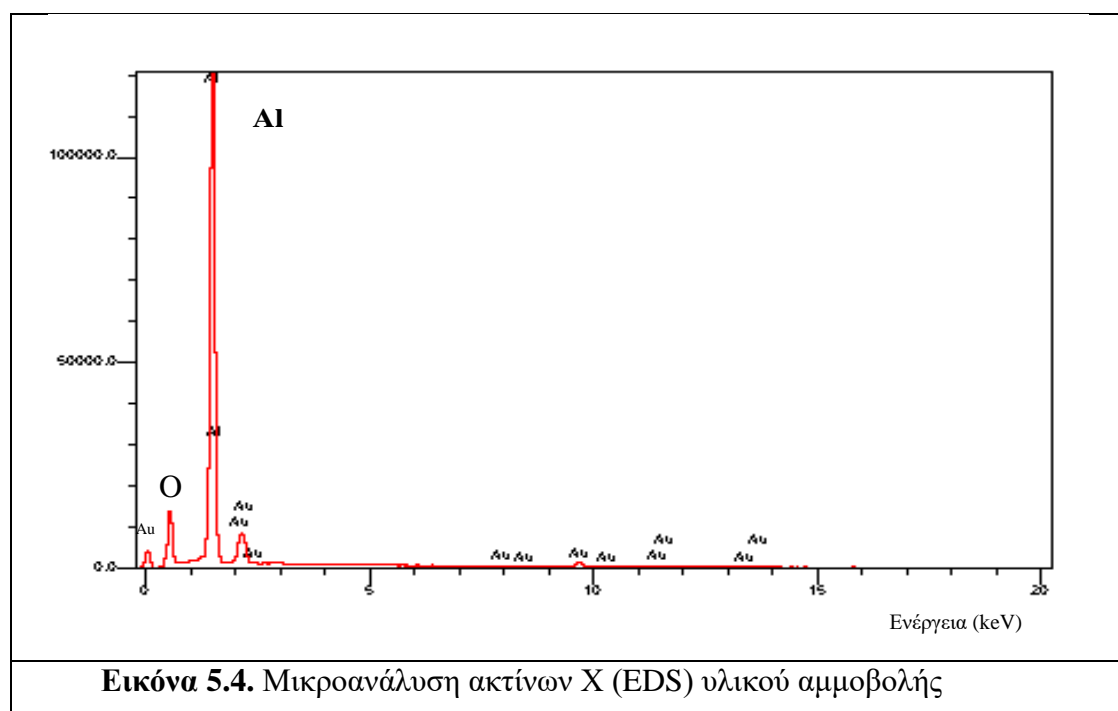
Για τη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους σωματιδίων του υλικού αμμοβολής στην ποιότητα της επιφανείας του υποστρώματος επιλέχθηκε ως υλικό αμμοβολής λεπτόκοκκη  $Al_2O_3$ .

Εξετάσθηκε η μορφολογία του υλικού αμμοβολής, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων και η χημική του σύσταση. Μετά την αμμοβολή μετρήθηκε η τραχύτητα του αμμοβολημένου δοκιμίου.

Στην **Εικόνα 5.3** δίνεται η μορφολογία του υλικού αμμοβολής που χρησιμοποιήθηκε το οποίο είναι προϊόν θραύσης, με χαρακτηριστική γωνιώδη μορφή των σωματιδίων (*angular shape*). Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων (κοκκομετρία), βάσει παρατηρήσεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), αξιολογήθηκε ότι είναι  $200+100 \mu m$ .



Στην **Εικόνα 5.4** παρουσιάζεται το φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X της  $Al_2O_3$  σε συνδυασμό με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι κορυφές που εντοπίστηκαν ανταποκρίνονται σε αλουμίνιο (Al) και οξυγόνο (O), πρόκειται δηλαδή για καθαρή αλουμίνα. Η πληθώρα κορυφών χρυσού (Au) στο φάσμα αντιστοιχεί στη λεπτή επικάλυψη των δειγμάτων με χρυσό, προκειμένου να εξασφαλιστεί η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους για λήψη ευκρινών εικόνων.





Η αμμοβολή των δοκιμίων έγινε από απόσταση 10-15 cm, υπό γωνία 45° και πίεση του αέρα μεταφοράς του υλικού 5 psi. Τα δοκίμια προς επικάλυψη, που αμμοβολήθηκαν αξιολογήθηκαν με προφیلόμετρο (Hommel Tester 1000) και εμφανίζουν τις παραμέτρους τραχύτητας, που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.1**. Η παράμετρος **Ra** είναι η μέση επιφανειακή τραχύτητα (*Roughness average*), η παράμετρος **Rz** είναι η μέση απόσταση μεταξύ κορυφών–κοιλιάδων (*Mean peak to valley height*) και η παράμετρος **Rmax** είναι η μέγιστη απόσταση κορυφής-κοιλιάδας (*Maximum peak to valley height*). Οι αναγραφόμενες τιμές αποτελούν τον μέσο όρο έξι (6) διαφορετικών μετρήσεων.

**Πίνακας 5.1. Παράμετροι τραχύτητας αμμοβολημένων δοκιμίων**

Υλικό Αμμοβολής	Παράμετροι Τραχύτητας (μm)		
	<b>Ra</b>	<b>Rz</b>	<b>Rmax</b>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-200+100 μm )</i>	4.7	34.7	48.2

## **5.4 Επίδραση των συνθηκών ψεκασμού στην ανάπτυξη επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (APS) και την τεχνική πλάσματος στο κενό (VPS)**

Οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό. Κάθε τεχνική παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε σχέση με την άλλη, ενώ στην παρούσα εργασία στόχος ήταν η παραγωγή επικαλύψεων με ικανοποιητικές ιδιότητες.

### **5.4.1 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος**

#### **5.4.1.1 Εισαγωγή**

Το υλικό σε μορφή κόνης τήκεται από την ενέργεια πλάσματος. Το πλάσμα δημιουργείται σε κατάλληλα σχεδιασμένο χώρο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η άνοδος είναι συνήθως από Cu και η κάθοδος από W. Με την εφαρμογή τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων σχηματίζεται ηλεκτρικό τόξο που ιονίζει το διερχόμενο αέριο. Το πλάσμα που δημιουργείται, μετά την έξοδο του από το χώρο ιονισμού (όπλο ψεκασμού), εκλύει θερμική ενέργεια κατά την επανένωση των ιόντων σε άτομα και των ατόμων σε μόρια. Για το σχηματισμό του πλάσματος χρησιμοποιούνται αργό, ήλιο, υδρογόνο και άζωτο σε διάφορους συνδυασμούς και αναλογίες.

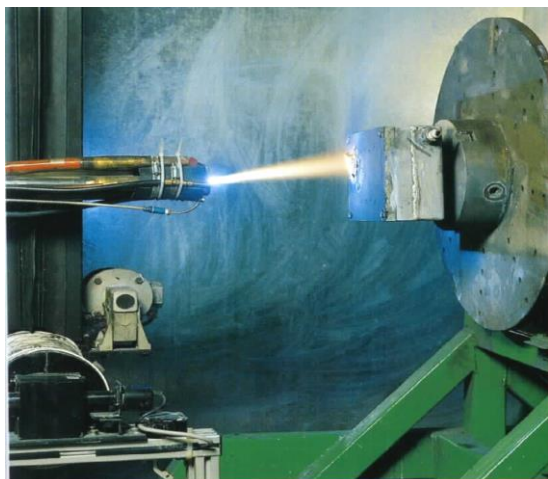
#### **5.4.1.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος**

Για τον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος χρησιμοποιήθηκε όπλο τύπου SG-100 (Miller Thermal Inc.). Τα χαρακτηριστικά του είναι: η θερμοκρασία του πλάσματος φτάνει τους 10.000K, ενώ η ταχύτητα του ψεκαζόμενου υλικού φτάνει τα 240m/s. Η ισχύς του όπλου είναι 80KW ενώ η τροφοδοσία πούδρας κυμαίνεται από 50 έως 100g/min. Τυπικές αποστάσεις ψεκασμού είναι μεταξύ 60 και 130mm.

Επικαλύψεις APS έχουν αντοχή πρόσφυσης 15-25MPa και με τη χρήση συνδετικού υλικού μπορεί να αυξηθεί μέχρι και τα 70MPa. Το πορώδες κυμαίνεται

από 1-10% (εξαρτάται από το υλικό ψεκασμού και την εφαρμογή). Χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι η δημιουργία οξειδίων λόγω της παρουσίας οξυγόνου κατά τον ψεκασμό.

Στην **Εικόνα 5.5** φαίνεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.



**Εικόνα 5.5** Όπλο Ατμοσφαιρικού Ψεκασμού Πλάσματος

## 5.4.2 Ψεκασμός πλάσματος στο κενό

### 5.4.2.1 Εισαγωγή

Με την εφαρμογή τάσης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου (Cu) και της καθόδου (W) σε κατάλληλα σχεδιασμένο χώρο (όπλο ψεκασμού), δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο που ιονίζει το διερχόμενο αέριο, σχηματίζοντας πλάσμα. Το πλάσμα, μετά την έξοδό του από το χώρο ιονισμού, εκλύει θερμική ενέργεια κατά την επανένωση των ιόντων σε άτομα και των ατόμων σε μόρια, επιτυγχάνοντας την τήξη του υλικού που τροφοδοτείται σε μορφή σκόνης.

Για το σχηματισμό του πλάσματος χρησιμοποιούνται αργό, ήλιο, υδρογόνο και άζωτο σε διάφορους συνδυασμούς, βάσει της θερμοκρασίας και του ιξώδους της φλόγας πλάσματος. Τα μίγματα μονοατομικών και μοριακών αερίων συνδυάζουν τη μεγάλη ταχύτητα ψεκασμού με την τήξη των σωματιδίων, αντίστοιχα. Το He χρησιμοποιείται ευρέως ως δευτερεύον αέριο πλάσματος λόγω της υψηλής θερμικής του αγωγιμότητας και της δημιουργίας στενού κώνου ψεκασμού.

#### 5.4.2.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος

Το σύστημα ψεκασμού βρίσκεται εγκατεστημένο σε θάλαμο ελεγχόμενης πίεσης ( $P_{\min}: 10^{-2}$  mbar), που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.6**. Συνήθως οι ψεκασμοί γίνονται σε πιέσεις 40-200mbar. Σε χαμηλές πιέσεις η φλόγα πλάσματος είναι μεγαλύτερη σε διάμετρο και μήκος και έχει μεγαλύτερη ταχύτητα. Οι επικαλύψεις που παράγονται υπό κενό χαρακτηρίζονται από την απουσία οξειδωμένων παραπροϊόντων, την καλή πρόσφυσή τους στο υπόστρωμα (80MPa) και το μικρό πορώδες της τάξεως 1-2% [56]. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι 8300°K, η ταχύτητα ψεκασμού ανέρχεται μέχρι 600m/s και η τυπική απόσταση ψεκασμού είναι 250-400mm [18,19].

Πριν από κάθε ψεκασμό έγινε αύξηση της τραχύτητας των δειγμάτων, μέσω αμμοβολής με κόκκους αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) μεγέθους  $-1000 +400\mu m$ , απαραίτητο στάδιο για την εξασφάλιση μηχανικής πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Καθαρισμός καθώς και προθέρμανση των αμμοβολημένων δοκιμίων έλαβαν χώρα στο θάλαμο ψεκασμού με σύστημα μεταφερόμενου τόξου πλάσματος.



**Εικόνα 5.6.** Εγκατάσταση θαλάμου θερμικών ψεκασμών πλάσματος υπό κενό.

### 5.4.3 Πειραματικές συνθήκες ψεκασμών

Η ποιότητα και κατά συνέπεια οι ιδιότητες των επικαλύψεων που παράγονται εξαρτώνται από τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία του ψεκασμού.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν [69] τόσο στον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος όσο και στον ψεκασμό πλάσματος στο κενό ήταν:

- Απόσταση ψεκασμού, η οποία καθορίζει το χρόνο παραμονής των σωματιδίων της πούδρας ψεκασμού εντός της φλόγας πλάσματος
- Ένταση ρεύματος, η οποία καθορίζει τη θερμότητα της φλόγας πλάσματος
- Ροή κύριου αερίου (Ar) και ροή δευτερεύοντος αερίου (He), οι οποίες καθορίζουν τη θερμοκρασία και την ταχύτητα της φλόγας
- Ροή φέροντος αερίου (Ar), που καθορίζει τη ταχύτητα και τη στροφορμή των σωματιδίων στο πλάσμα
- Ταχύτητα κίνησης όπλου ψεκασμού, η οποία καθορίζει το χρόνο παραμονής του όπλου ψεκασμού, δηλαδή της φλόγας πλάσματος πάνω από το υπόστρωμα
- Τροφοδοσία της πούδρας η οποία ρυθμίζει τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα χρόνου που θα διέλθουν μέσα από τη φλόγα πλάσματος.

Στο στάδιο της επίδρασης ψεκάστηκαν κουπόνια από ανοξειδωτο ωστενιτικό χάλυβα τύπου S30400 διαστάσεων 2x8cm. Μετά τον εκάστοτε ψεκασμό, η δομή της επικάλυψης εξεταζόταν αρχικά με τη χρήση οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η διαδικασία επίδρασης πραγματοποιήθηκε για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co, με δύο διαφορετικές τεχνικές ψεκασμού, τον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος (APS) και τον ψεκασμό πλάσματος υπό κενό (VPS).

#### 5.4.3.1 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος με τη μέθοδο της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων Ψεκασμού στις επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος στο κενό για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co

Η μέχρι τώρα εφαρμοζόμενη μεθοδολογία για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών θερμικού ψεκασμού και στις τέσσερις περιπτώσεις ήταν η **‘Σταδιακή**

**Αλλαγή ενός Παράγοντα κάθε Φορά (One-factor-at-a-time)**'. Με σταδιακή αλλαγή κάθε παραμέτρου μελετώνται οι μεταβολές που επέρχονται στο πείραμα και κατανοείται ο μηχανισμός λειτουργίας έκαστης παραμέτρου. Σε επακόλουθο στάδιο γίνεται ο κατάλληλος συνδυασμός των τιμών των παραμέτρων, ο οποίος επιτυγχάνεται ως εξής:

Αρχικά γίνεται η εύρεση μιας αρχικής βέλτιστης σειράς παραμέτρων, που χρησιμοποιείται ως βάση για σταδιακές αλλαγές. Ο σωστός συνδυασμός των παραμέτρων οδηγεί σε τελικές τιμές κάνοντας σωστή χρήση των αλληλεπιδράσεων τους [60].

#### 5.4.3.1.i Επικαλύψεις WC-12%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό

Με βάση την τεχνική της **Σταδιακής Αλλαγής ενός Παράγοντα κάθε Φορά** προσδιορίστηκαν οι προτεινόμενες συνθήκες ψεκασμού για το υλικό WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό (VPS). Η επιλογή των αρχικών συνθηκών ψεκασμού έγινε βάσει των προδιαγραφών της σκόνης από την εταιρία παρασκευής της και μεταβλήθηκαν οι παράμετροι: Ρεύμα πλάσματος, πίεση θαλάμου, απόσταση ψεκασμού, ροή κυρίως αερίου και ροή και σύσταση του δευτερεύοντος αερίου.

Ο Πίνακας 5.2 παρουσιάζει το συνδυασμό των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε δοκιμή κατά τη σταδιακή αλλαγή ενός παράγοντα κάθε φορά. Στο πρώτο στάδιο της μελέτης καθορίστηκε η επίδραση της ισχύος του πλάσματος (24, 29 και 36kW) στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Η ένταση ρεύματος καθορίστηκε από τα 600 στα 700 και στα 850A, στις δοκιμές 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Στη συνέχεια οι παράμετροι της διαδικασίας της δοκιμής 2 διατηρήθηκαν ως καλύτερες και χρησίμευσαν ως βάση για το επόμενο στάδιο επίδρασης, στο οποίο μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης του θαλάμου, η οποία άλλαξε από 30 έως 50 mbar (δοκιμή 4). Στη δοκιμή 5 η απόσταση αλλάχθηκε 305-285 mm με πίεση στα 30mbar. Στη συνέχεια (δοκιμή 6), ο ρυθμός ροής Ar μειώθηκε από 70 έως 50L/min. Στις δοκιμές 7 και 8 άλλαξε η ροή του δευτερεύοντος αερίου (He) (από 30 έως 20L/min στη δοκιμή 7), καθώς και η σύνθεσή του, από ήλιο στο διατομικό H<sub>2</sub> με ροή 4L/min (δοκιμή 8). Το υδρογόνο είναι γνωστό ότι παρέχει υψηλότερη ενθαλπία στο πλάσμα και αυξημένη ενέργεια εισόδου (σχεδόν 38kW) [2].

Πίνακας 5.2: Συνθήκες ψεκασμού επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

Δοκιμές	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ρεύμα			Πίεση	Απόσταση	Κύριο αέριο	Δευτερεύον αέριο	
Ρεύμα πλάσματος (A)	<b>600</b>	<b>700</b>	<b>850</b>	700	700	700	700	700
Πίεση θαλάμου (mbar)	30	30	30	<b>50</b>	30	30	30	30
Απόσταση ψεκασμού (mm)	305	305	305	305	<b>285</b>	305	305	305
Κύριο αέριο Ar (l/min)	70	70	70	70	70	<b>50</b>	70	70
Δευτερεύον αέριο He (l/min)	30	30	30	30	30	30	<b>20</b>	<b>4 H<sub>2</sub></b>
Ισχύς πλάσματος (kW)	24.0	29,1	35.7	28.2	28.2	27.1	27,8	37.5
Φέρον αέριο Ar (l/min)	3							
Ταχύτητα όπλου (cm/sec)	75							
Τροφοδοσία υλικού (g/min)	26							

#### 5.4.3.1.ii Επικαλύψεις WC-17%Co με ψεκασμό πλάσματος στο κενό

Οι βέλτιστες συνθήκες ψεκασμού για το υλικό WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό (VPS) προσδιορίστηκαν με την τεχνική Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων, όπως και για το υλικό WC-12%Co.

Γνωρίζοντας ήδη κάποιες επιδράσεις των παραμέτρων ψεκασμού στη δομή των επικαλύψεων, από τη επίδραση των παραμέτρων ψεκασμού του υλικού WC-12%Co, μεταβλήθηκαν οι παράμετροι: πίεση θαλάμου, απόσταση ψεκασμού, ροή κυρίως αερίου και ροή του δευτερεύοντος αερίου.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων ψεκασμού που μελετήθηκαν. Οι δοκιμές ξεκίνησαν κρατώντας αρχικά σταθερό το ρεύμα πλάσματος στα 700A και την πίεση θαλάμου στα 30mbar. Η δοκιμή 1 πραγματοποιείται με απόσταση ψεκασμού 280mm. Στη δοκιμή 2, αυξήθηκε η απόσταση ψεκασμού στα 315mm. Στη συνέχεια (δοκιμή 3) αυξήθηκε η πίεση του θαλάμου ώστε να μειωθεί το μήκος της φλόγας και μίκρυνε λίγο η απόσταση ψεκασμού στα 300mm. Στη δοκιμή 4 μειώθηκε και πάλι η απόσταση στα 280mm ώστε η σκόνη να μην παραμένει πολύ χρόνο μέσα στη φλόγα [28]. Στη δοκιμή 5 πραγματοποιήθηκε αύξηση της ενέργειας πλάσματος λόγω αύξησης της ροής του κύριου αερίου (αργό) σε 70l/min και του δευτερεύοντος αερίου (ήλιο) σε 30l/min. Στη δοκιμή 6 μειώθηκε η ροή του δευτερεύοντος αερίου σε 20l/min.



Πίνακας 5.3 Συνθήκες ψεκασμού επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

Δοκιμή	1	2	3	4	5	6
Απόσταση ψεκασμού (mm)	<b>280</b>	<b>315</b>	<b>300</b>	<b>280</b>	280	280
Πίεση θαλάμου (mbar)	30	30	<b>50</b>	50	50	50
Κύριο αέριο Ar (l/min)	50	50	50	50	<b>70</b>	70
Δευτερεύον αέριο He (l/min)	20	20	20	20	<b>30</b>	<b>20</b>
Ισχύς πλάσματος (KW)	26,4	26,4	27,1	25,6	28.4	27,1
Τροφοδοσία υλικού (gr/min)	26					
Φέρον αέριο Ar(l/min)	3					
Ένταση πλάσματος (A)	700					

### 5.4.3.2 Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος με την τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi για επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co

Η μέθοδος της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων οδηγεί πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την επίδραση κάθε παραμέτρου στη δομή των επικαλύψεων, καθώς σε κάθε στάδιο μελετάται ο μηχανισμός επίδρασης κάθε παραμέτρου. Παρόλα αυτά είναι αναγκαία η διεξαγωγή μεγάλου αριθμού πειραμάτων για να καλυφθεί το εύρος των αλληλεπιδράσεων όλων των παραγόντων. Έτσι σε συνδυασμό με την σταδιακή αλλαγή παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, η οποία στηρίζεται σε αρχές στατιστικής και η οποία καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό της επίδρασης των βασικών πειραματικών παραμέτρων και τις σχέσεις αλληλεπίδρασής τους με μειωμένο αριθμό πειραμάτων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο πίνακας  $L_8$  και για κάθε παράμετρο χρησιμοποιήθηκαν 2 τιμές (Πίνακας 5.4), από τις οποίες η μία είναι η βέλτιστη τιμή που είχε βρεθεί σε προηγούμενο στάδιο επίδρασης με τη μέθοδο της σταδιακής αλλαγής ενός παράγοντα κάθε φορά.

	WC-12%Co		WC-17%Co	
<b>Απόσταση (mm)</b>	115	100	115	100
<b>Ρεύμα (A)</b>	800	700	700	800
<b>Κύριο αέριο (Ar) (slpm)</b>	110	100	110	100
<b>Δευτ. αέριο (He) (slpm)</b>	35	25	35	25
<b>Φέρον αέριο (Ar) (slpm)</b>	12	10	12	10
<b>Ταχύτητα (m/s)</b>	0,28	0,18	0,28	0,14
<b>Τροφοδοσία πούδρας (g/min)</b>	25	20	25	20
<b>Πίνακας 5.4:</b> Αρχικές τιμές των παραμέτρων ψεκασμού για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική Taguchi				

#### 5.6.3.2.i Επικαλύψεις WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος

Με βάση τις τιμές του Πίνακα 5.4 και λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις κάθε μιας παραμέτρου στη δομή και στις ιδιότητες της επικάλυψης κατασκευάζεται ο πίνακας  $L_8$  για το υλικό WC-12%Co (Πίνακας 5.5).

	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτερεύον αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
Π1	115	800	110	35	12	0,28	25
Π2	115	800	110	25	10	0,18	20
Π3	115	700	100	35	12	0,18	20
Π4	115	700	100	25	10	0,28	25
Π5	100	800	100	35	10	0,28	20
Π6	100	800	100	25	12	0,18	25
Π7	100	700	110	35	10	0,18	25
Π8	100	700	110	25	12	0,28	20

**Πίνακας 5.5:** Πίνακας L<sub>8</sub> Taguchi για το WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Η μελέτη των επικαλύψεων που πραγματοποιήθηκαν με τις παραπάνω συνθήκες ψεκασμού και τα οποία θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, ακολουθήθηκε από ανάλυση των αποτελεσμάτων με την τεχνική της Ανάλυσης Διακύμανσης (ANOVA). Η τεχνική αυτή υποδεικνύει μέσω απλών τύπων της στατιστικής, την επίδραση κάθε παραμέτρου στις επικαλύψεις και η οποία οδήγησε στη περαιτέρω μελέτη αυτών. Ο Πίνακας 5.6 δείχνει τις τιμές των παραμέτρων ψεκασμού των νέων επικαλύψεων που έγιναν με αλλαγή της ροής του κυρίως αερίου η οποία αποτελεί τη βασική παράμετρο που επιδρά στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων.

	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτ. αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
Π9	115	800	110	35	10	0,28	25
Π10	115	800	120	35	10	0,28	25
Π11	120	800	110	35	10	0,28	25

**Πίνακας 5.6:** Τελική διερεύνηση για το WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

#### 5.4.3.2.ii Επικαλύψεις WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος

Ομοίως με την πορεία επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού για το υλικό WC-12%Co, επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία για το υλικό WC-17%Co. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 5.4 και λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις κάθε μιας παραμέτρου στη δομή και στις ιδιότητες της επικάλυψης κατασκευάζεται ο πίνακας L<sub>8</sub> για το υλικό WC-17%Co (Πίνακας 5.7).

	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτερεύον αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
Π1	115	700	110	35	12	0,28	25
Π2	115	700	110	25	10	0,14	20
Π3	115	800	100	35	12	0,14	20
Π4	115	800	100	25	10	0,28	25
Π5	100	700	100	35	10	0,28	20
Π6	100	700	100	25	12	0,14	25
Π7	100	800	110	35	10	0,14	25
Π8	100	800	110	25	12	0,28	20

**Πίνακας 5.7:** Πίνακας Taguchi για το WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Για τη συνέχιση των πειραμάτων (μετά την τεχνική της Ανάλυσης Διακύμανσης) κατασκευάστηκε δεύτερος πίνακας Taguchi  $L_4$  όπου μεταβάλλονται οι τιμές του φέροντος αερίου, της ταχύτητας κίνησης του όπλου και η τροφοδοσία της πούδρας του υλικού (**Πίνακας 5.8**).

	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτ. αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
Π9	115	700	110	35	10	0,28	20
Π10	115	700	110	35	10	0,21	18
Π11	115	700	110	35	8	0,21	20
Π12	115	700	110	35	8	0,28	18

**Πίνακας 5.8:** Τελική διερεύνηση για το WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

### 5.5 Μεταλλογραφική παρατήρηση επικαλυμμένων δοκιμίων

Μετά τους ψεκασμούς των επικαλύψεων έγινε μεταλλογραφική κατεργασία των δοκιμίων. Η διαδικασία αυτή για τα κεραμομεταλλικά υλικά είναι αρκετά δύσκολη, καθώς αποτελούνται από μαλακά και σκληρά υλικά τα οποία, λόγω πολύ διαφορετικών ιδιοτήτων, χρειάζονται διαφορετικές τεχνικές λείανσης το καθένα. Προβλήματα τα οποία συνήθως δημιουργούνται κατά τη μεταλλογραφική κατεργασία είναι συνήθως εμφάνιση πορώδους, λόγω απομάκρυνσης του σκληρού υλικού και μεταβολές σε χαρακτηριστικά των επικαλύψεων, όπως η σκληρότητα [3,25,70].

Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν είναι η κοπή των δοκιμίων, ο εγκιβωτισμός τους και η λείανση αυτών.

### 5.5.1 Κοπή δοκιμίων

Η κοπή των δοκιμίων έγινε με διαμαντοτροχό χαμηλής ταχύτητας κοπής (BUEHLER ISOMET LOW SPEED SAW, 0-300rpm). Έχει παρατηρηθεί ότι η κοπή με συμβατικούς τροχούς κοπής οδηγεί σε καταστροφή της επικάλυψης. Η επιλογή τροχού έγινε ώστε να ελαχιστοποιηθεί η καταστροφή της επικάλυψη στο σημείο τομής, το οποίο δεν είναι εύκολο να διορθωθεί με την μετέπειτα λείανση.

### 5.5.2 Εγκιβωτισμός δοκιμίων

Μετά την κοπή των δοκιμίων έγινε ο εγκιβωτισμός αυτών για τη μελέτη των κάθετων τομών των επικαλύψεων. Για τον εγκιβωτισμό χρησιμοποιήθηκε εποξική ρητίνη και σκληρυντής σε κατάλληλες δοσολογίες (5:1). Η ρητίνη διεισδύει στους ανοιχτούς πόρους των επικαλύψεων έχοντας ταυτόχρονα κατάλληλη σκληρότητα που βοηθάει στην καλή διατήρηση του υλικού στα άκρα των επικαλύψεων.

### 5.5.3 Λείανση κάθετων τομών των επικαλύψεων

Η λείανση των δοκιμίων έγινε με το λειαντικό BUEHLER ECOMET 4. Ακολουθήθηκαν δύο στάδια λείανσης όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9. Στο πρώτο στάδιο τα δοκίμια λειάνθηκαν με γυαλόχαρτα καρβιδίου του πυριτίου (SiC) σε διαφορετικές κοκκομετρίες, ώστε να απομακρυνθούν οι τυχόν περιοχές καταστροφής της επικάλυψης κατά η διαδικασία της κοπής. Σε κάθε μείωση του μεγέθους των καρβιδίων στα γυαλόχαρτα και του ρυθμού περιστροφής του τροχού εξαλείφονταν οι χαραγές που δημιουργούνταν από τα προηγούμενα στάδια λείανσης. Στο δεύτερο στάδιο έγινε χρήση ειδικών υφασμάτων (Texmet) με διαμαντόπαστα διαφορετικής κοκκομετρίας για την τελική λείανση.[71]

Δίσκος	Υλικό	Grit/ μm	Ταχύτητα περιστροφής δίσκου	Λιπαντικό
<b>Πρώτο στάδιο</b>				
Carbimet paper	SiC	60 grit		νερό
Carbimet paper	SiC	120 grit		νερό
Carbimet paper	SiC	240 grit		νερό
Carbimet paper	SiC	400 grit		νερό
Carbimet paper	SiC	600 grit		νερό
<b>Δεύτερο στάδιο</b>				
Texmet clothe	Diamond	15μm		Metadi fluid
Texmet clothe	Diamond	9μm		Metadi fluid
Texmet clothe	Diamond	6μm		Metadi fluid
Texmet clothe	Diamond	3μm		Metadi fluid
<b>Πίνακας 5.9:</b> Στάδια και υλικά δίσκων λείανσης των δοκιμίων				

## 5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι από τα πιο σύγχρονα όργανα χαρακτηρισμού τεχνολογικών επιφανειών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας JEOL JSM 6300, με διακριτική ικανότητα 3.5 nm και με το οποίο μελετήθηκαν οι μεταλλογραφικές τομές και επιφάνειες των επικαλύψεων.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η συσκευή του μικροαναλυτή ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectroscopy) για την ποιοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας. Η αρχή της λειτουργίας του στηρίζεται στην αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας με το δείγμα. Κατά τη διεργασία αυτή εκπέμπονται ακτίνες-X χαρακτηριστικές των ατόμων των στοιχείων. Από την ανάλυση των κινητικών ενεργειών τους τα άτομα ταυτοποιούνται και από την ένταση της κινητικής ενέργειας των εκπεμπόμενων ακτίνων-X προσδιορίζεται η συγκέντρωση και το είδος των στοιχείων στο δείγμα.



### 5.7 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffractometry)

Η Περίθλαση των ακτίνων-X είναι μια σημαντική μη-καταστρεπτική πειραματική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς για την καταγραφή της κρυσταλλικής δομής των στερεών υλικών. Τα δεδομένα τα οποία καταγράφει είναι οι σταθερές πλέγματος και η γεωμετρία του κρυστάλλου, η ταυτοποίηση άγνωστων υλικών, ο προσανατολισμός των μονοκρυστάλλων και η προτιμητέα διεύθυνση των πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες, οι τάσεις κ.α.

Κατά την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο D500 της εταιρίας SIEMENS σε γεωμετρία Bragg- Brentano. Η πηγή των ακτίνων-X είναι μια λάμπα Cu K<sub>α1</sub> με μήκος κύματος  $\lambda=1.5404\text{nm}$ .

Η μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκων των φάσεων από τα διαγράμματα XRD έγινε με την εξίσωση Debye Scherrer:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

L: μέσο μέγεθος κόκκων (nm)

$\lambda$ : το μήκος κύματος του XRD (1.5404 Angstrom= 0.15404 nm)

B(2 $\theta$ ): εύρος κορυφής στο μισό του μέγιστου ύψους (σε rad )

cos $\theta$ : το συνημίτονο ης γωνίας  $\theta$  (μέγιστο ύψος κορυφής)

K=0,9: σταθερά

## 5.8 Έλεγχος ποιότητας επικαλύψεων

Η ποιότητα των επικαλύψεων ελέγχεται με μέτρηση της μικροσκληρότητας, της απόδοσης, της τραχύτητας, του βάθους ίχνους εκτριβής και του πορώδους.

### 5.8.1 Μέτρηση Μικροσκληρότητας [72,73]

Με τον όρο "σκληρότητα" (Hardness, H) μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Η σκληρότητα αποτελεί μία μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και η μέτρησή της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνεια του μετάλλου. Στη βιβλιογραφία, με τον όρο σκληρότητα ορίζεται η αντίσταση ενός υλικού στη διείσδυση ενός άλλου υλικού σκληρότερου από το πρώτο.

Η παραμόρφωση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως με μηχανική τριβή, διείσδυση, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών 'εισαγωγέων', οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από ιδιαίτερα σκληρά μέταλλα. Επομένως, για την μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διεισδυτές με σκληρότητα παρόμοια με αυτή του διαμαντιού, το οποίο είναι το σκληρότερο υλικό που συναντάται στη φύση.

Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με την εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων, της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων (5 - 1000g), τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι μέτρησης μικροσκληρότητας είναι κατά Vickers και κατά Knoop.

Μικροσκληρότητα 'Vickers'

Η μέτρηση της μικροσκληρότητας κατά Vickers είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος και χρησιμοποιείται συχνότερα. Η μέθοδος Vickers για την μέτρηση της μικροσκληρότητας είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό, όπως επίσης και σε αυτά που έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνειά τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διεισδυτή, σε ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί πολύ καλή λείανση. Ο διεισδυτής έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών  $136^\circ$ . Το φορτίο

κυμαίνεται από 1 έως 120 Kg και ο χρόνος εφαρμογής του είναι περίπου 10 έως 15 δευτερόλεπτα. Τα τυποποιημένα σκληρόμετρα Vickers έχουν σύστημα αυτόματης επιβολής και απελευθέρωσης του επιλεγόμενου κάθε φορά φορτίου. Η σκληρότητα (H) ορίζεται από το λόγο της δύναμης-πίεσης (P) που ασκεί ο ‘εισαγωγέας’ προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η δύναμη – πίεση (P) μετριέται σε Kp και το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M) σε mm<sup>2</sup>, τότε η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

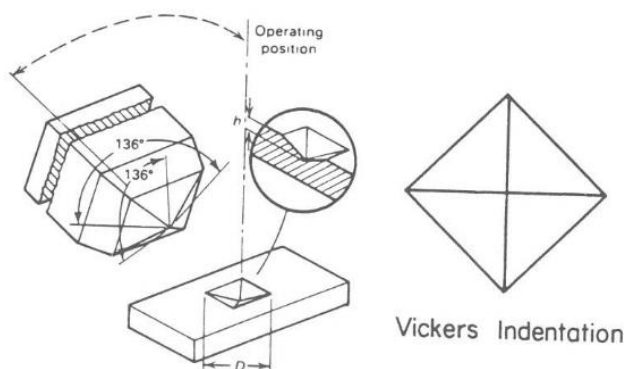
$$H = P / M \text{ (Kp/mm}^2\text{)}$$

Το εμβαδόν (M) της επιφάνειας του τετραγωνικού αποτυπώματος (**Εικόνα 5.7**) υπολογίζεται γεωμετρικά με τη βοήθεια του τύπου:

$$M = d^2 / [2 \cdot \sin(a/2)] \text{ (mm}^2\text{)}$$

όπου d η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος σε mm. Από τις δύο ανωτέρω σχέσεις, προκύπτει ο γενικός τύπος προσδιορισμού της σκληρότητας κατά Vickers,  $HV = 1.8544 \times P / d^2$  (Kp/mm<sup>2</sup>).

Τα προς έλεγχο δοκίμια θα πρέπει να έχουν εξαιρετικά λείες επιφάνειες και για το λόγο αυτό υπόκεινται σε κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία (λείανση και στίλβωση) όπως αυτή περιγράφεται στα αντίστοιχα πρότυπα (ASTM E3-01). Μία σημαντική λεπτομέρεια της διαδικασίας σχετίζεται με την επιφάνεια σκληρομέτρησης, η οποία και θα πρέπει να είναι επίπεδη και παράλληλη προς τη βάση του δοκιμίου. Για την εκτέλεση της δοκιμής μικροσκληρότητας ακολουθούνται οι αντίστοιχες προδιαγραφές.



Εικόνα 5.7: Μέθοδος Vickers

### 5.8.2 Μέτρηση τραχύτητας

Ο υπολογισμός της τραχύτητας των επιφανειών έγινε με συσκευή μέτρησης τραχύτητας επιφανειών (roughness measurement) με τα εξής χαρακτηριστικά (Hommel Tester T-1000):

- α. επεξεργασία του προφίλ σε ηλεκτρονικό υπολογιστή
- β. υπολογισμό 12 παραμέτρων τραχύτητας

### 5.8.3 Δοκιμές χάραξης για τη μέτρηση του βάθους ίχνους εκτριβής

Οι δοκιμές χάραξης χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό της πρόσφυσης των επικαλύψεων στο υπόστρωμα. Στην περίπτωση των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού, με πάχη της τάξεως κάποιων εκατοντάδων μικρών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι δοκιμές χάραξης ως προσομοίωση της φθοράς εκτριβής. Η ακίδα διαμαντιού που σύρεται πάνω στην επικαλυμμένη επιφάνεια εκτελεί το ρόλο του σώματος εκτριβής, η δε μέτρηση του βάθους του ίχνους χαραγής μπορεί να αποτελέσει ένα κριτήριο συγκριτικής ταξινόμησης των παραγόμενων επικαλύψεων.

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή CSEM REVETEST (Εικόνα 5.8) για δοκιμές χάραξης, υπό σταθερό επιβαλλόμενο φορτίο 150N, σε όλες τις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού που έχουν παραχθεί κατά τη διαδικασία επίδρασης των συνθηκών ψεκασμού.



**Εικόνα 5.8.:** Σχηματική λειτουργία συσκευής CSEM REVETEST δοκιμών χάραξης

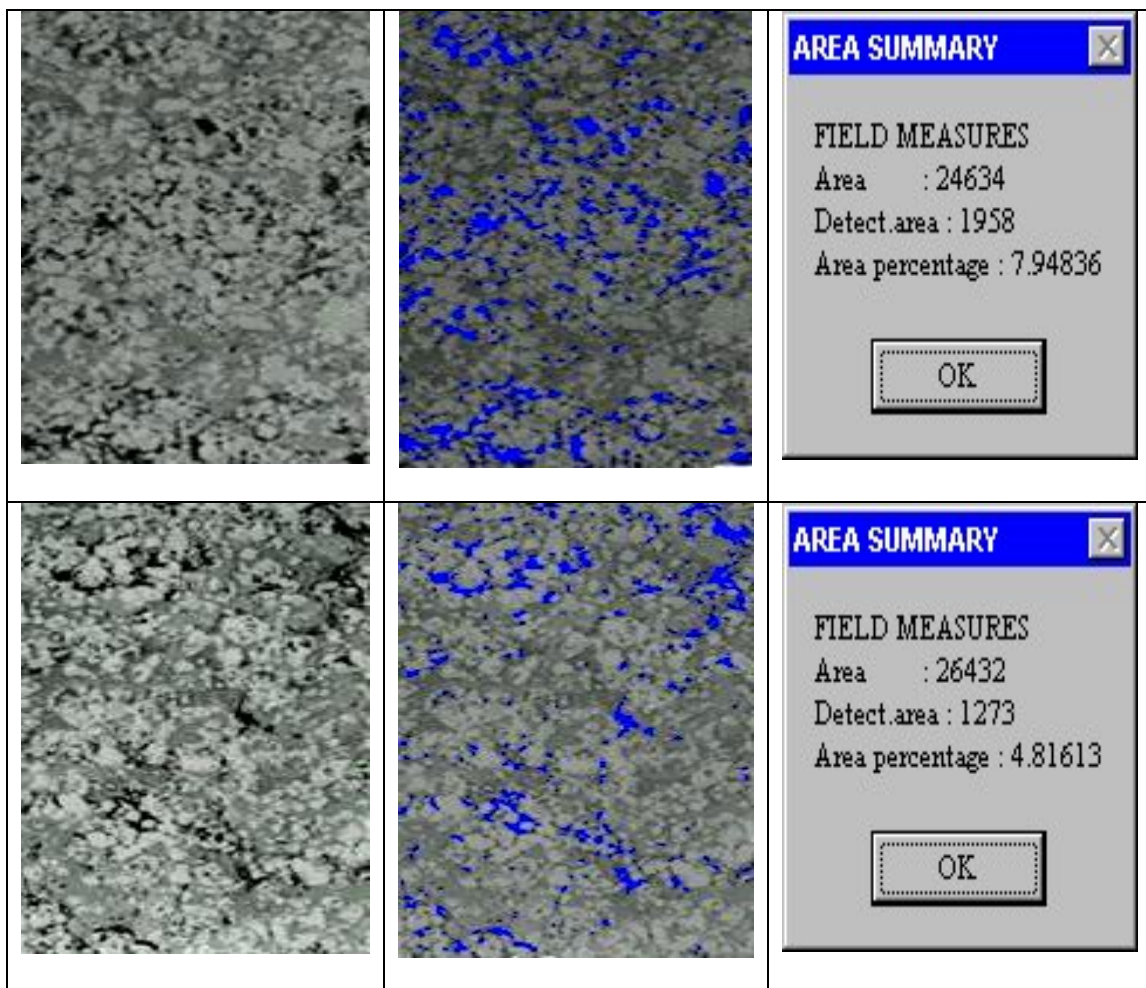
Οι σημαντικές διαφοροποιήσεις στις μετρούμενες τιμές βάθους του ίχνους χαραγής είναι ενδεικτικό στοιχείο της ποιότητας των παραγόμενων επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε φθορά εκτριβής.

#### 5.8.4 Μέτρηση της απόδοσης ψεκασμού

Η απόδοση εναπόθεσης υλικού κατά τη διαδικασία του ψεκασμού υπολογίζεται από το πηλίκο της μάζας που αποτέθηκε προς τη μάζα της σκόνης που τροφοδοτήθηκε στο ακροφύσιο ψεκασμού.

#### 5.8.5 Υπολογισμός πορώδους κάθετων τομών των επικαλύψεων

Η εκτίμηση του πορώδους είχε ποιοτικό χαρακτήρα, ενώ πλέον, με τη βοήθεια προγράμματος ανάλυσης εικόνας, γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός του. Υπενθυμίζεται ότι το πορώδες αποτελεί κρίσιμο χαρακτηριστικό ταξινόμησης των παραγόμενων επικαλύψεων και εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών ψεκασμού, για τις οποίες το πορώδες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Χαρακτηριστικές μετρήσεις πορώδους παρουσιάζονται στην **Εικόνα 5.9**.



**Εικόνα 5.9.** Εφαρμογή προγράμματος ανάλυσης εικόνας για ποσοτικό προσδιορισμό πορώδους.

## 5.9 Τριβολογική μελέτη επικαλύψεων

### 5.9.1 Δοκιμές με τριβόμετρο τύπου ball-on-disk

Τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τριβόμετρο CSEM σε συνθήκες ξηρής ολίσθησης, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-90.

Στις αρχικές δοκιμές ο περιστρεφόμενος δίσκος ήταν το επικαλυμμένο δοκίμιο (ή ο χάλυβας, που αποτελεί το υλικό αναφοράς), ενώ το αντίπαλο σώμα ήταν σφαίρα αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) διαμέτρου 6mm. Τα πειράματα έγιναν με γραμμική ταχύτητα 0.2m/sec, επιβαλλόμενο φορτίο 2 και 10N, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως και 400 °C, με ελεγχόμενη σχετική υγρασία 30-40% [59]. Υπήρχε σύγχρονη (on line) καταγραφή της εξέλιξης του συντελεστή τριβής.

Στη συνέχεια της μελέτης έγιναν τριβολογικές δοκιμές στις επικαλύψεις μεταβάλλοντας τα αντίπαλα σώματα (σφαίρες WC,  $Si_3N_4$ ), το επιβαλλόμενο φορτίο, τη γραμμική ταχύτητα, το μήκος της διανυόμενης απόστασης και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι τιμές των συνθηκών στις τριβολογικές δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος και ψεκασμό πλάσματος στο κενό, που προέκυψαν από τη διαδικασία της επίδρασης παραμέτρων ψεκασμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10.

Αντίπαλα σώματα	$Al_2O_3$ , WC, $Si_3N_4$ , steel
Επιβαλλόμενα φορτία	5N, 10N, 15N, 20N
Γραμμικές ταχύτητες	0.6m/s, 0.8m/s, 1m/s (1.15m/s)
Διανυόμενη απόσταση (κύκλοι)	100, 200, 300, 500, 1000, 1500, 2000, 5000, 7000, 10000 (30000, 60000, 90000, 180000)
Θερμοκρασίες	25°, 100°, 200°, 300°, 400°
<b>Πίνακας 5.10:</b> Συνθήκες τριβολογικών δοκιμών με τριβόμετρο τύπου pin-on-ball	

Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη καταγραφή του συντελεστή τριβής. Μετρήθηκε επίσης η φθορά των αντίπαλων σωμάτων (σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-90), καθώς δεν ήταν μετρήσιμη η απώλεια μάζας των επικαλύψεων.

### 5.9.2 Δοκιμές εκτριβής με την χρήση Scratch Test

Οι δοκιμές χάραξης χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό της πρόσφυσης των επικαλύψεων στο υπόστρωμα. Ωστόσο, αυτό ισχύει κυρίως για λεπτές επικαλύψεις, πάχους μη υπερβαίνοντος κάποιες δεκάδες μικρά. [74]

Στην περίπτωση των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού, με πάχη της τάξεως κάποιων εκατοντάδων μικρών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι δοκιμές χάραξης ως προσομοίωση της φθοράς εκτριβής. Η ακίδα διαμαντιού που σύρεται πάνω στην επικαλυμμένη επιφάνεια εκτελεί το ρόλο του σώματος εκτριβής, η δε μέτρηση του βάθους του ίχνους χαραγής μπορεί να αποτελέσει ένα κριτήριο συγκριτικής ταξινόμησης των παραγόμενων επικαλύψεων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε συσκευή CSEM REVETEST για δοκιμές χάραξης, υπό σταθερό επιβαλλόμενο φορτίο 150N, σε όλες τις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού που έχουν παραχθεί κατά τη διαδικασία επίδρασης των συνθηκών ψεκασμού. Μετά την επιλογή των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε μελέτη της συμπεριφοράς αυτών υπό σταθερό επιβαλλόμενο φορτίο από 50-180N με μέτρηση του βάθους ίχνους χαραγής συναρτήσει του φορτίου και χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

### 5.9.3 Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης με τη χρήση erosion test

Μηχανική διάβρωση ονομάζεται η απομάκρυνση υλικού λόγω συνεχούς κρούσης μικρών σωματιδίων με το υλικό. Για να συμβεί μηχανική διάβρωση πρέπει σωματίδια με τη βοήθεια αερίου ή υγρού να προσπέσουν με κατάλληλη ταχύτητα πάνω στο υλικό.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μηχανική διάβρωση χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [75,76].

1. Παράμετροι κρούσης (ταχύτητα, γωνία, ροή σωματιδίων)
2. Παράμετροι σωματιδίων (σχήμα, μέγεθος, σκληρότητα, ευθραυστότητα)
3. Παράμετροι υλικού (σκληρότητα, εργοσκληρυνση, μικροδομή)

Η μηχανική διάβρωση στα όλκιμα υλικά εξαρτάται από την πλαστικότητα του υλικού, ενώ στα εύθραυστα υλικά είναι μικρότερης σημασίας. Για τα μέταλλα



σημαντικότερη είναι η σκληρότητα των υλικών ενώ για τα κεραμικά υλικά η δυσθραυστότητα.

Τα κεραμομεταλλικά υλικά συνδυάζουν τις ιδιότητες των μεταλλικών και κεραμικών υλικών. Η μεταλλική μήτρα παρουσιάζει υψηλή πλαστικότητα, ενώ τα καρβίδια είναι πολύ κοντά μεταξύ τους δημιουργώντας έναν ‘σκελετό’ καρβιδίων, μεταφέροντας τις δυνάμεις από το ένα καρβίδιο στο άλλο. Επίσης το μέγεθος των καρβιδίων είναι της τάξης των 3-5μm, πολύ μικρότερα από το μέγεθος των σωματιδίων κρούσης, με αποτέλεσμα να συγκρούονται με περισσότερα από ένα καρβίδια [75].

Ο συνδυασμός της πλαστικότητας που παρουσιάζει η μεταλλική μήτρα και της σκληρότητας του δικτύου των καρβιδίων οδηγούν σε υψηλή μηχανική αντοχή σε μηχανική διάβρωση.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά επικαλύψεων ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος WC-12%Co σε μηχανική διάβρωση, συναρτήσει διαφορετικών υλικών κρούσης, και διαφορετικής κοκκομετρίας.

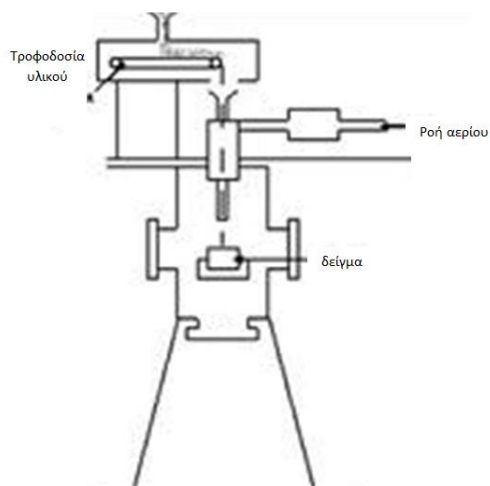
Οι συνθήκες ψεκασμού των επικαλύψεων WC-12%Co προέκυψαν με διαδικασίες μεταβολής των παραμέτρων ψεκασμού με τις μεθόδους της σταδιακής αλλαγής παραμέτρων και βάση σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi και στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων της μεθόδου αυτής.

Οι δοκιμές για αντοχή σε μηχανική διάβρωση των επικαλύψεων έγιναν με βάση τις συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Σχηματική αναπαράσταση του μηχανήματος μηχανικής διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Εικόνα 5.10. Η τροφοδοσία του υλικού μηχανικής διάβρωσης γινόταν με σταθερό και ελεγχόμενο ρυθμό με τη βοήθεια αερίου. Το υλικό αυτό κατευθυνόταν με μεγάλη ταχύτητα, από συγκεκριμένη απόσταση, μέσω ακροφυσίου στο δείγμα υπό γωνία 90°.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ακόλουθη. Αρχικά τα δείγματα καθαρίστηκαν με ακετόνη και αφού στέγνωσαν ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0.01mg. Το δείγμα τοποθετήθηκε στη βάση του και ακολούθησε η δοκιμή. Στη συνέχεια επαναλήφθηκε η διαδικασία καθαρισμού και ζύγισης του. Μετρήθηκε έτσι η απώλεια μάζας του. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για διαφορετικές ποσότητες του υλικού μηχανικής διάβρωσης (50-1000gr), αλλά και με αλλαγή του ίδιου του υλικού.

Οι επιφάνειες των δοκιμών μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



**Εικόνα 5.10:** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανήματος μηχανικής διάβρωσης

Υλικό μηχ. διάβρωσης	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	Silica sand
Κοκκομετρία (μm)	170-250	340-590	750-1000	450-500	170-250
Μορφολογία σωματιδίων	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης
Ροή υλικού (gr/s)	1,3	1,8	8	2	
Απόσταση ακροφυσίου(cm)	8	8	8	8	8
Γωνία κρούσης	90°	90°	90°	90°	90°

#### 5.9.4 Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος

Οι δοκιμές εκτριβής των επικαλύψεων παρουσία τρίτου σώματος με περιστρεφόμενο τροχό, αποτελεί μία ακόμη μέθοδο τριβολογικής μελέτης των επιφανειών.[77,78]

Το υλικό εκτριβής που χρησιμοποιήθηκε μεταξύ της επικάλυψης WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και του τροχού ήταν Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με μέγεθος κόκκου 80, ενώ η ροή του ήταν ελεγχόμενη. Το δείγμα στερεώνεται ειδικά (Εικόνα 5.11) και του ασκείται κάθετη δύναμη μέσω καθορισμένου φορτίου. Ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο αριθμός των περιστροφών του τροχού.

Η αντοχή στην εκτριβή εκφράζεται μέσω του όγκου του υλικού που αποβάλλεται από την επικάλυψη. Ο όγκος αυτός υπολογίζεται από τον τύπο:

$$V = \left( \frac{\pi\alpha}{180} - \sin \alpha \right) \frac{hd^2}{8}$$

Όπου: d: διάμετρος περιστρεφόμενου δίσκου (mm)

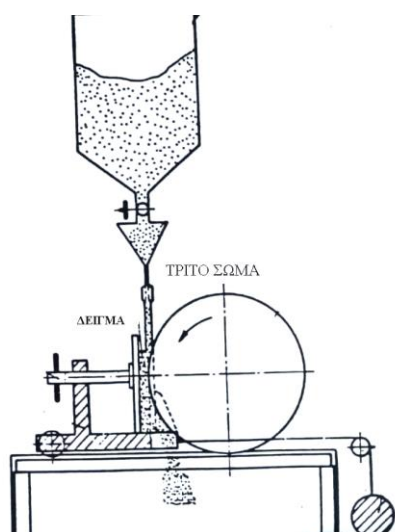
h: πάχος περιστρεφόμενου δίσκου (mm)

l: μήκος χορδής (mm)

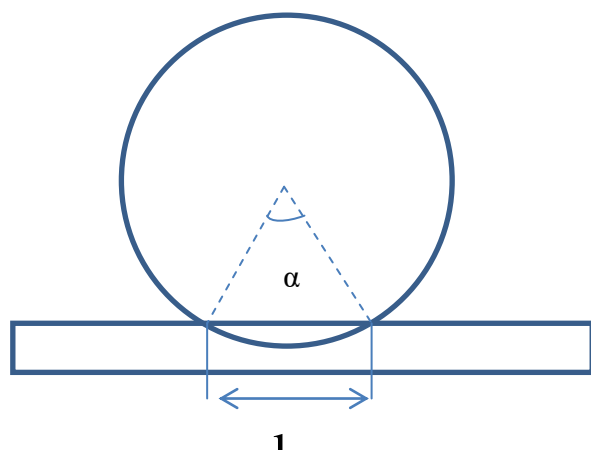
α: η γωνία στο κέντρο του περιστρεφόμενου δίσκου (Εικόνα 5.12)

Στην παρούσα εργασία οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή CAP ABRASIMETRO και τα χαρακτηριστικά του δίσκου ήταν διάμετρος  $200 \pm 0,2\text{mm}$ , πάχος στην άκρη  $10 \pm 0,1\text{mm}$  και ταχύτητα περιστροφής 75στρ/min.

Οι συνθήκες των πειραμάτων ήταν: επιβαλλόμενο φορτίο 1Kg, 3Kg, 5Kg και αριθμός περιστροφών 500, 1000 και 1500.



**Εικόνα 5.11** Σχηματική λειτουργία συσκευής CAP ABRASIMETRO δοκιμών εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος



**Εικόνα 5.12** Ορισμός της χορδής

## **5.10 Επιφανειακή κατεργασία με laser**

### **5.10.1 Εισαγωγή**

Η επιφανειακή κατεργασία με laser διμερών των επικαλύψεων WC-12%Co που δημιουργήθηκαν με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος σε κενό έγινε με σκοπό την βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας, της δομής και των χημικών ιδιοτήτων τους. Οι επικαλύψεις αυτές παρά τη μεγάλη σκληρότητα τους παρουσιάζουν μεγάλη τραχύτητα, στην περιοχή των μm και σχετικά υψηλό πορώδες 1-10%. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τα επικαλυμμένα εξαρτήματα ακατάλληλα για χρήση σε μηχανικές συναρμογές και άλλες διατάξεις [48] όπου απαιτούνται λείες επιφάνειες, χωρίς να έχουν προηγουμένως υποβληθεί σε λείανση. Όμως, ακόμα και αν οι συμβατικές μέθοδοι μηχανικής λείανσης επιτυγχάνουν μικρές τραχύτητες, η εφαρμογή τους σε εξαρτήματα δύσκολα κατεργάσιμα λόγω σχετικά περίπλοκης γεωμετρίας, είναι αρκετές φορές ασύμφορη ή και αδύνατη. Επιπλέον, οι συμβατικές μέθοδοι λείανσης πιθανότατα δεν αντιμετωπίζουν το πορώδες των επιστρωμάτων, παράγοντας που συνεισφέρει σημαντικά στη φθορά λόγω διάβρωσης.[50,65]

### **5.10.2 Εξοπλισμός- Πειραματική μέθοδος**

Για την επιφανειακή κατεργασία των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα μικροκατεργασιών με laser. Το σύστημα αυτό είναι κατάλληλο για τη σάρωση επιφανειών διαφόρων γεωμετριών, αποτελείται από αυτόματη τράπεζα με ανάλυση κίνησης 1-2μm και οπτικό σύστημα μεταφοράς, διαμόρφωσης και εστίασης της δέσμης laser, ελεγχόμενα από H/Y, ενώ ως πηγή σύμφωνου φωτός διαθέτει laser διμερών KrF ( $\lambda=248\text{nm}$  και  $T_p=20\text{ns}$ ).[79]

Δεδομένου ότι το εύρος των παραμέτρων κατεργασίας με ένα παλμικό laser είναι πολύ μεγάλο και διαφέρει ανάλογα με το προς κατεργασία υλικό[49], αρχικά έγινε προκαταρκτική μελέτη ακίνητου στόχου, της επίδρασης του laser στην επιφανειακή μορφολογία και τραχύτητα, ώστε να διαμορφωθεί ένα αρχικό εύρος

παραμέτρων, για την περαιτέρω μελέτη. Η καθοριστική παράμετρος της πυκνότητας ενέργειας laser, F, κρατήθηκε σε χαμηλές σχετικά τιμές, οριακά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης του υλικού. Έτσι, αφενός η επίδραση είναι κυρίως θερμική και αφετέρου, η ένταση των κρουστικών μετώπων που επάγονται στο υλικό και αποτελούν αιτίες μικρορωγματώσεων της σχηματιζόμενης επιφανειακής στοιβάδας, είναι κατά το δυνατόν μικρότερη.[80]

Κατά τη μελέτη δοκίμια επικαλυμμένα με WC-12%Co ακτινοβολήθηκαν με διάφορες πυκνότητες ενέργειας (3.4, 4.3, 4.6, 4.8, 5.1J/cm<sup>2</sup>) για αυξανόμενο αριθμό παλμών (10, 50, 100, 500, 1000, 4200). Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι μεταβολές της επιφανειακής μορφολογίας και της χημικής καθώς επίσης μετρήθηκε και η τραχύτητα της επιφάνειας.

Οι βέλτιστες συνθήκες για σάρωση επιφάνειας με laser είναι 4,8J/cm<sup>2</sup> και 400pulses.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ**

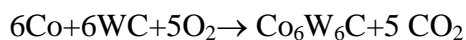
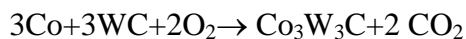
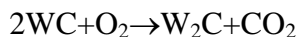
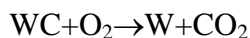
### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

#### ***6.1 Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού και χαρακτηρισμός των επικαλύψεων***

Η επίδραση των παραμέτρων ψεκασμού στις επικαλύψεις μελετήθηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές, την τεχνική της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων και την τεχνική Σχεδιασμού Πειραμάτων Taguchi. Μετά τον κάθε ψεκασμό, εξετάστηκαν ως προς τη μικροδομή τόσο οι επιφάνειες των επικαλύψεων όσο και μεταλλογραφικές τομές αυτών. Η μελέτη για την ύπαρξη ρωγματώσεων, άτηκτων σωματιδίων και άλλων μορφολογικών χαρακτηριστικών έγινε αρχικά σε οπτικό μικροσκόπιο και στη συνέχεια σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε έρευνα για την εμφάνιση ή όχι νέων φάσεων κατά τον ψεκασμό του υλικού, με περίθλαση ακτίνων X. Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζεται κατά τη διαδικασία θερμικών ψεκασμών είναι η απανθράκωση των καρβιδίων βολφραμίου, το οποίο οδηγεί στο δικαρβίδιο  $W_2C$  και το μεταλλικό βολφράμιο W[81].

Αρχικά από βιβλιογραφικές αναφορές [7,55,58,56], αλλά και πειραματικά στη συνέχεια, διαπιστώθηκε ανάλογα με τις συνθήκες ψεκασμού που χρησιμοποιήσαμε εμφάνιση δευτερευουσών φάσεων όπως το καρβίδιο  $W_2C$ , το υποστοιχειομετρικό

καρβίδιο  $WC_{1-x}$  και οι φάσεις  $Co_6W_6C$  και  $Co_3W_3C$ . Οι αντιδράσεις σχηματισμού αυτών των φάσεων είναι [82.83]:



Στις επικαλύψεις που επιτεύχθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση των φάσεων αυτών. Οι φάσεις αυτές παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του κεραμομεταλλικού υλικού και η παρουσία τους στην επικάλυψη μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά του υλικού.

### 6.1.1 Επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό

#### 6.1.1.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού

Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού για τις επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό έγινε με την τεχνική της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων. Για κάθε δοκιμή μετρήθηκαν η μικροσκληρότητα, το πορώδες, το πάχος ανά πέρασμα, η τραχύτητα της επιφάνειας των επικαλύψεων και το μέγιστο βάθος ίχνους χαραγής. Οι συνθήκες ψεκασμού και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η ένταση ρεύματος του πλάσματος, στις δοκιμές 1,2 και 3. Υψηλότερη ισχύ πλάσματος παρέχει αυξημένη θερμική ενέργεια διαθέσιμη για την τήξη των σωματιδίων της σκόνης[23]. Για την επικάλυψη που ψεκάστηκε σε μικρότερη ισχύ, στα 24kW μετρήθηκε μικρότερη μικροσκληρότητα ( $550HV_{200g}$ ) και χαμηλή αντοχή σε φθορά εκτριβής (68μm βάθος ίχνους χαραγής στα 150N). Η μέση τραχύτητα ήταν αρκετά υψηλή ( $Ra: 7.3\mu m$ ) λόγω της ελλιπούς τήξης των σωματιδίων σκόνης, ενώ μετρήθηκε το πορώδες σε ποσοστό 8% με ανάλυση εικόνας. Αν και οι επικαλύψεις που προέκυψαν από τις προσπάθειες 2 και 3 επέδειξαν παρόμοιες τιμές, σημαντικά αυξημένη σκληρότητα ( $870HV_{200g}$ ) και

μειωμένη τραχύτητα επιφάνειας (6 $\mu\text{m}$ ), καθώς και χαμηλότερο βάθος ίχνους χαραγής (53 $\mu\text{m}$ ), η τελευταία αποκολλούνταν από το υπόστρωμα, ακόμη και σε επαναλαμβανόμενες δοκιμές.

Ως εκ τούτου, οι παράμετροι της διαδικασίας της δοκιμής 2 διατηρήθηκαν ως καλύτερες και χρησίμευσαν ως βάση για το επόμενο στάδιο επίδρασης. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης του θαλάμου, η οποία άλλαξε από 30 έως 50 mbar (δοκιμή 4). Η υψηλότερη πίεση θαλάμου 50 mbar οδηγεί στην ανάπτυξη μιας φλόγας πλάσματος μικρότερου μήκους, ως εκ τούτου μία μικρότερη μέση ελεύθερη διαδρομή για τα ιόντα του πλάσματος [3]. Αυτό, με τη σειρά του, αυξάνει την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς θερμότητας του αερίου πλάσματος στα σωματίδια σκόνης, με αποτέλεσμα τελικά στην καλύτερη τήξη της σκόνης.

Ωστόσο, τα αποτελέσματα δεν ήταν όπως αναμενόταν, καθώς ήταν χαμηλή η σκληρότητα (510HV<sub>200g</sub>) και αμφότερα το πορώδες και η τραχύτητα της επιφάνειας ήταν αρκετά υψηλά (περίπου 9% και 7.7 $\mu\text{m}$ , αντίστοιχα). Αυτό ήταν διότι, κατά τον ψεκασμό, η φλόγα δεν περιβάλλει το υπόστρωμα, όπως στην περίπτωση της μειωμένης πίεσεως θαλάμου 30mbar, αλλά λόγω του μικρού μήκους της, το άκρο της απείχε από το υπόστρωμα. Τα σωματίδια σκόνης, ως εκ τούτου, παρόλο που τήκονται εντός της φλόγας, από τη στιγμή που ήταν στην άκρη της φλόγας, στην οποία απαντώνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, έτειναν να επαναστερεοποιηθούν πριν από την κρούση τους με το υπόστρωμα.

Με βάση τα παραπάνω η σημασία της απόστασης στο ψεκασμό πλάσματος έγινε εμφανής. Η απόσταση αλλάχθηκε 305-285 mm (δοκιμή 5) στην πίεση του 30mbar, με στόχο να εκθέσει το υπόστρωμα εντός της ζώνης υψηλότερης θερμοκρασίας της φλόγας του πλάσματος. Το κύριο αποτέλεσμα, ωστόσο, ήταν μια σημαντική αύξηση του πορώδους σε σχεδόν 13%, υποδεικνύοντας ότι τα σωματίδια σκόνης απαιτείται να μείνουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στη φλόγα.

