



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ**  
**ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ:**  
**ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ, ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ,**  
**ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΚΩΣΤΟΥΛΑ Ι. ΤΡΙΑΝΤΟΥ**

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., MSc

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**  
**Δ.Ι.ΠΑΝΤΕΛΗΣ**  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάιος 2012







**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ**  
**ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ:**  
**ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ, ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ,**  
**ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΚΩΣΤΟΥΛΑ Ι. ΤΡΙΑΝΤΟΥ**

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., MSc

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ**

**ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.  
(Επιβλέπων)
2. Β. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ**

**ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.  
(Επιβλέπων)
2. Β. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Δ. ΤΣΙΠΑΣ, Καθ. Α.Π.Θ.
5. Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάιος 2012



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στον Τομέα Θαλασσίων Κατασκευών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Μ.Π. Δ. Παντελή. Ολοκληρώνοντας τη διδακτορική διατριβή θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τους ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα.

Καταρχάς, ευχαριστώ πολύ τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Δ. Παντελή, Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη του και την ανάθεση του θέματος της διατριβής. Επιπλέον, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, η επιστημονική συμβολή του ήταν ουσιαστική και καθοριστική. Η συνεργασία μαζί του ήταν μία πολύτιμη εμπειρία και με βοήθησε να διευρύνω τις γνώσεις μου. Ο ρόλος του ήταν ιδιαίτερα σημαντικός για την επιτυχημένη έκβαση της διατριβής και τον ευχαριστώ πολύ.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Β. Παπάζογλου, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και τον κ. Ν. Τσούβαλη, Αναπλ. Καθηγητή Ε.Μ.Π., καθώς αποτέλεσαν τα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής. Οι επιστημονικές γνώσεις και οι επισημάνσεις τους ήταν ιδιαίτερα σημαντικές σε όλη την πορεία για την ολοκλήρωση της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: τον κ. Δ. Τσιπά, Καθηγητή Α.Π.Θ., τον κ. Δ. Μανωλάκο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., την κ. Κ. Κόλλια, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. και την κ. Ε. Παυλάτου, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Τους ευχαριστώ πολύ για τα χρήσιμα σχόλιά τους και τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους Dr. M. Jeandin και Dr. V. Guipont από τη Σχολή MINES Paris (École Nationale Supérieure des Mines de Paris, ερευνητικό κέντρο “Competence Center for Spray Processing” και “Centre des Matériaux”) στη Γαλλία. Η βοήθειά τους ήταν καθοριστική, καθώς ανέλαβαν τον ψυχρό ψεκασμό όλων των υλικών που μελετήθηκαν στη διατριβή. Εκτός, όμως από την προμήθεια των δοκιμίων, συνέβαλαν ουσιαστικά με τις επιστημονικές τους γνώσεις και τη συνεργασία τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Θα ήθελα επίσης να τους ευχαριστήσω για τη διοργάνωση του Cold Spray Club και των συναντήσεών του, καθώς μου δόθηκε η ευκαιρία να συμμετέχω στο C.S.Club και να ενημερώνομαι για τις εξελίξεις στον τομέα του ψυχρού ψεκασμού και των επικαλύψεων.

Ήταν ιδιαίτερα σημαντική για εμένα η στήριξη που μου παρείχε ο Ειδικός Λογαριασμός Κονδυλίων Έρευνας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, μέσω της χορήγησης της υποτροφίας για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

Τα αποτελέσματα του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Τεχνολογική αξιολόγηση προηγμένων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού με έμφαση σε συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές», αποτέλεσαν τμήμα της διατριβής. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα ήταν στα πλαίσια του Έργου με τίτλο «Διεθνής συνεργασία στη βιομηχανική έρευνα και δραστηριότητες ανάπτυξης σε προ-ανταγωνιστικό στάδιο-

2005». Μέσω του ερευνητικού προγράμματος συνεργάστηκα με την εταιρεία «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ ΑΒΕΕ», από την οποία πραγματοποιήθηκαν οι ψεκασμοί με τις συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την εταιρεία και ειδικότερα τον Δρ. Μ. Βαρδαβούλια, Διευθύνοντα Σύμβουλο, τόσο για τον ψεκασμό των υλικών όσο και για τη γενικότερη συνεργασία μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον κ. Α. Καραντώνη, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για τη βοήθεια και τα σχόλιά του στο Κεφάλαιο της διάβρωσης, καθώς και την κ. Ε. Παυλάτου, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. και το Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για την πραγματοποίηση των δοκιμών τριβής στο τριβόμετρο του Εργαστηρίου.

Όσον αφορά τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης που χρησιμοποιήθηκαν εκτός από αυτό της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών (Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας), θα ήθελα να ευχαριστήσω: τον Δρ. Ιωάννη Καρατάσιο από το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», τον κ. Γ. Φούρλαρη, Αναπλ. Καθηγητή Ε.Μ.Π. (Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.) και τον Δρ. Πέτρο Σχοινά (Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.).

Επίσης, ευχαριστώ πολύ το προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Θ. Τσιούρβα (ιδιαίτερως για τη βοήθειά της στο Κεφάλαιο της διάβρωσης), Χ. Σαράφογλου και Χ. Ξάνθη. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τα μέλη του Εργαστηρίου, τους Υποψήφιους Διδάκτορες και φίλους μου: Β. Μπουγιούρη, Υ.Δ. Α. Βασιλείου, Υ.Δ. Ε. Κιοσίδου, Υ.Δ. Ν. Δανιόλο και Δρ Α. Κυριακόγγονα για όλες τις στιγμές που περάσαμε μαζί.

Όλο το διάστημα της εκπόνησης της διατριβής ήταν σημαντική για μένα η παρουσία δίπλα μου των μελών της οικογένειάς μου και των φίλων μου. Τους ευχαριστώ πολύ και εύχομαι να είναι πάντα στη ζωή μου.

Κωστούλα Τριάντου  
Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., MSc

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Περίληψη.....	1
Abstract.....	3
Εισαγωγή-σκοπός της διδακτορικής διατριβής.....	10
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΨΥΧΡΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ.....</b>	
1.1 Θερμικός ψεκασμός.....	14
1.1.1 Εισαγωγή.....	14
1.1.2 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού.....	15
1.1.2.1 Γενικά.....	15
1.1.2.2 Ψεκασμός με φλόγα (Flame Spray Processes).....	16
1.1.2.2.1 Γενικά.....	16
1.1.2.2.2 Ψεκασμός σκόνης με φλόγα (Flame powder).....	16
1.1.2.2.3 Ψεκασμός σύρματος με φλόγα (Wire Flame).....	17
1.1.2.2.4 Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (High-Velocity OxyFuel, HVOF) .....	18
1.1.2.2.5 Ψεκασμός εκτόνωσης (Detonation gun, D-gun) .....	19
1.1.2.3 Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο (Electric arc processes, Wire arc ή Twin-wire arc) .....	20
1.1.2.4 Ψεκασμός με τόξο πλάσματος (Plasma arc processes).....	22
1.1.2.4.1 Γενικά.....	22
1.1.2.4.2 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (Atmospheric plasma spray, APS).....	22
1.1.2.4.3 Ψεκασμός πλάσματος σε κενό ή σε χαμηλή πίεση (vacuum plasma spray, VPS ή Low pressure plasma spray, LPPS) .....	23
1.1.3 Χαρακτηριστικά των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού.....	24
1.2 Ψυχρός ψεκασμός.....	28
1.2.1 Εισαγωγή.....	28
1.2.2 Η αρχή της τεχνικής.....	31
1.2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	33
1.2.4 Κρίσιμη ταχύτητα.....	36
1.2.5 Κινητική ενέργεια και πλαστική παραμόρφωση.....	38
1.2.6 Επίδραση της τοπογραφίας της επιφάνειας του υποστρώματος.....	40
1.2.7 Μηχανισμός σύνδεσης στις διεπιφάνειες σωματιδίου – υποστρώματος και σωματιδίου – σωματιδίου.....	41
1.2.8 Διερεύνηση της τοπικής τήξης κατά τον ψυχρό ψεκασμό.....	46
1.2.9 Στάδια σχηματισμού της επικάλυψης.....	47
1.2.10 Συστήματα ψυχρού ψεκασμού υψηλής και χαμηλής πίεσης.....	51

1.2.11	Βοηθητική χρήση laser στην τεχνική του ψυχρού ψεκασμού.....	53
1.2.12	Το ήλιο ως αέριο διεργασίας στον ψυχρό ψεκασμό και η ανακύκλωσή του.....	55
1.2.13	Εφαρμογές της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού.....	59
1.2.13.1	Γενικά.....	59
1.2.13.2	Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές.....	62
1.2.13.3	Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική-αεροδιαστημική βιομηχανία.....	66
1.2.13.4	Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού για τη δημιουργία επιφανειών ελεύθερης μορφής (ανάγλυφων) και κατασκευών σχεδόν-τελικής μορφής.....	70
1.2.13.5	Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού σε συγκολλήσεις.....	73
1.2.13.6	Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού σε εργασίες στεγανοποίησης-επιδιόρθωσης.....	74
1.2.13.7	Ο ψυχρός ψεκασμός στην τέχνη.....	75
1.2.14	Κόστος του ψυχρού ψεκασμού.....	76
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>		<b>77</b>
2.1	Εξοπλισμός των ψεκασμών.....	79
2.2	Υλικά τροφοδοσίας, υποστρώματα και συνθήκες ψεκασμού για τη δημιουργία των επικαλύψεων.....	83
2.2.1	Εισαγωγή.....	83
2.2.2	Επικαλύψεις χαλκού.....	83
2.2.2.1	Γενικά.....	83
2.2.2.2	Ψυχρός ψεκασμός χαλκού.....	84
2.2.2.3	Ψεκασμός χαλκού με φλόγα υψηλής ταχύτητας (High Velocity Oxy-Fuel, HVOF) και ψεκασμός σύρματος χαλκού με ηλεκτρικό τόξο (Wire arc) .....	86
2.2.3	Επικαλύψεις CoNiCrAlY.....	87
2.2.3.1	Γενικά .....	87
2.2.3.2	Ψυχρός ψεκασμός CoNiCrAlY.....	88
2.2.3.3	Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) CoNiCrAlY.....	89
2.2.4	Επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού τιτανίου.....	90
2.2.5	Σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και επικάλυψη καθαρού Cu ψυχρού ψεκασμού.....	90
2.3	Μέθοδοι χαρακτηρισμού των επικαλύψεων.....	93
2.4	Εξοπλισμός και συνθήκες των δοκιμών διάβρωσης.....	96
2.4.1	Εισαγωγή.....	96
2.4.2	Εξοπλισμός των δοκιμών διάβρωσης .....	96

2.4.3	Συνθήκες διάβρωσης.....	98
2.4.3.1	Γενικά.....	98
2.4.3.2	Συνθήκες διάβρωσης του κράματος Ti6Al4V και της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού τιτανίου.....	99
2.4.3.3	Συνθήκες διάβρωσης των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και καθαρού Cu.....	99
2.5	Εξοπλισμός και συνθήκες των δοκιμών τριβής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και της αντίστοιχης επικάλυψης καθαρού Cu.....	100
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ.....</b>		104
3.1	Επικαλύψεις χαλκού.....	105
3.1.1	Επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού.....	105
3.1.1.1	Η σκόνη χαλκού.....	105
3.1.1.2	Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων.....	106
3.1.1.3	Πάχος των επικαλύψεων.....	108
3.1.1.4	Διερεύνηση της ύπαρξης πορώδους στις επικαλύψεις.....	111
3.1.1.5	Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης χαλκού με την επιφάνεια του υποστρώματος.....	114
3.1.1.6	Παραμόρφωση των σωματιδίων κατά τον ψυχρό ψεκασμό.....	116
3.1.1.7	Χημική ανάλυση EDS και μελέτη της επίδρασης της ισχυρής παραμόρφωσης και της τοπικά αναπτυσσόμενης υψηλής θερμοκρασίας στη μικροδομή των επικαλύψεων.....	124
3.1.1.8	Μικροσκληρότητα.....	128
3.1.2	Επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού χαλκού.....	133
3.1.2.1	Επικάλυψη ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) χαλκού.....	133
3.1.2.2	Επικάλυψη ψεκασμού σύρματος χαλκού με ηλεκτρικό τόξο (Wire Arc) .....	139
3.1.3	Θερμική κατεργασία των επικαλύψεων ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) και ψυχρού ψεκασμού χαλκού.....	141
3.1.4	Σύγκριση των επικαλύψεων ψυχρού και θερμικού ψεκασμού χαλκού.....	147
3.2	Επικαλύψεις CoNiCrAlY.....	149
3.2.1	Επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY.....	149
3.2.1.1	Η σκόνη CoNiCrAlY και τα υποστρώματα ψεκασμού.....	149
3.2.1.2	Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων.....	150

3.2.1.3	Πάχος των επικαλύψεων και ύπαρξη πορώδους-ρωγμών σε αυτές.....	151
3.2.1.4	Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης CoNiCrAlY με την επιφάνεια του υποστρώματος.....	154
3.2.1.5	Βιβλιογραφική επισκόπηση της επίδρασης του αερίου της διεργασίας στις ιδιότητες των επικαλύψεων MCrAlY.....	156
3.2.1.6	Σύγκριση της μικροδομής των σωματιδίων της επικάλυψης με αυτήν των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας και χημική ανάλυση EDS της επικάλυψης.....	158
3.2.1.7	Μικροσκληρότητα.....	160
3.2.2	Επικαλύψεις ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) CoNiCrAlY.....	161
3.2.2.1	Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων.....	161
3.2.2.2	Πάχος και πορώδες των επικαλύψεων.....	163
3.2.2.3	Ύπαρξη οξειδίων στο εσωτερικό των επικαλύψεων, μερική τήξη των σωματιδίων και σύνδεση με το υπόστρωμα.....	166
3.2.2.4	Χημική ανάλυση EDS.....	169
3.2.2.5	Μικροσκληρότητα.....	171
3.2.3	Σύγκριση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού και ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας CoNiCrAlY.....	172
3.3	Επικάλυψη τιτανίου.....	175
3.3.1	Επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού τιτανίου.....	175
3.3.1.1	Η σκόνη τιτανίου .....	175
3.3.1.2	Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων.....	176
3.3.1.3	Πάχος και πορώδες της επικάλυψης.....	177
3.3.1.4	Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης τιτανίου με την επιφάνεια του υποστρώματος και σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων.....	184
3.3.1.5	Σύγκριση της μικροδομής των σωματιδίων της επικάλυψης με αυτήν των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας και χημική ανάλυση EDS της επικάλυψης.....	186
3.3.1.6	Μικροσκληρότητα.....	187
3.3.2	Θερμική κατεργασία επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού τιτανίου.....	188
3.4	Παράμετροι επιδεκτικότητας σε ψυχρό ψεκασμό διαφόρων μετάλλων.....	191
3.5	Συμπεράσματα.....	194



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΥ Cu: μικροδομή, μικροσκληρότητα, ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X και μηχανισμός σύνδεσης.....</b>		<b>198</b>
4.1	Μίγματα σκόνης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και σκόνη Cu.....	200
4.2	Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων.....	203
4.3	Πάχος των επικαλύψεων.....	205
4.4	Διερεύνηση της ύπαρξης πορώδους στις επικαλύψεις.....	210
4.5	Ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στη μεταλλική μήτρα Cu.....	213
4.5.1	Εισαγωγή.....	213
4.5.2	Περιεκτικότητα των σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις σύνθετες επικαλύψεις....	215
4.5.3	Κατανομή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις σύνθετες επικαλύψεις.....	220
4.5.4	Ύπαρξη μικρών κενών γύρω από τα σωματίδια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	224
4.6	Μελέτη της μικροδομής και του μηχανισμού σύνδεσης στην επιφάνεια των επικαλύψεων.....	225
4.6.1	Μορφολογία της επιφάνειας και πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού.....	225
4.6.2	Δημιουργία κρατήρων και παραμορφώσεων από σωματίδια που δεν αποτέθηκαν.....	231
4.6.3	Θραύση των κεραμικών σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	233
4.6.4	Εξώθηση υλικού στην περιφέρεια των σωματιδίων χαλκού (Jetting) .	235
4.7	Μελέτη της μικροδομής και του μηχανισμού σύνδεσης στην τομή των επικαλύψεων.....	238
4.7.1	Σύνδεση των σωματιδίων Cu και Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με την επιφάνεια του υποστρώματος.....	238
4.7.1.1	Παραμόρφωση και δημιουργία τραχύτητας στην επιφάνεια του υποστρώματος.....	238
4.7.1.2	Μελέτη της διεπιφανειας επικάλυψης -υποστρώματος.....	242
4.7.2	Μελέτη της μικροδομής στο εσωτερικό της επικάλυψης.....	245
4.7.3	Σύγκριση της μικροδομής των σωματιδίων χαλκού της επικάλυψης με αυτήν των σωματιδίων χαλκού της σκόνης τροφοδοσίας και χημική ανάλυση EDS της επικάλυψης.....	254
4.8	Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων.....	257
4.9	Μελέτη των επικαλύψεων με περίθλαση ακτίνων X (XRD) .....	260
4.10	Προτεινόμενο φυσικό μοντέλο συναπόθεσης Cu και Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κατά τον ψυχρό ψεκασμό.....	265
4.11	Συμπεράσματα.....	274

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΥ Cu</b>	278
5.1 Θεωρία της διάβρωσης.....	279
5.1.1 Εισαγωγή.....	279
5.1.2 Η θεωρία του μικτού δυναμικού.....	279
5.1.2.1 Γραμμική πόλωση και αντίσταση πόλωσης.....	279
5.1.2.2 Μέθοδος Tafel.....	281
5.1.3 Διπλοστοιβάδα.....	283
5.1.4 Παθητικοποίηση.....	284
5.2 Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση.....	285
5.2.1 Εισαγωγή.....	285
5.2.2 Διάβρωση του τιτανίου και των κραμάτων του .....	286
5.2.2.1 Γενικά.....	286
5.2.2.2 Επικαλύψεις.....	286
5.2.2.3 Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Ti και του υποστρώματος Ti6Al4V.....	288
5.2.2.3.1 Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix.....	288
5.2.2.3.2 Μελέτη των καμπυλών ανοδικής πόλωσης.....	291
5.2.3 Διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του.....	295
5.2.3.1 Εφαρμογές του χαλκού.....	295
5.2.3.2 Ο χαλκός και τα κράματά του στο θαλασινό νερό και σε διαλύματα NaCl & Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	297
5.2.3.3 Σύνθετα υλικά Cu.....	298
5.2.3.4 Επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού.....	299
5.2.3.5 Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και καθαρού Cu.....	304
5.2.3.5.1 Εισαγωγή.....	304
5.2.3.5.2 Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix.....	305
5.2.3.5.3 Μελέτη των καμπυλών γραμμικής πόλωσης.....	306
5.2.3.5.4 Μελέτη των καμπυλών ανοδικής πόλωσης.....	316
5.2.3.5.5 Μελέτη των επιφανειών διάβρωσης.....	327
5.3 Συμπεράσματα.....	334
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΥ Cu.....</b>	 336
6.1 Τριβή-Φθορά.....	338
6.2 Σύνθετα μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια.....	343
6.3 Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού.....	344
6.4 Μελέτη της συμπεριφοράς σε τριβή και φθορά των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	345

6.4.1	Εισαγωγή.....	345
6.4.2	Τριβολογική συμπεριφορά στους 2.500 κύκλους ολίσθησης.....	346
6.4.2.1	Συντελεστής τριβής ολίσθησης.....	346
6.4.2.2	Ίχνη φθοράς (Πίστες τριβής) .....	349
6.4.3	Τριβολογική συμπεριφορά στους 20.000 κύκλους ολίσθησης.....	351
6.4.3.1	Συντελεστής τριβής ολίσθησης.....	351
6.4.3.1.1	Επίδραση του επιβαλλόμενου φορτίου στο συντελεστή τριβής ολίσθησης.....	351
6.4.3.1.2	Επίδραση του ποσοστού των σωματιδίων $Al_2O_3$ στο συντελεστή τριβής ολίσθησης.....	355
6.4.3.2	Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων.....	364
6.4.3.2.1	Επίδραση του επιβαλλόμενου φορτίου στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων.....	364
6.4.3.2.2	Επίδραση του μεγέθους και του ποσοστού των σωματιδίων $Al_2O_3$ στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων.....	366
6.4.3.3	Μελέτη των επιφανειών των ιχνών φθοράς (πίστες τριβής) .....	373
6.4.3.3.1	Μακροσκοπικές παρατηρήσεις.....	373
6.4.3.3.2	Μικροσκοπικές παρατηρήσεις, χημική ανάλυση και μηχανισμός φθοράς.....	375
6.4.4	Συμπεράσματα.....	395
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....</b>		<b>397</b>
7.1	Γενικά συμπεράσματα.....	398
7.2	Καινοτομία .....	401
7.3	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα-Προοπτικές.....	402
	Βιβλιογραφία.....	404
	Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά συνεδρίων, Ετεροαναφορές.....	428
	Συνοπτικό Βιογραφικό Σημείωμα.....	430

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
<b>Πίνακας 1.1:</b> Σύγκριση των παραδοσιακών τεχνικών θερμικού ψεκασμού [Davis 2004].	27
<b>Πίνακας 1.2:</b> Χαρακτηριστικές παράμετροι διαφόρων τεχνικών θερμικού ψεκασμού [Raletz et al. 2006b].	30
<b>Πίνακας 1.3:</b> Τυπικές τιμές των παραμέτρων του ψυχρού ψεκασμού [Blöse et al. 2003, Parygin 2001].	32
<b>Πίνακας 1.4:</b> Παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων ψυχρού ψεκασμού υψηλής και χαμηλής πίεσης [MIL-STD-3021].	52
<b>Πίνακας 1.5:</b> Ιδιότητες, υλικά και εφαρμογές επιστρώσεων ψυχρού ψεκασμού [Marx et al. 2005].	61
<b>Πίνακας 1.6:</b> Υπάρχουσες εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού [Villafuerte 2005].	62
<b>Πίνακας 2.1:</b> Συνδυασμοί υλικών τροφοδοσίας (επικάλυψης) και υποστρώματος.	83
<b>Πίνακας 2.2:</b> Συνθήκες ψυχρού ψεκασμού επικαλύψεων χαλκού.	85
<b>Πίνακας 2.3:</b> Προδιαγραφές ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) Cu.	86
<b>Πίνακας 2.4:</b> Προδιαγραφές ψεκασμού σύρματος Cu με ηλεκτρικό τόξο.	87
<b>Πίνακας 2.5:</b> Προδιαγραφές ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF)CoNiCrAlY.	89
<b>Πίνακας 2.6:</b> Χημική σύσταση της σκόνης Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H.C.Starck, Amperit® 740.090.	91
<b>Πίνακας 2.7:</b> Κατανομή μεγέθους σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> της σκόνης H.C.Starck, Amperit® 740.090.	91
<b>Πίνακας 2.8:</b> Χημική σύσταση της σκόνης Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Norton, 22SN0102.	91
<b>Πίνακας 2.9:</b> Κατανομή μεγέθους σωματιδίων της σκόνης Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Norton, 22SN0102.	91
<b>Πίνακας 2.10:</b> Σύσταση των μιγμάτων τροφοδοσίας και αριθμός περασμάτων για τη δημιουργία των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	92
<b>Πίνακας 2.11:</b> Διαλύματα χημικής προσβολής των υλικών τροφοδοσίας και των επικαλύψεων.	93
<b>Πίνακας 2.12:</b> Τα φορτία και οι ταχύτητες ολίσθησης των επικαλύψεων που εξετάστηκαν έως τους 2.500 κύκλους ολίσθησης.	102
<b>Πίνακας 2.13:</b> Τα φορτία και οι ταχύτητες ολίσθησης των επικαλύψεων που εξετάστηκαν έως τους 20.000 κύκλους ολίσθησης.	102
<b>Πίνακας 3.1:</b> Συνθήκες ψεκασμού και διαστάσεις των δοκιμών ψυχρού ψεκασμού.	107
<b>Πίνακας 3.2:</b> Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού.	108
<b>Πίνακας 3.3:</b> Τιμές του λόγου b/h των παραμορφωμένων σωματιδίων χαλκού στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού.	119
<b>Πίνακας 3.4:</b> Αποτελέσματα υπολογισμού της μέσης τιμής της αρχικής διαμέτρου και της μέσης τιμής της παραμόρφωσης σωματιδίου από την πρόσκρουση.	120
<b>Πίνακας 3.5:</b> Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού.	130
<b>Πίνακας 3.6:</b> Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων HVOF και ψυχρού ψεκασμού χαλκού μετά τη θερμική κατεργασία στους 350° C για 1 ώρα.	145
<b>Πίνακας 3.7:</b> Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων CoNiCrAlY ψυχρού ψεκασμού.	151
<b>Πίνακας 3.8:</b> Παράμετροι καύσης για τις δύο διαφορετικές φλόγες HVOF.	162
<b>Πίνακας 3.9:</b> Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων CoNiCrAlY HVOF.	163
<b>Πίνακας 3.10:</b> Αποτελέσματα αναλύσεων χημικής σύστασης EDS στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2.	170
<b>Πίνακας 3.11:</b> Θερμοκρασία τήξης T <sub>m</sub> και ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης Cu, Ni και Ti [Rezaeian et al. 2008].	192
<b>Πίνακας 4.1:</b> Σύσταση των μιγμάτων τροφοδοσίας και αριθμός περασμάτων για τη δημιουργία της επικάλυψης Cu και των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	200
<b>Πίνακας 4.2:</b> Μέση τραχύτητα Ra στην επιφάνεια των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	205
<b>Πίνακας 4.3:</b> Πάχος των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	206
<b>Πίνακας 4.4:</b> % Ποσοστό επιφάνειας Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στα μίγματα της σκόνης τροφοδοσίας και στις επικαλύψεις.	217
<b>Πίνακας 4.5:</b> Αντιστοιχία περιεκτικότητας Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % κ.β. και % κ.ό. στα μίγματα της σκόνης τροφοδοσίας και στις επικαλύψεις που παράχθηκαν από αυτά.	219
<b>Πίνακας 4.6:</b> Ποσοστά σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις επικαλύψεις CcA10 και CcA20 με βάση τη μέση διάμετρό τους σε τομή.	222

<b>Πίνακας 4.7:</b> Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε τομή.....	257
<b>Πίνακας 5.1 :</b> Επικαλύψεις Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση και οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. ....	305
<b>Πίνακας 5.2 :</b> Δυναμικό διάβρωσης και αντίστασης πόλωσης με εφαρμογή της μεθόδου γραμμικής πόλωσης.....	312
<b>Πίνακας 5.3:</b> Τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και δυναμικού διάβρωσης από τις δύο μεθόδους πόλωσης (γραμμική και ανοδική-ποτενσιοδυναμική).....	326
<b>Πίνακας 5.4:</b> Εκτίμηση της αντοχής σε διάβρωση με βάση το ρυθμό διάβρωσης [Jones 1996].....	326
<b>Πίνακας 5.5:</b> Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων που προέκυψαν από τις καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης.....	327
<b>Πίνακας 6.1:</b> Συνοπτική παρουσίαση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, στις οποίες μελετήθηκε η τριβολογική συμπεριφορά.....	346
<b>Πίνακας 6.2:</b> Τιμές του ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s.....	367
<b>Πίνακας 6.3:</b> Τιμές του ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.....	368
<b>Πίνακας 6.4:</b> Τιμές του ειδικού ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητες ολίσθησης 5 και 10 cm/s.....	371

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
<b>Σχήμα 1.1:</b> Ταξινόμηση των τεχνικών θερμικού ψεκασμού.....	15
<b>Σχήμα 1.2:</b> Σύστημα ψεκασμού σκόνης με φλόγα [Airproducts].....	17
<b>Σχήμα 1.3:</b> Σύστημα ψεκασμού σύρματος με φλόγα [Gordon] .....	17
<b>Σχήμα 1.4:</b> Σύστημα ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) [Airproducts] .....	19
<b>Σχήμα 1.5:</b> Σύστημα ψεκασμού εκτόνωσης [Gordon].....	20
<b>Σχήμα 1.6:</b> Σύστημα ψεκασμού με ηλεκτρικό τόξο [Airproducts].....	21
<b>Σχήμα 1.7:</b> Σύστημα ψεκασμού πλάσματος [Airproducts].....	23
<b>Σχήμα 1.8:</b> Πρόσκρουση σωματιδίου και σχηματισμός στρώματος επικάλυψης θερμικού ψεκασμού [Struers].....	24
<b>Σχήμα 1.9:</b> Τυπική μικροδομή επικάλυψης θερμικού ψεκασμού σκόνης [Struers].....	25
<b>Σχήμα 1.10:</b> Εύρος ταχύτητας σωματιδίου και θερμοκρασίας αερίου των παραδοσιακών τεχνικών θερμικού ψεκασμού σε σύγκριση με την τεχνολογία του ψυχρού ψεκασμού [Papyrin 2001, FNE-Freiberg].....	30
<b>Σχήμα 1.11:</b> Τυπικό διάγραμμα συστήματος ψυχρού ψεκασμού [Assadi et al. 2003b, Borchers et al. 2004, Gärtner et al. 2006c, Gärtner et al. 2006b, Sakaki et al. 2001, Stoltenhoff et al. 2006] .....	31
<b>Σχήμα 1.12:</b> Διάγραμμα συσχέτισης της ταχύτητας σωματιδίου με την απόδοση απόθεσης. Η μετάβαση από την απόξεση (συνθήκες χαμηλής ταχύτητας σωματιδίου) στην απόθεση (συνθήκες υψηλής ταχύτητας σωματιδίου) ορίζει την κρίσιμη ταχύτητα [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c].....	37
<b>Σχήμα 1.13:</b> Η εξέλιξη του σχήματος ενός σωματιδίου χαλκού (διαμέτρου 20 μm στη σκόνη τροφοδοσίας) και ο σχηματισμός κρατήρα στο υπόστρωμα αλουμινίου για ταχύτητα πρόσκρουσης 650 m/s σε χρόνους: α) 5 ns, β) 20 ns, γ) 35 ns και δ) 50 ns [Grujicic et al. 2003].....	42
<b>Σχήμα 1.14:</b> Τρισδιάστατη μοντελοποίηση της πρόσκρουσης δύο σωματιδίων χαλκού 5μm με αρχική ταχύτητα πρόσκρουσης 600 m/s και αρχική θερμοκρασία 200°C, στα 5, 10 και 15 ns μετά την αρχική επαφή του πρώτου σωματιδίου με το υπόστρωμα [Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2006b].....	43
<b>Σχήμα 1.15:</b> Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας σύνδεσης κατά τον ψυχρό ψεκασμό, που συνοδεύεται από τη διάσπαση και την εξώθηση του επιφανειακού φιλμ οξειδίου και το σχηματισμό δακτυλίου υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης [Li et al. 2010] .....	44
<b>Σχήμα 1.16:</b> Φωτογραφία από δείγμα Al μετά από χημική προσβολή, όπου παρουσιάζονται τα στάδια 1, 2 και 3 της διεργασίας χτισίματος της επικάλυψης [Van Steenkiste et al. 2002] .....	48
<b>Σχήμα 1.17:</b> Στάδια σχηματισμού της επικάλυψης κατά τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού [Van Steenkiste et al. 2002].....	49
<b>Σχήμα 1.18:</b> Διάγραμμα της διαδικασίας μετασχηματισμού από το στάδιο 2 στο στάδιο 3. Με διακεκομμένη γραμμή σημειώνεται το περίγραμμα του αρχικού, σφαιρικού σωματιδίου (ανοιχτόχρωμη διαγράμμιση). Η σκούρα γραμμή είναι το περίγραμμα της επιφάνειας του σωματιδίου μετά τη συμπίεση και την παραμόρφωσή του (σκουρόχρωμη διαγράμμιση) [Van Steenkiste et al. 2002] .....	50
<b>Σχήμα 1.19:</b> Διατάξεις συστημάτων ψυχρού ψεκασμού: α) υψηλής πίεσης και β) χαμηλής πίεσης [MIL-STD-3021].....	52
<b>Σχήμα 1.20:</b> Το σύστημα ψυχρού ψεκασμού με τη βοήθεια laser, που χρησιμοποιήθηκε από τους Bray et al. Στο σύστημα συμπεριλαμβάνεται πυρόμετρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας [Bray et al. 2009].....	54
<b>Σχήμα 1.21:</b> Η διάταξη του ψυχρού ψεκασμού χαμηλής πίεσης σε συνδυασμό με τη χρήση laser, που χρησιμοποιήθηκε από τους Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b] .....	55
<b>Σχήμα 1.22:</b> Σύγκριση του κόστους χρήσης αζώτου και ηλίου για διάφορες συνθήκες ψεκασμού [Bray et al. 2009].....	56
<b>Σχήμα 1.23:</b> Εγκατάσταση ψυχρού ψεκασμού και ανακύκλωσης ηλίου [Kroemmer et al. 2003].....	57
<b>Σχήμα 1.24:</b> Το σύστημα ανάκτησης ηλίου της Praxair που εγκαταστάθηκε στο	



σύστημα ψυχρού ψεκασμού της εταιρείας Ktech [Bloese et al. 2003].....	57
<b>Σχήμα 1.25:</b> Κόστος αερίου και σκόνης για την απόθεση 1 kg χαλκού και τιτανίου χρησιμοποιώντας ήλιο (με και χωρίς ανακύκλωση) και άζωτο [Pattison et al. 2007].....	58
<b>Σχήμα 1.26:</b> Προσθετικές εφαρμογές επικαλυμμένες με τιτάριο με χρήση της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού [Ducos 2010]. Πηγή: Centre de Projecció Tèrmica (CPT), Universitat de Barcelona, Spain.....	61
<b>Σχήμα 1.27:</b> Παραδείγματα εφαρμογών επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού [Ducos 2010]. Πηγή: Fremat GmbH, Freiberg.....	63
<b>Σχήμα 1.28:</b> Τρανζίστορ ισχύος που έχει συγκολληθεί με επίστρωση ψυχρού ψεκασμού χαλκού σε διάταξη απομάκρυνσης θερμότητας από αλουμίνιο [Marx et al. 2005].....	64
<b>Σχήμα 1.29:</b> α) Επικάλυψη χαλκού σε διάταξη ψύξης για χρήση σε επεξεργαστή ηλεκτρονικών υπολογιστών και β) επικάλυψη χαλκού επάνω σε επικάλυψη Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ψεκασμού πλάσματος [Kroemmer et al. 2006].....	64
<b>Σχήμα 1.30:</b> Εφαρμογές της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού από την εταιρεία “obz innovation gmbh” <sup>1</sup> : α) μαγειρικό σκεύος από αλουμίνιο με επαγωγική επικάλυψη και β) επικάλυψη χαλκού σε εξάρτημα της αυτοκινητοβιομηχανίας [obz] .....	65
<b>Σχήμα 1.31:</b> α) Τμήμα υποστήριξης του κεντρικού στροφείου ελικοπτέρου από αλουμίνιο, β) βελονισμοί διάβρωσης (σημειώνονται με πορτοκαλί βέλη), γ) τομή της διαβρωμένης περιοχής, δ) λείανση της διαβρωμένης περιοχής, ε) συμπλήρωση της περιοχής με ψυχρό ψεκασμό υλικού και στ) λείανση της επιφάνειας και κατεργασία ώστε το τεμάχιο να έχει την αρχική μορφή και τις αρχικές διαστάσεις [Leyman et al. 2009] .....	67
<b>Σχήμα 1.32:</b> α) Μηχανική ζημιά σε εξάρτημα ελικοπτέρου (τμήμα του συστήματος υποστήριξης του κεντρικού στροφείου), β) πλήρης αφαίρεση του υλικού της περιοχής, γ) συμπλήρωση της περιοχής με ψυχρό ψεκασμό υλικού και δ) κατεργασία του υλικού ψυχρού ψεκασμού, ώστε το εξάρτημα να αποκτήσει τις αρχικές διαστάσεις [Leyman et al. 2009] .....	68
<b>Σχήμα 1.33:</b> Ο δακτύλιος πολλαπλής εξαγωγής από ανοξείδωτο χάλυβα, που έχει υποστεί μηχανουργική κατεργασία για τη σύνδεση με τους σωλήνες χαλκού [Haynes et al. 2003] .....	69
<b>Σχήμα 1.34:</b> Ο δακτύλιος από χάλυβα μετά τον ψυχρό ψεκασμό και τη δημιουργία επικάλυψης χαλκού: α) μετά από τη μηχανουργική κατεργασία και β) μετά τη διάνοιξη οπών [Haynes et al. 2003] .....	69
<b>Σχήμα 1.35:</b> Επικαλύψεις μεγάλου πάχους που παρήχθησαν με ψυχρό ψεκασμό σε διάφορα εξαρτήματα [Karthikeyan et al. 2008].....	70
<b>Σχήμα 1.36:</b> Αντικείμενα σχεδόν-τελικής μορφής που παρήχθησαν με ψυχρό ψεκασμό [Karthikeyan et al. 2008].....	71
<b>Σχήμα 1.37:</b> Διάγραμμα της διεργασίας κατασκευής επιφανειών ελεύθερης μορφής (Cold Gas Dynamic Manufacturing), που περιλαμβάνει άξονα μηχανουργικής κατεργασίας υψηλής ταχύτητας και σύστημα ανακύκλωσης ηλίου [Pattison et al. 2007].	72
<b>Σχήμα 1.38:</b> α) Πτερύγιο από Ti6Al4V που ψεκάστηκε σε κύλινδρο από αλουμίνιο με διάμετρο 50 mm και β) συμμετρικό σχήμα από Ti6Al4V που ψεκάστηκε σε επίπεδο υπόστρωμα αλουμινίου πάχους 3 mm [Bloese 2005b] .....	72
<b>Σχήμα 1.39:</b> Απεικόνιση της γεωμετρίας της κατασκευής ελεύθερης μορφής και της συγκόλλησης, που ψεκάστηκαν με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού [Cadney et al. 2008] .....	73
<b>Σχήμα 1.40:</b> Καλούπι, του οποίου παρατάθηκε ο χρόνος ζωής μετά από εξάλειψη των ρωγμών [Buzdygar et al. 2008].....	75
<b>Σχήμα 1.41:</b> Έργα τέχνης του ζωγράφου Kirill Kasatkin που δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια της τεχνολογίας ψυχρού ψεκασμού DYMET® [Licenz].....	76
<b>Σχήμα 2.1:</b> Ο εξοπλισμός της École Nationale Supérieure des Mines de Paris, που χρησιμοποιήθηκε για τον ψυχρό ψεκασμό: α) η μονάδα ελέγχου μέσω της οποίας γίνεται η ρύθμιση των παραμέτρων ψεκασμού, β) η μονάδα θέρμανσης του αερίου της διεργασίας και γ) ο τροφοδότης της σκόνης ψεκασμού.....	80
<b>Σχήμα 2.2:</b> α) Εξωτερική άποψη του θαλάμου ψυχρού ψεκασμού, β) εσωτερικό του	

<sup>1</sup>  www.obz-innovation.de

θαλάμου και γ) το ακροφύσιο ψεκασμού και η τράπεζα πάνω στην οποία βρίσκεται πλάκα Al2017, η οποία έχει επικαλυφθεί με Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
<b>Σχήμα 2.3:</b> Διάγραμμα ροής ψυχρού ψεκασμού.....	81
<b>Σχήμα 2.4:</b> Εξοπλισμός θερμικών ψεκασμών της εταιρείας «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε.»: α) θάλαμος θερμικών ψεκασμών και β) ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) [Pyrogenesis] .....	82
<b>Σχήμα 2.5:</b> Κατανομή της χρήσης του χαλκού στην Ευρώπη. Πηγή: Documentation on file at Deutsches Kupferinstitut e.V. ....	84
<b>Σχήμα 2.6:</b> Συσκευές του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για τη μέτρηση της τραχύτητας επιφάνειας: α) φορητό τραχύμετρο TIME Technology Europe TR-100 και β) προφιλόμετρο TIME Technology Europe TR-200. ....	93
<b>Σχήμα 2.7:</b> Εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών: α) αυτόματη κοπτική συσκευή δοκιμίων (DISCOTOME-50), β) λειαντικό μηχάνημα (Struers LaboPol-5) και συσκευή καθαρισμού με υπερήχους (Branson 3510), γ) ανάστροφο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (Leica DMILM) και τριοφθάλμιο στερεοσκόπιο (Leica MZ6) με φωτιστική πηγή ψυχρού φωτισμού, δ) μικροσκληρόμετρο (Wolpert Wilson Instruments <sup>TM</sup> , 402MVD) και ε) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Jeol, JSM-6390).....	94
<b>Σχήμα 2.8:</b> α) Η συσκευή ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffractometer D5000 Siemens) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π και β) ο φούρνος (Thermawatt) του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για την πραγματοποίηση των θερμικών κατεργασιών.....	95
<b>Σχήμα 2.9:</b> Διάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων [Sun 2004]. ....	97
<b>Σχήμα 2.10:</b> Το κελί, ο ποτενσιοστάτης και το λογισμικό για τη λήψη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας. ....	97
<b>Σχήμα 2.11:</b> Το κελί που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις (κελί διάβρωσης τριών ηλεκτροδίων Flat Cell K0235). ....	98
<b>Σχήμα 2.12:</b> Το τριβόμετρο ball on disc, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές και βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Διακρίνεται το ίχνος φθοράς σύνθετης επικάλυψης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	101
<b>Σχήμα 2.13:</b> α) Τυπικό διάγραμμα διάταξης ball on disc και β) η περίπτωση όπου παρατηρείται φθορά μόνο στο δοκίμιο (disc) και όχι στο ανταγωνιστικό υλικό (ball) [CSM 2002] .....	103
<b>Σχήμα 3.1:</b> Μικρογραφίες SEM της σκόνης Cu σε τομή μετά από χημική προσβολή. ...	105-106
<b>Σχήμα 3.2:</b> Κάτοψη των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με χαλκό με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Φαίνεται η επιφάνεια των επικαλύψεων: α) Α, β) Β, γ) Γ και δ) Δ.....	107
<b>Σχήμα 3.3:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού (χωρίς χημική προσβολή): α) & β) επικάλυψη Α, γ) επικάλυψη Β, δ) & ε) επικάλυψη Γ και στ) επικάλυψη Δ. ....	110
<b>Σχήμα 3.4:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων: α) Α, β) Β, γ) και δ) Δ... ..	112-113
<b>Σχήμα 3.5:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού (χωρίς χημική προσβολή): α) επικάλυψη Α και β) επικάλυψη Γ.....	114
<b>Σχήμα 3.6:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη Α, γ) & δ) επικάλυψη Β και ε) & στ) επικάλυψη Δ. ....	115
<b>Σχήμα 3.7:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Α μετά από χημική προσβολή: α) όλο το πάχος της επικάλυψης και β) η επιφάνεια της επικάλυψης. ....	116
<b>Σχήμα 3.8:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Β μετά από χημική προσβολή: α) περιοχή κοντά στην επιφάνεια και β) το εσωτερικό της επικάλυψης. ....	117
<b>Σχήμα 3.9:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Γ μετά από χημική προσβολή. Ειδικότερα, στο Σχήμα γ) φαίνεται η περιοχή κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης και στα Σχήματα ε) και στ) παρουσιάζεται η ίδια περίπου περιοχή σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. ....	117
<b>Σχήμα 3.10:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Δ μετά από χημική	



προσβολή. ....	118
<b>Σχήμα 3.11:</b> Διαστάσεις $b$ και $h$ του παραμορφωμένου σωματιδίου χαλκού σε τομή. ....	119
<b>Σχήμα 3.12:</b> Βαθμός παραμόρφωσης $\epsilon$ των σωματιδίων της επικάλυψης Α ως προς την αρχική τους διάμετρο $d$ . ....	121
<b>Σχήμα 3.13:</b> Βαθμός παραμόρφωσης $\epsilon$ των σωματιδίων της επικάλυψης Β ως προς την αρχική τους διάμετρο $d$ . ....	121
<b>Σχήμα 3.14:</b> Βαθμός παραμόρφωσης $\epsilon$ των σωματιδίων της επικάλυψης Γ ως προς την αρχική τους διάμετρο $d$ . ....	121
<b>Σχήμα 3.15:</b> Βαθμός παραμόρφωσης $\epsilon$ των σωματιδίων της επικάλυψης Δ ως προς την αρχική τους διάμετρο $d$ . ....	122
<b>Σχήμα 3.16:</b> Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Β. ....	124
<b>Σχήμα 3.17:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης Γ μετά από χημική προσβολή. ....	125
<b>Σχήμα 3.18:</b> Μικρογραφίες SEM μετά από χημική προσβολή της τομής των επικαλύψεων: α) Β, β), γ) και δ) Δ. ....	125
<b>Σχήμα 3.19:</b> Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Γ. ....	126
<b>Σχήμα 3.20:</b> Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Δ. ....	126
<b>Σχήμα 3.21:</b> Θερμοκρασία και ταχύτητα σωματιδίου στις διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού (AS: ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο, FS: ψεκασμός με φλόγα, PS: ψεκασμός πλάσματος, VPS: ψεκασμός πλάσματος σε κενό, HVOF: ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας). Σημειώνεται η παρατηρούμενη τάση των πρόσφατων εξελίξεων [Gärtner et al. 2006c].....	129
<b>Σχήμα 3.22:</b> α) Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας και β) μακρογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης. ....	133
<b>Σχήμα 3.23:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας χωρίς χημική προσβολή. ....	134
<b>Σχήμα 3.24:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά από χημική προσβολή.....	135
<b>Σχήμα 3.25:</b> Οπτική μικρογραφία της τομής της επικάλυψης ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά από χημική προσβολή.....	136
<b>Σχήμα 3.26:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας: α) και β) εσωτερικό της επικάλυψης και γ) διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος. ....	137
<b>Σχήμα 3.27:</b> Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας. Σημειώνονται οι περιοχές που φαίνονται σε διάφορες μεγεθύνσεις.....	138
<b>Σχήμα 3.28:</b> α) Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο και β) μακρογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης.....	139
<b>Σχήμα 3.29:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο (χωρίς χημική προσβολή). Στα Σχήματα α), γ) & ε) σημειώνονται οι περιοχές που φαίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στα Σχήματα β) δ) και στ). ....	140
<b>Σχήμα 3.30:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο μετά από χημική προσβολή.....	141
<b>Σχήμα 3.31:</b> Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Α μετά τη θερμική κατεργασία. ....	142
<b>Σχήμα 3.32:</b> Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή μετά από θερμική κατεργασία και χημική προσβολή: α) & β) επικάλυψη Α και γ) επικάλυψη Γ. ....	143
<b>Σχήμα 3.33:</b> Επικάλυψη χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά τη θερμική κατεργασία: α) μακρογραφία της επιφάνειας, β) οπτική μικρογραφία της τομής της επικάλυψης χωρίς χημική προσβολή, γ) και δ) οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης μετά από χημική προσβολή. ....	144

<b>Σχήμα 3.34:</b> Οπτικές μικρογραφίες των σωματιδίων CoNiCrAlY σε τομή μετά από χημική προσβολή (διάλυμα: 30ml HCl + 7ml H <sub>2</sub> O + 3ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	149
<b>Σχήμα 3.35:</b> Δοκίμιο επικαλυμμένο με CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X χωρίς αμμοβολή: α) κάτωψη του δοκιμίου, β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού.....	150
<b>Σχήμα 3.36:</b> Δοκίμιο επικαλυμμένο με CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X με αμμοβολή: α) κάτωψη του δοκιμίου, β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού. ....	151
<b>Σχήμα 3.37:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή. ....	152
<b>Σχήμα 3.38:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα που έχει υποστεί αμμοβολή. ....	153
<b>Σχήμα 3.39:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή. Η χημική προσβολή έγινε με το διάλυμα: 30ml HCl + 7ml H <sub>2</sub> O + 3ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	155
<b>Σχήμα 3.40:</b> Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CoNiCrAlY-υποστρώματος χωρίς αμμοβολή, μετά από χημική προσβολή.....	155
<b>Σχήμα 3.41:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα που έχει υποστεί αμμοβολή. Η χημική προσβολή έγινε με το διάλυμα: 5g CuSO <sub>4</sub> + 25ml H <sub>2</sub> O + 25ml HCl. ....	159
<b>Σχήμα 3.42:</b> α) & β) Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY, που σχηματίστηκε σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή, μετά από χημική προσβολή και γ) αποτελέσματα ανάλυσης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο σχήμα β. ....	159
<b>Σχήμα 3.43:</b> Ανάλυση EDS στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που σχηματίστηκε σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή: α) Η περιοχή που έγινε η ανάλυση (σημειώνεται με το πλαίσιο) και β) τα αποτελέσματα της ανάλυσης. ....	160
<b>Σχήμα 3.44:</b> α) & β): Όψη δοκιμίων επικαλυμμένων με CoNiCrAlY με χρήση της φλόγας 1 και 2, αντίστοιχα, γ) & δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 1 και ε) & στ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2. ....	162
<b>Σχήμα 3.45:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων CoNiCrAlY που ψεκάστηκαν: α) & β) με τη φλόγα 1 και γ) & δ) με τη φλόγα 2. ....	164
<b>Σχήμα 3.46:</b> Οπτικές μικρογραφίες μετά από χημική προσβολή της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 1. Στο α) σημειώνεται το άτηκτο και το τηγμένο τμήμα μερικώς τηγμένων σωματιδίων. ....	167
<b>Σχήμα 3.47:</b> Οπτικές μικρογραφίες μετά από χημική προσβολή της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2. Στο δ) σημειώνεται ένα άτηκτο σωματίδιο καθώς και μία περιοχή όπου έλαβε χώρα τήξη. ....	168
<b>Σχήμα 3.48:</b> Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, μετά από χημική προσβολή. Στο α) σημειώνεται η περιοχή που δεν έχει υποστεί τήξη και στο β) άλλη περιοχή όπου έχει συμβεί τήξη. ....	168
<b>Σχήμα 3.49:</b> α) και β) Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, μετά από χημική προσβολή και γ) αποτελέσματα της ανάλυσης EDS (“ανάλυση 3” στον Πίνακα 3.10) στην περιοχή που σημειώνεται στο α). ....	170
<b>Σχήμα 3.50:</b> Ανάλυση EDS (“ανάλυση 4” στον Πίνακα 3.10) στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2: α) Η περιοχή που έγινε η ανάλυση (σημειώνεται με το πλαίσιο) και β) τα αποτελέσματα της ανάλυσης. ....	171
<b>Σχήμα 3.51:</b> Οπτικές μικρογραφίες της σκόνης τιτανίου σε τομή μετά από χημική προσβολή. ....	175
<b>Σχήμα 3.52:</b> α) Κάτοψη δοκιμίου επικαλυμμένου με τιτάνιο (σημειώνονται οι δύο διευθύνσεις μέτρησης της τραχύτητας), β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου (σημειώνεται το πορώδες). ....	176
<b>Σχήμα 3.53:</b> Οπτικές μικρογραφίες της επικάλυψης τιτανίου σε τομή: α) χωρίς χημική προσβολή και β), γ) & δ) με χημική προσβολή. ....	177
<b>Σχήμα 3.54:</b> Επίδραση της σκόνης στο σχηματισμό πορώδους στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού για: α) μεγάλο μέγεθος σωματιδίων και στενό εύρος κατανομής μεγέθους, β) μίγμα μικρών και μεγάλων σωματιδίων με ευρεία κατανομή μεγέθους και γ) μικρό	

μέγεθος σωματιδίων και στενό εύρος κατανομής [Zahiri et al. 2006].	182
<b>Σχήμα 3.55:</b> Οπτικές μικρογραφίες της επικάλυψης Ti σε τομή: στο α) σημειώνονται μικρότερα σωματίδια που παραμορφώθηκαν περισσότερο και στο β) σημειώνεται το πορώδες από τη δημιουργία γεφύρωσης και το πορώδες εξαιτίας μικρών κενών μεταξύ των σωματιδίων.	183
<b>Σχήμα 3.56:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης Ti – υποστρώματος Ti6Al4V μετά από χημική προσβολή.	184
<b>Σχήμα 3.57:</b> Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος σε τομή μετά από χημική προσβολή. Με τα βέλη σημειώνονται οι διεπιφάνειες των σωματιδίων, στις οποίες έχει σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός.	185
<b>Σχήμα 3.58:</b> Οπτικές μικρογραφίες κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης Ti σε τομή...	185
<b>Σχήμα 3.59:</b> α) Μικρογραφία SEM της επικάλυψης Ti σε τομή μετά από χημική προσβολή και β) αποτελέσματα ανάλυσης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο α)...	186
<b>Σχήμα 3.60:</b> Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου μετά από τη θερμική κατεργασία: α) & β) στους 700 °C για 12 λεπτά και γ) & δ) στους 500 °C για 4 ώρες.	189
<b>Σχήμα 3.61:</b> Οπτικές μικρογραφίες σε τομή μετά από τη θερμική κατεργασία στους 700 °C για 12 λεπτά.	190
<b>Σχήμα 3.62:</b> Οπτικές μικρογραφίες σε τομή μετά από τη θερμική κατεργασία στους 500 °C για 4 ώρες.	190
<b>Σχήμα 3.63:</b> Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές κρίσιμης ταχύτητας διαφόρων υλικών ψεκασμού. Οι ράβδοι σφάλματος αφορούν διαφορές που προέρχονται από το εύρος καθαρότητας των διαθέσιμων πουδρών [Gärtner et al. 2006c].	193
<b>Σχήμα 4.1:</b> Μικρογραφίες SEM του μίγματος τροφοδοσίας 80% Cu+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2-12 μm). Τα σφαιρικά σωματίδια είναι Cu (Σχ.δ) και τα σωματίδια με γωνιώδη μορφολογία είναι Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Σχ.ε και στ).	201
<b>Σχήμα 4.2:</b> Μικρογραφίες SEM του μίγματος τροφοδοσίας 80% Cu+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15-45 μm). Τα σφαιρικά σωματίδια είναι Cu (Σχ.ε) και τα σωματίδια με γωνιώδη μορφολογία είναι Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Σχ.δ).	202
<b>Σχήμα 4.3:</b> Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) του μίγματος τροφοδοσίας: α) 80% Cu+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2-12 μm) και β) 80% Cu+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15-45 μm)....	202
<b>Σχήμα 4.4:</b> Μικρογραφίες SEM της σκόνης 80% κ.β.Cu+20% κ.β.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15-45μm) σε τομή μετά από χημική προσβολή.	203
<b>Σχήμα 4.5:</b> Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Φαίνεται η επιφάνεια της επικάλυψης (επικάλυψη C).....	203
<b>Σχήμα 4.6:</b> Κάτοψη των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Φαίνεται η επιφάνεια των επικαλύψεων: α) CfA10, β) CcA10, γ) CfA20, δ) CcA20, ε) CfA25, στ) CcA25, ζ) CfA30 και η) CcA30. Στο Σχ. η) σημειώνονται οι δύο διευθύνσεις μέτρησης της τραχύτητας.....	204
<b>Σχήμα 4.7:</b> Εγκιβωτισμένες σε ρητίνη τομές των επικαλυμμένων δοκιμίων με: α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25, γ) επικάλυψη CfA30 και δ) επικάλυψη CcA30. Διακρίνονται οι διακυμάνσεις του πάχους της επικάλυψης.	207
<b>Σχήμα 4.8:</b> Πάχος των επικαλύψεων κατά μήκος των δοκιμίων σε τομή με: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20, ε) επικάλυψη CcA20, στ) επικάλυψη CfA25, ζ) επικάλυψη CcA25, η) επικάλυψη CfA30 και θ) CcA30.	208- 209
<b>Σχήμα 4.9:</b> Τομή του δοκιμίου με επικάλυψη C μετά από χημική προσβολή.	211
<b>Σχήμα 4.10:</b> Τομή του δοκιμίου με επικάλυψη CfA20 όπως είναι μετά τον ψεκασμό (χωρίς χημική προσβολή). Διακρίνονται τα σωματίδια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μαύρη φάση) .....	211
<b>Σχήμα 4.11:</b> Αντιπροσωπευτικές περιοχές μέτρησης της περιεκτικότητας σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μαύρη φάση) στις επικαλύψεις: α) CfA10, β) CcA10, γ) CfA20, δ) CcA20, ε) CfA25, στ) CcA25, ζ) CfA30 και η) CcA30. Οι μικρογραφίες αυτές έχουν ληφθεί πριν γίνει χημική προσβολή.....	215- 216
<b>Σχήμα 4.12:</b> % Ποσοστό επιφάνειας Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στην επικάλυψη ως προς την % κ.β. περιεκτικότητα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στη σκόνη τροφοδοσίας για: α) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> μεγέθους 2-12 μm και β) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> μεγέθους 15-45 μm.....	218
<b>Σχήμα 4.13:</b> Κατανομή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις επικαλύψεις:	

α) CfA10 και β) CfA20. ....	221
<b>Σχήμα 4.14:</b> Κατανομή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων $Al_2O_3$ σε τομή στις επικαλύψεις: α) CcA10 και β) CcA20. ....	223
<b>Σχήμα 4.15:</b> Μικρογραφίες SEM: α) τομή της επικάλυψης CcA10 και β) επιφάνεια της επικάλυψης CfA10. Σημειώνονται σωματίδια $Al_2O_3$ , γύρω από τα οποία υπάρχουν μικρά κενά. ....	224
<b>Σχήμα 4.16:</b> Μικρογραφίες SEM υπό κλίση (tilt) της επιφάνειας της επικάλυψης: α) CfA10, β) CcA20. ....	225
<b>Σχήμα 4.17:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης: α) C και β) CcA10, γ) CfA20 και δ) CcA20. ....	226
<b>Σχήμα 4.18:</b> Μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης CfA20. ....	227
<b>Σχήμα 4.19:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης, όπου διακρίνονται σωματίδια $Al_2O_3$ : α) & β) επικάλυψη CfA10 και γ) επικάλυψη CcA20. ....	228
<b>Σχήμα 4.20:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CfA20, όπου διακρίνονται σωματίδια $Al_2O_3$ . ....	229
<b>Σχήμα 4.21:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των περιοχών κοντά στην επιφάνεια των επικαλύψεων: α) CcA10, β) CfA20, γ) CcA20 και δ) & ε) CcA25. ....	230
<b>Σχήμα 4.22:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της περιοχής κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης CcA10. Με βελάκια σημειώνονται οι διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων που σχηματίστηκε μεταλλουργικός δεσμός και με τον κύκλο το ανασηκωμένο άκρο σωματιδίου. ....	230
<b>Σχήμα 4.23:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης C, όπου διακρίνεται ο σχηματισμός κρατήρων. ....	231
<b>Σχήμα 4.24:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CfA10, όπου διακρίνεται ο σχηματισμός κρατήρων. ....	232
<b>Σχήμα 4.25:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CcA20, όπου φαίνεται η παραμόρφωση από την πρόσκρουση σωματιδίων $Al_2O_3$ με γωνιώδη μορφολογία. ....	233
<b>Σχήμα 4.26:</b> Μορφολογία της επιφάνειας σωματιδίου χαλκού (από την επικάλυψη CfA20), η οποία παραμορφώθηκε από την πρόσκρουση άλλων σωματιδίων. ....	233
<b>Σχήμα 4.27:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CcA10. Στο Σχήμα β διακρίνεται σωματίδιο $Al_2O_3$ , το οποίο συνδέθηκε μηχανικά με τα σωματίδια χαλκού και υπέστη θραύση κατά την πρόσκρουσή του. ....	234
<b>Σχήμα 4.28:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης: α) CfA10 και β) CcA10. Διακρίνεται η εξώθηση υλικού (σχηματισμός jet) στην περιφέρεια των σωματιδίων. ....	237
<b>Σχήμα 4.29:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) επικάλυψη CfA25 και β) επικάλυψη CcA25. ....	238
<b>Σχήμα 4.30:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20, ε) επικάλυψη CcA20. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού. ....	239
<b>Σχήμα 4.31:</b> Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη C, γ) επικάλυψη CcA10 και δ) επικάλυψη CcA20. ....	242
<b>Σχήμα 4.32:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη CcA10 και γ) & δ) επικάλυψη CfA20 (μικρογραφίες α) έως γ): δευτερογενών ηλεκτρονίων, μικρογραφία δ): οπισθοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων). ....	243
<b>Σχήμα 4.33:</b> α) Μικρογραφία SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CfA10 – υποστρώματος, β) έως δ): μικρογραφίες SEM και ανάλυση χημικής σύστασης EDS της διεπιφάνειας επικάλυψης CfA20-υποστρώματος. Στο Σχήμα γ) σημειώνεται με βέλος η περιοχή που έχει σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός. Στο Σχήμα δ) απεικονίζεται η στοιχειακή κατανομή Cu και Al κατά μήκος της λευκής γραμμής. Με κόκκινο χρώμα σημειώνεται το Al και με μπλε ο Cu. ....	244
<b>Σχήμα 4.34:</b> Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20 και ε) επικάλυψη CcA20. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού. ....	246

<b>Σχήμα 4.35:</b> Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25, γ) επικάλυψη CfA30 και δ) επικάλυψη CcA30. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού. ....	247
<b>Σχήμα 4.36:</b> α) Μικρογραφία SEM της τομής της επικάλυψης CfA20 (φαίνεται όλο το πάχος της) και β) & γ) οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων C & CfA20, αντίστοιχα. ....	249
<b>Σχήμα 4.37:</b> Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων: α) & β) CfA25, γ) & δ) CcA25, ε) & στ) CfA30 και ζ) & η) CcA30. ....	250
<b>Σχήμα 4.38:</b> α) έως γ): Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA10 και δ): οπτική μικρογραφία της επικάλυψης CcA25. Στα Σχήματα β) και δ) σημειώνονται με βελάκια διεπιφάνειες μεταξύ σωματιδίων που συνδέθηκαν με μεταλλουργικό δεσμό. Επίσης, με κύκλο σημειώνεται η γωνιώδης μορφολογία-αναδιπλωμένες διεπιφάνειες των σωματιδίων χαλκού στα άκρα τους. ....	251
<b>Σχήμα 4.39:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CcA10. Στη μικρογραφία δ) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση η περιοχή του σχήματος γ) και με πράσινο κύκλο σημειώνεται η γωνιώδης μορφολογία-ανασηκωμένες διεπιφάνειες των σωματιδίων χαλκού στα άκρα τους. Επίσης, στο δ) σημειώνονται διεπιφάνειες που δεν είναι ξεκάθαρο εάν είναι διεπιφάνειες μεταξύ σωματιδίων ή όρια κόκκων. ....	252
<b>Σχήμα 4.40:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της σκόνης τροφοδοσίας 80% κ.β.Cu+20% κ.β. $Al_2O_3$ (15-45 $\mu$ m). Στα α), β) & γ) διακρίνονται σωματίδια χαλκού με διαφορετική μικροδομή, ενώ στο δ) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το σωματίδιο του Σχ. γ).....	254
<b>Σχήμα 4.41:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA10. Στο Σχήμα β) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το παραμορφωμένο σωματίδιο της μικρογραφίας α).	255
<b>Σχήμα 4.42:</b> Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA20. Διακρίνονται σωματίδια χαλκού με διαφορετική μεταξύ τους μικροδομή, που προήλθε από τη σκόνη τροφοδοσίας. Στο Σχήμα γ) φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή που σημειώνεται στο β)....	255
<b>Σχήμα 4.43:</b> Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης EDS στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού.....	256
<b>Σχήμα 4.44:</b> Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Cu και Cu+ $Al_2O_3$ : α) επικαλύψεις που προέκυψαν από το μίγμα Cu+ $Al_2O_3$ (από 2 έως 12 $\mu$ m) και β) επικαλύψεις που προέκυψαν από το μίγμα Cu+ $Al_2O_3$ (από 15 έως 45 $\mu$ m).....	258
<b>Σχήμα 4.45:</b> Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Cu και Cu+ $Al_2O_3$ ως προς την % περιεκτικότητά τους (ποσοστό επιφάνειας) σε σωματίδια $Al_2O_3$ . ....	258
<b>Σχήμα 4.46:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης τροφοδοσίας Cu και της αντίστοιχης επικάλυψης C (κρυσταλλικό σύστημα Cu: κυβικό εδροκεντρωμένο fcc). ....	261
<b>Σχήμα 4.47:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης Cu, της σκόνης $Al_2O_3$ (2-12 $\mu$ m), του μίγματος τροφοδοσίας 90%κ.β.Cu+10%κ.β. $Al_2O_3$ και της αντίστοιχης επικάλυψης CfA10 (κρυσταλλικό σύστημα: Cu κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό). ....	261
<b>Σχήμα 4.48:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης Cu, της σκόνης $Al_2O_3$ (15-45 $\mu$ m), του μίγματος τροφοδοσίας 90%κ.β.Cu+10%κ.β. $Al_2O_3$ και της αντίστοιχης επικάλυψης CcA10 (κρυσταλλικό σύστημα: Cu κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό). ....	262
<b>Σχήμα 4.49:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης Cu, της σκόνης $Al_2O_3$ (2-12 $\mu$ m), του μίγματος τροφοδοσίας 80%κ.β.Cu+20%κ.β. $Al_2O_3$ και της αντίστοιχης επικάλυψης CfA20 (κρυσταλλικό σύστημα: Cu κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό).....	262
<b>Σχήμα 4.50:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της σκόνης Cu, της σκόνης $Al_2O_3$ (15-45 $\mu$ m), του μίγματος τροφοδοσίας 80%κ.β.Cu+20%κ.β. $Al_2O_3$ και της αντίστοιχης επικάλυψης CcA20 (κρυσταλλικό σύστημα: Cu κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό). ....	263
<b>Σχήμα 4.51:</b> Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της επικάλυψης Cu που δημιουργήθηκε με ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF). ....	264
<b>Σχήμα 4.52:</b> Έναρξη του ψυχρού ψεκασμού. ....	266
<b>Σχήμα 4.53:</b> Απόθεση ή αναπήδηση των πρώτων σωματιδίων που προσκρούουν στο υπόστρωμα. ....	266

<b>Σχήμα 4.54:</b> α) Εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης (jet) σωματιδίου χαλκού στην επιφάνεια επικάλυψης και β) μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ σωματιδίου χαλκού και υποστρώματος στην τομή της διεπιφάνειας.....	267
<b>Σχήμα 4.55:</b> Σχηματισμός της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος.....	268
<b>Σχήμα 4.56:</b> Διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων και β) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής. Με κύκλο σημειώνεται η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου χαλκού και με βελάκι ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ σωματιδίων χαλκού. ....	268
<b>Σχήμα 4.57:</b> Χτίσιμο-ανάπτυξη της σύνθετης επικάλυψης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	269
<b>Σχήμα 4.58:</b> Τομή σύνθετης επικάλυψης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Με κύκλο σημειώνεται η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου χαλκού... ..	270
<b>Σχήμα 4.59:</b> Μικρογραφίες σύνθετης επικάλυψης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : α) ύπαρξη κενών 1-2μm γύρω από σωματίδιο Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στην τομή και β) θραύση σωματιδίου Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στην επιφάνεια της επικάλυψης. ....	271
<b>Σχήμα 4.60:</b> Ολοκλήρωση του χτισίματος της σύνθετης επικάλυψης. ....	272
<b>Σχήμα 4.61:</b> Κρατήρες και παραμορφώσεις γωνιάδους μορφολογίας, που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των επικαλύψεων, από σωματίδια χαλκού και αλούμινας που αναπήδησαν. ....	272
<b>Σχήμα 4.62:</b> Φυσικό μοντέλο σχηματισμού σύνθετης επικάλυψης Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού: α) έναρξη του ψεκασμού έως ε) ολοκλήρωση του χτισίματος.....	273- 274
<b>Σχήμα 5.1:</b> α) Μεταβολή του ρεύματος σε ένα σύστημα που συμβαίνει μία ανοδική και μία καθοδική δράση. Το ρεύμα της ανοδικής δράσης είναι $i_a$ και της καθοδικής δράσης $i_c$ . Για την τιμή του δυναμικού $E = E_{\text{corr}}$ το ρεύμα είναι $i=0$ και $i_a =  i_c  = i_{\text{corr}}$ . β) μεταβολή του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος ως προς το δυναμικό σε ημιλογαριθμική κλίμακα (διάγραμμα Evans) [Κουλουμπή].....	280
<b>Σχήμα 5.2:</b> α) Εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος $i_a$ , του καθοδικού ρεύματος $i_c$ και του ολικού ρεύματος $i$ από το δυναμικό $E$ , β) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από το δυναμικό $E$ (διάγραμμα Evans), γ) εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος $i_a$ , του καθοδικού ρεύματος $i_c$ και του ολικού ρεύματος $i$ από την υπέρταση $\eta_{\text{corr}}$ και δ) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση $\eta$ (διάγραμμα Evans) [Καραντώνης].....	282
<b>Σχήμα 5.3:</b> Η διπλοστοιβάδα: α) η κατανομή των ιόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου που δρά ως κάθοδος και β) η μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την απόσταση [Corrosion 1995].....	284
<b>Σχήμα 5.4:</b> Καμπύλη ανοδικής πόλωσης παθητικοποιήσιμου μετάλλου [Παντελής κ.ά. 2012 ].....	285
<b>Σχήμα 5.5:</b> Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Ti – H <sub>2</sub> O στους 25°C.....	291
<b>Σχήμα 5.6:</b> Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου α) πριν και β) μετά από τη δοκιμή διάβρωσης. ....	291
<b>Σχήμα 5.7:</b> Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του κράματος Ti6Al4V (υπόστρωμα). ....	292
<b>Σχήμα 5.8:</b> Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης της επικάλυψης Ti. ....	293
<b>Σχήμα 5.9:</b> Σύγκριση καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του κράματος Ti6Al4V και της επικάλυψης Ti. ....	293
<b>Σχήμα 5.10:</b> Σωληνώσεις χαλκού [Copper Tube Handbook, 2010].....	296
<b>Σχήμα 5.11:</b> Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Cu – Cl – H <sub>2</sub> O στους 25°C [Alfantazi et al. 2009, Roine]. ....	306
<b>Σχήμα 5.12:</b> Καμπύλες γραμμικής πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu (επικάλυψη C).....	307
<b>Σχήμα 5.13:</b> Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA10 και β) επικάλυψη CcA10.....	308
<b>Σχήμα 5.14:</b> Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA20 και β) επικάλυψη CcA20.....	309
<b>Σχήμα 5.15:</b> Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA25 και β) επικάλυψη CcA25.....	310
<b>Σχήμα 5.16:</b> Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α)	

επικάλυψη CfA30 και β) επικάλυψη CcA30. ....	311
<b>Σχήμα 5.17:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA10 και CcA10.....	313
<b>Σχήμα 5.18:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA20 και CcA20.....	313
<b>Σχήμα 5.19:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA25 και CcA25.....	314
<b>Σχήμα 5.20:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA30 και CcA30.....	314
<b>Σχήμα 5.21:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των επικαλύψεων που περιείχαν διάφορες περιεκτικότητες σωματιδίων $Al_2O_3$ μεγέθους 2-12 $\mu m$ (CfA10, CfA20, CfA25 και CfA30).....	315
<b>Σχήμα 5.22:</b> Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των επικαλύψεων που περιείχαν διάφορες περιεκτικότητες σωματιδίων $Al_2O_3$ μεγέθους 15-45 $\mu m$ (CcA10, CcA20, CcA25 και CcA30).....	315
<b>Σχήμα 5.23:</b> Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu (επικάλυψη C).....	316
<b>Σχήμα 5.24:</b> Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA10, β) επικάλυψη CcA10 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.....	316- 317
<b>Σχήμα 5.25:</b> Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA20, β) επικάλυψη CcA20 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.....	318- 319
<b>Σχήμα 5.26:</b> Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.....	319- 320
<b>Σχήμα 5.27:</b> Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA30, β) επικάλυψη CcA30 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.....	321- 322
<b>Σχήμα 5.28:</b> Σύγκριση των καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu και των δοκιμίων με σύνθετες επικαλύψεις $Cu+Al_2O_3$ (2-12 $\mu m$ ).....	322
<b>Σχήμα 5.29:</b> Σύγκριση των καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu και των δοκιμίων με σύνθετες επικαλύψεις $Cu+Al_2O_3$ (15-45 $\mu m$ ).....	323
<b>Σχήμα 5.30:</b> Τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης χαλκού σε διάλυμα 3,5% NaCl [Corrosion 1995].....	324
<b>Σχήμα 5.31:</b> Φωτογραφία της επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Διακρίνεται η περιοχή που έγινε η δοκιμή και το σχηματισμένο προϊόν διάβρωσης (πράσινου χρώματος).....	328
<b>Σχήμα 5.32:</b> Επιφάνεια της επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (χωρίς απομάκρυνση του στρώματος που δημιουργήθηκε κατά τη δοκιμή).....	328
<b>Σχήμα 5.33:</b> Φωτογραφίες α) της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Ένα μεγάλο μέρος του προϊόντος διάβρωσης έχει απομακρυνθεί μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, β) το ηλεκτρολυτικό κελί στο τέλος της διάβρωσης. Στον πυθμένα του κελιού παρατηρείται η ύπαρξη φάσης πράσινου χρώματος, που προέκυψε από τα προϊόντα της διάβρωσης, γ) το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μετά το τέλος της δοκιμής διάβρωσης και δ) μέτρηση του pH του διαλύματος του ηλεκτρολύτη.....	329
<b>Σχήμα 5.34:</b> Επιφάνεια της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Η επικάλυψη έχει ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και η υγρασία απομακρύνθηκε με παροχή θερμού αέρα.....	330
<b>Σχήμα 5.35:</b> Μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης CfA10 α) όπως είναι μετά τον ψεκασμό και β) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. ....	331
<b>Σχήμα 5.36:</b> Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του προϊόντος της διάβρωσης της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και μετά το	

ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη: α), γ) και δ) μικρογραφίες δευτεροταγών ηλεκτρονίων και β), ε) μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης χημικής σύστασης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο δ).....	332
<b>Σχήμα 5.37:</b> Μικρογραφίες SEM δευτεροταγών ηλεκτρονίων και αποτελέσματα αναλύσεων χημικής σύστασης EDS της επιφάνειας του προϊόντος της διάβρωσης της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και μετά το ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη.....	333
<b>Σχήμα 6.1:</b> Ο ορισμός της τριβής [CSM 2005].....	338
<b>Σχήμα 6.2:</b> Συστατικά μέρη ενός τριβουσστήματος [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].....	339
<b>Σχήμα 6.3:</b> Κατηγορίες φθοράς υλικών σε επαφή, ανάλογα με τον τρόπο της σχετικής κίνησής τους [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].....	339
<b>Σχήμα 6.4:</b> Μηχανισμοί φθοράς [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Holmberg et al. 1994].....	340
<b>Σχήμα 6.5:</b> α) Σκληρή τραχεία επιφάνεια ή επιφάνεια με προσκολλημένα σκληρά σωματίδια ολισθαίνει σε επιφάνεια μικρότερης σκληρότητας και β) σκληρά σωματίδια μεταξύ των δύο επιφανειών, από τις οποίες τουλάχιστον η μία έχει μικρότερη σκληρότητα από τα σωματίδια [Bhushan 2002].....	341
<b>Σχήμα 6.6:</b> Φαινόμενη και πραγματική επιφάνεια επαφής [Bhushan 2002] .....	342
<b>Σχήμα 6.7:</b> Συνδυαστική επίδραση του φορτίου και της ταχύτητας ολίσθησης στη διεργασία της φθοράς λόγω ολίσθησης μετάλλων [Hutchings 1994].....	343
<b>Σχήμα 6.8:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CfA10 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτία 1N, 5N και 10N.....	347
<b>Σχήμα 6.9:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CfA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτία 2N και 5N.....	347
<b>Σχήμα 6.10:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CcA10 και CfA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 5N.....	348
<b>Σχήμα 6.11:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης C ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 2N.....	349
<b>Σχήμα 6.12:</b> Μακρογραφίες της επικάλυψης C μετά από την τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 5N.....	349
<b>Σχήμα 6.13:</b> Οπτικές μικρογραφίες του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CfA10 μετά από τις τριβολογικές δοκιμές με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο: α) 1N, β) 5N, γ), δ) και ε) 10N.....	350
<b>Σχήμα 6.14:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης C ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.....	352
<b>Σχήμα 6.15:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CcA10 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.....	353
<b>Σχήμα 6.16:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.....	354
<b>Σχήμα 6.17:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 2N.....	356
<b>Σχήμα 6.18:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 5N.....	356
<b>Σχήμα 6.19:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 2N.....	357
<b>Σχήμα 6.20:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 5N.....	358
<b>Σχήμα 6.21:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N..	359
<b>Σχήμα 6.22:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 10N	359
<b>Σχήμα 6.23:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N..	360



<b>Σχήμα 6.24:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 10N	360
<b>Σχήμα 6.25:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N	361
<b>Σχήμα 6.26:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.....	361
<b>Σχήμα 6.27:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N	362
<b>Σχήμα 6.28:</b> Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.....	362
<b>Σχήμα 6.29:</b> Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης C ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.....	365
<b>Σχήμα 6.30:</b> Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης CcA10 ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.....	365
<b>Σχήμα 6.31:</b> Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης CcA20 ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.....	366
<b>Σχήμα 6.32:</b> Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s.....	367
<b>Σχήμα 6.33:</b> Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.....	368
<b>Σχήμα 6.34:</b> Ειδικός ρυθμός φθοράς (mm <sup>3</sup> /N·m) των επικαλύψεων Cu και Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5cm/s και β) 10 cm/s.....	370
<b>Σχήμα 6.35:</b> Μακρογραφίες των επιφανειών τριβής όπως είναι μετά τη δοκιμή τριβής (πριν τον καθαρισμό) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 10N: α) σφαίρα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με εμφανή την περιοχή επαφής με την επικάλυψη, β) δοκίμιο διαστάσεων περίπου 25x25 mm <sup>2</sup> με επικάλυψη CfA10 (διακρίνεται η πίστα τριβής) και γ) & δ) πίστα τριβής της επικάλυψης και απόβλητα τριβής (debris).....	373
<b>Σχήμα 6.36:</b> Μακρογραφίες επιφανειών τριβολογικής δοκιμής με ταχύτητα ολίσθησης 5cm/s και φορτίο 10N: α) σφαίρα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> πριν τον καθαρισμό, β) δοκίμιο με την επικάλυψη CcA20 (διακρίνεται η πίστα τριβής και τα απόβλητα τριβής) και γ) πίστα τριβής μετά από τον καθαρισμό.....	374
<b>Σχήμα 6.37:</b> Μακρογραφίες της πίστας τριβής της επικάλυψης CfA20 που δημιουργήθηκε με ταχύτητα ολίσθησης 10cm/s και φορτίο 10N: α) όπως είναι μετά τη δοκιμή τριβής (πριν τον καθαρισμό) και β) όπως είναι μετά τον καθαρισμό. Στο α) διακρίνονται τα απόβλητα τριβής.....	374
<b>Σχήμα 6.38:</b> Μακρογραφίες της επιφάνειας τριβής της σφαίρας Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό υλικό της επικάλυψης CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 5N: α) όπως είναι μετά τη δοκιμής τριβής (πριν τον καθαρισμό) και β) όπως είναι μετά τον καθαρισμό.....	375
<b>Σχήμα 6.39:</b> Οπτικές μικρογραφίες των ιχνών φθοράς: α) και β) της επικάλυψης C μετά από τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N, γ) της επικάλυψης C μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N και δ) της επικάλυψης CfA10 μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N.....	376
<b>Σχήμα 6.40:</b> Οπτικές μικρογραφίες των ιχνών φθοράς της επικάλυψης CcA10 μετά τις δοκιμές τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο: α) 2N, β) 5N και γ) & δ) 10N.....	376
<b>Σχήμα 6.41:</b> Οπτικές μικρογραφίες των ιχνών φθοράς της επικάλυψης CfA20 μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.....	377
<b>Σχήμα 6.42:</b> Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CfA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) διακρίνεται όλο το πλάτος του ίχνους φθοράς, β) μεγέθυνση της περιοχής που σημειώνεται στο α), γ) & δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής, ε) αποτελέσματα ανάλυσης EDS του σωματιδίου που σημειώνεται στις μικρογραφίες γ),δ) και στ) περιοχή, όπου διακρίνεται τμήμα που έχει αποκολληθεί.....	378
<b>Σχήμα 6.43:</b> Μικρογραφίες SEM του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) & β) μικρογραφίες δευτερογενών και	

οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και γ) & δ) διαφορετικές μεγεθύνσεις της ίδιας περιοχής.....	379
<b>Σχήμα 6.44:</b> Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) και β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και γ), δ) & ε) αποτελέσματα ανάλυσης EDS του σωματιδίου, και των δύο σημείων που φαίνονται στις μικρογραφίες α) και β).....	380
<b>Σχήμα 6.45:</b> Ανταγωνιστικό σώμα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> έπειτα από δοκιμή τριβής ολίσθησης στην επικάλυψη CcA10 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α), β) και γ), δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των ίδιων περιοχών και ε) έως ζ) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και αναλύσεις χημικής σύστασης με την τεχνική EDS.....	382
<b>Σχήμα 6.46:</b> Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων, β) & γ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και δ) & ε) μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων.....	383
<b>Σχήμα 6.47:</b> Ανταγωνιστικό σώμα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> έπειτα από δοκιμή τριβής ολίσθησης στην επικάλυψη CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N: α), β) και γ), δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των ίδιων περιοχών, ε) χημική ανάλυση του σημείου 1 και στ) χημική ανάλυση του σημείου 2 με την τεχνική EDS.....	384
<b>Σχήμα 6.48:</b> Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 2N.....	385
<b>Σχήμα 6.49:</b> Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 7N.....	386
<b>Σχήμα 6.50:</b> Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N.....	387
<b>Σχήμα 6.51:</b> Ανταγωνιστικό σώμα έπειτα από δοκιμή τριβής με την επικάλυψη CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων και αποτελέσματα χημικής ανάλυσης β), γ) & δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και αποτελέσματα χημικής ανάλυσης και ε) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων πριν τη δοκιμή τριβής.....	388
<b>Σχήμα 6.52:</b> Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης C για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων β) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής που φαίνεται στο α) και γ) χημικές αναλύσεις των περιοχών που σημειώνονται.....	390
<b>Σχήμα 6.53:</b> Σφαίρα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό σώμα της επικάλυψης C στην τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) & β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής, γ) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δ) & ε) αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης στα σημεία που φαίνονται στο γ).....	392
<b>Σχήμα 6.54:</b> Τα προϊόντα τριβής προσφύονται στο ανταγωνιστικό υλικό και παράγεται μία νέα επιφάνεια ολίσθησης με νέες τριβολογικές ιδιότητες [Holmberg et al. 1994].....	393
<b>Σχήμα 6.55:</b> Σφαίρα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό σώμα της επικάλυψης C στην τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 10N: α) και β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, αντίστοιχα της ίδιας περιοχής και γ) μικρογραφία στην οποία σημειώνονται με διαφορετικό χρώμα τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν. Με πράσινο απεικονίζεται το οξυγόνο, με μπλε το αλουμίνιο και με κίτρινο ο χαλκός. Δίνονται επίσης τα ποσοστά της χημικής ανάλυσης.....	394
<b>Σχήμα 6.56:</b> Μικρογραφίες SEM των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 μετά τις δοκιμές τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N.....	395

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της διατριβής αυτής αφορούσε τη μελέτη της μικροδομής και του μηχανισμού απόθεσης ή συναπόθεσης επικαλύψεων, απλών (μεταλλικών) και σύνθετων (μεταλλο-κεραμικών), που δημιουργήθηκαν με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Επίσης, μελετήθηκε η αντοχή σε διάβρωση και η συμπεριφορά σε τριβή-φθορά των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Ο ψυχρός ψεκασμός (cold gas dynamic spray ή cold spray) είναι η τελευταία εξέλιξη στις τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Τα σωματίδια της σκόνης τροφοδοσίας επιταχύνονται σε υψηλότερες ταχύτητες σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές ψεκασμού και θερμαίνονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης των υλικών της σκόνης και του υποστρώματος.

Αρχικά δημιουργήθηκαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τριών διαφορετικών υλικών, που έχουν πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών: Cu, CoNiCrAlY και Ti. Οι επικαλύψεις αυτές μελετήθηκαν ως προς τη μικροδομή τους, ώστε να προσδιοριστεί το υλικό που ήταν καταλληλότερο για χρήση στον ψυχρό ψεκασμό. Επίσης, έγινε σύγκριση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu και CoNiCrAlY με τις αντίστοιχες επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών ψεκασμού. Οι καλύτερες επικαλύψεις σε σύγκριση με τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού των δύο άλλων υλικών, αλλά και σε σύγκριση με τις επικαλύψεις των συμβατικών τεχνικών ψεκασμού, ήταν αυτές του ψυχρού ψεκασμού Cu. Οι επικαλύψεις αυτές ήταν συμπαγείς, δεν περιείχαν οξείδια και η διεπιφάνειά τους με το υπόστρωμα κράματος αλουμινίου (Al2017) δεν παρουσίασε ατέλειες (ρωγμές ή κενά). Επίσης, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu παρουσίασαν υψηλότερη μικροσκληρότητα από τις συμβατικές επικαλύψεις με το ίδιο πάχος. Ο χαλκός αποδείχθηκε ιδανικό υλικό για τον ψυχρό ψεκασμό εξαιτίας της ισχυρής παραμόρφωσής του. Αντιθέτως, από τον ψυχρό ψεκασμό CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X και Ti σε υπόστρωμα Ti6Al4V προέκυψαν επικαλύψεις που παρουσίασαν πορώδες και κενά στο εσωτερικό τους και σε τμήματα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος. Όμως, ήταν ιδιαίτερα σημαντικό ότι σε κανένα από τα τρία υλικά δε συνέβη οξείδωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό.

Μετά τη μελέτη των απλών επικαλύψεων, εξετάστηκαν οι σύνθετες επικαλύψεις μήτρας χαλκού ενισχυμένης με σωματίδια  $Al_2O_3$  και η αντίστοιχη επικάλυψη καθαρού χαλκού. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δύο σκόνες  $Al_2O_3$  με εύρος μεγέθους σωματιδίων 2-12 $\mu$ m και 15-45 $\mu$ m, η κάθε μία από τις οποίες αναμίχθηκε με τη σκόνη Cu για τη δημιουργία των μιγμάτων ψυχρού ψεκασμού. Από τα μίγματα με 10, 20, 25 και 30% κ.β.  $Al_2O_3$  προέκυψαν επικαλύψεις με περιεκτικότητες  $Al_2O_3$  3, 5, 6 και 7% κατά επιφάνεια, αντίστοιχα. Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα στη μήτρα Cu, οι επικαλύψεις είχαν αμελητέο πορώδες, δεν υπήρχαν ατέλειες στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος και δεν παρατηρήθηκε οξείδωση ή μετασχηματισμοί φάσεων κατά τον ψεκασμό. Από την πρόσκρουση των σωματιδίων

Cu που δεν αποτέθηκαν, δημιουργήθηκαν κρατήρες. Παρομοίως, τα σωματίδια  $Al_2O_3$  που προσέκρουσαν, αλλά δεν αποτέθηκαν, δημιούργησαν παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας. Επίσης, τα μεγαλύτερα σε μέγεθος κεραμικά σωματίδια που αποτέθηκαν, υπέστησαν θραύση κατά την πρόσκρουσή τους. Από την έντονη παραμόρφωση και πιθανότατα την αυξημένη θερμοκρασία στην περιοχή πρόσκρουσης των σωματιδίων Cu, παρατηρήθηκε εξώθηση υλικού (σχηματισμός “jet”) σε τμήματα της περιφέρειας της περιοχής επαφής τους. Η σύνδεση των σωματιδίων χαλκού, τα οποία παραμορφώθηκαν ισχυρά, ήταν συνδυασμός μηχανικής σύνδεσης και σχηματισμού μεταλλουργικού δεσμού. Τα κεραμικά σωματίδια συνδέθηκαν με τα σωματίδια χαλκού μηχανικά, δηλαδή εγκλωβίστηκαν μεταξύ των όγκιμων σωματιδίων χαλκού. Η προσθήκη των σωματιδίων  $Al_2O_3$  είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά αύξηση της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων σε σχέση με αυτήν της επικάλυψης καθαρού Cu. Από τη συνολική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων, δημιουργήθηκε το φυσικό μοντέλο για τη συναπόθεση των σωματιδίων Cu και  $Al_2O_3$  και το σχηματισμό των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού.

Η επικάλυψη Ti, οι επικαλύψεις Cu+ $Al_2O_3$ , καθώς και η επικάλυψη καθαρού Cu μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 3,5%κ.β. NaCl. Στην επικάλυψη Ti και στο κράμα Ti6Al4V (υπόστρωμα) εφαρμόστηκε η μέθοδος της ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης. Το στρώμα παθητικοποίησης  $TiO_2$  που σχηματίστηκε στο Ti6Al4V, ήταν σταθερό σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού σε σύγκριση με αυτό της επικάλυψης Ti. Γενικά, η συμπεριφορά σε διάβρωση της επικάλυψης Ti ήταν περίπου ίδια με αυτήν του συμπαγούς Ti6Al4V. Στις επικαλύψεις Cu+ $Al_2O_3$  και Cu εφαρμόστηκε αρχικά γραμμική και στη συνέχεια ανοδική πόλωση. Κατά την ανοδική πόλωση οι επικαλύψεις υπέστησαν παθητικοποίηση. Σχηματίστηκαν οξειδία του χαλκού μαζί με αδιάλυτο ένυδρο χλωριούχο άλας του Cu. Όλες οι επικαλύψεις διατήρησαν την εξαιρετική συμπεριφορά σε διάβρωση του Cu. Η περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων  $Al_2O_3$  δεν επηρέασε τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε ανοδική πόλωση.

Τέλος, εξετάστηκε η τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων Cu+ $Al_2O_3$  (με  $Al_2O_3$  3, 5 και 7% κατά επιφάνεια και για μέγεθος  $Al_2O_3$  2-12 $\mu$ m και 15-45 $\mu$ m) και της επικάλυψης καθαρού Cu. Ως ανταγωνιστικό υλικό χρησιμοποιήθηκε σφαίρα  $Al_2O_3$ . Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε για ταχύτητες ολίσθησης 5 και 10cm/s, φορτία 2, 5, 7 και 10N και 20.000 κύκλους ολίσθησης. Η επικάλυψη Cu σταθεροποιήθηκε σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης και παρουσίασε χαμηλότερο συντελεστή τριβής από όλες τις επικαλύψεις Cu+ $Al_2O_3$ . Η προσθήκη των σωματιδίων  $Al_2O_3$  και ιδιαίτερα αυτών με μέγεθος 2-12 $\mu$ m, είχε ευεργετική επίδραση, αφού ο ειδικός ρυθμός φθοράς ( $mm^3/N\cdot m$ ) των σύνθετων επικαλύψεων ήταν μικρότερος από αυτόν της επικάλυψης Cu και στις δύο ταχύτητες ολίσθησης. Ο μηχανισμός φθοράς των επικαλύψεων ήταν η εκτριβή (μικρο-αυλακώσεις και γραμμές μικρο-άρωσης) σε συνδυασμό με πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων Cu και οξείδωση στην πίστα τριβής.

## EXTENDED ABSTRACT

The present thesis is entitled “Study of simple and composite cold sprayed coatings: microstructure, co-deposition mechanism, tribology and corrosion resistance”. Cold Gas Dynamic Spray or Cold Spray is the most recent development in the field of spray techniques for the production of coatings. In this process, the gas (nitrogen, helium or air) is introduced into a Laval type nozzle and produces a supersonic gas flow. Spray particles are accelerated to a high velocity (typically 300-1200 m/s) and are deposited at a temperature well below their melting temperature. Comparing cold spray with conventional thermal spray systems it is obvious that the gas temperature is significantly lower and particles obtain a much higher velocity.

Initially in this research, three different materials with important industrial applications were cold sprayed: copper on Al2017 substrate, CoNiCrAlY on Hastelloy X substrate and titanium on Ti6Al4V substrate. The microstructure of these coatings was studied in order to determine the most suitable material for cold spraying. Also, copper and CoNiCrAlY coatings were compared with coatings obtained using conventional thermal spray techniques (High Velocity Oxy-Fuel and Wire Arc). The most suitable material for cold spray was found to be copper. Cold sprayed copper coatings were qualitatively superior, as they were fully dense, they did not contain oxides and the coating-substrate interface did not present any defects (micro-cracks, porosity or voids).

More analytically, copper coatings were cold sprayed using four sets of parameters with different values of gas pressure, powder feed rate and number of passes (Table 1). Surface roughness of the coatings ( $R_a$ ) was measured. The increase of gas pressure from 2.0 to 2.5 MPa (comparing coatings A and B) resulted in the slight decrease of  $R_a$ , while  $R_a$  increased when the powder feed rate increased from 22 to 130g/min (comparing coatings C and D). Concerning the coating thickness, it was found that it was slightly increased when gas pressure increased from 2.0 to 2.5 MPa. Also, using the same gas pressure, but higher powder feed rate resulted in thicker coating.

**Table 1:** Spray parameters of cold sprayed copper coatings.

<b>Coating</b>	<b>Gas pressure (MPa)</b>	<b>Powder feed rate (g/min)</b>	<b>Number of passes</b>
A	2,0	22	1
B	2,5	22	1
C	3,0	22	4
D	3,0	130	4

As it was observed in the cross sections of the coatings, copper particles were heavily deformed. They presented the typical flattened shape, mainly parallel to the coating-substrate interface. High velocity impacts and intense deformation of particles resulted in negligible porosity of coatings. The two dimensions,  $b$  (*length*) and  $h$  (*height*), of the

deformed particles in the cross sections were measured. The  $b/h$  ratio was 2.4 for all the copper coatings. Also, the particle's deformability  $\varepsilon$ , expressed as

$$\varepsilon = \frac{d-h}{d} \quad \text{where } d \text{ is the particle diameter before impact,}$$

was calculated. The  $\varepsilon$  value was equal to 42% for all the coatings regardless of the spraying parameters. This means that the material, which was copper, was responsible for the intense deformation of the particles. Also, oxidation did not take place during cold spraying, as indicated by the absence of oxides in the cross sections of the coatings, and EDS analyses. During cold spraying, the impacts of the particles caused deformation of the substrate surface. The coating-substrate interface was examined by SEM observation and there were no defects (such as voids, porosity or micro-cracks).

In the case of the coating with the highest thickness (coating D, 2080 $\mu\text{m}$ ), some twins were observed in the cross section. Twins were formed from the cold spraying process and in particular, due to the combined effect of local high strain rate and local temperature rise. These phenomena made recrystallization possible. This theory was also supported from the microhardness measurements. The microhardness values of coatings sprayed using higher number of passes, which consequently obtained higher thickness, were lower. These coatings probably reached a higher temperature due to the increased time of impingement of the heated gas. The later effect controlled the degree of recrystallization in the coatings.

Cold sprayed copper coatings were compared to copper coatings sprayed using conventional thermal spray techniques (HVOF and Wire arc). As mentioned, copper particles were not oxidized during cold spray. On the contrary, oxides were observed in the cross sections of thermally sprayed coatings. Also, thermally sprayed coatings presented porosity (HVOF coating: 1.3% and wire arc coating: 17%). Microhardness values of cold sprayed coatings were higher (150HV<sub>0.3</sub>) compared to thermal spray coatings of the same thickness (HVOF: 123 HV<sub>0.3</sub> and wire arc: 110 HV<sub>0.3</sub>). Moreover, cold sprayed and HVOF coatings were heat treated in 350°C temperature for 1 hour. After this treatment, microhardness of cold sprayed coatings decreased significantly due to the recrystallization. Their microhardness values were lower than that of HVOF coating, because the presence of oxides in HVOF coating hindered its recrystallization.

CoNiCrAlY coatings were obtained using cold spray and HVOF spray. Cold spray was performed in substrates with two different types of preparation: grit-blasting and just cleaning. Also, HVOF coatings were obtained using flames with different oxygen/fuel ratio. Cold sprayed coatings presented higher surface roughness (13-15.5 $\mu\text{m}$ ) than HVOF coatings (6-8 $\mu\text{m}$ ). The coating thickness was almost equal using the two techniques (cold spray: 150-160 $\mu\text{m}$  and HVOF: 110-125 $\mu\text{m}$ ), but in the case of cold spray coatings it was obtained with lower number of passes (5 passes, while HVOF 10 passes). In the cross sections of cold sprayed coatings, porosity and voids were observed (4.2%) because of the insufficient plastic deformation of the particles. On the

contrary, HVOF coatings presented microporosity (negligible and 2.6%). The particles sprayed with both techniques, were deposited almost parallel to substrate surface. The advantage of cold sprayed coatings was the absence of oxides (oxygen: from negligible to 1% wt.). Oxidation took place in HVOF coatings (oxygen: from 1.3 to 3.4% wt.) and oxides were observed in the splats boundaries. The HVOF coatings microstructure consisted of partially melted particles, unmelted particles and oxides. HVOF coating-substrate interface was qualitatively better than the cold sprayed coatings-substrate interface. The bonding of cold sprayed coatings with the substrate was not very good, as voids and microcracks were observed. The substrate surface was deformed from the particle impacts. The microhardness values of cold sprayed coatings were 558 HV<sub>0.3</sub> and 515 HV<sub>0.3</sub> (grit-blasted and not-grit blasted substrates, respectively). Similar measurements were obtained for HVOF coatings (506 and 513 HV<sub>0.3</sub> for the two flames used).

Titanium particles were cold sprayed and deposited on the Ti6Al4V substrate, despite the lack of intense deformation. A coating of 800µm thickness was formed, but Ti particles were not heavily deformed. Surface roughness Ra was relatively high (20µm) and the coating contained 14% porosity. Porosity included pores of different sizes: small voids between particles and big voids from bridging of the particles. The particles in the coating-substrate interface were deformed in a greater extent than particles near the surface of the coating. This was the result of the subsequent impacts of the particles (shot peening effect). Ti particles impacts caused their slight deformation, but not the deformation of the substrate surface. The microstructure of powder particles was maintained in the coating and oxidation did not take place. Also, the formation of metallurgical bonding at some interfaces between particles as well as between particle and substrate was observed.

Considering that copper was the most suitable material for use in cold spray, composite Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on Al2017 substrate were studied. These coatings combined the properties of copper matrix and the properties of the reinforcing material (alumina). The aim was to study the microstructural characteristics of the coatings as well as to understand the way that copper and alumina particles were co-deposited. A copper powder of 13µm particle size and two alumina powders, a fine with a size range of 2-12 µm and a coarse of 15-45 µm size range, were used in order to prepare the feedstock mixtures. The copper powder was mechanically blended with each one of the alumina powders in various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents: 0, 10, 20, 25 and 30%wt.

The surface roughness of the composite coatings and pure copper coating was in the range of 5-10 µm. From the comparison of coatings which were sprayed using the same number of passes, it was noticed that: a) copper coating presented much higher thickness than composite coatings and b) the increase of alumina content resulted in a slight increase of coating thickness. Porosity of all the composite and pure copper

coatings was very low (<1%). This very low percentage of porosity was the result of the tamping effect of the subsequent particle impacts (micro- shot peening).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were present in the coating-substrate interface and they were uniformly dispersed in the copper matrix of the composite coatings. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of the coatings depended on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentage in the feedstock mixture. Spraying with mixtures of 10, 20, 25 and 30%wt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulted in coatings with 3, 5, 6 and 7% area (and volume) fraction. The %wt. percentage of particles that were deposited, was equal to 10% of the initial percentage in the feedstock mixture. The actual fraction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in coatings was lower than that in the source powder mixture because Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cannot form a bond with itself. Unless an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle is trapped between adjacent Cu particles it will simply rebound from the coating. The higher percentage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of the powder with a size range of 2-12μm that were deposited, presented a mean section diameter of 4 to 6μm. Similarly, in coatings which were sprayed using Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15-45μm) mixtures, the comparatively smaller particles were deposited in a higher percentage. More specifically, the mean section diameter of most of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was smaller than 20μm. Since alumina particles could not be deformed on impact, some very small gaps (1-2μm) surrounding the hard phase particles were observed.

Craters and deformations of angular morphology were observed in the surface of the coatings. They were created from Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (respectively) that impacted, but rebounded and did not adhere. Also, fragmentation of large Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (for example of 55×15μm<sup>2</sup> size) was observed. As the copper particles impinged on the substrate and on the particles previously deposited, a flow of material took place and metal jetting was formed at some parts of interfaces. This formation of jetting was observed in the surface of the coatings as well as in the cross section micrographs.

The impact of copper and alumina particles on the substrate deformed its surface and created roughness. The coating-substrate interface was qualitatively very good for all the composite and copper coatings, as no defects were detected (porosity, voids or microcracks). The bonding of coating with the substrate was achieved mainly through the ductile copper particles. However, alumina particles were present in the interface, too. Metallurgical bonding was formed at some interfaces between copper particle and substrate and between copper particles, indicating strong bonding.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles bonded with copper particles mechanically. They were entrapped among the copper particles, which were deformed and surrounded them. Copper particles were heavily deformed and obtained the typical flattened shape almost parallel to the coating-substrate interface. The deformation of copper particles was more intense near their interfaces. Their bonding was based on the heavy deformation and on the formation of metallurgical bonds at some interfaces. Most Cu particle-Cu particle interfaces of the coatings were more attacked by etching than grain boundaries. Only a fraction of particle interfaces formed metallurgical bonding, while the other interfaces



were just cold forged. That difference can explain the appearance of particle-particle interfaces after etching. No melting of the sprayed material was observed in the coatings and the microstructure of the powder particles was retained in the coatings. From the results of EDS analysis it was clear that oxidation did not happen during cold spraying, as the oxygen content was negligible.

The cold sprayed composite and pure copper coatings presented a relatively high hardness of 163-177 HV<sub>0.3</sub> for the various alumina contents, as a result of the high degree of particle deformation and strain hardening. The microhardness values of composite coatings were slightly higher than that of copper coating, due to the reinforcing effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hard phase. More specifically, the addition of 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (area percentage) in the coatings resulted in 2-3% increase of microhardness value. The further increase of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at 5, 6 and 7% (area percentage) caused 7 to 9% increase of microhardness values, compared to that of copper coating.

The X-ray diffraction patterns of the Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, of their powder mixtures and of the composite and copper coatings were obtained. Comparing the patterns of the powders to that of the respective coatings, no differences were observed. The only phases which were detected, were Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No evidence for the presence of any new phase, such as copper oxides, was found. On the contrary, the XRD analysis of HVOF copper coating revealed not only copper, but also copper oxide Cu<sub>2</sub>O. These results confirmed the capability of the cold spray process to deposit the feedstock without any phase change or oxidation. The lack of other phases is strong evidence supporting the assumption that the deposition mechanism of cold spray is a solid-state process. The slight broadening of the peaks in the coatings could be attributed to the cold work experienced during the high velocity impacts.

The results of the total study of Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings provided the information for the physical model that was suggested. This physical model describes the phenomena that took place during cold spray and how the composite coating was built. It includes the initiation of spraying, the deposition or the rebounding of the first particles that impinge on the substrate, the formation of the coating-substrate interface, the coating build-up and finally the completion of coating build-up to the desired thickness.

The study of corrosion behavior of specimens coated with Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu, was also one of the aims of this research. The electrolyte was 3.5%wt. NaCl solution and the electrochemicals methods of linear and potentiodynamic polarization were applied. Polarization results were studied and the tested surfaces were observed using scanning electron microscopy. From the study of the reactions, Pourbaix diagram and potentiodynamic curves of the cold sprayed Ti coating as well as of the Ti6Al4V alloy (substrate), it was found that TiO<sub>2</sub> was formed. In the substrate, the passive layer (oxide) was stable for potential values higher than 0.2V and remained stable up to 1.6V. In the case of the coating, the range of the potential instability was wider compared to that of the substrate alloy. The oxide layer was being formed and destroyed and this was

continued for potential values up to 0.4V. The high porosity (14%) of the coating influenced its corrosion behavior and phenomena that took place in the substrate could have been interfered. However, for potential values higher than 0.4V, the stable passive layer was formed and the oxide layer remained stable until 1.4V. At 1.4V potential, the passive layer was dissolved and the transpassive region of the metal begun. Generally, the corrosion behavior of cold sprayed Ti coating was similar to that of bulk Ti6Al4V.

The reactions, Pourbaix diagram and polarization curves of Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu coatings were studied, too. Initially, linear polarization was applied and after that potentiodynamic polarization was tested. The curves obtained using linear polarization technique presented a very good linear relationship. The values of corrosion potential  $E_{corr}$  did not present significant differences, as they were in the range of -186 to -197mV for the coatings with different content and size of alumina particles.

The potentiodynamic polarization curves of all the coatings coincided regardless of the alumina content and the alumina particle size. This means that the phenomena which happened during the corrosion tests were the same for all the coated specimens. All the potentiodynamic curves of the cold sprayed coatings agreed with the typical curve of Cu, indicating that the cold sprayed copper coatings retained the very good corrosion behavior of bulk copper. From -0.210V ( $E_{i=0}$ ) to more positive values of potential, the coatings initially presented anodic drastic behavior. At 0.1V the passivation started and continued up to 1.6V potential (end of potentiodynamic polarization test). The corrosion products were formed in the coatings' surface in the anodic region of the polarization curves. Copper oxides (Cu<sub>2</sub>O and CuO), together with insoluble hydrated copper chlorides (CuCl<sub>2</sub>) were formed during the potentiodynamic polarization. All the coatings presented similar values of corrosion potential (from -212 to -246 mV), corrosion current (from 2.01 to 2.48 x10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>) and corrosion rate (from 9.20 to 11.34 mpy). Considering the corrosion rate values, the corrosion behavior of cold sprayed Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu coatings was characterized as "good".

The presence of a green color phase, which was consisted of the corrosion products, was observed at the bottom of the electrolytic cell. The initial morphology of the coatings' surface was altered, because of the layer which was formed from the corrosion products. This layer covered the copper and alumina particles at the surface of the cold sprayed coatings. The results of EDS analysis revealed the presence of copper, chlorine and oxygen at the surface of the coatings. So, it was confirmed that the corrosion products were copper chloride and copper oxides.

Moreover, the tribological behavior of cold sprayed pure copper coating and Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings which contained 3, 5 and 7% (area percentage) of fine (2-12µm) and coarse (15-45µm) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was studied. Tribological tests were performed with a "ball-on-disc" tribometer until 20,000 cycles were completed. The values of sliding velocities were 5 and 10 cm/s and the loads used were 2, 5, 7 and 10N. The antagonistic (counter) material was an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball. The coefficient of friction was continuously recorded and

the volume loss was calculated according to ASTM G99-95a Standard using the measured wear track width values. Also, the wear tracks and the antagonistic material were observed by optical microscopy and scanning electron microscopy.

Due to the slight differences of the alumina content in the coatings, the coefficient of friction presented slight differences, too. Generally, the values of the friction coefficient  $\mu$  of Cu and Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were in the range of 0.4 to 0.5. The increase of the applied load (2, 5, 7 and 10N) resulted in the slight decrease of the friction coefficient for both sliding velocities. Also, the friction coefficient reached the steady state earlier when the load was increased. Copper coating presented the lowest friction coefficient compared to all the composite coatings (coatings with fine and coatings with coarse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles) for sliding velocities 5 & 10 cm/s. Also the coefficient of friction ( $\mu$ ) of Cu coating reached the steady state earlier than that of the Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. Friction coefficient increased with the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as ceramic particles increased the friction force.

The specific wear rates (mm<sup>3</sup>/N·m) of all the composite coatings, for all the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and both Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size ranges, were lower than the specific wear rate of copper coating. These results suggested that the wear resistance of composite Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings was superior to that of copper coating. Coatings reinforced with fine alumina (2-12 $\mu$ m) particles exhibited lower wear rates than coatings with coarse alumina particles (15-45 $\mu$ m) for both sliding velocities (5 & 10 cm/s). This indicates that the abrasion caused from fine particles (2-12  $\mu$ m) was slighter than that of the coarse particles (15-45  $\mu$ m). Also, for both sliding velocities the increase of alumina particles content caused increase of the specific wear rate. When the material that was lost contained large as well as more Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, the result was that the coating was worn in a higher degree. The dominant wear mechanism of the coatings was microabrasion - microploughing. The wear traces exhibited microgrooves and plastic deformation of the copper particles. Also, oxidation of coating material took place during sliding process. Copper and copper oxides were transferred to the antagonistic material, thus changing the initial contact surfaces.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι η πιο πρόσφατη εξέλιξη στον τομέα των ψεκασμών και παρουσιάζει αξιόλογα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές. Αρχικά, η προσέγγιση του θέματος της διατριβής απαιτούσε τον καθορισμό των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον ψυχρό ψεκασμό, καθώς ήταν περιορισμένη η διαθέσιμη βιβλιογραφία για την καταλληλότητα ή μη των διαφόρων υλικών ψεκασμού. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχαν επαρκή βιβλιογραφικά δεδομένα στους τομείς της αντοχής σε διάβρωση και της τριβολογικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Συνεπώς, ο στόχος της διδακτορικής διατριβής ήταν να αποτελέσει μία ολοκληρωμένη μελέτη των όσων αναφέρθηκαν. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν απλές επικαλύψεις (Cu, CoNiCrAlY, Ti), αλλά και σύνθετες μεταλλο-κεραμικές (Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) επικαλύψεις. Η συνεργασία με το ερευνητικό κέντρο «Competence Center for spray Processing» της Σχολής MINES Paris (École Nationale Supérieure des Mines de Paris) και η συμμετοχή του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας (ως ιδρυτικό μέλος) στο Cold Spray (C.S.) Club ήταν ιδιαίτερα σημαντικές. Κατά τη διάρκεια των συναντήσεων του C.S. Club, στο οποίο συμμετείχαν μέλη από τη βιομηχανία και την ακαδημαϊκή κοινότητα, συζητούνταν επιστημονικά και τεχνολογικά θέματα για την πρόοδο της τεχνικής και των επικαλύψεων. Τα πειράματα της παρούσας διατριβής, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν και στις συναντήσεις του C.S.Club, είχαν ως στόχο να συμβάλλουν στα δεδομένα που υπήρχαν για τα θέματα αυτά. Ο ψυχρός ψεκασμός των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό κέντρο “Competence Center for spray Processing” της Σχολής MINES Paris, ενώ οι ψεκασμοί με τις παραδοσιακές τεχνικές (για σύγκριση) πραγματοποιήθηκαν από την «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε.».

Η μελέτη του θέματος της παρούσας διδακτορική διατριβής ξεκίνησε με τη διερεύνηση του σχηματισμού επικαλύψεων τριών διαφορετικών υλικών: χαλκού, κράματος CoNiCrAlY και τιτανίου. Τα υλικά αυτά επιλέχθηκαν λόγω των σημαντικών βιομηχανικών τους εφαρμογών. Οι κύριες εφαρμογές των επικαλύψεων χαλκού περιλαμβάνουν εφαρμογές που απαιτούν υψηλή θερμική ή/και ηλεκτρική αγωγιμότητα (π.χ. στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική-αεροδιαστημική τεχνολογία). Τα κράματα CoNiCrAlY χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας ως επικαλύψεις θερμικής μόνωσης για προστασία από οξειδωση και διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας και για προστασία από διάβρωση θερμού αερίου (π.χ. στη ναυτιλία σε μηχανές diesel, σε αεροσκάφη, σε μονάδες παραγωγής ενέργειας και σε εξαρτήματα επίγειων αεροστροβίλων). Επίσης, το τιτάνιο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που απαιτούν άριστη αντίσταση σε διάβρωση και σε εφαρμογές που απαιτούν βιοσυμβατότητα (π.χ. στην αεροδιαστημική/αεροπορική βιομηχανία, σε βιοεμφυτεύματα και σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα). Ο στόχος ήταν να διαπιστωθεί ποιο από τα τρία αυτά υλικά

μπορούσε να δημιουργήσει επικάλυψη πολύ καλής ποιότητας χρησιμοποιώντας την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Στην αρχική αυτή φάση, για την πληρότητα της μελέτης έγινε σύγκριση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού με τις επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών θερμικού ψεκασμού. Έτσι, εκτός από τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού, μελετήθηκε η μικροδομή επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού χαλκού και κράματος CoNiCrAlY.

Ο επόμενος στόχος της διατριβής ήταν η μελέτη της χρήσης του ψυχρού ψεκασμού για την παραγωγή όχι μόνο μεταλλικών επικαλύψεων, αλλά και σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας. Επιλέχθηκε η μελέτη σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δηλαδή μεταλλική μήτρα χαλκού (το υλικό που αποδείχθηκε καταλληλότερο για τη δημιουργία επικαλύψεων πολύ καλής ποιότητας) με ενισχυτικά σωματίδια αλούμινας. Το μέσο ενίσχυσης ήταν σωματίδια αλούμινας, που εφαρμόζονται συχνά λόγω του χαμηλού κόστους τους καθώς και εξαιτίας της αντίστασης σε οξείδωση και των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων τους σε υψηλή θερμοκρασία. Εκτός από τη μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής των επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, επιδιώχθηκε η περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού σχηματισμού των επικαλύψεων. Ο τελικός σκοπός της πειραματικής μελέτης των επικαλύψεων αυτών, ήταν η δημιουργία ενός φυσικού μοντέλου για τη συναπόθεση των μεταλλικών σωματιδίων Cu και των κεραμικών σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ένας ακόμη επιμέρους στόχος ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού (Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και καθαρού Cu). Το τιτάνιο είναι ένα υλικό που γενικά παρουσιάζει άριστη αντοχή σε διάβρωση και χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές (π.χ. κατασκευές, αεροπορική-αεροδιαστημική βιομηχανία, βιοϊατρική) σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Έτσι, ήταν σημαντικό να προσδιοριστεί η συμπεριφορά της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού τιτανίου και να συγκριθεί με αυτήν του υποστρώματος από συμπαγές κράμα τιτανίου. Επιπλέον, μελετήθηκε η αντοχή σε διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και της αντίστοιχης επικάλυψης καθαρού Cu. Ο χαλκός και τα κράματά του χρησιμοποιούνται σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος και σε πλήθος εφαρμογών, εξαιτίας της αντοχής τους σε διάβρωση, που συνδυάζεται με άλλες επιθυμητές ιδιότητες όπως ανώτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καλή μηχανική κατεργασιμότητα, ποικιλία μηχανικών ιδιοτήτων και αντίσταση σε βιομόλυνση-βιοεπίστρωση. Ωστόσο, οι μελέτες που αφορούν την αντοχή σε διάβρωση επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και καθαρού Cu είναι περιορισμένες. Για το λόγο αυτό, μέσω των δοκιμών διάβρωσης της διατριβής αυτής επιδιώχθηκε να μελετηθεί η συμπεριφορά των επικαλύψεων σε γραμμική και ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση. Συγκεκριμένα, ο σκοπός ήταν να μελετηθούν οι πιθανές αντιδράσεις και ο σχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης μέσω των διαγραμμάτων Pourbaix, των καμπυλών πόλωσης και των αναλύσεων χημικής σύστασης EDS. Επίσης, να προσδιοριστούν οι ηλεκτροχημικές παράμετροι της διάβρωσης, όπως το δυναμικό διάβρωσης, το ρεύμα διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης.

Είναι γνωστό ότι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια, είναι κατάλληλα για τριβολογικές εφαρμογές. Η μελέτη της συμπεριφοράς σε τριβή των σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού  $\text{Cu}$  αποτέλεσε σημαντικό τμήμα της διατριβής, καθώς η βιβλιογραφία για το θέμα αυτό είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Ο σκοπός της τριβολογικής μελέτης περιελάμβανε τη διερεύνηση της επίδρασης που είχε στο συντελεστή τριβής και το ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων, η προσθήκη των κεραμικών σωματιδίων στη μήτρα χαλκού. Επιπλέον, επιδιώχθηκε η παρατήρηση της μορφολογίας των ιχνών φθοράς και η μελέτη του μηχανισμού φθοράς του τριβοσυστήματος.

Ο συνολικός στόχος της διατριβής ήταν να διαπιστωθεί η δυνατότητα χρήσης της καινοτόμου τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού για το σχηματισμό επικαλύψεων με πολύ καλά χαρακτηριστικά μικροδομής, καλή αντοχή σε διάβρωση και καλή συμπεριφορά σε τριβή-φθορά.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

# **ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΨΥΧΡΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ**

---

---

**Τ**ο Κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει θεωρητικά στοιχεία για τις συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προκύπτουν από αυτές. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η αρχή της καινοτόμου τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού, καθώς και ο μηχανισμός σύνδεσης των σωματιδίων που ψεκάζονται για τη δημιουργία επικάλυψης. Παρατίθενται στοιχεία για τα δύο συστήματα ψυχρού ψεκασμού, υψηλής και χαμηλής πίεσης, και για τη βοηθητική χρήση laser που αποτελεί την πιο πρόσφατη εξέλιξη της τεχνικής. Επίσης, αναφέρεται η ανάπτυξη συστημάτων ανακύκλωσης ηλίου για την οικονομική χρήση του αερίου αυτού στην τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα υλικά που μπορούν να ψεκαστούν και οι εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού.

## 1.1 ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ

### 1.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται ευρέως στη μηχανική, ώστε η επιφάνεια των εφαρμογών-εξαρτημάτων να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες (π.χ. αντίσταση σε διάβρωση, σε φθορά και στη θερμότητα). Μέχρι τώρα, κατά ένα μεγάλο μέρος η δημιουργία των επικαλύψεων αυτών γινόταν και γίνεται ακόμα με τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού [Ichikawa et al. 2007b, Ogawa et al. 2008, Struers]. Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού εφαρμόζονται σε πολλούς τομείς, όπως στην αεροπορική βιομηχανία και στη βιομηχανία παραγωγής ενέργειας σε νέα, αλλά και σε επισκευασμένα τμήματα κινητήρων, συμπιεστών και αντλιών [Struers]. Ο «θερμικός ψεκασμός» είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για ένα σύνολο τεχνικών δημιουργίας μεταλλικών και μη μεταλλικών επικαλύψεων. Είναι η διαδικασία κατά την οποία, υλικά σε μορφή πούδρας, σύρματος ή ράβδου εισάγονται σε μία δέσμη ψεκασμού (jet) φλόγας, εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας και μεγάλης ταχύτητας, όπου τήκονται. Τα τηγμένα ή μερικώς τηγμένα σωματίδια επιταχύνονται και προσπίπτουν στην επιφάνεια του εξαρτήματος που προορίζεται για επικάλυψη. Οι συνήθεις τεχνικές κατηγοριοποιούνται σε τρεις κύριες ομάδες: ψεκασμός με φλόγα (flame spray), ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο (electric arc spray) και ψεκασμός πλάσματος (plasma arc spray). Οι παραπάνω πηγές ενέργειας χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του υλικού της επικάλυψης (σε μορφή σκόνης, σύρματος ή ράβδου), ώστε να είναι σε κατάσταση πλήρους ή μερικής τήξης ή να γίνει πιο μαλακό [Davis 2004, Pyrogenesis, Struers, Sharma et al. 2006, Villafuerte et al. 2005].

Οι πρώτες καταγεγραμμένες αναφορές του θερμικού ψεκασμού χρονολογούνται από το 1882 έως το 1889 και αφορούν τις ευρεσιτεχνίες του M. U. Schoop (Ζυρίχη, Ελβετία). Το 1908 κατοχυρώθηκε επίσης από τον Schoop ο ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο. Ο ψεκασμός πλάσματος αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1939 από τον Reinecke. Μετά το 1945 αναπτύχθηκε όχι μόνο ο ψεκασμός πλάσματος, αλλά και ο ψεκασμός σκόνης. Η τεχνολογία του εξοπλισμού προόδευσε σημαντικά στα τέλη του 1950, με τις τεχνικές ψεκασμού με φλόγα, με ηλεκτρικό τόξο και με πλάσμα να αναπτύσσονται παράλληλα. Ο ψεκασμός εκτόνωσης (detonation gun) είχε πολύ καλά αποτελέσματα, τα οποία ανταγωνιζόταν ο ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας. Με το πέρασμα των χρόνων εξελίχθηκαν όχι μόνο οι ίδιες οι τεχνικές και ο εξοπλισμός τους, αλλά και η τεχνολογία των υλικών τροφοδοσίας. Σήμερα, ο θερμικός ψεκασμός αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας με εφαρμογές σε πλήθος πεδίων (αεροπορική βιομηχανία, αυτοκινητοβιομηχανία, παραγωγή ενέργειας, βιοϊατρική, πυρηνική, χημική, μεταλλευτική και ηλεκτρονική βιομηχανία) [Davis 2004, Villafuerte 2005].

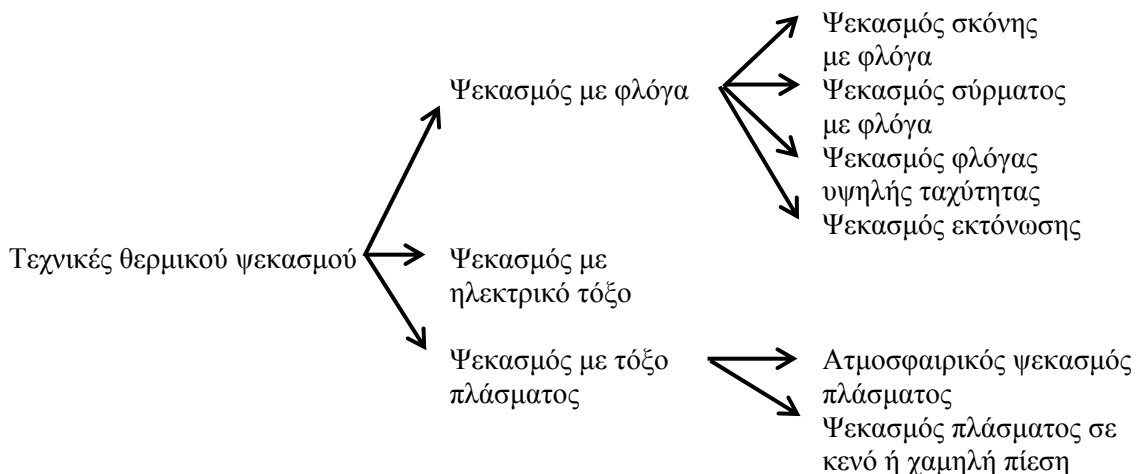


Βασικό πλεονέκτημα του θερμικού ψεκασμού είναι η εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή επικαλύψεων. Ουσιαστικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε υλικό που τήκεται χωρίς να αποσυντίθεται. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα των περισσότερων τεχνικών να δημιουργούν επικάλυψη στο υπόστρωμα, χωρίς σημαντική εισαγωγή θερμότητας σε αυτό. Έτσι, υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως το βολφράμιο, μπορούν να εφαρμοστούν σε κατεργασμένα τεμάχια χωρίς μεταβολή των ιδιοτήτων του τεμαχίου και χωρίς στρέβλωσή του. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να αφαιρεθεί το φθαρμένο τμήμα ενός εξαρτήματος και να καλυφθεί εκ νέου, χωρίς αλλαγή των ιδιοτήτων και των διαστάσεών του. Ένα μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι μπορούν να επικαλυφθούν μόνο περιοχές που βρίσκονται στην οπτική ευθεία του όπλου. Επίσης, υπάρχουν περιορισμοί ως προς το μέγεθος των τεμαχίων. Είναι αδύνατον να επικαλυφθούν μικρές και μεγάλοι βάθους κοιλότητες τις οποίες δε μπορεί να προσεγγίσει το όπλο και η δέσμη ψεκασμού [Davis 2004].

### 1.1.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

#### 1.1.2.1. Γενικά

Οι διεργασίες θερμικού ψεκασμού ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες, με κριτήριο την πηγή ενέργειας για τη θέρμανση του υλικού τροφοδοσίας: ψεκασμός με φλόγα, ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο και ψεκασμός με τόξο πλάσματος. Κάθε κατηγορία περιλαμβάνει μία ή περισσότερες τεχνικές. Με βάση αυτήν την ταξινόμηση, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1, αναλύονται στη συνέχεια οι διάφορες τεχνικές.



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση των τεχνικών θερμικού ψεκασμού.

Στον ψεκασμό με φλόγα, τόξο και πλάσμα, το υλικό ψεκασμού σε μορφή σύρματος ή σκόνης τήκεται πλήρως. Ειδικότερα, στον ψεκασμό με φλόγα υψηλής ταχύτητας (HVOF), η μερική τήξη της σκόνης επαρκεί για το σχηματισμό επικάλυψης πολύ καλής

ποιότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί η ταχύτητα των σωματιδίων πριν την πρόσκρουση είναι σημαντικά υψηλότερη. Συνεπώς, τα σωματίδια παραμορφώνονται πλαστικά, ακόμη και εάν είναι σε κατάσταση μερικής τήξης. Ακόμη μεγαλύτερη ταχύτητα των σωματιδίων και εισαγωγή λιγότερης θερμότητας στο υλικό ψεκασμού και στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται με τη νέα τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Η θερμοκρασία του αερίου της διεργασίας είναι αρκετά μικρότερη από το σημείο τήξης του υλικού τροφοδοσίας, οπότε τα σωματίδια είναι σε στερεά κατάσταση. Ο ψυχρός ψεκασμός είναι η πιο πρόσφατη τεχνική που προστέθηκε στην οικογένεια των τεχνικών θερμικού ψεκασμού [Davis 2004, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b]. Στη συνέχεια γίνεται μία σύντομη επισκόπηση των παραδοσιακών τεχνικών θερμικού ψεκασμού.

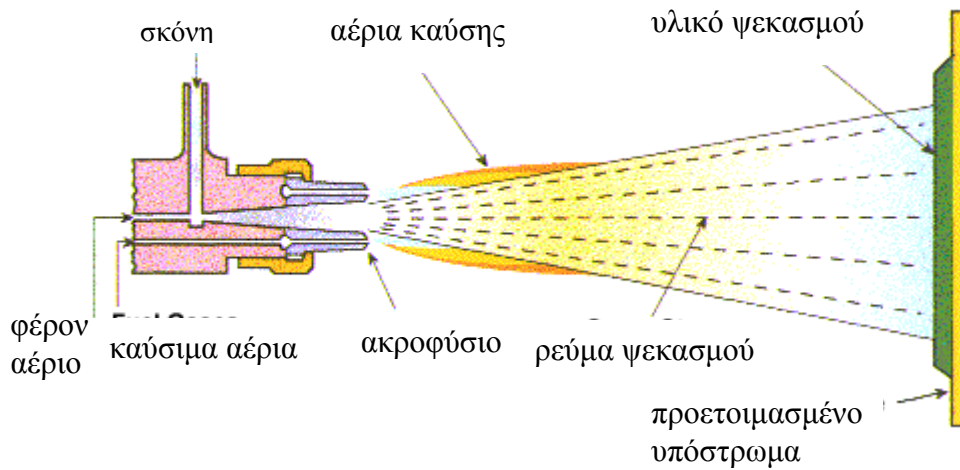
### **1.1.2.2 Ψεκασμός με φλόγα (Flame Spray Processes)**

#### **1.1.2.2.1 Γενικά**

Ο ψεκασμός με φλόγα είναι η παλαιότερη τεχνική θερμικού ψεκασμού. Το υλικό ψεκασμού σε μορφή σκόνης, σύρματος ή ράβδου τροφοδοτείται σε φλόγα οξυγόνου-καύσιμου αερίου. Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ταχύτητας σωματιδίων, αυξάνεται η έκθεση στο οξυγόνο και το ποσοστό των οξειδίων είναι σχετικά υψηλό. Η πρόσφυση και η πυκνότητα είναι μέτριες. Οι επιστρώσεις ψεκασμού φλόγας χρησιμοποιούνται για προστασία από φθορά και διάβρωση διαφόρων εξαρτημάτων, για την επισκευή αξόνων και για την επικάλυψη μικρών τμημάτων. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τεχνικές χαμηλής ταχύτητας (σκόνης, ράβδου και σύρματος) και υψηλής ταχύτητας (HVOF και εκτόνωσης). Η τεχνική ψεκασμού εκτόνωσης (detonation gun, D-gun) έχει κατοχυρωθεί ως επίσημο εμπορικό σήμα (registered trademark) της εταιρείας Praxair Surface Technologies Inc [Davis 2004, Struers].

#### **1.1.2.2.2 Ψεκασμός σκόνης με φλόγα (Flame powder)**

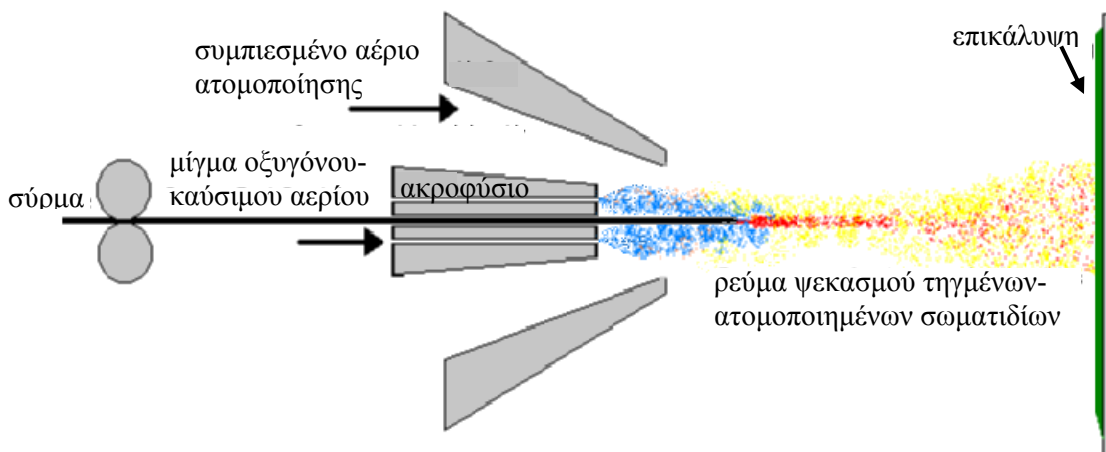
Στην τεχνική αυτή (Σχήμα 1.2), το υλικό τροφοδοσίας σε μορφή σκόνης διοχετεύεται στη φλόγα οξυγόνου-καύσιμων αερίων (oxy-fuel flame) μέσω ενός ρεύματος αέρα ή αδρανούς αερίου, τήκεται και μεταφέρεται στη συνέχεια στην επιφάνεια του τεμαχίου εργασίας. Η ταχύτητα των σωματιδίων είναι σχετικά χαμηλή (<100 m/s) και η αντοχή πρόσφυσης των επιστρωμάτων είναι γενικά χαμηλότερη από αυτή των τεχνικών υψηλής ταχύτητας. Το πορώδες μπορεί να είναι υψηλό και η σύνδεση των σωματιδίων στο εσωτερικό της επικάλυψης πιο ασθενής. Ο ρυθμός ψεκασμού είναι συνήθως μεταξύ 0,5 και 9 kg/h για όλα τα υλικά, εκτός από αυτά με χαμηλό σημείο τήξης. Τα συγκεκριμένα ψεκάζονται με σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να είναι αρκετά υψηλή εξαιτίας της πρόσκρουσης της φλόγας [Davis 2004, Villafuerte 2005].



Σχήμα 1.2: Σύστημα ψεκασμού σκόνης με φλόγα [Airproducts].

### 1.1.2.2.3 Ψεκασμός σύρματος με φλόγα (Wire Flame)

Στον ψεκασμό σύρματος με φλόγα (Σχήμα 1.3), η κύρια λειτουργία της φλόγας είναι να τήξει το υλικό τροφοδοσίας. Το υλικό υπό μορφή σύρματος (ή ράβδου) τήκεται σε φλόγα, που δημιουργείται από την καύση ακετυλενίου με οξυγόνο. Τα τηγμένα σωματίδια ψεκάζονται με χρήση συμπιεσμένου αέρα. Το ρεύμα αέρα ατομοποιεί το τηγμένο υλικό και το προωθεί προς το τεμάχιο εργασίας. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες τεχνικές (περίπου 2000 — 2500°C), ενώ χαμηλότερη είναι και η ταχύτητα των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό (<100m/s). Ο ρυθμός ψεκασμού για υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι στο εύρος των 0,5 έως 9 kg/h. Και πάλι, υλικά με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης, όπως τα κράματα του ψευδαργύρου και του κασσίτερου, ψεκάζονται με πολύ υψηλότερο ρυθμό. Η θερμοκρασία του υποστρώματος συνήθως κυμαίνεται από 95 έως 205 °C. Πρόκειται για εύχρηστη μέθοδο, σχετικά απλή στη λειτουργία και με υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης, που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές κατά της φθοράς και της διάβρωσης [Davis 2004, Pyrogenesis, Villafuerte 2005].



Σχήμα 1.3: Σύστημα ψεκασμού σύρματος με φλόγα [Gordon].

#### 1.1.2.2.4 Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (*High-Velocity OxyFuel, HVOF*)

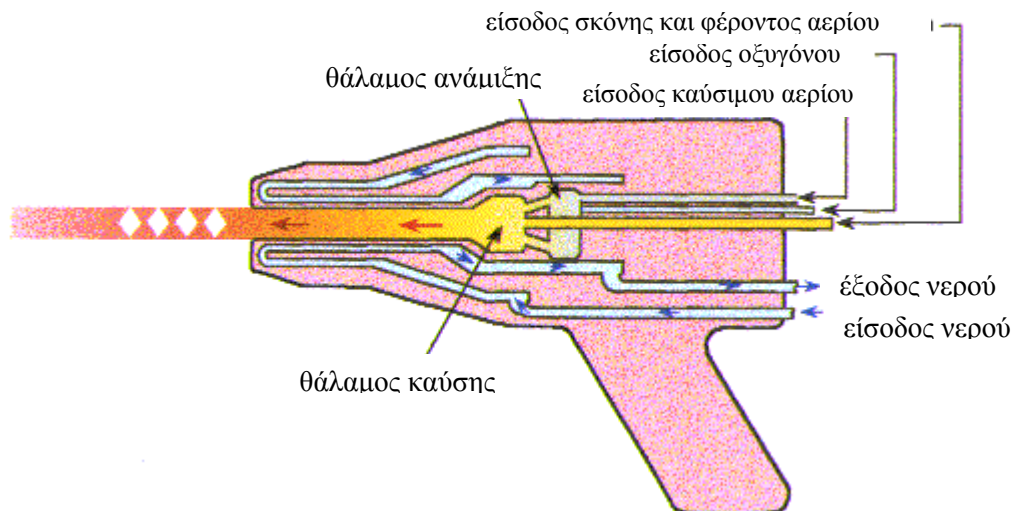
Στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (Σχήμα 1.4), για την τήξη ή την πλαστικοποίηση των σωματιδίων χρησιμοποιείται η ενέργεια που προέρχεται από την καύση υδρογονανθράκων. Ένα καύσιμο αέριο (όπως το υδρογόνο, το προπάνιο, το προπυλένιο, το φυσικό αέριο, το ακετυλένιο και η κηροζίνη) και το οξυγόνο χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μίας δέσμης καύσης σε θερμοκρασίες 2500 έως 3100 °C. Η καύση πραγματοποιείται σε θάλαμο πολύ υψηλής πίεσης με έξοδο μικρής διαμέτρου (τυπικά 8-9mm) για να δημιουργείται αέριο ρεύμα υπερηχητικής ταχύτητας με σωματίδια υψηλής ταχύτητας. Για την επιτάχυνση του ρεύματος αερίου χρησιμοποιείται ακροφύσιο De Laval. Η τεχνική διαφέρει από τις υπόλοιπες τεχνικές ψεκασμού με φλόγα στο ότι η ταχύτητα των αερίων καύσης είναι σημαντικά αυξημένη. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι χαμηλότερη από εκείνη του πλάσματος (3000°C έναντι 10000°C), όμως η ταχύτητα πρόσπτωσης των σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη [Chidambaram et al. 2004, Davis 2004, Isoyama et al. 2003, Kawakita et al. 2006a, Pyrogenesis, Villafuerte 2005, Wielage et al. 2006].

Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ταχύτητες σωματιδίων από 400 έως και 800 m/s, σε θερμοκρασία έως περίπου 2500°C. Λόγω της υψηλής ταχύτητας σωματιδίων ο χρόνος αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων και του θερμού ρεύματος αερίου είναι μικρός. Τα σωματίδια προσκρούουν στην επιφάνεια ψεκασμού σε κατάσταση μερικής τήξης. Το χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι ότι η υψηλή ταχύτητα των σωματιδίων επιτρέπει τον ψεκασμό τους στο υπόστρωμα σε πλαστική περισσότερο κατάσταση, παρά σε κατάσταση τήξης. Το αποτέλεσμα είναι επικαλύψεις που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία στη μικροδομή τους. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα ψεκασμού επικαλύψεων αυξημένου πάχους, το χαμηλότερο ποσοστό οξειδίων και η μικρότερη επίδραση του περιβάλλοντος στη διεργασία. Ως τροφοδοσία μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά σε μορφή σκόνης ή σύρματος και με τυπικούς ρυθμούς από 2,3 έως 14 kg/h. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαιρετικά συμπαγών, με υψηλή σκληρότητα και με πολύ καλή σύνδεση επικαλύψεων, που είναι κατάλληλες για πλήθος εφαρμογών.

Στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας οι αντιδράσεις και οι μετασχηματισμοί φάσεων είναι περιορισμένοι. Η τεχνολογία αυτή είναι ιδανική για ψεκασμό επικαλύψεων καρβιδίων σε εφαρμογές για προστασία από φθορά, καθώς τα καρβίδια δεν διασπώνται όπως μπορεί να συμβεί στην περίπτωση του πλάσματος. Ο ψεκασμός με HVOF σύνθετων κεραμο-μεταλλικών υλικών με βάση το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) χρησιμοποιείται ευρέως βιομηχανικά για τη δημιουργία προστατευτικών επικαλύψεων. Οι τυπικές εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά όπως WC+Co που ψεκάζονται σε εξαρτήματα αεροστροβίλων και βαλβίδες, κράματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία από φθορά και από διάβρωση (NiCrFe, CoMoCr, NiCrMo, υπερκράματα Ni, ανοξείδωτος χάλυβας), καθώς και επικαλύψεις νικελίου-

χρωμίου για αντίσταση σε οξείδωση. Επίσης, συχνά η τεχνική HVOF χρησιμοποιείται για τη δημιουργία επικαλύψεων που προορίζονται για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. επικαλύψεις NiCrAl). Οι επικαλύψεις MCrAlY ψεκασμένες με HVOF αντικαθιστούν τις αντίστοιχες επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος χαμηλής πίεσης. Τα κεραμικά με χαμηλό σημείο τήξης, όπως αλούμινα και αλούμινα-τιτανία, ψεκάζονται με HVOF για εφαρμογές κατά της φθοράς. Επειδή τα συστήματα ψεκασμού HVOF λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, το κόστος επένδυσης και λειτουργίας είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό των τεχνικών που λειτουργούν σε κενό [Chidambaram et al. 2004, Davis 2004, Isoyama et al. 2003, Kawakita et al. 2006a, Mahesh et al. 2009, Pyrogenesis, Struers, Wielage et al. 2006, Zhang et al. 2007].

Μία ακόμη εφαρμογή της τεχνικής HVOF είναι η αντικατάσταση της σκληρής επιχρωμίωσης. Οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί και το κόστος διάθεσης των αποβλήτων του χρωμίου έχουν καταστήσει την τεχνική HVOF περισσότερο ελκυστική. Τα τελευταία χρόνια, υλικά ψεκασμένα με HVOF εφαρμόζονται στην αεροναυπηγική σε υδραυλικούς μοχλούς, εξαρτήματα προσγείωσης και στην εσωτερική διάμετρο κυλίνδρων μηχανής. Η εταιρεία Boeing έχει εγκρίνει τον ψεκασμό καρβιδίων με HVOF στα εξαρτήματα προσγείωσης των εμπορικών αεροσκαφών 737 και 757 [Chidambaram et al. 2004].

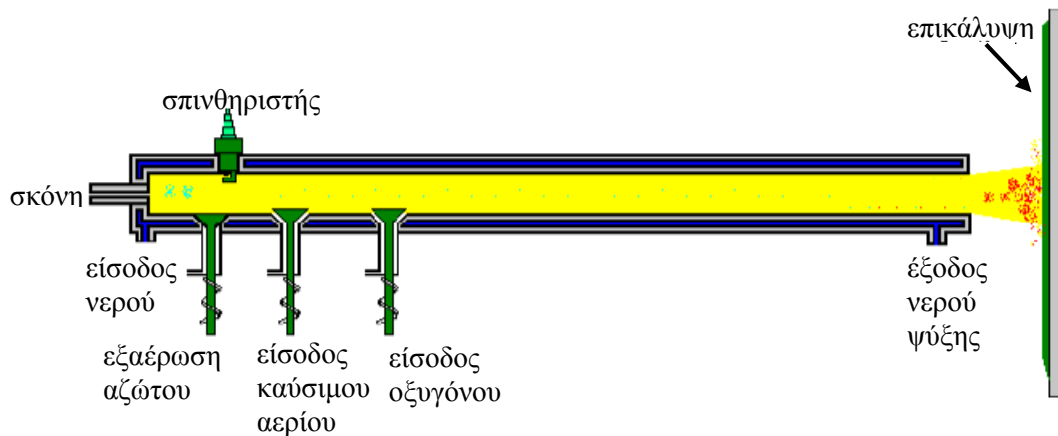


Σχήμα 1.4: Σύστημα ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) [Airproducts].

#### 1.1.2.2.5 Ψεκασμός εκτόνωσης (Detonation gun, D-gun)

Η τεχνική ψεκασμού εκτόνωσης (D-gun<sup>TM</sup>) αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 και είναι κατοχυρωμένη τεχνολογία από την Praxair Surface Technologies. Βασίζεται σε επαναλαμβανόμενες εκρήξεις-εκτονώσεις (detonations) μίγματος οξυγόνου και καύσιμου αερίου. Στη διεργασία αυτή (Σχήμα 1.5), η σκόνη τροφοδοτείται σε κυλινδρικό δοχείο μαζί με οξυγόνο και ένα καύσιμο αέριο, τυπικά ακετυλένιο. Ένας σπινθήρας αναφλέγει το μίγμα και δημιουργεί μία ελεγχόμενη έκρηξη, η οποία

διαδίδεται σε όλο το μήκος του κυλίνδρου. Η ψύξη του κυλινδρικού δοχείου γίνεται με νερό. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που δημιουργούνται, εκτοξεύουν τα σωματίδια έξω από το κυλινδρικό δοχείο προς το υπόστρωμα. Με την τεχνική αυτή μπορεί να επιτευχθεί υψηλή πυκνότητα επικάλυψης και χαμηλή περιεκτικότητα οξειδίων [Davis 2004, Dorfman 2002]. Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να ψεκαστούν σε εξαρτήματα καρβίδια με άριστη σύνδεση, σκληρότητα και πυκνότητα. Οι επικαλύψεις D-gun εφαρμόζονται κυρίως στην αεροπορική-αεροδιαστημική τεχνολογία και στη βιομηχανία αεροστροβίλων [Dorfman 2002, Struers, Villafuerte 2005].

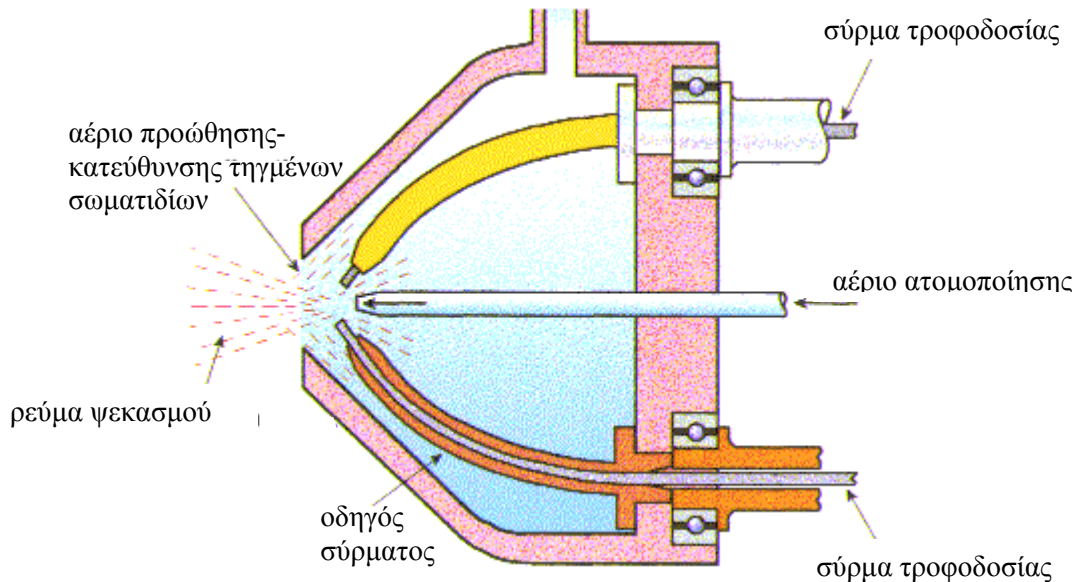


Σχήμα 1.5: Σύστημα ψεκασμού εκτόνωσης [Gordon].

### 1.1.2.3 Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο (Electric arc processes, Wire arc ή Twin-wire arc)

Στην τεχνική ψεκασμού με ηλεκτρικό τόξο (γνωστή και ως ψεκασμός σύρματος με τόξο), δύο καταναλισκόμενα ηλεκτρόδια σε μορφή σύρματος είναι συνδεδεμένα με μία πηγή συνεχούς ρεύματος. Τα σύρματα τροφοδοτούνται στο όπλο ψεκασμού και ανάμεσά τους δημιουργείται ένα τόξο, που λιώνει τις άκρες των συρμάτων. Το τηγμένο μέταλλο ατομοποιείται και προωθείται προς το υπόστρωμα μέσω ενός ρεύματος συμπιεσμένου αέρα (Σχήμα 1.6). Η θερμοκρασία της φλόγας μπορεί να ξεπεράσει τους 5000°C και η ταχύτητα των σωματιδίων πλησιάζει τις τιμές 50 έως 150 m/s (υποηχητικές ταχύτητες, <300m/s). Πρόκειται για ιδιαίτερα αποτελεσματική και ταχεία μέθοδο. Ο ρυθμός ψεκασμού καθορίζεται κυρίως από το ρεύμα λειτουργίας και ποικίλλει σε συνάρτηση με το σημείο τήξης και την αγωγιμότητα. Γενικά, υλικά όπως τα κράματα χαλκού και τα κράματα σιδήρου ψεκάζονται σε 4,5 kg/100A/h. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να είναι πολύ χαμηλή, γιατί δεν κατευθύνεται προς το υπόστρωμα κάποιο ρεύμα θερμού αερίου. Ο ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας αδρανή αέρια ή σε θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται επικαλύψεις για προστασία κατά της φθοράς και της διάβρωσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την αναγόμωση φθαρμένων περιοχών. Οι εφαρμογές της τεχνικής περιλαμβάνουν επικαλύψεις

μεταλλικών (αγώγιμα στερεά σύρματα) και σύνθετων υλικών (γεμιστά σύρματα), καθώς και ορισμένων κεραμικών υλικών που είναι διαθέσιμα σε μορφή σύρματος. Τα γεμιστά σύρματα έχουν μεταλλικό περίβλημα, στο εσωτερικό του οποίου υπάρχει σκόνη [Davis 2004, Dorfman 2002, Pyrogenesis, Villafuerte 2005].



**Σχήμα 1.6:** Σύστημα ψεκασμού με ηλεκτρικό τόξο [Airproducts].

Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής συγκαταλέγονται η ευκολία χρήσης και εκμάθησής της. Επίσης, με τον ψεκασμό με τόξο σχηματίζονται επικαλύψεις μεγαλύτερου πάχους και με χαμηλότερο κόστος λειτουργίας σε σχέση με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος. Το χαμηλό κόστος του υλικού τροφοδοσίας σε μορφή σύρματος και ο υψηλός ρυθμός απόθεσης του υλικού καθιστούν την τεχνική μία οικονομική και αποδοτική διεργασία ψεκασμού. Η υψηλή θερμοκρασία του τόξου και η υψηλή ταχύτητα σωματιδίου έχουν ως αποτέλεσμα την ισχυρότερη σύνδεση και πυκνότητα σε σχέση με τις επικαλύψεις ψεκασμού φλόγας. Το μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι τυπικά οι επικαλύψεις έχουν υψηλότερο ποσοστό πορώδους, οξειδίων και άτηκτων σωματιδίων. Οι επικαλύψεις έχουν γενικά υψηλότερη τραχύτητα από αυτές των άλλων τεχνικών, αλλά αποτελεί παράμετρο που μπορεί να ρυθμιστεί. Μία από τις περιοχές εφαρμογής της τεχνικής είναι η αεροδιαστημική για την αποκατάσταση των διαστάσεων και την επισκευή εξαρτημάτων. Ο υψηλός ρυθμός απόθεσης καθιστά την τεχνική κατάλληλη για τον ψεκασμό μεγάλων επιφανειών και για εφαρμογές μεγάλου όγκου παραγωγής. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν τον ψεκασμό με ψευδάργυρο και αλουμίνιο σε γέφυρες και θαλάσσιες κατασκευές για την προστασία από διάβρωση, καθώς και τον ψεκασμό ηλεκτρονικών εξαρτημάτων με αγώγιμα υλικά (χαλκός, αλουμίνιο). Η τεχνική είναι σημαντική στη βιομηχανία χαρτιού και πολτού, όπου οι σωλήνες του λέβητα προστατεύονται από τη θερμή διάβρωση, καθώς και στην αυτοκινητοβιομηχανία [Dorfman 2002, Struers, Wilden et al. 2005].



#### **1.1.2.4 Ψεκασμός με τόξο πλάσματος (Plasma arc processes)**

##### **1.1.2.4.1 Γενικά**

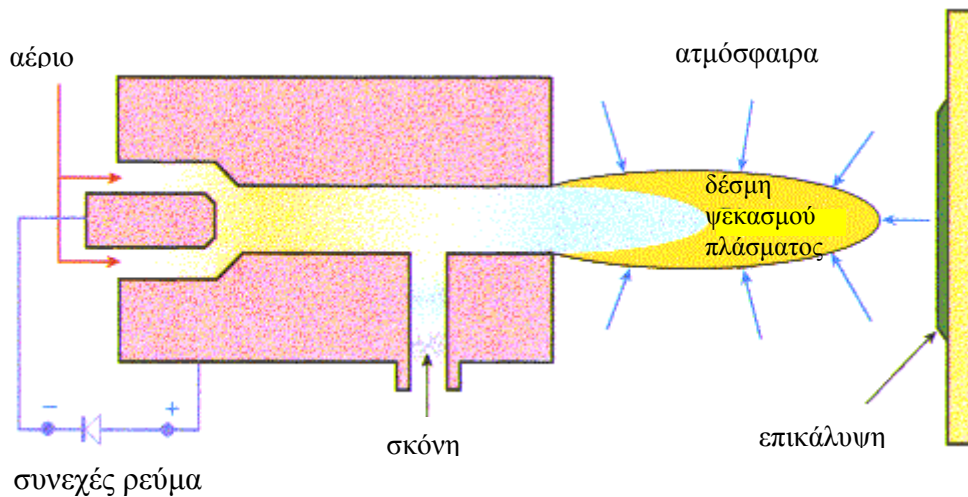
Ο ψεκασμός πλάσματος είναι από τις πιο συχνά εφαρμοζόμενες τεχνικές ψεκασμού. Μπορεί να πραγματοποιηθεί στον αέρα ή σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα [Struers]. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών, που περιλαμβάνουν επικαλύψεις θερμικής μόνωσης (thermal barriers), επικαλύψεις προστασίας από διάβρωση και από φθορά, καθώς και επικαλύψεις βιοενεργών κεραμικών σε εμφυτεύματα. Μπορούν να ψεкаστούν μέταλλα, κεραμικά και συνδυασμός τους χωρίς να επηρεαστεί μεταλλουργικά το υπόστρωμα [Ji et al.1991].

##### **1.1.2.4.2 Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (Atmospheric plasma spray, APS)**

Για τη δημιουργία του πλάσματος, ένα αδρανές αέριο υπερθερμαίνεται και ιονίζεται με τη βοήθεια τόξου συνεχούς ρεύματος μεταξύ δύο μη καταναλισκόμενων ηλεκτροδίων. Το αέριο μπορεί να είναι αργό, υδρογόνο ή μίγμα αργού και υδρογόνου, αλλά και ήλιο, άζωτο και άλλα αέρια κατά περίπτωση. Το υλικό υπό μορφή σκόνης εισάγεται με τη βοήθεια ενός αδρανούς φέροντος αερίου και τήκεται λόγω της ενέργειας του πλάσματος (θερμό ιονισμένο αέριο). Μέσω της δέσμης ψεκασμού πλάσματος το υλικό επιταχύνεται προς το τεμάχιο που πρόκειται να επικαλυφθεί (Σχήμα 1.7). Η θερμοκρασία του πλάσματος στην περιοχή θέρμανσης της σκόνης κυμαίνεται από 6000 έως 15000°C. Αυτό σημαίνει ότι, η θερμοκρασία στο πλάσμα μπορεί να ξεπεράσει τους 10000°C, ενώ στην έξοδο του πλάσματος τους 5500°C. Η θερμοκρασία είναι, δηλαδή, πολύ υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης οποιουδήποτε δύστηκτου υλικού [Davis 2004, Pyrogenesis, Struers, Villafuerte 2005].

Τα τηγμένα σταγονίδια της σκόνης προσκρούουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, γίνονται επίπεδα και ψύχονται ταχύτατα, δημιουργώντας τα “splats”, δηλαδή τηγμένα σωματίδια [Cizek et al. 2007]. Η ταχύτητα ψεκασμού είναι της τάξης των 250-600 m/s. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο υπόστρωμα κατά τον ψεκασμό είναι χαμηλές (<200°C), συνεπώς αυτό δεν υπόκειται σε έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές. Πιθανόν να απαιτείται η ρύθμιση της ψύξης και του ρυθμού ψεκασμού, ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος στο εύρος των 95 έως 205°C. Τα εμπορικά όπλα ψεκασμού πλάσματος λειτουργούν σε 20 έως 200 kW. Ο ρυθμός ψεκασμού εξαρτάται από το σχεδιασμό του όπλου, τα αέρια του πλάσματος, τις ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως το μέγεθος, η κατανομή, το σημείο τήξης, η μορφολογία και η πυκνότητα [Davis 2004, Pyrogenesis].





Σχήμα 1.7: Σύστημα ψεκασμού πλάσματος [Airproducts].

Το πλεονέκτημα της τεχνικής του ψεκασμού πλάσματος είναι η δυνατότητα χρήσης διαφόρων τιμών θερμοκρασίας φλόγας και ταχύτητας σωματιδίων. Η ποικιλία αυτή επιτρέπει την ευρύτερη επιλογή υλικών και μεγέθους σωματιδίων. Επιπλέον, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών της τεχνικής μπορούν να ψεκαστούν και να αποτεθούν κεραμικά υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως η υτρία-σταθεροποιημένη ζirkονία για εφαρμογές θερμικής μόνωσης [Dorfman 2002, Struers]. Θεωρείται κατάλληλη και οικονομική τεχνική επιφανειακής κατεργασίας για διάφορες χρήσεις: προστασία από φθορά και διάβρωση και επικαλύψεις που δρουν ως υποκατάστατο των βιολογικών ιστών (π.χ. υδροξυαπατίτης). Ωστόσο, οι επιστρώσεις που αποτίθενται με τον ψεκασμό πλάσματος μπορεί να παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως μικρορωγμές, ασθενή σύνδεση μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος, αλλαγές φάσεων λόγω της έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία, ανομοιομορφία στην πυκνότητα της επικάλυψης και μη πλήρη έλεγχο της μικροδομής, που μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχία του εμφυτεύματος [Cizek et al. 2007].

#### 1.1.2.4.3 Ψεκασμός πλάσματος σε κενό ή σε χαμηλή πίεση (*vacuum plasma spray, VPS ή Low pressure plasma spray, LPPS*)

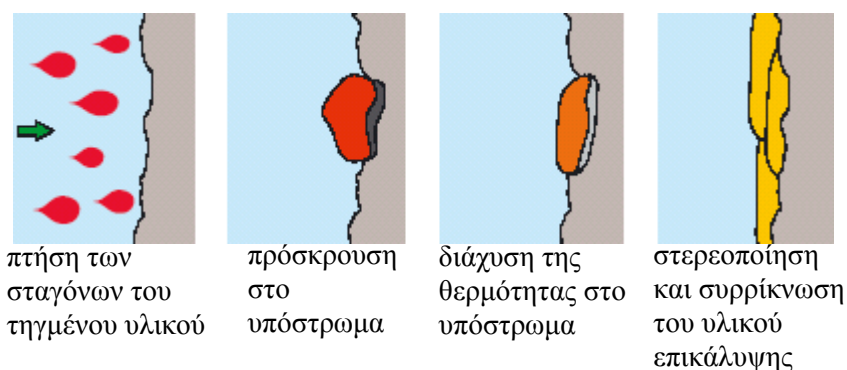
Ο ψεκασμός πλάσματος σε κενό ή σε χαμηλή πίεση (Low Pressure Plasma Spray, εμπορικό σήμα της Sulzer Metco) χρησιμοποιεί τροποποιημένα όπλα-ακροφύσια ψεκασμού πλάσματος σε θάλαμο με πίεση στο εύρος των 10 έως 50 kPa (0,1 έως 0,5 atm). Σε χαμηλές πιέσεις, το πλάσμα γίνεται μεγαλύτερο σε διάμετρο και μήκος και μέσω της χρήσης συγκλίνοντος-αποκλίνοντος ακροφυσίου, επιτυγχάνεται υψηλότερη ταχύτητα αερίου. Επειδή ο ψεκασμός LPPS/VPS πραγματοποιείται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ή σε κενό, εξαλείφεται η αλληλεπίδραση των τηγμένων σωματιδίων και του αέρα. Το κόστος είναι υψηλότερο, αλλά η απουσία οξυγόνου και η δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος οδηγεί στην παραγωγή πιο

συμπαγών επικαλύψεων, με μεγαλύτερη ομοιογένεια, καλύτερη πρόσφυση και πολύ μικρότερες περιεκτικότητες οξειδίων [Davis 2004, Dorfman 2002, Dunlap et al. 2002].

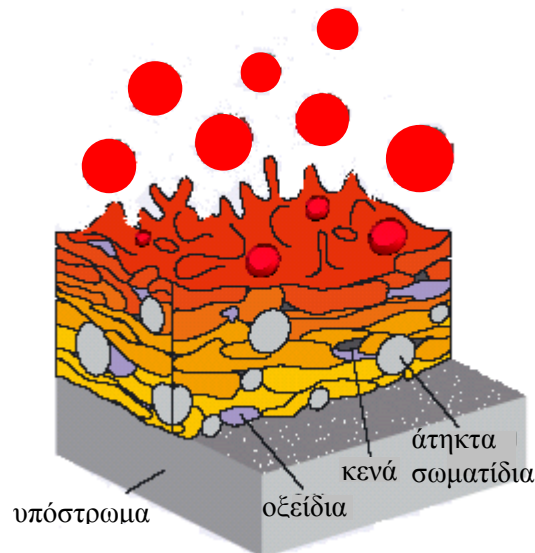
Τυπικές εφαρμογές είναι ο ψεκασμός των συνδετικών επικαλύψεων MCrAlY σε θερμικούς μονωτές και επικαλύψεων MCrAlY για την προστασία από την οξείδωση και τη θερμή διάβρωση. Επίσης, μπορεί να γίνει επισκευή εξαρτημάτων από υπερκράματα και να ψεκαστούν βιοσυμβατές επικαλύψεις (π.χ. υδροξυαπατίτης) σε ιατρικά εμφυτεύματα. Μία άλλη προσέγγιση για τη μείωση των οξειδίων είναι η τεχνική πλάσματος προστατευόμενης ατμόσφαιρας (shrouded plasma). Στην τεχνική αυτή, μία φλόγα αργού ή αζώτου απομακρύνει το οξυγόνο από την περιοχή της φλόγας και του τεμαχίου εργασίας. Θεωρείται εναλλακτική τεχνική χαμηλού κόστους σε σχέση με την LPPS, αλλά οι επικαλύψεις δεν είναι τόσο καλές ποιοτικά [Dorfman 2002, Struers].

### 1.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Στο θερμικό ψεκασμό, τα σωματίδια που έχουν θερμανθεί, επιταχύνονται και προωθούνται μέσω δέσμης ατομοποίησης σε μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια. Με την πρόσκρουσή τους, τα σωματίδια συνδέονται με την επιφάνεια που ψεκάζεται και η απόθεση διαδοχικών σωματιδίων οδηγεί στο χτίσιμο της επικάλυψης με δομή σε στρώματα (Σχήματα 1.8 και 1.9). Το εάν τα στρώματα αυτά είναι ανομοιογενή, χημικά και από άποψη μικροδομής, εξαρτάται από την κατάσταση του σωματιδίου κατά τη διάρκεια και μετά την απόθεση, τις φυσικές ιδιότητές του και την αλληλεπίδρασή του με το περιβάλλον. Τα τηγμένα σωματίδια (splats) υφίστανται υψηλούς ρυθμούς ψύξης, τυπικά υψηλότερους από  $10^6$  K/s για τα μεταλλικά υλικά. Συνήθως οι επικαλύψεις που σχηματίζονται, περιέχουν πορώδες (τυπικά από 0 έως περίπου 10%), άτηκτα ή μερικώς τηγμένα σωματίδια, πλήρως τηγμένα και παραμορφωμένα σωματίδια (splats), μετασταθείς φάσεις και οξείδια από την παρουσία αέρα στο περιβάλλον ή στα αέρια της διεργασίας (Σχήμα 1.9). Επίσης, υπάρχουν περιοχές πραγματικής επαφής, δηλαδή περιοχές όπου τα τηγμένα σωματίδια έχουν συνδεθεί μεταλλουργικά [Davis 2004, Sharma et al. 2006, Struers].



**Σχήμα 1.8:** Πρόσκρουση σωματιδίου και σχηματισμός στρώματος επικάλυψης θερμικού ψεκασμού [Struers].



**Σχήμα 1.9:** Τυπική μικροδομή επικάλυψης θερμικού ψεκασμού σκόνης [Struers].

Οι δέσμες ψεκασμού των διεργασιών θερμικού ψεκασμού χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας και της ταχύτητας. Συνήθως το υλικό τροφοδοσίας είναι σε μορφή σκόνης με μία κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Τα σωματίδια ακολουθούν διαφορετικές πορείες με βάση την αδράνειά τους. Το αποτέλεσμα είναι ότι κάποια σωματίδια μπορεί να είναι άτηκτα και να δημιουργήσουν πορώδες ή να παγιδευθούν στην επικάλυψη σε αυτήν την κατάσταση. Το επίπεδο των ατελειών της επικάλυψης εξαρτάται από την τεχνική που χρησιμοποιείται, τις παραμέτρους ψεκασμού, καθώς και το υλικό που ψεκάζεται [Davis 2004].

Η πλήρης ή μερική τήξη των σωματιδίων στις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα υψηλές παραμένουσες τάσεις στην επικάλυψη εξαιτίας της συστολής/συρρίκνωσης κατά την ταχεία στερεοποίηση, καθώς και οξείδωση του υλικού, όταν η διεργασία γίνεται στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος. Οι παραμένουσες τάσεις μπορεί να μειώσουν την πρόσφυση και τη συνέχεια της επικάλυψης. Η οξείδωση έχει άμεση επίδραση στην κατανομή και τη σύσταση των φάσεων, λόγω του σχηματισμού οξειδίων στη διεπιφάνεια σωματιδίου-σωματιδίου [Borchers et al. 2003].

Στο θερμικό ψεκασμό, η σύνδεση μεταξύ των τηγμένων-παραμορφωμένων σωματιδίων (splats) και η μείωση του πορώδους μπορεί να ενισχυθεί χρησιμοποιώντας υψηλές θερμοκρασίες ή υψηλές ταχύτητες κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων. Η αναλογία της θερμικής και της κινητικής ενέργειας ποικίλλει για τις διάφορες τεχνικές. Για τα μεταλλικά και σύνθετα υλικά, οι υψηλές θερμοκρασίες της διεργασίας μπορούν να αυξήσουν το ποσοστό των οξειδίων στην επικάλυψη και συνεπώς να επηρεάσουν τη λειτουργία τους στις τεχνικές εφαρμογές. Στον ψεκασμό με φλόγα και στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι πιθανές αντιδράσεις του υλικού τροφοδοσίας με το οξυγόνο που χρειάζεται για την καύση, με τα προϊόντα της καύσης και με το οξυγόνο του αέρα. Η οξείδωση μπορεί να περιοριστεί στις διεργασίες

που δεν απαιτούν την παρουσία φλόγας καύσης, δηλαδή στον ψεκασμό πλάσματος και στον ψεκασμό με τόξο, με χρήση ελεγχόμενης ατμόσφαιρας σε κλειστό θάλαμο [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c].

Όμως είναι γνωστό ότι ο ψεκασμός πλάσματος σε κενό έχει πολύ υψηλότερο κόστος από τον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος. Επιπλέον, σε σύγκριση με τις διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος, η εφαρμογή του ψεκασμού πλάσματος σε κενό δεν επιτρέπει σημαντική ψύξη του υλικού της βάσης. Συνεπώς, το υλικό αυτό θα πρέπει να αντέχει την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Η επίδραση αυτή περιλαμβάνει μετασχηματισμούς φάσεων στερεάς κατάστασης, καθώς και θερμική στρέβλωση των πολύπλοκων εξαρτημάτων [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c].

Το ποσοστό οξειδίων στην επικάλυψη ποικίλλει με την τεχνική (ψεκασμός σύρματος με τόξο, ψεκασμός πλάσματος ή ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας). Η προοδευτική αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων στις τεχνικές αυτές, οδηγεί σε διαφορετικά ποσοστά οξειδίων και σε διαφορετικό βαθμό διάσπασης του επιφανειακού οξειδίου κατά την πρόσκρουση. Τα οξείδια μπορεί να αυξήσουν τη μικροσκληρότητα της επικάλυψης και την αντίσταση σε φθορά. Αντιθέτως, ένα εκτεταμένο και συνεχές δίκτυο οξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία στο εσωτερικό της επικάλυψης και στην παραγωγή αποβλήτων τριβής. Επίσης, τα οξείδια μπορούν να μειώσουν την αντίσταση σε διάβρωση. Γι' αυτό, είναι ιδιαίτερα σημαντική η επιλογή του υλικού, της τεχνικής και των παραμέτρων ψεκασμού, ώστε να επιτρέπουν τον έλεγχο του ποσοστού των οξειδίων και της μικροδομής σε επίπεδα αποδεκτά για κάθε εφαρμογή [Davis 2004].

Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού συνήθως περιέχουν πορώδες, το ποσοστό του οποίου διαφέρει με την τεχνική, την ταχύτητα και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων καθώς και την απόσταση ψεκασμού. Το πορώδες μπορεί να δράσει ευεργετικά σε τριβολογικές εφαρμογές, διατηρώντας το λιπαντικό φιλμ. Επιπλέον, το πορώδες είναι επιθυμητό σε επικαλύψεις βιοϊατρικών εμφυτευμάτων. Το πορώδες των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού είναι τυπικά μικρότερο από 5% κ.ό [Davis 2004].

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που παράγονται με κάθε τεχνική. Η επιλογή της μεθόδου ψεκασμού τυπικά καθορίζεται από το υλικό της επικάλυψης, τις λειτουργικές απαιτήσεις της επικάλυψης, τα οικονομικά δεδομένα, το μέγεθος του τεμαχίου και τη δυνατότητα μεταφοράς του [Davis 2004, Stoltenhoff et al. 2002b].

Πίνακας 1.1: Σύγκριση των παραδοσιακών τεχνικών θερμικού ψεκασμού [Davis 2004].

Τεχνική	Ροή αερίου (m <sup>3</sup> /h)	Θερμοκρασία φλόγας ή στην έξοδο του πλάσματος (°C)	Ταχύτητα πρόσκρουσης σωματιδίων (m/s)	Σχετική αντοχή πρόσφυσης (a)	Συνοχή στο εσωτερικό της επικάλυψης	Περιεκτικότητα οξειδίου (%)	Σχετικό κόστος διεργασίας (a)	Μέγιστος ρυθμός ψεκασμού (kg/h)	Ισχύς (kW)	Απαιτούμενη ενέργεια τήξης (kW/kg)
Ψεκασμός σκόνης με φλόγα	11	2200	30	3	χαμηλή	6	3	7	25-75	11-22
Ψεκασμός σύρματος με φλόγα	71	2800	180	4	μέτρια	4	3	9	50-100	11-22
Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας	28-57	3100	610-1060	8	πολύ υψηλή	0,2	5	14	100-270	22-200
Ψεκασμός εκτόνωσης	11	3900	910	8	πολύ υψηλή	0,1	10	1	100-270	220
Ψεκασμός σύρματος με τόξο	71	5500	240	6	υψηλή	0,5-3	1	16	4-6	0.2-0.4
Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (συμβατικός)	4,2	5500	240	6	υψηλή	0,5-1	5	5	30-80	13-22
Ψεκασμός πλάσματος υψηλής ενέργειας	17-28	8300	240-1220	8	πολύ υψηλή	0,1	4	23	100-250	9-13
Ψεκασμός πλάσματος σε κενό	8,4	8300	240-610	9	πολύ υψηλή	b	10	10	50-100	11-22

(a) 1: χαμηλή τιμή και 10: υψηλή τιμή, (b) επίπεδα ppm. Πηγή: [Thorpe 1993].

Όπως αναφέρθηκε ήδη, στις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού, το υλικό της επικάλυψης θερμαίνεται ώστε να είναι σε κατάσταση πλήρους ή μερικής τήξης. Από τη θέρμανση αυτή προκύπτουν ορισμένα προβλήματα, όπως η οξειδωση, οι μετασχηματισμοί φάσεων κ.ά. Τα προβλήματα αυτά έχει καταφέρει να αντιμετωπίσει επιτυχώς μία νέα τεχνική ψεκασμού, ο «ψυχρός ψεκασμός». Στη συγκεκριμένη τεχνική, η επικάλυψη σχηματίζεται με τη βοήθεια μιας δέσμης αερίου, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης της σκόνης τροφοδοσίας. Το αέριο είναι συνήθως άζωτο ή ήλιο, που σημαίνει ότι δεν υπάρχει οξυγόνο κατά τη διεργασία. Το γεγονός αυτό προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές θερμικού ψεκασμού: α) λόγω της απουσίας οξυγόνου, δε συμβαίνει οξείδωση της επικάλυψης και β) καθώς το υλικό δεν τήκεται, δεν επηρεάζονται οι φάσεις του υλικού της επικάλυψης [Richter et al. 2006]. Ο ψυχρός ψεκασμός αναλύεται με μεγαλύτερη έμφαση στη συνέχεια, καθώς αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

## 1.2 ΨΥΧΡΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ

### 1.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πέρασμα των χρόνων η τάση στις τεχνικές θερμικού ψεκασμού, που γίνονται στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος, είναι η αύξηση της ταχύτητας αερίου και σωματιδίου και ταυτόχρονα η μείωση της θερμοκρασίας σωματιδίου. Ο στόχος είναι ο περιορισμός των αντιδράσεων κατά τον ψεκασμό και η επίτευξη χαμηλού πορώδους και καλής σύνδεσης στις επικαλύψεις [Calla et al. 2004, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006a, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Koivuluoto et al. 2008]. Στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) έχουν επιτευχθεί υψηλές (υπερηχητικές) ταχύτητες σωματιδίου χρησιμοποιώντας συγκλίνον-αποκλίνον ακροφύσιο de Laval και υψηλότερες πιέσεις αερίου. Η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας σε τιμές χαμηλότερες από το σημείο τήξης του υλικού απαιτεί σημαντική αύξηση της ταχύτητας (με κατάλληλο σχεδιασμό του ακροφυσίου de Laval και με ακόμη υψηλότερες πιέσεις). Ακολουθώντας μία νέα προσέγγιση, χωρίς τη χρήση πλάσματος ή φλόγας, αναπτύχθηκε η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού [Gärtner et al. 2006b].

Ο ψυχρός ψεκασμός (cold gas dynamic spray CGDS ή cold spray CS) είναι η τελευταία εξέλιξη στις τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Πρόκειται για μία σχετικά νέα τεχνική, με την οποία μπορούν να σχηματιστούν επικαλύψεις, όλκιμων κυρίως υλικών, χωρίς σημαντική θέρμανση της σκόνης τροφοδοσίας [Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, Koivuluoto et al. 2008]. Η ιδέα της χρήσης συμπιεσμένου αερίου για την επιτάχυνση μεταλλικών στερεών σωματιδίων σε υπερηχητική ταχύτητα με σκοπό τη δημιουργία επικάλυψης κατοχυρώθηκε με ευρεσιτεχνία το 1903 και το 1963. Ωστόσο, η επιτυχής ανάπτυξη της τεχνικής και η παραγωγή εμπορικών συστημάτων συνέβη μερικές δεκαετίες αργότερα [Trissou et al. 2007b].

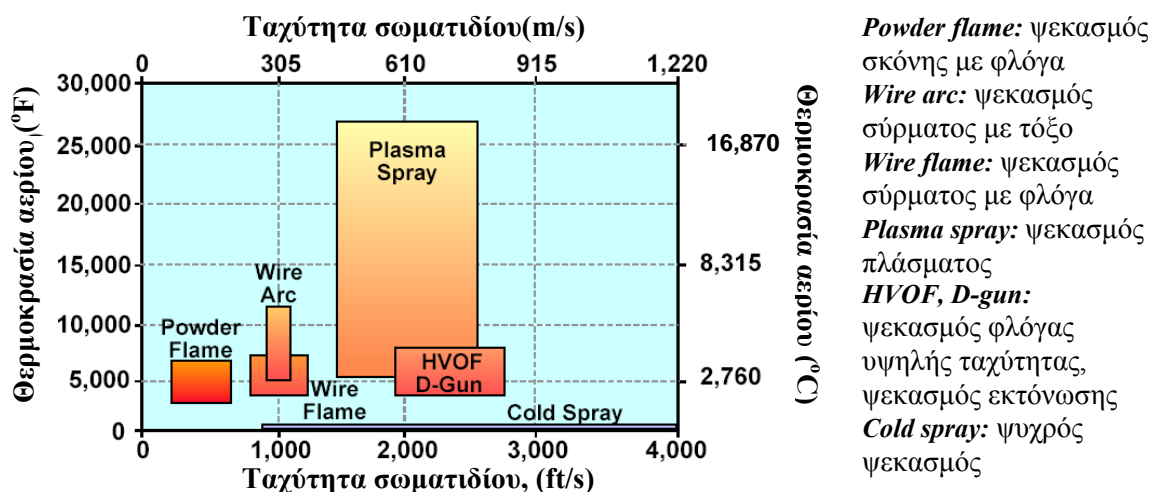
Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού αναπτύχθηκε από τον Anatolii Papyrin και τους συνεργάτες του στα μέσα της δεκαετίας του 1980 στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Μηχανικής (Institute for Theoretical and Applied Mechanics) της Ρωσικής Ακαδημίας Επιστημών (Russian Academy of Science) στο Novosibirsk. Εκεί, κατά τη διάρκεια πειραμάτων σε μία σήραγγα υπερηχητικού αέρα με ροή σωματιδίων ανακαλύφθηκε ότι, από μία τιμή ταχύτητας σωματιδίων και πάνω η αποξεστική δράση τους μετατράπηκε σε πρόσφυσή τους στην επιφάνεια που προσέκρουαν. Βρέθηκε, μάλιστα ότι η επίδραση αυτή ενισχύθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου. Παρόλο που το φαινόμενο αυτό στη σήραγγα αέρα είχε ήδη παρατηρηθεί από άλλους ερευνητές, οι Ρώσοι επιστήμονες ανέπτυξαν τη διεργασία για τη δημιουργία επικαλύψεων. Κατόρθωσαν να αποθέσουν επιτυχώς μία μεγάλη ποικιλία υλικών (μέταλλα, κράματα μετάλλων, πολυμερή και σύνθετα) σε διάφορα υλικά υποστρώματος. Με βάση τα φαινόμενα αυτά δημιουργήθηκε ένα σύστημα ψεκασμού και το 1994 κατοχυρώθηκε η ευρεσιτεχνία στις Η.Π.Α. (US patent) και το 1995 στην Ευρώπη (European patent) [Ajdelsztajn et al. 2006, Blose et al. 2003, Blose 2005b, Dykhuizen et al. 1998, Dykhuizen et al. 1999, Grujicic et al. 2004, Ichikawa et al. 2007b, Jodoin et al. 2002, Karthikeyan et al. 2001, Karthikeyan et al. 2003, Kosarev et al. 2003, Li et al. 2007b, Li et al. 2009, Lima et al. 2002b, Mondoux et al. 2004, Ogawa et al. 2008, Papyrin 2001, Papyrin et al. 2002, Richter et al. 2002, Sakaki et al. 2004, Sakaki et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Sudharshan et al. 2007a, Van Steenkiste et al. 2003, Villafuerte 2005, Xiong et al. 2004].

Στον Πίνακα 1.2 συγκρίνονται τυπικές τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων διαφόρων τεχνικών θερμικού ψεκασμού (συμπεριλαμβανομένου και του ψυχρού ψεκασμού) [Raletz et al. 2006b]. Επίσης, στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται το εύρος τιμών της θερμοκρασίας και της ταχύτητας των σωματιδίων στον ψυχρό ψεκασμό σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το χαρακτηριστικό του ψυχρού ψεκασμού είναι η δυνατότητα παραγωγής επικαλύψεων σε θερμοκρασία δέσμης ψεκασμού από 0 έως 700°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι πάντοτε μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού της σκόνης και του υποστρώματος [Papyrin 2001].

**Πίνακας 1.2:** Χαρακτηριστικές παράμετροι διαφόρων τεχνικών θερμικού ψεκασμού [Raletz et al. 2006b].

	<b>Ψεκασμός σύρματος με τόξο</b>	<b>Ψεκασμός πλάσματος</b>	<b>Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF)</b>	<b>Ψυχρός ψεκασμός</b>
Θερμοκρασία δέσμης (jet) (K)	≈ 6000	≈13000	≈5500	300-900
Ταχύτητα δέσμης (jet) (m/s)	50-100	800-1500	1000-2000	1000-2500
Αέριο	Αέρας, N <sub>2</sub> , Ar	Ar, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He	CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>	Αέρας, N <sub>2</sub> , He
Ροή αερίου (Nlm*)	500-3000	40-150	400-1100	1000-3300
Ισχύς (kW)	2-5	40-200	150-300	5-10
Τροφοδοσία (g/min)	150-2000	10-80	15-50	20-80
Πυκνότητα επίστρωσης (%)	80-95	90-95	>95	>95

\*Nlm: Normal liters per minute [δηλαδή l/min σε συνθήκες 1 atm, 20°C (ή 0°C)]



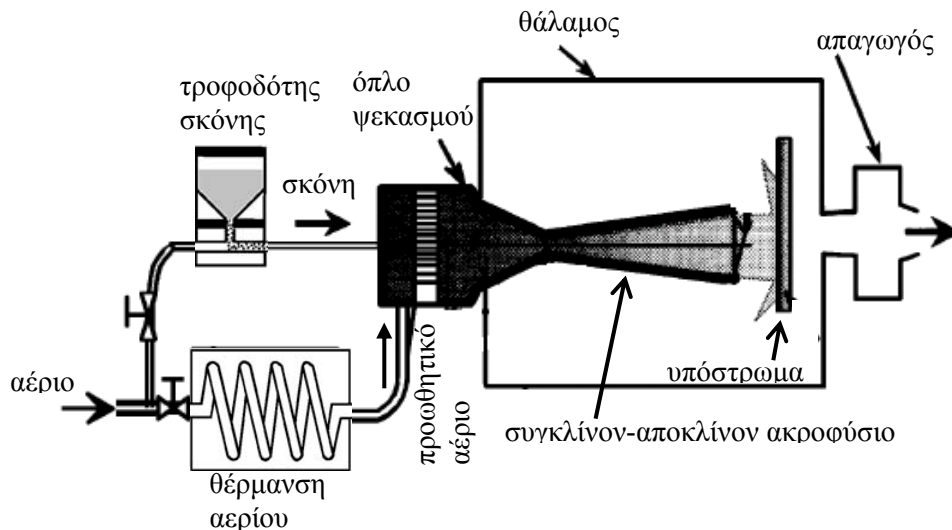
**Σχήμα 1.10:** Εύρος ταχύτητας σωματιδίου και θερμοκρασίας αερίου των παραδοσιακών τεχνικών θερμικού ψεκασμού σε σύγκριση με την τεχνολογία του ψυχρού ψεκασμού [Parygin 2001, FNE-Freiberg].

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (European Committee for Standardization) ως θερμικός ψεκασμός ορίζεται η διεργασία, στην οποία τα υλικά επικάλυψης της επιφάνειας θερμαίνονται στην πλαστική κατάσταση ή στην κατάσταση τήξης, εντός ή εκτός του όπλου/δαυλού ψεκασμού και στη συνέχεια προωθούνται σε κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια. Το υπόστρωμα παραμένει άτηκτο [EN657: 2005]. Συνεπώς, ο ψυχρός ψεκασμός ανήκει στην κατηγορία των τεχνικών θερμικού ψεκασμού.



### 1.2.2 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ

Το τυπικό σύστημα ψυχρού ψεκασμού περιλαμβάνει συγκλίνον-αποκλίνον ακροφύσιο, σύστημα παροχής και μονάδα ελέγχου του αερίου της διεργασίας, μονάδα τροφοδοσίας της σκόνης και μονάδα θέρμανσης του αερίου [Hall et al. 2008, Karthikeyan 2004a]. Η μέθοδος βασίζεται στην κατάλληλη επιλογή συνδυασμού των παραμέτρων ψεκασμού (θερμοκρασία, ταχύτητα και μέγεθος σωματιδίου), ώστε η επικάλυψη να αποτεθεί στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία [Blöse et al. 2005a, Kosarev et al. 2003, Parygin 2001, Parygin et al. 2002]. Συνήθως, απαιτείται η χρήση ενός αερίου σε υψηλή πίεση για την επιτάχυνση των σωματιδίων. Η ροή του αερίου είναι αρκετά υψηλότερη από αυτήν που χρησιμοποιείται στις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού [Li et al. 2006a]. Στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ψυχρού ψεκασμού και στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται τυπικές τιμές των παραμέτρων για τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού [Blöse et al. 2003, Parygin 2001]. Η ταχύτητα πρόσκρουσης σωματιδίου εξαρτάται από τον τύπο του αερίου, καθώς και από την πίεση και τη θερμοκρασία του αερίου στο θάλαμο πριν το ακροφύσιο. Όπως συνηθίζεται στην αεροδυναμική, οι συνθήκες στο θάλαμο ονομάζονται “συνθήκες ανακοπής (stagnation conditions)” [Klinkov et al. 2005] και αναφέρονται στο συγκλίνον τμήμα του ακροφυσίου [Zahiri et al. 2006].



**Σχήμα 1.11:** Τυπικό διάγραμμα συστήματος ψυχρού ψεκασμού [Assadi et al. 2003b, Borchers et al. 2004, Gärtner et al. 2006c, Gärtner et al. 2006b, Sakaki et al. 2001, Stoltenhoff et al. 2006].

Το ακροφύσιο “de Laval” είναι εφεύρεση του Σουηδού Gustaf de Laval από το 19ο αιώνα. Πρόκειται για ένα συγκλίνον-αποκλίνον ακροφύσιο (Σχήμα 1.11) και χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση της ροής ενός αερίου σε υπερηχητικές ταχύτητες. Η λειτουργία του βασίζεται στις διαφορετικές ιδιότητες των αερίων που ρέουν σε υποηχητικές και υπερηχητικές ταχύτητες. Η ταχύτητα της υποηχητικής ροής του αερίου

αυξάνεται όταν μειωθεί η διατομή του ακροφυσίου (συγκλίνον τμήμα). Στο σημείο που η διατομή είναι η ελάχιστη (nozzle throat), η ταχύτητα του αερίου γίνεται ίση με αυτήν του ήχου (Mach number=1.0). Καθώς αυξάνεται η διατομή του ακροφυσίου (αποκλίνον τμήμα), το αέριο διαστέλλεται και η ροή του αερίου αυξάνεται σε υπερηχητικές ταχύτητες (Mach number>1.0). Επισημαίνεται ότι για να γίνει η ταχύτητα του αερίου στην ελάχιστη διατομή ίση με αυτήν του ήχου, θα πρέπει η ροή μάζας να είναι επαρκής. Διαφορετικά, δε μπορεί να επιτευχθεί υπερηχητική ροή [Chemeurope].

**Πίνακας 1.3:** Τυπικές τιμές των παραμέτρων του ψυχρού ψεκασμού [Bloese et al. 2003, Parygin 2001].

<b>Παράμετρος της διεργασίας</b>	<b>Εύρος τιμών</b>
Αέρια	Αέρας, άζωτο, ήλιο και μίγματά τους
Πίεση	1-3 MPa
Θερμοκρασία	0-700 °C
Ροή αερίου	1-2 m <sup>3</sup> /min
Ρυθμός τροφοδοσία σκόνης	5-15 kg/h
Απόσταση ψεκασμού	10-50 mm
Κατανάλωση ενέργειας (για την θέρμανση του αερίου)	5-25 kW
Μέγεθος σωματιδίου	1-50 μm

Τα σωματίδια σε μορφή σκόνης με τυπική διάμετρο από 1 έως 50 μm (έχει επίσης αναφερθεί εύρος από 10 έως 150 μm και από 65 έως 105 μm) επιταχύνονται σε ταχύτητες της τάξης των 300-1200 m/s μέσω δέσμης αερίου. Το συμπιεσμένο αέριο είναι συνήθως άζωτο, ήλιο ή μίγμα τους, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αέρας. Το αέριο της διεργασίας εισάγεται και ρέει σε συγκλίνον-αποκλίνον ακροφύσιο τύπου de Laval, ώστε να αποκτήσει υπερηχητική ταχύτητα. Τα σωματίδια της σκόνης τροφοδοτούνται στην κύρια ροή του αερίου πριν το συγκλίνον τμήμα του ακροφυσίου, χρησιμοποιώντας αέριο που δεν έχει προθερμανθεί. Η απόσταση ψεκασμού, δηλαδή η απόσταση που διανύουν τα σωματίδια της σκόνης από την έξοδο του ακροφυσίου μέχρι την επιφάνεια του υποστρώματος, συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 50 mm. Κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος αναπτύσσεται μία περιοχή, που μπορεί να προκαλέσει την επιβράδυνση ή ακόμη και την εκτροπή των ελαφρύτερων σωματιδίων.

Για την επίτευξη της υψηλότερης ταχύτητας του αερίου στο ακροφύσιο (και συνεπώς υψηλότερης ταχύτητας σωματιδίων), το συμπιεσμένο προωθητικό αέριο συχνά προθερμαίνεται. Επιπλέον, εκτός από την αύξηση της ταχύτητας, η προθέρμανση του αερίου μπορεί να αυξήσει ελαφρώς τη θερμοκρασία του σωματιδίου, διευκολύνοντας έτσι την πλαστική παραμόρφωση από την πρόσκρουση. Εναλλακτικά, η θερμοκρασία του υλικού ψεκασμού μπορεί να αυξηθεί μέσω της προθέρμανσης του υποστρώματος. Το αέριο της διεργασίας ψύχεται ταχύτατα, καθώς διαστέλλεται στο αποκλίνον τμήμα του ακροφυσίου και οι χρόνοι επαφής των σωματιδίων με το θερμό αέριο είναι πολύ σύντομοι. Έτσι, η θερμοκρασία των σωματιδίων παραμένει σημαντικά χαμηλότερη από την αρχική θερμοκρασία προθέρμανσης του αερίου. Στην έξοδο του ακροφυσίου, το

αέριο διαστέλλεται στην πίεση περιβάλλοντος και επιταχύνεται σε υπερηχητικές ταχύτητες. Τα σωματίδια της σκόνης προσκρούουν στο υπόστρωμα σε στερεά κατάσταση, σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης της σκόνης [Assadi et al. 2003b, Blose et al. 2003, Blose et al. 2005a, Blose 2005b, Borchers et al. 2004, Borchers et al. 2005, Cadney et al. 2008, Champagne et al. 2005, Davis 2004, Dykhuizen et al. 1998, Dykhuizen et al. 1999, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2006b, Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Guo et al. 2009, Hall et al. 2008, Ichikawa et al. 2007b, Irissou et al. 2007b, Jodoin et al. 2006a, Jodoin et al. 2006b, Kairet et al. 2006, Karthikeyan et al. 2001, Karthikeyan et al. 2003, Karthikeyan et al. 2004b, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, King et al. 2010, Klinkov et al. 2005, Koivuluoto et al. 2007, Kosarev et al. 2003, Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Kumar et al. 2009, Lee et al. 2007, Li et al. 2004b, Li et al. 2005a, Li et al. 2005b, Li et al. 2006a, Li et al. 2006c, Li et al. 2006d, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2007d, Li et al. 2007e, Li et al. 2008a, Li et al. 2009, Li et al. 2010, Lima et al. 2002a, Lima et al. 2002b, Maev et al. 2006, Maev et al. 2008, Mäkinen et al. 2006, Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, McCune et al. 2000, Novoselova et al. 2006, Ogawa et al. 2008, Papyrin 2001, Papyrin et al. 2002, Papyrin et al. 2003, Pattison et al. 2008, Price et al. 2007, Raletz et al. 2006b, Sakaki et al. 2004, Sakaki et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Van Steenkiste et al. 2002, Verdy 2008, Villafuerte 2005, Wang et al. 2007, Xiong et al. 2004, Xu et al. 2006, Zahiri et al. 2006, Zahiri et al. 2008a, Zahiri et al. 2008b, Zahiri et al. 2009].

### **1.2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ**

Με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού ελαχιστοποιούνται ή εξαλείφονται πλήρως διάφορα προβλήματα που συνοδεύουν τις συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Τα προβλήματα αυτά μπορεί να είναι η οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία, η τήξη, οι μετασχηματισμοί φάσεων, η μεγέθυνση των κόκκων, η αποσύνθεση, η παγίδευση αερίου, οι υψηλές παραμένουσες τάσεις, οι χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και η μερική στρέβλωση [Blose et al. 2003, Blose et al. 2005a, Blose 2005b, Dykhuizen et al. 1998, Guo et al. 2009, Ichikawa et al. 2007b, Jodoin et al. 2006a, Karthikeyan et al. 2001, Karthikeyan 2007, King et al. 2008b, Kosarev et al. 2003, Li et al. 2005b, Li et al. 2006a, Li et al. 2006c, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2007d, Li et al. 2008a, Li et al. 2008b, Li et al. 2010, Lima et al. 2002b, Papyrin 2001, Papyrin et al. 2002, Pattison et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Van Steenkiste et al. 2002, Verdy 2008, Villafuerte 2005, Xiong et al. 2004, Xu et al. 2006]. Η σύσταση των φάσεων στην επικάλυψη μετά τον ψεκασμό είναι ίδια με τη σύσταση φάσεων της σκόνης [Karthikeyan et al. 2001, Lima et al. 2002b]. Η διατήρηση της μικροδομής και των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων των σωματιδίων της τροφοδοσίας, είναι το κύριο πλεονέκτημα του ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τις συνήθεις τεχνικές θερμικού ψεκασμού (π.χ. HVOF και ψεκασμός πλάσματος) [Ajdelstajn et al. 2006, Grujicic et al. 2004, Papyrin 2001, Shukla et al. 2001, Taylor et al.

2005, Villafuerte 2005, Yong et al. 2004]. Η διεργασία του ψυχρού ψεκασμού δρα παρόμοια με τη μικρο-σφαιροβολή (δηλαδή μικρο-βομβαρδισμός με σωματίδια) κι έτσι οι επικαλύψεις πιθανόν να παράγονται με θλιπτικές τάσεις. Οι θλιπτικές τάσεις είναι ευεργετικές για την επικάλυψη, σε αντίθεση με τις επιβλαβείς εφελκυστικές παραμένουσες τάσεις που εισάγονται από τη συστολή κατά τη στερεοποίηση, στις παραδοσιακές τεχνικές ψεκασμού [Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Karthikeyan 2004a].

Μεταξύ σωματιδίων και αερίου ψεκασμού δε λαμβάνει χώρα αντίδραση, επειδή το ψεκαζόμενο υλικό παραμένει σε στερεά κατάσταση, το αέριο της διεργασίας είναι αδρανές και το εύρος των θερμοκρασιών κυμαίνεται από 20 έως 600 °C. Αυτό σημαίνει ότι η ποιότητα της επικάλυψης καθορίζεται από την ποιότητα της σκόνης [Jodoin et al. 2006a, Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2005, Raletz et al. 2006a, Raletz et al. 2006b]. Εφόσον η αρχική σκόνη ψεκασμού είναι ομοιογενής, μπορούν να αποτεθούν πολλά στρώματα υλικού, τα οποία θα έχουν τις ίδιες ιδιότητες. Καθώς η σκόνη δεν υφίσταται μετασχηματισμούς, μπορεί να γίνει συλλογή και ανακύκλωση των σωματιδίων που δεν αποτέθηκαν στο υπόστρωμα. Έτσι, η διεργασία γίνεται πιο οικονομική και δε ρυπαίνεται το περιβάλλον [Blöse et al. 2003, Karthikeyan 2004a, Kosarev et al. 2007, Papyrin 2001, Taylor et al. 2005, Villafuerte 2005]. Επίσης, η ανάγκη δημιουργίας επιφανειακής τραχύτητας πριν τον ψεκασμό ελαχιστοποιείται ή δεν χρειάζεται καθόλου για πολλά υποστρώματα [Karthikeyan 2007].

Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα είναι η δημιουργία ιδιαίτερα συμπαγών επικαλύψεων, η χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου, η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των επικαλύψεων και η απουσία/σημαντική μείωση των παραμενουσών (εφελκυστικών) θερμικών τάσεων. Όσον αφορά την εισαγωγή θερμότητας στο υπόστρωμα, αυτή είναι μηδαμινή. Επίσης, η μεγέθυνση των κόκκων είναι αμελητέα, που σημαίνει ότι μπορεί να διατηρηθεί η ναοκρυσταλλική δομή. Αποφεύγεται η συρρίκνωση λόγω στερεοποίησης και ψύξης και συνεπώς, οι παραμένουσες τάσεις. Με τον ψυχρό ψεκασμό μπορούν να ψεκαστούν υλικά ευαίσθητα στη θερμότητα (υλικά με νανο-φάσεις και άμορφα υλικά) και στο οξυγόνο (όπως χαλκός, τιτάνιο, αλουμίνιο και σκόνη μίγματος τιτανίου+υδροξυαπατίτη) και υλικά ευαίσθητα σε αλλαγές φάσεων (σύνθετα με καρβίδια). Επιπλέον, η προετοιμασία της επιφάνειας του υποστρώματος είναι η ελάχιστη απαιτούμενη, όπως και η κάλυψη (masking) των περιοχών που δεν επιθυμείται να ψεκαστούν. Όσον αφορά τους ρυθμούς απόθεσης του υλικού, αυτοί είναι σχετικά υψηλοί (10-30kg/h). Το ίχνος της δέσμης του ψυχρού ψεκασμού έχει μικρή διατομή, δημιουργώντας έτσι μια στενή δέσμη σωματιδίων μεγάλης πυκνότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλό ρυθμό ανάπτυξης του πάχους της επικάλυψης και καλύτερο έλεγχο στο σχήμα της επικάλυψης [Assadi et al. 2003b, Blöse et al. 2003, Blöse 2005b, Cheng 2004, Dykhuizen et al. 1998, Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Karthikeyan 2004a, Karthikeyan 2007, Lima et al. 2002a, Maev et al. 2006, Maev et al. 2008, Mäkinen et al. 2006, Papyrin 2001, Pattison et al. 2007, Richter et al. 2002, Shukla et al. 2001,

Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Villafuerte 2005, Zahiri et al. 2009].

Η ασφάλεια κατά τον ψυχρό ψεκασμό είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες τεχνικές, εξαιτίας της απουσίας δέσμης αερίου υψηλής θερμοκρασίας, θερμικής ακτινοβολίας και εκρηκτικών αερίων [Bloese et al. 2003, Parygin 2001]. Η απόθεση με ψυχρό ψεκασμό υλικών όπως π.χ. χαλκού, διαφόρων υλικών συγκόλλησης χαμηλής θερμοκρασίας και πολυμερών, είναι μία οικονομικά αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική τεχνική σε σχέση με τεχνολογίες όπως η ηλεκτροαπόθεση, η συγκόλληση χαμηλής θερμοκρασίας και η βαφή [Dykhuiizen et al. 1998].

Ο σχηματισμός της επικάλυψης επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως, το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία των σωματιδίων, το υλικό του υποστρώματος και οι ιδιότητες του υλικού που ψεκάζεται [Koiivuluoto et al. 2007]. Στον ψυχρό ψεκασμό συνήθως χρησιμοποιούνται πιο λεπτόκοκκες σκόνες σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού [Karthikeyan et al. 2003]. Με την τεχνική αυτή μπορούν να ψεκαστούν σκόνες με μικρό μέγεθος σωματιδίων, δηλαδή 5-10  $\mu\text{m}$  [Bloese et al. 2003, Parygin 2001]. Ωστόσο, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων υπόκειται σε περιορισμούς που σχετίζονται με πρακτικές δυσκολίες στο χειρισμό και με τον κίνδυνο έκρηξης των πολύ λεπτόκοκκων πουδρών. Επιπλέον, εάν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά (<5  $\mu\text{m}$ ) μπορεί να επιβραδυνθούν πλησιάζοντας το υπόστρωμα ή να αποκλίνουν ακολουθώντας διαφορετική πορεία [Karthikeyan et al. 2004b, Van Steenkiste et al. 2003]. Οι κίνδυνοι για την υγεία μειώνονται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, αφού το ανθρώπινο σώμα έχει μηχανισμούς απομάκρυνσης των μεγαλύτερων σωματιδίων [Van Steenkiste et al. 2003].

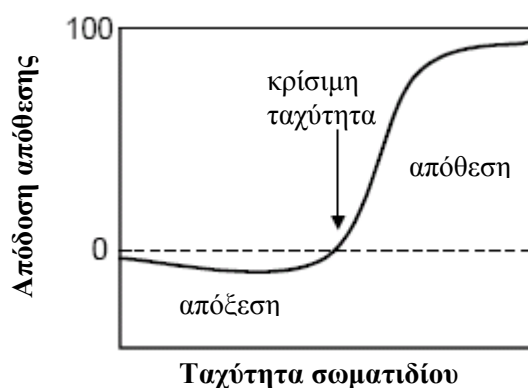
Ένας περιορισμός της τεχνικής είναι ότι το υλικό που ψεκάζεται πρέπει να υφίσταται πλαστική παραμόρφωση. Έτσι, τα κεραμικά υλικά ή άλλα μη όλκιμα υλικά θα πρέπει να ψεκάζονται μαζί με ένα όλκιμο υλικό. Διαφορετικά, ο ψεκασμός του κεραμικού υλικού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος [Dykhuiizen et al. 1998, Karthikeyan et al. 2004b, Li et al. 2004b, Maev et al. 2008]. Επιπλέον, όπως ισχύει και στις άλλες τεχνικές ψεκασμού, πρόκειται για διεργασία με την οποία μπορούν να ψεκαστούν περιοχές που βρίσκονται στην οπτική ευθεία της δέσμης [Dykhuiizen et al. 1998]. Το κόστος για την προμήθεια σκόνης με σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου (π.χ. >50 $\mu\text{m}$ ) είναι συνήθως χαμηλότερο από αυτό για μία σκόνη με μικρότερα σωματίδια [Van Steenkiste et al. 2003].

Όταν ψεκάζεται μίγμα σκόνης, το σημαντικότερο πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ότι δε συμβαίνουν αντιδράσεις. Επιπλέον, υπάρχουν τα εξής οφέλη όταν ο ψυχρός ψεκασμός χρησιμοποιείται για την παραγωγή συμπαγών επιστρώσεων, οι οποίες στη συνέχεια υφίστανται θερμική κατεργασία: α) η περιεκτικότητα οξυγόνου είναι πολύ χαμηλότερη από αυτήν ενός υλικού ψεκασμένου με κάποια από τις συμβατικές τεχνικές, σχεδόν ίση με αυτήν της σκόνης τροφοδοσίας και β) μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερης πυκνότητας επίστρωση, που θα μειώσει τη συστολή κατά τη διάρκεια

οποιασδήποτε μετέπειτα θερμικής κατεργασίας (π.χ. πυροσυσσωμάτωση) [Novoselova et al. 2006].

#### **1.2.4 ΚΡΙΣΙΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ**

Ο σχηματισμός μιας επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού εξαρτάται από την ταχύτητα των σωματιδίων της σκόνης που ψεκάζεται. Για κάθε συνδυασμό υλικού ψεκασμού και υποστρώματος υπάρχει μία συγκεκριμένη τιμή «κρίσιμης» ταχύτητας. Σε ταχύτητες μεγαλύτερες από την κρίσιμη, τα σωματίδια προσφύονται στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα τη δημιουργία επικάλυψης μέσω πλαστικής παραμόρφωσης. Σε ταχύτητες χαμηλότερες από την κρίσιμη, λαμβάνει χώρα μόνο αναπήδηση των σωματιδίων και φθορά του υποστρώματος (ή των σωματιδίων που πιθανόν να είχαν αποτεθεί) χωρίς χτίσιμο της επικάλυψης (Σχήμα 1.12) [Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Karthikeyan et al. 2003, Karthikeyan 2004a, Karthikeyan et al. 2004b, Karthikeyan 2007, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, King et al. 2008b, King et al. 2010, Klinkov et al. 2005, Koivuluoto et al. 2007, Lee et al. 2007, Li et al. 2003a, Li et al. 2003b, Li et al. 2005a, Li et al. 2006a, Li et al. 2006d, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2007d, Li et al. 2008a, Li et al. 2010, Lima et al. 2002a, Maev et al. 2006, Mäkinen et al. 2006, Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, Papyrin 2001, Pattison et al. 2008, Price et al. 2007, Raletz et al. 2006b, Sakaki et al. 2004, Shukla et al. 2001, Shukla et al. 2004, Verdy 2008, Villafuerte 2005, Wang et al. 2007]. Η κρίσιμη ταχύτητα σχετίζεται με το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, τη θερμοκρασία πρόσκρουσης των σωματιδίων, τις ιδιότητες του υλικού τροφοδοσίας και του υλικού του υποστρώματος και το εάν στα σωματίδια υπήρχε επιφανειακό στρώμα οξειδίου πριν την πρόσκρουσή τους [Karthikeyan et al. 2004b, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, Li et al. 2003a, Li et al. 2003b, Li et al. 2005a, Li et al. 2006a, Li et al. 2006d, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2008a, Li et al. 2009, Li et al. 2010, Sakaki et al. 2008, Verdy 2008].



**Σχήμα 1.12:** Διάγραμμα συσχέτισης της ταχύτητας σωματιδίου με την απόδοση απόθεσης<sup>1</sup>. Η μετάβαση από την απόξεση (συνθήκες χαμηλής ταχύτητας σωματιδίου) στην απόθεση (συνθήκες υψηλής ταχύτητας σωματιδίου) ορίζει την κρίσιμη ταχύτητα [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c].

Για παράδειγμα, η κρίσιμη ταχύτητα διαφέρει εάν το ίδιο υλικό ψεκάσει σε δύο υποστρώματα με την ίδια χημική σύσταση, αλλά που έχουν υποστεί διαφορετική θερμική κατεργασία [Raletz et al. 2006b]. Η κρίσιμη ταχύτητα πρόσκρουσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πρόσκρουσης των σωματιδίων (διευκολύνεται η παραμόρφωση), ενώ αυξάνεται όταν η πρόσκρουση των σωματιδίων δε γίνεται κάθετα στο υπόστρωμα. Η θερμοκρασία των σωματιδίων μπορεί να αυξηθεί με διάφορους τρόπους. Ο απλούστερος τρόπος είναι να αυξηθεί η θερμοκρασία του αερίου. Η θερμοκρασία πρόσκρουσης των σωματιδίων εξαρτάται από τη γεωμετρία του ακροφυσίου, τη θέση εισαγωγής της σκόνης, το μέγεθος και την ειδική θερμότητα των σωματιδίων και φυσικά από τη θερμοκρασία του αερίου [Dykhuizen et al. 2003, Lee et al. 2007, Li et al. 2006a, Sakaki et al. 2008].

Από πειραματικές μελέτες και προσομοιώσεις έχει βρεθεί ότι η γεωμετρία του ακροφυσίου και οι συνθήκες και η φύση του αερίου παίζουν σημαντικό ρόλο. Η αύξηση του μήκους του αποκλίνοντος τμήματος του ακροφυσίου έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων. Τυπικά, με αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης του αερίου επιτυγχάνεται υψηλότερη ταχύτητα σωματιδίου. Η πίεση του αερίου αυξάνει την ταχύτητα σωματιδίου, αλλά επηρεάζει ελάχιστα τη θερμοκρασία σωματιδίου. Μία υψηλή θερμοκρασία αερίου αυξάνει όχι μόνο την ταχύτητα σωματιδίου, αλλά και τη θερμοκρασία του. Επίσης, όταν χρησιμοποιείται ήλιο, τα σωματίδια μπορούν να αποκτήσουν υψηλότερη ταχύτητα από ότι με άζωτο ή αέρα. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων, όπως και η χρήση σωματιδίων χαμηλής πυκνότητας για τις ίδιες συνθήκες αερίου [Dykhuizen et al. 2003, Gilmore et al. 1999, Lee et al. 2007, Li et al. 2003a, Li et al. 2005a, Li et al. 2006d, Li et al. 2008a, Wang et al. 2007]. Βέβαια, υπάρχει ένα

<sup>1</sup> Η απόδοση απόθεσης (deposition efficiency) είναι ο λόγος της μάζας που αποτέθηκε προς τη μάζα της σκόνης που τροφοδοτήθηκε στο ακροφύσιο ή εκφρασμένη διαφορετικά, ο λόγος της αύξησης της μάζας του τεμαχίου ψεκασμού κατά την έκθεσή του στη δέσμη σωματιδίων προς τη μάζα της σκόνης που τροφοδοτήθηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα [Kairet et al. 2006, Klinkov et al. 2005, Raletz et al. 2005, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2004].

όριο στις τιμές των παραμέτρων αυτών, εξαιτίας της πιθανής επιβράδυνσης των μικρότερων και ελαφρύτερων σωματιδίων στην περιοχή μπροστά από το υπόστρωμα [Dykhuizen et al. 2003].

Η απότομη αλλαγή της ορμής του υπερηχητικού αερίου καθώς προσκρούει στην επιφάνεια του υποστρώματος, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας περιοχής όπου το υψηλής πυκνότητας και υψηλής πίεσης αέριο, κινείται με υπο-ηχητική ταχύτητα ακτινικά προς τα έξω από την επιφάνεια που προσέκρουσε [Jodoin et al. 2006b, Novoselova et al. 2006]. Έτσι, κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορεί να αναπτυχθεί μία περιοχή που μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα των σωματιδίων πριν την απόθεση ανάλογα με την πυκνότητα μάζας και το μέγεθός τους [Han et al. 2004, Jodoin et al. 2006b, Zahiri et al. 2009]. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να προκαλέσει την επιβράδυνση ή ακόμα και την εκτροπή/απομάκρυνση των μικρότερων (<5μm) και ελαφρύτερων σωματιδίων μακριά από την επιφάνεια [Gärtner et al. 2006b, King et al. 2010, Shaikh et al., Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b]. Η επίδραση είναι μικρότερη όταν αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Τα σχετικά μεγαλύτερα και βαρύτερα σωματίδια διαπερνούν την περιοχή αυτή με μικρή επιβράδυνση και διατηρούν επαρκή κινητική ενέργεια για τη δημιουργία της επικάλυψης [Han et al. 2004, Taylor et al. 2005].

Η ύπαρξη της περιοχής αυτής στη ζώνη πρόσκρουσης στον ψυχρό ψεκασμό επιβραδύνει όχι μόνο τα σωματίδια ψεκασμού, αλλά και το αέριο. Ο σχηματισμός της εξαρτάται από την απόσταση ψεκασμού. Καθώς αυξάνεται η απόσταση ψεκασμού, η ταχύτητα της δέσμης του αερίου μειώνεται. Συνεπώς μειώνεται και η ταχύτητα του αερίου στην πρόσκρουση. Όμως, η ταχύτητα των σωματιδίων μπορεί είτε να αυξηθεί ή να μειωθεί, αφού εξαρτάται από τις συνθήκες ροής του αερίου και τη σχετική ταχύτητα αερίου – σωματιδίου. Υπάρχουν, δηλαδή δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί που επηρεάζουν την ταχύτητα του σωματιδίου έξω από το ακροφύσιο: η επιτάχυνση/επιβράδυνση λόγω της δέσμης του αερίου και η επιβράδυνση λόγω του σχηματισμού της περιοχής με τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν [Pattison et al. 2008].

### **1.2.5 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ**

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού στις οποίες χρησιμοποιείται μία πηγή θερμότητας για τη θέρμανση και τήξη του υλικού, στον ψυχρό ψεκασμό γίνεται χρήση της κινητικής ενέργειας των σωματιδίων για το σχηματισμό της επικάλυψης [Assadi et al. 2003b, Jodoin et al. 2006a, Novoselova et al. 2006, Raletz et al. 2004, Richer et al. 2010, Shukla et al. 2004, Stoltenhoff et al. 2006, Van Steenkiste et al. 2002, Yong et al. 2004, Zahiri et al. 2006, Zahiri et al. 2008b, Zahiri et al. 2009]. Η κινητική ενέργεια των σωματιδίων επαρκεί για τη δημιουργία έντονης παραμόρφωσης και υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών στις διεπιφάνειες, δημιουργώντας έτσι σύνδεση σε στερεά κατάσταση. Η πλαστική παραμόρφωση



εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών της σκόνης τροφοδοσίας και του υποστρώματος. Η κινητική ενέργεια των σωματιδίων κατά την πρόσκρουση είναι σημαντικά χαμηλότερη από την ενέργεια που απαιτείται για την τήξη των σωματιδίων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απόθεσης είναι κυρίως, ή και αποκλειστικά, διαδικασία στερεάς κατάστασης. Συνεπώς, ο ψυχρός ψεκασμός θεωρείται τεχνική δημιουργίας επικαλύψεων στερεάς κατάστασης, παρόλο που είναι πιθανή η επιφανειακή τήξη των σωματιδίων ή/και του υποστρώματος λόγω της ενέργειας από την πρόσκρουση των σωματιδίων [Ajdelstajn et al. 2006, Dykhuizen et al. 1998, Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Jodoin et al. 2006b, Karthikeyan et al. 2001, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, Kumar et al. 2009, Lima et al. 2002a, Lima et al. 2002b, Maev et al. 2006, Mondoux et al. 2004].

Έχει διαπιστωθεί ότι ο χρόνος για την παραμόρφωση ενός σωματιδίου και η συχνότητα πρόσκρουσης των σωματιδίων είναι διαφορετικής τάξης μεγέθους. Έχει υπολογιστεί ότι ο μέσος χρόνος μεταξύ των προσκρούσεων των σωματιδίων στην ίδια περιοχή είναι της τάξης των ms. Επίσης, θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει πως ο χρόνος αλληλεπίδρασης ή η περίοδος κατά την οποία παραμορφώνεται ένα σωματίδιο, είναι λιγότερο από 100 ns [King et al. 2008a].

Η σύνδεση των σωματιδίων στον ψυχρό ψεκασμό μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί ποικίλλουν από γεωμετρικές παραμέτρους, όπως η επιφάνεια της περιοχής επαφής, το βάθος και το πλάτος του κρατήρα που ενδεχομένως σχηματίζεται από την πρόσκρουση, έως θερμομηχανικές παραμέτρους, όπως η πλαστική παραμόρφωση, η τάση ροής<sup>2</sup> και η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια. Οι παράμετροι αυτές επηρεάζονται με τη σειρά τους από την ταχύτητα πρόσκρουσης του σωματιδίου [Assadi et al. 2003b]. Η μηχανική παραμόρφωση που συμβαίνει κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων, είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη σύνδεση των σωματιδίων με το υπόστρωμα και των σωματιδίων μεταξύ τους. Είναι γνωστό ότι τα όλκιμα υλικά ψεκάζονται πιο εύκολα. Ποσοτικά, αυτό εκφράζεται μέσω της κρίσιμης ταχύτητας, η οποία είναι αύξουσα συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων που συνδέονται με την παραμόρφωση, όπως π.χ. η σκληρότητα [Hall et al. 2008, King et al. 2008a, Li et al. 2007c].

Η παραμόρφωση που συμβαίνει κατά τον ψυχρό ψεκασμό επηρεάζεται σημαντικά από τη σκληρότητα και την πυκνότητα του υποστρώματος και του σωματιδίου. Σκληρά, συμπαγή σωματίδια μπορούν να αποτεθούν σε μαλακά υποστρώματα, ακόμη και να εισχωρήσουν κάτω από την επιφάνεια σε βάθος. Επίσης, μαλακά μέταλλα μπορούν να αποτεθούν σε κεραμικές επιφάνειες, όπως σε αλούμινα και γυαλί, που παρουσιάζουν αμελητέα ή μικρή μόνιμη παραμόρφωση [King et al. 2008b]. Οι King et al. [King et al. 2008b] μελέτησαν τη σύνδεση σωματιδίου-υποστρώματος μέσω τριών περιπτώσεων: Al

---

<sup>2</sup> Ως τάση ροής ορίζεται η διαμητική τάση που απαιτείται για να προκληθεί πλαστική παραμόρφωση ενός μετάλλου σε στερεά κατάσταση. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την τάση ροής, όπως ο ρυθμός παραμόρφωσης, η θερμοκρασία, το μέγεθος των κόκκων, η χημική σύσταση και η καθαρότητα του υλικού, η σύνθεση των φάσεων και η πιθανή θερμική κατεργασία [Metal Pass, Metals].

σε ζirkονικό-τιτανικό μόλυβδο (lead zirconate titanate, PZT), Al σε Cu και Cu σε Al. Διαπίστωσαν ότι ο βαθμός παραμόρφωσης του υποστρώματος μπορεί να προκαλέσει διαφορετική συμπεριφορά του υλικού κατά τη συμπίεσή του ή κατά την εισχώρησή του στο υπόστρωμα. Και στις τρεις περιπτώσεις, η εξώθηση υλικού στην περιοχή πρόσκρουσης (jetting, αναλύεται παρακάτω) παρατηρήθηκε είτε μόνο στο σωματίδιο ή μόνο στο υπόστρωμα, ανάλογα με το υλικό που είχε τη μεγαλύτερη παραμορφωσιμότητα.

Οι Vicek et al. [Vicek et al. 2001, Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005] συσχέτισαν τη σύνδεση σωματιδίων-υποστρώματος με την ευκολία παραμόρφωσης των σωματιδίων και του υποστρώματος. Συμπέραναν ότι όταν το σωματίδιο μπορούσε να παραμορφωθεί σημαντικά περισσότερο από το υπόστρωμα, τότε δεν ήταν δυνατή η πρόσφυσή του. Επίσης, οι Zhang et al. [Zhang et al. 2005] εξέτασαν την ευκολία έναρξης της απόθεσης σωματιδίων αλουμινίου σε διάφορα υποστρώματα. Όπως ανέφεραν, η απόθεση ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθεί σε μαλακά υποστρώματα εξαιτίας της έλλειψης παραμόρφωσης των σωματιδίων Al. Η ευκολία έναρξης της απόθεσης αλουμινίου αυξανόταν με την αύξηση της σκληρότητας των μεταλλικών υποστρωμάτων. Η απόθεση σε αλουμίνιο ήταν δύσκολη λόγω του ανθεκτικού φιλμ οξειδίου στο υπόστρωμα. Όταν χρησιμοποιήθηκαν μη μεταλλικά υποστρώματα (πολυμερή και κεραμικά) η απόθεση ήταν δύσκολη, επειδή ήταν αδύνατον να σχηματιστεί μεταλλικός δεσμός μεταξύ των σωματιδίων και του υποστρώματος. Συμπερασματικά, η πιο επιτυχημένη έναρξη απόθεσης απαιτούσε μεταλλικό υπόστρωμα με σκληρότητα μεγαλύτερη από αυτήν των σωματιδίων.

### **1.2.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ**

Στη βιβλιογραφία [Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, Tokarev 1996, Zhang et al. 2005], έχει μελετηθεί ο ρόλος της τοπογραφίας της επιφάνειας του υποστρώματος στη σύνδεση του υποστρώματος με τα σωματίδια που προσκρούουν σε αυτό. Οι Tokarev et al. [Tokarev 1996, Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005] έχουν αναφέρει ότι, στον ψυχρό ψεκασμό τα σωματίδια που προσκρούουν στο υπόστρωμα πρώτα το ενεργοποιούν, δημιουργώντας σε αυτό τραχύτητα. Μόνο εφόσον έχει συμβεί αυτό, μπορεί να αρχίσει το χτίσιμο της επικάλυψης και η περαιτέρω ανάπτυξή της. Όπως διαπίστωσαν οι Klinkov et al. [Klinkov et al. 2005], η επίδραση των προσκρούσεων που δεν οδηγούν σε απόθεση, είναι σημαντική. Τα σωματίδια που προσκρούουν στην ενεργοποιημένη επιφάνεια έχουν περισσότερες πιθανότητες να συνδεθούν.

Το μέγεθος της περιοχής της διεπιφάνειας παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνδεση. Θεωρείται ότι η σύνδεση θα είναι ισχυρότερη όταν το μέγεθος της περιοχής της διεπιφάνειας είναι μεγαλύτερο και η μορφολογία της διεπιφάνειας κυματοειδής. Η

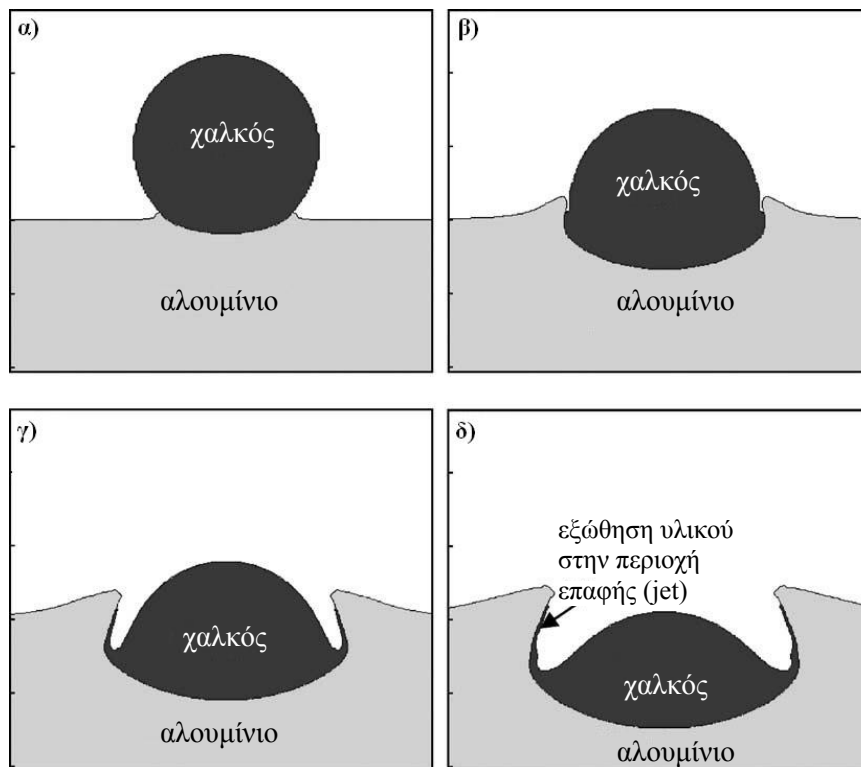
αύξηση της περιοχής αυτής εξαρτάται από το βαθμό της πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους και από τον πιθανό σχηματισμό στερεάς κατάστασης δακτυλίου (jet, §1.2.7) του υλικού στη ζώνη επαφής. Η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια του σωματιδίου (δηλαδή ο σχηματισμός jet) σχετίζεται με την ταχύτητα πρόσκρουσης και τη θερμοκρασία. Επίσης, συμβάλλει στην απομάκρυνση των τμημάτων του οξειδίου που έχει διασπαστεί και επιτρέπει την πραγματική επαφή μετάλλου με μέταλλο, δηλαδή το σχηματισμό μεταλλουργικού δεσμού [Ajdelstajn et al. 2006, Grujicic et al. 2003, Li et al. 2007b, Li et al. 2009, Price et al. 2007].

### **1.2.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ-ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ**

Με βάση την επικρατέστερη θεωρία για το μηχανισμό σύνδεσης, η έντονη πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων λόγω της πρόσκρουσης διασπά το επιφανειακό φιλμ οξειδίου. Έτσι, δημιουργείται στενή σύνδεση μεταξύ σωματιδίου-υποστρώματος και μεταξύ των σωματιδίων μέσω της υψηλής τοπικής πίεσης [Ajdelstajn et al. 2006, Dykhuizen et al. 1998, Dykhuizen et al. 1999, Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Jodoin et al. 2006b, Karthikeyan et al. 2001, Li et al. 2004b, Li et al. 2006b, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2007d, Li et al. 2007e, Li et al. 2009, Lima et al. 2002a, Lima et al. 2002b, Maev et al. 2006, Pattison et al. 2007, Pattison et al. 2008, Sansoucy et al. 2006]. Το υπόστρωμα, δηλαδή, υφίσταται επιφανειακή φθορά από την πρόσκρουση των αρχικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του στρώματος οξειδίου. Τα σωματίδια συνδέονται με τη μεταλλική επιφάνεια που έχει μόλις εκτεθεί. Η συνεχής ροή σωματιδίων οδηγεί στην απόθεση νέων σωματιδίων και στο χτίσιμο της επικάλυψης, μέσω των προσκρούσεων υψηλής ταχύτητας [Price et al. 2007]. Η θεωρία αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι πλήθος όλκιμων υλικών (π.χ. μέταλλα και πλαστικά) μπορούν να ψεκαστούν και να αποτεθούν εξαιτίας της παραμόρφωσής τους. Αντιθέτως, τα μη όλκιμα υλικά (όπως τα κεραμικά) θα πρέπει για να αποτεθούν, να ψεκαστούν μαζί με όλκιμο υλικό ή να ψεκαστούν σε όλκιμο υπόστρωμα σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα. Επίσης, η θεωρία αυτή εξηγεί την ύπαρξη της ελάχιστης κρίσιμης ταχύτητας, που απαιτείται για την επιτυχή απόθεση των σωματιδίων. Θα πρέπει να υπάρχει επαρκής κινητική ενέργεια ώστε να παραμορφωθεί πλαστικά το στερεό υλικό [Dykhuizen et al. 1998, Dykhuizen et al. 1999, Grujicic et al. 2003, Grujicic et al. 2004, Karthikeyan et al. 2001, Li et al. 2006b, Li et al. 2007e, Li et al. 2009, Lima et al. 2002a, Maev et al. 2006].

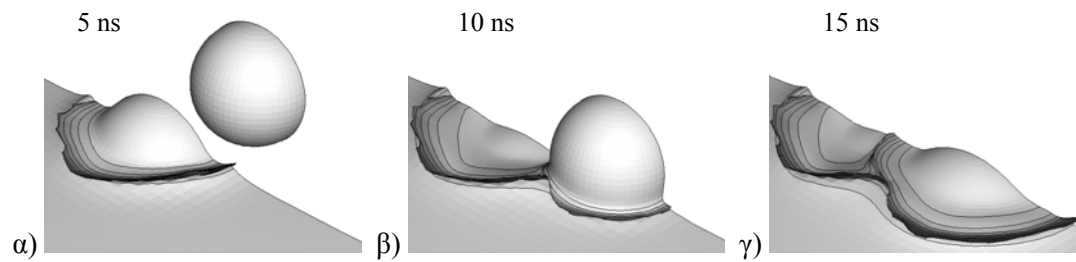
Ο μηχανισμός σύνδεσης μεταξύ σωματιδίων και υποστρώματος και μεταξύ σωματιδίων που προσκρούουν πάνω σε άλλα που έχουν ήδη αποτεθεί, βασίζεται στη διείδυση των σωματιδίων στο υπόστρωμα, στη θέρμανση των διεπιφανειών και στην εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής επαφής (jet) λόγω της πρόσκρουσης με υψηλή ταχύτητα [Champagne et al. 2005]. Στις διεπιφάνειες, όπου οι παραμορφώσεις

είναι υψηλότερες, το υλικό παρουσιάζει ιξώδη συμπεριφορά και εξωθείται προς την περιφέρεια του σωματιδίου σχηματίζοντας το αποκαλούμενο “jet” [King et al. 2008a]. Τα φαινόμενα αυτά που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού, περιγράφονται στο Σχήμα 1.13, στο οποίο μοντελοποιήθηκε η συμπεριφορά ενός σωματιδίου που προσέκρουσε σε υπόστρωμα αλουμινίου [Champagne et al. 2005, Grujicic et al. 2003]. Στην εργασία των Grujicic et al. [Grujicic et al. 2003] μελετήθηκε μεταξύ άλλων η περίπτωση της πρόσκρουσης σωματιδίου χαλκού σφαιρικού σχήματος πάνω σε υπόστρωμα αλουμινίου για ταχύτητα πρόσκρουσης 650 m/s. Στα Σχήματα 1.13α-δ φαίνεται η εξέλιξη της πρόσκρουσης σε διαφορετικούς χρόνους (5 ns έως 50 ns).



**Σχήμα 1.13:** Η εξέλιξη του σχήματος ενός σωματιδίου χαλκού (διαμέτρου 20 μm στη σκόνη τροφοδοσίας) και ο σχηματισμός κρατήρα στο υπόστρωμα αλουμινίου για ταχύτητα πρόσκρουσης 650 m/s σε χρόνους: α) 5 ns, β) 20 ns, γ) 35 ns και δ) 50 ns [Grujicic et al. 2003].

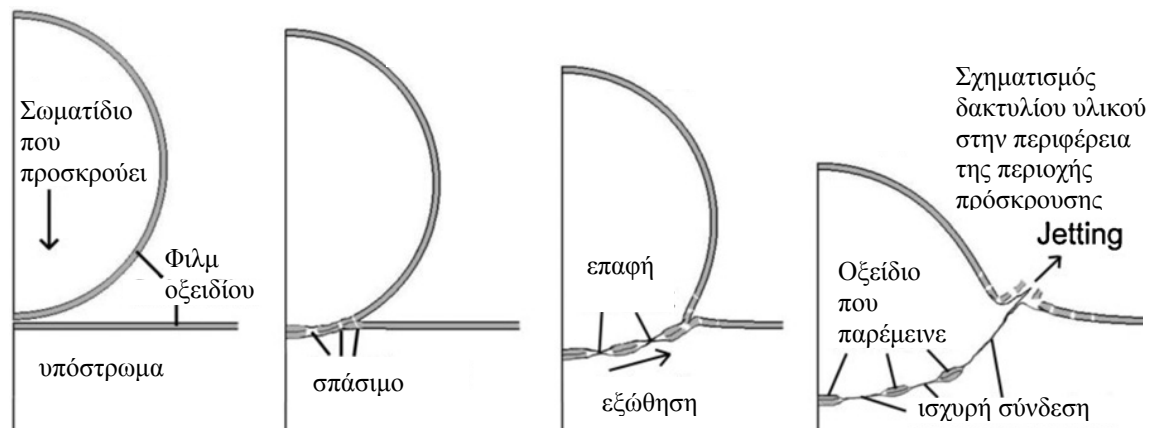
Επίσης, στο Σχήμα 1.14 φαίνεται το αποτέλεσμα της τρισδιάστατης μοντελοποίησης της πρόσκρουσης δύο σωματιδίων χαλκού διαμέτρου 5 μm σε υπόστρωμα χαλκού από τη μελέτη των Assadi et al. [Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2006b]. Η αρχική απόσταση ανάμεσα στα δύο σωματίδια επέτρεψε τη διείσδυση του πρώτου σωματιδίου στο υπόστρωμα πριν το δεύτερο σωματίδιο προσκρούσει στην επιφάνεια (Σχήμα 1.14α). Ο σχηματισμός δακτυλίου υλικού γύρω από τη ζώνη πρόσκρουσης ήταν φανερός και για τα δύο σωματίδια (Σχήμα 1.14β). Ωστόσο, ο σχηματισμός στο δεύτερο σωματίδιο επηρεάστηκε από την αλλαγή στη μορφολογία του υποστρώματος λόγω της πρόσκρουσης του πρώτου σωματιδίου (Σχήμα 1.14γ).



**Σχήμα 1.14:** Τρισδιάστατη μοντελοποίηση της πρόσκρουσης δύο σωματιδίων χαλκού 5μm με αρχική ταχύτητα πρόσκρουσης 600 m/s και αρχική θερμοκρασία 200°C, στα 5, 10 και 15 ns μετά την αρχική επαφή του πρώτου σωματιδίου με το υπόστρωμα [Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2006b].

Η διάσπαση του φυσικού φιλμ οξειδίου<sup>3</sup> που πιθανόν να υπάρχει επιφανειακά στο υπόστρωμα ή/και στα σωματίδια ψεκασμού και ο σχηματισμός δακτυλίου υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης (jetting) κατά τον ψυχρό ψεκασμό μπορούν να παρασταθούν με το Σχήμα 1.15 [Li et al. 2010]. Καθώς το σωματίδιο προσκρούει στην επιφάνεια του υποστρώματος, η πλαστική παραμόρφωση έχει ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη του επιφανειακού φιλμ οξειδίου. Ένα μέρος του φιλμ οξειδίου μπορεί να παραμείνει στην περιοχή επαφής και να ενσωματωθεί στο σωματίδιο ή το υπόστρωμα. Το υπόλοιπο μέρος του φιλμ οξειδίου που βρίσκεται στην περιφέρεια, καθαρίζεται από το σχηματισμό του δακτυλίου υλικού (jet) και εξωθείται προς το εξωτερικό μέρος της διεπιφάνειας. Η μεγάλη παραμόρφωση και η υψηλή τοπική πίεση έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνδεση των διεπιφανειών [Dykhuizen et al. 1998, Grujicic et al. 2003, Hall et al. 2008, Ichikawa et al. 2008, Li et al. 2004b, Li et al. 2007b, Li et al. 2007d, Li et al. 2010, Lima et al. 2002a, Lima et al. 2002b, Wang et al. 2008a]. Η διάσπαση και η εξώθηση του φιλμ οξειδίου συμβαίνει ταυτόχρονα με την επαφή των νέων, καθαρών επιφανειών. Οι Li et al. [Li et al. 2007b] ανέφεραν ότι η αύξηση του πάχους οξειδίου περιόρισε την παραμόρφωση σωματιδίου Al και έκανε πιο δύσκολο το σχηματισμό δακτυλίου υλικού (jet) στις διεπιφάνειες. Μεγαλύτερο πάχος φιλμ οξειδίου σημαίνει ότι απαιτείται περισσότερη κινητική ενέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη ταχύτητα σωματιδίου για να γίνει η σύνδεση των επιφανειών [Li et al. 2010].

<sup>3</sup> Γενικά, παρουσία αέρα αναπτύσσεται φυσικό φιλμ οξειδίου, το οποίο καλύπτει την επιφάνεια ορισμένων μεταλλικών υλικών. Το τυπικό πάχος του φιλμ οξειδίου είναι από μερικά Å έως μερικά nm [Ichikawa et al. 2008].



**Σχήμα 1.15:** Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας σύνδεσης κατά τον ψυχρό ψεκασμό, που συνοδεύεται από τη διάσπαση και την εξώθηση του επιφανειακού φιλμ οξειδίου και το σχηματισμό δακτυλίου υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης [Li et al. 2010].

Σε παραμορφώσεις υψηλού ρυθμού (high strain rate), όπως στον ψυχρό ψεκασμό, η θερμότητα από την πρόσκρουση δημιουργείται αδιαβατικά και ελαττώνει την τάση ροής για παραμόρφωση. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως αδιαβατική διάτμηση [Yoon et al. 2005]. Η αδιαβατική αστάθεια διάτμησης (adiabatic shear instability) είναι ένας από τους κυρίαρχους μηχανισμούς σύνδεσης των μικρο-σωματιδίων και του υποστρώματος ή των μικρο-σωματιδίων μεταξύ τους. Συνοδεύεται από ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού στην επιφάνεια κατά την ιξωδοπλαστική παραμόρφωση για υψηλό ρυθμό παραμορφώσεων. Η υψηλή θερμοκρασία, που μπορεί να φτάσει ακόμη και τη θερμοκρασία τήξης, προκαλεί τοπική μαλάκυνση (thermal softening) [Bae et al. 2008].

Από τα όσα αναφέρθηκαν ήδη, γίνεται φανερό ότι η έντονη πλαστική παραμόρφωση και η αύξηση της θερμοκρασίας στις διεπιφάνειες σωματιδίου-υποστρώματος και σωματιδίου-σωματιδίου είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη σύνδεση κατά τον ψυχρό ψεκασμό [Stoltenhoff et al. 2006]. Στη διεπιφάνεια συμβαίνουν μεγάλες διατμητικές παραμορφώσεις, ενώ στο κέντρο του σωματιδίου το υλικό δεν υφίσταται τόσο έντονη παραμόρφωση. Έχει εκτιμηθεί ότι είναι πιθανοί ρυθμοί παραμόρφωσης μεγαλύτεροι από  $10^7/s$ . Από τη μοντελοποίηση της διεργασίας πρόσκρουσης έχει βρεθεί ότι στα πρώτα 200ns οι πιέσεις φτάνουν τα 0.5GPa και οι παραμορφώσεις περίπου τις 10, που αντιστοιχεί σε ρυθμούς παραμόρφωσης από  $10^6/s$  έως  $5 \times 10^9/s$ . Οι τιμές αυτές εξαρτώνται από την απόσταση από τη διεπιφάνεια και τη θέση στην περιφέρεια του σωματιδίου. Η θερμότητα που αναπτύσσεται από την πλαστική παραμόρφωση έχει περιορισμένο χρόνο να διαχυθεί [Borchers et al. 2005, King et al. 2008a]. Η θεώρηση ότι η αλληλεπίδραση σωματιδίου-σωματιδίου ή σωματιδίου-υποστρώματος είναι αδιαβατική, βασίζεται στο γεγονός ότι η απόσταση θερμικής διάχυσης είναι πολύ μικρή (της τάξης των  $1.7 \times 10^{-6}m$ ) στο σύντομο χρόνο επαφής κατά την πρόσκρουση (της τάξης των  $10^{-8}s$ ) [Ajdelstajn et al. 2006]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στις περιοχές υψηλής παραμόρφωσης παρατηρείται αντίστοιχα μία μείωση στην τάση ροής, που οδηγεί σε περαιτέρω τοπική παραμόρφωση. Στη διεπιφάνεια, όπου η παραμόρφωση είναι

μέγιστη, τα παραπάνω μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα αδιαβατική αστάθεια διάτμησης ή απότομες αλλαγές σε παραμόρφωση και θερμοκρασία. Όταν συμβαίνει αυτό, το υλικό στη διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως ιξώδες και ωθείται ταχύτατα προς την περιφέρεια του σωματιδίου. Πιστεύεται ότι η συμπεριφορά αυτή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη σύνδεση των σωματιδίων και στον καθαρισμό της διεπιφάνειας από τα θραύσματα του φιλμ οξειδίου [Borchers et al. 2005, King et al. 2008a, King et al. 2008b, Klinkov et al. 2005, Li et al. 2006b, Li et al. 2009, Papyrin et al. 2003].

Οι Assadi et al. [Assadi et al. 2003b, Price et al. 2007] μελέτησαν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων που προσέκρουαν σε μια επιφάνεια. Διαπίστωσαν ότι, οι προηγούμενες προσκρούσεις στο υπόστρωμα επηρεάζουν τις αστάθειες λόγω διάτμησης που δημιουργούνται στα επόμενα σωματίδια. Επιπλέον, η κατανομή της παραμόρφωσης και της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια σωματιδίου-σωματιδίου ήταν ανομοιόμορφη. Υπέδειξαν ότι αυτό σημαίνει πως η σύνδεση περιορίστηκε σε ένα μέρος των επιφανειών που αλληλεπιδρούν. Αυτό, πιθανότατα, συνέβη λόγω του ότι το στρώμα οξειδίου δεν διασπάστηκε επαρκώς κατά την πρόσκρουση. Με βάση τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης, η έντονη πλαστική παραμόρφωση στην τιμή της κρίσιμης ταχύτητας περιορίστηκε στην περιφέρεια της διεπιφάνειας σωματιδίου-υποστρώματος. Αυτό σημαίνει πως το να γίνει πιο μαλακή ολόκληρη η διεπιφάνεια θα απαιτούσε υψηλότερη κινητική ενέργεια των σωματιδίων που προσέκρουαν. Επίσης, διαπίστωσαν πως για την επιτυχή σύνδεση αρκεί η επίτευξη υψηλού ρυθμού παραμόρφωσης (εξαιτίας των ασταθειών διάτμησης) σε ένα μέρος της περιοχής επαφής.

Στη μελέτη των Grujicic et al. [Grujicic et al. 2003] διερευνήθηκε μέσω αριθμητικής μοντελοποίησης ο μηχανισμός σύνδεσης των σωματιδίων της σκόνης με το υπόστρωμα. Διαπιστώθηκε ότι η κρίσιμη ταχύτητα σχετιζόταν με την επίτευξη του σχηματισμού jet στη διεπιφάνεια σωματιδίου-υποστρώματος. Οι υψηλές πιέσεις επαφής σωματιδίου-υποστρώματος και η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής επαφής επιτυγχάνονται μέσω της υψηλής κινητικής ενέργειας σωματιδίου και ελέγχουν τη σύνδεση των διεπιφανειών. Η αστάθεια στη διεπιφάνεια εξαιτίας του διαφορετικού ιξώδους των δύο υλικών και ο σχηματισμός «στροβίλων» ενισχύουν τη σύνδεση, αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής. Μπορεί να προκληθεί ανάμιξη των υλικών στη διεπιφάνεια και μηχανική δια-σύνδεση των δύο υλικών.

**Συνοπώς**, τα παραπάνω φαινόμενα έχουν ως αποτέλεσμα τη μηχανική σύνδεση ή τη δημιουργία μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ επικάλυψης-υποστρώματος και μεταξύ των σωματιδίων [Ajdelstajn et al. 2006, Hall et al. 2008]. Κατά την πρόσκρουση συμβαίνουν δύο διαφορετικές διεργασίες παραμόρφωσης. Η μία σχετίζεται με την παραμόρφωση του σωματιδίου και η άλλη είναι η έντονη τοπική παραμόρφωση στα όρια μεταξύ των σωματιδίων (όπως αναφέρθηκε εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης ή αδιαβατική αστάθεια διάτμησης). Η πρώτη διεργασία παραμόρφωσης είναι υπεύθυνη για τη μηχανική σύνδεση των σωματιδίων που αποτελούν την

επικάλυψη. Η δεύτερη διεργασία προωθεί το σχηματισμό μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ των διεπιφανειών [Ajdelsztajn et al. 2006].

### **1.2.8 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΤΗΞΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΥΧΡΟ ΨΕΚΑΣΜΟ**

Οι απόψεις των ερευνητών για το εάν συμβαίνει τοπική τήξη ή όχι κατά τον ψυχρό ψεκασμό δίστανται. Κάποιοι έχουν αναφέρει τοπική τήξη στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος (ή σωματιδίου-σωματιδίου) ως αποτέλεσμα της υψηλής ενέργειας κατά την πρόσκρουση. Αντιθέτως, άλλοι έχουν διαπιστώσει την απουσία τήξης στη διεπιφάνεια και απέδωσαν την πρόσφυση αποκλειστικά και μόνο στην έντονη πλαστική παραμόρφωση, που διασπά το επιφανειακό φιλμ οξειδίου [Ajdelsztajn et al. 2006, Mondoux et al. 2004, Novoselova et al. 2006, Sansoucy et al. 2006, Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005]. Έχει επίσης αναφερθεί ότι η αδιαβατική αστάθεια διάτμησης στη διεπιφάνεια μπορεί να προκαλέσει την τοπική ανάμιξη των υλικών και να δημιουργήσει μηχανική δια-σύνδεση [Li et al. 2007e].

Σε κάποιες μελέτες έχει αναφερθεί ότι η τοπική θερμοκρασία στην περιοχή επαφής (διεπιφάνεια) πιθανότατα έφτασε το σημείο τήξης υλικών όπως, Al, Zn και Ti-6Al-4V [King et al. 2008a, Papyrin et al. 2002, Papyrin et al. 2003]. Οι Papyrin et al. [Papyrin et al. 2002] ανέφεραν ότι η ταχύτητα σωματιδίου στην οποία η θερμοκρασία φτάνει το σημείο τήξης, εξαρτήθηκε από τη διάμετρο σωματιδίου και την αρχική θερμοκρασία σωματιδίου και υποστρώματος. Επίσης, στη διεπιφάνεια επικάλυψης Cu - υποστρώματος Al βρέθηκαν από τους Barradas et al. [Barradas et al. 2007, King et al. 2008a, King et al. 2008b] στρώματα AlCu και Al<sub>2</sub>Cu πάχους nm. Ο χρόνος αλληλεπίδρασης (20ns) σωματιδίου-υποστρώματος δεν ήταν αρκετός για να εξηγήσει τα αποτελέσματα αυτά χωρίς να υποτεθεί διάχυση σε κατάσταση τήξης. Σε μελέτη των Wank et al. [Wank et al. 2006, King et al. 2008a] διαπιστώθηκε τυρβώδης ανάμειξη των υλικών της επικάλυψης Zn και των υποστρωμάτων κράματος αλουμινίου (AA7022) και κράματος μαγνησίου (AZ91). Από την ανάμειξη επικάλυψης και υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια σχηματίστηκαν μεσομεταλλικές φάσεις (MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>5</sub>Zn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> και Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub>Al<sub>6</sub>). Επιπλέον, μετά τον ψυχρό ψεκασμό Al σε υπόστρωμα Ni έχει αναφερθεί η ύπαρξη φάσης Ni<sub>3</sub>Al στη διεπιφάνεια. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να έλαβε χώρα τήξη για το σχηματισμό της φάσης αυτής [Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005].

Στην εργασία των Li et al. [Li et al. 2004b] αναφέρθηκε ότι ήταν πιθανή η τήξη σωματιδίων Zn τοπικά, δηλαδή στην περιοχή επαφής κατά την πρόσκρουση. Τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν από την προσομοίωση της πρόσκρουσης, αλλά και από την παρατήρηση της μικροδομής μέσω TEM (Transmission Electron Microscopy). Σε άλλη μελέτη των Li et al. [Li et al. 2007a, Li et al. 2007e] διαπιστώθηκε ότι πιθανότατα συνέβη τοπική τήξη στις διεπιφάνειες σωματιδίων (Al2319, Al-12Si, Ti, Ti6Al4V) για συγκεκριμένες συνθήκες πρόσκρουσης. Το χαμηλό σημείο τήξης και η αντίδραση με την ατμόσφαιρα αναφέρθηκαν ως οι δύο κύριοι παράγοντες, που συμβάλλουν στην



τοπική τήξη κατά την πρόσκρουση στον ψυχρό ψεκασμό. Η τοπική τήξη ευνοεί το σχηματισμό μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ των σωματιδίων και ενισχύει τη συνάφεια της επικάλυψης. Επίσης, οι Zhang et al. [Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005, Li et al. 2007e] διαπίστωσαν την τήξη του υποστρώματος Sn που προκλήθηκε από την πρόσκρουση σωματιδίων Al με ήλιο ως αέριο διεργασίας.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους King et al. [King et al. 2008b] βρέθηκε ότι τα σωματίδια χαλκού εισχώρησαν σε βάθος (περίπου  $1.1 \times$  αρχική διάμετρο σωματιδίου) στο υπόστρωμα αλουμινίου. Επίσης, διαπιστώθηκε η παρουσία σφαιροειδών σωματιδίων (μεγέθους  $< 1\mu\text{m}$ ) τηγμένου αλουμινίου. Τα σταγονίδια αυτά είχαν εκτιναχθεί από τα χείλη των κρατήρων, δηλ. από τις περιοχές πρόσκρουσης των σωματιδίων χαλκού στο υπόστρωμα. Αυτό σημαίνει ότι η θερμότητα που αναπτύχθηκε στις ζώνες αδιαβατικής διάτμησης ήταν επαρκής για την τήξη του αλουμινίου. Η τήξη αυτή περιορίστηκε σε ένα μικρό όγκο του υλικού κοντά στη διεπιφάνεια, χωρίς να επηρεάσει τον κύριο όγκο του σωματιδίου ή του υποστρώματος. Οι Grujicic et al [Grujicic et al. 2003] συμφωνούν ότι οι προϋποθέσεις για την τήξη του αλουμινίου (κατά την πρόσκρουση Cu σε Al και το αντίστροφο) πληρούνται μόνο για ένα μικρό ποσοστό της διεπιφάνειας. Ο σχηματισμός μικρών σφαιρικών σωματιδίων στην περιφέρεια σωματιδίων Zn που αποτέθηκαν με ψυχρό ψεκασμό, παρατηρήθηκε από τους Li et al. [Li et al. 2004b]. Τα μικρά αυτά σωματίδια-σταγονίδια προήλθαν από την τοπική τήξη λόγω πρόσκρουσης και εξωθήθηκαν στην περιφέρεια της περιοχής επαφής.

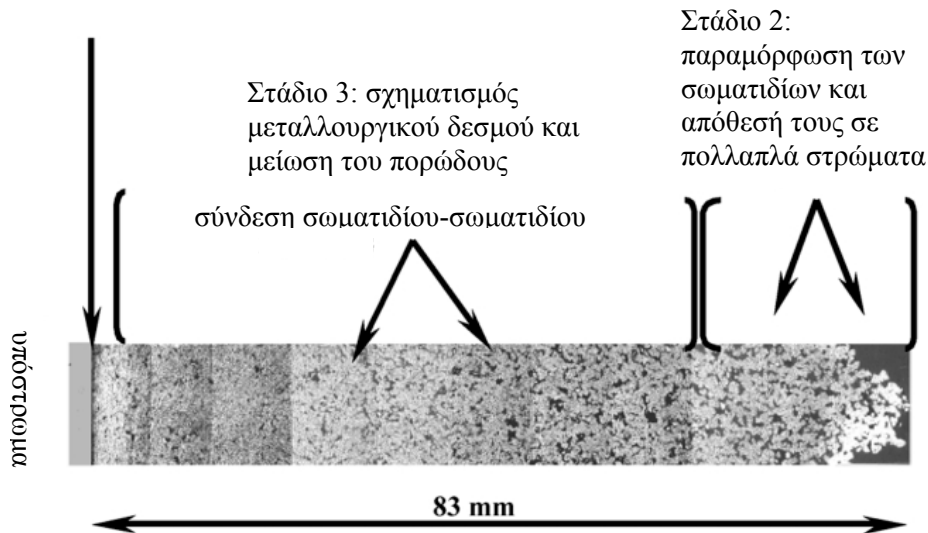
Ωστόσο, δεν παρατηρούνται πάντα σημάδια τήξης στη διεπιφάνεια και γι' αυτό δε θεωρείται αναγκαία προϋπόθεση για την επιτυχή σύνδεση. Η ύπαρξη τήξης εξαρτάται από την παραμόρφωση και από τις θερμικές ιδιότητες του υλικού (π.χ. ειδική θερμότητα και σημείο τήξης). Επίσης, οι παράμετροι του ψυχρού ψεκασμού (θερμοκρασία της δέσμης ψεκασμού, πίεση, κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, ταχύτητα κ.ά.) είναι πολύ σημαντικές και ποικίλλουν σε κάθε μελέτη [King et al. 2008a]. Για παράδειγμα, από υπολογισμούς των Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2001, Papyrin et al. 2003] για την πρόσκρουση σωματιδίου χαλκού σε υπόστρωμα χαλκού προέκυψε ότι η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια μπορεί να φτάσει το σημείο τήξης του χαλκού. Αντιθέτως, από τους Dykhuizen et al. [Dykhuizen et al. 1999, Papyrin et al. 2003] δεν παρατηρήθηκε τήξη στην περίπτωση της πρόσκρουσης χαλκού σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα.

### **1.2.9 ΣΤΑΔΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ**

Μία ακόμη μελέτη στην οποία αναφέρθηκε ότι δε συνέβη τήξη, αλλά η σύνδεση οφειλόταν στην παραμόρφωση και στη διάσπαση του επιφανειακού φιλμ οξειδίου, ήταν αυτή των Van Steenkiste et al. [Van Steenkiste et al. 2002, Zhang et al. 2005]. Με βάση τις παρατηρήσεις από τον ψυχρό ψεκασμό σωματιδίων αλουμινίου ( $>50\mu\text{m}$ ), διαπιστώθηκαν τέσσερα στάδια σχηματισμού της επικάλυψης. Στο Σχήμα 1.16, που

προέκυψε από τη σύνθεση φωτογραφιών, παρουσιάζεται η διαδικασία δημιουργίας της επικάλυψης. Είναι φανερή η μείωση των κενών, και συνεπώς η αύξηση της πυκνότητας, προχωρώντας από την επιφάνεια της επικάλυψης προς το υπόστρωμα. Ο μεγάλος αριθμός και το μέγεθος των πόρων μειώθηκε εξαιτίας των διαδοχικών προσκρούσεων σωματιδίων.

Στάδιο 1: σχηματισμός κρατήρων στο υπόστρωμα, χτίσιμο του πρώτου στρώματος σωματιδίων



επικάλυψη αλουμινίου σε υπόστρωμα αλουμινίου

(με ελαφρά χημική προσβολή) 100x

**Σχήμα 1.16:** Φωτογραφία από δείγμα Al μετά από χημική προσβολή, όπου παρουσιάζονται τα στάδια 1, 2 και 3 της διεργασίας χτίσιματος της επικάλυψης [Van Steenkiste et al. 2002].