Τροποποιώντας το κύριο ρυθμό ροής αερίου πλάσματος επηρεάζονται τόσο η θερμότητα όσο και η στροφορμή στα σωματίδια κόνεως [28]. Σε χαμηλότερους ρυθμούς ροής, περισσότερη θερμότητα μεταφέρεται στα σωματίδια, αλλά χαμηλότερη στροφορμή. Στη δοκιμή 6, ο ρυθμός ροής Ar μειώθηκε από 70 έως 50L/min και το αποτέλεσμα ήταν πορώδες 9%, που δηλώνει ότι για τη συγκεκριμένη σκόνη, η στροφορμή επηρεάζει περισσότερο τη δομή των επικαλύψεων από ότι η μεταφορά θερμότητας.



Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώθηκε στις δοκιμές 7 και 8, σύμφωνα με τις οποίες άλλαξε η ροή του δευτερεύοντος αερίου (He) (από 30 έως 20L/min στη δοκιμή 7), καθώς και η σύνθεση, από ήλιο στο διατομικό H<sub>2</sub> με ροή 4L/min (δοκιμή 8). Το υδρογόνο είναι γνωστό ότι παρέχει υψηλότερη ενθαλπία στο πλάσμα και αυξημένη ενέργεια εισόδου (σχεδόν 38kW) [2].

Στη δομική 7, υπολογίστηκε μικρότερη μικροσκληρότητα 460HV<sub>200g</sub> σε σχέση με τη δομική 8, στην οποία μετρήθηκε η μέγιστη καταγραφόμενη μικροσκληρότητα 970 HV<sub>200g</sub>. Αποκόλληση της επικάλυψης από το υπόστρωμα, το οποίο είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας υψηλών εσωτερικές τάσεων, παρατηρήθηκε μόνο στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται υψηλής ισχύος πλάσμα (δοκιμή 3 και δοκιμή 8). Η εξήγηση για αυτό σχετίζεται με το προφίλ της θερμοκρασίας της φλόγας του πλάσματος, στο οποίο παρουσιάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω αυξημένης ενθαλπίας.

Από την παραπάνω διαδικασία, η επικάλυψη που αναπτύχθηκε σύμφωνα με τις παραμέτρους ψεκασμού της δοκιμής 2, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2 αποδείχθηκε ότι ήταν η πιο πολλά υποσχόμενη.

Παράμετροι ψεκασμού		Χαρακτηριστικά επικαλύψεων	
Τροφοδοσία υλικού (g/min)	26	Πάχος/πέρασμα (μm)	40
Φέρον αέριο Ar (l/min)	3	Μικροσκληρότητα (HV <sub>200g</sub> )	870
Πίεση θαλάμου (mbar)	30	Τραχύτητα (μm)	5.9
Κύριο αέριο Ar (l/min)	70	Πορώδες (%)	5
Δευτερεύον αέριο He (l/min)	30	Βάθος ίχνους χαραγής (μm, 150N)	53
Ρεύμα πλάσματος (A)	700	Φάσεις XRD	WC, Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C
Απόσταση ψεκασμού (mm)	305		
Ταχύτητα όπλου (m/sec)	0.75		

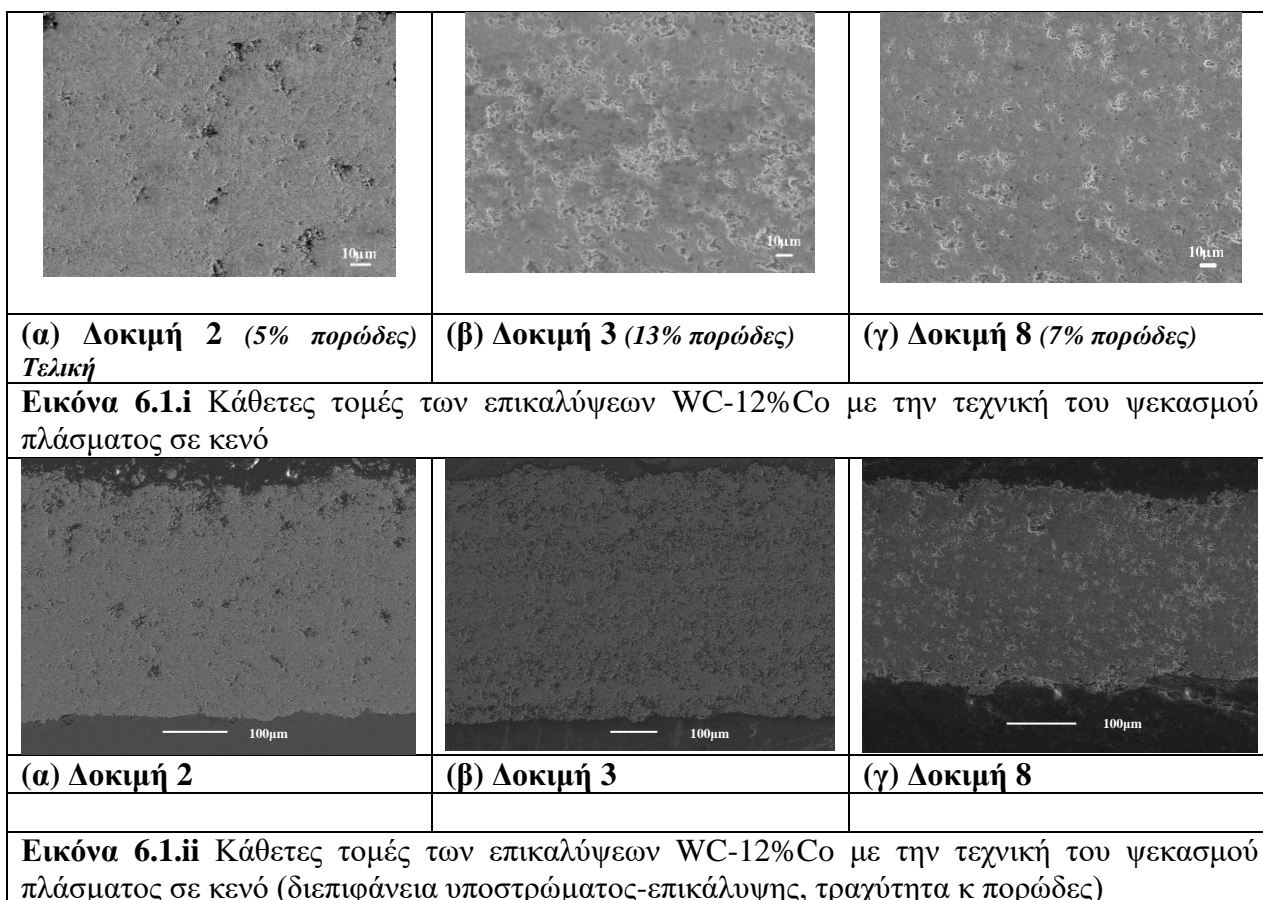
**Πίνακας 6.2:** Τελικές συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-12%Co στο κενό

Δοκιμές	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ρεύμα			Πίεση	Απόσταση	Κύριο αέριο	Δευτερεύον αέριο	
Ρεύμα πλάσματος (A)	600	700	850	700	700	700	700	700
Πίεση θαλάμου (mbar)	30	30	30	50	30	30	30	30
Απόσταση ψεκασμού (mm)	305	305	305	305	285	305	305	305
Κύριο αέριο Ar (l/min)	70	70	70	70	70	50	70	70
Δευτερεύον αέριο He (l/min)	30	30	30	30	30	30	20	4 H <sub>2</sub>
Ισχύς πλάσματος (kW)	24.0	29,1	35.7	28.2	28.2	27.1	27,8	37.5
Φέρον αέριο Ar (l/min)	3							
Ταχύτητα όπλου (cm/sec)	75							
Τροφοδοσία υλικού (g/min)	26							
Παρατηρήσεις			Αποκολ.					Αποκολ.
Πάχος (μm)/Πέρασμα	27	40	39	37.5	28	32.5	40	45
Μικροσκληρότητα (HV200g)	551±73	872±203	860±202	510±151	732±119	648±74	475±146	968±308
Τραχύτητα Ra (μm)	7.29	6.03	6.14	7.69	7.12	7.33	7,050	7.83
Μεγ. Βάθος (μm) ίχνους χαραγής 150N	67.1	54.7	50.4	53.7	55	64.2	55.4	---
Πορώδες (%)	7.7	8/7.9/8.3	15	7.1	13	8.6	6.3	6.6

Πίνακας 6.1: Συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

### 6.1.1.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Σε κάθε δοκιμή μελετήθηκαν οι δομές των επικαλύψεων ψεκασμού πλάσματος στο κενό του υλικού WC-12%Co. Στην Εικόνα 6.1.i (α-γ) παρουσιάζονται κάποιες αντιπροσωπευτικές κάθετες τομές των επικαλύψεων στις οποίες φαίνεται η διαφορά στο πορώδες. Στην Εικόνα 6.1.ii (α-γ) διακρίνεται η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος, το πορώδες καθώς και η τραχύτητα αυτών. Χαρακτηριστικό των επικαλύψεων είναι η καλή μηχανική πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Το τηγμένο υλικό της επικάλυψης μετά την έξοδο του από το πλάσμα προσκρούει στην επιφάνεια του υποστρώματος και εισρέει στις μικροκοιλότητες αυτού, που είναι αποτέλεσμα της αμμοβολής. Μετά τη πρόσκρουση γίνεται διάχυση της θερμότητας στο υπόστρωμα και το υλικό στερεοποιείται και συρρικνώνεται. Κατά την στερεοποίηση του αγκιστρώνεται μηχανικά στο υπόβαθρο.[19]



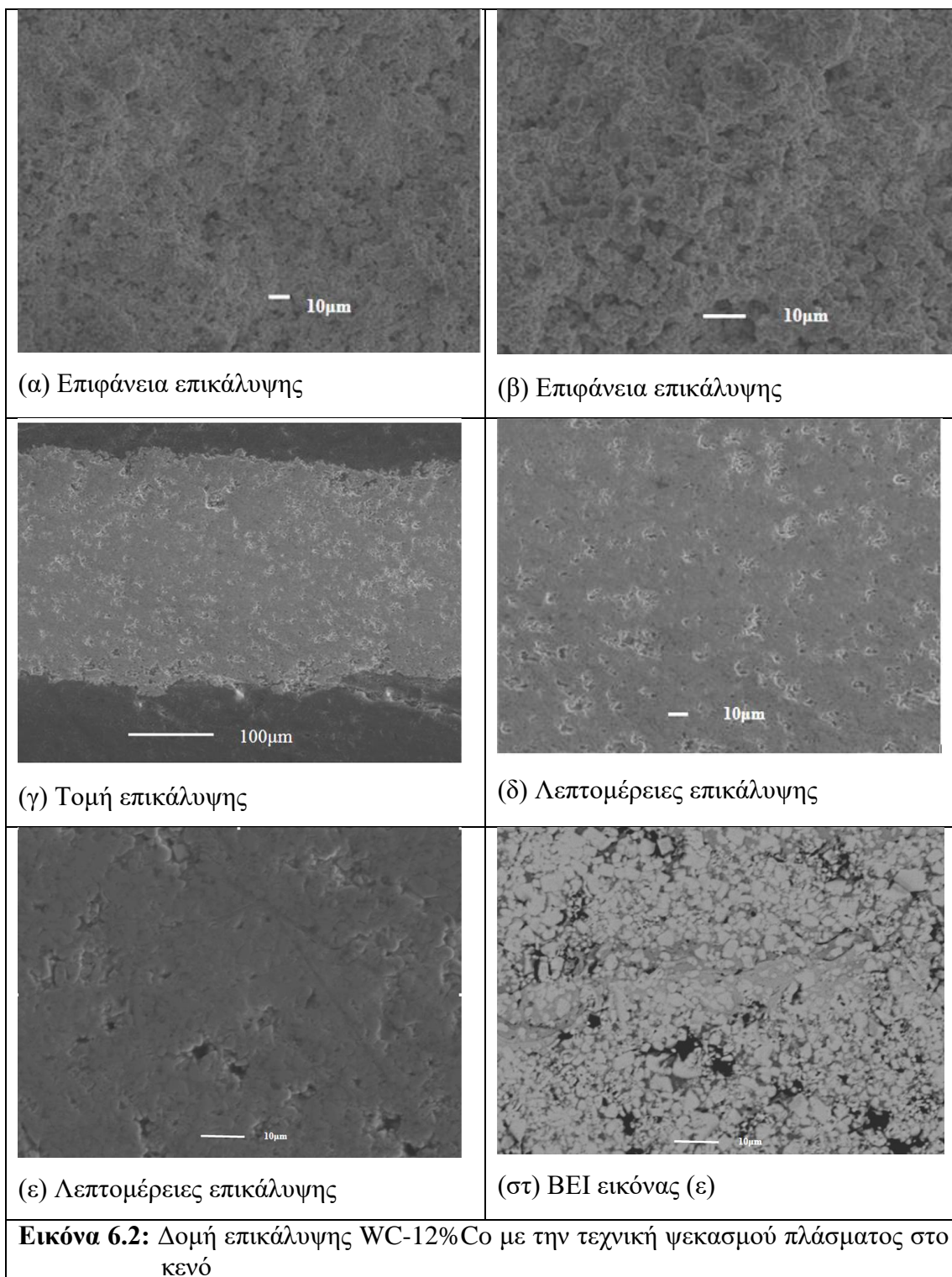
Γενικά οι επικαλύψεις που προέκυψαν με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος υπό κενό, παρουσιάζουν αυξημένο εσωτερικό πορώδες. Δεν παρατηρούνται όμως άτηκτα σωματίδια στην τομή των επικαλύψεων, ρωγματώσεις ή αποκολλήσεις της επικάλυψης από το υπόστρωμα. Δεν παρατηρήθηκε επίσης η ύπαρξη υλικού αμμοβολής εγκλωβισμένο στο υπόστρωμα ή ήταν πολύ μικρού μεγέθους.

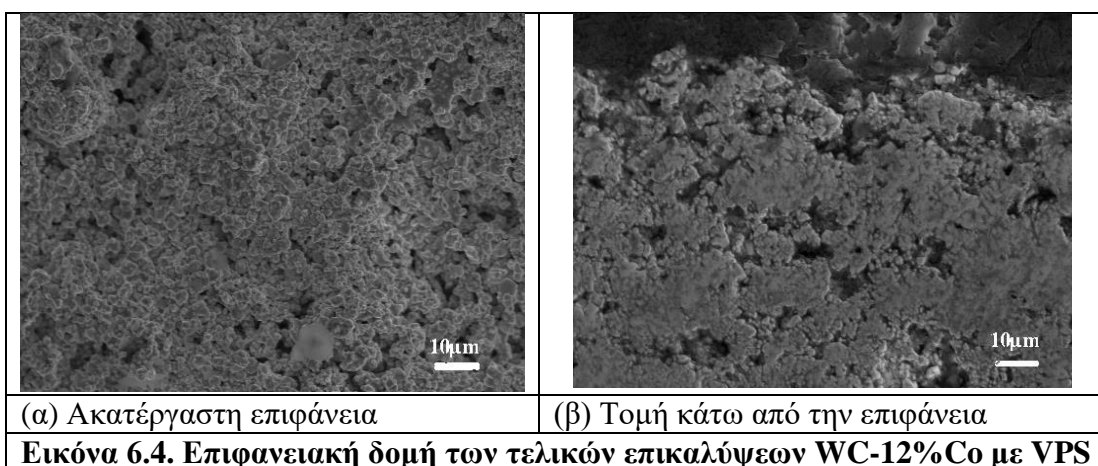
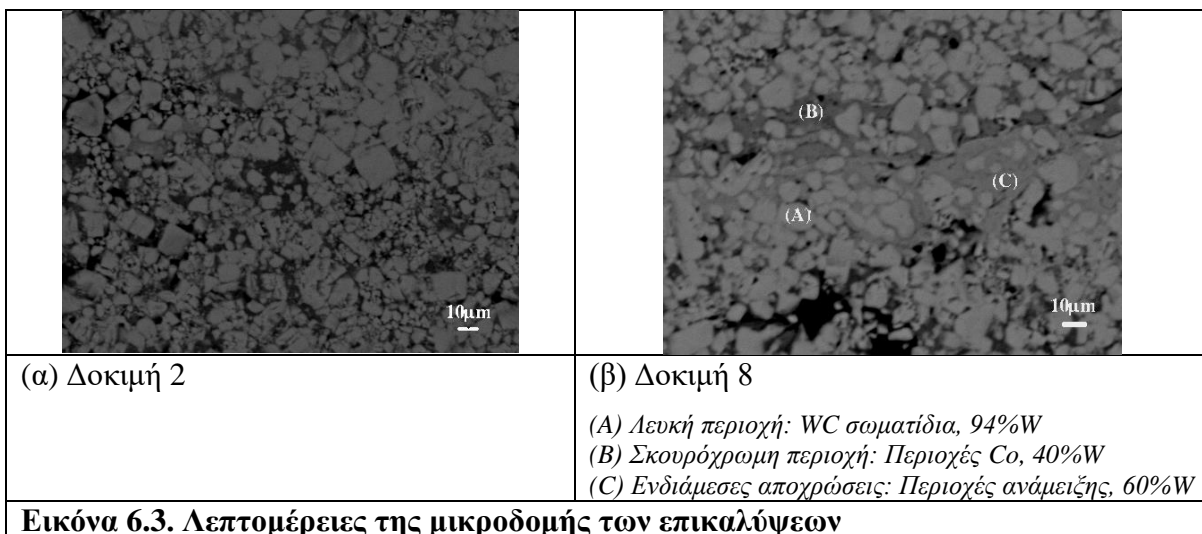
Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζεται η δομή της τελικής επικάλυψης (Δοκιμή 2) όπως φαίνεται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Οι εικόνες (α) και (β) δείχνουν την επιφάνεια της επικάλυψης σε δύο μεγεθύνσεις, η οποία παρουσιάζει μία σχετική ομοιομορφία (τραχύτητα  $5,9\mu\text{m}$ ), σε μικρότερο ποσοστό βέβαια από τις αντίστοιχες επικαλύψεις με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (τραχύτητα  $4,7\mu\text{m}$ ). Η τομή της επικάλυψης στην εικόνα (γ) επιβεβαιώνει τη σχετικά μικρή τραχύτητα, καθώς και το επιφανειακό πορώδες, καθώς και το πορώδες στο εσωτερικό της επικάλυψης (5%). Οι εικόνες (δ) και (ε) παρουσιάζουν λεπτομέρειες της επικάλυψης και η εικόνα (στ) είναι η αντίστοιχη της (ε) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Στην εικόνα 6.2-στ παρουσιάζονται περιοχές διαφορετικές αποχρώσεις. Τα καρβίδια παρουσιάζουν μεγάλη ομοιογένεια εκτός από την περίπτωση της δοκιμής 8 που έγινε χρήση ως δευτερογενούς αερίου το υδρογόνο.

Εικόνες με το σύστημα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οποίες απεικονίζουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τη μικροδομή των επικαλύψεων και φαίνονται στην Εικόνα 6.3(α-β). Οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν στα καρβίδια και οι σκουρόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στο κυρίως μεταλλικό πλέγμα Co. Οι ενδιάμεσες αποχρώσεις δείχνουν την ανάμειξη των αρχικών συστατικών της σκόνης και την ανάπτυξη νέων φάσεων, όπως επαληθεύεται από XRD. Μόνο στη δοκιμή 8 η επικάλυψη δεν έχει διακριτές περιοχές που δείχνει τη δημιουργία νέων φάσεων. Σε όλες τις άλλες δοκιμές, η συνολική δομή των επικαλύψεων έμοιαζε πάρα πολύ με αυτή των κόνεων: τα σωματίδια καρβιδίου ήταν καλά ορισμένα με κάποιες ενδείξεις στρωγγυλοποίησης των άκρων τους, που υποδείκνυαν την αντίδραση τους με το Co για να σχηματίσουν τη φάση  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ .

Η επιφάνεια των επικαλύψεων είναι κυματοειδής και αποτελείται από άτηκτα σωματίδια, ημιτηγμένα και πλήρως τηγμένες περιοχές, στις οποίες εμφανίζονται και τυπικά χαρακτηριστικά πόρων και ρωγμών. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας οδηγεί στην καταγραφή της αυξημένης επιφάνειας τραχύτητα με τιμές μεταξύ 6 και 8  $\mu\text{m}$ . Επιπλέον, ακόμη και κατά την τελική επικάλυψη της δοκιμής 2, το χαρακτηριστικό

του σημαντικά αυξημένου επιφανειακού πορώδους, μέχρι σχεδόν το 20% σε σύγκριση με περίπου 5% μέσα στον όγκο της επικάλυψης, παρατηρήθηκε σε πολύ εξωτερικά επιφανειακά στρώματα (Εικόνα 6.4 α-β).





### 6.1.1.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X

Εκτός από τη μελέτη της μικροδομής των επικαλύψεων ως προς την ύπαρξη ρωγματούσεων, άτηκτων και άλλων μορφολογικών χαρακτηριστικών, για την επιλογή της τελικής επικάλυψης έγινε μελέτη της εμφάνισης ή όχι νέων φάσεων κατά τον ψεκασμό του υλικού, με περίθλαση ακτίνων X.

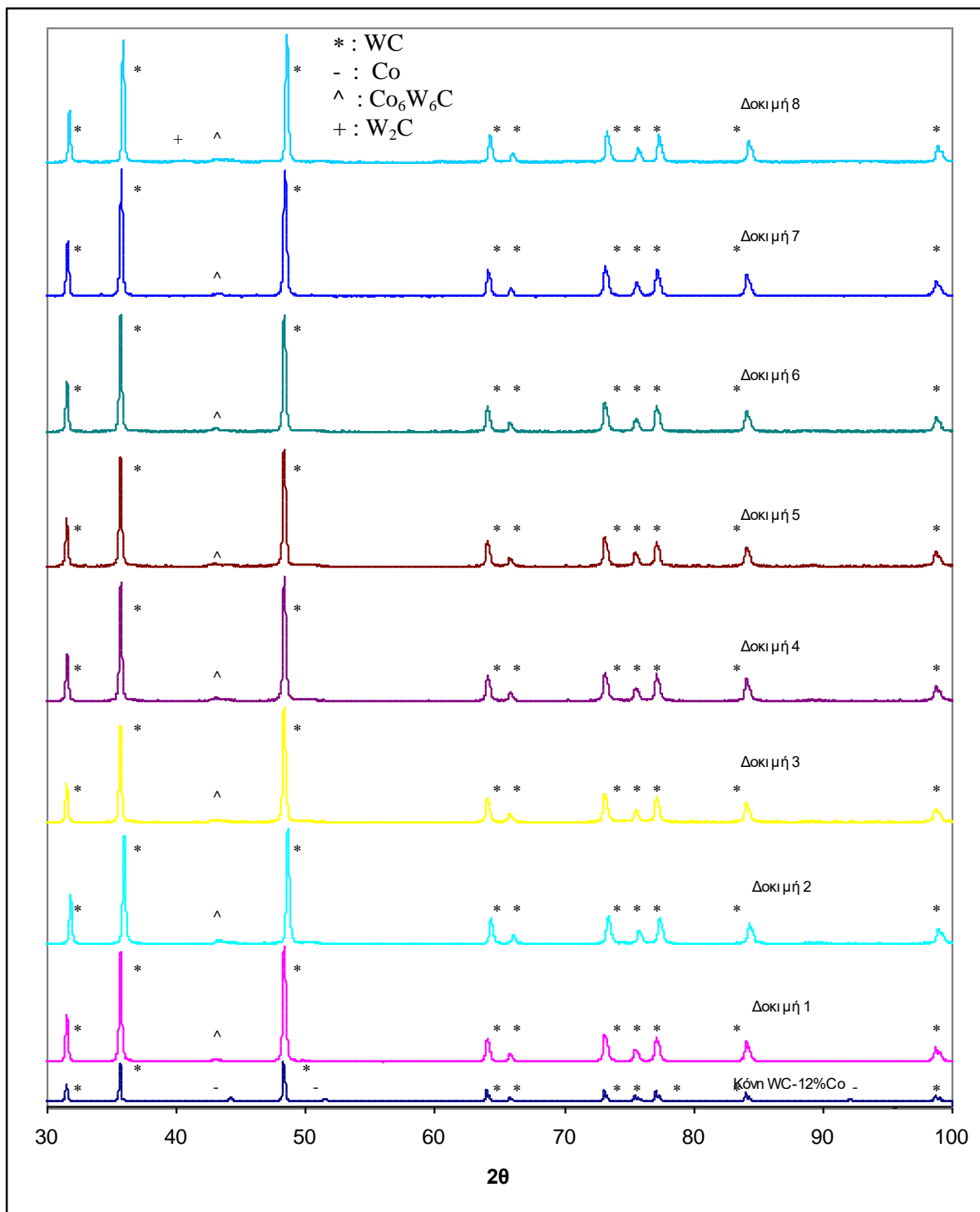
Οι μόνες φάσεις που ανιχνεύονται αρχικά στις κεραμομεταλλικές σκόνες είναι του καρβιδίου του βολφραμίου και του κοβαλτίου. Μετά τον ψεκασμό η φάση του κοβαλτίου δεν ανιχνεύεται σε κανένα φάσμα ενώ παρουσιάστηκε η φάση  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  η οποία προκύπτει από την αντίδραση μεταξύ του κοβαλτίου και του βολφραμίου [5, 39].

Μόνο στη δομική 8, όπου χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο ως δευτερεύον αέριο, ανιχνεύτηκε η φάση  $\text{W}_2\text{C}$  σε συνδυασμό με τη φάση  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ . Η υψηλότερη ισχύς πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση (38kW), λόγω του διατομικού υδρογόνου, παρήγαγε μεγαλύτερης θερμοκρασίας φλόγα πλάσματος, η οποία οδήγησε σε απανθράκωση του WC. [58,83].

Στην Εικόνα 6.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό με την σταδιακή αλλαγή παραμέτρων (Πίνακας 6.1).

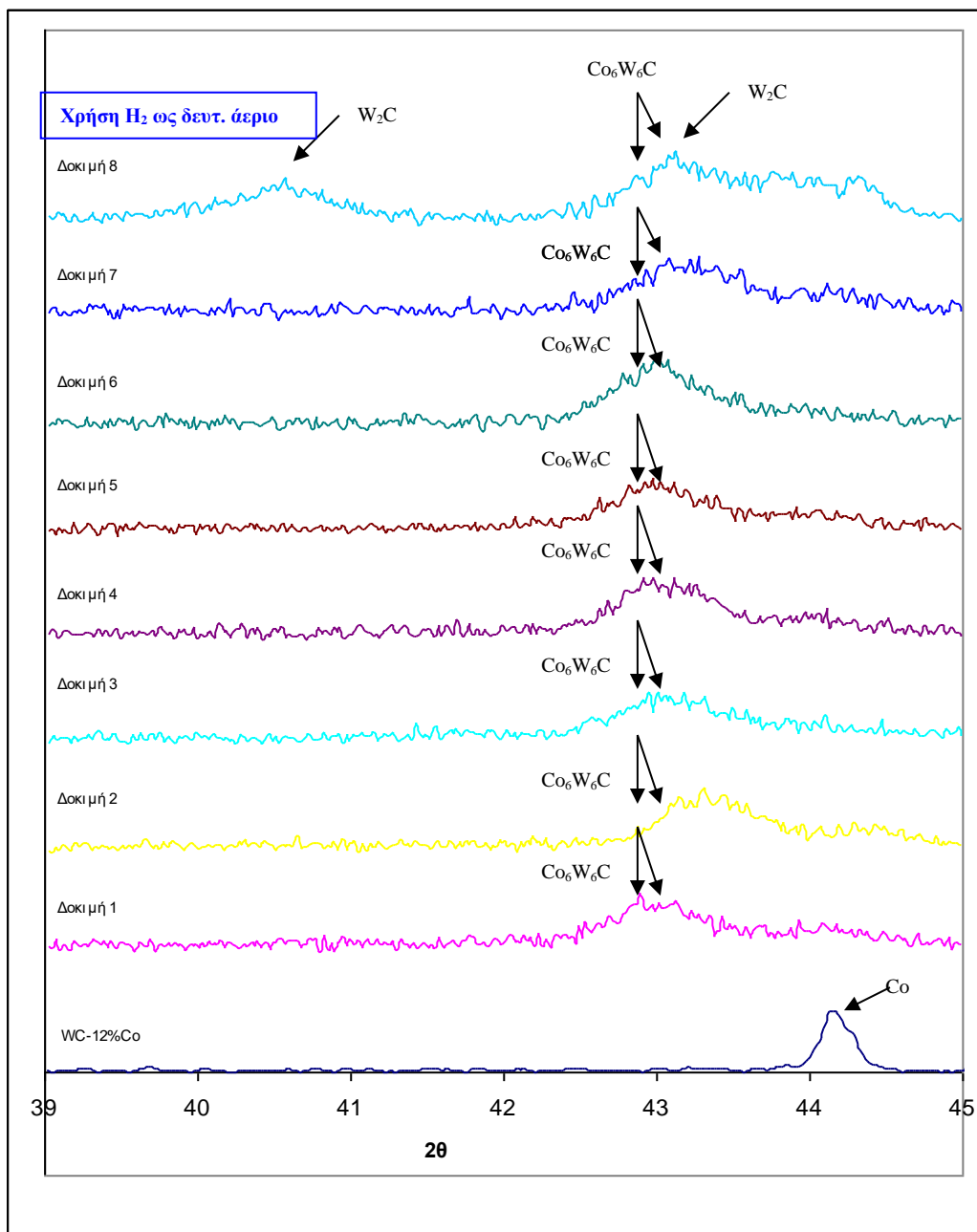
Και στις επικαλύψεις αυτές παρουσιάζονται στα διαγράμματα των επικαλύψεων κάποιες νέες κορυφές. Η περιοχή είναι σε  $39^\circ$ - $45^\circ$ . Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται λεπτομέρεια της περιοχής αυτής, η οποία δείχνει τις νέες κορυφές.

Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους κόκκων των φάσεων της επικάλυψης στο XRD διάγραμμα, με βάση την εξίσωση Debye Scherre, έδωσε τιμές της τάξης 35-60nm.



**Εικόνα 6.5:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό για κάθε δοκιμή





Εικόνα 6.6: Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ της εικόνας 6.5

## 6.1.2 Επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό

### 6.1.2.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού

Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού για τις επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό έγινε, όπως και για το υλικό WC-12%Co, με την τεχνική της Σταδιακής Αλλαγής Παραμέτρων. Για κάθε δοκιμή μετρήθηκαν η μικροσκληρότητα, το πορώδες, το πάχος ανά πέρασμα, η τραχύτητα της επιφάνειας των επικαλύψεων και το μέγιστο βάθος ίχνους χαραγής. Οι συνθήκες ψεκασμού και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της απόστασης ψεκασμού ενώ διατηρήθηκε σταθερό το ρεύμα πλάσματος στα 700A και η πίεση θαλάμου στα 30mbar. Η πρώτη δοκιμή έγινε με απόσταση ψεκασμού 280mm. Η μικρή πίεση του θαλάμου δημιούργησε φλόγα μεγάλου μήκους, η οποία σε συνδυασμό με τη μικρή απόσταση, οδήγησε σε αυξημένο πορώδες[23]. Αυτό οφείλεται στο ότι το υπόστρωμα βρισκόταν μέσα στη φλόγα ψεκασμού, με αποτέλεσμα να μη γίνεται καλή τήξη της σκόνης. Για την επικάλυψη αυτή μετρήθηκε μικροσκληρότητα 698HV<sub>200g</sub> και χαμηλή αντοχή σε φθορά εκτριβής (65μm βάθος ίχνους χαραγής στα 150N)

Στη δοκιμή 2, αυξήθηκε η απόσταση ψεκασμού στα 315mm. Η μείωση του πορώδους έδειξε καλύτερη τήξη. Παρουσιάστηκαν όμως περιοχές κοβαλτίου, το οποίο δείχνει πως η απόσταση ψεκασμού πρέπει να μικρύνει ώστε να μην στερεοποιείται το κοβάλτιο πριν φτάσει στον στόχο. Η μείωση της τραχύτητας σε 569 HV<sub>200g</sub> σχετίζεται με την ύπαρξη αυτή του κοβαλτίου ενώ η μέση τραχύτητα ήταν αρκετά υψηλή (Ra: 9,1μm).

Στη συνέχεια αυξήθηκε η πίεση του θαλάμου ώστε να μειωθεί το μήκος της φλόγας και μίκρυνε λίγο η απόσταση ψεκασμού στα 300mm. Το αποτέλεσμα ήταν αύξηση του πορώδους σε 12% και του βάθους ίχνους χαραγής, ενώ μειώθηκε η τραχύτητα. Στη δοκιμή 4 μειώθηκε και πάλι η απόσταση στα 280mm ώστε η σκόνη να μην παραμένει πολύ χρόνο μέσα στη φλόγα [28]. Αυτό οδήγησε σε μείωση του πορώδους σε ποσοστό 9% αλλά σε ταυτόχρονη μείωση της μικροσκληρότητας σε 461 HV<sub>200g</sub>.

Η αύξηση της ενέργειας πλάσματος λόγω αύξησης της ροής του κύριου αερίου (αργό) σε 70l/min και του δευτερεύοντος αερίου (ήλιο) σε 30l/min, οδήγησε σε μικρότερο πορώδες της τάξης του 5%, αύξησε τη μικροσκληρότητα σε 727 HV<sub>200g</sub> αλλά μεγάλωσε το βάθος ίχνους χαραγής λόγω της εμφάνισης φάσεων απανθράκωσης των καρβιδίων [2,83] όπως έδειξε η ανάλυση φάσεων XRD.

Στη δοκιμή 6 μειώθηκε η ροή του δευτερεύοντος αερίου σε 20l/min, οδηγώντας σε πορώδες 6% ενώ παρουσιάστηκε υψηλή αντοχή στη φθορά εκτριβής (49,2μm βάθος ίχνους χαραγής στα 150N)

Από τη διαδικασία επίδρασης, η επικάλυψη που αναπτύχθηκε σύμφωνα με τις παραμέτρους ψεκασμού της δοκιμής 6, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4 και στον πίνακα 6.5, αποδείχθηκε ότι ήταν η πιο καλή ως προς τις ιδιότητες που εξετάζονταν.

<b>Δοκιμές</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Απόσταση ψεκασμού (mm)</b>	<b>280</b>	<b>315</b>	300	<b>280</b>	280	280
<b>Πίεση θαλάμου (mbar)</b>	30	30	<b>50</b>	50	50	50
<b>Κύριο αέριο Ar (l/min)</b>	50	50	50	50	<b>70</b>	70
<b>Δευτερεύον αέριο He (l/min)</b>	20	20	20	20	<b>30</b>	<b>20</b>
<b>Ισχύς πλάσματος (KW)</b>	26,4	26,4	27,1	25,6	28.4	27,1
<b>Τροφοδοσία υλικού (gr/min)</b>	26					
<b>Φέρον αέριο Ar(l/min)</b>	3					
<b>Ένταση πλάσματος (A)</b>	700					
<b>Πάχος (μm)/Pass</b>	35	50	20	60	35	40
<b>Μικροσκληρότητα (HV200g)</b>	698±236	569±118	519±95	461±211	727±270	568 ±303
<b>Τραχύτητα Ra (μm)</b>	8,6	9,1	7,5	7,5	8,5	8,8
<b>Μεγ. Βάθος (μm) ίχνους χαραγής 150N</b>	65,2	61,6	64,2	44	51,2	49,2
<b>Πορώδες (%)</b>	13%	10%	12%	9%	5%	6%

**Πίνακας 6.3:** Συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό

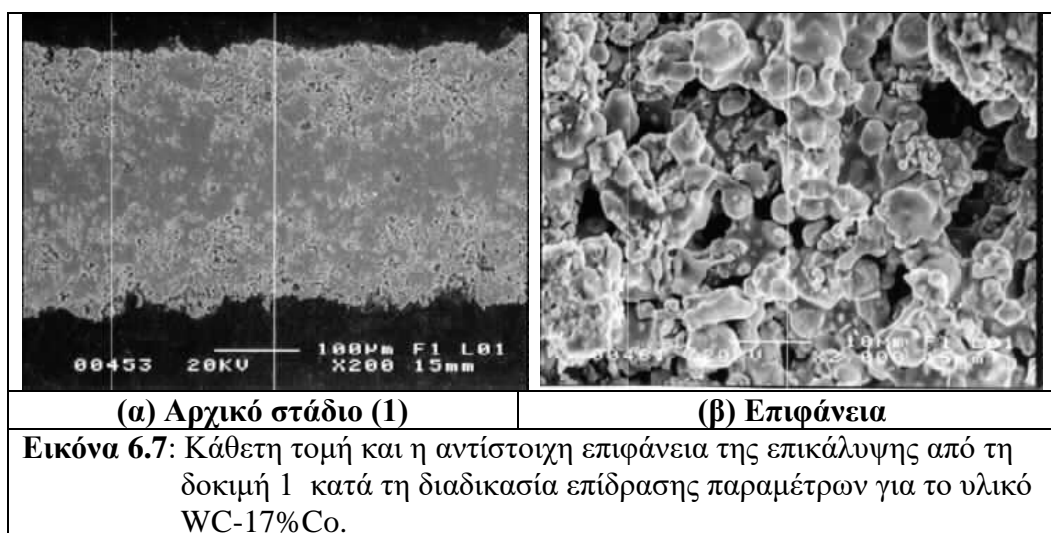
Παράμετροι ψεκασμού		Χαρακτηριστικά επικαλύψεων	
Τροφοδοσία υλικού (g/min)	26	Πάχος/πέρασμα ( $\mu\text{m}$ )	40
Φέρον αέριο Ar (l/min)	3	Μικροσκληρότητα ( $\text{HV}_{200\text{g}}$ )	568
Πίεση θαλάμου (mbar)	50	Τραχύτητα ( $\mu\text{m}$ )	8,8
Κύριο αέριο Ar (l/min)	70	Πορώδες (%)	6
Δευτερεύον αέριο He (l/min)	20	Βάθος ίχνους χαραγής ( $\mu\text{m}$ , 150N)	49,2
Ρεύμα πλάσματος (A)	700	Φάσεις XRD	WC, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$
Απόσταση ψεκασμού (mm)	305		
Ταχύτητα όπλου (m/sec)	0.75		

**Πίνακας 6.4:** Τελικές συνθήκες ψεκασμού και χαρακτηριστικά των επικαλύψεων WC-17%Co στο κενό

### 6.1.2.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

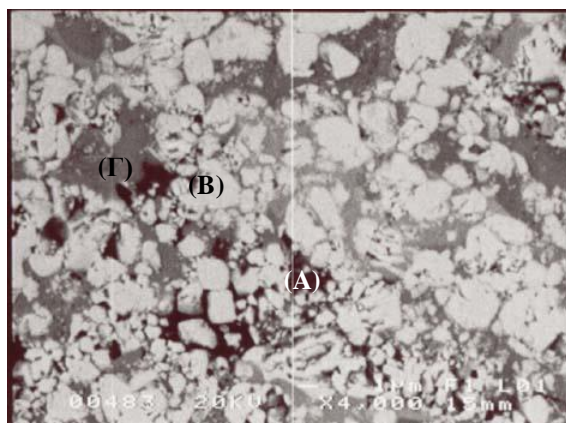
Σε κάθε δοκιμή μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων ψεκασμού πλάσματος στο κενό του υλικού WC-17%Co. Στην Εικόνα 6.7 παρουσιάζεται ενδεικτικά η δομή της επικάλυψης και η επιφάνεια της κατά τη δοκιμή 1, στην οποία φαίνεται το έντονο πορώδες.

Χαρακτηριστικό των θερμικά ψεκασμένων επιστρωμάτων WC-Co ήταν η απουσία της τυπικής διαδοχικής στρωμάτωσης. Η δομή τους προσεγγίζει αυτή των αντίστοιχων πυροσυσσωματωμένων υλικών με την διασπορά των καρβιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας.



Στην Εικόνα 6.8.i φαίνεται μία χαρακτηριστική μορφολογία επικάλυψης WC-17%Co. Παρατηρήθηκε η καλή ανάμειξη της μεταλλικής φάσης (περιοχή Α) με τα καρβίδια, που οδηγεί σε ομοιόμορφη θέρμανση και στρογγυλοποίηση των άκρων

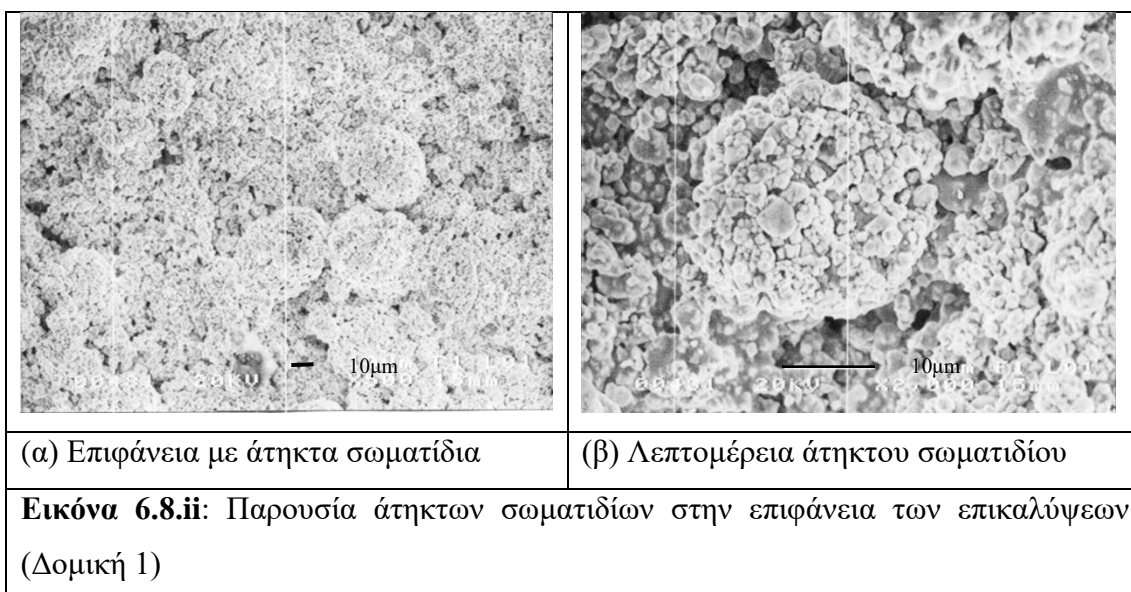
τους (περιοχή Β). Με το σύστημα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEI) διαπιστώθηκε η ύπαρξη περιοχών με διαφορετικές αποχρώσεις λόγω διαφοράς του ατομικού αριθμού των διαφόρων στοιχείων. Παρατηρήθηκαν όχι μόνο ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες περιοχές που αντιστοιχούν στα καρβίδια και το Co αντίστοιχα, όπως επιβεβαιώθηκε από μικροανάλυση ακτίνων X, αλλά και ενδιάμεσες αποχρώσεις, οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη και άλλων ενώσεων στην επικάλυψη (περιοχή Γ). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια με περίθλαση ακτίνων- X.



**Εικόνα 6.8.i :** Μικροδομή της επικάλυψης WC-17%Co

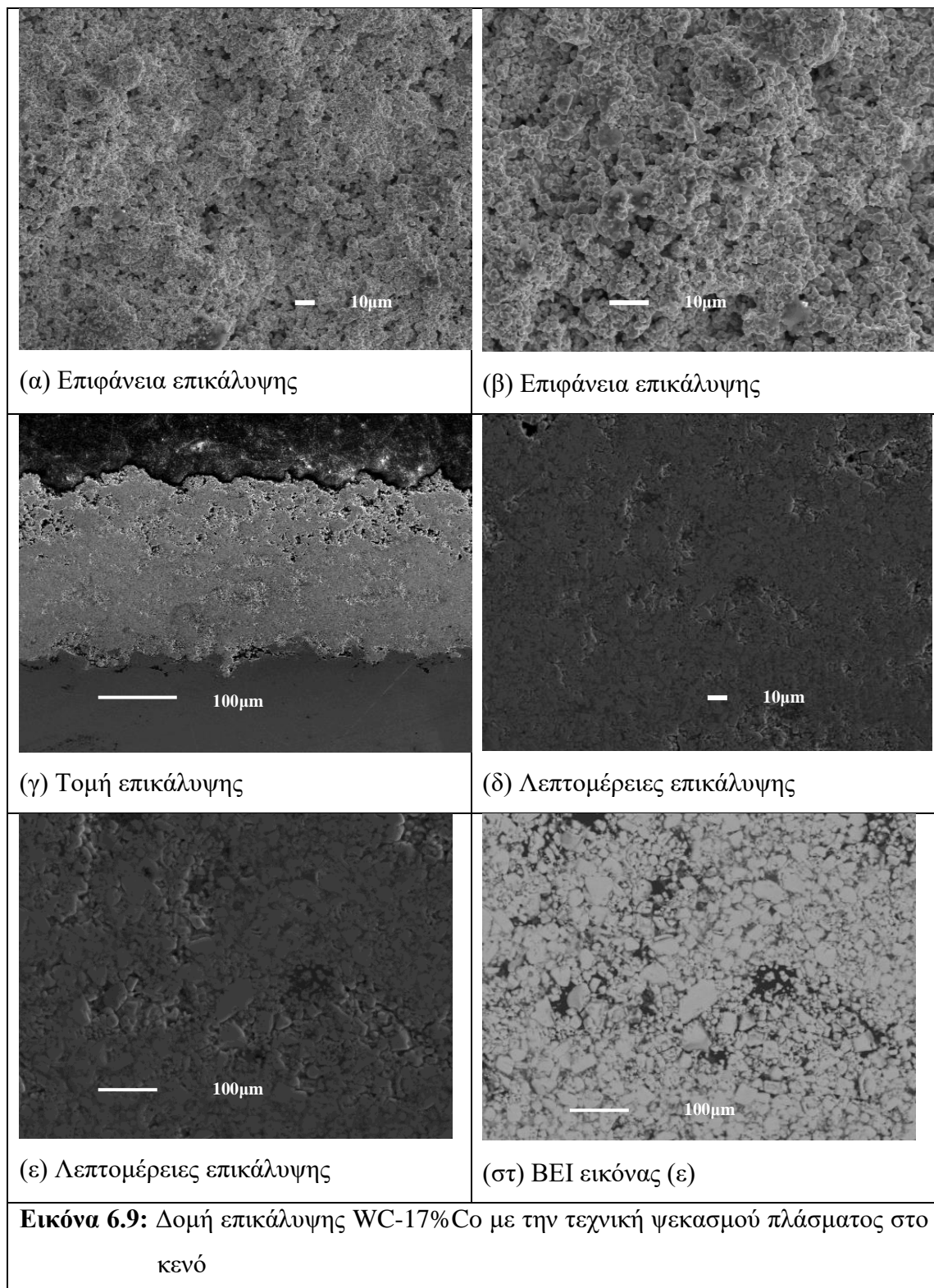
(A) Περιοχή Co (52%Co)  
 (B) Περιοχή WC (2%Co)  
 (Γ) Περιοχή ένωσης Co με W (40%Co)

Από την εξέταση των επιφανειών έγινε φανερή η ομοιόμορφη τήξη των κόκκων της σκόνης στις τελικές επικαλύψεις, ενώ για τις επικαλύψεις στα πρώτα στάδια επίδρασης υπήρχαν πολλά άτηκτα ή ημιάτηκτα σωματίδια (Εικόνα 6.8.ii)



Οι επικαλύψεις που προέκυψαν με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος υπό κενό, παρουσιάζουν αυξημένο πορώδες στην επιφάνεια, το οποίο όμως απομακρύνεται με την μηχανική λείανση αυτών. Η πρόσφυση στο υπόστρωμα είναι καλή και δεν παρατηρήθηκαν αποκολλήσεις.

Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζεται η δομή της τελικής επικάλυψης όπως φαίνεται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Οι εικόνες (α) και (β) δείχνουν την επιφάνεια της επικάλυψης σε δύο μεγεθύνσεις, η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερη ανομοιομορφία με την αντίστοιχη του υλικού WC-12%Co. Η τομή της επικάλυψης στην εικόνα (γ) επιβεβαιώνει τη σχετικά μεγαλύτερη τραχύτητα (8,8μm), καθώς και το πιο έντονο επιφανειακό πορώδες, ενώ το πορώδες στο εσωτερικό της επικάλυψης είναι μικρότερο (6%). Οι εικόνες (δ) και (ε) παρουσιάζουν λεπτομέρειες της επικάλυψης και η εικόνα (στ) είναι η αντίστοιχη της (ε) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Στην εικόνα 6.9-στ παρουσιάζονται περιοχές με διαφορετικές αποχρώσεις κυρίως στα σημεία ύπαρξης πορώδους (σκούρα περιοχή η οποία αντιστοιχεί σε υψηλό ποσοστό κοβαλτίου).





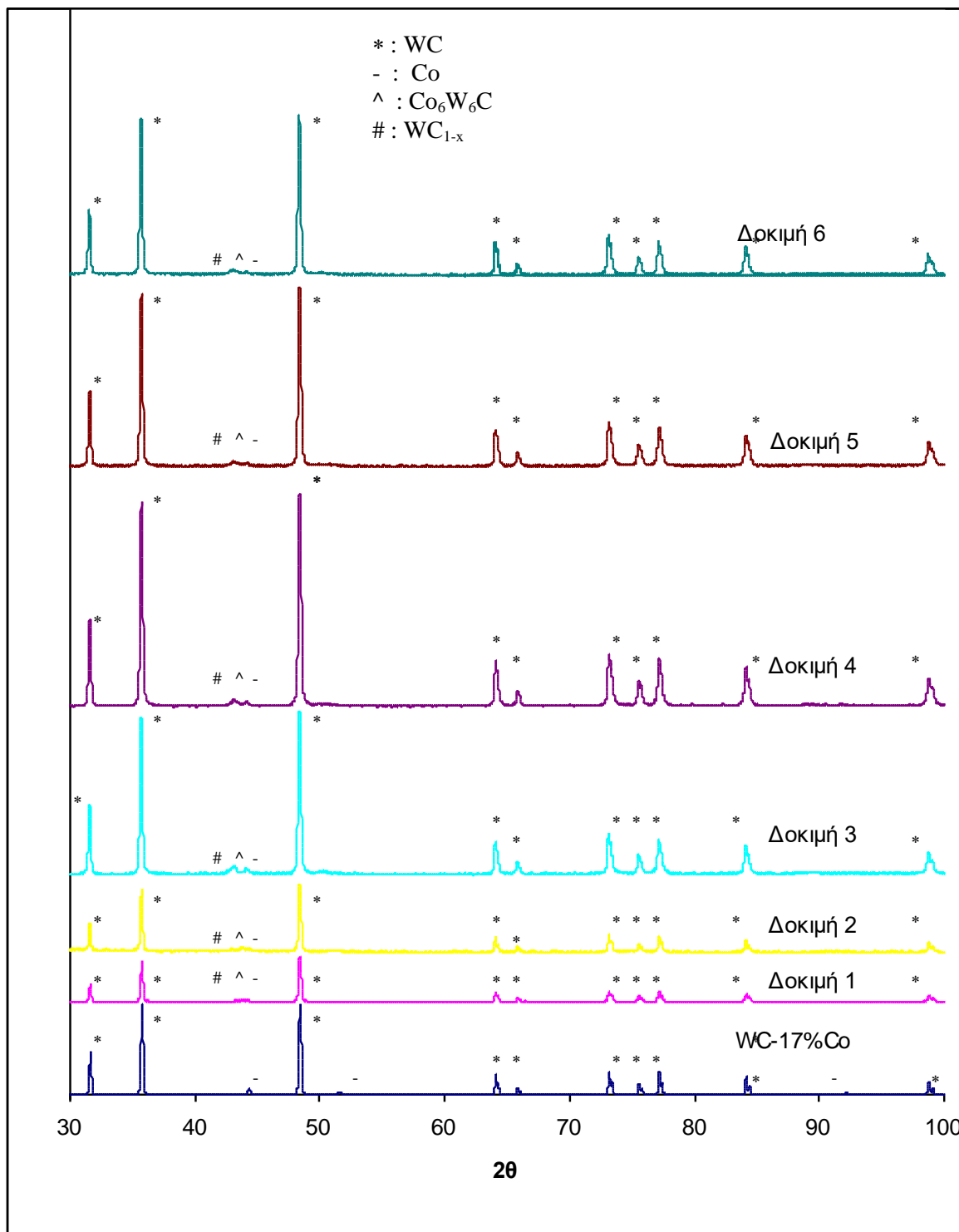
### 6.1.2.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X

Οι επικαλύψεις χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή τους με περίθλαση ακτίνων-X. Οι ενδείξεις από την ανάλυση εικόνας με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για ύπαρξη και άλλων φάσεων στις επικαλύψεις, επιβεβαιώθηκαν.

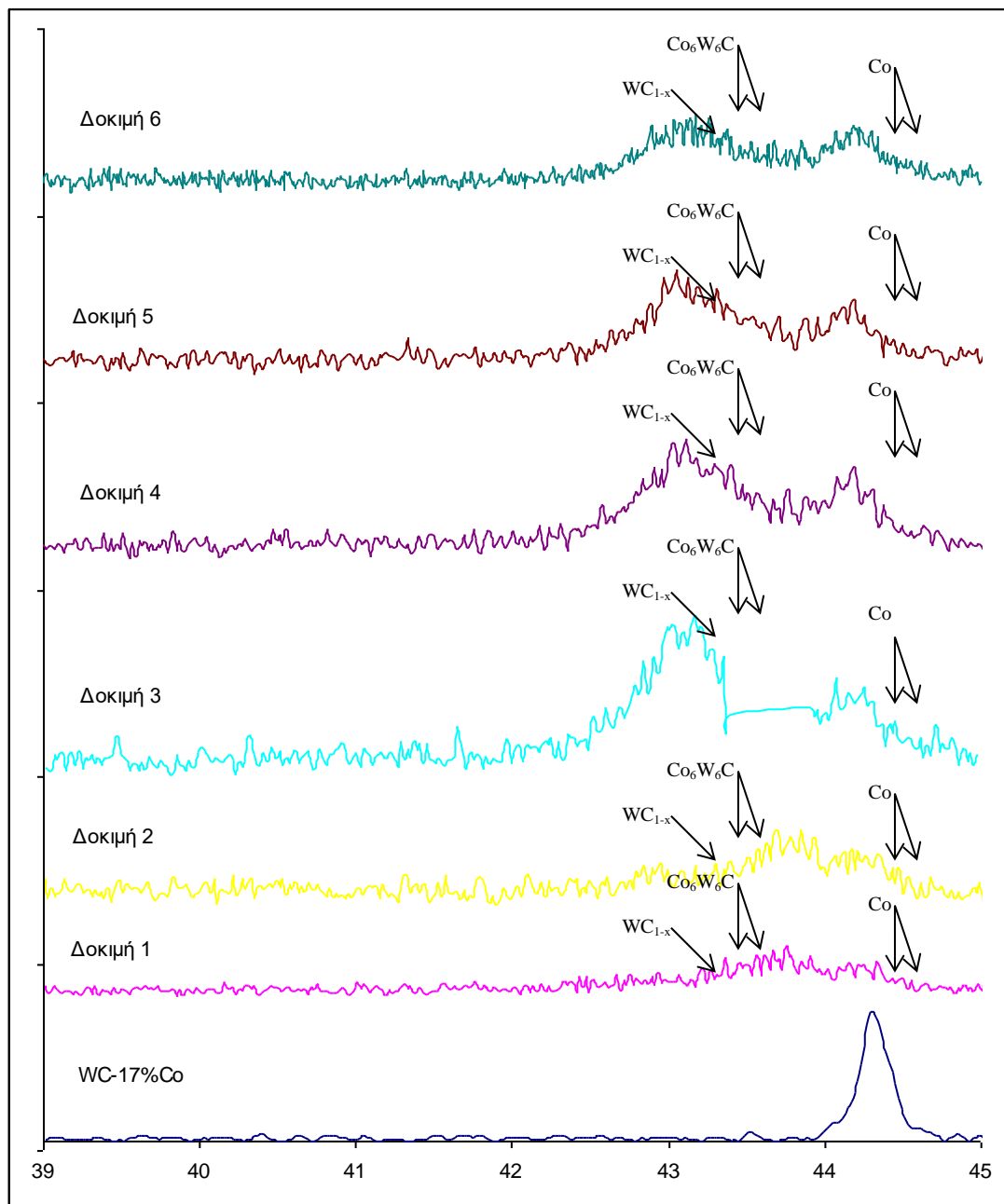
Στις επικαλύψεις ανιχνεύθηκαν οι κορυφές WC(100), W<sub>2</sub>C(101), Co(111) και υποκαρβιδίων με κοβάλτιο ε-Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C [53, 55, 58, 57, 62,81,84] αλλά όχι του καρβιδίου W<sub>2</sub>C, ενώ εμφανίζεται το υποστοιχειομετρικό καρβίδιο WC<sub>1-x</sub> και μια κορυφή κοβαλτίου, η οποία δεν εμφανίζεται σε άλλες επικαλύψεις. Η παρουσία αυτή μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο ποσοστό κοβαλτίου.

Στην Εικόνα 6.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό για κάθε στάδιο του ψεκασμού με την σταδιακή αλλαγή παραμέτρων (Πίνακας 6.3α).

Και στις επικαλύψεις αυτές παρουσιάζονται στα διαγράμματα των επικαλύψεων κάποιες νέες κορυφές. Η περιοχή είναι σε 39°-45°. Στην Εικόνα 6.11 παρουσιάζεται λεπτομέρεια της περιοχής αυτής. Ιδιαίτερα στην περιοχή 42° -44° των φασμάτων παρατηρείται οι κορυφές των ανιχνεύσιμων φάσεων να είναι πιο ευρείες. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία νανοκρυσταλλικής δομής το οποίο επιβεβαιώνεται από τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους κόκκων των φάσεων, με βάση την εξίσωση Debye Scherre, ο οποίος έδωσε τιμές της τάξης των 30-45nm.



**Εικόνα 6.10:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό για κάθε δοκιμή



**Εικόνα 6.11:** Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X της εικόνας 6.10

### 6.1.3 Επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

#### 6.1.3.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού σε ιδιότητες των επικαλύψεων

Το υλικό WC-12%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος μελετήθηκε αρχικά με τη μέθοδο της σταδιακής αλλαγής παραμέτρων και στη συνέχεια με την τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, βασικό πλεονέκτημα της οποίας είναι η μελέτη του μηχανισμού επίδρασης κάθε παραμέτρου στην επικάλυψη.

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προέκυψαν με τις συνθήκες ψεκασμού που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 5.5.

	Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
Π1	1462	77,6	6,1	23,5	3,0
Π2	1340	61,5	5,6	21,2	3,0
Π3	1059	56,2	6,5	32,7	4,3
Π4	1281	45,8	6,3	29,0	4,7
Π5	1307	43,3	5,2	24,5	4,9
Π6	934	57,0	5,6	29,4	9,1
Π7	1031	57,0	5,7	25,6	4,9
Π8	1014	42,8	6,6	28,5	3,3

**Πίνακας 6.5** : Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-12%Co

Το πρώτο στάδιο της στατιστικής ανάλυσης περιλαμβάνει γραφήματα της μέσης απόκρισης για κάθε τιμή παραμέτρου. Αναλυτικότερα, αυτό σημαίνει ότι για κάθε ιδιότητα, π.χ. για την απόσταση ψεκασμού, θα ληφθεί ο μέσος όρος της μικροσκληρότητας για τα πειράματα που έχουν την πρώτη τιμή της απόστασης ψεκασμού και αντίστοιχα ο μέσος όρος της μικροσκληρότητας από τα πειράματα που έχουν τη δεύτερη τιμή της απόστασης ψεκασμού. Με βάση τις τιμές που λαμβάνονται

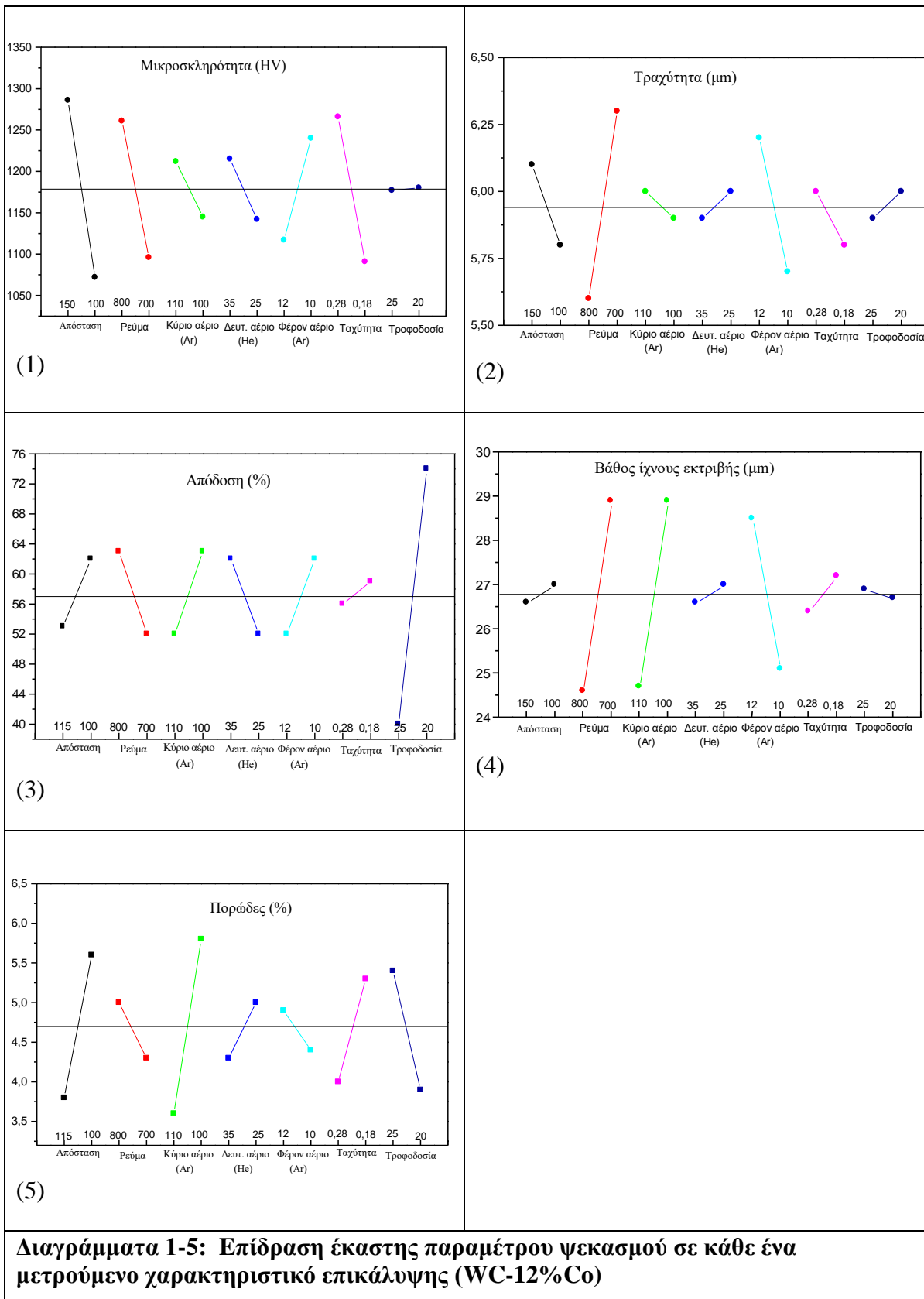
για κάθε ιδιότητα, κατασκευάζεται ο **Πίνακας 6.6** και τα αντίστοιχα **διαγράμματα 1-5** των ιδιοτήτων συναρτήσει των μέσων τιμών, για το υλικό WC-12%Co.

Από τα διαγράμματα συμπεραίνουμε για το υλικό WC-12%Co ότι στη μικροσκληρότητα η βασική παράμετρος που την επηρεάζει είναι η απόσταση ψεκασμού, ενώ σημαντική επίδραση έχει και η ταχύτητα κίνησης του όπλου καθώς και η τιμή του ρεύματος. Η τραχύτητα επηρεάζεται κυρίως από το ρεύμα και τη ροή του φέροντος αερίου, η απόδοση επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την τροφοδοσία της πούδρας, ενώ η επίδραση των άλλων παραμέτρων είναι περίπου στα ίδια επίπεδα. Το βάθος του ίχνους εκτριβής, το οποίο απαιτείται να είναι μικρό, επηρεάζεται κυρίως από το ρεύμα και το κύριο αέριο, ενώ η επίδραση του φέροντος αερίου και σε αυτή την ιδιότητα είναι εξίσου σημαντική. Το πορώδες, το οποίο αποτελεί και την βασικότερη ιδιότητα των επικαλύψεων, επηρεάζεται από τη ροή του κύριου αερίου (Ar) και από την απόσταση ψεκασμού.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το σχεδιασμό πειραμάτων Taguchi με την τεχνική της Ανάλυσης Διακύμανσης (ANOVA). Η τεχνική αυτή υποδεικνύει μέσω απλών τύπων της στατιστικής, την επίδραση κάθε παραμέτρου στις επικαλύψεις. Τα αποτελέσματα της ANOVA παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.7**.

		Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
<b>Απόσταση (mm)</b>	115	1286	60,3	6,1	26,6	3,8
	100	1072	50,0	5,8	27,0	5,6
<b>Ρεύμα (A)</b>	800	1261	60,0	5,6	24,6	5,0
	700	1096	50,6	6,3	28,9	4,3
<b>Κύριο αέριο (Ar) (slpm)</b>	110	1212	59,7	6,0	24,7	3,6
	100	1145	50,6	5,9	28,9	5,8
<b>Δευτ. αέριο (He) (slpm)</b>	35	1215	58,5	5,9	26,6	4,3
	25	1142	51,2	6,0	27,0	5,0
<b>Φέρον αέριο (Ar) (slpm)</b>	12	1117	58,4	6,2	28,5	4,9
	10	1240	51,9	5,7	25,1	4,4
<b>Ταχύτητα (m/s)</b>	0,28	1266	52,4	6,0	26,4	4,0
	0,18	1091	57,9	5,8	27,2	5,3
<b>Τροφοδοσία πούδρας (g/min)</b>	25	1177	59,4	5,9	26,9	5,4
	20	1180	50,9	6,0	26,7	3,9

**Πίνακας 6.6:** Μέσος όρος κάθε τιμής για κάθε παράμετρο για το WC-12%Co (APS)



	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτ. αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
<b>Μικροσκληρότητα (HV)</b>	35,7% (115)	21,1% (800)	3,5% (110)	4,1% (35)	11,7% (10)	23,9% (0.28)	0,0% (20)
<b>Απόδοση (%)</b>	22,5% (115)	19% (800)	18% (110)	9,8% (35)	9,0% (12)	6,6% (0.18)	15,2% (25)
<b>Τραχύτητα (μm)</b>	14,7% (100)	46,9% (800)	2,6% (100)	2,8% (35)	27,9% (10)	4,7% (0.18)	0,5% (25)
<b>Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)</b>	0,3% (115)	37,6% (800)	35,9% (110)	0,4% (35)	24,2% (10)	1,5% (0,28)	0,0% (20)
<b>Πορώδες (%)</b>	23,7% (115)	3,6% (700)	35,4% (110)	4,1% (35)	2,2% (10)	13,3% (0,28)	17,6% (20)

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα της ANOVA για το WC-12%Co



Από την ανάλυση διακύμανσης διαπιστώνεται ότι για το υλικό WC-12%Co η μικροσκληρότητα επηρεάζεται κυρίως από την απόσταση σε ένα ποσοστό 35,7% και είναι μεγαλύτερη για τη μεγαλύτερη απόσταση ψεκασμού (115mm). Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την μικροσκληρότητα είναι η ταχύτητα του όπλου που δίνει βέλτιστα αποτελέσματα για τη μεγαλύτερη τιμή της (23,9%, 0.28m/s) και το ρεύμα πάλι για τη μέγιστη τιμή του (21,2%, 800A).

Η τροφοδοσία της πούδρας είναι η βασικότερη παράμετρος επίδρασης στο πάχος της επικάλυψης, με ένα ποσοστό επίδρασης 53,4% για τη μικρή ροή (20gr/min). Σημαντική είναι και η ταχύτητα του όπλου με μικρότερο ποσοστό επίδρασης 12,6%. Για το πάχος των επικαλύψεων πρέπει να επισημανθεί ότι είναι μια παράμετρος που μελετάται συναρτήσει της δομής της επικάλυψης, γιατί μεγαλύτερο πάχος δεν οδηγεί πάντα και σε βέλτιστα αποτελέσματα, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε αποκολλήσεις της επικάλυψης.

Η τραχύτητα επηρεάζεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό 46,9% από την ένταση του ρεύματος και δίνει αποτελέσματα καλύτερα για τη μεγάλη τιμή αυτού (800A). Σε μικρότερο βαθμό επηρεάζουν η ροή του φέροντος αερίου (27,9%) και η απόσταση ψεκασμού (14,7%).

Το βάθος του ίχνους εκτριβής επηρεάζεται κυρίως από τις ροές του βασικού και δευτερογενούς αερίου. Το αργό οδηγεί σε μικρό ίχνος εκτριβής για τη μεγάλη ροή του (110slpm) σε ποσοστό 37,6%. Όμοια είναι και η επίδραση του ηλίου σε ποσοστό 35,9% (35slpm).

Το πορώδες που αποτελεί και βασική ιδιότητα των επικαλύψεων για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών ψεκασμού επηρεάζεται από την ροή του βασικού αερίου σε ποσοστό 35,4% (110slpm) και από την απόσταση ψεκασμού σε ποσοστό 23,7% (115mm).

Η επιλογή των βέλτιστων τιμών για κάθε παράμετρο μπορεί να οδηγήσει σε μια επικάλυψη με καλύτερα χαρακτηριστικά. Η επικάλυψη αυτή θα έχει μεγάλη σκληρότητα, μικρή τραχύτητα, μικρό βάθος ίχνους εκτριβής και ικανοποιητικό πάχος σε συνδυασμό με βέλτιστη δομή. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να επαληθευτούν για απόσταση ψεκασμού 115mm, ρεύμα 800A, ροή κύριου αερίου 110slpm,

δευτερεύοντος αερίου 35slpm και φέροντος 10slpm, ταχύτητα όπλου 0.28m/s και τροφοδοσία πούδρας 25g/min.

Από τις τιμές των βέλτιστων παραμέτρων μέσω της ανάλυσης Taguchi διαπιστώνεται ότι δε διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό από αυτές που είχαν βρεθεί με βάση την τεχνική επίδρασης με αλλαγή ενός παράγοντα σε κάθε ψεκασμό. Στη συνέχεια αποκαλύφθηκαν δοκίμια με τις καλύτερες συνθήκες και μελετήθηκε και πάλι η δομή και οι ιδιότητες των επικαλύψεων. Εκτός από τον ψεκασμό αυτό έγιναν και άλλοι δύο με χρήση μεγαλύτερης ροής του βασικού αερίου, καθώς βρέθηκε ότι αποτελεί την βασική παράμετρο που επηρεάζει το πορώδες και με μεγαλύτερη απόσταση ψεκασμού ώστε να διαπιστωθούν τα όρια τιμών για τις βασικές αυτές παραμέτρους (**Πίνακας 5.6**). [85]

Οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων με βάση τον **Πίνακα 5.6** φαίνονται στον Πίνακα 6.8.

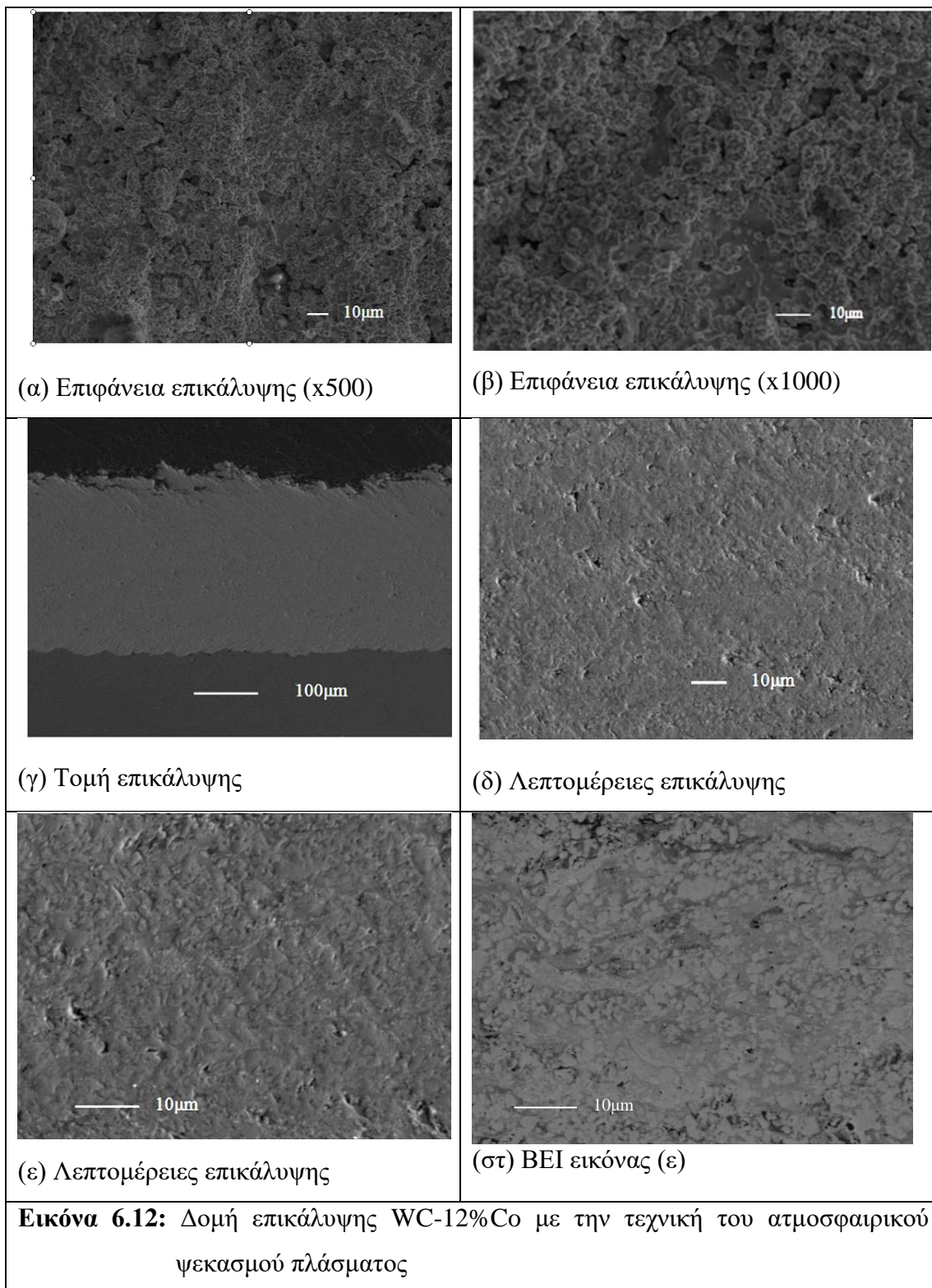
	Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
Π9	936	65	4,8	25	3
Π10	1201	67	4,6	25	3
Π11	1076	70,5	4,7	23,6	2,5
<b>Πίνακας 6.8:</b> Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-12%Co (Συνθήκες Πίνακα 5.6)					

Από τις τιμές στον Πίνακα 6.8 διαπιστώνεται ότι οι προτεινόμενες συνθήκες ψεκασμού για το WC-12%Co είναι αυτές του πειράματος 11(Π11).

### 6.1.3.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση των παραμέτρων ψεκασμού για το υλικό WC-12%Co πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Αρχικά έγινε σταδιακή αλλαγή των παραμέτρων ψεκασμού και στη συνέχεια εφαρμόστηκε η τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Σε όλα τα στάδια της διαδικασίας ψεκασμού οι επικαλύψεις εξετάζονταν ως προς τη μορφολογία τους για τη μέτρηση του πορώδους (τομή), την τραχύτητα (επιφάνεια), και την καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα.

Στην Εικόνα 6.12 παρουσιάζεται η δομή της επικάλυψης όπως φαίνεται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Στις εικόνες (α) και (β) φαίνεται η επιφάνεια της επικάλυψης σε δύο μεγεθύνσεις. Είναι εμφανής η τήξη των κόνων ψεκασμού, όπως επίσης φαίνεται από το επιφανειακό ανάγλυφο η ύπαρξη μικρού πορώδους και επιβεβαιώνεται η μικρή τιμή της τραχύτητας (4,7 $\mu$ m). Η τομή της επικάλυψης στην εικόνα (γ) επιβεβαιώνει την ύπαρξη επιφανειακού πορώδους, σε αντίθεση με το εσωτερικό της επικάλυψης όπου το πορώδες είναι της τάξης του 2,5%, ενώ δεν ανιχνεύτηκαν οξείδια, άτηκτα σωματίδια ή υλικό αμμοβολής στη διεπιφάνεια επαφής. Οι εικόνες (δ) και (ε) παρουσιάζουν λεπτομέρειες της επικάλυψης και η εικόνα (στ) είναι η αντίστοιχη της (ε) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η επικάλυψη παρουσιάζει μικρές περιοχές με διαφορετική απόχρωση (Εικόνα 6.12-στ). EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ανάλυση των περιοχών αυτών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι διαφορετικοί χρωματικοί τόνοι οφείλονται στο κατά τόπους διαφορετικό ποσοστό Co (τοπικός διαφορισμός). Το κοβάλτιο (Co) παρουσιάζεται σκουρόχρωμο λόγω χαμηλότερου ατομικού αριθμού σε σχέση με το βολφράμιο (W).



### 6.1.3.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X

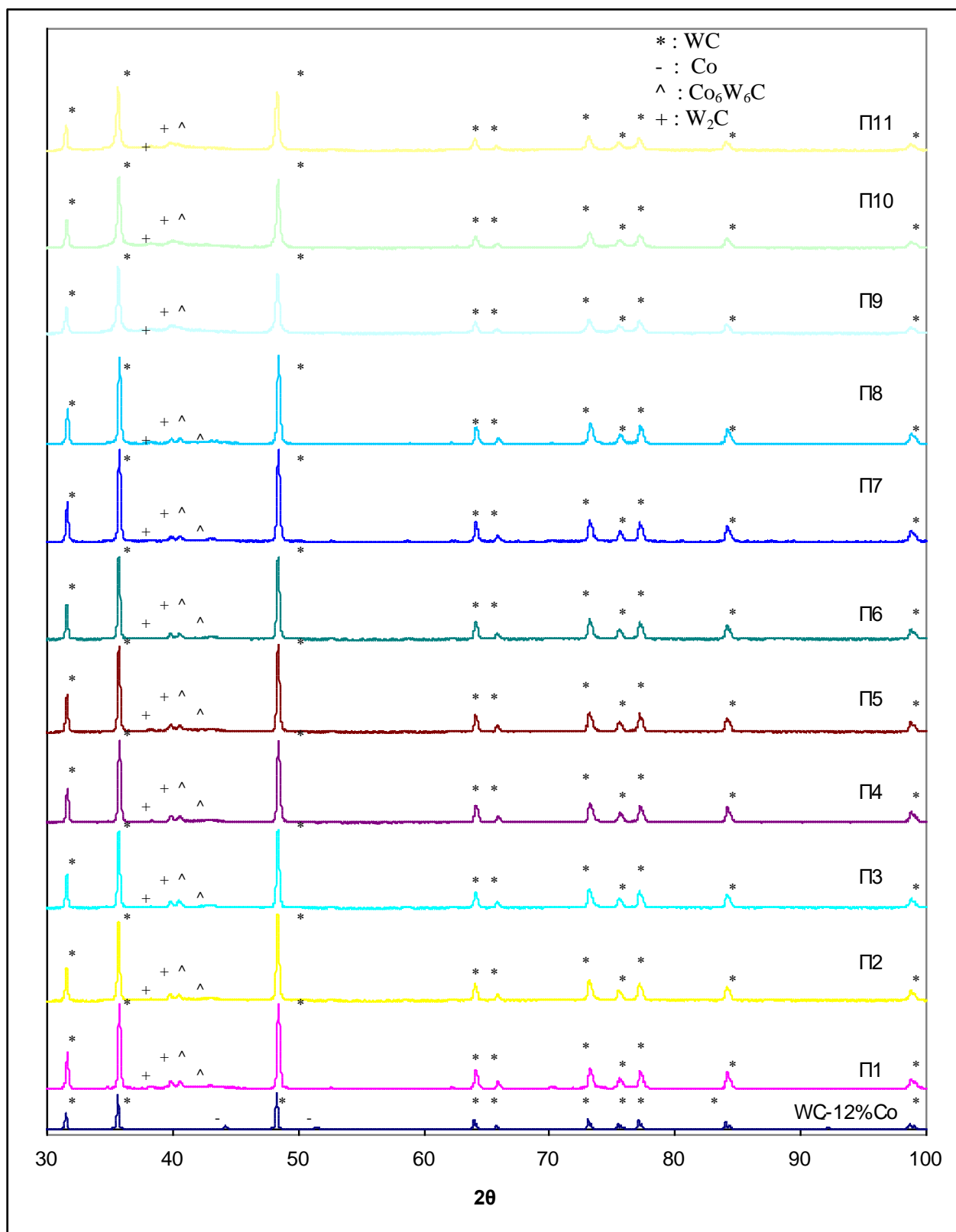
Στην Εικόνα 6.13.i παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του

ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για κάθε στάδιο του ψεκασμού με την τεχνική Taguchi (Πίνακας 5.5 και Πίνακας 5.6).

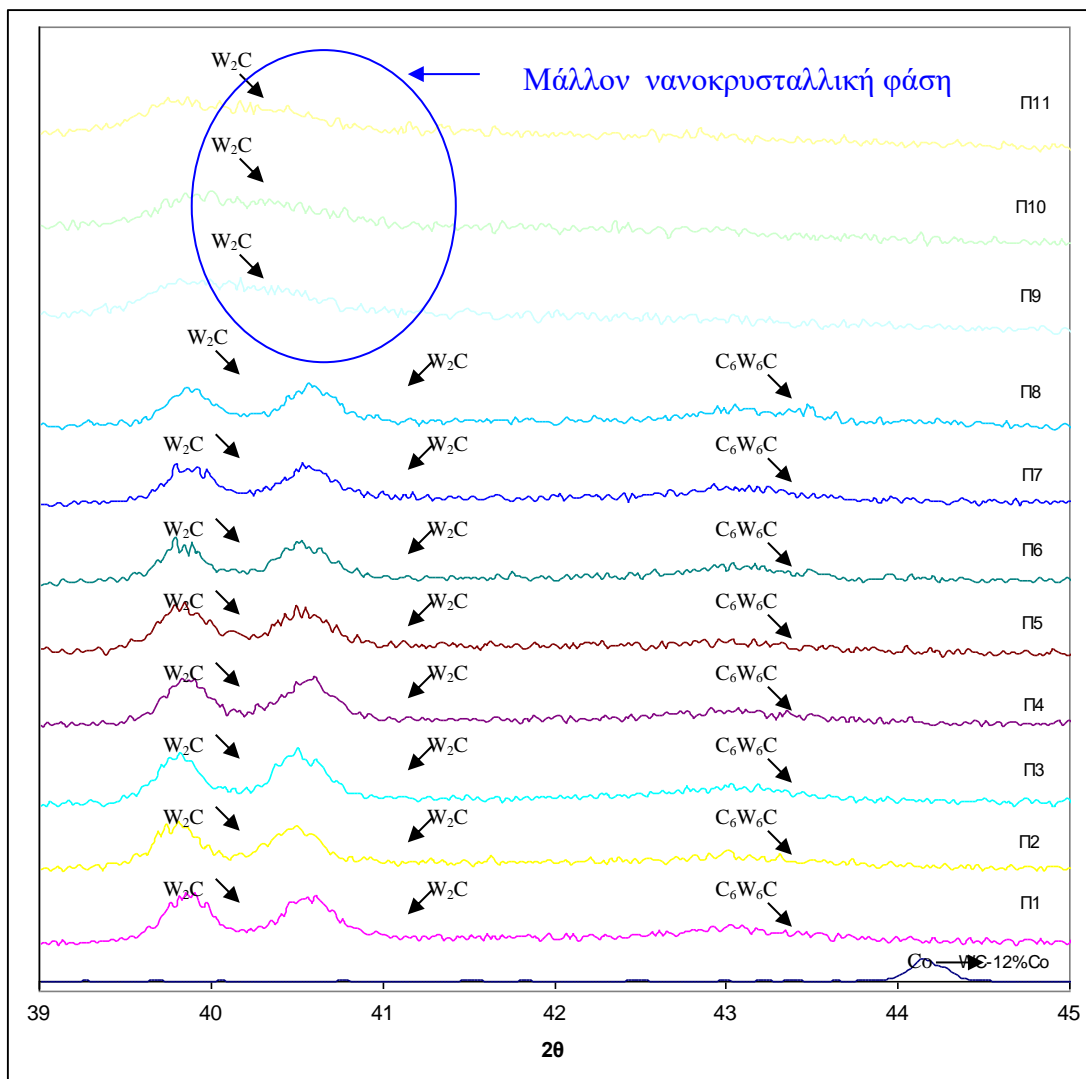
Όλα τα διαγράμματα των επικαλύψεων συγκριτικά με το διάγραμμα φάσεων της κόνης παρουσιάζουν κάποιες νέες κορυφές οι οποίες μελετήθηκαν. Ειδικά στην περιοχή  $39^{\circ}$ - $45^{\circ}$  παρουσιάζονται κάποιες κορυφές που δείχνουν την εμφάνιση του καρβιδίου  $W_2C$  και της φάσης  $Co_6W_6C$ .

Στην Εικόνα 6.13.ii παρουσιάζεται λεπτομέρεια της περιοχής αυτής, η οποία δείχνει τις νέες κορυφές και πώς προχωρώντας τα στάδια του ψεκασμού η φάση  $Co_6W_6C$  δεν παρουσιάζεται στις επικαλύψεις, ενώ αλλάζει και η μορφολογία των κορυφών  $W_2C$  δίνοντας μία πλατιά κορυφή η οποία σχετίζεται πιθανόν με τη δημιουργία μιας νανοκρυσταλλικής φάσης στην επικάλυψη. Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους κόκκων των φάσεων, με βάση την εξίσωση Debye Scherrer, έδωσε τιμές της τάξης των 30-35nm. Η νανοκρυσταλλική φάση πιθανόν προέρχεται από διαλυτοποίηση του βολφραμίου και του άνθρακα στο τηγμένο κοβάλτιο κατά τον ψεκασμό [81].

Συσχετίζοντας τα αποτελέσματα αυτά με τις λεπτομέρειες της δομής με το σύστημα των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Εικόνα 6.13.i-στ), επιβεβαιώνονται οι ενδείξεις διαφορετικών φάσεων λόγω των ενδιάμεσων χρωματισμών, οι οποίες κάλυπταν ένα μεγάλο μέρος κυρίως στις επικαλύψεις του υλικού WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος.



**Εικόνα 6.13.i:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-12%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για κάθε στάδιο του ψεκασμού με την τεχνική Taguchi



Εικόνα 6.13.ii: Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων -X της Εικόνας 6.13.i

### 6.1.4 Επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

#### 6.1.4.α Αποτελέσματα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού

Το υλικό WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος μελετήθηκε αρχικά με τη μέθοδο της σταδιακής αλλαγής παραμέτρων και στη συνέχεια με την τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προέκυψαν με τις συνθήκες ψεκασμού που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 5.7.

	Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
Π1	1135	48	5,54	22,2	3,7
Π2	1258	76,4	6,62	23,8	3
Π3	870	77,3	6,87	27,1	5,3
Π4	1085	53,2	6,34	22,9	4,2
Π5	1201	47,2	5,93	20,1	4,1
Π6	528	91,1	7,49	32,3	4,5
Π7	699	71,5	5,82	20,1	2,8
Π8	1142	47,2	5,67	23,6	2,5

**Πίνακας 6.9:** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-17%Co

Το πρώτο στάδιο της στατιστικής ανάλυσης περιλαμβάνει αντίστοιχα γραφήματα της μέσης απόκρισης για κάθε τιμή παραμέτρου. Με βάση τις τιμές που λαμβάνονται για κάθε ιδιότητα, κατασκευάζεται ο Πίνακας 6.10 και τα αντίστοιχα διαγράμματα 6-10 των ιδιοτήτων συναρτήσει των μέσων τιμών, για το WC-17%Co.

Από τα διαγράμματα συμπεραίνουμε για το υλικό WC-17%Co ότι η μικροσκληρότητα επηρεάζεται κυρίως από την ταχύτητα κίνησης του όπλου ψεκασμού, ενώ σημαντική είναι και η επίδραση της τροφοδοσίας της πούδρας και της

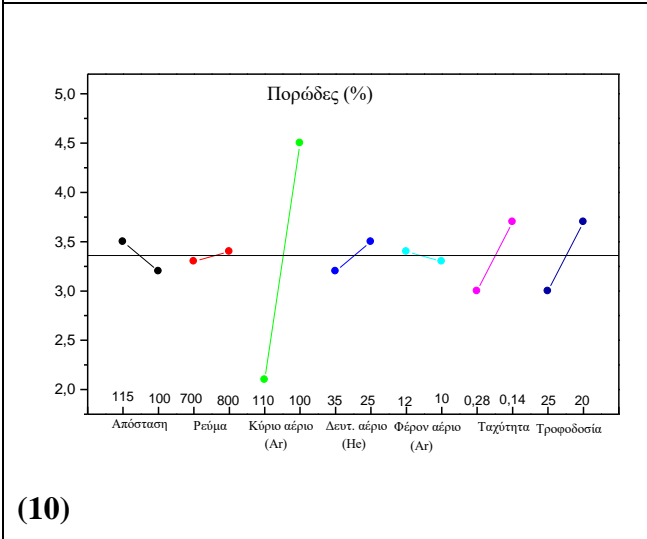
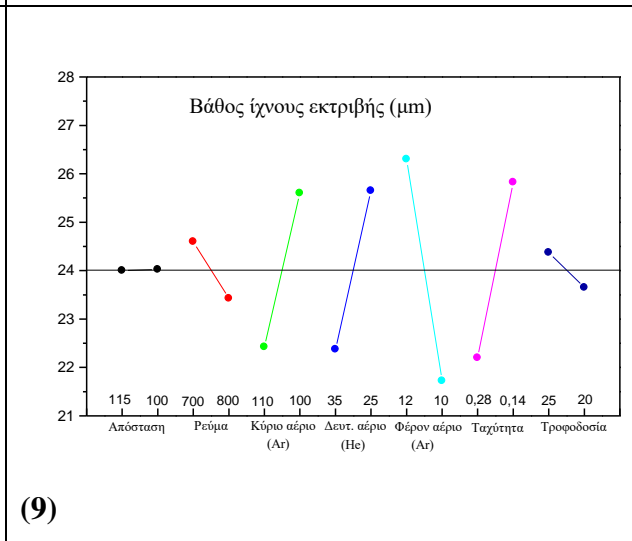
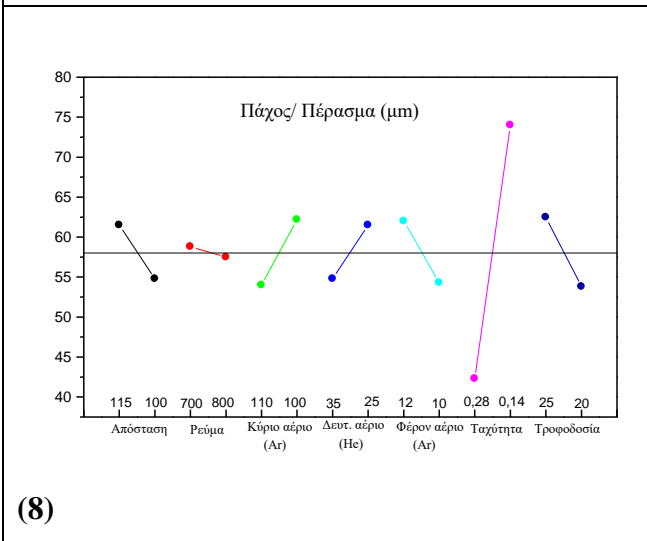
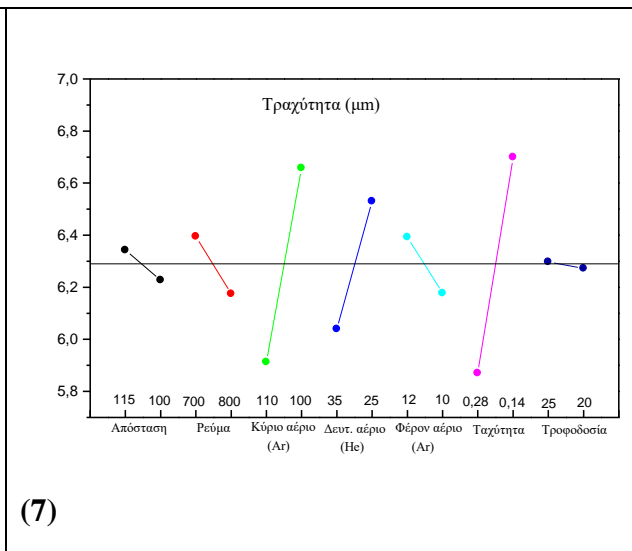
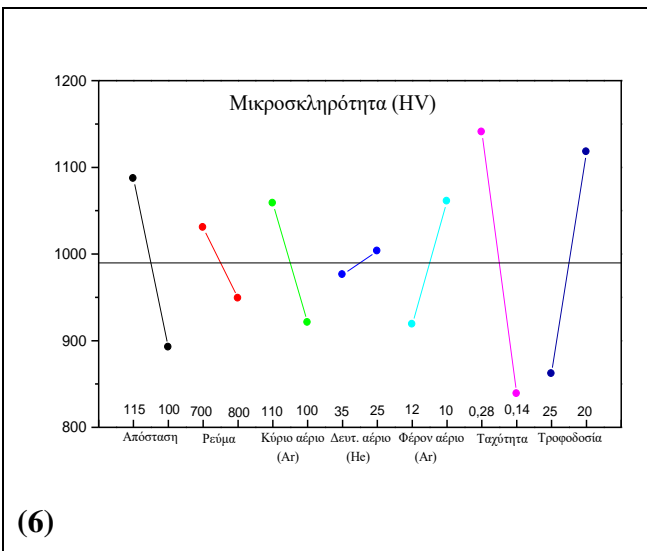


απόστασης ψεκασμού. Η τραχύτητα εξαρτάται κυρίως από την ταχύτητα και τη ροή του κύριου αερίου. Το φέρον αέριο είναι η βασική παράμετρος που επιδρά στο βάθος ίχνους χαραγής και ακολουθούν οι ροές των αερίων και η ταχύτητα. Η ροή του κύριου αερίου επηρεάζει σχεδόν αποκλειστικά το ποσοστό του πορώδους στις επικαλύψεις. Η απόδοση επηρεάζεται σχεδόν αποκλειστικά από την ταχύτητα κίνησης του όπλου.

Τα διαγράμματα αυτά δίνουν μια πρώτη εικόνα της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού στις ιδιότητες της επικάλυψης. Περαιτέρω στατιστική ανάλυση με την Ανάλυση Διακύμανσης των αποτελεσμάτων οδήγησε σε πιο ακριβή και ποσοτικά αποτελέσματα. Επιπλέον μελετήθηκε το ποσοστό επίδρασης κάθε παραμέτρου ψεκασμού στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11.

		Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
<b>Απόσταση (mm)</b>	115	1087	63,7	6,3	24,0	4,1
	100	893	64,2	6,2	24,0	3,5
<b>Ρεύμα (A)</b>	700	1031	65,7	6,4	24,6	3,8
	800	949	62,3	6,2	23,4	3,4
<b>Κύριο αέριο (Ar) (slpm)</b>	110	1059	60,8	5,9	22,4	3
	100	921	67,2	6,7	25,6	4,5
<b>Δευτ. αέριο (He) (slpm)</b>	35	976	61,0	6,0	22,4	4
	25	1003	67,0	6,5	25,7	3,6
<b>Φέρον αέριο (Ar) (slpm)</b>	12	919	65,9	6,4	26,3	4
	10	1061	62,1	6,2	21,7	3,5
<b>Ταχύτητα (m/s)</b>	0,28	1141	48,9	5,9	22,2	3,6
	0,14	839	79,1	6,7	25,8	3,9
<b>Τροφοδοσία πούδρας (g/min)</b>	25	862	65,9	6,3	24,4	3,8
	20	1118	62,0	6,3	23,7	3,7

**Πίνακας 6.10:** Μέσος όρος κάθε τιμής για κάθε παράμετρο για το WC-17%Co (APS)



**Διαγράμματα 6-10:** Επίδραση έκαστης παραμέτρου ψεκασμού κάθε μετρούμενου χαρακτηριστικού της επικάλυψης (WC-17%Co)

	Απόσταση (mm)	Ρεύμα (A)	Κύριο αέριο (Ar) (slpm)	Δευτ. αέριο (He) (slpm)	Φέρον αέριο (Ar) (slpm)	Ταχύτητα (m/s)	Τροφοδοσία πούδρας (g/min)
<b>Μικροσκληρότητα (HV)</b>	15,7% (115)	2,8% (700)	7,8% (110)	0,3% (25)	8,4% (10)	37,8% (0,28)	27,2% (20)
<b>Απόδοση (%)</b>	0% (115)	1,1% (700)	4% (100)	3,5% (25)	1,4% (12)	88,5% (0,14)	1,5% (25)
<b>Τραχύτητα (μm)</b>	0,8% (100)	3,0% (800)	34,9% (110)	15,1% (35)	2,9% (10)	43,3% (0,28)	0,0% (20)
<b>Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)</b>	0,0% (115)	2,4% (800)	17,8% (110)	18,9% (35)	36,95% (10)	23,1% (0,28)	0,9% (20)
<b>Πορώδες (%)</b>	10,5% (100)	0,5% (800)	73,6% (110)	5,7% (35)	7,1% (10)	2,4% (0,28)	0,2% (20)
<b>Πίνακας 6.11: Αποτελέσματα της ANOVA για το WC-17%Co</b>							

Από την ανάλυση για το υλικό WC-17%Co συμπεραίνεται ότι η μικροσκληρότητα εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ταχύτητα του όπλου σε ποσοστό 37,8% και είναι μεγαλύτερη για τη μεγαλύτερη τιμή της (0.28m/s). Μικρότερη επίδραση προκαλεί η τροφοδοσία της πούδρας (27,2%) και η απόσταση ψεκασμού (15,7%) (Πίνακας 6.12).

Η τραχύτητα εξαρτάται ουσιαστικά από δύο παράγοντες, την ταχύτητα κίνησης του όπλου και τη ροή του βασικού αερίου. Η ταχύτητα επιδρά σε ένα παράγοντα 43,3% και παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για τη μεγαλύτερη τιμή της. Η ροή του αργού είναι ομοίως σημαντική σε ποσοστό 34,9%. Οι άλλες παράμετροι ψεκασμού έχουν πολύ μικρή επίδραση στην ιδιότητα αυτή.

Το βάθος του ίχνους χαραγής επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Ειδικότερα μεγάλη επίδραση (36,95%) προκαλεί το φέρον αέριο ενώ οι ροές κύριου και δευτερογενούς αερίου και η ταχύτητα του όπλου επιδρούν σε ένα ποσοστό 20% περίπου.

Το πορώδες επηρεάζεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από τη ροή του αργού (83,3%, 110slpm) ενώ οι άλλες παράμετροι το επηρεάζουν σε ασήμαντο σχεδόν βαθμό χωρίς κάποια ιδιαίτερη διάκριση.

Οι καταλληλότερες συνθήκες ψεκασμού που απορρέουν από τη διαδικασία Taguchi είναι: απόσταση ψεκασμού 115mm, ρεύμα 700, κύριο αέριο 110slpm, δευτεροταγές αέριο 35slpm, φέρον αέριο 10slpm, ταχύτητα όπλου 0.28m/s και τροφοδοσία 20g/min.

Για τη συνέχιση των πειραμάτων κατασκευάστηκε δεύτερος πίνακας Taguchi  $L_4$  όπου μεταβλήθηκαν οι τιμές του φέροντος αερίου, της ταχύτητας κίνησης του όπλου και η τροφοδοσία της πούδρας του υλικού. (Παρατήρηση: λόγω έντονων συνθηκών ψεκασμού στις ροές των αερίων δε μεταβλήθηκε η ροή του κύριου αερίου, που αποτελεί βασική παράμετρο για τη μείωση του πορώδους, αλλά μεταβλήθηκαν οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν, οι οποίες επηρεάζουν εξίσου την ποιότητα των επικαλύψεων) (Πίνακας 5.8). [85]

Οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων με βάση το νέο πίνακα συνθηκών ψεκασμού παρουσιάζονται στον Πίνακας 6.12.

	Μικροσκληρότητα (HV)	Απόδοση (%)	Τραχύτητα (μm)	Βάθος ίχνους εκτριβής (μm)	Πορώδες (%)
Π9	1042	77,5	5,8	26,1	5
Π10	1366	78	5,5	22,2	3,7
Π11	1107	80	4,8	24,3	3
Π12	1161	72	5,5	23	4,2

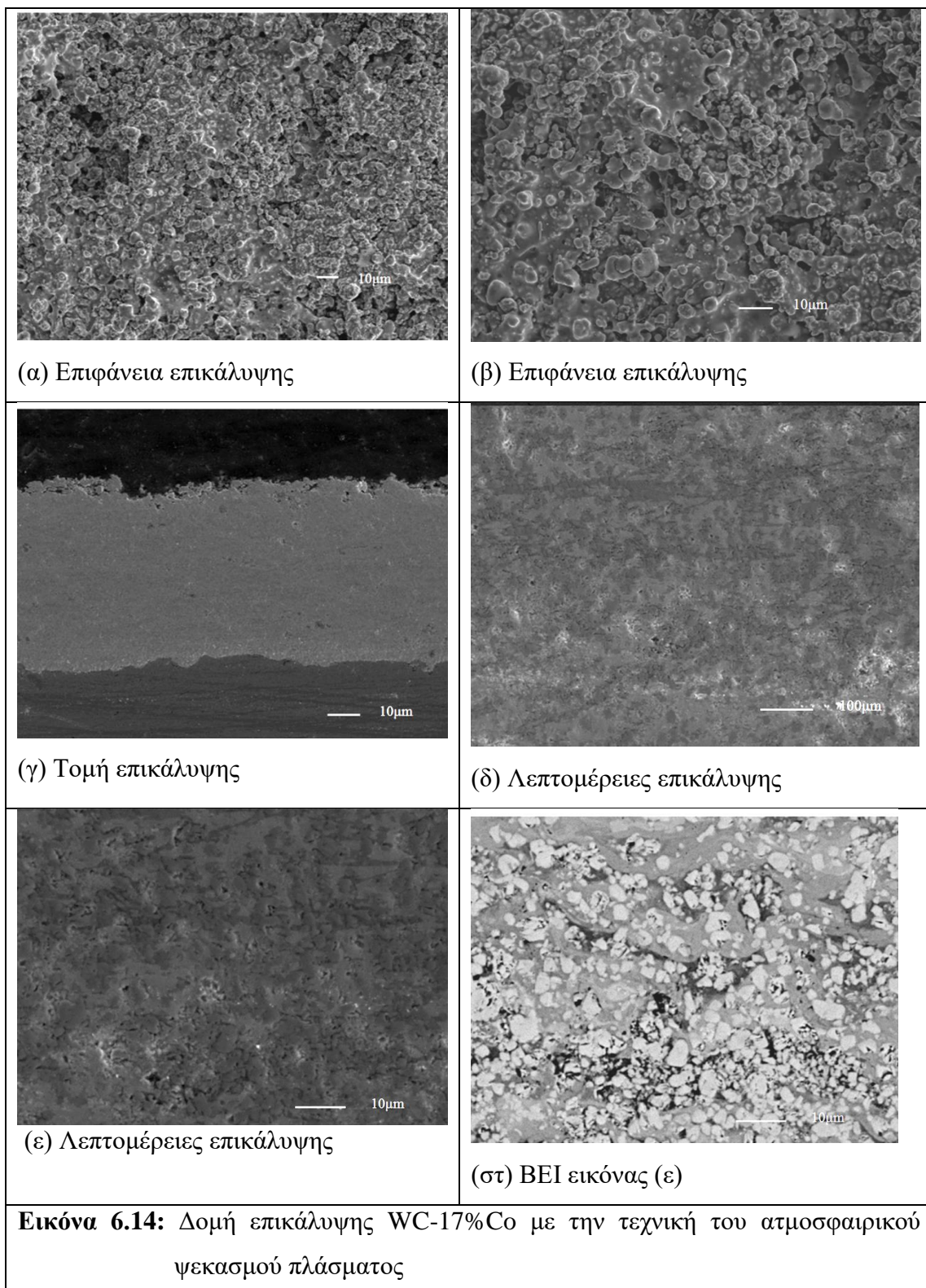
**Πίνακας 6.12:** Τιμές ιδιοτήτων των επικαλύψεων για το WC-17%Co (Συνθήκες Πίνακα 5.8)

Οι προτεινόμενες τιμές των συνθηκών ψεκασμού που προέκυψαν με βάση τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των επικαλύψεων είναι αυτές του πειράματος 9 (Π9).

#### 6.1.4.β Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μορφολογίας των επικαλύψεων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Οι επικαλύψεις εξετάζονταν σε όλα τα στάδια της διαδικασίας επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού ως προς τη μορφολογία τους (πορώδες, τραχύτητα, χημική σύσταση, πρόσφυση στο υπόστρωμα).

Στην Εικόνα 6.14 παρουσιάζεται η δομή της επικάλυψης όπως φαίνεται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Οι εικόνες (α) και (β) δείχνουν την επιφάνεια της επικάλυψης σε δύο μεγεθύνσεις, η οποία παρουσιάζει μία καλή ομοιομορφία. Η τομή της επικάλυψης στην εικόνα (γ) επιβεβαιώνει την τραχύτητα (5,5μm), η οποία είναι λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του υλικού WC-12%Co (4,7μm) καθώς και το πορώδες (3,7%). Δεν ανιχνεύτηκαν οξείδια, άτηκτα σωματίδια και ρωγματώσεις ή αποκολλήσεις της επικάλυψης με το υπόστρωμα. Οι εικόνες (δ) και (ε) παρουσιάζουν λεπτομέρειες της επικάλυψης και η εικόνα (στ) είναι η αντίστοιχη της (ε) με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Στην εικόνα 6.14-στ παρουσιάζονται περιοχές με πιο σκούρο χρώμα, εντονότερες από αυτές που παρουσιάζονταν αντίστοιχα στην επικάλυψη του υλικού WC-12%Co. Οι ενδείξεις αυτές οφείλονται στο μεγαλύτερο ποσοστό κοβαλτίου που έχουν οι κόνεις ψεκασμού.

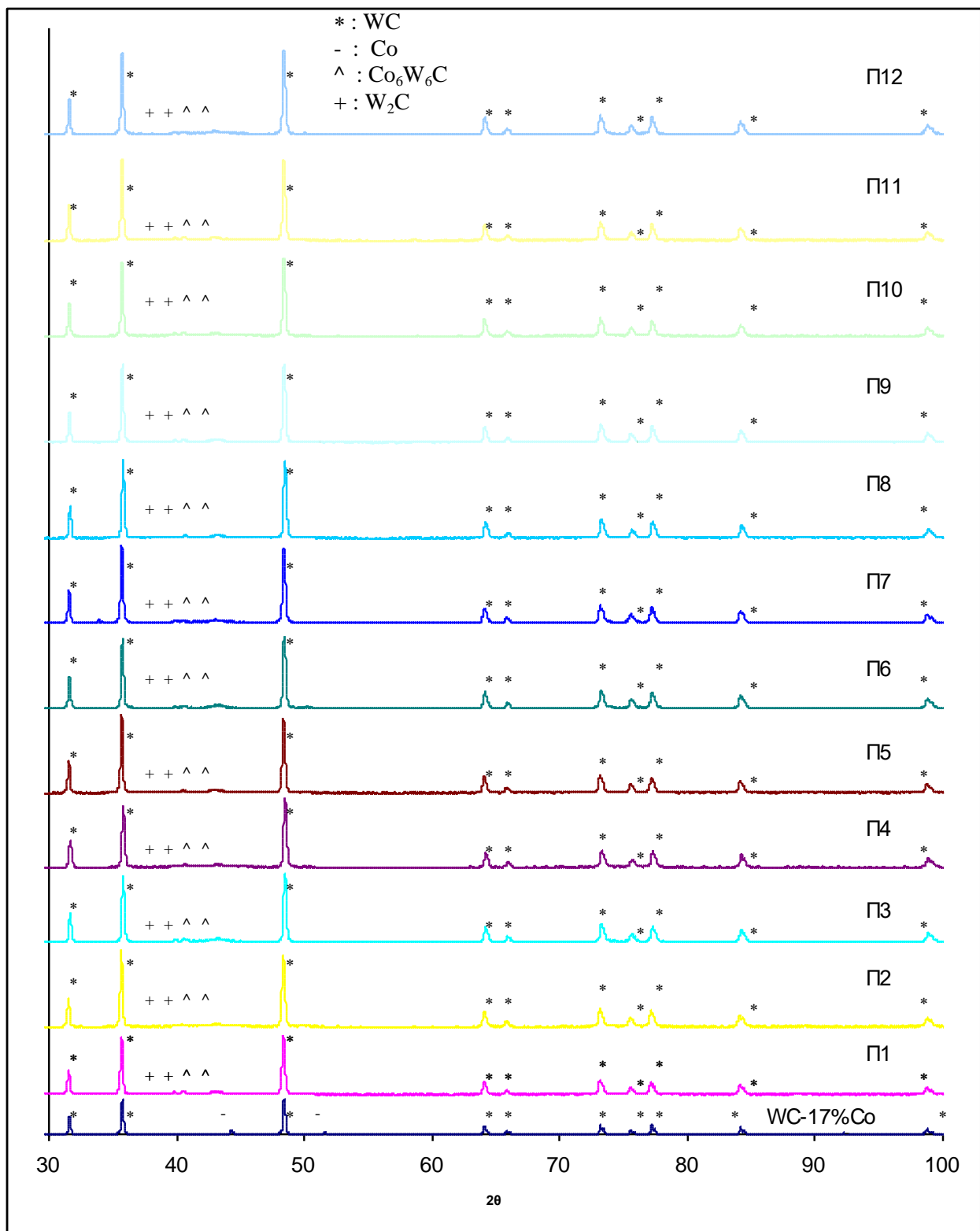


#### 6.1.4.γ Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μικροδομής των επικαλύψεων με Περίθλαση Ακτίνων-X

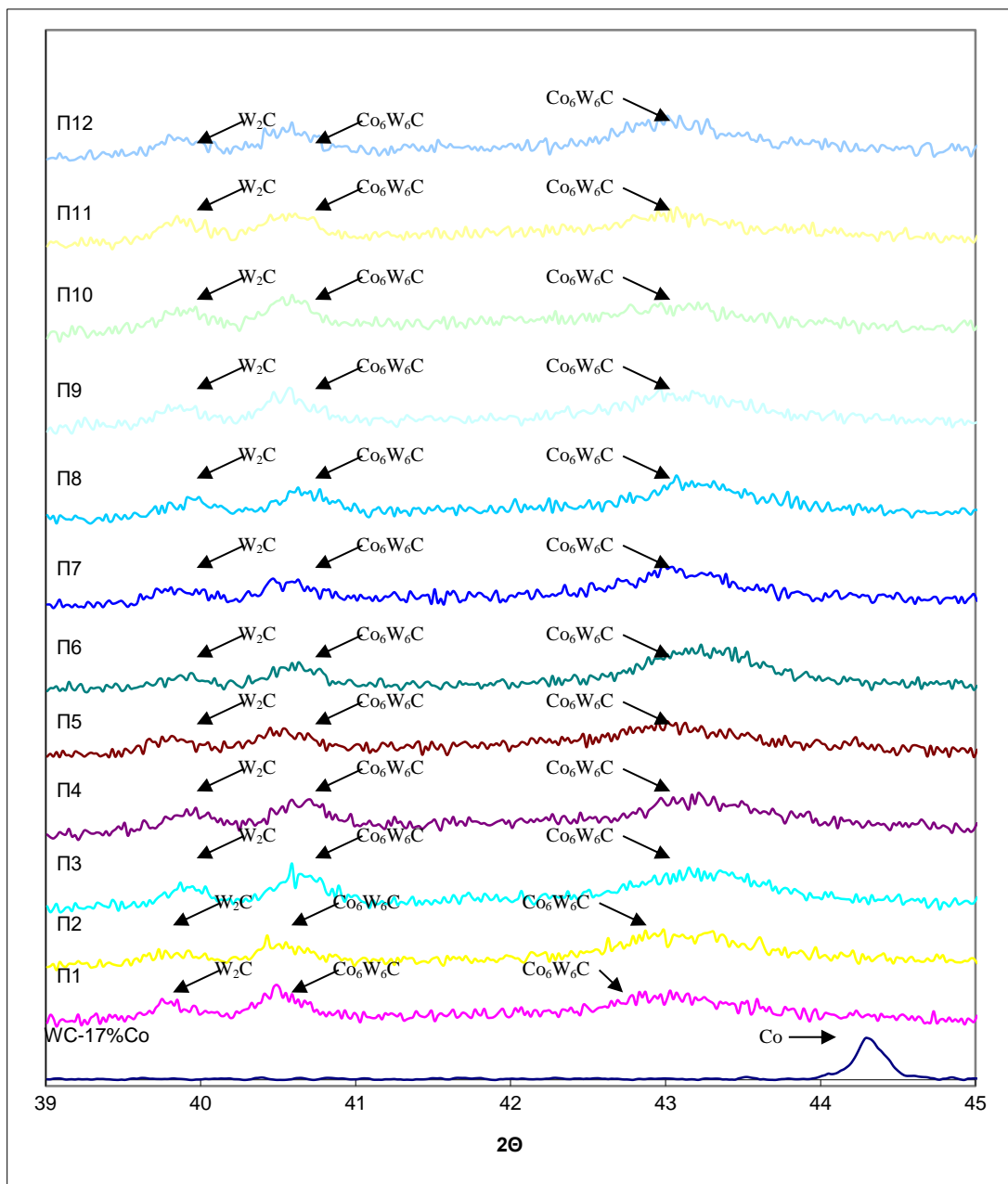
Στην Εικόνα 6.15.i παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος σύμφωνα με την τεχνική Taguchi (Πίνακας 5.7 και Πίνακας 5.8). Οι φάσεις που παρατηρούνται είναι του κοβαλτίου και του καρβιδίου, ενώ και στις επικαλύψεις WC-17%Co παρουσιάζονται στα διαγράμματα των επικαλύψεων κάποιες νέες κορυφές στην περιοχή  $39^{\circ}$ - $45^{\circ}$  οι οποίες είναι κορυφές του καρβιδίου  $W_2C$  και της φάσης  $Co_6W_6C$ . Οι φάσεις αυτές δημιουργούνται κατά τη διαλυτοποίηση των καρβιδίων στη μεταλλική μήτρα κοβαλτίου κατά τον ψεκασμό.

Στην Εικόνα 6.15.ii παρουσιάζεται λεπτομέρεια της περιοχής αυτής, η οποία δείχνει τις νέες κορυφές, ενώ παραμένει σε όλες τις επικαλύψεις η φάση  $Co_6W_6C$ . Υπολογισμός του μέσου μεγέθους κόκκων των φάσεων, με βάση την εξίσωση Debye Scherre, έδωσε τιμές της τάξης των 45-60nm.





**Εικόνα 6.15.i:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων  $-X$  της κόνης WC-17%Co και των αντίστοιχων επικαλύψεων με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για κάθε στάδιο της επίδρασης με την τεχνική Taguchi



Εικόνα 6.15.ii: Λεπτομέρεια των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων -X της εικόνας 6.15.i

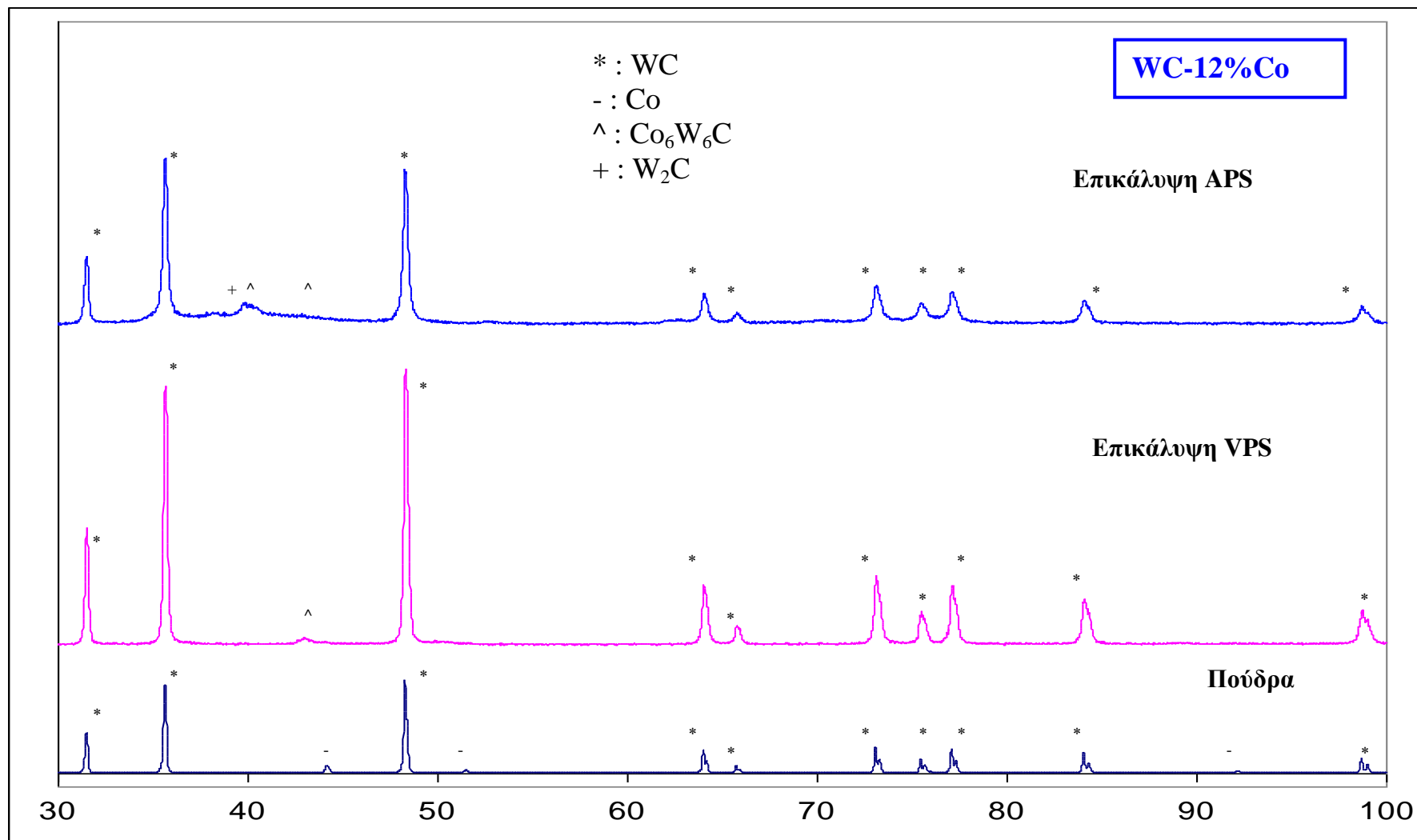
### 6.1.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης παραμέτρων ψεκασμού στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων

Συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.13 παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο

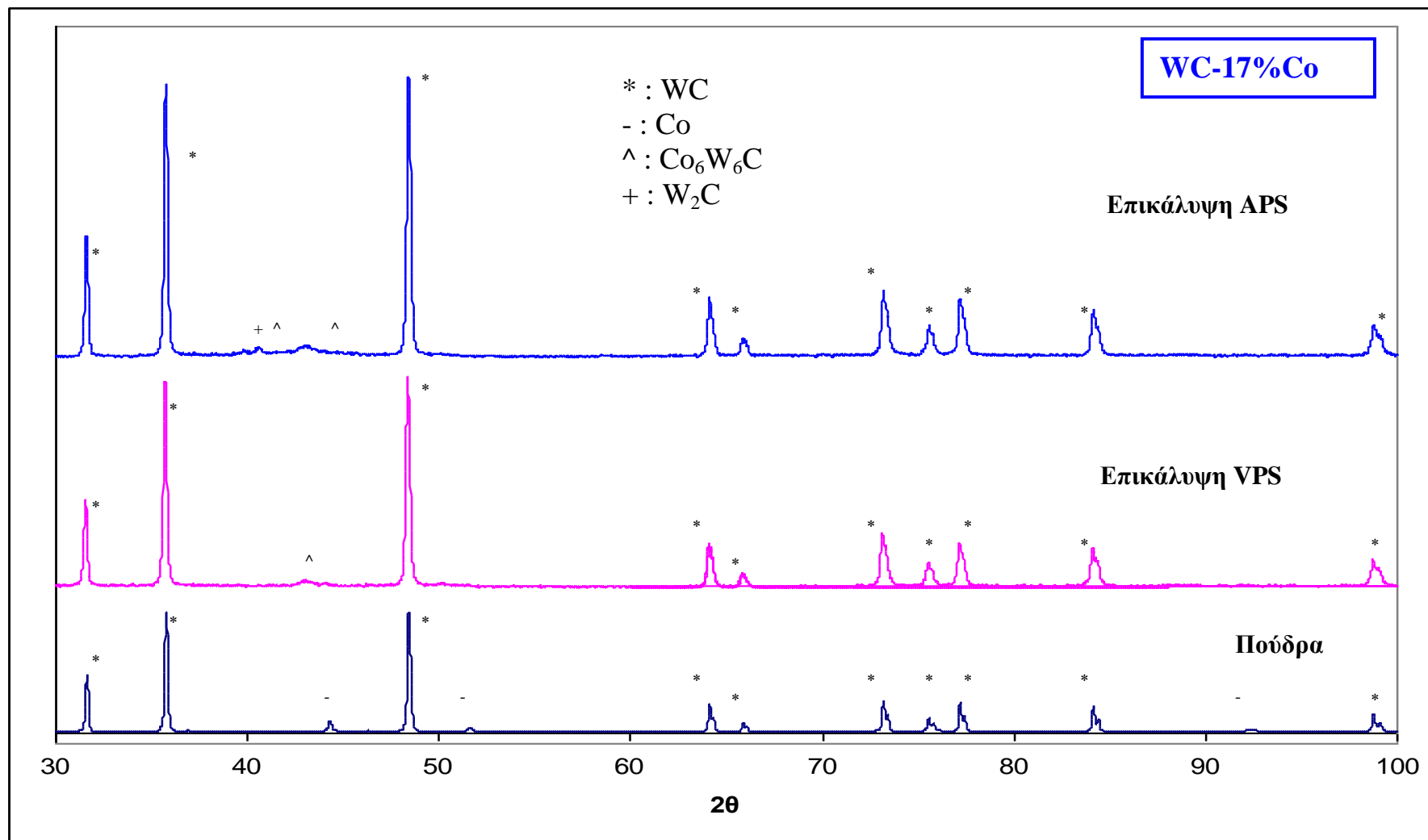
κενό για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co μετά τον συνδυασμό των δύο τεχνικών σχεδιασμού παραμέτρων και τα χαρακτηριστικά αυτών.

Στις Εικόνες 6.16.i και 6.16.ii παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τις κόνεις ψεκασμού και τις τελικές επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co για τις τεχνικές ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό.

	WC-12%Co		WC-17%Co	
	APS	VPS	APS	VPS
<b>Απόσταση (mm)</b>	120	305	115	280
<b>Ρεύμα (A)</b>	800	700	700	700
<b>Κύριο αέριο Ar (slpm)</b>	110	70	110	70
<b>Δευτερεύον αέριο He (slpm)</b>	35	30	35	20
<b>Φέρον αέριο Ar (slpm)</b>	10	3	10	3
<b>Ταχύτητα όπλου (m/s)</b>	0.28	0.75	0.21	0.75
<b>Τροφοδοσία πούδρας (gr/min)</b>	25	26	20	26
<b>Πίεση θαλάμου (mbar)</b>	-	30	-	50
<b>Μικροσκληρότητα (HV)</b>	1076	870	1042	568
<b>Πορώδες (%)</b>	2,5	5	5	6
<b>Τραχύτητα (μm)</b>	4,7	5,9	5,8	8,8
<b>Βάθος ίχνους χαραγής (μm, 150N)</b>	23,6	53	26,1	49,2
<b>Πίνακας 6.13: Βέλτιστες τιμές των παραμέτρων ψεκασμού πλάσματος στις επικαλύψεις και τα χαρακτηριστικά αυτών</b>				



**Εικόνα 6.16.i:** Πούδρα WC-12%Co και οι επικαλύψεις για κάθε τεχνική



**Εικόνα 6.16.ii:** Κόνη WC-17%Co και οι επικαλύψεις για κάθε τεχνική

### 6.1.6 Συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη της μορφολογίας και της μικροδομομής των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co που αναπτύχθηκαν με τις τεχνικές του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και του ψεκασμού πλάσματος υπό κενό καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

A. Από την εξέταση της επιφάνειας και των κάθετων τομών με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης καταλήγουμε στα ακόλουθα:

1. Οι επικαλύψεις που παρήχθησαν παρουσιάζουν μικρή τραχύτητα (4-9μm) (ομοιογενή επιφάνεια) και μικρά ποσοστά πορώδους (2,5-6%)

2. Δεν παρατηρήθηκαν άτηκτα σωματίδια, μικρορωγματώσεις ή αποκολλήσεις από το υπόστρωμα, το οποίο πιστοποιεί και την καλή του πρόσφυση σε αυτό.

3. Η χρήση του συστήματος οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία δίνει τη δυνατότητα απεικόνισης με μεγαλύτερη λεπτομέρεια της μικροδομής των επικαλύψεων, βοήθησε στην ανίχνευση περιοχών με διαφορετικές αποχρώσεις. Οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν στα καρβίδια, οι σκούρες στο κοβάλτιο ενώ οι ενδιάμεσες δίνουν ενδείξεις για ανάμειξη των αρχικών συστατικών της σκόνης και ανάπτυξη νέων φάσεων. Συγκρίνοντας της επικαλύψεις με βάση αυτή τη λεπτομέρεια οι επικαλύψεις με ψεκασμό στο κενό παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια σε σχέση με αυτές του ατμοσφαιρικού ψεκασμού στις οποίες φαίνονται στρογγυλοποιημένα τα καρβίδια και περιοχές με ενδιάμεσους χρωματισμούς σε μεγαλύτερη έκταση.

B. Από την ανάλυση της μικροδομής με χρήση περίθλασης ακτίνων-X καταλήγουμε στα ακόλουθα:

1. Οι επικαλύψεις με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού παρουσιάζουν εμφάνιση του καρβιδίου  $W_2C$  και της φάσης  $Co_6W_6C$  σε αντίθεση με τις επικαλύψεις ψεκασμού στο κενό που εμφανίζουν κυρίως της φάση  $Co_6W_6C$ .

2. Συσχετίζοντας την ύπαρξη του προαναφερθέντος καρβιδίου και της φάσης με τις τιμές της μικροσκληρότητας που υπολογίστηκαν κατά το στάδιο της μελέτης της επίδρασης αιτιολογείται η μεγαλύτερη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ατμοσφαιρικού ψεκασμού ( $(HV_{200g})$  1076 για το υλικό WC-12%Co και  $(HV_{200g})$  1366 για το υλικό WC-17%Co) έναντι αυτών με ψεκασμό στο κενό ( $(HV_{200g})$  870 για το υλικό WC-12%Co και  $(HV_{200g})$  568 για το υλικό WC-17%Co)

3. Στις επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος στο κενό με το υλικό WC-12%Co, η άμορφη ή ναοκρυσταλλική φάση που παρατηρείται ίσως εξηγεί την μικρότερη μικροσκληρότητα σε σχέση με το υλικό WC-17%Co, το οποίο θα μελετηθεί και από την ακόλουθη τριβολογική μελέτη των επικαλύψεων.

4. Η χρήση ως δευτερεύοντος αερίου το υδρογόνο σε μία δοκιμή στους ψεκασμούς πλάσματος στο κενό οδηγεί σε εμφάνιση του καρβιδίου  $W_2C$ , η οποία δεν παρατηρείται με χρήση του ηλίου ως δευτερεύον αέριο.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι με τη μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού των επικαλύψεων παρασκευάστηκαν επικαλύψεις με πολύ καλές ιδιότητες.

Επιπλέον με τη μελέτη της επίδρασης κάθε παραμέτρου ψεκασμού στις ιδιότητες των επικαλύψεων, εμπλουτίζεται η επιστημονική γνώση γύρω από τις επικαλύψεις.

## 6.2 Τριβολογική μελέτη επικαλύψεων

Για την τριβολογική μελέτη των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές α)σε τριβόμετρο τύπου σφαίρας σε δίσκο για μελέτη του μηχανισμού φθοράς από τριβή ολίσθησης, β)σε όργανο εκτριβής (scratch test) για μελέτη του μηχανισμού φθοράς από εκτριβή τρίτου σώματος.

### 6.2.1 Δοκιμές σε τριβόμετρο τύπου ball-on-disk

Τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τριβόμετρο και αφορούσαν τις επικαλύψεις των δύο υλικών σε θερμικούς ψεκασμούς πλάσματος υπό κενό.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για διαφορετικές ταχύτητες ολίσθησης (1, 0.8, 0.6m/s) και διαφορετικά υλικά αντίπαλου σώματος (WC, steel, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Η σκληρότητα των αντίπαλων σωμάτων σχετίζεται με τον όγκο φθοράς, καθώς και τη δυσθραυστότητα αυτών [86].

Οι μεταβολές στην ταχύτητα πραγματοποιήθηκαν καθώς η ταχύτητα είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες κατά την μελέτη τριβής ολίσθησης, ενώ τα αντίπαλα σώματα επιλέχθηκαν τα μεν κεραμικά λόγω της αυξημένης σκληρότητας και δυσθραυστότητας τους, ενώ ο χάλυβας ως υλικό αναφοράς, καθώς οι επικαλύψεις κατά τις βιομηχανικές τους εφαρμογές έρχονται συνήθως σε επαφή με αυτόν.

Σε όλες τις τριβολογικές δοκιμές δεν ήταν μετρήσιμη η απώλεια μάζας της επικάλυψης. Πραγματοποιήθηκε έτσι υπολογισμός της φθοράς των αντίπαλων σωμάτων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-90.

Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη καταγραφή του συντελεστή τριβής αντίπαλου σώματος με τις επικαλύψεις.