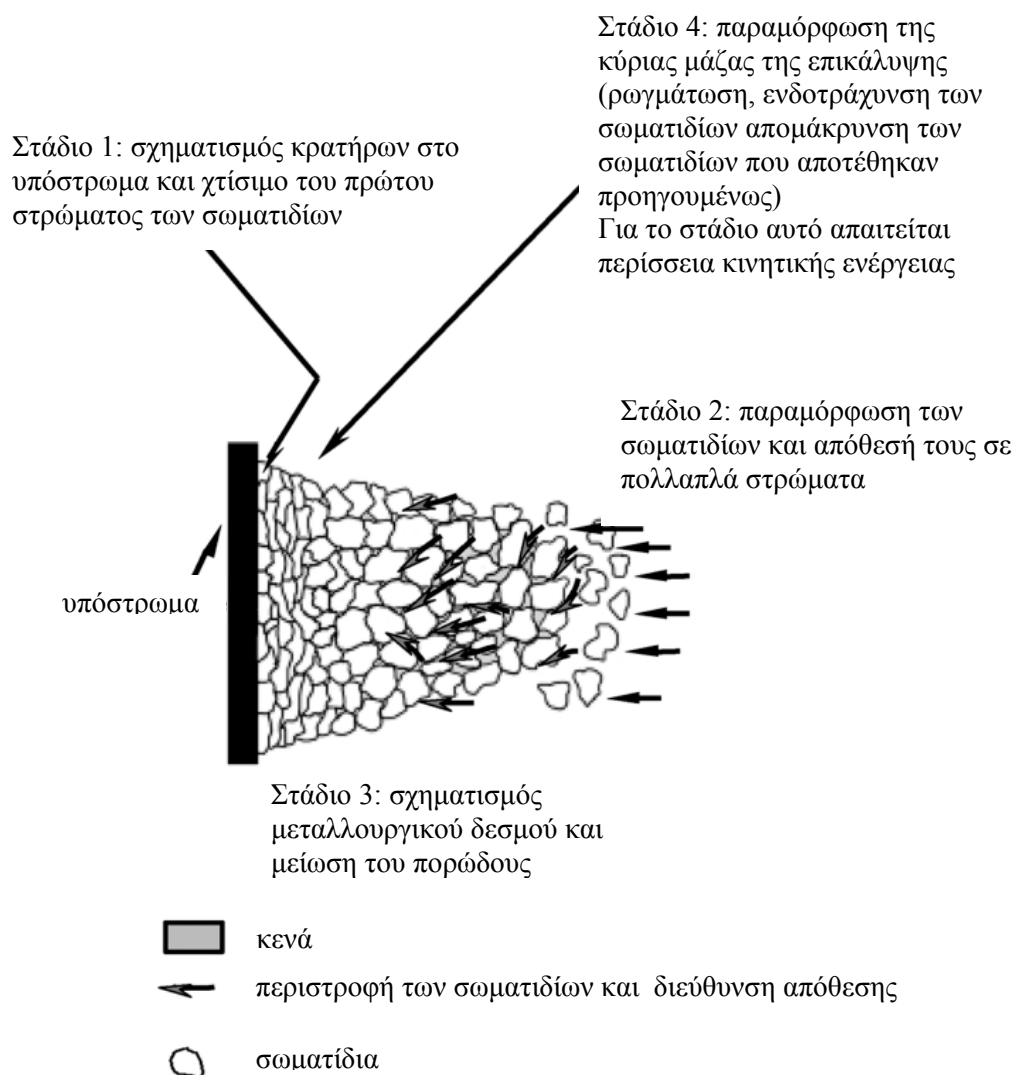
Η διαδικασία χτίσιματος της επικάλυψης διαιρέθηκε σε τέσσερα βασικά φαινόμενα (Σχήμα 1.17) [Van Steenkiste et al. 2002]:

**στάδιο 1ο:** σχηματισμός κρατήρων στο υπόστρωμα και χτίσιμο του πρώτου στρώματος σωματιδίων (παραμόρφωση του υποστρώματος, σπάσιμο των επιφανειακών οξειδίων στα μεταλλικά σωματίδια και στο υπόστρωμα)

**στάδιο 2ο:** παραμόρφωση των σωματιδίων και απόθεσή τους (χτίσιμο της επικάλυψης σε πολλαπλά στρώματα)

**στάδιο 3ο:** σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ των σωματιδίων (σύνδεση σωματιδίου-σωματιδίου) και μείωση του πορώδους

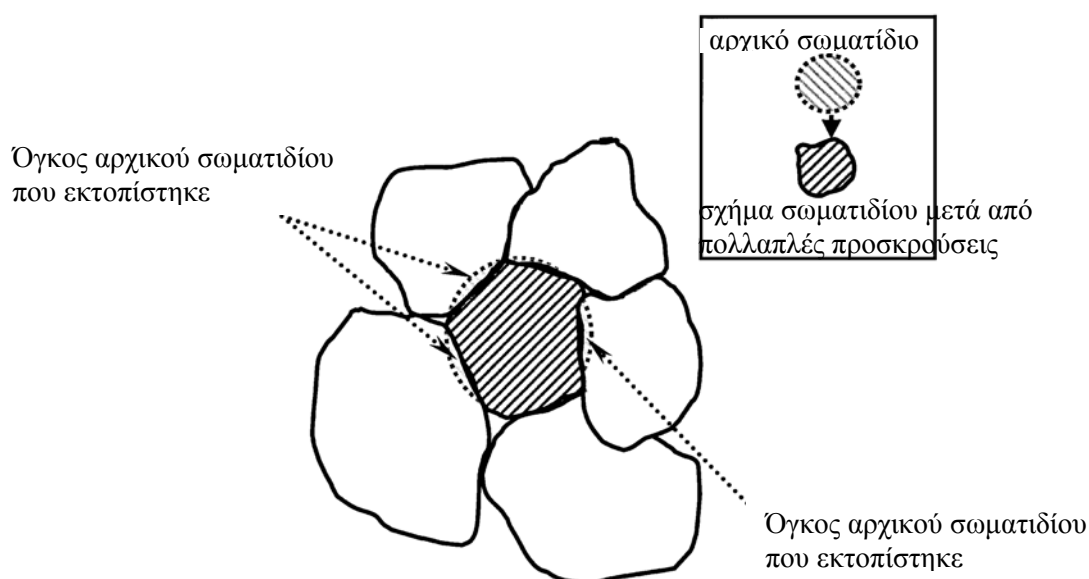
**στάδιο 4ο:** περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας της επικάλυψης και ενδοτράχυνσή της



**Σχήμα 1.17:** Στάδια σχηματισμού της επικάλυψης κατά τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού [Van Steenkiste et al. 2002].

Στο **πρώτο στάδιο** σχηματισμού της επικάλυψης σχηματίστηκαν στο υπόστρωμα κρατήρες από την πρόσκρουση σωματιδίων που δεν είχαν την απαιτούμενη ταχύτητα για να συνδεθούν. Τα σωματίδια που η ταχύτητά τους ξεπέρασε την κρίσιμη, αποτέθηκαν στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας το πρώτο στρώμα της επικάλυψης. Γύρω από τους περισσότερους κρατήρες παρατηρήθηκαν ελαφρά ανασηκωμένα άκρα. Το **δεύτερο στάδιο** γίνεται καλύτερα κατανοητό με το Σχήμα 1.18 Στο διάγραμμα αυτό, με διακεκομμένη γραμμή σημειώθηκε το αρχικό περίγραμμα ενός ιδανικά σφαιρικού σωματιδίου. Όταν η θερμοκρασία του αερίου και η ταχύτητα σωματιδίου ήταν αρκετά υψηλή, μπορούσε να συμβεί μείωση του πορώδους μέσω της περιστροφής και της παραμόρφωσης των σωματιδίων. Πρόκειται για επίδραση πολλαπλών σωματιδίων, που ξεκίνησε από την πρόσκρουση του σωματιδίου στην επιφάνεια των άλλων σωματιδίων, τα οποία πιάστηκαν προς τα γειτονικά τους. Βέβαια, τα σωματίδια που συνδέθηκαν (και/ή το υπόστρωμα) παραμορφώθηκαν επαρκώς, ώστε η κινητική ενέργεια του σωματιδίου που προσέκρουσε να μετατραπεί ανελαστικά σε παραμόρφωση και θερμότητα [Van Steenkiste et al. 2002].

Με την αύξηση της ταχύτητας πρόσκρουσης του σωματιδίου ενισχύθηκε η μείωση του πορώδους. Ο όγκος του υλικού που εκτοπίστηκε ήταν η διαφορά μεταξύ του όγκου του αρχικού σωματιδίου (σημειώνεται με την ανοιχτόχρωμη διαγράμμιση) και του τελικού όγκου του σωματιδίου (σημειώνεται με τη σκούρα διαγράμμιση, Σχήμα 1.18). Καθώς αυξανόταν η πυκνότητα της επικάλυψης, εκτοπίστηκε το υλικό στα σημεία επαφής, η επιφάνεια επαφής αυξήθηκε σε μέγεθος και το υλικό μετακινήθηκε στα κενά μεταξύ των σωματιδίων. Δηλαδή, η παραπάνω επίδραση της πρόσκρουσης σωματιδίου ήταν μία συμπιεστική δράση – σφαιροβολή (μικρο-βομβαρδισμός με σωματίδια) [Van Steenkiste et al. 2002].



**Σχήμα 1.18:** Διάγραμμα της διαδικασίας μετασχηματισμού από το στάδιο 2 στο στάδιο 3. Με διακεκομμένη γραμμή σημειώνεται το περίγραμμα του αρχικού, σφαιρικού σωματιδίου (ανοιχτόχρωμη διαγράμμιση). Η σκούρα γραμμή είναι το περίγραμμα της επιφάνειας του σωματιδίου μετά τη συμπίεση και την παραμόρφωσή του (σκουρόχρωμη διαγράμμιση) [Van Steenkiste et al. 2002].

Σε ακόμη μεγαλύτερες ταχύτητες πρόσκρουσης άρχισαν να σχηματίζονται μεταλλουργικοί δεσμοί, καθώς οι επιφάνειες των σωματιδίων ήρθαν σε επαφή λόγω της παρουσίας μεγάλων τάσεων από την πρόσκρουση. Αυτή είναι η αρχή του **τρίτου σταδίου**. Περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας πρόσκρουσης οδήγησε σε αύξηση του σχηματισμού μεταλλουργικών δεσμών μεταξύ των σωματιδίων. Αυτός ο συνεχής βομβαρδισμός (μικρο-σφαιροβολή) στα στάδια 2 και 3 οδήγησε στην ενδοτράχυνση της επικάλυψης (**τέταρτο στάδιο**). Κατά τα στάδια 1 έως 4 έλαβε χώρα αμμοβολή εξαιτίας του διασκορπισμού των σωματιδίων που δε συνδέθηκαν με το υπόστρωμα. Αυτό έγινε φανερό όταν η θερμοκρασία του αερίου ήταν πολύ χαμηλή για το σχηματισμό επικάλυψης. Το υπόστρωμα καθαρίστηκε και απέκτησε τραχύτητα εξαιτίας του διασκορπισμού των σωματιδίων. Η διεργασία αυτή συνεχίστηκε ακόμη και όταν η θερμοκρασία του αερίου αυξήθηκε, ώστε να σχηματιστεί επικάλυψη. Η αμμοβολή συναγωνιζόταν με τη διεργασία σύνδεσης και η επικάλυψη σχηματίστηκε όταν τα

σωματίδια που συνδέθηκαν ήταν περισσότερα από εκείνα που προκάλεσαν αμμοβολή [Van Steenkiste et al. 20024].

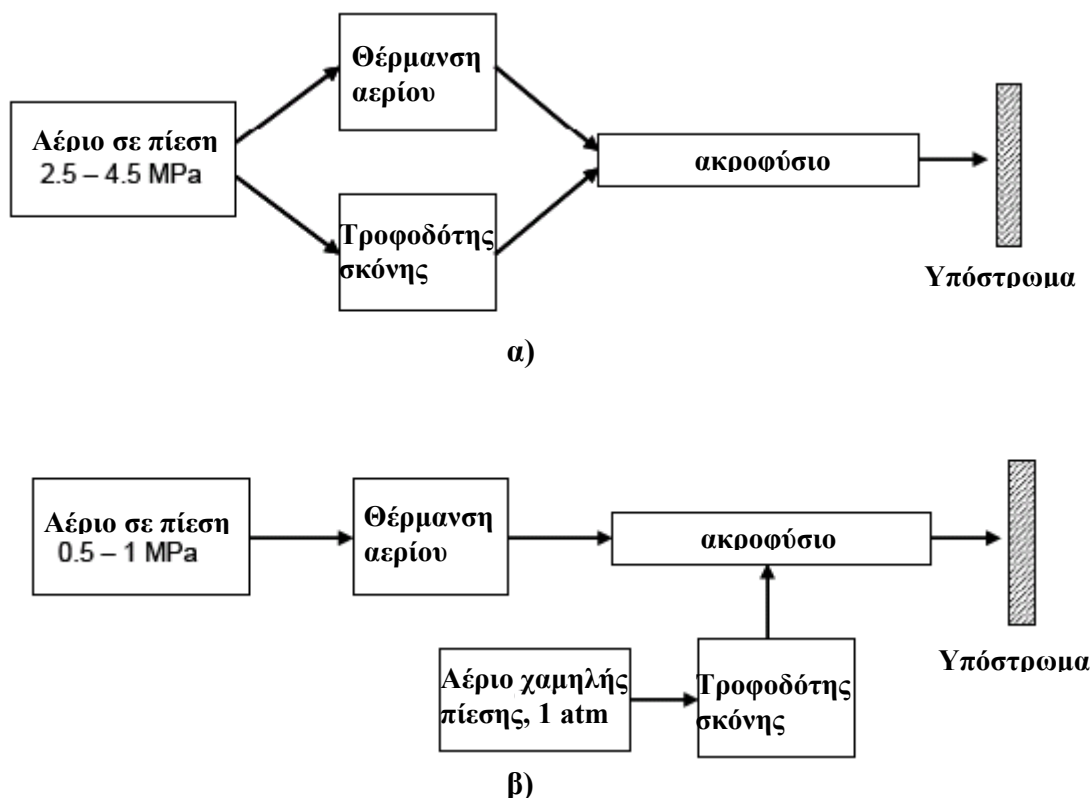
Παρόλο που αναφέρθηκαν τέσσερα ξεχωριστά στάδια, στην πραγματικότητα υπάρχει μία βαθμιαία μετάβαση από το ένα στο άλλο με βάση την ταχύτητα του σωματιδίου. Για παράδειγμα, η μείωση του πορώδους (στάδιο 2) συνέχισε να συμβαίνει μετά την έναρξη του σταδίου 3. Επίσης, η ενδοτράχυνση του σταδίου 4 συνέβαινε ακόμη και κατά το σχηματισμό των συνδέσεων στο στάδιο 3. Ο ρυθμός χτισίματος της επικάλυψης προέκυψε από τον ανταγωνισμό μεταξύ των επιδράσεων των σταδίων 2-4. Η βαρύτητα της επίδρασης κάθε σταδίου εξαρτήθηκε από την ταχύτητα του σωματιδίου και, φυσικά, από τις ιδιότητες του υλικού της σκόνης και του υποστρώματος [Van Steenkiste et al. 2002].

Ως προς το είδος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων, οι Klinkon et al. [Klinkon et al. 2005] διέκριναν δύο στάδια κατά την απόθεση. Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου, ένα λεπτό στρώμα σωματιδίων αποτίθεται στο υπόστρωμα. Το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται από την άμεση αλληλεπίδραση των σωματιδίων με το υπόστρωμα και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος. Στο δεύτερο στάδιο, χτίζεται η επικάλυψη αποκτώντας το επιθυμητό τελικό πάχος. Τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια που έχει σχηματιστεί από τα σωματίδια ψεκασμού, που έχουν ήδη αποτεθεί.

#### **1.2.10 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ**

Ο ψυχρός ψεκασμός διακρίνεται σε ψυχρό ψεκασμό υψηλής πίεσης (ή απλά ψυχρό ψεκασμό) και σε ψυχρό ψεκασμό χαμηλής πίεσης. Οι διατάξεις δύο τυπικών συστημάτων ψυχρού ψεκασμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.19. Τα δύο συστήματα διαφέρουν ως προς το αέριο μεταφοράς της σκόνης, την πίεση του αερίου και το σημείο εισαγωγής της σκόνης στο όπλο ψεκασμού. Στο Σχήμα 1.19α φαίνεται το σύστημα υψηλής πίεσης, στο οποίο το κύριο ρεύμα του αερίου και το ρεύμα της σκόνης εισέρχονται στην αρχή του ακροφυσίου. Η διάταξη αυτή απαιτεί υψηλή πίεση αερίου στον τροφοδότη σκόνης και συνήθως εφαρμόζεται σε σταθερά συστήματα ψυχρού ψεκασμού. Όταν τα σωματίδια της σκόνης πρέπει να αποκτήσουν υψηλή ταχύτητα χρησιμοποιείται αέριο χαμηλού μοριακού βάρους, όπως το ήλιο. Στο σύστημα χαμηλής πίεσης (Σχήμα 1.19β), το ρεύμα της σκόνης εισάγεται στο ακροφύσιο σε ένα σημείο, όπου το αέριο έχει διασταλλεί σε χαμηλή πίεση. Για τη μεταφορά της σκόνης από τον τροφοδότη χρησιμοποιείται αέρας ατμοσφαιρικής πίεσης. Έτσι, εξαλείφεται η ανάγκη εισαγωγή της σκόνης σε υψηλή πίεση και αποφεύγεται η πιθανή φθορά και το φράξιμο του ακροφυσίου. Εφόσον το σύστημα αυτό δεν απαιτεί τροφοδότη σε υψηλή πίεση αερίου, εφαρμόζεται συχνά σε φορητά συστήματα ψυχρού ψεκασμού. Το σύστημα χαμηλής πίεσης γενικά χρησιμοποιεί συμπιεσμένο αέρα, αλλά και άζωτο. Από το Υπουργείο Άμυνας των Η.Π.Α. έχουν αναφερθεί τιμές των παραμέτρων ψεκασμού για

τα δύο συστήματα (Πίνακας 1.4). Οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές και όχι περιοριστικές για τη χρήση των δύο συστημάτων ψυχρού ψεκασμού [MIL-STD-3021, Villafuerte 2005].



**Σχήμα 1.19:** Διατάξεις συστημάτων ψυχρού ψεκασμού: α) υψηλής πίεσης και β) χαμηλής πίεσης [MIL-STD-3021].

**Πίνακας 1.4:** Παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων ψυχρού ψεκασμού υψηλής και χαμηλής πίεσης [MIL-STD-3021].

	<i>Σύστημα υψηλής πίεσης</i>	<i>Σύστημα χαμηλής πίεσης</i>
Αέριο διεργασίας	N <sub>2</sub> , He, αέρας	N <sub>2</sub> , αέρας
Πίεση αερίου, MPa	2.5-4.5	0.5-1.0
Προθέρμανση αερίου, °C	20-800	20-550
Ροή αερίου, m <sup>3</sup> /h	50-150	15-30
Ροή σκόνης, g/s	0.1-1.0	0.1-1.0
Μέγεθος σωματιδίου, μm	5-100	10-80

Στις δύο κατηγορίες συστημάτων ψυχρού ψεκασμού, τα όπλα ψεκασμού υψηλής και χαμηλής πίεσης έχουν τυπική πίεση αερίου 2-5 MPa και 0.3-1 MPa, αντίστοιχα. Τα συστήματα υψηλής πίεσης επιτρέπουν την επίτευξη υψηλότερης ταχύτητας σωματιδίου σε σχέση με τα συστήματα χαμηλής πίεσης. Παρέχουν υψηλότερη απόδοση απόθεσης και τη δυνατότητα ψεκασμού περισσότερων υλικών. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος, αφού χρησιμοποιούν υψηλής πίεσης αέριο (N<sub>2</sub> ή He) σε υψηλό ρυθμό ροής (120-220 m<sup>3</sup>/h). Ο εξοπλισμός ενός συστήματος χαμηλής πίεσης είναι απλούστερος και μικρότερος σε όγκο, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επί τόπου ψεκασμό ενός εξαρτήματος [Irissou et al. 2007b, Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Ogawa et al. 2008].

Στον ψυχρό ψεκασμό χαμηλής πίεσης η θερμοκρασία προθέρμανσης του αερίου της διεργασίας είναι μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και 650°C. Τυπικά, ως αέριο της διεργασίας χρησιμοποιείται συμπιεσμένος αέρας και οι ταχύτητες σωματιδίου είναι περίπου από 350 έως 700 m/s [Koivuluoto et al. 2008]. Με το σύστημα ψεκασμού χαμηλής πίεσης, μέταλλα όπως Al, Zn, Cu, Co και Ni μπορούν να αποτεθούν δημιουργώντας επικαλύψεις με σχετικά καλές ιδιότητες, αλλά χαμηλή απόδοση απόθεσης. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές με γωνίες, καθώς το χαμηλό λειτουργικό κόστος μπορεί να ξεπεράσει την υψηλή κατανάλωση πούδρας [Irissou et al. 2007b, Koivuluoto et al. 2008]. Ένα παράδειγμα υλικού που μπορεί να ψεκαστεί σε χαμηλή πίεση είναι το αλουμίνιο. Το μέταλλο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως σε εξαρτήματα στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική. Είναι, όμως, ένα υλικό στο οποίο είναι δύσκολο να γίνει συγκόλληση ή θερμικός ψεκασμός. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο ψυχρός ψεκασμός χαμηλής πίεσης για την επισκευή εφαρμογών από αλουμίνιο [Ogawa et al. 2008]. Κατά τον ψυχρό ψεκασμό χαμηλής πίεσης, στις μεταλλικές σκόνες μπορεί να προστεθεί μία κεραμική σκληρή φάση, για παράδειγμα σωματίδια αλούμινας [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Koivuluoto et al. 2008].

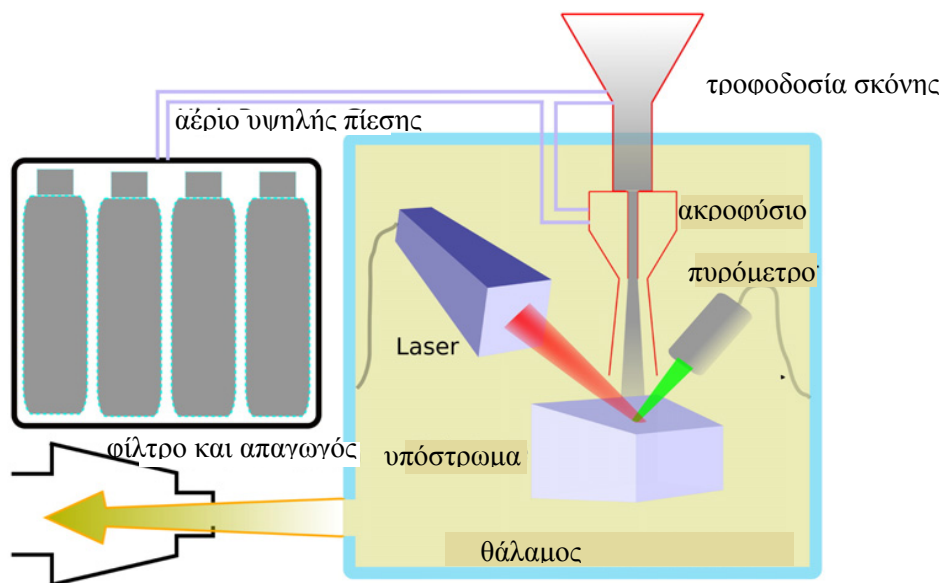
### **1.2.11 ΒΟΗΘΗΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ LASER ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ**

Η πιο πρόσφατη εξέλιξη της τεχνικής τα τελευταία χρόνια αφορά τη χρήση laser είτε στο τυπικό σύστημα ψυχρού ψεκασμού ή στο σύστημα ψεκασμού χαμηλής πίεσης (Laser Assisted Low Pressure Cold Spray, LALPCS). Η ακτινοβολία του laser αλληλεπιδρά με τη δέσμη (spot) ψεκασμού στο υπόστρωμα με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων της επικάλυψης. Στον θερμικό ψεκασμό με τη βοήθεια laser (laser-assisted spraying), ο στόχος της ενέργειας του laser είναι να αυξήσει την ισχύ του όπλου ψεκασμού για την τήξη του υλικού. Έτσι, καθίσταται δυνατή η δημιουργία πιο συμπαγών και με καλύτερη πρόσφυση επικαλύψεων σε σύγκριση με τις συνήθεις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού. Παραδείγματα τεχνικών θερμικού ψεκασμού με χρήση laser που έχουν μελετηθεί, είναι ο ψεκασμός πλάσματος με τη βοήθεια laser και ο ψεκασμός με φλόγα με τη βοήθεια laser [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b].

Στον ψυχρό ψεκασμό με τη βοήθεια laser, η θερμοκρασία πρόσκρουσης αυξάνεται μέσω της θέρμανσης της περιοχής απόθεσης με laser. Έτσι, αποφεύγονται προβλήματα που σχετίζονται με τις υψηλές θερμοκρασίες του αερίου (π.χ. κίνδυνος δημιουργίας επίστρωσης-φράξιμο στο εσωτερικό του ακροφυσίου όταν ψεκάζονται υλικά χαμηλού σημείου τήξης, όπως το αλουμίνιο) και εξαλείφεται η ανάγκη θέρμανσης του αερίου [Bray et al. 2009]. Με τον ψυχρό ψεκασμό σε συνδυασμό με τη χρήση laser, η απόθεση μπορεί να επιτευχθεί σε ταχύτητες σωματιδίων χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται συνήθως με την τυπική τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Κατά τη διεργασία, δε

συμβαίνει σημαντική τήξη του υλικού που αποτίθεται, ούτε παρατηρείται θερμικά επηρεασμένη ζώνη στο υπόστρωμα [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b].

Η τεχνική εφαρμόστηκε το 2006, όταν χρησιμοποιήθηκε laser για τη θέρμανση της περιοχής απόθεσης, ώστε να μαλακώσει το υπόστρωμα και τα σωματίδια. Έτσι, τα σωματίδια αλουμινίου μπορούσαν να αποθεθούν με άζωτο που δεν είχε θερμανθεί και στη σχεδόν μισή τιμή πίεσης αερίου ψυχρού ψεκασμού. Επίσης, οι Bray et al. [Bray et al. 2009] δημιούργησαν επικαλύψεις τιτανίου μέσω του ψυχρού ψεκασμού με τη βοήθεια 1kW diode laser. Οι επικαλύψεις δεν περιείχαν οξειδία και σχηματίστηκαν χωρίς θέρμανση του αερίου και σε μικρότερη ταχύτητα πρόσκρουσης (50%) από αυτήν του τυπικού ψυχρού ψεκασμού. Για την καταγραφή και διατήρηση της θερμοκρασίας στην περιοχή πρόσκρουσης χρησιμοποιήθηκε πυρόμετρο και σύστημα ελέγχου (Σχήμα 1.20). Ο ψυχρός ψεκασμός με laser μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερο λειτουργικό κόστος, καθώς δεν απαιτείται θέρμανση του αερίου και το ήλιο μπορεί να αντικατασταθεί από το άζωτο. Επιπλέον, προσφέρει τη δυνατότητα ψεκασμού επιλεγμένων περιοχών. Συγκεκριμένα, όταν το laser δε λειτουργεί, η ταχύτητα των σωματιδίων είναι μικρότερη από την κρίσιμη ταχύτητα του τυπικού ψυχρού ψεκασμού και συνεπώς δε λαμβάνει χώρα απόθεση.

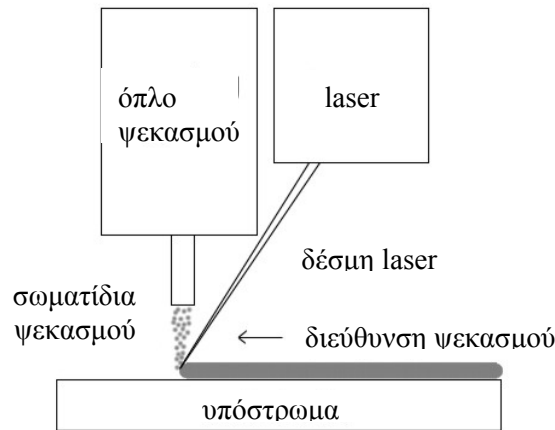


**Σχήμα 1.20:** Το σύστημα ψυχρού ψεκασμού με τη βοήθεια laser, που χρησιμοποιήθηκε από τους Bray et al. Στο σύστημα συμπεριλαμβάνεται πυρόμετρο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας [Bray et al. 2009].

Οι Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b] χρησιμοποίησαν την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού χαμηλής πίεσης σε συνδυασμό με τη χρήση laser (6kW diode laser και 4kW Nd:YAG laser) (Σχήμα 1.21) για την παραγωγή επικαλύψεων  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η δέσμη laser χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολία μαζί με τη δέσμη ψεκασμού και την προθέρμανση του υποστρώματος τοπικά. Η βοηθητική χρήση του laser έκανε την επικάλυψη  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  πιο συμπαγή σε όλο το πάχος της. Επίσης, οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης απόθεσης και το πάχος της επικάλυψης



αυξήθηκε σε συνάρτηση με την ισχύ του laser. Όσον αφορά την επιφάνεια των επικαλύψεων  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ , αυτή ήταν πιο πυκνή σε σχέση με τις αντίστοιχες επικαλύψεις που δεν προετοιμάστηκαν με laser. Η ενέργεια του laser αύξησε την πυκνότητα της επιφάνειας της επικάλυψης  $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ , αν και η επικάλυψη δεν ήταν εντελώς συμπαγής.



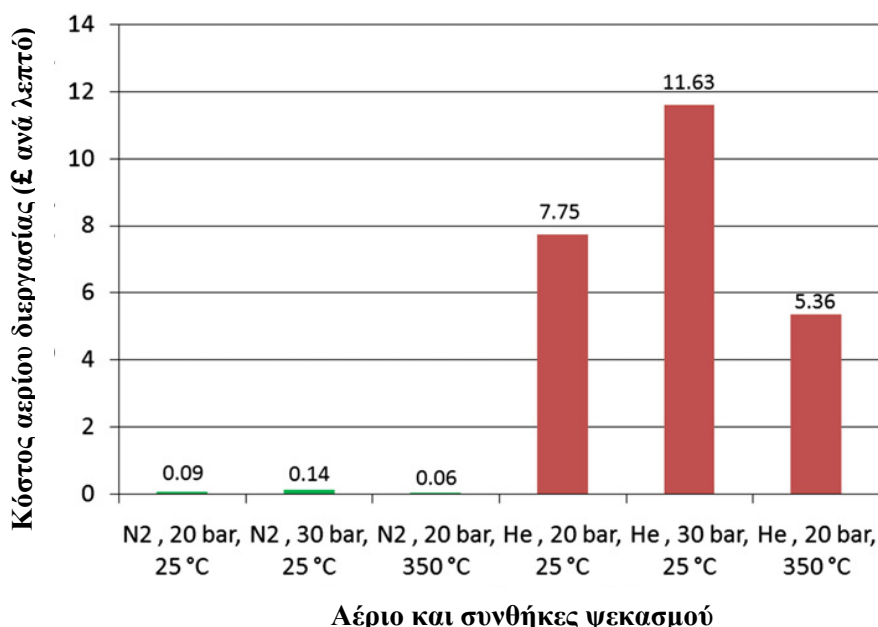
**Σχήμα 1.21:** Η διάταξη του ψυχρού ψεκασμού χαμηλής πίεσης σε συνδυασμό με τη χρήση laser, που χρησιμοποιήθηκε από τους Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b].

### **1.2.12 ΤΟ ΗΛΙΟ ΩΣ ΑΕΡΙΟ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟΝ ΨΥΧΡΟ ΨΕΚΑΣΜΟ ΚΑΙ Η ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ**

Εφόσον η ταχύτητα σωματιδίου είναι υψηλότερη από την κρίσιμη, η απόδοση απόθεσης αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας σωματιδίου. Συνεπώς, για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση απόθεσης θα πρέπει τα περισσότερα σωματίδια να επιταχυνθούν σε ταχύτητα υψηλότερη από την κρίσιμη. Έχουν μελετηθεί διάφοροι τρόποι για την αύξηση της απόδοσης απόθεσης και για τον επιτυχή ψεκασμό σκληρότερων υλικών: αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου, αύξηση της πίεσης του αερίου, αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου που μεταφέρει τη σκόνη και συνεπώς αύξηση της θερμοκρασίας σωματιδίου, η γεωμετρία του ακροφυσίου και η χρήση ηλίου. Οι περισσότερες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού ψεκάζονται χρησιμοποιώντας άζωτο ως αέριο διεργασίας, επειδή είναι αδρανές αέριο και έχει σχετικά χαμηλό κόστος.

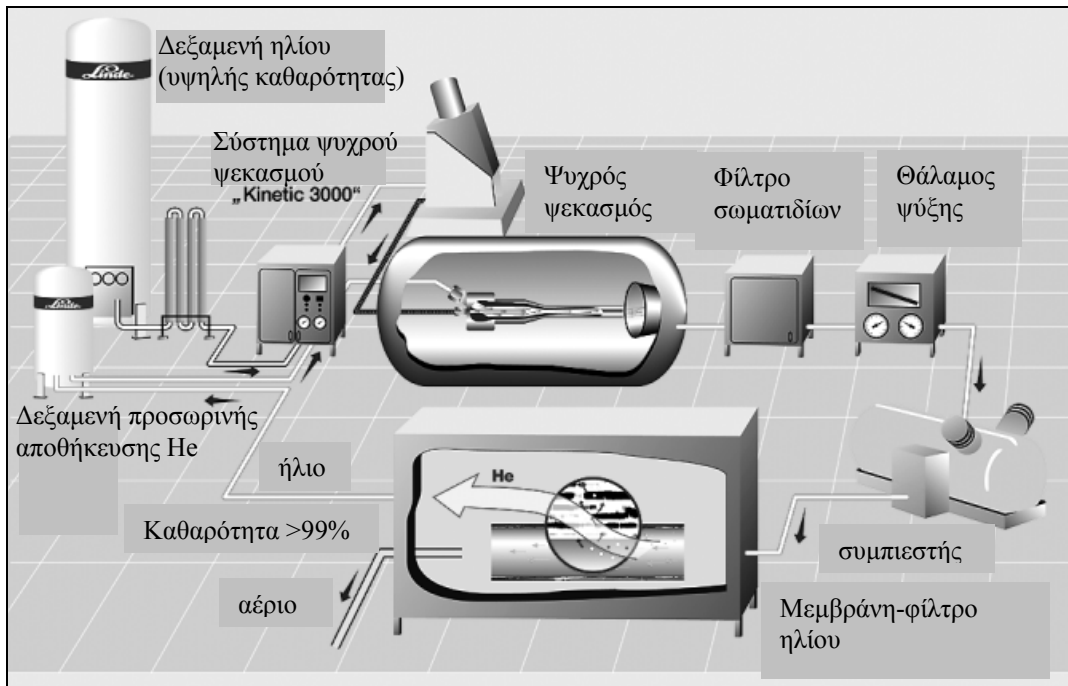
Η χρήση του ηλίου μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα σωματιδίου έως 40% σε σχέση με τη χρήση αζώτου. Έχει αναφερθεί ότι η ταχύτητα σωματιδίου που μπορεί να επιτευχθεί με άζωτο που έχει θερμανθεί είναι 600-700 m/s, ενώ με ήλιο 1000-1200 m/s. Το ήλιο παράγει δέσμη μεγαλύτερης ταχύτητας, εξαιτίας της υψηλότερης ειδικής θερμότητας και του χαμηλότερου μοριακού βάρους. Όταν χρησιμοποιείται ήλιο ως προωθητικό/επιταχυντικό αέριο, το κόστος είναι αρκετά πιο υψηλό σε σχέση με το άζωτο. Στο Σχήμα 1.22 παρουσιάζεται το κόστος του αερίου της διεργασίας (άζωτο ή

ήλιο) για διάφορες συνθήκες ψεκασμού. Τα όλκιμα υλικά όπως το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο, ο ανοξείδωτος χάλυβας κ.ά. μπορούν να ψεκαστούν αποτελεσματικά και οικονομικά με άζωτο. Όμως, για τις σκόνες από σκληρότερα υλικά όπως το τιτάνιο, το μολυβδαίνιο και τα υπερκράματα νικελίου, είναι συνήθως απαραίτητος ο ψεκασμός με ήλιο [Blöse et al. 2003, Bray et al. 2009, Jodoin et al. 2006a, Li et al. 2006a, Marrocco et al. 2005, Verdy 2008, Villafuerte 2005].



**Σχήμα 1.22:** Σύγκριση του κόστους χρήσης αζώτου και ηλίου για διάφορες συνθήκες ψεκασμού [Bray et al. 2009].

Έχουν μελετηθεί συστήματα ανακύκλωσης του ηλίου, ώστε να γίνεται εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων της χρήσης του, αλλά με οικονομικό τρόπο. Η εταιρεία Linde Gas (Linde Gas Division) τροποποίησε τις μονάδες ανακύκλωσης ηλίου που είχαν σχεδιαστεί για άλλες εφαρμογές, ώστε να γίνουν κατάλληλες για τον ψυχρό ψεκασμό (Σχήμα 1.23). Για να αποφευχθεί η επιμόλυνση, η διεργασία πραγματοποιείται σε αεροστεγείς συνθήκες. Μετά τον ψυχρό ψεκασμό, το αέριο διέρχεται από ένα φίλτρο σωματιδίων και εφόσον είναι απαραίτητο γίνεται ψύξη του. Στη συνέχεια, μέσω ενός συμπιεστή το αέριο διέρχεται από μία μεμβράνη-φίλτρο και μεταφέρεται σε μια προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης με καθαρότητα 99%. Έτσι, νέο ήλιο απαιτείται μόνο για την αναπλήρωση τυχόν απωλειών [Kroemmer et al. 2003, Park et al. 2003]. Επίσης, στο σύστημα ψυχρού ψεκασμού της εταιρείας Ktech προστέθηκε το 2002 μετά από συμφωνία με την Praxair ένα σύστημα πλήρους ανακύκλωσης του ηλίου (Σχήμα 1.24) και ο ψεκασμός γινόταν σε ελεγχόμενη αδρανή ατμόσφαιρα [Blöse et al. 2003].



Σχήμα 1.23: Εγκατάσταση ψυχρού ψεκασμού και ανακύκλωσης ηλίου [Kroemmer et al. 2003].



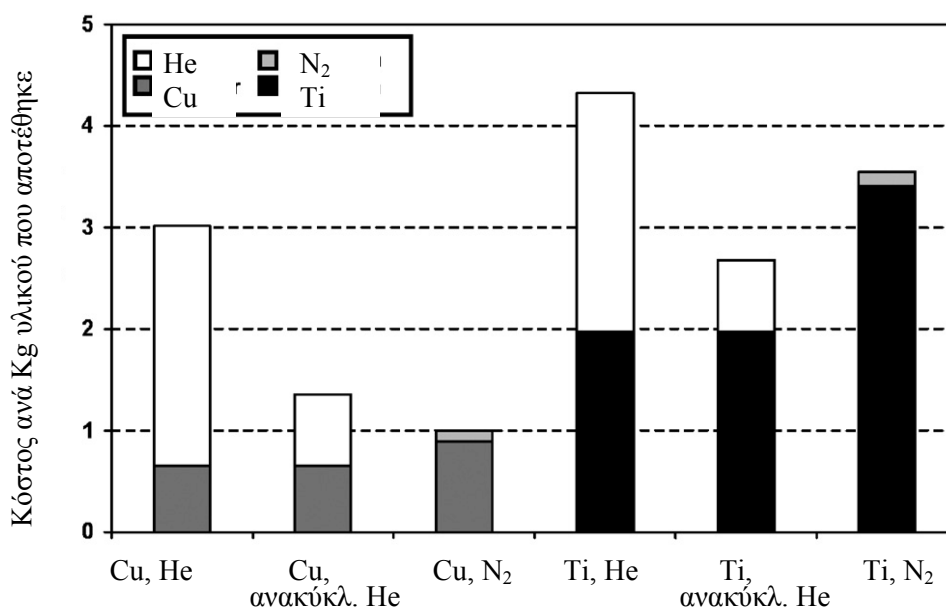
Σχήμα 1.24: Το σύστημα ανάκτησης ηλίου της Praxair που εγκαταστάθηκε στο σύστημα ψυχρού ψεκασμού της εταιρείας Ktech [Blöse et al. 2003].

Το εργαστήριο LERMPS-UTBM [Verdy 2008] έχει αναπτύξει ένα σύστημα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του ηλίου. Ο ψυχρός ψεκασμός γίνεται σε δεξαμενή LPPS για να αποτραπεί η επιμόλυνση με οξυγόνο. Ο στόχος είναι η παραγωγή επικαλύψεων με λιγότερα από 100 ppm οξυγόνου σε ατμόσφαιρα ηλίου. Αυτό το πολύ χαμηλό επίπεδο οξυγόνου είναι κατάλληλο για τον ψεκασμό υλικών ευαίσθητων στο οξυγόνο, όπως το τιτάνιο. Όταν ο ψυχρός ψεκασμός λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος, η επιφανειακή θέρμανση των σωματιδίων που προσκρούουν, μπορεί να δημιουργήσει οξειδωμένα στρώματα. Το άλλο πλεονέκτημα της δεξαμενής αυτής είναι η λειτουργία σε χαμηλή πίεση ηλίου: η ποσότητα του ηλίου για το γέμισμα της δεξαμενής είναι μικρότερη και η χαμηλή πίεση μπορεί να επιτρέψει

μεγάλη επιτάχυνση του αερίου, συμπεριλαμβανομένων και των σωματιδίων της σκόνης.

Στο σύστημα αυτό, η αρχή του ψυχρού ψεκασμού με ήλιο βασίστηκε σε δύο ανεξάρτητα κυκλώματα: ένα για την ψύξη και το φιλτράρισμα του ηλίου και ένα για την άντληση και τη συμπίεσή του. Το ήλιο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί πλήρως κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Επιπλέον, στο σύστημα έχει προστεθεί μία δεξαμενή για την αποθήκευση του αερίου σε υψηλή πίεση μετά το τέλος του ψεκασμού. Έτσι, μετά την άντλησή του, το ήλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για την επόμενη διεργασία ψυχρού ψεκασμού [Verdy 2008].

Η ανακύκλωση του ηλίου έχει εφαρμοστεί επίσης στην τεχνολογία κατασκευής επιφανειών ελεύθερης μορφής (ανάγλυφων) με τη βοήθεια του ψυχρού ψεκασμού (τεχνολογία Cold Gas Dynamic Manufacturing, CGDM). Στη διεργασία χρησιμοποιείται γενικά ήλιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί όμως και άζωτο. Λόγω του αυξημένου κόστους ανά μονάδα όγκου και των υψηλότερων ρυθμών ροής, το κόστος του ψεκασμού με ήλιο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ότι με άζωτο. Για να μειωθεί το κόστος αυτό, αναπτύχθηκε ένα σύστημα ανακύκλωσης ηλίου ειδικά για τη διεργασία CGDM. Το διάγραμμα (Σχήμα 1.25) παρουσιάζει το κόστος του αερίου και της σκόνης για την απόθεση 1kg χαλκού και τιτανίου, χρησιμοποιώντας ήλιο -με και χωρίς ανακύκλωση- και άζωτο. Όταν ο ψεκασμός έγινε με ήλιο, η μεγαλύτερη απόδοση απόθεσης οδήγησε σε εξοικονόμηση σκόνης. Όμως, το κόστος αυτό ήταν μικρό σε σχέση με το κόστος του αερίου. Η ανακύκλωση μείωσε σημαντικά το κόστος του αερίου, αλλά και πάλι ήταν υψηλότερο από αυτό του αζώτου για σχετικά οικονομικές σκόνες. Όταν ψεκάστηκαν σκόνες υψηλού κόστους και υψηλής κρίσιμης ταχύτητας σωματιδίων, όπως το τιτάνιο, η αύξηση της απόδοσης απόθεσης έκανε την ανακύκλωση του ηλίου πιο οικονομική από τον ψεκασμό με άζωτο [Pattison et al. 2007].



**Σχήμα 1.25:** Κόστος αερίου και σκόνης για την απόθεση 1 kg χαλκού και τιτανίου χρησιμοποιώντας ήλιο (με και χωρίς ανακύκλωση) και άζωτο [Pattison et al. 2007].

### **1.2.13 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ**

#### **1.2.13.1 Γενικά**

Στον ψυχρό ψεκασμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο εύρος υλικών για το σχηματισμό επικάλυψης: καθαρά μέταλλα (Cu, Ni, Al, Ti, Fe, Ta, Ag, Zn), κράματα μετάλλων (Inconels, Hastalloys, MCrAlY: NiCrAlY, CoNiCrAlY, 316L), πολυμερή (σκόνη πολυολεφίνης σε υπόστρωμα πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας) και σύνθετα υλικά [Ti+Al, Cu+W, Ni+Cr, Al+SiC, Ni+TiC, WC+Co, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al+B<sub>4</sub>C, (Cu-8%κ.β.Sn)+TiN και (Cu-8%κ.β.Sn)+ημικρυσταλλικό υλικό AlCuFeB] [Ajaldesztajn et al. 2006, Blose 2005b, Borchers et al. 2004, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c, Guo et al. 2009, Ichikawa et al. 2007b, Irissou et al. 2007b, Karthikeyan et al. 2001, Karthikeyan 2004a, Karthikeyan 2007, Karthikeyan et al. 2008, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, Koivuluoto et al. 2007, Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Li et al. 2007b, Li et al. 2007c, Li et al. 2008a, Li et al. 2008b, Maev et al. 2008, Mäkinen et al. 2006, Mäkinen et al. 2007, MIL-STD-3021, Novoselova et al. 2006, Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2005, Rech et al. 2008, Richer et al. 2010, Sakaki et al. 2008, Spencer et al. 2009, Wang et al. 2007, Xu et al. 2006, Zhang et al. 2008b]. Επίσης, κεραμικά σωματίδια μπορούν να ψεκαστούν σε μεταλλικό υπόστρωμα για τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος (π.χ. WO<sub>3</sub> και Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Li et al. 2004b, Li et al. 2005a, Maev et al. 2008, Yong et al. 2004], ενώ μπορούν να γίνουν διάφοροι συνδυασμοί ανόμοιων υλικών, για παράδειγμα μπορεί να ψεκαστεί αλουμίνιο σε λεία επιφάνεια γυαλιού [Dykhuizen et al. 1998].

Επίσης, η τεχνική αυτή είναι μία εναλλακτική μέθοδος για τον ψεκασμό υλικών με νανοδομή, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας κατά τη διεργασία. Δε λαμβάνει χώρα τήξη των σωματιδίων και η απουσία σημαντικής θέρμανσης δυσκολεύει τη μεγέθυνση των κόκκων που συνήθως συμβαίνει στις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Συνεπώς, η νανοδομή του υλικού τροφοδοσίας παραμένει αναλλοίωτη και διατηρείται στην επικάλυψη [Hall et al. 2008, Karthikeyan et al. 2001, Kim et al. 2005b, Li et al. 2004c, Lima et al. 2002b, Mondoux et al. 2004, Richer et al. 2006, Sudharshan et al. 2007b, Zhang et al. 2008b]. Επιπλέον, η απουσία οξειδωσης καθιστά την τεχνολογία αυτή αποτελεσματική από άποψη κόστους για την παραγωγή επικαλύψεων από υλικά ευαίσθητα στο οξυγόνο, όπως το τιτάνιο και ο χαλκός [Blose 2005b, Dykhuizen et al. 1998, Zahiri et al. 2008a, Zahiri et al. 2008b, Zahiri et al. 2009].

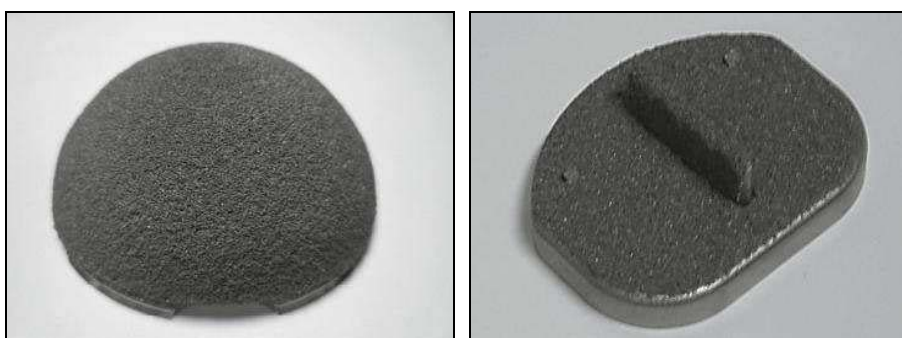
Η ανώτερη ποιότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού είναι συχνά αναγκαία σε διάφορες εφαρμογές. Με την τεχνική αυτή παρέχεται η δυνατότητα παραγωγής μεταλλικών επικαλύψεων με πολύ χαμηλό πορώδες και περιεκτικότητα οξυγόνου. Είναι, δηλαδή, μία αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή συμπαγών και καθαρών επικαλύψεων. Αυτό θεωρείται ως σημαντικό πλεονέκτημα για διάφορες ιδιότητες των υλικών, όπως π.χ. η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η αντίσταση σε διάβρωση [Koivuluoto et al. 2007, Maev et al. 2006, Sudharshan et al. 2007b]. Για παράδειγμα, ο υψηλός

συντελεστής μεταφοράς θερμότητας και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των επιστρώσεων ψυχρού ψεκασμού ευνοούν τη χρήση τους σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα επικάλυψης χαλκού ψυχρού ψεκασμού ήταν ίση με το 90% αυτής του καθαρού χαλκού. Η τεχνολογία του ψυχρού ψεκασμού συχνά είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις που η συμβατική τεχνολογία θερμικού ψεκασμού δεν εφαρμόζεται με επιτυχία και ο ψυχρός ψεκασμός έχει ως αποτέλεσμα βελτιωμένες επικαλύψεις. Στις περιπτώσεις αυτές περιλαμβάνονται οι εφαρμογές στις οποίες το υπόστρωμα δεν αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, οι συμπαγείς και χωρίς οξείδια, αδιαπέραστες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού (Al, Zn, Ni και ανοξείδωτου χάλυβα) παρέχουν αντίσταση σε διάβρωση. Η αντίσταση σε φθορά και η δημιουργία σκληρών επιφανειών μπορούν να επιτευχθούν με τον ψυχρό ψεκασμό επικαλύψεων MCrAlY [MIL-STD-3021, Koivuluoto et al. 2007, Kroemmer et al. 2006]. Οι υπάρχουσες και μελλοντικές εφαρμογές των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού σχετίζονται με τους τομείς των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εφαρμογών (Cu), της αεροναυπηγικής (MCrAlY), της αυτοκινητοβιομηχανίας (Al και Zn), των αυτοφερόμενων κατασκευών για ταχεία πρωτοτυποποίηση και των αγωγίμων πολυμερών [Davis 2004].

Ο Πίνακας 1.5 περιλαμβάνει τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των εφαρμογών με επιστρώσεις ψυχρού ψεκασμού. Οι επικαλύψεις νικελίου χρησιμοποιούνται ευρέως για προστασία από διάβρωση και φθορά. Εξαιτίας του χαμηλού πορώδους, της χαμηλής περιεκτικότητας οξυγόνου και της δυνατότητας σχηματισμού επικάλυψης σε συγκεκριμένες περιοχές, ο ψυχρός ψεκασμός αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική σε καθιερωμένες τεχνολογίες όπως η ηλεκτραπόθεση. Άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού νικελίου ή άλλων σιδηρομαγνητικών μετάλλων και κραμάτων είναι η δημιουργία θερμικών επιστρώσεων σε συσκευές και σκεύη μαγειρικής. Έχει αναφερθεί η επιτυχής εφαρμογή επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Fe στην κάτω μεριά σκευών μαγειρικής από αλουμίνιο. Έτσι γίνεται δυνατή η τοποθέτησή τους σε επαγωγικές εστίες. Οι επικαλύψεις αυτές, συνδυαζόμενες με ένα ανθεκτικό στη θερμότητα και αντιδιαβρωτικό βερνίκι, αποτελούν την ιδανική λύση για την εφαρμογή αυτή. Επίσης, το ταντάλιο (το οποίο είναι ακριβό υλικό) χρησιμοποιείται για τη δημιουργία επιστρώσεων -χημικά ανθεκτικών και με πολύ καλή αντίσταση σε διάβρωση- στη χημική βιομηχανία, στην κατασκευή χημικών αντιδραστήρων και στην πυρηνική τεχνολογία. Ο ψυχρός ψεκασμός του είναι μία εναλλακτική τεχνική στον ψεκασμό πλάσματος σε κενό [Kroemmer et al. 2006, Marx et al. 2005]. Στο Σχήμα 1.26 φαίνονται προσθετικές εφαρμογές με επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τιτανίου [Ducos 2010] και στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζονται μερικές γνωστές εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού [Villafuerte 2005].

**Πίνακας 1.5:** Ιδιότητες, υλικά και εφαρμογές επιστρώσεων ψυχρού ψεκασμού [Marx et al. 2005].

<i>Εφαρμογή/σκοπός της επίστρωσης ψυχρού ψεκασμού</i>	<i>Τυπικά υλικά</i>	<i>Πλεονεκτήματα του ψυχρού ψεκασμού και των επιστρώσεων ψυχρού ψεκασμού</i>
Προστασία από διάβρωση	ψευδάργυρος, νικέλιο, ορείχαλκος	χαμηλό πορώδες
Ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα	χαλκός	χαμηλό πορώδες, χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου
Δομικά επιστρώματα και επιστρώματα για την επισκευή φθαρμένων τμημάτων	αλουμίνιο, χαλκός, χάλυβας, νικέλιο	χαμηλό πορώδες, όχι αλλαγή των φάσεων
Απόθεση συγκολλητικών κραμάτων για συγκολλήσεις μέσης και χαμηλής θερμοκρασίας	διάφορα συγκολλητικά κράματα	ισχυρή σύνδεση, όχι αλλαγή των φάσεων, χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου



**Σχήμα 1.26:** Προσθετικές εφαρμογές επικαλυμμένες με τιτάνιο με χρήση της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού [Ducos 2010]. Πηγή: Centre de Projecció Tèrmica (CPT), Universitat de Barcelona, Spain.

**Πίνακας 1.6:** Υπάρχουσες εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού [Villafuerte 2005].

<i><b>Εφαρμογές</b></i>	<i><b>Παραδείγματα</b></i>
Επιδιόρθωση μετάλλων και στεγανοποίηση	Μπλοκ κινητήρων, καλούπια χύτευσης, χυτά αντικείμενα, μεταλλικά καλούπια, συγκολλημένες ενώσεις, κρουγενικός εξοπλισμός, εναλλάκτες θερμότητας
Θερμική μόνωση	Κεφαλές εμβόλων αλουμινίου, πολλαπλή εξαγωγή, δίσκοι φρένων, εξαρτήματα κινητήρων αεροσκαφών
Απομάκρυνση θερμότητας	Επικαλύψεις Cu ή Al σε καταβόθρες θερμότητας στην μικροηλεκτρονική
Προετοιμασία κόλλησης	Εξαρτήματα μικροηλεκτρονικής και πλακέτες ολοκληρωμένων κυκλωμάτων
Ηλεκτρικά αγωγίμες επικαλύψεις	Πλάκες Cu ή Al σε μεταλλικά, κεραμικά και πολυμερικά εξαρτήματα
Διηλεκτρικές επικαλύψεις	Κεραμικές επικαλύψεις για την αεροπορική/αεροδιαστημική βιομηχανία, την αυτοκινητοβιομηχανία και την ηλεκτρονική βιομηχανία
Αντικολλητικές ιδιότητες	Αποθέσεις εμποτισμένες με μέσα αποδέσμευσης (release agents), όπως PTFE ή σιλικόνη
Επικαλύψεις τριβολογικών εφαρμογών	Κύλινδροι για την παραγωγή χαρτιού
Προστασία από εντοπισμένη διάβρωση	Επικαλύψεις Zn ή Al σε συγκολλήσεις ή σε άλλες συνδέσεις, στις οποίες το αρχικό προστατευτικό στρώμα έχει επηρεαστεί από τη διαδικασία κατασκευής
Ταχεία πρωτοτυποποίηση και σχεδόν-τελικής μορφής κατασκευή/κατεργασία	Κατασκευή τμημάτων με σύνθετη ή βαθμωτή δομή
Βιοϊατρική	Βιοσυμβατά/βιοενεργά υλικά σε ορθοπεδικά και οδοντιατρικά εμφυτεύματα και προσθετικές εφαρμογές. Πορώδεις επικαλύψεις των υλικών αυτών σε εμφυτεύματα που φέρουν φορτίο και διευκολύνουν την ανάπτυξη των οστών.
Επικαλύψεις που προστατεύουν από τη φθορά και διακοσμητικές επικαλύψεις	Πολύαριθμες εφαρμογές

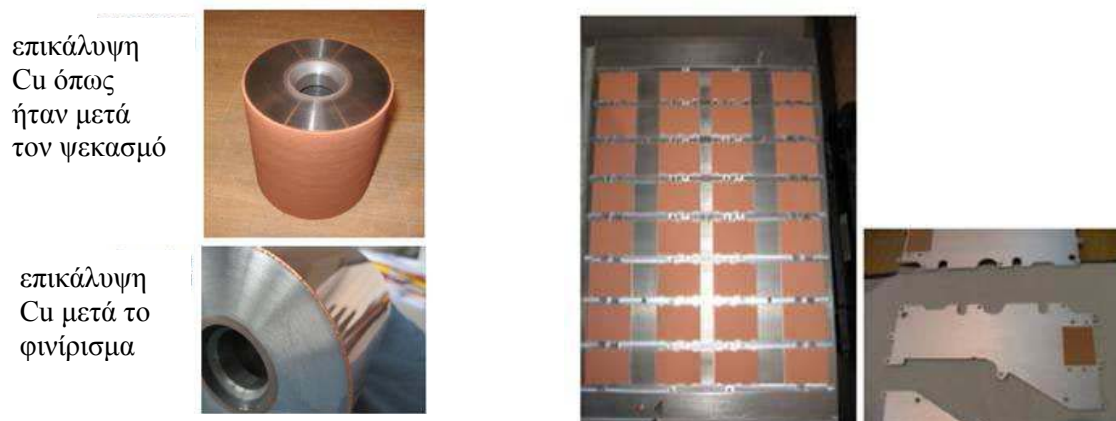
Στη συνέχεια παρουσιάζονται πιο αναλυτικά κάποιες εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική, στη δημιουργία επιφανειών ελεύθερης μορφής (ανάγλυφων) και κατασκευών σχεδόν-τελικής μορφής, στον τομέα των συγκολλήσεων, αλλά και στην τέχνη. Δίνεται περισσότερη έμφαση στις εφαρμογές του χαλκού, αφού είναι το υλικό που μελετήθηκε περισσότερο στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

### 1.2.13.2 Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές

Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου, και συνεπώς υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επιπλέον, ο ρυθμός ψεκασμού του υλικού είναι υψηλός και μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις σχετικά μεγάλου πάχους με ένα μόνο πέρασμα. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με το εστιασμένο ίχνος-αποτύπωμα της δέσμης, επιτρέπουν την εφαρμογή της τεχνικής



σε διάφορα πεδία (π.χ. αυτοκινητοβιομηχανία, βιομηχανία εκτυπώσεων και χύτευσης) [Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Stoltenhoff et al. 2006]. Στο Σχήμα 1.27 φαίνονται ενδεικτικά παραδείγματα εφαρμογών των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού και αναφέρονται τα χαρακτηριστικά τους [Ducos 2010].



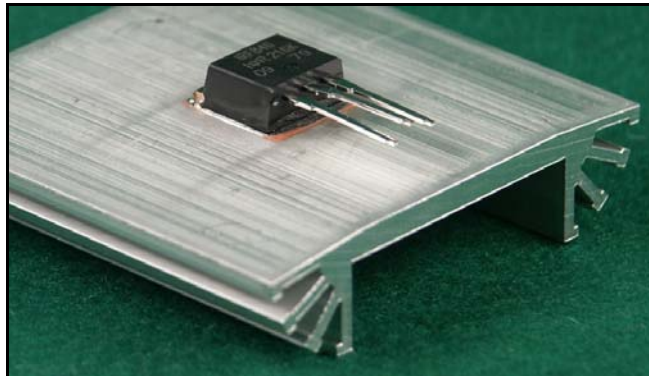
- Ψυχρός ψεκασμός Cu σε εγχάρακτους κυλίνδρους τυπογραφίας
- Υψηλή αντοχή πρόσφυσης
- Χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου
- Άριστη μηχανουργική κατεργασιμότητα
- Ικανότητα εγχάραξης συγκρίσιμη με αυτή του Cu με ηλεκτροαπόθεση
- Πολύ σύντομος χρόνος παραγωγής

- Ψυχρός ψεκασμός Cu σε Al
- Διατάξεις απομάκρυνσης θερμότητας για ηλεκτρονικές εφαρμογές
- Υψηλή αντοχή πρόσφυσης
- Χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου
- Πολύ καλή συγκολλησιμότητα και θερμική αγωγιμότητα

**Σχήμα 1.27:** Παραδείγματα εφαρμογών επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού [Ducos 2010]. Πηγή: Fremat GmbH, Freiberg.

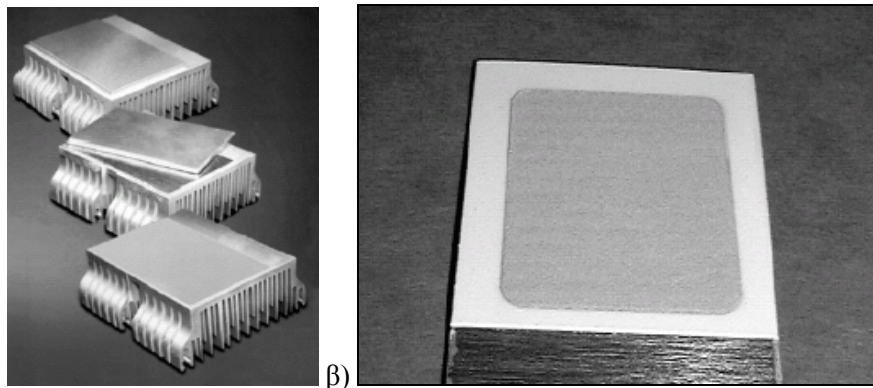
Η εταιρεία Fremat GmbH και οι Marx et al. [Marx et al. 2005] έχουν αναφέρει βιομηχανικές εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού με πολύ καλές προοπτικές για εμπορική αξιοποίηση. Η απόθεση χαλκού σε διάταξη από αλουμίνιο για την απομάκρυνση της θερμότητας (καταβόθρα θερμότητας) ήταν μία από τις πρώτες εφαρμογές της τεχνολογίας του ψυχρού ψεκασμού. Η επιστροφή ψυχρού ψεκασμού χαλκού απομακρύνει το φυσικό φιλμ οξειδίου και δημιουργεί μία επιφάνεια κατάλληλη για συγκόλληση χαμηλής θερμοκρασίας για τις περιοχές που επιμεταλλώνονται με κασσίτερο ή χαλκό σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Επιπλέον, το στρώμα χαλκού μεταφέρει τη θερμότητα πολύ γρήγορα από το ηλεκτρονικό εξάρτημα στη διάταξη. Η εφαρμογή του στρώματος ψυχρού ψεκασμού χαλκού στη διάταξη απομάκρυνσης θερμότητας από αλουμίνιο (καταβόθρα θερμότητας) έχει ως αποτέλεσμα σημαντικά υψηλότερη και πιο ομοιόμορφη μεταφορά της θερμότητας, σε σύγκριση με αυτή που επιτυγχάνεται με τις συμβατικές τεχνικές συγκόλλησης μέσης θερμοκρασίας και θερμικού ψεκασμού χαλκού. Οι επιστρώσεις ψυχρού ψεκασμού πιθανόν να χρειαστούν επιφανειακή κατεργασία ή να πρέπει να γίνει προσαρμογή της τεχνολογίας συγκόλλησης, καθώς δημιουργούν διαφορετική τοπογραφία και τραχύτητα. Για παράδειγμα, η ύπαρξη κενού αντί για τη συνήθη ατμόσφαιρα στη συγκόλληση σε φάση ατμού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού και του μεγέθους των ατελειών στο

στρώμα σύνδεσης μεταξύ της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού και του τρανζίστορ ισχύος (Σχήμα 1.28) [Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Marx et al. 2005].



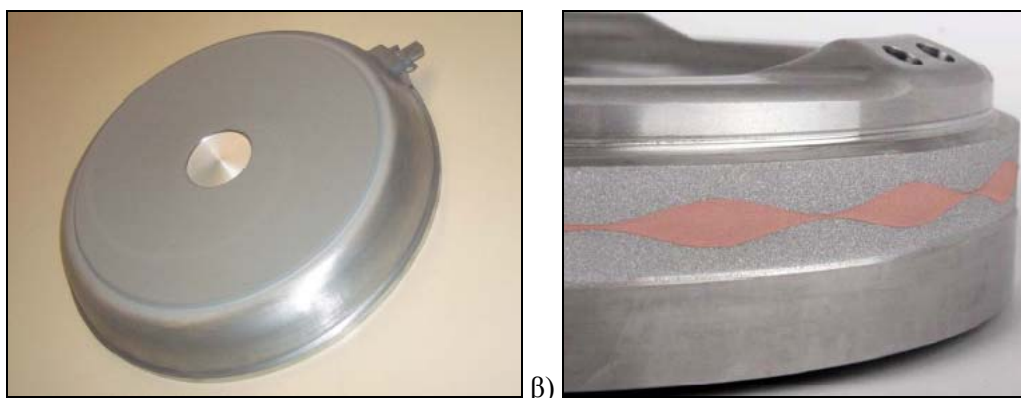
**Σχήμα 1.28:** Τρανζίστορ ισχύος που έχει συγκολληθεί με επίστρωση ψυχρού ψεκασμού χαλκού σε διάταξη απομάκρυνσης θερμότητας από αλουμίνιο [Marx et al. 2005].

Μία επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού που δεν περιέχει οξείδια και πορώδες και με ποιότητα που μέχρι τώρα μπορούσε να επιτευχθεί με ψεκασμό πλάσματος σε κενό (VPS), παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με το 95% αυτής του χαλκού που έχει υποστεί έλαση. Οι επικαλύψεις αυτές έχουν επίσης άριστη θερμική αγωγιμότητα και χρησιμοποιούνται ήδη για την ψύξη ηλεκτρονικών διατάξεων (π.χ. στις ψύκτρες των επεξεργαστών ηλεκτρονικών υπολογιστών, Σχήμα 1.29α) [Kroemmer et al. 2006]. Μάλιστα, για εφαρμογές σε αλουμίνιο υπάρχει το πλεονέκτημα ότι δε χρειάζεται πλέον η προετοιμασία της επιφάνειας με αμμοβολή, διαδικασία που απαιτεί χρόνο και έχει κόστος [Kroemmer et al. 2003, Kroemmer et al. 2006]. Η δέσμη των σωματιδίων που προσκρούουν, καθαρίζει την επιφάνεια του υποστρώματος κι έτσι επιτυγχάνεται άριστη σύνδεση και υψηλός συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας. Επίσης, είναι εφικτός ο συνδυασμός επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές. Στο Σχήμα 1.29β φαίνεται επικάλυψη  $Al_2O_3$  ψεκασμού πλάσματος, που λειτουργεί ως μονωτής, σε συνδυασμό με επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού ως μέσο επαφής [Kroemmer et al. 2006].



**Σχήμα 1.29:** α) Επικάλυψη χαλκού σε διάταξη ψύξης για χρήση σε επεξεργαστή ηλεκτρονικών υπολογιστών και β) επικάλυψη χαλκού επάνω σε επικάλυψη  $Al_2O_3$  ψεκασμού πλάσματος [Kroemmer et al. 2006].

Σημαντικές εφαρμογές του ψυχρού ψεκασμού έχουν αναφερθεί από την εταιρεία “obz innovation gmbh”<sup>4</sup> [obz]. Οι εφαρμογές αυτές περιελάμβαναν ηλεκτρικά αγωγίμες επικαλύψεις για μείωση της αντίστασης και για χρήση σε αισθητήρες, μαγνητικές επικαλύψεις για ηλεκτρική επαγωγή και για χρήση σε αισθητήρες, επικαλύψεις στις οποίες μπορούσε να γίνει συγκόλληση χαμηλής θερμοκρασίας και θερμικά αγωγίμες επικαλύψεις. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκαν τα παρακάτω πλεονεκτήματα των επαγωγικών επικαλύψεων που παράχθηκαν με ψυχρό ψεκασμό και εφαρμόστηκαν σε σκεύη μαγειρικής (Σχήμα 1.30α): άριστη σύνδεση μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος, πολύ καλή αντίσταση σε θερμικό σοκ, αντίσταση σε διάβρωση, ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας, απουσία στρέβλωσης της βάσης του σκεύους, βέλτιστα χαρακτηριστικά επαγωγής και ενεργειακή απόδοση, δεν απαιτήθηκε αμμοβολή πριν το σχηματισμό της επικάλυψης, πολύ καλό φινίρισμα μετά τη μηχανουργική κατεργασία, χαμηλό πρόσθετο βάρος στο σκεύος και υψηλή αντίσταση σε χάραξη. Επιπλέον, ηλεκτρικά αγωγίμες επικαλύψεις χαλκού χρησιμοποιήθηκαν σε αισθητήρες στην αυτοκινητοβιομηχανία (Σχήμα 1.30β). Στην περίπτωση αυτή, τα πλεονεκτήματα ήταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα του στρώματος χαλκού, η άριστη σύνδεση μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος, η χαμηλή θέρμανση των εξαρτημάτων κατά τη διεργασία του ψεκασμού και η εφαρμογή της επικάλυψης ακριβώς στην επιθυμητή γεωμετρία χωρίς κάλυψη των υπόλοιπων περιοχών.



**Σχήμα 1.30:** Εφαρμογές της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού από την εταιρεία “obz innovation gmbh”<sup>4</sup>: α) μαγειρικό σκεύος από αλουμίνιο με επαγωγική επικάλυψη και β) επικάλυψη χαλκού σε εξάρτημα της αυτοκινητοβιομηχανίας [obz].

Η δημιουργία νέων κραμάτων χαλκού και σύνθετων με βάση το χαλκό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντίστασης σε οξείδωση σε σχέση με τον καθαρό χαλκό, διατηρώντας όμως παράλληλα τις άριστες ηλεκτρικές και θερμικές του ιδιότητες. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως σε ηλεκτρικές επαφές, σε εξαρτήματα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και αντίστασης σε διάβρωση και σε αγωγούς σε ηλεκτρικές εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας [Rech et al. 2008]. Ένα τέτοιο υλικό είναι το σύνθετο

<sup>4</sup>  www.obz-innovation.de

χαλκός+αλούμινα που βρίσκει εφαρμογή στα πεδία που αναφέρθηκαν ήδη, αλλά και σε ηλεκτρόδια συγκόλλησης [Sudharshan et al. 2007b].

Άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι η απόθεση αγωγίμων στρωμάτων σε πλαστικά. Εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας των σωματιδίων που ψεκάζονται, επικαλύψεις μεγάλου πάχους μπορούν να αποτεθούν σε θερμοπλαστικά όπως π.χ. σε πολυαμίδιο. Πιθανές εφαρμογές είναι η δημιουργία επικαλύψεων στο κέλυφος/κουτί ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και η απόθεση συνδετικών επιστρώσεων για περαιτέρω διεργασίες επικάλυψης. Σε αντίθεση με τον ψυχρό ψεκασμό, άλλες τεχνικές επιμετάλλωσης των θερμοπλαστικών είναι πολύ πιο δύσκολο να εφαρμοστούν [Marx et al. 2005].

### **1.2.13.3 Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική-αεροδιαστημική βιομηχανία**

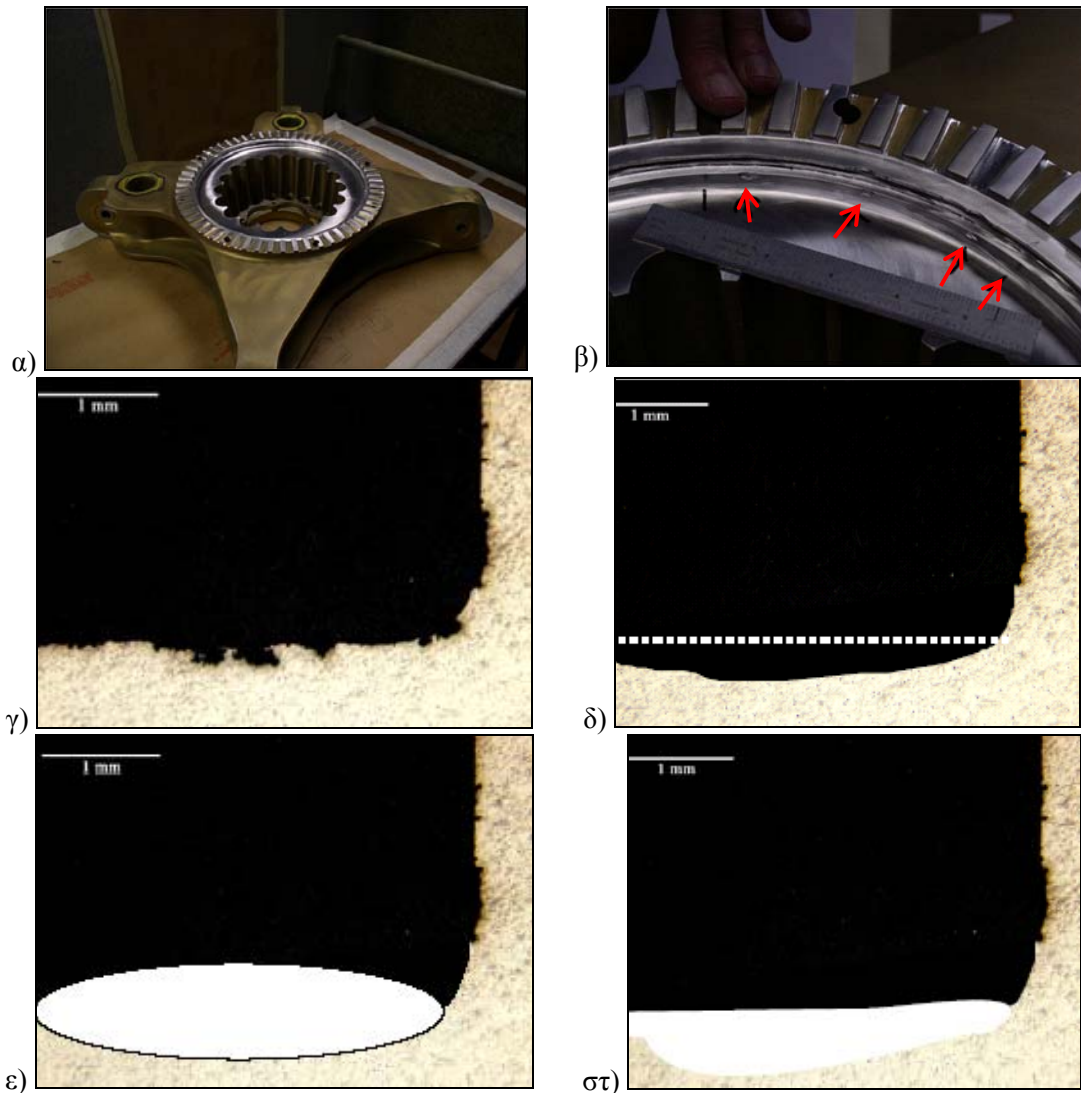
Έχει βρεθεί ότι η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού αποτελεί μία χρήσιμη προσέγγιση για την επιλεκτική προστασία συγκεκριμένων περιοχών, που ενδέχεται να διαβρωθούν. Για παράδειγμα, συγκολλημένες ραφές σε γαλβανισμένα μεταλλικά φύλλα που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως στα πλαίσια των θυρών αυτοκινήτων, συχνά είναι επιδεκτικές σε διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί το προστατευτικό στρώμα γαλβανισμού καταστρέφεται ή αφαιρείται κατά τη διαδικασία συναρμολόγησης. Τέτοιες περιοχές μπορούν εύκολα να προστατευθούν με τοπική εφαρμογή μίας αντιδιαβρωτικής επικάλυψης, όπως π.χ. Zn [Davis 2004].

Επίσης, έχει αναφερθεί (ευρεσιτεχνία U.S. Patent 20020073982) ο ψυχρός ψεκασμός σε μπλοκ κινητήρα από αλουμίνιο. Η επικάλυψη περιελάμβανε δύο στρώματα. Το υλικό του πρώτου στρώματος της επικάλυψης θα πρέπει να μεταφέρει ταχύτατα τη θερμότητα μεταξύ του αλουμινίου του μπλοκ και του υλικού του δεύτερου στρώματος, ώστε να απομακρύνεται η θερμότητα καύσης και η θερμότητα από την τριβή κατά τη λειτουργία του κινητήρα. Το υλικό του πρώτου στρώματος είναι κυρίως χαλκός ή κράμα χαλκού. Το δεύτερο στρώμα είναι ανθεκτικό σε φθορά και μπορεί να αποτελείται από υλικά, όπως Ni+SiC, ανοξείδωτο χάλυβα, κεραμικά υλικά, χρώμιο, βολφράμιο και κράματά του κ.ά. Για καλύτερα αποτελέσματα μπορεί να υπάρξει ένα μεταβατικό στρώμα, που να αποτελείται από το μίγμα του χαλκού και του ανθεκτικού σε φθορά υλικού [Shaikh et al.].

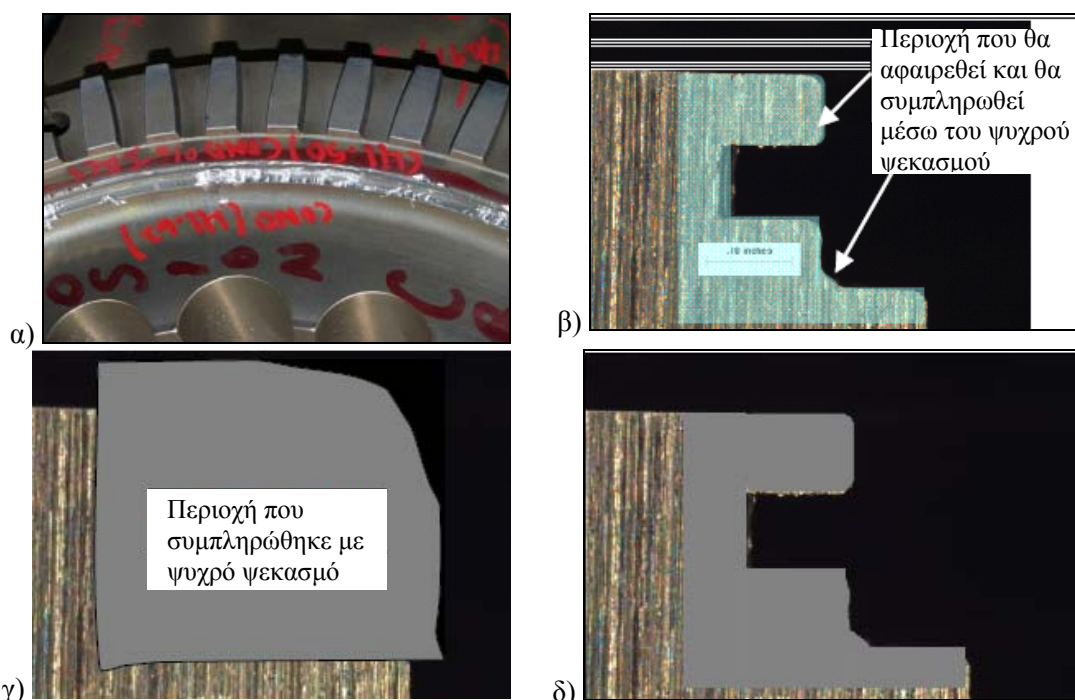
Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν από τη μελέτη των Leyman και Champagne [Leyman et al. 2009] (U.S. Army Research Laboratory), οι τρεις σκόνες Al, 70Al+30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%κ.ό.) και 65Al+15Zn+25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%κ.ό.) μπορούν να εφαρμοστούν για την επισκευή εξαρτημάτων από Al7075-T6. Το σύνθετο υλικό 65Al+15Zn+25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε για την επί τόπου επίδειξη του ψυχρού ψεκασμού. Ο σκοπός ήταν η επιδιόρθωση των βελονισμών διάβρωσης και των μηχανικών ζημιών σε τμήματα του συστήματος υποστήριξης του κεντρικού στροφείου ενός στρατιωτικού ελικοπτερόυ Apache και η επισκευή ήταν επιτυχής. Στα Σχήματα 1.31 και 1.32 παρουσιάζονται



ενδεικτικά περιοχές που χρειάζονταν επισκευή, καθώς και η διαδικασία αποκατάστασής τους με ψυχρό ψεκασμό. Η δυνατότητα μηχανουργικής κατεργασίας και η δομική ομοιομορφία των αποθέσεων ψυχρού ψεκασμού ήταν αποδεκτές. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε φορητό σύστημα ψεκασμού (χαμηλής πίεσης). Για επισκευές που απαιτείται υψηλότερη ταχύτητα σωματιδίων και για τον ψεκασμό άλλων κραμάτων αλουμινίου (π.χ. Al 6061), προτάθηκε η χρήση του σταθερού συστήματος ψυχρού ψεκασμού.



**Σχήμα 1.31:** α) Τμήμα υποστήριξης του κεντρικού τροφείου ελικοπτέρου από αλουμίνιο, β) βελονισμοί διάβρωσης (σημειώνονται με πορτοκαλί βέλη), γ) τομή της διαβρωμένης περιοχής, δ) λείανση της διαβρωμένης περιοχής, ε) συμπλήρωση της περιοχής με ψυχρό ψεκασμό υλικού και στ) λείανση της επιφάνειας και κατεργασία ώστε το τεμάχιο να έχει την αρχική μορφή και τις αρχικές διαστάσεις [Leyman et al. 2009].



**Σχήμα 1.32:** α) Μηχανική ζημιά σε εξάρτημα ελικοπτερού (τμήμα του συστήματος υποστήριξης του κεντρικού στροφείου), β) πλήρης αφαίρεση του υλικού της περιοχής, γ) συμπλήρωση της περιοχής με ψυχρό ψεκασμό υλικού και δ) κατεργασία του υλικού ψυχρού ψεκασμού, ώστε το εξάρτημα να αποκτήσει τις αρχικές διαστάσεις [Leyman et al. 2009].

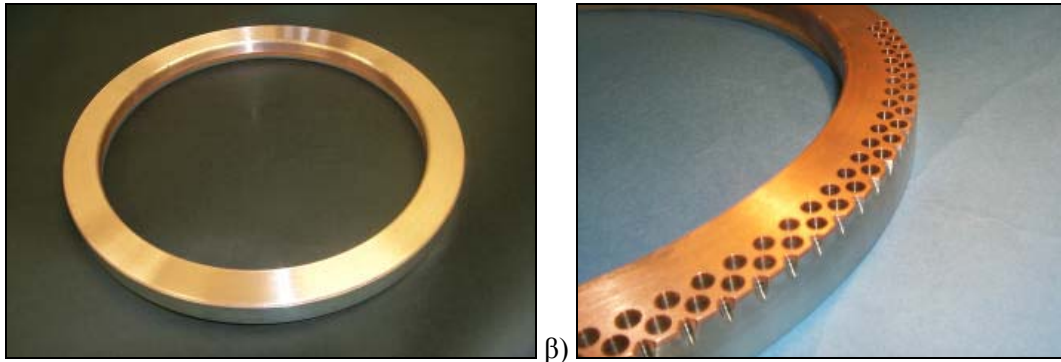
Οι Haynes και Karthikeyan [Haynes et al. 2003] ανέφεραν το σχηματισμό επικαλύψεων χαλκού με πάχος μεγαλύτερο από 15mm και πολύ καλή σύνδεση με το υπόστρωμα αλουμινίου. Τα πειράματά τους έδειξαν ότι μπορούσε να γίνει παραγωγή των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού σε σύντομο χρόνο και με οικονομικό τρόπο. Γι' αυτό, η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού χαλκού εντάχθηκε στο πρόγραμμα "RL60" της εταιρείας Pratt & Whitney σε συνεργασία με την ASB Industries, που αφορούσε την ανώτερη βαθμίδα του κινητήρα πυραύλου. Ο σκοπός της χρήσης της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού ήταν η βελτίωση του σχεδιασμού και της λειτουργίας του νέου κινητήρα.

Ο σχεδιασμός του θαλάμου καύσης περιελάμβανε δύο δακτυλίους πολλαπλής εξαγωγής (Σχήμα 1.33) συνδεδεμένους με μία σειρά σωλήνων χαλκού. Ο δακτύλιος πολλαπλής εξαγωγής από όπου εξερχόταν το καύσιμο υδρογόνο, ήταν τοποθετημένος σε περιοχή, όπου τα αέρια καύσης θα μπορούσαν να προκαλέσουν την υπερθέρμανσή του. Η εφαρμογή ενός στρώματος χαλκού μεγάλου πάχους ήταν απαραίτητη για την ψύξη του δακτυλίου πολλαπλής εξαγωγής. Η επιμετάλλωση με χαλκό δεν είχε επιτυχή αποτελέσματα ως προς την πρόσφυση μετά από το στάδιο της συγκόλλησης μέσης θερμοκρασίας. Για να γίνει η επιμετάλλωση χρειάστηκε χρόνος δύο εβδομάδων. Αντιθέτως, ο ψυχρός ψεκασμός χαλκού οδήγησε σε καλύτερη πρόσφυση και εφαρμόστηκε σε μερικές ώρες. Επιπλέον, δεν υπήρχαν οι επικίνδυνες χημικές ουσίες που σχετίζονται με την επιμετάλλωση του χαλκού. Μετά τον ψεκασμό, η επικάλυψη κατεργάστηκε ώστε να είναι επίπεδη (Σχήμα 1.34α), έγινε διάνοιξη οπών (Σχήμα 1.34β) και πραγματοποιήθηκε μία σειρά ελέγχων. Η εφαρμογή αυτή απέδειξε ότι ο ψυχρός

ψεκασμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στρωμάτων απομάκρυνσης της θερμότητας [Haynes et al. 2003].



**Σχήμα 1.33:** Ο δακτύλιος πολλαπλής εξαγωγής από ανοξείδωτο χάλυβα, που έχει υποστεί μηχανουργική κατεργασία για τη σύνδεση με τους σωλήνες χαλκού [Haynes et al. 2003].

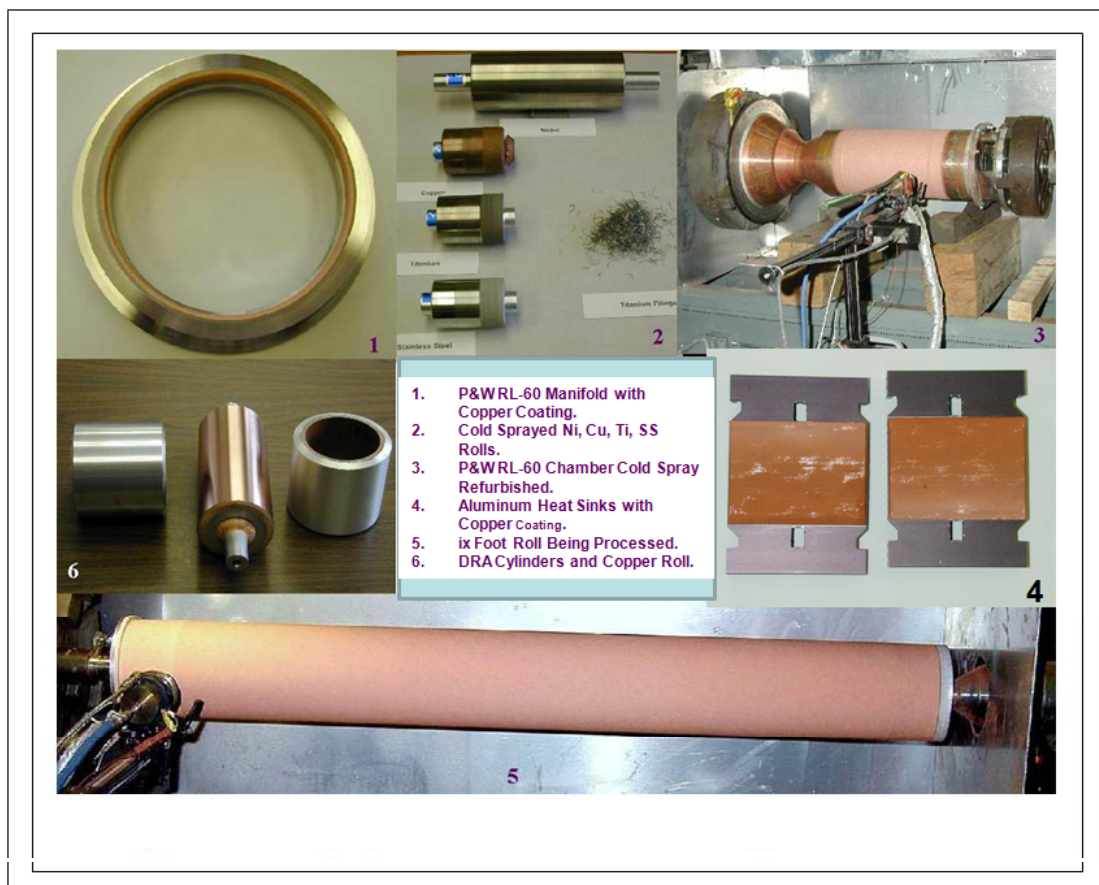


**Σχήμα 1.34:** Ο δακτύλιος από χάλυβα μετά τον ψυχρό ψεκασμό και τη δημιουργία επικάλυψης χαλκού: α) μετά από τη μηχανουργική κατεργασία και β) μετά τη διάνοιξη οπών [Haynes et al. 2003].

Επίσης, έχουν δημιουργηθεί από τη NASA (National Aeronautics and Space Administration) και την εταιρεία ASB Industries επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού CuCrAl (Cu-23%κ.β.Cr-5%κ.β.Al, Cu-8%κ.β.Cr-5%κ.β.Al και Cu-8%κ.β.Cr-1%κ.β.Al) και NiCrAlY, οι οποίες παρουσίασαν υψηλή αντίσταση σε οξείδωση. Οι επικαλύψεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία υποστρωμάτων GRCop-84 (προηγμένο κράμα χαλκού που περιέχει Cr και Nb) σε διαστημικά οχήματα πρόωσης για θερμοκρασίες έως περίπου 800°C [Karthikeyan 2007, Raj et al. 2007, Rech et al. 2008].

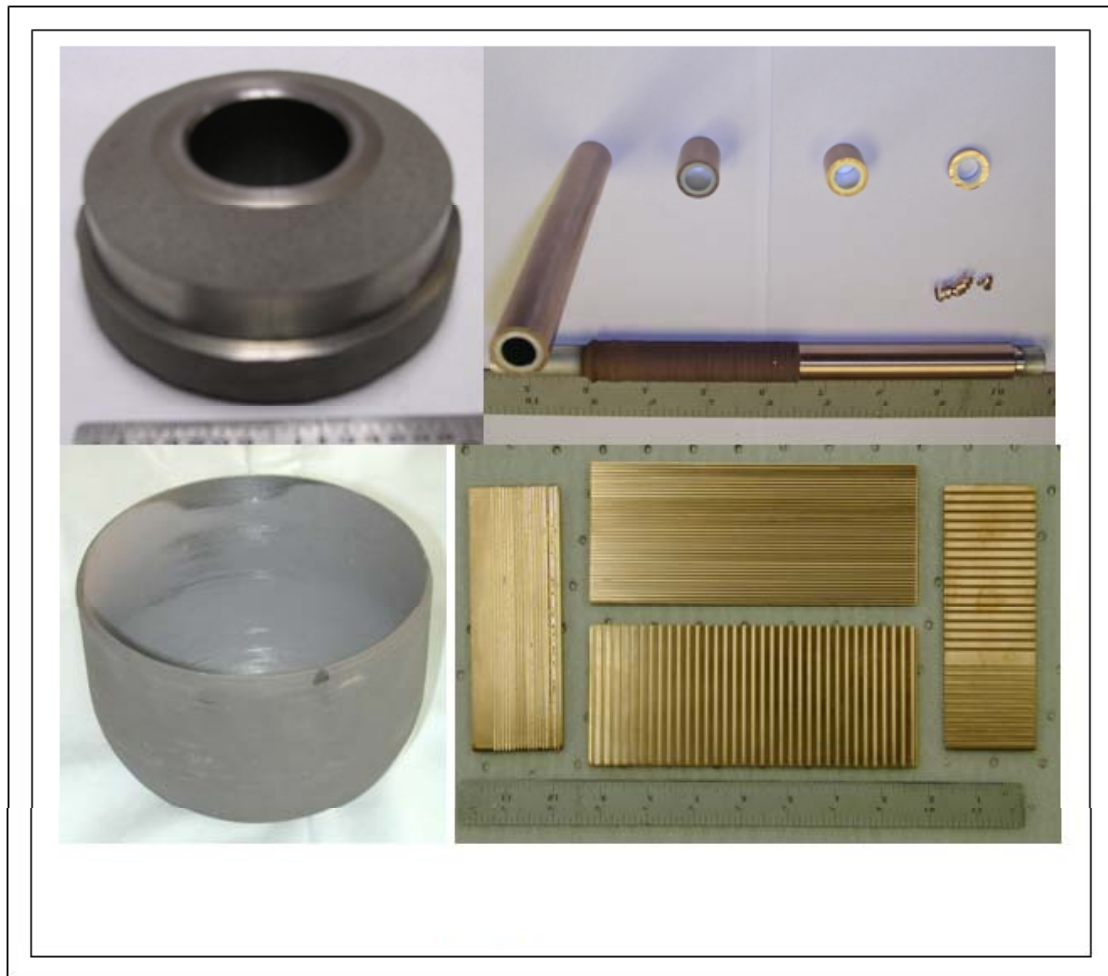
### 1.2.13.4 Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού για τη δημιουργία επιφανειών ελεύθερης μορφής (ανάγλυφων) και κατασκευών σχεδόν-τελικής μορφής

Ο ψυχρός ψεκασμός έχει χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για τη δημιουργία επικαλύψεων, αλλά και για άλλες εφαρμογές. Οι Karthikeyan et al. (ASB Industries) [Karthikeyan 2004a, Karthikeyan et al. 2008] χρησιμοποίησαν επιτυχώς την τεχνική για τη δημιουργία επικαλύψεων μεγάλου πάχους και επιφανειών ελεύθερης μορφής (ανάγλυφων). Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής σε συμπαγή σχήματα είναι τα εξής: (i) η διεργασία είναι στερεάς κατάστασης (δεν υπάρχουν αντιδράσεις σε υψηλή θερμοκρασία, οξείδωση, αποσύνθεση), (ii) ομοιογενής μικροδομή χωρίς διαχωρισμό των συστατικών ακόμη και σε περίπτωση μιγμάτων, (iii) υψηλή πυκνότητα στη δέσμη ψεκασμού της σκόνης (υψηλός ρυθμός απόθεσης και γρήγορη ανάπτυξη του συμπαγούς σχήματος, (iv) ισχυρή σύνδεση ακόμη και στις επικαλύψεις μεγάλου πάχους και (v) ακριβή όρια στη δέσμη ψεκασμού, δηλαδή δεν απαιτείται κάλυψη των περιοχών που δεν επιθυμείται να ψεκάστουν. Παραδείγματα μερικών επικαλύψεων μεγάλου πάχους που ψεκάστηκαν σε υποστρώματα αλουμινίου και χαλκού φαίνονται στο Σχήμα 1.35. Επίσης, στο Σχήμα 1.36 παρουσιάζονται διάφορα αντικείμενα σχεδόν-τελικής μορφής (near net shape).



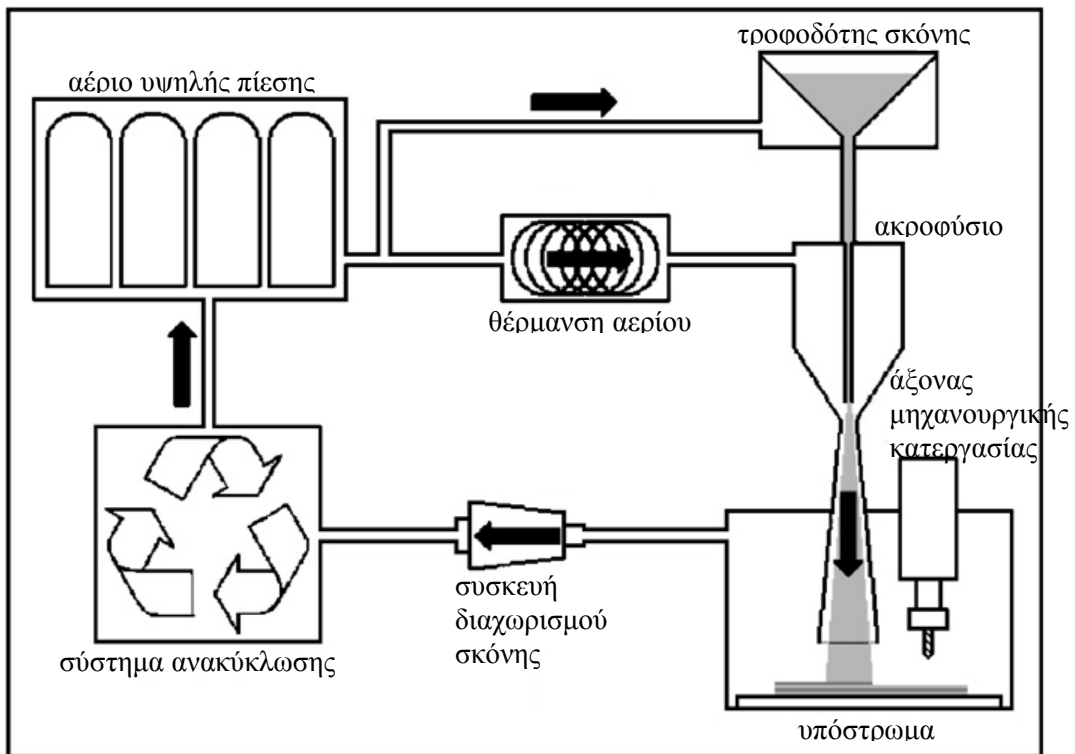
**Σχήμα 1.35:** Επικαλύψεις μεγάλου πάχους που παρήχθησαν με ψυχρό ψεκασμό σε διάφορα εξαρτήματα [Karthikeyan et al. 2008].





**Σχήμα 1.36:** Αντικείμενα σχεδόν-τελικής μορφής που παρήχθησαν με ψυχρό ψεκασμό [Karthikeyan et al. 2008].

Η μέθοδος κατασκευής επιφανειών ελεύθερης μορφής με τη βοήθεια του ψυχρού ψεκασμού έχει αποδοθεί με τον όρο “Cold Gas Dynamic Manufacturing (CGDM)”. Με τη μέθοδο αυτή διατηρείται η δυνατότητα δημιουργίας επικαλύψεων, αλλά παράγονται και ανάγλυφες επιφάνειες με πολύπλοκη γεωμετρία [Pattison et al. 2007]. Πρόκειται για συνδυασμό του ψυχρού ψεκασμού με τη μηχανουργική κατεργασία υψηλής ταχύτητας. Η διεργασία παρουσιάζεται σχηματικά στο 1.37 από τους Pattison et al. [Pattison et al. 2007]. Πρόκειται για σύστημα ψυχρού ψεκασμού με τη διαφορά ότι έχει προστεθεί ένας άξονας μηχανουργικής κατεργασίας υψηλής ταχύτητας, ώστε το τεμάχιο να αποκτά τις κατάλληλες διαστάσεις και να γίνεται το φινίρισμα της επιφάνειας. Το σύστημα περιλαμβάνει διαχωρισμό της σκόνης από το αέριο μετά τον ψεκασμό και στη συνέχεια ανακύκλωση του αερίου και συμπίεσή του για να χρησιμοποιηθεί ξανά.



**Σχήμα 1.37:** Διάγραμμα της διεργασίας κατασκευής επιφανειών ελεύθερης μορφής (Cold Gas Dynamic Manufacturing), που περιλαμβάνει άξονα μηχανουργικής κατεργασίας υψηλής ταχύτητας και σύστημα ανακύκλωσης ηλίου [Pattison et al. 2007].

Η δυνατότητα σχηματισμού συμμετρικών τμημάτων χρησιμοποιώντας την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού έχει διαπιστωθεί από τις δοκιμές των Blose et al. (Σχήμα 1.38) [Blose 2005b]. Συγκεκριμένα, ψέκασαν Ti6Al4V αποδεικνύοντας ότι η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταχεία πρωτοτυποποίηση και για την παραγωγή εξαρτημάτων υψηλής ποιότητας. Ο χρόνος που χρειάστηκε για τον ψεκασμό των τμημάτων που φαίνονται στο Σχήμα 1.38 ήταν 2 έως 5 λεπτά και δεν πραγματοποιήθηκε μηχανουργική κατεργασία των ψεκασμένων τμημάτων.



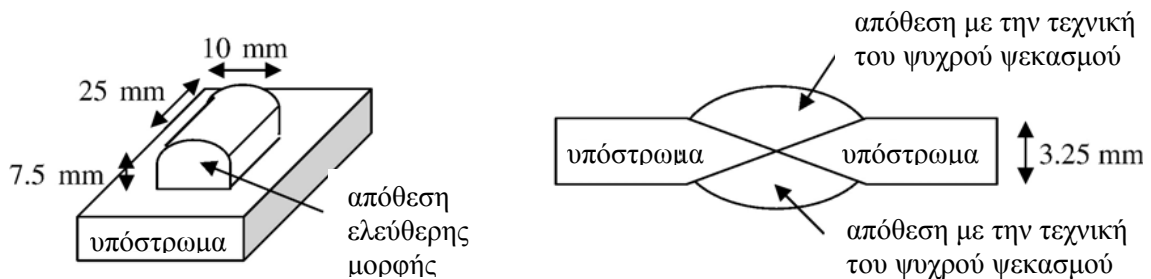
α)



β)

**Σχήμα 1.38:** α) Πτερύγιο από Ti6Al4V που ψεκάστηκε σε κύλινδρο από αλουμίνιο με διάμετρο 50 mm και β) συμμετρικό σχήμα από Ti6Al4V που ψεκάστηκε σε επίπεδο υπόστρωμα αλουμινίου πάχους 3 mm [Blose 2005b].

Οι Cadney et al. [Cadney et al. 2008] μελέτησαν την επιτυχή εφαρμογή της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού ως διαδικασία συγκόλλησης για την απόθεση υλικού προσθήκης μεταξύ δύο πλακών, στις οποίες είχε γίνει λοξοτομή. Επίσης, η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία τρισδιάστατων κατασκευών με επιφάνειες ελεύθερης μορφής. Στο Σχήμα 1.39 παρουσιάζεται σχηματικά η γεωμετρία της κατασκευής ελεύθερης μορφής και της συγκόλλησης. Ο ψεκασμός έγινε με σκόνη Zn και το υπόστρωμα ήταν κράμα Al 6061.



**Σχήμα 1.39:** Απεικόνιση της γεωμετρίας της κατασκευής ελεύθερης μορφής και της συγκόλλησης, που ψεκάστηκαν με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού [Cadney et al. 2008].

### 1.2.13.5 Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού σε συγκολλήσεις

Με τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού μπορεί να αποτεθεί επικάλυψη (που αποτελεί το συγκολλητικό υλικό-υλικό προσθήκης) για την πραγματοποίηση συγκόλλησης μέσης θερμοκρασίας. Ωστόσο, οι επικαλύψεις που παράγονται με τις παραδοσιακές τεχνικές σε ατμοσφαιρικές συνθήκες έχουν χαμηλή ποιότητα συγκόλλησης, εξαιτίας του σχετικά υψηλού πορώδους και των οξειδίων, που επηρεάζουν αρνητικά το σχηματισμό της ραφής. Αντιθέτως και όπως έχει ήδη αναφερθεί, με τη χρήση του ψυχρού ψεκασμού παράγονται συμπαγείς και χωρίς οξειδία επικαλύψεις [Wielage et al. 2005].

Στις συγκολλήσεις χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας (soldering και brazing) η θερμοκρασία πρέπει να είναι χαμηλότερη από το σημείο τήξης των τμημάτων που θα ενωθούν, αλλά περίπου ίση ή υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού προσθήκης. Καθώς το υλικό προσθήκης τήκεται, μερικώς ή πλήρως, μπορεί να συμβεί αλληλεπίδραση μεταξύ αυτού και των τμημάτων που συνδέονται. Η αλληλεπίδραση αυτή σχετίζεται με διεργασίες διάχυσης που έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη των κραματικών στοιχείων. Η διάχυση αυτή μπορεί να λάβει χώρα μόνο μετά τη διαβροχή των τμημάτων που συνδέονται και του υλικού προσθήκης. Έχει αναφερθεί ότι με την απόθεση με ψυχρό ψεκασμό μπορεί να γίνει διαβροχή των επιφανειών του υποστρώματος από το ψεκασμένο υλικό προσθήκης. Έτσι, δεν είναι απαραίτητη η χρήση συλλιπάσματος [Wielage et al. 2005].

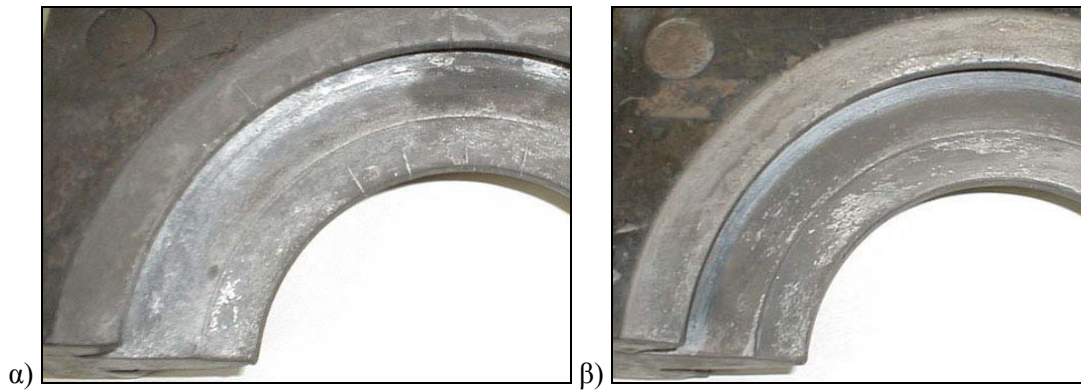
Οι Wielage et al. [Wielage et al. 2005] χρησιμοποίησαν τον ψυχρό ψεκασμό για την απόθεση υλικού προσθήκης Al-12Si. Όπως ανέφεραν, τεμάχια κράματος αλουμινίου συνδέθηκαν επιτυχώς με συγκόλληση μέσης θερμοκρασίας σε φούρνο ελεγχόμενης

ατμόσφαιρας ( $N_2$ ). Τα παραπάνω εφαρμόστηκαν επιτυχώς σε εργαστηριακή και σε βιομηχανική κλίμακα σε σωλήνες επικαλυμμένους με Al-12Si σε τμήματα εναλλάκτη θερμότητας. Επίσης, μελέτησαν τον ψυχρό ψεκασμό επικάλυψης Zn-Al σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου. Στην περίπτωση αυτή, η συγκόλληση σε φούρνο δεν ήταν επιτυχής, αφού δε συνέβη διαβροχή του μη επικαλυμμένου τεμαχίου από το συγκολλητικό υλικό (δηλαδή την επικάλυψη Zn-Al). Ωστόσο, με συγκόλληση σε φούρνο με τη βοήθεια υπερήχων και χωρίς τη χρήση συλλιπάσματος δημιουργήθηκαν τέλειες συνδέσεις. Για να γίνει αυτό έπρεπε να επικαλυφθούν με το υλικό προσθήκης και τα δύο τεμάχια που θα συνδέονταν.

Το ίδιο συνέβη στην περίπτωση που το συγκολλητικό υλικό ήταν ψευδάργυρος και τα τεμάχια που συνδέθηκαν κράμα μαγνησίου. Η έκθεση στους υπερήχους διέσπασε το στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια των επικαλύψεων στα δύο τεμάχια που συνδέθηκαν. Επίσης, μελέτησαν τη συγκόλληση μέσης θερμοκρασίας σε κενό τεμαχίων κράματος τιτανίου με συγκολλητικό υλικό Cu-Ni, που αποτέθηκε μέσω του ψυχρού ψεκασμού. Η σύνδεση ήταν επιτυχής χρησιμοποιώντας δύο επικαλυμμένα τεμάχια, αλλά και συνδέοντας ένα επικαλυμμένο τεμάχιο με ένα μη επικαλυμμένο. Η διαβροχή των δύο τεμαχίων εξασφαλίστηκε με τη χρήση κενού και συνεπώς με την απουσία οξειδίων [Wielage et al. 2005].

#### **1.2.13.6 Εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού σε εργασίες στεγανοποίησης-επιδιόρθωσης**

Το χαμηλό πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού μπορεί να προσφέρει στεγανότητα από αέρια και υγρά. Όμως, μπορεί να συμβεί απόκλιση της δέσμης ψεκασμού σε σχισμές ή οπές και τα σωματίδια να χάσουν την ταχύτητα που απαιτείται για τη σύνδεσή τους. Έτσι, οι ατέλειες του υποστρώματος, όπως οι στενές σχισμές και οι οπές τύπου ακίδας, δεν θα επικαλυφθούν με τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού. Ωστόσο, η σωστή επιλογή του μίγματος σκόνης (π.χ. μίγμα με βάση Zn) καθιστά την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού εφαρμόσιμη για τη σφράγιση σχισμών και οπών. Βέβαια, η διεργασία της σφράγισης οπών δεν μπορεί να εφαρμοστεί για τις ανάγκες της μαζικής παραγωγής. Εφαρμόζεται κυρίως για επισκευές σε ακριβά υδραυλικά συστήματα, ψυκτικά συστήματα, συστήματα κενού, καθώς και σε αυτά που λειτουργούν με αέρα. Τυπικό πρόβλημα, δύσκολο να λυθεί με συγκόλληση, είναι η επισκευή των λεπτών τοιχωμάτων ενός ψυκτικού συστήματος και η χρήση του ψυχρού ψεκασμού έχει αποδειχθεί μία από τις καλύτερες λύσεις. Επίσης, μπορούν να εξαλειφθούν οι ρωγμές σε ένα καλούπι χύτευσης/μεταλλική μήτρα με ψεκασμό σκόνης κράματος νικελίου. Το επιδιορθωμένο καλούπι, που φαίνεται στο Σχήμα 1.40, χρησιμοποιήθηκε για πολλές επιπλέον χυτεύσεις [Buzdygar et al. 2008].



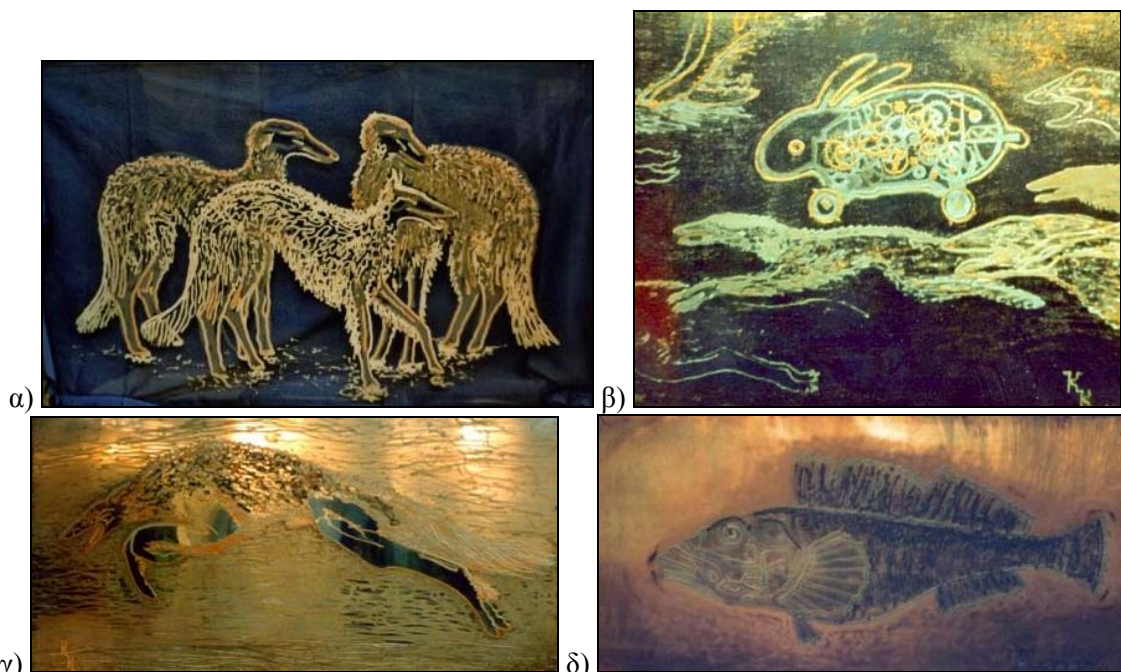
**Σχήμα 1.40:** Καλούπι, του οποίου παρατάθηκε ο χρόνος ζωής μετά από εξάλειψη των ρωγμών [Buzdygar et al. 2008].

Επίσης, οι Champagne et al. [Champagne et al. 2008] ανέφεραν τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε ραφές πλαισίων για τη στεγανοποίηση από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές. Μέσω φορητού συστήματος ψυχρού ψεκασμού αποτέθηκε μίγμα  $Al+Al_2O_3$  σε συνδέσεις πλαισίου από αλουμίνιο. Το υλικό που αποτέθηκε είχε καλή πρόσφυση και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (αντίστοιχη με αυτή των πλαισίων).

#### 1.2.13.7 Ο ψυχρός ψεκασμός στην τέχνη

Η εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού δεν περιορίζεται μόνο στον τομέα της τεχνολογίας, αλλά έχει επεκταθεί σε πιο ασυνήθιστα πεδία και συγκεκριμένα στην τέχνη. Ο Ρώσος ζωγράφος Kirill Kasatkin έχει χρησιμοποιήσει την τεχνολογία DYMET<sup>®</sup> (φορητό σύστημα ψυχρού ψεκασμού, Obninsk Center of Cold Sputtering, LICENSINTORG, Moscow, Russia) για τη δημιουργία έργων τέχνης (Σχήμα 1.41). Ως καμβάς χρησιμοποιήθηκαν σκουριασμένα ελάσματα σιδήρου, ελάσματα χαλκού, γυαλί κ.ά., ενώ μίγματα σκόνης αλουμινίου, χαλκού, ψευδαργύρου και άλλων υλικών χρησιμοποιήθηκαν ως βαφή [Licenz].





**Σχήμα 1.41:** Έργα τέχνης του ζωγράφου Kirill Kasatkin που δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια της τεχνολογίας ψυχρού ψεκασμού DYMET® [Licenz].

#### 1.2.14 ΚΟΣΤΟΣ ΤΟΥ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Στον ψυχρό ψεκασμό το κόστος της σκόνης τροφοδοσίας και του αερίου της διεργασίας είναι υψηλότερο σε σχέση με τις άλλες τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι πιο ανταγωνιστική όταν οι εναλλακτικές τεχνικές είναι πιο πολύπλοκες ή ακριβές (για παράδειγμα τεχνολογίες συγκόλλησης σε πολλαπλά στάδια) ή όταν δεν μπορούν να παρέχουν την απαιτούμενη ποιότητα (για παράδειγμα χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου) [Marx et al. 2005]. Η σκόνη που δεν αποτίθεται κατά τον ψυχρό ψεκασμό μπορεί να συλλεγεί και να χρησιμοποιηθεί ξανά, μειώνοντας το κόστος ενός ακριβού υλικού τροφοδοσίας (π.χ. Cu/Ag για επικαλύψεις υψηλής αγωγιμότητας και βιοϋλικά) [Blöse et al. 2003, Karthikeyan 2004a, Kosarev et al. 2007, Papyrin 2001, Taylor et al. 2005].

Οι Blöse et al. [Blöse et al. 2005a] ανέπτυξαν ένα μοντέλο κόστους για τη σύγκριση της τεχνικής ψεκασμού σύρματος με φλόγα με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Τα υλικά για τα οποία συγκρίθηκε το κόστος ψεκασμού ήταν Zn, Al και 85Zn-15Al. Διαπιστώθηκε ότι το κόστος ήταν χαμηλότερο στον ψεκασμό σύρματος με φλόγα. Ωστόσο, αναφέρθηκε ότι ρυθμίζοντας τις παραμέτρους ψεκασμού, αυξάνοντας την απόδοση απόθεσης των επικαλύψεων και αγοράζοντας τη σκόνη τροφοδοσίας σε μεγάλη ποσότητα, ο ψυχρός ψεκασμός μπορεί να ανταγωνιστεί τον ψεκασμό σύρματος με φλόγα. Επίσης, παρατήρησαν ότι η επικάλυψη 85Zn-15Al ψυχρού ψεκασμού παρουσίασε μεγαλύτερο χρόνο ζωής μετά από δοκιμή αλατονέφωσης για τη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση. Αυτό σημαίνει ότι παρόλο που η επικάλυψη ψεκασμού σύρματος με φλόγα είχε μικρότερο κόστος, η επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού αντιστάθμισε το υψηλότερο κόστος της με τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής ήταν η δημιουργία επικαλύψεων με την καινοτόμα τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Μέρος της διατριβής αποτέλεσαν τα πειράματα και τα αποτελέσματα του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Τεχνολογική αξιολόγηση προηγμένων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού με έμφαση σε συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές». Το πρόγραμμα αυτό πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με την εταιρεία «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ ΑΒΕΕ» και το ερευνητικό κέντρο «Competence Center for spray Processing» της Σχολής MINES Paris (École Nationale Supérieure des Mines de Paris). Το ερευνητικό πρόγραμμα περιελάμβανε τη μελέτη επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού τριών υλικών: χαλκού, κράματος CoNiCrAlY και τιτανίου. Τα υλικά αυτά έχουν σημαντικές εφαρμογές στη βιομηχανία. Για παράδειγμα, ο χαλκός χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές, το κράμα CoNiCrAlY σε επικαλύψεις θερμικής μόνωσης και το τιτάνιο σε εφαρμογές που απαιτούν άριστη αντίσταση σε διάβρωση. Για να γίνουν φανερά τα πλεονεκτήματα και η καινοτομία της τεχνικής, μελετήθηκαν συγκριτικά και επικαλύψεις χαλκού και CoNiCrAlY που

παράχθηκαν με συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού (ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας και ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο).

Πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός όλων των επικαλύψεων, ώστε να διερευνηθεί η καταλληλότητα κάθε υλικού στον ψυχρό ψεκασμό. Ειδικά στην περίπτωση του ψυχρού ψεκασμού τιτανίου, μελετήθηκε όχι μόνο η μικροδομή, αλλά και η συμπεριφορά σε διάβρωση. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης στην επικάλυψη τιτανίου, αλλά και στο υπόστρωμα Ti6Al4V. Επίσης, έγινε προσπάθεια να εξεταστεί η συμπεριφορά σε τριβή-φθορά των επικαλύψεων CoNiCrAlY. Αν και πραγματοποιήθηκαν κάποιες δοκιμές τριβής (κυρίως στις επικαλύψεις ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας), δεν ήταν εφικτό να γίνει ολοκληρωμένη μελέτη. Αυτό συνέβη επειδή η μικροδομή των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού δεν ήταν καλής ποιότητας (υψηλή τραχύτητα, κενά και ρωγμές), με αποτέλεσμα οι δοκιμές τριβής να διακόπτονται στους πρώτους κύκλους ολίσθησης.

Από τα αποτελέσματα του προγράμματος προέκυψε πως το πιο κατάλληλο υλικό για την περαιτέρω μελέτη του ψυχρού ψεκασμού ήταν ο χαλκός. Συνεπώς, μετά το τέλος του προγράμματος και σε συνέχεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, μελετήθηκαν επικαλύψεις χαλκού και μάλιστα με προσθήκη σε διάφορα ποσοστά ενός σκληρότερου υλικού (αλούμινας). Έτσι, μέσω των επικαλύψεων αυτών διερευνήθηκε όχι μόνο ο μηχανισμός σύνδεσης κατά τον ψυχρό ψεκασμό, αλλά και η επίδραση των κεραμικών σωματιδίων αλούμινας. Πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός των επικαλύψεων, αλλά και δοκιμές τριβής-φθοράς και διάβρωσης.

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται συνολικά ο εξοπλισμός των ψεκασμών, τα υλικά που ψεκάστηκαν, τα υποστρώματα και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τους ψεκασμούς για τη δημιουργία των επικαλύψεων. Επίσης, δίνονται οι απαραίτητες πληροφορίες για τον εξοπλισμό, τις τεχνικές και τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό της μικροδομής των επικαλύψεων, καθώς και για τις δοκιμές τριβής-φθοράς και διάβρωσης.



## 2.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΨΕΚΑΣΜΩΝ

Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού εφαρμόστηκε στη Γαλλία στην École Nationale Supérieure des Mines de Paris (MINES ParisTech) και πιο συγκεκριμένα στο ερευνητικό κέντρο Competence Center for Spray Processing, στο Evry. Για τη δημιουργία όλων των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χρησιμοποιήθηκε το σύστημα ψυχρού ψεκασμού KINETICS 3000-M, CGT-GmbH. Στα Σχήματα 2.1 έως 2.3 παρουσιάζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Πιο αναλυτικά, φαίνεται η μονάδα ελέγχου, η μονάδα προθέρμανσης του αερίου, ο τροφοδότης της σκόνης ψεκασμού και ο θάλαμος όπου βρισκόταν το ακροφύσιο ψεκασμού. Μέσω της μονάδας ελέγχου γινόταν η ρύθμιση των παραμέτρων ψεκασμού (π.χ. πίεση, θερμοκρασία αερίου κ.λ.π.). Το αέριο της διεργασίας κατανεμήθηκε κατά 5% στον τροφοδότη της σκόνης για την προώθηση των σωματιδίων και το υπόλοιπο αέριο θερμάνθηκε.

Το ακροφύσιο-στόμιο de Laval που χρησιμοποιήθηκε για τους ψυχρούς ψεκασμούς ήταν το CGT MOC, κατασκευασμένο από καρβίδιο του βολφραμίου (WC). Ο σχεδιασμός των ακροφυσίων de Laval βασίζεται στην εφεύρεση του μηχανικού Gustaf de Laval, ο οποίος βρήκε τον τρόπο να επιταχύνει ένα αέριο με υποηχητική ροή σε υπερηχητική ταχύτητα [Wilden et al. 2005]. Τα υποστρώματα στα οποία σχηματίστηκαν οι επικαλύψεις ήταν τοποθετημένα κάθετα στο ακροφύσιο ψεκασμού (Σχήμα 2.2β και 2.2γ). Η τοποθέτηση αυτή είναι η πιο αποδοτική, αφού όπως έχει βρεθεί από τους Li et al. [Li et al. 2003b] για τον ψεκασμό χαλκού και τιτανίου, η σχετική απόδοση απόθεσης<sup>1</sup> ήταν μέγιστη σε γωνίες ψεκασμού από 80° έως 90°.

---

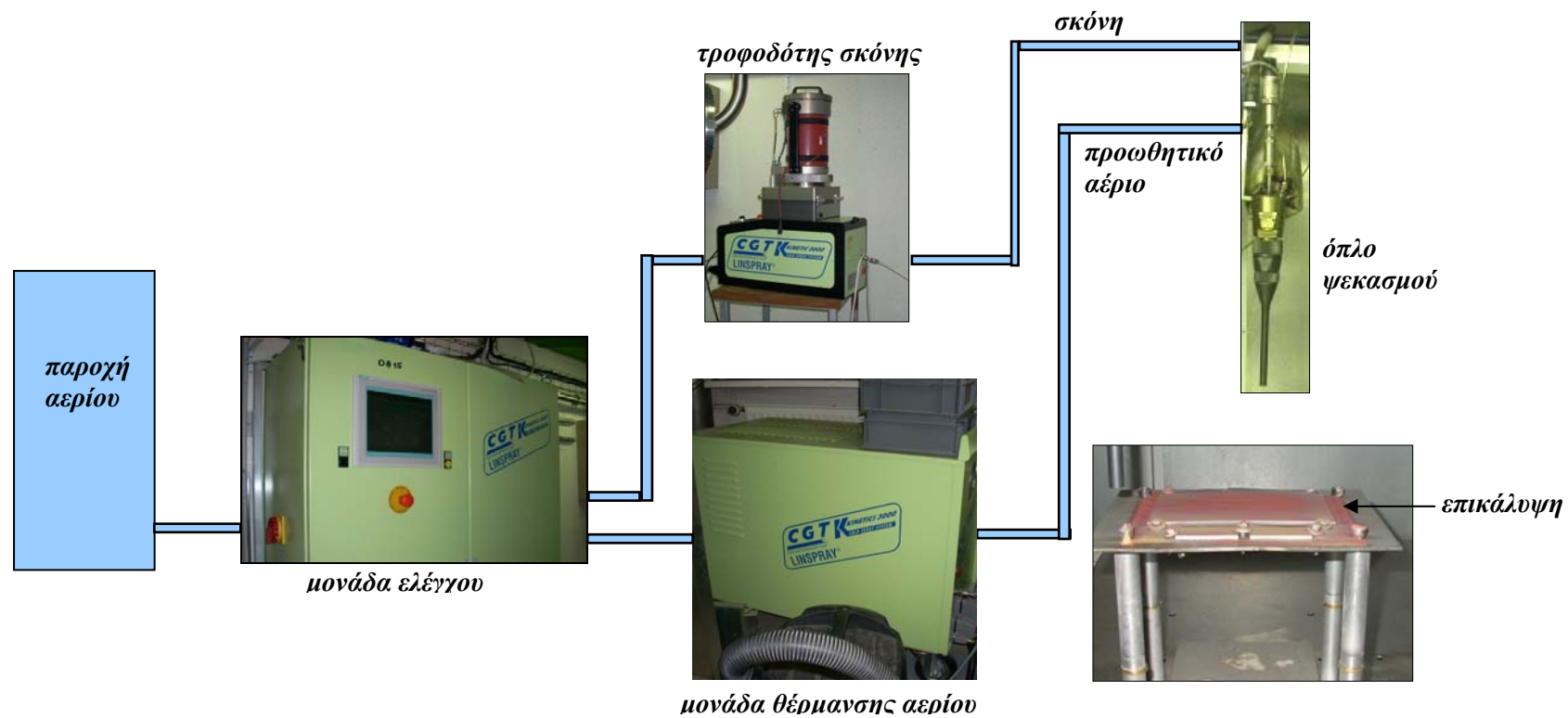
<sup>1</sup> Ως σχετική απόδοση απόθεσης ορίστηκε ο λόγος της αύξησης της μάζας του επικαλυμμένου δοκιμίου προς τη μέγιστη αύξηση μάζας μεταξύ των δοκιμίων που ψεκάστηκαν σε όλες τις γωνίες ψεκασμού με ένα πέρασμα.



**Σχήμα 2.1:** Ο εξοπλισμός της École Nationale Supérieure des Mines de Paris, που χρησιμοποιήθηκε για τον ψυχρό ψεκασμό: α) η μονάδα ελέγχου μέσω της οποίας γίνεται η ρύθμιση των παραμέτρων ψεκασμού, β) η μονάδα θέρμανσης του αερίου της διεργασίας και γ) ο τροφοδότης της σκόνης ψεκασμού.

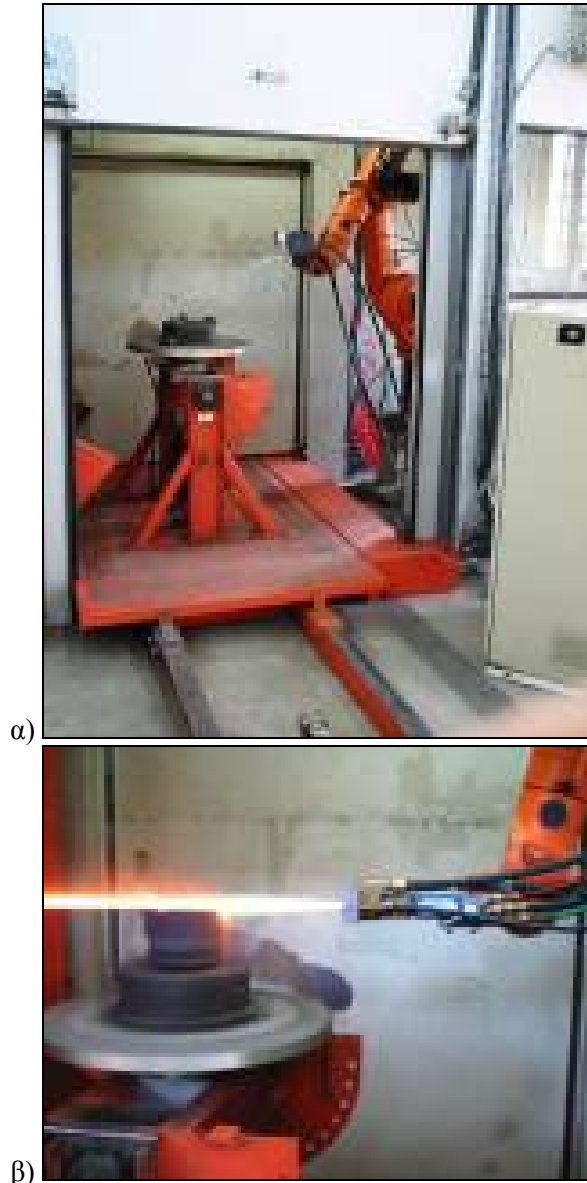


**Σχήμα 2.2:** α) Εξωτερική άποψη του θαλάμου ψυχρού ψεκασμού, β) εσωτερικό του θαλάμου και γ) το ακροφύσιο ψεκασμού και η τράπεζα πάνω στην οποία βρίσκεται πλάκα Al2017, η οποία έχει επικαλυφθεί με  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ροής ψυχρού ψεκασμού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το βασικό αντικείμενο μελέτης ήταν οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού. Ωστόσο, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος και με σκοπό να διαπιστωθεί η καινοτομία της τεχνικής, μελετήθηκαν και επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών θερμικού ψεκασμού. Οι ψεκασμοί με τις παραδοσιακές τεχνικές, δηλαδή ο ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) και ο ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο, πραγματοποιήθηκαν από την εταιρεία «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε.» (Σχήμα 2.4).



**Σχήμα 2.4:** Εξοπλισμός θερμικών ψεκασμών της εταιρείας «ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε.»: α) θάλαμος θερμικών ψεκασμών και β) ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) [Pyrogenesis].

## 2.2 ΥΛΙΚΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ, ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

### 2.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού, κατ' αρχάς ψεκάστηκαν τρία διαφορετικά υλικά: χαλκός, κράμα CoNiCrAlY και τιτάνιο. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης τα δύο πρώτα υλικά ψεκάστηκαν και με συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Λόγω της πολύ καλής ποιότητας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού που προέκυψαν, η περαιτέρω μελέτη του ψυχρού ψεκασμού έγινε σε σύνθετες επικαλύψεις χαλκού+αλούμινας, καθώς και στην αντίστοιχη επικάλυψη καθαρού χαλκού. Στη συνέχεια δηλαδή, μελετήθηκε ένα υλικό (χαλκός) που ήταν αποδεδειγμένα κατάλληλο για ψεκασμό, αλλά συγχρόνως εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης ενός δεύτερου σκληρότερου υλικού (αλούμινα). Όλοι οι συνδυασμοί υλικών τροφοδοσίας (δηλαδή επικάλυψης) και υποστρωμάτων που ψεκάστηκαν με κάθε τεχνική, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1:** Συνδυασμοί υλικών τροφοδοσίας (επικάλυψης) και υποστρώματος.

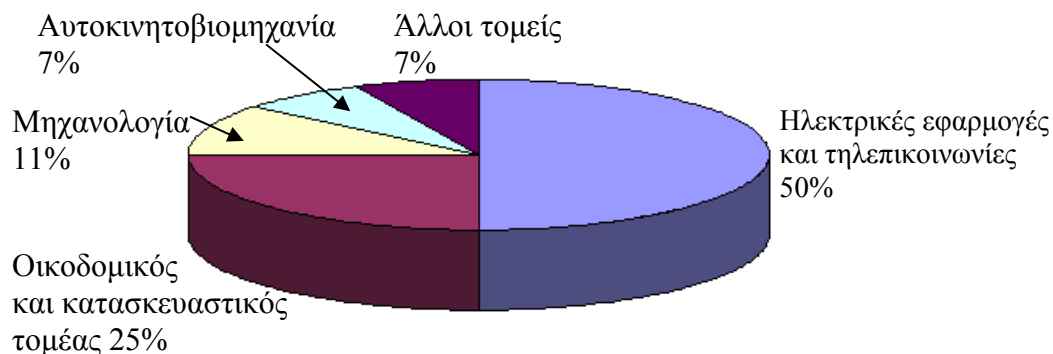
Τεχνική ψεκασμού	Υλικό τροφοδοσίας (επικάλυψη)	Υλικό υποστρώματος
Ψυχρός ψεκασμός	Cu	Al2017
	CoNiCrAlY	Hastelloy X
	Ti	Ti6Al4V
	Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0, 10, 20, 25 και 30% κ.β. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Al2017
Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF)	Cu	Al2017
	CoNiCrAlY	Hastelloy X
Ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο	Cu	Al2017

### 2.2.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ

#### 2.2.2.1 Γενικά

Ο χαλκός ήταν το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο και ήδη από το τέλος της λίθινης εποχής γινόταν η κατεργασία του απλά με σφυρηλάτηση. Στις ιστορικές αναφορές υπάρχει πλήθος εφαρμογών του μετάλλου αυτού από πολύ νωρίς (2500 π.Χ.). Σήμερα, ο χαλκός και τα κράματά του κατέχουν πολύ σημαντική θέση μεταξύ των μεταλλικών υλικών, λόγω της ποικιλίας των μεταλλουργικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Η σύγχρονη βιομηχανία χρησιμοποιεί το χαλκό σε πολλά πεδία, όπως στην ηλεκτροτεχνολογία, στον οικοδομικό και κατασκευαστικό κλάδο, στη μηχανολογία, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη χημεία, σε παράκτιες εφαρμογές, στη ναυπηγική, σε ιατρικές εφαρμογές κ.ά (Σχήμα 2.5). Ο χαλκός, με ετήσια κατανάλωση

περισσότερη από 15 εκατομμύρια τόνους, είναι το τρίτο πιο σημαντικό μεταλλικό υλικό μετά τους χάλυβες και το αλουμίνιο [Corrosion 2007].



**Σχήμα 2.5:** Κατανομή της χρήσης του χαλκού στην Ευρώπη.  
Πηγή: Documentation on file at Deutsches Kupferinstitut e.V.

#### 2.2.2.2 Ψυχρός ψεκασμός χαλκού

Οι επικαλύψεις χαλκού που δημιουργήθηκαν με τις συνθήκες που δίνονται στη συνέχεια, ήταν αυτές με τις οποίες έγινε η μελέτη περιπτώσεων για τη διερεύνηση του ψυχρού ψεκασμού. Η επιλογή του χαλκού ως υλικό ψεκασμού βασίστηκε στα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρει σε σχέση με άλλα μέταλλα. Έχει υψηλή παραμορφωσιμότητα και επιπλέον, κατάλληλες πούδρες ψεκασμού με μέγεθος σωματιδίων που ποικίλλει από 5 έως 45  $\mu\text{m}$ , είναι ήδη διαθέσιμες εμπορικά για τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Εξαιτίας της ευαισθησίας του χαλκού σε οξείδωση, η μικροδομή και οι ιδιότητες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού αναμένεται να είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των συμβατικών επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού [Gärtner et al. 2006a, Stoltenhoff et al. 2006]. Ο χαλκός είναι το υλικό τροφοδοσίας ψυχρού ψεκασμού που έχει μελετηθεί περισσότερο από όλα, κυρίως λόγω της ολκιμότητάς του και συνεπώς της εξαιρετικής καταλληλότητάς του για ψεκασμό. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τις απαιτήσεις της βιομηχανίας, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών (π.χ. εφαρμογές ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας) [Barradas et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Stoltenhoff et al. 2006].

Ως υπόστρωμα επιλέχθηκε κράμα αλουμινίου. Το αλουμίνιο και τα κράματά του δεν απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία πριν τον ψεκασμό. Οι πλάκες Al -το ίδιο ισχύει για το χαλκό- υφίστανται εκτριβή επί τόπου κατά τη διεργασία, από τα σωματίδια χαμηλότερης ταχύτητας που προσκρούουν, αλλά δεν αποτίθενται [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Karthikeyan et al. 2008, Kroemmer et al. 2003].

Για τη δημιουργία των επικαλύψεων ψεκάστηκε σκόνη χαλκού σφαιρικής μορφολογίας με μέγεθος σωματιδίων <45 $\mu\text{m}$  σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου Al2017. Τα σωματίδια της σκόνης παρουσιάζονται σε τομή και μετά από χημική

προσβολή στο Κεφάλαιο 3, §3.1.1.1. Το αέριο της διεργασίας ήταν άζωτο σε θερμοκρασία 500°C. Η απόσταση ψεκασμού ήταν 40mm και η ταχύτητα του όπλου 300 mm/s. Σχηματίστηκαν τέσσερις διαφορετικές επικαλύψεις, που διέφεραν ως προς τις εξής συνθήκες ψεκασμού: πίεση αερίου, ρυθμό τροφοδοσίας σκόνης και αριθμό περασμάτων (Πίνακας 2.2).

**Πίνακας 2.2:** Συνθήκες ψυχρού ψεκασμού επικαλύψεων χαλκού

<b>Επικάλυψη</b>	<b>Πίεση αερίου (MPa)</b>	<b>Ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης (g/min)</b>	<b>Αριθμός περασμάτων</b>
A	2,0	22	1
B	2,5	22	1
Γ	3,0	22	4
Δ	3,0	130	4

### 2.2.2.3 Ψεκάσμος χαλκού με φλόγα υψηλής ταχύτητας (High Velocity Oxy-Fuel, HVOF) και ψεκάσμος σύρματος χαλκού με ηλεκτρικό τόξο (Wire arc)

Ο ψεκάσμος σύρματος με ηλεκτρικό τόξο αποτελεί μία αποδοτική και οικονομική τεχνική θερμικού ψεκάσμου, λόγω του υψηλού ρυθμού απόθεσης και του χαμηλού κόστους του υλικού τροφοδοσίας σε μορφή σύρματος [Wilden et al. 2005]. Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές θερμικού ψεκάσμου φλόγας υψηλής ταχύτητας και ψεκάσμου σύρματος με ηλεκτρικό τόξο, δημιουργήθηκαν επικαλύψεις χαλκού για σύγκριση με την καινοτόμα τεχνική του ψυχρού ψεκάσμου και ως μέρος της μελέτης περιπτώσεων. Οι προδιαγραφές των ψεκάσμων δίνονται στους Πίνακες 2.3 και 2.4.

**Πίνακας 2.3:** Προδιαγραφές ψεκάσμου φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) Cu.

<i><b>Επικάλυψη</b></i>	Cu
<i><b>Υπόστρωμα</b></i>	Al 2017
<i><b>Τύπος όπλου</b></i>	DJ-2700
<i><b>Dist. Plug</b></i>	DJ 2-9
<i><b>Air Cap</b></i>	DJ-2701
<i><b>Nozzle Nut</b></i>	DJ-2706
<i><b>Nozzle</b></i>	DJ 7-9
<i><b>Powder Injector</b></i>	DJ 8-9
<i><b>Πούδρα</b></i>	
Όνομα	Metco 55 Cu
Μέγεθος (μm)	-105+38
<i><b>Προετοιμασία υποστρώματος</b></i>	
Αμμοβολή ISO 8503 Part 2	
<i><b>Τροφοδότης πούδρας</b></i>	
Θερμοκρασία (on/off)	On
Ρύθμιση ταχύτητας δίσκου (rpm)	3,00
Ρύθμιση τροφοδοσίας (g/min)	60
Φέρον αέριο/τύπος (slpm*/psi)	Ar (14.5 slpm)
<i><b>Παράμετροι καύσης</b></i>	
Προπάνιο, (slpm/psi)	78
Αέρας, (slpm/psi)	515
Οξυγόνο, (slpm/psi)	165
Σχέση οξυγόνου/καυσίμου	3.43
Συνολική παροχή αερίων (slpm)	758
<i><b>Συνθήκες ψεκάσμου</b></i>	
Απόσταση ψεκάσμου, (mm)	200
Ταχύτητα σάρωσης όπλου (mm/sec)	1200
Βήμα σάρωσης, (mm)	3
Προθέρμανση υποστρώματος (°C)	Όχι
Αριθμός περασμάτων	10
Ψύξη	Ναι- αέρας

\*slpm: standard liters per minute [δηλαδή l/min σε συνθήκες 1atm και 0°C (ή 20°C)]



**Πίνακας 2.4:** Προδιαγραφές ψεκασμού σύρματος Cu με ηλεκτρικό τόξο.

<b>Επικάλυψη</b>	Cu
<b>Υπόστρωμα</b>	Al 2017
<b>Air Cap</b>	HV
<b>ΣΥΡΜΑ</b>	
Όνομα	Cu
Πάχος σύρματος (mm)	1,6
<b>Προετοιμασία υποστρώματος</b>	
Αμμοβολή ISO 8503 Part 2	
<b>Παράμετροι Wire Arc</b>	
Τάση (V)	32
Ένταση ρεύματος (A)	200
Πίεση αέρα (psi)	40
<b>Συνθήκες ψεκασμού</b>	
Απόσταση ψεκασμού (mm)	120
Ταχύτητα σάρωσης όπλου (mm/sec)	300
Βήμα σάρωσης (mm)	7
Προθέρμανση υποστρώματος (°C)	Όχι
Αριθμός περασμάτων	10
Ψύξη	Όχι

## 2.2.3 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ CoNiCrAlY

### 2.2.3.1 Γενικά

Για την αύξηση της αποδοτικότητας των αεριοστροβίλων κινητήρων, τα σταθερά εξαρτήματα (κυρίως ο θάλαμος καύσης και τμήματα του κινητήρα) προστατεύονται με τις επικαλύψεις θερμικής μόνωσης (thermal barrier coatings, TBCs). Η χρήση των επικαλύψεων αυτών μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία από 100 έως 300°C στην επιφάνεια των μεταλλικών εξαρτημάτων. Εκτός του ότι παρέχουν θερμική μόνωση στα εξαρτήματα από υπερκράματα νικελίου, οι επικαλύψεις αυτές προστατεύουν από οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας, από θερμή διάβρωση και από διάβρωση αερίου υψηλής θερμοκρασίας. Οι συμβατικές επικαλύψεις θερμικής μόνωσης χρησιμοποιούνται στις μηχανές diesel (ναυτιλία), σε εμπορικά και πολεμικά αεροσκάφη, σε μονάδες παραγωγής ενέργειας και σε εξαρτήματα επίγειων αεριοστροβίλων. Αποτελούνται από διπλή δομή: μία μεταλλική, συνδετική επικάλυψη MCrAlY (όπου M: Co, Ni, NiCo, CoNi ή/και Fe) και επάνω από αυτήν μία κεραμική επικάλυψη υττρίας-μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (YPSZ).

Τα κράματα MCrAlY, δηλαδή, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, για προστασία από οξείδωση και διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας και για προστασία από διάβρωση θερμού αερίου. Η προστατευτική δράση των κραμάτων αυτών οφείλεται στο σχηματισμό ενός συνεχούς, θερμικά σταθερού στρώματος οξειδίου (συνήθως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (thermally growth oxides, TGO), που δημιουργείται

σταδιακά στην επιφάνειά τους σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτική ατμόσφαιρα. Η κύρια και συχνότερη εφαρμογή τους είναι ως συνδεδετικές επικαλύψεις στις επικαλύψεις θερμικής μόνωσης (TBCs). Οι επικαλύψεις MCrAlY μέχρι σήμερα έχουν αποτεθεί με διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού (APS, VPS, LPPS, HVOF). Η τεχνική ψεκασμού HVOF παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα: λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (και όχι σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ή σε κενό), το κόστος είναι μικρότερο από αυτό των τεχνικών LPPS και VPS και ο χειρισμός του συστήματος ψεκασμού είναι σχετικά εύκολος [Adjelsztajn et al. 2002, Baufeld et al. 2005, Burns et al. 2004, Dunlap et al. 2002, Gärtner et al. 2006b, Higuera et al. 2006, Ichikawa et al. 2007a, Ichikawa et al. 2007b, Ichikawa et al. 2008, Itoh et al. 2000, Karthikeyan 2007, Li et al. 2002a, Mahesh et al. 2009, Nusair Khan et al. 2007, Raletz et al. 2006a, Richer et al. 2006, Richer et al. 2010, Shibata et al. 2006, Stoltenhoff et al. 2002a, Tang et al. 2004, Voyer et al. 2003, Vuoristo et al. 2002, Zhang et al. 2007, Zhang et al. 2008b, Zhao et al. 2002, Zhao et al. 2004].

### 2.2.3.2 Ψυχρός ψεκασμός CoNiCrAlY

Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι πιο απλή σε σχέση με τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού VPS και LPPS, στις οποίες απαιτείται θάλαμος κενού. Ο ψυχρός ψεκασμός είναι μία αποτελεσματική από άποψη κόστους τεχνική, με την οποία μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις MCrAlY και να εφαρμοστούν στους τομείς που αναφέρθηκαν ήδη (§2.2.3.1) [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c, Ichikawa et al. 2008]. Στη βιβλιογραφία [Hermann et al. 2006, Kosarev et al. 2007], η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τον ψεκασμό σκόνης στην επιφάνεια εξαρτημάτων στροβίλου. Η τροφοδοσία ήταν ένα μίγμα σκόνης MCrAlY και σκόνης με αποξεστικά σωματίδια, για παράδειγμα νιτρίδια, καρβίδια και οξειδία.

Στην παρούσα διατριβή, κατά τον ψυχρό ψεκασμό CoNiCrAlY χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών υποστρώματα Hastelloy X: υπόστρωμα στο οποίο έγινε μόνο καθαρισμός και υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε αμμοβολή πριν τον ψεκασμό με πούδρα αλούμινας 700  $\mu\text{m}$  υπό πίεση 4.2 Pa. Ως αέριο της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε άζωτο, με πίεση 3.0 MPa και θερμοκρασία 600° C. Η απόσταση ψεκασμού ήταν 40mm, η ταχύτητα του όπλου 100 mm/s και η ροή της πούδρας 13g/min. Για τη δημιουργία των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν πέντε περάσματα του όπλου ψεκασμού. Η πούδρα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των επικαλύψεων ήταν της Sulzer-Metco με ονομασία AMDRY 9951. Η σκόνη είχε χημική σύνθεση  $38.5\text{Co} + 32\text{Ni} + 21\text{Cr} + 8\text{Al} + 0.5\text{Y}$ . Το μέγεθος των σωματιδίων ήταν 5-37  $\mu\text{m}$  και η μορφολογία τους σφαιρική. Τα σωματίδια της σκόνης σε τομή και μετά από χημική προσβολή παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3, §3.2.1.1. Τα υλικά με βάση το κοβάλτιο χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτείται αντίσταση σε φθορά υψηλής θερμοκρασίας, σε θερμή διάβρωση και σε οξείδωση. Οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να δράσουν ως συνδεδετικές σε άλλα υλικά, όπως τα κεραμικά [Sulzer 2005].

### 2.2.3.3 Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) CoNiCrAlY

Αναμένεται ότι ο ψεκασμός των κραμάτων MCrAlY με την τεχνική HVOF μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αντιφατικά αποτελέσματα ως προς την οξειδωση των επικαλύψεων MCrAlY. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με HVOF σε οξείδια, ήταν ελαφρώς υψηλότερη από αυτή των επικαλύψεων με τις τεχνικές VPS ή LPPS [Li et al. 2002a]. Από άλλους ερευνητές έχει διαπιστωθεί πως, ο ρυθμός οξειδωσης των επικαλύψεων MCrAlY σε υψηλές θερμοκρασίες ήταν είτε στα ίδια επίπεδα ή ακόμη και χαμηλότερος από αυτόν των αντίστοιχων VPS επικαλύψεων [Vuoristo et al. 2002].

Όσον αφορά τα πειράματα της διατριβής αυτής, οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκασμό των επικαλύψεων CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X με την τεχνική του ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF), παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5.

**Πίνακας 2.5:** Προδιαγραφές ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) CoNiCrAlY.

<b>Επικάλυψη</b>	CoNiCrAlY	
<b>Υπόστρωμα</b>	Hastelloy X	
<b>Τύπος όπλου</b>	DJ-2700	
<b>Πούδρα</b>		
Μέγεθος (μm)	-75+38	
<b>Προετοιμασία υποστρώματος</b>		
Αμμοβολή ISO 8503 Part 2		
<b>Τροφοδότης πούδρας</b>		
Θερμοκρασία (on/off)	On	
Ρύθμιση ταχύτητας δίσκου (rpm)	8.00	
Ρύθμιση τροφοδοσίας (g/min)	50	
Φέρον αέριο/τύπος (slpm*/psi)	Ar (14 slpm)	
<b>Παράμετροι καύσης</b>		
	<b>Φλόγα 1</b>	<b>Φλόγα 2</b>
Προπάνιο, (slpm/psi)	78	68
Αέρας, (slpm/psi)	515	470
Οξυγόνο, (slpm/psi)	165	220
Σχέση οξυγόνου/καυσίμου	3.5	4.6
Συνολική παροχή αερίων (slpm)	758	758
<b>Συνθήκες ψεκασμού</b>		
Απόσταση ψεκασμού, (mm)	200	
Ταχύτητα σάρωσης όπλου (mm/sec)	1200	
Βήμα σάρωσης, (mm)	3	
Προθέρμανση υποστρώματος (°C)	Όχι	
Αριθμός περασμάτων	10	
Ψύξη	Ναι	

\*slpm: standard liters per minute [δηλαδή l/min σε συνθήκες 1atm και 0°C (ή 20°C)]

### **2.2.4 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ**

Οι μοναδικές ιδιότητες του τιτανίου, όπως η υψηλή τιμή του λόγου αντοχής προς βάρος, η άριστη αντοχή σε διάβρωση, η βιοσυμβατότητα και τα χαμηλά επίπεδα τοξικότητας, έχουν καταστήσει το υλικό αυτό πολύ χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές στην αεροδιαστημική/αεροπορική βιομηχανία, σε βιο-εμφυτεύματα και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Όμως, λόγω της χαμηλής αντοχής κόπωσης και διαρροής του δεν είναι κατάλληλο για χρήση ως συμπαγές υλικό εμφυτευμάτων, αλλά περισσότερο ως επικάλυψη. Γενικά, οι επικαλύψεις Ti αποτίθενται με τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Όμως, εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας του Ti σε υψηλές θερμοκρασίες, ο θερμικός ψεκασμός σε ατμόσφαιρα αέρα έχει ως αποτέλεσμα μία οξειδωμένη, ανομοιογενή, εύθραυστη και πορώδη επικάλυψη. Έτσι, για να διασφαλιστεί η σταθερότητα των φάσεων και η χημική καθαρότητα απαιτείται ελεγχόμενη ατμόσφαιρα κατά τον ψεκασμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η παραγωγή των επικαλύψεων Ti να είναι δαπανηρή. Ωστόσο, η απουσία οξείδωσης κατά τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού σημαίνει ότι η τεχνολογία αυτή είναι συμφέρουσα από άποψη κόστους για υλικά ευαίσθητα στο οξυγόνο, όπως το τιτάνιο [Blöse 2005b, Bray et al. 2009, Lima et al. 2002a, Price et al. 2006, Wang et al. 2007, Zahiri et al. 2008a, Zahiri et al. 2008b, Zahiri et al. 2009].

Για τη δημιουργία της επικάλυψης Ti σε υπόστρωμα Ti6Al4V χρησιμοποιήθηκε πούδρα της ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε. σφαιρικής μορφολογίας και με κοκκομετρία 45-75 μm. Τα σωματίδια της σκόνης φαίνονται σε τομή και μετά από χημική προσβολή στο Κεφάλαιο 3, §3.3.1.1. Πριν τον ψεκασμό πραγματοποιήθηκε μόνο καθαρισμός του υποστρώματος σε υπέρηχους με αιθανόλη. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαστάσεις περίπου 50x20x4 mm<sup>3</sup>. Το αέριο της διεργασίας ήταν N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 550°C και πίεση 3.0MPa. Σημειώνεται ότι στη θερμοκρασία αυτή το τιτάνιο δεν αντιδρά με το άζωτο. Αντίθετα, σε θερμοκρασία υψηλότερη από 600 °C το τιτάνιο αντιδρά με το άζωτο σχηματίζοντας TiN, που είναι ανεπιθύμητο [Zahiri et al. 2009]. Η απόσταση ψεκασμού ήταν 40 mm και η ταχύτητα του όπλου ήταν 100 mm/s. Η ροή της πούδρας ήταν 28 g/min και πραγματοποιήθηκαν 2 περάσματα για το σχηματισμό της επικάλυψης.

### **2.2.5 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΚΑΘΑΡΟΥ Cu ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ**

Λόγω του ότι έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό ο ψυχρός ψεκασμός του χαλκού (από διάφορους ερευνητές και στην παρούσα διατριβή), υπάρχει ήδη το υπόβαθρο για τη διερεύνηση του ψεκασμού μίγματος χαλκού με ένα σκληρότερο υλικό. Ο σκοπός της δημιουργίας σύνθετων επικαλύψεων χαλκού ήταν καταρχάς να μελετηθεί εάν είναι εφικτό να παραχθούν ομοιόμορφες σύνθετες επικαλύψεις με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Η επιλογή της αλούμινας ως δεύτερης φάσης οφείλεται στην υψηλή

σκληρότητά της και της χημικής αδράνειας/σταθερότητάς της σε «επιθετικά περιβάλλοντα». Επιπλέον, ως κεραμικό υλικό έχει το χαρακτηριστικό ότι διατηρεί τις μηχανικές ιδιότητες (όπως η σκληρότητα) σε υψηλές θερμοκρασίες [Rech et al. 2008]. Επικαλύψεις κεραμικών υλικών, μεταξύ αυτών και  $Al_2O_3$ , χρησιμοποιούνται για να παρέχουν αντοχή σε τριβή-φθορά και διάβρωση [ASM4]. Γι' αυτό και στις επικαλύψεις Cu και  $Cu+Al_2O_3$  πραγματοποιήθηκε όχι μόνο μελέτη της μικροδομής τους, αλλά και της συμπεριφοράς τους σε τριβή-φθορά και της συμπεριφοράς τους σε διάβρωση.

Για τη δημιουργία της επικάλυψης Cu και των σύνθετων επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$  χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σκόνες:

- Σκόνη Cu (EKCA AK UF 20) με μέση διάμετρο σωματιδίων περίπου 13  $\mu m$
- Σκόνη  $Al_2O_3$  (H.C.Starck, Amperit<sup>®</sup> 740.090) με διάμετρο σωματιδίων από 2 έως 12  $\mu m$
- Σκόνη  $Al_2O_3$  (Norton, 22SN0102) με διάμετρο σωματιδίων από 15 έως 45  $\mu m$

Η χημική σύσταση και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων  $Al_2O_3$  για τις δύο σκόνες δίνονται στους Πίνακες 2.6 έως 2.9.

**Πίνακας 2.6:** Χημική σύσταση της σκόνης  $Al_2O_3$  H.C.Starck, Amperit<sup>®</sup> 740.090

	<b>Χημική ανάλυση (%)</b>	<b>Προδιαγραφή (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	0.01	μέγιστο 0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	μέγιστο 0.05
Na <sub>2</sub> O	0.13	μέγιστο 0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.85	υπόλοιπο

**Πίνακας 2.7:** Κατανομή μεγέθους σωματιδίων  $Al_2O_3$  της σκόνης H.C.Starck, Amperit<sup>®</sup> 740.090

<b>Μέγεθος σωματιδίων</b>	<b>Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%)</b>	<b>Προδιαγραφή (%)</b>
-22 $\mu m$	100	100
-15 $\mu m$	99.3	ελάχιστο 90
-1.9 $\mu m$	5	μέγιστο 5

**Πίνακας 2.8:** Χημική σύσταση της σκόνης  $Al_2O_3$  Norton, 22SN0102

<b>Χημική ανάλυση (%)</b>	
CaO	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.64
SiO <sub>2</sub>	0.02
ZrO <sub>2</sub>	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.24

**Πίνακας 2.9:** Κατανομή μεγέθους σωματιδίων της σκόνης  $Al_2O_3$  Norton, 22SN0102

<b>Μέγεθος σωματιδίων (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Κατανομή μεγέθους σωματιδίων (%)</b>
> 46,02	3
29.83 – 46.02	47
19.37 – 29.83	44
< 19.37	6

Οι σκόνες αυτές αναμείχθηκαν σε διάφορες αναλογίες σε μηχανικό αναδευτήρα. Έτσι, προέκυψαν τα μίγματα  $Cu+Al_2O_3$ , τα οποία τροφοδότησαν το όπλο ψεκασμού για τη δημιουργία των σύνθετων επικαλύψεων (Πίνακας 2.10). Για διευκόλυνση, οι

σύνθετες επικαλύψεις θα αναφέρονται με βάση το ποσοστό  $Al_2O_3$  στη σκόνη τροφοδοσίας και όχι με το πραγματικό ποσοστό  $Al_2O_3$  που τελικά αποτέθηκε σε κάθε επικάλυψη. Η μορφολογία των σωματιδίων της σκόνης Cu ήταν σφαιρική, ενώ οι δύο σκόνες  $Al_2O_3$  είχαν γωνιώδη μορφολογία. Οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες των σωματιδίων της σκόνης παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4, §4.1.

**Πίνακας 2.10:** Σύσταση των μιγμάτων τροφοδοσίας και αριθμός περασμάτων για τη δημιουργία των σύνθετων επικαλύψεων Cu+ $Al_2O_3$ .

Σκόνη τροφοδοσίας			Αριθμός περασμάτων	Επικαλύψεις
% κ.β. Cu	% κ.β. $Al_2O_3$			
	Μέση διάμετρος από 2 έως 12 $\mu m$	Μέση διάμετρος από 15 έως 45 $\mu m$		
100	-	-	2	C
90	10	-	2	CfA10 *
90	-	10	2	CcA10 **
80	20	-	2	CfA20
80	-	20	2	CcA20
75	25	-	7	CfA25
75	-	25	7	CcA25
70	30	-	8	CfA30
70	-	30	8	CcA30

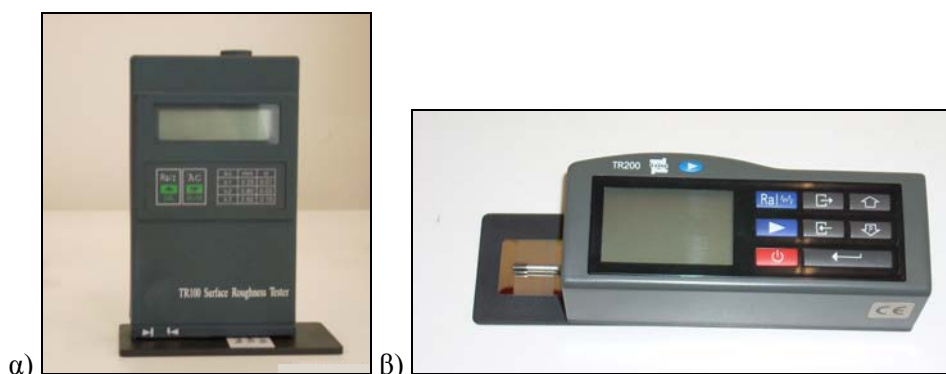
\* Το C υποδηλώνει το Cu, το fA... τις επικαλύψεις που έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας ... ποσοστό της λεπτόκοκκης (fine) σκόνης  $Al_2O_3$  και

\*\* το cA... τις επικαλύψεις που έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας ... ποσοστό της χονδρόκοκκης (coarse) σκόνης  $Al_2O_3$

Για κάθε μίγμα τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα πλάκα κράματος Al2017 με διαστάσεις περίπου  $160 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$  και το αέριο της διεργασίας ήταν  $N_2$ . Η πίεση στο ακροφύσιο ήταν 3.0 MPa και η θερμοκρασία  $450^\circ C$ . Η απόσταση ψεκασμού ήταν 40 mm και η ταχύτητα του όπλου ψεκασμού ήταν 100 mm/s. Ο αριθμός των περασμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την παραγωγή των επικαλύψεων αναφέρεται στον Πίνακα 2.10. Ο σκοπός των ψεκασμών αυτών ήταν να παραχθούν επικαλύψεις με ικανοποιητικό πάχος, δηλαδή με πάχος μεγαλύτερο από 150  $\mu m$ , και όχι απαραίτητα επικαλύψεις ίδιου πάχους. Δόθηκε, δηλαδή, έμφαση στο να διαπιστωθεί η δυνατότητα να δημιουργηθούν σύνθετες μεταλλο-κεραμικές επικαλύψεις με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού, χρησιμοποιώντας πούδρες Cu και  $Al_2O_3$ . Με την επιτυχή απόθεση των σωματιδίων δημιουργήθηκαν επικαλύψεις που διέφεραν ως προς την % κ.β. σύσταση του μίγματος της πούδρας που ψεκάστηκε και το εύρος μεγέθους των σωματιδίων  $Al_2O_3$ .

### 2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Η μακροσκοπική μελέτη της επιφάνειας των επικαλύψεων έγινε μέσω στερεοσκοπίου (Σχήμα 2.7γ) και η μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας Ra των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με φορητό τραχύμετρο και με προφιλόμετρο (Σχήμα 2.6). Οι μετρήσεις της μέσης τραχύτητας Ra έγιναν σε δύο κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις. Οι τομές των επικαλυμμένων δοκιμίων, αλλά και των σωματιδίων των υλικών τροφοδοσίας μελετήθηκαν με τη βοήθεια της οπτικής μικροσκοπίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχήμα 2.7γ & δ). Η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε στις τομές όπως ήταν μετά τη λείανση-στύλβωση, καθώς και μετά από χημική προσβολή. Τα διαλύματα της χημικής προσβολής για κάθε υλικό που ψεκάστηκε, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.11.



**Σχήμα 2.6:** Συσκευές του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για τη μέτρηση της τραχύτητας επιφάνειας: α) φορητό τραχύμετρο TIME Technology Europe TR-100 και β) προφιλόμετρο TIME Technology Europe TR-200.

**Πίνακας 2.11:** Διαλύματα χημικής προσβολής των υλικών τροφοδοσίας και των επικαλύψεων.

<i>Υλικό σκόνης ψεκασμού και επικάλυψης</i>	<i>Διάλυμα χημικής προσβολής</i>
Cu	5g FeCl <sub>3</sub> + 100ml ethanol + 5ml HCl
CoNiCrAlY	5g CuSO <sub>4</sub> + 25ml H <sub>2</sub> O + 25ml HCl και 30ml HCl + 7ml H <sub>2</sub> O + 3ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ti	100ml H <sub>2</sub> O + 1-3ml HF + 2-6 ml HNO <sub>3</sub>
Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0, 10, 20, 25 και 30% κ.β. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5g FeCl <sub>3</sub> + 100ml ethanol + 5ml HCl

Πηγές: [Calla et al. 2004, Calla et al. 2005, Calla et al. 2006, Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Leco, Li et al. 2006a, Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e, Sudharshan et al. 2007b, Zahiri et al. 2009]



**Σχήμα 2.7:** Εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών: α) αυτόματη κοπτική συσκευή δοκιμών (DISCOTOME-50), β) λειαντικό μηχάνημα (Struers LaboPol-5) και συσκευή καθαρισμού με υπερήχους (Branson 3510), γ) ανάστροφο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (Leica DMILM) και τριοφθάλμιο στερεοσκόπιο (Leica MZ6) με φωτιστική πηγή ψυχρού φωτισμού, δ) μικροσκληρόμετρο (Wolpert Wilson Instruments<sup>TM</sup>, 402MVD) και ε) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Jeol, JSM-6390).

Μέσω της μικροσκοπίας διερευνήθηκε η μικροδομή σε όλο το πάχος των επικαλύψεων σε τομή, από τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος μέχρι την επιφάνεια της επικάλυψης, καθώς και η ύπαρξη πορώδους και οξειδίων. Το οπτικό μικροσκόπιο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με το λογισμικό Image Pro Plus. Με τη βοήθεια του λογισμικού ανάλυσης εικόνας μετρήθηκε το πάχος των επικαλύψεων και το ποσοστό του πορώδους. Επιπλέον, στις επικαλύψεις ψυχρού



ψεκασμού χαλκού μετρήθηκαν οι διαστάσεις των παραμορφωμένων σωματιδίων σε τομή. Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μελετήθηκε η κατανομή και το ποσοστό των ενισχυτικών σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το πορώδες και η περιεκτικότητα των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετρήθηκαν σε τομές των επικαλύψεων μετά τη λείανση-στίλβωση, δηλαδή χωρίς να έχει γίνει χημική προσβολή τους.

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρήθηκε όχι μόνο η τομή των επικαλύψεων, αλλά και η επιφάνειά τους. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις χημικής σύστασης με την τεχνική EDS. Επιπλέον, η επιφάνεια των επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εξετάστηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 2.8α) σε συνθήκες λειτουργίας 40kV και 30mA, ώστε να διαπιστωθεί εάν συνέβησαν μετασχηματισμοί φάσεων ή όχι. Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην τομή των επικαλύψεων με μικροσκληρόμετρο Vickers (HV<sub>0.3</sub>) (Σχήμα 2.7ε). Η θερμική κατεργασία των δοκιμών με επικαλύψεις χαλκού και τιτανίου έγινε σε φούρνο (Σχήμα 2.8β) σε ατμόσφαιρα αέρα.



α) Η συσκευή ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffractometer D5000 Siemens) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π και β) ο φούρνος (Thermawatt) του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για την πραγματοποίηση των θερμικών κατεργασιών.

Για τη μελέτη της μικροδομής με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε όχι μόνο το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών (Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας, Jeol, JSM-6390), αλλά και αυτά της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. (Jeol 6380LV και JFM 6100 Jeol), της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. (FEI Quanta 200) και του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» (FEI Quanta Inspect D8334). Η μελέτη της επιφάνειας των επικαλύψεων με περίθλαση ακτίνων X πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π (X-Ray Diffractometer D5000 Siemens).

## 2.4 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 2.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού στις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση, ήταν η επικάλυψη τιτανίου καθώς και οι σύνθετες επικαλύψεις χαλκού+αλούμινας και η αντίστοιχη επικάλυψη καθαρού χαλκού. Η επιλογή του τιτανίου βασίστηκε στο γεγονός ότι πρόκειται για ένα υλικό που γενικά παρουσιάζει άριστη αντίσταση σε διάβρωση και γι' αυτό χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές (π.χ. κατασκευές, αεροπορική-αεροδιαστημική βιομηχανία, βιοϊατρική) σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Μέσω των δοκιμών διάβρωσης εξετάστηκε η συμπεριφορά της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού τιτανίου και συγκρίθηκε με αυτήν του συμπαγούς κράματος τιτανίου. Όσον αφορά το χαλκό, αποδείχθηκε ότι ήταν το υλικό που ψεκάστηκε και δημιούργησε πολύ καλής ποιότητας επικαλύψεις. Για το λόγο αυτό, αλλά και για τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης των κεραμικών (σκληρότερον και χημικά αδρανών) σωματιδίων  $Al_2O_3$ , πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης στις σύνθετες επικαλύψεις  $Cu+Al_2O_3$  και στην επικάλυψη καθαρού  $Cu$ .

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν, επελέγησαν λαμβάνοντας υπόψη το διαθέσιμο εξοπλισμό και τα αποτελέσματα της βιβλιογραφική έρευνας που έγινε. Στην περίπτωση της επικάλυψης  $Ti$  και του υποστρώματος  $Ti6Al4V$  εφαρμόστηκε η μέθοδος της ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης. Στις επικαλύψεις  $Cu+Al_2O_3$  και στην επικάλυψη καθαρού  $Cu$ , η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση έγινε με τη βοήθεια της γραμμικής πόλωσης και της ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης.

### 2.4.2 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η διάταξη και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση φαίνονται στα Σχήματα 2.9 έως 2.11. Για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μεθόδων χρησιμοποιήθηκε κελί EG&G PARC Flat cell χωρητικότητας 250ml. Το κελί αυτό ονομάζεται 'κελί τριών ηλεκτροδίων', τύπου Flat Cell K0235 (Princeton Applied Research) (Σχ.2.11) και στην πραγματικότητα αποτελεί την εξελιγμένη μορφή ενός τυπικού κελιού διάβρωσης. Το μέταλλο που μελετάται ονομάζεται *ηλεκτρόδιο εργασίας* (working electrode) και η επιφάνειά του που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη είναι  $1cm^2$ . Το δεύτερο ηλεκτρόδιο, ονομάζεται *βοηθητικό ηλεκτρόδιο* (counter ή auxiliary electrode), και χρησιμοποιείται για τη μεταφορά του ρεύματος που αναπτύσσεται στο κύκλωμα κατά το πείραμα. Στο κελί Flat Cell αποτελείται από πλέγμα το οποίο είναι επιπλατινωμένο, αδρανές, ώστε τα ιόντα του να μην μολύνουν τον ηλεκτρολύτη. Το *ηλεκτρόδιο αναφοράς*, παρέχει σταθερή αναφορά, έναντι της οποίας μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Δε συμμετέχει στις αντιδράσεις του συστήματος και το ρεύμα από το οποίο διαρρέεται είναι αμελητέο. Στις

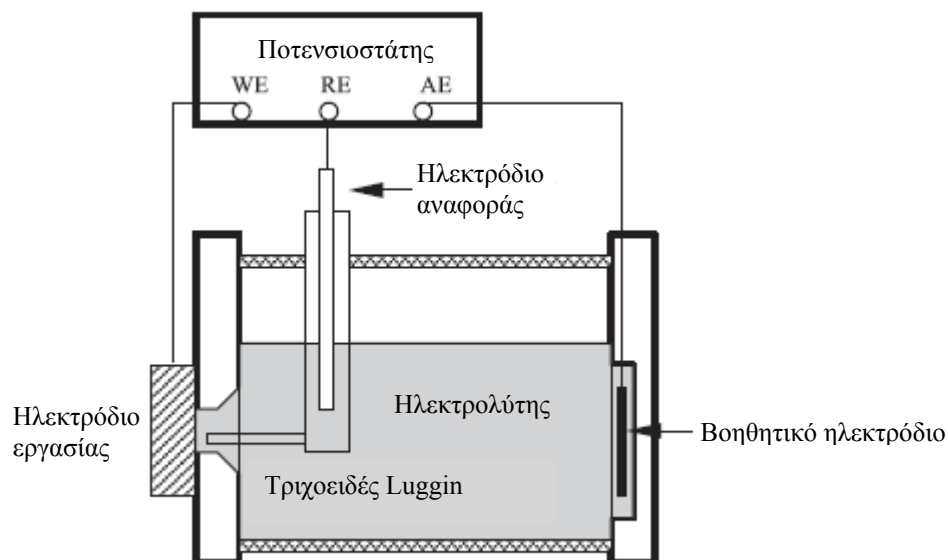
μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ηλεκτρόδιο Κορεσμένου Καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode, SCE).

Το υπόλοιπο εξωτερικό σύστημα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελείται από:

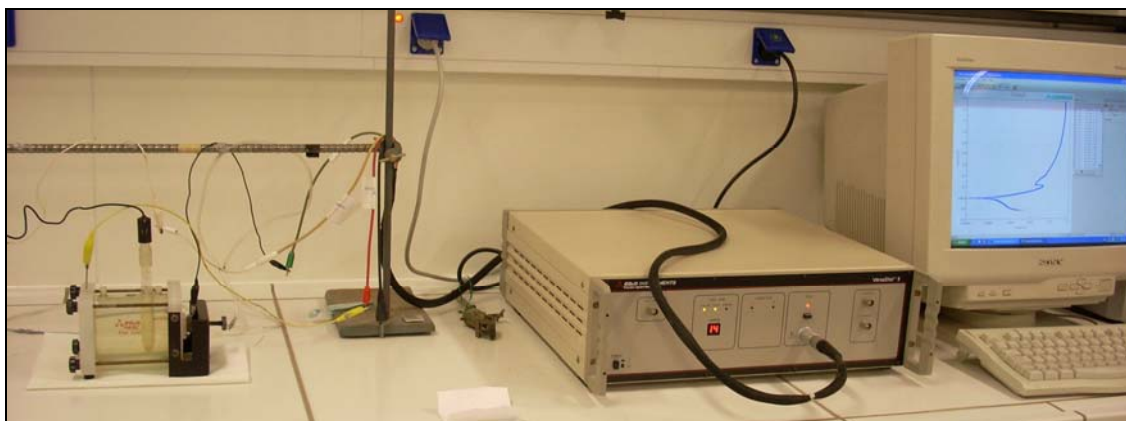
- διάταξη μέτρησης του ρεύματος, με δυνατότητα μέτρησης microAmps
- διάταξη μέτρησης του δυναμικού, χωρίς να παρέχει ρεύμα στο σύστημα
- πηγή δυναμικού, που πολώνει το ηλεκτρόδιο ώστε να παράγονται οι επιθυμητές αντιδράσεις.

Το σύστημα αυτό είναι στην πραγματικότητα ένας ποτενσιοστάτης ο οποίος εφαρμόζει δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ώστε να μετράται το ρεύμα που προκύπτει.

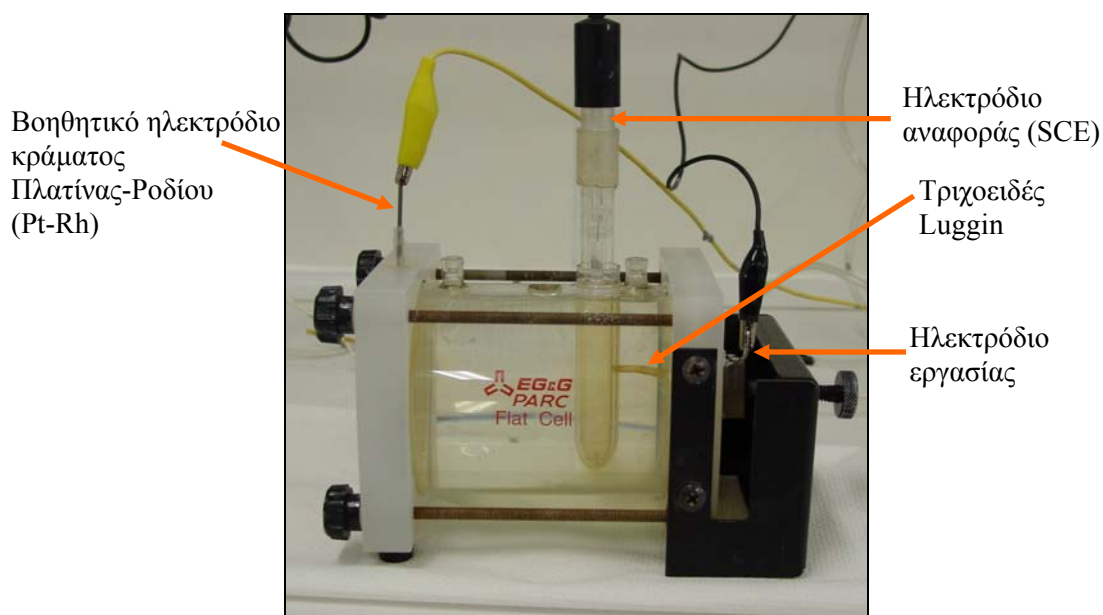
Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν VersaStat™ II της εταιρείας EG&G Instruments, Princeton Applied Research. Τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Virtual Potentiostat και το Power Suite. Πριν και μετά από κάθε δοκιμή διάβρωσης μετρήθηκε το pH του ηλεκτρολύτη με το pHμετρο Orion Star™ της εταιρείας Thermo ELECTRON CORPORATION.



**Σχήμα 2.9:** Διάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων [Sun 2004].



**Σχήμα 2.10:** Το κελί, ο ποτενσιοστάτης και το λογισμικό για τη λήψη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας.



**Σχήμα 2.11:** Το κελί που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις (κελί διάβρωσης τριών ηλεκτροδίων Flat Cell K0235).

### 2.4.3 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

#### 2.4.3.1 Γενικά

Πριν την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση, τα επικαλυμμένα δοκίμια καθαρίστηκαν σχολαστικά σε λουτρό υπερήχων με αιθανόλη και κατόπιν απομακρύνθηκε η υγρασία με παροχή θερμού αέρα. Οι δοκιμές διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες δωματίου. Σε όλα τα πειράματα ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl (0,6M), που αποτελεί το συνηθέστερο περιβάλλον μελέτης για τη διάβρωση. Το συγκεκριμένο διάλυμα χρησιμοποιείται για να προσομοιάσει το θαλασσινό νερό στο εργαστήριο, αν και το διάλυμα αυτό μπορεί να είναι πιο επιθετικό σε σχέση με το φυσικό θαλασσινό νερό [Jones 1996]. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (δηλαδή της επικάλυψης) που εκτέθηκε στο διάλυμα σε κάθε δοκιμή διάβρωσης, ήταν  $1 \text{ cm}^2$ . Συνεπώς, οι τιμές ρεύματος είναι και τιμές πυκνότητας ρεύματος (μονάδες ρεύματος ανά  $\text{cm}^2$ ). Πριν πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στις σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και στην επικάλυψη καθαρού  $\text{Cu}$ , σταθεροποιήθηκε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, δηλαδή δε μεταβαλλόταν περισσότερο από  $1\text{mV}$  σε διάστημα 3 λεπτών. Για να επιτευχθεί η σταθεροποίηση του δυναμικού, οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν περίπου μία ώρα μετά την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου εργασίας (δοκίμια επικαλυμμένα με  $\text{Ti}$ , με  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  ή με καθαρό  $\text{Cu}$ ) σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Η παρακολούθηση της σταθεροποίησης έγινε με χρήση του λογισμικού Virtual Potentiostat.

### 2.4.3.2 Συνθήκες διάβρωσης του κράματος Ti6Al4V και της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού τιτανίου

Για τη μελέτη της αντοχής σε διάβρωση εξετάστηκαν επιφάνειες κράματος Ti-6Al-4V και επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Ti. Τα δοκίμια Ti-6Al-4V προετοιμάστηκαν με λείανση-στίλβωση της επιφάνειάς τους έως 0,01  $\mu\text{m}$ . Αντιθέτως, στο δοκίμιο με την επικάλυψη Ti δεν έγινε λείανση-στίλβωση. Το πορώδες της επικάλυψης ήταν σχετικά υψηλό ( $\approx 14\%$ ) και από τους επιφανειακούς πόρους θα μπορούσε να εισέλθει στο εσωτερικό της επικάλυψης το υλικό στίλβωσης (πάστα αλούμινας), αλλοιώνοντας την πραγματική συμπεριφορά σε διάβρωση. Εφαρμόστηκε η μέθοδος ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης (potentiodynamic polarization) και οι καμπύλες ελήφθησαν για το διάστημα από -250mV ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως 1.6V με ρυθμό σάρωσης 0.166 mV/s. Η πόλωση των δοκιμίων ξεκίνησε 250 mV χαμηλότερα από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, προκειμένου να απομακρυνθεί το οξείδιο που είχε τυχόν δημιουργηθεί.

### 2.4.3.3 Συνθήκες διάβρωσης των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και καθαρού Cu

Για τη μελέτη της αντοχής σε διάβρωση εξετάστηκαν επιφάνειες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Πίνακας 2.10) με την εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων. Έχει βρεθεί [Λεκάτου κ.ά. 2009] ότι επικαλύψεις (συμβατική και νανο-επικάλυψη) WC+Co που δημιουργήθηκαν με ψεκασμό HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) και είχαν υποστεί επιφανειακή λείανση, ήταν επιδεκτικές σε τοπική διάβρωση. Αντίθετα, οι επικαλύψεις που δεν είχαν υποστεί λείανση, δεν παρουσίασαν επιδεκτικότητα στην τοπική διάβρωση, ακόμη και μετά από αλατονέφωση 30 ημερών. Ως πιθανή αιτία αναφέρθηκε η τοπική απομάκρυνση καρβιδίων εξαιτίας της λείανσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τοπικών εστιών διάβρωσης οπών. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από τους Neville and Hodgkiess [Neville et al. 1996], που μελέτησαν συμβατικές κεραμο-μεταλλικές επικαλύψεις WC-Co-Cr και WC-Ni-Cr-B-Si. Οι ερευνητές στη μελέτη αυτή παρατήρησαν ότι η αντίσταση στη διάβρωση ήταν χειρότερη στις επικαλύψεις που είχαν στιλβωθεί. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παρατηρήσεις, κρίθηκε σκόπιμο να μη γίνει λείανση των επιφανειών των επικαλύψεων, ώστε να μην υπάρξει αλλοίωσή τους (π.χ. απομάκρυνση των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από τη μεταλλική μήτρα) και επηρεαστούν τα αποτελέσματα της διάβρωσης.

Εφαρμόστηκαν δύο ηλεκτροχημικές μέθοδοι: η γραμμική πόλωση (linear polarization) και η ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση (potentiodynamic polarization). Στη γραμμική πόλωση, το εύρος του δυναμικού πόλωσης ήταν  $\pm 20\text{mV}$  ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος με ρυθμό σάρωσης 0,166 mV/s. Κατά τη μέθοδο αυτή, η πόλωση που εφαρμόστηκε ήταν μικρή κι έτσι η επιφάνεια του κάθε

δοκιμίου που εξετάστηκε, δεν αλλοιώθηκε. Στην συνέχεια και αφού σταθεροποιήθηκε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, εφαρμόστηκε η ποτενσιοδυναμική πόλωση. Στην ποτενσιοδυναμική πόλωση, το εύρος του δυναμικού σάρωσης ήταν από -250mV ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως 1.6V με ρυθμό σάρωσης 0,166 mV/s.

Μετά τη λήψη των καμπυλών έγινε η επεξεργασία τους με το λογισμικό Power Suite. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιώντας την επεξεργασία Rp fit σε καμπύλες γραμμικής πόλωσης προσδιορίστηκε η αντίσταση πόλωσης Rp και το δυναμικό διάβρωσης  $E_{cor}$ . Στις καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης μέσω της επεξεργασίας Tafel fit (που εφαρμόζεται σε καμπύλες πόλωσης Tafel και σε άλλες ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης), προσδιορίστηκε το δυναμικό διάβρωσης  $E_{cor}$ , η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης  $i_{cor}$  και ο ρυθμός διάβρωσης Cor rate. Οι επιφάνειες των επικαλύψεων που εφαρμόστηκε η μέθοδος της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, μελετήθηκαν με στερεοσκόπιο Leica και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επίσης, με την τεχνική EDS προσδιορίστηκε η χημική σύστασή τους. Στην περίπτωση της εφαρμογής της γραμμικής μεθόδου, οι επιφάνειες των επικαλύψεων δεν αλλοιώθηκαν λόγω της μικρής πόλωσης.

## **2.5 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΤΡΙΒΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ $Cu+Al_2O_3$ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΚΑΘΑΡΟΥ $Cu$**

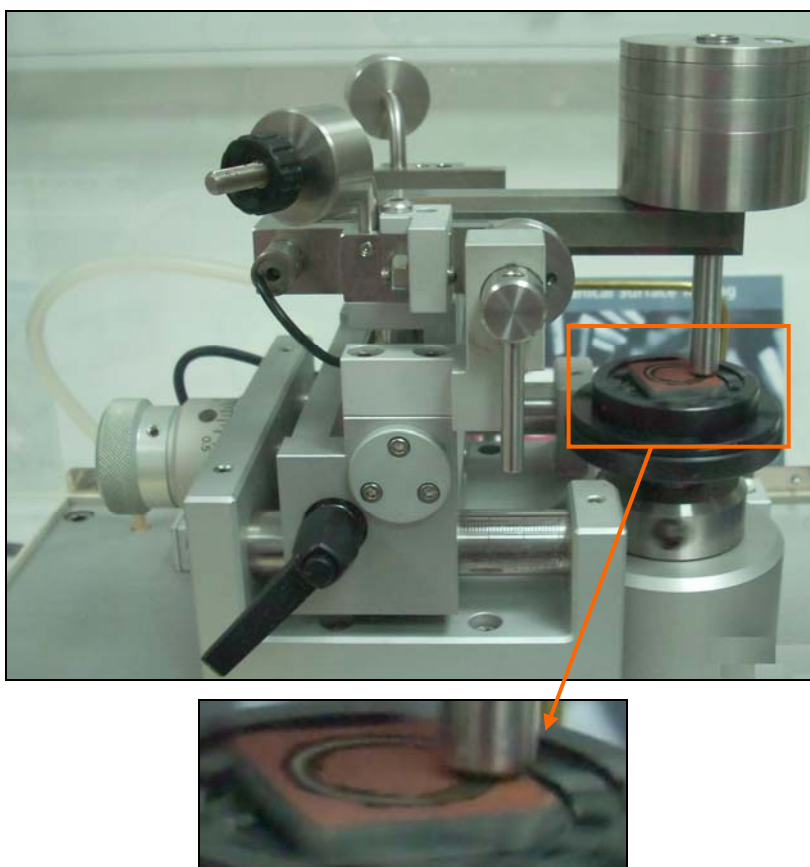
Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια (metal matrix composites, MMCs) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και θεωρούνται κατάλληλα για τριβολογικές εφαρμογές. Είναι γνωστό ότι ο χαλκός χρησιμοποιείται σε βιομηχανικά προϊόντα λόγω κυρίως της υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας. Για τη βελτίωση της αντίστασής του σε φθορά μπορεί να γίνει ενσωμάτωση σκληρών σωματιδίων, όπως  $Al_2O_3$  [Akhtar et al. 2009, Kok et al. 2007]. Λαμβάνοντας υπόψη την πολύ καλή ποιότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ , αλλά και το πεδίο εφαρμογής που έχουν αυτά τα σύνθετα υλικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της συμπεριφοράς τους σε τριβή.

Η μελέτη της συμπεριφοράς σε τριβή των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του τριβόμετρου τύπου ball on disc της εταιρείας CSM (Σχήμα 2.12) σε συνθήκες δωματίου. Τα δύο κύρια πρότυπα που αναφέρονται στο τριβόμετρο τύπου pin-on-disc είναι το DIN 50324 και το ASTM G 99-95a [ASTM]. Ως ανταγωνιστικό υλικό χρησιμοποιήθηκε σφαίρα  $Al_2O_3$  διαμέτρου 6 mm. Πριν και μετά από κάθε δοκιμή, οι επικαλύψεις και τα ανταγωνιστικά σώματα καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με αιθανόλη και ακολούθησε απομάκρυνση της υγρασίας με παροχή θερμού αέρα. Η τραχύτητα Ra των επικαλύψεων που μελετήθηκαν είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Δεν έγινε λείανση των επικαλύψεων, ώστε να διατηρηθεί η τραχύτητα που προέκυψε από τον ψεκασμό και να μην αλλοιωθούν οι



επιφανειακές ιδιότητές τους. Οι τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν απουσία λιπαντικού μέσου. Η επιλογή των συνθηκών των δοκιμών τριβής έγινε λαμβάνοντας υπόψη τις βιβλιογραφικές αναφορές καθώς και τις δυνατότητες του τριβόμετρου.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν τριβολογικές δοκιμές μέχρι τους 2.500 κύκλους ολίσθησης και με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/sec (Πίνακας 2.12) για να διερευνηθεί η συμπεριφορά των επικαλύψεων και να αποφασισθούν οι συνθήκες που θα εφαρμοστούν. Μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκαν οι 20.000 κύκλοι ολίσθησης (οι λόγοι εξηγούνται στο Κεφάλαιο 6, §6.4.1 και §6.4.2). Το επιβαλλόμενο φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2N, 5N, 7N και 10N. Η ταχύτητα ολίσθησης ήταν 5 και 10 cm/sec. Οι επικαλύψεις που εξετάστηκαν καθώς και οι τριβολογικές συνθήκες για 20.000 κύκλους ολίσθησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.13. Η τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 μελετήθηκε χρησιμοποιώντας τέσσερις τιμές επιβαλλόμενων φορτίων (2N, 5N, 7N και 10N), ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση του φορτίου στο συντελεστή τριβής ολίσθησης  $\mu$  και στο ρυθμό φθοράς. Όπως διαπιστώθηκε, για τα φορτία 7N και 10N τα ίχνη φθοράς παρουσίαζαν πιο ομοιόμορφο πλάτος και ο συντελεστής τριβής ολίσθησης σταθεροποιούνταν σε μικρότερο αριθμό κύκλων σε σχέση με τις μικρότερες τιμές φορτίων (2N και 5N). Λόγω των παραπάνω, για τις δοκιμές τριβής των υπολοίπων επικαλύψεων επιλέχθηκαν τα φορτία των 7N και 10N.



**Σχήμα 2.12:** Το τριβόμετρο ball on disc, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές και βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Διακρίνεται το ίχνος φθοράς σύνθετης επικάλυψης Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Πίνακας 2.12:** Τα φορτία και οι ταχύτητες ολίσθησης των επικαλύψεων που εξετάστηκαν έως τους 2.500 κύκλους ολίσθησης

<i>Επικαλύψεις</i>	<i>Φορτίο (N)</i>	<i>Ταχύτητα ολίσθησης (cm/s)</i>
C	5	5
CfA10	1	5
	5	
	10	
CcA20	5	5
CfA20	2	5
	5	

**Πίνακας 2.13:** Τα φορτία και οι ταχύτητες ολίσθησης των επικαλύψεων που εξετάστηκαν έως τους 20.000 κύκλους ολίσθησης

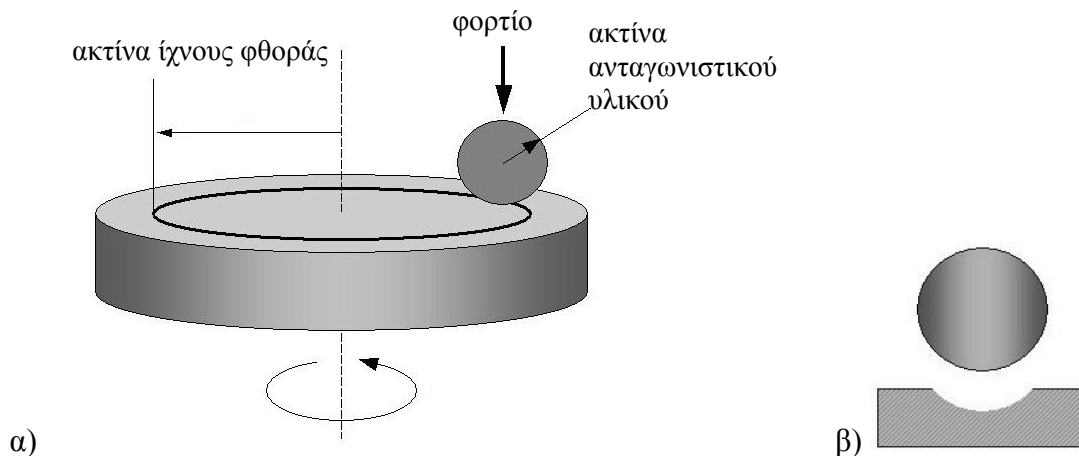
<i>Επικαλύψεις</i>	<i>Φορτίο (N)</i>	<i>Ταχύτητα ολίσθησης (cm/s)</i>	<i>Επικαλύψεις</i>	<i>Φορτίο (N)</i>	<i>Ταχύτητα ολίσθησης (cm/s)</i>
C	2	5	CfA20	7	5
	5			10	10
	7			7	
	10			10	
	2	10	CcA20	2	5
	5			5	
	7			10	
	10				
CfA10	7	5		5	10
	10	10		7	
	7			10	
	10	7			
CcA10	2	5	CfA30	7	5
	5			10	10
	7			7	
	10			10	
	2	10	CcA30	7	5
	5			10	10
	7			7	
	10			10	

Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης καταγραφόταν συνεχώς κατά τη διάρκεια των δοκιμών τριβής ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης. Η μακροσκοπική εξέταση των επιφανειών τριβής, δηλαδή των επικαλύψεων και των αντίστοιχων ανταγωνιστικών τους σωμάτων, πραγματοποιήθηκε με στερεοσκόπιο Leica. Επιπλέον, τα ίχνη φθοράς των επικαλύψεων και το ανταγωνιστικό σώμα παρατηρήθηκαν με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου Leica και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών (Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας, Jeol, JSM-6390),



της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. (Jeol 6380LV) και της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. (FEI Quanta 200). Ο ρυθμός φθοράς (wear rate) κάθε τριβολογικής δοκιμής εκφράστηκε ως ο όγκος φθοράς ανά μονάδα απόστασης ολίσθησης ( $\text{mm}^3/\text{m}$ ). Επίσης, υπολογίστηκε ο ειδικός ρυθμός φθοράς (specific wear rate) κάθε επικάλυψης για τις δύο τιμές ταχύτητας ολίσθησης. Ο ειδικός ρυθμός φθοράς εκφράστηκε ως ο όγκος φθοράς ανά μονάδα απόστασης ολίσθησης και ανά μονάδα φορτίου ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ). Σημειώνεται ότι δεν ήταν εφικτό να γίνουν προφίλομετρήσεις στις πίστες τριβής [πιθανότατα λόγω του μικρού μεγέθους των δοκιμίων (επιφάνεια  $\approx 25 \times 25 \text{mm}^2$ )]. Επομένως, ήταν αδύνατη η ποσοτικοποίηση της φθοράς με αυτόν τον τρόπο. Ο υπολογισμός του όγκου φθοράς έγινε με βάση το πρότυπο ASTM G99-95a [ASTM]. Με το πρότυπο αυτό υπολογίζεται η απώλεια όγκου λόγω φθοράς του δοκιμίου (disc), όταν η φθορά του ανταγωνιστικού υλικού (ball) είναι αμελητέα (Σχήμα 2.13), από την ακόλουθη σχέση:

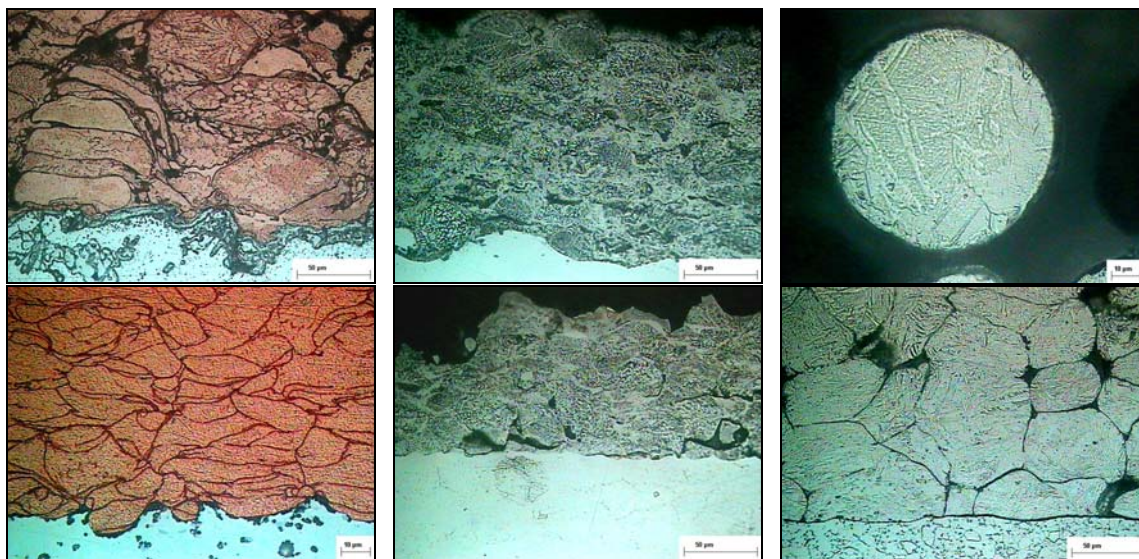
$$\text{Απώλεια όγκου του δοκιμίου, mm}^3 = \frac{\pi \cdot (\text{ακτίνα ίχνους φθοράς, mm}) \cdot (\text{πλάτος ίχνους φθοράς, mm})^3}{6 \cdot (\text{ακτίνα ανταγωνιστικού υλικού, mm})}$$



**Σχήμα 2.13:** α) Τυπικό διάγραμμα διάταξης ball on disc και β) η περίπτωση όπου παρατηρείται φθορά μόνο στο δοκίμιο (disc) και όχι στο ανταγωνιστικό υλικό (ball) [CSM 2002].

Η σφαίρα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό υλικό, είχε πολύ υψηλότερη σκληρότητα (1900 HV) από τις επικαλύψεις Cu και  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και δε διαπιστώθηκαν ίχνη φθοράς σε αυτήν. Το πλάτος του ίχνους φθοράς κάθε επικάλυψης προέκυψε ως μέσος όρος από 30 μετρήσεις που έγιναν με τη βοήθεια του λογισμικού Image Pro Plus στις οπτικές μικρογραφίες ( $\times 100$ ).





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

# ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

---

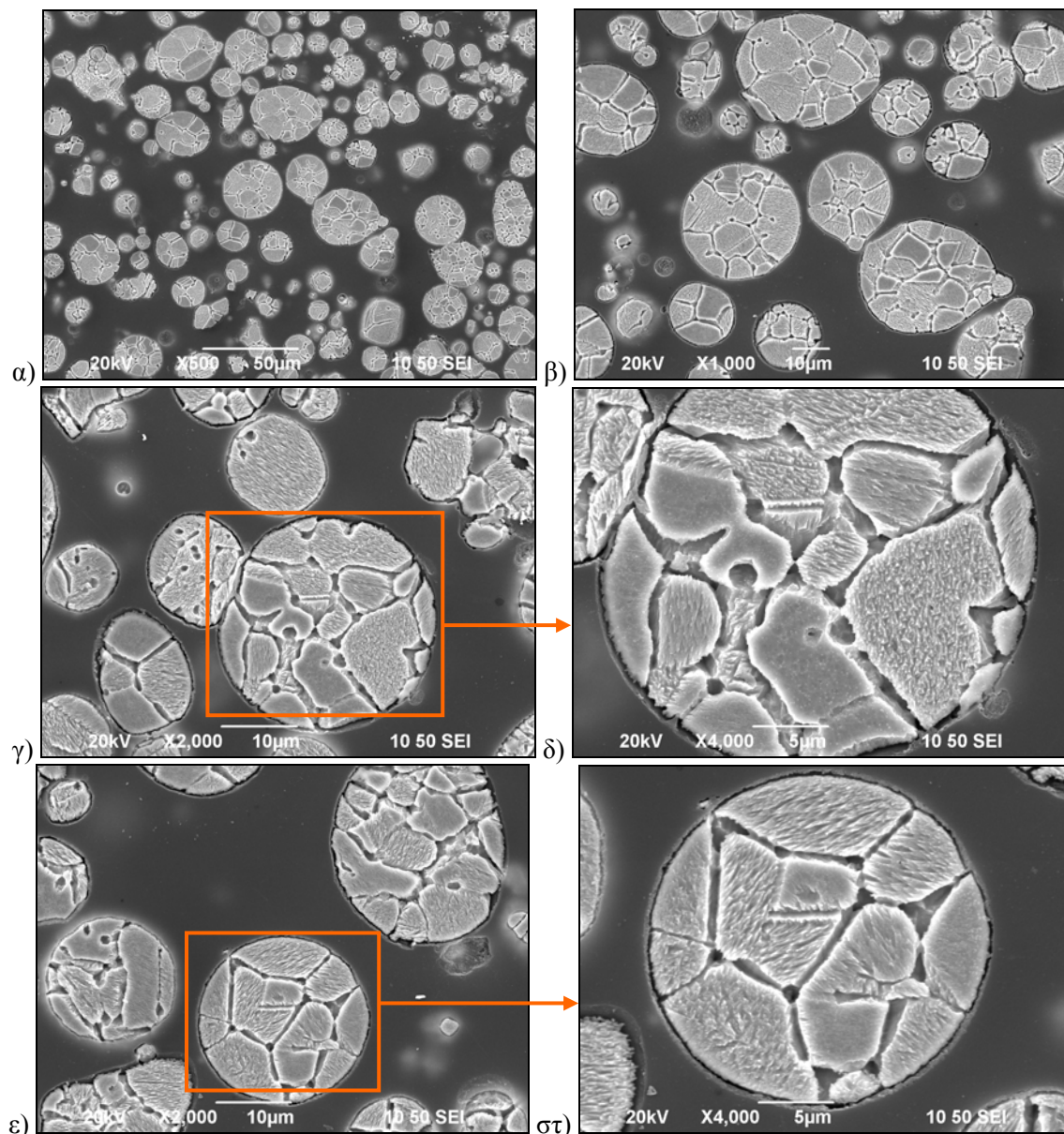
Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μεταλλογραφικού χαρακτηρισμού των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού, κράματος CoNiCrAlY και τιτανίου. Για την πληρότητα της μελέτης ήταν επιθυμητό να γίνουν φανερές οι διαφορές των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τις επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών θερμικού ψεκασμού. Έτσι, εκτός από τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού, μελετήθηκε η μικροδομή επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού χαλκού και κράματος CoNiCrAlY. Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να διαπιστωθεί ποιά από τα τρία υλικά μπορούσε να δημιουργήσει επικάλυψη πολύ καλής ποιότητας χρησιμοποιώντας την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Όπως αποδείχθηκε, το υλικό αυτό ήταν ο χαλκός. Συνεπώς, η περαιτέρω μελέτη της δημιουργίας επικαλύψεων με ψυχρό ψεκασμό συνεχίστηκε με σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και την αντίστοιχη επικάλυψη καθαρού χαλκού (Κεφάλαιο 4 και 5).

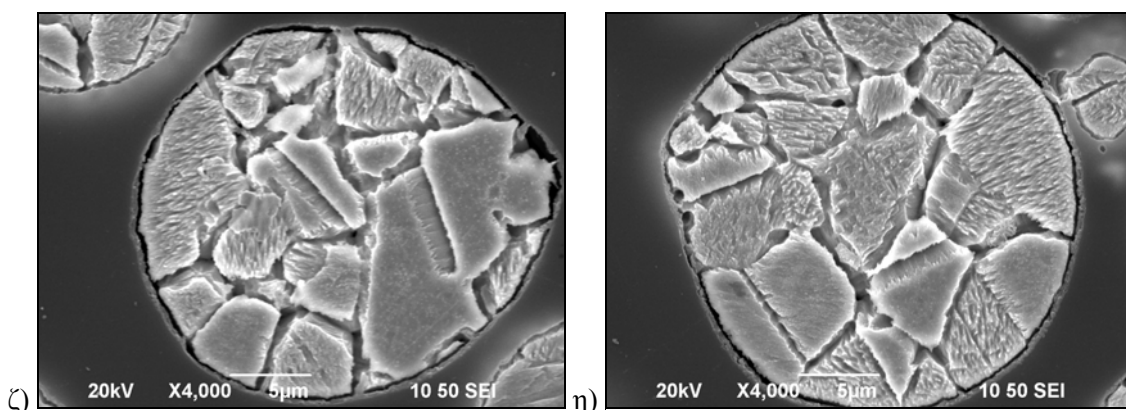
### 3.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΧΑΛΚΟΥ

#### 3.1.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

##### 3.1.1.1 Η σκόνη χαλκού

Τα σωματίδια της σκόνης χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκασμό, είχαν μέγεθος από 4 έως 30  $\mu\text{m}$ , με μέσο όρο  $12 \pm 7 \mu\text{m}$ . Κάθε σωματίδιο της σκόνης αποτελείται από πλήθος κόκκων. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα σωματίδια της σκόνης σε τομή και μετά από χημική προσβολή. Η μορφολογία των σωματιδίων ήταν σφαιρική και στο εσωτερικό τους διακρίνονταν οι κόκκοι. Το μέγεθος των κόκκων ήταν της τάξης των 5  $\mu\text{m}$  (περίπου από 2 έως 8  $\mu\text{m}$ ).





Σχήμα 3.1: Μικρογραφίες SEM της σκόνης Cu σε τομή μετά από χημική προσβολή.

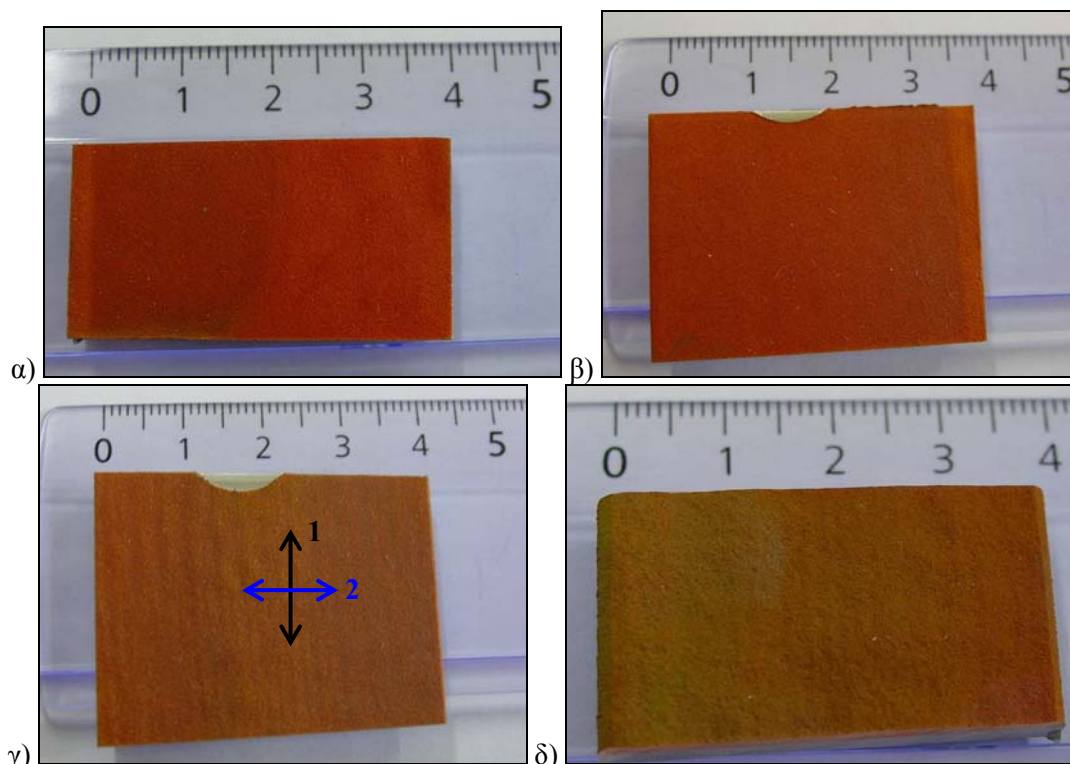
### 3.1.1.2 Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων

Για τον ψυχρό ψεκασμό Cu χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Al2017. Οι συνθήκες ψεκασμού που διαφοροποίησαν τις επικαλύψεις (δηλαδή η πίεση αερίου, ο ρυθμός τροφοδοσίας και ο αριθμός των περασμάτων) υπενθυμίζονται στον Πίνακα 3.1. Επίσης, στον Πίνακα 3.1 δίνονται οι διαστάσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων και στο Σχήμα 3.2 φαίνεται η επιφάνεια των επικαλύψεων. Από τη μακροσκοπική παρατήρησή τους έγινε φανερό ότι κατά τον ψυχρό ψεκασμό δε συνέβη σημαντική οξείδωση, αφού διατηρήθηκε το κόκκινο χρώμα του χαλκού. Ωστόσο, στην επιφάνειά τους παρατηρήθηκαν ελαφρές διαφορές στην απόχρωση του χρώματός τους. Οι επικαλύψεις Α και Β (Σχήμα 3.2α & β) παρουσίασαν πιο κοκκινωπή απόχρωση σε σχέση με τις επικαλύψεις Γ και Δ (Σχήμα 3.2 γ & δ). Οι διαφορές αυτές οφείλονται πιθανότατα στις διαφορετικές θερμοκρασίες της επιφάνειας των επικαλύψεων, εξαιτίας του διαφορετικού αριθμού περασμάτων. Κατά τον ψεκασμό των επικαλύψεων Γ και Δ πραγματοποιήθηκαν τέσσερα περάσματα, ενώ στις επικαλύψεις Α και Β δύο. Συνεπώς, η υψηλότερη θερμοκρασία στις επικαλύψεις Γ και Δ προκάλεσε τη διαφορετική απόχρωσή τους. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου της διεργασίας αλλάζει το χρώμα της επιφάνειας της επικάλυψης σε πιο σκούρους και καφετί τόνους. Όμως, ακόμη και αυτό το πολύ λεπτό στρώμα δεν έχει καμία επίδραση στην περιεκτικότητα του οξυγόνου στην επικάλυψη του χαλκού [Gärtner et al. 2006c]. Παρόμοιες παρατηρήσεις έγιναν από τους Li et al. [Li et al. 2008a] σε επικαλύψεις χαλκού ψυχρού ψεκασμού, που αποτέθηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες τιμές απόστασης ψεκασμού. Διαπίστωσαν ότι στην περίπτωση της μικρότερης απόστασης ψεκασμού (10mm), στην οποία η θερμοκρασία της επιφάνειας της επικάλυψης ήταν υψηλότερη, η οξείδωση ήταν πιο εμφανής.



**Πίνακας 3.1:** Συνθήκες ψεκασμού και διαστάσεις των δοκιμίων ψυχρού ψεκασμού.

Δοκίμιο με επικάλυψη:	Πίεση αερίου (MPa)	Ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης (g/min)	Αριθμός περασμάτων	Διαστάσεις (mm <sup>3</sup> )
A	2,0	22	1	40 x 20 x 3
B	2,5	22	1	40 x 30 x 3
Γ	3,0	22	4	40 x 30 x 4
Δ	3,0	130	4	40 x 20 x 5



**Σχήμα 3.2:** Κάτοψη των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με χαλκό με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Φαίνεται η επιφάνεια των επικαλύψεων: α) Α, β) Β, γ) Γ και δ) Δ.

Με τη βοήθεια του τραχύμετρου TR100 μετρήθηκε η επιφανειακή μέση τραχύτητα  $R_a$  των επικαλύψεων (Πίνακας 3.2). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις (διευθ. 1 και 2, Σχήμα 3.2γ). Διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική διαφορά της τραχύτητας μεταξύ των δύο διευθύνσεων. Συγκρίνοντας τις επικαλύψεις Α και Β, που είχαν την ίδια ροή πούδρας και ίδιο αριθμό περασμάτων, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της πίεσης του αερίου από τα 2,0 στα 2,5 MPa επέφερε μείωση της τραχύτητας. Επίσης, συγκρίνοντας τις επικαλύψεις Γ και Δ, που είχαν την ίδια πίεση αερίου και ίδιο αριθμό περασμάτων, έγινε φανερό ότι η αύξηση της ροής της σκόνης από 22 σε 130 g/min, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της  $R_a$ .

**Πίνακας 3.2:** Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού.

Επικάλυψη <i>Cu</i>	Μέση τραχύτητα Ra ( $\mu\text{m}$ )		Πάχος ( $\mu\text{m}$ )
	διεύθυνση 1 *	διεύθυνση 2 *	
<i>A</i>	8,2 ± 0,5	8,5 ± 0,6	182 ± 26
<i>B</i>	7,1 ± 0,6	7,6 ± 0,6	204 ± 22
<i>Γ</i>	8,6 ± 0,4	9,8 ± 1,0	834 ± 18
<i>Δ</i>	11,0 ± 0,7	11,8 ± 1,3	2080 ± 248

\* Σημειώνονται στο Σχήμα 3.2γ. Η διεύθυνση 1 είναι παράλληλη στη διεύθυνση ψεκασμού.

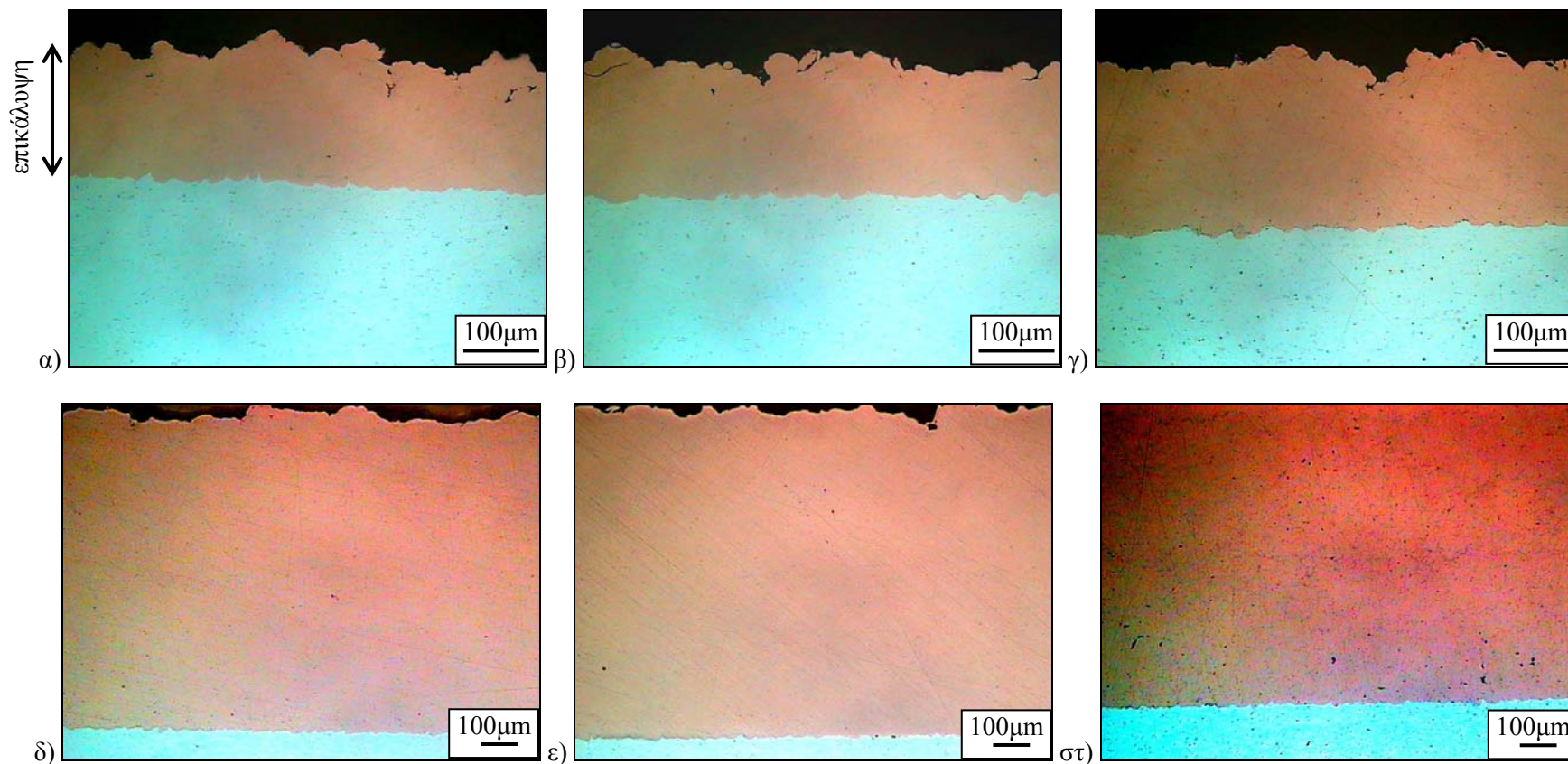
### 3.1.1.3 Πάχος των επικαλύψεων

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται σε τομή οι επικαλύψεις χαλκού χωρίς χημική προσβολή. Οι τιμές του πάχους των επικαλύψεων δίνονται στον Πίνακα 3.2. Οι επικαλύψεις A και B που δημιουργήθηκαν με 2 περάσματα του όπλου και με ροή πούδρας 22 g/min, είχαν πάχος της τάξης των 200  $\mu\text{m}$ . Συγκρίνοντας τις δύο αυτές επικαλύψεις διαπιστώθηκε ότι, η αύξηση της πίεσης του αερίου από τα 2,0 στα 2,5 MPa οδήγησε σε μία ελαφρά αύξηση του πάχους από 180 σε 200  $\mu\text{m}$ . Κατά τον ψεκασμό της επικάλυψης Γ πραγματοποιήθηκαν 4 περάσματα με πίεση αερίου 3,0 MPa και το πάχος της ήταν της τάξης των 850  $\mu\text{m}$ . Στην περίπτωση της επικάλυψης Δ χρησιμοποιήθηκαν 4 περάσματα, αλλά μεγαλύτερος ρυθμός τροφοδοσίας της σκόνης (130 g/min). Οι συνθήκες αυτές είχαν ως αποτέλεσμα η επικάλυψη Δ να έχει πάχος 2080  $\mu\text{m}$ . Χρησιμοποιώντας, δηλαδή, την ίδια πίεση αερίου (3,0 MPa), αλλά μεγαλύτερη ροή πούδρας αυξήθηκε το πάχος της επικάλυψης. Από τους ψεκασμούς αυτούς αποδείχθηκε ότι, με τον ψυχρό ψεκασμό μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις χαλκού με διάφορα πάχη: από σχετικά λεπτές επικαλύψεις (200 $\mu\text{m}$ ) έως και επικαλύψεις με πάχος της τάξης των mm. Επικαλύψεις με σχετικά μεγάλο πάχος (0,6 και 5 mm) έχουν αναφερθεί επίσης από τους Calla et al. [Calla et al. 2006]. Η δυνατότητα απόθεσης στρωμάτων με πάχος που ποικίλλει από μερικές δεκάδες μικρόμετρα έως ένα εκατοστό, είναι ένα από τα χαρακτηριστικά του ψυχρού ψεκασμού. Με αυτήν την έννοια, η τεχνική εκτείνεται πέρα από την επικάλυψη ενός υποστρώματος και περιλαμβάνει τη δυνατότητα δημιουργίας τρισδιάστατων δομών [McCune et al. 2000].

Στη βιβλιογραφία οι Taylor et al. [Taylor et al. 2005] ανέφεραν ότι, μέχρι μία τιμή η αύξηση του ρυθμού ροής μάζας της σκόνης χαλκού είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους της επικάλυψης. Περαιτέρω, όμως, αύξηση του ρυθμού ροής μείωσε το πάχος της επικάλυψης και οδήγησε στην αποκόλλησή της κοντά στη διεπιφάνεια επικάλυψης- υποστρώματος. Για την ακρίβεια η αποκόλληση έλαβε χώρα, αφού είχε ήδη αποθεθεί ένα στρώμα σωματιδίων. Αυτό συνέβη λόγω του μεγάλου αριθμού σωματιδίων που «βομβάρδισαν» την περιοχή ψεκασμού (το υπόστρωμα ή τα σωματίδια που είχαν αποθεθεί) ανά μονάδα επιφάνειας. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με τη χρήση μεγαλύτερης σχετικής ταχύτητας μεταξύ υποστρώματος και ακροφυσίου. Παρομοίως, οι Calla et al. [Calla et al. 2004] διαπίστωσαν ότι για διάφορους συνδυασμούς

παραμέτρων ψεκασμού (θερμοκρασία και πίεση του αερίου της διεργασίας) υπήρχε ένα όριο στο πάχος της επικάλυψης. Πάνω από μία τιμή πάχους η επικάλυψη άρχιζε να αποσυνδέεται από το υπόστρωμα. Η θέρμανση του αερίου διεργασίας μείωσε σημαντικά, και σε ορισμένες περιπτώσεις εξάλειψε, την τάση των επικαλύψεων να αποκολληθούν.





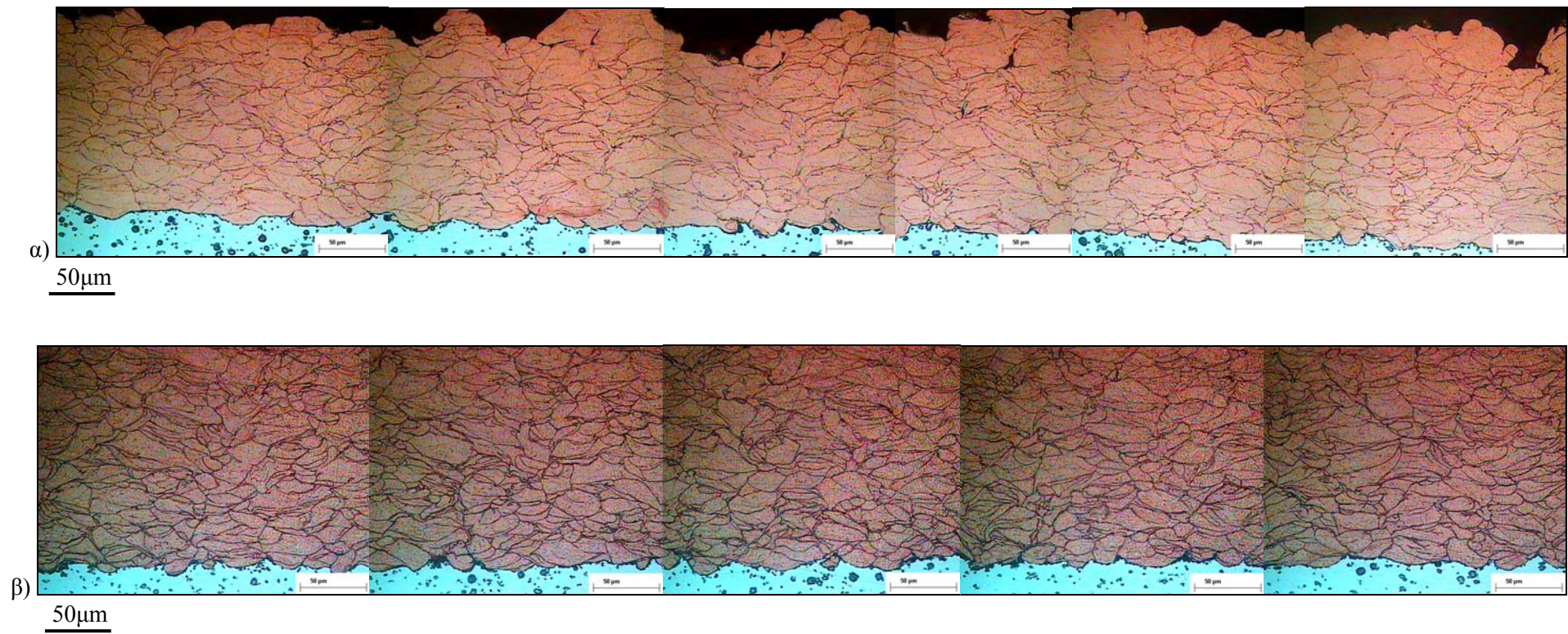
**Σχήμα 3.3:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού (χωρίς χημική προσβολή): α) & β) επικάλυψη Α, γ) επικάλυψη Β, δ) & ε) επικάλυψη Γ και στ) επικάλυψη Δ.

### 3.1.1.4 Διερεύνηση της ύπαρξης πορώδους στις επικαλύψεις

Η παρατήρηση της μικροδομής των επικαλύψεων σε τομή μέσω του οπτικού και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Σχήματα 3.3 έως 3.10 και 3.16 έως 3.19) έκανε φανερή την απουσία πορώδους, αλλά και οξειδίων στο εσωτερικό της επικάλυψης. Αυτό σημαίνει ότι υπήρχε πολύ καλή συνοχή/συνάφεια μεταξύ των σωματιδίων μετά τον ψυχρό ψεκασμό. Οι συμπαγείς επικαλύψεις χαλκού σχηματίστηκαν με τη βοήθεια της έντονης πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων που προσέκρουσαν με μεγάλη ταχύτητα και της συμπίεσης που δέχθηκαν από τα επόμενα σωματίδια. Οι προσκρούσεις των σωματιδίων πάνω σε σωματίδια που είχαν ήδη αποθεθεί, είχε ως αποτέλεσμα να λάβει χώρα ψυχρή κατεργασία-σφαιροβολή (βομβαρδισμός με σωματίδια). Αυτή η συμπιεστική δράση των διαδοχικών προσκρούσεων κάνει πιο συμπαγή την επικάλυψη, αυξάνει τη σκληρότητά της (λόγω ενδοτράχυνσης) και αυξάνει το σχηματισμό μεταλλικών συνδέσεων μέσω πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων χαλκού ή των σωματιδίων χαλκού και του υποστρώματος [Van Steenkiste et al. 2002].

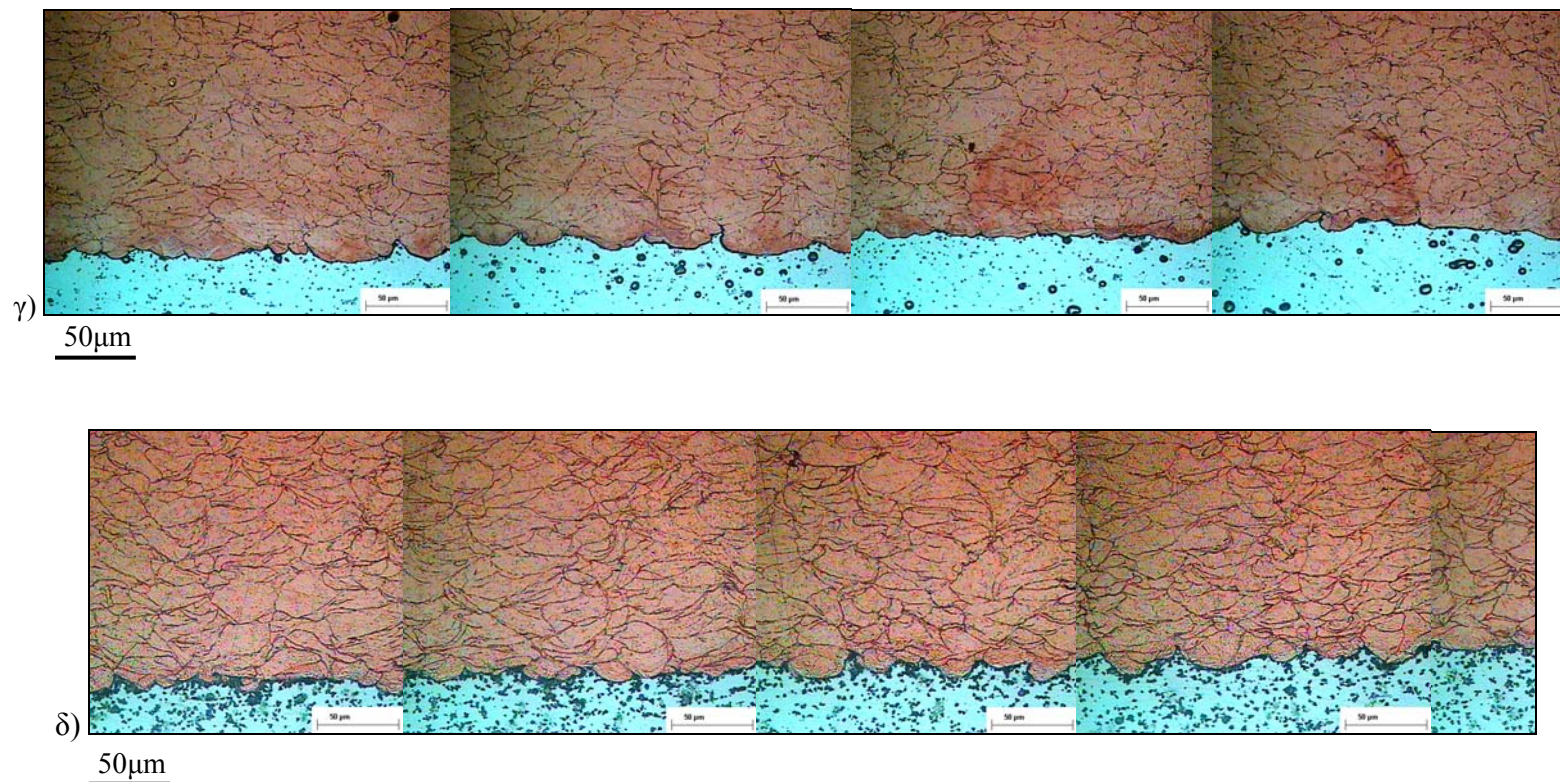
Μέσω της ανάλυσης εικόνας μετρήθηκε το πορώδες των επικαλύψεων χαλκού ως ποσοστό κατά επιφάνεια και διαπιστώθηκε ότι ήταν αμελητέο. Μόνο στην περίπτωση της επικάλυψης A υπήρχε ένα πολύ μικρό ποσοστό (0.4%) κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης (Σχήμα 3.3α & β). Το πορώδες αυτό οφειλόταν στην έλλειψη μικροσφαιροβολής (βομβαρδισμός με σωματίδια) από την πρόσκρουση των επόμενων σωματιδίων, αφού πρόκειται για την περιοχή κοντά στην επιφάνεια. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται μία μεγάλη περιοχή των επικαλύψεων σε τομή, όπου είναι φανερή η απουσία σημαντικού πορώδους. Αυτό είναι ενδεικτικό της ισχυρής παραμόρφωσης των σωματιδίων χαλκού και της πολύ καλής ποιότητας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Είναι πολύ συχνή στη βιβλιογραφία [Assadi et al. 2003b, Barradas et al. 2005, Calla et al. 2006, Davis 2004, Dykhuizen et al. 2003, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Haynes et al. 2003, Karthikeyan et al. 2008, Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Kroemmer et al. 2003, Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Li et al. 2008a, Powell et al. 2008, Rech et al. 2008, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2002, Sakaki et al. 2004, Sakaki et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Sudharshan et al. 2007b, Taylor et al. 2005, Voyer et al. 2003, Xiong et al. 2005, Zahiri et al. 2006] η αναφορά αμελητέου πορώδους ή ιδιαίτερα χαμηλού πορώδους. Στη μελέτη [Stoltenhoff et al. 2006] έχουν συγκριθεί επικαλύψεις χαλκού που ψεκάστηκαν με δύο διαφορετικά αέρια: άζωτο και ήλιο. Διαπιστώθηκε ότι στην επικάλυψη που σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας ήλιο, ακόμη και το στρώμα κοντά στην επιφάνεια ήταν πολύ καλά συνδεδεμένο και η μορφολογία της επιφάνειας ήταν πιο λεία.





Σχήμα 3.4: Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων: α) Α, β) Β, γ) και δ) Δ.

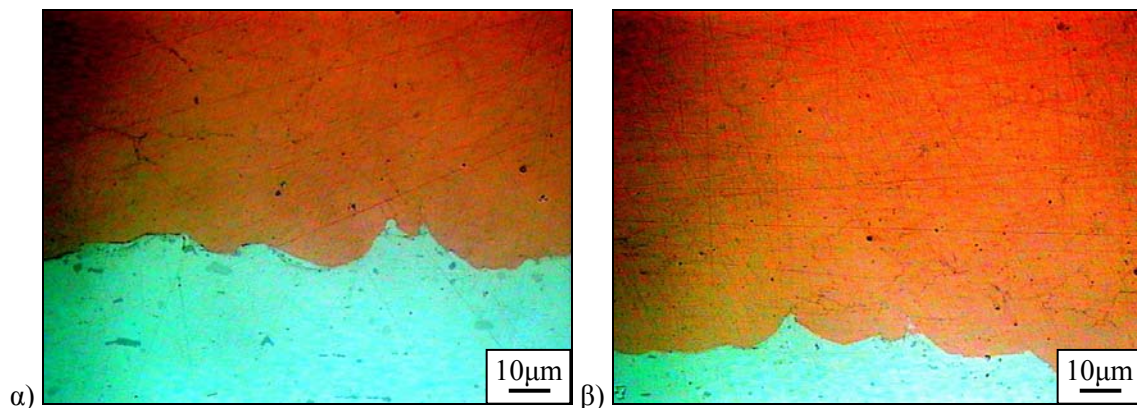




**Σχήμα 3.4(συνέχεια):** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων: α) Α, β) Β, γ) Γ και δ) Δ.

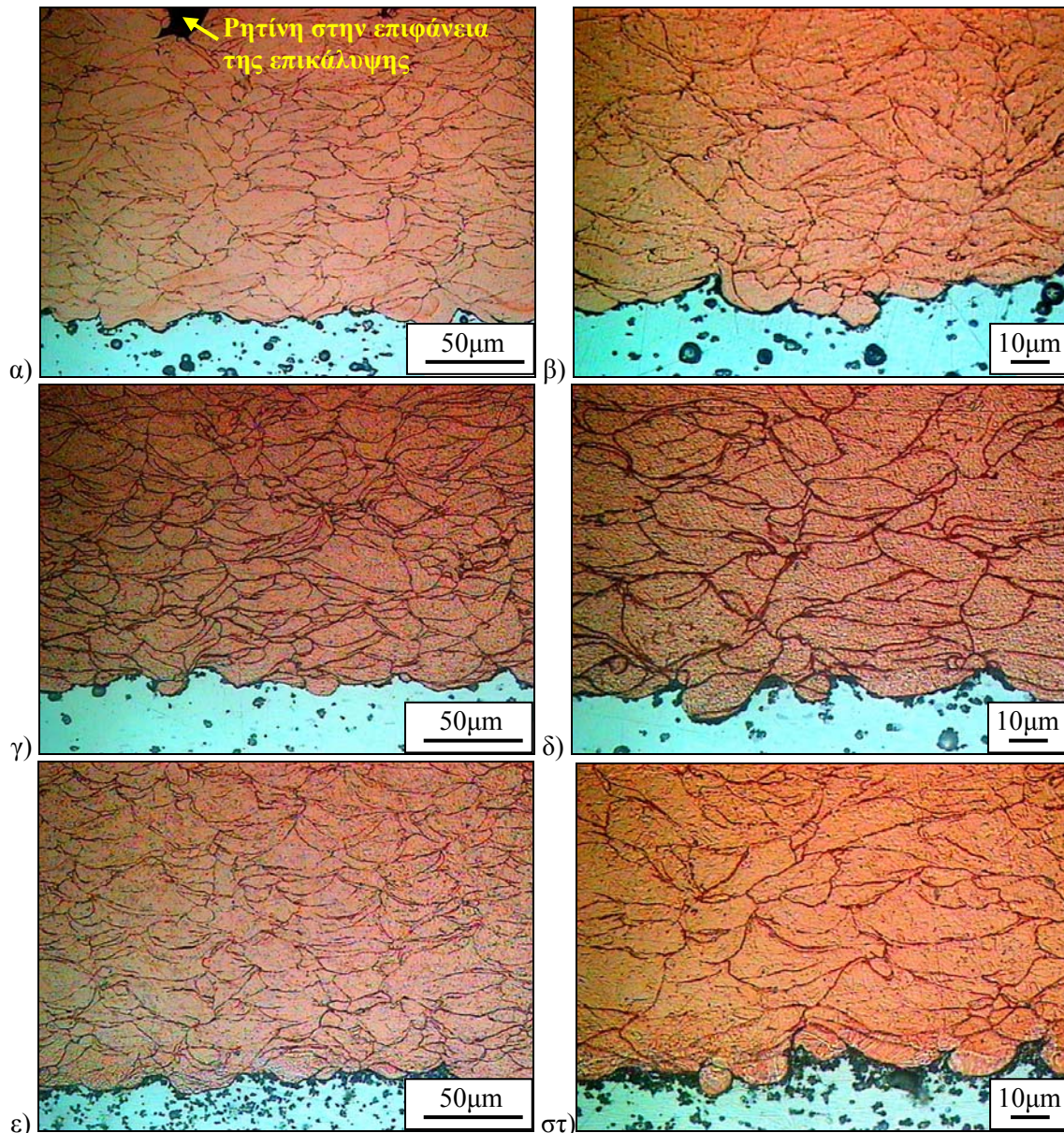
### 3.1.1.5 Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης χαλκού με την επιφάνεια του υποστρώματος

Από την παρατήρηση της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος (Σχήματα 3.4, 3.5, και 3.6) διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια του υποστρώματος παραμορφώθηκε από την πρόσκρουση των σωματιδίων χαλκού, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί τραχύτητα. Επίσης, δεν παρατηρήθηκαν ατέλειες, όπως κενά-πορώδες ή ρωγμές στη διεπιφάνεια. Στα Σχήματα 3.4 και 3.6 παρουσιάζεται η μικροδομή των επικαλύψεων σε τομή μετά από χημική προσβολή, ώστε να αποκαλυφθούν τα όρια μεταξύ των σωματιδίων. Το σχήμα των σωματιδίων χαλκού στις επικαλύψεις δεν ήταν σφαιρικό όπως αρχικά στη σκόνη (Σχήμα 3.1). Τα σωματίδια είχαν συμπιεστεί σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Αυτό συνέβη γιατί παραμορφώθηκαν ισχυρά κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα ή στα σωματίδια που είχαν ήδη αποθεθεί. Η παραμόρφωση ενισχύθηκε από την πρόσκρουση των επόμενων σωματιδίων. Το κριτήριο για την απόθεση των σωματιδίων στην τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι το εάν τα σωματίδια που ψεκάζονται, θα υπερβούν μία συγκεκριμένη ταχύτητα πρόσκρουσης.



**Σχήμα 3.5:** Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού (χωρίς χημική προσβολή): α) επικάλυψη Α και β) επικάλυψη Γ.





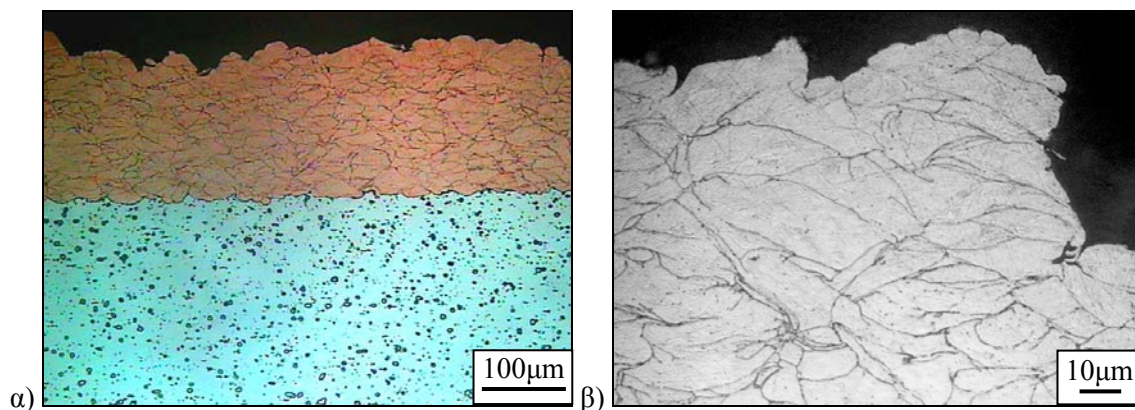
Σχήμα 3.6: Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη Α, γ) & δ) επικάλυψη Β και ε) & στ) επικάλυψη Δ.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, υπάρχει μία τιμή ταχύτητας, στην οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση από τη φθορά του υποστρώματος στην απόθεση του ψεκαζόμενου σωματιδίου. Η ταχύτητα αυτή είναι η λεγόμενη «κρίσιμη ταχύτητα» και εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού που ψεκάζεται (π.χ. μορφολογία, καθαρότητα, ποσοστό οξυγόνου, μέγεθος και κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της πούδρας), από τις ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος, από τις συνθήκες ψεκάσμου (π.χ. αέριο, πίεση, θερμοκρασία, σχεδιασμός και γεωμετρία του ακροφυσίου). Συγκεκριμένα, για το χαλκό το εύρος της κρίσιμης ταχύτητας έχει προσδιοριστεί από διάφορους ερευνητές ότι κυμαίνεται περίπου από 300 έως 730 m/s για διάφορα μεγέθη και ποσοστά οξυγόνου των σωματιδίων και ποικίλλες πειραματικές συνθήκες [Assadi et al. 2003b, Borchers et al. 2004, Fukumoto et al. 2007a, Fukumoto et al. 2007b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006a, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Gilmore et al. 1999,

Karthikeyan et al. 2004b, Li et al. 2003a, Li et al. 2006d, Li et al. 2008a, Li et al. 2009, Li et al. 2010, Marrocco et al. 2005, Rezaeian et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Van Steenkiste et al. 2002, Voyer et al. 2003, Zahiri et al. 2006].

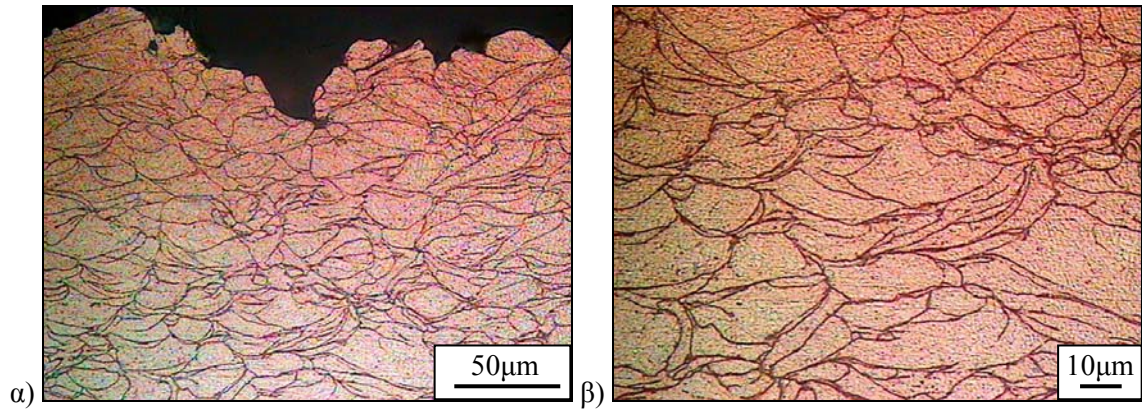
### 3.1.1.6 Παραμόρφωση των σωματιδίων κατά τον ψυχρό ψεκασμό

Στα Σχήματα 3.7 έως 3.10 παρουσιάζονται οι οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή και μετά από χημική προσβολή. Τα σωματίδια του χαλκού που αποτέθηκαν, έχασαν το αρχικό σφαιρικό σχήμα που είχαν στη σκόνη ψεκασμού (Σχήμα 3.1). Κατά την πρόσκρουσή τους, καθώς και εξαιτίας της πρόσκρουσης των επόμενων σωματιδίων επάνω σε αυτά, συμπιέστηκαν σχεδόν παράλληλα προς το υπόστρωμα. Με τη χημική προσβολή φάνηκαν όχι μόνο τα όρια μεταξύ των σωματιδίων, αλλά και τα όρια των κόκκων στο εσωτερικό των σωματιδίων χαλκού (Σχήμα 3.10στ). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διεπιφάνειες σωματιδίου-σωματιδίου προσβλήθηκαν πιο έντονα από ότι τα όρια των κόκκων στο εσωτερικό του σωματιδίου. Αυτό σημαίνει πως τα σωματίδια συνδέθηκαν με μηχανικές δυνάμεις (και όχι με μεταλλουργικό δεσμό) και η σύνδεσή τους ήταν ασθενέστερη σε σχέση με αυτήν των κόκκων στο εσωτερικό των σωματιδίων (που προήλθε από τη σκόνη).

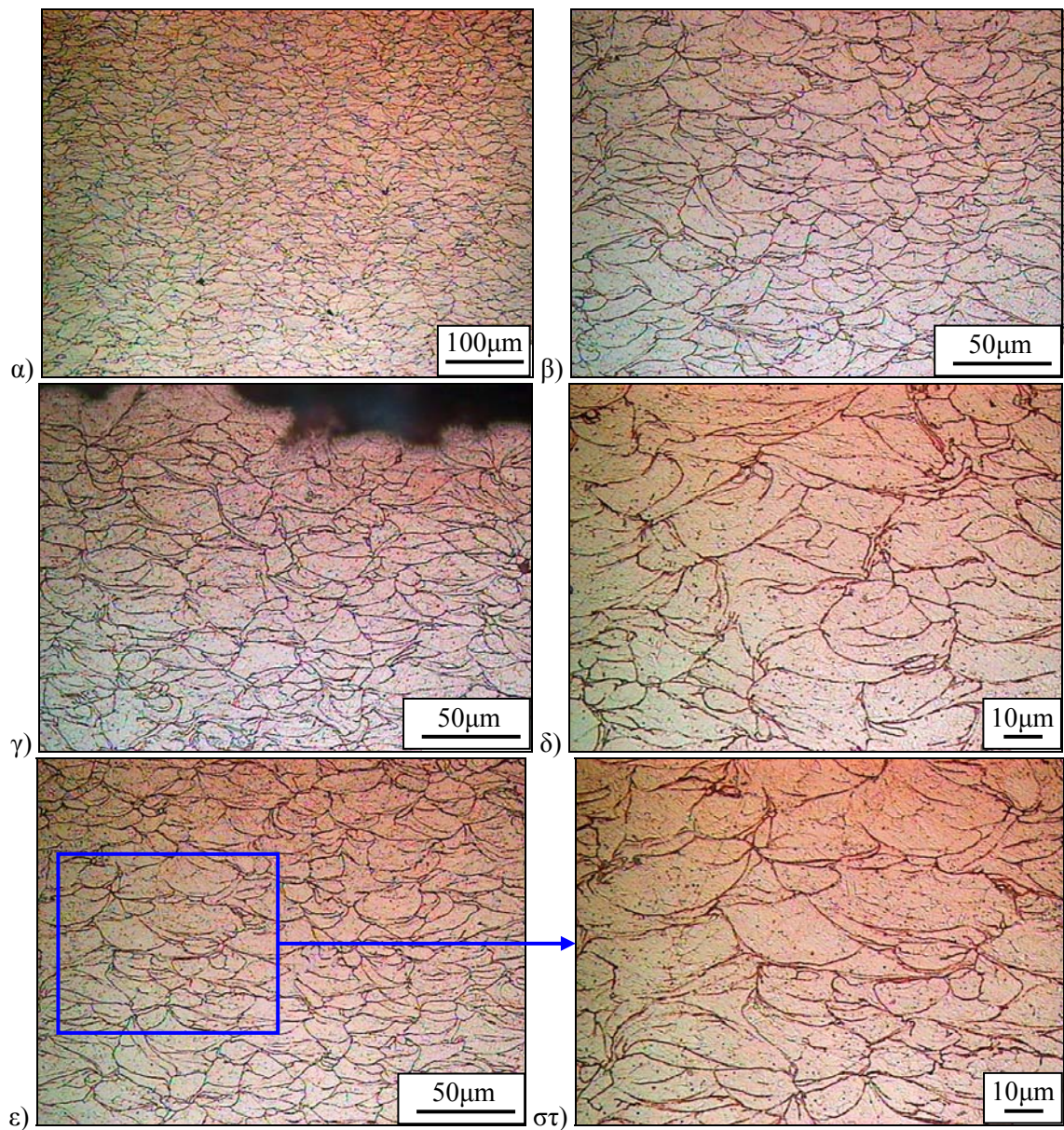


**Σχήμα 3.7:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Α μετά από χημική προσβολή: α) όλο το πάχος της επικάλυψης και β) η επιφάνεια της επικάλυψης.



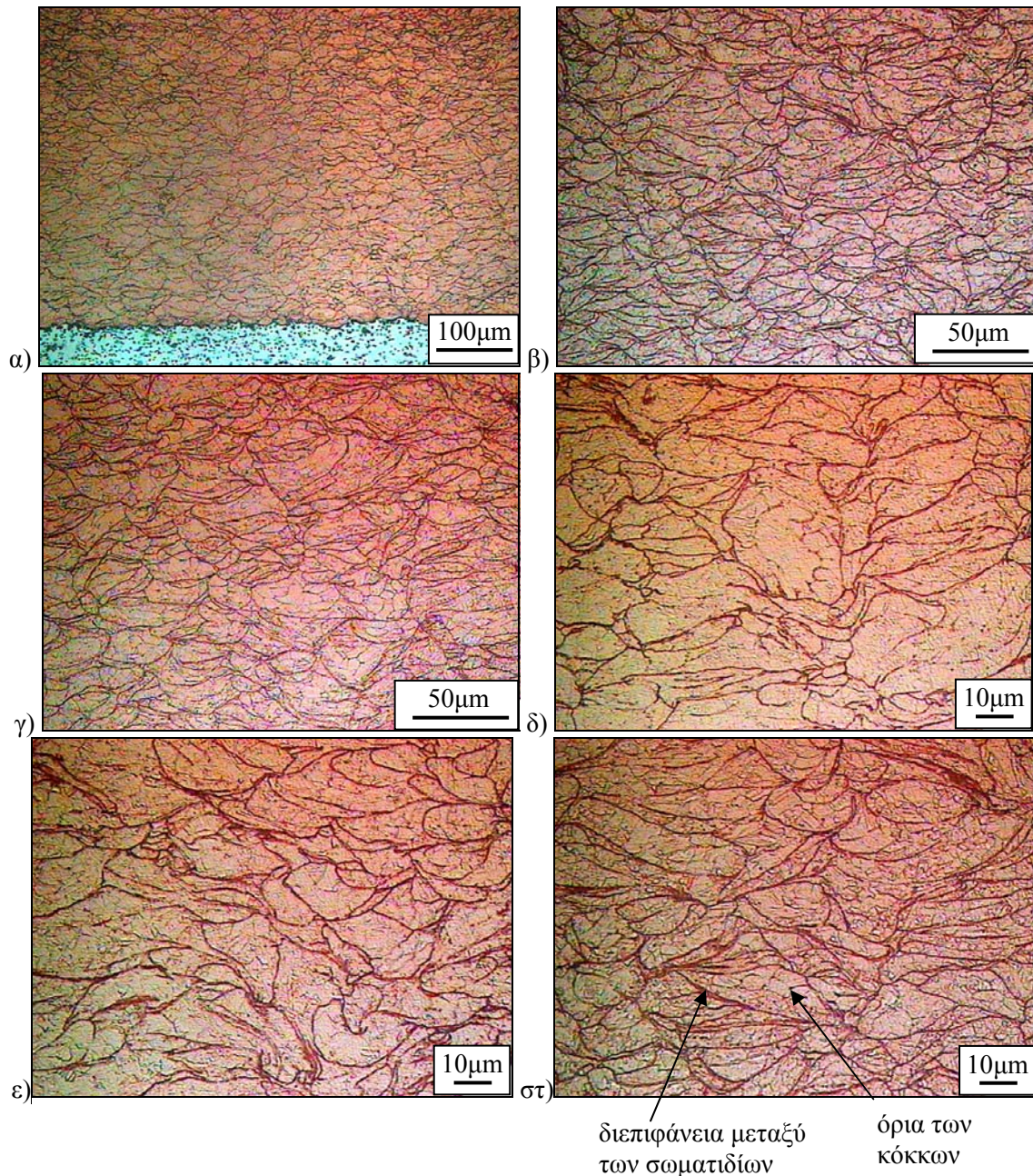


Σχήμα 3.8: Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Β μετά από χημική προσβολή: α) περιοχή κοντά στην επιφάνεια και β) το εσωτερικό της επικάλυψης.



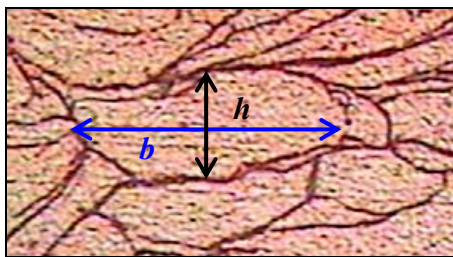
Σχήμα 3.9: Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Γ μετά από χημική προσβολή. Ειδικότερα, στο Σχήμα γ) φαίνεται η περιοχή κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης και στα Σχήματα ε) και στ) παρουσιάζεται η ίδια περίπου περιοχή σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.