Για τις επικαλύψεις WC-12%Co με τις τεχνικές APS και VPS πραγματοποιήθηκε περαιτέρω μελέτη σε υψηλές θερμοκρασίες (100, 200, 300, 400°C) με όλα τα υλικά ως αντίπαλα σώματα.



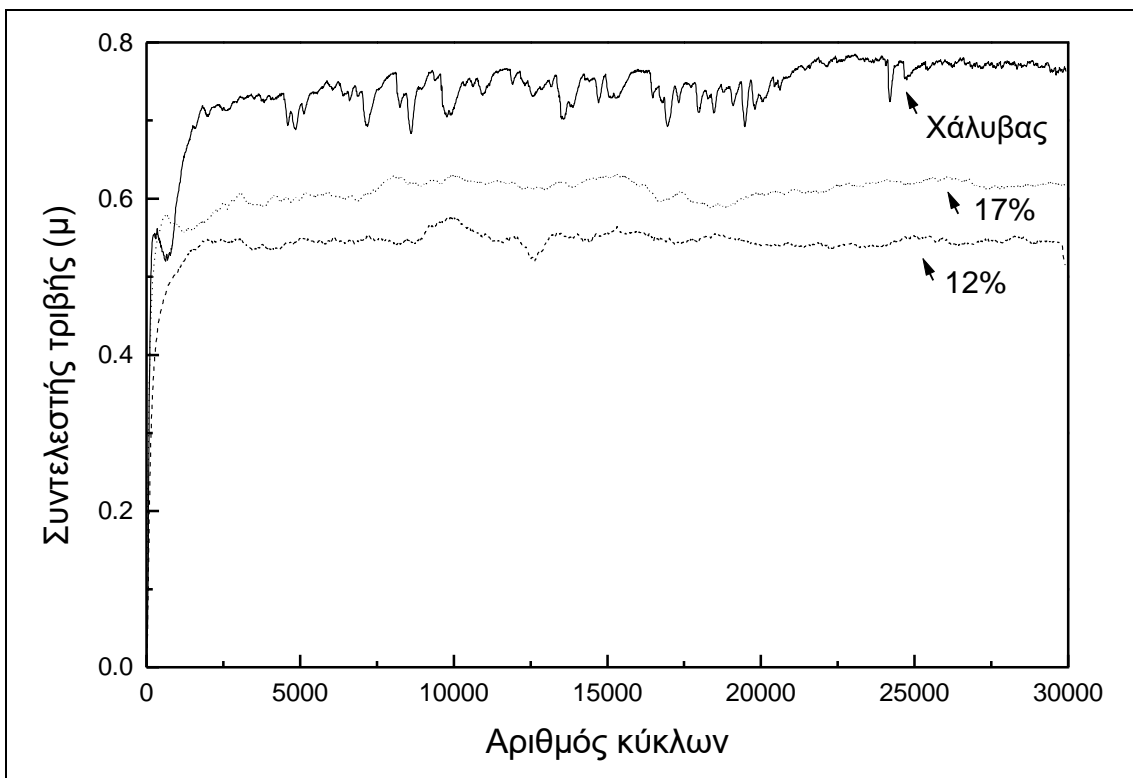
### 6.2.1.1 Αρχική μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με την τεχνική VPS

Στις αρχικές δοκιμές ο περιστρεφόμενος δίσκος ήταν το επικαλυμμένο δοκίμιο (ή ο χάλυβας, που αποτελεί το υλικό αναφοράς), ενώ το αντίπαλο σώμα ήταν σφαίρα αλουμίνιας διαμέτρου 6mm. Τα πειράματα έγιναν με γραμμική ταχύτητα 0.2m/sec, επιβαλλόμενο φορτίο 2 και 10N, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ελεγχόμενη σχετική υγρασία 30-40% . Υπήρχε σύγχρονη (on line) καταγραφή της εξέλιξης του συντελεστή τριβής μεταξύ των δύο εφαιπόμενων σωμάτων, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6.17.i**.

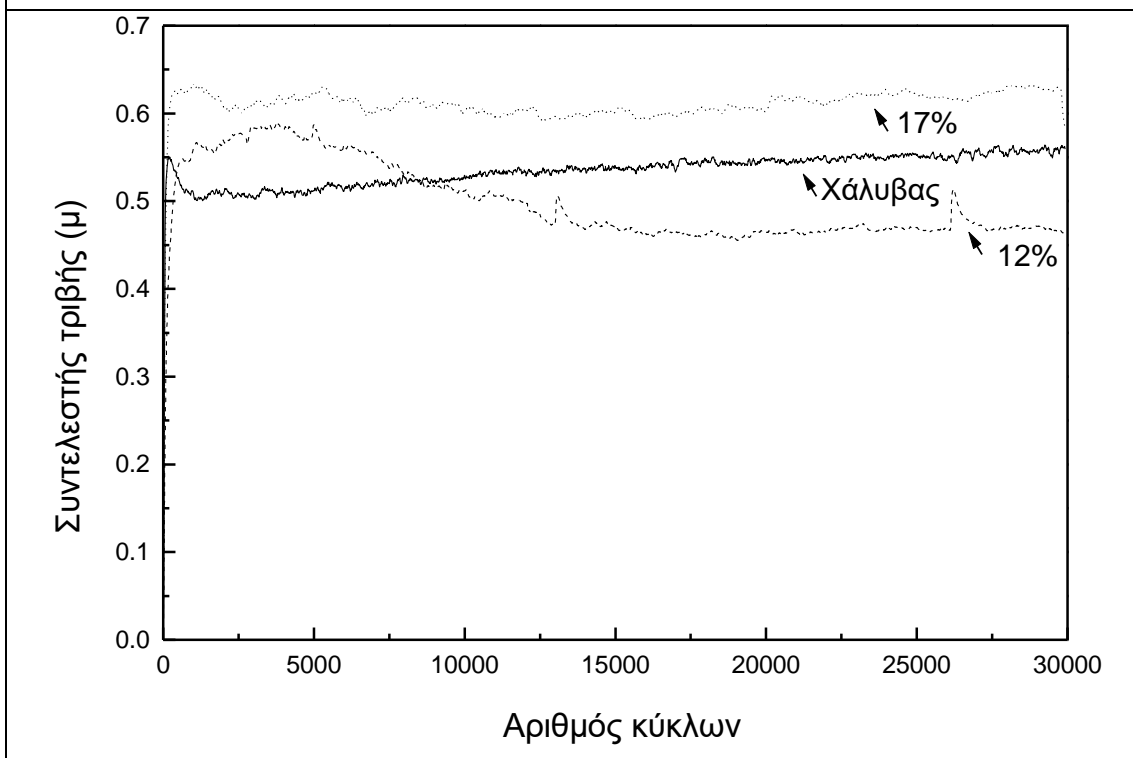
Υπό φορτίο 2N οι συντελεστές τριβής των δυο συστημάτων με την σφαίρα αλουμίνιας με τιμές 0.5-0.6, ήταν εμφανώς χαμηλότεροι από τον αντίστοιχο του χάλυβα με την σφαίρα αλουμίνιας, τιμής 0.8. Στην περίπτωση φορτίου 10N, ενώ μειώθηκε ο συντελεστής τριβής του WC-12%Co με την σφαίρα αλουμίνιας σε τιμή μικρότερη του 0.5, παρατηρήθηκε αύξηση πάνω από 0.6 στον συντελεστή τριβής του WC-17%Co με την σφαίρα αλουμίνιας.

Πρέπει να επισημανθεί ότι σε ένα τριβολογικό σύστημα η τριβή με τη φθορά δεν σχετίζονται με κάποιον άμεσο ή έκδηλο τρόπο. Επιβεβαίωση αυτού παρέχεται στην **Εικόνα 6.17.ii**, όπου παρουσιάζονται τα ίχνη φθοράς για φορτίο 10N. Το ίχνος φθοράς για τις επικαλύψεις ήταν πολύ μικρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο για την μη επικαλυμμένη επιφάνεια.

Το ίχνος φθοράς στην επικάλυψη WC-12%Co ήταν ελάχιστα ορατό, ενώ στην περίπτωση WC-17%Co το ίχνος ήταν πιο έντονο. Ήταν δε τόσο αμελητέα η φθορά των επικαλύψεων που δεν ήταν εφικτό να γίνει μέτρηση του βάθους του ίχνους για τον περαιτέρω υπολογισμό του συντελεστή φθοράς.

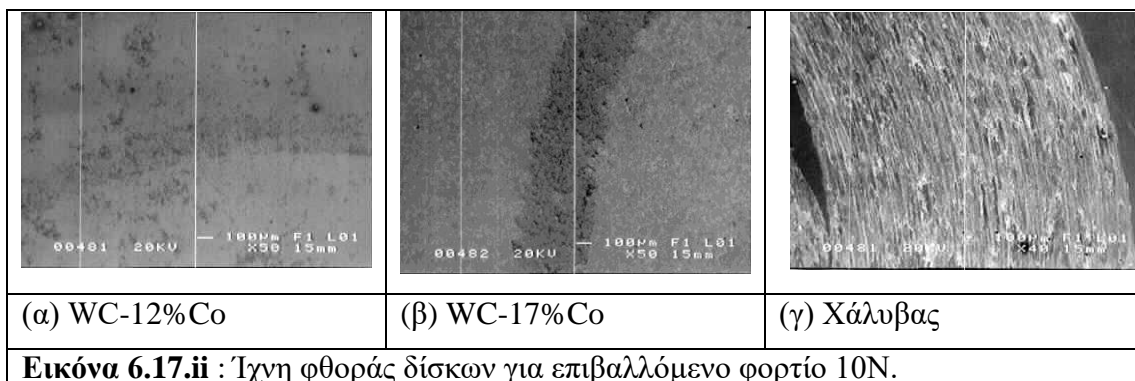


(α) Φορτίο 2N

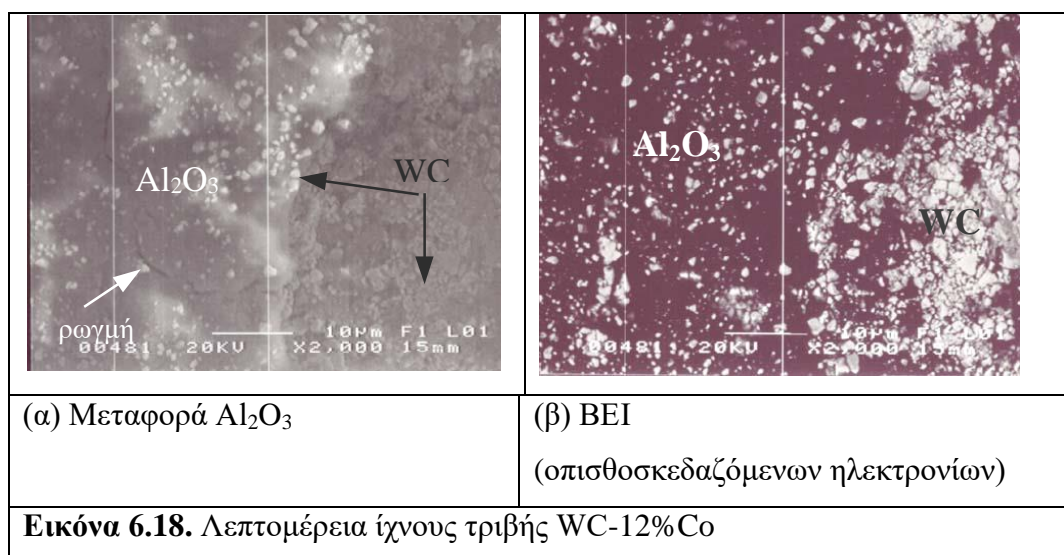


(β) Φορτίο 10N

**Εικόνα 6.17.ι.** Εξέλιξη συντελεστή τριβής των επικαλύψεων με το υλικό αναφοράς



Η ισοπέδωση των καρβιδίων της επικάλυψης και ο σχηματισμός στρώματος υλικού που έχει μεταφερθεί από την αντίπαλη σφαίρα  $Al_2O_3$  παρουσιάζονται στην **Εικόνα 6.18**. Οι ρωγματώσεις στην επιφάνεια υποδηλώνουν την έλλειψη συνοχής του και αποτελούν ένδειξη ότι με παράταση της ολίσθησης αυτό το στρώμα αποκολλάται σαν ελεύθερα θρύμματα. Η μικρή ποσότητα καρβιδίων που εντοπίστηκε πάνω στην επιφάνεια του στρώματος, αντιστοιχούν προφανώς στις μικροκορυφές επαφής των αντίπαλων σωμάτων, οι οποίες και έχουν αποκολληθεί από την επικάλυψη. Επιπλέον με την τριβή των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα τη σφαίρα  $Al_2O_3$ , η οποία έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από το Co, μπορεί να το μετατοπίσει, οδηγώντας έτσι σε αποκόλληση των καρβιδίων.



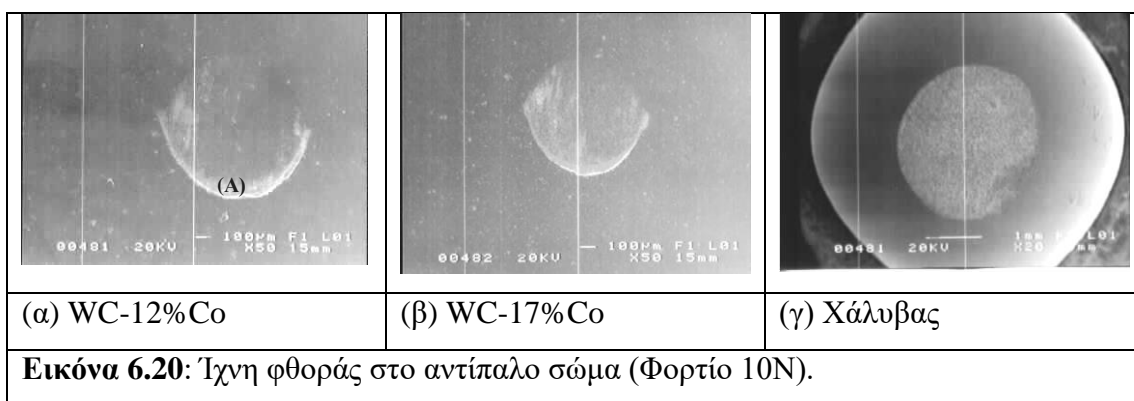
Σε αντιδιαστολή με τα προηγούμενα, η φθορά στον χάλυβα ήταν ιδιαίτερος εκτεταμένη, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6.19**. Κατόπιν μέτρησης του βάθους του

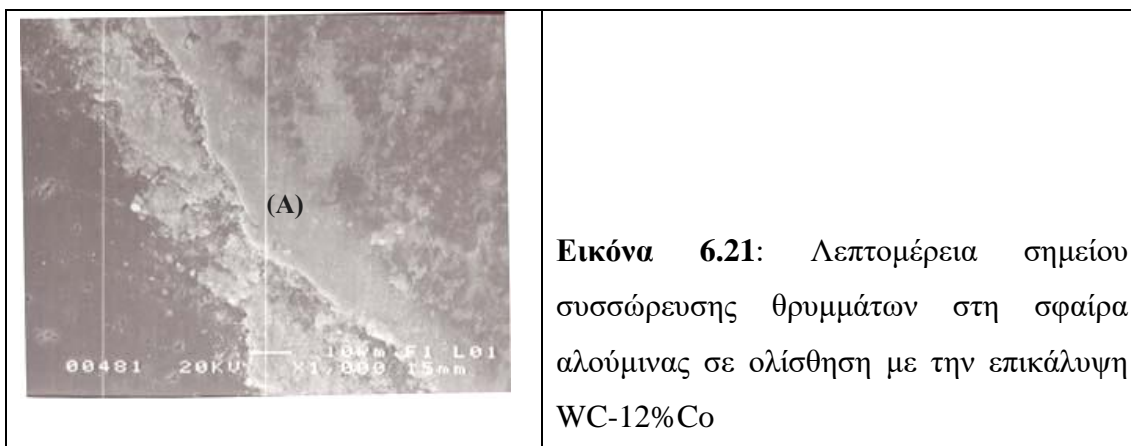
ίχνους φθοράς χάλυβα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές φθοράς:  $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$  για φορτίο 10N και  $2,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$  για φορτίο 2N.

Παρατηρήθηκαν και πάλι μεταφορά και συσσώρευση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (λευκό χρώμα), καθώς και χαραγές εκτριβής από την ολίσθηση της σφαίρας.



Στην **Εικόνα 6.20** παρουσιάζεται η φθορά στην αντίπαλη σφαίρα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στις επικαλύψεις, το ίχνος φθοράς στη σφαίρα ήταν διαμέτρου περίπου 0.5mm και ανιχνεύτηκε μικρή ποσότητα θρυμμάτων της επικάλυψης, συσσωρευμένη στο σημείο Α, όπως παρουσιάζεται σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια στην **Εικόνα 6.21**. Στη σφαίρα σε επαφή με τον χάλυβα, το ίχνος ήταν περίπου 2mm και ανιχνεύτηκε μικρή ποσότητα Fe και Cr, στοιχεία του ανοξειδωτού χάλυβα.





**Εικόνα 6.21:** Λεπτομέρεια σημείου συσσώρευσης θρυμμάτων στη σφαίρα αλούμινας σε ολίσθηση με την επικάλυψη WC-12%Co

Σύμφωνα με τα πρώτα πειράματα τα οποία είχαν πραγματοποιηθεί με το τριβόμετρο διαπιστώθηκε ότι η φθορά των επικαλύψεων στις πιο έντονες συνθήκες είναι μη μετρήσιμη ενώ διαπιστώνεται μεγάλη φθορά στη σφαίρα από αλούμινα που χρησιμοποιείται ως αντίπαλο υλικό.

Λόγω της μεγάλης φθοράς και των μεταβολών στο συντελεστή τριβής που παρουσιάζει η αλούμινα με τις απικαλύψεις, οδηγηθήκαμε σε περαιτέρω μελέτη για να εξηγήσουμε το μηχανισμό φθοράς της. Πραγματοποιήθηκαν αρχικά πειράματα τριβής ολίσθησης των υλικών WC-12%Co και WC-17%Co για την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό και την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος για διαφορετικές ταχύτητες με αντίπαλο υλικό την αλούμινα.

#### **6.2.1.2 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές VPS και APS για διαφορετικές ταχύτητες**

Οι επικαλύψεις των υλικών WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές VPS και APS μελετήθηκαν ως προς την τριβολογική τους συμπεριφορά συναρτήσει διαφορετικών ταχυτήτων.

Τα πειράματα έγιναν με γραμμικές ταχύτητες 0.6m/s, 0.8m/s και 1m/s. Το επιβαλλόμενο φορτίο ήταν 10N, η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η υγρασία 30-40%.

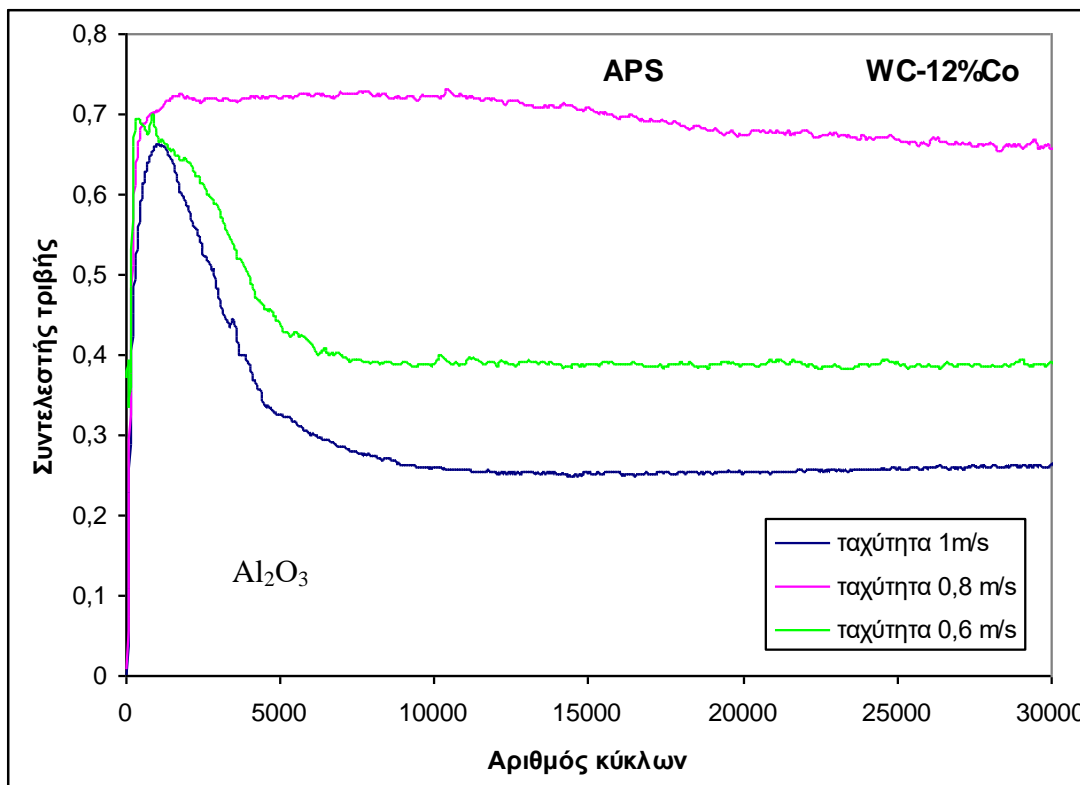
Στην Εικόνα 6.22 (α-δ) παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής των επικαλύψεων με την σφαίρα αλούμινας, καθώς αυτοί καταγράφονταν κατά το πείραμα.

Στην επικάλυψη WC-12%Co με την τεχνική APS παρατηρούνται χαμηλοί συντελεστές τριβής ολίσθησης (0.4 και 0.26 αντίστοιχα) μετά από περίπου 5000 κύκλους για τις ταχύτητες 1m/s και 0,6m/s, ενώ ο συντελεστής τριβής για την ταχύτητα 0,8m/s παραμένει σταθερός σε αρκετά υψηλή τιμή (0,7).

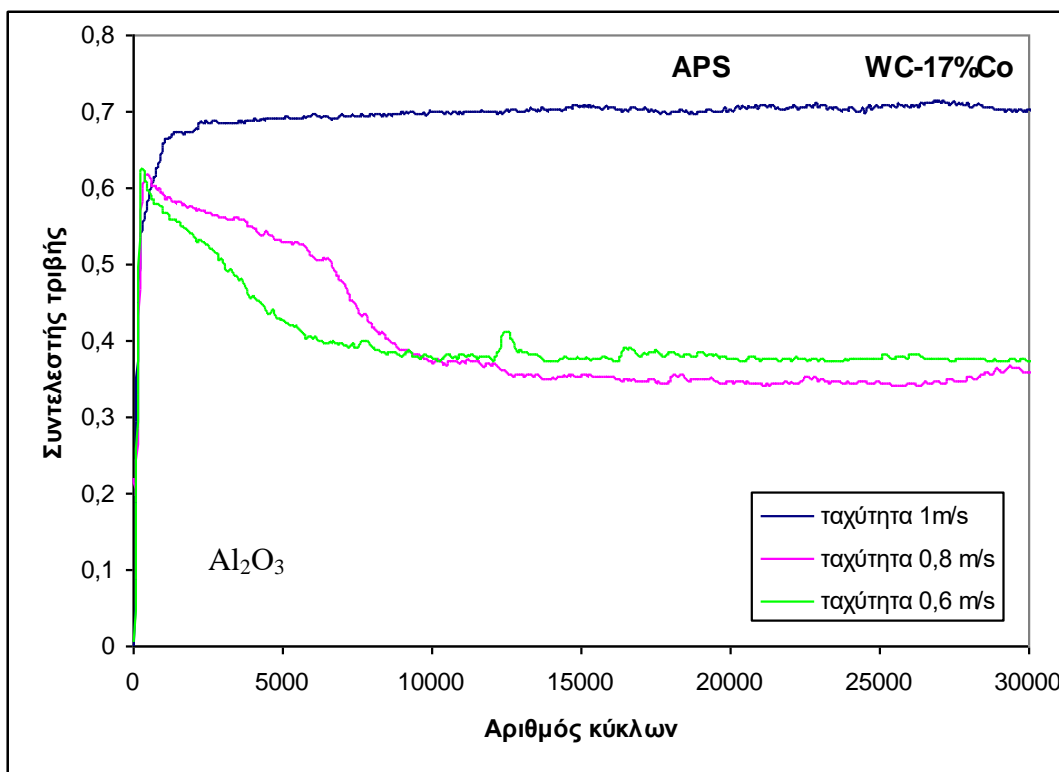
Για το υλικό WC-17%Co με την τεχνική APS υψηλός συντελεστής τριβής (0,7) παρουσιάζεται για ταχύτητα 1m/s ενώ για τις άλλες δύο ταχύτητες 0.6m/s και 0,8 m/s οι συντελεστές είναι περίπου ίσοι (0,4).

Για τους συντελεστές τριβής των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με την αλούμινα παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν μία ομοιομορφία σε σχέση με τις ταχύτητες των δοκιμών και έχουν τιμή περίπου 0,45-0,5.

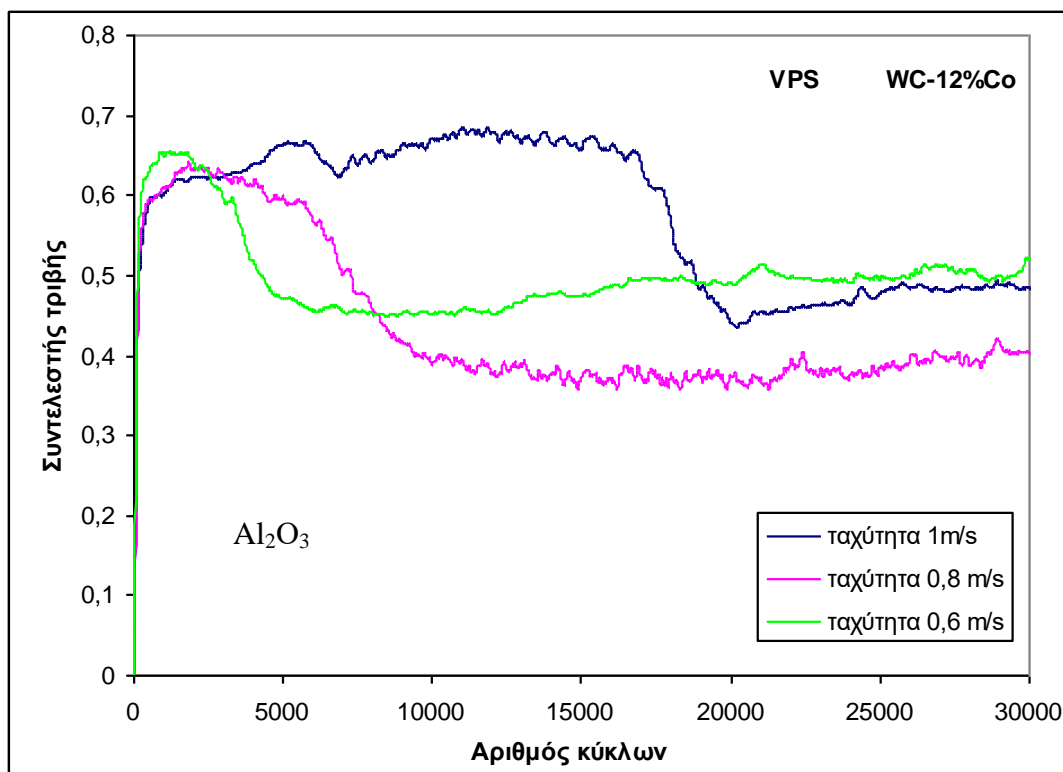
Συγκριτικά μπορούμε να πούμε ότι οι επικαλύψεις με ψεκασμό πλάσματος στο κενό παρουσιάζουν ίδιες τιμές συντελεστή τριβής ανεξάρτητα από τις ταχύτητες κίνησης κατά τις δοκιμές. Αντίθετα οι επικαλύψεις με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στους συντελεστές τριβής ειδικά για τις ταχύτητες 1m/s και 0.8m/s, ενώ δείχνουν μια ομοιομορφία για την ταχύτητα 0,6m/s, δίνοντας τιμή περίπου 0.4.



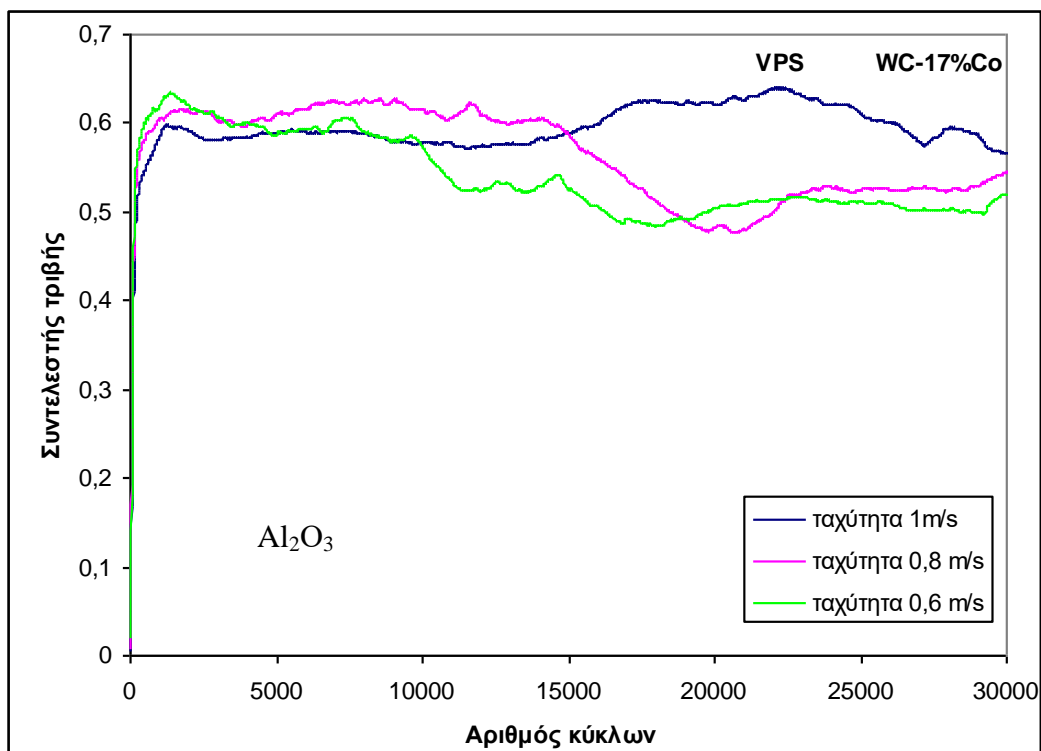
(α) APS (Φορτίο 10N, WC-12%Co)



(β) APS (Φορτίο 10N, WC-17%Co)



(γ) VPS (Φορτίο 10N, WC-12%Co)



(δ) VPS (Φορτίο 10N, WC-17%Co)

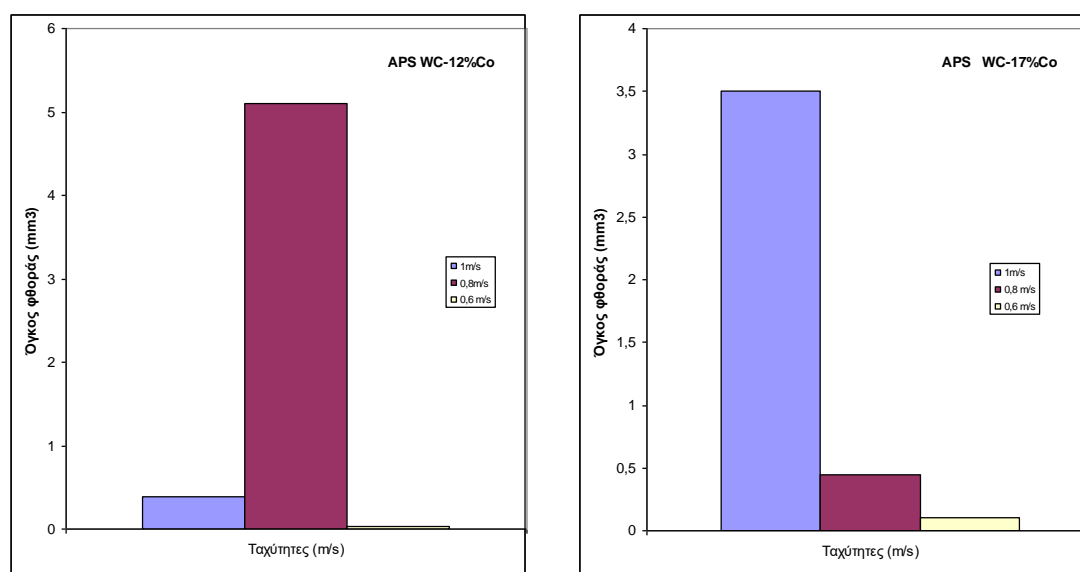
**Εικόνα 6.22:** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για διαφορετικές ταχύτητες



Με βάση το πρότυπο ASTM:G99-90 έγινε μέτρηση του όγκου φθοράς του αντίπαλου σώματος. Η φθορά της αλούμινας στις δοκιμές με τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού δίνει σημαντικά αποτελέσματα που σχετίζονται με τους συντελεστές τριβής που καταγράφηκαν. Στην Εικόνα 6.23 παρουσιάζονται οι όγκοι φθοράς των σφαιρών.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στις δοκιμές που καταγράφηκαν υψηλοί συντελεστές τριβής (ταχύτητα 0.8m/s για το υλικό WC-12%Co και για την ταχύτητα 1m/s για το υλικό WC-17%Co) οι όγκοι φθοράς των υλικών ήταν πολύ μεγαλύτεροι από τις άλλες δοκιμές.

Λόγω της μεγάλης φθοράς και των μεταβολών στο συντελεστή τριβής που παρουσιάζει το υλικό αυτό, οδηγηθήκαμε στο επόμενο στάδιο μελέτης για να εξηγήσουμε το μηχανισμό φθοράς της.



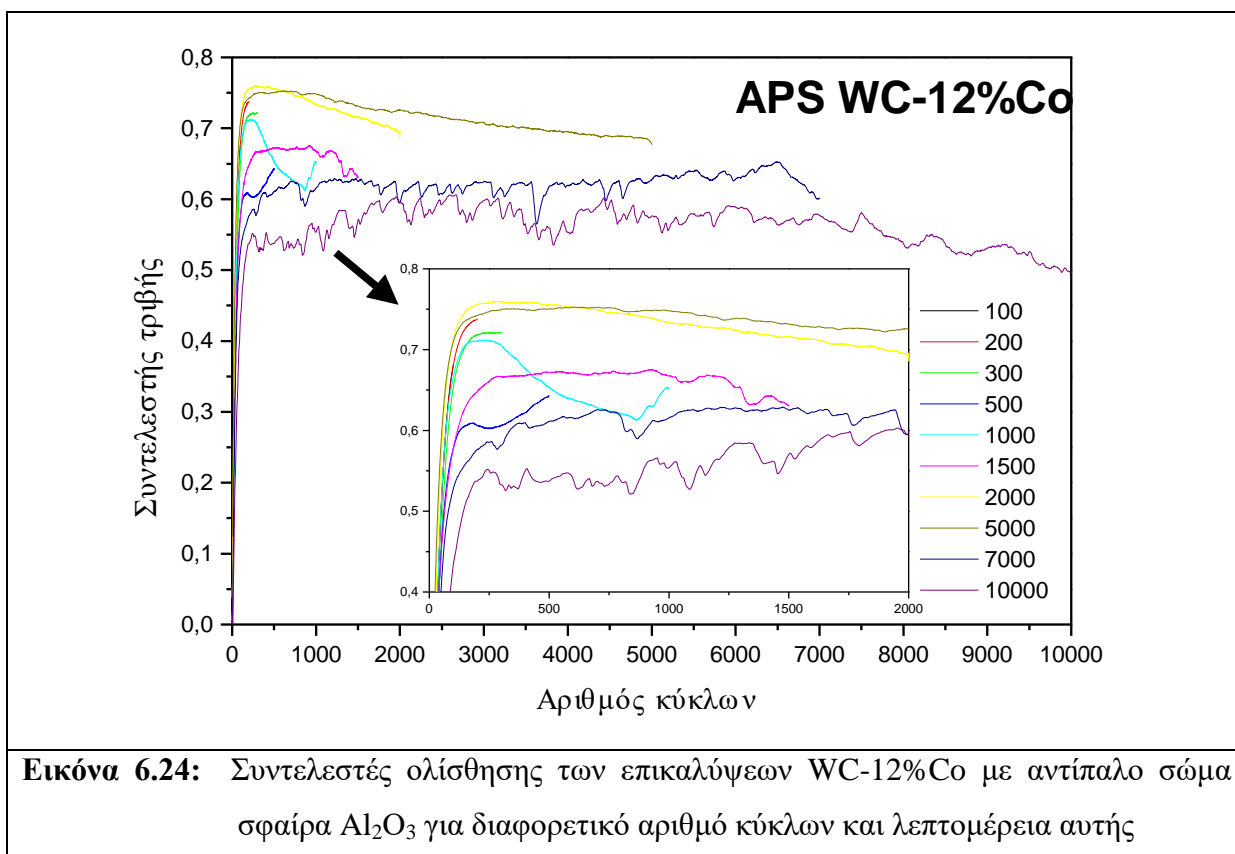
**Εικόνα 6.23:** Όγκοι φθοράς των υλικών WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική APS για διαφορετικές ταχύτητες

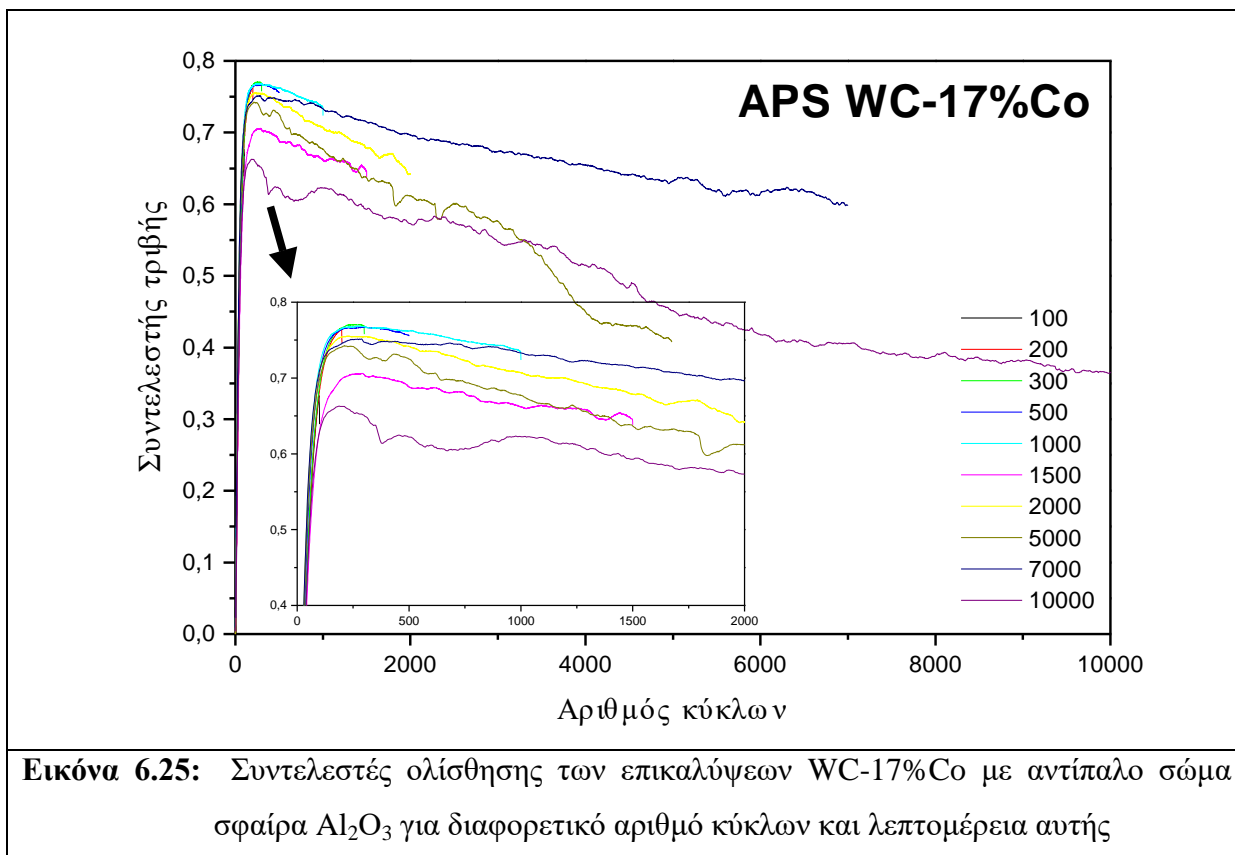
### 6.2.1.3 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με την τεχνική APS για διαφορετικό αριθμό κύκλων με αντίπαλο σώμα $Al_2O_3$

Λόγω της μεγάλης φθοράς που παρατηρήθηκε στις σφαίρες  $Al_2O_3$  έγινε μελέτη του συντελεστή τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με αντίπαλο σώμα σφαίρα αλούμινας, ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος συναρτήσει του αριθμού των κύκλων περιστροφής.

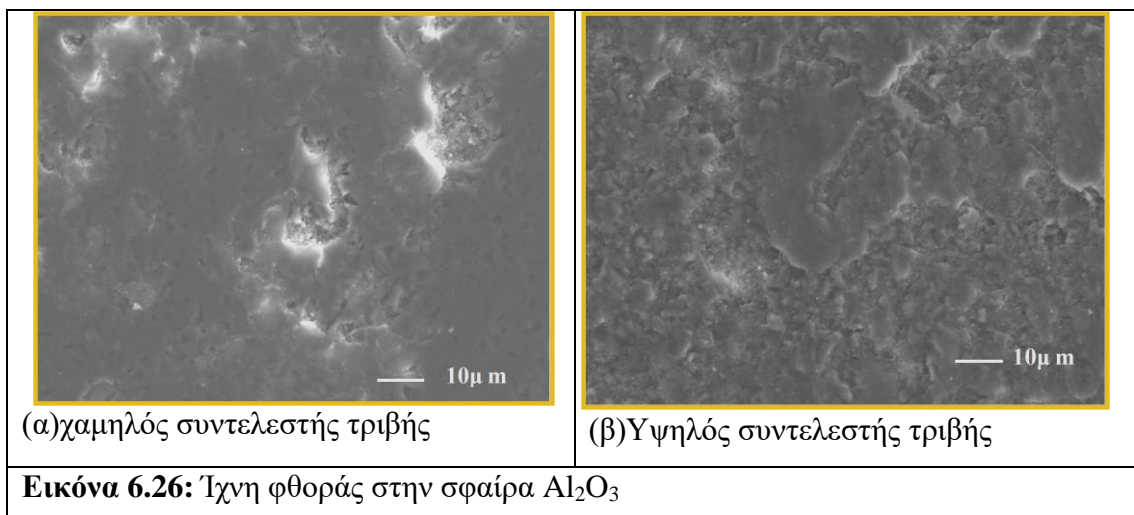
Η ταχύτητα ήταν 0.6m/s και το φορτίο 10N. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με ελεγχόμενη υγρασία 30-40%. Οι Εικόνες 6.24 και 6.25 δείχνουν τους συντελεστές τριβής ολίσθησης που καταγράφηκαν μεταξύ της επικάλυψης WC-12%Co (APS) με την  $Al_2O_3$  και της επικάλυψης WC-17%Co (APS) με την  $Al_2O_3$  αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αλούμινα παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά, γιατί κάτω από κάποιες συνθήκες μεταβάλλεται ο συντελεστής τριβής μεταξύ των τιμών 0,5 από 0,75. Για τα δύο υλικά παρουσιάζεται η μεταβολή αυτή σε διαφορετικές συνθήκες. Για τις επικαλύψεις WC-17%Co παρατηρείται μία μεγαλύτερη ομοιογένεια στην πτώση του συντελεστή τριβής.



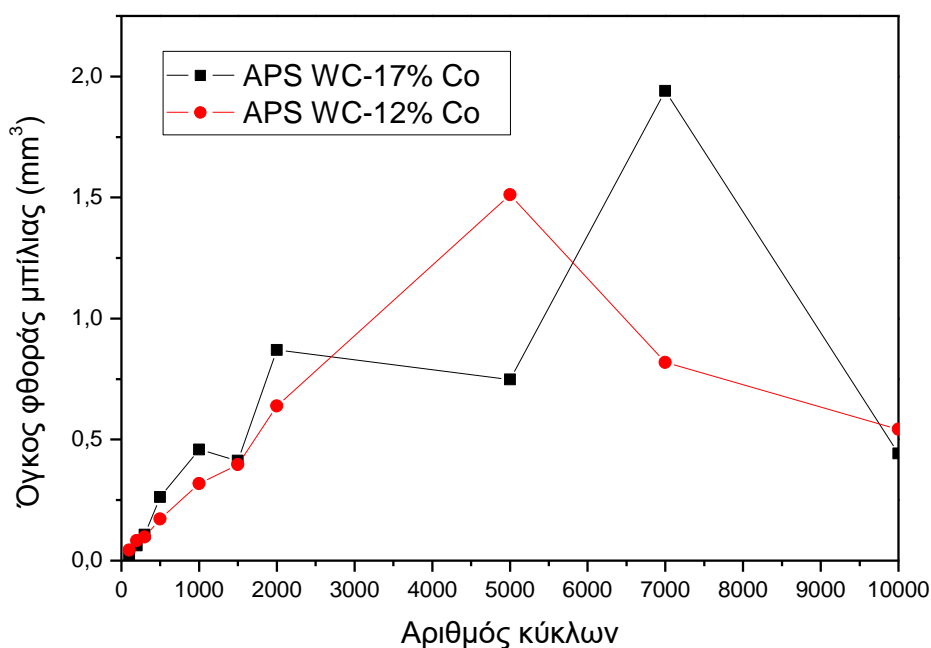


Από τα παραπάνω πειράματα διαπιστώνεται ότι η συμπεριφορά της αλούμινας δεν είναι σταθερή. Επανάληψη των πειραμάτων με τις ίδιες συνθήκες οδήγησε σε διαφορετικά αποτελέσματα. Η μελέτη της επιφάνειας της σφαίρας έδειξε ότι στις περιπτώσεις όπου παρουσιάζεται πολύ χαμηλός συντελεστής τριβής παρατηρείται λείανση στην επιφάνεια της ενώ στις περιπτώσεις υψηλού συντελεστή τριβής παρατηρείται αποκόλληση υλικού από τη σφαίρα. Στην Εικόνα 6.26 παρουσιάζονται αυτές οι παρατηρήσεις. Πιθανόν η παρατήρηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί λόγω διαφορετικής σύστασης της επικάλυψης.



Εδώ πρέπει να επισημανθεί ότι τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό αριθμό κύκλων δεν ήταν διακοπτόμενα αλλά για κάθε δοκιμή γινόταν χρήση νέας σφαίρας από αλούμινα.

Στη συνέχεια με βάση το πρότυπο ASTM:G99-90, το οποίο αναφέρεται στον υπολογισμό της φθοράς των υλικών σε δοκιμές εκτριβής με τριβόμετρο, έγινε μέτρηση του όγκου φθοράς των σφαιρών. Στην Εικόνα 6.27 παρουσιάζονται οι όγκοι φθοράς των σφαιρών για τα δύο υλικά WC-12%Co και WC-17%Co συναρτήσει του αριθμού των κύκλων περιστροφής.



**Εικόνα 6.27:** Όγκος φθοράς των σφαιρών  $Al_2O_3$  συναρτήσει του αριθμού των κύκλων περιστροφής

Τα αποτελέσματα πιστοποιούν την ιδιόμορφη συμπεριφορά της αλούμινας όταν ολισθαίνει στις επικαλύψεις WC-Co. Ειδικά στην Εικόνα 6.27 και για πάνω από 1000 κύκλους μπορούμε να παρατηρήσουμε τη φθορά της αλούμινας που παρουσιάζεται σε κάποιες δοκιμές να έχει μεγαλύτερη φθορά για μικρότερο αριθμό κύκλων. Λειτουργούν λοιπόν δύο μηχανισμοί φθοράς. Ο πρώτος είναι η φθορά λόγω αποκόλλησης υλικού από τη σφαίρα και ο δεύτερος είναι η αρχική αποκόλληση υλικού και στη συνέχεια ισοπέδωση και λείανση αυτού. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα τριβής και φθοράς.

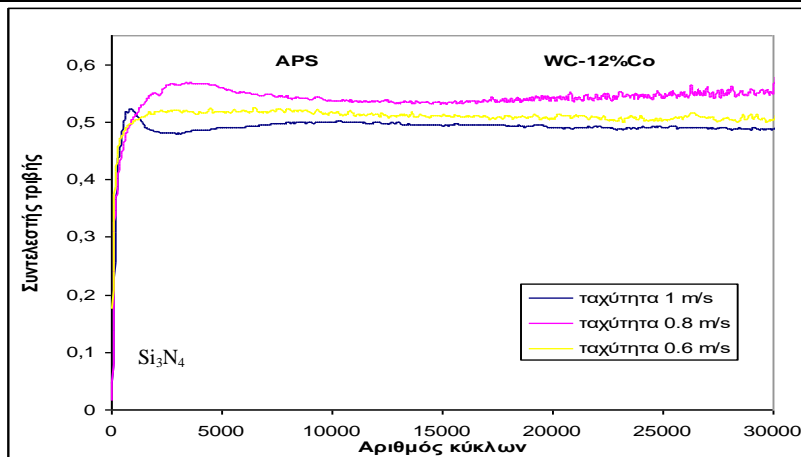
Λόγω της συμπεριφοράς αυτής της αλούμινας συνεχίστηκε η έρευνα για τη τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με διαφορετικά υλικά, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως αντίπαλα σώματα.

#### **6.2.1.4 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικές ταχύτητες με αντίπαλα σώματα Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και WC**

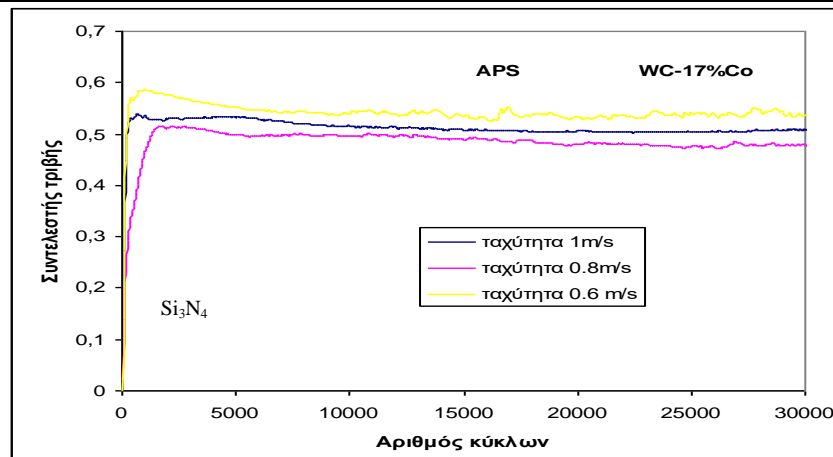
Τα κριτήρια επιλογής ενός υλικού ως αντίπαλο σε ένα πείραμα τριβής είναι η σκληρότητα και η δυσθαιστότητα τους καθώς και η φθορά του αντίπαλου σώματος να είναι ελάχιστη ώστε ο μετρούμενος συντελεστής τριβής να μην είναι πλασματικός. Χρησιμοποιήθηκαν έτσι εκτός από τη σφαίρα αλούμινας, δύο επιπλέον υλικά το Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και το WC για να συγκριθούν τα αποτελέσματα στις τριβολογικές δοκιμές με αυτά της αλούμινας.

Στην Εικόνα 6.28 (α-δ) παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος και ψεκασμό πλάσματος στο κενό με αντίπαλο υλικό το Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

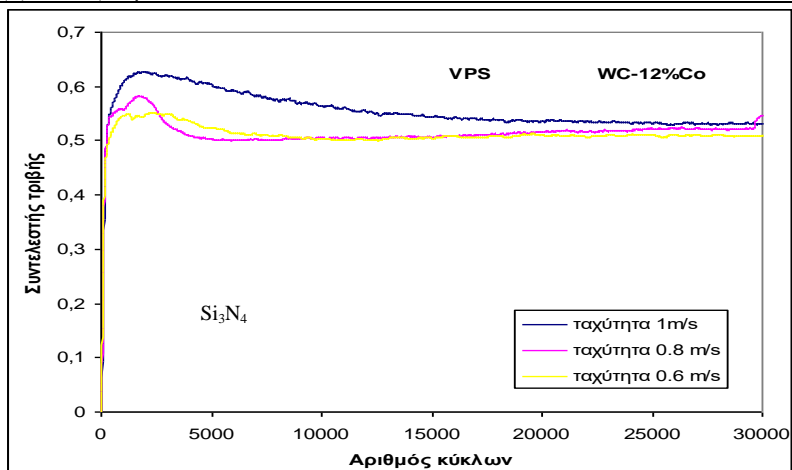
Τα πειράματα έγιναν με γραμμικές ταχύτητες 0.6m/s, 0.8m/s και 1m/s. Το επιβαλλόμενο φορτίο ήταν 10N, η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η υγρασία 30-40%, όπως και με αντίπαλο σώμα της σφαίρα αλούμινας.



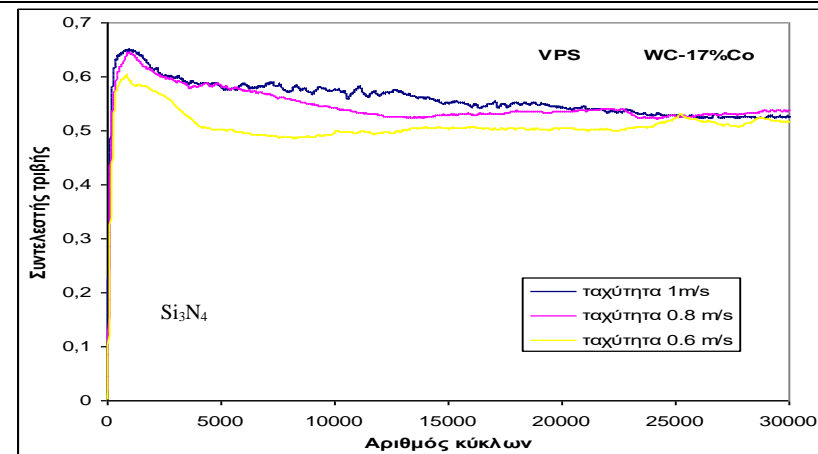
(α) APS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-12%Co)



(β) APS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-17%Co)



(γ) VPS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-12%Co)



(δ) VPS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-17%Co)

**Εικόνα 6.28:** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα  $Si_3N_4$  για διαφορετικές ταχύτητες

Αυτό που παρατηρούμε από τα διαγράμματα είναι πως η σφαίρα από  $\text{Si}_3\text{N}_4$  για διαφορετικές ταχύτητες και με τις τέσσερις διαφορετικές επικαλύψεις παρουσιάζει συντελεστή τριβής περίπου 0.5 με τις επικαλύψεις χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις.

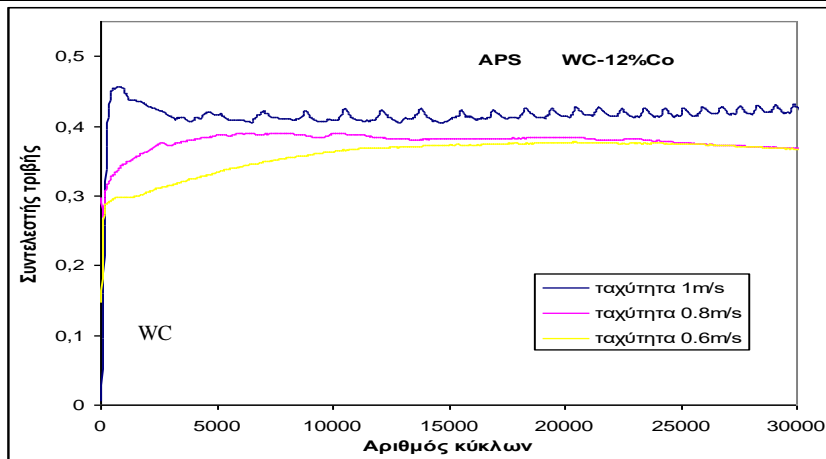
Στη συνέχεια μελετήθηκε ο συντελεστής τριβής των ίδιων επικαλύψεων (WC-12%Co και WC%17Co με τις τεχνικές APS και VPS) με αντίπαλο σώμα σφαίρα από WC.

Τα πειράματα έγιναν με γραμμικές ταχύτητες 0.6m/s, 0.8m/s και 1m/s. Το επιβαλλόμενο φορτίο ήταν 10N, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με υγρασία 30-40%. Στην Εικόνα 6.29 (α-δ) παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές τριβής ολίσθησης.

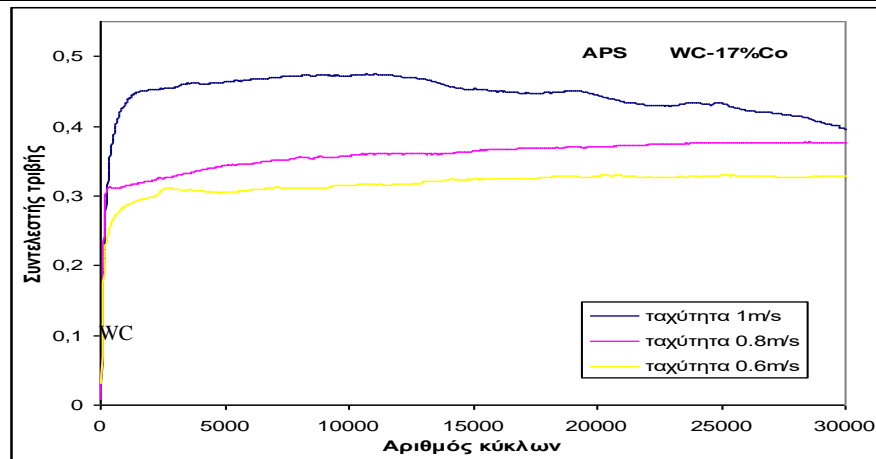
Από τα διαγράμματα της Εικόνας 6.29 παρατηρούμε πως η σφαίρα από WC για διαφορετικές ταχύτητες με τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζει συντελεστή τριβής περίπου 0.3-0,4 ενώ με τις επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος στο κενό παρουσιάζει συντελεστή τριβής περίπου 0,5.

Συγκριτικά για τα νέα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως αντίπαλα σώματα παρουσιάζεται χαμηλότερος συντελεστής τριβής ολίσθησης για το υλικό WC με την τεχνική APS, ενώ για τις επικαλύψεις με την τεχνική VPS παρουσιάζουν τα δύο υλικά παρόμοιους συντελεστές.

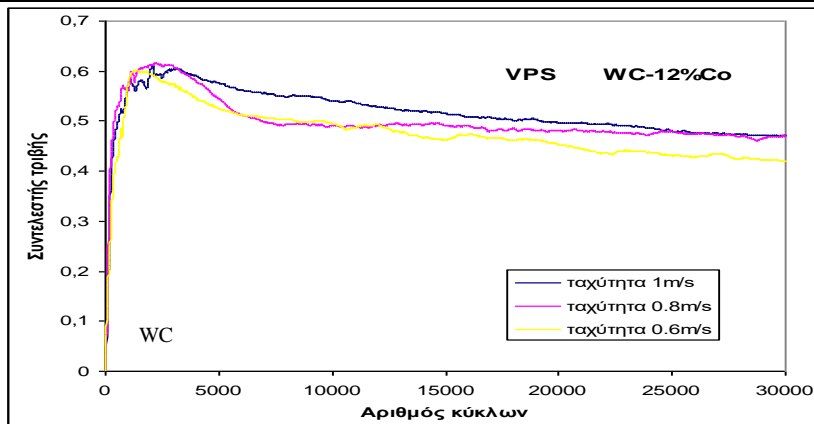
Τα ίχνη φθοράς στις επικαλύψεις ήταν μη μετρήσιμα για όλες τις δοκιμές γιατί βλέπουμε πρόσφυση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  λόγω πολύ σκληρής επικάλυψης. Δεδομένου ότι σε ένα τριβολογικό σύστημα ο συντελεστής τριβής δεν σχετίζεται άμεσα με τη φθορά των δύο αντίπαλων σωμάτων, προσδιορίστηκε για όλες τις δοκιμές ο όγκος φθοράς του αντίπαλου σώματος.



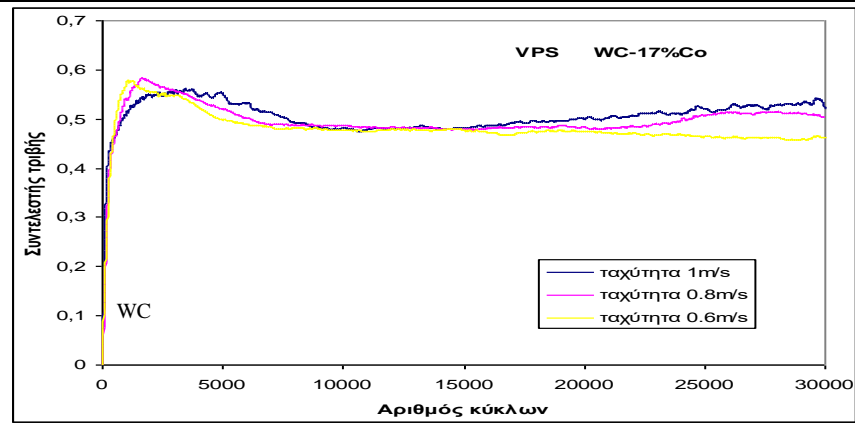
(α) APS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-12%Co)



(β) APS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-17%Co)



(γ) VPS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-12%Co)

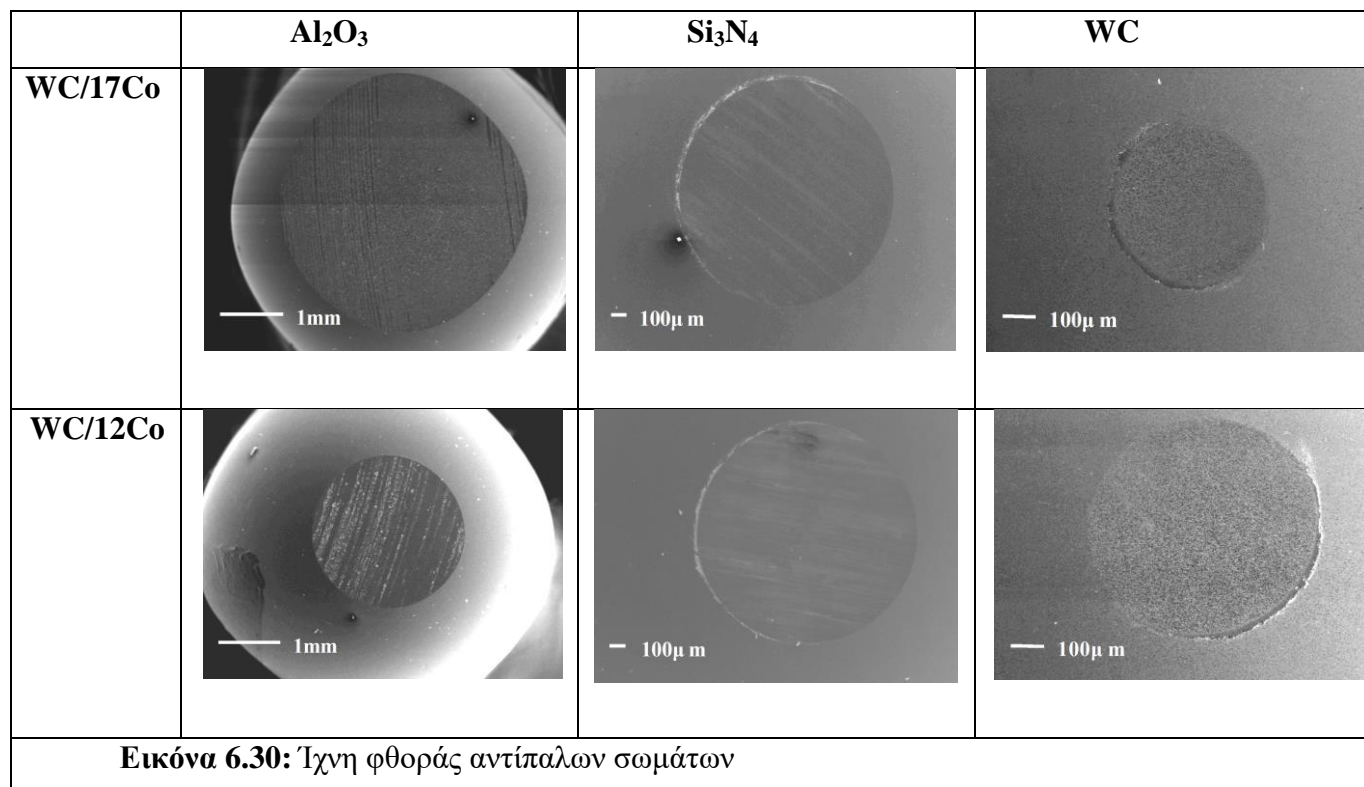


(δ) VPS (Φορτίο 10N, 30000 κύκλοι, WC-17%Co)

**Εικόνα 6.29:** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα WC για διαφορετικές ταχύτητες



Στην **Εικόνα 6.30** παρουσιάζονται ενδεικτικά ίχνη φθοράς για τα υλικά  $\text{Si}_3\text{N}_4$  και WC, καθώς και της σφαίρας από αλούμινα σε επαφή με τις επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (APS), ώστε να γίνει η σύγκριση της φθοράς των αντίπαλων σωμάτων.