**Σχήμα 3.10:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης Δ μετά από χημική προσβολή.

Στα παραμορφωμένα σωματίδια σε τομή πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των διαστάσεών τους,  $b$  και  $h$  (Σχήμα 3.11), με τη βοήθεια του λογισμικού ανάλυσης εικόνας. Ο λόγος  $b/h$  υπολογίστηκε για όλες τις επικαλύψεις και οι τιμές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των επικαλύψεων και ο λόγος  $b/h$  ήταν περίπου ίσος με  $2.4 \pm 0.8$ . Αντίστοιχες μετρήσεις σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού έχουν γίνει από τους Sakaki et al. [Sakaki et al. 2008] και οι τιμές του λόγου κυμάνθηκαν από 1.25 έως περίπου 2 για διάφορα ακροφύσια ψεκασμού.



Σχήμα 3.11: Διαστάσεις  $b$  και  $h$  του παραμορφωμένου σωματιδίου χαλκού σε τομή.

Πίνακας 3.3: Τιμές του λόγου  $b/h$  των παραμορφωμένων σωματιδίων χαλκού στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού

Επικάλυψη Cu	$b/h$
A	$2,4 \pm 0.7$
B	$2,4 \pm 0.8$
Γ	$2,6 \pm 0.8$
Δ	$2,4 \pm 0.8$

Στη βιβλιογραφία, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι τρόποι έκφρασης της συμπίεσης του σωματιδίου κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Συγκεκριμένα, στη μελέτη των Assadi et al. [Assadi et al. 2003b] μετρήθηκε το ύψος και η διάμετρος των σωματιδίων χαλκού ψυχρού ψεκασμού από τις μικρογραφίες σε τομή. Έτσι, υπολογίστηκε ο λόγος της διαμέτρου του παραμορφωμένου σωματιδίου προς τη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου του ίδιου όγκου και βρέθηκε ίσος με 1,31. Όπως ανέφεραν, η τιμή αυτή σχετιζόταν με κάποιο σφάλμα, το οποίο προερχόταν από την υποεκτίμηση του όγκου του σωματιδίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τομή δε διέρχεται από το κέντρο των παραμορφωμένων σωματιδίων. Επίσης, οι Dykhuizen et al. [Dykhuizen et al. 1999] υπολόγισαν πειραματικά, αλλά και μέσω προσομοίωσης το λόγο «διαπλάτυνσης» (flattening ratio). Υπολόγισαν, δηλαδή, το λόγο της διαμέτρου του παραμορφωμένου σωματιδίου που προσέκρουσε στο υπόστρωμα προς την ισοδύναμη διάμετρο του σωματιδίου πριν την πρόσκρουση. Η τιμή του κυμάνθηκε από 1,4 έως 2,0 και όπως διαπιστώθηκε, ήταν σχεδόν ανεξάρτητος από την ταχύτητα πρόσκρουσης.

Στην παρούσα διατριβή, τα σωματίδια χαλκού μετά την πρόσκρουση απέκτησαν ελλειψοειδές σχήμα. Ο βαθμός παραμόρφωσης των σωματιδίων μπορεί να εκφραστεί μέσω της παραμέτρου  $\varepsilon$ , που υπολογίζεται από τις ακόλουθες σχέσεις (1) και (2):

$$\varepsilon = \frac{d - h}{d} \quad (1)$$

$$\text{όπου } d = \sqrt[3]{b^2 h} \quad (2)$$

$b$  και  $h$  ήταν το μήκος και το ύψος του παραμορφωμένου σωματιδίου στην τομή της επικάλυψης (Σχήμα 3.11)

$d$  ήταν η αρχική διάμετρος του σωματιδίου και υπολογίστηκε από τη σχέση (2)

Από τις μετρήσεις των διαστάσεων  $b$  και  $h$  στα σωματίδια κάθε επικάλυψης, υπολογίστηκε η αρχική διάμετρος τους και η παραμόρφωσή τους λόγω της πρόσκρουσης [(σχέσεις (1) και (2)]. Μετά από στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων [σχέσεις (3) έως (8)] υπολογίστηκε για κάθε επικάλυψη η μέση τιμή της αρχικής διαμέτρου σωματιδίου ( $d_m$ ) και η μέση τιμή της παραμόρφωσης ( $\varepsilon_m$ ), καθώς και η τυπική απόκλιση ( $sd$ ) και η μέση τετραγωνική απόκλιση ( $s$ ) των δύο

παραμέτρων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4 ξεχωριστά για κάθε επικάλυψη, αλλά και συνολικά.

*Για την αρχική διάμετρο:*

$$d_m = \frac{1}{N} \sum_1^N d_i \quad (3)$$

$$sd = \left( \frac{1}{N-1} \sum_1^N (d_m - d_i)^2 \right)^{0.5} \quad (4)$$

$$s = \frac{sd}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

*Για την παραμόρφωση:*

$$\varepsilon_m = \frac{1}{N} \sum_1^N \varepsilon_i \quad (6)$$

$$sd = \left( \frac{1}{N-1} \sum_1^N (\varepsilon_m - \varepsilon_i)^2 \right)^{0.5} \quad (7)$$

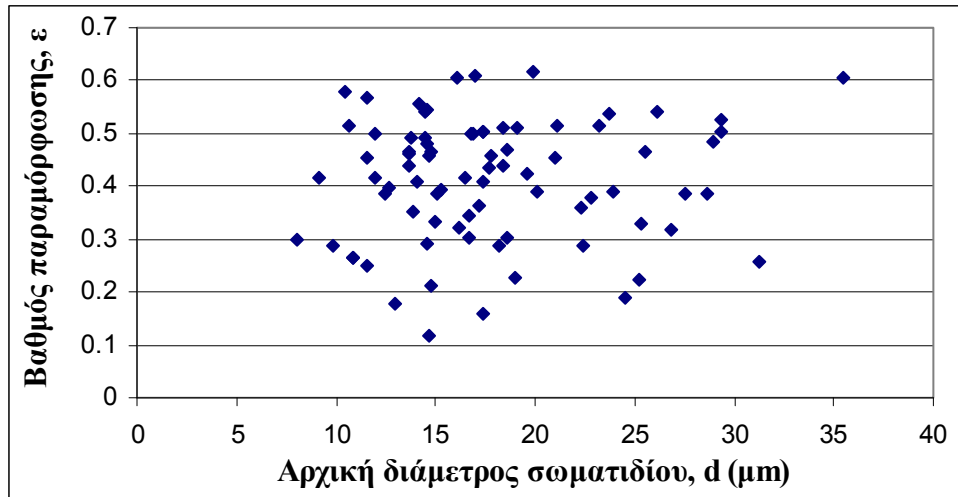
$$s = \frac{sd}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

**Πίνακας 3.4:** Αποτελέσματα υπολογισμού της μέσης τιμής της αρχικής διαμέτρου και της μέσης τιμής της παραμόρφωσης σωματιδίου από την πρόσκρουση

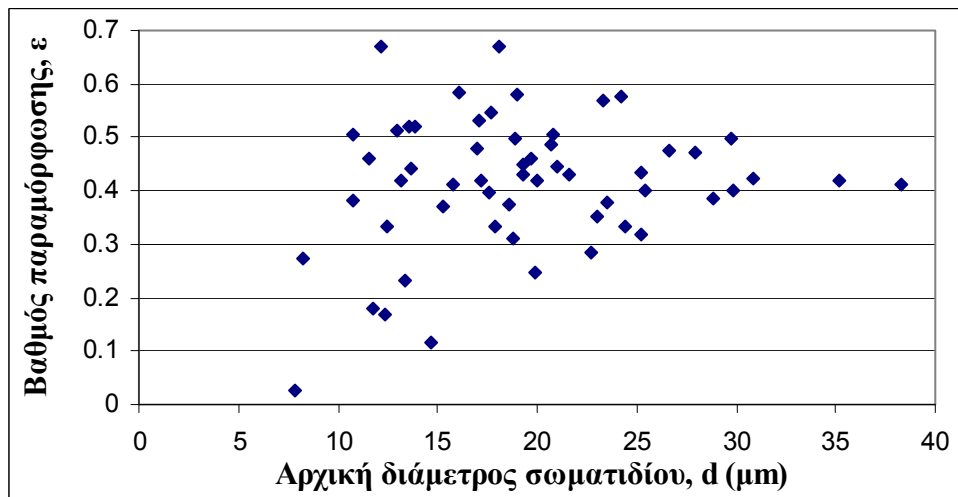
Επικάλυψη	$d_m$ (μm)	sd ( $d_m$ )	s ( $d_m$ )	$\varepsilon_m$	sd ( $\varepsilon_m$ )	s ( $\varepsilon_m$ )
<b>A</b>	17,9	5,7	0,64	0,41	0,116	0,013
<b>B</b>	19,4	6,6	0,88	0,42	0,125	0,017
<b>Γ</b>	17,9	5,4	0,68	0,44	0,116	0,015
<b>Δ</b>	18,8	6,4	0,81	0,41	0,133	0,017
<b>Συνολικά</b>	18,5	6,0	0,37	0,42	0,122	0,008

Στα Σχήματα 3.12 έως 3.15 φαίνεται η παραμόρφωση  $\varepsilon$  ως προς την αρχική διάμετρο σωματιδίου για κάθε επικάλυψη, όπως αυτή υπολογίστηκε από την εξίσωση (2). Από τα πειραματικά δεδομένα όλων των επικαλύψεων δεν παρουσιάστηκε κάποια σαφής τάση για την παραμόρφωση  $\varepsilon$  ως προς την αρχική διάσταση των σωματιδίων  $d$ . Επίσης, η μέση τιμή της παραμόρφωσης ήταν περίπου ίδια για όλες τις διαφορετικές επικαλύψεις (Πίνακας 3.4). Αυτό σημαίνει ότι οι συνθήκες ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκαν, δεν επηρέασαν την παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού. Η σημαντική παραμόρφωση ( $\approx 40\%$ ) αποδόθηκε στο χαλκό ως υλικό, ιδιότητα που τον καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλο για την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων υπολογίστηκε ότι είχε αρχική διάμετρο από 10 έως 30  $\mu\text{m}$ . Η παραμόρφωση  $\varepsilon$  για τα περισσότερα σωματίδια κυμάνθηκε μεταξύ 30% και 60%, με μέση τιμή 42%. Οι τιμές αυτές συμφωνούν σε γενικές γραμμές με τα ποσοστά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και παρατίθενται στη συνέχεια.

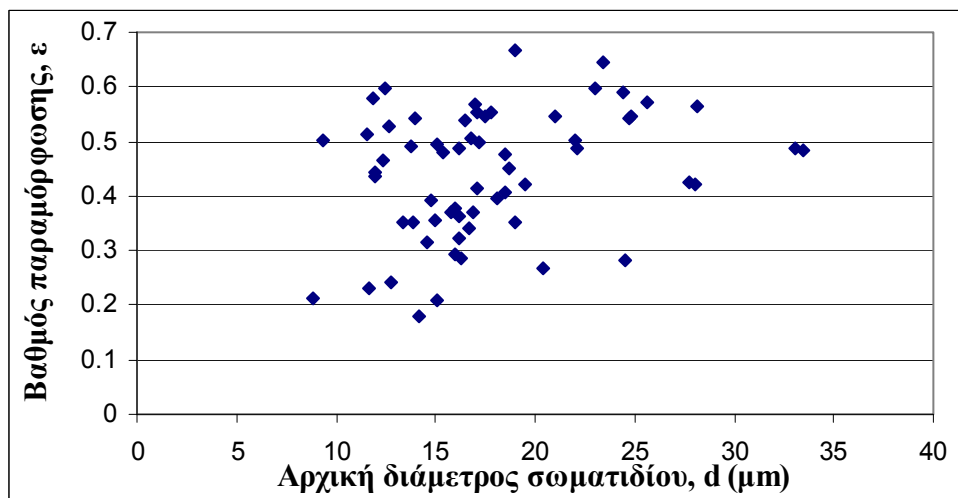




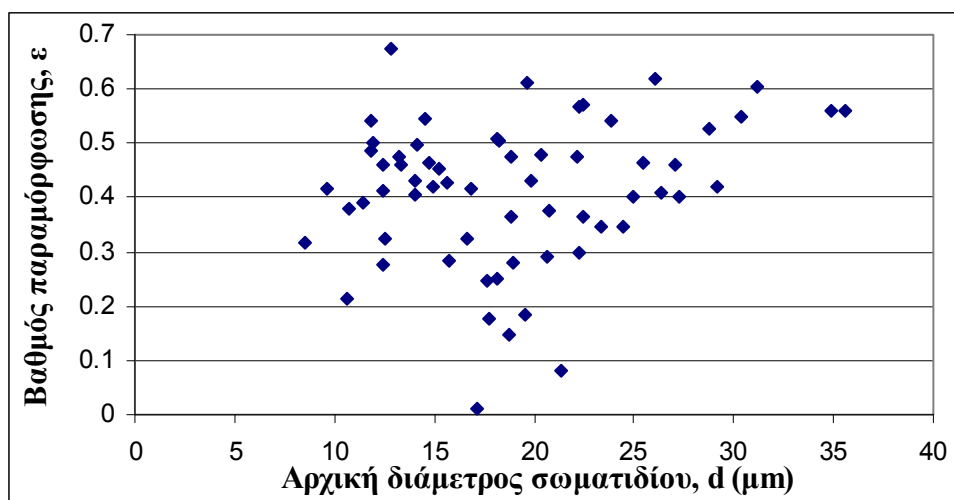
Σχήμα 3.12: Βαθμός παραμόρφωσης  $\varepsilon$  των σωματιδίων της επικάλυψης Α ως προς την αρχική τους διάμετρο  $d$ .



Σχήμα 3.13: Βαθμός παραμόρφωσης  $\varepsilon$  των σωματιδίων της επικάλυψης Β ως προς την αρχική τους διάμετρο  $d$ .



Σχήμα 3.14: Βαθμός παραμόρφωσης  $\varepsilon$  των σωματιδίων της επικάλυψης Γ ως προς την αρχική τους διάμετρο  $d$ .



Σχήμα 3.15: Βαθμός παραμόρφωσης  $\varepsilon$  των σωματιδίων της επικάλυψης Δ ως προς την αρχική τους διάμετρο  $d$ .

Η στατιστική ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε, έχει αναφερθεί από τους Parygin et al. [Parygin et al. 2007] για την πρόσκρουση σωματιδίου αλουμινίου σε υπόστρωμα χαλκού και όχι επάνω σε άλλα σωματίδια. Στην περίπτωση των Parygin et al., όμως, θεωρήθηκε ότι το σωματίδιο απέκτησε παραβολοειδές σχήμα. Παρατήρησαν μία ασθενή τάση μείωσης της παραμόρφωσης με την αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων από τα 10  $\mu\text{m}$  στα 30  $\mu\text{m}$ . Ως πιθανή αιτία αναφέρθηκε η μικρότερη ταχύτητα των σωματιδίων με μεγαλύτερη διάμετρο. Η τυπική διαδικασία περιελάμβανε την εύρεση της μέσης τιμής  $\varepsilon_m$  και της μέσης τετραγωνικής απόκλισης  $s$ .

Για τον υπολογισμό της παραμορφωσιμότητας σωματιδίου κατά τον ψυχρό ψεκασμό χαλκού οι Xiong et al. [Xiong et al. 2005] χρησιμοποίησαν το λόγο  $\varepsilon$ , ο οποίος υπολογίστηκε ότι ήταν 0,586. Αυτό σήμαινε ότι το σωματίδιο παραμορφώθηκε κατά 58,6% ως αποτέλεσμα του μικρο-βομβαρδισμού με σωματίδια. Επίσης, οι Li et al. [Li et al. 2006d] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του σωματιδίου στην τιμή του «λόγου συμπίεσης», όπως ονόμασαν το λόγο στη σχέση (1). Διαπίστωσαν ότι με την αύξηση της ταχύτητας του σωματιδίου, η τιμή του λόγου συμπίεσης αυξήθηκε σχεδόν γραμμικά. Δηλαδή τα σωματίδια παραμορφώθηκαν εντονότερα όταν αυξήθηκε η ταχύτητά τους. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας του σωματιδίου είχε ως αποτέλεσμα ο λόγος συμπίεσης να αυξηθεί σημαντικά, ιδιαίτερα στην υψηλότερη ταχύτητα σωματιδίου. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι τα σωματίδια γίνονται πιο μαλακά σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ο λόγος συμπίεσης κυμάνθηκε από 25 έως 80% για τιμές ταχύτητας σωματιδίου από 200 έως 800 m/s και για θερμοκρασίες σωματιδίου από 27 έως 600 °C.

Σε άλλη μελέτη των Li et al. [Li et al. 2007b] υπολογίστηκε ο λόγος συμπίεσης (σχέση 1) και εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας πρόσκρουσης στην τιμή του. Η αύξηση της ταχύτητας πρόσκρουσης είχε ως αποτέλεσμα τη γραμμική σχεδόν αύξηση του λόγου συμπίεσης. Για την περίπτωση της πρόσκρουσης σωματιδίων χαλκού σε

υπόστρωμα αλουμινίου και σε υπόστρωμα χαλκού ο λόγος συμπίεσης ήταν από 0,2 έως 0,4 και από 0,3 έως 0,5, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές αφορούσαν ταχύτητες πρόσκρουσης σωματιδίων από 300 έως 700 m/s. Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο λόγος συμπίεσης των σωματιδίων χαλκού ήταν σημαντικά υψηλότερος από αυτόν των σωματιδίων αλουμινίου για την ίδια ταχύτητα πρόσκρουσης. Αυτό σημαίνει ότι ο χαλκός παραμορφώθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από το αλουμίνιο. Η διαφορετική συμπεριφορά αποδόθηκε στη μικρότερη πυκνότητα του αλουμινίου και συνεπώς στη μικρότερη κινητική ενέργεια κατά την πρόσκρουση. Οι Lagerbom et al. [Lagerbom et al. 2005] ανέφεραν ότι, η παραμόρφωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό είναι της τάξεως του 40-60% ανάλογα με το υλικό και τις παραμέτρους ψεκασμού. Η διαπλάτυνση των σωματιδίων είχε ένα συγκεκριμένο όριο, δηλαδή μέγιστο λόγο μήκος/ύψος του παραμορφωμένου σωματιδίου περίπου 2.

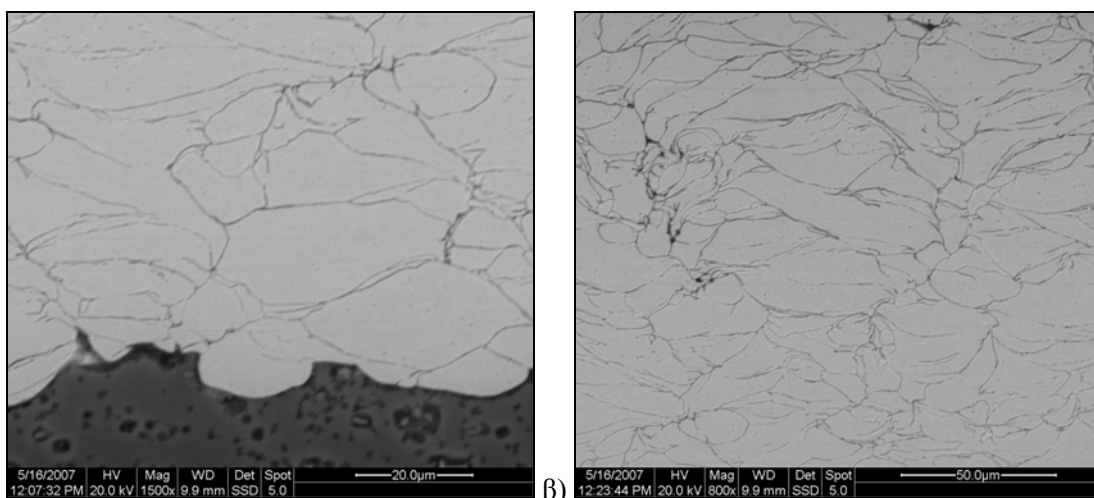
Οι King et al. [King et al. 2010] υπολόγισαν το βαθμό παραμόρφωσης σωματιδίων χαλκού που προσέκρουσαν σε υπόστρωμα αλουμίνιας. Θεωρώντας ότι τα σωματίδια απέκτησαν ελλειψοειδές σχήμα, χρησιμοποιήθηκε η σχέση (1) και βρέθηκε η τιμή της παραμέτρου  $\varepsilon$ . Οι τιμές του βαθμού παραμόρφωσης  $\varepsilon$  κυμάνθηκαν από 0,35 έως 0,70 για σωματίδια με διάμετρο από 1 έως 9  $\mu\text{m}$ . Παρατηρήθηκε ότι τα μικρότερα σωματίδια, δηλαδή αυτά με μέγεθος μικρότερο από 2 $\mu\text{m}$ , παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές  $\varepsilon$ .

Τα μικρότερα σωματίδια μπορούν να αποκτήσουν ταχύτητες που να πλησιάζουν την ταχύτητα του ρεύματος του αερίου, εξαιτίας της χαμηλότερης τους αδράνειας. Όμως, επιβραδύνονται πιο εύκολα στην περιοχή κοντά στο υπόστρωμα (περισσότερα στοιχεία δίνονται στο Κεφάλαιο 1, §1.2.4). Έχει υπολογιστεί ότι η περιοχή αυτή μπορεί να έχει πάχος 1mm, οπότε ο χρόνος για την επιβράδυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων είναι περιορισμένος. Ωστόσο, τα σωματίδια μεγέθους περίπου 1 $\mu\text{m}$  μπορούν εύκολα να εκτραπούν και να απομακρυνθούν από την επιφάνεια που ψεκάζεται. Επιπλέον πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, η μείωση του μεγέθους του αρχικού σωματιδίου σημαίνει ότι η επίδραση της ενδοτράχυνσης γίνεται εντονότερη. Αυτό κάνει την παραμόρφωση πιο δύσκολη, με αποτέλεσμα τα μικρότερα σωματίδια να διατηρούν την αρχική σφαιρική μορφολογία τους σε μεγαλύτερο βαθμό. Στη μελέτη των King et al. [King et al. 2010] η μείωση της τιμής  $\varepsilon$  των μικρότερων σωματιδίων δεν ήταν τόσο έντονη όσο στην περίπτωση σωματιδίων αλουμινίου, που προσέκρουσαν σε υπόστρωμα ζirkονικού-τιτανικού μολύβδου. Αυτό αποδόθηκε στη μεγαλύτερη αδράνεια των σωματιδίων χαλκού, τα οποία μπορούσαν να περάσουν από την περιοχή επιβράδυνσης κοντά στο υπόστρωμα με σχετικά μικρότερη απώλεια ορμής.

### 3.1.1.7 Χημική ανάλυση EDS και μελέτη της επίδρασης της ισχυρής παραμόρφωσης και της τοπικά αναπτυσσόμενης υψηλής θερμοκρασίας στη μικροδομή των επικαλύψεων

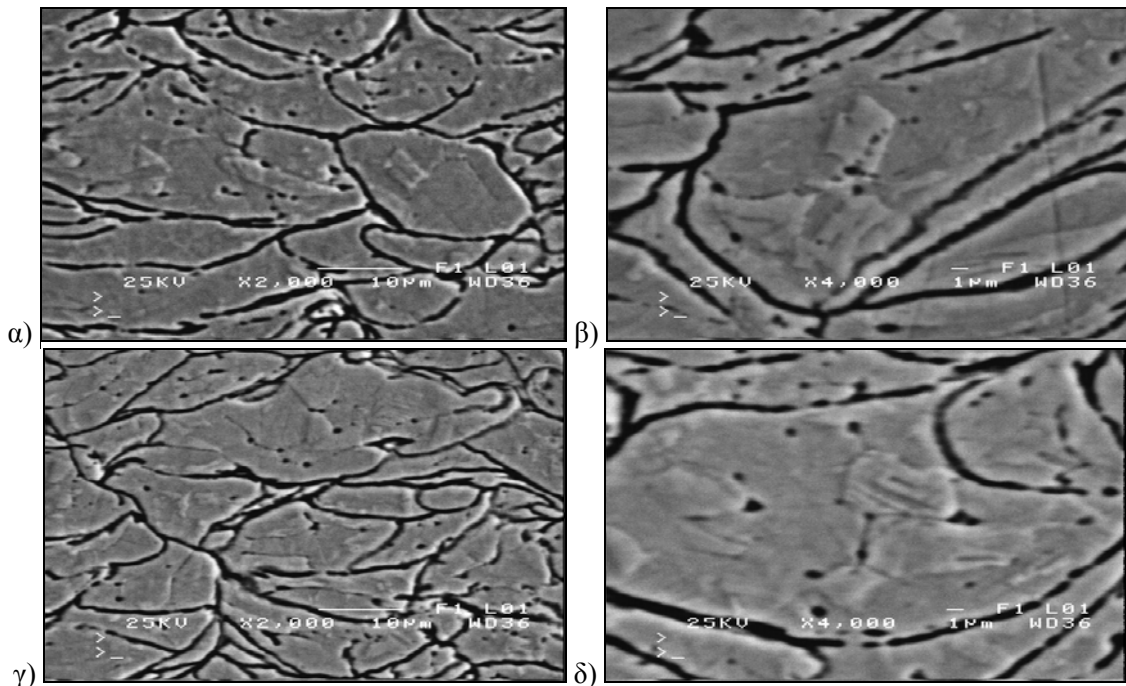
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης EDS έκαναν φανερή την παρουσία χαλκού σε ποσοστό 100% κ.β. Δεν ανιχνεύθηκε, δηλαδή, κανένα άλλο στοιχείο όπως π.χ. οξυγόνο. Αυτό σημαίνει ότι το υλικό δεν οξειδώθηκε και αποτελεί ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού. Αντίστοιχα αποτελέσματα σε επικαλύψεις χαλκού ψυχρού ψεκασμού έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [Calla et al. 2006].

Στα Σχήματα 3.16 έως 3.20 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες SEM των επικαλύψεων σε τομή. Όλες οι επικαλύψεις είναι συμπαγείς, χωρίς οξείδια και αποτελούνται από ισχυρά παραμορφωμένα σωματίδια. Στην περίπτωση της επικάλυψης Δ παρατηρήθηκε η ύπαρξη διδυμιών στο εσωτερικό ορισμένων κόκκων (Σχήματα 3.17δ και 3.20α). Παρατηρώντας τη μικροδομή των κόκκων στα σωματίδια της σκόνης ψεκασμού (Σχήμα 3.1), δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη διδυμιών. Αυτό σημαίνει ότι το πιθανότερο είναι οι διδυμίες να σχηματίστηκαν εξαιτίας του ψυχρού ψεκασμού. Όπως έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές [Borchers et al. 2003, Calla et al. 2005, Stoltenhoff et al. 2006], ο υψηλός βαθμός παραμόρφωσης και η τοπικά αναπτυσσόμενη υψηλή θερμοκρασία, μπορούν να καταστήσουν δυνατή την ανακρυστάλλωση. Οι περιοχές, δηλαδή, που παρουσιάζουν τοπικά υψηλή πυκνότητα διαταραχών και χαμηλότερες θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης μπορεί να υποστούν ανακρυστάλλωση λόγω της θερμότητας κατά τον ψεκασμό. Επιπλέον, η χαμηλή τιμή της μικροσκληρότητας της επικάλυψης Δ (αναλύεται στη συνέχεια) σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις ενισχύει την άποψη ότι πρόκειται για διδυμίες ανακρυστάλλωσης.

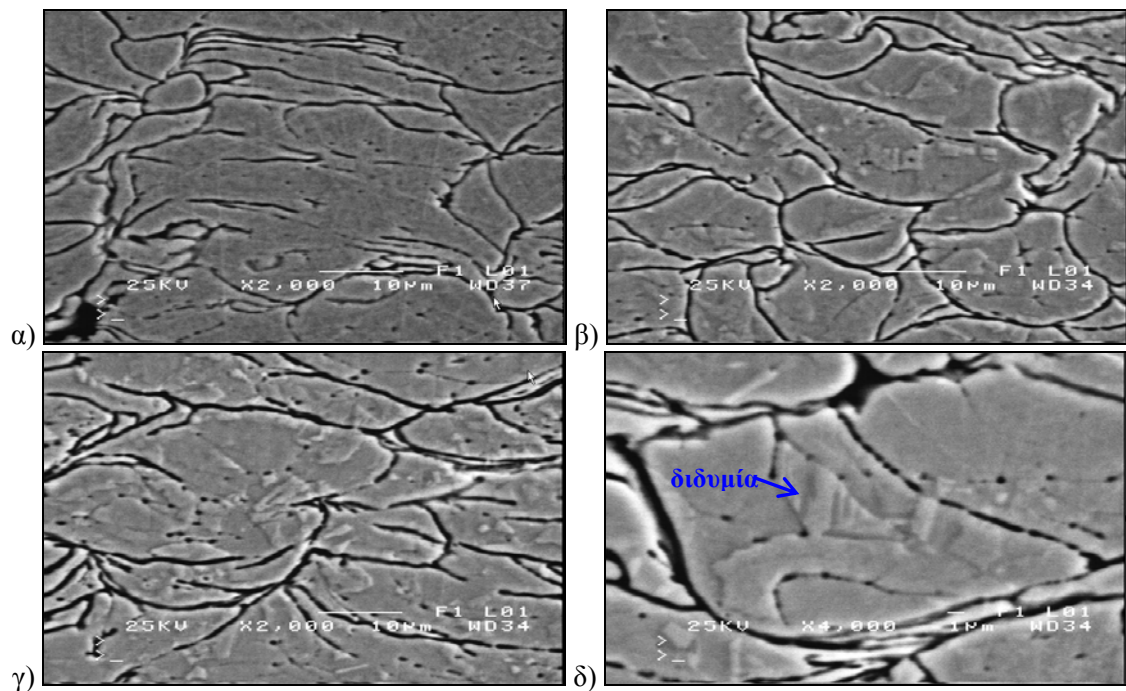


Σχήμα 3.16: Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκοραζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Β.

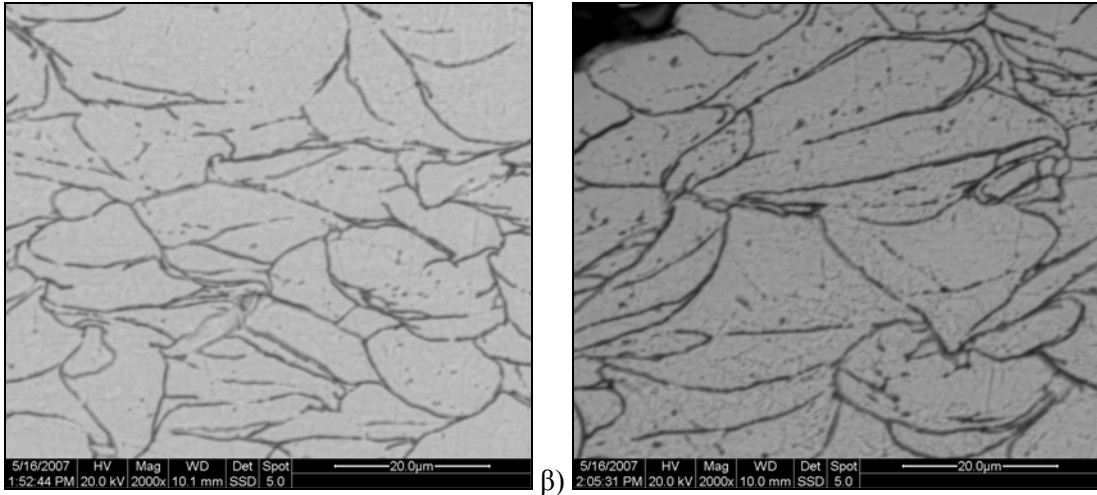




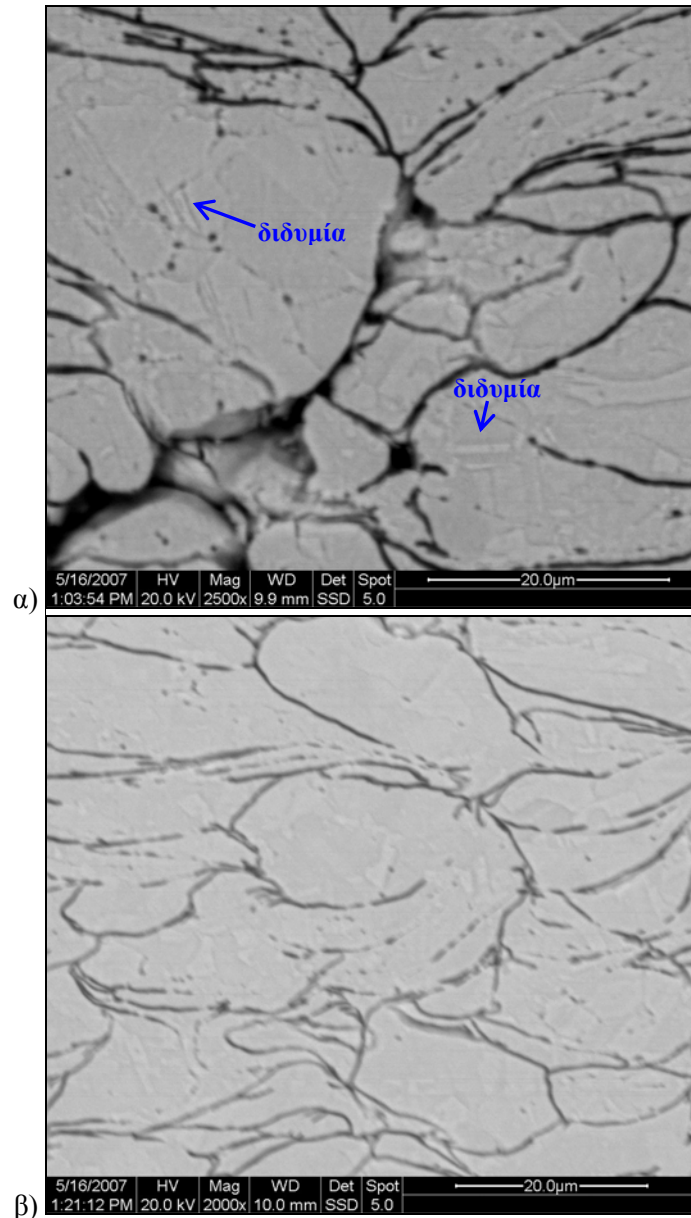
Σχήμα 3.17: Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης Γ μετά από χημική προσβολή.



Σχήμα 3.18: Μικρογραφίες SEM μετά από χημική προσβολή της τομής των επικαλύψεων: α) Β, β), γ) και δ) Δ.



α) β)  
**Σχήμα 3.19:** Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Γ.



α) β)  
**Σχήμα 3.20:** Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης Δ.

Με βάση τα όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία, η αύξηση της θερμοκρασίας στις διεπιφάνειες (π.χ. υποστρώματος-σωματιδίου) κατά τον ψεκασμό μπορεί να προκαλέσει τοπική αποκατάσταση του υλικού. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας διαφέρει με το υλικό και τις παραμέτρους. Η επίδρασή της είναι πιο έντονη στα υλικά με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης [Lagerbom et al. 2005]. Οι προσκρούσεις των σωματιδίων με υψηλή ταχύτητα οδηγούν στη σημαντική ψυχρή κατεργασία τους και σε ορισμένες περιπτώσεις σε ανακρυστάλλωση και/ή δυναμική ανακρυστάλλωση του υλικού που αποτέθηκε [Calla et al. 2005, Calla et al. 2006].

Οι Borchers και Gärtner et al. [Borchers et al. 2003, Borchers et al. 2004, Calla et al. 2005, Calla et al. 2006, Gärtner et al. 2003, Stoltenhoff et al. 2006] μελέτησαν μέσω TEM (Transmission Electron Microscope) τις αλλαγές της μικροδομής στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού μετάλλων με κυβική εδροκεντρωμένη δομή, όπως ο χαλκός. Περιέγραψαν την επικάλυψη χαλκού ως ανομοιογενή, εξαιτίας της παρουσίας:

- ισοαξονικών κόκκων μεγέθους nm. Γύρω από τα όρια των κόκκων υπήρχαν ζώνες έντονης παραμόρφωσης με ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα διαταραχών, ενώ το εσωτερικό τμήμα των κόκκων ήταν ελεύθερο από διαταραχές.
- επιμηκυνμένων κόκκων μεγέθους nm, στα όρια των οποίων υπήρχαν διαταραχές με εξαιρετικά υψηλή πυκνότητα
- μεγάλων κόκκων (>1μm) με υψηλή πυκνότητα διαταραχών και
- κόκκων μεγέθους μm με διδυμίες ανακρυστάλλωσης και απουσία διαταραχών.

Υπήρχαν, δηλαδή, περιοχές με υψηλή πυκνότητα διαταραχών και άλλες με κόκκους πολύ μικρού μεγέθους (nm) λόγω της δυναμικής ανακρυστάλλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Οι διδυμίες που παρατηρήθηκαν ήταν διδυμίες ανακρυστάλλωσης και όχι παραμόρφωσης. Η ύπαρξη περιοχών με κόκκους μεγάλου μεγέθους και χωρίς διαταραχές οδήγησε στο συμπέρασμα ότι είχε συμβεί θερμική ανακρυστάλλωση. Για τη δημιουργία τέτοιων δομών ανακρυστάλλωσης απαιτείται υψηλός βαθμός παραμόρφωσης και υψηλή τοπική θερμοκρασία. Το ποια περιοχή του σωματιδίου αποκτά ποιού είδους μικροδομή εξαρτάται από την τοπική παραμόρφωση και αύξηση της θερμοκρασίας. Η ανομοιογενής μικροδομή του χαλκού αποδόθηκε στη χαμηλή ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης<sup>1</sup>, που οδήγησε σε διαταραχές. Οι διαταραχές αυτές κατανεμήθηκαν με αναντίστοιχο τρόπο, γεγονός που εμπόδισε την αναρρίχσή τους και έκανε δύσκολη την ανόπτηση αποκατάστασης<sup>2</sup>. Συνεπώς, η μικροδομή στον ισχυρά παραμορφωμένο

---

<sup>1</sup> Τα σφάλματα επιστοίβασης είναι οι ατέλειες που παρεμβαίνουν στην προβλεπόμενη από την κρυσταλλική δομή διαδοχή των επιπέδων κατά μήκος μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Στα μέταλλα με μικρή μέση ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης (όπως ο χαλκός) οι διαταραχές δεν αναρρίχωνται εύκολα και κατά συνέπεια η μικροδομή και οι μηχανικές τους ιδιότητες δε μεταβάλλονται παρά μόνο κατά τη διάρκεια της ανακρυστάλλωσης [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Calla et al. 2006].

<sup>2</sup> Κατά την ανόπτηση αποκατάστασης ορισμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες (π.χ. η ενδοτράχυνση), που είχαν μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της ψυχρής κατεργασίας αποκαθίστανται, χωρίς να επέλθει καμία

χαλκό εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες, δηλαδή την πυκνότητα των διαταραχών, τη διάταξή τους και την αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή.

Οι Rezaeian et al. [Rezaeian et al. 2008] παρατήρησαν τους κόκκους στο εσωτερικό σωματιδίων χαλκού και απέδωσαν τη δομή τους σε ανακρυστάλλωση [ειδικά σε δείγματα που ψεκάστηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες (600°C)]. Έχει αναφερθεί ότι μπορεί να λάβει χώρα δυναμική ανακρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία και παραμόρφωση μεγάλου βαθμού ή στατικά αμέσως μετά την πρόσκρουση κατά τον ψυχρό ψεκασμό ή κατά τη διαδικασία απόψυξης. Εξαιτίας του πολύ σύντομου χρόνου απόψυξης μόνο ένα μικρό μέρος της επικάλυψης ανακρυσταλλώνεται. Στη μελέτη των McCune et al. [McCune et al. 1996] με τη βοήθεια TEM παρατηρήθηκαν διδυμίες, τυπική ατέλεια ανόπτησης του χαλκού, σε επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού.

### 3.1.1.8 Μικροσκληρότητα

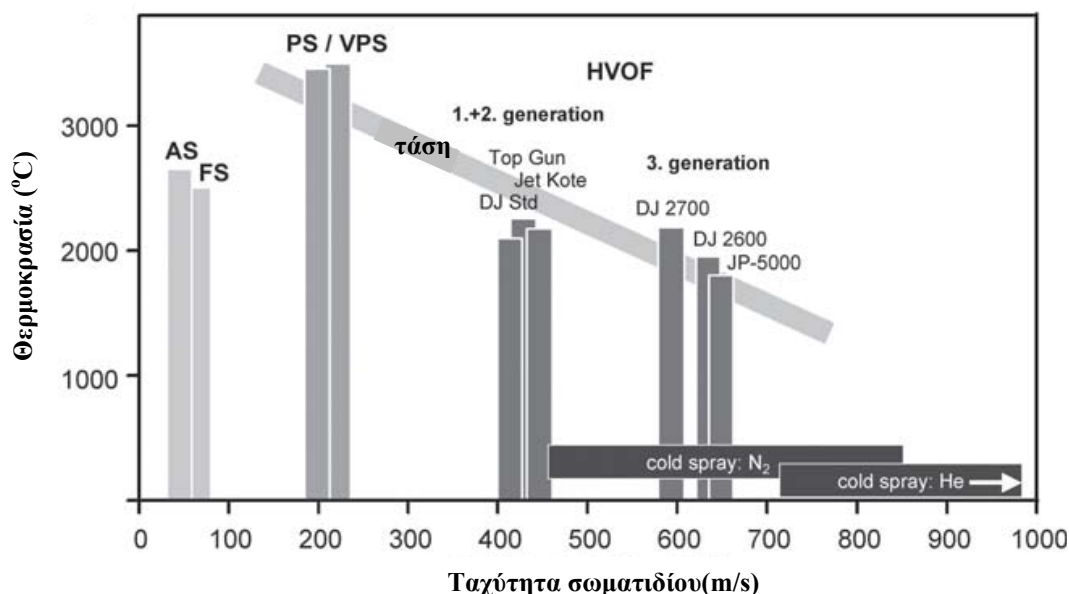
Είναι γνωστό ότι οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού έχουν γενικά τιμές σκληρότητας υψηλότερες από τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά, εξαιτίας του υψηλού βαθμού παραμόρφωσης των σωματιδίων και της ενδοτράχυνσης<sup>3</sup> που υφίστανται κατά τον ψεκασμό [Gärtner et al. 2005, Guo et al. 2009, Jodoin et al. 2006b, Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Li et al. 2005b, Li et al. 2006a, Li et al. 2006c, Mäkinen et al. 2006, Novoselova et al. 2006, Sakaki et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Wang et al. 2008a, Xiong et al. 2005]. Εξαιτίας της ενδοτράχυνσης που λαμβάνει χώρα, αυξάνεται η πυκνότητα των διαταραχών στους κόκκους και συνεπώς αυξάνεται η σκληρότητα της επικάλυψης [Jodoin et al. 2006b, Stoltenhoff et al. 2000]. Επίσης, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού λόγω της μεγαλύτερης ενδοτράχυνσης έχουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από τις αντίστοιχες επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού (π.χ. φλόγας, HVOF). Η τιμή της σκληρότητας αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων και τη μείωση της θερμοκρασίας της δέσμης ψεκασμού στις διάφορες τεχνικές ψεκασμού [Mäkinen et al. 2006]. Στην περίπτωση του ψυχρού ψεκασμού, η ταχύτητα σωματιδίου είναι συγκριτικά μεγαλύτερη και η θερμοκρασία χαμηλότερη (Σχήμα 3.21). Στη μικροσκληρότητα της επικάλυψης παίζει σημαντικό ρόλο όχι μόνο η ενδοτράχυνση των σωματιδίων που αποτέθηκαν, αλλά και η μικροσφαιροβολή (μικρο-βομβαρδισμός) από τα σωματίδια που απλώς αναπήδησαν [Li et al.

---

ουσιαστική αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Η αποκατάσταση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία, προκειμένου να διευκολυνθεί η διάχυση σε στερεά κατάσταση, αλλά πάντοτε σε θερμοκρασία χαμηλότερη της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης του υλικού. Ο μηχανισμός της ανόπτησης αποκατάστασης βασίζεται στη μείωση της εσωτερικής ενέργειας με αναδιάταξη των διαταραχών. Μετά την αποκατάσταση οι κόκκοι βρίσκονται ακόμη σε κατάσταση σχετικά υψηλής ενέργειας παραμόρφωσης [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Koivuluoto et al. 2007, Lagerbom et al. 2005].

<sup>3</sup> Ως ενδοτράχυνση ορίζεται η εν ψυχρώ, πλαστική παραμόρφωση του υλικού, που οφείλεται στην ανάπτυξη εσωτερικών μηχανικών τάσεων, οφειλόμενων στη δημιουργία ιστού, από ανομοιογενείς παραμορφωμένους κόκκους [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].

2008a, Raletz et al. 2005]. Με βάση τους Calla et al. [Calla et al. 2005, Calla et al. 2006] η υψηλή σκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού οφειλόταν στο πολύ μικρό μέγεθος κόκκων, στις σημαντικές μικρο-παραμορφώσεις ή στα υψηλά επίπεδα της πυκνότητας διαταραχών. Όπως διαπίστωσαν στην εργασία τους, ο ψυχρός ψεκασμός του χαλκού είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του μεγέθους των κόκκων σε σχέση με την αρχική πούδρα.



**Σχήμα 3.21:** Θερμοκρασία και ταχύτητα σωματιδίου στις διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού (AS: ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο, FS: ψεκασμός με φλόγα, PS: ψεκασμός πλάσματος, VPS: ψεκασμός πλάσματος σε κενό, HVOF: ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας). Σημειώνεται η παρατηρούμενη τάση των πρόσφατων εξελίξεων [Gärtner et al. 2006c].

Στον Πίνακα 3.5 δίνονται οι μέσες τιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Οι τιμές μικροσκληρότητας που μετρήθηκαν συμφωνούν με αυτές που αναφέρουν άλλοι ερευνητές. Συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία για τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού έχουν αναφερθεί τιμές μικροσκληρότητας από 100 έως 180 HV για διάφορες συνθήκες ψεκασμού και σε διάφορα υποστρώματα [Borchers et al. 2003, Calla et al. 2004, Calla et al. 2005, Calla et al. 2006, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c, Kairet et al. 2006, Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Li et al. 2008a, Li et al. 2010, Mäkinen et al. 2006, Rech et al. 2008, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2002, Schmidt et al. 2006, Schmidt et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Voyer et al. 2003, Xiong et al. 2005]. Από τις μετρήσεις της διατριβής αυτής, παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά της τάξεως των 40-50 HV<sub>0.3</sub> στις τιμές των επικαλύψεων Α και Β σε σύγκριση με αυτές των επικαλύψεων Γ και Δ. Το υπόστρωμα των επικαλύψεων είχε μικροσκληρότητα ίση με 127 ± 8 HV<sub>0.3</sub>.



**Πίνακας 3.5:** Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού.

<i>Επικάλυψη</i>	<i>Πίεση αερίου (MPa)</i>	<i>Ροθμός τροφοδοσίας σκόνης (g/min)</i>	<i>Αριθμός περασμάτων</i>	<i>Μικροσκληρότητα HV<sub>0.3</sub></i>
A	2,0	22	1	150 ± 6
B	2,5	22	1	146 ± 3
Γ	3,0	22	4	107 ± 9
Δ	3,0	130	4	95 ± 11

Η επικάλυψη Γ είχε μικρότερη μικροσκληρότητα από τις επικαλύψεις Α και Β και η επικάλυψη Δ τη μικρότερη μικροσκληρότητα από όλες. Στην περίπτωση της επικάλυψης Γ χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη πίεση αερίου (2,5 MPa) από ότι στις επικαλύψεις Α και Β (2,0 MPa) και για τη δημιουργία της επικάλυψης Δ η πίεση του αερίου ήταν η μέγιστη (3,0 MPa). Η αύξηση της πίεσης οδήγησε πιθανότατα σε αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων, συνεπώς και σε υψηλότερη πυκνότητα διαταραχών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι διάφοροι ερευνητές [Fukumoto et al. 2007a, Fukumoto et al. 2007b, Sakaki et al. 2002, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b, Voyer et al. 2003] έχουν παρατηρήσει την αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων χαλκού με την αύξηση της πίεσης του αερίου. Αυτή η υψηλή πυκνότητα διαταραχών επιτρέπει την αποκατάσταση σε χαμηλή θερμοκρασία [Kairat et al. 2006]. Επιπλέον, για τις επικαλύψεις Γ και Δ πραγματοποιήθηκαν τέσσερα περάσματα, ενώ στις επικαλύψεις Α και Β ένα. Αυτό σημαίνει ότι η ψεκαζόμενη επιφάνεια στην περίπτωση των επικαλύψεων Γ και Δ θερμάνθηκε από το αέριο περισσότερο, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού περασμάτων. Η μειωμένη, δηλαδή μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Γ και Δ ήταν αποτέλεσμα της ισχυρότερης θέρμανσής τους από το θερμό αέριο, που οδήγησε σε ανακρυστάλλωση. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν και ενισχύονται από τα όσα έχουν διατυπωθεί στη βιβλιογραφία, όπως παρουσιάζονται στη συνέχεια. Πιο συγκεκριμένα:

α) Οι Rezaeian et al. [Rezaeian et al. 2008] ανέφεραν πως η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού μειώθηκε με την αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων. Οι υψηλότερες ταχύτητες επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας υψηλότερη θερμοκρασία αερίου (θερμοκρασία 600°C και πίεση 3,0 MPa). Η υψηλότερη θερμοκρασία αερίου μπορεί είτε να επιτρέψει μεγαλύτερη παραμόρφωση λόγω του ότι το υλικό γίνεται πιο μαλακό ή να συμβάλει σε διεργασίες αποκατάστασης κατά τη διάρκεια ή μετά την παραμόρφωση. Το γεγονός ότι το υλικό έγινε πιο μαλακό λόγω της διεργασίας της αποκατάστασης, μείωσε τη μικροσκληρότητα ακόμη και εάν η ταχύτητα των σωματιδίων αυξήθηκε. Το υλικό μπορεί να γίνει πιο μαλακό και λόγω ανακρυστάλλωσης.

β) Στη μελέτη των Calla et al. [Calla et al. 2004] η αύξηση της πίεσης του αερίου έως τα 2,2 MPa οδήγησε σε αύξηση της μικροσκληρότητας, εξαιτίας της μεγαλύτερης ταχύτητας των σωματιδίων και συνεπώς της μεγαλύτερης ενδοτράχυνσης. Περαιτέρω

αύξηση της πίεσης δεν επέδρασε στη μικροσκληρότητα της επικάλυψης. Επίσης, ανέφεραν ότι οι αυξημένες θερμοκρασίες αερίου σε συνθήκες σταθερής πίεσης είχαν ως αποτέλεσμα την ανακρυστάλλωση των επικαλύψεων, η οποία έγινε φανερή από τη μείωση της μικροσκληρότητας. Ακόμη και η χρήση τόσο χαμηλών θερμοκρασιών αερίου όπως οι 200°C είχε ως αποτέλεσμα την ανακρυστάλλωση της επικάλυψης. Η ανακρυστάλλωση συνέβη σε σύντομο χρονικό διάστημα, καθώς οι τιμές ταχύτητας κίνησης της δέσμης πάνω από το υπόστρωμα ήταν 12mm/s και 50 mm/s. Η τόσο ταχεία ανακρυστάλλωση σε αυτές τις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες καθοδηγήθηκε από τα πολύ υψηλά επίπεδα ενδοτράχυνσης από την πρόσκρουση των σωματιδίων. Οι συνθήκες ανακρυστάλλωσης παρουσίασαν μία ευαισθησία σε σχέση με την ταχύτητα κίνησης της δέσμης πάνω από το υπόστρωμα. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας αερίου στη μικροσκληρότητα ήταν εντονότερη στην περίπτωση της μικρότερης ταχύτητας της δέσμης. Η θερμοκρασία και η ταχύτητα των σωματιδίων κατά την πρόσκρουση δε μεταβλήθηκαν. Ωστόσο, η επικάλυψη απέκτησε υψηλότερη θερμοκρασία εξαιτίας του αυξημένου χρόνου πρόσκρουσης του θερμού αερίου. Από τα παραπάνω έγινε φανερό πως ο βαθμός της ανακρυστάλλωσης ελέγχεται από την πρόσκρουση του θερμού αερίου και όχι από μεταβολές της ταχύτητας ή της θερμοκρασίας των σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους.

γ) Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από τους Schmidt et al. [Schmidt et al. 2008]. Πιο αναλυτικά, δημιουργήθηκαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά ακροφύσια και διάφορες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης αερίου. Συγκρίθηκε η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με την ίδια πίεση αερίου, αλλά με διαφορετικό ακροφύσιο και θερμοκρασία αερίου. Η επικάλυψη που ψεκάστηκε με την υψηλότερη θερμοκρασία αερίου, είχε μικρότερη μικροσκληρότητα. Επίσης, η αύξηση της πίεσης και η ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου οδήγησε σε περαιτέρω μείωση της μικροσκληρότητας. Οι χαμηλότερες τιμές της μικροσκληρότητας αποδόθηκαν στη θερμική κατεργασία των επικαλύψεων από το ρεύμα του θερμού αερίου, καθώς και από την υψηλότερη θερμοκρασία πρόσκρουσης των σωματιδίων. Ένας ακόμη παράγοντας για τη μείωση της μικροσκληρότητας ήταν η χαμηλότερη ταχύτητα πρόσκρουσης των σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους που χρησιμοποιήθηκαν.

δ) Οι Stoltenhoff και Voyer et al. [Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b, Voyer et al. 2003] μελέτησαν μέσω προσομοίωσης τη ροή των σωματιδίων χαλκού με διάμετρο 15μm και του αερίου (αζώτου) με αρχική θερμοκρασία 320°C και πίεση 2,5 MPa. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην επιφάνεια του υποστρώματος η θερμοκρασία του αερίου ήταν περίπου 325°C (τα σωματίδια ήταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Οι αλλαγές των ιδιοτήτων του αερίου (δηλαδή θερμοκρασία και ταχύτητα) μετά την έξοδο από το ακροφύσιο αποδόθηκαν στη διαφορετική πίεση της υπερηχητικής δέσμης από αυτήν του περιβάλλοντος. Επίσης, οι



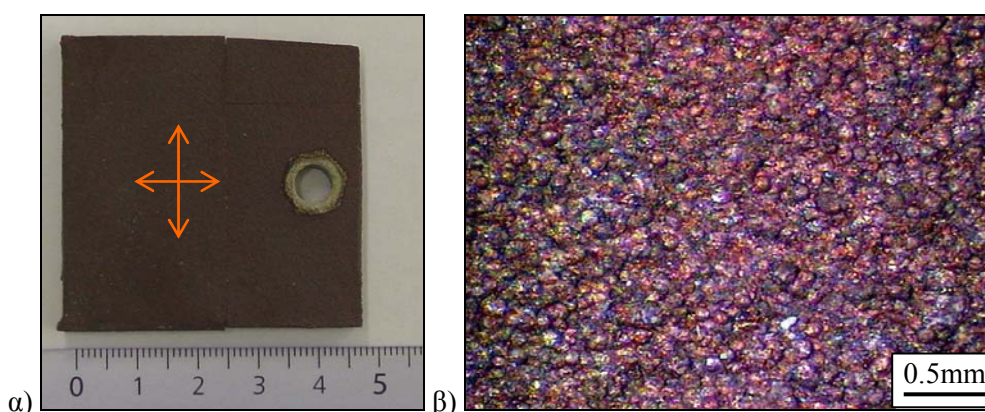
Li et al. [Li et al. 2008a] έχουν αναφέρει θερμοκρασίες αερίου από 500 έως 300 °C για αποστάσεις ψεκασμού από 10 έως 110 mm. Οι τιμές αυτές αφορούσαν ψεκασμό σωματιδίων χαλκού (40μm) με αέρα σε πίεση 2,8 MPa και θερμοκρασία 520 °C. Η θερμοκρασία των σωματιδίων κοντά στο υπόστρωμα δεν παρουσίασε εξάρτηση από την απόσταση ψεκασμού και ήταν ίση με 300 °C. Επιπλέον, σε μία από τις μελέτες των Calla et al. [Calla et al. 2005] χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία αερίου 250°C και πολλαπλά περάσματα κατά τον ψυχρό ψεκασμό χαλκού για τη δημιουργία επικάλυψης με πάχος περίπου 5mm. Έχει αποδειχθεί ότι το αέριο θερμαίνει το υπόστρωμα και πράγματι η θερμοκρασία του έφτασε τους 100°C. Ανέφεραν ότι μπορεί να έλαβε χώρα δυναμική ανακρυστάλλωση κατά τον ψεκασμό εξαιτίας της συνδυασμένης επίδρασης της υψηλής πυκνότητας διαταραχών, της τοπικά αυξημένης θερμοκρασίας από αδιαβατικές συνθήκες διάτμησης και της θέρμανσης του υποστρώματος από το θερμό αέριο. Ωστόσο, η μικροσκληρότητα μειώνεται μόνο όταν δημιουργούνται νέοι κόκκοι χωρίς παραμορφώσεις.

ε) Στην εργασία των Kairet et al. [Kairet et al. 2006] συγκρίθηκε η χρήση σκόνης χαλκού με δύο διαφορετικές κατανομές κοκκομετρίας. Παρατηρήθηκε ότι η χρήση της σκόνης με τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη πυκνότητα διαταραχών εξαιτίας της μεγαλύτερης ταχύτητας πρόσκρουσης. Έτσι, η αποκατάσταση έγινε δυνατή σε μικρότερη θερμοκρασία εξαιτίας της δέσμης του θερμού αερίου. Δεν παρατηρήθηκε όμως ανακρυστάλλωση, καθώς η μεγάλη ταχύτητα του όπλου ( $\approx 400$  mm/s) δεν παρείχε αρκετό χρόνο και μεταφορά θερμότητας για να λάβει χώρα ανάπτυξη των κόκκων.

### 3.1.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

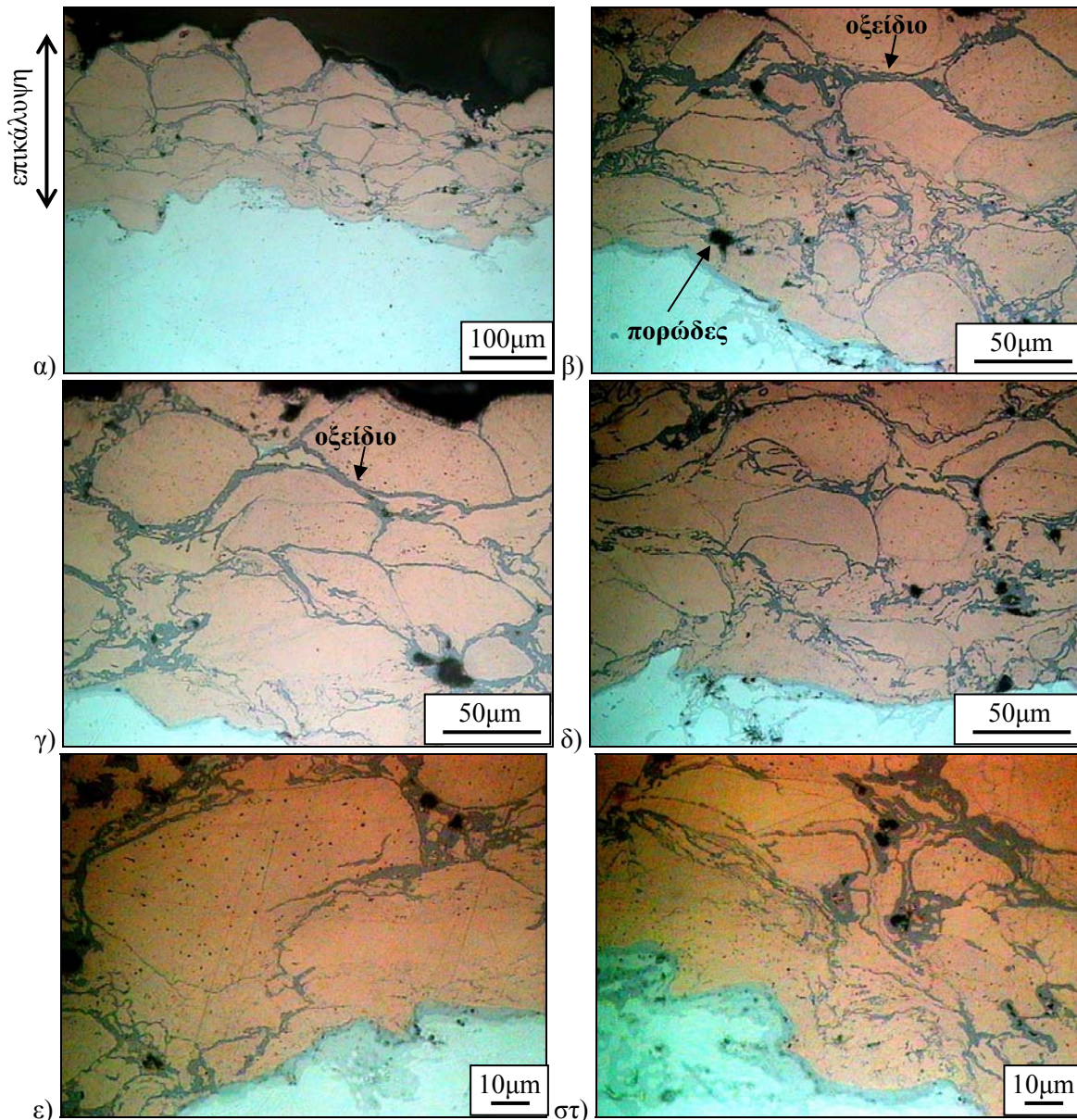
#### 3.1.2.1 Επικάλυψη ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) χαλκού

Τα επικαλυμμένα δοκίμια που ψεκάστηκαν με την τεχνική της φλόγας υψηλής ταχύτητας είχαν διαστάσεις περίπου  $50 \times 50 \times 5 \text{mm}^3$ . Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν Al2017. Η επιφάνεια της επικάλυψης είχε σκούρο χρώμα, που ήταν ενδεικτικό της οξειδωσης που συνέβη κατά τον ψεκασμό (Σχήμα 3.22). Η επιφανειακή τραχύτητα Ra της επικάλυψης μετρήθηκε σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (Σχήμα 3.22α) και ήταν ίδια, δηλαδή  $15,9 \pm 0,9$  και  $15,9 \pm 1,3 \mu\text{m}$ .



**Σχήμα 3.22:** α) Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας και β) μακρογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης.

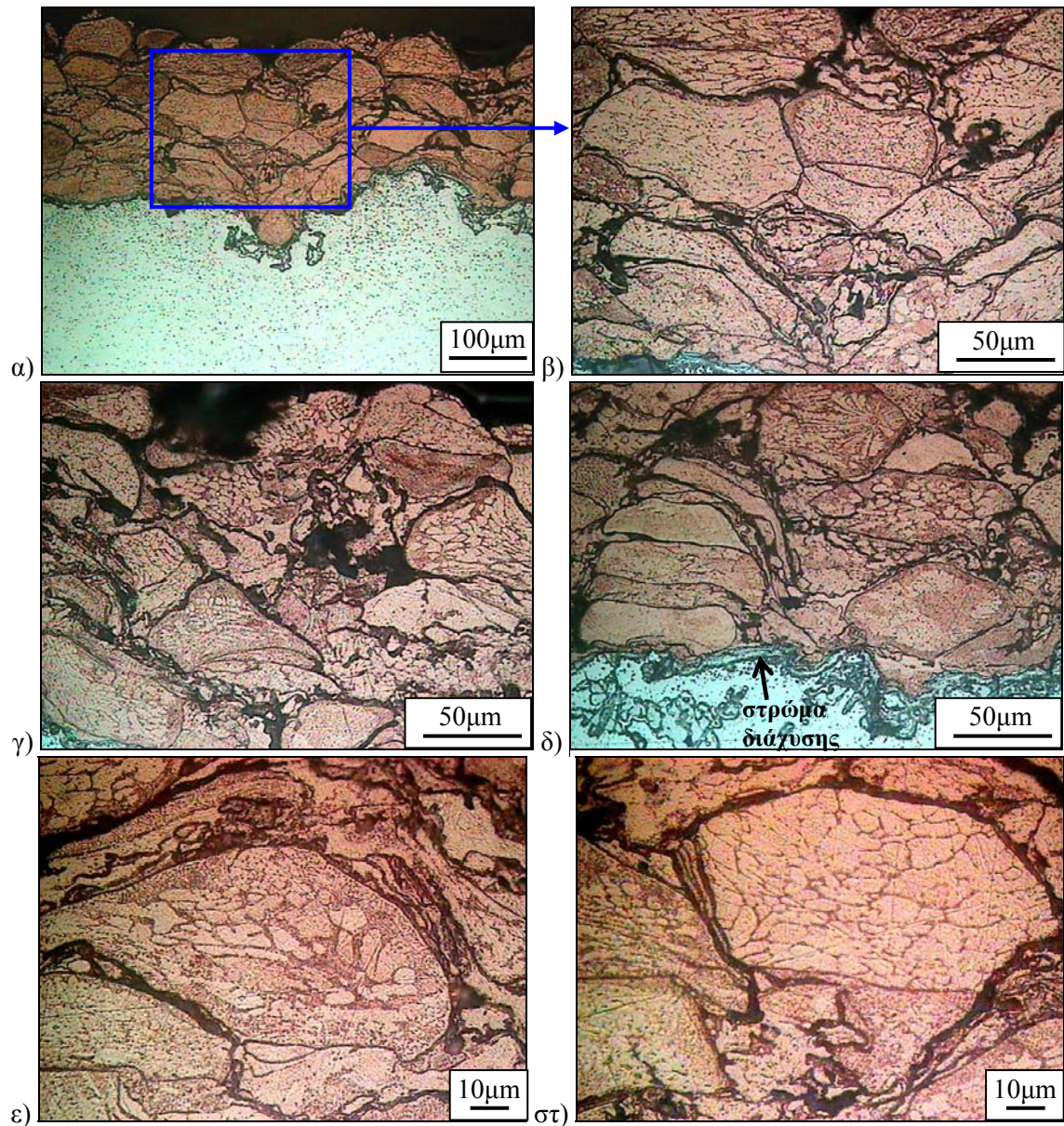
Στο Σχήμα 3.23 φαίνεται η επικάλυψη σε τομή χωρίς χημική προσβολή. Η επικάλυψη παρουσίασε πορώδες, που κυμάνθηκε από 0,3 έως 3,1 % και είχε μέση τιμή  $1,3 \pm 0,8$  %. Γενικά, η συμπαγής δομή είναι σημαντική στις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού για διάφορες εφαρμογές, π.χ. στη δημιουργία αδιαπέραστων αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων σε θαλάσσιες εφαρμογές [Kawakita et al. 2006a]. Η μέση τιμή του πάχους της επικάλυψης ήταν  $200 \pm 30 \mu\text{m}$ . Τα όρια μεταξύ των σωματιδίων διακρίνονταν ακόμη και χωρίς χημική προσβολή (Σχήμα 3.23). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας δημιουργήθηκε επιφανειακά στα σωματίδια ένα φιλμ οξειδίου. Το φιλμ οξειδίου είναι η γκρίζα φάση που παρατηρείται μεταξύ των σωματιδίων στο Σχήμα 3.23.



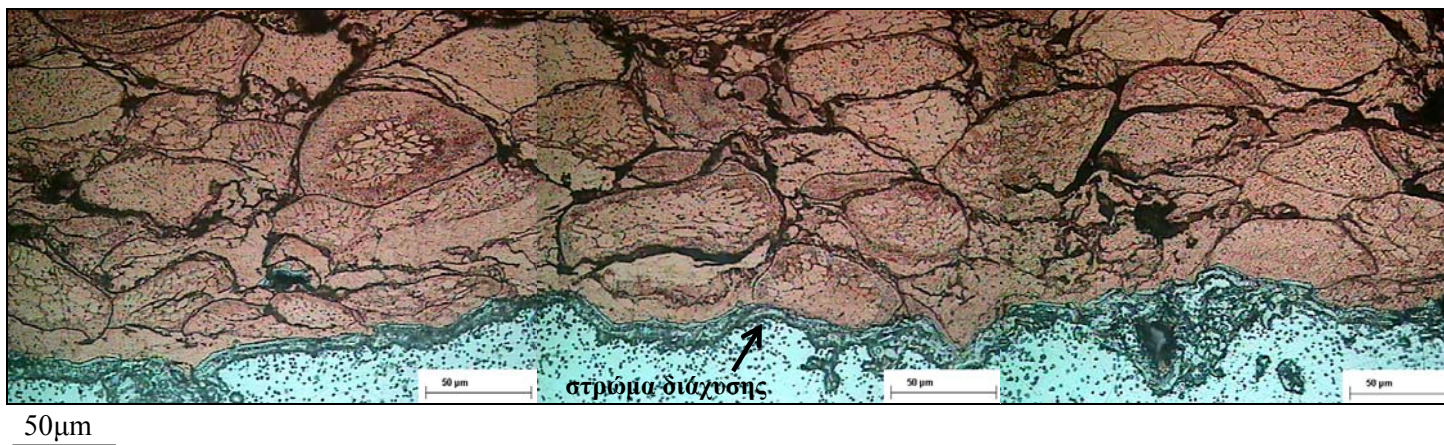
Σχήμα 3.23: Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας χωρίς χημική προσβολή.

Κατά τον ψεκασμό HVOF, τα σωματίδια προσέκρουσαν με μεγάλη ταχύτητα στο υπόστρωμα, παραμορφώθηκαν και συμπιέστηκαν σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με το υπόστρωμα (Σχήμα 3.23, 3.24, 3.25). Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται ένα μεγάλο τμήμα της επικάλυψης μετά από χημική προσβολή. Στη μικρογραφία αυτή, όπως και στα Σχήματα 3.24 και 3.25, φαίνεται ότι η διεπιφάνεια μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος δεν παρουσίασε κενά ή ρωγμές. Κατά μήκος της διεπιφάνειας παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός στρώματος διάχυσης (Σχήματα 3.24δ, 3.25, 3.26γ και 3.27β & γ). Δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η σύστασή του μέσω της ανάλυσης EDS, καθώς ήταν πολύ μικρό το πάχος του (<5μm). Η μικροσκληρότητα της επικάλυψης σε τομή ήταν  $123 \pm 5 \text{ HV}_{0.3}$  και του υποστρώματος ήταν  $70 \pm 2 \text{ HV}_{0.3}$ .



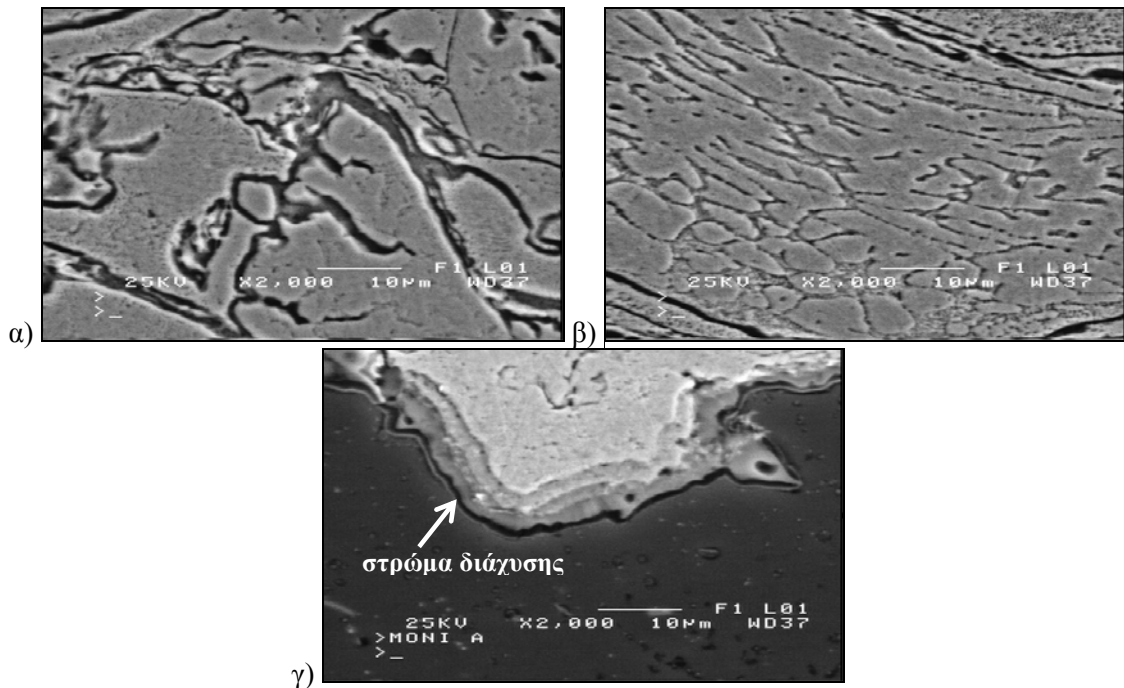


Σχήμα 3.24: Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά από χημική προσβολή.



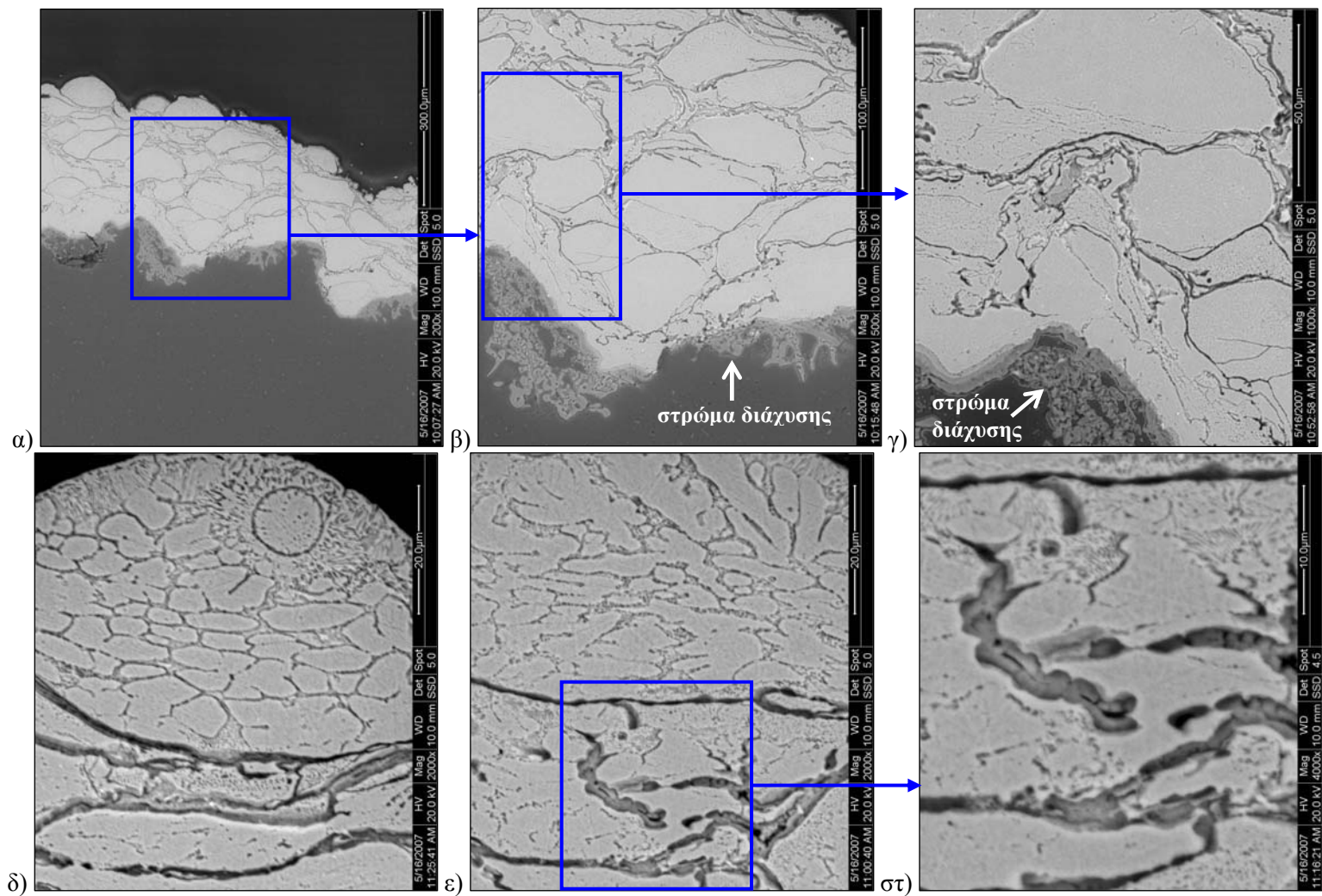
**Σχήμα 3.25:** Οπτική μικρογραφία της τομής της επικάλυψης ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά από χημική προσβολή.





**Σχήμα 3.26:** Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας: α) και β) εσωτερικό της επικάλυψης και γ) διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος.

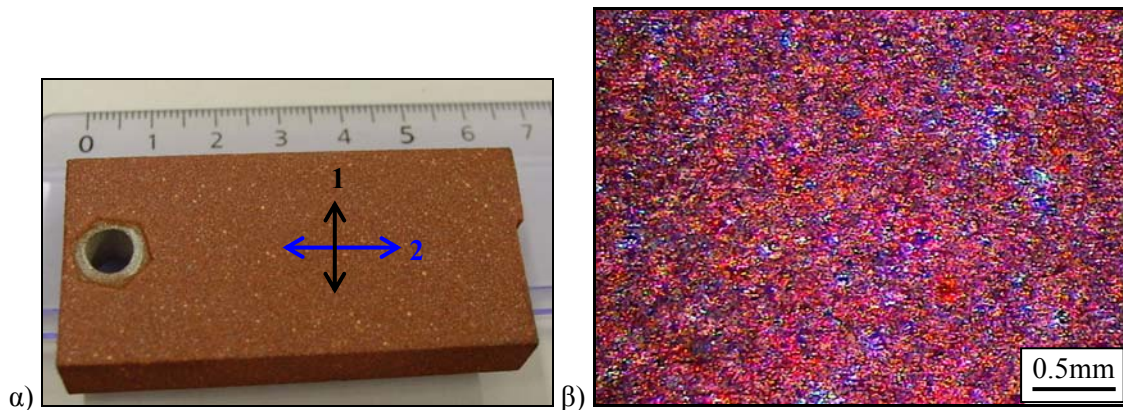
Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί στη μελέτη των Isoyama et al. [Isoyama et al. 2003, Kawakita et al. 2006a]. Χρησιμοποιώντας διάφορες συνθήκες ψεκασμού σχημάτισαν επικαλύψεις χαλκού με διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής: επικαλύψεις με παραμορφωμένα σωματίδια και εμφανή τα όρια μεταξύ των σωματιδίων (υποδηλώνοντας την ύπαρξη πορώδους και κενών), αλλά και συμπαγείς επικαλύψεις. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία της φλόγας ήταν η μέγιστη, σχηματίστηκε φιλμ οξειδίου στα σωματίδια που ψεκάστηκαν. Η συμπαγής δομή της επικάλυψης αποδόθηκε στο γεγονός ότι τα περισσότερα σωματίδια ήταν σε κατάσταση τήξης και στην αύξηση του βαθμού παραμόρφωσης των σωματιδίων. Σημαντικό ρόλο έπαιξε ο συνδυασμός υψηλής κινητικής ενέργειας των σωματιδίων και η υψηλή παραμορφωσιμότητα του υλικού λόγω της θερμικής ενέργειας που αποθηκεύτηκε στα σωματίδια κατά την πτήση τους στη δέσμη της φλόγας HVOF.



Σχήμα 3.27: Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας. Σημειώνονται οι περιοχές που φαίνονται σε διάφορες μεγεθύνσεις.

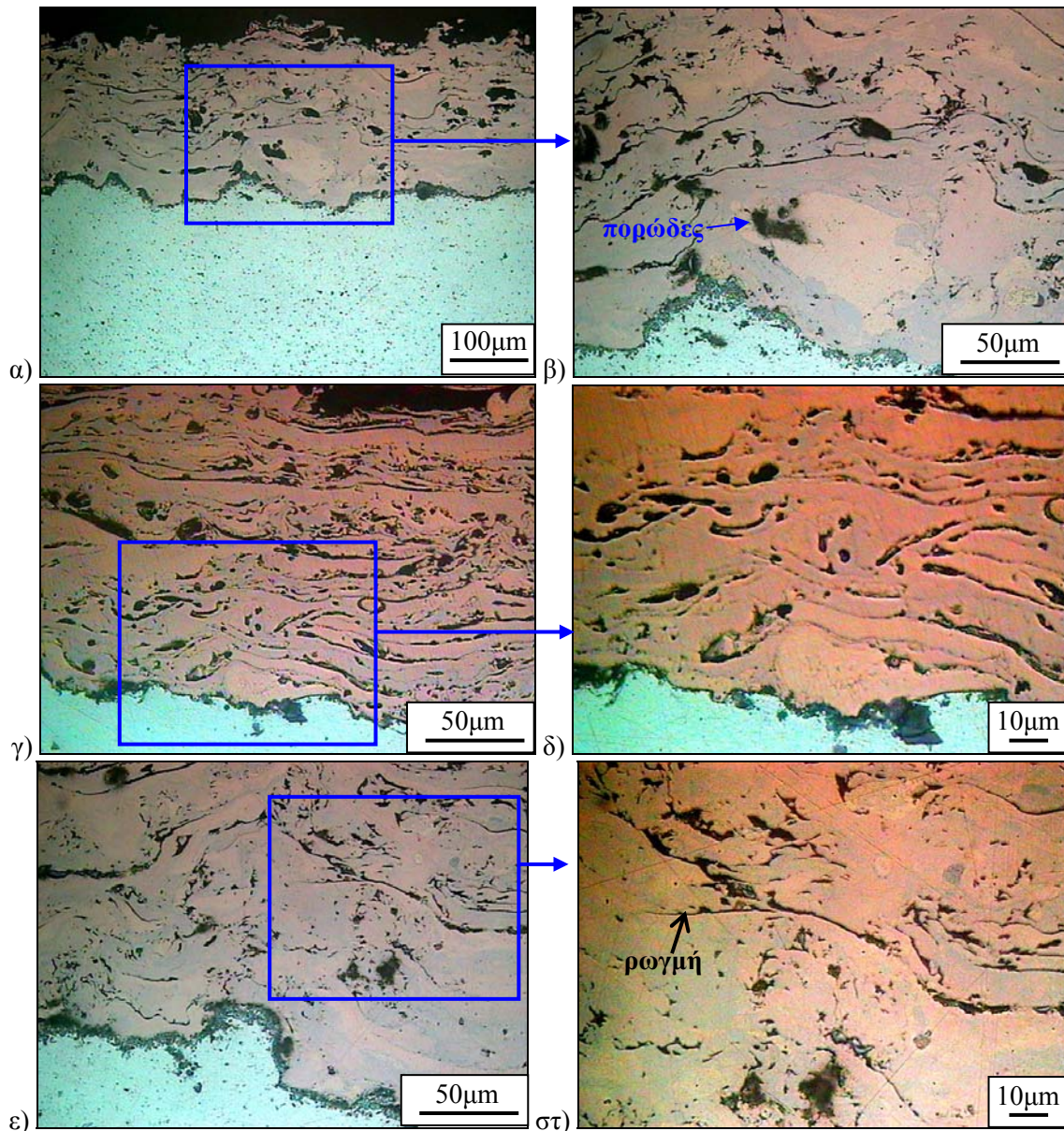


### 3.1.2.2 Επικάλυψη ψεκασμού σύρματος χαλκού με ηλεκτρικό τόξο (Wire Arc)



**Σχήμα 3.28:** α) Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο και β) μακρογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης.

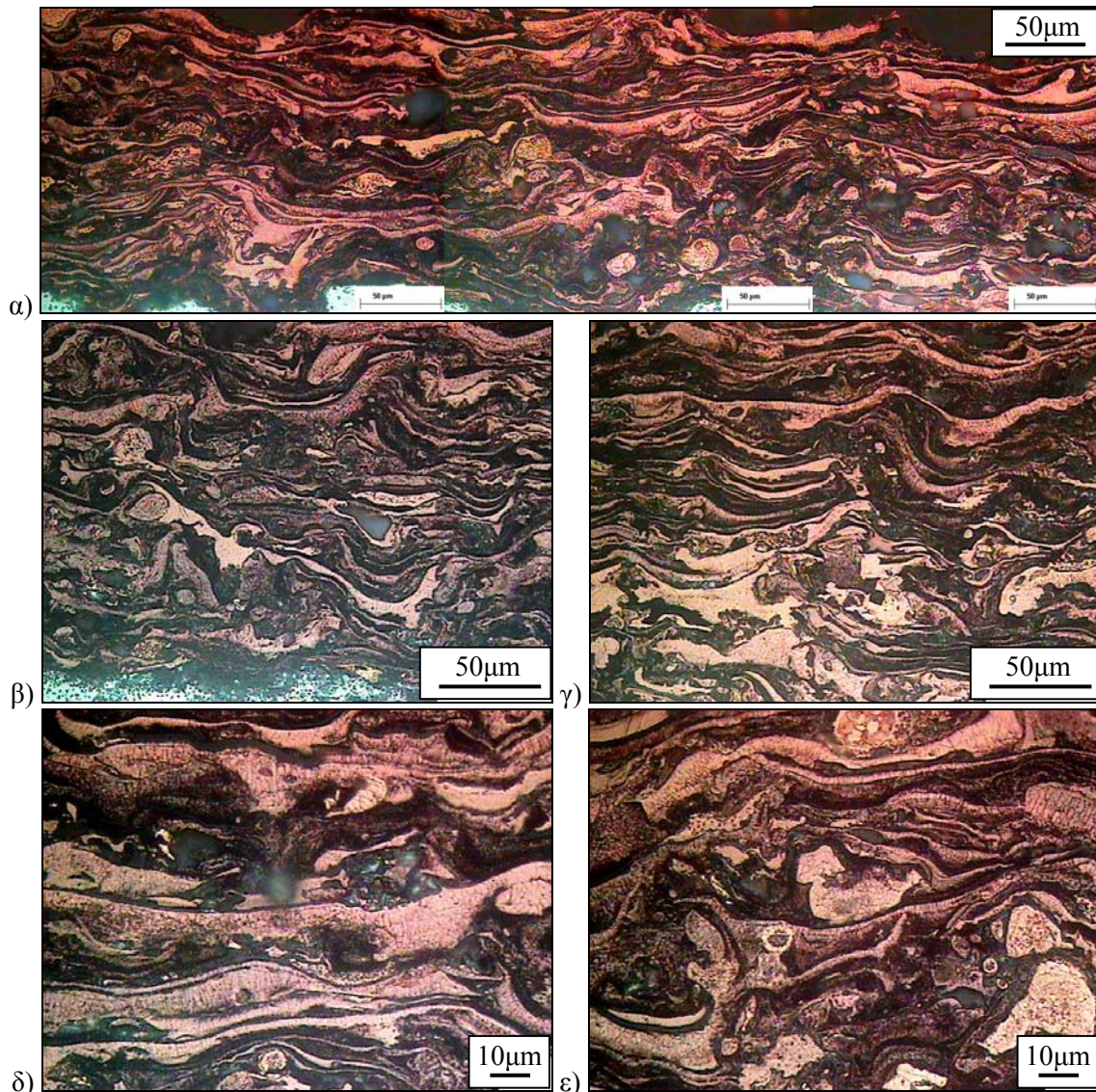
Το δοκίμιο που επικαλύφθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο, είχε διαστάσεις  $60 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$  (Σχήμα 3.28α). Το υπόστρωμα της επικάλυψης ήταν Al2017. Η επιφανειακή μέση τραχύτητα  $R_a$  μετρήθηκε με το τραχύμετρο TR100 σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (Σχήμα 3.28α). Η τιμή της δε διέφερε στις δύο διευθύνσεις, αφού ήταν  $9,0 \pm 1,0$  (διεύθ. 1) και  $9,6 \pm 1,4$  (διεύθ. 2). Η μέση τιμή του πάχους της επικάλυψης ήταν  $161 \pm 26 \mu\text{m}$ . Στο εσωτερικό της επικάλυψης υπήρχαν πόροι και ρωγμές σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με την επιφάνεια του υποστρώματος (Σχήμα 3.29). Το ποσοστό πορώδους μετρήθηκε μέσω της ανάλυσης εικόνας και ήταν ίσο με  $16,6 \pm 3,3 \%$ .



**Σχήμα 3.29:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο (χωρίς χημική προσβολή). Στα Σχήματα α), γ) & ε) σημειώνονται οι περιοχές που φαίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στα Σχήματα β) δ) και στ).

Η επικάλυψη παρουσίασε την τυπική μικροδομή σε στρώματα παράλληλα στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος (Σχήμα 3.30). Η επικάλυψη ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο σχηματίστηκε από την πρόσκρουση των υγρών σταγονιδίων, καθώς στην τεχνική αυτή τα σωματίδια τήκονται πλήρως [Stoltenhoff et al. 2006]. Οι διαφορετικές αποχρώσεις υποδεικνύουν την οξείδωση των τηγμένων σταγονιδίων. Η μικροσκληρότητα της επικάλυψης ήταν ίση με  $110 \pm 15 \text{ HV}_{0.3}$  και του υποστρώματος ήταν  $61 \pm 6 \text{ HV}_{0.3}$ .





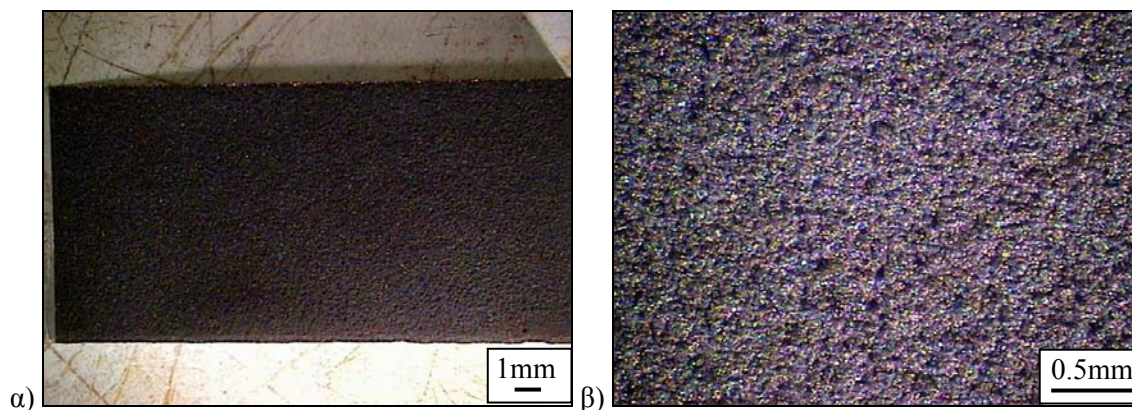
Σχήμα 3.30: Οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης χαλκού ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο μετά από χημική προσβολή.

### 3.1.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ (HVOF) ΚΑΙ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

Πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία του δοκιμίου με την επικάλυψη χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας, καθώς και των δοκιμίων με τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Α, Β και Γ. Ο σκοπός της θερμικής κατεργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασής της στη μικροδομή και τη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων. Μετά από βιβλιογραφική έρευνα επιλέχθηκε η κατεργασία σε θερμοκρασία 350° C για 1 ώρα. Η απόψυξη των δοκιμίων έγινε στον αέρα του περιβάλλοντος. Μετά τη θερμική κατεργασία η επιφάνεια των επικαλύψεων χαλκού ψυχρού ψεκασμού απέκτησε μαύρο χρώμα, ενδεικτικό της οξειδωσης που υπέστησαν (Σχήμα 3.31). Η επιφάνεια της επικάλυψης HVOF ήταν ήδη μαύρου χρώματος πριν την παραπάνω θερμική



κατεργασία, λόγω της οξειδωσής της κατά τον ψεκασμό HVOF. Συνεπώς, μακροσκοπικά δεν παρατηρήθηκε διαφορά πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.



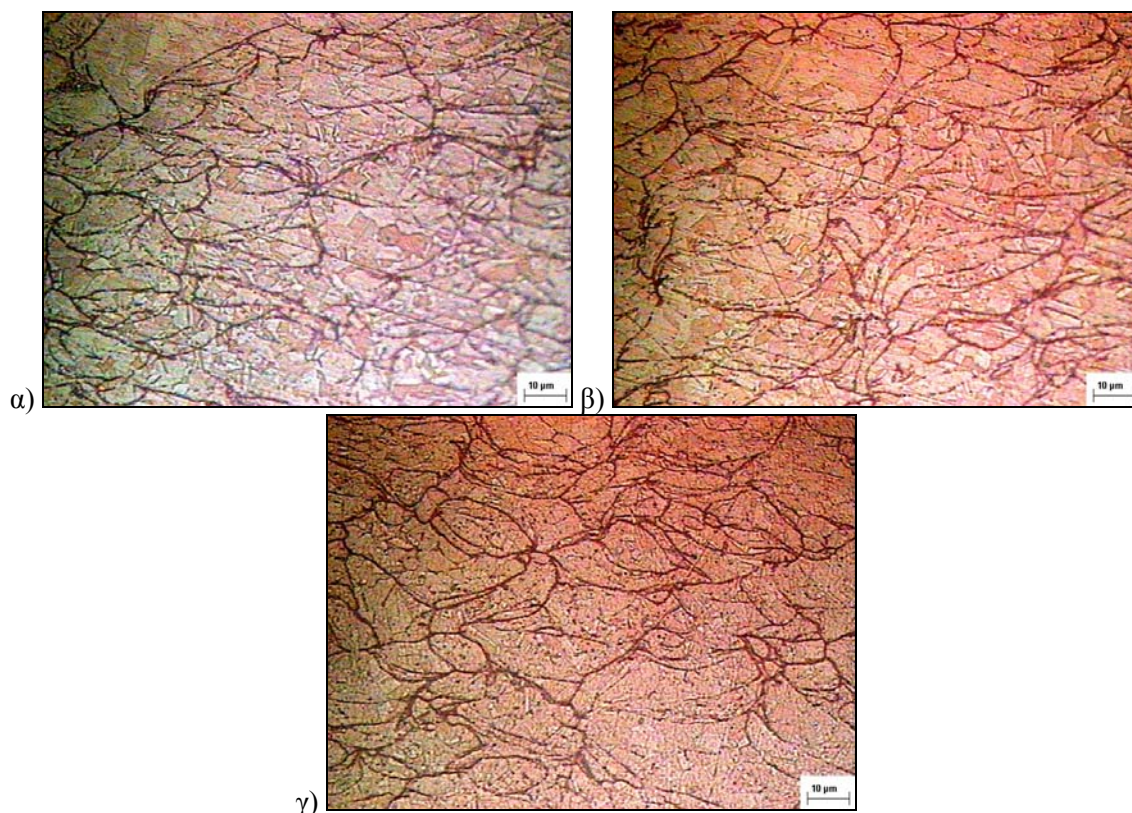
α) β) **Σχήμα 3.31:** Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Α μετά τη θερμική κατεργασία.

Οι οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού σε τομή με χημική προσβολή μετά από τη θερμική κατεργασία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.32. Η θερμική κατεργασία δεν επέδρασε στο πορώδες των επικαλύψεων, αφού αυτό ήταν ήδη αμελητέο μετά τον ψεκασμό. Στη βιβλιογραφία [Sudharshan et al. 2007a] έχει αναφερθεί ελαφρά μείωση του πορώδους επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού μετά από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 300 και 450°C σε κενό. Όμως, οι τιμές του πορώδους πριν και μετά τη θερμική κατεργασία ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους. Τα αποτελέσματα αυτά υπέδειξαν ότι μία επικάλυψη με υψηλό πορώδες δε βελτιώνεται σημαντικά με θερμική κατεργασία, αλλά θα πρέπει να γίνεται βελτιστοποίηση των παραμέτρων ψεκασμού.

Επίσης, αν και οξειδώθηκε η επιφάνεια των επικαλύψεων (Σχήμα 3.31), στο εσωτερικό τους δεν παρατηρήθηκαν οξείδια (Σχήμα 3.32). Αυτό οφείλεται στην απουσία πορώδους, το οποίο δεν επέτρεψε την είσοδο του αέρα υψηλής θερμοκρασίας στο εσωτερικό της επικάλυψης. Συγκρίνοντας τη μικροδομή των επικαλύψεων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία παρατηρήθηκαν ελαφρές αλλαγές, που υποδήλωναν την έναρξη ανακρυστάλλωσης<sup>4</sup>. Οι Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2006] έχουν επίσης αναφέρει την έναρξη ανακρυστάλλωσης σε επικαλύψεις χαλκού (με άζωτο ως αέριο διεργασίας) μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C για μία ώρα. Όπως διαπίστωσαν, οι περιοχές που σχηματίστηκαν νέοι κόκκοι ήταν αυτές που

<sup>4</sup> Η ανόπτηση ανακρυστάλλωσης ή ανακρυστάλλωση χαρακτηρίζεται από τη ριζική αναγέννηση (ανάπλαση) των κρυστάλλων που υπέστησαν ψυχρή παραμόρφωση (ενδοτράχυνση) και τη δημιουργία ενός νέου ιστού κόκκων. Το φαινόμενο συνοδεύεται από σημαντική μείωση της πυκνότητας των διαταραχών, διότι οι διαταραχές απορροφώνται από τα όρια των κόκκων του νέου ιστού. Η ανακρυστάλλωση, που συμβαίνει μετά την αποκατάσταση, μειώνει ακόμη περισσότερο την εσωτερική ενέργεια. Τα μέταλλα γίνονται πιο μαλακά και πιο όλκιμα. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της θερμικής κατεργασίας. Ο βαθμός της ανακρυστάλλωσης αυξάνεται με το χρόνο. Η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης χαλκού καθαρότητας 99.99% είναι 120°C. Μεγαλύτερη καθαρότητα του μετάλλου σημαίνει χαμηλότερη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Koivuluoto et al. 2007, Lagerbom et al. 2005].

παραμορφώθηκαν ισχυρά κατά τον ψεκασμό. Επίσης, στην εργασία των Calla et al. [Calla et al. 2005] παρατηρήθηκαν νέοι κόκκοι μετά από ανακρυστάλλωση της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού στους 500 °C για 1 ώρα.



**Σχήμα 3.32:** Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή μετά από θερμική κατεργασία και χημική προσβολή: α) & β) επικάλυψη Α και γ) επικάλυψη Γ.

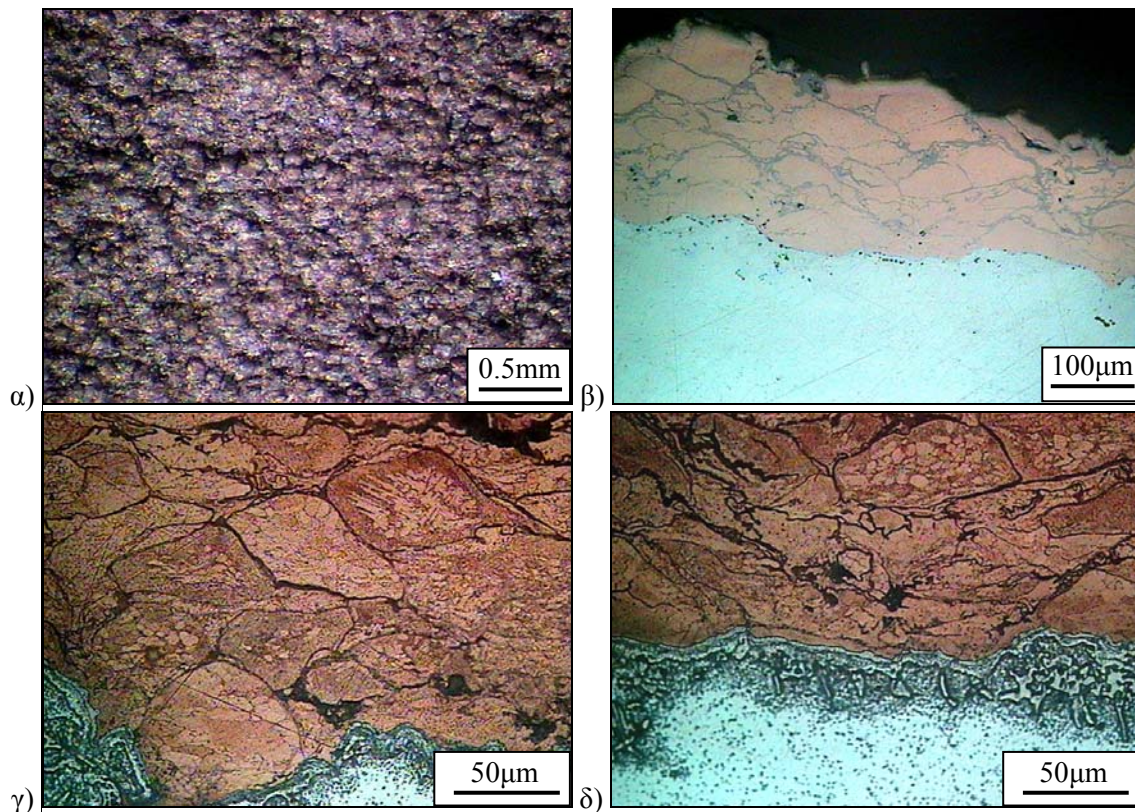
Γενικά, η ανόπτηση επηρεάζει τη μικροδομή και τις ιδιότητες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Η επίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω των μηχανισμών της αποκατάστασης, της ανακρυστάλλωσης και της ανάπτυξης των κόκκων. Για το χαλκό, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 300°C οι διαταραχές στους κόκκους αναδιατάσσονται και μπορεί να συμβεί ανακρυστάλλωση και ανάπτυξη κόκκων. Το αποτέλεσμα είναι συνήθως η μείωση της μικροσκληρότητας. Όπως έχει διατυπωθεί από τους Koivuluoto et al. [Koivuluoto et al. 2007], η θερμική κατεργασία επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού στους 200°C για 5 ώρες οδήγησε έως ένα βαθμό σε ανακρυστάλλωση. Αυτό έγινε φανερό από την παρατήρηση λιγότερων ζωνών ολίσθησης μετά την ανόπτηση. Οι ζώνες ολίσθησης ήταν ακόμη λιγότερες στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας στους 400 °C.

Η θερμική κατεργασία επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού από τους Li et al. [Li et al. 2005b, Li et al. 2006c] οδήγησε στην ενίσχυση της σύνδεσης μεταξύ των σωματιδίων, σε εμφανή ανακρυστάλλωση των επιμηκυνμένων κόκκων καθώς και σε σημαντική ανάπτυξη κόκκων. Σε έντονες συνθήκες (650 °C, 12 ώρες) η ανοπτημένη επικάλυψη παρουσίασε ισοαξονική δομή κόκκων και εξάλειψη των διεπιφανειών



μεταξύ των σωματιδίων. Σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή αυτή, δηλαδή μετά από ανόπτηση στους 350 °C για 4 ώρες, παρατηρήθηκε ανακρυστάλλωση στην επικάλυψη και ιδιαίτερα στους επιμηκυνμένους κόκκους κοντά στις διεπιφάνειες.

Στη διατριβή αυτή, στην περίπτωση της επικάλυψης HVOF τα οξείδια στα όρια των σωματιδίων υπήρχαν πριν τη θερμική κατεργασία, προέρχονταν δηλαδή από τον ψεκασμό (σύγκριση Σχημάτων 3.22, 3.23 και 3.33). Επίσης, το ποσοστό του πορώδους δε μεταβλήθηκε σημαντικά μετά τη θερμική κατεργασία.



**Σχήμα 3.33:** Επικάλυψη χαλκού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας μετά τη θερμική κατεργασία: α) μακρογραφία της επιφάνειας, β) οπτική μικρογραφία της τομής της επικάλυψης χωρίς χημική προσβολή, γ) και δ) οπτικές μικρογραφίες της τομής της επικάλυψης μετά από χημική προσβολή.

Η μέση τιμή της μικροσκληρότητας κάθε επικάλυψης σε τομή μετά τη θερμική κατεργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6. Όλες οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού απέκτησαν περίπου την ίδια τιμή μετά τη θερμική κατεργασία τους ( $\approx 70 \text{ HV}_{0.3}$ ). Η μείωση της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού μετά τη θερμική κατεργασία στους 350°C υποδηλώνει ότι πράγματι στη θερμοκρασία αυτή έλαβε χώρα ανακρυστάλλωση. Επίσης, δείχνει ότι η υψηλή τιμή μικροσκληρότητας στις επικαλύψεις μετά τον ψεκασμό, οφειλόταν στην ψυχρή παραμόρφωση (ενδοτράχυνση).



Κατά την ανόπτηση<sup>5</sup>, η αποκατάσταση και η ανακρυστάλλωση μειώνουν τις διαταραχές και συνεπώς τη σκληρότητα [Stoltenhoff et al. 2006].

**Πίνακας 3.6:** Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων HVOF και ψυχρού ψεκασμού χαλκού μετά τη θερμική κατεργασία στους 350° C για 1 ώρα.

<i>Επικάλυψη</i>	<i>Μικροσκληρότητα HV<sub>0.3, 20sec</sub></i>
<i>A</i>	68 ± 4
<i>B</i>	72 ± 2
<i>Γ</i>	74 ± 1
<i>HVOF</i>	111 ± 8

Στην περίπτωση της επικάλυψης HVOF η μικροσκληρότητα μετά τη θερμική κατεργασία ήταν λίγο μικρότερη (κατά 12 HV) από την τιμή της πριν τη θερμική κατεργασία. Η μικρή αυτή μείωση της μικροσκληρότητας οφείλεται στο ότι η ανακρυστάλλωση της επικάλυψης HVOF εμποδίστηκε από την παρουσία των οξειδίων στο εσωτερικό της [Stoltenhoff et al. 2006]. Έτσι, η επικάλυψη HVOF είχε υψηλότερη σκληρότητα από τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού μετά τη θερμική κατεργασία. Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού, δηλαδή, ήταν πιο ευαίσθητες στη θερμική κατεργασία στους 350°C για 1 ώρα απ' ότι η επικάλυψη HVOF. Βέβαια, γενικά η τιμή της μικροσκληρότητας που αποκτούν οι επικαλύψεις εξαρτάται από τη θερμοκρασία της κατεργασίας.

Παρόμοιες μεταβολές της μικροσκληρότητας επικαλύψεων χαλκού ψυχρού ψεκασμού και ψεκασμού HVOF έχουν παρατηρηθεί από τους Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2006]. Η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν 150 HV<sub>0.3</sub> και άρχισε να μειώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες κατεργασίας, δηλ. στους 125°C. Σε θερμοκρασία 350 °C η τιμή της ήταν 80 HV<sub>0.3</sub>. Η επικάλυψη HVOF μετά τον ψεκασμό είχε μικροσκληρότητα 125 HV<sub>0.3</sub>, που ήταν μικρότερη από αυτήν της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού. Η τιμή αυτή διατηρήθηκε μέχρι θερμοκρασία ανόπτησης 250 °C, ενώ στους 350 °C μειώθηκε σε 110 HV<sub>0.3</sub>. Οι τιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων με τις δύο τεχνικές, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, ήταν παρόμοιες με αυτές της παρούσας διατριβής.

Οι Xiong et al. [Xiong et al. 2005] μελέτησαν τη θερμική κατεργασία επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού σε θερμοκρασίες 100, 200 και 300°C. Όπως ανέφεραν, η μικροσκληρότητα μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, από 161 HV<sub>0.2</sub> μειώθηκε σε 144 HV<sub>0.2</sub> στους 100 °C και σε 113 HV<sub>0.2</sub> στους 200°C. Στους 300°C η μικροσκληρότητα μειώθηκε σημαντικά και ήταν ίση με 92 HV<sub>0.2</sub>. Επίσης, οι Lagerbom et al. [Lagerbom et al. 2005] παρατήρησαν ότι σημαντική αλλαγή στη μικροσκληρότητα επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού υπήρξε σε θερμοκρασία

<sup>5</sup> Ο όρος ανόπτηση, με τη γενική του έννοια, χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει κάθε κατεργασία, η οποία συμβάλλει ώστε το μέταλλο να προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας του σε φυσικοχημικό επίπεδο ή σε επίπεδο δομής [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].

υψηλότερη από 200 °C. Στους 300 °C η μικροσκληρότητα ήταν περίπου 95 HV<sub>0.1</sub>. Παρομοίως, απότομη μεταβολή της μικροσκληρότητας επικάλυψης χαλκού διαπιστώθηκε από τους Borchers et al. [Borchers et al. 2005] σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 και 400°C. Οι Sudharshan et al. [Sudharshan et al. 2007b] ανέφεραν μείωση της μικροσκληρότητας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού μετά από θερμική κατεργασία στους 300, 600 και 950 °C. Στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας στους 300 °C η τιμή της ήταν περίπου 90 HV<sub>0.1</sub>. Σε άλλη μελέτη τους οι Sudharshan et al. [Sudharshan et al. 2007a] παρατήρησαν μείωση της μικροσκληρότητας σε περίπου 85 HV<sub>0.1</sub> μετά από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 300 και 450°C.

Επίσης, στην εργασία των Mäkinen et al. [Mäkinen et al. 2006] η μικροσκληρότητα της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού μειώθηκε μετά από θερμική κατεργασία στους 200, 400 και 600°C. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στην ανόπτηση αποκατάστασης, στην ανακρυστάλλωση και στην ανάπτυξη των κόκκων. Ειδικότερα, στους 400 °C η μικροσκληρότητα ήταν ίση με 76 HV<sub>0.1</sub>, δηλαδή σχεδόν ίδια με αυτή που μετρήθηκε στις επικαλύψεις της παρούσας μελέτης για κατεργασία στους 350 °C. Οι Li et al. [Li et al. 2005b, Li et al. 2006c] ανέφεραν σημαντική μείωση της μικροσκληρότητας επικάλυψης χαλκού ψυχρού ψεκασμού με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Μετά από θερμική κατεργασία στους 350 °C η μικροσκληρότητα ήταν περίπου 85-90 HV<sub>0.2</sub>. Στη θερμοκρασία αυτή, ο χρόνος δεν επηρέασε σε μεγάλο βαθμό την τιμή της μικροσκληρότητας. Αυτό συνέβη επειδή ο ρυθμός ανάπτυξης των κόκκων ήταν χαμηλός σε αυτή τη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, παρόλο που έλαβε χώρα ανακρυστάλλωση. Οι Borchers et al. [Borchers et al. 2005, Sudharshan et al. 2007a] παρατήρησαν ότι, ακόμη και μετά από ανόπτηση στους 600°C η μείωση της μικροσκληρότητας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού ήταν μικρότερη από αυτήν του χαλκού που έχει παραμορφωθεί με άλλες διεργασίες π.χ. ψυχρή έλαση. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε σε ατέλειες και συγκεκριμένα στο σχηματισμό βρόγχων διαταραχών. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της μελέτης των Li et al. [Li et al. 2005b, Li et al. 2006c] υπέδειξαν πως οι βρόγχοι διαταραχών στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού μπορούν να απομακρυνθούν με ανόπτηση για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (12 ώρες στους 650 °C).

Η χαμηλή ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης του χαλκού περιορίζει την ανόπτηση αποκατάστασης κατά τη θερμική κατεργασία επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Έτσι, οι αλλαγές στη μικροδομή πραγματοποιούνται μόνο όταν αρχίζει η ανακρυστάλλωση [Calla et al. 2005, Calla et al. 2006]. Από τα αποτελέσματα της μελέτης των Calla et al. [Calla et al. 2005] βρέθηκε ότι η μικροσκληρότητα της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού χαλκού παρέμεινε ίδια μέχρι τους 250 °C. Η τιμή της μειώθηκε μετά από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 300 °C και υψηλότερες. Σε άλλη εργασία τους [Calla et al. 2006] συγκρίθηκε η επίδραση δύο διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας του αερίου διεργασίας (ήλιο). Το υλικό που ψεκάστηκε στη μικρότερη θερμοκρασία αερίου (25°C)

και είχε χαμηλότερη πυκνότητα διαταραχών, παρουσίασε ανακρυστάλλωση σε θερμοκρασία κατεργασίας 100 °C και μείωση της μικροσκληρότητας. Σε θερμοκρασία ανόπτησης 300°C η μικροσκληρότητα ήταν ίση με 90HV (kgf/mm<sup>2</sup>). Όμως, στην επικάλυψη χαλκού που ψεκάστηκε με υψηλότερη θερμοκρασία αερίου (250°C) οι διαταραχές εμπόδισαν την ανακρυστάλλωση μέχρι τους 200 °C. Η ανακρυστάλλωση έλαβε χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συνοδεύθηκε από μείωση της μικροσκληρότητας. Μετά την ανόπτηση στους 400 °C η μικροσκληρότητα είχε τιμή 90 HV (kgf/mm<sup>2</sup>).

Οι Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2006] ανέφεραν ότι η μείωση της μικροσκληρότητας επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Cu με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης ήταν λιγότερο απότομη σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς που είχε υποστεί ψυχρή έλαση. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην ιδιαίτερα ανομοιομορφη μικροδομή των επικαλύψεων. Οι διαφορετικές πυκνότητες διαταραχών που παρατηρήθηκαν τοπικά στο εσωτερικό των σωματιδίων, αντιπροσώπευαν διαφορετικές θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης. Οι περιοχές με χαμηλότερη πυκνότητα διαταραχών ή οι περιοχές που είχαν υποστεί δυναμική ανακρυστάλλωση (και συνεπώς είχαν πολύ λεπτόκοκκη μικροδομή) κατά τον ψεκασμό, πιθανόν να απαιτούσαν υψηλότερες θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης σε σχέση με τις περιοχές υψηλής πυκνότητας διαταραχών όπου η αποκατάσταση προηγείται της ανακρυστάλλωσης. Επίσης, ανέφεραν ότι περιοχές που είχαν ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα διαταραχών τοπικά, και συνεπώς χαμηλότερες θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης, μπορεί να ανακρυσταλλωθούν από τη θερμότητα κατά τη διεργασία του ψεκασμού.

### **3.1.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ**

Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού παρουσίασαν αμελητέα οξειδωση, ενώ η επιφάνεια των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού και ιδιαίτερα της επικάλυψης HVOF οξειδώθηκε κατά τον ψεκασμό. Επίσης, η επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού (7-11μm) ήταν αρκετά χαμηλότερη από αυτήν της επικάλυψης HVOF (≈16μm), αλλά και χαμηλότερη ή περίπου ίση με αυτήν της επικάλυψης ψεκασμού σύρματος (≈9μm). Όσον αφορά το πορώδες, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού ήταν συμπαγείς και το πορώδες τους ήταν αμελητέο. Αντιθέτως, στην επικάλυψη HVOF το πορώδες ήταν περίπου 1,3% και εντοπίστηκε μεταξύ των μερικών τηγμένων σωματιδίων. Στην επικάλυψη ψεκασμού σύρματος το ποσοστό του πορώδους και των κενών παραλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος, ήταν ιδιαίτερα υψηλό (≈17%).

Στον ψυχρό ψεκασμό δε λαμβάνει χώρα τήξη των σωματιδίων. Η δημιουργία των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού βασίστηκε στην έντονη πλαστική παραμόρφωση των

σωματιδίων που προσέκρουσαν με μεγάλη ταχύτητα και στη συμπίεση που δέχθηκαν από τα επόμενα σωματίδια. Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού σχηματίστηκαν με τη συνδυασμένη δράση της κινητικής ενέργειας των σωματιδίων που ψεκάστηκαν και της υψηλής θερμοκρασίας που οδηγεί στην πλήρη ή μερική τήξη τους. Τα σωματίδια στην επικάλυψη φλόγας υψηλής ταχύτητας είχαν διατηρήσει το σφαιρικό τους σχήμα σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με αυτά στην επικάλυψη ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο, τα οποία ήταν πλήρως τηγμένα. Επίσης, ο ψυχρός ψεκασμός κατέστησε εφικτή την απόθεση του χαλκού, χωρίς να συμβεί οξειδωση. Το μόνο στοιχείο που ανιχνεύθηκε στο εσωτερικό των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν ο χαλκός. Αντιθέτως, στις επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού λόγω της υψηλής θερμοκρασίας δημιουργήθηκαν οξείδια, τα οποία παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό των επικαλύψεων. Στην επικάλυψη HVOF τα οξείδια βρίσκονταν στα όρια μεταξύ των σωματιδίων και στην επικάλυψη ψεκασμού σύρματος παρουσίασαν την τυπική δομή σε στρώματα παράλληλα στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος.

Συγκρίνοντας τις επικαλύψεις που είχαν το ίδιο περίπου πάχος (της τάξης των 200μm), διαπιστώθηκε ότι η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν σημαντικά μεγαλύτερη (150 HV<sub>0.3</sub>) από αυτήν των επικαλύψεων των δύο τεχνικών θερμικού ψεκασμού (φλόγας υψηλής ταχύτητας 123 HV<sub>0.3</sub> και σύρματος με ηλεκτρικό τόξο 110 HV<sub>0.3</sub>). Η υψηλή μικροσκληρότητα στην περίπτωση του ψυχρού ψεκασμού αποδόθηκε στην ισχυρότερη ενδοτράχυνση και στην υψηλή πυκνότητα διαταραχών.

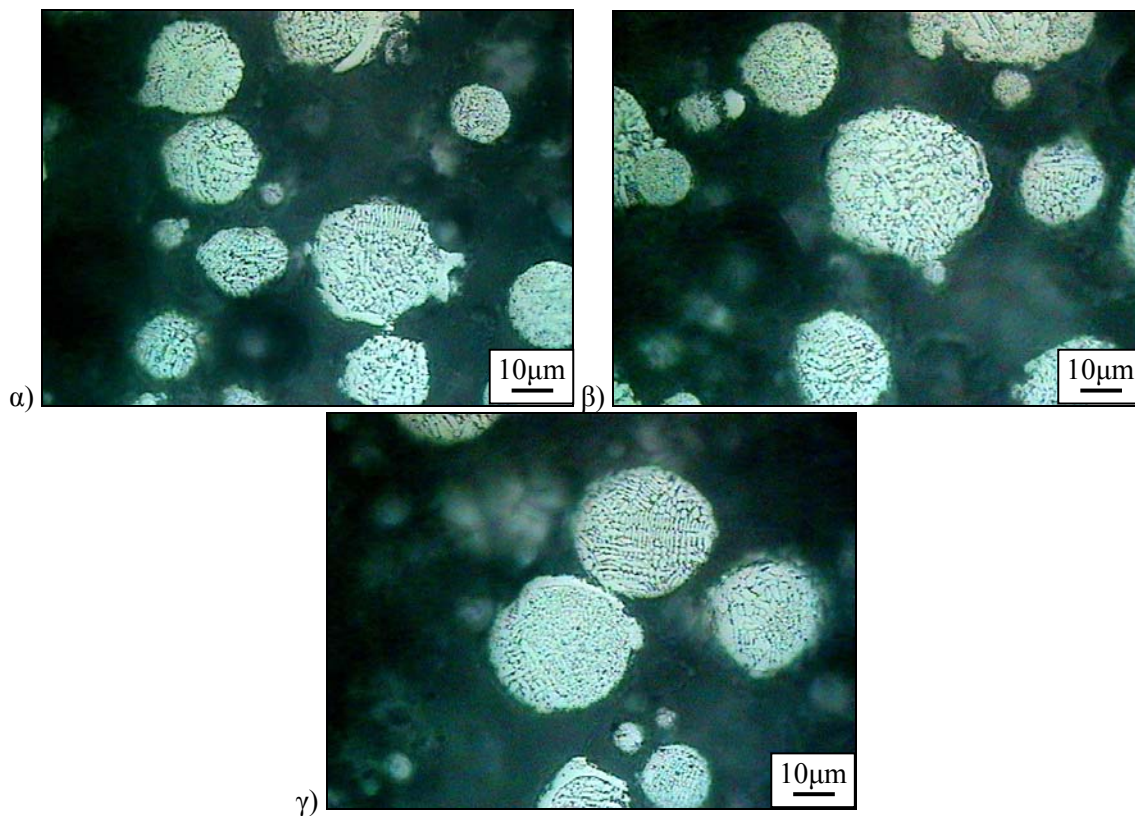
Η θερμική κατεργασία των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού είχε ως αποτέλεσμα την ανακρυστάλλωσή τους και τη μείωση της μικροσκληρότητάς τους σε τιμές περίπου 70 HV<sub>0.3</sub>. Στην περίπτωση της επικάλυψης HVOF η μικροσκληρότητα μειώθηκε λιγότερο σε σχέση με τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού, εξαιτίας του ότι η ανακρυστάλλωση εμποδίστηκε από την παρουσία των οξειδίων στο εσωτερικό της. Έτσι, η επικάλυψη HVOF είχε υψηλότερη σκληρότητα από τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού μετά τη θερμική κατεργασία.

## 3.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ CoNiCrAlY

### 3.2.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ CoNiCrAlY

#### 3.2.1.1 Η σκόνη CoNiCrAlY και τα υποστρώματα ψεκασμού

Οι συνθήκες ψεκασμού της σκόνης CoNiCrAlY έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, §2.2.3.2. Τα σωματίδια της σκόνης, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.34, είχαν σφαιρική μορφολογία και ήταν συμπαγή. Οι επικαλύψεις CoNiCrAlY που μελετήθηκαν, ψεκάστηκαν σε υπόστρωμα Hastelloy X. Υπενθυμίζεται ότι χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα στο οποίο έγινε μόνο καθαρισμός, αλλά και υπόστρωμα στο οποίο πριν τον ψεκασμό είχε πραγματοποιηθεί αμμοβολή.

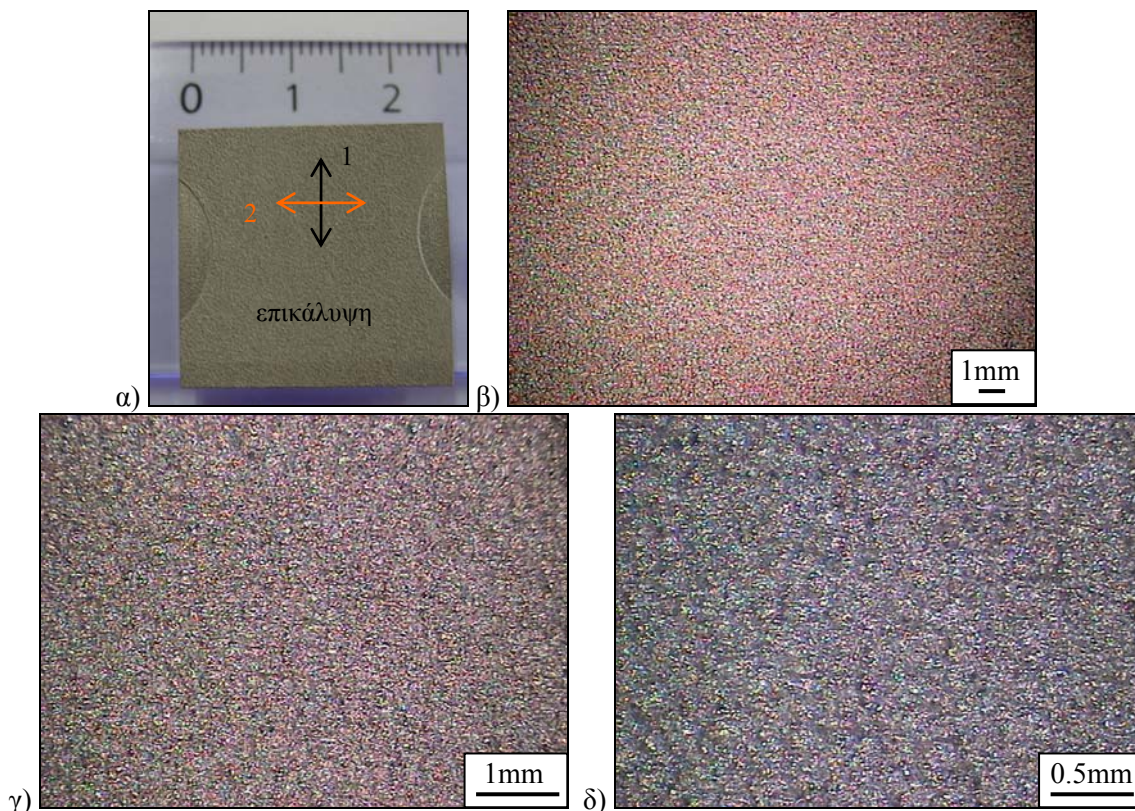


**Σχήμα 3.34:** Οπτικές μικρογραφίες των σωματιδίων CoNiCrAlY σε τομή μετά από χημική προσβολή (διάλυμα: 30ml HCl + 7ml H<sub>2</sub>O + 3ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



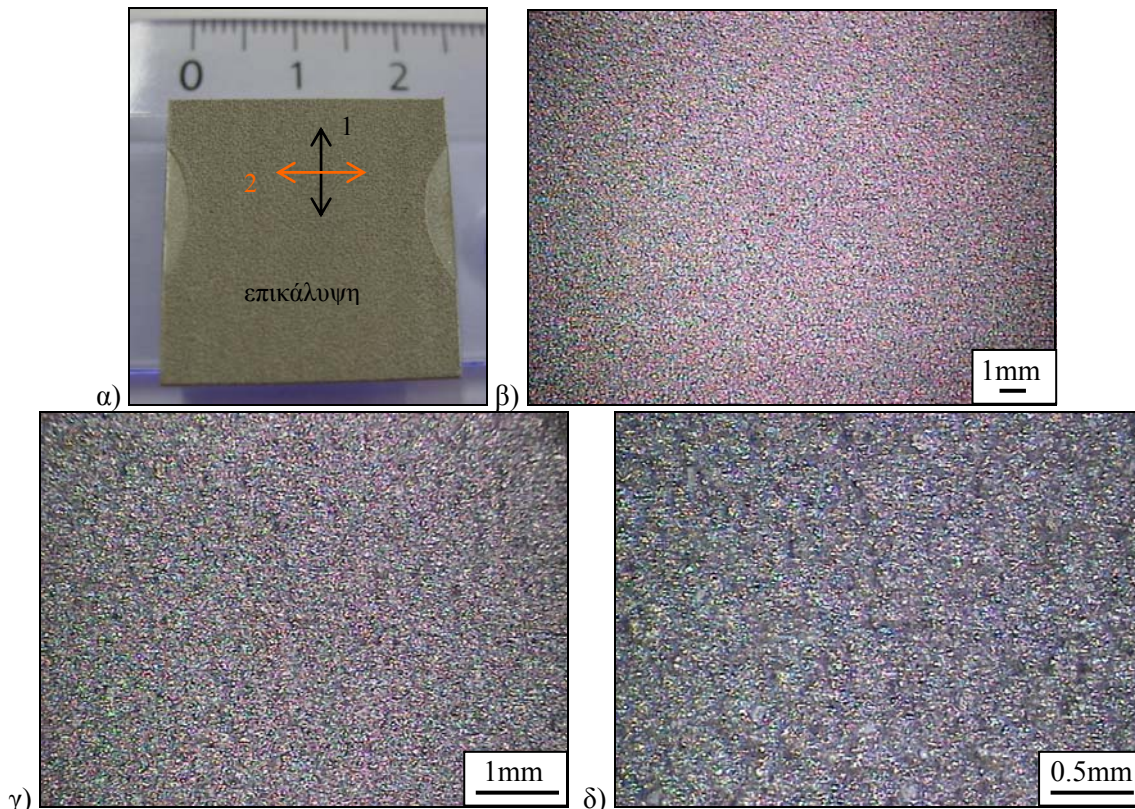
### 3.2.1.2 Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων

Τα επικαλυμμένα δοκίμια είχαν διαστάσεις περίπου  $23 \times 23 \times 4.5 \text{ mm}^3$  (Σχήμα 3.35α και 3.36α). Η επιφανειακή μέση τραχύτητα Ra μετρήθηκε σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (διευθύνσεις που σημειώνονται ως “1” και “2” στα Σχήματα 3.35α και 3.36α). Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7, πραγματοποιήθηκαν με το τραχύμετρο TR100 και με το προφιλόμετρο TR200. Οι επικαλύψεις είχαν μέση τραχύτητα της τάξεως των 13-15,5  $\mu\text{m}$ . Ο ψεκασμός σε αμμοβολημένο ή μη υπόστρωμα δεν επηρέασε την τιμή της επιφανειακής τραχύτητας, αφού οι επικαλύψεις στα δύο διαφορετικά υποστρώματα παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές Ra. Επίσης, δε διαπιστώθηκαν διαφορές στις δύο διευθύνσεις μέτρησης. Λόγω των χαρακτηριστικών της απόθεσης από την πρόσκρουση των στερεών σωματιδίων, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού παρουσιάζουν γενικότερα σχετικά υψηλή επιφανειακή τραχύτητα. Εάν επιθυμείται η μείωση της επιφανειακής τραχύτητας μπορεί να γίνει σφαιροβολή, όπως πραγματοποιήθηκε στις νανο-επικαλύψεις NiCrAlY στην εργασία των Zhang et al. [Zhang et al. 2008b].



**Σχήμα 3.35:** Δοκίμιο επικαλυμμένο με CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X χωρίς αμμοβολή: α) κάτοψη του δοκιμίου, β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού.





**Σχήμα 3.36:** Δοκίμιο επικαλυμμένο με CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Hastelloy X με αμμοβολή: α) κάτωψη του δοκιμίου, β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης ψυχρού ψεκάσμου.

**Πίνακας 3.7:** Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων CoNiCrAlY ψυχρού ψεκάσμου.

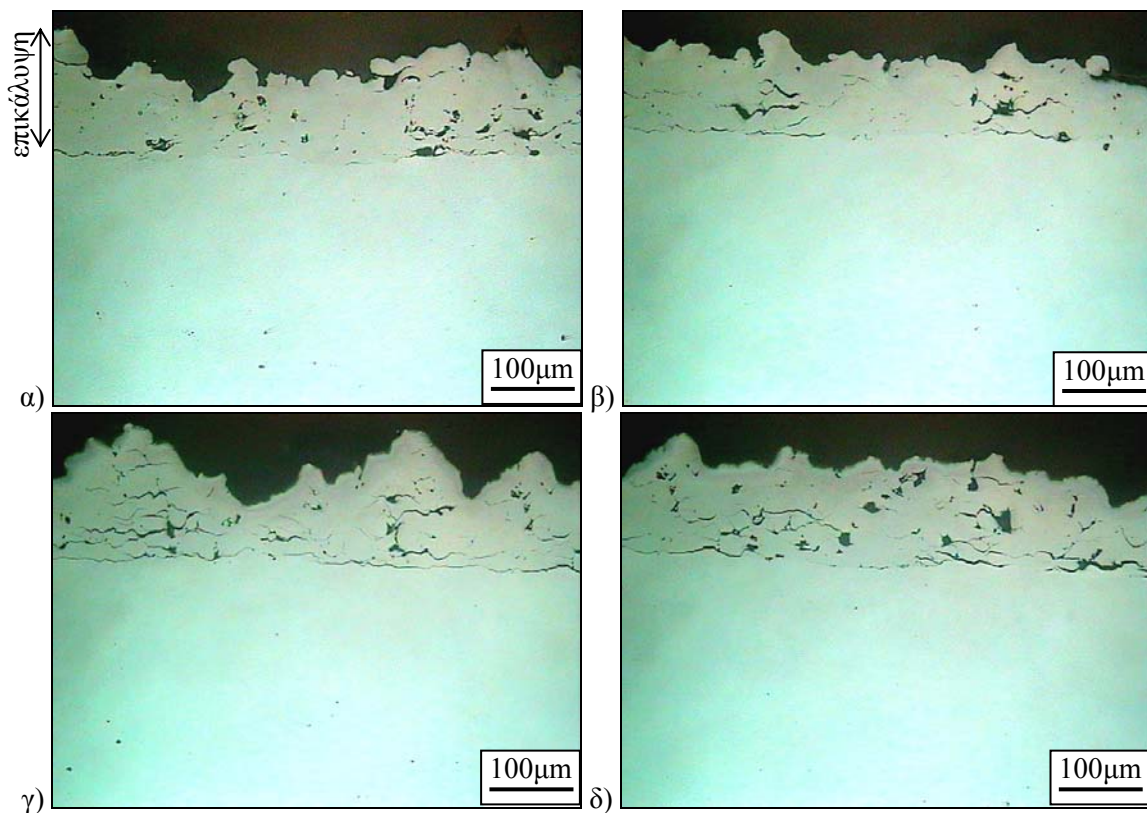
Επικάλυψη CoNiCrAlY	Τραχύμετρο TR 100 Surface Roughness Tester		Προφیلόμετρο TR200 TIME	
	Ra (μm) διεύθυνση 1*	Ra (μm) διεύθυνση 2*	Ra (μm) διεύθυνση 1	Ra (μm) διεύθυνση 2
σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή	13,4 ± 0.6	13,1 ± 0.6	14,3 ± 1.6	15,4 ± 2.2
σε υπόστρωμα με αμμοβολή	13,6 ± 1.1	13,3 ± 0.6	14,6 ± 1.5	15,0 ± 1.5

\* Σημειώνονται στα Σχήματα 3.35α και 3.36α. Η διεύθυνση 1 είναι παράλληλη στη διεύθυνση ψεκάσμου

### 3.2.1.3 Πάχος των επικαλύψεων και ύπαρξη πορώδους-ρωγμών σε αυτές

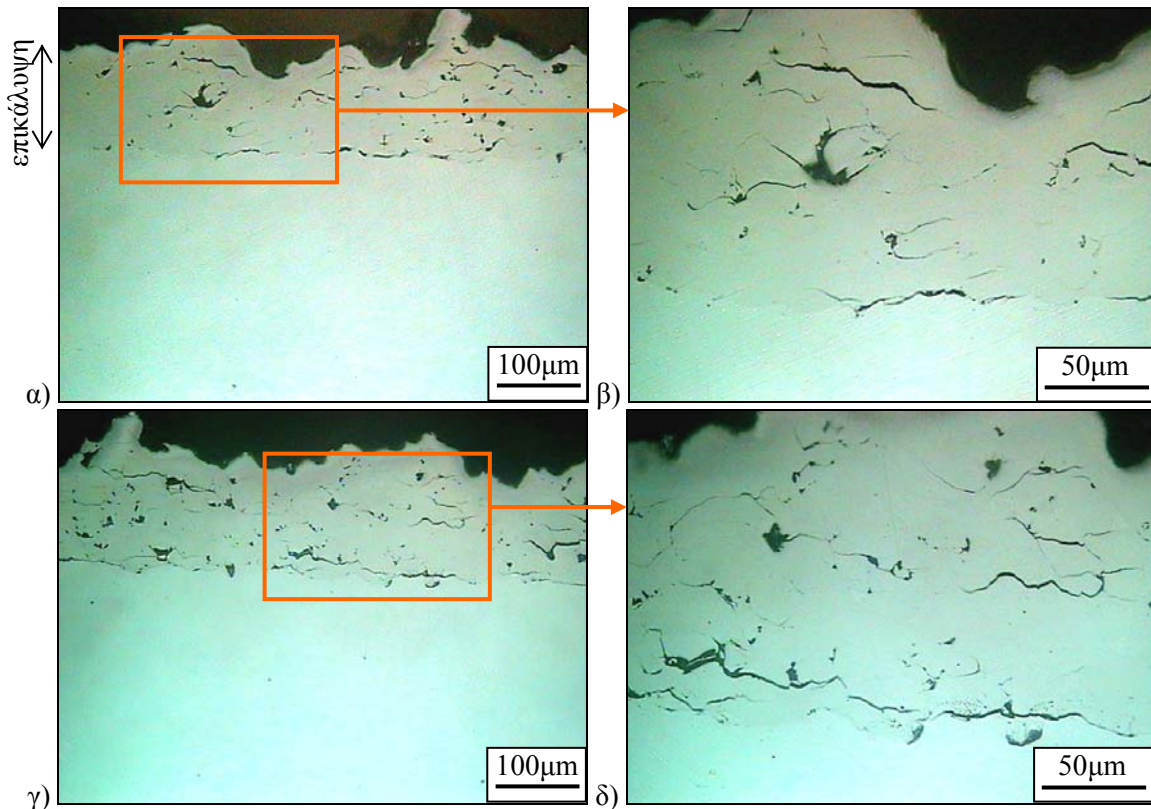
Η μέση τιμή του πάχους των επικαλύψεων σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή και σε υπόστρωμα με αμμοβολή ήταν  $109 \pm 19 \mu\text{m}$  και  $124 \pm 27 \mu\text{m}$ , αντίστοιχα. Το πάχος της επικάλυψης μπορεί να επηρεαστεί από την κοκκομετρία της σκόνης τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται. Σε μελέτη των Richer et al. [Richer et al. 2006] διαπιστώθηκε ότι, το πάχος της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με σωματίδια μεγέθους περίπου  $20 \mu\text{m}$  ήταν οκτώ φορές μεγαλύτερο από αυτό της επικάλυψης με σωματίδια τροφοδοσίας  $45 \mu\text{m}$ . Η μείωση της ταχύτητας εξαιτίας του αυξημένου μεγέθους σωματιδίων ( $45 \mu\text{m}$ ) είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη πλαστική παραμόρφωση και τον περιορισμό της ανάπτυξης-χτισίματος της επικάλυψης.

Στις τομές των επικαλύψεων (Σχήματα 3.37 και 3.38) φαίνεται η τραχεία επιφάνεια και η ύπαρξη προεξοχών. Επίσης, η παρατήρηση των τομών των επικαλύψεων στο οπτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποκάλυψε την ύπαρξη πορώδους και μικρορωγμών. Τα κενά αυτά και οι μικρορωγμές είχαν, στην πλειονότητά τους, διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος και υποδήλωναν ότι η συνάφεια στο εσωτερικό των επικαλύψεων δεν ήταν πολύ καλή (Σχήματα 3.37 και 3.38). Το ποσοστό του πορώδους και των κενών-ρωγμών στην επικάλυψη σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή κυμάνθηκε από 2 έως 6%, με μέση τιμή  $4,2 \pm 1,4$  %. Αντίστοιχα ποσοστά μετρήθηκαν και στην περίπτωση της επικάλυψης στο υπόστρωμα με αμμοβολή. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του πορώδους και των μικρορωγμών κυμάνθηκε από 2 έως 7,3%, με μέση τιμή  $4,2 \pm 2,2$  %. Από τα αποτελέσματα αυτά ήταν φανερό ότι η προετοιμασία του υποστρώματος πριν τον ψεκασμό, εάν δηλαδή είχε γίνει ή όχι αμμοβολή σε αυτό, δεν επηρέασε το πάχος και το ποσοστό πορώδους της επικάλυψης. Η ύπαρξη πόρων και ρωγμών στο εσωτερικό της επικάλυψης σημαίνει πως η πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων δεν ήταν η απαιτούμενη για τη δημιουργία συμπαγούς επικάλυψης. Αντίθετα, στις περιοχές που το πορώδες ήταν περιορισμένο και δεν υπήρχαν ρωγμές, προσέκρουσαν σωματίδια με επαρκή κινητική ενέργεια που παραμορφώθηκαν πλαστικά.



**Σχήμα 3.37:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή.





**Σχήμα 3.38:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα που έχει υποστεί αμμοβολή.

Στη βιβλιογραφία [Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2005, Richer et al. 2010, Stoltenhoff et al. 2002a, Voyer et al. 2003] έχει αναφερθεί πορώδες 5% για επικαλύψεις κραμάτων νικελίου (NiCr) που ψεκάστηκαν με αέρα και αμελητέο έως 6% πορώδες για επικαλύψεις (NiCr, MCrAlY, NiCrAlY, CoNiCrAlY) που ψεκάστηκαν με ήλιο (ή ήλιο ως προωθητικό αέριο και άζωτο για τη μεταφορά της σκόνης). Επίσης, έχουν παραχθεί συμπαγείς επικαλύψεις CoNiCrAlY σε υπόστρωμα Inconel 625 (υπερκράμα νικελίου) με άζωτο ως αέριο διεργασίας [Ichikawa et al. 2007b, Ichikawa et al. 2008]. Με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού και με αέριο διεργασίας ήλιο έχουν σχηματιστεί νανο-επικαλύψεις NiCrAlY με μικρό πορώδες [Zhang et al. 2008b].

Για τον ψυχρό ψεκασμό MCrAlY απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία (π.χ. 650°C) από ότι για άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα για το αλουμίνιο (120 °C) [Davis 2004, Karthikeyan et al. 2003]. Η υψηλή αντοχή των υπερκραμάτων MCrAlY (π.χ. αντοχή σε εφελκυσμό NiCoCrAlY: τάση διαρροής 917MPa, τάση θραύσης 1207 MPa) αυξάνει τη δυσκολία απόθεσης των σωματιδίων τους μέσω πλαστικής παραμόρφωσης [Li et al. 2007a, Li et al. 2007e]. Για τα υλικά με διατεταγμένο κρυσταλλικό πλέγμα, που είναι δύσκολο να παραμορφωθούν πλαστικά ακόμη και σε αυξημένες θερμοκρασίες όπως τα κράματα MCrAlY, απαιτούνται υψηλότερες ταχύτητες πρόσκρουσης των σωματιδίων [Li et al. 2007a, Li et al. 2007e, Raletz et al. 2006a, Stoltenhoff et al. 2002b]. Στη βιβλιογραφία [Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2006a, Stoltenhoff et al. 2002b] έχουν αναφερθεί τιμές ταχύτητας σωματιδίων κραμάτων νικελίου (NiCrAlY, CoNiCrAlY,

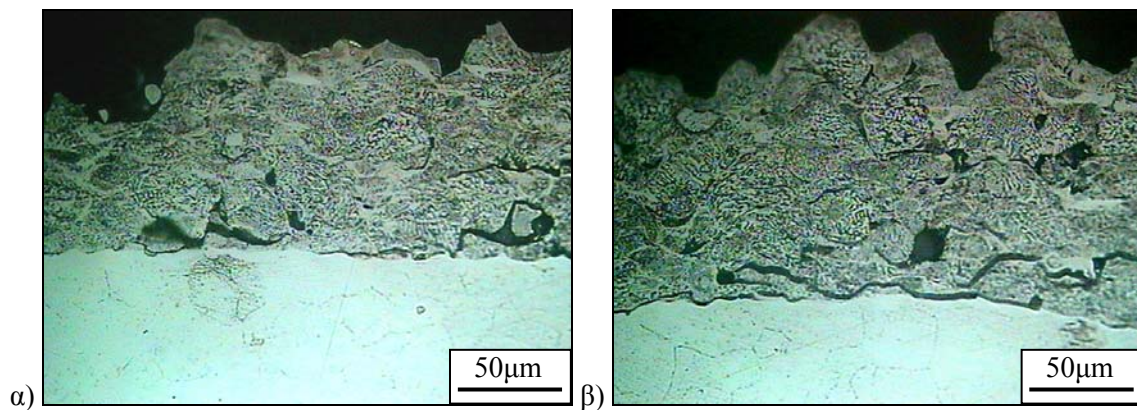
Hastelloy C, MCrAlY) από 852 m/s έως 1000 m/s. Η κρίσιμη ταχύτητα σωματιδίων MCrAlY έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου από 750 έως 900 m/s [Gärtner et al. 2006c, Raletz et al. 2004]. Λόγω της σχετικά υψηλής κρίσιμης ταχύτητας των κραμάτων νικελίου (π.χ. NiCr, MCrAlY) κατά τον ψυχρό ψεκασμό, η χρήση του ηλίου ή μίγματος αζώτου και ηλίου ως αερίου διεργασίας είναι απαραίτητη για την επίτευξη επικαλύψεων υψηλής ποιότητας [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Jodoin et al. 2006a, Li et al. 2007a, Li et al. 2007e, Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2005, Raletz et al. 2006a, Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b, Voyer et al. 2003]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, στην εργασία των Li et al. [Li et al. 2007a, Li et al. 2007e] χρησιμοποιώντας αέρα ως επιταχυντικό αέριο σχηματίστηκε επικάλυψη NiCoCrAlTaY με πάχος μόνο 10μm. Η δημιουργία επικάλυψης MCrAlY επάνω στο πρώτο στρώμα MCrAlY είναι αρκετά δύσκολη κατά τον ψυχρό ψεκασμό, εξαιτίας της υψηλής σκληρότητας του υλικού αυτού [Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2005].

Η επίδραση της φύσης του αερίου της διεργασίας (N<sub>2</sub> ή He) στην ταχύτητα των σωματιδίων MCrAlY στην έξοδο του ακροφυσίου έχει μελετηθεί από τους Voyer et al. [Voyer et al. 2003]. Από τα αποτελέσματά τους έγινε φανερό ότι, η χρήση ηλίου ως αέριο διεργασίας αντί για άζωτο επέφερε δραστική αύξηση (περίπου 75%) της ταχύτητας των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα των σωματιδίων MCrAlY στην έξοδο του ακροφυσίου κυμάνθηκε από 500 έως 700 m/s για αέριο άζωτο και από 900 έως 1200 m/s για αέριο ήλιο. Επίσης, η χρήση του ηλίου μείωσε την θερμοκρασία των σωματιδίων κατά 100°C. Συνεπώς, ο συνδυασμός υψηλότερης ταχύτητας και χαμηλότερης θερμοκρασίας σωματιδίων, που συνδέεται με τη χρήση του ηλίου, ευνοεί την παραγωγή επικαλύψεων υψηλής ποιότητας με εξαιρετικά χαμηλά ποσοστά πορώδους και οξειδίων. Οι βιομηχανίες αερίων έχουν αναπτύξει και αναπτύσσουν συστήματα ανάκτησης-ανακύκλωσης του ηλίου για να ξεπεραστεί το μειονέκτημα του υψηλού κόστους του.

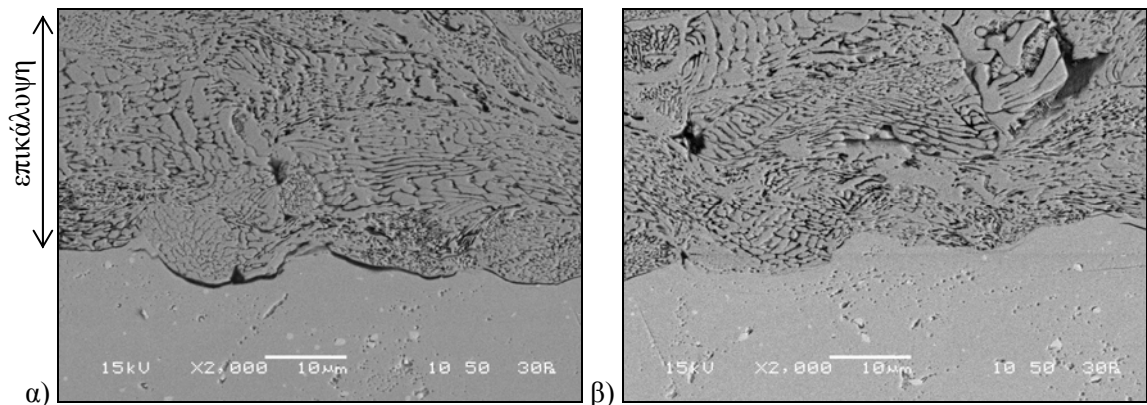
#### **3.2.1.4 Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης CoNiCrAlY με την επιφάνεια του υποστρώματος**

Κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων της πούδρας στο υπόστρωμα με μεγάλη ταχύτητα παραμορφώθηκαν τα ίδια τα σωματίδια, αλλά και η επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτό έγινε φανερό κυρίως από την παρατήρηση της διεπιφάνειας της επικάλυψης στο υπόστρωμα που δεν είχε γίνει αμμοβολή (Σχήματα 3.39 και 3.40). Επίσης, η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος παρουσίασε κενά σε ορισμένα τμήματά της (Σχήματα 3.37, 3.38, 3.39 και 3.40α), ενώ σε άλλες περιοχές η σύνδεση ήταν πολύ καλής ποιότητας, χωρίς ατέλειες (Σχήμα 3.40β). Τα χαρακτηριστικά αυτά της διεπιφάνειας παρατηρήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις με τα διαφορετικά υποστρώματα (χωρίς αμμοβολή και με αμμοβολή). Αντίστοιχες ατέλειες (κενά και

ρωγμές) στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος και στο εσωτερικό των επικαλύψεων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, μετά τον ψεκάσμο NiCr με αέρα [Stoltenhoff et al. 2002a] και NiCrAlY σε σκληρά υποστρώματα (580 και 475 HV<sub>30</sub>) [Raletz et al. 2005]. Οι ατέλειες αυτές μειώθηκαν σημαντικά με τη χρήση άζωτου και ακόμη περισσότερο με τη χρήση ηλίου, καθώς και με τη χρήση υποστρωμάτων μικρότερης σκληρότητας.



**Σχήμα 3.39:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκάσμου CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή. Η χημική προσβολή έγινε με το διάλυμα: 30ml HCl + 7ml H<sub>2</sub>O + 3ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Σχήμα 3.40:** Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CoNiCrAlY-υποστρώματος χωρίς αμμοβολή, μετά από χημική προσβολή.

Οι Ichikawa et al. [Ichikawa et al. 2008] μελέτησαν το μηχανισμό απόθεσης σωματιδίων CoNiCrAlY, που ψεκάστηκαν με άζωτο, σε υπόστρωμα Inconel 625. Στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος βρέθηκαν κατά διαστήματα περιοχές στις οποίες δεν υπήρχε το φυσικό φιλμ οξειδίου. Δεν υπήρξαν αποδείξεις τήξης του υποστρώματος ή του σωματιδίου στη διεπιφάνεια και η σύνδεση συνέβη στις νέες επιφάνειες, που δημιουργήθηκαν μετά τη διάσπαση του φυσικού φιλμ οξειδίου τους. Το σπάσιμο του φιλμ οξειδίου συνέβη λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης και η άμεση επαφή των επιφανειών ενεργοποίησε την έναρξη της απόθεσης. Ο κύριος παράγοντας για την απόθεση των σωματιδίων ήταν η πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων και του υποστρώματος. Από την πρόσκρουση των σωματιδίων με υψηλή ταχύτητα και την

πλαστική παραμόρφωση προκύπτουν οι καθαρές από οξείδιο επιφάνειες, που απαιτούνται για να συμβεί η απόθεση.

### **3.2.1.5 Βιβλιογραφική επισκόπηση της επίδρασης του αερίου της διεργασίας στις ιδιότητες των επικαλύψεων MCrAlY**

Έχει διαπιστωθεί ότι, το αέριο που χρησιμοποιείται για τον ψεκασμό είναι πολύ σημαντικό για την ποιότητα των επικαλύψεων MCrAlY. Στη βιβλιογραφία [Stoltenhoff et al. 2002a] έχει αναφερθεί η παρουσία πορώδους ή/και ρωγμών σε επικαλύψεις NiCr που ψεκάστηκαν με άζωτο. Το πορώδες αποδόθηκε στη φύση του αερίου, που επηρεάζει την ταχύτητα των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, οι Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2002a] μελέτησαν επικαλύψεις NiCr χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά αέρια διεργασίας: αέρα, άζωτο και ήλιο. Το κύριο πεδίο εφαρμογής των επικαλύψεων NiCr είναι η προστασία από διάβρωση. Διαπιστώθηκε ότι η φύση του αερίου διεργασίας είχε σημαντική επίδραση στη μικροδομή και τις ιδιότητες των επικαλύψεων. Οι διαφορές των επικαλύψεων προέκυψαν κυρίως από το γεγονός ότι, η ταχύτητα των σωματιδίων που επιτυγχάνεται με τη χρήση του ηλίου είναι υψηλότερη από ότι με τα άλλα αέρια. Η επικάλυψη NiCr σε υπόστρωμα ανθρακούχου χάλυβα που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας αέρα είχε πάχος περίπου 300μm, η επιφάνειά της παρουσίαζε μεγάλη τραχύτητα και το πορώδες ήταν περίπου 5%. Επίσης, στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος καθώς και στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων υπήρχαν πόροι και ρωγμές.

Η αλλαγή του αερίου διεργασίας και η χρήση του αζώτου είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επικάλυψης μεγαλύτερου πάχους ( $\approx 450\mu\text{m}$ ). Η αύξηση αυτή οφειλόταν στο γεγονός ότι η ταχύτητα των σωματιδίων ήταν υψηλότερη στην περίπτωση του αζώτου. Η επιφάνεια της επικάλυψης παρουσίασε τραχύτητα, ήταν όμως μικρότερη από αυτήν της επικάλυψης που ψεκάστηκε με αέρα. Επιπλέον, με τη χρήση του αζώτου σημειώθηκε σημαντική μείωση του πορώδους της επικάλυψης και η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος ήταν σχεδόν χωρίς ατέλειες. Ωστόσο, υπήρχαν πόροι και ρωγμές κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης. Οι ατέλειες αυτές αποδόθηκαν στην έλλειψη της συμπίεστικής δράσης των διαδοχικών προσκρούσεων των σωματιδίων. Επίσης, μελετήθηκε η μικροδομή της επικάλυψης του ίδιου υλικού με αέριο διεργασίας το ήλιο. Το πάχος της επικάλυψης ( $\approx 1300\mu\text{m}$ ) ήταν μεγαλύτερο από αυτό των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με τα άλλα δύο αέρια. Και πάλι, η αύξηση αυτή του πάχους οφειλόταν στη μεγαλύτερη ταχύτητα των σωματιδίων με τη χρήση του ηλίου. Η επιφάνεια της επικάλυψης ήταν πιο λεία και η επικάλυψη δεν είχε πόρους ή ρωγμές. Η σκληρότητα της επικάλυψης αυτής ήταν μεγαλύτερη (445 HV) από αυτήν της επικάλυψης που ψεκάστηκε με άζωτο (304 HV), ενώ στην περίπτωση του αέρα δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί λόγω του υψηλού πορώδους της [Stoltenhoff et al. 2002a].



Στην ίδια εργασία οι Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2002a] μελέτησαν τη μικροδομή επικάλυψης MCrAlY σε υπόστρωμα χάλυβα χρησιμοποιώντας ήλιο για αέριο της διεργασίας. Η επικάλυψη είχε πάχος περίπου 750 μm και εξαιρετικά μικρό πορώδες. Η διεπιφάνεια μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος δεν παρουσίασε ατέλειες (πόρους ή ρωγμές). Παρομοίως, στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων δεν υπήρχαν οξειδία ή άλλες ατέλειες. Επίσης, οι Gärtner et al. [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c] δημιούργησαν επικαλύψεις MCrAlY και CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χάλυβα. Στην εργασία των Voyer et al. [Voyer et al. 2003] ψεκάστηκαν σωματίδια MCrAlY σε υπόστρωμα χάλυβα χρησιμοποιώντας ήλιο ως αέριο διεργασίας. Η επικάλυψη που προέκυψε ήταν ιδιαίτερα συμπαγής και στη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος δεν παρατηρήθηκαν ατέλειες.

Οι Raletz et al. [Raletz et al. 2004] χρησιμοποιώντας ήλιο ως προωθητικό αέριο και άζωτο για τη μεταφορά των σωματιδίων της σκόνης, δημιούργησαν επικάλυψη CoNiCrAlY σε υπόστρωμα χάλυβα 316L. Η επικάλυψη αυτή είχε πάχος 770μm και πορώδες 4%. Σε άλλη μελέτη των Raletz et al. [Raletz et al. 2005] δημιουργήθηκαν επικαλύψεις NiCrAlY σε υποστρώματα χάλυβα 42CrMo4 με διάφορες τιμές σκληρότητας από 200 έως 600 HV<sub>30</sub>. Όπως στην προηγούμενη εργασία, έτσι και σε αυτήν το ήλιο ήταν το προωθητικό αέριο και τα σωματίδια της σκόνης τροφοδοσίας μεταφέρθηκαν με τη βοήθεια αζώτου. Η σκληρότητα του υποστρώματος επηρέασε την ποιότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος. Στην περίπτωση των δύο πιο σκληρών υποστρωμάτων οι επικαλύψεις δεν είχαν καλή σύνδεση με τα υποστρώματα και υπήρχαν κενά και ρωγμές. Οι υπόλοιπες επικαλύψεις ήταν συμπαγείς και οι διεπιφάνειές τους καλής ποιότητας. Το πάχος των επικαλύψεων κυμάνθηκε από 92 έως 206 μm στο πιο μαλακό υπόστρωμα. Τα επίπεδα του πορώδους, που κυμάνθηκε από 2 έως 6%, δεν επηρεάστηκαν από τη σκληρότητα του υποστρώματος.

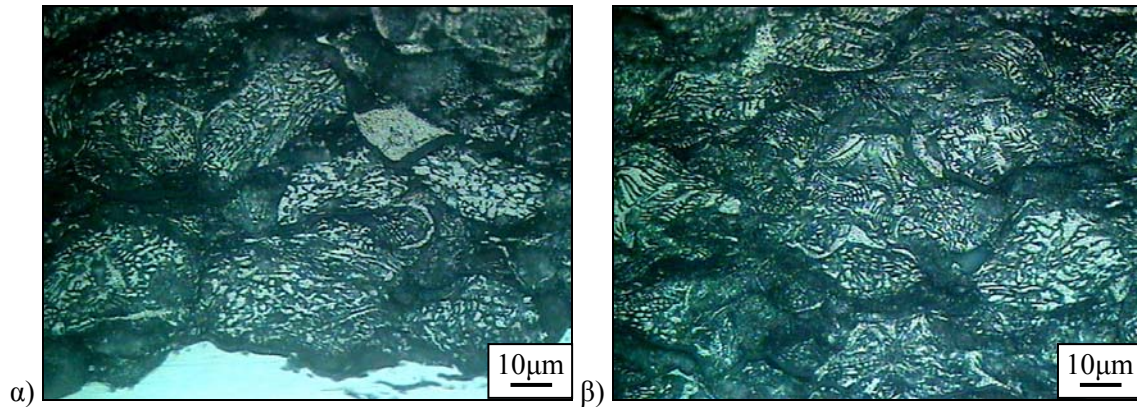
Επικάλυψη CoNiCrAlY πολύ καλής ποιότητας δημιουργήθηκε από τους Richer et al. [Richer et al. 2006] σε υπόστρωμα κράματος Al 6061. Η επικάλυψη είχε μεγάλο πάχος (έως 1mm), που υποδήλωνε κατάλληλη πλαστική παραμόρφωση και ανάπτυξη-χτίσιμο της επικάλυψης. Επίσης, η επικάλυψη είχε ελάχιστες ατέλειες και πολύ χαμηλό πορώδες (<1%). Δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές ή σωματίδια που δεν παραμορφώθηκαν. Για να επιτευχθεί αυτή η πολύ καλή αυτή ποιότητα στην επικάλυψη, χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες παράμετροι. Οι συνθήκες ψεκασμού μεταξύ άλλων περιελάμβαναν πίεση από 1 έως 2 MPa και θερμοκρασία από 20 έως 300°C. Η βέλτιστη ποιότητα επικάλυψης προέκυψε αυξάνοντας τη θερμοκρασία του αερίου, που οδήγησε σε αύξηση της ταχύτητας και της θερμοκρασίας του αερίου σε όλο το ακροφύσιο. Η αύξηση στην ταχύτητα και τη θερμοκρασία των σωματιδίων είχε ως αποτέλεσμα ικανοποιητική πλαστική παραμόρφωση. Στην καλύτερη ποιότητα επικάλυψης συνέβαλε επίσης η αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας της πούδρας. Τα σωματίδια που προσέκρουαν, συμπίεσαν την επικάλυψη μειώνοντας το πορώδες. Ένας ακόμη παράγοντας που

βοήθησε ήταν η μείωση της ταχύτητας κίνησης του υποστρώματος. Σε χαμηλότερες ταχύτητες, προσκρούουν στο υπόστρωμα περισσότερα σωματίδια ανά μονάδα επιφάνειας επηρεάζοντας την ποιότητα της επικάλυψης όπως η αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας.

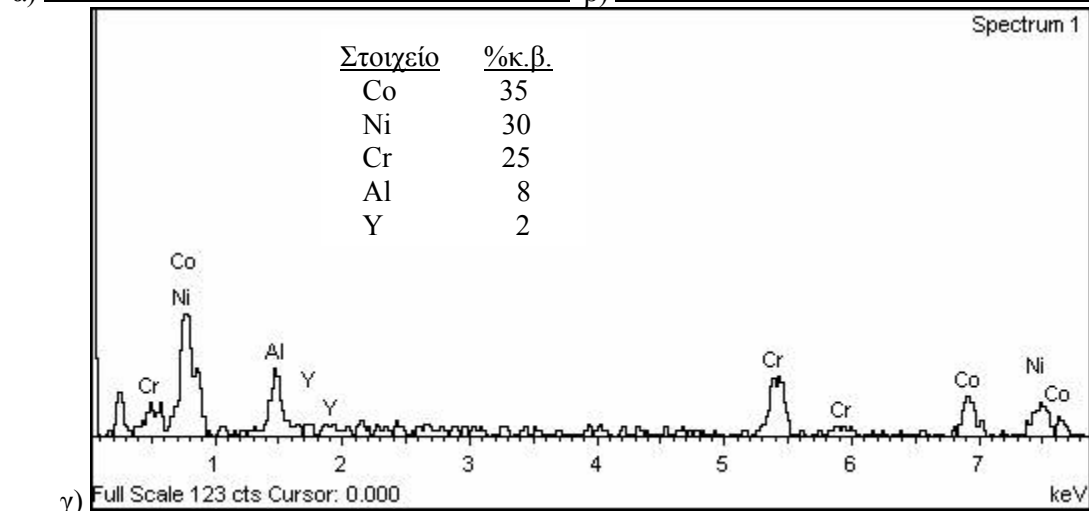
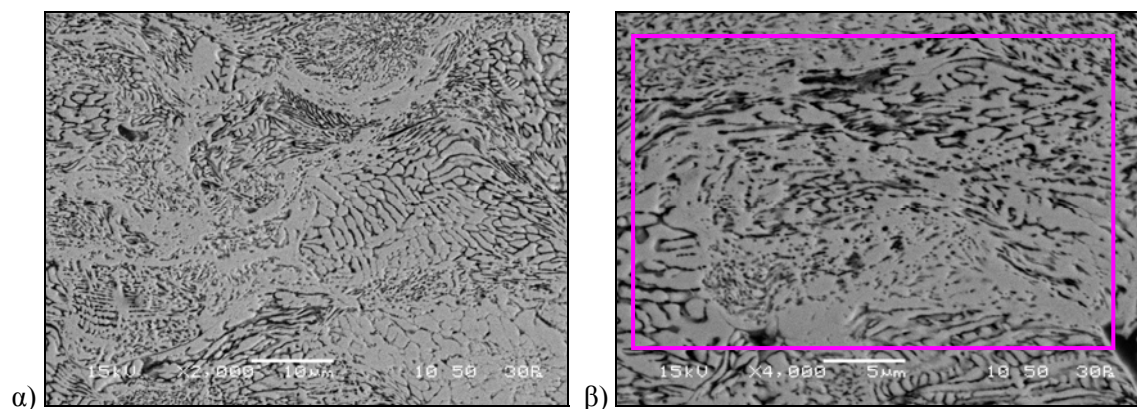
Έχουν αναφερθεί [Karthikeyan 2007] συμπαγείς επικαλύψεις NiCrAlY για διάφορες παραμέτρους ψεκασμού (αέριο της διεργασίας, θερμοκρασία και πίεση του αερίου, ρυθμός τροφοδοσίας της σκόνης και ρυθμός τροφοδοσίας του αερίου μεταφοράς της σκόνης). Ως υπόστρωμα για τις επικαλύψεις αυτές χρησιμοποιήθηκε ένα νέο κράμα χαλκού (GRCop-84), που αναπτύχθηκε στο ερευνητικό κέντρο Glenn της NASA και περιέχει 8%Cr και 4%Nb. Στη συγκεκριμένη μελέτη διαπιστώθηκε ότι το κάτω τμήμα των επικαλύψεων (δηλαδή κοντά στο υπόστρωμα) ήταν συμπαγές, ενώ στο άνω τμήμα υπήρχε ένα μικρό πορώδες. Για τη δημιουργία των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν δύο περάσματα. Έτσι κατά τον ψυχρό ψεκασμό, το δεύτερο στρώμα συμπύεσε και έκανε πιο συμπαγές το πρώτο στρώμα. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να γίνουν πολλαπλά περάσματα, ώστε το κύριο τμήμα της επικάλυψης να έχει συμπαγή δομή. Επίσης, οι Ichikawa et al. [Ichikawa et al. 2007a] δημιούργησαν συμπαγείς επικαλύψεις CoNiCrAlY και CoNiCrAlY-Mo με πάχος περίπου 100μm.

### **3.2.1.6 Σύγκριση της μικροδομής των σωματιδίων της επικάλυψης με αυτήν των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας και χημική ανάλυση EDS της επικάλυψης**

Παρατηρώντας τη μικροδομή στο εσωτερικό των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας (Σχήμα 3.34) και συγκρίνοντάς τη με αυτήν των σωματιδίων στις επικαλύψεις (Σχήματα 3.41 και 3.42), διαπιστώθηκε ότι ήταν η ίδια. Δεν υπήρχαν περιοχές που να συνέβη τοπική τήξη (σε αντίθεση με τις επικαλύψεις HVOF, που αναλύονται στην §3.2.2.3). Η διατήρηση της μικροδομής είναι τυπικό χαρακτηριστικό της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει από τους Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b] για επικαλύψεις MCrAlY ψεκασμένες με ήλιο. Όπως ανέφεραν, η αρχική μικροδομή των σωματιδίων διατηρήθηκε στην επικάλυψη, με μόνη διαφορά την ύπαρξη ενός πολύ λεπτού στρώματος έντονης πλαστικής παραμόρφωσης στη διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων.



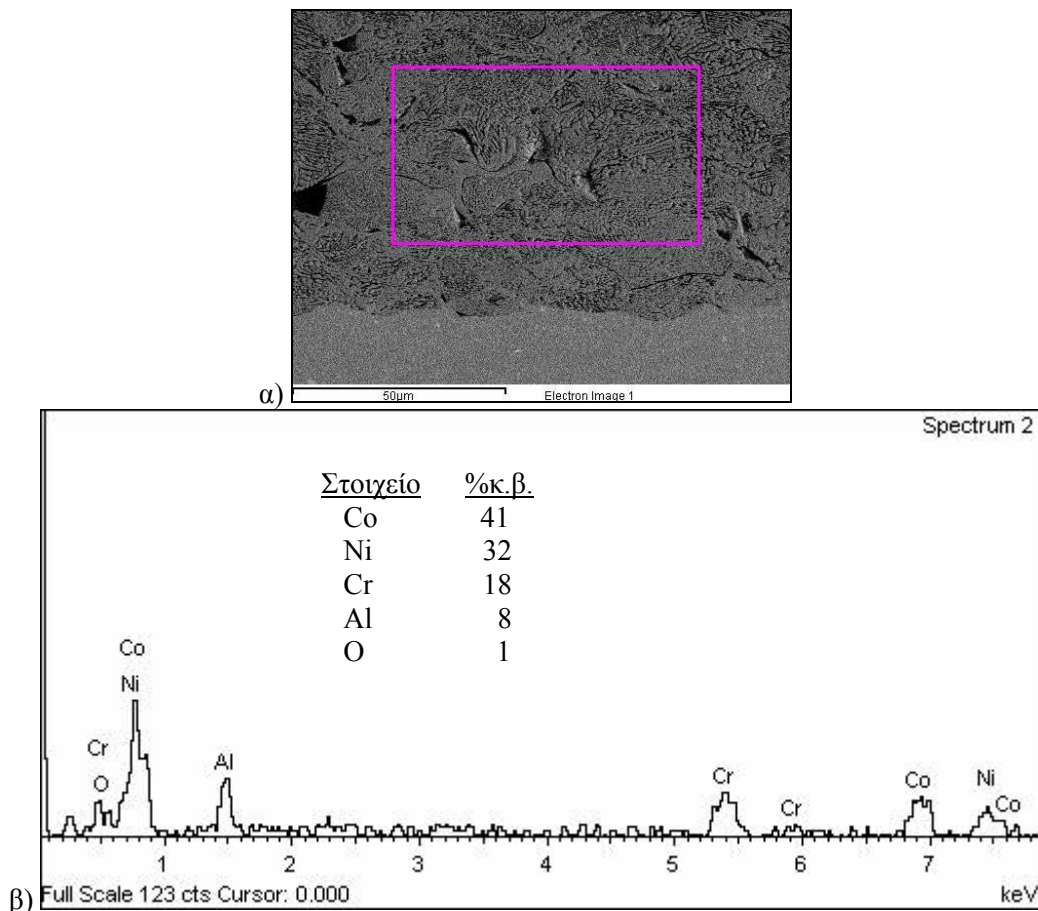
**Σχήμα 3.41:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY σε υπόστρωμα που έχει υποστεί αμβολογή. Η χημική προσβολή έγινε με το διάλυμα: 5g CuSO<sub>4</sub>+ 25ml H<sub>2</sub>O + 25ml HCl.



**Σχήμα 3.42:** α) & β) Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY, που σχηματίστηκε σε υπόστρωμα χωρίς αμβολογή, μετά από χημική προσβολή και γ) αποτελέσματα ανάλυσης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο σχήμα β.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης EDS στην τομή της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.42γ και 3.43β. Η % κ.β. στοιχειακή σύσταση της επικάλυψης ήταν περίπου ίδια με αυτήν της σκόνης ψεκασμού (ονομαστική χημική σύνθεση 38.5Co + 32Ni + 21Cr + 8Al + 0.5Y). Το οξυγόνο που ανιχνεύθηκε ήταν από αμελητέο έως 1% κ.β., που σημαίνει ότι δε συνέβη σημαντική οξείδωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Η απουσία αξιοσημείωτης οξείδωσης κατά τον

ψεκασμό MCrAlY έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [Stoltenhoff et al. 2002a, Voyer et al. 2003]. Για παράδειγμα, σε επικάλυψη CoNiCrAlY [Richer et al. 2010] ανιχνεύθηκε περιεκτικότητα οξυγόνου ίση με περίπου 0,1% και σε νανο-επικάλυψη NiCrAlY 0,72% κ.β [Zhang et al. 2008b]. Η αμελητέα οξείδωση του υλικού που ψεκάστηκε ήταν αναμενόμενη, καθώς στον ψυχρό ψεκασμό χρησιμοποιούνται αδρανή αέρια και χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις άλλες τεχνικές ψεκασμού.



**Σχήμα 3.43:** Ανάλυση EDS στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που σχηματίστηκε σε υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή: α) Η περιοχή που έγινε η ανάλυση (σημειώνεται με το πλαίσιο) και β) τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

### 3.2.1.7 Μικροσκληρότητα

Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν σε όσο το δυνατόν πιο συμπαγείς περιοχές, ώστε να είναι αξιόπιστες. Η μικροσκληρότητα της επικάλυψης που ψεκάστηκε στο υπόστρωμα που δεν είχε υποστεί αμμοβολή ήταν  $515 \pm 41$  HV<sub>0.3</sub> και της επικάλυψης στο υπόστρωμα με αμμοβολή ήταν  $558 \pm 43$  HV<sub>0.3</sub>. Από τα παραπάνω έγινε φανερό πως η αμμοβολή του υποστρώματος προκάλεσε μία μικρή αύξηση της μικροσκληρότητας, αλλά δεν είχε ιδιαίτερα σημαντική επίδραση στην τιμή της. Στη βιβλιογραφία, οι Raletz et al. [Raletz et al. 2005] διαπίστωσαν ότι η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων NiCrAlY ήταν εγγενής ιδιότητα του υλικού που ψεκάστηκε

(εξάρτηση από την ικανότητα παραμόρφωσης και την αρχική σκληρότητα) και δεν επηρεάστηκε από τη σκληρότητα του υποστρώματος. Αυτό που παίζει σημαντικό ρόλο στην σκληρότητα είναι η παραμόρφωση των σωματιδίων και η επίδραση της μικροσφαιροβολής (μικρο-βομβαρδισμός) από τα σωματίδια που προσκρούουν και αναπηδούν.

Η μικροσκληρότητα του υποστρώματος ήταν  $244 \pm 18$  HV<sub>0.3</sub>. Το υπόστρωμα ήταν σχετικά μαλακό και παραμορφώθηκε κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα (Σχήμα 3.40). Οι τιμές της μικροσκληρότητας που μετρήθηκαν συμφωνούν με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορες συνθήκες ψεκασμού και διάφορα υποστρώματα. Συγκεκριμένα, έχουν αναφερθεί οι παρακάτω τιμές μικροσκληρότητας επικαλύψεων με ήλιο ως αέριο ψεκασμού (ή ήλιο ως προωθητικό αέριο και άζωτο για τη μεταφορά των σωματιδίων): 551 HV<sub>0.05</sub> για επικάλυψη CoNiCrAlY [Raletz et al. 2004, Raletz et al. 2006a], από 620 έως 941 HV<sub>0.05</sub> για NiCrAlY και 575 HV<sub>0.3</sub> για MCrAlY [Raletz et al. 2006a, Stoltenhoff et al. 2002a, Voyer et al. 2003]. Επίσης, επικάλυψη Ni-20%Cr έχει ψεκαστεί με άζωτο και είχε μικροσκληρότητα ίση με 320 HV<sub>0.1</sub> [Lagerbom et al. 2005].

### **3.2.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ (HVOF) CoNiCrAlY**

#### **3.2.2.1 Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων**

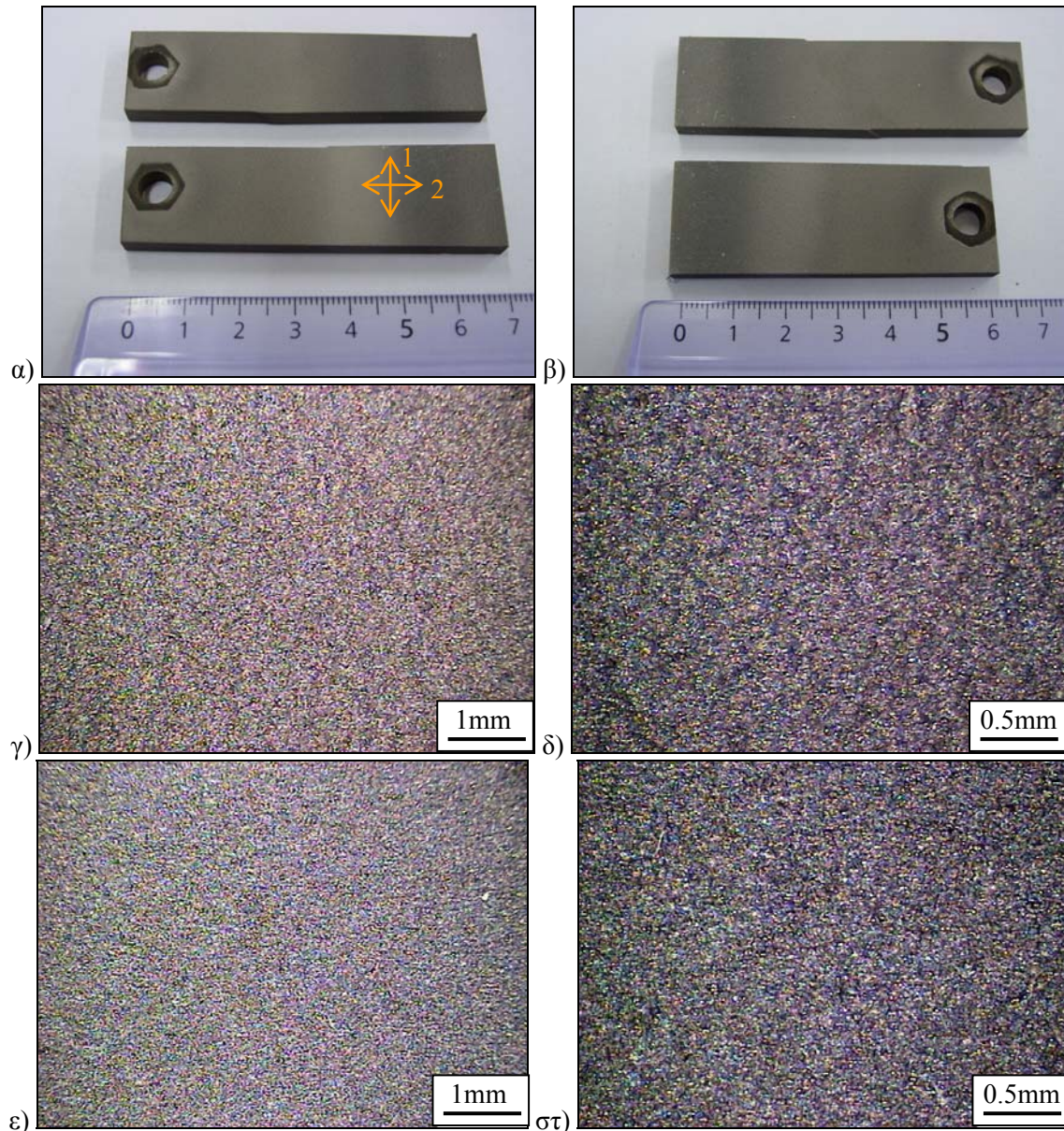
Για τον ψεκασμό HVOF χρησιμοποιήθηκαν δύο φλόγες (φλόγα 1 και φλόγα 2), που διέφεραν ως προς τις παραμέτρους καύσης που υπενθυμίζονται στον Πίνακα 3.8. Οι συνθήκες ψεκασμού έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, §2.2.3.3. Τα επικαλυμμένα δοκίμια είχαν διαστάσεις 60-70x20x50mm<sup>3</sup>. Στο Σχήμα 3.44 παρουσιάζονται φωτογραφίες των επικαλυμμένων δοκιμίων, καθώς και μακρογραφίες της επιφάνειας των επικαλύψεων. Οι επικαλύψεις σχηματίστηκαν σε υπόστρωμα Hastelloy X. Η μέση επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων μετρήθηκε σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (Σχήμα 3.44α) με το τραχύμετρο TR100 και με το προφιλόμετρο TR200. Η τραχύτητα των επικαλύψεων ήταν περίπου 6-8μm (Πίνακας 3.9), χωρίς να υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των δύο επικαλύψεων που δημιουργήθηκαν με τις διαφορετικές φλόγες. Επίσης, η τραχύτητα στις δυο διευθύνσεις ήταν περίπου ίδια.



**Πίνακας 3.8:** Παράμετροι καύσης για τις δύο διαφορετικές φλόγες HVOF.

	<b>Φλόγα 1</b>	<b>Φλόγα 2</b>
Προπάνιο, (slpm/psi)	78	68
Αέρας, (slpm/psi)	515	470
Οξυγόνο, (slpm/psi)	165	220
Σχέση οξυγόνου/καυσίμου	3,5	4,6
Συνολική παροχή αερίων (slpm)	758	758

\*slpm: standard liters per minute[δηλαδή l/min σε συνθήκες 1atm και 0°C (ή 20°C)]



**Σχήμα 3.44:** α) & β): Όψη δοκιμίων επικαλυμμένων με CoNiCrAlY με χρήση της φλόγας 1 και 2, αντίστοιχα, γ) & δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 1 και ε) & στ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2.



**Πίνακας 3.9:** Επιφανειακή τραχύτητα Ra των επικαλύψεων CoNiCrAlY HVOF.

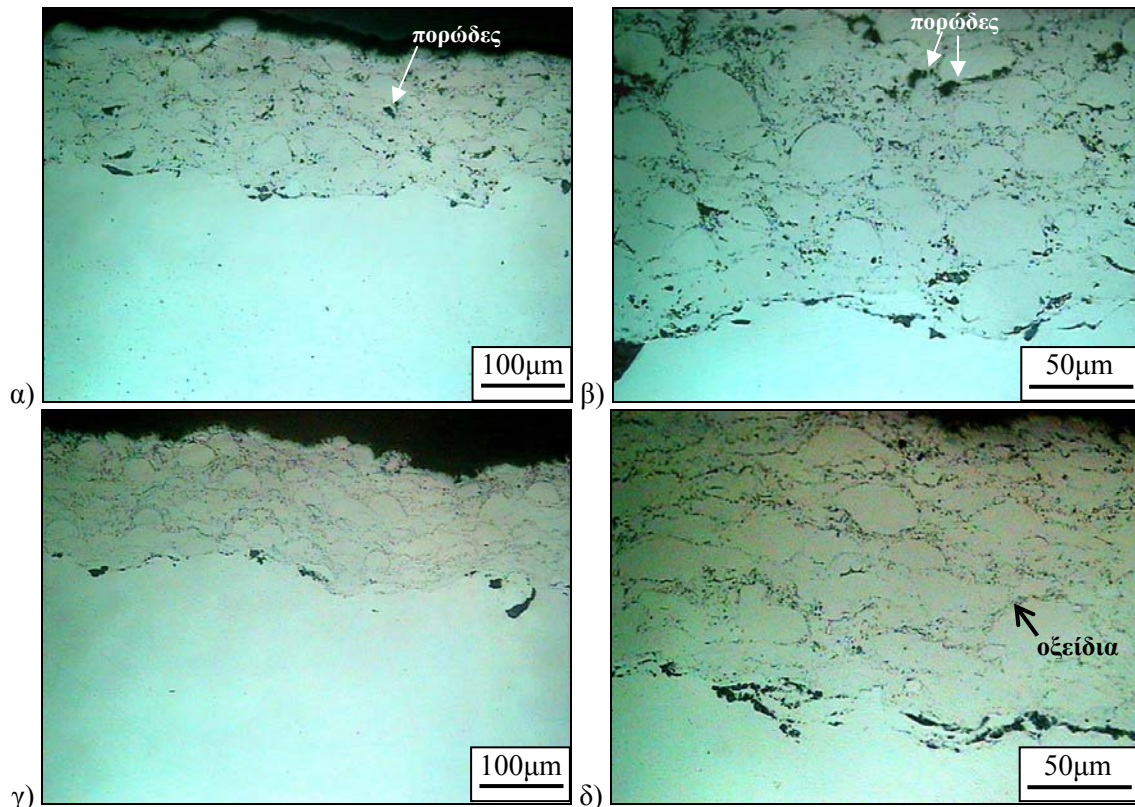
Επικάλυψη CoNiCrAlY	Τραχύμετρο TR 100 Surface Roughness Tester		Προφیلόμετρο TR200 TIME	
	Ra ( $\mu\text{m}$ ) διεύθυνση 1 *	Ra ( $\mu\text{m}$ ) διεύθυνση 2 *	Ra ( $\mu\text{m}$ ) διεύθυνση 1	Ra ( $\mu\text{m}$ ) διεύθυνση 2
Ψεκασμός με τη φλόγα 1	6,6 ± 0.6	6,8 ± 0.5	7,5 ± 0.8	7,8 ± 0.8
Ψεκασμός με τη φλόγα 2	6,3 ± 0.6	6,5 ± 0.6	7,3 ± 0.8	7,7 ± 0.9

\* Σημειώνονται στο Σχήμα 3.44α. Η διεύθυνση 1 είναι παράλληλη στη διεύθυνση ψεκασμού.

Περίπου ίδιες τιμές επιφανειακής τραχύτητας ( $\approx 5\text{-}6\mu\text{m}$ ) παρουσίασαν οι επικαλύψεις NiCoCrAlYRe στην εργασία των Vuoristo et al. [Vuoristo et al. 2002]. Ελαφρώς υψηλότερες τιμές τραχύτητας Ra (από 10.4 έως 11.0  $\mu\text{m}$ ) μετρήθηκαν στις επικαλύψεις NiCrAl, που μελετήθηκαν από τους Mahesh et al. [Mahesh et al. 2009]. Η επιφανειακή τραχύτητα είναι σημαντικός παράγοντας για τις επικαλύψεις HVOF και θα πρέπει να γίνεται μέτρησή της για την καλύτερη λειτουργία των εφαρμογών σε υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στα εξαρτήματα ενός λέβητα υφίστανται διάβρωση εκτριβής από στερεά σωματίδια. Έτσι, είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται η αντίσταση των επικαλύψεων σε αυτού του είδους τη διάβρωση σε σχέση με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, όπως είναι η επιφανειακή τραχύτητα. Έχει αναφερθεί ότι, η υψηλότερη επιφανειακή τραχύτητα ενός επικαλυμμένου εξαρτήματος έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης εκτριβής [Mahesh et al. 2009].

### 3.2.2.2 Πάχος και πορώδες των επικαλύψεων

Το πάχος των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με τις φλόγες 1 και 2 ήταν  $160\pm 17\mu\text{m}$  και  $150\pm 12\mu\text{m}$ , αντίστοιχα. Οι επικαλύψεις, δηλαδή, ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους ως προς το πάχος τους με τις δύο φλόγες ψεκασμού. Το τυπικό πάχος μιας συνδετικής επικάλυψης MCrAlY είναι 100-150  $\mu\text{m}$  [Adjelsztajn et al. 2002]. Οι δυο επικαλύψεις διέφεραν ελαφρώς ως προς το πορώδες. Η επικάλυψη που ψεκάστηκε με τη φλόγα 1 παρουσίασε πορώδες, το οποίο κυμάνθηκε από 1,3 έως 4,3% με μέση τιμή  $2,6\pm 1.0\%$  (Σχήμα 3.45α & β). Το πορώδες εντοπίστηκε στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων-splats. Αντιθέτως, δεν ήταν εφικτό να μετρηθεί το πορώδες της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, καθώς ήταν αμελητέο (Σχήμα 3.45γ & δ). Στη βιβλιογραφία [Adjelsztajn et al. 2002, Dunlap et al. 2002, Mahesh et al. 2009, Richer et al. 2010, Zhao et al. 2002, Zhao et al. 2004], έχουν αναφερθεί τιμές πορώδους από 1 έως 5% για διάφορες επικαλύψεις MCrAlY (π.χ. NiCrAl, NiCrAlY, NiCoCrAlY, CoNiCrAlY) που σχηματίστηκαν με την τεχνική HVOF.



**Σχήμα 3.45:** Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων CoNiCrAlY που ψεκάστηκαν: α) & β) με τη φλόγα 1 και γ) & δ) με τη φλόγα 2.

Θεωρητικά, η θερμοκρασία της δέσμης μιας φλόγας μπορεί να μειωθεί μειώνοντας το λόγο οξυγόνου/καυσίμου (δηλαδή O/H, οξυγόνου/υδρογόνου), με αποτέλεσμα τα σωματίδια να μην τήκονται πλήρως [Zhao et al. 2002]. Όμως, όπως έχει διαπιστωθεί από μελέτες [Zhao et al. 2002, Zhao et al. 2004] κατά τον ψεκασμό HVOF, η μείωση του λόγου O/H οδηγεί αφενός στην ελάττωση της κινητικής ενέργειας των σωματιδίων και αφετέρου στη μείωση της θερμοκρασίας των σωματιδίων. Η χαμηλότερη κινητική ενέργεια και θερμοκρασία των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πλαστικής παραμόρφωσής τους και τη δημιουργία πορώδους επικάλυψης. Στα πειράματα της παρούσας διατριβής η φλόγα 1 είχε μικρότερο λόγο οξυγόνου/καυσίμου (δηλαδή O/H) από ότι η φλόγα 2. Σε αυτή τη διαφορά οφειλόταν η ύπαρξη πορώδους περίπου 2.6% της επικάλυψης που προέκυψε από τη φλόγα 1, ενώ στην επικάλυψη από τη φλόγα 2 το πορώδες ήταν αμελητέο.

Παρομοίως, στην εργασία των Li et al. [Li et al. 2002a] διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της ροής του οξυγόνου (με σταθερή τη ροή του καυσίμου αερίου) οδήγησε σε πιο συμπαγείς επικαλύψεις NiCrAlY. Επίσης, από τη μελέτη των Zhang et al. [Zhang et al. 2007] διαπιστώθηκε ότι, η αύξηση της ροής του οξυγόνου (με σταθερή την παροχή φυσικού αερίου) μέχρι μία τιμή (440 l/min) είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους των επικαλύψεων NiCrAlY. Συγκεκριμένα ανέφεραν πως, όταν ο στοιχειομετρικός λόγος οξυγόνου/καυσίμου (στην περίπτωση αυτή οξυγόνου/φυσικού αερίου) ήταν περίπου 1, η επικάλυψη ήταν συμπαγής και δεν παρατηρήθηκε σημαντική

οξειδωση, εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας της φλόγας. Όμως, η περαιτέρω αύξηση της ροής του οξυγόνου οδήγησε σε αύξηση του πορώδους. Η επίδραση αυτή αποδόθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία φλόγας και στο σύντομο χρόνο θέρμανσης της σκόνης, εξαιτίας της υψηλής ταχύτητας της φλόγας.

Οι Vuoristo et al. [Vuoristo et al. 2002] μελέτησαν της επίδραση της χρήσης χαμηλής, μέτριας και υψηλής ροής οξυγόνου στη μικροδομή των επικαλύψεων NiCoCrAlYRe. Η επικάλυψη που σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας τη χαμηλότερη ροή οξυγόνου, παρουσίασε το μικρότερο πάχος. Το μικρό αυτό πάχος αποδόθηκε στην ανεπαρκή θερμοκρασία της φλόγας, που δεν ήταν ικανή να τήξει τα σωματίδια στο βαθμό που έπρεπε. Η δομή της επικάλυψης περιελάμβανε χαμηλό ποσοστό οξειδίων και πορώδες μεταξύ των σωματιδίων, υποδεικνύοντας μικρού βαθμού τήξη των σωματιδίων. Η βέλτιστη επικάλυψη ήταν αυτή που ψεκάστηκε με τη μέτρια ροή οξυγόνου. Ήταν ιδιαίτερα συμπαγής, με χαμηλό ποσοστό οξειδίων και οι συνθήκες ψεκασμού επέφεραν επαρκή τήξη των σωματιδίων της σκόνης. Ωστόσο, οι συνθήκες αυτές παρέμειναν ευνοϊκές για οξειδωση. Τέλος, η επικάλυψη που σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας την υψηλότερη ροή οξυγόνου παρουσίασε οξειδία, τα οποία ήταν συγκεντρωμένα στα όρια των τηγμένων σωματιδίων.

Ο ψεκασμός των επικαλύψεων CoNiCrAlY που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκε με το όπλο DJ-2700. Το όπλο αυτό ανήκει στα συστήματα ψεκασμού HVOF τρίτης γενιάς, τα οποία αποτελούν μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τις επικαλύψεις MCrAlY σε σχέση με τον ψεκασμό πλάσματος χαμηλής πίεσης (LPPS). Όπως έχει αναφερθεί, αυτά τα συστήματα ψεκασμού HVOF εξασφαλίζουν ταχύτητες αερίου-φλόγας μέχρι 2000 m/s και επιταχύνουν τα σωματίδια σε ταχύτητες μέχρι 800 m/s. Έτσι είναι δυνατόν να ψεκάζονται και να αποτίθενται υλικά ευαίσθητα σε οξειδωση (όπως τα υπερκράματα και τα κράματα MCrAlY) και τα σωματίδια να είναι περισσότερο σε πλαστική κατάσταση παρά σε κατάσταση τήξης. Η υψηλή κινητική ενέργεια των σωματιδίων οδηγεί στο σχηματισμό συμπαγών επικαλύψεων εξαιτίας της παραμόρφωσης των σωματιδίων σε πλαστική κατάσταση [Gärtner et al. 2006b, Higuera et al. 2006, Zhao et al. 2002, Zhao et al. 2004]. Αυτό σημαίνει ότι η μεγαλύτερη κινητική ενέργεια επιτρέπει τη μείωση της θερμικής ενέργειας και της οξειδωσης λόγω θερμότητας κατά τη διεργασία του ψεκασμού [Dunlap et al. 2002].

### 3.2.2.3 Ύπαρξη οξειδίων στο εσωτερικό των επικαλύψεων, μερική τήξη των σωματιδίων και σύνδεση με το υπόστρωμα

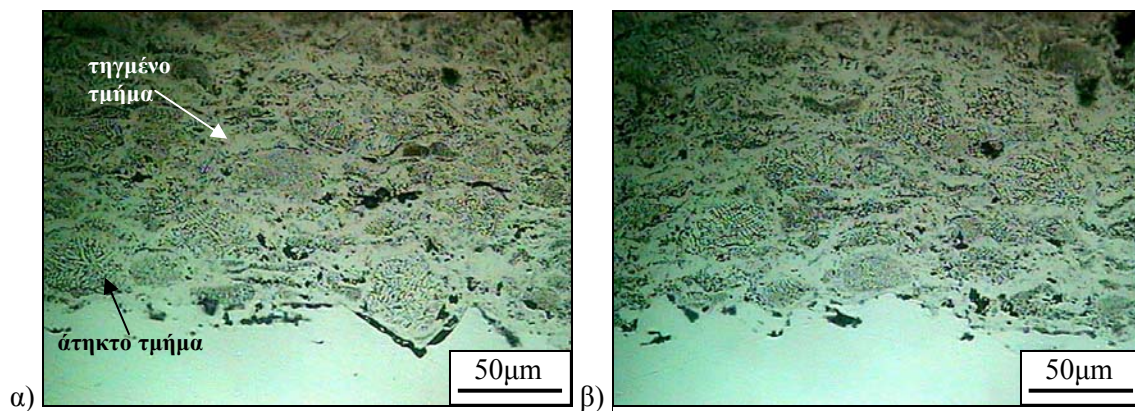
Κατά τον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας η οξείδωση είναι αναπόφευκτη, λόγω του οξυγόνου (στο αέριο καύσης και στον αέρα του περιβάλλοντος) και των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται για την τήξη της σκόνης. Τα σωματίδια που ψεκάζονται εκτίθενται άμεσα σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον, καθώς ο αέρας μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στη φλόγα. Συνεπώς, μπορεί να συμβεί οξείδωση σε υλικά ευαίσθητα σε οξείδωση. Στις μεταλλικές σκόνες MCrAlY το αλουμίνιο και το ύτριο έχουν υψηλή συγγένεια με το οξυγόνο και οξειδώνονται εύκολα κατά το θερμικό ψεκασμό. Γενικά, η οξείδωση επηρεάζει τη μικροδομή, τις ιδιότητες και τη λειτουργία των ψεκασμένων επικαλύψεων. Η παρουσία οξειδίων στις επικαλύψεις MCrAlY υποβαθμίζει την αντίσταση σε διάβρωση και μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, η ύπαρξη οξειδίων σε επικαλύψεις MCrAlY μειώνει την αντίστασή τους στο θείο, το βανάδιο κ.ά. σε συνθήκες διάβρωσης υψηλής θερμοκρασίας [Li et al. 2002b, Tang et al. 2004, Zhang et al. 2008b]. Ωστόσο, κάποιες ιδιότητες της επικάλυψης μπορούν να βελτιωθούν από την παρουσία των μεταλλικών οξειδίων. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η βελτίωση της αντίστασης σε φθορά και η αύξηση της μικροσκληρότητας [Li et al. 2002b].

Η ύπαρξη μικρών γκρίζων φάσεων (Σχήμα 3.45) στις τομές των επικαλύψεων της διατριβής αυτής, υποδηλώνει το σχηματισμό οξειδίων κατά τον ψεκασμό. Τα οξείδια αυτά εντοπίστηκαν στα όρια μεταξύ των μερικώς τηγμένων σωματιδίων (splats), που σημαίνει ότι το φιλμ οξειδίου σχηματίστηκε στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η παρουσία οξειδίων σε μία επικάλυψη HVOF μπορεί να είναι αποτέλεσμα διαφόρων συνθηκών. Το θερμό, υψηλής ταχύτητας αέριο αλληλεπιδρά με τα σωματίδια που ψεκάζονται, τα επιταχύνει και τα θερμαίνει στην απαιτούμενη ταχύτητα και θερμοκρασία. Η ανάμειξη της δέσμης ψεκασμού με την ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος έχει άμεση επίδραση στην οξείδωση της επικάλυψης. Τα σωματίδια σε πτήση υφίστανται οξείδωση εξαιτίας της παρουσίας οξυγόνου στον αέρα, του οξυγόνου που χρησιμοποιείται για την καύση και της περίσσειας οξυγόνου στα προϊόντα καύσης. Τα σωματίδια οξειδώνονται όχι μόνο κατά την πτήση τους, αλλά και μετά την πρόσκρουσή τους [Adjelsztajn et al. 2002, Dunlap et al. 2002, Gärtner et al. 2006b].

Η ύπαρξη των δύο σημαντικών μηχανισμών οξείδωσης (δηλ. οξείδωση κατά την πτήση και οξείδωση μετά την πρόσκρουση των σωματιδίων) επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα της μελέτης των Li et al.. [Li et al. 2002b]. Συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιήθηκαν μικρά σωματίδια NiCrAlY (<50 μm), η περιεκτικότητα του οξυγόνου στην επικάλυψη καθορίστηκε από την οξείδωση κατά την πτήση των σωματιδίων. Αντίθετα, στην περίπτωση των μεγαλύτερων σωματιδίων (>50 μm) το ποσοστό του οξυγόνου ελεγχόταν από την οξείδωση μετά την πρόσκρουση των

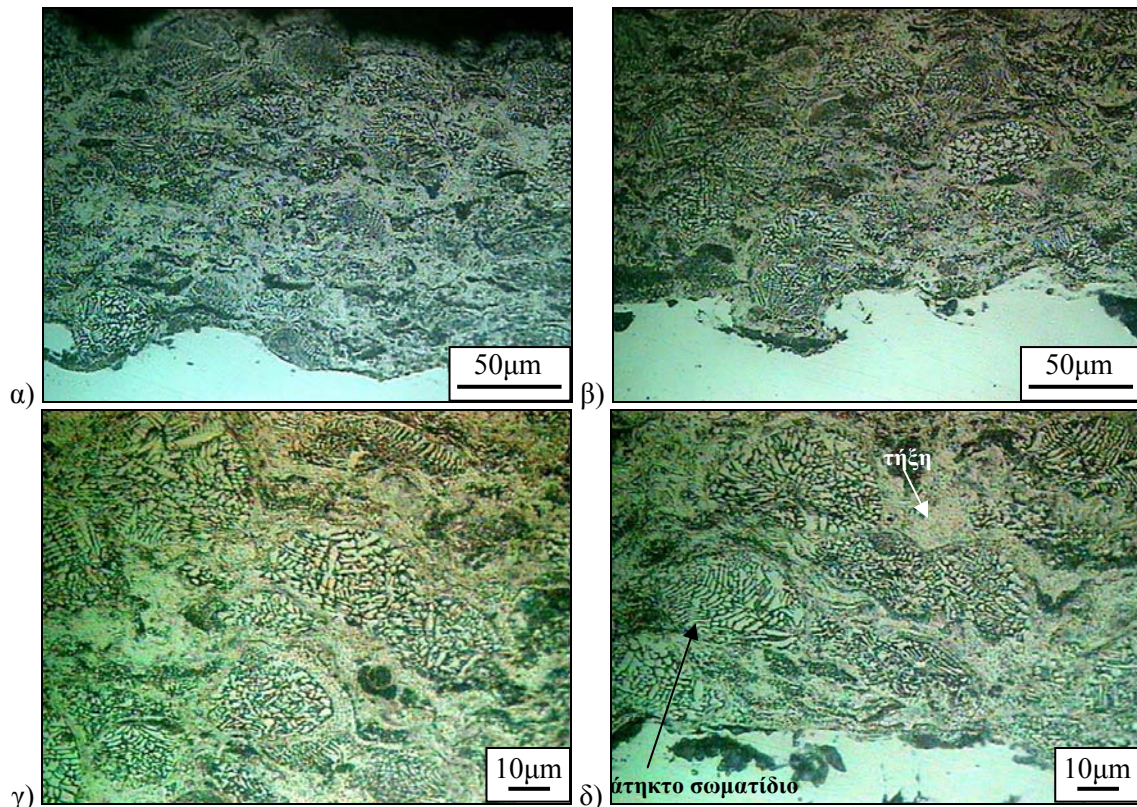
σωματιδίων. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας είναι το αρχικό ποσοστό οξυγόνου στην πούδρα τροφοδοσίας. Στην εργασία των Dunlap et al. [Dunlap et al. 2002], η αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στη σκόνη ψεκασμού είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των ατελειών, δηλαδή του πορώδους και των οξειδίων, στις επικαλύψεις CoNiCrAlY. Επίσης διαπιστώθηκε ότι, το ποσοστό οξυγόνου αυξήθηκε με τη μείωση του μεγέθους του σωματιδίου. Αυτό σήμαινε ότι το οξυγόνο ή τα οξείδια υπήρχαν κυρίως στο επιφανειακό στρώμα της λεπτόκκοκης σκόνης.

Οι επικαλύψεις CoNiCrAlY που ψεκάστηκαν στη διατριβή αυτή με την τεχνική HVOF σχηματίστηκαν από μερικώς τηγμένα σωματίδια της σκόνης. Στην περιφέρεια των σωματιδίων παρατηρήθηκε το τμήμα που είχε υποστεί τήξη, ενώ το άτηκτο τμήμα ήταν στο εσωτερικό των σωματιδίων (Σχήματα 3.46 έως 3.48). Εκτός από τα μερικώς τηγμένα σωματίδια, υπήρχαν και άτηκτα σωματίδια (Σχήμα 3.47δ), αλλά και περιοχές όπου είχε συμβεί τήξη (Σχήμα 3.47δ και 3.48β). Παρόμοια μικροδομή έχει αναφερθεί από τους Zhang et al. [Zhang et al. 2007] για επικαλύψεις NiCrAlY. Στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος παρατηρήθηκαν υπολείμματα από τη διαδικασία της στίλβωσης. Η προσεκτική εξέταση της διεπιφάνειας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αποκάλυψε την πολύ καλή σύνδεση της επικάλυψης με το υπόστρωμα (Σχήμα 3.48).

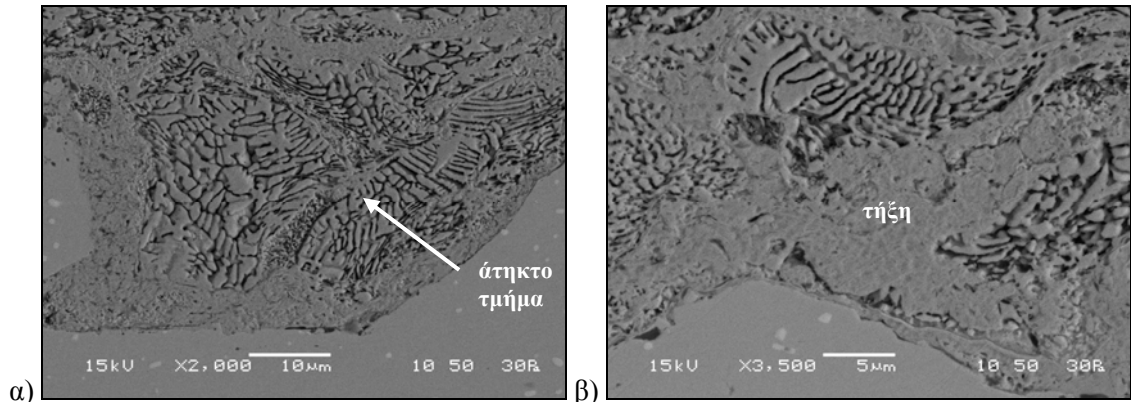


**Σχήμα 3.46:** Οπτικές μικρογραφίες μετά από χημική προσβολή της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 1. Στο α) σημειώνεται το άτηκτο και το τηγμένο τμήμα μερικώς τηγμένων σωματιδίων.





**Σχήμα 3.47:** Οπτικές μικρογραφίες μετά από χημική προσβολή της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2. Στο δ) σημειώνεται ένα σπληκτικό σωματίδιο καθώς και μία περιοχή όπου έλαβε χώρα τήξη.



**Σχήμα 3.48:** Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, μετά από χημική προσβολή. Στο α) σημειώνεται η περιοχή που δεν έχει υποστεί τήξης και στο β) άλλη περιοχή όπου έχει συμβεί τήξη.

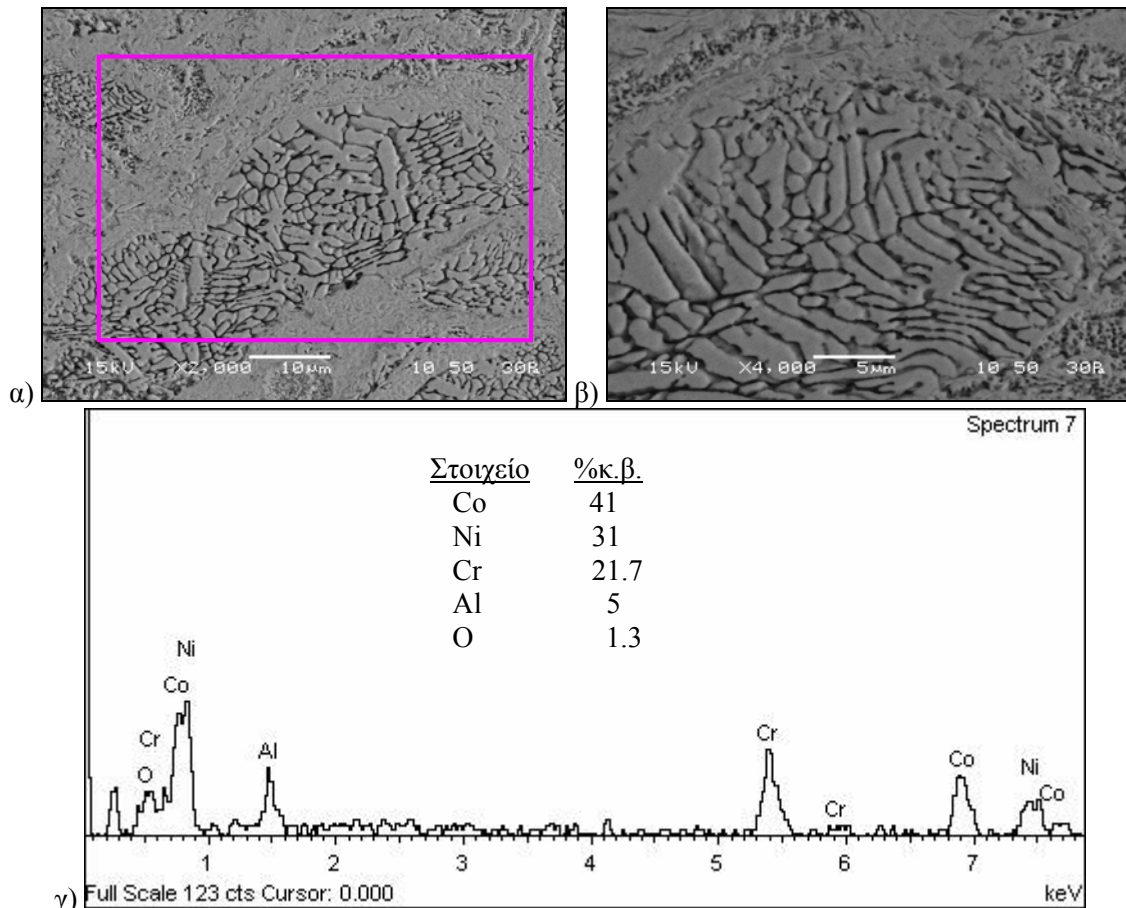
Οι επικαλύψεις παρουσίασαν τη χαρακτηριστική δομή των σωματιδίων σε στρώματα (Σχήμα 3.46 και 3.47α & β). Η δομή αυτή περιλαμβάνει κυρίως μερικώς τηγμένα σωματίδια, αλλά και άτηκτα σωματίδια καθώς και εγκλείσματα οξειδίου, που είναι χαρακτηριστικά πολλών μεταλλικών επικαλύψεων στον αέρα. Τα άτηκτα και μερικώς τηγμένα σωματίδια (splats), όπως και τα οξείδια, ήταν προσανατολισμένα σε διεύθυνση παράλληλη με την επιφάνεια του υποστρώματος. Η μικροδομή αυτή στο εσωτερικό των επικαλύψεων συμφωνεί σε γενικές γραμμές με τις δομές που αναφέρονται από άλλους ερευνητές. Στη βιβλιογραφία [Davis 2004, Mahesh et al. 2009], αντίστοιχη μικροδομή έχει

παρατηρηθεί σε επικάλυψη που προέκυψε από τον ψεκασμό κράματος 80Ni-20Cr, καθώς και σε επικαλύψεις NiCrAl. Η δομή αυτή σε στρώματα οφείλεται στην απόθεση και στην εκ νέου στερεοποίηση των τηγμένων και μερικώς τηγμένων σωματιδίων [Mahesh et al. 2009].

Επίσης, σε επικάλυψη NiCoCrAlY στην εργασία των Zhao et al. [Zhao et al. 2004] παρατηρήθηκαν άτηκτα σωματίδια που αποδόθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία των σωματιδίων. Στη μελέτη των Adjelsztajn et al. [Adjelsztajn et al. 2002] η επικάλυψη NiCrAlY περιελάμβανε ένα σημαντικό ποσοστό άτηκτων ή μερικώς τηγμένων σωματιδίων. Επίσης, οι Li et al. [Li et al. 2002a] ανέφεραν τη δημιουργία σχετικά συμπαγών επικαλύψεων NiCrAlY από μερικώς τηγμένα σωματίδια. Οι επικαλύψεις αυτές είχαν χαμηλό πορώδες και λίγα οξειδία σε μορφή παράλληλων στρωμάτων. Σε άλλη εργασία των Li et al. [Li et al. 2002b] κάποιες από τις επικαλύψεις NiCrAlY παρουσίασαν τη δομή σε στρώματα, που είχε προκύψει από συνθήκες τήξης. Όμως, οι υπόλοιπες επικαλύψεις σχηματίστηκαν από μερικώς τηγμένα σωματίδια, που είχαν ελλειπτικό ή σχεδόν σφαιρικό σχήμα. Στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων υπήρχαν οξειδία. Συμπαγής επικάλυψη CoNiCrAlY που περιείχε άτηκτα σωματίδια και μικρό πορώδες, σχηματίστηκε στην εργασία των Shibata et al. [Shibata et al. 2006].

#### **3.2.2.4 Χημική ανάλυση EDS**

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων EDS που έγιναν στην τομή της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10 και στα Σχήματα 3.49 και 3.50. Στις ηλεκτρονικές μικρογραφίες των σχημάτων αυτών, φαίνονται επίσης κάποιες από τις περιοχές όπου έγιναν οι αναλύσεις. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη οξυγόνου στο εσωτερικό της επικάλυψης, σε ποσοστά που κυμαίνονταν από 1,3 έως 3,4%. Περίπου ίδια ποσοστά οξυγόνου έχουν ανιχνευθεί μέσω της τεχνικής EDS στη βιβλιογραφία σε επικαλύψεις NiCrAl [Mahesh et al. 2009], που ψεκάστηκαν με HVOF. Η περιεκτικότητα του ύττριου δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί με την τεχνική EDS, λόγω της μικρής τιμής του.

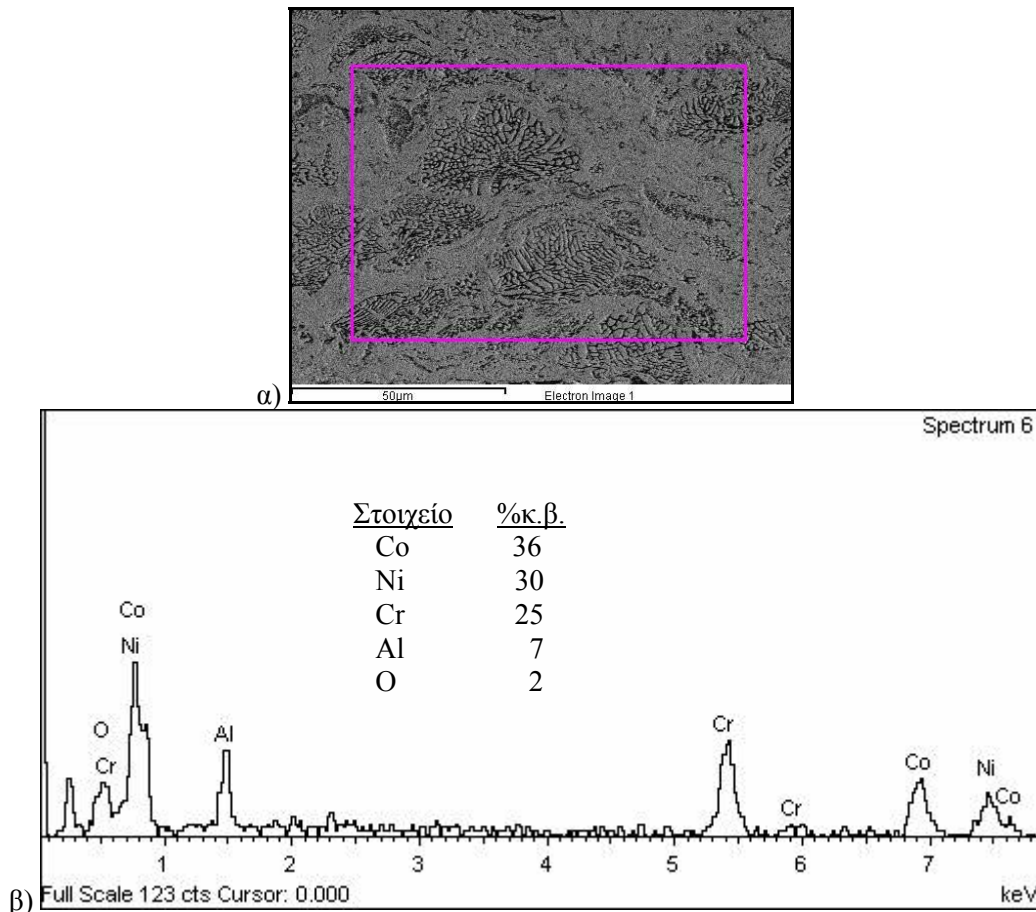


Σχήμα 3.49: α) και β) Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, μετά από χημική προσβολή και γ) αποτελέσματα της ανάλυσης EDS (“ανάλυση 3” στον Πίνακα 3.10) στην περιοχή που σημειώνεται στο α).

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα αναλύσεων χημικής σύστασης EDS στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2.

Χημική σύσταση	Ανάλυση 1 % κ.β.	Ανάλυση 2 % κ.β.	Ανάλυση 3 % κ.β.	Ανάλυση 4 % κ.β.
Co	35	38	41	36
Ni	32	26,4	31	30
Cr	22	26	21,7	25
Al	8	6	5	7
Y	-	0,2	-	-
O	3	3,4	1,3	2





**Σχήμα 3.50:** Ανάλυση EDS (“ανάλυση 4” στον Πίνακα 3.10) στην τομή της επικάλυψης CoNiCrAlY που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2: α) Η περιοχή που έγινε η ανάλυση (σημειώνεται με το πλαίσιο) και β) τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

### 3.2.2.5 Μικροσκληρότητα

Η μικροσκληρότητα σε τομή της επικάλυψης που ψεκάστηκε με χρήση της φλόγας 1, ήταν  $506 \pm 35$   $HV_{0.3}$ . Στην περίπτωση της επικάλυψης που ψεκάστηκε με τη φλόγα 2, η μικροσκληρότητα ήταν  $513 \pm 27$   $HV_{0.3}$ . Συνεπώς, οι δύο φλόγες που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνική HVOF, δεν είχαν σημαντική επίδραση στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων που προέκυψαν. Το υπόστρωμα είχε μικροσκληρότητα ίση με  $236 \pm 13$   $HV_{0.3}$ . Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί οι εξής τιμές μικροσκληρότητας για διάφορες συνθήκες ψεκασμού και διάφορα υποστρώματα: 418 και 485  $HV_{0.3}$  για επικάλυψη CoNiCrAlY [Higuera et al. 2006], 438  $HV_{0.3}$  για επικάλυψη NiCoCrAlY [Itoh et al. 2000], 375-410  $HV_{0.3}$  και 440  $HV_{0.3}$  ( $kgf/mm^2$ ) για επικαλύψεις NiCrAlY [Adjelsztajn et al. 2002, Zhang et al. 2007], 278-351  $HV_{0.3}$  για επικαλύψεις NiCrAl [Mahesh et al. 2009] και 445  $HV_{0.3}$  για επικάλυψη CoCrAlY [Itoh et al. 2000].

### **3.2.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ CoNiCrAlY**

Οι επικαλύψεις CoNiCrAlY που σχηματίστηκαν με την καινοτόμα τεχνική του ψυχρού ψεκασμού συγκρίθηκαν με αυτές που δημιουργήθηκαν με μία παραδοσιακή τεχνική ψεκασμού και συγκεκριμένα με ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας. Η επιφανειακή μέση τραχύτητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν αρκετά μεγαλύτερη (13-15,5 $\mu\text{m}$ ) από αυτήν των επικαλύψεων HVOF (περίπου 6-8 $\mu\text{m}$ ). Γενικά, υψηλότερη τραχύτητα σημαίνει υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης εκτριβής [Mahesh et al. 2009]. Οι επικαλύψεις HVOF όπως ήταν μετά τον ψεκασμό, δηλαδή, φαίνεται να πλεονεκτούν ως προς την επιφανειακή τραχύτητα σε σχέση με αυτές του ψυχρού ψεκασμού. Όμως, η τραχύτητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού μπορεί να μειωθεί με σφαιροβολή [Zhang et al. 2008b]. Όσον αφορά το πάχος των επικαλύψεων, οι τιμές του ήταν παραπλήσιες για τις δύο τεχνικές. Στην περίπτωση του ψυχρού ψεκασμού ήταν 110-125  $\mu\text{m}$  και στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας ήταν της τάξεως των 150-160  $\mu\text{m}$ . Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι κατά τον ψυχρό ψεκασμό έγιναν 5 περάσματα, ενώ κατά τον ψεκασμό HVOF έγιναν 10 περάσματα. Φαίνεται, δηλαδή, ότι το επιθυμητό πάχος της επικάλυψης μπορεί να επιτευχθεί με λιγότερα περάσματα μέσω του ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τον ψεκασμό HVOF.

Στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού παρατηρήθηκαν κενά και μικρορωγμές σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος. Το ποσοστό των κενών αυτών στις επικαλύψεις ήταν κατά μέσο όρο περίπου 4,2%. Η επικάλυψη HVOF που ψεκάστηκε χρησιμοποιώντας το μικρότερο λόγο οξυγόνου/καυσίμου παρουσίασε πορώδες με μέση τιμή 2,6%. Με την αύξηση του λόγου οξυγόνου/καυσίμου, το πορώδες στην επικάλυψη ήταν ουσιαστικά ανύπαρκτο. Συνεπώς, το ποσοστό του πορώδους, αλλά και το μέγεθος των πόρων των επικαλύψεων που δημιουργήθηκαν με ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας, ήταν μικρότερο από αυτό των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Για την ακρίβεια, στην επικάλυψη HVOF υπήρχε μικροπορώδες, ενώ στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τα κενά και οι ρωγμές υποδήλωναν την κακή συνάφεια στο εσωτερικό τους. Η πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων κατά τον ψυχρό ψεκασμό δεν ήταν η απαιτούμενη για τη δημιουργία συμπαγούς επικάλυψης. Σημαντικό ρόλο σε αυτό έπαιξε πιθανότατα η χρήση αζώτου ως αέριο διεργασίας και όχι ηλίου (το ήλιο παρέχει υψηλότερες ταχύτητες σωματιδίων).

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά ήταν ενδεικτικά της καλύτερης συμπιεστικής δράσης των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό στην περίπτωση της τεχνικής HVOF. Η συνδυασμένη δράση της θέρμανσης των σωματιδίων στο ρεύμα υψηλής θερμοκρασίας (τα σωματίδια έγιναν πιο μαλακά) και η υψηλή ταχύτητα των σωματιδίων είχαν ως αποτέλεσμα μικροδομή μικρότερου πορώδους. Έως ένα βαθμό η τεχνική HVOF βασίζεται στην πλαστική παραμόρφωση των θερμών σωματιδίων στο υπόστρωμα με



μεγάλη ταχύτητα. Έτσι, ο ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας μοιάζει με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού περισσότερο από τις άλλες συμβατικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού.

Το ποσοστό του οξυγόνου ήταν χαμηλότερο στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού (από αμελητέο έως 1% κ.β.) από αυτό στην επικάλυψη HVOF (από 1,3 έως 3,4% κ.β.). Κατά τον ψυχρό ψεκασμό η μικροδομή της σκόνης διατηρήθηκε στις επικαλύψεις, δεν παρατηρήθηκαν περιοχές που να είχε συμβεί τήξη και δεν σχηματίστηκαν οξειδία. Τα σωματίδια παραμορφώθηκαν και αποτέθηκαν σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με το υπόστρωμα. Αντιθέτως, τα σωματίδια της σκόνης CoNiCrAlY οξειδώθηκαν επιφανειακά κατά τον ψεκασμό τους με την τεχνική HVOF. Αυτό έγινε φανερό από τα οξειδία που παρατηρήθηκαν στα όρια μεταξύ των σωματιδίων στην τομή των επικαλύψεων. Αυτό ήταν αναμενόμενο, εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας της τεχνικής HVOF, αλλά και της έκθεσης στο οξυγόνο του αερίου καύσης της διεργασίας και της ατμόσφαιρας. Οι επικαλύψεις HVOF παρουσίασαν τη χαρακτηριστική δομή των σωματιδίων σε στρώματα σε διεύθυνση παράλληλη με την επιφάνεια του υποστρώματος. Αποτελούνταν κυρίως από μερικώς τηγμένα σωματίδια, αλλά και άτηκτα σωματίδια καθώς και εγκλείσματα οξειδίου που αναφέρθηκαν ήδη. Επίσης, κατά τον ψυχρό ψεκασμό η επιφάνεια του υποστρώματος παραμορφώθηκε από την πρόσκρουση των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα. Ωστόσο, σε ορισμένες περιοχές της διεπιφάνειας η σύνδεση δεν ήταν καλή, καθώς υπήρχαν κενά και ρωγμές. Τέτοιου είδους κενά δεν παρατηρήθηκαν στη διεπιφάνεια των επικαλύψεων HVOF με το υπόστρωμα.

Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση των επικαλύψεων με τις δύο τεχνικές συμφωνούν σε γενικές γραμμές με την εργασία των Richer et al. [Richer et al. 2010]. Στη συγκεκριμένη μελέτη σχηματίστηκαν επικαλύψεις CoNiCrAlY με ψυχρό ψεκασμό με ήλιο ως αέριο διεργασίας, αλλά και με την τεχνική HVOF. Διαπιστώθηκε ότι, η επικάλυψη που αποτέθηκε με την τεχνική HVOF είχε καλύτερη μικροδομή. Το πορώδες ήταν σχεδόν αμελητέο (0,5%) και μάλιστα το μισό από ότι στην τεχνική ψυχρού ψεκασμού και δεν υπήρχαν ρωγμές. Όμως, το ποσοστό των οξειδίων στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού ήταν χαμηλότερο από αυτό στην επικάλυψη HVOF (αν και πολύ μικρό, 0,75%).

Στην παρούσα διατριβή, η επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY στο αμμοβολημένο υπόστρωμα είχε ελαφρώς υψηλότερη μικροσκληρότητα (558 HV<sub>0.3</sub>) σε σχέση με τις επικαλύψεις HVOF (506 και 513 HV<sub>0.3</sub>). Στην περίπτωση της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού στο υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή, η μικροσκληρότητα (515 HV<sub>0.3</sub>) ήταν περίπου ίση με αυτή των επικαλύψεων HVOF. Παρομοίως, οι Richer et al. [Richer et al. 2006] μέτρησαν μικροσκληρότητα επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY ίση με 448 HV<sub>0.3</sub>, ενώ για επικαλύψεις που σχηματίστηκαν με ψεκασμό πλάσματος και HVOF έχουν αναφερθεί τιμές 391 και 410 HV, αντίστοιχα. Από τα παραπάνω γίνεται

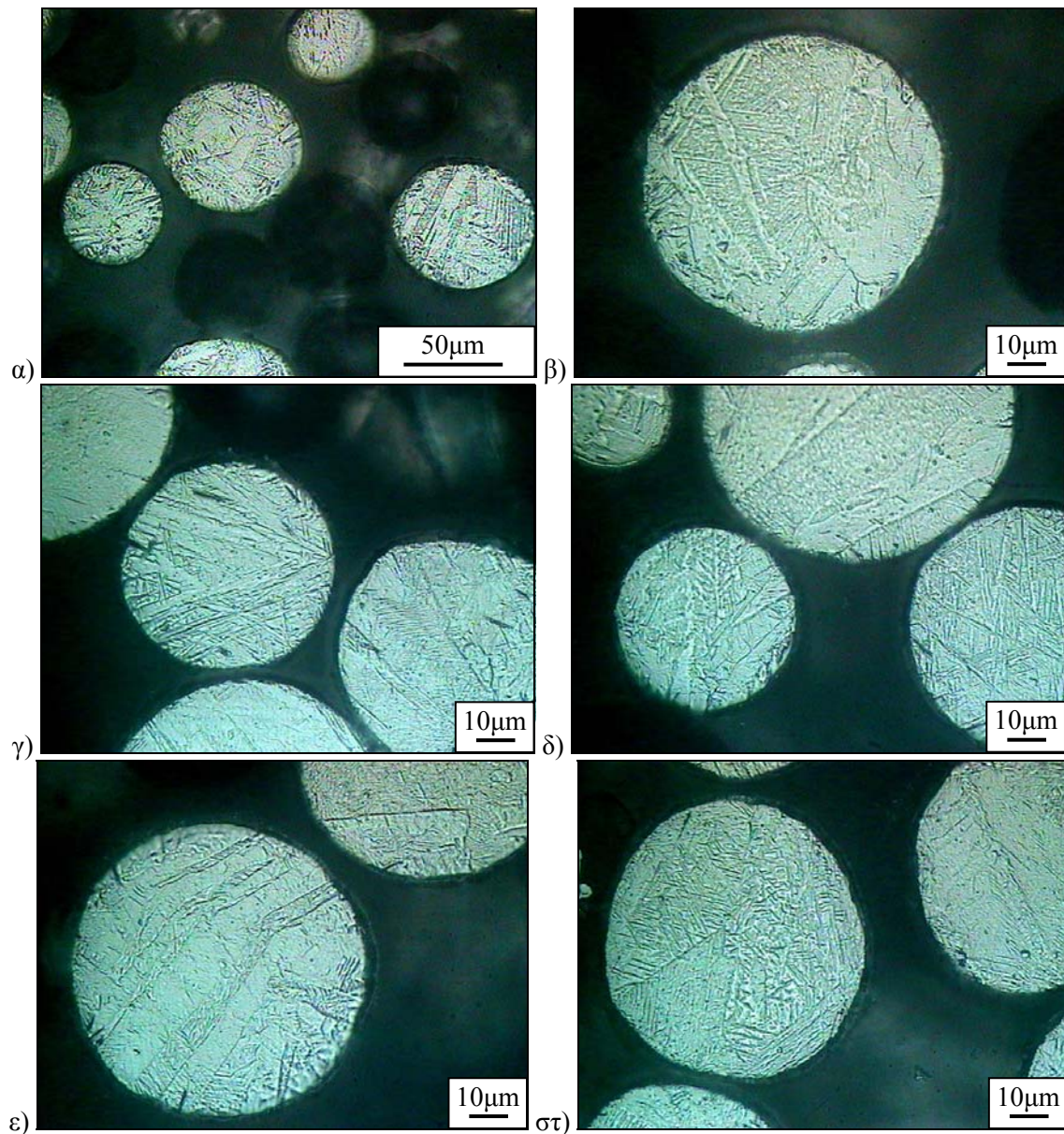
φανερό ότι ο ψυχρός ψεκασμός μπορεί να είναι μία εναλλακτική τεχνική για τη δημιουργία επικαλύψεων MCrAlY υψηλότερης μικροσκληρότητας σε σχέση με επικαλύψεις άλλων τεχνικών θερμικού ψεκασμού. Θα πρέπει, ωστόσο, να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή και να ρυθμιστούν καταλλήλως οι συνθήκες ψεκασμού, ώστε να μην υπάρχουν ρωγμές και σημαντικό πορώδες στο εσωτερικό της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού.

### 3.3 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

#### 3.3.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

##### 3.3.1.1 Η σκόνη τιτανίου

Όπως ήδη αναφέρθηκε, (Κεφάλαιο 2, §2.2.4) για τη δημιουργία των επικαλύψεων τιτανίου χρησιμοποιήθηκε σκόνη με κοκκομετρία 45-75  $\mu\text{m}$ . Στο Σχήμα 3.51 παρουσιάζονται σε τομή και μετά από χημική προσβολή τα σωματίδια της σκόνης. Ήταν ιδιαίτερα συμπαγή και στις μικρογραφίες αυτές φαίνεται η δομή στο εσωτερικό των σωματιδίων, καθώς και η σφαιρική μορφολογία τους.

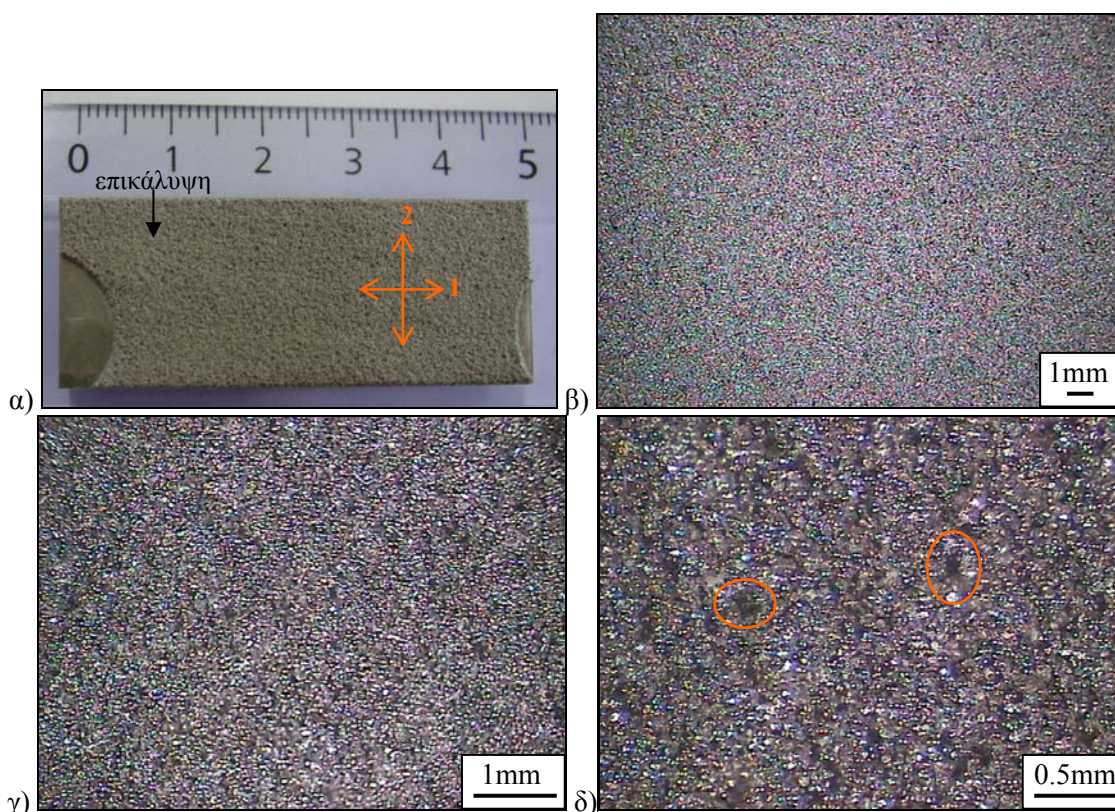


Σχήμα 3.51: Οπτικές μικρογραφίες της σκόνης τιτανίου σε τομή μετά από χημική προσβολή.



### 3.3.1.2 Μακροσκοπική παρατήρηση και επιφανειακή τραχύτητα των επικαλύψεων

Οι συνθήκες ψεκασμού για το σχηματισμό των επικαλύψεων τιτανίου έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, §2.2.4. Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζεται το επικαλυμμένο δοκίμιο και μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης. Οι διαστάσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων ήταν περίπου  $50 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$  (Σχήμα 3.52α). Ως υπόστρωμα των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε Ti6Al4V. Με τη βοήθεια του τραχύμετρου TR100 μετρήθηκε η επιφανειακή μέση τραχύτητα Ra σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (διευθ. 1 και 2, Σχήμα 3.52α). Οι τιμές της Ra ήταν περίπου ίσες, δηλαδή  $19,1 \pm 1,6 \mu\text{m}$  στη διεύθυνση 1 και  $19,8 \pm 0,7 \mu\text{m}$  στη διεύθυνση 2. Η επιφανειακή τραχύτητα ήταν μικρότερη από το μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης Ti ( $45\text{-}75 \mu\text{m}$ ), αλλά παρουσίασε σχετικά υψηλή τιμή. Η μεγάλη αυτή τραχύτητα ήταν αποτέλεσμα του πορώδους και της μικρής παραμόρφωσης των σωματιδίων. Το επιφανειακό πορώδες της επικάλυψης ήταν διακριτό ακόμη και μακροσκοπικά (Σχήμα 3.52δ).

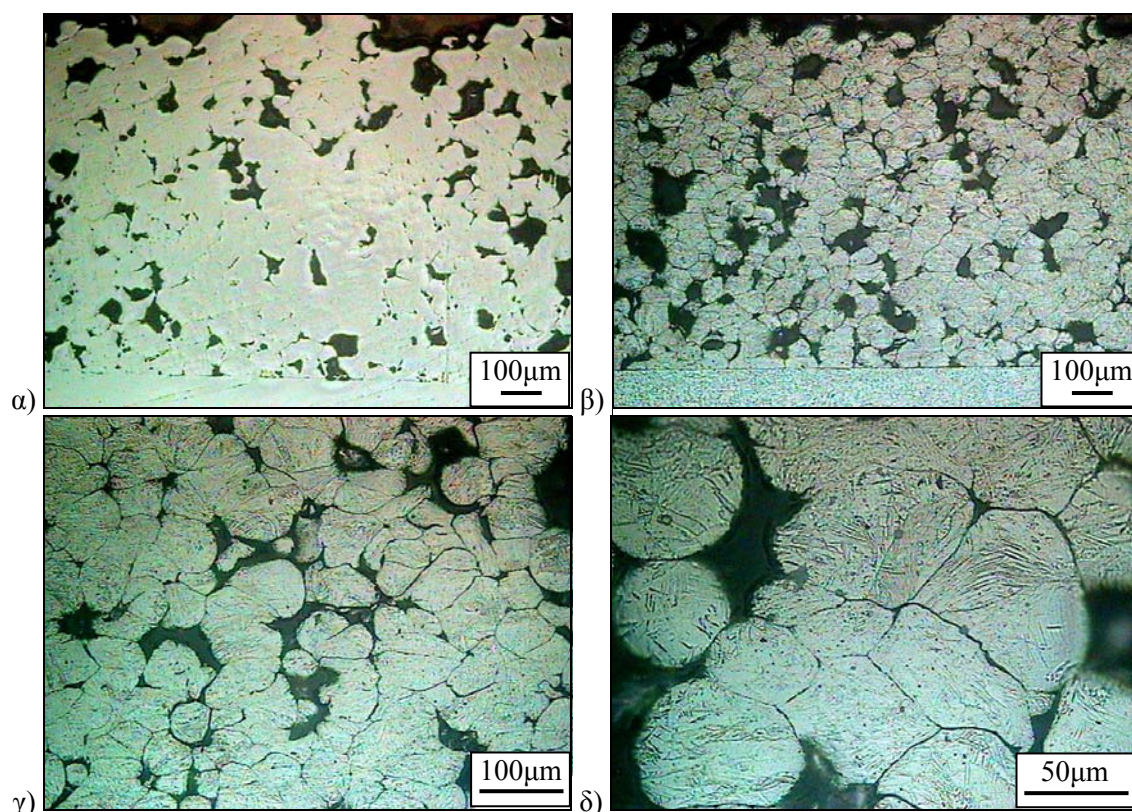


**Σχήμα 3.52:** α) Κάτοψη δοκιμίου επικαλυμμένου με τιτάνιο (σημειώνονται οι δύο διευθύνσεις μέτρησης της τραχύτητας), β), γ) και δ) μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου (σημειώνεται το πορώδες).



### 3.3.1.3 Πάχος και πορώδες της επικάλυψης

Το πάχος της επικάλυψης ήταν κατά μέσο όρο  $813 \pm 53 \mu\text{m}$ . Τα όρια μεταξύ των σωματιδίων δε διακρίνονταν πριν γίνει η χημική προσβολή (Σχήμα 3.53α). Εάν συνέβαινε το αντίθετο, θα ήταν ενδεικτικό της πολύ ασθενούς σύνδεσης μεταξύ των σωματιδίων. Όπως διαπιστώθηκε από τη μελέτη της μικροδομής μετά από χημική προσβολή (Σχήματα 3.53β, γ & δ), τα σωματίδια δεν παραμορφώθηκαν ισχυρά, αλλά διατήρησαν σε μεγάλο βαθμό την αρχική σφαιρική τους μορφολογία (Σχήμα 3.51). Γενικά, ο βαθμός παραμόρφωσης των σωματιδίων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού [Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e, Zahiri et al. 2009]. Εξαιτίας της μικρής παραμόρφωσης των σωματιδίων, η επικάλυψη ήταν πορώδης με μέσο όρο πορώδους  $14,2\% \pm 1,7\%$  (Σχήμα 3.53).



**Σχήμα 3.53:** Οπτικές μικρογραφίες της επικάλυψης τιτανίου σε τομή: α) χωρίς χημική προσβολή και β), γ) & δ) με χημική προσβολή.

Η ύπαρξη πορώδους στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τιτανίου είναι συχνή στη βιβλιογραφία. Οι Sakaki et al. μελέτησαν επικαλύψεις Ti που ψεκάστηκαν χρησιμοποιώντας ακροφύσια με διαφορετικές γεωμετρίες [Sakaki et al. 2008] και διάφορες συνθήκες ψεκασμού με άζωτο [Sakaki et al. 2004]. Όλες οι επικαλύψεις παρουσίασαν πορώδες και μάλιστα σε κάποιες το πορώδες ήταν μεγαλύτερο κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης. Υψηλό ποσοστό πορώδους (9-21%) επικάλυψης τιτανίου που ψεκάστηκε με αέριο διεργασίας άζωτο σε υπόστρωμα χάλυβα, έχει



αναφερθεί και από τους Rezaeian et al. [Rezaeian et al. 2008]. Οι Wang et al. [Wang et al. 2007] δημιούργησαν σχετικά συμπαγείς επικαλύψεις Ti χρησιμοποιώντας άζωτο. Ωστόσο, υπήρχε ένα πορώδες στρώμα κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης και η σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων δεν ήταν ισχυρή. Επίσης, οι επικαλύψεις Ti των Li et al. [Li et al. 2008a] παρουσίασαν πορώδη μικροδομή, με πορώδες που κυμαινόταν από 9 έως 18% για διαφορετικές τιμές απόστασης ψεκασμού με αέρα. Σε άλλη μελέτη των Li et al. [Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e] με αέρα ως αέριο διεργασίας, το πορώδες ήταν περίπου 5% για την επικάλυψη Ti και 22% για την επικάλυψη Ti6Al4V.

Γενικά, η αύξηση της ταχύτητας του σωματιδίου οδηγεί σε μείωση του ποσοστού του πορώδους στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού [Zahiri et al. 2009]. Η χρήση ηλίου έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη ταχύτητα σωματιδίου σε σύγκριση με αυτή που επιτυγχάνεται με άζωτο ή αέρα [Li et al. 2008a, Stoltenhoff et al. 2000]. Από μελέτες που έχουν γίνει [Li et al. 2003a, Li et al. 2007c, Zahiri et al. 2008a, Zahiri et al. 2008b, Zahiri et al. 2009], έχει βρεθεί ότι όταν χρησιμοποιείται ήλιο ως αέριο διεργασίας, αυξάνεται σημαντικά η ταχύτητα σωματιδίου και συνεπώς η πυκνότητα της επικάλυψης τιτανίου. Για παράδειγμα, έχουν αναφερθεί [Li et al. 2008a, Rezaeian et al. 2008, Zahiri et al. 2009] ταχύτητες σωματιδίου Ti από 410 έως 770 m/s για άζωτο ως αέριο της διεργασίας, από 500-750 m/s για αέρα και 1380 m/s για ήλιο. Στη μελέτη των Zahiri et al. [Zahiri et al. 2008a] η μέγιστη ταχύτητα των σωματιδίων τιτανίου κυμάνθηκε από 641 έως 788 m/s, όταν ο ψεκασμός έγινε με άζωτο (για διάφορα ακροφύσια και θερμοκρασίες αερίου). Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ήλιο, η μέγιστη ταχύτητα των σωματιδίων ήταν 897 m/s. Επίσης, για την τεχνική ψυχρού ψεκασμού με τη βοήθεια laser (laser-assisted cold spray) έχει αναφερθεί ταχύτητα περίπου 400 m/s με χρήση αζώτου [Bray et al. 2009].

Στη βιβλιογραφία [Bae et al. 2008, Gärtner et al. 2006c, Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e, Marrocco et al. 2006, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2008] οι τιμές της κρίσιμης ταχύτητας για τον ψυχρό ψεκασμό τιτανίου κυμαίνονται από 650 έως 900 m/s. Η τιμή της κρίσιμης ταχύτητας και γενικά της μέσης ταχύτητας σωματιδίου Ti είναι υψηλή σε σχέση με αυτή άλλων υλικών, όπως π.χ. του Cu. Η διαφορά αυτή έχει αποδοθεί στη σχετικά χαμηλή πυκνότητα του Ti, στην υψηλή θερμοκρασία τήξης και στην υψηλή θερμοχωρητικότητά του [Bae et al. 2008, Gärtner et al. 2006c, Rezaeian et al. 2008]. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων και η μορφολογία τους παίζουν σημαντικό ρόλο γενικά [Rezaeian et al. 2008]. Για κάποια υλικά, όπως π.χ. το τιτάνιο, η χρήση του αζώτου έχει ως αποτέλεσμα η ταχύτητα να μην επαρκεί για τη δημιουργία καλής ποιότητας επικαλύψεων. Με το ήλιο μπορούν να επιτευχθούν οι μέγιστες ταχύτητες κι έτσι το αέριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απόθεση υλικών με υψηλές θερμοκρασίες τήξης. Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης ηλίου είναι το υψηλό κόστος. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί συστήματα ανάκτησης-ανακύκλωσης του αερίου,

ώστε να ξεπεραστεί η δυσκολία αυτή [Davis 2004, Lauricella et al. 2003, Pattison et al. 2007, Stoltenhoff et al. 2000, Voyer et al. 2003].

Όμως, ακόμη και με ήλιο ως αέριο διεργασίας σε ορισμένες μελέτες, το επιφανειακό στρώμα της επικάλυψης Ti ήταν πορώδες [Li et al. 2007c, Marrocco et al. 2006] σε σύγκριση με άλλα υλικά π.χ. Cu και Zn. Το πορώδες των επικαλύψεων τιτανίου που μελετήθηκαν από τους Marrocco et al. [Marrocco et al. 2006] και ψεκάστηκαν με ήλιο ως αέριο διεργασίας, ήταν σχετικά υψηλό και κυμαινόταν από 13 έως 23%. Στη βιβλιογραφία σε επικαλύψεις τιτανίου [Li et al. 2003a] που ψεκάστηκαν με άζωτο, αλλά και με ήλιο, παρατηρήθηκαν δύο διακριτές περιοχές με διαφορετικό πορώδες: η περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια και στο εσωτερικό της επικάλυψης με συμπαγή δομή και η περιοχή κοντά στην επιφάνεια με πορώδη μικροδομή. Χρησιμοποιώντας ήλιο ως επιταχυντικό αέριο μειώθηκε το πάχος του πορώδους στρώματος στο ανώτερο τμήμα της επικάλυψης. Επικαλύψεις Ti με τιμές πορώδους 9 και 12 % και επικαλύψεις Ti6Al4V με σχετικά χαμηλό (4-7%) και υψηλότερο (18-26%) πορώδες δημιουργήθηκαν επίσης από τους Blose [Blose 2005b] χρησιμοποιώντας ήλιο ως αέριο διεργασίας.

Οι Novoselova et al. [Novoselova et al. 2006] δημιούργησαν σύνθετη επικάλυψη αλουμινίου-τιτανίου χρησιμοποιώντας ήλιο ως αέριο διεργασίας. Η επικάλυψη αποτελούνταν από μία μήτρα αλουμινίου στην οποία είχαν ενσωματωθεί λιγότερο παραμορφωμένα σωματίδια τιτανίου. Η δομή αυτή αποδόθηκε στο ότι το αλουμίνιο ήταν πιο μαλακό (πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης) από το τιτάνιο και μπορούσε να παραμορφωθεί πιο εύκολα. Έχει βρεθεί ότι, ο λόγος της κινητικής ενέργειας με την οποία προσπίπτει ένα σωματίδιο προς την ενέργεια που χρειάζεται για την θέρμανσή του στη θερμοκρασία τήξης του, είναι 40% για το Al και 15% για το Ti. Αυτό αποδεικνύει ότι είναι πολύ πιο εύκολο να «μαλακώσει» ένα σωματίδιο Al σε σχέση με ένα σωματίδιο Ti. Λόγω της διαφορετικής μορφολογίας και συμπεριφοράς των σωματιδίων τροφοδοσίας, το πορώδες της επικάλυψης ήταν υψηλό, δηλαδή έως 20%. Σύνθετες επικαλύψεις Ti-Al δημιουργήθηκαν επίσης από τους Voyer et al. [Voyer et al. 2003] με χαμηλό πορώδες και ομοιόμορφη κατανομή των δύο φάσεων, καθώς και από τους Stoltenhoff et al. [Stoltenhoff et al. 2002b].

Επίσης, οι Sun et al. [Sun et al. 2008] δημιούργησαν επικάλυψη τιτανίου με πορώδες 49%. Για να επιτευχθεί αυτό, αρχικά σχηματίστηκε μία συμπαγής σύνθετη επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού Mg+Ti και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πυροσυσσωμάτωση σε κενό, ώστε να απομακρυνθεί το Mg. Οι ιδιότητες της επικάλυψης που προέκυψε ταίριαζαν με αυτές του φυσικού οστού για κλινική χρήση σε συνθήκες φόρτισης. Οι Voyer et al. [Voyer et al. 2003] μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ψεκασμού (όπως την πίεση και τη θερμοκρασία του αερίου της διεργασίας) κατάφεραν να παράγουν επικαλύψεις τιτανίου με διαφορετικές ιδιότητες. Χρησιμοποιώντας άζωτο δημιούργησαν συμπαγείς, αλλά και πορώδεις επικαλύψεις. Οι πορώδεις επικαλύψεις

τιτανίου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές, κυρίως σε προσθετικές εφαρμογές. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται πορώδες εμφύτευμα από καθαρό τιτάνιο, ώστε τα οστά και οι ιστοί να συνδεθούν μαζί του. Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική για την παραγωγή τέτοιων πορωδών επικαλύψεων Ti.

Κάποιοι ερευνητές έχουν αποδώσει το υψηλό πορώδες των επικαλύψεων τιτανίου στην πορώδη σκόνη τροφοδοσίας που χρησιμοποίησαν [Marrocco et al. 2006, Novoselova et al. 2006]. Η πορώδης φύση των σωματιδίων Ti μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά τους κατά την πρόσκρουση, μειώνοντας το βαθμό παραμόρφωσής τους [Rezaeian et al. 2008]. Όμως, στα πειράματα της διατριβής αυτής, όπως και στη μελέτη των Marrocco et al. [Marrocco et al. 2006], τα σωματίδια της σκόνης δεν είχαν πορώδες στο εσωτερικό τους (Σχήμα 3.51). Συνεπώς, το πορώδες της επικάλυψης οφείλεται στην έλλειψη σημαντικής πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τη μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική κρυσταλλική δομή του τιτανίου, που παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης σε σύγκριση με το χαλκό, το αλουμίνιο και το νικέλιο, που έχουν κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή [Marrocco et al. 2006, Rezaeian et al. 2008]. Το πορώδες της επικάλυψης τιτανίου μπορεί επίσης να αποδοθεί στο υψηλό σημείο τήξης του σε σχέση με άλλα υλικά, όπως το νικέλιο και ο χαλκός. Αυτό σημαίνει πως η σκόνη τιτανίου πρέπει να ψεκαστεί σε υψηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερη ταχύτητα σωματιδίου [Rezaeian et al. 2008].

Επίσης, οι Li et al. [Li et al. 2007a, Li et al. 2007e] απέδωσαν την πορώδη μικροδομή των επικαλύψεων Ti και Ti6Al4V στην αντίδραση της σκόνης τροφοδοσίας με τον αέρα του περιβάλλοντος ή τον αέρα ως αέριο της διεργασίας. Από τη θεωρητική ανάλυση των Li et al. προέκυψε ότι, για το Ti και το κράμα Ti6Al4V η ταχύτητα πρόσκρουσης στην οποία συμβαίνει τήξη στη διεπιφάνεια ήταν υψηλή σε σχέση με άλλα υλικά (π.χ. Sn, Zn, Cu), εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξης (1680 και 1660°C) και της θερμότητας τήξης τους. Παρόλ' αυτά, τα πειράματα με τα δύο αυτά υλικά απέδειξαν ότι, η τήξη λόγω της πρόσκρουσης μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα εξαιτίας της αντίδρασης των υλικών αυτών με το οξυγόνο.

Η δραστικότητα της επιφάνειας των πουδρών τιτανίου και των κραμάτων του είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό πορώδους επικάλυψης. Σε διάφορα πειράματα ψυχρού ψεκασμού τιτανίου και κραμάτων του (Ti6Al4V) [Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e, Li et al. 2008a] διαπιστώθηκε η παρουσία φωτεινής δέσμης ψεκασμού έξω από το ακροφύσιο. Η δέσμη αυτή παρατηρήθηκε ανεξάρτητα από το αέριο της διεργασίας (συμπιεσμένος αέρας, άζωτο, ήλιο) και υποδηλώνει ότι τα σωματίδια της πούδρας αντιδρούν με το οξυγόνο του αέρα. Θεωρήθηκε ότι κατά τον ψεκασμό της σκόνης τιτανίου, τα σωματίδια τρίβονται με το υψηλής ταχύτητας αέριο διεργασίας και/ή τα εσωτερικά τοιχώματα του ακροφυσίου. Έτσι, διασπάται το φιλμ

οξειδίου και δημιουργείται μια σχετικά υψηλή θερμοκρασία στην επιφάνεια των σωματιδίων. Όταν τα σωματίδια βγαίνουν από το ακροφύσιο, οι νέες τους επιφάνειες οξειδώνονται λόγω του οξυγόνου του αέρα και συνεπώς δημιουργείται η φωτεινή δέσμη. Τα σωματίδια μπορούν να συνδεθούν με μικρή επιφάνεια επαφής και χωρίς εμφανή πλαστική παραμόρφωση, χάρη στην τοπική τήξη της διεπιφάνειας επαφής σε υψηλή θερμοκρασία, που προήλθε από την αντίδραση και από τις αδιαβατικές συνθήκες διάτμησης κατά τη διεργασία πρόσκρουσης [Li et al. 2007c, Li et al. 2008a].