Κατά τη μέτρηση του όγκου φθοράς του αντίπαλου σώματος, η φθορά της αλούμινας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή των δύο άλλων υλικών. Η φθορά του WC είναι μικρότερη και μπορεί η επαφή κατά τις τριβολογικές δοκιμές να θεωρηθεί σημειακή, ειδικά στην περίπτωση με αντίπαλη επικάλυψη την WC-17%Co. Στην **Εικόνα 6.31** παρουσιάζονται συγκριτικά οι όγκοι φθοράς των υλικών.

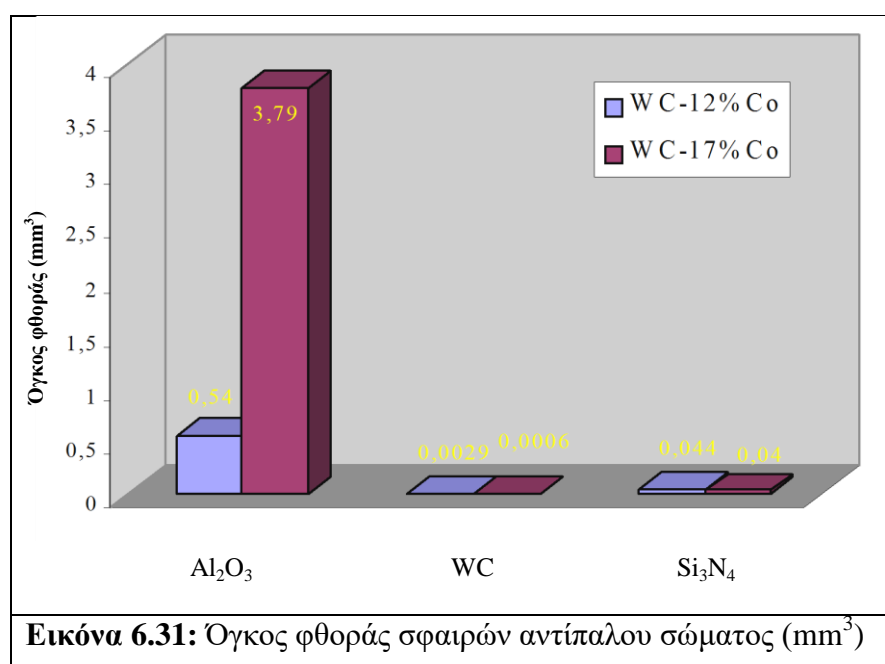
Το WC παρουσιάζει το μικρότερο συντελεστή τριβής με όλες τις επικαλύψεις, όπως επίσης και το μικρότερο συντελεστή φθοράς, μεταξύ των τριών υλικών που μελετήθηκαν.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι για τις σύνθετες επικαλύψεις στις οποίες γίνονται τα τριβολογικά τεστ, μεγάλη σημασία έχει όχι μόνο η σκληρότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται ως αντίπαλα σώματα αλλά και η δυσθραυστότητα αυτών. Στον Πίνακα 6.14 παρουσιάζονται οι τιμές των ιδιοτήτων

αυτών για τα τρία υλικά, όπου φαίνεται ότι το WC που παρουσιάζει την καλύτερη τριβολογική συμπεριφορά, συνδυάζει την σκληρότητα με την δυσθραυστότητα.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Σκληρότητα (HV)	1900	1600	1600
Δυσθραυστότητα (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1~3	12	4~7

**Πίνακας 6.14:** Σκληρότητα- δυσθραυστότητα αντίπαλων σωμάτων με τις επικαλύψεις κατά τις τριβολογικές δοκιμές



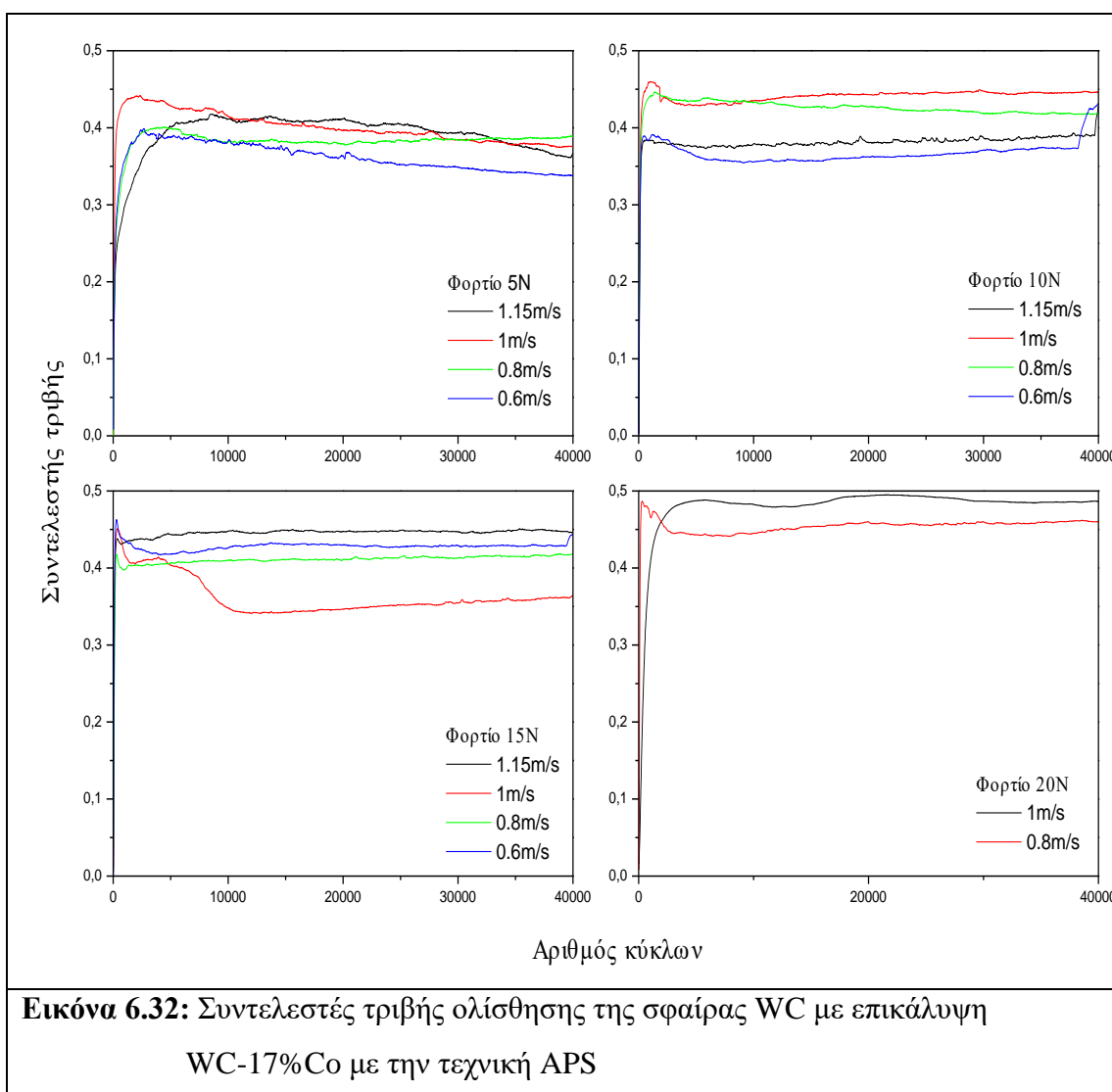
Η μελέτη χρήσης διαφορετικών υλικών ως αντίπαλα σώματα έδειξε ότι η συμπεριφορά του WC είναι καλύτερη σε σχέση με το Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, καθώς παρουσιάζει σημειακή φθορά. Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική APS με χρήση WC ως αντίπαλου υλικού για διαφορετικές ταχύτητες και διαφορετικά φορτία.

#### 6.2.1.5 Μελέτη των επικαλύψεων WC/17Co με την τεχνική APS για διαφορετικές ταχύτητες και φορτία με αντίπαλο σώμα το WC

Λόγω της σημειακής φθοράς των σφαιρών WC σε επαφή με όλες τις επικαλύψεις, αλλά κυρίως με την επικάλυψη WC-17%Co ατμοσφαιρικού ψεκασμού

πλάσματος, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα για μέτρηση του όγκου φθοράς των σφαιρών με διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία και σε διαφορετικές ταχύτητες.

Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν τα πειράματα είναι γραμμικές ταχύτητες 0.6m/s, 0.8m/s και 1m/s και φορτία ήταν 5N, 10N και 15N σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με υγρασία 30-40% και για 40000κύκλους. Δοκιμές έγιναν και με επιβαλλόμενο φορτίο 20N για ταχύτητες 1m/s και 0.8m/s. Στην Εικόνα 6.32 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές τριβής ολίσθησης.



Αυτό που παρατηρείται είναι η σημειακή φθορά στη σφαίρα του WC σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις ( $<0.0006\text{mm}^3$ ). Για τους συντελεστές τριβής υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές συγκριτικά με τα φορτία και τις ταχύτητες ολίσθησης και κυμαίνονται περίπου στο 0,4-0,45.

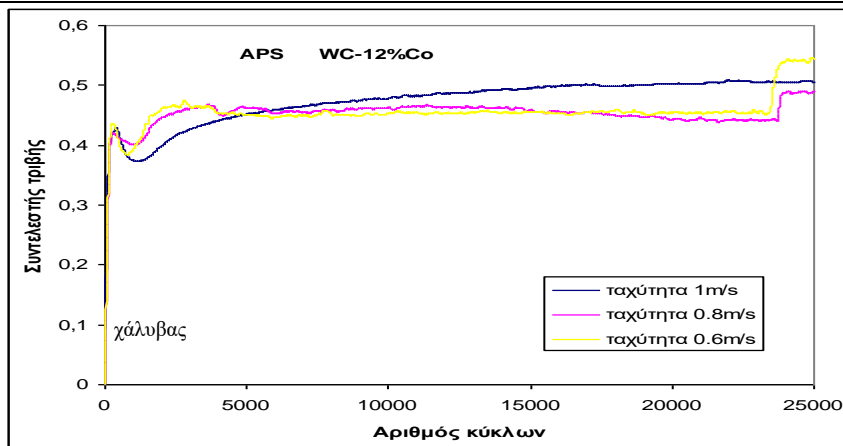
Αυτό οφείλεται αφενός στη δυσθραυστότητα του WC και αφετέρου στο υλικό της επικάλυψης το οποίο αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό από WC.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την τριβολογική μελέτη των επικαλύψεων με διαφορετικά αντίπαλα σώματα, με τριβόμετρο τύπου σφαίρας σε δίσκο, έδειξε ότι οι επικαλύψεις παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε συνθήκες τριβής ολίσθησης. Παρατηρείται πολύ μικρή φθορά στην επιφάνεια τους, μη μετρήσιμη με προφιλόμετρο, καθώς επίσης παρουσιάζεται μικρή φθορά και στα αντίπαλα σώματα, τα οποία όσο μεγαλύτερη δυσθραυστότητα παρουσίαζαν τόσο καλύτερες αντοχές είχαν έναντι των επικαλύψεων.

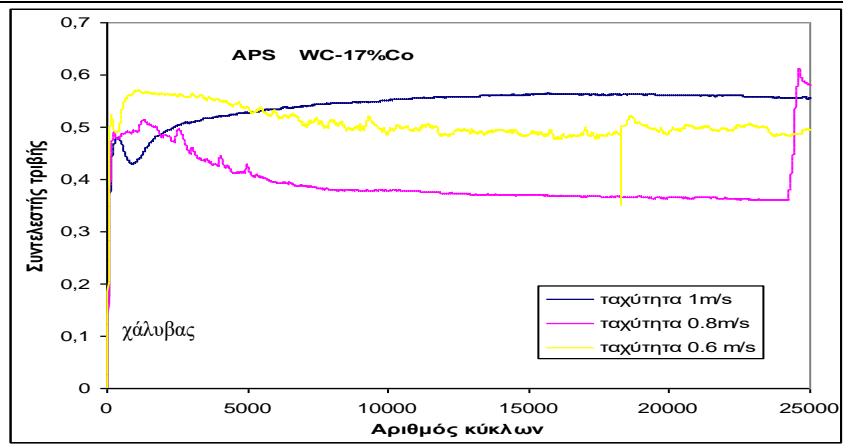
#### **6.2.1.6 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικές ταχύτητες με αντίπαλο σώμα χάλυβα**

Η τριβολογική μελέτη συνεχίστηκε με χρήση σφαιρών χάλυβα(4340) ως αντίπαλου υλικού (Σκληρότητα (HV):228 και δυσθραυστότητα (MPa.m<sup>1/2</sup>):50). Η ανάγκη για τη μελέτη του τρόπου φθοράς και του συντελεστή τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των επικαλύψεων WC-12%Co και WC-17%Co (APS και VPS) με αντίπαλο υλικό το χάλυβα οφείλεται στο ότι οι επικαλύψεις προτείνονται για βιομηχανικές εφαρμογές και τα περισσότερα βιομηχανικά εξαρτήματα είναι κατασκευασμένα από χάλυβα.

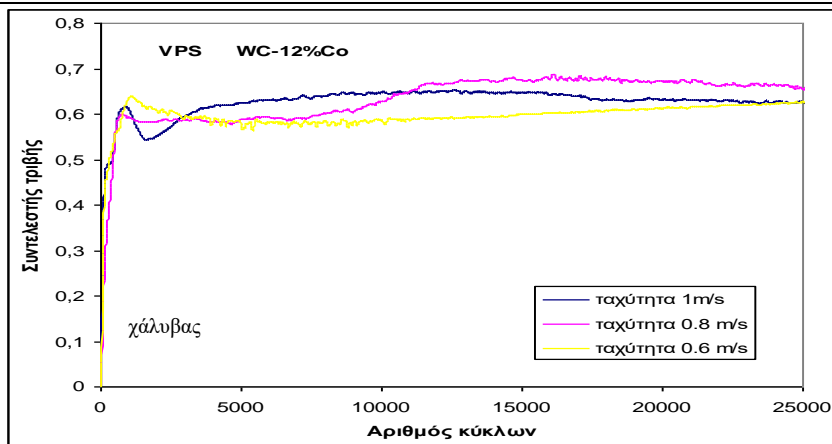
Τα χαρακτηριστικά του χάλυβα (4340) είναι:**Fe: 98,4%, Mn: 0,75%, Cr: 0,35%, Si: 0,34%**. Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά του χάλυβα συναρτήσει της ταχύτητας (φορτίο 10N και ταχύτητες 1m/s, 0.8m/s και 0.6m/s) ενώ έγινε μέτρηση και της φθοράς της σφαίρας. Στην Εικόνα 6.33 (α-δ) παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής κάθε επικάλυψης με τη σφαίρα χάλυβα.



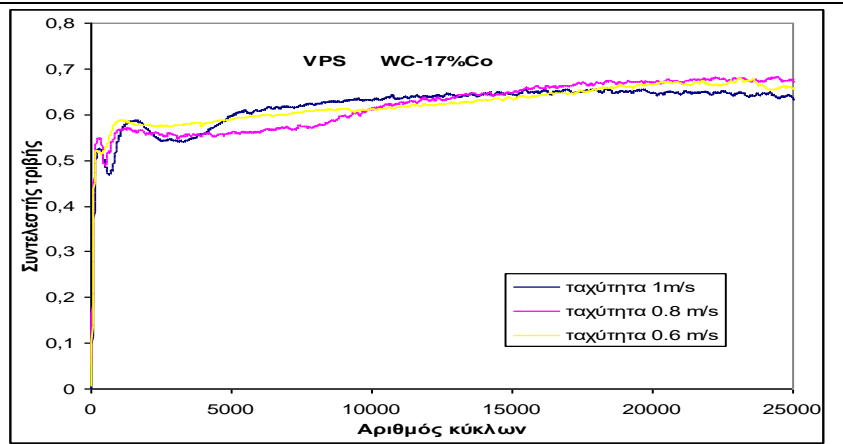
(α) APS (Φορτίο 10N, 25000 κύκλοι, WC-12%Co)



(β) APS (Φορτίο 10N, 25000 κύκλοι, WC-17%Co)



(γ) VPS (Φορτίο 10N, 25000 κύκλοι, WC-12%Co)



(δ) VPS (Φορτίο 10N, 25000 κύκλοι, WC-17%Co)

**Εικόνα 6.33:** Συντελεστές ολίσθησης των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα σφαίρα χάλυβα για διαφορετικές ταχύτητες

Παρατηρούμε ότι ο χάλυβας παρουσιάζει συντελεστή τριβής περίπου 0.5 με τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος WC-12%Co και WC-17%Co, και περίπου 0.6 για τις επικαλύψεις με ψεκασμό πλάσματος στο κενό. Η φθορά των επικαλύψεων δεν είναι μετρήσιμη ενώ η φθορά των σφαιρών χάλυβα για τα παραπάνω πειράματα κυμαίνεται σε τιμές 0.12-0.4mm<sup>3</sup>.

Η φθορά αυτή είναι μεγαλύτερη από τα κεραμικά αντίπαλα σώματα που χρησιμοποιούσαμε, δείχνουν όμως και πάλι την αντοχή των επικαλύψεων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης χωρίς να προκαλείται τεράστια φθορά στο χάλυβα.

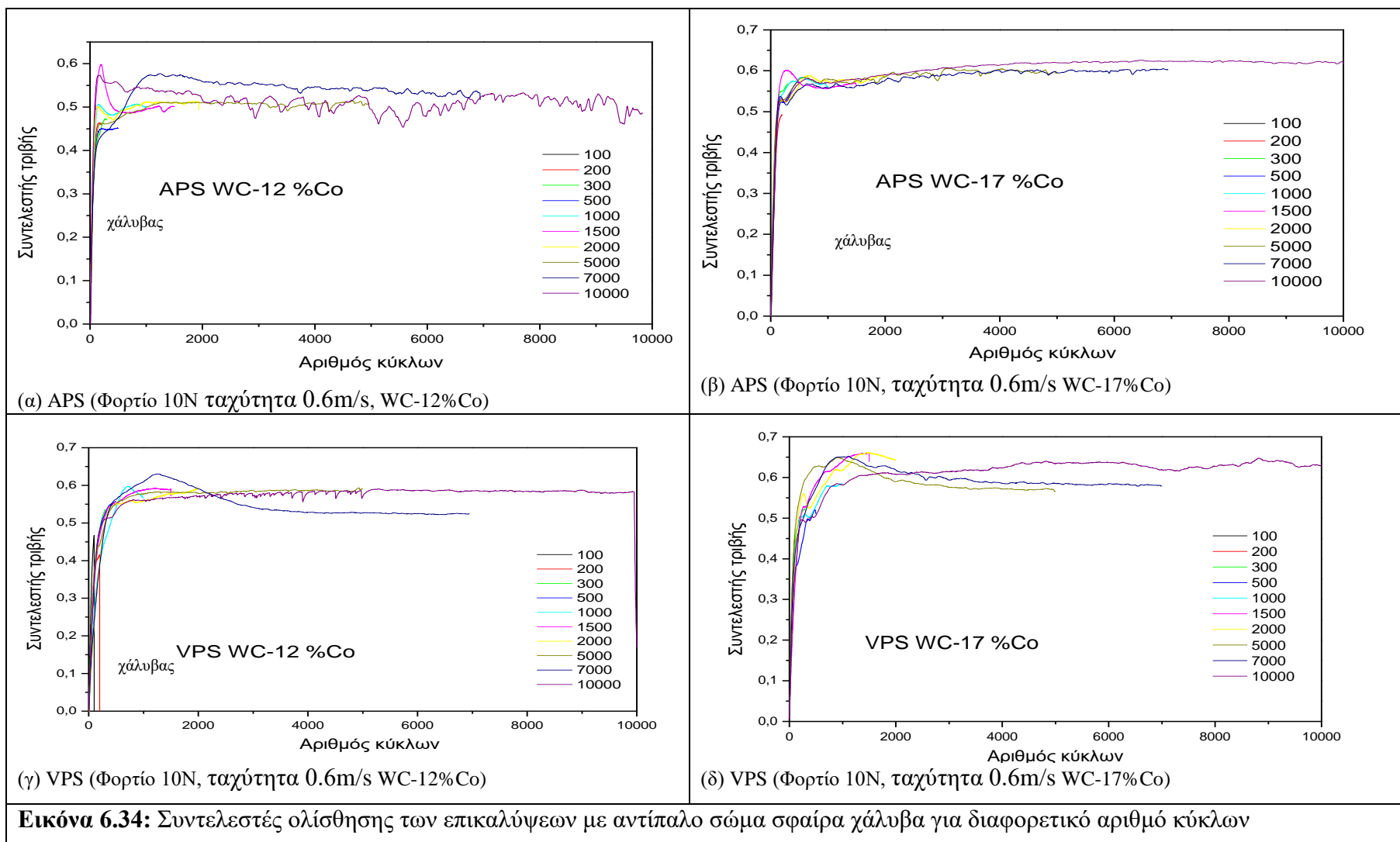
#### **6.2.1.7 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co και WC/17Co με τις τεχνικές APS και VPS για διαφορετικό αριθμό κύκλων με αντίπαλο σώμα σφαίρα χάλυβα**

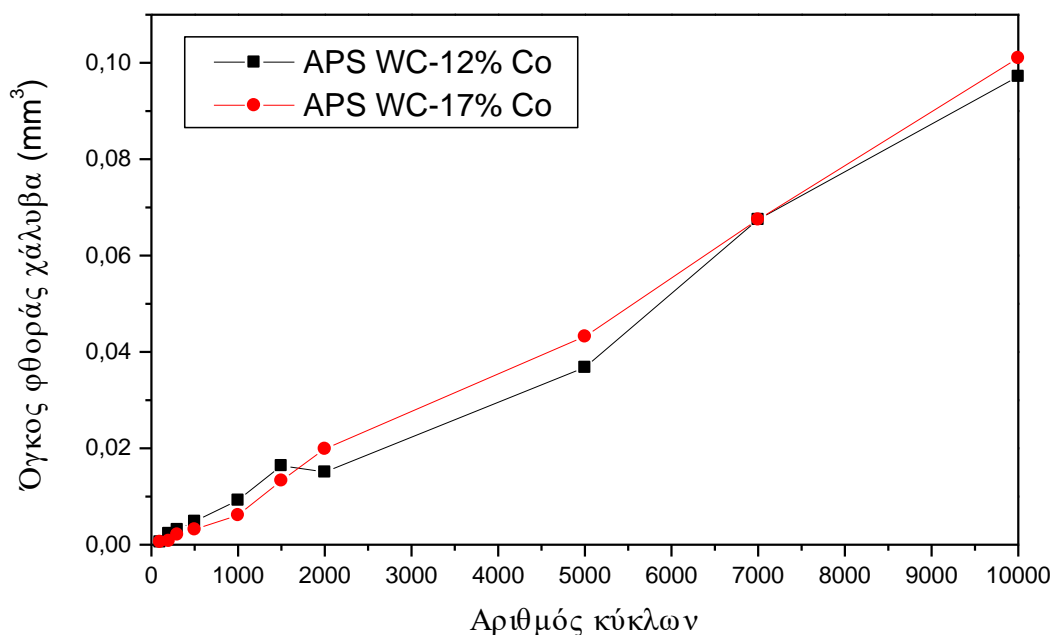
Οι αρχικές τριβολογικές δοκιμές των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα το χάλυβα έδειξε μικρούς σχετικά συντελεστές τριβής, μη μετρήσιμη φθορά στην επιφάνεια των επικαλύψεων και χαμηλή φθορά στις σφαίρες χάλυβα.

Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων με αντίπαλο σώμα το χάλυβα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σταθερό φορτίο 10N, γραμμική ταχύτητα 0.6m/s και αριθμό κύκλων 100, 200, 300, 500, 1000, 1500, 2000, 5000, 7000, 10000.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co και με τις δύο τεχνικές ψεκασμού.

Στην Εικόνα 6.34 παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής οι οποίοι καταγράφονταν καθώς και στην Εικόνα 6.35 οι αντίστοιχοι όγκοι φθοράς στις σφαίρες από χάλυβα με τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος.





**Εικόνα 6.35:** Όγκος φθοράς στη σφαίρα χάλυβα για διαφορετικό αριθμό κύκλων για τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι δεν αλλάζει ριζικά η τιμή του συντελεστή τριβής συναρτήσει του αριθμού των κύκλων. Παρατηρείται όμως γραμμική αύξηση του όγκου φθοράς της σφαίρας χάλυβα συναρτήσει του αριθμού των κύκλων. Αυτό δείχνει καλή ομοιογένεια των επικαλύψεων και ομαλή φθορά του χάλυβα σε επαφή με αυτές.

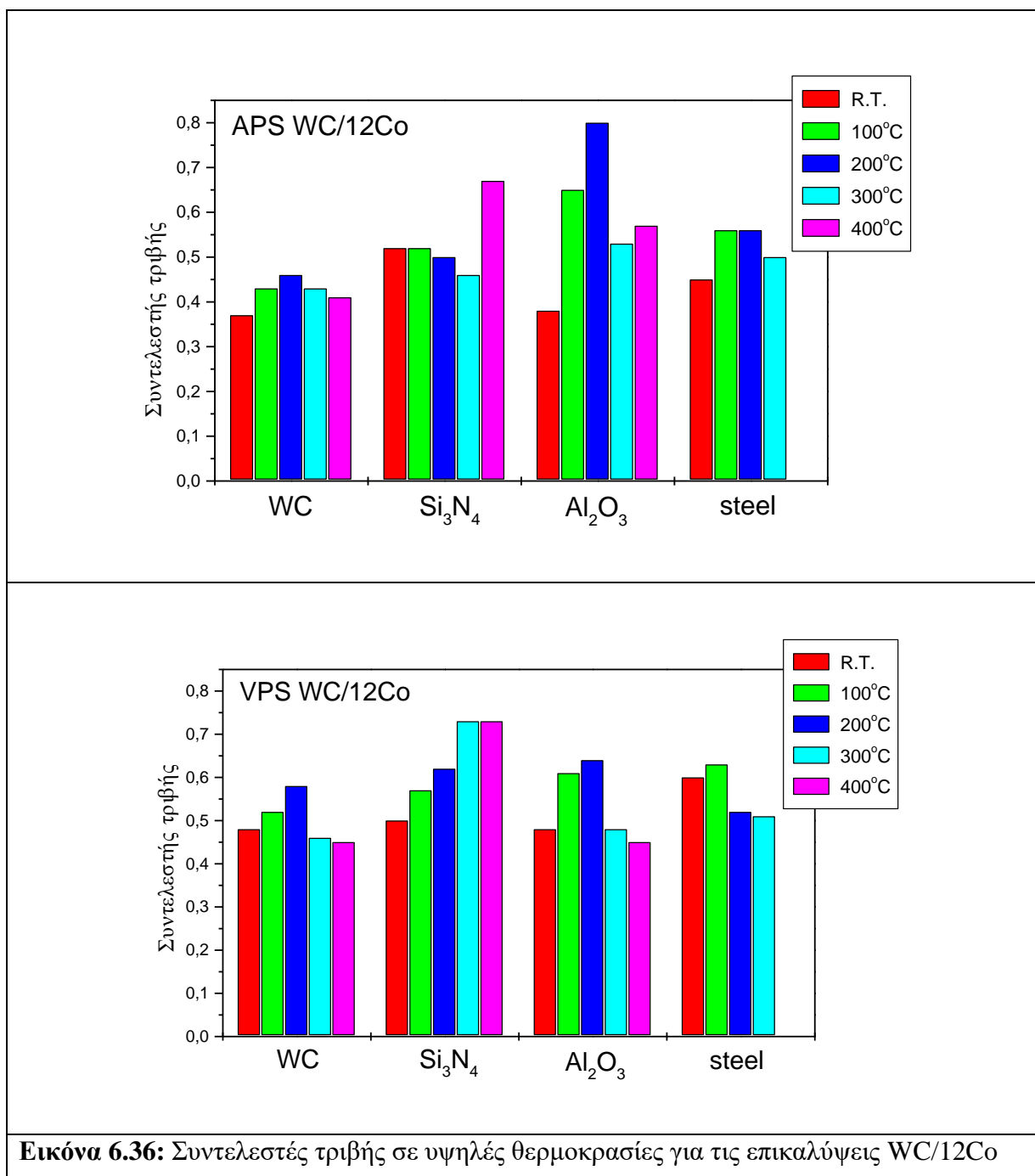
#### 6.2.1.8 Μελέτη των επικαλύψεων WC/12Co με τις τεχνικές APS και VPS με αντίπαλο σώμα σφαίρες χάλυβα, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , WC και $\text{Si}_3\text{N}_4$ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Εκτός από τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων με αντίπαλο υλικό τον χάλυβα, ο οποίος θα είναι και πιθανό αντίπαλο υλικό σε βιομηχανικές εφαρμογές τους μελετήθηκε η συμπεριφορά τους συναρτήσει υψηλών θερμοκρασιών. Οι έντονες συνθήκες λειτουργίας σε πραγματικά περιβάλλοντα οδηγούν σε αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ επικαλύψεων και των σωμάτων που έρχονται σε επαφή.



Μελετήθηκε λοιπόν η συμπεριφορά των επικαλύψεων WC-12%Co με τις τεχνικές APS και VPS σε θερμοκρασίες 100°C-400°C με αντίπαλα υλικά σφαίρες χάλυβα,  $Al_2O_3$ , WC και  $Si_3N_4$ .

Γνωρίζουμε ότι οι επικαλύψεις μέχρι τους 450°C δεν δημιουργούν καμία νέα φάση, άρα με θέρμανση ως αυτή τη θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται η σύσταση τους. Οι συντελεστές τριβής οι οποίοι καταγράφηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.36.



Την πιο σταθερή συμπεριφορά παρουσιάζει το WC, χωρίς να υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στους συντελεστές τριβής και των άλλων υλικών με τις επικαλύψεις με αύξηση της θερμοκρασίας ως τους 400°C.

Συμπερασματικά, μετά από τη μελέτη των τεσσάρων επικαλύψεων ως προς την τριβή ολίσθησης, και παρατηρώντας τους συντελεστές τριβής και την φθορά των αντίπαλων σωμάτων καταλήγουμε στην επιλογή της επικάλυψης WC/12Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού, ως την επικάλυψη με την καλύτερη αντοχή σε φθορά και τον μικρότερο συντελεστή τριβής κατά την επαφή της με διαφορετικά υλικά.

### **6.2.2 Δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test**

Δοκιμές εκτριβής πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση scratch test, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των τελικών επικαλύψεων σε συνθήκες εκτριβής.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία (50N έως 180N, ανά 10N διαφορά) σε όλες τις επικαλύψεις ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co.

Σε κάθε δοκιμή μετρήθηκε το βάθος ίχνους χαραγής, με προφίλομετρηση σε πολλαπλά σημεία, καθώς αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο της ποιότητας των παραγόμενων επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε φθορά εκτριβής. Δοκιμές εκτριβής με χρήση scratch test πραγματοποιήθηκαν επίσης και κατά την διαδικασία μελέτης της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού στη δομή των επικαλύψεων.

Τα ίχνη χαραγής μελετήθηκαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ώστε να διαπιστωθούν οι μηχανισμοί που αναπτύσσονται κατά την εκτριβή, όπως επίσης και η ύπαρξη αποκολλήσεων και παραγωγής ήχου (acoustic emission).

Τέλος έγινε συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς των τεσσάρων επικαλύψεων σε συνθήκες εκτριβής.

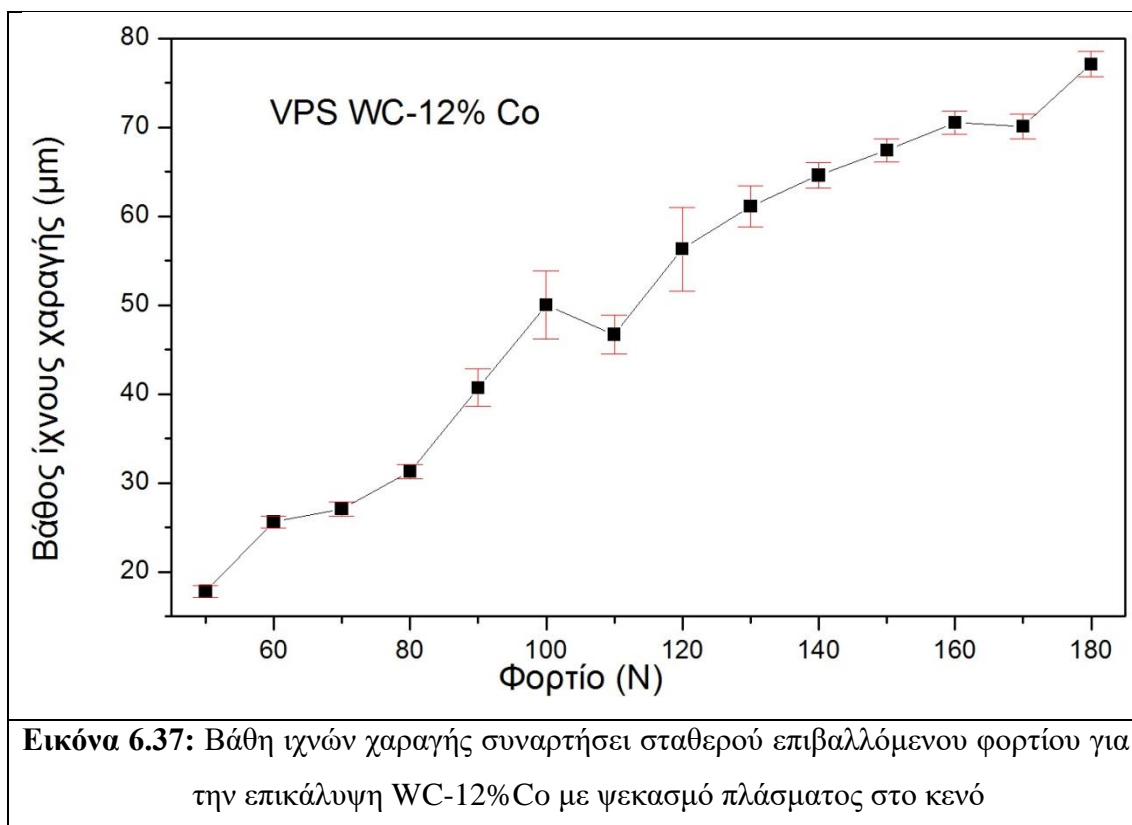
#### **6.2.2.1 Μελέτη των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό σε δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test**

Στις δοκιμές εκτριβής με τη χρήση scratch test για τις επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό εφαρμόστηκαν επιβαλλόμενα φορτία από 50N έως 180N.

Οι μετρήσεις του βάθους ίχνους χαραγής σε κάθε δοκιμή παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.37, στην οποία φαίνεται μια γραμμική αύξηση του βάθους συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των ίχνών με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην Εικόνα 6.38 παρουσιάζονται τα ίχνη και λεπτομέρειες αυτές για φορτία 50N, 100N και 150N.

Στην Εικόνα 6.38.α.i φαίνεται το ίχνος χαραγής για φορτίο 50N καθώς και το επιφανειακό πορώδες της επικάλυψης (κατόπιν λείανσης). Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 6.38.α.ii) παρατηρείται στο ίχνος ένα δίκτυο ρωγματώσεων περιορισμένο στα βαθύτερα σημεία του. Σε κάποια σημεία στις παρειές του ίχνους παρουσιάζονται μικρορωγμές οι οποίες καταλήγουν σε αποκολλήσεις μικρών τμημάτων της επικάλυψης, το οποίο μπορεί σε κάποια σημεία να έχει υποβοηθηθεί και από την ύπαρξη πορώδους των επικαλύψεων (Εικόνα 6.38.α.iii).

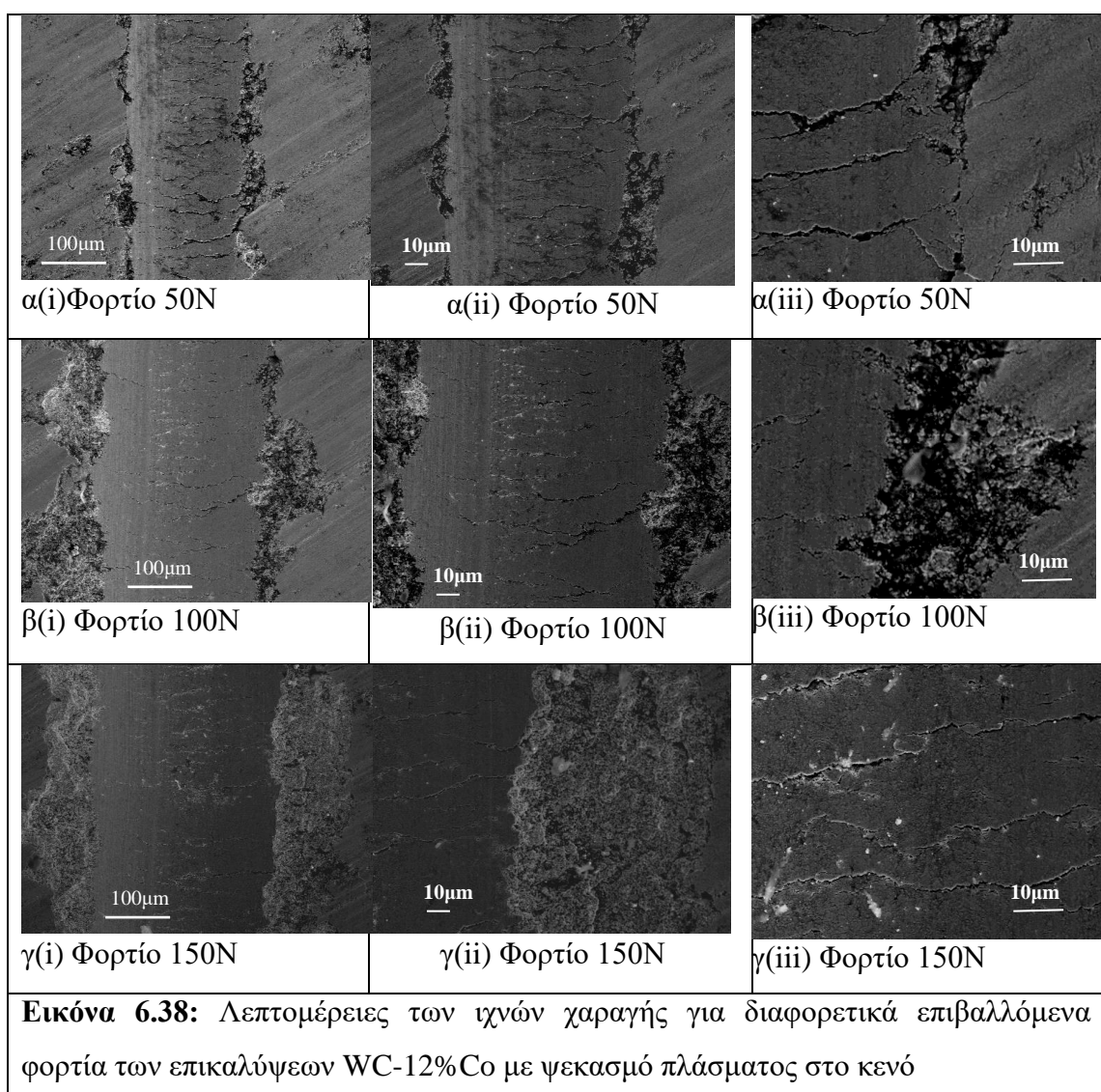


Με επιβολή φορτίου 100N, όπως παρουσιάζεται στις αντίστοιχες Εικόνες 6.38.β (I,ii,iii), το δίκτυο των μικρορωγματώσεων δεν έχει αλλάξει ιδιαίτερα μορφή σε σχέση με την Εικόνα 6.38.α. Παρουσιάζονται όμως περισσότερες αποκολλήσεις

υλικού στα άκρα. Επίσης στην Εικόνα 6.38.β.i φαίνεται και μια μικρορωγμή ανάμεσα σε αποκολλημένο υλικό στην άκρη της επικάλυψης και σε πόρο αυτής σε κοντινή απόσταση.

Στη συνέχεια η Εικόνα 6.38.γ (i,ii,iii) παρουσιάζει το ίχνος με φορτίο επιβολής 150N. Τα αποτελέσματα της εκτριβής είναι ακόμα πιο έντονα από το φορτίο 100N καθώς και οι αποκολλήσεις υλικού παρουσιάζονται σχεδόν κατά μήκος όλου του ίχνου.

Οι παρατηρήσεις αυτές συνδέονται άμεσα και με το βάθος του ίχνους το οποίο από  $\sim 18\mu\text{m}$  στο φορτίο 50N έγινε  $\sim 45\mu\text{m}$  στα 100N και  $\sim 65\mu\text{m}$  στα 150N (Εικόνα 6.37)

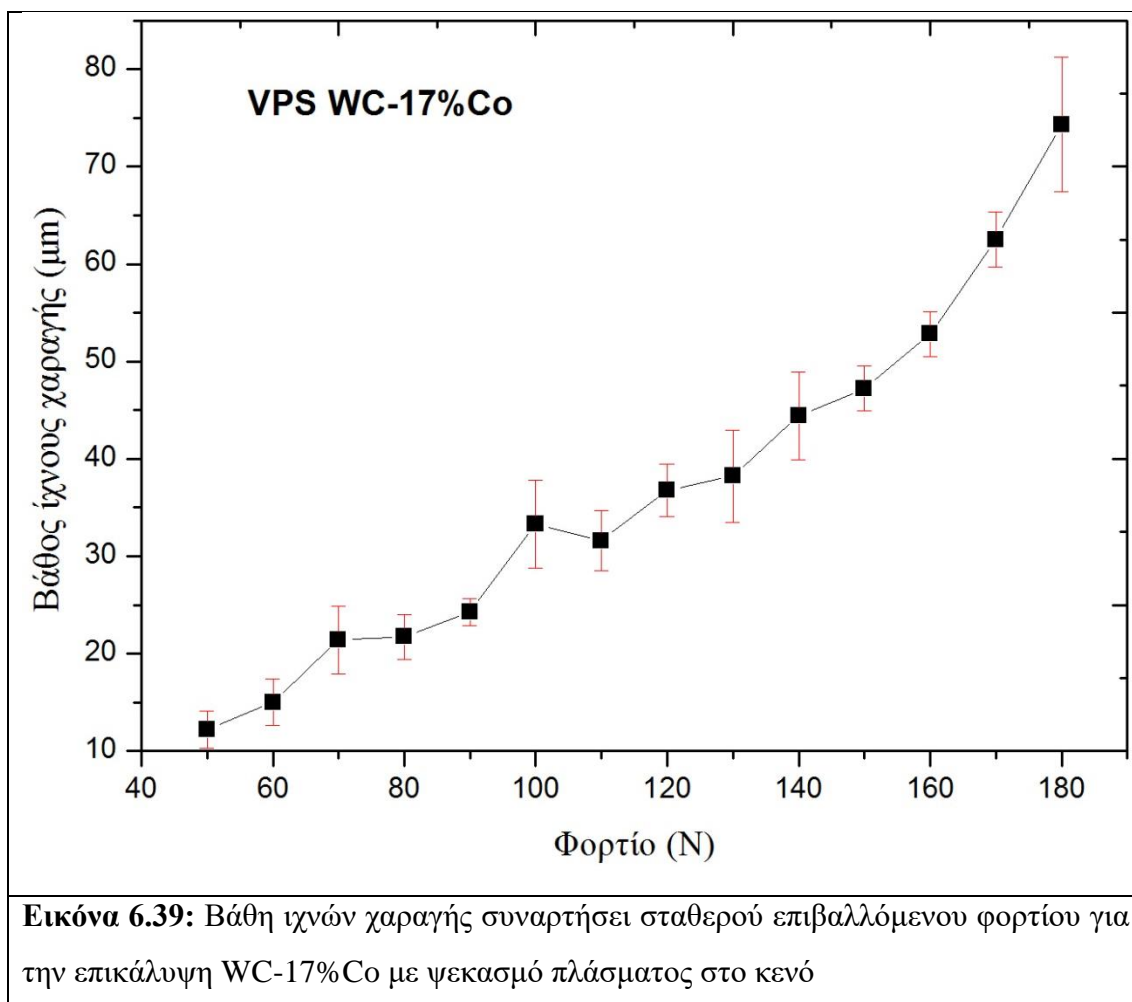


### 6.2.2.2 Μελέτη των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος στο κενό σε δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test

Στις δοκιμές εκτριβής με τη χρήση scratch test για τις επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό εφαρμόστηκαν επιβαλλόμενα φορτία από 50N έως 180N.

Οι μετρήσεις του βάθους ίχνους χαραγής σε κάθε δοκιμή παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.39, στην οποία φαίνεται μια γραμμική αύξηση του βάθους συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των ίχνων με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην Εικόνα 6.40 παρουσιάζονται τα ίχνη και λεπτομέρειες αυτές για φορτία 50N, 100N και 150N.

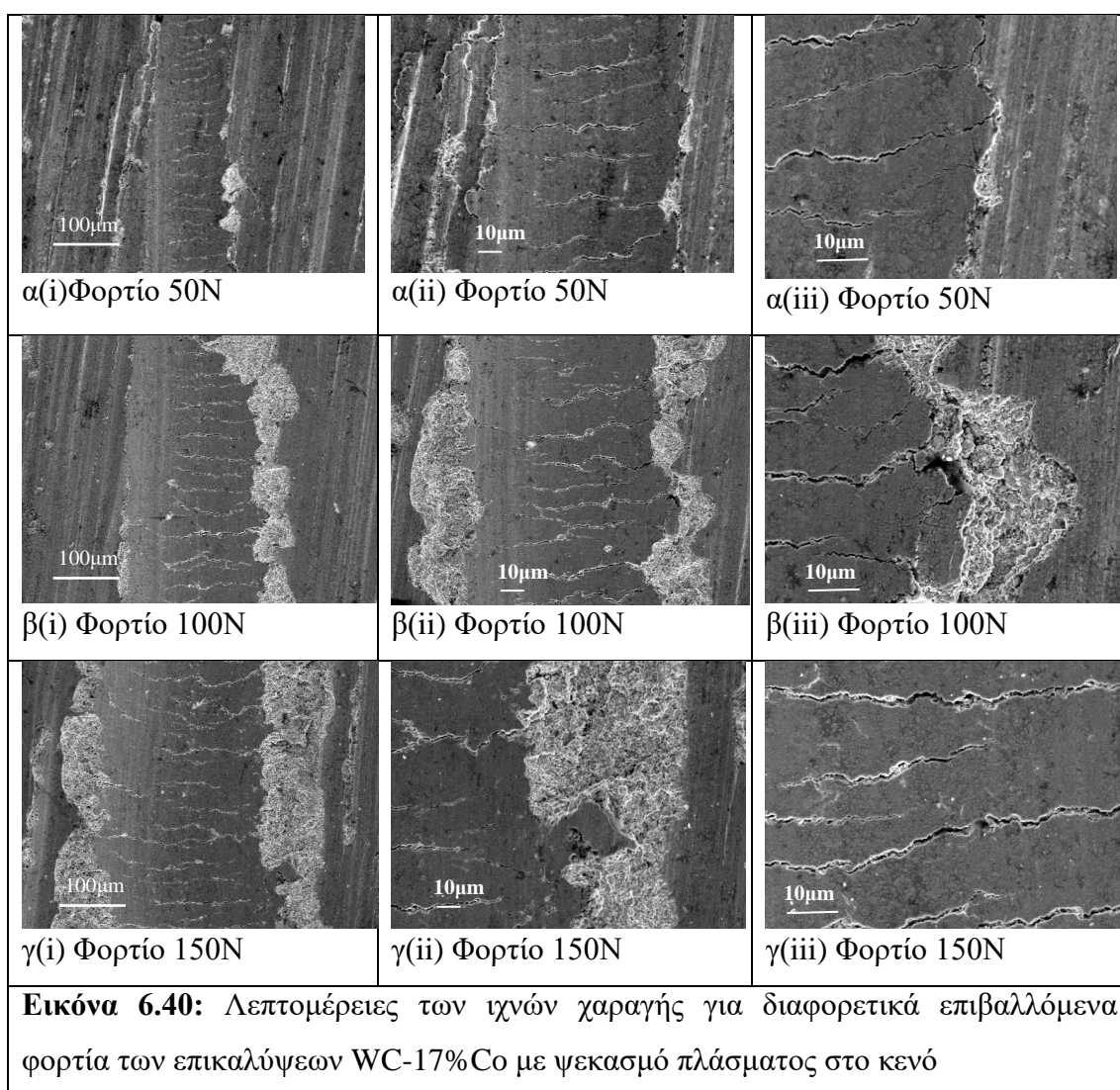


Στην Εικόνα 6.40.a παρουσιάζονται το ίχνος και λεπτομέρειες αυτού για φορτίο επιβολής 50N. Το δίκτυο μικρορωγματώσεων στο εσωτερικό του παρουσιάζεται αρκετά αραιό με ελάχιστες αποκολλήσεις στα άκρες.

Στην Εικόνα 6.40.β (φορτίο 100N) παραμένει αραιό το δίκτυο μικρορωγμάτων όμως εμφανίζονται περισσότερες αποκολλήσεις υλικού στα άκρα, όπου σε κάποια σημεία (Εικόνα 6.40.β.ii) η αποκόλληση του υλικού εισέρχεται μέχρι το μέσο περίπου του ίχνους.

Οι αποκολλήσεις στα άκρα γίνονται αρκετά πιο έντονες στην Εικόνα 6.40.γ, στις δοκιμές με επιβαλλόμενο φορτίο 150N. Δε φαίνεται βέβαια να συνδέονται με το πορώδες της επικάλυψης σε άλλα σημεία, αλλά παραμένουν συγκεντρωμένες στα όρια του ίχνους.

Η αύξηση των αποκολλήσεων συνάδει με την αύξηση του ίχνους χαραγής από ~12μm σε φορτίο 50N, σε ~48μm σε φορτίο 100N και σε ~64μm σε φορτίο 150N.

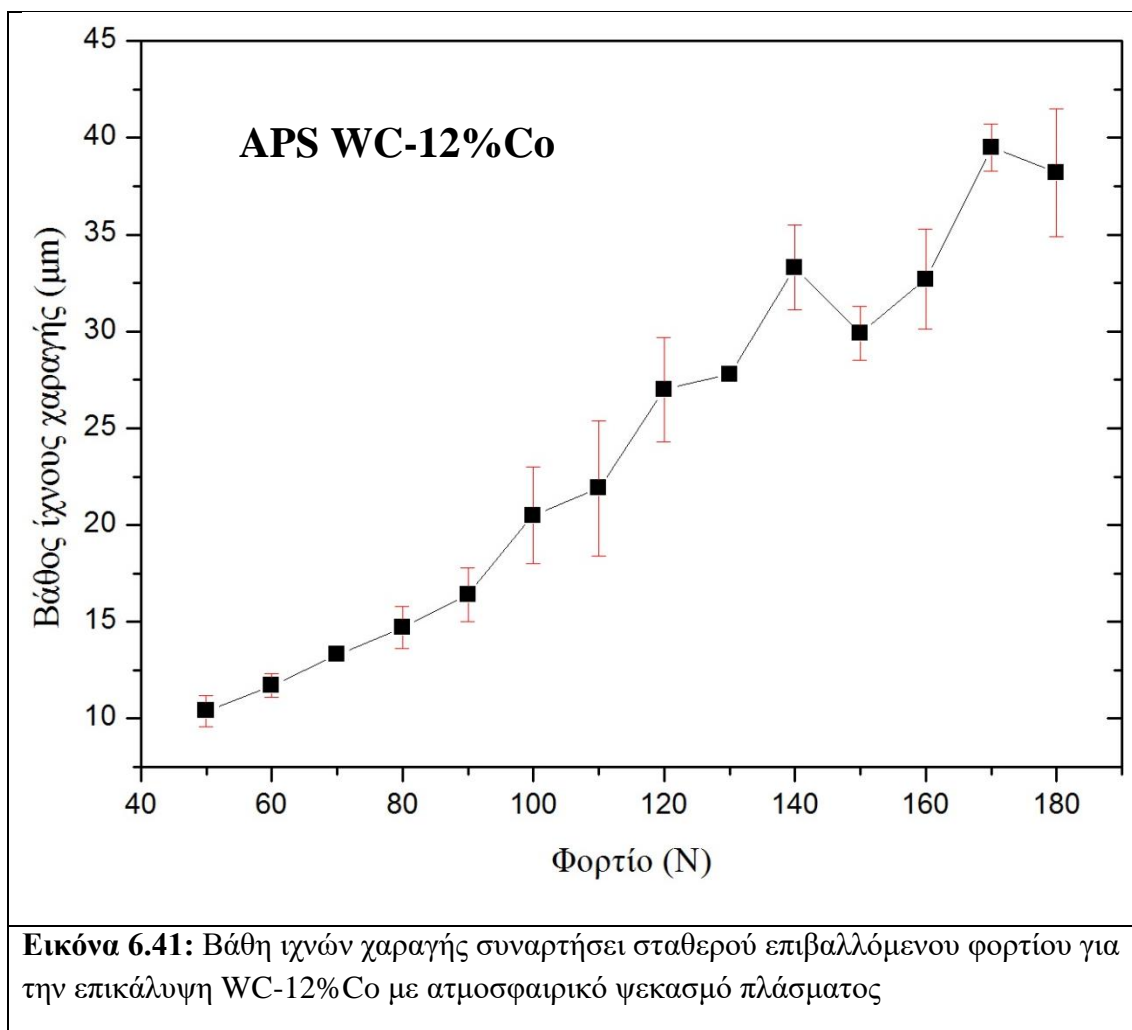


### 6.2.2.3 Μελέτη των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος σε δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test

Στις δοκιμές εκτριβής με τη χρήση scratch test για τις επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος εφαρμόστηκαν επιβαλλόμενα φορτία από 50N έως 180N.

Οι μετρήσεις του βάθους ίχνους χαραγής σε κάθε δοκιμή παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.41, στην οποία φαίνεται μια γραμμική αύξηση του βάθους συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των ίχνων με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην Εικόνα 6.42 παρουσιάζονται τα ίχνη και λεπτομέρειες αυτές για φορτία 50N, 100N και 150N.



Στην Εικόνα 6.42 παρουσιάζονται τα ίχνη χαραγής για επιβαλλόμενο φορτίο 50N, 100N και 150N.

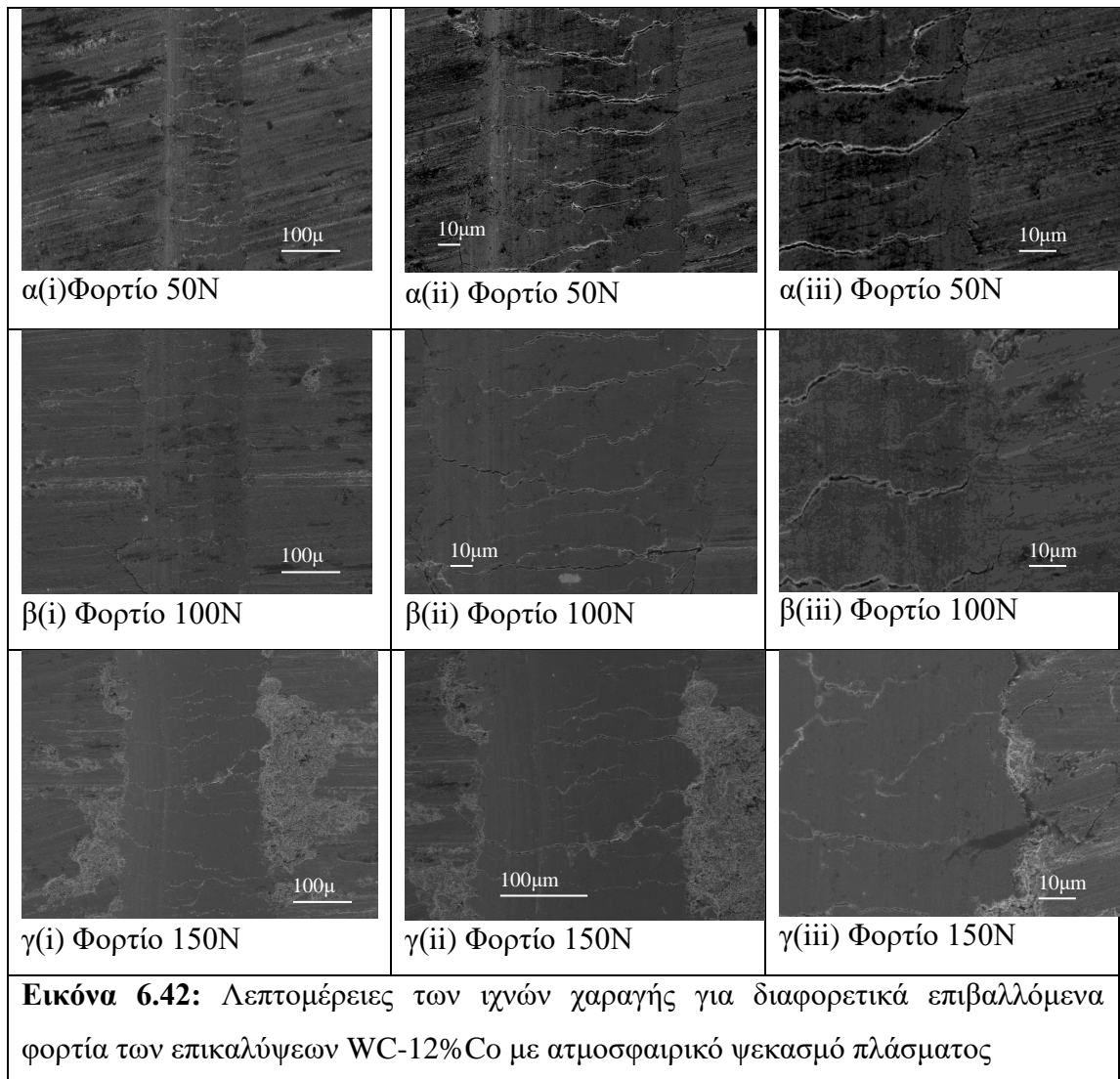
Συγκεκριμένα στην Εικόνα 6.42.α (i,ii,iii) παρουσιάζονται το ίχνος για φορτίο 50N και λεπτομέρειες αυτού. Το ίχνος χαραγής είναι αρκετά ρηχό (~10μm) με αρκετά αραιό δίκτυο μικρορωγματώσεων στο εσωτερικό του και χωρίς ιδιαίτερα ίχνη αποκόλλησης υλικού στα άκρα (6.42.α.iii). Μικρορωγματώσεις εστιάζονται μόνο μέσα στο ίχνος χωρίς να εκτείνονται στην υπόλοιπη επικάλυψη.

Παρόμοια αποτελέσματα δείχνουν και οι Εικόνες 6.42.β (i,ii,iii) για φορτίο επιβολής 100N, ενώ παρατηρούνται ελάχιστες αποκολλήσεις υλικού στα άκρα. Όμως στην Εικόνα 6.42.γ (i,ii,iii) φαίνεται πως για επιβαλλόμενο φορτίο 150N δημιουργούνται αποκολλήσεις υλικού στα όρια του ίχνους, παραμένοντας όμως το δίκτυο των μικρορωγματώσεων του στο εσωτερικό μικρό.

Τα αντίστοιχα βάθη των ιχνών χαραγής είναι ~10μm για φορτίο 50N, ~18μm για 100N και ~28μm για φορτίο 150N.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων αυτών (1076HV) και το μικρό πορώδες (2,5%) δικαιολογείται η μεγάλη αντοχή τους στη φθορά εκτριβής.



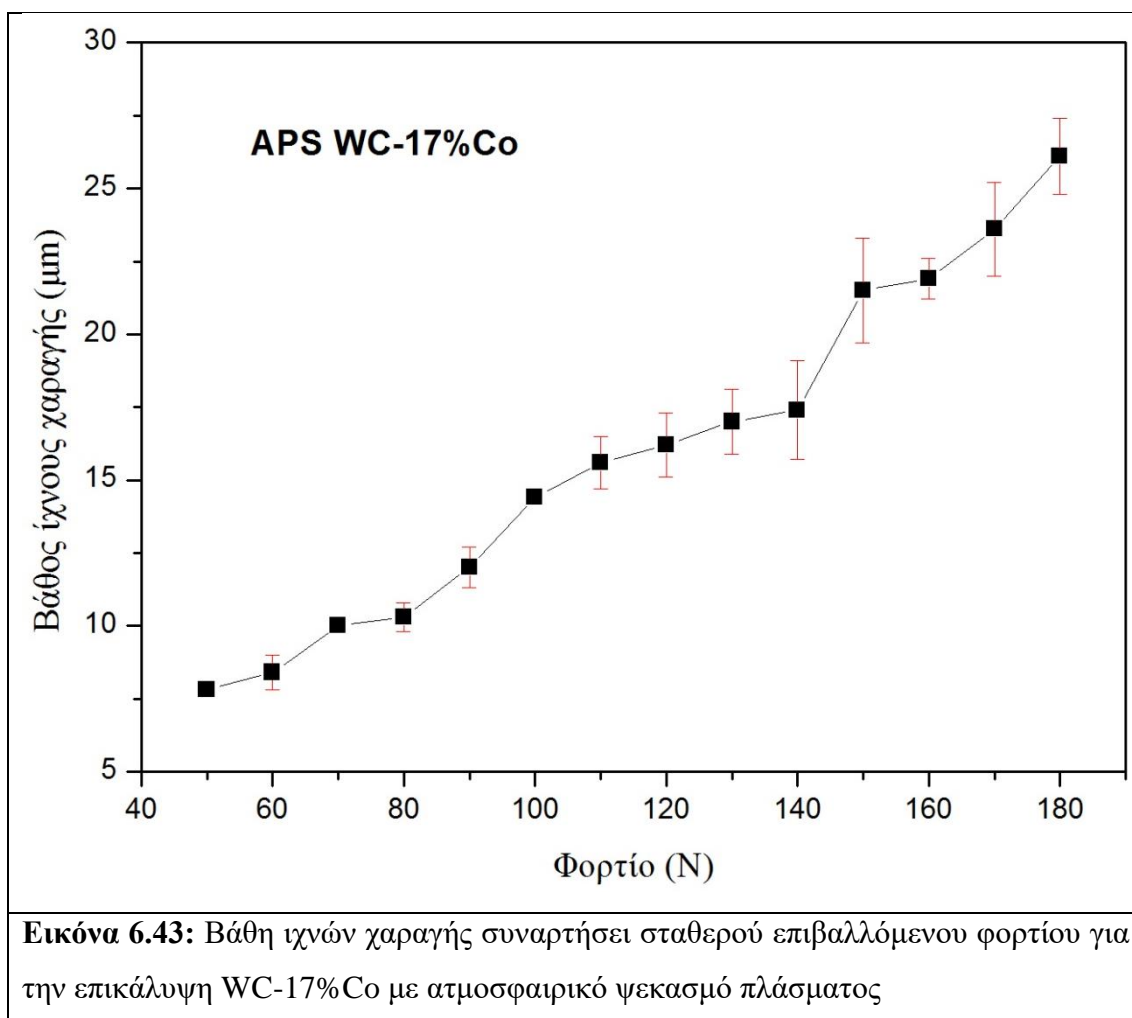


#### 6.2.2.4 Μελέτη των επικαλύψεων WC-17%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος σε δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test

Στις δοκιμές εκτριβής με τη χρήση scratch test για τις επικαλύψεις WC-17%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος εφαρμόστηκαν επιβαλλόμενα φορτία από 50N έως 180N.

Οι μετρήσεις του βάθους ίχνους χαραγής σε κάθε δοκιμή παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.43, στην οποία φαίνεται μια γραμμική αύξηση του βάθους συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου.