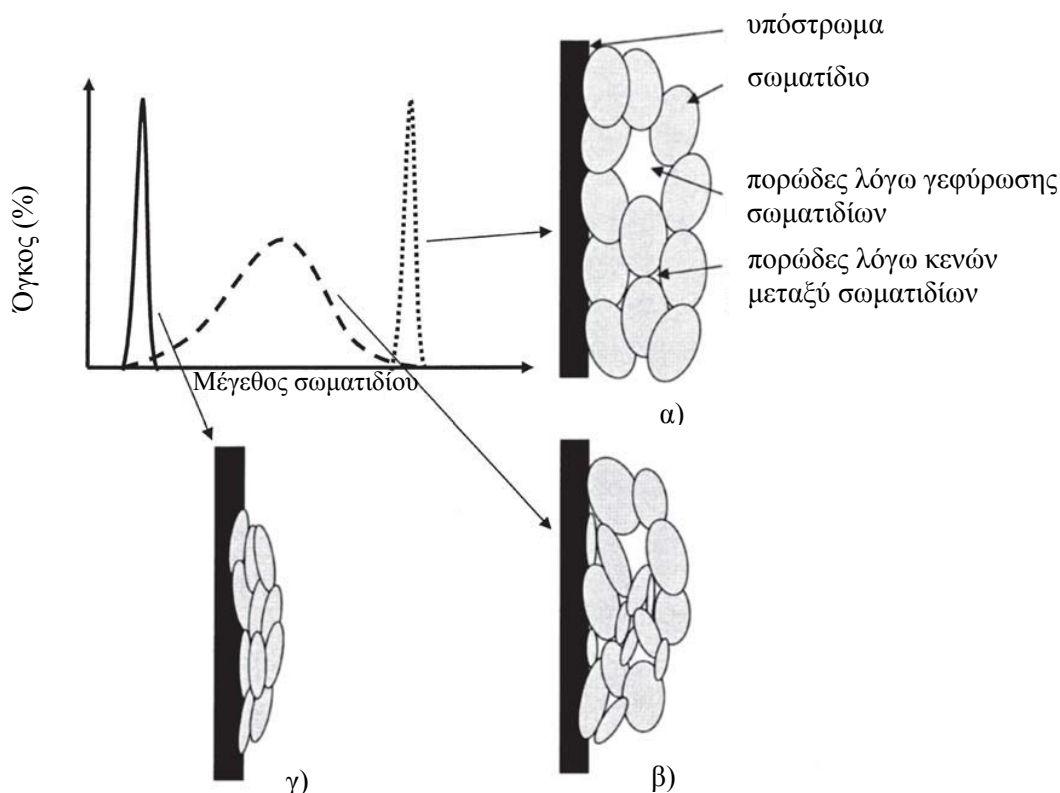
Όπως πρότειναν οι Powell et al. [Powell et al. 2008] για σωματίδια Ti6Al4V, εάν επιθυμείται η μείωση του πορώδους μπορούν να γίνουν τα εξής: είτε να δοθεί περισσότερη ενέργεια στη σκόνη μέσω θερμότητας ή αυξημένης ταχύτητας, είτε να χρησιμοποιηθούν μικρότερα σωματίδια που θα παραμορφωθούν πιο εύκολα. Ένας ακόμη πιθανός τρόπος μείωσης του πορώδους είναι ο ψυχρός ψεκασμός με τη βοήθεια δέσμης laser (Laser-assisted Cold Spray, LCS). Συγκεκριμένα, οι Bray et al. [Bray et al. 2009] χρησιμοποιώντας την τεχνική αυτή διαπίστωσαν ότι όταν η θερμοκρασία στην περιοχή απόθεσης ήταν μικρότερη από 450°C, το πορώδες ήταν υψηλό ή δεν ήταν δυνατό να αποτεθεί τιτάνιο. Αντίθετα, για θερμοκρασία από 550 έως 900°C δημιουργήθηκαν συμπαγείς επικαλύψεις. Η σύγκριση των επικαλύψεων τιτανίου LCS με επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού φανέρωσε ότι το πορώδες των επικαλύψεων LCS ήταν μικρότερο. Το πορώδες της επικάλυψης Ti LCS που σχηματίστηκε στους 500°C ήταν 0,3-0,6%, ενώ το πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού (CS) με ήλιο κυμαινόταν από 2 έως 4%.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων των Zahiri et al. [Zahiri et al. 2009], το κλάσμα όγκου του πορώδους μειώθηκε με τη μείωση της απόστασης μεταξύ ακροφυσίου και υποστρώματος. Ενδεικτικά, το πορώδες των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με άζωτο σε απόσταση 100 mm ήταν 14% κ.ό., ενώ για απόσταση 20mm ήταν 9,5% κ.ό. Η μείωση του πορώδους οφειλόταν στη μικρή απόσταση πτήσης των σωματιδίων, που εμπόδιζε τη σημαντική μείωση της ταχύτητάς τους. Η ταχύτητα των σωματιδίων είναι ουσιώδης για την επίτευξη της απαιτούμενης παραμόρφωσης, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Ωστόσο, έτσι έγινε φανερό ότι χρησιμοποιώντας σχετικά μεγαλύτερες αποστάσεις ψεκασμού μπορούν να σχηματιστούν επικαλύψεις με πορώδες της τάξης του 14%. Επικαλύψεις με τέτοια ποσοστά πορώδους, όπως είναι και οι επικαλύψεις Ti της διατριβής αυτής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται μεγάλη επιφάνεια, όπως σε βιοϋλικά και σε καταλύτες.

Το ίδιο αποτέλεσμα, δηλαδή μείωση του πορώδους, προέκυψε από τη χρήση σωματιδίων μικρότερου μέσου μεγέθους. Συγκεκριμένα, η χρήση σωματιδίων μεγέθους 16 μm μείωσε το πορώδες στο 8% κ.ό., ενώ για σωματίδια 22 μm ήταν 9,5%. Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων και το στενό εύρος της κατανομής του μεγέθους τους, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους. Επίσης, η χρήση του ηλίου ως αέριο διεργασίας

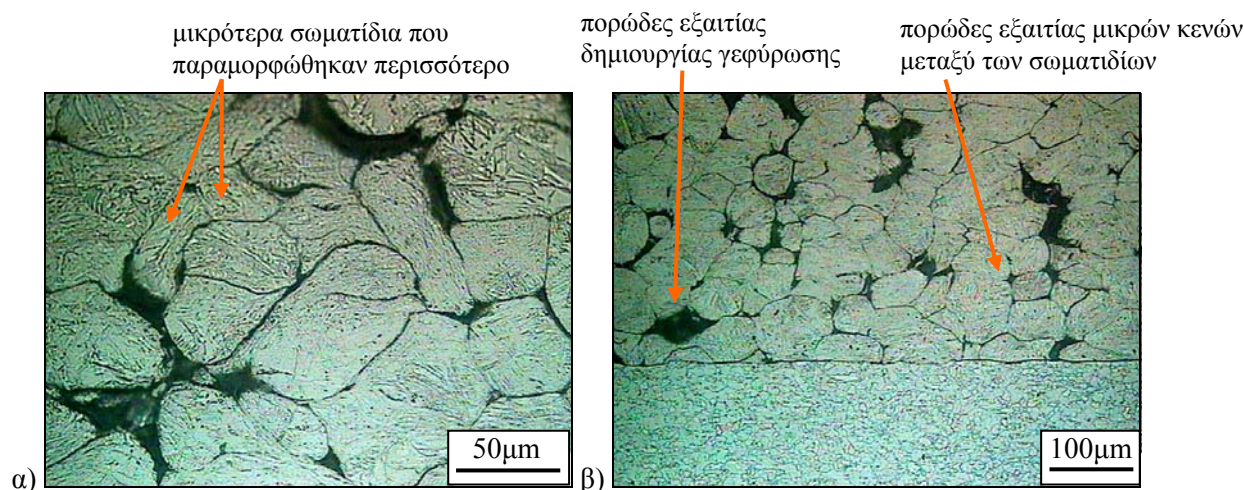
είχε σημαντική επίδραση στην εξάλειψη του πορώδους στις επικαλύψεις τιτανίου ψυχρού ψεκασμού. Στην περίπτωση που ο ψεκασμός έγινε με ήλιο, το πορώδες ήταν 0,5%, ενώ για άζωτο ως αέριο διεργασίας το πορώδες ήταν 8%.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις για την επίδραση του μεγέθους και της κατανομής του μεγέθους έχουν γίνει σε άλλη εργασία των Zahiri et al. [Zahiri et al. 2006] (Σχήμα 3.54). Όπως αναφέρθηκε, η χρήση πούδρας με σωματίδια μικρού σχετικά μεγέθους και με μικρό εύρος κατανομής έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο συμπαγών επικαλύψεων. Αντίθετα έχει βρεθεί ότι, η χρήση σκόνης με μεγάλα σωματίδια και με στενό εύρος κατανομής οδηγεί στη δημιουργία επικαλύψεων με πορώδες. Όμως, συνήθως, οι σκόνες που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν μία ευρεία κατανομή μεγέθους, είναι δηλαδή μίγματα μεγαλύτερων και μικρότερων σωματιδίων. Στην περίπτωση αυτή, που ισχύει και για τις επικαλύψεις τιτανίου της διατριβής αυτής, οι επικαλύψεις είναι επίσης πορώδεις. Υπενθυμίζεται ότι η σκόνη τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν μεγέθους 45-75 $\mu\text{m}$ . Έτσι, τα μικρότερα σωματίδια παραμορφώθηκαν περισσότερο (Σχήμα 3.55α), λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητάς τους και συνεπώς κινητικής ενέργειας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί πορώδες, με πόρους μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους. Το πορώδες αυτό σχηματίστηκε είτε από τα κενά μεταξύ των σωματιδίων (μικρά κενά, Σχήμα 3.55β), είτε από τη δημιουργία γεφυρώσεων από τα σωματίδια (μεγάλα κενά, Σχήμα 3.55β).



**Σχήμα 3.54:** Επίδραση της σκόνης στο σχηματισμό πορώδους στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού για: α) μεγάλο μέγεθος σωματιδίων και στενό εύρος κατανομής μεγέθους, β) μίγμα μικρών και μεγάλων σωματιδίων με ευρεία κατανομή μεγέθους και γ) μικρό μέγεθος σωματιδίων και στενό εύρος κατανομής [Zahiri et al. 2006].





**Σχήμα 3.55:** Οπτικές μικρογραφίες της επικάλυψης Ti σε τομή: στο α) σημειώνονται μικρότερα σωματίδια που παραμορφώθηκαν περισσότερο και στο β) σημειώνεται το πορώδες από τη δημιουργία γεφύρωσης και το πορώδες εξαιτίας μικρών κενών μεταξύ των σωματιδίων.

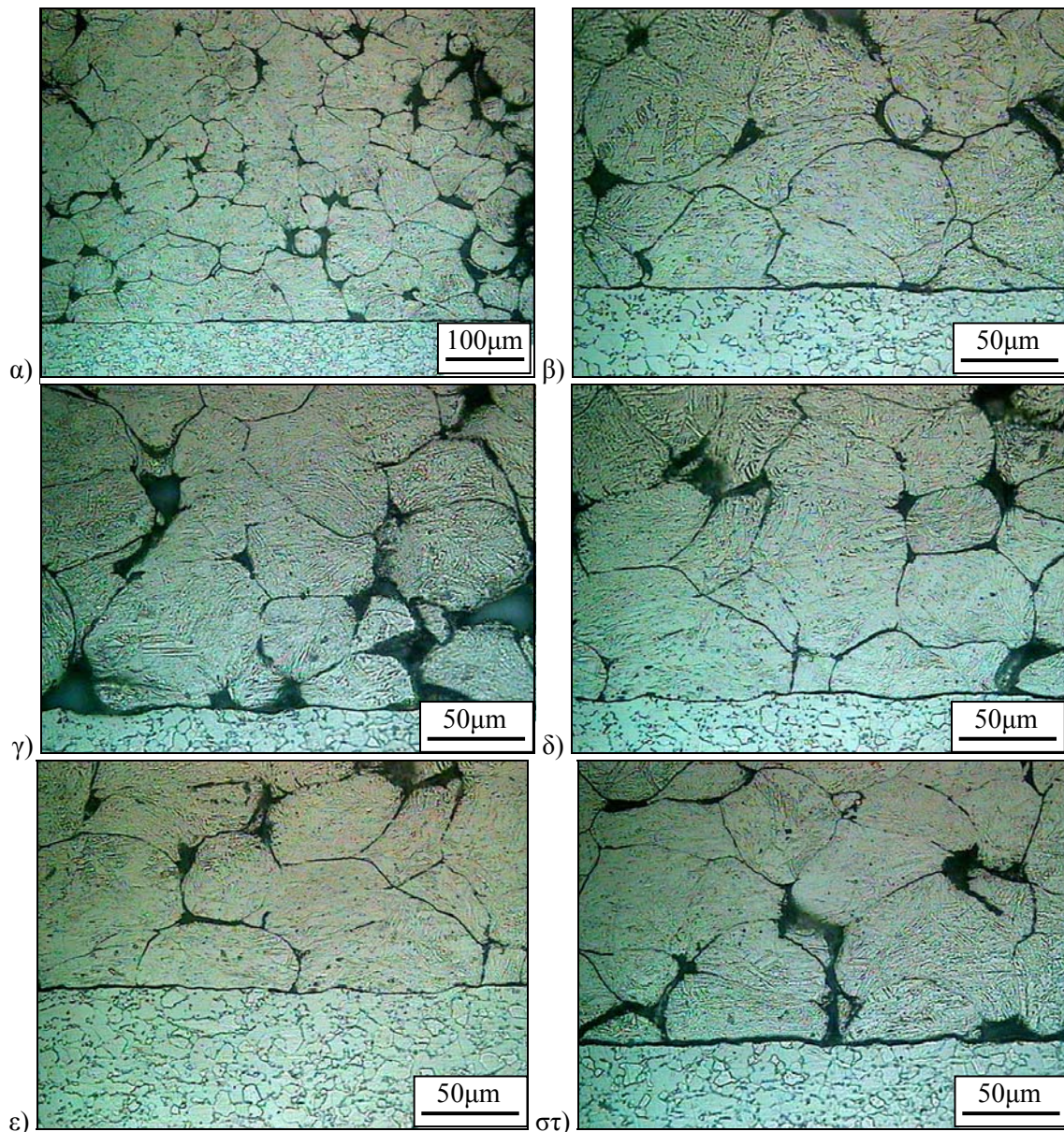
**Συμπερασματικά**, το πορώδες της επικάλυψης τιτανίου στη διατριβή αυτή οφείλεται στη μικρή πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τη μέγιστη πυκνότητας εξαγωνική κρυσταλλική δομή του τιτανίου, που παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης σε σύγκριση με το χαλκό, το αλουμίνιο και το νικέλιο, που έχουν κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή. Το τιτάνιο ως υλικό έχει υψηλότερη κρίσιμη ταχύτητα κατά τον ψυχρό ψεκασμό σε σχέση με άλλα υλικά, όπως π.χ. ο χαλκός. Η διαφορά αυτή έχει αποδοθεί στη σχετικά χαμηλή πυκνότητα του Ti και στην υψηλή θερμοκρασία τήξης του. Ωστόσο, οι πορώδεις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τιτανίου μπορούν να φανούν χρήσιμες σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια (π.χ. βιοϊατρική και καταλύτες).

Για την εξάλειψη του πορώδους και το σχηματισμό συμπαγών επικαλύψεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ήλιο ως αέριο διεργασίας. Έτσι, θα αυξηθεί η ταχύτητα των σωματιδίων και συνεπώς η πυκνότητα της επικάλυψης. Το μειονέκτημα στη χρήση του ηλίου είναι το κόστος, που μπορεί όμως να αντιμετωπιστεί με την ανακύκλωση του αερίου. Ένας άλλος τρόπος είναι να μεταβληθούν οι συνθήκες ψεκασμού και συγκεκριμένα να αυξηθεί η θερμοκρασία του αερίου ή/και να μειωθεί η απόσταση ψεκασμού. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου δίνεται περισσότερη ενέργεια στη σκόνη μέσω της θερμότητας. Στη δεύτερη περίπτωση, δηλαδή με ψεκασμό σε μικρότερη απόσταση, περιορίζεται η μείωση της ταχύτητας των σωματιδίων κατά την πτήση τους. Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σκόνη με σωματίδια μικρότερου μεγέθους και με μικρότερο εύρος κατανομής του μεγέθους τους. Τα μικρότερα σωματίδια θα παραμορφωθούν σε μεγαλύτερο βαθμό, μειώνοντας το πορώδες της επικάλυψης. Μία επιπλέον λύση είναι η βοηθητική χρήση laser κατά τον ψυχρό ψεκασμό του τιτανίου. Η ενέργεια του laser θα αυξήσει τη θερμοκρασία στην περιοχή απόθεσης, επιδρώντας θετικά στη μείωση του πορώδους.



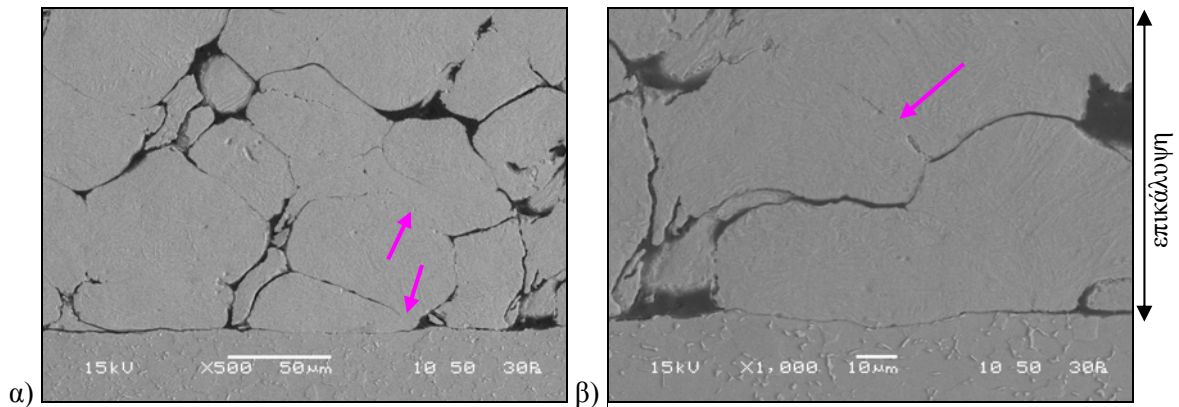
### 3.3.1.4 Σύνδεση των σωματιδίων της επικάλυψης τιτανίου με την επιφάνεια του υποστρώματος και σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων

Η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.56 και 3.57. Ορισμένα τμήματα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος ήταν πολύ καλά ποιοτικά, χωρίς ρωγμές ή κενά, ενώ άλλα παρουσίασαν πορώδες υποδεικνύοντας ασθενή σύνδεση. Επίσης, οι μικρογραφίες αυτές δείχνουν ότι η πρόσκρουση των σωματιδίων τιτανίου δεν προκάλεσε σημαντική παραμόρφωση στην επιφάνεια του υποστρώματος, που ήταν σχετικά επίπεδη. Αντίστοιχη μορφολογία στη διεπιφάνεια παρατηρήθηκε από τους Marrocco et al. [Marrocco et al. 2006] για επικαλύψεις Ti σε υπόστρωμα Ti6Al4V με ήλιο ως αέριο διεργασίας.



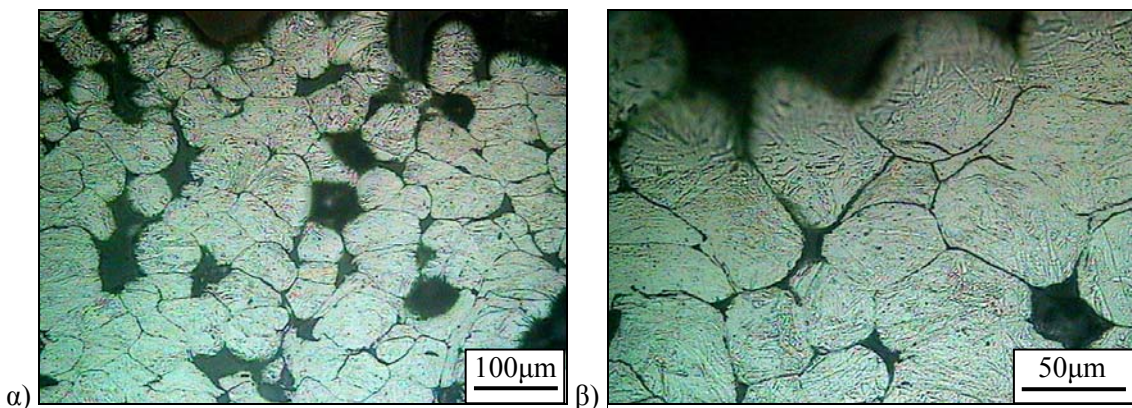
**Σχήμα 3.56:** Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης Ti – υποστρώματος Ti6Al4V μετά από χημική προσβολή.





α) β) **Σχήμα 3.57:** Μικρογραφίες SEM της διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος σε τομή μετά από χημική προσβολή. Με τα βέλη σημειώνονται οι διεπιφάνειες των σωματιδίων, στις οποίες έχει σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός.

Σε ορισμένα τμήματα των διεπιφανειών μεταξύ των σωματιδίων σχηματίστηκε μεταλλουργικός δεσμός<sup>6</sup>, όπως σημειώνεται με βέλη (Σχήμα 3.57). Ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Li et al. 2007a, Li et al. 2007c, Li et al. 2007e] για επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού τιτανίου και Ti-6Al-4V. Επίσης, τα σωματίδια στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος (Σχήματα 3.56β-στ και 3.57) παραμορφώθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα σωματίδια στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης (Σχήμα 3.58). Η συμπιεστική δράση των διαδοχικών προσκρούσεων των επόμενων σωματιδίων στα σωματίδια της διεπιφάνειας, οδήγησε στη σχετικά μεγαλύτερη παραμόρφωσή τους. Μεταξύ των σωματιδίων υπήρχε πορώδες, με αποτέλεσμα η επιφάνεια επαφής τους να είναι σχετικά περιορισμένη.

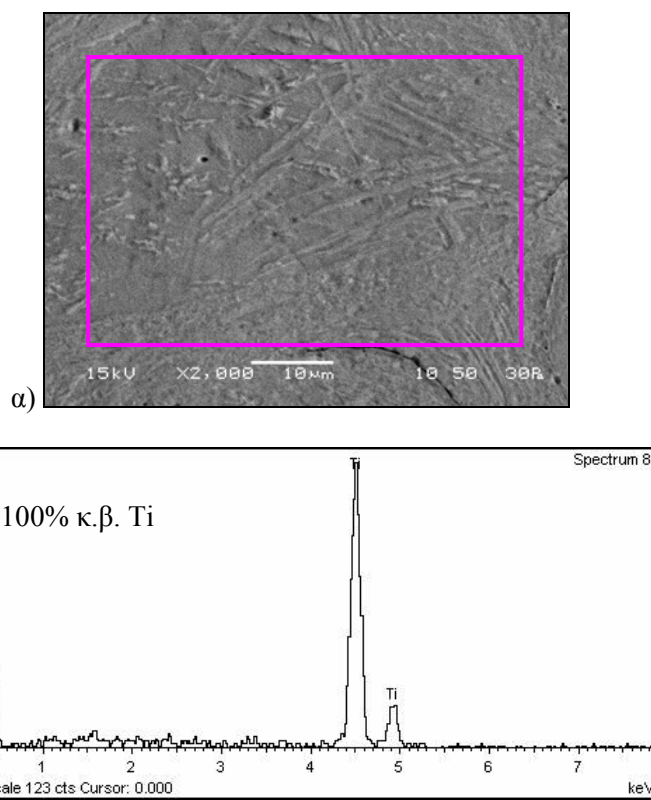


α) β) **Σχήμα 3.58:** Οπτικές μικρογραφίες κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης Ti σε τομή.

<sup>6</sup> Μεταλλουργικός δεσμός είναι ο δεσμός μεταξύ δύο μετάλλων των οποίων η διεπιφάνεια δεν παρουσιάζει κενά, φιλμ οξειδίου ή ασυνέχειες, αλλά τα μέταλλα εμφανίζουν συνέχεια κρυσταλλικών πλεγμάτων.

### 3.3.1.5 Σύγκριση της μικροδομής των σωματιδίων της επικάλυψης με αυτήν των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας της επικάλυψης

Συγκρίνοντας τη μικροδομή στο εσωτερικό των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας (Σχήμα 3.51) και την αντίστοιχη μικροδομή στα σωματίδια της επικάλυψης (Σχήματα 3.53δ, 3.55α, 3.58β και 3.59α) έγινε φανερό ότι δεν υπήρχαν διαφορές. Αυτό σημαίνει ότι η μικροδομή της σκόνης διατηρήθηκε μετά τον ψεκασμό. Επίσης, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS (Σχήμα 3.59β) διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια της πούδρας Ti δεν οξειδώθηκαν κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Με την τεχνική αυτή, η επικάλυψη Ti και γενικά οι μεταλλικές επικαλύψεις σχηματίζονται σε χαμηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Έτσι, είναι επικαλύψεις υψηλής καθαρότητας λόγω της αμελητέας οξείδωσης και αποικοδόμησης της σκόνης τροφοδοσίας. Συνεπώς, είναι ιδανική τεχνική για τον ψεκασμό υλικών ευαίσθητων στο οξυγόνο (όπως το τιτάνιο) και την παραγωγή βιοενεργών επικαλύψεων, όπου είναι επιθυμητή η διατήρηση της χημικής σταθερότητας της πούδρας στην επικάλυψη [Bloese 2005b, Lima et al. 2002a, Shukla et al. 2001]. Η απουσία οξείδωσης της επικάλυψης Ti έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Wang et al. [Wang et al. 2007]. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι ο ψυχρός ψεκασμός δεν έχει σημαντική επίδραση στη μικροδομή του υλικού τροφοδοσίας.



**Σχήμα 3.59:** α) Μικρογραφία SEM της επικάλυψης Ti σε τομή μετά από χημική προσβολή και β) αποτελέσματα ανάλυσης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο α).

### 3.3.1.6 Μικροσκληρότητα

Η έλλειψη παραμόρφωσης στην επιφάνεια του υποστρώματος υποδεικνύει ότι υπάρχει διαφορά στην τιμή της μικροσκληρότητας της σκόνης και του υποστρώματος. Το γεγονός ότι η πλαστική παραμόρφωση εντοπίστηκε στα σωματίδια σημαίνει ότι τα σωματίδια είχαν χαμηλή μικροσκληρότητα σε σχέση με το υπόστρωμα. Πράγματι, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις, η μικροσκληρότητα του υποστρώματος Ti6Al4V ήταν ίση με  $337 \pm 9$  HV<sub>0.3</sub>, ενώ η μικροσκληρότητα της επικάλυψης Ti ήταν της τάξης των 150 HV<sub>0.3</sub>. Τονίζεται ότι, εξαιτίας του σχετικά μεγάλου πορώδους οι μετρήσεις μικροσκληρότητας της επικάλυψης ήταν μόνο ενδεικτικές της τάξης μεγέθους και όχι ακριβείς και αξιόπιστες.

Η αδυναμία μέτρησης της μικροσκληρότητας με ακρίβεια εξαιτίας του πορώδους διαπιστώθηκε και στην εργασία του Blose [Blose 2005b] για επικαλύψεις Ti και Ti6Al4V. Οι τιμές μικροσκληρότητας επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Ti που έχουν αναφερθεί σε άλλες μελέτες στη βιβλιογραφία για διάφορες συνθήκες ψεκασμού και σε διάφορα υποστρώματα, είναι: 80-140 HV<sub>0.1</sub> [Li et al. 2008a] για ψεκασμό με αέρα, 100 HV [Zahiri et al. 2008b], 115-140 HV [Davis 2004] και 165-185 HV [Rezaeian et al. 2008] για ψεκασμό με άζωτο και 50 HV<sub>0.1</sub> [Novoselova et al. 2006] και 300 HV για ψεκασμό με ήλιο [Zahiri et al. 2008b].

Αντίστοιχη συμπεριφορά ως προς την παραμόρφωση σωματιδίου-υποστρώματος παρατηρήθηκε στην προσομοίωση/αριθμητική ανάλυση των Bae et al. [Bae et al. 2008]. Μεταξύ άλλων μελετήθηκε ο συνδυασμός μαλακού σωματιδίου-σκληρού υποστρώματος και πιο συγκεκριμένα, σωματίδιο Al σε υπόστρωμα μαλακού χάλυβα. Όπως συνέβη και στα πειράματα ψεκασμού τιτανίου της διατριβής αυτής, η αρχική κινητική ενέργεια του σωματιδίου καταναλώθηκε κυρίως στην πλαστική παραμόρφωση του σχετικά μαλακού υλικού.

Ο συνδυασμός των υλικών των σωματιδίων και του υποστρώματος παίζει ρόλο για το εάν θα σχηματιστεί επικάλυψη. Στην εργασία των Fukanuma et al. [Fukanuma et al. 2004] δημιουργήθηκαν επικαλύψεις τιτανίου σε υποστρώματα αλουμινίου και ανοξείδωτου χάλυβα με ήλιο ως αέριο της διεργασίας. Όμως, με ψεκασμό με άζωτο δημιουργήθηκε επικάλυψη μόνο στο υπόστρωμα του ανοξείδωτου χάλυβα και όχι στο αλουμίνιο. Η αδυναμία δημιουργίας επικάλυψης στο αλουμίνιο οφειλόταν στο ότι το σωματίδιο ήταν πολύ σκληρό σε σχέση με το υπόστρωμα με αποτέλεσμα να μην μπορεί να παραμορφωθεί. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει η ταχύτητα του σωματιδίου να είναι τέτοια που να μπορεί το σωματίδιο να παραμορφωθεί. Αντιθέτως, κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων Ti στον ανοξείδωτο χάλυβα δημιουργήθηκε επικάλυψη, καθώς τα σωματίδια παραμορφώθηκαν προσκρούοντας στο σκληρό σχετικά υπόστρωμα.



Ενδεικτικό είναι επίσης το παράδειγμα δημιουργίας επικάλυψης Ti σε υπόστρωμα Ti από τους Shukla et al. [Shukla et al. 2004]. Παρατήρησαν ότι στην επιφάνεια των σωματιδίων που είχαν αποθεθεί, σχηματίστηκαν μικροί κρατήρες από τα σωματίδια που δε συνδέθηκαν με την επικάλυψη. Κρατήρες παρατηρήθηκαν επίσης στο υπόστρωμα Ti, που σημαίνει ότι παραμορφώθηκε σε αντίθεση με το υπόστρωμα Ti6Al4V των πειραμάτων της διατριβής αυτής. Οι Powell et al. [Powell et al. 2008] εξέτασαν τον ψεκασμό ενός σκληρού μετάλλου σε σκληρό υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, προσπάθησαν να αποθέσουν Ti6Al4V σε υπόστρωμα χυτοσιδήρου, χωρίς όμως να καταφέρουν να σχηματίσουν μία συνεχή και με καλή σύνδεση με το υπόστρωμα επικάλυψη. Για να επιτευχθεί ο σχηματισμός της επικάλυψης, ψεκάστηκε ένα συνδεδετικό στρώμα χαλκού μεταξύ του υποστρώματος και της επικάλυψης Ti6Al4V. Και σε αυτήν την περίπτωση, τα σωματίδια Ti6Al4V δεν παραμορφώθηκαν σημαντικά και το πορώδες της επικάλυψης ήταν 22,5%. Μάλιστα τα όρια των σωματιδίων ήταν φανερά χωρίς χημική προσβολή, υποδηλώνοντας την ασθενή σύνδεση των σωματιδίων.

### **3.3.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ**

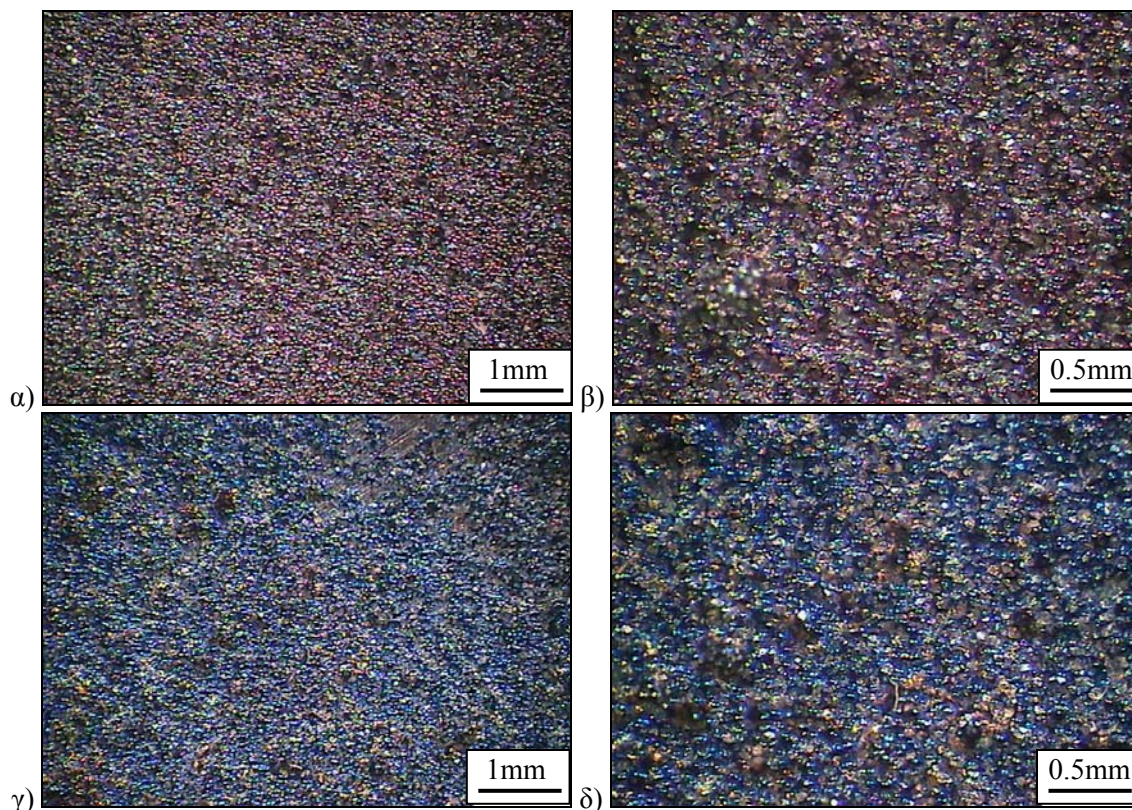
Το τιτάνιο μέχρι τη θερμοκρασία 883°C έχει μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική κρυσταλλική δομή (hcp), που αναφέρεται ως α-φάση. Η δομή αυτή μετασχηματίζεται σε κυβική χωροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή (bcc), που αναφέρεται ως β-φάση, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 883°C [ASM1, Liu et al. 2004]. Στην εργασία των Zahiri et al. [Zahiri et al. 2009] σε δοκίμια αλουμινίου με επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού Ti πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία στους 450°C για 30 λεπτά, ώστε να γίνει εκτόνωση των τάσεων. Η επιλογή της θερμοκρασίας και του χρόνου έγινε για την ελαχιστοποίηση της οξειδωσης της επιφάνειας. Αυτό ήταν απαραίτητο λόγω της επιβλαβούς επίδρασης του οξυγόνου στις μηχανικές ιδιότητες του τιτανίου, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός εύθραυστου στρώματος μεταλλικής φάσης εμπλουτισμένης με οξυγόνο (γνωστού ως “alpha case”<sup>7</sup>). Η θερμοκρασία ανόπτησης του τιτανίου είναι 650-760°C και για κάθε εκατοστό πάχους απαιτείται χρόνος 10 λεπτών με 0,1 έως 2 ώρες χρόνο απόψυξης στον αέρα [Bolton 1989].

Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί θερμική κατεργασία του δοκιμίου με επικάλυψη Ti στους 700° C για 12 λεπτά και στους 500°C για 4 ώρες. Ο σκοπός ήταν να διερευνηθεί εάν μπορούσε να μειωθεί το πορώδες της επικάλυψης μέσω της θερμικής κατεργασίας. Παρατηρήθηκε οξειδωση

---

<sup>7</sup> Όταν το τιτάνιο και τα κράματά του εκτίθενται στο οξυγόνο ή τον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες, σχηματίζονται στην επιφάνειά τους οξειδία (κυρίως διοξείδιο). Κάτω από το στρώμα του οξειδίου σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα (έως μερικές εκατοντάδες μm) μεταλλικής φάσης εμπλουτισμένης με οξυγόνο, που ονομάζεται “alpha case”. Το στρώμα αυτό, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, είναι σκληρό και εύθραυστο και αυτό μπορεί να επιδράσει αρνητικά στη λειτουργικότητα του μετάλλου [Cheng et al. 2001].

της επιφάνειας των επικαλύψεων Ti, η οποία μακροσκοπικά ήταν εντονότερη στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας στους 500°C για 4 ώρες (Σχήμα 3.60).

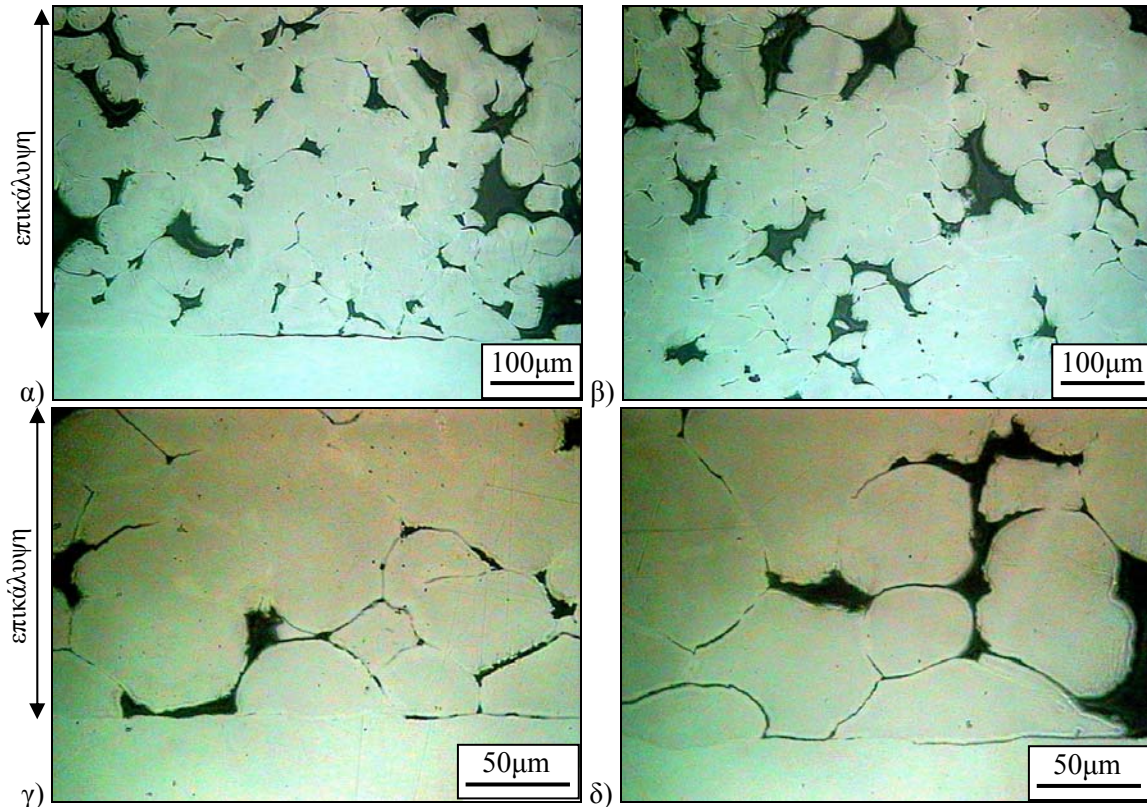


**Σχήμα 3.60:** Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου μετά από τη θερμική κατεργασία: α) & β) στους 700 °C για 12 λεπτά και γ) & δ) στους 500 °C για 4 ώρες.

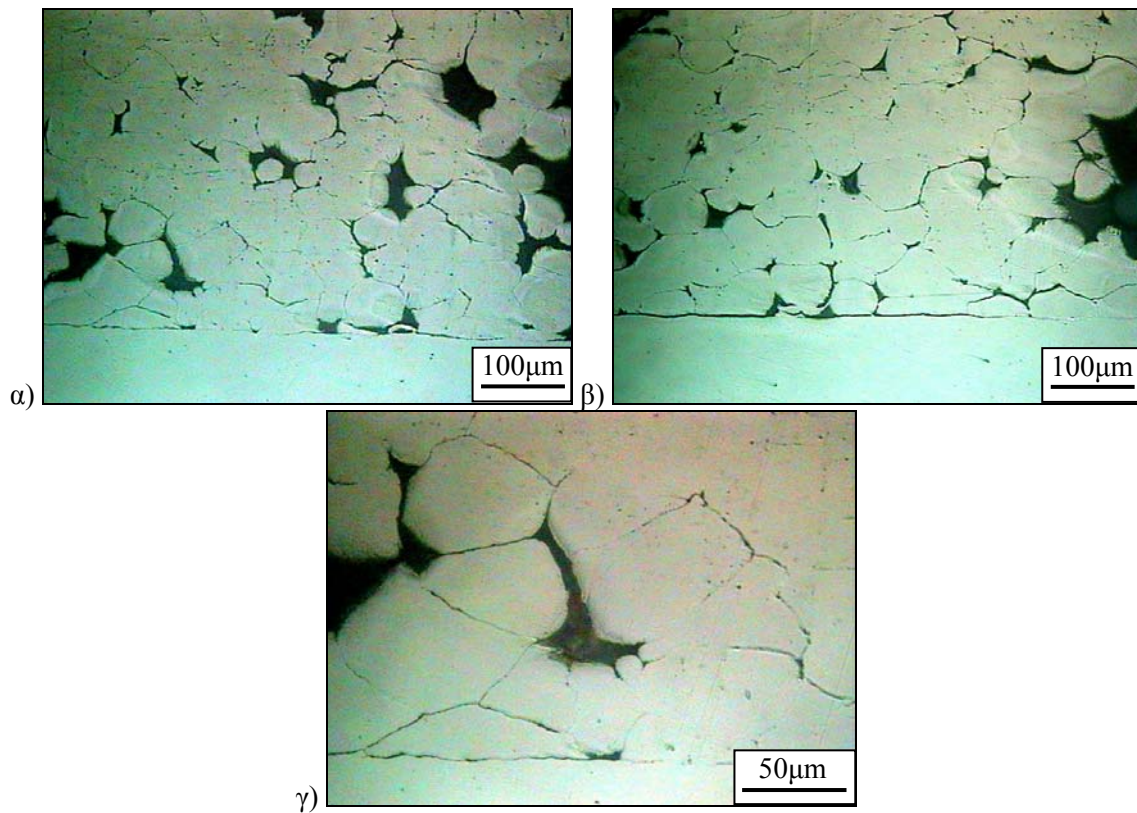
Στα Σχήματα 3.61 και 3.62 παρουσιάζονται οι οπτικές μικρογραφίες των δοκιμών σε τομή μετά τη θερμική κατεργασία τους. Από τη σύγκριση των επικαλύψεων πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες προέκυψε πως δεν παρατηρήθηκε μείωση του πορώδους, τόσο μετά από την κατεργασία στους 700 °C για 12min όσο και μετά από την κατεργασία στους 500 °C για 4h. Επίσης, η ποιότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος δε βελτιώθηκε σημαντικά, καθώς εξακολούθησαν να υπάρχουν κενά/πορώδες σε ορισμένα τμήματά της (Σχήματα 3.61α, γ & δ και 3.62α-γ). Παρομοίως, στην εργασία του Blose [Blose 2005b] έχει αναφερθεί ότι, το πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Ti και Ti6Al4V δε μειώθηκε μετά τη θερμική κατεργασία τους για τέσσερις ώρες στους 840°C.

Εξαιτίας του υψηλού πορώδους της επικάλυψης, δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν αξιόπιστες μετρήσεις της μικροσκληρότητας της επικάλυψης. Η μικροσκληρότητα του υποστρώματος Ti6Al4V μετά τη θερμική κατεργασία στους 500 °C για 4 ώρες ήταν  $352 \pm 10$  HV και μετά τη θερμική κατεργασία στους 700 °C για 12 λεπτά ήταν  $340 \pm 13$  HV. Συνεπώς, η μικροσκληρότητα του υποστρώματος δε μεταβλήθηκε μετά τη θερμική κατεργασία (πριν τη θερμική κατεργασία ήταν  $337 \pm 9$  HV<sub>0.3</sub>).





**Σχήμα 3.61:** Οπτικές μικρογραφίες σε τομή μετά από τη θερμική κατεργασία στους 700 °C για 12 λεπτά.



**Σχήμα 3.62:** Οπτικές μικρογραφίες σε τομή μετά από τη θερμική κατεργασία στους 500 °C για 4 ώρες.

### 3.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΨΥΧΡΟ ΨΕΚΑΣΜΟ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το υλικό που χρησιμοποιείται στον ψυχρό ψεκασμό πρέπει να είναι όλκιμο. Σε κάποια υλικά έχει παρατηρηθεί τοπική τήξη, ενώ για άλλα υλικά έχει αναφερθεί υψηλή παραμόρφωση. Μέχρι τώρα δεν υπάρχει ένας γενικός κανόνας που να καθορίζει εάν ένα υλικό μπορεί να ψεκαστεί με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού, αν και η αξιολόγηση των υλικών μέσω της κρίσιμης ταχύτητας για την απόθεσή τους έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα [Vicek et al. 2003, Vicek et al. 2005].

Η καταλληλότητα των υλικών για χρήση στον ψυχρό ψεκασμό σχετίζεται με την παραμόρφωση. Η διαδικασία της παραμόρφωσης καθορίζεται από την κινητικότητα των διαταραχών και τις αλληλεπιδράσεις τους. Συνεπώς, κυρίως η κρυσταλλική δομή και ο τύπος της σύνδεσης, αλλά και άλλες παράμετροι όπως το μέγεθος των κόκκων και ξένα άτομα ή φάσεις, καθορίζουν την αντίσταση σε παραμόρφωση. Από τη σύγκριση των ιδιοτήτων της παραμόρφωσης διαφορετικών μετάλλων έχει αποδειχθεί ότι, τα μέταλλα που έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή και τύπο σύνδεσης παρουσιάζουν παρόμοιους μηχανισμούς παραμόρφωσης. Έτσι, τα πολυκρυσταλλικά στερεά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ομάδες που έχουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές από αυτές τις ομάδες μετάλλων, που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων και τα υλικά που ψεκάστηκαν στην εργασία αυτή, είναι οι εξής [Vicek et al. 2003, Vicek et al. 2005]:

- Al, Cu, Ag, Au, Pt, Ni και  $\gamma$ Fe κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή (fcc)
- W, Ta, Mo, Nb, V, Cr,  $\alpha$ Fe και  $\beta$ Ti κυβική χωροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή (bcc) (επίσης οι μετασταθείς καταστάσεις)
- Cd, Zn, Co, Mg και Ti μεγίστης πυκνότητας εξαγωνική κρυσταλλική δομή (hcp)

Η δομή fcc των μετάλλων χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη πυκνότητα δομής (με αριθμό ατομικής πλήρωσης, Atomic Packing Factor APF=0,74), μεγάλο αριθμό συνδιάταξης (coordination number, CN=12) και ένα μεγάλο αριθμό επιπέδων ολίσθησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά εξηγούν την καλή παραμορφωσιμότητα των μετάλλων αυτής της κατηγορίας. Η δομή hcp περιλαμβάνει την ίδια πυκνότητα δομής, αλλά λόγω της συγκεκριμένης διάταξης των ατόμων στο χώρο κατά πυκνά σε άτομα επίπεδα, ο αριθμός των επιπέδων ολίσθησης ελαττώνεται σημαντικά. Η μείωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη παραμορφωσιμότητα. Η bcc δομή των μετάλλων έχει σημαντικά χαμηλότερη τιμή APF (0,68) και CN (8), γι' αυτό παρουσιάζουν τη μικρότερη παραμορφωσιμότητα από τις τρεις δομές. Οι ομάδες των τετραγωνικών και τριγωνικών κρυσταλλικών συστημάτων περιλαμβάνουν τα οξείδια, τα οποία λόγω της χαμηλής τους πλαστικότητας δε θεωρούνται ιδιαίτερα κατάλληλα για την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Vicek et al. 2003, Vicek et al. 2005]. Ωστόσο,

όπως εξηγείται στο Κεφάλαιο 4, με τις κατάλληλες συνθήκες είναι δυνατή η απόθεση κεραμικών (οξειδίων) σωματιδίων.

Η κινητικότητα των διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα μειώνεται κατά σειρά στις κρυσταλλικές δομές fcc, μεγίστης πυκνότητας hcp και bcc. Η παραμορφωσιμότητα στον ψυχρό ψεκασμό, και συνεπώς η καταλληλότητα των υλικών, μειώνεται αντιστοίχως. Τα υλικά με κυβική χωροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή (bcc) (π.χ. το β-τιτάνιο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 883°C) συνήθως αποδεικνύονται δύσκολα για τον ψυχρό ψεκασμό. Η χρήση ηλίου κατά τη διεργασία είναι ο μόνος τρόπος για το σχηματισμό επικαλύψεων χωρίς πορώδες. Επιπλέον, ο τύπος της σύνδεσης των μορίων που απλοποιημένα χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία τήξης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο αξιολόγησης. Η ταξινόμηση που αναφέρθηκε είναι σε ένα γενικό πλαίσιο, δείχνει όμως ότι τα υλικά που είναι ιδιαίτερος κατάλληλα για τον ψυχρό ψεκασμό είναι εκείνα που έχουν χαμηλό σημείο τήξης και χαμηλή μηχανική αντοχή. Τα υλικά Zn, Al και Cu είναι ιδανικά για την τεχνική αυτή. Έχει βρεθεί ότι τα hcp μέταλλα με χαμηλό σημείο τήξης μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν στον ψυχρό ψεκασμό. Αυτό αποδεικνύει ότι εκτός από τα μηχανικά χαρακτηριστικά, υπάρχουν και άλλα (όπως η ενέργεια σύνδεσης) που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη [Vicek et al. 2003, Vicek et al. 2005].

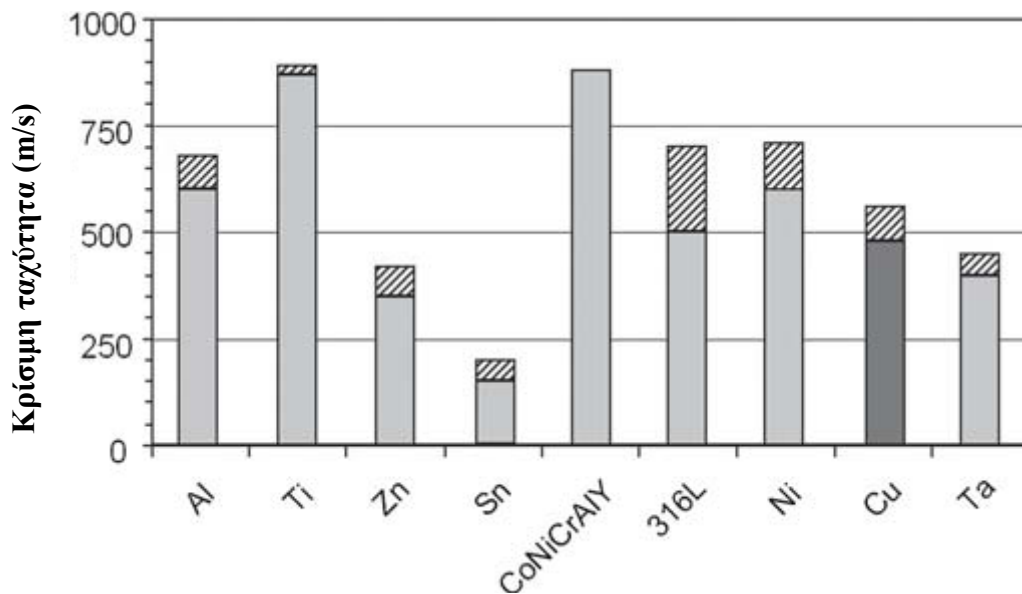
Παρόλο που υλικά όπως π.χ. το αλουμίνιο, ο χαλκός και το νικέλιο ανήκουν στην ίδια ομάδα μηχανικών ιδιοτήτων, η συμπεριφορά-αντίδρασή τους στη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού διαφέρει. Στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης και της ενέργειας σφαλμάτων επιστοίβασης (Stacking Fault Energy, SFE) των τριών μετάλλων Cu, Ni (ως ενδεικτικό για το κράμα CoNiCrAlY) και Ti. Τα τρία αυτά υλικά έχουν διαφορετικές ενέργειες σφαλμάτων επιστοίβασης (SFE), που οδηγούν σε διαφορετική συμπεριφορά στον ψυχρό ψεκασμό. Το τιτάνιο έχει την υψηλότερη SFE, αλλά έχει δομή hcp και το υψηλότερο σημείο τήξης. Τα σωματίδια τιτανίου δεν παραμορφώθηκαν ισχυρά, συνεπώς δεν έλαβε χώρα σημαντική ενδοτράχυνση. Τα υλικά με μικρότερη SFE (όπως ο χαλκός) επιτυγχάνουν υψηλές πυκνότητες διαταραχών, οπότε υφίστανται μεγαλύτερη ενδοτράχυνση. Γι' αυτό στα υλικά αυτά μπορεί να συμβεί έως ένα βαθμό δυναμική και στατική ανακρυστάλλωση κατά την παραμόρφωση και την ψύξη, αντίστοιχα [Borchers et al. 2004, Rezaeian et al. 2008]. Αυτό συνέβη πιθανότατα στην επικάλυψη χαλκού.

**Πίνακας 3.11:** Θερμοκρασία τήξης  $T_m$  και ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης Cu, Ni και Ti [Rezaeian et al. 2008].

Υλικό	Cu	Ni	Ti ( $\alpha$ )
$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	1084	1455	1668
Ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης ( $mJ/mm^2$ )	60	130	>300



Επίσης, στην εργασία των Gärtner et al. [Gärtner et al. 2006c] υπολογίστηκε η κρίσιμη ταχύτητα σύνδεσης κατά τον ψυχρό ψεκασμό για διάφορα υλικά (Σχήμα 3.63). Όπως φαίνεται στο γράφημα, οι διαφορετικές πειραματικές κρίσιμες ταχύτητες έχουν ταξινομηθεί με βάση την πυκνότητα του υλικού που ψεκάστηκε. Η σύγκριση φανερώνει πως στα υλικά με την ίδια κρυσταλλογραφική δομή (π.χ. κυβική εδροκεντρωμένη) και στιβαρότητα-δυσκαμψία (stiffness), όπως το Al και ο Cu, η πυκνότητα παίζει σημαντικό ρόλο. Συγκρίνοντας τα μέταλλα με μεγίστης πυκνότητας εξαγωνική κρυσταλλική δομή, όπως το Ti και τον Zn, διαπιστώθηκε ότι η παραπάνω επίδραση μπορεί να υπερκαλυφθεί από άλλες ιδιότητες όπως η θερμοκρασία τήξης ή η μηχανική αντοχή. Οι διαφορές στην κρίσιμη ταχύτητα απαιτούν ρύθμιση των παραμέτρων ψεκασμού για κάθε υλικό τροφοδοσίας. Οι υψηλές τιμές της κρίσιμης ταχύτητας της σκόνης τιτανίου και της σκόνης CoNiCrAlY αποδεικνύουν πως για τα υλικά αυτά θα πρέπει να χρησιμοποιείται ήλιο ως αέριο της διεργασίας για να διασφαλιστεί η σύνδεση.



**Σχήμα 3.63:** Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές κρίσιμης ταχύτητας διαφόρων υλικών ψεκασμού. Οι ράβδοι σφάλματος αφορούν διαφορές που προέρχονται από το εύρος καθαρότητας των διαθέσιμων πουδρών [Gärtner et al. 2006c].

Από τη συνολική πειραματική αξιολόγηση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού της παρούσας διδακτορικής διατριβής επιβεβαιώθηκαν τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Πράγματι, τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν εντονότερα από τα σωματίδια CoNiCrAlY και τα σωματίδια τιτανίου. Οι επικαλύψεις χαλκού ήταν συμπαγείς, ενώ οι επικαλύψεις CoNiCrAlY και τιτανίου παρουσίασαν κενά και υψηλό πορώδες. Η διαφορετική συμπεριφορά των υλικών αυτών κατά τον ψυχρό ψεκασμό οφειλόταν στις διαφορετικές ιδιότητες που αναλύθηκαν ήδη: κρυσταλλική δομή, ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης και κρίσιμη ταχύτητα ψεκασμού.

### 3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε ο μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού, κράματος CoNiCrAlY και τιτανίου. Ο στόχος ήταν να διαπιστωθεί ποιά από τα τρία υλικά μπορούσε να δημιουργήσει επικάλυψη πολύ καλής ποιότητας χρησιμοποιώντας την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Για την πληρότητα της μελέτης ήταν επιθυμητό να γίνει σύγκριση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού με τις επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών θερμικού ψεκασμού. Έτσι, εκτός από τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού, μελετήθηκε η μικροδομή επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού χαλκού και κράματος CoNiCrAlY.

Από τη μελέτη των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της πίεσης του αερίου από τα 2,0 στα 2,5 MPa επέφερε μείωση της επιφανειακής τραχύτητας Ra. Επίσης, η αύξηση της ροής της σκόνης από 22 σε 130 g/min, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας. Όσον αφορά το πάχος βρέθηκε ότι η αύξηση της πίεσης του αερίου από τα 2,0 στα 2,5 MPa οδήγησε σε μία ελαφρά αύξηση του πάχους. Επιπλέον, το πάχος της επικάλυψης αυξήθηκε χρησιμοποιώντας την ίδια πίεση αερίου (3,0 MPa), αλλά μεγαλύτερη ροή πούδρας.

Τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν σε μεγάλο βαθμό και συμπιέστηκαν σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος, δημιουργώντας επικαλύψεις αμελητέου πορώδους. Από την τομή των επικαλύψεων μετρήθηκαν οι δύο διαστάσεις των παραμορφωμένων σωματιδίων και υπολογίστηκε ο λόγος του μήκους προς το ύψος ( $b/h$ ). Σε όλες τις επικαλύψεις η τιμή του λόγου ήταν περίπου ίση με 2,4. Επίσης, υπολογίστηκε ο βαθμός παραμόρφωσης των σωματιδίων και βρέθηκε ίσος με 42% κατά μέσο όρο, ανεξάρτητα από τις συνθήκες ψεκασμού. Αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση των σωματιδίων οφειλόταν στο υλικό, δηλαδή το χαλκό. Σημειώνεται ότι ως βαθμός παραμόρφωσης  $\epsilon$  ορίστηκε ο λόγος της διαφοράς (αρχική διάμετρος-ύψος του παραμορφωμένου σωματιδίου) προς την αρχική διάμετρο του σωματιδίου. Κατά τον ψυχρό ψεκασμό δε συνέβη οξείδωση, καθώς στο εσωτερικό των επικαλύψεων δεν παρατηρήθηκαν οξείδια. Εξαιτίας της πρόσκρουσης των σωματιδίων χαλκού με μεγάλη ταχύτητα στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργήθηκε τραχύτητα σε αυτήν. Η καλή σύνδεση των σωματιδίων με το υπόστρωμα έγινε φανερή από την απουσία ατελειών, όπως κενά ή ρωγμές.

Στην επικάλυψη που είχε το μεγαλύτερο πάχος ( $\approx 2080 \mu\text{m}$ ) παρατηρήθηκαν διδυμίες στο εσωτερικό των κόκκων. Οι διδυμίες αυτές σχηματίστηκαν πιθανότατα από τον ψυχρό ψεκασμό και συγκεκριμένα από το συνδυασμό του υψηλού βαθμού παραμόρφωσης και της τοπικά αναπτυσσόμενης υψηλής θερμοκρασίας, που έκανε δυνατή την ανακρυστάλλωση. Η εξήγηση αυτή ενισχύεται από τις τιμές της μικροσκληρότητας. Η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν χρησιμοποιώντας περισσότερα περάσματα και είχαν μεγαλύτερο πάχος, ήταν

μικρότερη. Αυτό συνέβη εξαιτίας της ισχυρότερης θέρμανσής τους από το θερμό αέριο, που οδήγησε σε ανακρυστάλλωση.

Σε σύγκριση με τις **συμβατικές επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού**, δηλαδή ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) και ψεκασμού σύρματος, οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού παρουσίασαν ορισμένα πλεονεκτήματα. Τα σωματίδια χαλκού δεν οξειδώθηκαν κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Αντιθέτως στο εσωτερικό των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού παρατηρήθηκαν οξείδια. Επιπλέον, οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού περιείχαν πορώδες, που ήταν 1,3% στην επικάλυψη HVOF και 17% στην επικάλυψη ψεκασμού σύρματος με ηλεκτρικό τόξο. Η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν μεγαλύτερη (150 HV<sub>0.3</sub>) από αυτήν των επικαλύψεων των δύο τεχνικών θερμικού ψεκασμού του ίδιου πάχους (HVOF: 123 HV<sub>0.3</sub> και ψεκασμού σύρματος: 110 HV<sub>0.3</sub>). Η υψηλή μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού οφειλόταν στην ισχυρότερη ενδοτράχυνση και στην υψηλή πυκνότητα διαταραχών.

Μετά τη θερμική κατεργασία στους 350°C για μία ώρα η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού μειώθηκε σημαντικά εξαιτίας της ανακρυστάλλωσης που έλαβε χώρα. Μάλιστα, η τιμή της μικροσκληρότητάς τους ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη της επικάλυψης HVOF. Η παρουσία των οξειδίων μεταξύ των σωματιδίων στην επικάλυψη HVOF εμπόδισε τη σημαντική ανακρυστάλλωση και συνεπώς τη μεγάλη μείωση της μικροσκληρότητας.

Επίσης, χρησιμοποιώντας την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού, αλλά και την παραδοσιακή τεχνική του ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) σχηματίστηκαν **επικαλύψεις CoNiCrAlY**. Οι **επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού** είχαν μεγαλύτερη επιφανειακή τραχύτητα (13-15,5μm) από τις **επικαλύψεις HVOF** (6-8μm). Το πάχος των επικαλύψεων των δύο τεχνικών ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους (≈100-150μm), αλλά κατά τον ψυχρό ψεκασμό έγιναν 5 περάσματα, ενώ κατά τον ψεκασμό HVOF έγιναν 10 περάσματα. Αυτό σημαίνει ότι, το επιθυμητό πάχος της επικάλυψης μπορεί να επιτευχθεί με λιγότερα περάσματα μέσω του ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τον ψεκασμό HVOF. Στο εσωτερικό των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού υπήρχαν κενά και ρωγμές σε ποσοστό περίπου 4,2%, εξαιτίας της ανεπαρκούς πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων. Αντιθέτως, οι επικαλύψεις HVOF παρουσίασαν μικρο-πορώδες (αμελητέο και 2,6%).

Τα σωματίδια που αποτέθηκαν με τις δύο τεχνικές ήταν προσανατολισμένα σε διεύθυνση παράλληλη με την επιφάνεια του υποστρώματος. Το πλεονέκτημα που προσέφερε ο ψυχρός ψεκασμός ήταν η αμελητέα οξείδωση (ποσοστό οξυγόνου: από αμελητέο έως 1% κ.β.) και η απουσία οξειδίων. Η μικροδομή των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας διατηρήθηκε στις επικαλύψεις. Στην περίπτωση των επικαλύψεων HVOF έλαβε χώρα οξείδωση (ποσοστό οξυγόνου: από 1,3 έως 3,4% κ.β.) και στα όρια μεταξύ των μερικώς τηγμένων σωματιδίων (splats) υπήρχαν οξείδια. Οι επικαλύψεις

αυτές παρουσίασαν δομή σε στρώματα, που περιελάμβανε μερικώς τηγμένα σωματίδια, άτηκτα σωματίδια, περιοχές που είχε συμβεί τήξη και οξείδια.

Η πρόσκρουση των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα κατά τον ψυχρό ψεκασμό είχε ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση της επιφάνειας του υποστρώματος. Η διεπιφάνεια των επικαλύψεων ψεκασμού φλόγας με υψηλή ταχύτητα ήταν ποιοτικά καλύτερη από αυτήν των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Στην περίπτωση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού, σε ορισμένες περιοχές η σύνδεση επικάλυψης-υποστρώματος δεν ήταν καλή, καθώς υπήρχαν κενά και ρωγμές. Η μικροσκληρότητα στην τομή της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού στο υπόστρωμα με αμμοβολή ήταν ελαφρώς υψηλότερη (558 HV<sub>0.3</sub>) σε σχέση με την επικάλυψη στο υπόστρωμα χωρίς αμμοβολή (515 HV<sub>0.3</sub>), αλλά και σε σχέση με τις επικαλύψεις HVOF (506 και 513 HV<sub>0.3</sub>).

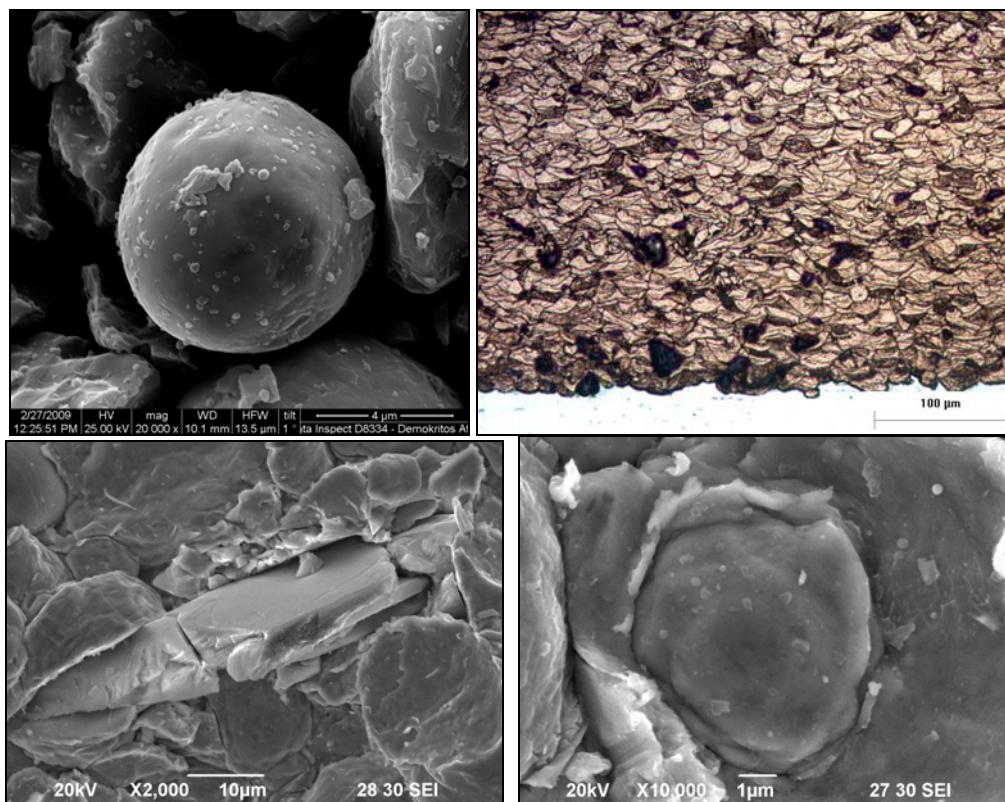
Από τον **ψυχρό ψεκασμό του τιτανίου** διαπιστώθηκε ότι, τα σωματίδια αποτέθηκαν στο υπόστρωμα Ti6Al4V αν και δεν υπέστησαν ισχυρή παραμόρφωση, όπως συνέβη π.χ. με τα σωματίδια χαλκού. Ωστόσο, παρά τη μικρή παραμόρφωση των σωματιδίων σχηματίστηκε επικάλυψη πάχους περίπου 800 μm. Βέβαια, η επιφανειακή τραχύτητα Ra της επικάλυψης ήταν σχετικά υψηλή (≈20μm) και η επικάλυψη παρουσίασε περίπου 14% πορώδες. Τα μικρότερα σωματίδια παραμορφώθηκαν περισσότερο, λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητάς τους και συνεπώς κινητικής ενέργειας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί πορώδες, με πόρους μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους. Το πορώδες αυτό σχηματίστηκε είτε από τα κενά μεταξύ των σωματιδίων (μικρά κενά), είτε από τη δημιουργία γεφυρώσεων από τα σωματίδια (μεγαλύτερα κενά). Η παραμόρφωση των σωματιδίων κοντά στη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος ήταν εντονότερη σε σχέση με τα σωματίδια στην επιφάνεια της επικάλυψης. Η διαφορά αυτή ήταν αποτέλεσμα της συμπιεστικής δράσης των σωματιδίων που προσέκρουαν διαδοχικά. Η πρόσκρουση των σωματιδίων τιτανίου στο Ti6Al4V προκάλεσε την παραμόρφωση μόνο των σωματιδίων και όχι του υποστρώματος, η επιφάνεια του οποίου παρέμεινε επίπεδη.

Η μικροδομή στο εσωτερικό των σωματιδίων της σκόνης διατηρήθηκε στην επικάλυψη και κατά τον ψεκασμό δε συνέβη οξείδωση. Μεταξύ των σωματιδίων τιτανίου στην επικάλυψη διαπιστώθηκε ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού, που υποδηλώνει ισχυρή σύνδεση. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τη δημιουργία πορωδών επικαλύψεων τιτανίου για βιοϊατρικές εφαρμογές, που απαιτούν απουσία οξείδωσης.

Από τα **τρία υλικά που μελετήθηκαν (χαλκός, CoNiCrAlY και τιτάνιο)** με τις συγκεκριμένες συνθήκες ψεκασμού, το καταλληλότερο για τον ψυχρό ψεκασμό ήταν ο χαλκός. Η καλή παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού οφειλόταν στην κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή, στη χαμηλή ενέργεια σφαλμάτων επιστοιβάσεως και στη συγκριτικά μικρότερη κρίσιμη ταχύτητα ψεκασμού. Έτσι, στο επόμενο κεφάλαιο μελετήθηκε η δυνατότητα δημιουργίας σύνθετων επικαλύψεων με βασικό

συστατικό το χαλκό. Εκτός από τη μελέτη των ιδιοτήτων των επικαλύψεων  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  διερευνήθηκε περαιτέρω ο μηχανισμός του ψυχρού ψεκασμού. Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι θα μπορούσαν πιθανότατα να δημιουργηθούν επικαλύψεις  $\text{CoNiCrAlY}$  και τιτανίου καλύτερης ποιότητας με χρήση ηλίου ή μίγματος αζώτου και ηλίου.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ $Cu+Al_2O_3$ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΥ $Cu$ : μικροδομή, μικροσκληρότητα, ανάλυση με περίθλαση ακτίνων $X$ και μηχανισμός σύνδεσης

Ο ψυχρός ψεκασμός χρησιμοποιείται για την παραγωγή όχι μόνο μεταλλικών επικαλύψεων, αλλά και σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMCs). Τα μεταλλικά σωματίδια παραμορφώνονται και τα σκληρά σωματίδια (κεραμικά) ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η μελέτη σύνθετων επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$ . Ως υλικό της μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιήθηκε ο χαλκός, καθώς από τη μελέτη περιπτώσεων ( $Cu$ , κράμα  $CoNiCrAlY$  και  $Ti$ ) διαπιστώθηκε ότι οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού ήταν πολύ καλής ποιότητας (Κεφάλαιο 3). Το μέσο ενίσχυσης ήταν σωματίδια αλουμινίας, που εφαρμόζονται συχνά λόγω του χαμηλού κόστους τους καθώς και εξαιτίας της αντίστασης σε οξείδωση και των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων τους σε υψηλή θερμοκρασία. Έτσι, στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται ο μηχανισμός σχηματισμού της επικάλυψης καθαρού χαλκού και των σύνθετων επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$ . Η μελέτη των ιδιοτήτων των επικαλύψεων περιλαμβάνει τη μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας, του πάχους, του πορώδους και τη διερεύνηση της κατανομής των σωματιδίων

αλούμινας. Επίσης, εξετάζονται τα χαρακτηριστικά της μικροδομής και παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέτρηση της μικροσκληρότητας και την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X. Με βάση τις παρατηρήσεις από την όλη μελέτη των επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προτείνεται το φυσικό μοντέλο που περιγράφει τη συναπόθεση των σωματιδίων Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά τον ψυχρό ψεκασμό.

#### 4.1 ΜΙΓΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ ΣΚΟΝΗ Cu

Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δημιουργήθηκαν επάνω σε κράμα Al2017 (υπόστρωμα). Τα μίγματα σκόνης που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία για την παραγωγή των επικαλύψεων αυτών καθώς και ο αριθμός των περασμάτων, υπενθυμίζονται στον Πίνακα 4.1.

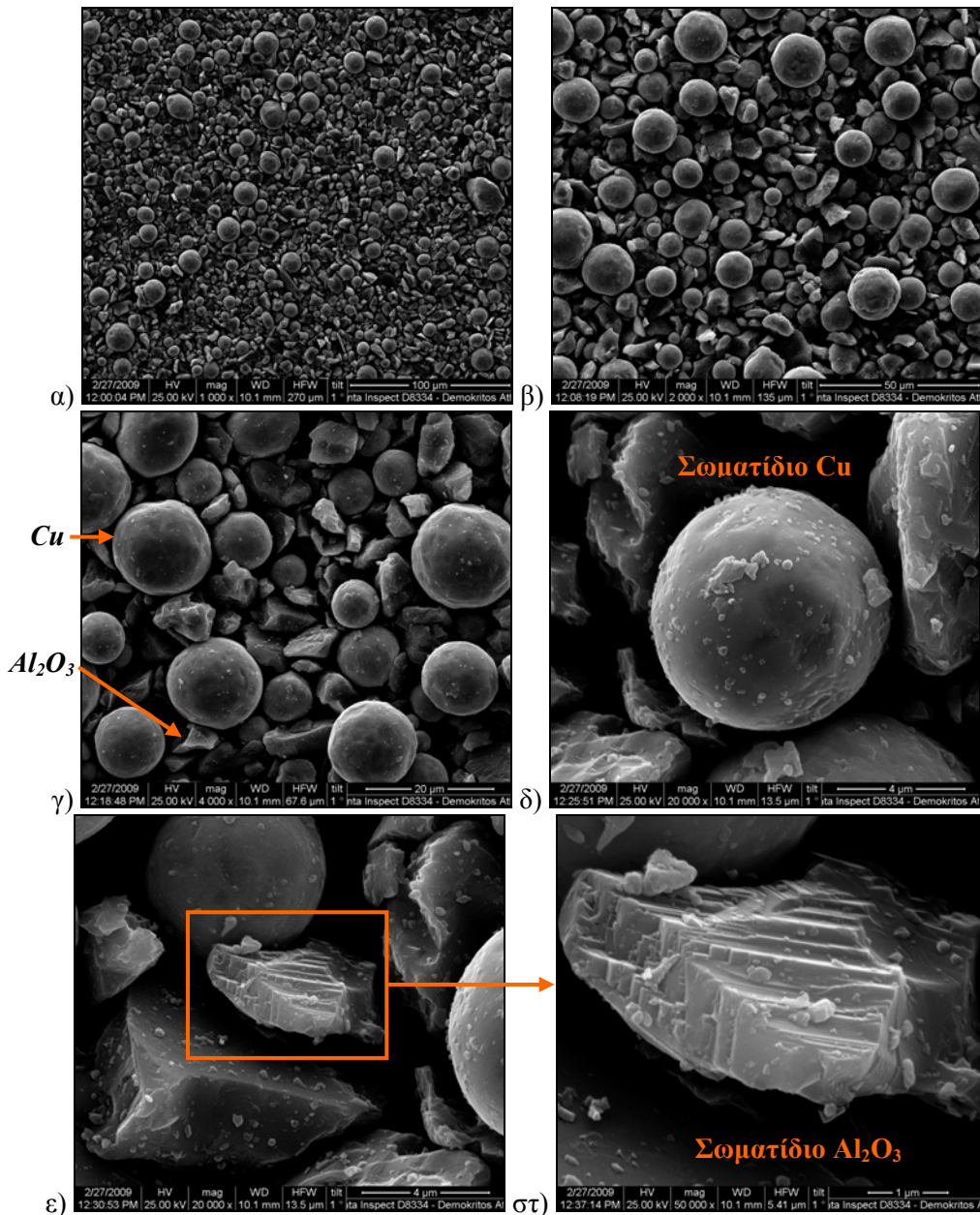
**Πίνακας 4.1:** Σύσταση των μιγμάτων τροφοδοσίας και αριθμός περασμάτων για τη δημιουργία της επικάλυψης Cu και των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

% κ.β. Cu	Σκόνη τροφοδοσίας		Αριθμός περασμάτων	Επικαλύψεις
	% κ.β. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Μέση διάμετρος από 2 έως 12 μm	Μέση διάμετρος από 15 έως 45 μm		
100	-	-	2	C
90	10	-	2	CfA10
90	-	10	2	CcA10
80	20	-	2	CfA20
80	-	20	2	CcA20
75	25	-	7	CfA25
75	-	25	7	CcA25
70	30	-	8	CfA30
70	-	30	8	CcA30

Η μορφολογία των σωματιδίων των μιγμάτων σε μορφή πούδρας που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκασμό, μελετήθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες των μιγμάτων τροφοδοσίας παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1 και 4.2. Επίσης, στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα μίγματα τροφοδοσίας σε μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται σε τομή και μετά από χημική προσβολή τα σωματίδια μίγματος της σκόνης τροφοδοσίας Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στις μικρογραφίες αυτές φαίνεται η εσωτερική δομή των σωματιδίων χαλκού. Το μέγεθος των κόκκων μέσα στα σωματίδια της σκόνης μετρήθηκε μέσω της ανάλυσης εικόνας και κυμάνθηκε περίπου μεταξύ 2 και 7 μm.

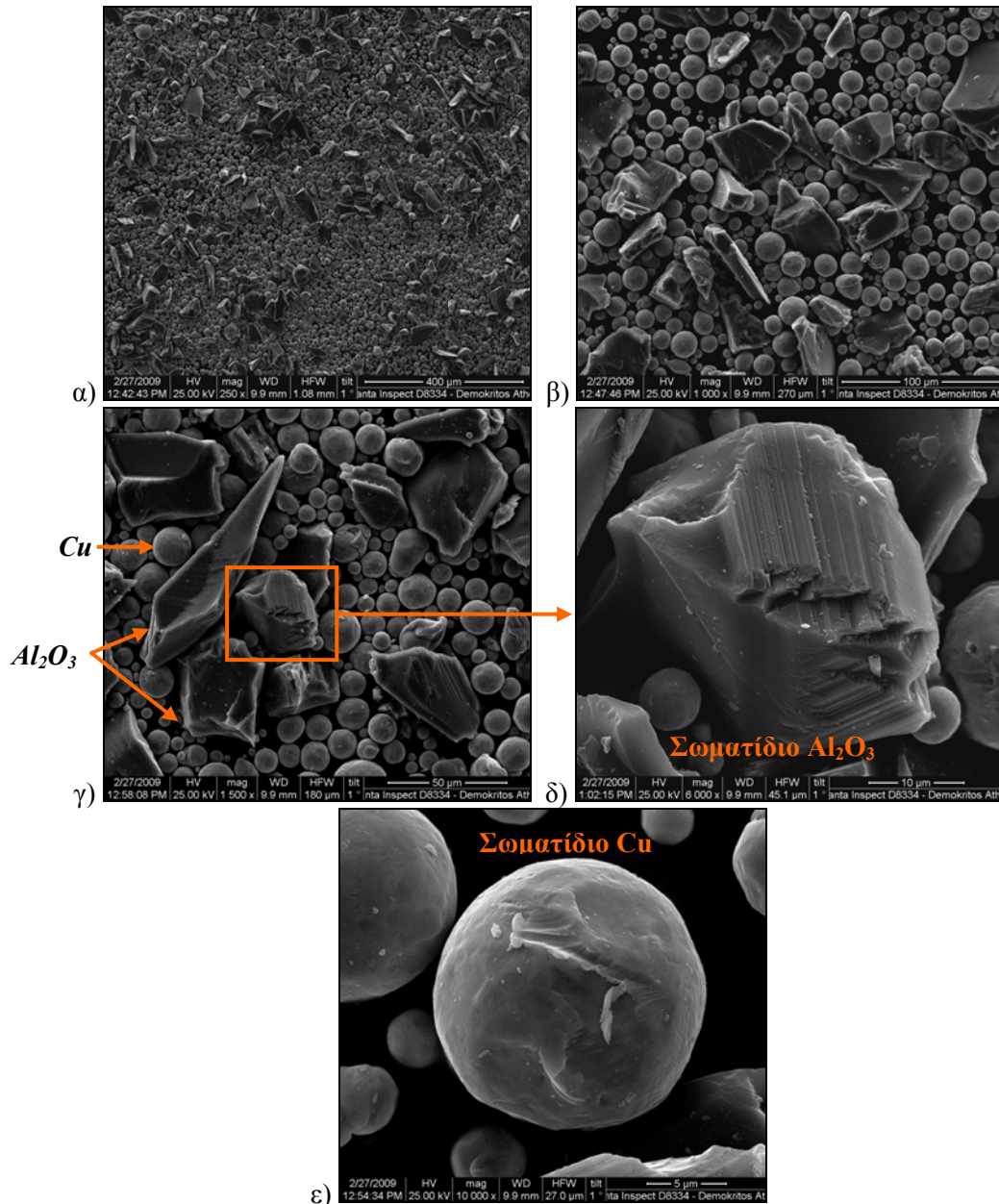
Τα σωματίδια του χαλκού ήταν σφαιρικά, ενώ τα σωματίδια αλουμίνας είχαν ακανόνιστη και γωνιώδη μορφολογία. Το γωνιώδες σχήμα των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ευνοεί την επιτάχυνσή τους και την ενσωμάτωση στη μήτρα του χαλκού ή/και στο υπόστρωμα κράματος αλουμινίου [Na et al. 2008, Richer et al. 2006]. Παρατηρήθηκε ομοιόμορφη διασπορά των δύο ειδών σωματιδίων σε κάθε μίγμα, ενώ δεν έλαβε χώρα συσσωμάτωση των σωματιδίων κατά τη μηχανική ανάδεδυσή τους για το σχηματισμό των μιγμάτων. Στο μίγμα Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2-12μm), τα συγκριτικά μικρότερα σωματίδια αλουμίνας κατανεμήθηκαν γύρω από τα σωματίδια χαλκού (≈13μm) (Σχήμα 4.1β & γ και Σχήμα 4.3α). Αντίθετα, στο μίγμα Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15-45μm) τα σωματίδια χαλκού

κατανεμήθηκαν γύρω από τα συγκριτικά μεγαλύτερα σωματίδια αλουμίνας (Σχήμα 4.2β & γ και Σχήμα 4.3β).

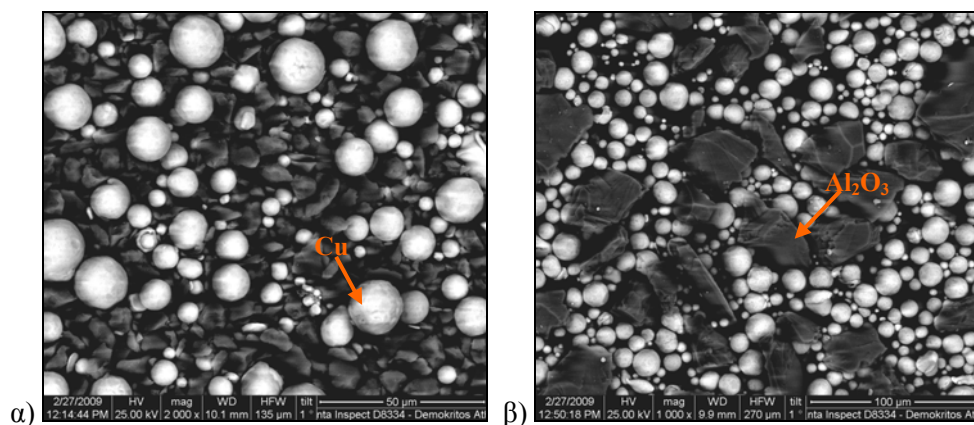


**Σχήμα 4.1:** Μικρογραφίες SEM του μίγματος τροφοδοσίας 80%  $Cu+20\%Al_2O_3$  (2-12  $\mu m$ ). Τα σφαιρικά σωματίδια είναι  $Cu$  (Σχ.δ) και τα σωματίδια με γωνιώδη μορφολογία είναι  $Al_2O_3$  (Σχ.ε και στ).



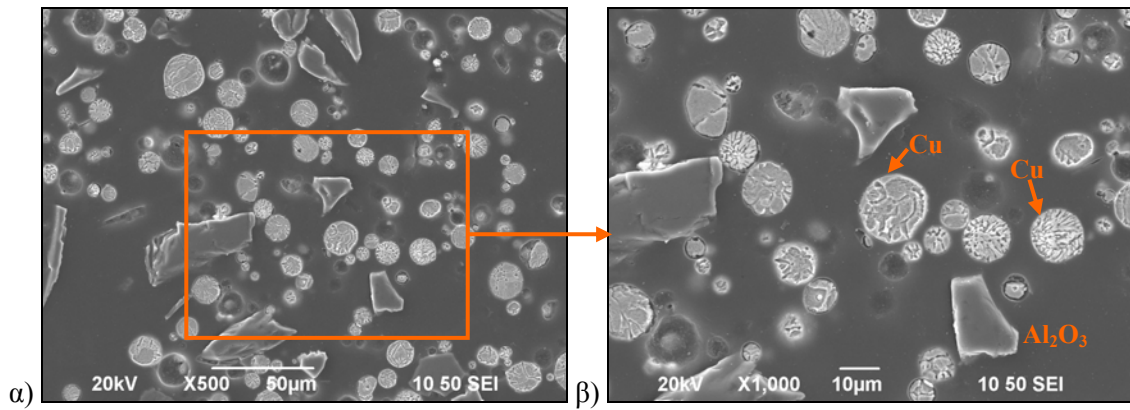


**Σχήμα 4.2:** Μικρογραφίες SEM του μίγματος τροφοδοσίας 80%  $Cu+20\%Al_2O_3$  (15-45  $\mu m$ ). Τα σφαιρικά σωματίδια είναι  $Cu$  (Σχ.ε) και τα σωματίδια με γωνιώδη μορφολογία είναι  $Al_2O_3$  (Σχ.δ).



**Σχήμα 4.3:** Μικρογραφίες SEM (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) του μίγματος τροφοδοσίας: α) 80%  $Cu+20\%Al_2O_3$  (2-12  $\mu m$ ) και β) 80%  $Cu+20\%Al_2O_3$  (15-45  $\mu m$ ).





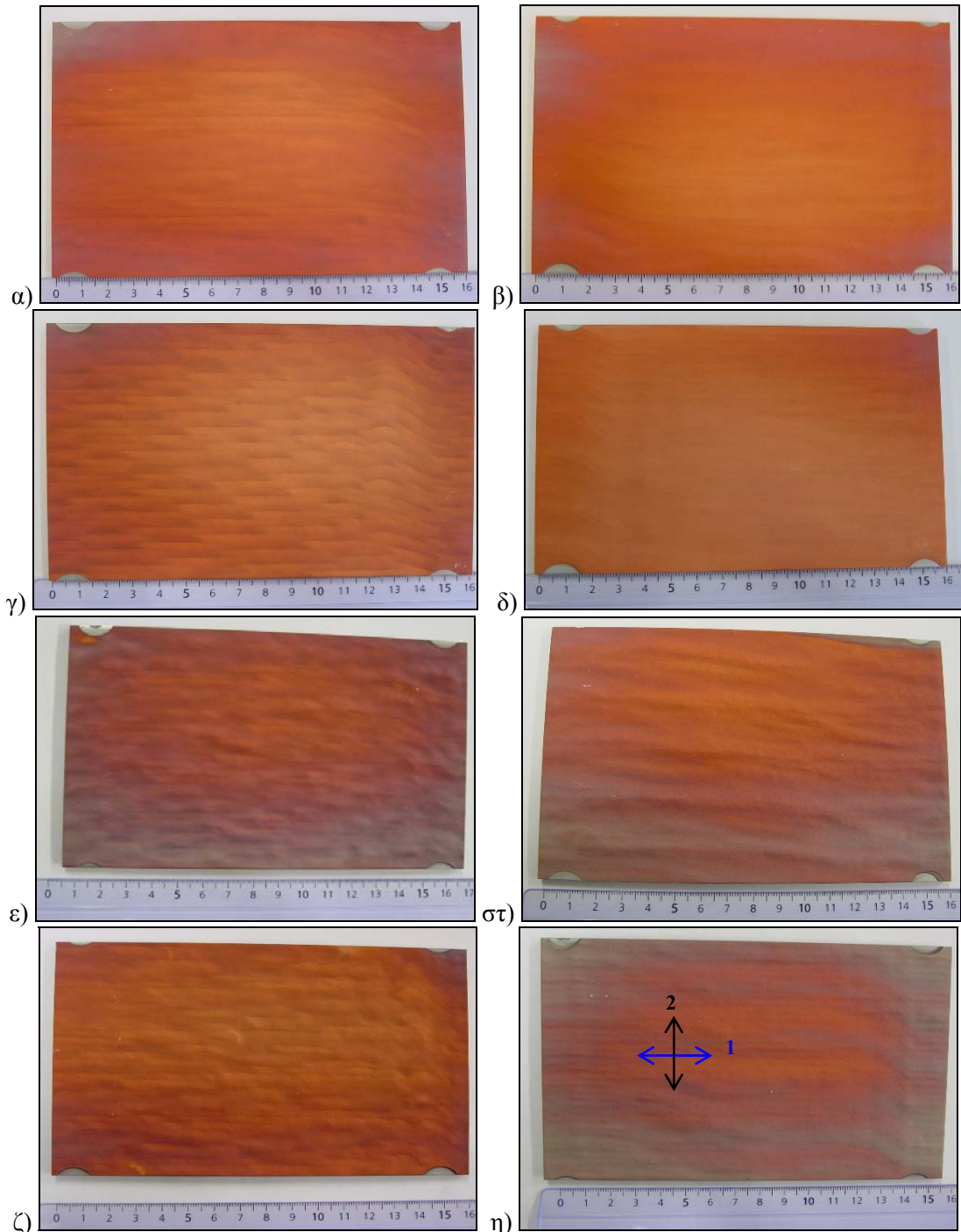
**Σχήμα 4.4:** Μικρογραφίες SEM της σκόνης 80% κ.β. $Cu$ +20% κ.β. $Al_2O_3$ (15-45µm) σε τομή μετά από χημική προσβολή.

## 4.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Τα επικαλυμμένα δοκίμια που προέκυψαν από τον ψεκασμό είχαν διαστάσεις περίπου  $160 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ . Η μακροσκοπική παρατήρηση των επιφανειών των επικαλύψεων (Σχήματα 4.5 και 4.6) φανέρωσε ότι δεν έλαβε χώρα οξείδωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό (κόκκινο χρώμα). Η απουσία σημαντικής οξείδωσης επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση με την τεχνική EDS και με περίθλαση ακτίνων  $X$  (αναλυτικά §4.7.3 και §4.9).



**Σχήμα 4.5:** Κάτοψη του δοκιμίου που επικαλύφθηκε με χαλκό με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Φαίνεται η επιφάνεια της επικάλυψης (επικάλυψη C).



**Σχήμα 4.6:** Κάτοψη των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με  $Cu+Al_2O_3$ . Φαίνεται η επιφάνεια των επικαλύψεων: α) CfA10, β) CcA10, γ) CfA20, δ) CcA20, ε) CfA25, στ) CcA25, ζ) CfA30 και η) CcA30. Στο Σχ. η) σημειώνονται οι δύο διευθύνσεις μέτρησης της τραχύτητας.

Η επιφανειακή μέση τραχύτητα  $R_a$  των επικαλύψεων δίνεται στον Πίνακα 4.2. Οι μετρήσεις έγιναν σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους (Σχήμα 4.6η), χρησιμοποιώντας φορητό τραχύμετρο και προφίλομετρο. Σε όλες τις επικαλύψεις, η μέση τραχύτητα  $R_a$  ήταν περίπου ίση στις δύο διευθύνσεις (διευθ. 1: περίπου 5-9  $\mu m$  και διευθ. 2: περίπου 6-10  $\mu m$ ). Επίσης, οι τιμές της επιφανειακής τραχύτητας ήταν σημαντικά μικρότερες από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων χαλκού (13 $\mu m$ ). Τιμές

τραχύτητας της ίδιας τάξης μεγέθους έχουν αναφερθεί από τους Dykhuizen et al. [Dykhuizen et al. 2003] για επικαλύψεις χαλκού ψυχρού ψεκασμού.

**Πίνακας 4.2:** Μέση τραχύτητα Ra στην επιφάνεια των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ .

Επικάλυψη	Μέση τραχύτητα Ra ( $\mu m$ )			
	TR100 (Φορητό τραχύμετρο)		TR200 (προφιλόμετρο)	
	διεύθυνση 1*	διεύθυνση 2*	διεύθυνση 1	διεύθυνση 2
C	6.8 ± 0.8	8.1 ± 1.2	6.9 ± 1.0	8.6 ± 1.7
CfA10	5.5 ± 0.5	6.0 ± 0.5	5.8 ± 1.4	6.5 ± 1.0
CcA10	5.5 ± 0.7	5.9 ± 0.6	5.5 ± 0.8	6.9 ± 1.6
CfA20	5.6 ± 0.6	6.1 ± 0.8	5.1 ± 0.6	6.8 ± 1.1
CcA20	5.1 ± 0.3	5.6 ± 0.7	4.6 ± 0.5	6.3 ± 1.2
CfA25	7.1 ± 1.1	7.7 ± 0.9	7.4 ± 1.1	8.9 ± 1.3
CcA25	5.1 ± 0.6	6.5 ± 1.2	5.8 ± 1.1	9.4 ± 2.1
CfA30	7.8 ± 1.1	8.3 ± 0.9	8.5 ± 1.1	10.2 ± 1.3
CcA30	5.1 ± 0.6	5.9 ± 0.8	5.9 ± 0.8	8.1 ± 1.1

\* Σημειώνονται στο Σχήμα 4.6η. Η διεύθυνση 1 είναι παράλληλη στη διεύθυνση ψεκασμού.

### 4.3 ΠΑΧΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Το πάχος των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  δίνεται στον Πίνακα 4.3. Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία (§2.2.5), ο σκοπός των ψεκασμών αυτών ήταν η δημιουργία επικαλύψεων ικανοποιητικού πάχους, δηλαδή μεγαλύτερου από 150  $\mu m$ . Στις επικαλύψεις με ποσοστό 25 % και 30% κ.β.  $Al_2O_3$  στην τροφοδοσία έγιναν 7 και 8 περάσματα αντίστοιχα, γι' αυτό και το πάχος τους είναι μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες σύνθετες επικαλύψεις. Όταν αυξάνεται ο αριθμός των περασμάτων για τη δημιουργία μιας επικάλυψης, είναι πιο έντονη η μικρο-σφαιροβολή από την πρόσκρουση των σωματιδίων (μικρο-βομβαρδισμός με σωματίδια) και συνεπώς μικρότερο το πορώδες [Van Steenkiste et al. 2002]. Στις συγκεκριμένες επικαλύψεις  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ , όπως εξηγείται αναλυτικά παρακάτω, το πορώδες των επικαλύψεων ήταν περίπου ίδιο και μάλιστα πολύ μικρό ( $\approx 0.5\%$ ), οπότε ο αριθμός των περασμάτων δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο.

Το πάχος της επικάλυψης είναι ενδεικτικό της απόδοσης απόθεσης της διεργασίας, όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας της σκόνης και οι παράμετροι της διεργασίας είναι ίδιες για τις επικαλύψεις που συγκρίνονται [Champagne et al. 2008, Yoon et al. 2005]. Από τη σύγκριση των επικαλύψεων που παρήχθησαν με τον ίδιο αριθμό περασμάτων (δηλαδή 2 περάσματα στις επικαλύψεις C, CfA10, CcA10, CfA20 και CcA20) διαπιστώθηκε ότι η επικάλυψη καθαρού χαλκού είχε αρκετά μεγαλύτερο πάχος από τις σύνθετες επικαλύψεις. Επίσης, μεταξύ των σύνθετων επικαλύψεων παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού των κεραμικών σωματιδίων είχε ως αποτέλεσμα μία ελαφρά αύξηση του

πάχους τους. Ο ρυθμός τροφοδοσίας της σκόνης ψεκασμού, που επηρεάστηκε από την προσθήκη των κεραμικών σωματιδίων, επέδρασε στο πάχος κάθε επικάλυψης.

Ωστόσο, κατά τον ψεκασμό των μιγμάτων  $Cu+Al_2O_3$  ο ρυθμός τροφοδοσίας δεν ήταν σταθερός και μπορούσε να γίνει μόνο μία εκτίμηση του μέσου όρου της τιμής του. Ο ρυθμός τροφοδοσίας της σκόνης καθαρού χαλκού ήταν μεγαλύτερος από αυτόν των μιγμάτων χαλκού και αλουμίνας. Μεταξύ των μιγμάτων  $Cu+Al_2O_3$  διαπιστώθηκε μεγαλύτερος ρυθμός τροφοδοσίας για ποσοστό 20%κ.β. κεραμικών σωματιδίων στην τροφοδοσία σε σχέση με ποσοστό 10%κ.β.  $Al_2O_3$ . Έτσι εξηγείται και το ελαφρώς μεγαλύτερο πάχος των επικαλύψεων CfA20 και CcA20 σε σχέση με τις CfA10 και CcA10. Παρόμοια επίδραση έχει παρατηρηθεί σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $Al/B_4C$  και  $Al-Co-Ce$ , που μελετήθηκαν από τους Sansoucy et al. [Sansoucy et al. 2006], καθώς η αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας της σκόνης επέφερε αύξηση του πάχους των επικαλύψεων.

**Πίνακας 4.3:** Πάχος των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ .

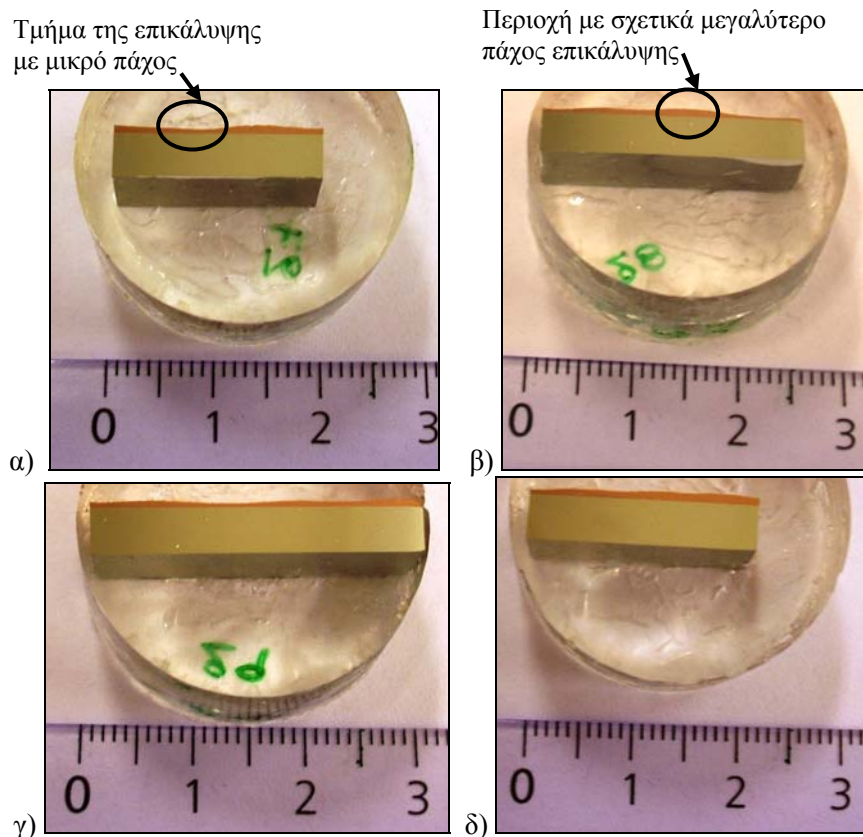
Επικάλυψη	Πάχος επικάλυψης (μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση) ( $\mu m$ )	Εύρος πάχους επικάλυψης ( $\mu m$ )
C	454 $\pm$ 140	248 – 696
CfA10	168 $\pm$ 50	98 – 294
CcA10	226 $\pm$ 38	150 – 288
CfA20	282 $\pm$ 24	230 – 315
CcA20	282 $\pm$ 69	163 – 395
CfA25	636 $\pm$ 147	395 – 833
CcA25	569 $\pm$ 194	216 – 808
CfA30	450 $\pm$ 57	317 – 532
CcA30	722 $\pm$ 90	575 – 860

Η επίδραση της προσθήκης ενισχυτικών σωματιδίων στο πάχος των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού δεν είναι σαφής στη βιβλιογραφία. Έχει αναφερθεί [Morelli et al. 2003] ότι το πάχος σύνθετων επικαλύψεων  $Al$ +διαμάντι,  $Al+SiC$ ,  $Al+W$  ήταν περίπου το μισό σε σχέση με το πάχος της επικάλυψης  $Al$ , υποδεικνύοντας ότι το σκληρό υλικό (δηλ. τα ενισχυτικά σωματίδια) έφθειρε το αλουμίνιο. Παράλληλα, όμως το σκληρό υλικό «εγκλωβίστηκε» στη μήτρα αλουμινίου δημιουργώντας τις σύνθετες επικαλύψεις. Οι Sansoucy et al. [Sansoucy et al. 2007] διαπίστωσαν ότι το πάχος των επικαλύψεων δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη σωματιδίων  $SiC$  στην πούδρα τροφοδοσίας  $Al-12Si$ . Από τη μελέτη των Champagne et al. [Champagne et al. 2008] προέκυψε ότι η προσθήκη σωματιδίων  $Al_2O_3$  σε μήτρα  $Al$  είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους της επικάλυψης, ενώ σε μήτρα κασσίτερου μείωσε το πάχος της επικάλυψης.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τμήματα της τομής των επικαλυμμένων δοκιμίων, εγκιβωτισμένα σε ρητίνη. Στις φωτογραφίες αυτές διακρίνονται περιοχές με διαφορετικό πάχος επικάλυψης. Επίσης, στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται το πάχος κάθε

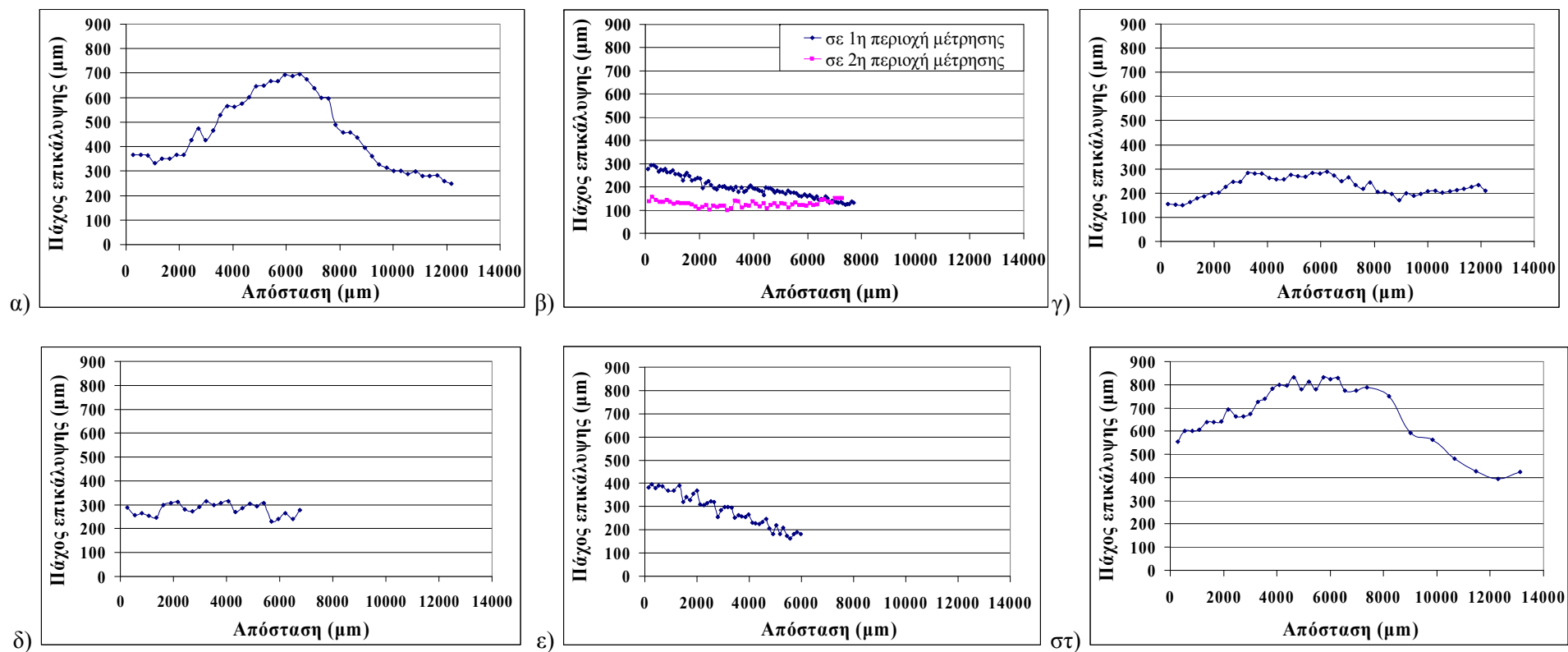


επικάλυψης κατά μήκος της τομής του ψεκασμένου δοκιμίου. Οι Kim et al. [Kim et al. 2005a] ανέφεραν ότι το μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης WC-Co ψυχρού ψεκασμού παρατηρήθηκε στην περιοχή που ψεκάστηκε απέναντι από το κέντρο του ακροφυσίου. Στις περιοχές που ψεκάστηκαν από τη σκόνη στις άκρες του ακροφυσίου, το πάχος της επικάλυψης μειώθηκε. Η μεταβολή αυτή είναι ενδεικτική της υψηλότερης ταχύτητας σωματιδίου στο κέντρο του ακροφυσίου. Οι Li et al. [Li et al. 2003a] παρατήρησαν ότι η επίστρωση που προέκυψε από τον ψεκασμό Ti με το ακροφύσιο σε σταθερή θέση, είχε κωνικό σχήμα. Η μορφολογία αυτή οφειλόταν στην κατανομή των σωματιδίων στο ρεύμα ψεκασμού. Έχει αναφερθεί ότι η ροή των σωματιδίων αυξάνει με την αύξηση της απόστασης από την άκρη προς το κέντρο της δέσμης. Η ροή των σωματιδίων είναι μέγιστη στο κέντρο του ακροφυσίου. Παρόμοιες παρατηρήσεις έγιναν από τους Lee et al. [Lee et al. 2007], οι οποίοι διαπίστωσαν μείωση της ταχύτητας σωματιδίου μακριά από το κέντρο της δέσμης ψεκασμού. Αν και ο σχεδιασμός των ακροφυσίων είναι διαφορετικός, αυτός είναι πιθανότατα ο λόγος που οι καμπύλες πάχους επικάλυψης ως προς το μήκος του δοκιμίου σε τομή παρουσίασαν κορυφές. Υπήρχαν, δηλαδή περιοχές που αυξανόταν και μετά από ένα μέγιστο, μειωνόταν το πάχος της επικάλυψης (Σχήματα 4.7 και 4.8).

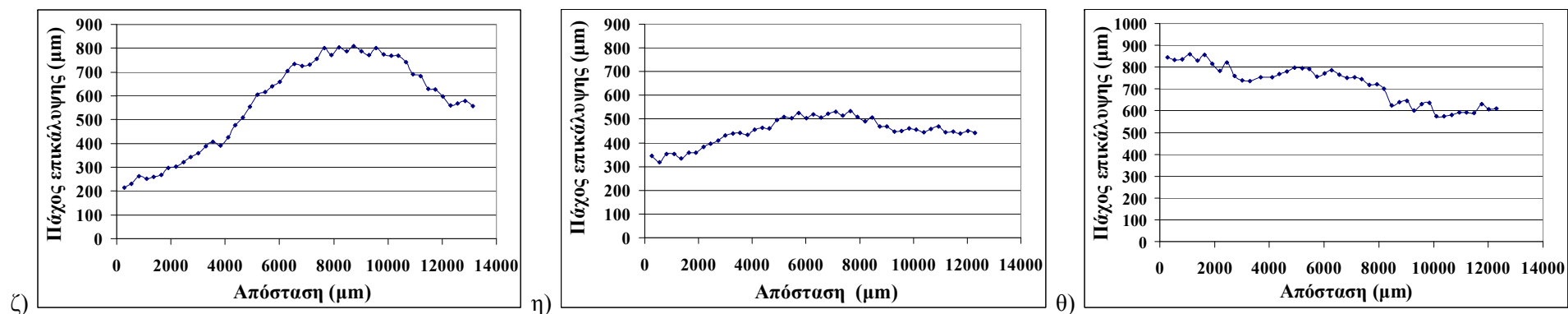


**Σχήμα 4.7:** Εγκιβωτισμένες σε ρητίνη τομές των επικαλυμμένων δοκιμίων με: α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25, γ) επικάλυψη CfA30 και δ) επικάλυψη CcA30. Διακρίνονται οι διακυμάνσεις του πάχους της επικάλυψης.





**Σχήμα 4.8:** Πάχος των επικαλύψεων κατά μήκος των δοκιμίων σε τομή με: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20, ε) επικάλυψη CcA20, στ) επικάλυψη CfA25, ζ) επικάλυψη CcA25, η) επικάλυψη CfA30 και θ) CcA30.

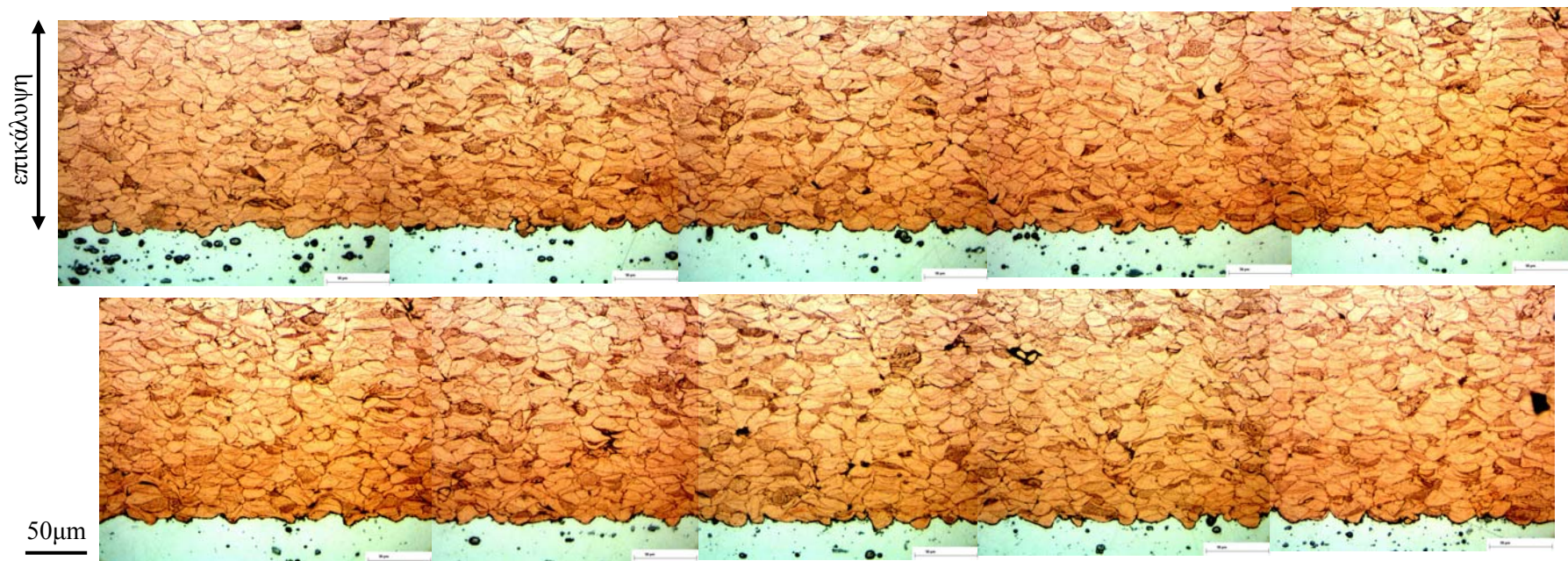


**Σχήμα 4.8 (συνέχεια):** Πάχος των επικαλύψεων κατά μήκος των δοκιμίων σε τομή με: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20, ε) επικάλυψη CcA20, στ) επικάλυψη CfA25, ζ) επικάλυψη CcA25, η) επικάλυψη CfA30 και θ) CcA30.

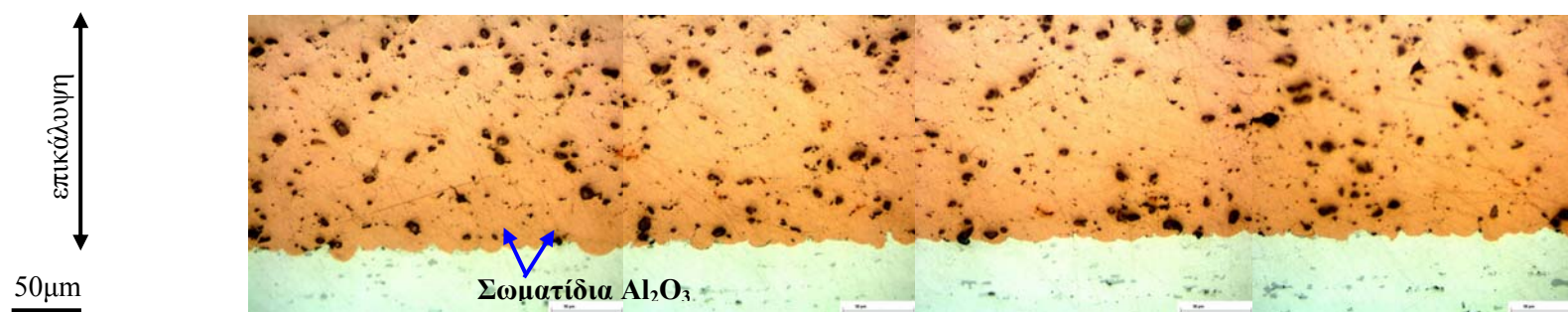
#### 4.4 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΑΡΞΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΣΤΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Για τον προσδιορισμό του πορώδους των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε παρατήρηση σε τομή με οπτικό μικροσκόπιο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Μέσω του λογισμικού Image Pro Plus μετρήθηκε το πορώδες της επικάλυψης Cu (επικάλυψη C) ως ποσοστό επιφάνειας (συνεπώς και κατ' όγκο) και διαπιστώθηκε ότι ήταν πολύ μικρό, σχεδόν αμελητέο, καθώς κυμαινόταν μεταξύ 0,2 και 0,6%. Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζεται μία μεγάλη περιοχή των επικαλύψεων σε τομή, όπου είναι φανερή η απουσία σημαντικού πορώδους. Στις σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ο ποσοτικός προσδιορισμός του πορώδους με ακρίβεια ήταν αρκετά δύσκολος εξαιτίας της παρουσίας των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία δε γινόταν να διαχωριστούν από το πορώδες μέσω της ανάλυσης εικόνας. Πάντως, από την παρατήρηση στο μικροσκόπιο είναι βέβαιο ότι το πορώδες των σύνθετων επικαλύψεων βρισκόταν στα ίδια επίπεδα με αυτό της επικάλυψης καθαρού χαλκού, ήταν δηλαδή ιδιαίτερα μικρό έως αμελητέο. Πιο συγκεκριμένα, σε καμία από τις σύνθετες επικαλύψεις το ποσοστό του πορώδους δεν ξεπέρασε το 0,9% με μέσο όρο 0,4% σε κάθε επικάλυψη.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, §3.1.1.4, όπου μελετήθηκαν οι επικαλύψεις χαλκού, τα ιδιαίτερα αυτά χαμηλά ποσοστά πορώδους είναι ενδεικτικά της ισχυρής παραμόρφωσης των σωματιδίων και της πολύ καλής ποιότητας των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού. Υπενθυμίζεται ότι για τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού (και λιγότερο για τις σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω του πιο μικρού αριθμού μελετών), είναι πολύ συχνή στη βιβλιογραφία [Assadi et al. 2003b, Barradas et al. 2005, Calla et al. 2006, Davis 2004, Dykhuizen et al. 2003, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Haynes et al. 2003, Karthikeyan et al. 2008, Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Kroemmer et al. 2003, Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Li et al. 2008a, Powell et al. 2008, Rech et al. 2008, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2002, Sakaki et al. 2004, Sakaki et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Sudharshan et al. 2007b, Taylor et al. 2005, Voyer et al. 2003, Xiong et al. 2005, Zahiri et al. 2006] η αναφορά ποσοστών πορώδους παρόμοιας τάξης με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.



Σχήμα 4.9: Τομή του δοκιμίου με επικάλυψη C μετά από χημική προσβολή.



Σχήμα 4.10: Τομή του δοκιμίου με επικάλυψη CfA20 όπως είναι μετά τον ψεκασμό (χωρίς χημική προσβολή). Διακρίνονται τα σωματίδια  $Al_2O_3$  (μαύρη φάση).

Οι συμπαγείς επικαλύψεις Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σχηματίστηκαν μέσω της έντονης πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων χαλκού που προσέκρουσαν με μεγάλη ταχύτητα και μέσω της συμπίεσης που δέχθηκαν από τα επόμενα σωματίδια. Η συμπίεση αυτή έγινε όχι μόνο από τα σωματίδια που αποτέθηκαν, αλλά και από εκείνα που αναπήδησαν και τελικά δε συνδέθηκαν στην επικάλυψη. Οι προσκρούσεις των σωματιδίων πάνω σε σωματίδια που είχαν ήδη αποτεθεί, είχε ως αποτέλεσμα να λάβει χώρα ψυχρή κατεργασία και μικρο-σφαιροβολή. Αυτή η συμπιεστική δράση των διαδοχικών προσκρούσεων κάνει πιο συμπαγή την επικάλυψη, αυξάνει τη σκληρότητά της (λόγω ενδοτράχυνσης) και αυξάνει το σχηματισμό μεταλλικών συνδέσεων μέσω πλαστικής παραμόρφωσης των σωματιδίων χαλκού ή των σωματιδίων χαλκού και του υποστρώματος [Van Steenkiste et al. 2002]. Κατά τον ψεκασμό τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, λόγω της υψηλής σκληρότητάς τους, δεν παραμορφώθηκαν και συνεπώς ένα μεγάλο μέρος της ενέργειάς τους χρησιμοποιήθηκε στη μικρο-σφαιροβολή (μικρο-βομβαρδισμό) των σωματιδίων χαλκού [Kashirin et al. 2004, Powell et al. 2008]. Ο βαθμός παραμόρφωσης των σωματιδίων που αποτίθενται, έχει ιδιαίτερη σημασία για το πορώδες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού [Li et al. 2008a]. Έτσι, λόγω του υψηλού βαθμού παραμόρφωσης των σωματιδίων χαλκού σε συνδυασμό με τη συμπιεστική δράση των κεραμικών σωματιδίων, το πορώδες που μετρήθηκε ήταν πολύ μικρό (<1%). Μάλιστα, το πορώδες ήταν ιδιαίτερα χαμηλό και περίπου ίσο για την επικάλυψη καθαρού χαλκού σε σύγκριση με τις σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ωστόσο, σε άλλες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού με σημαντικό πορώδες (≈5%) έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η θετική επίδραση των ενισχυτικών σωματιδίων. Πιο αναλυτικά, σε μελέτη των Guo et al. [Guo et al. 2008, Guo et al. 2009] διαπιστώθηκε ότι οι σύνθετες επικαλύψεις Cu-8%κ.β.Sn ενισχυμένες με TiN και με ημικρυσταλλικό υλικό (AlCuFeB) ήταν πιο συμπαγείς από τη μη ενισχυμένη επικάλυψη. Η μείωση του πορώδους αποδόθηκε κυρίως στη συμπιεστική δράση των ενισχυτικών σωματιδίων. Τα ενισχυτικά σωματίδια (μη όλκιμα) προσέκρουσαν με μεγάλη ταχύτητα στα σωματίδια του υλικού μήτρας που είχαν ήδη αποτεθεί και ένα μέρος τους παγιδεύθηκε στο όλκιμο υλικό της μήτρας, παραμορφώνοντας ακόμη περισσότερο το όλκιμο υλικό. Τα υπόλοιπα σωματίδια προσέκρουσαν μεν στην επικάλυψη, αλλά αναπήδησαν και δεν αποτέθηκαν. Τα σωματίδια που αναπήδησαν πιθανότατα να είχαν ισχυρότερη συμπιεστική δράση σε σχέση με τα σωματίδια που είχαν αποτεθεί (τα όλκιμα Cu-Sn και τα σκληρά ενισχυτικά), λόγω των χαρακτηριστικών της ελαστικής τους πρόσκρουσης. Έτσι, τα όλκιμα σωματίδια υπέστησαν περαιτέρω παραμόρφωση, η οποία επέφερε μείωση του πορώδους. Επίσης, η προσθήκη ενισχυτικής φάσης TiN στο Al είχε ως αποτέλεσμα η σύνθετη επικάλυψη να παρουσιάσει πιο συμπαγή δομή σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού Al [Guo et al. 2009].

Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν στη μελέτη των Irissou et al. [Irissou et al. 2007b]. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε σκόνη Al με σχετικά μεγάλο μέγεθος



σωματίδια ( $\approx 82 \pm 23 \mu\text{m}$ ) και σκόνη Al με σωματίδια μικρότερου μεγέθους ( $\approx 36 \pm 16 \mu\text{m}$ ). Η προσθήκη 7% κ.β. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη σκόνη Al με τα μεγάλα σωματίδια είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο συμπαγούς επικάλυψης σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού Al. Η επίδραση των κεραμικών σωματιδίων δεν ήταν το ίδιο σημαντική στην επικάλυψη που προέκυψε από τη σκόνη Al με τα μικρά σωματίδια, καθώς η επικάλυψη αυτή δεν παρουσίαζε πορώδες με ή χωρίς την προσθήκη σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Βέβαια, η επίδραση των ενισχυτικών σωματιδίων στις σύνθετες επικαλύψεις εξαρτάται από πολλούς παράγοντες: από την πυκνότητα, τη μορφολογία, το μέγεθος, τη σκληρότητα των σωματιδίων και από τις παραμέτρους ψεκασμού.

Γι' αυτό και στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για αύξηση του πορώδους με την προσθήκη σωματιδίων π.χ. από τους Sansoucy et al. [Sansoucy et al. 2007] για επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al-12Si ενισχυμένες με σωματίδια SiC. Όπως εξηγήθηκε, η συμπίεση των σωματιδίων που είχαν ήδη αποθεθεί, μειώθηκε λόγω της παρουσίας των σωματιδίων SiC. Κατά τη διαδικασία της απόθεσης, τα σωματίδια SiC δεν παραμορφώθηκαν πλαστικά και τα κενά γύρω από την ενισχυτική φάση της επικάλυψης παρέμειναν. Η συνεχόμενη πρόσκρουση και απόθεση των κεραμικών σωματιδίων δημιούργησε περισσότερα κενά.

Επειδή στον ψυχρό ψεκασμό τα σωματίδια που ψεκάζονται είναι στη στερεά κατάσταση, η επίδραση των σωματιδίων που προσκρούουν και το φαινόμενο της φθοράς της επικάλυψης είναι πολύ σημαντικά. Ο ψεκασμός μαλακών μετάλλων με σκληρά σωματίδια (π.χ. κεραμικά) μπορεί να έχει διαφορετικά αποτελέσματα: συμπαγείς και ομοιόμορφες επικαλύψεις, επικαλύψεις υψηλού πορώδους, ακόμη και αδυναμία σχηματισμού επικάλυψης. Το μέγεθος και η περιεκτικότητα των σκληρών σωματιδίων καθορίζει τί επικάλυψη θα δημιουργηθεί [Parygin et al. 2008]. Όπως αποδείχθηκε από τη μελέτη των επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> της διατριβής αυτής, τόσο η σκόνη με τα συγκριτικά μικρότερα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-12  $\mu\text{m}$ ), όσο και η σκόνη με τα μεγαλύτερα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15-45  $\mu\text{m}$ ) σε ποσοστά από 10 έως 30% κ.β. στην τροφοδοσία είναι κατάλληλες για την παραγωγή ιδιαίτερα συμπαγών επικαλύψεων.