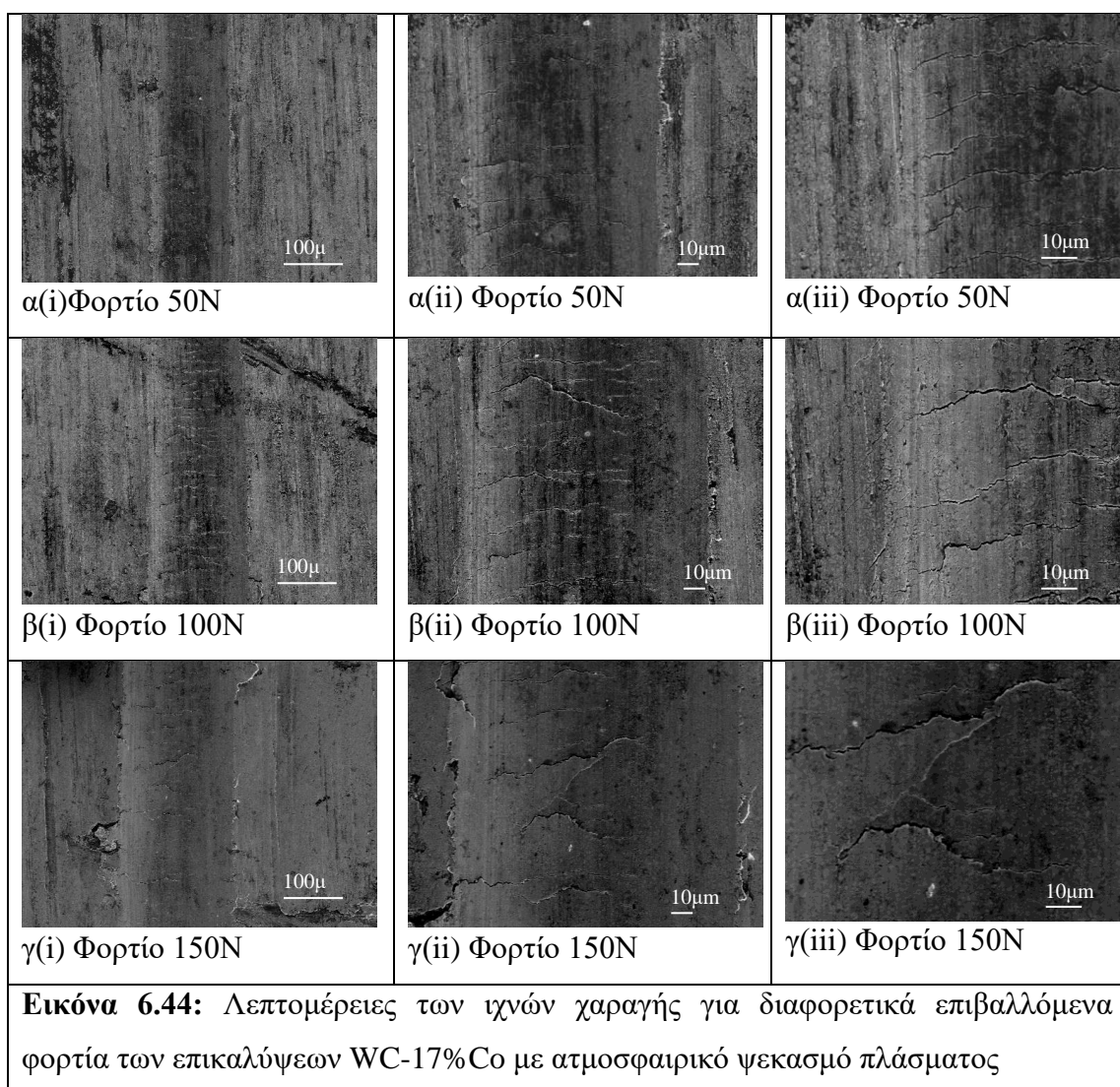
Πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των ίχνων με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην Εικόνα 6.44 παρουσιάζονται τα ίχνη και λεπτομέρειες αυτές για φορτία 50N, 100N και 150N.



Στην Εικόνα 6.44.α (i,ii,iii) παρουσιάζονται τα ίχνη χαραγής για επιβαλλόμενο φορτίο 50N. Το ίχνος είναι αρκετά μικρό με αραιό δίκτυο μικρορωγματώσεων στο εσωτερικό του και χωρίς ενδείξεις αποκόλλησης υλικού στα άκρα.

Τα ίδια χαρακτηριστικά παρουσιάζονται και στην Εικόνα 6.44.β (i,ii,iii) με τις λεπτομέρειες του ίχνους που δημιουργήθηκε με φορτίο επιβολής 100N. Μικρό ίχνος, αραιές μικρορωγματώσεις και χωρίς αποκολλήσεις υλικού στα άκρα.

Σε φορτίο επιβολής 150N (Εικόνα 6.44.γ) παρατηρούνται κάποιες μικρές αποκολλήσεις στα άκρα με μικρορωγματώσεις που φτάνουν σε αυτές. Ένα σημείο με ένδειξη μεγαλύτερης αποκόλλησης υλικού (Εικόνα 6.44.γ.i) πιθανό να οφείλεται σε κάποιον πόρο της επικάλυψης στην περιοχή αυτή καθώς δεν άλλο αντίστοιχο σημείο. Εμφανίζεται όμως και μία μικρή αποκόλληση υλικού ανάμεσα στις μικρορωγματώσεις στο εσωτερικό του ίχνους (Εικόνα 6.44.γ.iii).

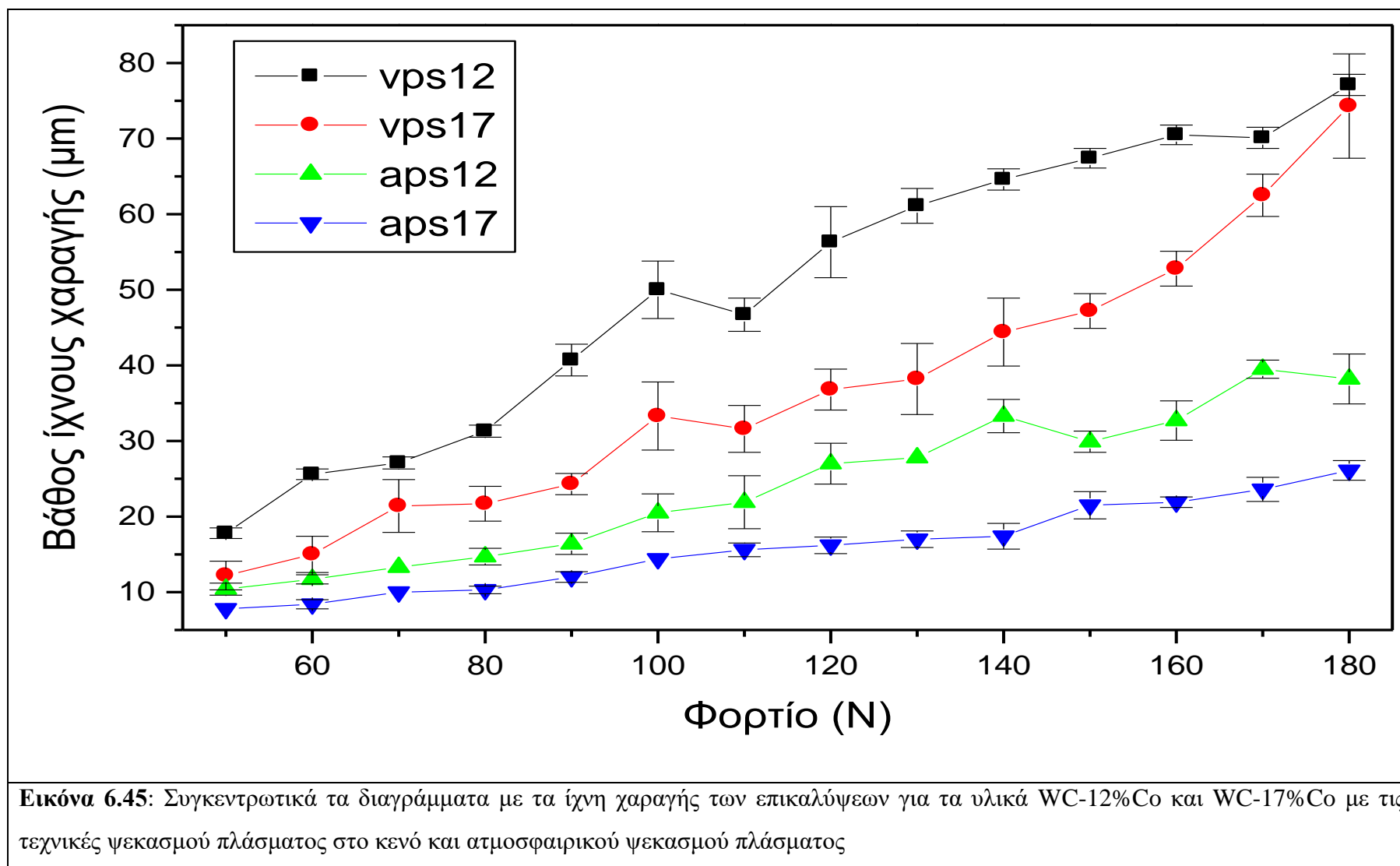


### 6.2.2.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των δοκιμών εκτριβής με χρήση scratch test και σύγκριση των αποτελεσμάτων για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με τις τεχνικές ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος και ψεκασμού πλάσματος στο κενό

Στην Εικόνα 6.45 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα με τα ίχνη χαραγής των επικαλύψεων για τα υλικά WC-12%Co και WC-17%Co με τις δύο τεχνικές ψεκασμού.

Παρατηρείται λοιπόν εκτός από την γραμμική αύξηση του βάθους από τα ίχνη με το επιβαλλόμενο φορτίο, μια σημαντική διαφορά στα βάθη χαραγής. Το υλικό WC-17%Co παρουσιάζει μικρότερο βάθος χαραγής από το υλικό WC-12%Co και στις δύο τεχνικές ψεκασμού, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού της μεταλλικής μήτρας κοβαλτίου.

Για τις επικαλύψεις με ψεκασμό πλάσματος στο κενό το βάθος των ιχνών χαραγής είναι αρκετά μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα των επικαλύψεων με ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί λόγω της μικρότερης μικροσκληρότητας που έχουν οι επικαλύψεις με ψεκασμό στο κενό λόγω της απουσίας των φάσεων  $W_2C$  και  $Co_6W_6C$ .



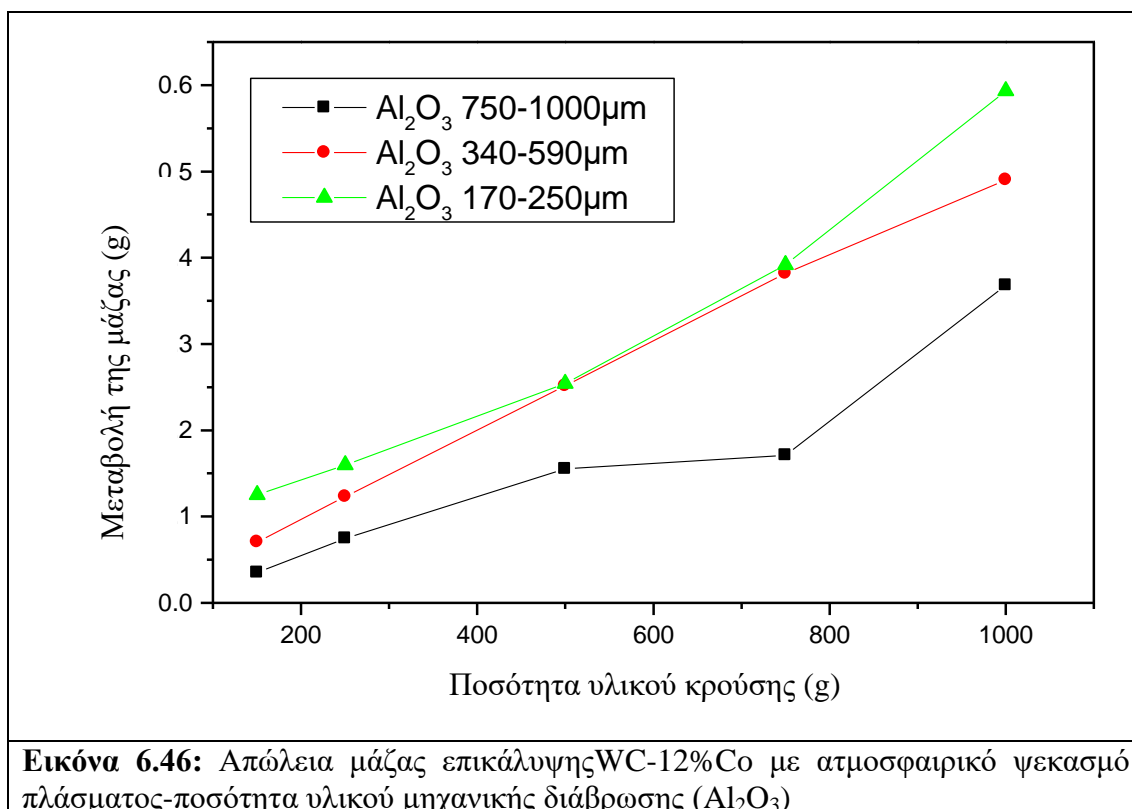
### 6.2.3 Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης (erosion test) για το υλικό WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Με τις δοκιμές μηχανικής διάβρωσης υπολογίζεται η μεταβολή μάζας της επικάλυψης συναρτήσει της ποσότητας του υλικού κρούσης. Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις δοκιμές με υλικό το WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος, οι οποίες και παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα και μικρότερο πορώδες από τις υπόλοιπες επικαλύψεις.

Οι συνθήκες δοκιμών μηχανικής διάβρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11: Συνθήκες δοκιμών μηχανικής διάβρωσης					
Υλικό μηχ. διάβρωσης	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	Silica sand
Κοκκομετρία (μm)	170-250	340-590	750-1000	450-500	170-250
Μορφολογία σωματιδίων	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης	Γωνιώδης
Ροή υλικού (gr/s)	1,3	1,8	8	2	
Απόσταση ακροφυσίου(cm)	8	8	8	8	8
Γωνία κρούσης	90°	90°	90°	90°	90°

Στην Εικόνα 6.46 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της μάζας των επικαλύψεων συναρτήσει της ποσότητας του υλικού κρούσης για τρία διαφορετικά μεγέθη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Από την Εικόνα 6.46 παρατηρείται μεγαλύτερη φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης από το υλικό με τη μικρότερη κοκκομετρία.

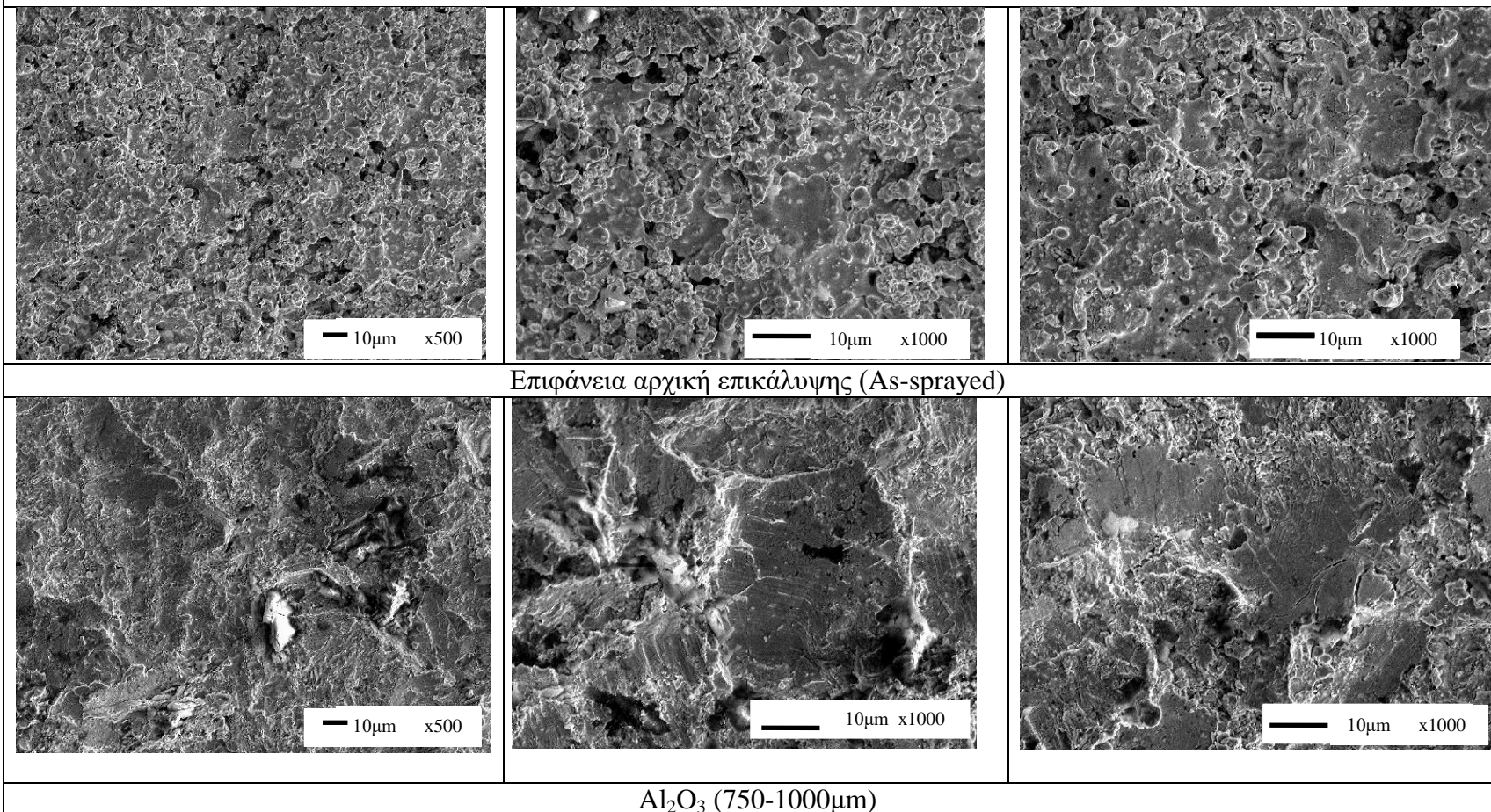
Στην Εικόνα 6.47 παρουσιάζονται λεπτομέρειες της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων μετά τις δοκιμές μηχανικής διάβρωσης για την  $Al_2O_3$  (ποσότητα 150gr).

Συνδυασμός των ποσοτικών αποτελεσμάτων από τη μεταβολή μάζας και η οπτική παρατήρηση της μορφολογίας των επιφανειών, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι διαφοροποιήσεις στη φθορά λόγω κοκκομετρίας υλικού οφείλονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς φθοράς. Στις δοκιμές διάβρωσης με την  $Al_2O_3$  με τη μεγαλύτερη κοκκομετρία παρουσιάζονται στην επιφάνεια σημάδια πλαστικοποίησης πολύ μεγαλύτερα από τα άλλα. Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο κόκκος του υλικού η δύναμη με την οποία προσπίπτει στην επιφάνεια της επικάλυψης μοιράζεται στην επιφάνεια επαφής, με αποτέλεσμα να προκαλεί παραμόρφωση αυτής, αλλά όχι αποκόλληση του υλικού όπως συμβαίνει πιο εύκολα στις άλλες περιπτώσεις. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος το δίκτυο των καρβιδίων που υπάρχει μέσα στη μεταλλική μήτρα δημιουργεί ένα σκελετό από σκληρά σωματίδια, τα οποία ισχυροποιούνται καθώς το ένα βρίσκεται πολύ κοντά στο άλλο, έχοντας βέβαια και μικρά περιθώρια λόγω της περιβάλλουσας μεταλλικής μήτρας.

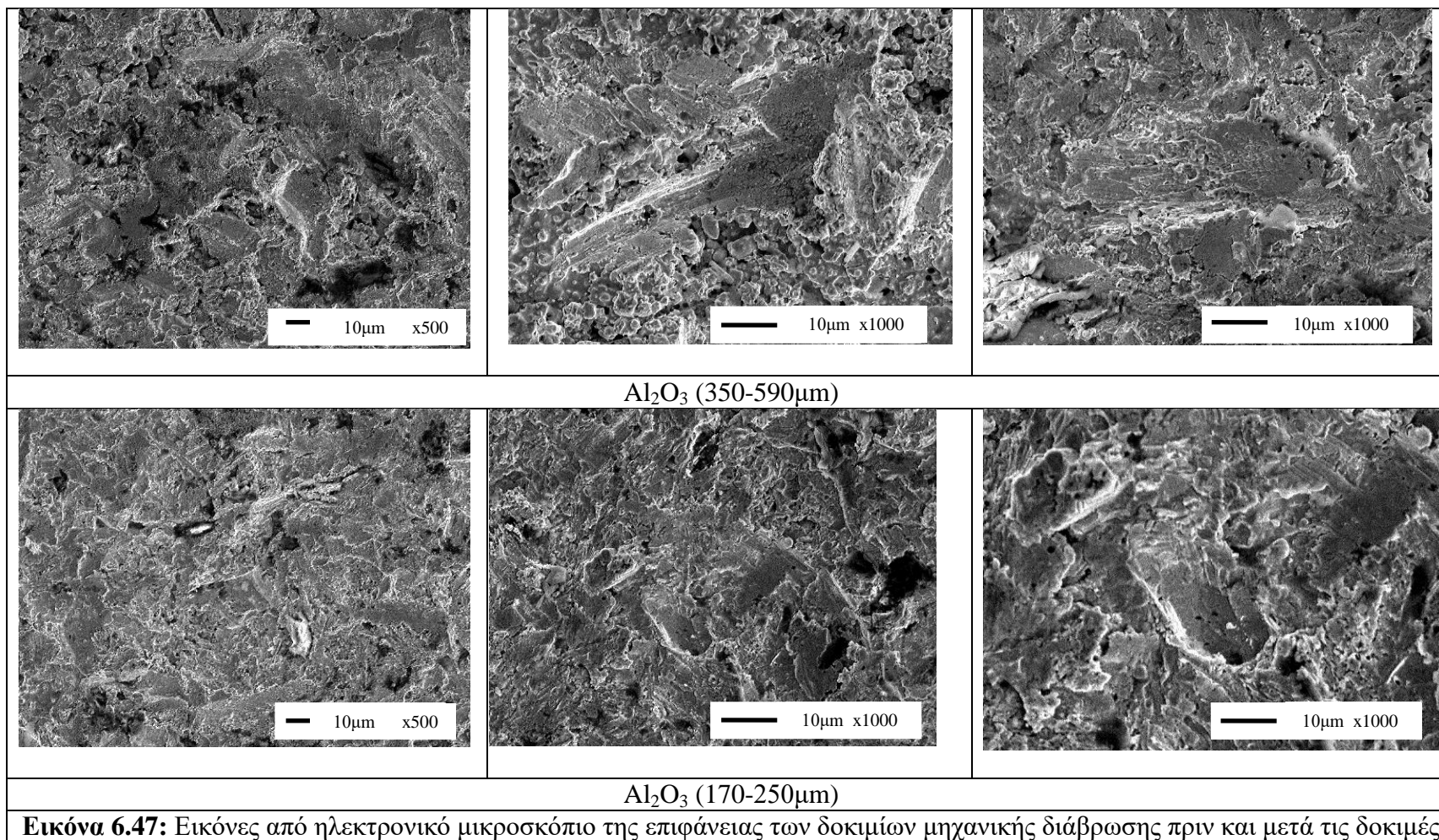
Στην  $Al_2O_3$  με την αμέσως μικρότερη κοκκομετρία παρατηρούνται και πάλι σημάδια παραμόρφωσης της επιφάνειας, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Προκαλείται φθορά στην περίπτωση αυτή πιθανόν με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Πρώτον το μηχανισμό μικρής απομάκρυνσης υλικού λόγω εισχώρησης των σωματιδίων μέσα στο υλικό και δεύτερον με μικροκοπές υλικού λόγω ρωγματώσεων που επιτυγχάνονται στο δίκτυο των καρβιδίων.

Στην  $Al_2O_3$  με τη μικρότερη κοκκομετρία δεν παρατηρούνται μεγάλες παραμορφώσεις στην επιφάνεια, αλλά μια ομοιογένεια φθοράς, όπου φαίνεται η απομάκρυνση μικρών τμημάτων της επικάλυψης.

**Εικόνα 6.47:** Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της επιφάνειας των δοκιμίων μηχανικής διάβρωσης πριν και μετά τις δοκιμές





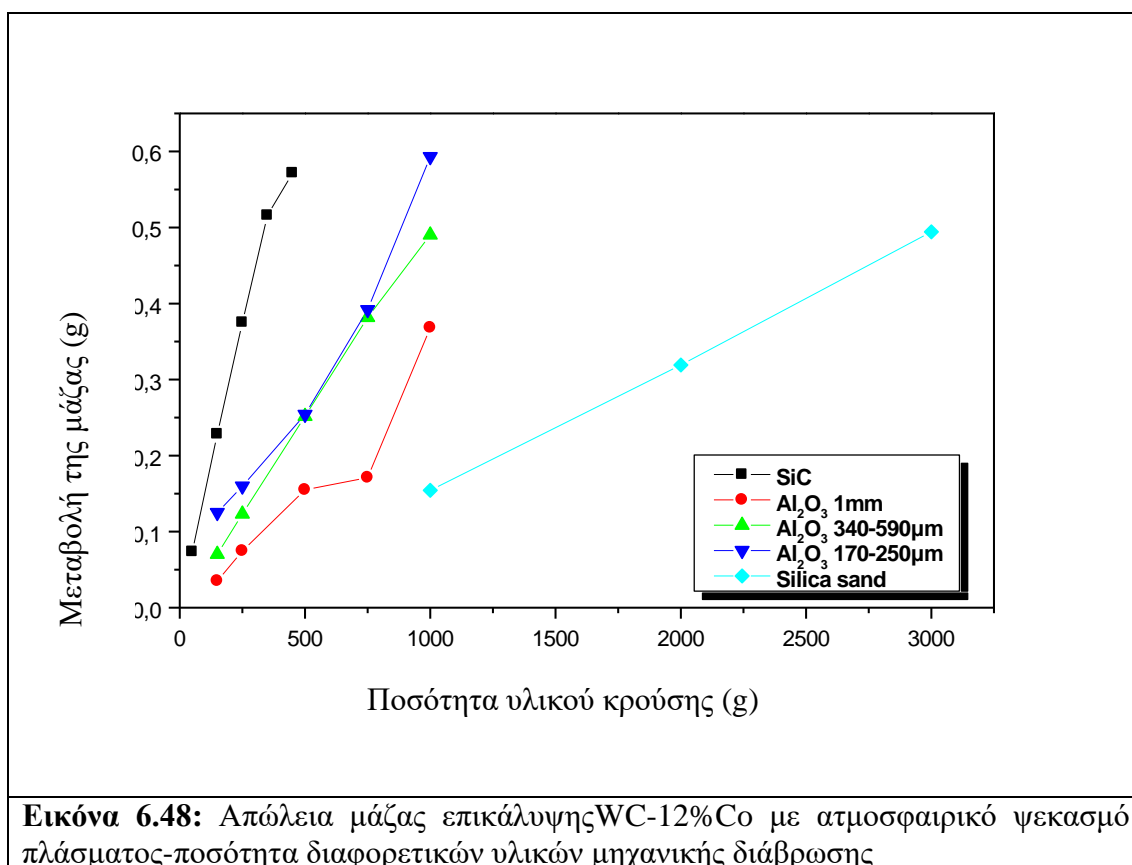


Εκτός από το υλικό αυτό μελετήθηκαν και άλλα δύο υλικά με διαφορετική σκληρότητα και δυσθραυστότητα. Στον Πίνακα 6.15 παρουσιάζονται οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών για κάθε υλικό.

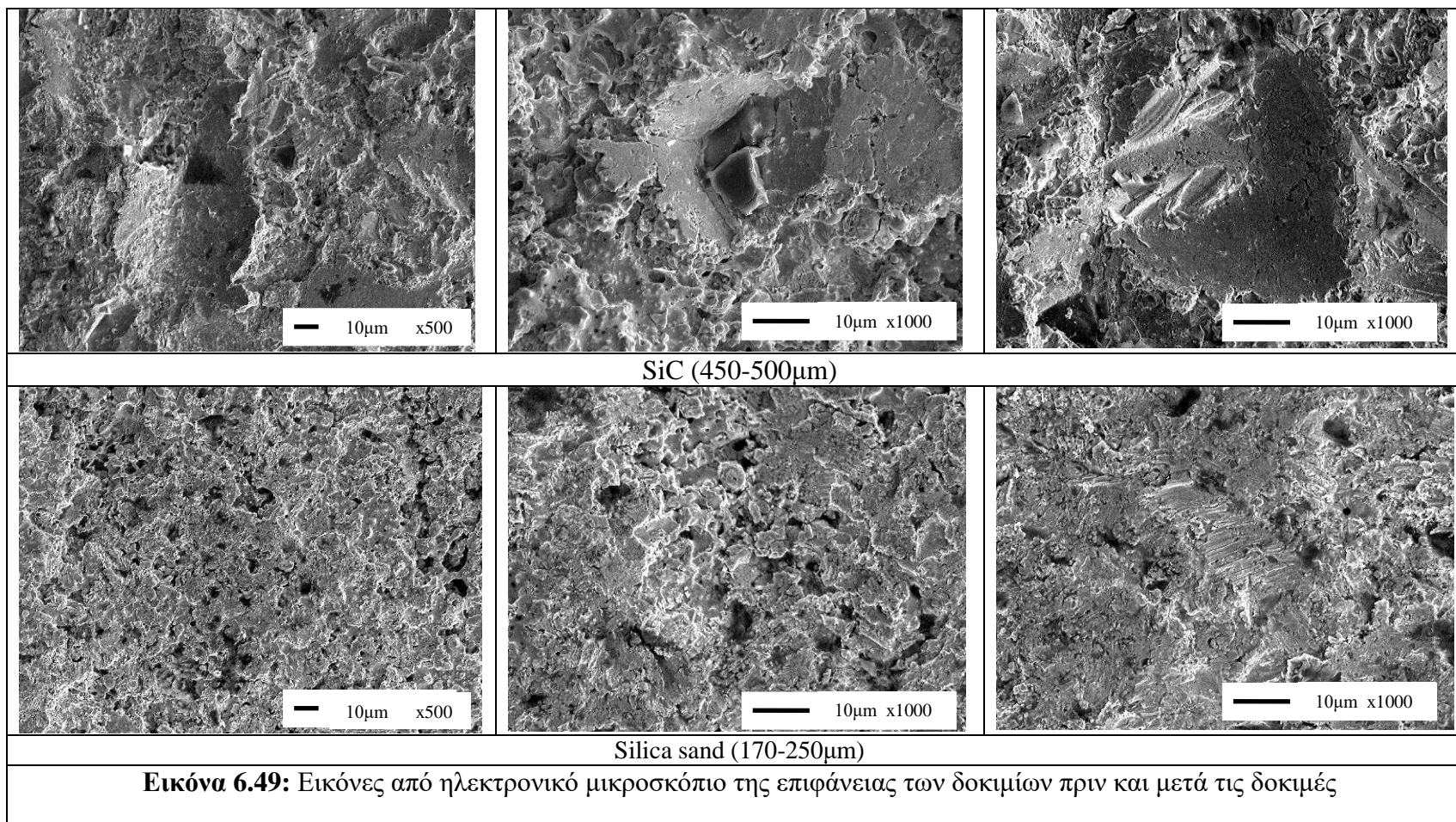
	Hardness (HV)	Toughness (MPa/ $\sqrt{m}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	2,2
SiC	2100	2,5
Silica sand	850	1,1

**Πίνακας 6.15:** Χαρακτηριστικά υλικών μηχανικής διάβρωσης

Στην Εικόνα 6.48 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της μάζας των επικαλύψεων συναρτήσει της ποσότητας του υλικού κρούσης για όλα τα υλικά.



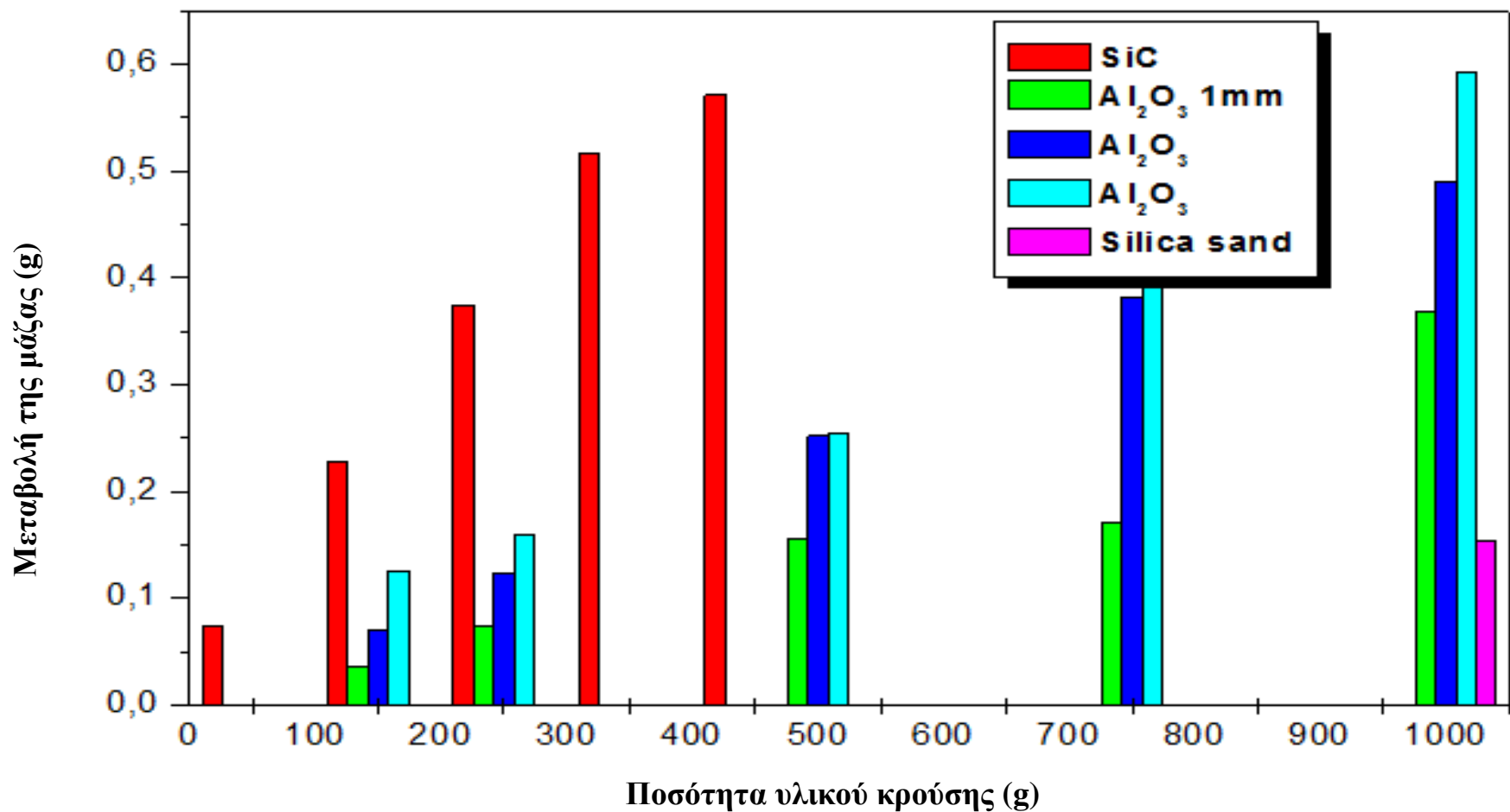
Στην Εικόνα 6.49 παρουσιάζονται λεπτομέρειες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας των επικαλύψεων που έχουν υποστεί μηχανική διάβρωση με τα υλικά SiC (50gr) και silica sand (1000gr).



Από την Εικόνα 6.48 φαίνεται ότι η φθορά που προκαλεί το SiC είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που προκαλεί η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ασυγκρίτως μεγαλύτερη από τη φθορά που προκαλεί η πυριτική άμμος. Για πολύ μικρότερες ποσότητες SiC, σε σχέση με τις ποσότητες που χρησιμοποιούνται από τα άλλα υλικά, η επικάλυψη υφίσταται σημαντικές μεταβολές. Παρατηρήσεις της επιφάνειας μετά τις δοκιμές δείχνουν ότι ο βασικός μηχανισμός φθοράς που συμβαίνει είναι η αποκόλληση τμημάτων της επικάλυψης. Αυτό δικαιολογείται λόγω της αυξημένης σκληρότητας και δυσθραυστότητας του SiC. Σε μια εικόνα μάλιστα φαίνεται μάλιστα και ένας κόκκος υλικού ο οποίος έχει εγκλωβιστεί μέσα στην επικάλυψη, ενώ από την επιφάνεια γύρω του φαίνεται ότι έχει αποκολληθεί υλικό.

Εν αντιθέσει η φθορά που προκαλείται από την πυριτική άμμο είναι τελείως διαφορετική από αυτή των δύο άλλων υλικών. Από το διάγραμμα γίνεται φανερό ότι χρειάζεται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα υλικού για να προκαλέσει την ίδια απομάκρυνση στο υλικό της επικάλυψης. Από τη μελέτη της επιφάνειας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι η πυριτική άμμος δεν προκαλεί σημαντικές παραμορφώσεις στην επιφάνεια της επικάλυψης. Συγκριτικά με τη μορφολογία της επικάλυψης μετά τον ψεκασμό, αυτό που παρατηρείται είναι μια εξομάλυνση της τραχύτητας μετά τη μηχανική διάβρωση με την πυριτική άμμο, και απομάκρυνση υλικού που βρίσκεται πολύ επιφανειακά. Η μικρή τιμή της δυσθραυστότητας που παρουσιάζει το υλικό αυτό δικαιολογεί τη συμπεριφορά του αυτή. Κατά την κρούση του με την επικάλυψη λόγω υψηλής ψαθυρότητας προκαλείται θρυμματισμός του με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προκαλέσει μεγάλη φθορά στην επικάλυψη, αντιθέτως αυτό υφίσταται μεγαλύτερη φθορά.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και συγκεντρωτικά στην Εικόνα 6.50 (Ραβδογράμματα).

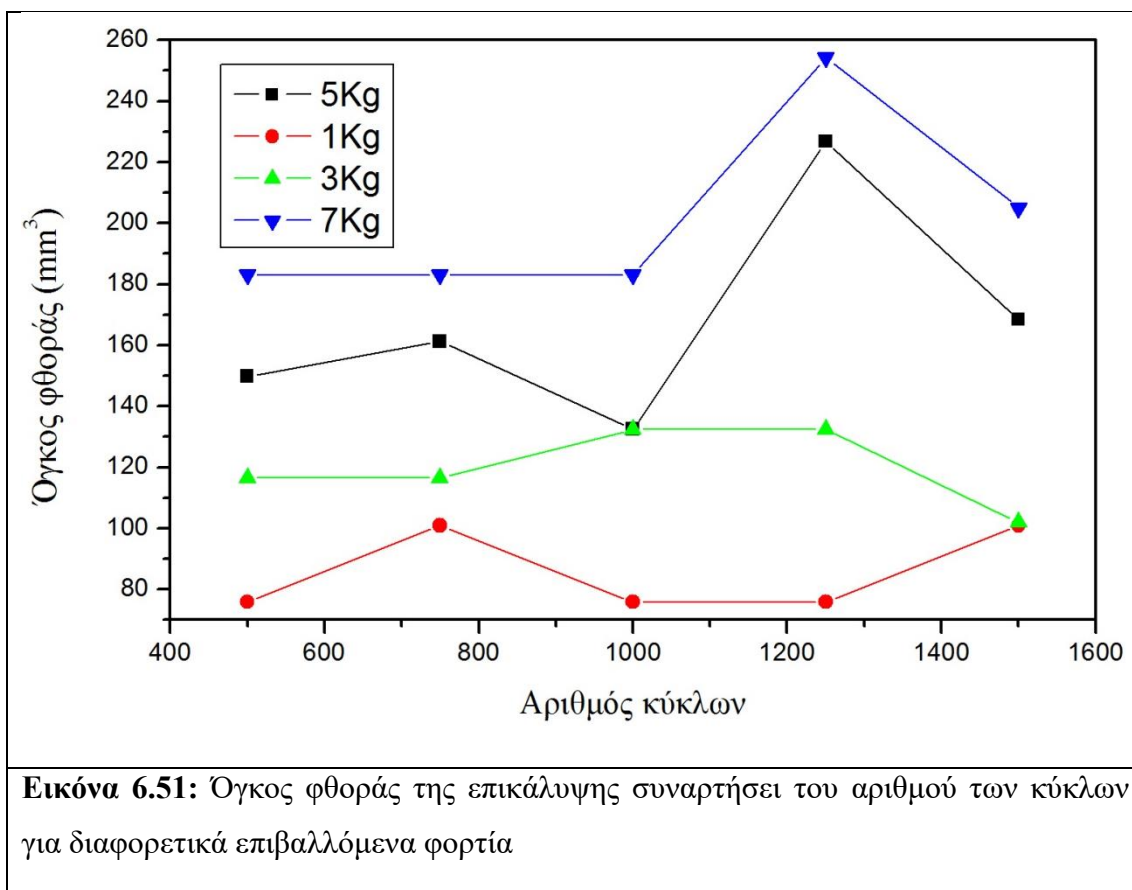


**Εικόνα 6.50:** Ραβδογράμματα για τη φθορά των δοκιμίων από τη μηχανική διάβρωση σε συνάρτηση με την ποσότητα των υλικών διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε

### 6.2.4 Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος για την επικάλυψη με υλικό WC-12%Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκτριβής των επικαλύψεων WC-12%Co με την τεχνική APS με τροχό με λάστιχο, με ενδιάμεσο υλικό  $Al_2O_3$  με ελεγχόμενη ροή. Οι συνθήκες των δοκιμών ήταν επιβαλλόμενο φορτίο 1N, 3N, 5N και 7N, ενώ ο αριθμός κύκλων του τροχού ήταν 500, 750, 1000, 1250 και 1500 κύκλοι. Σε κάθε δοκιμή μετρήθηκε ο όγκος φθοράς της επικάλυψης ενώ μελετήθηκε και το ίχνος εκτριβής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Στην Εικόνα 6.51 παρουσιάζονται διαγράμματα του αριθμού κύκλων συναρτήσει του όγκου φθοράς με επιβολή διαφορετικών φορτίων.

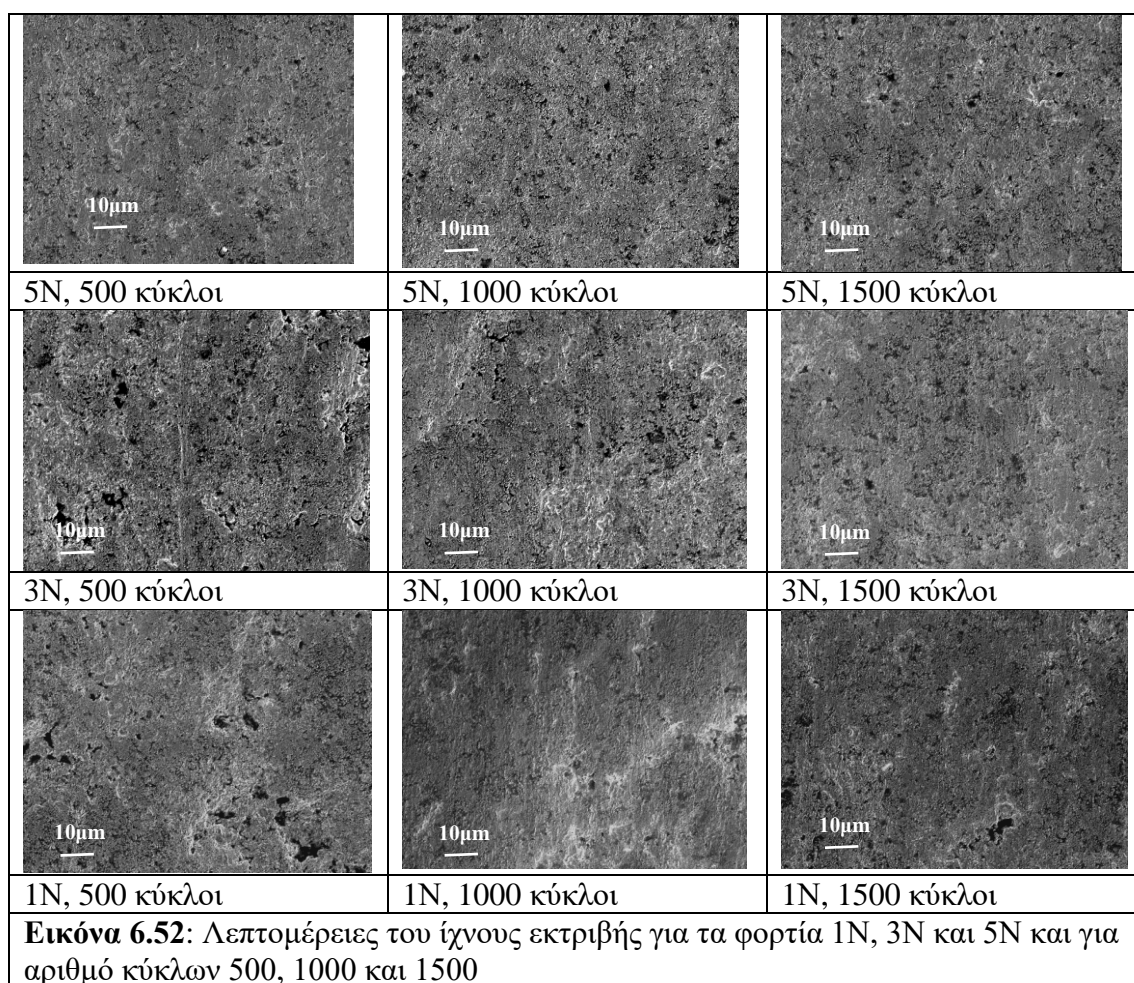


Παρατηρούμε ότι ο όγκος φθοράς των επικαλύψεων αυξάνεται όσο αυξάνεται το επιβαλλόμενο φορτίο και αντίστοιχα ο αριθμός κύκλων. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς με τη μεγαλύτερη πίεση που ασκείται από τον τροχό στην επικάλυψη, καθώς



αυτός περιστρέφεται και παρασύρει τα σωματίδια της αλούμινας, αυτά τρίβονται πιο έντονα στην επιφάνεια της επικάλυψης οδηγώντας σε μηχανισμούς «οργώματος» και αποκόλλησης σωματιδίων καθώς και παραμόρφωση αυτών.

Στην Εικόνα 6.52 παρουσιάζονται λεπτομέρειες του ίχνους εκτριβής για τα φορτία 1N, 3N και 5N και για αριθμό κύκλων 500, 1000 και 1500.



Στους 500 κύκλους φαίνεται ότι οι επικαλύψεις παρουσιάζουν μικρή φθορά αλλά και αποκόλλησης καρβιδίων το οποίο συνδέεται και με το επιφανειακό πορώδες των αρχικών επικαλύψεων. Σε μεγαλύτερο αριθμό κύκλων (1000κύκλοι) ο όγκος φθοράς αυξάνεται αλλά οι επιφάνειες και για τα τρία φορτία παρουσιάζουν κάποια λείανση λόγω της εκτριβής με την αλούμινα. Σημειώνουμε επίσης ότι δεν παρατηρήθηκαν εγκλωβισμένα σωματίδια αλούμινας στο υλικό, το οποίο δείχνει πως η επικάλυψη είναι αρκετά σκληρή και παρατηρούνται κυρίως μηχανισμοί εκτριβής του υλικού και παραμόρφωση αυτού.

### 6.2.5 Συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας την τριβολογική μελέτη των επικαλύψεων καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

#### A. Δοκιμές σε τριβόμετρο τύπου ball on disk

1. Η φθορά των επικαλύψεων είναι μη μετρήσιμη, με οποιονδήποτε συνδυασμό παραμέτρων σε ήπιες και έντονες συνθήκες λειτουργίας
2. Η συμπεριφορά της αλούμινας ως αντίπαλο υλικό δεν παρουσιάζει σταθερότητα σε επαναλαμβανόμενες πειραματικές δοκιμές
3. Χρήση διαφορετικών υλικών ως αντίπαλα σώματα οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν είναι μόνο η σκληρότητα που έχει μεγάλη σημασία στις τριβολογικές δοκιμές, αλλά και η δυσθραυστότητα
4. Με αντίπαλο υλικό το WC επιτυγχάνεται ο μικρότερος συντελεστής τριβής
5. Δοκιμές με αντίπαλο υλικό το WC οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι όσο μικρότερο είναι το φορτίο επιβολής και η ταχύτητα περιστροφής, τόσο μικρότερος είναι και ο συντελεστής τριβής
6. Ο χάλυβας ως αντίπαλο υλικό παρουσιάζει σχετικά χαμηλό συντελεστή τριβής και η φθορά της σφαίρας είναι ανάλογη του αριθμού των κύκλων που διανύει
7. Η επικάλυψη WC/12Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζει την καλύτερη αντοχή σε φθορά και τον μικρότερο συντελεστή τριβής κατά την επαφή της με διαφορετικά υλικά

#### B. Δοκιμές εκτριβής με την χρήση scratch test

1. Το μεγαλύτερο ποσοστό μεταλλικής μήτρας κοβαλτίου (17%Co) προσδίδει στην επικάλυψη μεγαλύτερη πλαστικότητα σε σχέση με το ποσοστό 12%, το οποίο βοηθάει στην καλύτερη συγκράτηση των καρβιδίων κατά την εκτριβή



2. Οι επικαλύψεις με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζουν μικρότερη εκτριβή λόγω της υψηλότερης μικροσκληρότητας και της εμφάνισης νέων φάσεων στη δομή τους
3. Η επικάλυψη WC/17Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζει τη μικρότερη φθορά εκτριβής

Γ. Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης (erosion test)

1. Οι επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική APS παρουσιάζει καλή αντοχή στην κρούση σκληρών σωματιδίων.
2. Η μεγαλύτερη φθορά προκαλείται από το SiC το οποίο παρουσιάζει μεν μικρότερη σκληρότητα από την αλούμινα αλλά έχει μεγαλύτερη δυσθαιστικότητα, οδηγώντας σε αποκολλήσεις κομματιών της επικάλυψης

Δ. Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος (Abrasion test)

Οι επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική APS παρουσιάζουν καλή αντοχή σε εκτριβή παρουσία τρίτου σώματος καθώς δεν αποκολλώνται τμήματα και παρουσιάζεται παραμόρφωση της επικάλυψης

### 6.3 Ανάλυση κατεργασμένης με laser επιφάνειας

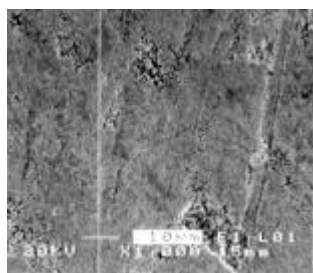
#### 6.3.1 Επίδραση του laser στην επιφάνεια μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης

##### 6.3.1.1 Επίδραση στην επιφανειακή μορφολογία

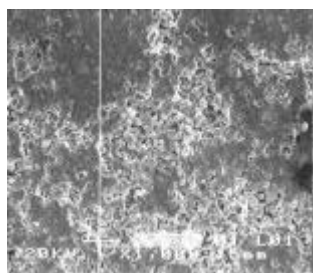
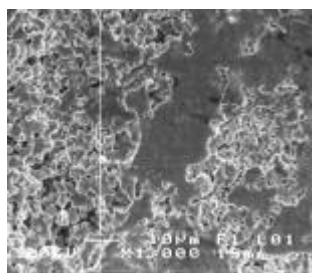
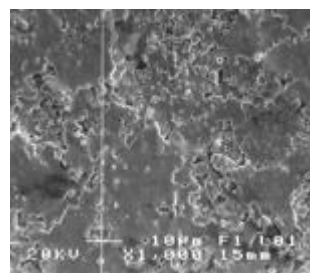
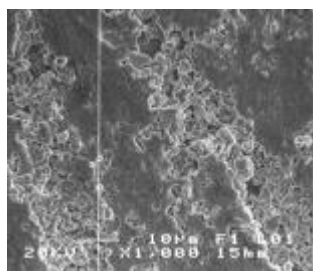
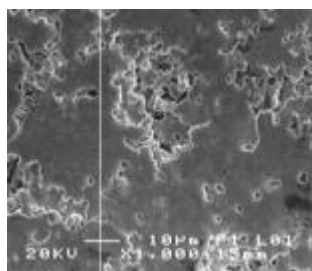
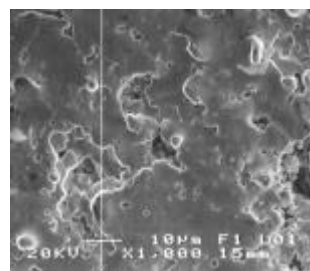
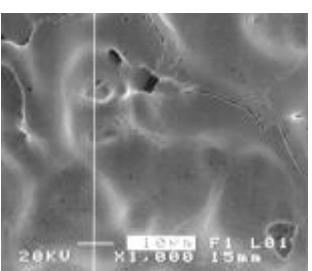
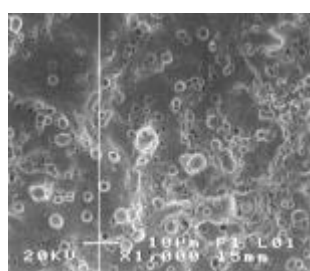
##### 6.3.1.A Προκαταρκτική μελέτη ακίνητου στόχου

Δεδομένου ότι το εύρος των παραμέτρων κατεργασίας ενός υλικού με ένα παλμικό laser είναι πολύ μεγάλο και διαφέρει ανάλογα με το προς κατεργασία υλικό, αρχικά έγινε προκαταρκτική μελέτη ακίνητου στόχου, της επίδρασης του laser στην επιφανειακή μορφολογία και τραχύτητα, ώστε να διαμορφωθεί ένα αρχικό εύρος παραμέτρων, για την περαιτέρω μελέτη. Η καθοριστική παράμετρος της πυκνότητας ενέργειας laser,  $F$ , κρατήθηκε σε χαμηλές σχετικά τιμές, οριακά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης του υλικού (κατόπιν αρχικών δοκιμών). Έτσι, αφενός η επίδραση είναι κυρίως θερμική και αφετέρου, η ένταση των κρουστικών μετώπων που επάγονται στο υλικό και αποτελούν αιτίες μικρορωγματώσεων της σχηματιζόμενης επιφανειακής στοιβάδας, είναι κατά το δυνατόν μικρότερη.

Κατά τη μελέτη ακίνητου στόχου, δοκίμια επικαλυμμένα με WC-12%Co ακτινοβολήθηκαν με διάφορες πυκνότητες ενέργειας για αυξανόμενο αριθμό παλμών. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι μεταβολές της επιφανειακής μορφολογίας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μετρήθηκε η τραχύτητα της επιφάνειας. Η επιφάνεια της επικάλυψης μετά την ακτινοβολήση, για αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας και αριθμό παλμών, όπως παρατηρείται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρουσιάζεται στο **Εικόνα 6.53**, όπου επίσης παρατίθεται και μικροφωτογραφία της επιφάνειας πριν υποστεί κατεργασία με excimer laser.



(a) Πριν την ακτινοβόληση

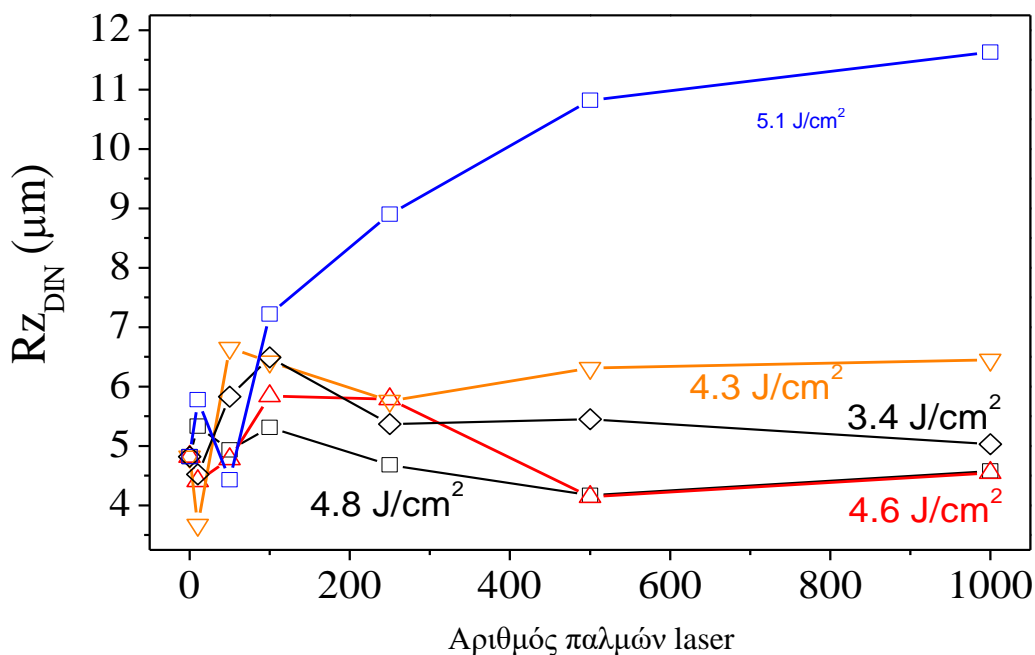
(b) Πυκνότητα ενέργειας 4.3 J/cm<sup>2</sup>  
10 παλμοί(c) Πυκνότητα ενέργειας 4.3 J/cm<sup>2</sup>  
500 παλμοί(d) Πυκνότητα ενέργειας 4.3 J/cm<sup>2</sup>  
4200 παλμοί(e) Πυκνότητα ενέργειας 4.6 J/cm<sup>2</sup>  
10 παλμοί(f) Πυκνότητα ενέργειας 4.6 J/cm<sup>2</sup>  
500 παλμοί(g) Πυκνότητα ενέργειας 4.6 J/cm<sup>2</sup>  
4200 παλμοί(h) Πυκνότητα ενέργειας 5.1 J/cm<sup>2</sup>  
10 παλμοί(i) Πυκνότητα ενέργειας 5.1 J/cm<sup>2</sup>  
500 παλμοί(j) Πυκνότητα ενέργειας 5.1 J/cm<sup>2</sup>  
4200 παλμοί

**Εικόνα 6.53.** Μικροφωτογραφίες (SEM) της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης WC-12%Co VPS (Η ακτινοβόληση έγινε με 50 παλμούς ανά δευτερόλεπτο)

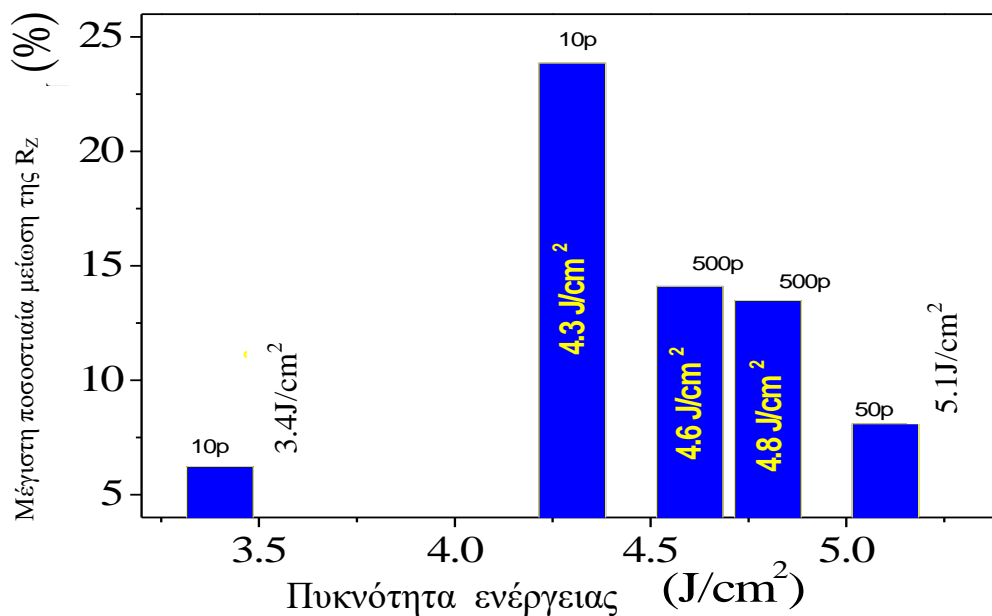
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, μετά το πέρας της ακτινοβόλησης, στην επιφάνεια σχηματίζεται επίστρωμα άμορφου υλικού, προερχόμενο από την ταχεία

(ns) τήξη και απόψυξη (διάρκειας 100-200 ns). Η ομοιογενοποίηση της επιφάνειας φαίνεται ότι αυξάνεται για αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας και αριθμό παλμών. Όπως φαίνεται στο Εικόνα 6.53 (c), (f), (i), για 500 παλμούς laser πυκνότητας ενέργειας  $4.3\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $4.6\text{J}/\text{cm}^2$  και  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  αντίστοιχα, η επιφάνεια γίνεται σταδιακά πιο ομοιογενής. Για  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$ , φαίνεται ότι το πορώδες είναι αισθητά μειωμένο στο επαγόμενο από το laser επίστρωμα ενώ εμφανίζονται μικρορωγμές, πιθανότατα λόγω της αυξημένης έντασης των τοπικών διακυμάνσεων της επιφανειακής τάσης κατά την απόψυξη του τήγματος (θερμομηχανικές τάσεις). Η εμφάνιση τέτοιων μικρορωγμών θεωρήθηκε κατ'αρχήν ότι θα είχε πιθανώς αρνητική επίδραση στην αντοχή της επικάλυψης, υπόθεση η οποία δεν επιβεβαιώθηκε εν γένει, σε μεταγενέστερα στάδια της παρούσας μελέτης, όπως αναφέρεται παρακάτω.

Στην Εικόνα 6.54 φαίνεται η μεταβολή της τραχύτητας Rz με τον αριθμό παλμών. Πριν την ακτινοβολήση, η προλειασμένη επιφάνεια είχε τραχύτητα  $Rz=4.8\mu\text{m}$ . Για  $F<5.1\text{J}/\text{cm}^2$ , η τραχύτητα συναρτήσε του αριθμού παλμών φαίνεται ότι αυξάνεται μέχρι τους πρώτους 100 παλμούς, ενώ στη συνέχεια, μειώνεται ώστε να αποκατασταθεί σχεδόν σταθερή τραχύτητα σε μία περιοχή αριθμού παλμών από 500p έως 1000p. Για πιο μεγάλη έκθεση της επιφάνειας στην παλμική ακτινοβολία (1000p-4000p, δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα) η τραχύτητα φαίνεται ότι αυξάνεται. Επίσης, φαίνεται ότι η τραχύτητα αυξάνεται θεαματικά για  $F=5.1\text{J}/\text{cm}^2$ , τείνοντας σε κορεσμό κοντά στους 1000p.



**Εικόνα 6.54** Μεταβολή της τραχύτητας Rz συναρτήσει του αριθμού παλμών laser για διάφορες τιμές της πυκνότητας ενέργειας, κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης



**Εικόνα 6.55.** Μέγιστη ποσοστιαία μείωση της τραχύτητας Rz για τον αριθμό παλμών όπου αυτή επιτυγχάνεται, για κάθε τιμή πυκνότητας ενέργειας.

Στην Εικόνα 6.55 απεικονίζεται η μέγιστη ποσοστιαία μείωση της τραχύτητας Rz για κάθε πυκνότητα ενέργειας και αριθμό παλμών για τα οποία αυτή επιτεύχθηκε. Όπως φαίνεται, η μέγιστη μείωση του Rz, της τάξης του 25%, εμφανίζεται στους 10 παλμούς για  $4.3\text{J}/\text{cm}^2$ . Επίσης, φαίνεται ότι μικρότερη αλλά σημαντική μείωση της τραχύτητας επιτυγχάνεται στους 500παλμούς, τόσο για  $4.6\text{ J}/\text{cm}^2$  όσο και για  $4.8\text{ J}/\text{cm}^2$ .

Η εικόνα της επιφάνειας που προκύπτει από τις τραχυμετρήσεις, έρχεται σε αντίθεση με την πραγματική μορφολογία, όπως αυτή προκύπτει από τη μελέτη με SEM (Εικόνα 6.53). Συγκεκριμένα, ενώ φαίνεται ότι η τραχύτητα είναι πολύ μικρότερη μετά από ακτινοβόληση με 10 παλμούς πυκνότητας ενέργειας  $4.3\text{ J}/\text{cm}^2$ , σε σχέση με αυτήν που επιτυγχάνεται για 500p και  $5.1\text{ J}/\text{cm}^2$  (Εικ.6.54 και Εικ.6.55), προκύπτει ότι μάλλον ισχύει το αντίθετο, αν συγκριθούν οι φωτογραφίες (b) και (i) της Εικόνας 6.53. Όμως, οι προηγούμενες παρατηρήσεις φαίνονται λογικές, αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ένα τυπικό μηχανικό προφιλόμετρο, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη, έχει μάλλον περιορισμένες δυνατότητες διείσδυσης σε μικρά διάκενα της τάξης των 1-50  $\mu\text{m}$ , όπως εκείνα που χαρακτηρίζουν τις προς μελέτη επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού. Έτσι, είναι πολύ πιθανό η χρήση μηχανικού προφιλόμετρου να οδηγεί σε υποτίμηση της πραγματικής τραχύτητας της επικάλυψης όπως αυτή προκύπτει με διαδικασίες ψεκασμού πλάσματος. Επίσης, σε λάθος εκτιμήσεις είναι δυνατό να οδηγηθεί κανείς, με τη χρήση μηχανικού προφιλόμετρου προκειμένου να μελετήσει τη μορφολογία της επιφάνειας, μετά από ακτινοβόληση με χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και λίγους παλμούς laser, διότι σε τέτοια περίπτωση, η μορφολογία της επιφάνειας δεν έχει υποστεί δραματικές αλλαγές και μοιάζει με τη μη ακτινοβολημένη επικάλυψη. Συνεπώς, η σύγκριση των τιμών τραχύτητας δεν μπορεί παρά να χρησιμοποιηθεί παρά μόνο κατά περίπτωση και κατ' εκτίμηση.

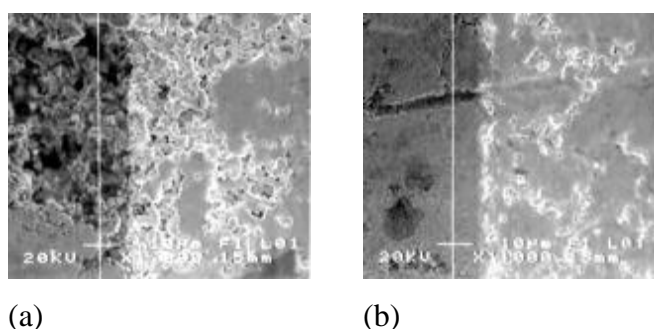
### 6.3.1.B Μελέτη σαρωμένης με laser επιφάνειας

Εφόσον ενδιαφέρει η κατεργασία αρκετά μεγάλων επιφανειών, η μελέτη επίδρασης excimer laser κατεργασίας στις εν λόγω επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού, έπρεπε να εστιαστεί στην περίπτωση της σάρωσης της επιφάνειας. Για τη σάρωση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε το σύστημα μικροκατεργασίας με KrF excimer laser. Οι συνθήκες σάρωσης προλειασμένων επικαλύψεων φαίνονται στον Πίνακα 6.16

Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm <sup>2</sup> )	Ρυθμός ακτινοβολήσης (pulses/site)	Ταχύτητα σάρωσης (μm/s)	Διαστάσεις δέσμης (ορθ.διατομή) (μmχμm)	Ρυθμός έκθεσης (Hz)
4.6	400	1260	1260 x 2240	50
	500			
	600			
4.8	400	1260	1260 x 2240	50
	500			
	600			

**Πίνακας 6.16.** Παράμετροι σάρωσης προλειασμένης επικάλυψης WC-12%Co VPS με KrF excimer laser

Στην Εικόνα 6.56 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM του ορίου της σαρωμένης με laser περιοχής. Φαίνεται ότι λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας, η σαρωμένη επιφάνεια έχει υποστεί σοβαρές μεταβολές με αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφου επιστρώματος λόγω επανειλημμένης τήξης και απόψυξης.

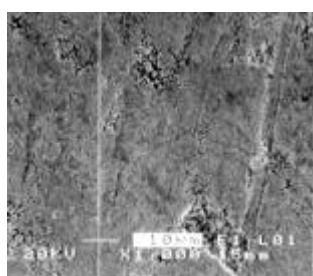


**Εικόνα 6.56.** Όριο της σαρωμένης με laser περιοχής για πυκνότητα ενέργειας 4.8J/cm<sup>2</sup> και ρυθμό σάρωσης 400p/site (a) και 500 p/site (b)

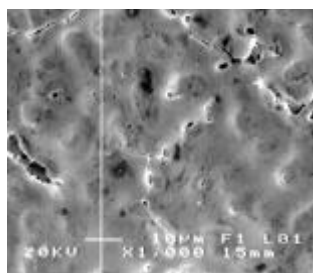
Όπως μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι ανωμαλίες της επιφάνειας που προϋπήρχαν, τείνουν να εξαλειφθούν. Έτσι, φαίνεται ότι το επαγόμενο με laser

επιφανειακό τήγμα τείνει να καλύψει τα διάκενα μίας πορώδους επιφανειακής ασυνέχειας (Εικ.6.56(a)) και να εξομαλύνει επιφανειακή εκδορά που σχηματίστηκε κατά το προκαταρκτικό στάδιο της μηχανικής λείανσης (Εικ.6.56(b)).

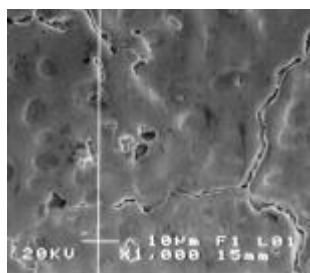
Στην μορφολογία του εσωτερικού της σαρωμένης περιοχής κυριαρχεί το αποτέλεσμα έντονης θερμικής δράσης της υπερϊώδους παλμικής ακτινοβολίας, όπως παρατηρείται στο Εικόνα 6.57, όπου παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης μετά από τη σάρωση.



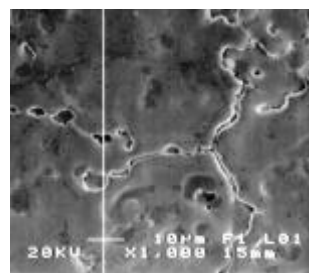
(a) Ακατέργαστη επιφάνεια



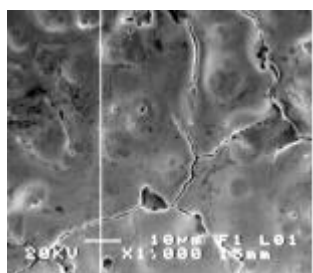
(b) Πυκνότητα ενέργειας  $4.6\text{J}/\text{cm}^2$   
400 παλμοί



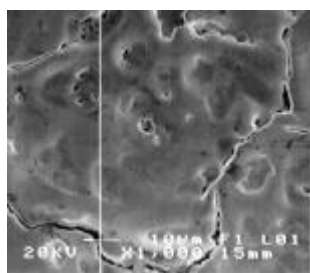
(c) Πυκνότητα ενέργειας  $4.6\text{J}/\text{cm}^2$   
500 παλμοί



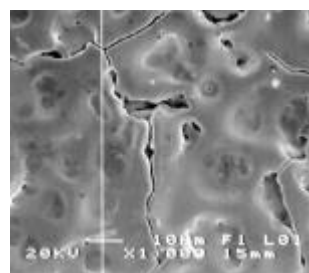
(d) Πυκνότητα ενέργειας  $4.6\text{J}/\text{cm}^2$   
600 παλμοί



(e) Πυκνότητα ενέργειας  $4.8\text{J}/\text{cm}^2$   
400 παλμοί



(f) Πυκνότητα ενέργειας  $4.8\text{J}/\text{cm}^2$   
500 παλμοί



(g) Πυκνότητα ενέργειας  $4.8\text{J}/\text{cm}^2$   
600 παλμοί

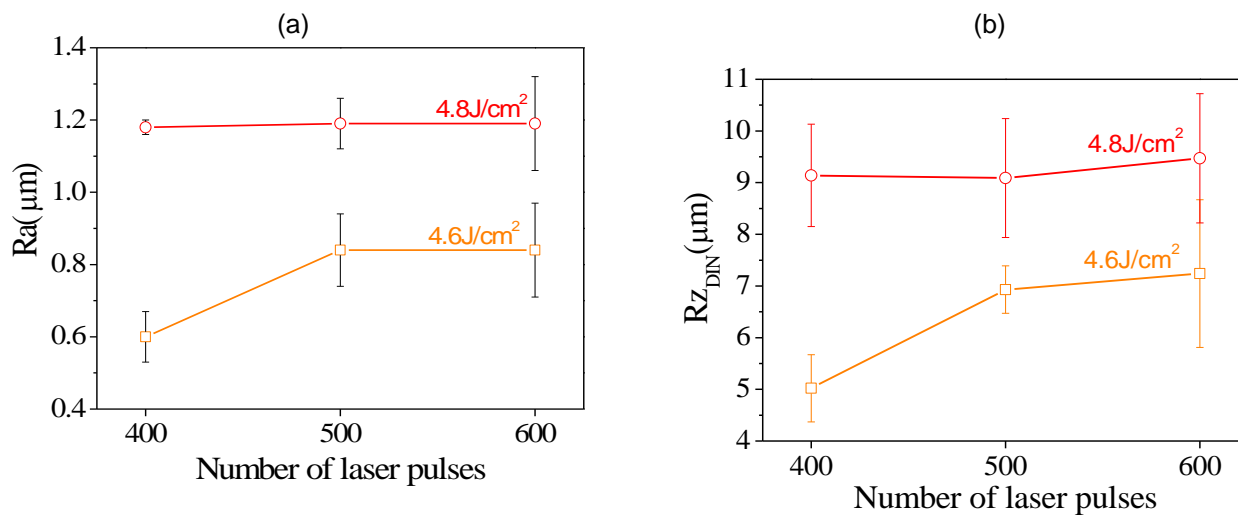
**Εικόνα 6.57.** Μικροφωτογραφίες (SEM) της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης χωρίς να έχει υποστεί κατεργασία με laser και μετά από σάρωση



Το υαλώδες επίστρωμα καλύπτει πλήρως την επιφάνεια της επικάλυψης. Επίσης, εμφανίζονται και μικρορωγμές που πιθανότατα σχηματίστηκαν κατά την απόψυξη του επαγόμενου με laser τήγματος, λόγω τοπικών διαφοροποιήσεων της επιφανειακής τάσης. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύει η εμφάνιση χείλους κατά μήκος των ρωγματώσεων.

Η επιφάνεια φαίνεται τοπικά λεία (Εικ. 6.57). Σε μεγαλύτερη κλίμακα όμως, φαίνεται ότι το τηγμένο υλικό στερεοποιείται κατά τρόπο ώστε να σχηματίζονται ομαλά υψώματα και κοιλάδες που χαρακτηρίζονται από μικρές γενικά κλίσεις. Επίσης, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικ. 6.57 και την Εικ. 6.59, η κλίμακα των επιφανειακών μεταβολών (δηλαδή η μέση απόσταση στην οποία ολοκληρώνεται μία πλήρης μεταβολή κλίσης της επιφάνειας) είναι μεγάλη, της τάξης των 10  $\mu\text{m}$ . Μάλιστα η διάμετρος των κοιλάδων αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας, παρατήρηση που βρίσκεται σε συμφωνία με την αναμενόμενη υδροδυναμική συμπεριφορά του επαγόμενου τήγματος. Έτσι, η ακτινοβολημένη επιφάνεια αποκτά μάλλον κυματώσεις παρά τραχύτητα (η οποία γενικά χαρακτηρίζεται από μεγάλες κλίσεις και παραμορφώσεις).

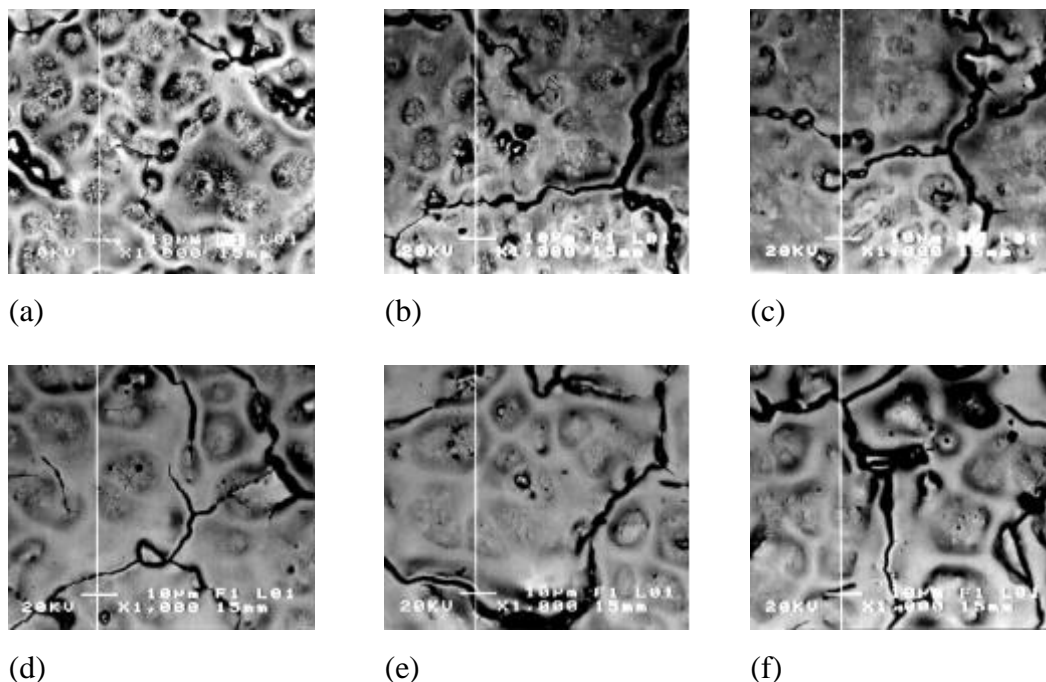
Παρά το γεγονός ότι δεν παρατηρείται εκτράχυνση της επιφάνειας, οι υψομετρικές μεταβολές των επαγόμενων με laser κυματώσεων καταγράφονται στα μεγέθη Ra και Rz της επιφανειακής τραχύτητας, τα οποία παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη αύξηση, αυξανόμενης της πυκνότητας ενέργειας, όπως φαίνεται στα διαγράμματα (a) και (b) της Εικόνας 6.58.



**Εικόνα 6.58.** Μεταβολή των  $Ra$  (a) και  $Rz$  (b) συναρτήσει του ρυθμού ακτινοβολήσης για πυκνότητα ενέργειας laser  $4.6 \text{ J/cm}^2$  και  $4.8 \text{ J/cm}^2$ .

### 6.3.1.2 Δομικές μεταβολές της επιφάνειας

Το θερμικό αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης είναι εμφανέστερο στην Εικόνα 6.59, όπου παρατίθενται μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ακτινοβολημένης περιοχής, αντίστοιχες των φωτογραφιών (b)-(g) της Εικόνας 6.57.

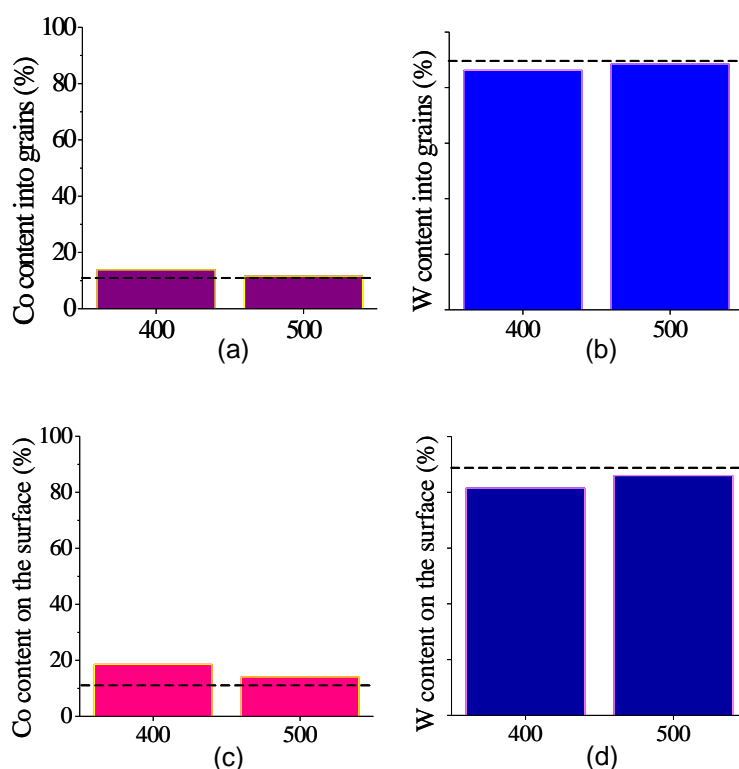


**Εικόνα 6.59.** Μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της επιφάνειας μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης μετά από σάρωση με πυκνότητα ενέργειας  $4.6 \text{ J/cm}^2$  για ρυθμό ακτινοβολήσης 400 pulses/site (a), 500p/site (b) και 600 p/site (c) και με  $4.8 \text{ J/cm}^2$  για 400 pulses/site (d), 500p/site (e) και 600 p/site (f). Οι περιοχές παρατήρησης είναι οι ίδιες με εκείνες που απεικονίζονται στην Εικόνα 6.58 (b)-(g).

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.59, η κυματοειδής μορφολογία που αποκαθίσταται στην επιφάνεια λόγω της σάρωσης με excimer laser συνίσταται σε ένα επιφανειακό δίκτυο μάλλον εύτηκτου υλικού (πιθανότατα πλούσιου σε Co) το οποίο φαίνεται ότι βρίσκεται επάνω σε ένα πολυκρυσταλλικό υπόβαθρο (πιθανόν τηγμένα και επανακρυσταλλωμένα καρβίδια του βολφραμίου ή και βολφράμιο).

Στην Εικόνα 6.60 απεικονίζονται οι επί τοις εκατό περιεκτικότητες Co και W του επαγόμενου με laser επιφανειακού επιστρώματος τοπικά, στην κορυφή των

κυματώσεων και στον πολυκρυσταλλικό πυθμένα για πυκνότητα ενέργειας laser  $4.6\text{J}/\text{cm}^2$ , μετρημένες με σημειακή μικροανάλυση ακτίνων-x (EDX). Πράγματι, η σύσταση του υλικού στον πυθμένα, δεν απέχει σημαντικά από την σύσταση της VPS WC-12%Co επικάλυψης, με τις ποσοστιαίες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου και του βολφραμίου να μην αποκλίνουν σημαντικά από τη στοιχειομετρία του στόχου πριν από την ακτινοβολή, όπως φαίνεται αντίστοιχα στα διαγράμματα (a) και (b) της Εικόνας 6.60. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις της τάξης του 2.5% δεν είναι ασφαλές να θεωρηθούν έγκυρες, διότι βρίσκονται στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Εντούτοις, όπως φαίνεται στα διαγράμματα (c) και (d) της Εικόνας 6.60, το δίκτυο των κυματώσεων αποτελείται από υλικό εμπλουτισμένο σε Co και φτωχό σε W, οι αποκλίσεις δε της περιεκτικότητας Co και W είναι στην προκειμένη περίπτωση της τάξης του 10%.

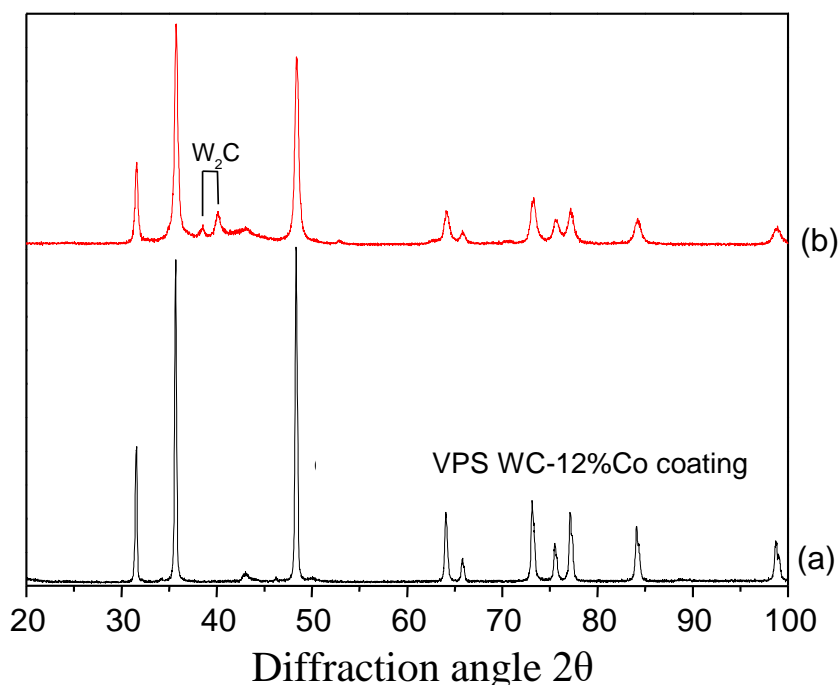


**Εικόνα 6.60.** EDX % περιεκτικότητες Co και W στο πολυκρυσταλλικό υπόβαθρο (a) και (b) και στις κυματοειδείς μορφές (c) και (d) του επαγόμενου με KrF excimer laser επιστρώματος για σάρωση με πυκνότητα ενέργειας  $4.6\text{ J}/\text{cm}^2$ .

Στην Εικόνα 6.61 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-x της επιφάνειας, πριν και μετά από σάρωση με laser. Όπως φαίνεται, το επαγόμενο με

laser επίστρωμα περιέχει τις ίδιες φάσεις με την μη κατεργασμένη επικάλυψη. Τέλος, η εμφάνιση των δύο νέων μεγίστων περίθλασης στις 38.53 και 40.17 μοίρες είναι ενδεικτική της κρυστάλλωσης της νέας φάσης του υποστοιχειομετρικού καρβιδίου του βολφραμίου ( $W_2C$ ) στην περιοχή κατεργασίας. Η κρυστάλλωση  $W_2C$  κατά την ακτινοβόληση με nanosecond υπεριώδεις παλμούς laser επίσης αναφερθεί πρόσφατα από τους [80]

**Εικόνα 6.61.** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-x της βέλτιστης VPS επικάλυψης WC-12%Co (a) και προλειασμένης επικάλυψης που υπέστη σάρωση με excimer laser για  $F=4.8 \text{ J/cm}^2$  και 500 p/site (b).



Η νέα αυτή φάση του  $W_2C$  είναι πιθανό να εμφανιστεί σε ευτηκτοειδές μίγμα WC/ $W_2C$  στην υγρή φάση και να κρυσταλλωθεί κατά την απόψυξη του τήγματος. Ένα τέτοιο μίγμα έχει σκληρότητα  $\sim 2400 \text{ HV}$ , έναντι  $\sim 1400 \text{ HV}$  της επικάλυψης WC με συνδετικό υλικό Co (12%). Η εμφάνιση υποστοιχειομετρικού καρβιδίου του βολφραμίου στο εσωτερικό της επικάλυψης, θεωρείται παράγοντας που οδηγεί σε αστοχία, λόγω της μεγάλης διαφοράς σκληρότητας των δύο υλικών, και οι συνθήκες ψεκασμού πλάσματος είναι τέτοιες, ώστε να μην κρυσταλλώνεται καθόλου, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 6.61 (a). Όμως, η κρυστάλλωση μίγματος

WC/W<sub>2</sub>C στην επαγόμενη με laser στοιβάδα, είναι δυνατό να προσδώσει στην επιφάνεια αυξημένη αντοχή σε σχέση με την as-sprayed επικάλυψη. Πράγματι, παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση της μηχανικής αντοχής της επιφάνειας, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο.

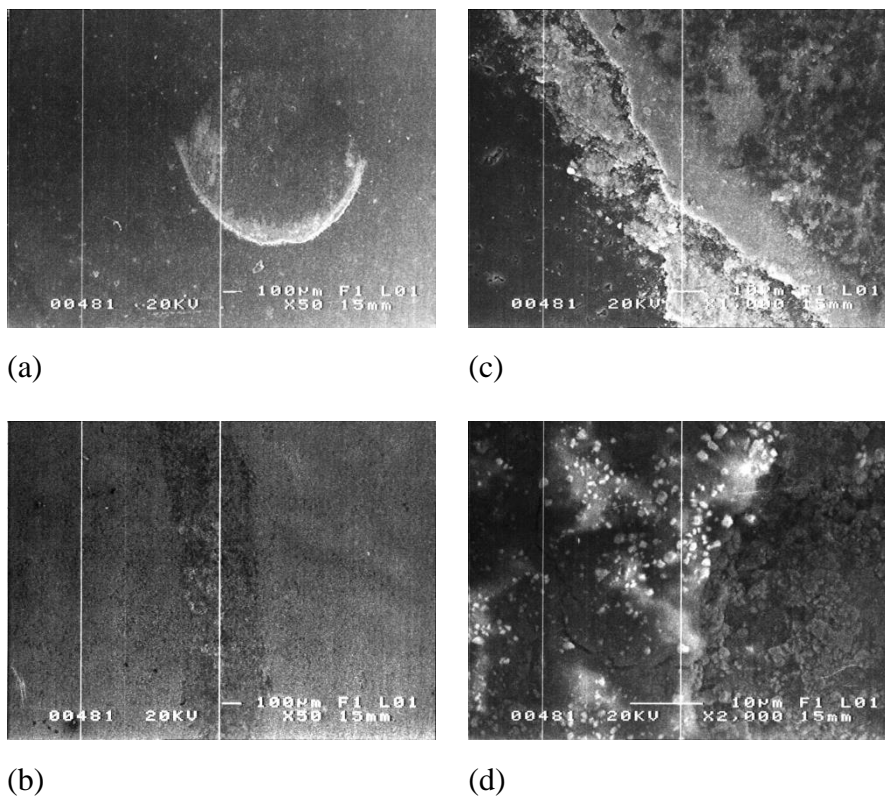
### 6.3.1.3 Επίδραση της κατεργασίας με laser στη Μηχανική Συμπεριφορά

Η επίδραση των μορφολογικών και δομικών μεταβολών της επιφάνεια της επικάλυψης στη μηχανική της συμπεριφορά διερευνήθηκε με ελέγχους αντοχής της επιφάνειας έναντι φθοράς τριβής ολίσθησης (pin-on-ball tests), με ταυτόχρονη μέτρηση του συντελεστή τριβής. Για τις μελέτες αυτές έγινε χρήση της συσκευής Pin-on-ball. Οι έλεγχοι σε προλειασμένη επικάλυψη έγιναν με εγκάρσιο φορτίο 10N και γραμμική ταχύτητα 0.2m/s, ενώ ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις ακόλουθες περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως αντίπαλο σώμα, δεν υπάρχει μετρήσιμος όγκος φθοράς, λόγω της μεγάλης γενικά σκληρότητας και αντοχής της επιφάνειας σε σχέση με το κεραμικό αντίπαλο σώμα. Επομένως, είναι επισφαλές να εξαχθούν συμπεράσματα κατ' απόλυτο τρόπο. Όμως, οι συγκεκριμένες δοκιμές pin-on-ball μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα που αφορούν τη σύγκριση ιδιοτήτων των υπό δοκιμή επικαλύψεων, λογική που ακολουθείται στην παρούσα μελέτη.

Στην Εικόνα 6.62 παρατίθενται μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, του σημείου επαφής του αντιπάλου σώματος (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και του προκαλούμενου ίχνους φθοράς προλειασμένης επικάλυψης που δεν είχε υποστεί κατεργασία με laser. Φαίνεται ότι στην επιφάνεια της μη κατεργασμένης επικάλυψης έχει σχηματισθεί ευδιάκριτο ίχνος, λόγω της εκτεταμένης φθοράς της επικάλυψης (Εικόνα 6.62 (b)). Πράγματι, στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς (Εικόνα 6.62 (d)), παρατηρείται εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση και τοπική θραύση/αποκόλληση υλικού από την επιφάνεια, ενώ οι λευκοί κόκκοι μεγέθους ~1μm που παρατηρούνται διεσπαρμένοι κατά τόπους, είναι θραύσματα αλουμίνας (όπως επιβεβαιώθηκε με EDX). Η περιοχή επαφής του αντιπάλου σώματος (Εικόνα 6.62 (a)) έχει διάμετρο περίπου 900μm και στο όριό της υπάρχει προσκολλημένο απόβλητο. Όπως φαίνεται στην Εικόνα. 6.62 (c), το απόβλητο έχει σχηματίσει παχύ στρώμα και είναι πλούσιο σε W και Co, όπως έδειξε σημειακή μικροανάλυση EDX, ενδεικτικό της φθοράς της

επικάλυψης λόγω αποκόλλησης υλικού από την επιφάνειά της και προσκόλλησής του στο αντίπαλο σώμα.



**Εικόνα 6.62** Σημείο επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνιας (a) και (c) και προκαλούμενο ίχνος φθοράς (b) και (d) αντίστοιχα, στην επιφάνεια μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης μη σαρωμένης με laser.

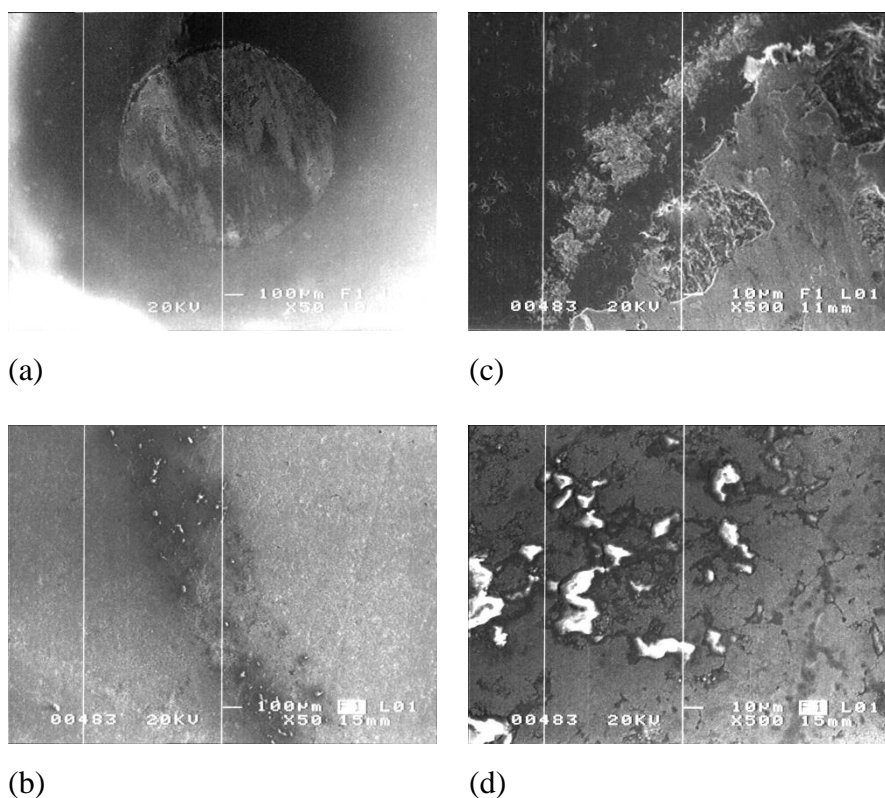
Αντίθετα, στην επιφάνεια προλειασμένης επικάλυψης η οποία είχε σαρωθεί με  $4.8 \text{ J/cm}^2$  και 400p/site (βλ. Πίνακα 6.16 όπου καταγράφονται οι συνθήκες σάρωσης), δεν παρατηρείται κάποιο σαφώς ορισμένο ίχνος φθοράς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.63(b). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 6.63 (d), στο εσωτερικό του ίχνους τριβής ολίσθησης παρατηρείται σύνθλιψη χωρίς όμως ορατά σημαντική αποκόλληση υλικού. Επίσης, οι περιοχές λευκού χρώματος είναι αλούμινα (όπως διαπιστώνεται με EDX) προερχόμενη από φθορά του αντιπάλου σώματος. Σε αντίθεση με τη μη κατεργασμένη με laser επιφάνεια (στην Εικόνα 6.62 (d)), τα ίχνη αλούμινας στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς δεν συνίστανται σε θραύσματα αλλά η μορφή τους μάλλον υποδηλώνει σύντηξη του υλικού που είχε αρχικά μεταφερθεί στην επιφάνεια της επικάλυψης, πιθανότατα λόγω της ανάπτυξης αρκετά υψηλών

θερμοκρασιών στην περιοχή επαφής, γεγονός που είναι ενδεικτικό της αυξημένης αντοχής έναντι φθοράς της σαρωμένης με laser επικάλυψης.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στις Εικόνα 6.63 (a) και 6.63(c), στα όρια της περιοχής επαφής του αντιπάλου σώματος βρίσκεται συσσωρευμένο αποβλήτο. Το υλικό αυτό είναι πλούσιο σε W και Co, όπως αποδείχθηκε με EDX, γεγονός που υποδεικνύει ότι προέρχεται από τη φθορά της επιφάνειας της επικάλυψης. Όμως, η ποσότητα του συσσωρευμένου αποβλήτου δε φαίνεται να είναι σημαντική, σε αντίθεση με την περίπτωση της μη κατεργασμένης με laser επικάλυψης (Εικόνα 6.62(a) και 6.62(c)). Η αισθητή μείωση της ποσότητας αποβλήτου φθοράς στα όρια της περιοχής επαφής του αντιπάλου σώματος με σαρωμένη με laser επικάλυψη είναι ενδεικτική της αύξησης της αντοχής έναντι φθοράς που προκαλείται με ακτινοβολία με παλμικό υπεριώδες laser.

Ενδεικτική της αυξημένης αντοχής έναντι φθοράς τριβής ολίσθησης της σαρωμένης με laser μεταλλοκεραμικής επιφάνειας είναι επίσης και η παρατηρούμενη αύξηση της διαμέτρου της περιοχής επαφής του αντιπάλου σώματος  $Al_2O_3$  σε σχέση με τη μη σαρωμένη επικάλυψη, όπως προκύπτει από τη σύγκριση των Εικόνα 6.63(a) και 6.62(a). Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.63(a), η διάμετρος της περιοχής επαφής του αντιπάλου σώματος για κατεργασμένη με laser επιφάνεια είναι περίπου ίση προς  $1125\mu m$ , αυξημένη κατά 25%.



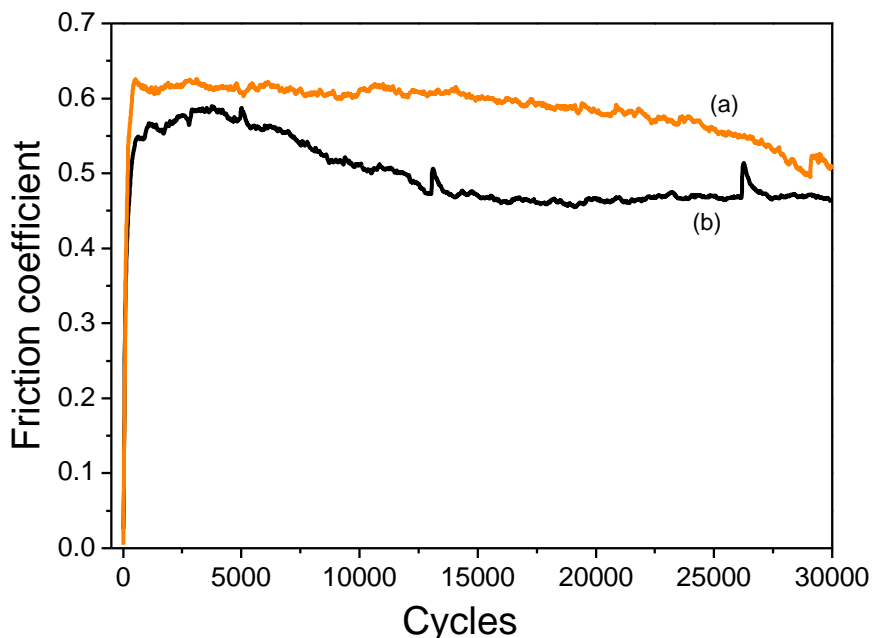


**Εικόνα 6.63.** Σημείο επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνας (a) και (c) και προκαλούμενο ίχνος φθοράς (b) και (d) αντίστοιχα, στην επιφάνεια κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, με  $4.8\text{J}/\text{cm}^2$  και 400pulse/site.

Οι μεταβολές δομής που προκαλούνται θερμικά από την επαγόμενη από ns excimer laser τήξη και απόψυξη, για την περιοχή παραμέτρων που εξετάστηκε, έχουν ως αποτέλεσμα την αμορφοποίηση της επιφάνειας, την κρυστάλλωση του "σκληρού"  $\text{W}_2\text{C}$  και τη διάχυση Co. Φαίνεται ότι οι μεταβολές αυτές βελτιώνουν σημαντικά τη μηχανική συμπεριφορά της επιφάνειας, προσδίδοντάς της αυξημένη αντοχή έναντι φθοράς τριβής ολίσθησης.

Τέλος, στην Εικόνα 6.64 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής ολίσθησης μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης που υπέστη σάρωση με excimer laser για  $F=4.8\text{J}/\text{cm}^2$  και ρυθμό σάρωσης 400p/site (βλ. Πίνακα 6.16). Στο ίδιο διάγραμμα υπάρχει και ο συντελεστής τριβής μη σαρωμένης με laser επικάλυψης, συναρτήσει του αριθμού κύκλων, για σύγκριση. Φαίνεται ότι ο συντελεστής τριβής της ακτινοβολημένης επικάλυψης είναι υψηλότερος από εκείνον της μη κατεργασμένης με laser επιφάνειας, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην διατήρηση της

πρόσφυσης των τριβόμενων επιφανειών λόγω αυξημένης αντοχής του σαρωμένου με laser επιστρώματος.



**Εικόνα 6.64.** Συντελεστής τριβής σφαίρας αλούμινας με μηχανικά προλειασμένης επικάλυψης που έχει ακτινοβοληθεί με excimer laser για  $F=4.8 \text{ J/cm}^2$  και ρυθμό σάρωσης 400p/site (a). Για σύγκριση παρουσιάζεται και ο συντελεστής τριβής μη ακτινοβολημένης επικάλυψης (b).

### 6.3.2 Επίδραση του laser στην επιφάνεια as-sprayed επικάλυψης

Ακολούθως έγινε μελέτη επίδρασης σε επικαλύψεις όπως αυτές προκύπτουν από τη διαδικασία θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό, χωρίς την παρεμβολή του ενδιάμεσου σταδίου της μηχανικής προλείανσης. Η απ' ευθείας κατεργασία υλικών υψηλής σκληρότητας και αντοχής όπως των WC-12%Co as-sprayed επικαλύψεων κρίνεται πιο ενδιαφέρουσα διότι έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων (όπως λείανση) αφ' ενός σε μικρό χρόνο (π.χ. για μία επιφάνεια  $\sim 4\text{cm}^2$  από 1 έως 5 min σε αντίθεση με λειαντική μηχανή όπου απαιτείται χρόνος της τάξης της 1 ώρας) αφετέρου, προκειμένου για πολύπλοκες γεωμετρίες, όπου η διείδυση συμβατικών λειαντικών μέσων μπορεί να είναι και αδύνατη. Όμως, όπως προκύπτει από την παρούσα έρευνα, η σημαντικότερη

ίσως επίδραση αφορά την μείωση του πορώδους και τις επαγόμενες από laser δομικές μεταβολές που φαίνεται να συσχετίζονται άμεσα με τη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων.

Γενικά, η επίδραση με excimer laser στην επιφάνεια as-sprayed επικαλύψεων είναι διαδικασία που απαιτεί κατά τι υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας σε σχέση με τις μηχανικά λειασμένες επικαλύψεις, διότι η τραχύτητα και η ανομοιομορφία των as-sprayed επιφανειών είναι πολύ μεγάλη, με αποτέλεσμα να προκαλούν μείωση της προσπίπτουσας πυκνότητας ενέργειας, για λόγους γεωμετρικής προβολής.

Για την κατεργασία των as-sprayed επικαλύψεων ακολουθήσαμε τη λογική της μεγιστοποίησης της θερμικής δράσης του laser, όπως και στην περίπτωση των μηχανικά προλειασμένων επικαλύψεων, προκειμένου να ευνοηθούν κατά το μέγιστο δυνατό βαθμό μετασχηματισμοί που θα οδηγούσαν στην κρυστάλλωση νέων φάσεων (όπως καρβιδίων) κατά την απόψυξη του επιφανειακού τμήματος. Έτσι, οι τιμές πυκνότητας ενέργειας διατηρήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα, οριακά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης του μεταλλοκεραμικού υλικού.

### 6.3.2.1 Επίδραση στην επιφανειακή μορφολογία

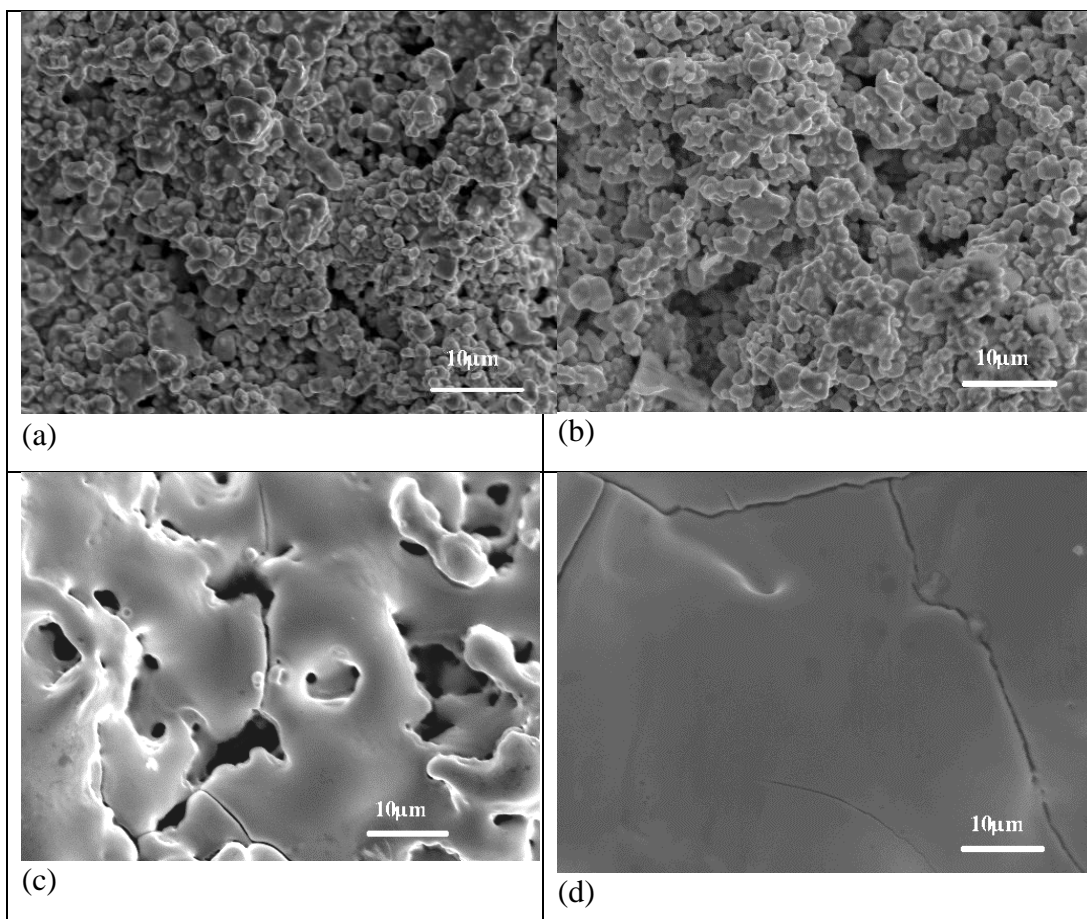
Οι συνθήκες σάρωσης as-sprayed επικαλύψεων φαίνονται στον Πίνακα 6.17

Πυκνότητα Ενέργειας ( $J/cm^2$ )	Ρυθμός ακτινοβολήσης (pulses/site)	Ταχύτητα σάρωσης ( $\mu m/s$ )	Διαστάσεις δέσμης (ορθ.διατομή) ( $\mu m \times \mu m$ )	Ρυθμός έκθεσης (Hz)
4.8	500	970	970x240	50
5.1	500	1250	1250x280	50
5.4	50	1340	1340x280	50

**Πίνακας 6.17.** Παράμετροι σάρωσης as-sprayed επικάλυψης WC-12%Co VPS με KrF excimer laser

Στην Εικόνα 6.65 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM της επιφάνειας as-sprayed επικαλύψεων, πριν και μετά από σάρωση με KrF excimer laser για τις

συνθήκες σάρωσης του Πιν.16. Η επιφάνεια της as-sprayed επικάλυψης πριν υποστεί ακτινοβολία (Εικ. 6.40(a)) αποτελείται από τους κόκκους της αρχικής πούδρας οι οποίοι, κατά το θερμικό ψεκασμό πλάσματος, έχουν τακεί και συγκολληθεί μεταξύ τους σε τυχαίες θέσεις. Η κατ' αυτόν τον τρόπο σχηματισμένη επικάλυψη



**Εικόνα 6.65.** Μικροφωτογραφίες SEM as-sprayed WC-12%Co (VPS) επικάλυψης πριν (a) και μετά από σάρωση με KrF excimer laser για πυκνότητα ενέργειας  $4.8\text{J}/\text{cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολίας 500p/site (b),  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  , 500p/site (c) και  $5.4\text{J}/\text{cm}^2$  , 50p/site αντίστοιχα.

παρουσιάζει μεγάλη τραχύτητα και ανομοιογένεια, ενώ επίσης παρατηρούνται και πόροι με μέσο άνοιγμα της τάξης των  $10\mu\text{m}$ .

Για ακτινοβολία με  $4.8\text{ J}/\text{cm}^2$  και 500p/site (Εικ. 6.65 (b)), συνθήκες για τις οποίες παρατηρείται μικρής έντασης φωτοεξάχνωση του υλικού, φαίνεται ότι η μορφολογία της επιφάνειας δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Η επιφάνεια εξακολουθεί να χαρακτηρίζεται από την παρουσία των αρχικών κόκκων, αν και είναι εμφανής η τήξη της επιφάνειας σε μικρό βαθμό, που οδηγεί σε συνένωση 2 ή τριών κόκκων

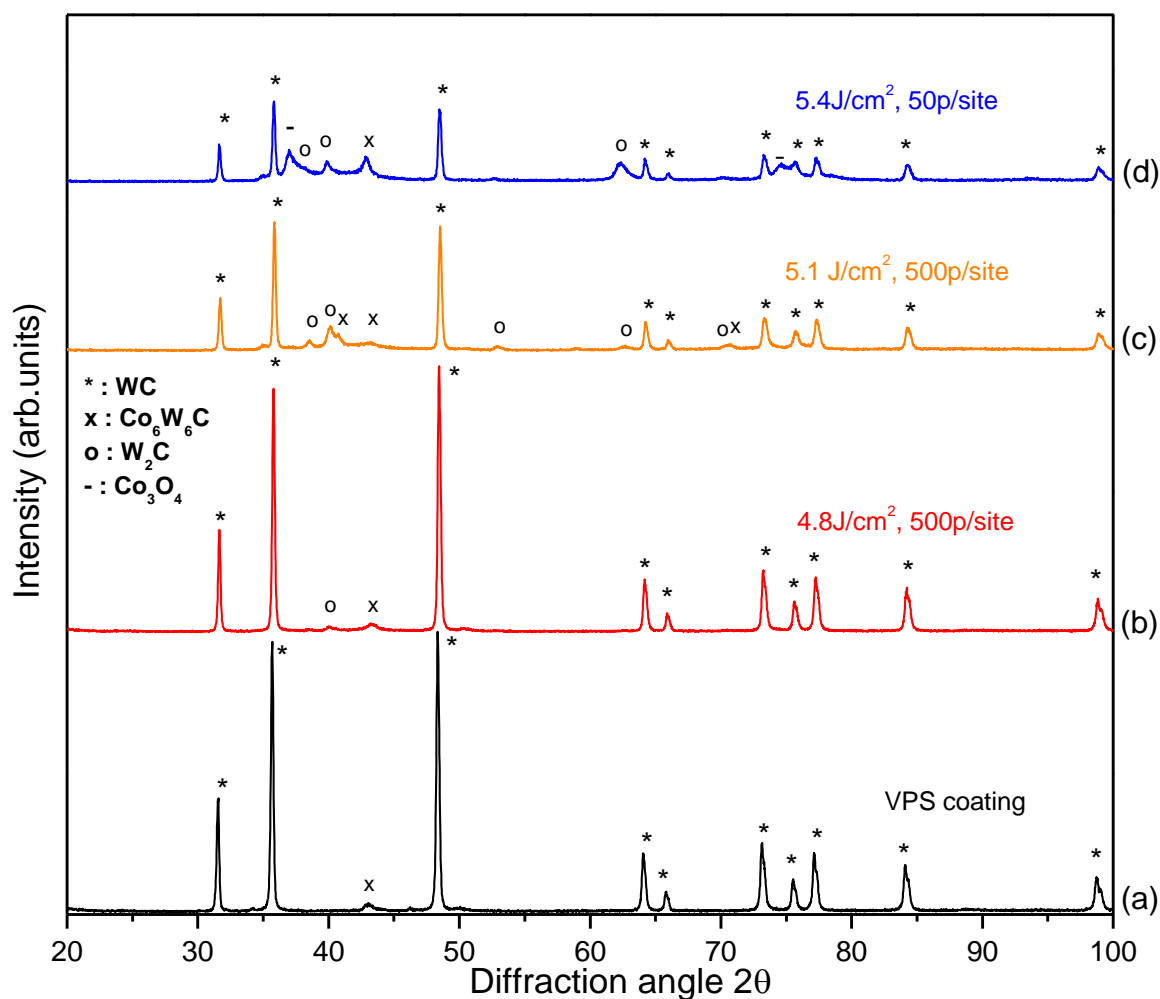
μεταξύ τους. Επίσης, φαίνεται ότι οι κόκκοι είναι πλέον καλυμμένοι από υαλώδες επίστρωμα.

Για μικρή αύξηση της πυκνότητας ενέργειας στα  $5.1 \text{ J/cm}^2$  η μορφολογία της επιφάνειας μεταβάλλεται ριζικά και χαρακτηρίζεται από την έντονα θερμική nanosecond δράση του excimer laser, όπως φαίνεται στην Εικ. 6.65(c). Η ταχεία απόψυξη του επαγόμενου με laser τήγματος έχει σαν αποτέλεσμα την αποκατάσταση της ορατής με SEM υαλώδους υφής της επιφάνειας. Παρά την εκτεταμένη τήξη (η θερμοκρασία φτάνει στο σημείο βρασμού  $\sim 5500^\circ\text{C}$  σε λίγα ns, ανάλογα με την πυκνότητα ενέργειας) η επιφάνεια παραμένει ανομοιομορφη και πορώδης.

Για περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας στα  $5.4 \text{ J/cm}^2$  προκαλείται φωτοαποδόμηση (ablation) του ακτινοβολούμενου όγκου, που εκδηλώνεται με τις συνήθεις, χαρακτηριστικές για το φαινόμενο δευτερογενείς δράσεις, όπως την εκτόνωση πυκνού πλάσματος και την έντονη ακουστική εκπομπή λόγω της διάδοσης ισχυρών ( $\sim 1000\text{bar}$ ) κρουστικών μετώπων στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Η επίδραση της φωτοαποδόμησης στην επιφανειακή μορφολογία μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικ. 6.65 (d). Φαίνεται ότι το επαγόμενο με laser υαλώδες επίστρωμα έχει καλύψει πλήρως την επιφάνεια της επικάλυψης. Η επιφάνεια έχει εξομαλυνθεί και το πορώδες έχει εξαλειφθεί. Επίσης, είναι ορατές μικρορωγμές που πιθανόν να δημιουργήθηκαν λόγω της ανάπτυξης χωρικά εντοπισμένων διακυμάνσεων της επιφανειακής τάσης (θερμομηχανικές τάσεις) κατά την απόψυξη του τήγματος σε συνδυασμό με τη διάδοση κρουστικών μετώπων στο υλικό, λόγω της ανάκρουσης της επιφάνειας στην εκτόνωση του επαγόμενου πλάσματος. Όμως, όπως τελικά προέκυψε και στην περίπτωση των as-sprayed επικαλύψεων, η παρουσία τέτοιων μικρορωγμών δεν φαίνεται να μειώνει τη δυνατότητα βελτίωσης της μηχανικής απόκρισης της επιφάνειας. Αντίθετα, οι ακτινοβολημένες με  $5.4 \text{ J/cm}^2$  επικαλύψεις εμφάνισαν αφ' ενός αυξημένη αντοχή έναντι φθοράς σε σχέση με τις μη ακτινοβολημένες, και αφ' ετέρου παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες ακτινοβολημένες επικαλύψεις.

### 6.3.2.2 Δομικές μεταβολές της επιφάνειας

Στην Εικόνα 6.66 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-x as-sprayed VPS επικάλυψης WC-12%Co πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους με excimer laser για τις συνθήκες ακτινοβόλησης που αναφέρονται στον Πίνακα 6.17.



**Εικόνα 6.66.** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-x της as-sprayed VPS WC-12%Co επικάλυψης πριν (a) μετά από σάρωση με KrF excimer laser για πυκνότητα ενέργειας 4.8J/cm<sup>2</sup> και ρυθμό ακτινοβόλησης 500p/site (b), 5.1J/cm<sup>2</sup>, 500p/site (c) και 5.4J/cm<sup>2</sup>, 50p/site αντίστοιχα. Η κρυστάλλωση νέων φάσεων κατά την απόψυξη του επιφανειακού τμήματος είναι εντονότερη για αυξανόμενη πυκνότητα ενέργειας.

Η παρατηρούμενη μείωση της έντασης των μεγίστων περίθλασης για την επαγόμενη με laser επιφανειακή στοιβάδα των ακτινοβολημένων επικαλύψεων, σε σχέση με την as-sprayed επικάλυψη (Εικόνα 6.66(a)), είναι ενδεικτική της αμορφοποίησης της επιφάνειας και είναι περισσότερο έκδηλη για μεγάλες σχετικά εντάσεις laser, για  $F > 4.8 \text{ J/cm}^2$ . Αυτή η μείωση της κρυσταλλικότητας είναι αναμενόμενη, επειδή η ταχύτητα ψύξης του τήγματος είναι ιδιαίτερα γρήγορη ( $\sim 100 \text{ ns}$ ) για ns παλμούς laser. Όπως φαίνεται, όλες οι κρυσταλλικές φάσεις που συνθέτουν την as-sprayed επικάλυψη περιέχονται και στο επαγόμενο από laser επιφανειακό επίστρωμα. Για πυκνότητα ενέργειας  $F = 4.8 \text{ J/cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολίας 500p/site φαίνεται ότι οι προκαλούμενες από το laser δομικές μεταβολές δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές (Εικόνα 6.66(b)). Η κρυσταλλικότητα της επιφάνειας παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, φαίνεται όμως ότι κρυσταλλώνεται υποστοιχειομετρικό καρβίδιο του βολφραμίου ( $\text{W}_2\text{C}$ ), όπως δηλώνει η εμφάνιση του μεγίστου περίθλασης στις 40.07 μοίρες. Ο επαγόμενος από excimer laser σχηματισμός  $\text{W}_2\text{C}$  στην επιφάνεια WC-12%Co μεταλλοκεραμικών επικαλύψεων θα συζητηθεί εκτενέστερα, και η κρυστάλωσή του στην περιοχή κατεργασίας πιθανό να είναι ευεργετική για την ποιότητα της επιφάνειας.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.66 (c), για  $5.1 \text{ J/cm}^2$  και 500p/site η κρυστάλλωση  $\text{W}_2\text{C}$  γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό, όπως υποδεικνύουν τόσο η εμφάνιση πλήθους νέων χαρακτηριστικών κορυφών όσο και η αύξηση της έντασης της κορυφής στις 40.07 μοίρες. Επίσης, φαίνεται ότι κρυσταλλώνεται περισσότερο  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  σε σχέση με τις περιπτώσεις (a) και (b) στην Εικόνα. 6.66, όπως φαίνεται από την αύξηση της έντασης της γραμμής στις  $42.9^\circ$  και την εμφάνιση της νέας κορυφής στις  $40.75^\circ$ . Για  $5.4 \text{ J/cm}^2$  και 50p/site Εικ. 6.66 (d) έχουμε φωτοαποδόμηση του υλικού και η αμορφοποίηση της επιφάνειας είναι μέγιστη, όπως φαίνεται από την ισχυρή μείωση της έντασης των γραμμών WC-Co, ενώ ο βαθμός κρυστάλλωσης του «σκληρού»  $\text{W}_2\text{C}$  καθώς και του σύμπλοκου  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  είναι ο μέγιστος σε σχέση με τις περιπτώσεις ακτινοβολίας με χαμηλότερη πυκνότητα ενέργειας, όπως υποδεικνύεται από την αύξηση της έντασης των σχετικών κορυφών. Επίσης, για τη σχετικά υψηλή πυκνότητα ενέργειας των  $5.4 \text{ J/cm}^2$  κρυσταλλώνεται και οξειδίο του κοβαλτίου ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), λόγω της επαφής του επαγόμενου από laser επιφανειακού τήγματος με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η κρυστάλλωση στην επιφάνεια  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ίσως συσχετίζεται με τη μείωση του συντελεστή τριβής της επικάλυψης.

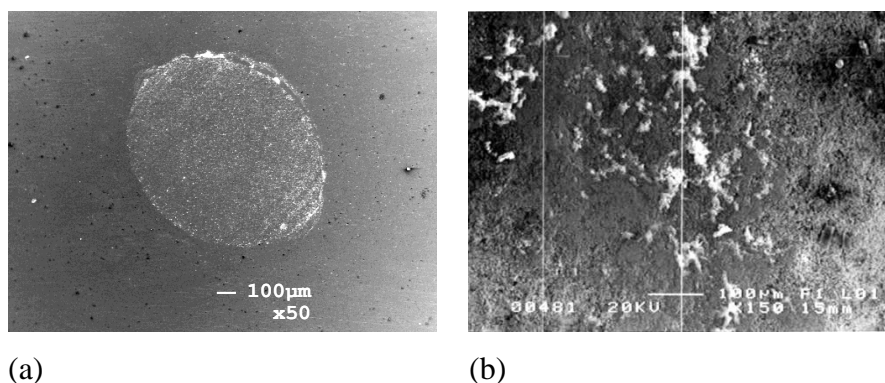
### 6.3.2.3 Επίδραση της κατεργασίας με laser στη Μηχανική Συμπεριφορά

Η επίδραση των επαγόμενων με excimer laser επιφανειακών μεταβολών στη μηχανική συμπεριφορά των επικαλύψεων διερευνήθηκε με ελέγχους αντοχής έναντι φθοράς τριβής ολίσθησης (pin-on-ball tests), με ταυτόχρονη μέτρηση του συντελεστή τριβής. Έγινε χρήση της συσκευής Pin-on-ball και, όπως και στην περίπτωση των μηχανικά προλειασμένων επικαλύψεων, οι έλεγχοι έγιναν με εγκάρσιο φορτίο 10N και γραμμική ταχύτητα 0.2m/s, ενώ ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα  $Al_2O_3$ .

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις παρακάτω περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται σφαίρα  $Al_2O_3$  ως αντίπαλο σώμα, δεν υπάρχει μετρήσιμος όγκος φθοράς, λόγω της μεγάλης γενικά σκληρότητας και αντοχής της επιφάνειας σε σχέση με το κεραμικό αντίπαλο σώμα και επομένως, είναι επισφαλές να εξαχθούν συμπεράσματα κατ' απόλυτο τρόπο. Όμως, οι συγκεκριμένες δοκιμές pin-on-disk μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για τη σύγκριση των υπό δοκιμή επικαλύψεων, λογική που ακολουθείται στην παρούσα μελέτη.

Στην Εικόνα 6.67 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM της φθοράς του αντιπάλου σώματος  $Al_2O_3$  και του προκαλούμενου ίχνους φθοράς στην επιφάνεια μη κατεργασμένης με laser βέλτιστης as-sprayed WC-12%Co (VPS) επικάλυψης. Όπως φαίνεται στην Εικ. 6.67(a), η περιοχή φθοράς του αντιπάλου σώματος έχει ελλειψοειδές σχήμα με διαστάσεις ~880μm. Επίσης, στην Εικ. 6.67 (b) φαίνεται ότι σημαντική φθορά έχει προκληθεί και στην επιφάνεια της επικάλυψης, όπου διακρίνεται ίχνος που χαρακτηρίζεται από την παρουσία αλούμινας, η οποία αποκολλήθηκε από το αντίπαλο σώμα κατά την τριβή των δύο σωμάτων.

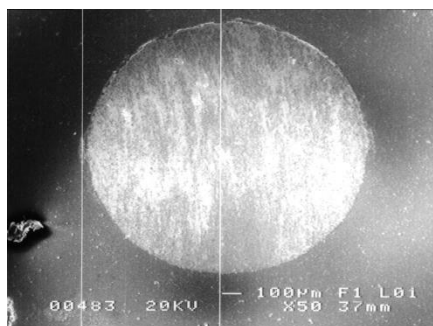




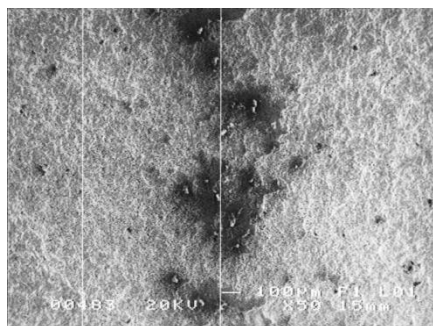
**Εικόνα. 6.67.** Περιοχή επαφής της σφαίρας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) και προκαλούμενος ίχνος φθοράς στην επιφάνεια as-sprayed WC-12%Co επικάλυψης (b).

Αντίθετα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.68, όπου παρατίθενται μικροφωτογραφίες SEM της φθοράς που έχει υποστεί το αντίπαλο σώμα αλουμίνιας και του αντίστοιχου ίχνους τριβής που προκλήθηκε στην επιφάνεια επικάλυψης σαρωμένης με 5.1 J/cm<sup>2</sup> και 500r/site, στην επιφάνεια της σαρωμένης με laser επικάλυψης δεν παρατηρείται ίχνος φθοράς (Εικόνα 6.68(a)). Όπως φαίνεται στην Εικόνα. 6.68(b), στο εσωτερικό του ίχνους τριβής παρατηρούνται υπολείμματα αλουμίνιας αλλά κυρίως είναι εμφανές ότι κατά την τριβή, δεν προκλήθηκε αποκόλληση υλικού από την επιφάνεια της επικάλυψης. Μάλιστα, στην 6.69 (a)-(c) όπου παρουσιάζεται η επιφάνεια της ακτινοβολημένης επικάλυψης πριν και μετά τον έλεγχο αντοχής σε τριβή ολίσθησης, είναι εμφανές το γεγονός ότι το επαγόμενο με laser επίστρωμα αν και έχει υποστεί θλίψη και πιθανώς και τοπική θραύση, τελικά παραμένει προσκολλημένο στην επιφάνεια της επικάλυψης, προστατεύοντάς την από φθορά. Εξάλλου, όπως φαίνεται στην Εικ. 6.68(a), η διάμετρος της περιοχής τριβής της σφαίρας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ~1400μm, παρουσιάζοντας αύξηση της τάξης του 60% σε σχέση με την as-sprayed επικάλυψη. Το γεγονός ότι η φθορά που προκαλεί η σαρωμένη με laser επιφάνεια στο αντίπαλο σώμα είναι σαφώς (κατά 60%) μεγαλύτερη σε σχέση με τη φθορά που υφίσταται η σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από την μη ακτινοβολημένη as-sprayed επιφάνεια είναι ενδεικτικό της αύξησης της ανθεκτικότητας της επιφάνειας της επικάλυψης, όταν αυτή ακτινοβολείται με laser. Για τη βελτίωση της επιφάνειας ως προς την μηχανική

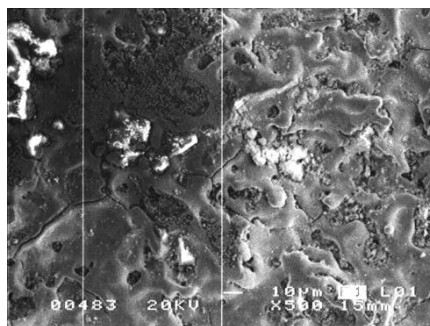
αντοχή της πιστεύουμε ότι το σημαντικότερο ρόλο παίζει το υποστοιχειομετρικό καρβίδιο του κοβαλτίου ( $W_2C$ ), του οποίου η επιφανειακή κρυστάλλωση οφείλεται στην επαγόμενη με excimer laser γρήγορη τήξη και επανακρυστάλλωση του ακτινοβολούμενου όγκου. Σαν αποτέλεσμα, δημιουργείται ένα λεπτό και σε μεγάλο βαθμό άμορφο επιφανειακό στρώμα μεγάλης ανθεκτικότητας που προστατεύει αποτελεσματικά την επικάλυψη έναντι φθοράς.



(a)

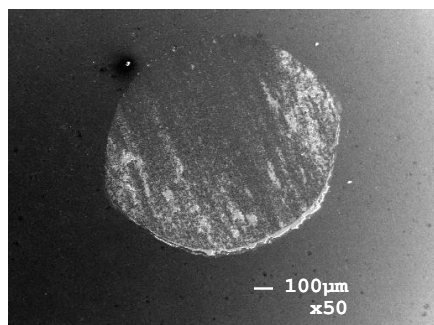


(b)

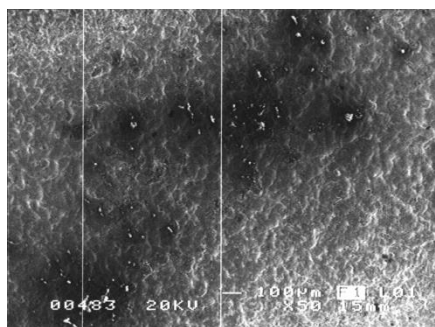


(c)

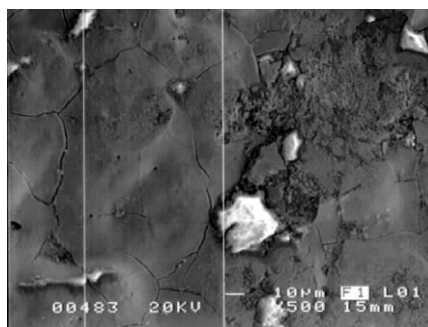
**Εικόνα 6.68.** Περιοχή επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνας (a) προκαλούμενο ίχνος τριβής (b) και εσωτερικό του ίχνους τριβής (c) αντίστοιχα, της επιφάνειας κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, για πυκνότητα ενέργειας  $5.1J/cm^2$  και ρυθμό ακτινοβολήσης 500pulses/site.



(a)



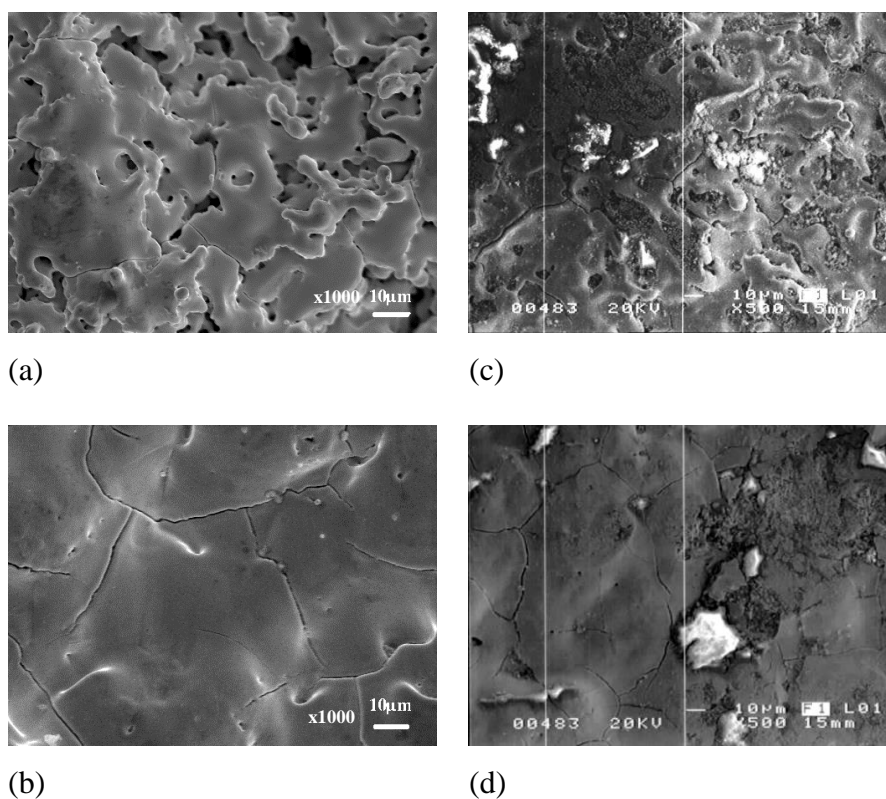
(b)



(c)

**Εικόνα 6.69.** Περιοχή επαφής του αντιπάλου σώματος αλουμίνας (a) προκαλούμενο ίχνος τριβής (b) και εσωτερικό του ίχνους τριβής (c) αντίστοιχα, της επιφάνειας κατεργασμένης με KrF laser επικάλυψης, για πυκνότητα ενέργειας  $5.4/\text{cm}^2$  και ρυθμό ακτινοβολίας 500pulses/site. Είναι εμφανής η τήξη του αποκολλημένου από το αντίπαλο σώμα υλικού.

Η ευεργετική δράση του laser στην αντοχή της επιφάνειας είναι επίσης εμφανής για πυκνότητα ενέργειας  $5.4 \text{ J}/\text{cm}^2$  και 50p/site. Η απουσία ίχνους φθοράς στην επιφάνεια της επικάλυψης (Εικόνα 6.69 (b)) μπορεί και πάλι να αποδοθεί στην προστασία που παρέχει η επαγόμενη με laser στοιβάδα έναντι φθοράς. Στην Εικόνα 6.69(c), είναι εμφανές ότι παρά την παρουσία ρωγματώσεων (λόγω της απότομης ψύξης του επιφανειακού τήγματος) και τη πλαστική παραμόρφωση (κυρίως συμπίεση) που έχει υποστεί κατά τη διάρκεια της δοκιμής Pin-on-ball, το επαγόμενο με laser επίστρωμα παραμένει προσκολλημένο στην επιφάνεια. Ενδεικτική της αυξημένης αντοχής της σαρωμένης με laser επιφάνειας είναι και πάλι η αύξηση της διαμέτρου της περιοχής φθοράς του αντιπάλου σώματος σε  $1050\mu\text{m}$  (20% αύξηση σε σχέση με την as-sprayed επιφάνεια).

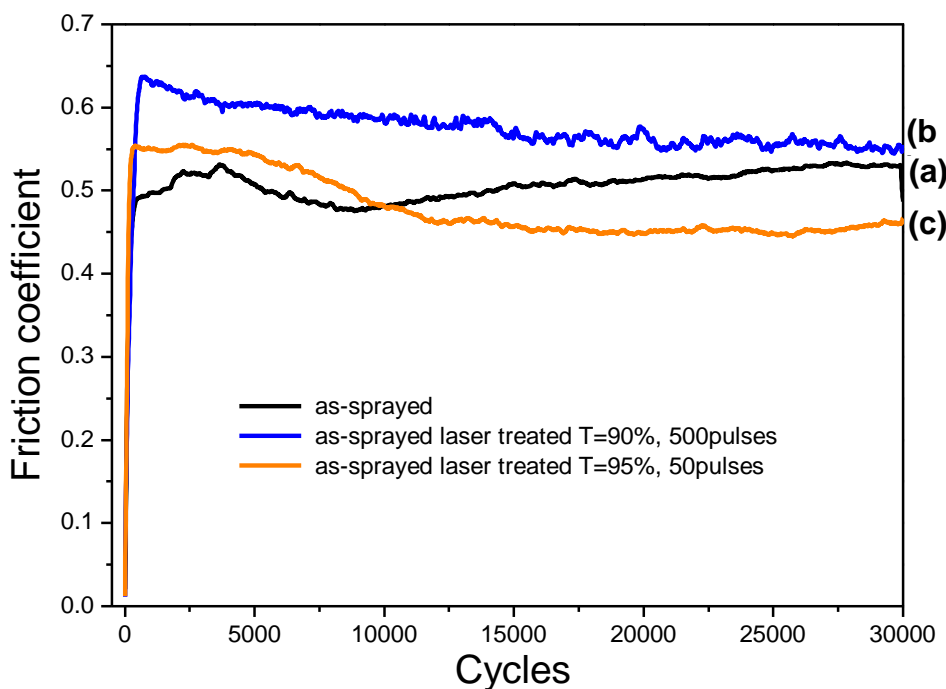


**Εικόνα 6.70.** Επιφάνεια WC-12%Co με VPS επικάλυψης που έχει υποστεί σάρωση με  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και  $5.4\text{J}/\text{cm}^2$  αντίστοιχα πριν (a),(b) και μετά (c),(d) από έλεγχο pin-on-ball

Στην Εικόνα 6.70 παρουσιάζονται οι επικαλύψεις WC-12%Co με VPS οι οποίες έχουν ακτινοβοληθεί με ενέργεια laser  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και  $5.4\text{J}/\text{cm}^2$  αντίστοιχα (a και b), ενώ οι c,d δείχνουν τις επιφάνειες μετά από τριβολογικό τεστ. Φαίνεται πως με τη μικρότερη ροή ενέργειας δεν είχε δημιουργηθεί μία λεία επιφάνεια στην επικάλυψη και αυτό οδήγησε σε αποκολλήσεις υλικού κατά την τριβολογική δοκιμή. Σε μεγαλύτερη ροή ενέργειας η αρχική επιφάνεια είναι αρκετά λεία και μετά το τεστ φαίνεται πως παθαίνει και αυτή αποκολλήσεις υλικού αλλά σε λιγότερο βαθμό από την άλλη επικάλυψη. Και στις δύο περιπτώσεις ανιχνεύονται υπολοίματα από το αντίπαλο σώμα αλούμινας.

Στην Εικόνα 6.71 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής των ακτινοβολημένων επικαλύψεων με αλούμινα. Λόγω της μικρής σχετικά αντοχής της σφαίρας  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , γεγονός που οδηγεί σε μη μετρήσιμους όγκους φθοράς της επικάλυψης, είναι επισφαλές να ληφθούν υπόψη οι απόλυτες τιμές του συντελεστή τριβής, παρά μόνο η σχετική του συμπεριφορά σε συγκρίσεις μεταξύ των υπό δοκιμή επιφανειών.

Φαίνεται ότι ο συντελεστής τριβής της ακτινοβολημένης με  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  επικάλυψης (Εικόνα 6.71(b)) είναι υψηλότερος από εκείνον της μη κατεργασμένης με laser επιφάνειας (Εικόνα 6.71(a)), γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην διατήρηση της πρόσφυσης των τριβόμενων επιφανειών λόγω αυξημένης αντοχής του σαρωμένου με laser επιστρώματος. Για  $F=5.4\text{ J}/\text{cm}^2$  (Εικ. 6.71(c)), ο συντελεστής τριβής παρουσιάζει μείωση. Η μείωση του συντελεστή τριβής ίσως σχετίζεται με την επαγόμενη από το excimer laser κρυστάλλωση οξειδίου του κοβαλτίου ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), η οποία δεν συμβαίνει για χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας.



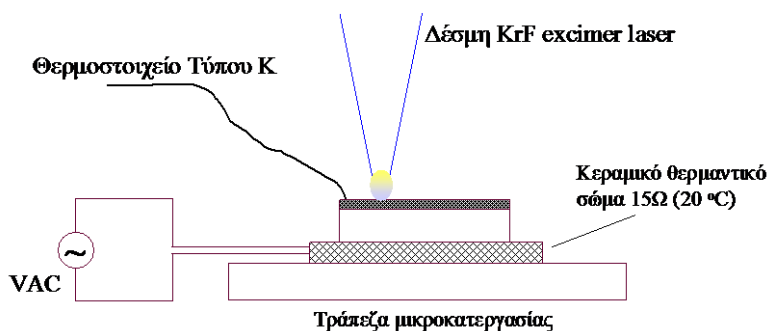
**Εικόνα 6.71.** Συντελεστής τριβής as-sprayed επικάλυψης (a) και as-sprayed επικάλυψης που υπέστη σάρωση με excimer laser για  $5.1\text{J}/\text{cm}^2$  και 500p/site (b) και  $5.4\text{ J}/\text{cm}^2$  και 50p/site (c).

### 6.3.3 Κατεργασία laser as-sprayed επικαλύψεων με θέρμανση του επιστρώματος

Στην τελική φάση του προγράμματος έγινε μελέτη της επιφανειακής κατεργασίας WC-12%Co (VPS) επικαλύψεων με KrF excimer laser με ταυτόχρονη θέρμανση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η ακτινοβολή υπό θέρμανση αναμένεται ότι θα ευνοούσε τον σχηματισμό φάσεων με σχετικά υψηλό σημείο τήξης κατά την απόψυξη του επαγόμενου από laser τήγματος. Μία τέτοια φάση είναι το «σκληρό»  $W_2C$  με σημείο τήξης  $2860\text{ }^{\circ}C$ , το οποίο, όπως συζητείται στην παρούσα μελέτη, πιθανόν να επιδρά ευεργετικά στην αντοχή της επιφάνειας, όταν κρυσταλλώνεται στο επαγόμενο με laser επίστρωμα, με αποτέλεσμα το τελευταίο να προστατεύει αποτελεσματικά την επικάλυψη από φθορά.

#### 6.3.3.1 Συνθήκες σάρωσης και θέρμανσης

Στην Εικόνα 6.72 φαίνεται η πειραματική διάταξη για τη θέρμανση των υπό σάρωση με laser δοκιμίων. Για τη θέρμανση χρησιμοποιήθηκε κεραμικό θερμαντικό σώμα αλουμίνιας που έφερε στο εσωτερικό του ωμική αντίσταση  $15\Omega$  ( $20\text{ }^{\circ}C$ ). Για την τροφοδοσία του θερμαντικού σώματος χρησιμοποιήθηκε τροφοδοτικό AC μεταβλητής εξόδου (VAC). Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε θερμοστοιχείο Τύπου K. Το όλο σύστημα τοποθετήθηκε κάτω από την εστίαση της δέσμης laser του συστήματος μικροκατεργασίας, ώστε να γίνει δυνατή η σάρωση των επικαλύψεων με ταυτόχρονη θέρμανση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέτρηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζεται από την επίδραση του excimer laser διότι η τελευταία είναι χωρικά εντοπισμένη στην περιοχή εστίασης της δέσμης.



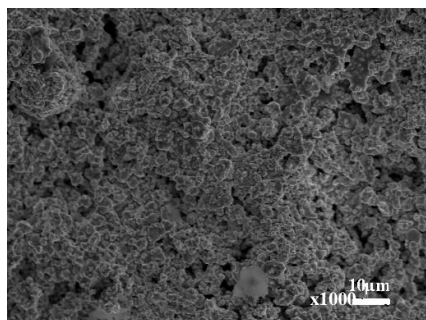
**Εικόνα 6.72.** Διάταξη για την επιφανειακή κατεργασία VPS WC-12%Co επικαλύψεων με excimer laser υπό θέρμανση

Για σταθερές τις παραμέτρους ακτινοβολήσης με laser, οι as-sprayed επικαλύψεις θερμάνθηκαν στους  $150 \pm 2.5$  °C,  $250 \pm 5$  °C και  $350 \pm 10$  °C. Στη συνέχεια τα δοκίμια σαρώθηκαν με laser με πυκνότητα ενέργειας  $5.4\text{J}/\text{cm}^2$  (περίπου ίση με το ablation threshold του υλικού) και 50p/site, σύμφωνα με τις συνθήκες που αναφέρονται στον Πίνακα 6.17. Μετά το πέρας της διαδικασίας σάρωσης, η τροφοδοσία του θερμαντικού σώματος διακοπτόταν, ώστε τα ακτινοβολημένα δοκίμια να ψυχθούν σχετικά γρήγορα από τη θερμοκρασία κατεργασίας στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για  $T = 450 \pm 10$  °C είχαμε αποκόλληση του επαγόμενου με laser επιστρώματος από την υπόλοιπη επικάλυψη κατά την ψύξη του δοκιμίου, πιθανόν λόγω της σχετικά μεγάλης ταχύτητας ψύξης.

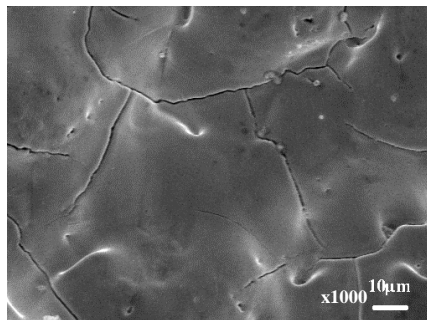
### 6.3.3.2 Επαγόμενες από excimer laser μορφολογικές μεταβολές

Στην Εικόνα 6.73 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM της σαρωμένης επιφάνειας WC-12%Co για διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος. Και στην περίπτωση της θέρμανσης δημιουργείται επιφανειακό άμορφο επίστρωμα, σαν αποτέλεσμα της ακτινοβολήσης, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες (b)-(d) της Εικόνας 6.73. Σε αντίθεση με την επαγόμενη με laser επιφανειακή στοιβάδα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 6.73(b)), η επαγόμενη μορφολογία της επιφάνειας για  $T = 150^\circ\text{C}$  (Εικόνα 6.73(c)) και  $T = 250^\circ\text{C}$  (Εικόνα 6.73(d)) χαρακτηρίζεται από πορώδες. Για  $T = 350^\circ\text{C}$ , η επιφάνεια αποκτά βελονοειδή μορφή,

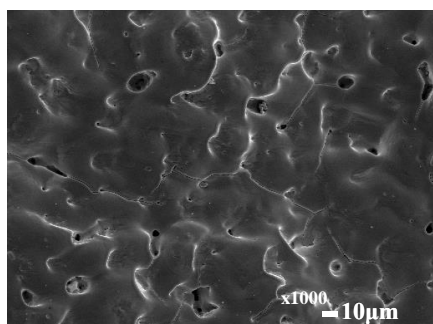
όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.73 (ε). Παρόμοιου είδους επιφανειακή μορφολογία είναι δυνατό να παρατηρηθεί γενικότερα στην περίπτωση ακτινοβολήσης στόχων που αποτελούνται από πολλά χημικά στοιχεία λόγω φαινομένων επιλεκτικής φωτοαποδόμησης, για σχετικά χαμηλές (κοντά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης) ροές ενέργειας.



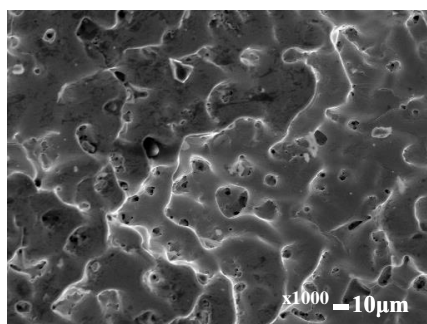
(a)



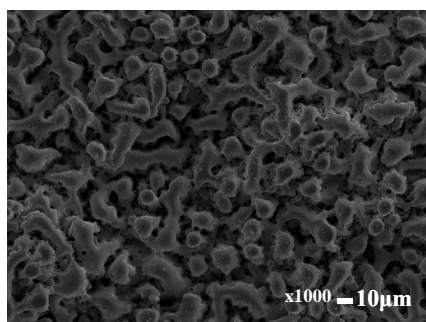
(b)



(c)



(d)



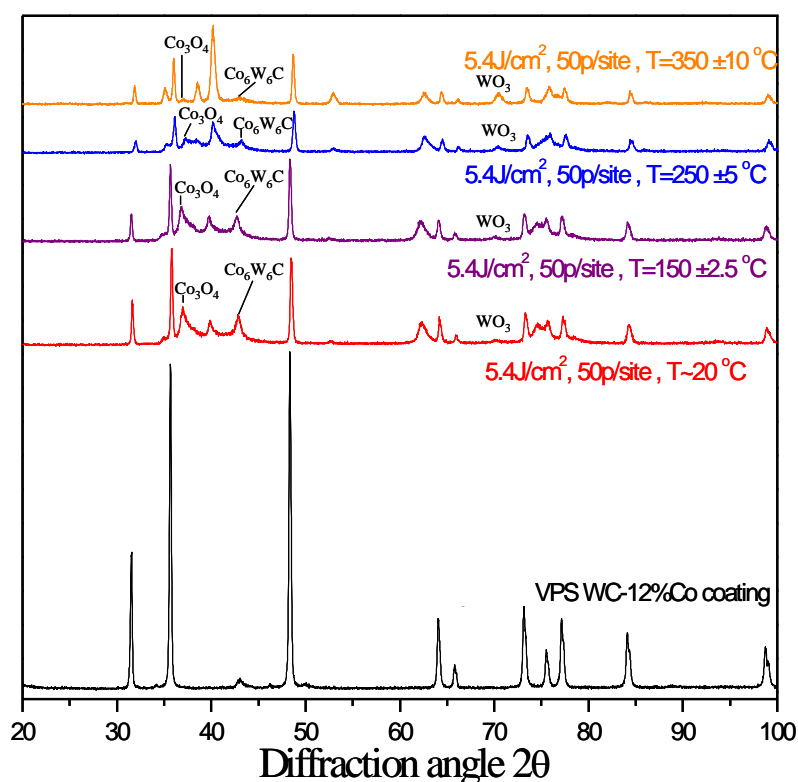
(e)

**Εικόνα 6.73.** As-sprayed επικάλυψη πριν (a) και μετά από σάρωση με  $5.4 \text{ J/cm}^2$ ,  $50 \text{ p/site}$  για θερμοκρασία υποστρώματος  $T_1=20^\circ\text{C}$  (b),  $T_2=150^\circ\text{C}$  (c),  $T_3=250^\circ\text{C}$  (d) και  $T_4=350^\circ\text{C}$  (e).



### 6.3.3.3 Δομικές μεταβολές

Στην Εικόνα 6.74 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των επικαλύσεων που υπέστησαν σάρωση με θέρμανση. Επίσης δίνεται και το ακτινοδιάγραμμα μη ακτινοβολημένης as-sprayed επικάλυψης για σύγκριση. Κατ'αρχήν, παρατηρείται μείωση της κρυστάλλωσης των WC-Co φάσεων, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

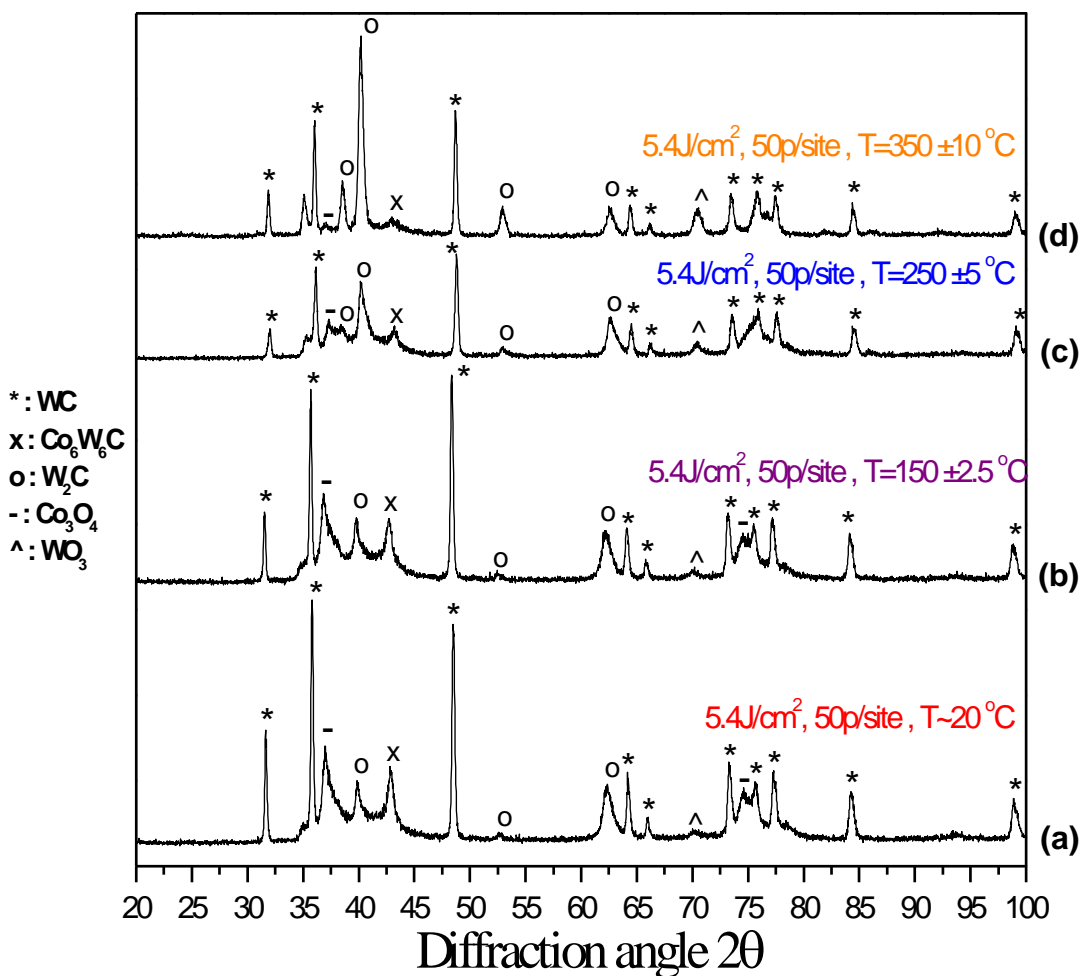


**Εικόνα 6.74.** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-χ μη ακτινοβολημένης VPS επικάλυψης και σαρωμένης με laser επικάλυψης με ταυτόχρονη θέρμανση. Παρατηρείται μείωση της κρυστάλλωσης των WC-Co φάσεων

Εφόσον οι θερμοκρασίες θέρμανσης είναι σχετικά χαμηλές (βρίσκονται κάτω από το όριο κρυστάλλωσης νέων φάσεων), είναι ασφαλές να θεωρήσουμε ότι οι παρατηρούμενες αλλαγές της σύστασης οφείλονται στην απορρόφηση του laser και ότι επομένως περιορίζονται χωρικά σε μία επιφανειακή στοιβάδα πάχους της τάξης του βάθους εισχώρησης του laser στο υλικό. Όπως φαίνεται στις Εικόνες 6.75(a)-(d),

η μείωση της κρυστάλλωσης της WC-Co φάσης συμβαίνει ταυτόχρονα με τη σημαντική αύξηση του ποσοστού  $W_2C$  στο επαγόμενο από laser τήγμα, το οποίο αναμένεται να προσδώσει τη μέγιστη αύξηση επιφανειακής αντοχής στην επικάλυψη, σε σχέση με τη σάρωση με laser σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 6.75 (d), για  $T=350^{\circ}C$  το ποσοστό της  $W_2C$  φάσης είναι συγκρίσιμο με αυτό του WC-Co.

Όπως επίσης μπορεί να παρατηρηθεί, συναρτήσει της θερμοκρασίας μειώνεται και το ποσοστό του  $Co_3O_4$ , επειδή ενδεχομένως με τη θέρμανση να ευνοείται η αποδόμησή του, η οποία συμβαίνει στους  $900^{\circ}C$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.18, όπου παρουσιάζονται τα σημεία τήξης ή αποδόμησης των επαγόμενων από laser επιφανειακών φάσεων. Στη σαρωμένη με laser επικάλυψη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το οξείδιο του κοβαλτίου φαίνεται να κρυσταλλώνεται σε σημαντικό βαθμό (Εικόνα 6.75(a)), ενώ για  $T=250^{\circ}C$  και  $T=350^{\circ}C$  (Εικ.6.75(c) και (d) αντίστοιχα) φαίνεται ότι το ποσοστό της φάσης  $Co_3O_4$  έχει σχεδόν εκμηδενιστεί. Επομένως, με τη θέρμανση του υποστρώματος στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται η κρυστάλλωση υψηλού ποσοστού ευεργετικού για την επιφάνεια  $W_2C$  χωρίς το σχηματισμό οξειδίου του κοβαλτίου στο επαγόμενο με laser προστατευτικό επίστρωμα. Όμως, φαίνεται να κρυσταλλώνεται οξείδιο του βολφραμίου ( $WO_3$ ), όπως υποδυκνύεται από το μέγιστο περίθλασης στις  $70.4^{\circ}$ , και μάλιστα το ποσοστό της φάσης αυτής αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας.



**Εικόνα 6.75.** Ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σαρωμένης με KrF excimer laser επικάλυψης WC-12%Co για θερμοκρασία υποστρώματος  $T_1=20^\circ\text{C}$  (a),  $T_2=150^\circ\text{C}$  (b),  $T_3=250^\circ\text{C}$  (c) και  $T_4=350^\circ\text{C}$  (d)

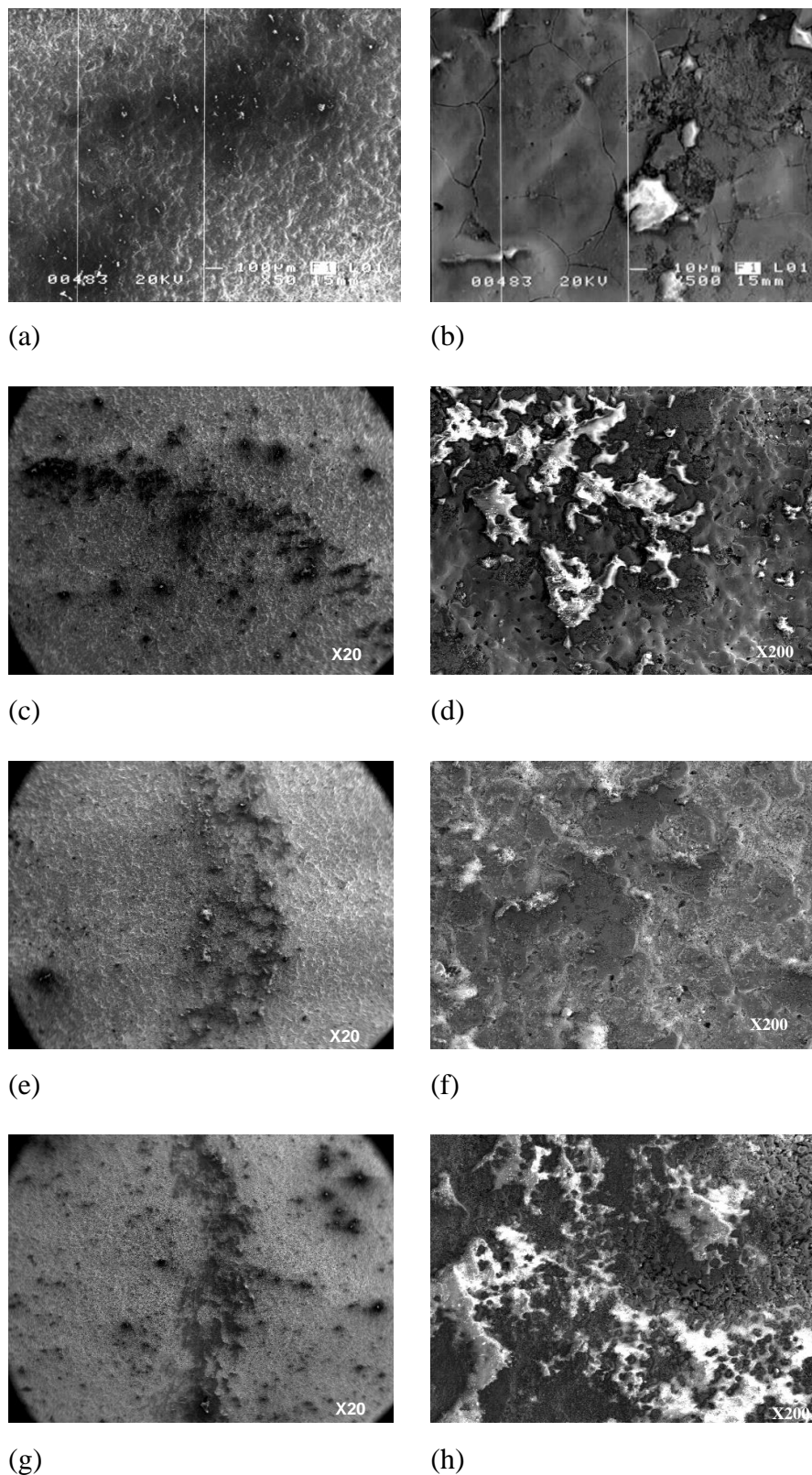
Στοιχείο/Ενώση (°C)	Σημείο Τήξης
W	3410
WC	2870
$\text{W}_2\text{C}$	2860
$\text{WO}_3$	1473
Co	1495
$\text{Co}_3\text{O}_4$	900
	(αποδόμηση)

**Πίνακας 6.18.** Σημεία τήξης των φάσεων που κρυσταλλώνονται στο επαγόμενο από laser επίστρωμα, μετά από ακτινοβολία με σε διάφορες συνθήκες.

#### 6.3.3.4 Επίδραση της κατεργασίας στη Μηχανική Συμπεριφορά

Η προστασία που παρέχει το υαλώδες και πλούσιο σε  $W_2C$  επαγόμενο με laser επίστρωμα στην επικάλυψη, διερευνήθηκε με ελέγχους αντοχής έναντι φθοράς τριβής ολίσθησης με ταυτόχρονη μέτρηση του συντελεστή τριβής. Έγινε χρήση της συσκευής Pin-on-ball και οι έλεγχοι, έγιναν με εγκάρσιο φορτίο 10N και γραμμική ταχύτητα 0.2m/s, ενώ ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα  $Al_2O_3$ . Οι πειραματικές θεωρήσεις που αναπτύχθηκαν στις προαναφερθείσες Παραγράφους, ισχύουν και στην προκειμένη περίπτωση.

Στην Εικόνα 6.76 παρουσιάζεται το ίχνος τριβής της επιφάνεια βέλτιστης WC-12%Co VPS επικάλυψης που έχει υποστεί σάρωση με KrF excimer laser ( $5.4J/cm^2$ , 50p/site) για διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος. Όπως φαίνεται στις εικόνες (a),(c),(e) και (g), μετά από 30000 κύκλους, η επιφάνεια δεν έχει υποστεί αρκετή φθορά με αποτέλεσμα να μη διακρίνεται ίχνος φθοράς στην επιφάνεια, παρά μόνο υπολείμματα υλικού του αντιπάλου σώματος (σφαίρα  $Al_2O_3$ ). Στο εσωτερικό του ίχνους τριβής (Εικ. 6.76(b)) για ακτινοβολήση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, φαίνεται ότι το επαγόμενο από laser επίστρωμα έχει προστατέψει αποτελεσματικά το μεταλλοκεραμικό υπόβαθρο, παρά το γεγονός ότι λόγω της καταπόνησης έχει υποστεί τοπική θραύση που οδήγησε σε αποκόλληση μικρών τεμαχίων. Επίσης, παρατηρούνται και ίχνη αλούμινας η οποία φαίνεται να έχει υποστεί συσσωμάτωση, πιθανότατα λόγω της ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών κατά την τριβή. Εφόσον το επαγόμενο με laser επίστρωμα παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε φθορά, η επιφάνεια δεν μπορεί να χαλαρώσει ενεργειακά μέσω διαδικασιών σχετικών με θραύση και πλαστική παραμόρφωση, οπότε η αποδιδόμενη στην επιφάνεια ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα κατά τα φαινόμενα αρκετή ώστε να προκαλέσει συσσωμάτωση των κόκκων  $Al_2O_3$ .



**Εικόνα 6.76.** Μικροφωτογραφίες SEM του ίχνους τριβής της επιφάνειας σαρωμένης με KrF excimer laser WC-12%Co επικάλυψης για  $F=5.4\text{J}/\text{cm}^2$  και 50p/site σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (a) και (b), στους 150°C (c) και (d), στους 250°C (e) και (f), και στους 350 °C (g) και (h).

Οι προηγούμενες παρατηρήσεις μπορούν ασφαλώς να γίνουν και στις περιπτώσεις των Εικ. 6.76(d),(f) και (h), με τη διαφορά ότι στις δύο τελευταίες, δεν παρατηρείται τοπική αποκόλληση του επαγόμενου με laser επιστρώματος. Επομένως, θα λέγαμε ότι από την πλευρά της μηχανικής συμπεριφοράς, με την ταυτόχρονη θέρμανση του υποστρώματος κατά τη σάρωση με laser, επιτυγχάνεται επίδραση της διαδικασίας. Η αύξηση της αντοχής του επαγόμενου επιστρώματος συσχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της  $W_2C$  φάσης και την παράλληλη μείωση του ποσοστού του  $Co_3O_4$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για  $350^\circ C$  το ποσοστό του επαγόμενου laser  $W_2C$  είναι μέγιστο ενώ πρακτικά δεν κρυσταλλώνεται καθόλου  $Co_3O_4$ . Η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στη συμπεριφορά της επικάλυψης είναι τέτοια ώστε, για  $350^\circ C$  η αύξηση της αντοχής του προστατευτικού επιστρώματος να είναι μεγάλη. Χαρακτηριστικά φαίνεται ότι η βελονοειδείς επιφανειακοί σχηματισμοί που αναπτύσσονται δεν καταστρέφονται με αποτέλεσμα το υλικό που αποκολλάται από το αντίπαλο σώμα να συσσωρεύεται ανάμεσα στα διάκενα της επιφάνειας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.76(h).

### 6.3.4 Συμπεράσματα

Με την κατεργασία των επικαλύψεων με laser αποδείχθηκε ότι η επίδραση ns υπερυψών παλμών KrF excimer laser είναι ευεργετική στη μορφολογία και τη μηχανική αντοχή μεταλλοκεραμικών επικαλύψεων WC-12%Co που εναποτίθενται με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό.

Το αποτέλεσμα είναι επαναλήψιμο και επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα, χωρίς η χρήση του excimer laser για την συγκεκριμένη εφαρμογή να παρουσιάζει ιδιαίτερες απαιτήσεις (όπως ροή αδρανών ή άλλων αερίων στην περιοχή κατεργασίας, χρήση συστημάτων κενού κλπ).

Προϋπόθεση αποτελεί η χρήση πυκνότητας ενέργειας της τάξης του κατωφλίου φωτοαποδόμησης (ablation threshold) του υλικού σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλό ρυθμό ακτινοβολίας (pulse/site). Βρέθηκε ότι το κατώφλι πυκνότητας ενέργειας για φωτοαποδόμηση as-sprayed επικαλύψεων είναι  $5.4J/cm^2$ . Η βέλτιστη επιφανειακή συμπεριφορά επιτεύχθηκε για  $5.4J/cm^2$  και ρυθμό ακτινοβολίας 50p/site.

Η παλμική δράση του excimer laser προκαλεί διαδοχικά τήξη, βρασμό – εξάχνωση και στη συνέχεια επανακρυστάλλωση του επιφανειακού τήγματος σε μία χρονική κλίμακα της τάξης των 100-200ns. Η γρήγορη απόψυξη του επιφανειακού τήγματος έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε μία επιφανειακή στοιβάδα σχετικά άμορφου υλικού. Το πάχος του επαγόμενου από laser επιστρώματος είναι της τάξης των 0.5μm-1μm, μεγέθους συγκρίσιμου με το βάθος απορρόφησης του παλμού laser στην επιφάνεια του υλικού.

Το επαγόμενο από laser επίστρωμα καλύπτει τα διάκενα και τους πόρους της προκύπτουσας με θερμικό ψεκασμό επιφάνειας και σαν αποτέλεσμα επιτυγχάνεται:

- (α) *Μείωση ή και πλήρης εξάλειψη του πορώδους* και
- (β) *Εξομάλυνση (smoothing) της επιφάνειας*

Στο επαγόμενο από laser επίστρωμα κρυσταλλώνεται  $W_2C$ . Η κρυστάλλωση αυτής της φάσης είναι δυνατό να αυξήσει τη σκληρότητα του επιστρώματος έως και 1000HV. Ακολούθως, το υαλώδες επίστρωμα laser παρουσιάζει αυξημένη αντοχή και προστατεύει αποτελεσματικά την επικάλυψη από φθορά.

*Το ποσοστό της  $W_2C$  φάσης αυξάνεται συναρτήσει (α) της πυκνότητας ενέργειας laser και (β) της θερμοκρασίας του δοκιμίου κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.*

Το μέγιστο ποσοστό της  $W_2C$  φάσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ενέργειας  $5.4 J/cm^2$ , ρυθμό ακτινοβόλησης 50p/site και θερμοκρασία υποστρώματος  $350^\circ C$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία το ποσοστό της  $W_2C$  φάσης στο επίστρωμα laser είναι σχεδόν το ίδιο με εκείνο της προϋπάρχουσας  $WC-Co$  φάσης.

Εφόσον η κατεργασία με laser γίνεται στον αέρα, στο επίστρωμα laser κρυσταλλώνονται και οξειδία, κυρίως  $Co_3O_4$ . Το ποσοστό του οξειδίου του κοβαλτίου στο επίστρωμα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. **Για θέρμανση του δοκιμίου στους  $350^\circ C$  παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, η παρουσία οξειδίου στο επίστρωμα πρακτικά εξελίφεται πλήρως.** Αυτό καθιστά αρκετά εύκολη και απλή την όλη διαδικασία αφού δεν απαιτείται η παροχή αδρανών αερίων.

Επομένως, με ακτινοβόληση με excimer laser στον αέρα, το επαγόμενο επίστρωμα

- (α) έχει **πολύ μεγαλύτερη αντοχή** σε σχέση με την αρχική επικάλυψη
- (β) προστατεύει αποτελεσματικά το μεταλλοκεραμικό υπόβαθρο

(γ) παραμένει πρακτικά **άθικτο** ακόμα και μετά από **30000 κύκλους** σε δοκιμή αντοχής σε τριβή ολίσθησης με κάθετο φορτίο 10N (**δεν υπάρχει ανιχνεύσιμο ίχνος φθοράς**)

Επιπλέον, με απλή θέρμανση του δοκιμίου στους 350 °C επιτυγχάνεται

(α) **εξάλειψη του οξειδίου του κοβαλτίου** από το επίστρωμα laser χωρίς τη χρήση αδρανών αερίων ή άλλων μέσων.

(β) **μεγιστοποίηση του ποσοστού της σκληρής φάσης W<sub>2</sub>C** στο επίστρωμα laser

(γ) **μεγιστοποίηση της αντοχής της επικάλυψης έναντι φθοράς**



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η παρασκευή επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκαν ως υλικά το WC-12%Co και WC-17%Co ώστε να χρησιμοποιηθούν για αντιτριβικές εφαρμογές. Οι τεχνικές ψεκασμού ήταν ο ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος και ο ψεκασμός πλάσματος στο κενό.

### ***A. Προσδιορισμός προτεινόμενων συνθηκών ψεκασμού – Χρήση μεθοδολογιών σχεδιασμού πειραμάτων***

Για τις επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co ψεκασμού πλάσματος στο κενό χρησιμοποιήθηκε η Σταδιακή Αλλαγή Παραμέτρων. Αυτό οδήγησε σε κατανόηση της επίδρασης κάθε συνθήκης που μεταβαλλόταν στην παραγόμενη επικάλυψη, καθώς μεταβαλλόταν το μέγεθος της φλόγας και η ενέργεια του πλάσματος.

- Για το υλικό WC-12%Co χρησιμοποιήθηκε μικρότερη πίεση θαλάμου ώστε η φλόγα να έχει μεγαλύτερο μήκος και να σωματίδια να διανύουν μεγαλύτερη ελεύθερη διαδρομή και να τήκονται καλύτερα καθώς μεταφέρεται σε αυτά μεγαλύτερη θερμότητα από τα αέρια του πλάσματος. Ταυτόχρονα η ροή των αερίων ήταν μεγάλη ώστε να αυξήσουν τη στροφορμή των σωματιδίων, το οποίο συντελεί επίσης στην καλύτερη τήξη τους.
- Για το υλικό WC-17%Co χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη πίεση θαλάμου από το υλικό WC-12%Co ώστε η φλόγα να έχει μικρότερο μήκος και να σωματίδια να διανύουν μικρότερη ελεύθερη διαδρομή. Επίσης η ροή του δευτερεύοντος αερίου ήταν μικρότερη ώστε να μειωθεί η στροφορμή τους, το οποίο οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό μεταλλικής μήτρας Co.

Για τις επικαλύψεις WC-12%Co και WC-17%Co ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος στο κενό χρησιμοποιήθηκε αρχικά η Σταδιακή Αλλαγή Παραμέτρων και στη συνέχεια η τεχνική σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Στα αποτελέσματα του σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi ακολούθησε στατιστική ανάλυση με την Ανάλυση Διακύμανσης. Το πλεονέκτημα της μεθόδου σχεδιασμού πειραμάτων ήταν ότι με διαγράμματα της μέσης απόκρισης για κάθε τιμή παραμέτρου οδηγούμαστε σε συμπεράσματα για την επίδραση κάθε παραμέτρου ψεκασμού στις ιδιότητες που θέλουμε να έχουν οι επικαλύψεις ενώ με την στατιστική ανάλυση ποσοτικοποιούνται τα αποτελέσματα. Ως ιδιότητες μελετώνται κυρίως η μικροσκληρότητα και το πορώδες τα οποία καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις αντιτριβικές ιδιότητες των επικαλύψεων.

- Για το υλικό WC-12%Co η τιμή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων επηρεάζεται κυρίως από την απόσταση ψεκασμού (σε ποσοστό ~36%) ενώ το πορώδες επηρεάζεται από την απόσταση ψεκασμού (σε ποσοστό ~24%) και τη ροή του κύριου αερίου (σε ποσοστό ~36%) .
- Για το υλικό WC-17%Co η τιμή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων επηρεάζεται κυρίως από την ταχύτητα κίνησης του όπλου (σε ποσοστό ~38%) ενώ το πορώδες επηρεάζεται από τη ροή του κύριου αερίου (σε ποσοστό ~74%) .

### ***B. Χαρακτηρισμός των επικαλύψεων ως προς τη μορφολογία και τη μικροδομή***

Για την εξέταση των επιφανειών και των κάθετων τομών των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ενώ η ανάλυση της μικροδομής έγινε με χρήση περίθλασης ακτίνων-X.

- Οι επικαλύψεις που παρήχθησαν και με τα δύο υλικά και με τις δύο τεχνικές ψεκασμού παρουσιάζουν μικρή τραχύτητα (4-9 $\mu$ m) και μικρά ποσοστά πορώδους (2,5-6%). Δεν παρατηρήθηκαν επίσης άηχτα σωματίδια, μικρορωγατώσεις και αποκολλήσεις από το υπόστρωμα το οποίο δηλώνει και την καλή πρόσφυση σε αυτό.
- Οι επικαλύψεις με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζουν εμφάνιση του καρβιδίου W<sub>2</sub>C και της φάσης Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C ενώ οι επικαλύψεις με ψεκασμό πλάσματος στο κενό παρουσιάζουν μόνο τη φάση Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C. Η παρουσία του καρβιδίου W<sub>2</sub>C οδηγεί σε αυξημένη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων.

### **Γ. Τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων**

Το πλεονέκτημα των επικαλύψεων WC-Co με θερμικούς ψεκασμούς είναι η καλή αντοχή τους σε συνθήκες φθοράς. Μελετήθηκε έτσι η συμπεριφορά τους για ποικίλα είδη τριβής, δύο σωμάτων και τριών σωμάτων.

Δοκιμές με τριβόμετρο τύπου ball-on-disk

- Σε δοκιμές με τριβόμετρο τύπου ball-on-disk των επικαλύψεων με διαφορετικά αντίπαλα σώματα ( $Al_2O_3$ , WC, steel,  $Si_3N_4$ ) και σε διαφορετικές συνθήκες η φθορά των επικαλύψεων δεν ήταν μετρήσιμη.
- Η χρήση διαφορετικών αντίπαλων σωμάτων με τις επικαλύψεις κατά τις τριβολογικές δοκιμές οδήγησε στο συμπέρασμα ότι μεγάλη σημασία δεν έχει μόνο η σκληρότητα των υλικών αλλά και η δυσθραυστότητα τους.
- Στις δοκιμές σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες ως  $400^\circ C$  το WC ως αντίπαλο σώμα με τις επικαλύψεις έδειξε την πιο σταθερή συμπεριφορά στο συντελεστή τριβής
- Η επικάλυψη WC-12%Co με την τεχνική του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσίασε την καλύτερη αντοχή σε φθορά και τον μικρότερο συντελεστή τριβής κατά την επαφή της με διαφορετικά υλικά.

Δοκιμές εκτριβής με χρήση Scratch test

- Στις δοκιμές εκτριβής με χρήση Scratch test διαπιστώθηκε ότι οι επικαλύψεις WC-17%Co έναντι αυτών με ποσοστό 12% Co και με τις δύο τεχνικές ψεκασμού παρουσίασαν μεγαλύτερη πλαστικότητα, καθώς το κοβάλτιο βοηθάει στην καλύτερη συγκράτηση των καρβιδίων κατά την εκτριβή.
- Οι επικαλύψεις με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος παρουσιάζουν μικρότερη εκτριβή έναντι των επικαλύψεων στο κενό λόγω της υψηλότερης μικροσκληρότητας και της εμφάνισης της φάσης του  $W_2C$  στη δομή τους.

Δοκιμές μηχανικής διάβρωσης (erosion test)

- Οι επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική APS παρουσιάζει καλή αντοχή στην κρούση σκληρών σωματιδίων.
- 2. Η μεγαλύτερη φθορά προκαλείται από το SiC το οποίο παρουσιάζει μεν μικρότερη σκληρότητα από την αλούμινα αλλά έχει μεγαλύτερη δυσθραυστότητα, οδηγώντας σε αποκολλήσεις κομματιών της επικάλυψης

Δοκιμές εκτριβής παρουσία τρίτου σώματος (Abrasion test)

- Οι επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική APS παρουσιάζουν καλή αντοχή σε εκτριβή παρουσία τρίτου σώματος καθώς δεν αποκολλώνται τμήματα και παρουσιάζεται παραμόρφωση της επικάλυψης

#### ***Δ. Επιφανειακή κατεργασία με laser των επικαλύψεων***

Η επιφανειακή κατεργασία με laser πραγματοποιήθηκε στις επικαλύψεις WC-12%Co με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος στο κενό, οι οποίες και παρουσίαζαν αυξημένο επιφανειακό πορώδες

- Με την κατεργασία των επικαλύψεων με laser αποδείχθηκε ότι η επίδραση ns υπεριωδών παλμών KrF excimer laser είναι ευεργετική στη μορφολογία και τη μηχανική αντοχή των επικαλύψεων
- Το επαγόμενο από laser επίστρωμα καλύπτει τα διάκενα και τους πόρους της προκύπτουσας με θερμικό ψεκασμό επιφάνειας και σαν αποτέλεσμα επιτυγχάνεται μείωση ή και πλήρης εξάλειψη του πορώδους και εξομάλυνση (*smoothing*) της επιφάνειας
- Η εμφάνιση του W<sub>2</sub>C κατά την ακτινοβόληση οδηγεί σε επικαλύψεις με μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με την αρχική επικάλυψη, όπως αποδεικνύουν και οι τριβολογικές δοκιμές με τριβόμετρο τύπου pin-on-ball

Από τη συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της διατριβής συμπεραίνουμε ότι η αναλυτική μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων ψεκασμού στις επικαλύψεις, οδηγεί σε επικαλύψεις με καλή αντιτριβική συμπεριφορά. Το διαφορετικό ποσοστό κοβαλτίου καθορίζει ποια επικάλυψη είναι καλύτερη για κάθε μηχανισμό φθοράς. Επίσης η ακτινοβόληση με laser των επικαλύψεων έδειξε η παρέμβαση στην επιφάνεια των επικαλύψεων μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερα αντιτριβικά αποτελέσματα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ**

### **ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ**

Η παρούσα διατριβή μπορεί να συνεχιστεί στους εξής τομείς:

1. Να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi και στις επικαλύψεις με ψεκασμό πλάσματος στο κενό, ώστε να ποσοτικοποιηθούν οι επιδράσεις κάθε παραμέτρου ψεκασμού στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Η ανάλυση αυτή οδηγεί σε καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που συμβαίνουν κατά τον ψεκασμό και είναι ευκολότερη η μεταβολή των συνθηκών ψεκασμού ώστε να βελτιώνονται κάποια χαρακτηριστικά των επικαλύψεων
2. Η εμφάνιση του καρβιδίου  $W_2C$  το οποίο προσδίδει καλύτερα αντιτριβικά αποτελέσματα μπορεί να επιτευχθεί και στις επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος στο κενό και να συνεχιστεί η μελέτη σε συνθήκες τριβής
3. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η περαιτέρω μελέτη των επικαλύψεων σε τριβολογικές δοκιμές σε υψηλές θερμοκρασίες, το οποίο προσεγγίζει καλύτερα το περιβάλλον λειτουργίας των εξαρτημάτων που μπορούν να ψεκασθούν με WC-Co.
4. Τέλος ενδιαφέρον παρουσιάζει το πεδίο της κατεργασίας με laser όπου η ακτινοβολία των επικαλύψεων δημιουργεί ένα επιφανειακό φιλμ και αλλάζει τη χημική σύσταση της επικάλυψης και τα αποτελέσματα κατά συνέπεια στις τριβολογικές δοκιμές.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bhushan Mharat, Gupta B.K., Handbook of Tribology, 1991, McGraw-Hill Inc.
- [2] Herman H., The plasma state and its industrial utility, Proceedings of the 1<sup>st</sup> Plasma-Technik-Symposium, Vol.1, 17-38, 1988.
- [3] Smith R. W., Plasma spray Processing...The State of the Art... and Future – From a Surface to a Materials Processing Technology, 2<sup>nd</sup> Plasma-Technik-Symposium, Vol. 1, p17-38, 1991
- [4] Exner H.E., Physical and chemical nature of cemented carbides, International Metals Reviews, 1979, No.4, 149-173.
- [5] LYE R.G. και Logothetis E.M., Phys. Rev. 147 (1996), p.622
- [6] Conklin J.B. and Silversmith D.J., Am, Phys. Soc. 12 (1967), p.416
- [7] Lovelock H.L.de Villieus, Powder /Processing/ Structure Relationship in WC-Co Thermal Spray Coatings: a Review of the Published Literature, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.7(3), 1998, 357-373
- [8] Lugscheider E., Loch M., Suk H.G., Powder technology –State of the Art, Proceedings of the ITSC, 1992
- [9] Παντελής Ι.Δ., Μη μεταλλικά υλικά, εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996
- [10] Bhaumik S.K., Upadhyaka G.S. and Vaidya M.L., Alloy Design of WC-10Co Hard Metals with Modifications in Carbide and Binder Phases, Refractory Metals and Hard Materials, 11, (1992), 9-22.
- [11] Scott K. T., Kingswell R., Thermal spraying, Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering, 1991, pp 217-243

- [12] Smith R. W., Knight R., Thermal Sprayed I: Powder Consolidation- From Coating to Forming, Journal of Materials, August 1995
- [13] Hermanek F., What is Thermal Sptay?, Welding Journal, vol. 84, No 8, 2005
- [14] Apelian D., et al, Melting and solidification in plasma spray deposition-phenomenological review, International Metals Reviews, 1983, Vol 28, No 5
- [15] Pfender E., Fundamental studies associated with the plasma Spray process, Surface and Coatings Technology, 34, 1988, 1-14
- [16] Berge van den F.M.L., Thermal Spray Processes, Advanced Materials and Processes, 12/1998.
- [17] Pfender E., Particle Behavior in Thermal Plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol.9, no.1, 1989
- [18] Kushner B.A. and Novinski E.R., Thermal Spray Coatings, Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM Handbook, Vol. 18, 1992, pp. 829-833.
- [19] Davis J.R., Hanbook of Thermal Spray Technology, ASM International, USA, 2004
- [20] Pawlowski L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley and Sons, NewYork, NY, USA, 1995
- [21] Dorfman M.R., Thermal spray processes, Advanced Materials & Processes, 2002
- [22] Steffens H.D. and Mack M., Plasma spraying as an advanced tool in surface engineering, Pure and Appl. Chem., Vol 62, No. 9., pp. 1801-1808, 1990
- [23] Zaat J.H., A quarter of a century of Plasma Spraying, Ann. Rev. Mater. Sci., 1983, 13, 9-42
- [24] Herterick G. M., Gas Selection in Plasma Spraying , Welding Journal, vol. 66, No. 2, pp. 27 30, Feb. 1987.
- [25] Struers, [www.struers.com](http://www.struers.com), Metallographic preparation of thermal spray coatings
- [26] Smith R.W., Knight R., Thermal Spraying II: Recent Advances in Thermal Spray Forming, JOM, April 1996
- [27] Gill B/J., Tucker R.C., Plasma Spray Coating Processes, Materials Science and Technology, 1986, vol.2
- [28] Kingswell R., Scott K.T. and Wassell L.L., Optimizing the vacuum plasma spray deposition of metal, ceramic and cermet coatings using designed experiments, Thermal spraying: International advances in coatings technology, Conference Proceedings, C.C. Berndt (ed.), ASM International, 1992, 421-426.

- [29] Taguchi Genichi, Introduction to quality engineering, Asian Productivity Organization, 1986
- [30] Taguchi Genichi, System of Experimental Design, Engineering Methods to Optimize Quality and Minimize Costs, Kraus International Publications, New York
- [31] Taguchi G., Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs, Konishi S., ASI Press, 1987
- [32] Roy R.K., Design of Experiments Using the Taguchi Approach, John Wiley and Sons. Inc.
- [33] Weiser M.W., Fong K.B., Experimental Design for Improved Processing, Emphasizing the TAGUCHI METHOD, Engineering, vol.72, No.12, 1993, pp87-92
- [34] Μασαβέτας, Αθ. Κ., Σχεδιασμός πειραμάτων και μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων – θεωρία σφαλμάτων (Εισαγωγή στη χημειομετρική), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1990
- [35] Blau, P.J., “Glossary of terms” in ASM Handbook, Vol. 18, Friction, lubrication and wear technology, The Materials Information Society, 1992, p.1-21.
- [36] Hutchings I. M., Wear-resistant materials: into the next century, Materials Science and Engineering A, vol. 184, 1994, pp. 185-195.
- [37] Batchelor A., Stachowiak G., Tribology in Materials Processing, Journal of Materials Technology, 48, 1995
- [38] Παναγόπουλος Χρ., «Τεχνολογία Επιφανειών», Αθήνα 1994
- [39] Bowden F.R., Tabor D., Friction and lubrication of solids, Part I., Oxford, Oxford U.P., Oxford, 1950, p.321
- [40] Holmberg K., Matthews A., Coatings Tribology, Elsevier, 1994, p. 37-63
- [41] Green A.P., Friction between unlubricated metals, a theoretical analysis of the junction model, Proc. R. Soc., 228A(1955) 191.
- [42] Rabinowicz E., Friction and wear of materials, John Wiley and Sons, New York, 1965, p.244
- [43] Merchant M.E., Friction and Adhesion. In Interdisciplinary approach to friction and wear, Ku, P.M. (ed.), NASA publication, 1968, 181-265
- [44] Khrushov M.M., Principles of abrasive wear, Wear, 28 (1974) 69-88
- [45] Stokes J. “The theory and Application of the HVOF Thermal Spray process, 2003



- [46] Singh J., Review: Laser beam and photon-assisted processed materials and their microstructures, *Journal of Materials Science*, 29, 1994
- [47] Singh J., Review, Laser-beam and photon-assisted processed materials and their microstructures, *Journal of Materials Science* 29(1994) 5232-5258.
- [48] Bergmann H.W. et al., Laser surface processing of metals and ceramics for industrial applications, *Applied Surface Science*, 1995, 259-265
- [49] Schutte K., Bergmann H.W., Excimer laser beam interaction with metals and ceramics, Part I: Fundamental Aspects, *Excimer Lasers*, 355-370, 1994
- [50] Chen H et al., Microscale abrasive wear behaviour of HVOF sprayed and laser-remelted conventional and nanostructures WC-Co coatings, *Wear*, 258, 2005
- [51] Pawlowski L., Thick Laser Coatings; A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol8(2), 1999
- [52] Solis J., Siegel J., Afonso C. N., Jimenez J. and García C., Supercooling and structural relaxation in amorphous Ge films under pulsed laser irradiation, *J. Appl. Phys.* 82, 236 (1997)
- [53] Fincke J.R., Swank W.D., Haggard D.C., Comparison of the Characteristics of HVOF and Plasma Thermal Spray, *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts*, 325-330
- [54] Loch M., Barbezat G., Thermal sprayed thin coatings produced by LPPS, *Conference Proceedings TSS*, 1999
- [55] Fervel V. et al, Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings, *Surface and coatings technology*, 111 (1999), 255-262.
- [56] Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G., Influence of heat treatment on the abrasive wear behavior of HVOF sprayed WC-Co coatings, *Surface and Coatings Technology*, 105, 1998, p.13-24
- [57] Cartier M., McDonnell L., Cashell E.M., Friction of tungsten carbide-cobalt coatings obtained by means of plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, 48, pp.241-248, 1991
- [58] Subrahmanyam J., Srivastava M.P. and Sivakumar R., Characterisation of plasmasprayed WC-Co coatings, *materials Science and Engineering*, 84 (1986), 209-214.
- [59] Economou S., Ph.D Thesis, Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, KU, Leuven, 1995, U.D.C.: 669.058.929.

- [60] Georgiopoulos I, Vardavoulias M, High temperature sliding wear mechanisms of thermal sprayed cemented carbide coatings, Surface Modification Technologies XI, 1997
- [61] Jin Y, Yang Y, Tribological behavior of various plasma-sprayed ceramic coatings, Surface and Coatings Technology, 1997 - Elsevier
- [62] Guilemany , Study and characterization of the W<sub>2</sub>C-phase formation during the HVOF spraying of WC+12% powders, Proceedings UTSC, 1999
- [63] Otmianowski T., Antoszewski B., Zorawski W., Local laser treatment of tribological plasma sprayed coatings, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France
- [64] Lugscheider E, Hofmann D, Nicoll AR, Optimization of spraying process and laser treatment of CoNiCrAlY, Journal of Thermal Spray Technology, 1992, Vol 1(3), p. 239-248
- [65] Mateos J, Cuetos JM, Fernandez E, Vijande R, Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting, Wear, 2000 - Elsevier
- [66] Li T, Lou Q, Dong J, Wei Y, Liu J, Phase transformation during surface ablation of cobalt-cemented tungsten carbide with pulsed UV laser, Applied Physics A, 2001 - Springer
- [67] Oqwu A.A., Daves T.J, Electronic Structure Basis for Selection of Metal Binders for Hard Metals Systems, Mat. Sc. And Tech., 1993, Vol.9, p.213-217.
- [68] Staia M.H., Ramos E, Carrasquero A, Roman A, Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings, Thin Solid Films, 2000 – Elsevier
- [69] State of the art for the understanding of the physical phenomena involved in plasma spraying at atmospheric pressure, P. Fauchais, J.F. Coudert, A. and M. Vardelle, A. Grimaud, P. Roumilhac, National Thermal Spray Conference, 1987
- [70] Glancy s.D., How Metallographic Preparation Affects the Microstructure of WC/Co Thermal Spray Coatings, Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts, 771-777
- [71] Nolan D.J., Samandi M., Revealing True Porosity in WC-Co Thermal Spray Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, vol.6, 1997

- [72] ELOT en ISO 4516: Metallic and Other Coating- Vickers and Knoop Micro Hardness Tests (June 2002)
- [73] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, 'Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών', Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1996, σελ 219
- [74] Bull S.L., Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, Tribology International, Vol. 30, No 7, 1997
- [75] Thomas H. Kosel, Solid Particle Erosion, Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM Handbook, Vol. 18
- [76] Wayne S.F., Abrasion and erosion of WC-Co with controlled Microstructures, Tribology transactions, vol.33(1990), 4, 611-617
- [77] Liao H, et al, Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cement coatings, Surface and Coatings Technology, 124, 2000
- [78] Chen H., Hutchings I., Abrasive wear resistance of plasma-sprayed WC-Co Coatings, Surface and Coatings Technology, 107, 1998
- [79] Bergmann H.W, Schutte K., Excimer laser beam interaction with metals and ceramics, Part II: Materials aspects and applications, Excimer lasers, 1994, 371-386
- [80] Li T., et al., Phase transformation during surface ablation of cobalt-cemented WC-Co with pulsed UV laser, Applied Physics A, 2001
- [81] Li, A. Ohmori, Y. Harada, Formation of the amorphous phase in thermally sprayed WC-Co, JTST, Vol5(1), 1996, p69-73.
- [82] Vinayo M.E., Kassabji F., Guyunnet J., Fauchais P., Plasma sprayed WC-Co coatings: Influence of spray conditions (atmospheric and low pressure plasma spraying) on the crystal structure, porosity, and hardness, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2483 (1985)
- [83] Jacobs L., Study of the decarburisation reactions and phase transformations of the WC-Co powder, M.M. Hyland, J. Gutleber, S. Sampath, Conference Proceedings TSS, 1999
- [84] Ramnath V., Jayaraman N., Characterization and Wear performance of plasma sprayed WC-Co coatings, Materials Science and Technology, April 1989, Vol.5
- [85] Nerz T.C., Nerz J.E., Kushner, Rotolco Evaluation of HEP Sprayed Tungsten Carbide/Cobalt Coating Using Design of Experiment Method, , Proceedings of

- the International Thermal Spray Conference and Exposition, Orlando, Florida, USA, 28May-5June 1992
- [86] Guilemany J.M., Miguel J.M., Vizcaino S., Climent F., Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behavior of WC-Co coatings obtained by thermal spraying, SFT 140 (2001) 141-146

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΑΚΤΙΚΑ  
ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ**

**I. Palli**, D. Grimanelis, I. Kyriopoulou, D. Dogas, T. Efthimiopoulos, C.N. Panagopoulos, Vacuum Plasma Sprayed WC-12%Co Coatings: Optimization of Spraying Parameters and Subsequent Laser Treatment, Surface Modification Technology XIV, Ed. T.S. Sudarshan, M. Jeandin, 2001, p.78-84

**I. Πάλλη**, Δ. Γριμανέλης, I. Κυριοπούλου, Χ. Παναγόπουλος. Βελτιστοποίηση των επικαλύψεων WC-Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος μέσω σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Βόλος 29-30 Νοεμβρίου 2001, σελ. 280-286

**I. Πάλλη**, Δ. Γριμανέλης, Σ. Οικονόμου, Κ. Στουρνάρας, Χρ. Ν. Παναγόπουλος. Μελέτη επικαλύψεων WC-Co με την τεχνική θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό, 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2-3 Δεκεμβρίου 1999, (προφορική παρουσίαση), Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 215-226

**I. Πάλλη**, Χ. Παναγόπουλος, Δ. Ντόγκας, Θ. Ευθυμιόπουλος. Επιφανειακή κατεργασία με λέιζερ επικαλύψεων WC/12%Co θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 12-13 Δεκεμβρίου 2002, (Προφορική παρουσίαση), Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 177-184

**I. Πάλλη**, Δ. Γριμανέλης, Χ. Παναγόπουλος. Τριβολογική συμπεριφορά επικαλύψεων WC/17%Co έναντι διαφορετικών αντίπαλων σωμάτων, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 12-13 Δεκεμβρίου 2002, (Πόστερ), Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 403-410

T. Efthimiopoulos, D. Dogas, **I. Palli**, Ch. Gravalidis, M. Campbell. Screening effects of the excimer laser produced plasma of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Journal of Materials Processing Technology, 108 (2001), p. 197-200

T. Efthimiopoulos, D. Dogas, **I. Palli**, Ch. Gravalidis, M. Campbell. Plasma Shielding of a XeCl-laser-irradiated YBCO target, Applied Physics A 71, 325-329 (2000)

D.I. Pantelis, A.H. Coundri, E. Hontzopoulos, **I. Palli**, Wear Behavior of Cermets Coatings on Steel Formed by Three Different Surface Treatment Techniques, Surface Modification Technology XIV, Ed. T.S. Sudarshan, M. Jeandin, 2001, p.604-612

I. Kyriopoulou, **I. Palli**, P. Asimidis. Spraying Parameter Optimization and Ageing Behavior of Zirconia Stabilised by Magnesium Oxide, Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 9-13 September, 2001

Π. Ασημίδης, **I. Πάλλη**, I. Κυριοπούλου. Επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού με βάση το Μολυβδαίνιο. Βελτιστοποίηση παραμέτρων ψεκασμού- μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς σε διάφορες θερμοκρασίες, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 12-13 Δεκεμβρίου 2002, (Πόστερ), Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 411-420

Σ. Οικονόμου, Δ. Γριμανέλης, **I. Πάλλη**, Κ. Στουρνάρας, Θ. Κατσανός. Επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος υδροξυαπατίτη για ιατρικά εμφυτεύματα, 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2-3 Δεκεμβρίου 1999, (Πόστερ), Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 81-92