## **4.5 ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΤΡΑ Cu**

### **4.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η σκληρότητα των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία επικαλύψεων. Γενικότερα, ο ψεκασμός σχετικά σκληρών σωματιδίων είναι πιο δύσκολος, καθώς απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να παραμορφωθούν πλαστικά [Powell et al. 2008]. Μεταξύ των κυριότερων λειτουργιών της προσθήκης κεραμικού υλικού είναι η ενεργοποίηση των επιφανειών που ψεκάζονται και ο καθαρισμός του

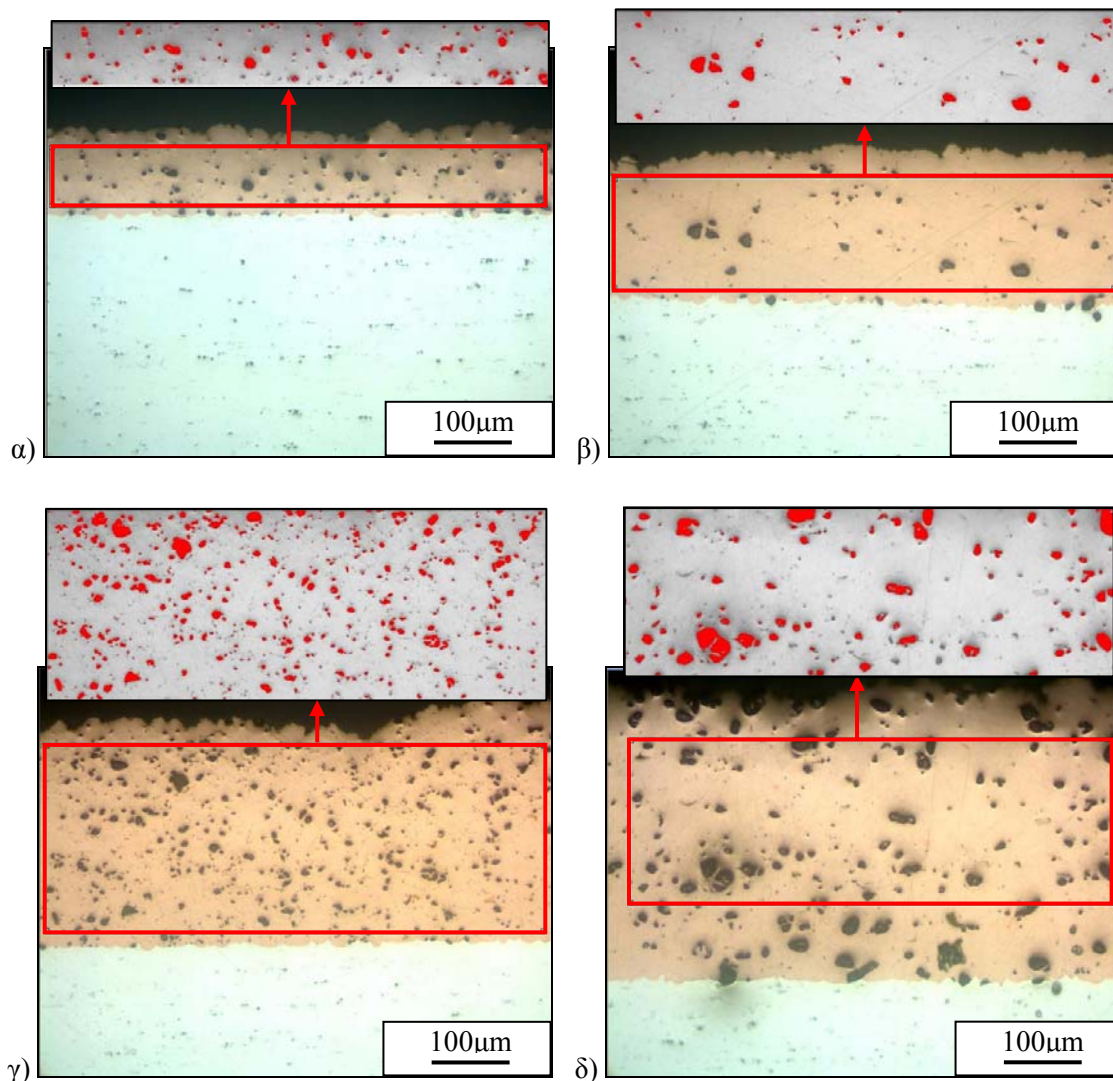
ακροφυσίου του όπλου ψεκασμού [Koivuluoto et al. 2008]. Η παρουσία των σκληρών σωματιδίων στο μίγμα ψεκασμού έχει ως αποτέλεσμα την κατεργασία και τον καθαρισμό του υποστρώματος και κάθε επόμενου στρώματος της επικάλυψης που ψεκάζεται [Parygin et al. 2008]. Επιπλέον, τα κεραμικά σωματίδια που προστίθενται στη σκόνη τροφοδοσίας δρουν συμπιεστικά κατά την πρόσκρουσή τους στα άλλα σωματίδια, μέσω της μικρο-σφαιροβολής που προκαλούν (βομβαρδισμός με σωματίδια) [Koivuluoto et al. 2008].

Ο ρόλος των σκληρών σωματιδίων δεν περιορίζεται στη δημιουργία των σύνθετων επικαλύψεων. Τα κεραμικά σωματίδια, καθώς κινούνται μέσα στο ακροφύσιο, καθαρίζουν τα τοιχώματά του από τα μεταλλικά σωματίδια που μπορεί να έχουν προσκολληθεί. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου της διεργασίας [Kashirin et al. 2004]. Στη μελέτη των Powell et al. [Powell et al. 2008] δημιουργήθηκαν, μεταξύ άλλων, επικαλύψεις Cu+SiC. Η προσθήκη του καρβιδίου του πυριτίου (SiC) στη σκόνη τροφοδοσίας εμπόδισε το φράξιμο που μπορούσε να συμβεί στο τμήμα διαστολής του ακροφυσίου σε θερμοκρασία 650 °C. Είναι ενδεικτικό το γεγονός ότι όταν το υλικό τροφοδοσίας είναι χαλκός, το φράξιμο του ακροφυσίου μπορεί να αποφευχθεί ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες αερίου (π.χ. 600°C) χρησιμοποιώντας ακροφύσιο από WC-Co [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για τον ψεκασμό της σκόνης χαλκού και των μιγμάτων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε το ακροφύσιο MOC CGT Kinetic 3000M, που ήταν από καρβίδιο του βολφραμίου (WC).

Στις σύνθετες επικαλύψεις της παρούσας διατριβής τα σωματίδια Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα. Αυτό σημαίνει ότι με τις συνθήκες ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκαν, τα δύο είδη σωματιδίων δε διαχωρίστηκαν στο ρεύμα του αερίου. Αντίστοιχη ομοιόμορφη κατανομή των ενισχυτικών σωματιδίων έχει παρατηρηθεί από τους Spencer et al. [Spencer et al. 2009] σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, από τους Guo et al. [Guo et al. 2008, Guo et al. 2009] σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu-8%κ.β.Sn ενισχυμένες με TiN και με ημικρυσταλλικό υλικό (AlCuFeB) και από τους Li et al [Li et al. 2008b] σε επικαλύψεις Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίσης, σωματίδια διαμαντιού, SiC και W ήταν καλά κατανεμημένα στη μήτρα Al των σύνθετων επικαλύψεων Al+διαμάντι, Al+ SiC και Al+W στη μελέτη των Morelli et al. [Morelli et al. 2003]. Οι Sansoucy et al. [Sansoucy et al. 2007] έχουν αναφέρει την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων SiC σε σύνθετες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού μήτρας Al-12Si και οι Maev et al. [Maev et al. 2008] των σωματιδίων TiC σε μήτρα νικελίου.

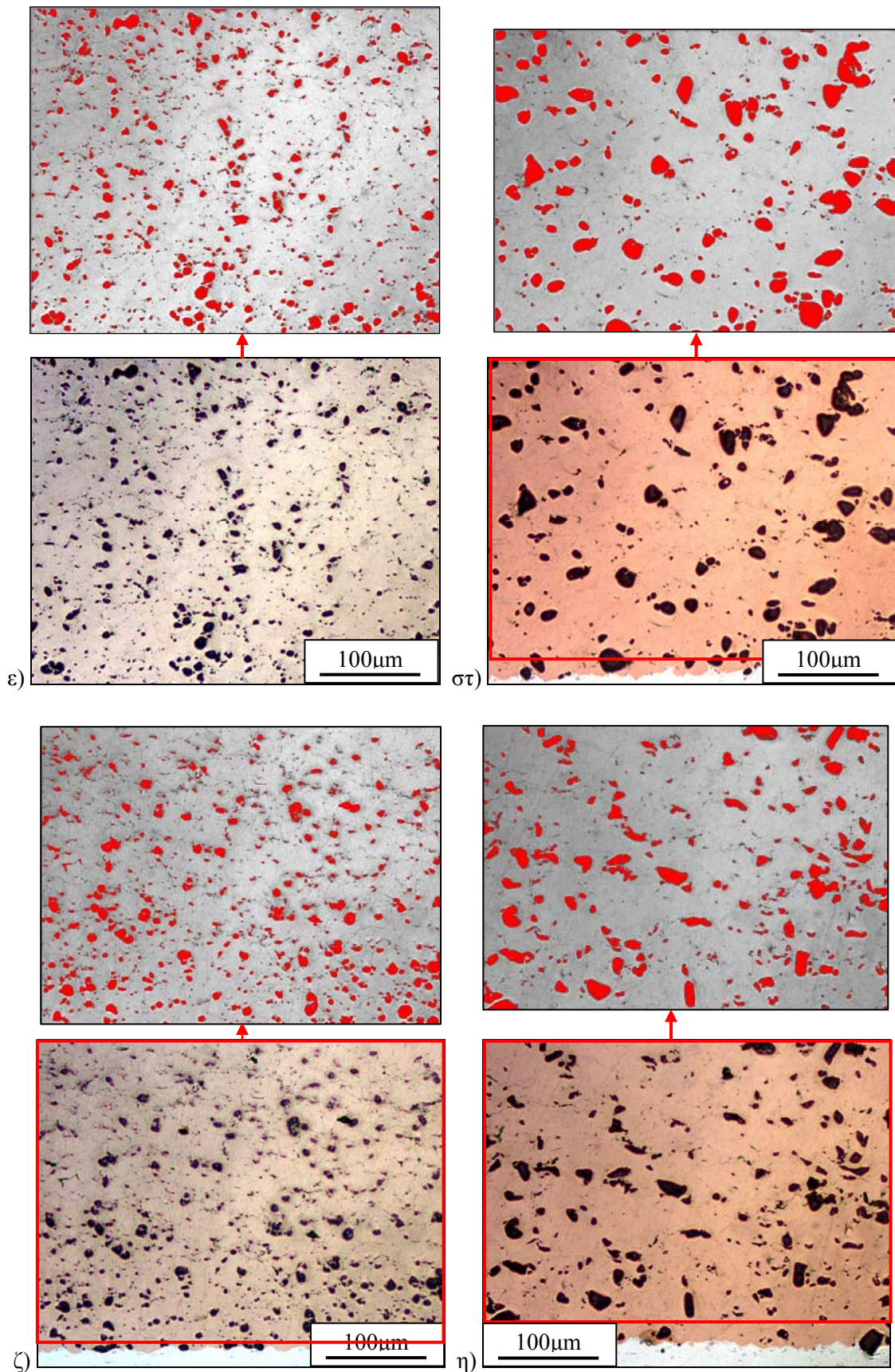
#### 4.5.2 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $Al_2O_3$ ΣΤΙΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Μέσω του οπτικού μικροσκοπίου και του λογισμικού ανάλυσης εικόνας Image Pro Plus μετρήθηκε η περιεκτικότητα των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις σύνθετες επικαλύψεις. Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές περιοχές των επικαλύψεων σε τομή, όπου μετρήθηκε το ποσοστό των σωματιδίων. Η μαύρη φάση που φαίνεται στις μικρογραφίες αυτές είναι τα σωματίδια  $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού. Ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών για κάθε επικάλυψη δίνεται στον Πίνακα 4.4.



**Σχήμα 4.11:** Αντιπροσωπευτικές περιοχές μέτρησης της περιεκτικότητας σωματιδίων  $Al_2O_3$  (μαύρη φάση) στις επικαλύψεις: α) CfA10, β) CcA10, γ) CfA20, δ) CcA20, ε) CfA25, στ) CcA25, ζ) CfA30 και η) CcA30. Οι μικρογραφίες αυτές έχουν ληφθεί πριν γίνει χημική προσβολή.





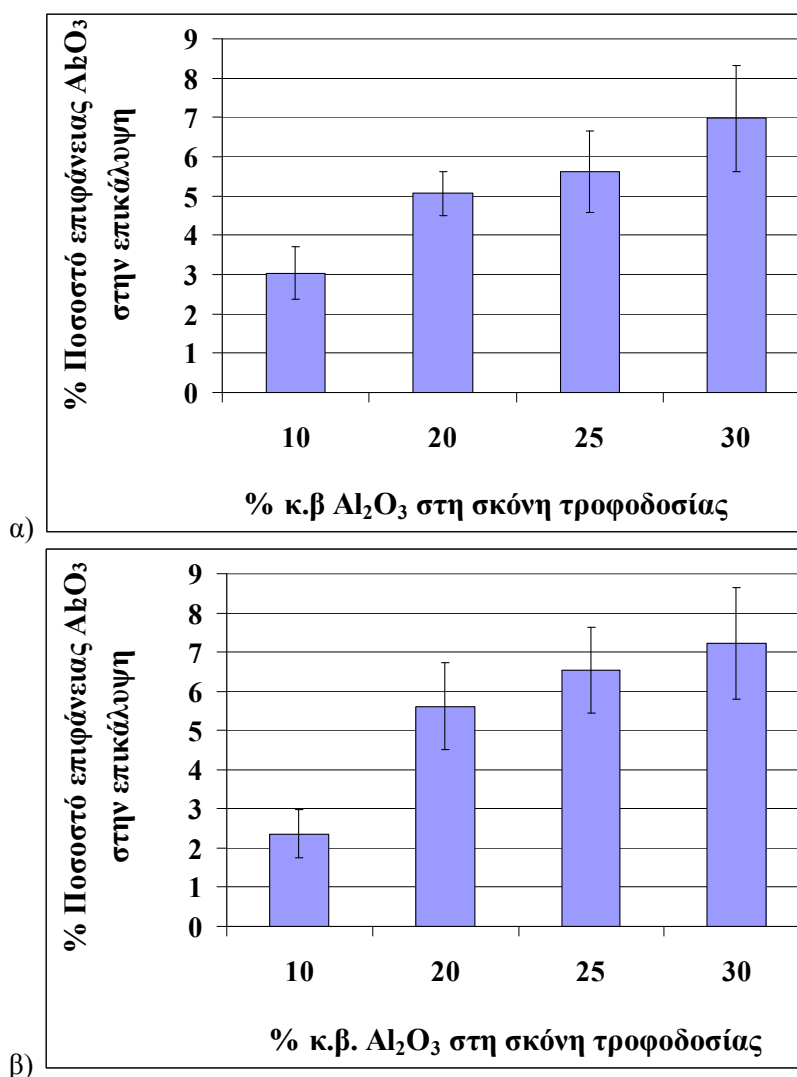
**Σχήμα 4.11 (συνέχεια):** Αντιπροσωπευτικές περιοχές μέτρησης της περιεκτικότητας σωματιδίων  $Al_2O_3$  (μαύρη φάση) στις επικαλύψεις: α) CfA10, β) CcA10, γ) CfA20, δ) CcA20, ε) CfA25, στ) CcA25, ζ) CfA30 και η) CcA30. Οι μικρογραφίες αυτές έχουν ληφθεί πριν γίνει χημική προσβολή.

Συγκρίνοντας τις επικαλύψεις με το ίδιο % κ.β. ποσοστό  $Al_2O_3$  στην τροφοδοσία, παρατηρήθηκε ότι η κοκκομετρία των σωματιδίων δεν επηρέασε ιδιαίτερα το ποσοστό τους στις επικαλύψεις. Οι επικαλύψεις με τα σωματίδια  $Al_2O_3$  μεγέθους 2-12  $\mu m$  περιείχαν περισσότερα σε πλήθος, αλλά μικρότερου μεγέθους σωματίδια σε σχέση με τις επικαλύψεις με τα σωματίδια μεγέθους 15-45  $\mu m$ . Όπως διαπιστώθηκε, το % ποσοστό επιφάνειας ήταν περίπου ίδιο για τις επικαλύψεις που περιείχαν διαφορετικού μεγέθους σωματίδια, αλλά ίδιο ποσοστό στην τροφοδοσία. Συνεπώς, η περιεκτικότητα των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις τελικές επικαλύψεις εξαρτήθηκε μόνο από το ποσοστό των σωματιδίων στη σκόνη τροφοδοσίας. Βρέθηκε ότι τα μίγματα τροφοδοσίας με ποσοστά αλούμινας 10, 20, 25 και 30 % κ.β σχημάτισαν επικαλύψεις με % ποσοστό επιφάνειας σε αλούμινα 3, 5, 6 και 7 (Πίνακας 4.4 και Σχήμα 4.12). Η αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στο μίγμα τροφοδοσίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητάς τους στις επικαλύψεις. Παρόμοια ποσοστά έχουν αναφερθεί στην εργασία των Rech et al. [Rech et al. 2008] για επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $Cu+Al_2O_3$ . Πιο συγκεκριμένα, αναφέρθηκε ότι περιεκτικότητες  $Al_2O_3$  15% έως 25% κ.β. στα μίγματα τροφοδοσίας αντιστοιχούσαν σε % ποσοστά επιφάνειας 5 έως 8 στις επικαλύψεις.

**Πίνακας 4.4:** % Ποσοστό επιφάνειας  $Al_2O_3$  στα μίγματα της σκόνης τροφοδοσίας και στις επικαλύψεις.

Σκόνη τροφοδοσίας			Επικάλυψη	% ποσοστό επιφάνειας $Al_2O_3$ στην επικάλυψη
% κ.β. $Cu$	% κ.β. $Al_2O_3$			
	Μέση διάμετρος από 2 έως 12 $\mu m$	Μέση διάμετρος από 15 έως 45 $\mu m$		
100	-	-	C	-
90	10	-	CfA10	3.04 ± 0.67
90	-	10	CcA10	2.36 ± 0.62
80	20	-	CfA20	5.06 ± 0.57
80	-	20	CcA20	5.62 ± 1.10
75	25	-	CfA25	5.61 ± 1.04
75	-	25	CcA25	6.54 ± 1.10
70	30	-	CfA30	6.98 ± 1.35
70	-	30	CcA30	7.22 ± 1.42





**Σχήμα 4.12:** % Ποσοστό επιφάνειας  $Al_2O_3$  στην επικάλυψη ως προς την % κ.β. περιεκτικότητα  $Al_2O_3$  στη σκόνη τροφοδοσίας για: α)  $Al_2O_3$  μεγέθους 2-12  $\mu m$  και β)  $Al_2O_3$  μεγέθους 15-45  $\mu m$ .

Για λόγους σύγκρισης, η % κ.β. περιεκτικότητα σωματιδίων  $Al_2O_3$  στη σκόνη τροφοδοσίας μετατράπηκε σε % κ.ό. Επίσης, η % κ.ό. περιεκτικότητα (δηλαδή η πειραματικά μετρημένη ως % ποσοστό επιφάνειας) σε κάθε επικάλυψη που προέκυψε, μετατράπηκε σε % κ.β. (Πίνακας 4.5). Το % κ.β. ποσοστό κεραμικών σωματιδίων που τελικά αποτέθηκαν σε κάθε επικάλυψη ισοδυναμεί περίπου με το 10% του αρχικού ποσοστού στην τροφοδοσία. Η μείωση αυτή της περιεκτικότητας των σωματιδίων στις επικαλύψεις σε σχέση με το αρχικό μίγμα τροφοδοσίας σημαίνει πως το μεγαλύτερο μέρος των κεραμικών σωματιδίων, δεν απέκτησε την απαιτούμενη ταχύτητα ή/και αναπήδησε κατά τη διεργασία της απόθεσης. Ένα μέρος, δηλαδή, των σωματιδίων  $Al_2O_3$  συμπίεσε την επικάλυψη και στη συνέχεια απομακρύνθηκε από αυτήν χωρίς να δεσμευθεί. Όπως έγινε κατανοητό από τη μελέτη αυτή και από άλλες εργασίες [Li et al. 2008b], ένας αποτελεσματικός τρόπος να αυξηθεί η περιεκτικότητα των σκληρών σωματιδίων στη σύνθετη επικάλυψη είναι η προετοιμασία της σκόνης τροφοδοσίας με υψηλότερο κλάσμα σκληρών σωματιδίων.

**Πίνακας 4.5:** Αντιστοιχία περιεκτικότητας  $Al_2O_3$  % κ.β. και % κ.ό. στα μίγματα της σκόνης τροφοδοσίας και στις επικαλύψεις που παράχθηκαν από αυτά.

Σκόνη τροφοδοσίας		Επικάλυψη		
% κ.β. $Al_2O_3$	% κ.ό. $Al_2O_3$	% κ.ό. $Al_2O_3$	% κ.β. $Al_2O_3$	Κωδικός
-	-	-	-	C
10	20	$3.04 \pm 0.67$	1.37	CfA10
10	20	$2.36 \pm 0.62$	1.06	CcA10
20	36	$5.06 \pm 0.57$	2.31	CfA20
20	36	$5.62 \pm 1.10$	2.57	CcA20
25	43	$5.61 \pm 1.04$	2.57	CfA25
25	43	$6.54 \pm 1.10$	3.01	CcA25
30	49	$6.98 \pm 1.35$	3.22	CfA30
30	49	$7.22 \pm 1.42$	3.33	CcA30

Η σύσταση των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας (MMC) διαφέρει συνήθως από τη σύσταση της τροφοδοσίας. Γενικά, το κλάσμα όγκου της σκληρής φάσης στην επικάλυψη είναι μικρότερο από ότι στο αρχικό μίγμα. Όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Irissou et al. [Irissou et al. 2007b], οι οποίοι μελέτησαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $Al+Al_2O_3$ , το πραγματικό ποσοστό των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού ήταν μικρότερο από ότι στο μίγμα της σκόνης τροφοδοσίας. Για ποσοστό μεγαλύτερο από 10% κ.β. στη σκόνη τροφοδοσίας η αύξηση  $Al_2O_3$  δεν αντιστοιχούσε σε γραμμική αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων στις επικαλύψεις. Ανέφεραν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό  $Al_2O_3$  που βρέθηκε στις επικαλύψεις ήταν 25% κ.β. και προήλθε από ψεκασμό με μίγμα σκόνης περιεκτικότητας 75% κ.β.  $Al_2O_3$ . Στη μελέτη των Irissou et al., τα κεραμικά σωματίδια μπορούσαν να αποτεθούν μόνο σε όγκιμο υπόστρωμα. Έτσι, μπορούσε να αποτεθεί μόνο ένα στρώμα  $Al_2O_3$  σε υπόστρωμα  $Al$  ανεξάρτητα από τον αριθμό των περασμάτων. Δε μπορούσε δηλαδή να αποτεθεί  $Al_2O_3$  επάνω σε  $Al_2O_3$ . Συνεπώς, όσο περισσότερα σωματίδια  $Al_2O_3$  περιέχονται στην αρχική σκόνη, τόσο υψηλότερη είναι η πιθανότητα ένα σωματίδιο  $Al_2O_3$  να συγκρουστεί με ένα άλλο σωματίδιο  $Al_2O_3$ . Τα σωματίδια αυτά αναπηδούν και σπάνε τα σωματίδια που έχουν ήδη ενσωματωθεί.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις έχουν γίνει από τους Spencer et al. [Spencer et al. 2009]. Η απώλεια  $Al_2O_3$  κατά τον ψεκασμό αποδόθηκε στο γεγονός ότι τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δε μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους και συνήθως μόνο ένα στρώμα τους μπορεί να αποτεθεί στο υπόστρωμα. Είναι ενδεικτικός ο σχηματισμός επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $WO_3$  και  $Y_2O_3$  πάχους 2-10  $\mu m$  (φιλμ) στην εργασία των Yong Lee et al. [Yong et al. 2004], καθώς τα κεραμικά σωματίδια δεν παραμορφώνονται πλαστικά. Επίσης, επικαλύψεις  $TiO_2$  ψυχρού ψεκασμού μικρού πάχους (15  $\mu m$ ) παρήχθησαν από τους Li et al. [Li et al. 2004a]. Ωστόσο, στη μελέτη των Yamada et al. [Yamada et al. 2008] δημιουργήθηκαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $TiO_2$  με μέγιστο πάχος 350  $\mu m$

χρησιμοποιώντας κατάλληλες συνθήκες ψεκασμού (αέριο, πίεση και θερμοκρασία αερίου).

Για να παραμείνει ένα σωματίδιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επικάλυψη, θα πρέπει να «παγιδευτεί» μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων Cu, ώστε να μην αναπηδήσει. Σε επικαλύψεις Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετρήθηκε από τους Li et al. [Li et al. 2008b] περιεκτικότητα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29% κ.ό. μετά τον ψυχρό ψεκασμό τους με τροφοδοσία 40-45% κ.ό. Επίσης, οι Shkodkin et al. [Shkodkin et al. 2006] (χρησιμοποιώντας μία παραλλαγή του ψυχρού ψεκασμού – Dynamic Metallization) ανέφεραν ότι, η περιεκτικότητα σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε επικάλυψη Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν ξεπέρασε το 5% της κεραμικής σκόνης που χρησιμοποιήθηκε κατά τον ψεκασμό.

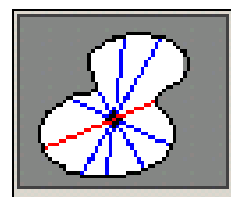
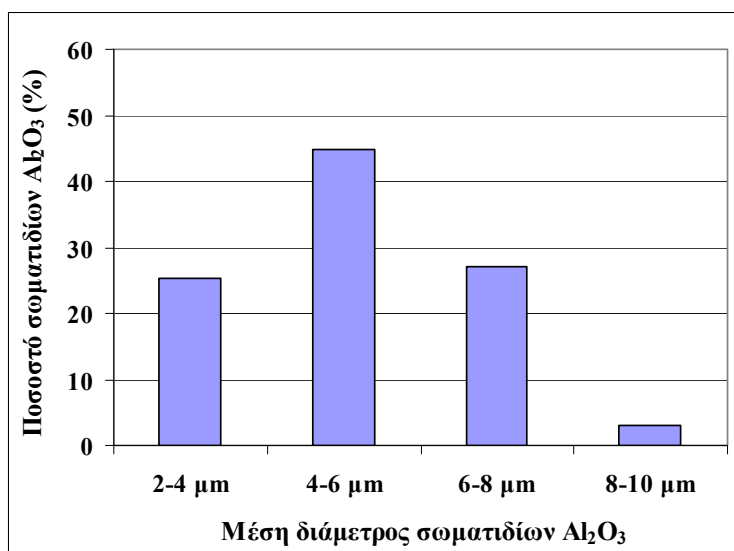
Γενικότερα, τα ποσοστά ενσωμάτωσης διαφόρων σκληρών, μη μεταλλικών σωματιδίων (όχι μόνο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε μεταλλική μήτρα είναι χαμηλότερα από τα ποσοστά στα μίγματα τροφοδοσίας. Οι Sansoucy et al. [Sansoucy et al. 2007] μελέτησαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al-12Si ενισχυμένες με σωματίδια SiC. Όπως διαπίστωσαν, στις επικαλύψεις αποτέθηκε τελικά το 45% των σωματιδίων SiC που αναμίχθηκαν με το κράμα αλουμινίου στην τροφοδοσία. Επίσης, στην εργασία των Powell et al. [Powell et al. 2008] το ποσοστό των σωματιδίων SiC και ZrO<sub>2</sub> σε σύνθετες επικαλύψεις Cu+SiC και Cu+ZrO<sub>2</sub> ήταν χαμηλότερο από ότι στο μίγμα τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, ενώ στην τροφοδοσία η αναλογία Cu:ZrO<sub>2</sub> ήταν 1:1, στην επικάλυψη περιείχονταν 18,9% κ.ό. ZrO<sub>2</sub>. Επιπλέον, με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί από τους Guo et al. [Guo et al. 2009] το % κ.ό. ποσοστό των ενισχυτικών σωματιδίων TiN και AlCuFeB (ημικρυσταλλικό υλικό) στις σύνθετες επικαλύψεις τους με Cu-8%κ.β.Sn ήταν 9,0 και 8,5% αντίστοιχα, παρά την 50 % κ.ό. προσθήκη σωματιδίων στο μίγμα τροφοδοσίας.

Διαφορές μεταξύ των ποσοστών στα μίγματα τροφοδοσίας και των ποσοστών στις επικαλύψεις έχουν παρατηρηθεί ακόμη και σε μεταλλικές σύνθετες επικαλύψεις. Συγκεκριμένα, οι Blose et al. [Blose et al. 2005a] διαπίστωσαν σημαντικές διαφορές στην αναλογία των Zn και Al στο μίγμα ψεκασμού σε σχέση με τα ποσοστά τους στις επικαλύψεις Zn+Al ψυχρού ψεκασμού, εξαιτίας της διαφορετικής απόδοσης απόθεσης κάθε συστατικού. Επίσης, κατά τη δημιουργία επικαλύψεων W+Cu από τους Kang et al [Ki Kang et al. 2003] το 40% κβ. του βολφραμίου από το μίγμα 75W+25 Cu % κβ. δεν αποτέθηκε τελικά, εξαιτίας της μη ικανοποιητικής πλαστικής παραμόρφωσης.

#### **4.5.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΗΣ ΜΕΣΗΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΣΤΙΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ**

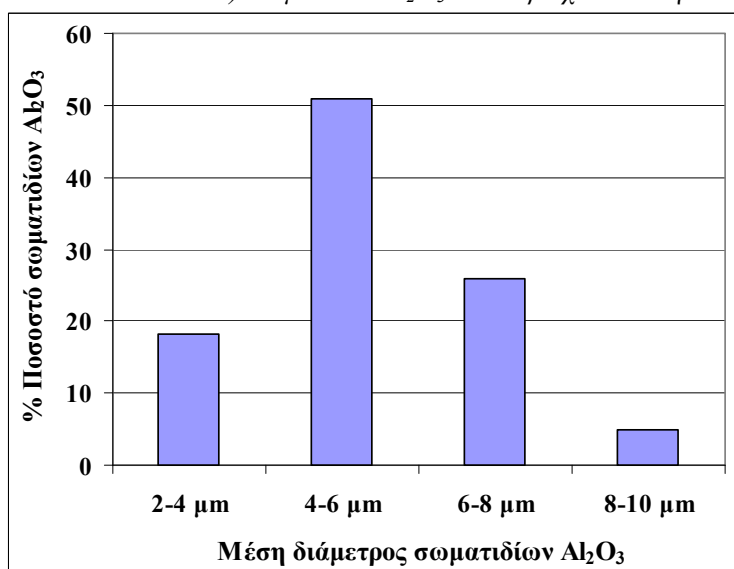
Η μέση διάμετρος των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που αποτέθηκαν στις σύνθετες επικαλύψεις CfA10, CfA20, CcA10 και CcA20 μετρήθηκε με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου και της ανάλυσης εικόνας στις τομές των επικαλύψεων (μέτρηση όλων

των σωματιδίων σε περίπου 10 μικρογραφίες για κάθε επικάλυψη). Επειδή τα κεραμικά σωματίδια είχαν ακανόνιστο σχήμα, ως μέση διάμετρος σωματιδίου ορίστηκε η μέση τιμή των διαμέτρων, που μετρήθηκαν ανά  $2^\circ$  και περνούσαν από το κέντρο του σωματιδίου (λογισμικό Image Pro Plus, Σχήμα 4.13α). Στις επικαλύψεις που δημιουργήθηκαν με τη χρήση σκόνης  $Al_2O_3$  μεγέθους 2 έως 12  $\mu m$ , διαπιστώθηκε ότι το υψηλότερο ποσοστό (περίπου 45-50%) των κεραμικών σωματιδίων που τελικά αποτέθηκαν είχαν μέση διάμετρο 4 έως 6  $\mu m$  (Σχήμα 4.13). Τα μεγαλύτερα σωματίδια, δηλαδή μέσης διαμέτρου από 8 έως 10  $\mu m$ , αποτέλεσαν μόνο το 3-5% των σωματιδίων που συνδέθηκαν στις επικαλύψεις.



<u>Μέγεθος σωματιδίων σε τομή (<math>\mu m</math>):</u>	<u>Ποσοστό σωματιδίων (%):</u>
2-4 $\mu m$	25
4-6 $\mu m$	45
6-8 $\mu m$	27
8-10 $\mu m$	3

α) Σωματίδια  $Al_2O_3$  που περιέχονται στην επικάλυψη CfA10.



<u>Μέγεθος σωματιδίων σε τομή (<math>\mu m</math>):</u>	<u>Ποσοστό σωματιδίων (%):</u>
2-4 $\mu m$	18
4-6 $\mu m$	51
6-8 $\mu m$	26
8-10 $\mu m$	5

β) Σωματίδια  $Al_2O_3$  που περιέχονται στην επικάλυψη CfA20.

Σχήμα 4.13: Κατανομή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις επικαλύψεις: α) CfA10 και β) CfA20.

Με βάση τη μελέτη των Kim et al. [Kim et al. 2005a], η χρήση νανο-σωματιδίων WC πλεονεκτεί σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μικρο-σωματίδια WC στην απόθεση

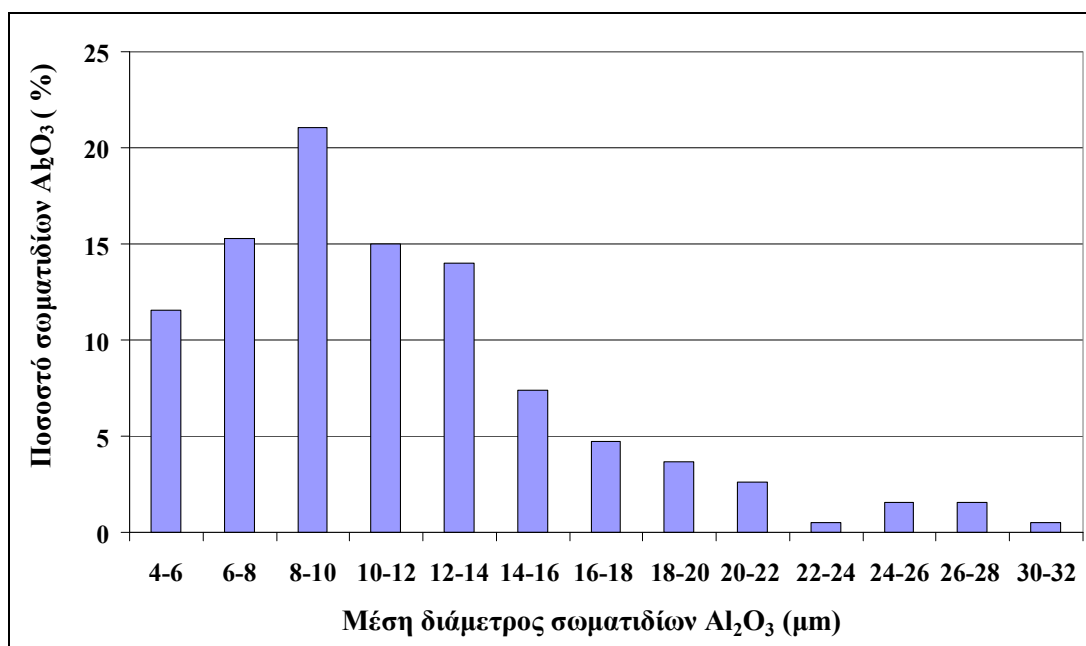
με ψυχρό ψεκασμό. Παρομοίως, οι Rech et al. [Rech et al. 2008] έχουν αναφέρει ότι σε σύνθετες επικαλύψεις  $Cu+Al_2O_3$ , η απόδοση απόθεσης ήταν υψηλότερη για τα μικρότερα σωματίδια  $Al_2O_3$ . Επίσης, διαπίστωσαν ότι η αύξηση του ποσοστού  $Al_2O_3$  στο αρχικό μίγμα ψεκασμού, μετατόπισε το μέγιστο της καμπύλης κατανομής σε μεγαλύτερες τιμές μέσης διαμέτρου σωματιδίου  $Al_2O_3$ . Όπως αναφέρθηκε ήδη, στις επικαλύψεις που μελετήθηκαν στη διατριβή αυτή και ψεκάστηκαν με σκόνη  $Cu+Al_2O_3(2-12\mu m)$ , το μέγιστο ποσοστό κεραμικών σωματιδίων που αποτέθηκαν ήταν μεγέθους 4 έως 6  $\mu m$  και για τις δύο περιεκτικότητες στο μίγμα τροφοδοσίας (δηλαδή 10 και 20% κ.β.). Παρατηρήθηκε όμως, ότι η αύξηση του ποσοστού  $Al_2O_3$  στο αρχικό μίγμα επέφερε ελαφρά αύξηση (από 45% σε 51%) του ποσοστού των σωματιδίων μεγέθους 4-6  $\mu m$  που συνδέθηκαν με την επικάλυψη (Σχήμα 4.13).

Η κατανομή των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στην τομή των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με την πιο χονδρόκοκκη σκόνη, φαίνεται στο Σχήμα 4.14 και τα ποσοστά δίνονται στον Πίνακα 4.6. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη σωματιδίων μικρότερης μέσης διαμέτρου από την ονομαστική τιμή των σωματιδίων τροφοδοσίας. Οι μικρότερες αυτές τιμές εξηγούνται από το γεγονός ότι η μέση διάμετρος σε τομή που μετρήθηκε, είναι η μέση τιμή της διαμέτρου των σωματιδίων  $Al_2O_3$  σε τομή στην επικάλυψη και είναι πάντοτε μικρότερη ή ίση με τη μέση διάμετρο των αρχικών σωματιδίων. Επίσης, το μικρότερο μέγεθος των κεραμικών σωματιδίων στην επικάλυψη σε σχέση με το μίγμα τροφοδοσίας μπορεί να οφείλεται σε πιθανή θραύση τους κατά την πρόσκρουση (περισσότερα στοιχεία στην §4.6.3, Σχήμα 4.27).

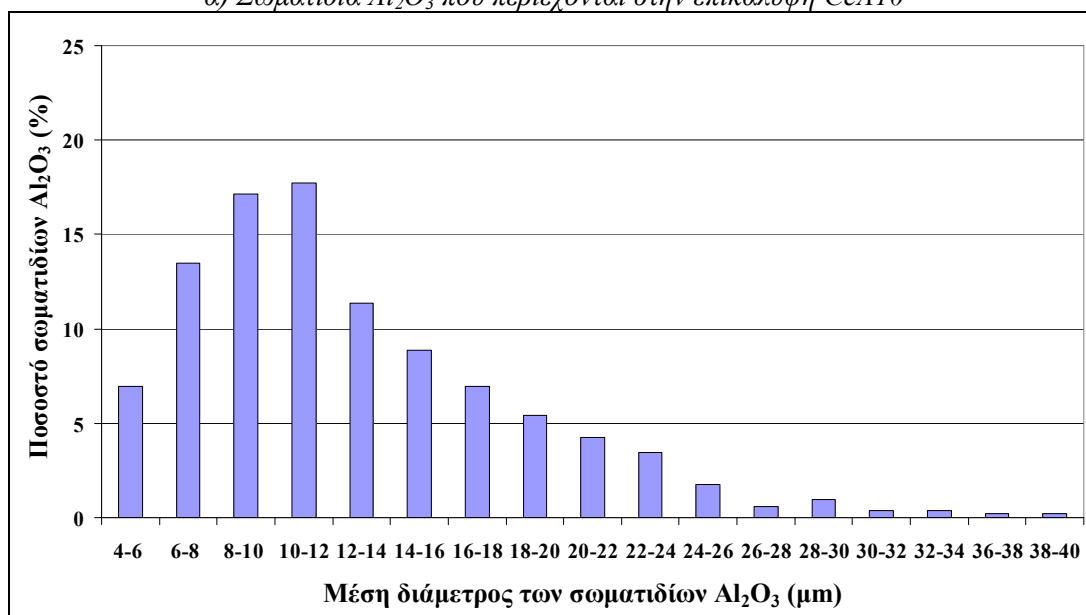
**Πίνακας 4.6:** Ποσοστά σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις επικαλύψεις CcA10 και CcA20 με βάση τη μέση διάμετρό τους σε τομή.

<b>Μέση διάμετρος σωματιδίων <math>Al_2O_3</math> σε τομή (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Ποσοστό σωματιδίων στην επικάλυψη (%):</b>	
	<b>CcA10</b>	<b>CcA20</b>
4-6	12	7
6-8	15	13
8-10	21	17
10-12	15	18
12-14	14	11
14-16	7	9
16-18	5	7
18-20	4	5
20-22	3	4
22-24	0.5	3
24-26	1.5	2
26-28	1.5	1
28-30	-	1
30-32	0.5	0.5
32-34	-	0.5
36-38	-	0.5
38-40	-	0.5





α) Σωματίδια  $Al_2O_3$  που περιέχονται στην επικάλυψη CcA10



β) Σωματίδια  $Al_2O_3$  που περιέχονται στην επικάλυψη CcA20.

Σχήμα 4.14: Κατανομή της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων  $Al_2O_3$  σε τομή στις επικαλύψεις: α) CcA10 και β) CcA20.

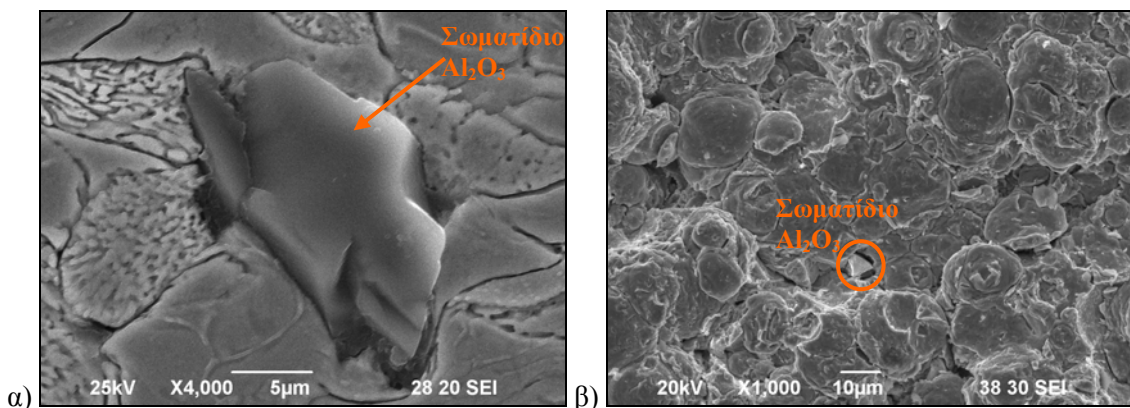
Παρατηρήθηκε ότι τα μικρότερα σωματίδια αποτέθηκαν ευκολότερα, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων που αποτέθηκαν είχαν μέση διάμετρο σε τομή μικρότερη από 20  $\mu m$ . Πιο συγκεκριμένα, μόνο το 7% των σωματιδίων που αποτέθηκαν είχαν διάμετρο μεγαλύτερη από 20  $\mu m$  στην επικάλυψη CcA10 και αντίστοιχα το 13% στην επικάλυψη CcA20. Στην επικάλυψη CcA20 μετρήθηκαν σωματίδια μέσης διαμέτρου μέχρι και 40  $\mu m$ , ενώ στην επικάλυψη CcA10 τα σωματίδια με τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο ήταν μέχρι 32  $\mu m$ .

Τα μεγαλύτερα σωματίδια δεν αποτέθηκαν σε μεγάλο ποσοστό, γιατί δε μπόρεσαν να αποκτήσουν την απαιτούμενη ταχύτητα στη δέσμη του αερίου, ώστε να συνδεθούν

με το υπόστρωμα ή με τα άλλα σωματίδια [King et al. 2010]. Στο ρεύμα του αερίου, τα μικρότερα σωματίδια επιταχύνονται σε σημαντικά υψηλότερες ταχύτητες σε σχέση με τα μεγαλύτερα [Gärtner et al. 2006c]. Η συμφωνία στην κατανομή μεγέθους των δύο ειδών σωματιδίων ( $Cu$  και  $Al_2O_3$ ) είναι σημαντικός παράγοντας και επηρεάζει την απόθεση των σκληρών σωματιδίων σε μεταλλικά υλικά. Ένα συγκρίσιμο εύρος μεγέθους των σκληρών σωματιδίων και των σωματιδίων της μήτρας επιδρά ευεργετικά στην συναπόθεση [Li et al. 2008b]. Έτσι, ήταν πιο πιθανό να αποτεθούν στη σύνθετη επικάλυψη σωματίδια  $Al_2O_3$  που είχαν τιμές μεγέθους αντίστοιχες με αυτές των σωματιδίων χαλκού. Επίσης διαπιστώθηκε ότι, με την αύξηση του ποσοστού  $Al_2O_3$  στο μίγμα τροφοδοσίας από 10 σε 20% κ.β., το μέγιστο της κατανομής παρουσίασε την τάση να μετατοπιστεί σε σωματίδια ελαφρά μεγαλύτερης μέσης διαμέτρου (Σχήμα 4.14).

#### 4.5.4 ΥΠΑΡΞΗ ΜΙΚΡΩΝ ΚΕΝΩΝ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ $Al_2O_3$

Γύρω από κάποια κεραμικά σωματίδια  $Al_2O_3$  παρατηρήθηκαν ορισμένα πολύ μικρά κενά (περίπου 1-2  $\mu m$ , Σχήμα 4.15), στην τομή και στην επιφάνεια των επικαλύψεων (§4.6.1). Η ύπαρξη αυτών των πολύ μικρών κενών οφείλεται στο γεγονός ότι τα κεραμικά σωματίδια  $Al_2O_3$  δεν παραμορφώθηκαν κατά την πρόσκρουσή τους. Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  «παγιδεύτηκαν» στο εσωτερικό της επικάλυψης από τα γειτονικά σωματίδια χαλκού, που παραμορφώθηκαν και τα περιέβαλαν. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί από τους Kim et al [Kim et al. 2005a] για επικαλύψεις WC-Co και τους Rech et al. [Rech et al. 2008] για επικαλύψεις  $Cu+Al_2O_3$ . Παρομοίως, έχει διαπιστωθεί από τους Ki Kang et al. [Ki Kang et al. 2003] πορώδες γύρω από σωματίδια βολφραμίου σε σύνθετες επικαλύψεις W+Cu. Το μικρό αυτό πορώδες, δηλαδή, εντοπίζεται γύρω από τα σωματίδια που δεν παραμορφώνονται ή παραμορφώνονται λιγότερο σε σχέση με το άλλο συστατικό της επικάλυψης.

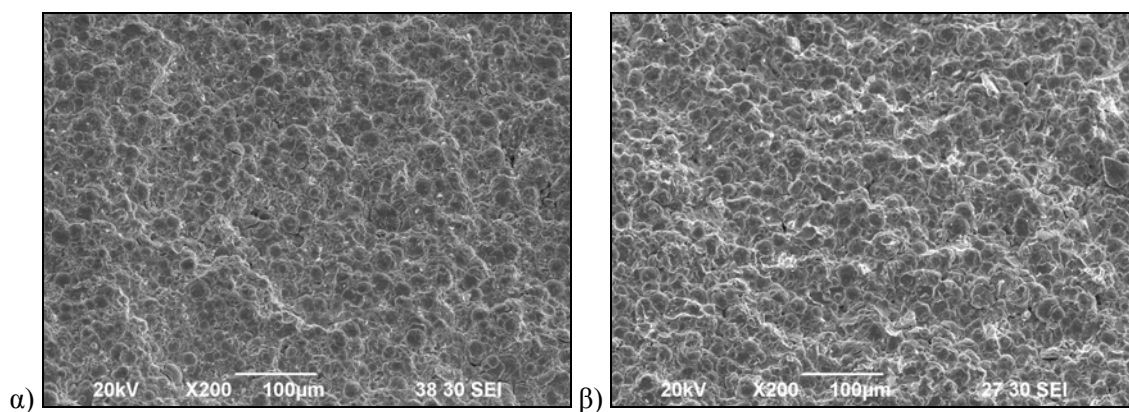


Σχήμα 4.15: Μικρογραφίες SEM: α) τομή της επικάλυψης CcA10 και β) επιφάνεια της επικάλυψης CfA10. Σημειώνονται σωματίδια  $Al_2O_3$ , γύρω από τα οποία υπάρχουν μικρά κενά.

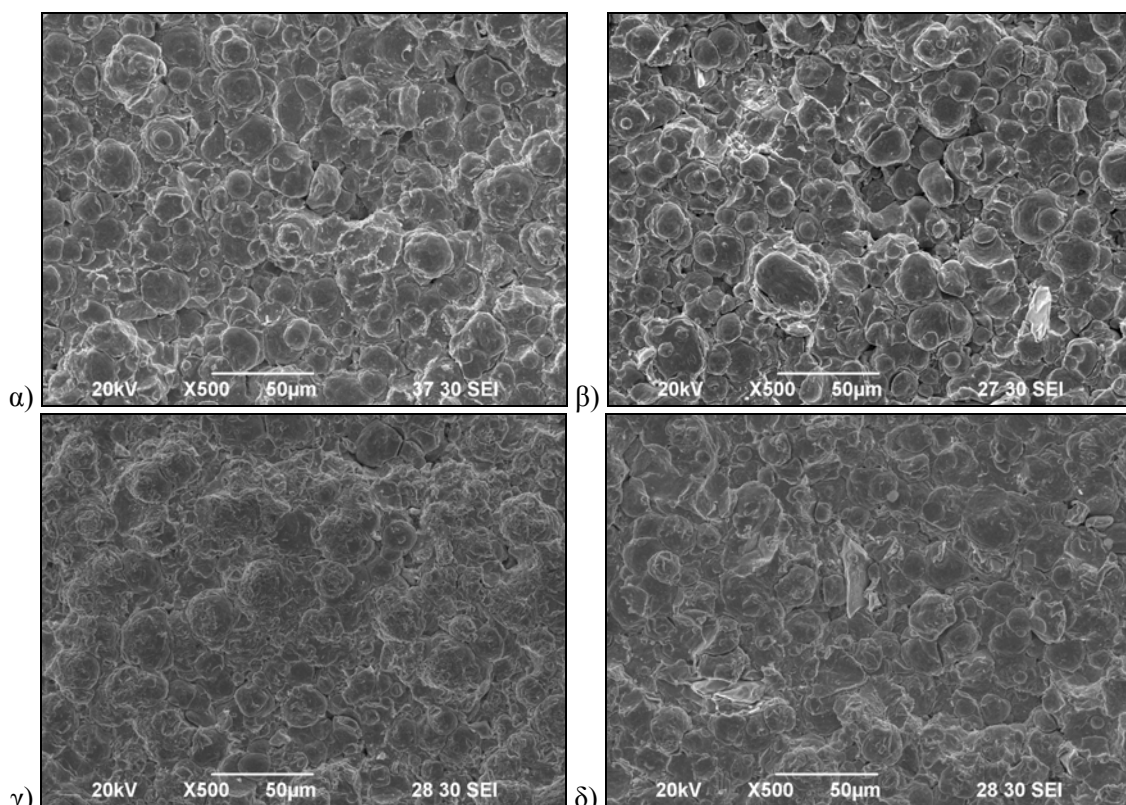
## 4.6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

### 4.6.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

Στο Σχήμα 4.16 οι μικρογραφίες των επικαλύψεων έχουν ληφθεί υπό κλίση, ώστε να φαίνεται καλύτερα η μορφολογία και το ανάγλυφο της επιφάνειας. Μέσω της παρατήρησης της επιφάνειας των επικαλύψεων προέκυψαν πληροφορίες για τη σύνδεση των σωματιδίων και την ύπαρξη ή όχι κενών μεταξύ τους. Τέτοιου είδους κενά/πορώδες μπορεί να είναι επιβλαβή για την προστατευτικότητα της επικάλυψης σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [Koivuluoto et al. 2007]. Οι μικρογραφίες της επιφάνειας (Σχήμα 4.16 και 4.17) απεικονίζουν την ιδιαίτερα συμπαγή δομή τους. Βέβαια, επειδή στο επιφανειακό στρώμα δεν προσέκρουσαν άλλα σωματίδια, τα σωματίδια στην επιφάνεια των επικαλύψεων δεν παραμορφώθηκαν τόσο ισχυρά όσο τα σωματίδια στο εσωτερικό.

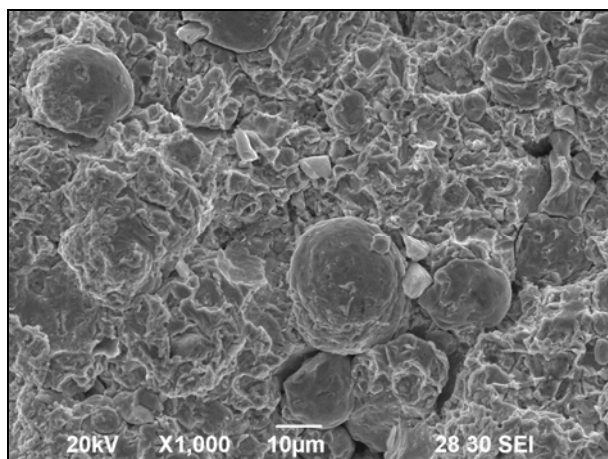


**Σχήμα 4.16:** Μικρογραφίες SEM υπό κλίση (tilt) της επιφάνειας της επικάλυψης: α) CfA10, β) CcA20.



**Σχήμα 4.17:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης: α) C και β) CcA10, γ) CfA20 και δ) CcA20.

Η μορφολογία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.18, προέκυψε πιθανότατα από τον συνδυασμό του σχηματισμού κρατήρων (είτε από σωματίδια που αποτέθηκαν είτε από σωματίδια που αναπήδησαν) και της πιθανής τοπικής, αυξημένης θερμοκρασίας (ενδεχόμενης μερικής τήξης) στην περιφέρεια των σωματιδίων. Η μορφολογία αυτή της επικάλυψης ήταν περισσότερο έντονη στην περίπτωση της επικάλυψης CfA20, ενώ στις υπόλοιπες επικαλύψεις παρατηρήθηκαν πιο σφαιρικά σωματίδια στην επιφάνεια. Οι συνθήκες ψεκασμού όλων των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  ήταν ίδιες, συνεπώς η διαφορά αυτή αποδόθηκε σε αστάθμητους πειραματικούς παράγοντες. Παρόμοια μορφολογία της επιφάνειας (μικρές κοιλότητες) παρατηρήθηκε από τους Li et al. [Li et al. 2008b] σε σύνθετη επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού, που προέκυψε από τον ψεκασμό σκόνης σωματιδίων  $Al_2O_3$  επικαλυμμένων με νικέλιο. Στην εργασία των Xiong et al. [Xiong et al. 2005] παρουσιάστηκε παρεμφερής μορφολογία της επικάλυψης χαλκού και αποδόθηκε σε τοπική, μερική τήξη.



**Σχήμα 4.18:** Μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης CfA20.

Το θέμα της ενδεχόμενης τοπικής, μερικής τήξης έχει διερευνηθεί στη βιβλιογραφία. Στη μελέτη των Xiong et al. [Xiong et al. 2005] έχει αναφερθεί ότι η θερμοκρασία στα όρια των σωματιδίων μπορεί να είναι υψηλή και να έχει ως αποτέλεσμα την τοπική, μερική τήξη τους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τον ψυχρό ψεκασμό η ακαριαία πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την εξαιρετικά εντοπισμένη θέρμανση σε περιοχή της τάξης του ενός μικρόμετρου γύρω από την επιφάνεια του σωματιδίου [Bray et al. 2009]. Τήξη έχει αναφερθεί από τους Zhang et al. [Zhang et al. 2005], αλλά σε αυτήν την περίπτωση παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, κατά τον ψεκασμό σωματιδίων Al στο μαλακότερο υπόστρωμα κασσίτερου η απόθεση είχε ως αποτέλεσμα την τήξη του υποστρώματος.

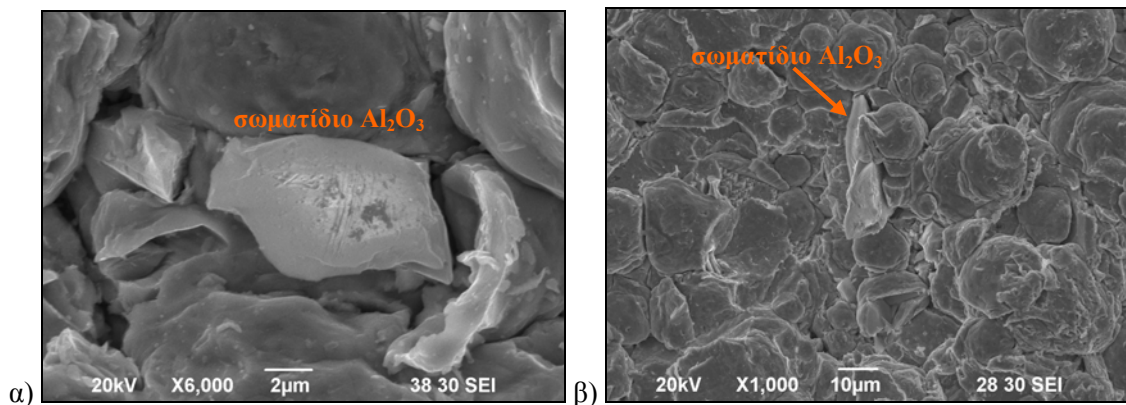
Σύμφωνα με τους Papyrin et al. [Papyrin et al. 2002], η ταχύτητα πρόσκρουσης επηρεάζει σημαντικά τη θερμοκρασία στη ζώνη επαφής. Μέσω αριθμητικής ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι για συγκεκριμένες συνθήκες (υλικά, μέγεθος σωματιδίου, αρχική θερμοκρασία σωματιδίου και υποστρώματος, πάχος της ζώνης απελευθέρωσης της θερμότητας) η ταχύτητα πρόσκρουσης σωματιδίου αλουμινίου μπορεί να οδηγήσει στην επίτευξη της θερμοκρασίας τήξης του. Μπορεί δηλαδή, να σχηματιστεί στη ζώνη επαφής ένα λεπτό στρώμα τηγμένου μετάλλου. Ωστόσο, ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση, ο όγκος του τηγμένου αλουμινίου στο πολύ λεπτό στρώμα επαφής ήταν πολύ μικρός σε σύγκριση με τον όγκο του σωματιδίου. Συνεπώς, δε μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες της επικάλυψης, για παράδειγμα σε επίπεδο οξειδίου.

Στην εργασία των Voyer et al. [Voyer et al. 2003] διαπιστώθηκε μέσω προσομοίωσης ότι κατά την πρόσκρουση σωματιδίου χαλκού σε υπόστρωμα χαλκού λαμβάνει χώρα τοπική θέρμανση στη διεπιφάνεια σωματιδίου-υποστρώματος. Η απόψη αυτή ενισχύεται από τους υπολογισμούς των Stoltenhoff et al. [Papyrin et al. 2003, Stoltenhoff et al. 2001] που μελέτησαν την ίδια περίπτωση, δηλαδή σωματίδιο χαλκού σε υπόστρωμα χαλκού. Όπως προέκυψε, η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια μπορεί να φτάσει τη θερμοκρασία τήξης του χαλκού και να συμβεί εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της

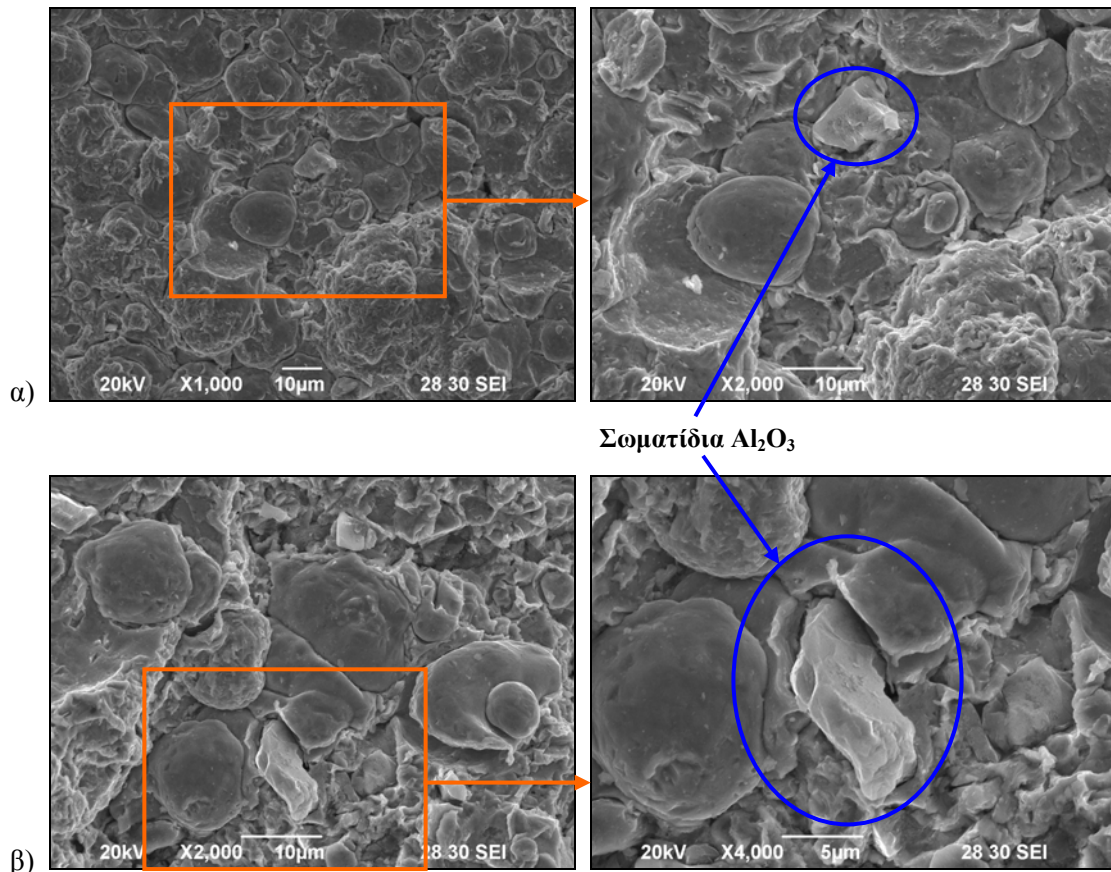


περιοχής πρόσκρουσης (jetting). Βέβαια, σύμφωνα με την εργασία των Dykhuizen et al. [Dykhuizen et al. 1999] όπου μελετήθηκε ο ψεκασμός χαλκού σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα, η σύνδεση σωματιδίου-υποστρώματος επιτεύχθηκε μέσω των παραμορφώσεων και της εξώθησης υλικού σε στερεά κατάσταση στη ζώνη πρόσκρουσης. Δεν ήταν απαραίτητη η τήξη ούτε του σωματιδίου, ούτε του υποστρώματος για να αποκτηθεί υψηλή αντοχή πρόσφυσης. Αντίθετα, σε άλλη μελέτη [Li et al. 2007b] αναφέρθηκε ότι υπό συγκεκριμένες συνθήκες πρόσκρουσης σωματιδίων  $Al$ , η θερμοκρασία στις διεπιφάνειες μπορεί να υπερβεί το σημείο τήξης του  $Al$  ( $660^\circ C$ ) και να συμβεί τοπική τήξη.

Όπως διαπιστώθηκε, μεταξύ των σωματιδίων του χαλκού γενικά δεν υπήρχαν κενά, ενώ μεταξύ σωματιδίων  $Cu$  και  $Al_2O_3$  υπήρχαν κάποια κενά λίγων  $\mu m$  (Σχήματα 4.19 και 4.20). Στα Σχήματα, εκτός από τη συμπαγή δομή της επικάλυψης φαίνεται και η επίδραση της πρόσκρουσης των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στη μορφολογία της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, διακρίνονται κεραμικά σωματίδια, που κατά την απόθεσή τους παραμόρφωσαν έντονα τα γειτονικά σωματίδια χαλκού και εισχώρησαν μεταξύ τους.



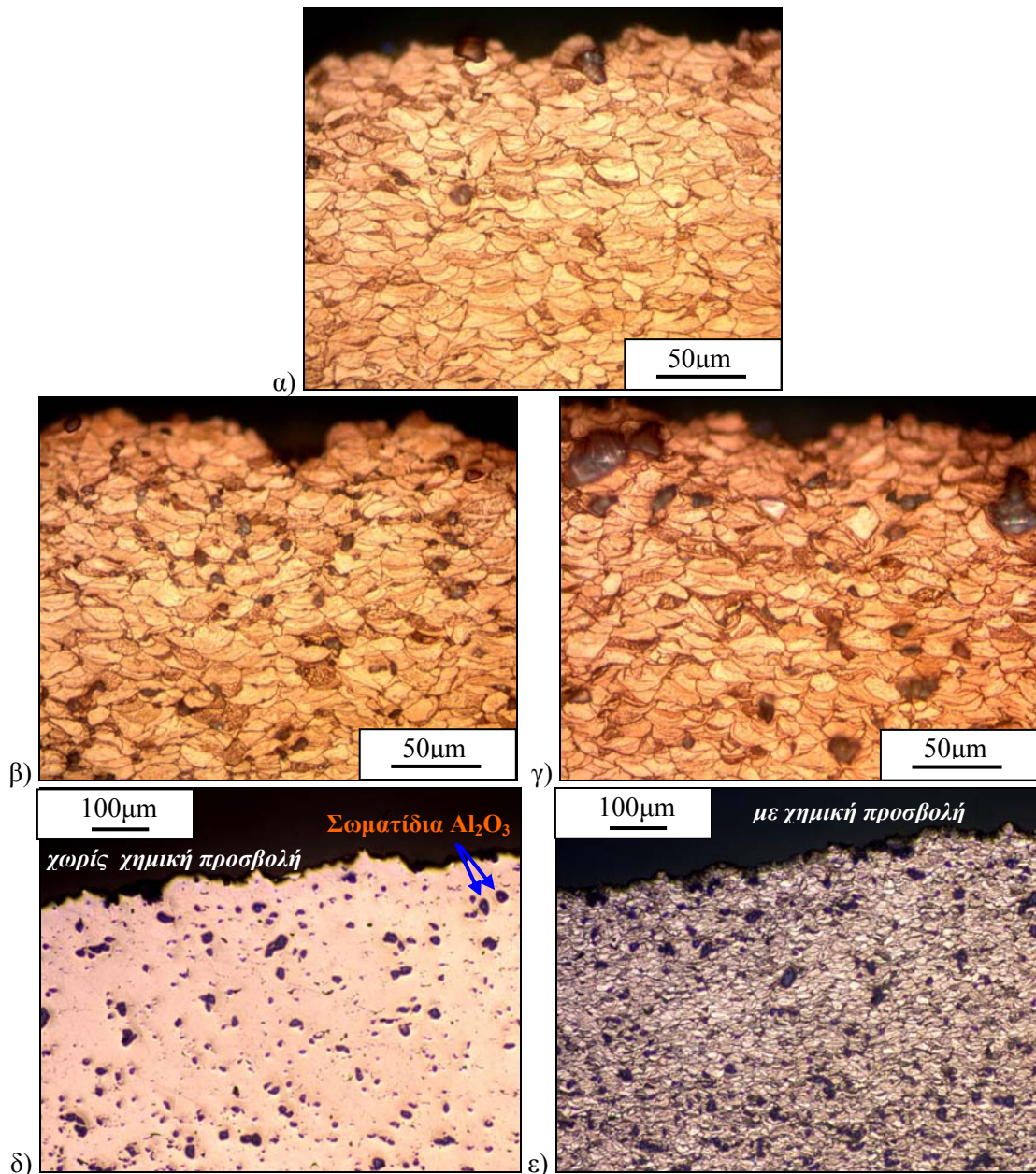
**Σχήμα 4.19:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης, όπου διακρίνονται σωματίδια  $Al_2O_3$ : α) & β) επικάλυψη CfA10 και γ) επικάλυψη CcA20.



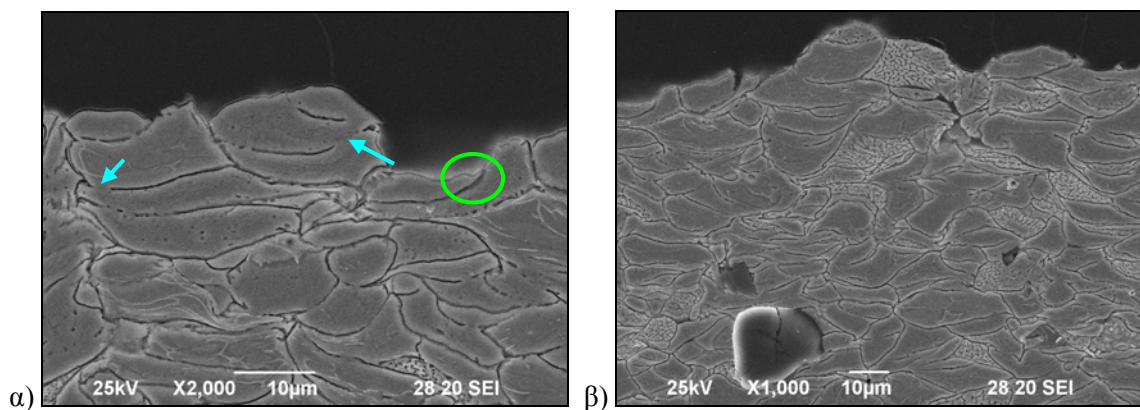
**Σχήμα 4.20:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CfA20, όπου διακρίνονται σωματίδια  $Al_2O_3$ .

Μέσω των μικρογραφιών της επιφάνειας των επικαλύψεων (Σχήματα 4.16 έως 4.20), αλλά και των τομών κοντά στην επιφάνειά τους (Σχήματα 4.21 και 4.22) γίνεται φανερός ο τρόπος με τον οποίο παραμορφώθηκαν τα σωματίδια του χαλκού, ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα κενά μεταξύ τους. Η παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού ακόμη και κοντά στην επιφάνεια των επικαλύψεων ήταν ισχυρή και τα σωματίδια απέκτησαν το τυπικό σχήμα, δηλαδή συμπιέστηκαν σε διεύθυνση παράλληλη με το υπόστρωμα και παρουσίασαν ανασηκωμένα άκρα (Σχήμα 4.22α). Έτσι, έγινε φανερή η υψηλή παραμορφωσιμότητα του χαλκού ως υλικού και ως αποτέλεσμα της πρόσκρουσης των σωματιδίων του με μεγάλη ταχύτητα κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.22α (σημειώνεται με βελάκια), τα σωματίδια χαλκού συνδέθηκαν ισχυρά μεταξύ τους και σχημάτισαν μεταλλουργικό δεσμό.





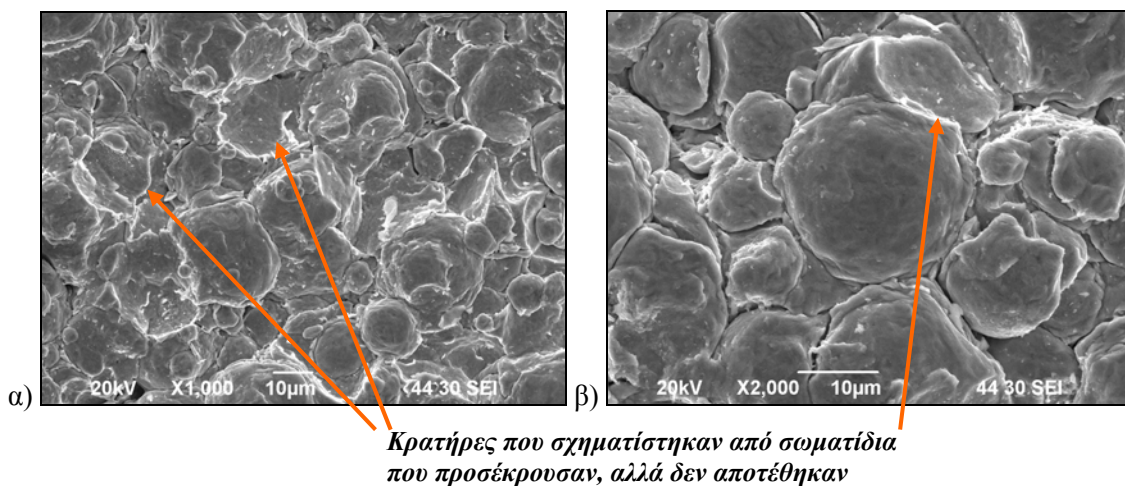
Σχήμα 4.21: Οπτικές μικρογραφίες της τομής των περιοχών κοντά στην επιφάνεια των επικαλύψεων: α) CcA10, β) CfA20, γ) CcA20 και δ) & ε) CcA25.



Σχήμα 4.22: Μικρογραφίες SEM της τομής της περιοχής κοντά στην επιφάνεια της επικάλυψης CcA10. Με βελάκια σημειώνονται οι διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων που σχηματίστηκε μεταλλουργικός δεσμός και με τον κύκλο το ανασηκωμένο άκρο σωματιδίου.

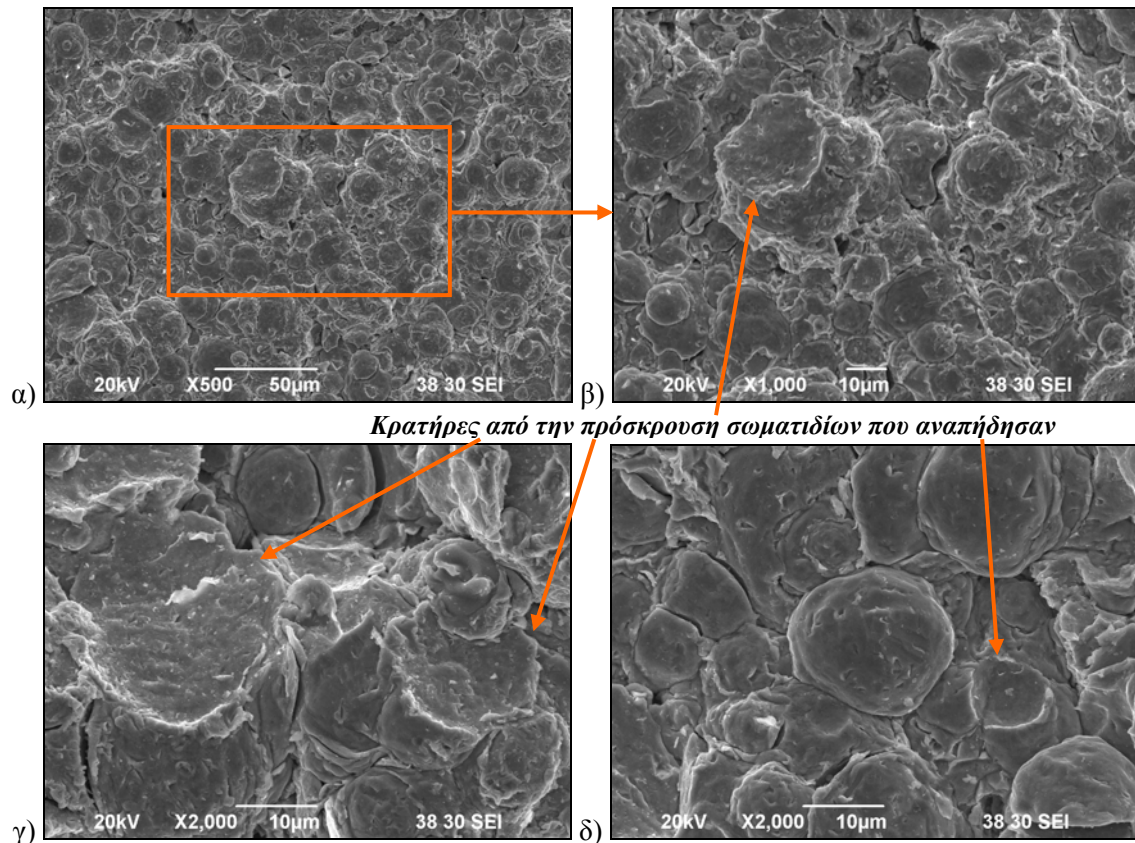
#### 4.6.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΡΑΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΟΥ ΔΕΝ ΑΠΟΤΕΘΗΚΑΝ

Η παρατήρηση της επιφάνειας των επικαλύψεων αποκάλυψε την ύπαρξη κρατήρων (Σχήματα 4.23 και 4.24). Οι κρατήρες αυτοί δημιουργήθηκαν από την πρόσκρουση σωματιδίων, τα οποία επειδή δεν είχαν την απαιτούμενη ταχύτητα πρόσκρουσης, αναπήδησαν και τελικά δεν αποτέθηκαν. Κάποια από τα σωματίδια δηλαδή που ψεκάστηκαν, προσέκρουσαν αλλά αναπήδησαν αφήνοντας το αποτύπωμά τους με τη μορφή κρατήρα. Όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dykhuizen et al. 1999], το βάθος του κρατήρα αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας πρόσκρουσης των σωματιδίων. Γύρω από αρκετούς κρατήρες παρατηρήθηκαν ελαφρώς ανασηκωμένα άκρα. Οι κρατήρες των οποίων το σχήμα ήταν ημισφαιρικό, σχηματίστηκαν από την πρόσκρουση σωματιδίων χαλκού. Έχει αναφερθεί [Assadi et al. 2003b, Dykhuizen et al. 1999, Gärtner et al. 2003] ότι τα χείλη των κρατήρων εμφανίζονται πιο αιχμηρά σε κρατήρες, στους οποίους έχει αποτεθεί σωματίδιο. Αντίθετα, οι κενοί κρατήρες εμφανίζονται πιο λείοι και χωρίς το σχηματισμό δακτυλίου υλικού (jet) στην περιφέρειά τους. Τα πιο αιχμηρά χείλη των κρατήρων υποδεικνύουν παραμορφώσεις μεγάλου βαθμού, με αποτέλεσμα να εκτίθενται οι καθαρές νέες επιφάνειες (χωρίς οξειδία) και έτσι να ευνοείται η σύνδεσή τους.



**Σχήμα 4.23:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης  $Cu$ , όπου διακρίνεται ο σχηματισμός κρατήρων.

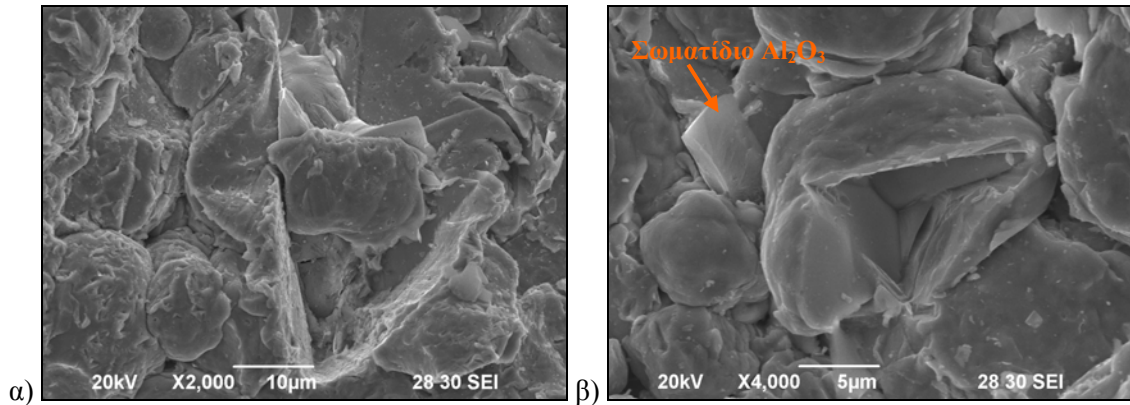




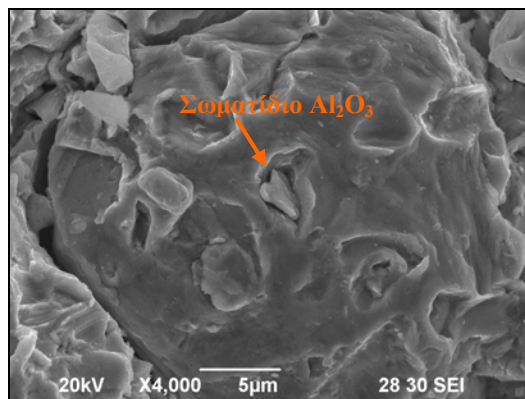
**Σχήμα 4.24:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CfA10, όπου διακρίνεται ο σχηματισμός κρατήρων.

Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δημιούργησαν και αυτά παραμορφώσεις ακανόνιστης μορφολογίας στην επιφάνεια των σωματιδίων χαλκού. Στις μικρογραφίες του Σχήματος 4.25 φαίνεται ξεκάθαρα η παραμόρφωση που υπέστησαν τα σωματίδια χαλκού και οι γωνίες που σχηματίστηκαν σε αυτά από την πρόσκρουση σωματιδίων  $Al_2O_3$ , που τελικά δε συνδέθηκαν με την επικάλυψη. Επίσης, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 4.26, η επιφάνεια του σωματιδίου χαλκού έχει παραμορφωθεί από την πρόσκρουση σωματιδίων μεγέθους μικρότερου από 5  $\mu m$ . Στη μικρογραφία αυτή διακρίνεται επίσης σωματίδιο  $Al_2O_3$ , το οποίο ενσωματώθηκε στην επικάλυψη, καθώς με την πρόσκρουσή του «εγκλωβίστηκε» στο σωματίδιο χαλκού.





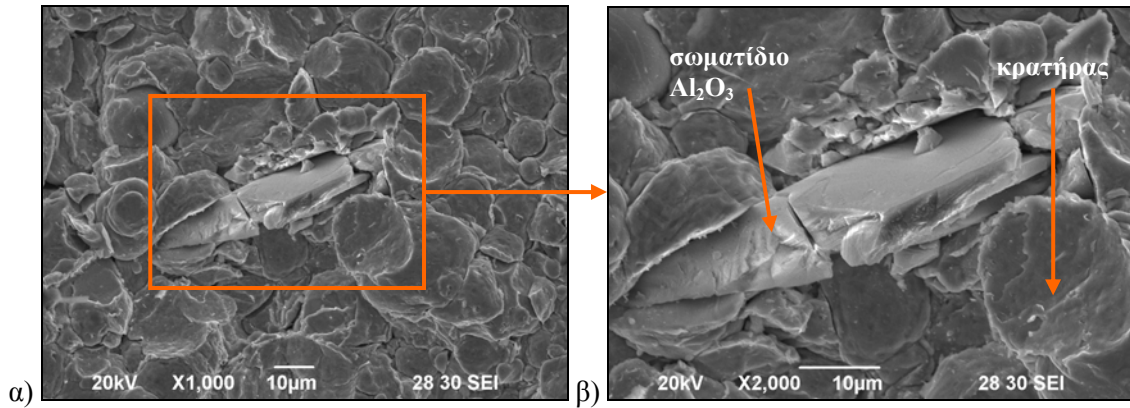
**Σχήμα 4.25:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης CcA20, όπου φαίνεται η παραμόρφωση από την πρόσκρουση σωματιδίων  $Al_2O_3$  με γωνιώδη μορφολογία.



**Σχήμα 4.26:** Μορφολογία της επιφάνειας σωματιδίου χαλκού (από την επικάλυψη CfA20), η οποία παραμορφώθηκε από την πρόσκρουση άλλων σωματιδίων.

#### 4.6.3 ΘΡΑΥΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $Al_2O_3$

Στο Σχήμα 4.27 φαίνεται κεραμικό σωματίδιο  $Al_2O_3$  που υπέστη θραύση κατά τη διεργασία της απόθεσής του. Στο σωματίδιο σχηματίστηκε ρωγμή, αλλά διατηρήθηκε η γωνιώδης μορφολογία του. Αντίθετα με τα όλκιμα σωματίδια χαλκού τα οποία παραμορφώθηκαν πλαστικά, τα κεραμικά σωματίδια (που δε μπορούν να παραμορφωθούν) ενδέχεται να σπάσουν λόγω της υψηλής ταχύτητας πρόσκρουσης. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το σωματίδιο που έσπασε ήταν μεγάλου μεγέθους (μήκος σωματιδίου  $\sim 55\mu m$  και πλάτος  $\sim 15\mu m$ ). Παρόλο που τα μικρά σωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν με μεγαλύτερη ταχύτητα, μπορεί να έχουν μικρότερη ορμή λόγω της μικρής μάζας τους. Γι' αυτό, τα μεγάλα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη τάση για θραύση [Guo et al. 2009].



**Σχήμα 4.27:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$ . Στο Σχήμα β διακρίνεται σωματίδιο  $Al_2O_3$ , το οποίο συνδέθηκε μηχανικά με τα σωματίδια χαλκού και υπέστη θραύση κατά την πρόσκρουσή του.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις υπάρχουν στη βιβλιογραφία για διάφορα σκληρά σωματίδια που αποτέθηκαν με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Σε μελέτη των Morelli et al. [Morelli et al. 2003] σωματίδια  $AlN$ , που περιέχονταν σε σύνθετη επικάλυψη  $Al+AlN$ , έσπασαν σε μικρότερα σωματίδια. Καθώς τα σωματίδια  $AlN$  δεν παραμορφώθηκαν πλαστικά από την πρόσκρουση, η ενέργειά τους καταναλώθηκε στη θραύση τους και στα σωματίδια  $Al$  που είχαν αποτεθεί. Επίσης, θραύση σωματιδίων ημικρυσταλλικού υλικού ( $AlCuFeB$ ) σε μικρότερα τεμάχια έχει παρατηρηθεί σε σύνθετες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού μήτρας  $Cu-8\%κ.β.Sn$  [Guo et al. 2008, Guo et al. 2009]. Οι Lee et al. [Lee et al. 2005] έχουν αναφέρει θραύση σωματιδίων  $Al_2O_3$  σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $Al+Al_2O_3$ . Σε άλλη μελέτη των Yong Lee et al. [Yong et al. 2004] διαπιστώθηκε ότι τα κεραμικά σωματίδια  $WO_3$  και  $Y_2O_3$  της σκόνης τροφοδοσίας έσπασαν σε μικρότερα τμήματα κατά τον ψυχρό ψεκασμό για τη δημιουργία φιλμ. Η αλλαγή στο σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων συνέβη λόγω θραύσης και όχι λόγω παραμόρφωσης. Η επικάλυψη του σκληρού σωματιδίου με ένα όλκιμο υλικό μπορεί να το προστατεύσει από τη θραύση. Στη μελέτη των Na et al. [Na et al. 2008] ψεκάστηκε μίγμα ορείχαλκου και επικαλυμμένων με νικέλιο σωματιδίων διαμαντιού. Όπως προέκυψε, η θραύση των σωματιδίων διαμαντιού μειώθηκε, αφού η ενέργεια της πρόσκρουσης απορροφήθηκε από το φιλμ νικελίου.

#### **4.6.4 ΕΞΩΘΗΣΗ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΑΛΚΟΥ (JETTING)**

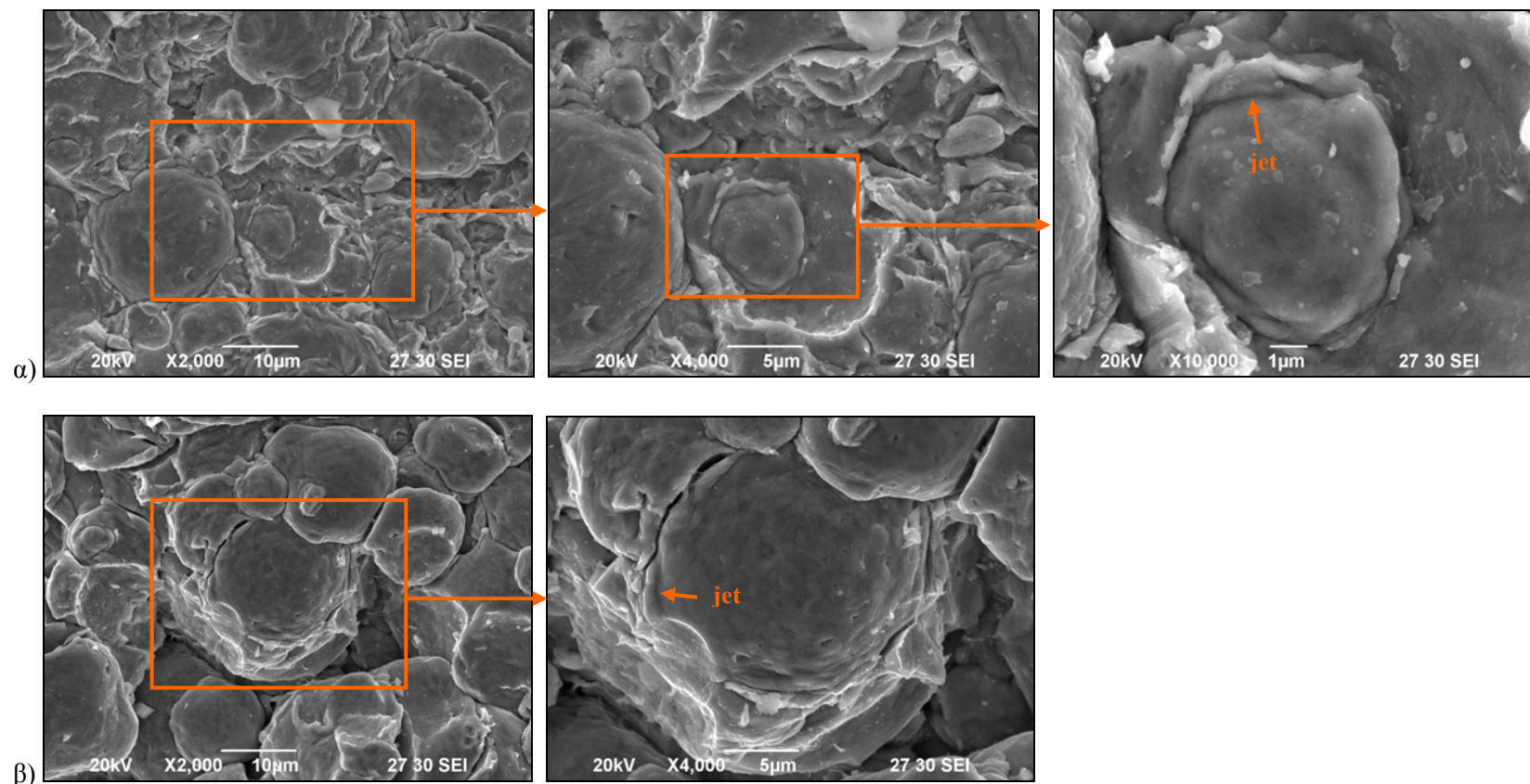
Στις μικρογραφίες του Σχήματος 4.28 φαίνεται ξεκάθαρα η εξώθηση ενός λεπτού στρώματος του υλικού των σωματιδίων στην περιφέρεια των περιοχών πρόσκρουσης. Ειδικότερα, στην περιοχή του Σχήματος 4.28α δημιουργήθηκε κρατήρας από την πρόσκρουση σωματιδίου χαλκού το οποίο αναπήδησε, αλλά δεν αποτέθηκε. Κατόπιν, στη σχηματισμένη κοιλότητα προσέκρουσε σωματίδιο χαλκού μικρότερης διαμέτρου. Κατά την απόθεση και την παραμόρφωσή του εξωθήθηκε υλικό σε τμήμα της περιφέρειάς του. Η παραμόρφωση των σωματιδίων ήταν πιο ισχυρή στην περίμετρο της περιοχής επαφής τους από ότι στο κέντρο της αρχικής πρόσκρουσης. Αντίστοιχη εξώθηση υλικού (σχηματισμοί jet, περισσότερα στοιχεία: Κεφάλαιο 1, §1.2.7) σωματιδίων χαλκού έχει αναφερθεί από τους Gärtner και Assadi et al. [Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2006b] σε υπόστρωμα χαλκού, από τους Champagne et al. [Champagne et al. 2005] σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου και από τους Fukumoto et al. [Fukumoto et al. 2008] σε υπόστρωμα χάλυβα. Παρομοίως, οι Li et al. [Li et al. 2006b] παρατήρησαν την έντονη παραμόρφωση μιας στενής ζώνης της διεπιφάνειας σωματιδίου χαλκού που προσέκρουσε σε υπόστρωμα χαλκού, τη δημιουργία κρατήρα στο υπόστρωμα και την εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής επαφής.

Επιπλέον, μεταξύ δύο σωματιδίων χαλκού σε επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού παρατηρήθηκε από τους Borchers et al. [Borchers et al. 2003] η ύπαρξη μιας στενής ζώνης μεταλλικού υλικού. Μάλιστα, η μοντελοποίηση της πρόσκρουσης σωματιδίου χαλκού έδειξε ότι η αδιαβατική αστάθεια διάτμησης μπορεί να συνοδευθεί από ταχεία ροή υλικού στη διεπιφάνεια [Borchers et al. 2003]. Από την προσομοίωση της πρόσκρουσης σωματιδίου χαλκού σε υπόστρωμα χαλκού [Voyer et al. 2003] έχει αποδειχθεί η ροή υλικού στη διεπιφάνεια ακόμη και σε πρώιμο στάδιο της πρόσκρουσης. Ο σχηματισμός δακτυλίου γύρω από τις ζώνες πρόσκρουσης επιβεβαιώθηκε από τις μικρογραφίες σωματιδίων χαλκού που συνδέθηκαν. Επίσης, οι Lee et al. [Lee et al. 2007] παρατήρησαν ότι η σύνδεση σωματιδίου ορείχαλκου (κράμα  $Cu-20Sn$ ) σε υπόστρωμα ορείχαλκου συνοδεύθηκε από το σχηματισμό ενός δακτυλίου (μορφολογίας τύπου jet) γύρω από την περιοχή πρόσκρουσης.

Η εξώθηση υλικού (σχηματισμός jet) κατά την πρόσκρουση σωματιδίων που ψεκάστηκαν με ψυχρό ψεκασμό έχει παρατηρηθεί όχι μόνο σε σωματίδια χαλκού, αλλά και σε διάφορα άλλα υλικά. Οι Parygin et al. [Parygin et al. 2002] διαπίστωσαν ότι ο ψυχρός ψεκασμός αλουμινίου οδήγησε στην εκτίναξη υλικού του σωματιδίου στην περιφέρεια της περιοχής επαφής, δημιουργώντας έτσι μία λεπτή στεφάνη. Παρομοίως, έχει αναφερθεί από τους Li et al. [Li et al. 2004b] η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου στην επιφάνεια επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού  $Zn$ . Οι King et al. [King et al.

2010] μελέτησαν σωματίδια Al που συνδέθηκαν με υπόστρωμα ζirkονικού-τιτανικού μολύβδου. Διαπίστωσαν ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια παραμορφώθηκαν περισσότερο και παρουσίασαν σημάδια αδιαβατικής διάτμησης με την εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης (jets). Από τους Vıcek et al. [Vıcek et al. 2005] έχει αναφερθεί ο σχηματισμός jet υλικού στη διεπιφάνεια σωματιδίου-υποστρώματος για σωματίδιο 316L σε υπόστρωμα ανθρακούχου χάλυβα.

Επίσης, σε μελέτη των Li et al. [Li et al. 2007b] διαπιστώθηκε ότι στην περιφέρεια της ζώνης επαφής σωματιδίου Al και υποστρώματος Al, αλλά και μεταξύ των σωματιδίων Al σχηματίστηκε jet μεταλλικού υλικού (Al) που παραμορφώθηκε έντονα. Η πρόσκρουση σωματιδίων Al σε υπόστρωμα χάλυβα (σχετικά σκληρό υλικό) εξετάστηκε από τους Zhang et al. [Zhang et al. 2005] και παρατηρήθηκε η εξώθηση υλικού. Λόγω της μεγαλύτερης σκληρότητας του υποστρώματος η παραμόρφωση ήταν εντοπισμένη στα σωματίδια Al.



**Σχήμα 4.28:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης: α) CfA10 και β) CcA10. Διακρίνεται η εξώθηση υλικού (σχηματισμός jet) στην περιφέρεια των σωματιδίων.

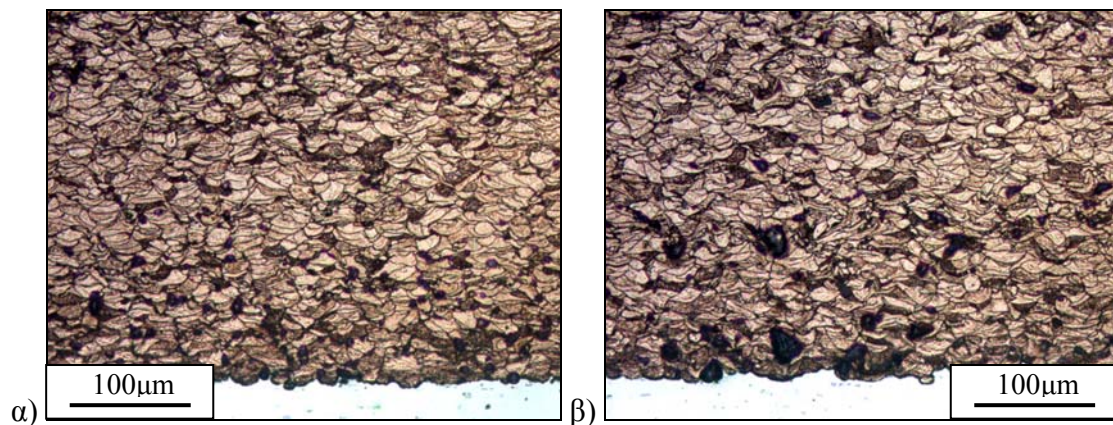


## 4.7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΤΟΜΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

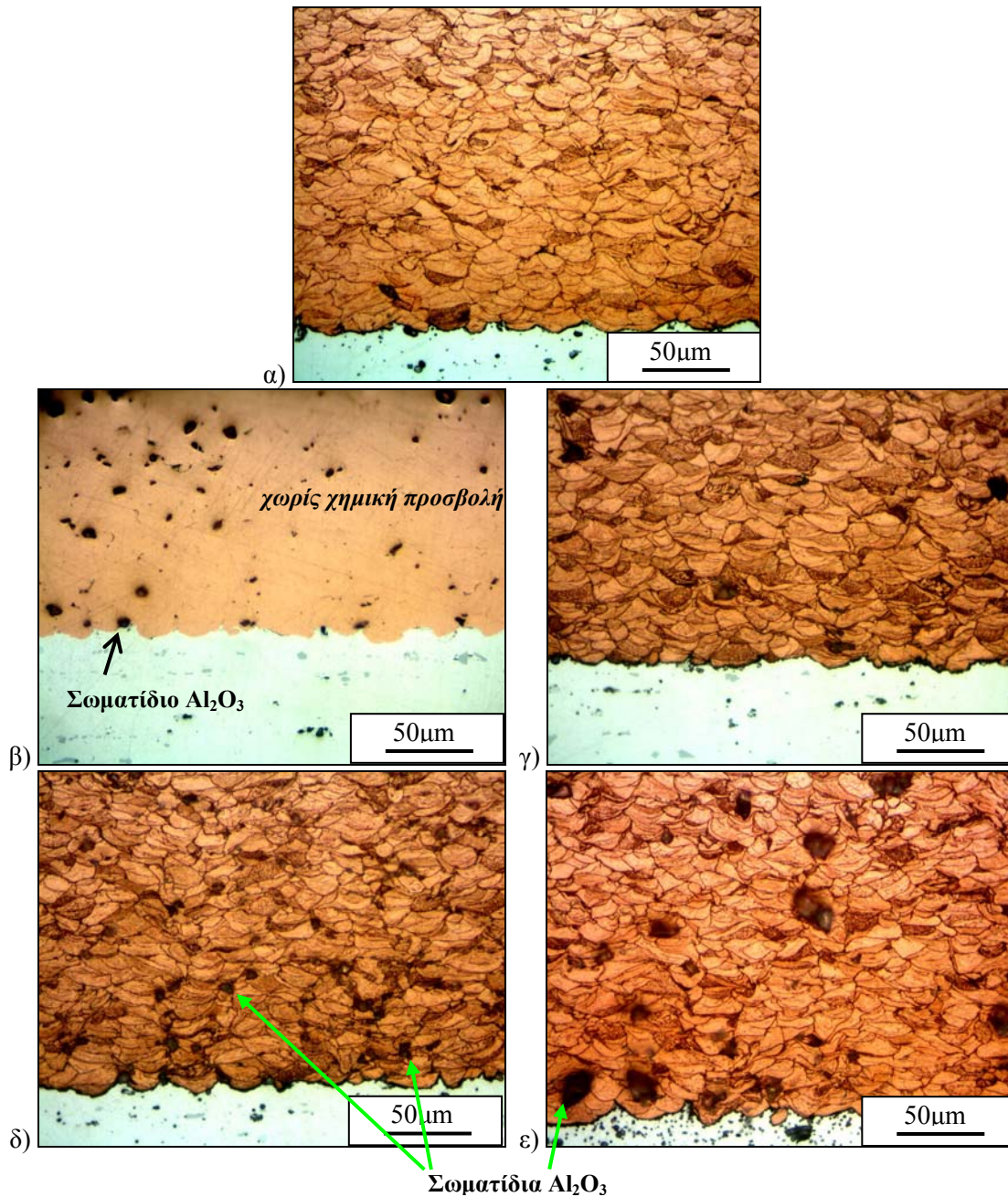
### 4.7.1 ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $Cu$ ΚΑΙ $Al_2O_3$ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

#### 4.7.1.1 Παραμόρφωση και δημιουργία τραχύτητας στην επιφάνεια του υποστρώματος

Στα Σχήματα 4.29 και 4.30 παρουσιάζεται η διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος-επικάλυψης. Παρατηρήθηκε σημαντική παραμόρφωση της αρχικά επίπεδης επιφάνειας του υποστρώματος, η οποία μετά τον ψεκασμό παρουσίασε «κοιλιάδες»-εσοχές. Η επικάλυψη που αποτέθηκε, ακολούθησε τη μορφολογία αυτή. Η κυματοειδής μορφολογία της επιφάνειας του υποστρώματος οφείλεται στην πρόσκρουση των σωματιδίων χαλκού και αλούμινας με υψηλή ταχύτητα. Η τοπογραφία της επιφάνειας του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στην σύνδεσή του με τα σωματίδια που ψεκάζονται. Κατά τον ψυχρό ψεκασμό, για να ξεκινήσει ο σχηματισμός μιας επικάλυψης, θα πρέπει τα σωματίδια που προσκρούουν να ενεργοποιήσουν το υπόστρωμα δημιουργώντας σε αυτό τραχύτητα [Marrocco et al. 2005, Marrocco et al. 2006, Zhang et al. 2003, Zhang et al. 2005]. Τα υποστρώματα Al2017 που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  δεν είχαν υποστεί αμμοβολή. Παρατηρήθηκε όμως, ότι η επιφάνεια του υποστρώματος παραμορφώθηκε από την πρόσκρουση των σωματιδίων σε αυτό, δημιουργώντας έτσι τραχύτητα.



Σχήμα 4.29: Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) επικάλυψη CfA25 και β) επικάλυψη CcA25.



**Σχήμα 4.30:** Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20, ε) επικάλυψη CcA20. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια  $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού.

Όταν το υπόστρωμα γίνεται πιο τραχύ, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής υποστρώματος-επικάλυψης και συνεπώς υπάρχει καλύτερη πρόσφυση. Για τη σύνδεση σωματιδίου-υποστρώματος και σωματιδίου-υλικού που έχει ήδη αποθεθεί είναι απαραίτητη η ύπαρξη υψηλών πιέσεων στην περιοχή επαφής. Η πίεση επαφής στη διεπιφάνεια είναι ανάλογη με την περιοχή επαφής και την κινητική ενέργεια του σωματιδίου [Kumar et al. 2009]. Τραχύτητα δημιουργήθηκε στις επικαλύψεις όχι μόνο από τα σωματίδια χαλκού, αλλά και από τα σωματίδια  $Al_2O_3$  κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης-χτισίματός της. Καθώς προσέκρουαν τα κεραμικά σωματίδια στο στρώμα των σωματιδίων που είχαν ήδη αποθεθεί, δημιουργούσαν μία νέα επιφανειακή

τραχύτητα. Η τραχύτητα αυτή ευνόησε την απόθεση των νέων σωματιδίων που προσέκρουαν [Irissou et al. 2007b, Shkodkin et al. 2006].

Τα υποστρώματα αλουμινίου μπορούν απλά να καθαριστούν (δηλαδή να γίνει απολίπανσή τους π.χ. με αιθανόλη ή μεθανόλη) πριν τον ψυχρό ψεκασμό, χωρίς να υποστούν αμμοβολή. Η πρόσκρουση των σωματιδίων του χαλκού στο αλουμίνιο με υψηλή ταχύτητα είναι αρκετή ώστε να απομακρυνθεί το στρώμα του οξειδίου που πιθανόν να υπάρχει στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι πλάκες Al υφίστανται επί τόπου εκτριβή κατά τον ψεκασμό [Calla et al. 2004, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Karthikeyan et al. 2008, Kroemmer et al. 2003, Stoltenhoff et al. 2006]. Το αλουμίνιο δεν έχει το χρόνο να οξειδωθεί, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένας ισχυρός δεσμός με την επικάλυψη [Kroemmer et al. 2006]. Είναι ενδεικτικό το γεγονός ότι η δημιουργία ηλεκτρικών επαφών σε ηλεκτρικά αγωγίμο υπόστρωμα με ψυχρό ψεκασμό πλεονεκτεί [Kosarev et al. 2007]. Τυπικά, για την παραγωγή ηλεκτρικών επαφών είναι απαραίτητο να έχει γίνει καθαρισμός του υποστρώματος. Η προϋπόθεση αυτή όμως δεν ισχύει για την περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί ο ψυχρός ψεκασμός, καθώς τα σωματίδια καθαρίζουν το υπόστρωμα από τα οξείδια.

Επίσης, το υλικό του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στην παραμόρφωση. Για παράδειγμα, με βάση την εργασία των Fukumoto et al. [Fukumoto et al. 2007a, Fukumoto et al. 2007b] η δημιουργία τραχύτητας στο υπόστρωμα κράματος αλουμινίου (A6063) ήταν εντονότερη από αυτήν στο υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα (AISI304) κατά τον ψεκασμό και την πρόσκρουση σωματιδίων χαλκού. Η διαφορά αυτή οφειλόταν στη χαμηλότερη σκληρότητα του κράματος αλουμινίου. Στην περίπτωση του υποστρώματος χάλυβα παραμορφώθηκαν μόνο τα σωματίδια χαλκού, ενώ στο πιο μαλακό υπόστρωμα (κράμα αλουμινίου) παραμορφώθηκαν και τα σωματίδια χαλκού και το ίδιο το υπόστρωμα.

Όπως διαπιστώθηκε από τους Mäkinen et al. [Mäkinen et al. 2006], η παραμόρφωση των σωματιδίων της επικάλυψης χαλκού κατά την πρόσκρουσή τους σε λείο υπόστρωμα χαλκού ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτήν σε υπόστρωμα που είχε υποστεί αμμοβολή. Επιπλέον, η αντοχή πρόσφυσης ήταν υψηλότερη στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε λείο υπόστρωμα, εξαιτίας της μεγαλύτερης παραμόρφωσης αμφοτέρων των σωματιδίων και του υποστρώματος. Αντίθετα, σε άλλη εργασία των Mäkinen et al. [Mäkinen et al. 2007] καθώς και σε εργασία των Kumar et al. [Kumar et al. 2008] η αμμοβολή του υποστρώματος χαλκού είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης επικάλυψης χαλκού, που αποδόθηκε σε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής.

Οι Kumar et al. [Kumar et al. 2009] μελέτησαν (πειραματικά και μέσω προσομοίωσης) την απόθεση μεμονωμένων σωματιδίων χαλκού σε λεία και αμμοβολημένα υποστρώματα χαλκού και αλουμινίου και τη δημιουργία επικαλύψεων σε αυτά. Ανέφεραν ότι η παραμόρφωση ήταν υψηλότερη στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα με αυξημένη τραχύτητα. Όμως, η περαιτέρω αύξηση

της τραχύτητας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της παραμόρφωσης της σκόνης που αποτέθηκε, σε επίπεδα αντίστοιχα με αυτά της περίπτωσης του λείου υποστρώματος. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι επικαλύψεις παρόλο που δημιουργήθηκαν σε διαφορετικά υποστρώματα, είχαν περίπου ίδιο αριθμό μικρορωγμών και περίπου ίδιο ποσοστό πορώδους. Οι επικαλύψεις, δηλαδή, είχαν τις ίδιες ιδιότητες, εκτός από τα σωματίδια που αποτέθηκαν αρχικά. Παρομοίως, σε άλλη εργασία των Kumar et al. [Kumar et al. 2008] οι επικαλύψεις χαλκού τόσο σε αμμοβολημένο όσο και σε επίπεδο υπόστρωμα χαλκού είχαν τις ίδιες ιδιότητες μικροδομής, εκτός από τα αρχικά στρώματα που αποτέθηκαν.

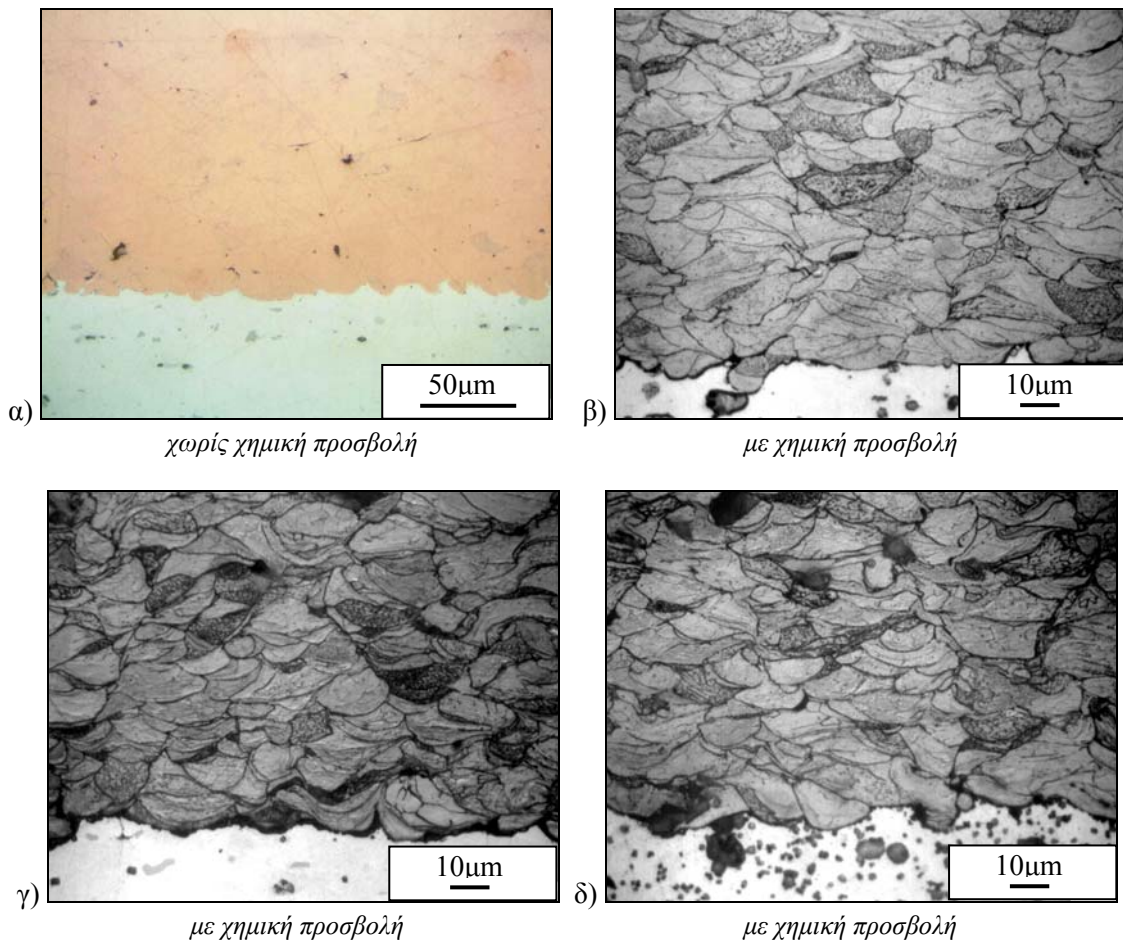
Ο σχηματισμός κρατήρων στο υπόστρωμα είναι τυπικό χαρακτηριστικό του ψυχρού ψεκασμού και επηρεάζεται από τα σωματίδια  $Al_2O_3$  που προσκρούουν καθώς και από το υλικό του υποστρώματος. Η ανάμιξη όλκιμων υλικών με κεραμικά υλικά ( $Al_2O_3$ ) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ψεκασμό ακόμη και σε σκληρά υποστρώματα όπως Si και  $Al_2O_3$ . Στη μελέτη των Lee et al. [Lee et al. 2005], η χρήση σωματιδίων  $Al_2O_3$  περιεκτικότητας 50 % κ.β. στο μίγμα τροφοδοσίας  $Al+Al_2O_3$  και κατάλληλου μεγέθους ( $\approx 100 \mu m$ ) οδήγησε στο σχηματισμό κρατήρων στο σκληρό υπόστρωμα Si. Αντίθετα, κατά τον ψεκασμό Al στη σκληρή επιφάνεια υποστρώματος Si δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός κρατήρων και συνεπώς δεν υπήρχε καλή πρόσφυση. Σε άλλη μελέτη των Yong Lee et al. [Yong et al. 2004] που σχετίστηκε με τον ψυχρό ψεκασμό κεραμικών πουδρών ( $WO_3$  και  $Y_2O_3$ ) για τη δημιουργία φιλμ, δε σχηματίστηκαν κρατήρες στο υπόστρωμα Si. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια των σωματιδίων κατά την πρόσκρουση καταναλώθηκε στη θραύση των κεραμικών σωματιδίων. Ο σχηματισμός των κεραμικών επικαλύψεων διέφερε από αυτόν των μεταλλικών.

Στον ψυχρό ψεκασμό, η προετοιμασία της επιφάνειας έχει την ελάχιστη επίδραση στις ιδιότητες της επικάλυψης και έτσι πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες τεχνικές ψεκασμού (π.χ. σε σχέση με τον ψεκασμό με τόξο για ανοδικές επικαλύψεις Al) [Irissou et al. 2007a]. Την επίδραση της αμμοβολής μελέτησαν επίσης οι Champagne et al. [Champagne et al. 2008] κατά την απόθεση κασσίτερου σε υπόστρωμα αλουμινίου με ψυχρό ψεκασμό. Η αμμοβολή του υποστρώματος δεν επηρέασε το πορώδες και την αγωγιμότητα της επικάλυψης (που δε σχετίζονται με το υπόστρωμα), αλλά επηρέασε το πάχος και την πρόσφυση.



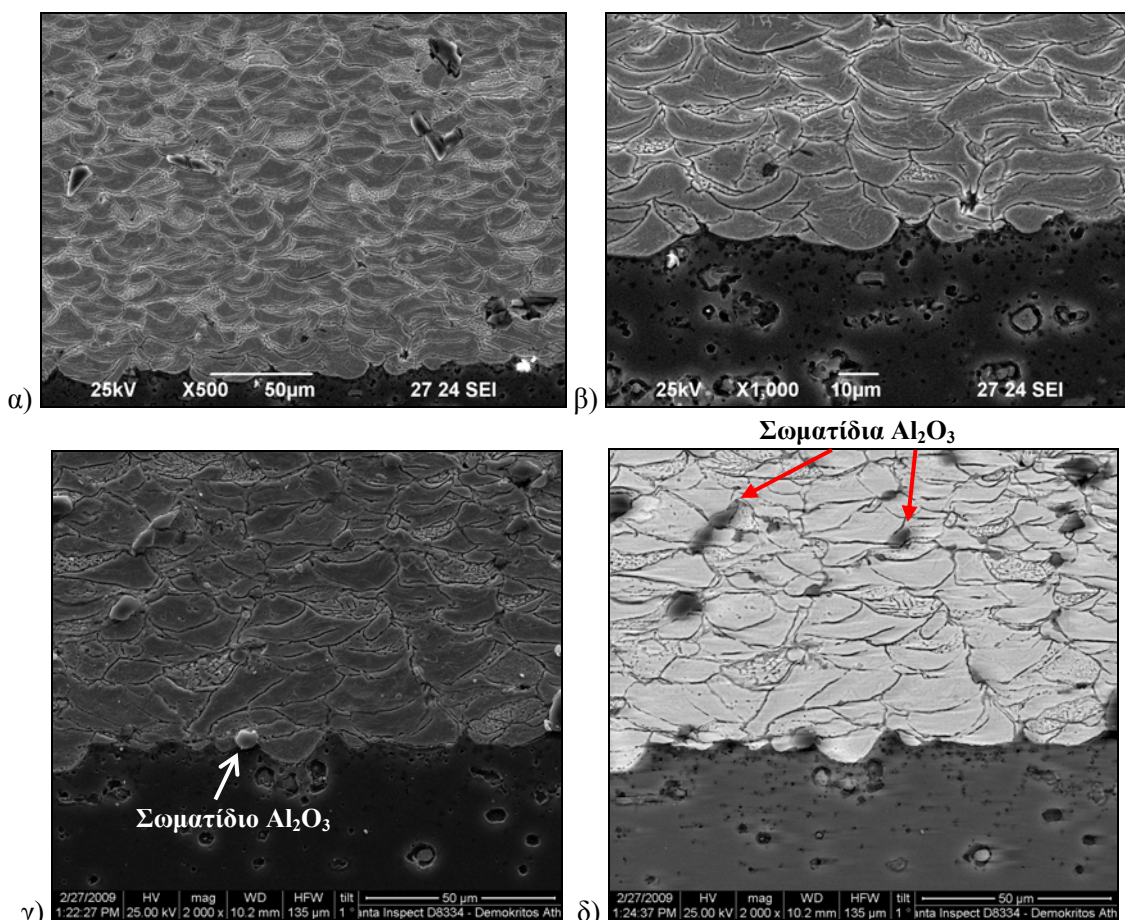
#### 4.7.1.2 Μελέτη της διεπιφάνειας επικάλυψης -υποστρώματος

Οι επικαλύψεις χαλκού που εξετάστηκαν στη διατριβή αυτή, παρουσίασαν πολύ καλή ποιότητα στη διεπιφάνεια, καθώς δε διαπιστώθηκαν ατέλειες, ρωγμές, ύπαρξη τρίτης φάσης υλικού και κενά ή πόροι μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος κατά μήκος ολόκληρης της τομής των εγκιβωτισμένων δοκιμίων (Σχήματα 4.31 και 4.32). Στις οπτικές μικρογραφίες, η διεπιφάνεια της επικάλυψης με το υπόστρωμα διακρίνεται λόγω του διαφορετικού χρώματος των υλικών (Σχήμα 4.31α) ή μετά από την χημική προσβολή (Σχήμα 4.31 β έως δ). Η απουσία ατελειών στη διεπιφάνεια είναι τυπικό χαρακτηριστικό των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού [Ajdelstajn et al. 2006, Koivuluoto et al. 2007, Lima et al. 2002b] και υποδηλώνει ότι η ταχύτητα των σωματιδίων κατά την απόθεση ήταν ικανοποιητική και είχε ως αποτέλεσμα τη στενή σύνδεση επικάλυψης-υποστρώματος. Είναι ενδεικτικό ότι κατά τη μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων δε συνέβη αποκόλληση/διαχωρισμός από το υπόστρωμα, όπως έχει αναφερθεί για παράδειγμα σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού που δημιουργήθηκαν με σωματίδια  $Al$  μεγάλου σχετικά μεγέθους ( $\approx 82 \mu m$ ) [Irissou et al. 2007b].



**Σχήμα 4.31:** Οπτικές μικρογραφίες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη C, γ) επικάλυψη CcA10 και δ) επικάλυψη CcA20.



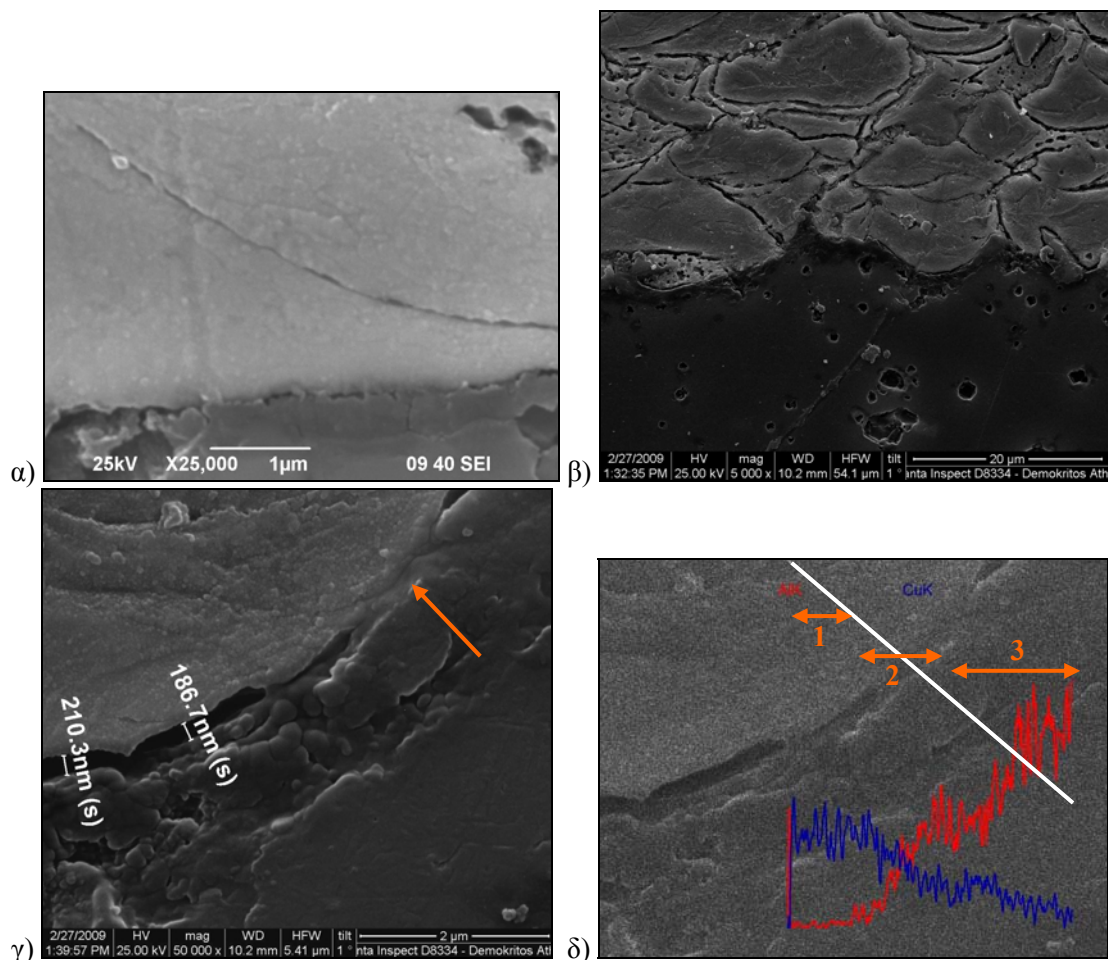


**Σχήμα 4.32:** Μικρογραφίες SEM της τομής της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος: α) & β) επικάλυψη CcA10 και γ) & δ) επικάλυψη CfA20 (μικρογραφίες α) έως γ): δευτερογενών ηλεκτρονίων, μικρογραφία δ): οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων).

Η σύνδεση της επιφάνειας του υποστρώματος και του σωματιδίου που ψεκάζεται έχει συσχετιστεί με το πόσο εύκολα παραμορφώνεται το υπόστρωμα και το σωματίδιο. Στην περίπτωση που το σωματίδιο παραμορφώνεται σημαντικά περισσότερο από το υπόστρωμα, τότε δεν είναι εφικτή η πρόσφυση/προσκόλληση του σωματιδίου [Marrocco et al. 2006]. Στις επικαλύψεις  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι κατά τον ψυχρό ψεκασμό παραμορφώθηκαν τα σωματίδια χαλκού που ψεκάστηκαν, αλλά και το υπόστρωμα κράματος αλουμινίου. Η συμπεριφορά αυτή ήταν πολύ σημαντική για την πολύ καλή σύνδεση της επικάλυψης με το υπόστρωμα. Η κινητική ενέργεια των σωματιδίων που προσέκρουσαν στο υπόστρωμα και στα σωματίδια που είχαν αποθεθεί, μετατράπηκε σε θερμότητα και ενέργεια που επέφερε την παραμόρφωσή τους [Maev et al. 2006]. Πρόκειται για διεργασία στερεάς κατάστασης, καθώς κατά τη διερεύνηση της μικροδομής επιβεβαιώθηκε η απουσία τήξης.

Μεταξύ των σωματιδίων χαλκού και του υποστρώματος υπήρχε πολύ καλή σύνδεση και στις σύνθετες επικαλύψεις παρατηρήθηκαν όχι μόνο σωματίδια χαλκού, αλλά και σωματίδια  $Al_2O_3$  στη διεπιφάνεια (Σχήματα 4.30β και 4.32γ). Βέβαια, η σύνδεση με το υπόστρωμα έγινε κυρίως μέσω του όλκιμου υλικού της μήτρας, δηλαδή του χαλκού. Στις περισσότερες περιοχές της διεπιφάνειας δεν υπήρχαν κενά μεταξύ της επικάλυψης

και του υποστρώματος και σε ορισμένες περιοχές είχε σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός (Σχήμα 4.33 α & γ). Στις περιοχές που υπήρχαν κενά, ήταν της τάξεως των 200 nm (Σχήμα 4.33γ). Ο μεταλλουργικός δεσμός ήταν αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του λεπτού στρώματος οξειδίου από την επιφάνεια του υποστρώματος λόγω της ισχυρής παραμόρφωσης (σωματιδίου και υποστρώματος) κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα.



**Σχήμα 4.33:** α) Μικρογραφία SEM της διεπιφάνειας της επικάλυψης CfA10 – υποστρώματος, β) έως δ): μικρογραφίες SEM και ανάλυση χημικής σύστασης EDS της διεπιφάνειας επικάλυψης CfA20-υποστρώματος. Στο Σχήμα γ) σημειώνεται με βέλος η περιοχή που έχει σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός. Στο Σχήμα δ) απεικονίζεται η στοιχειακή κατανομή Cu και Al κατά μήκος της λευκής γραμμής. Με κόκκινο χρώμα σημειώνεται το Al και με μπλε ο Cu.

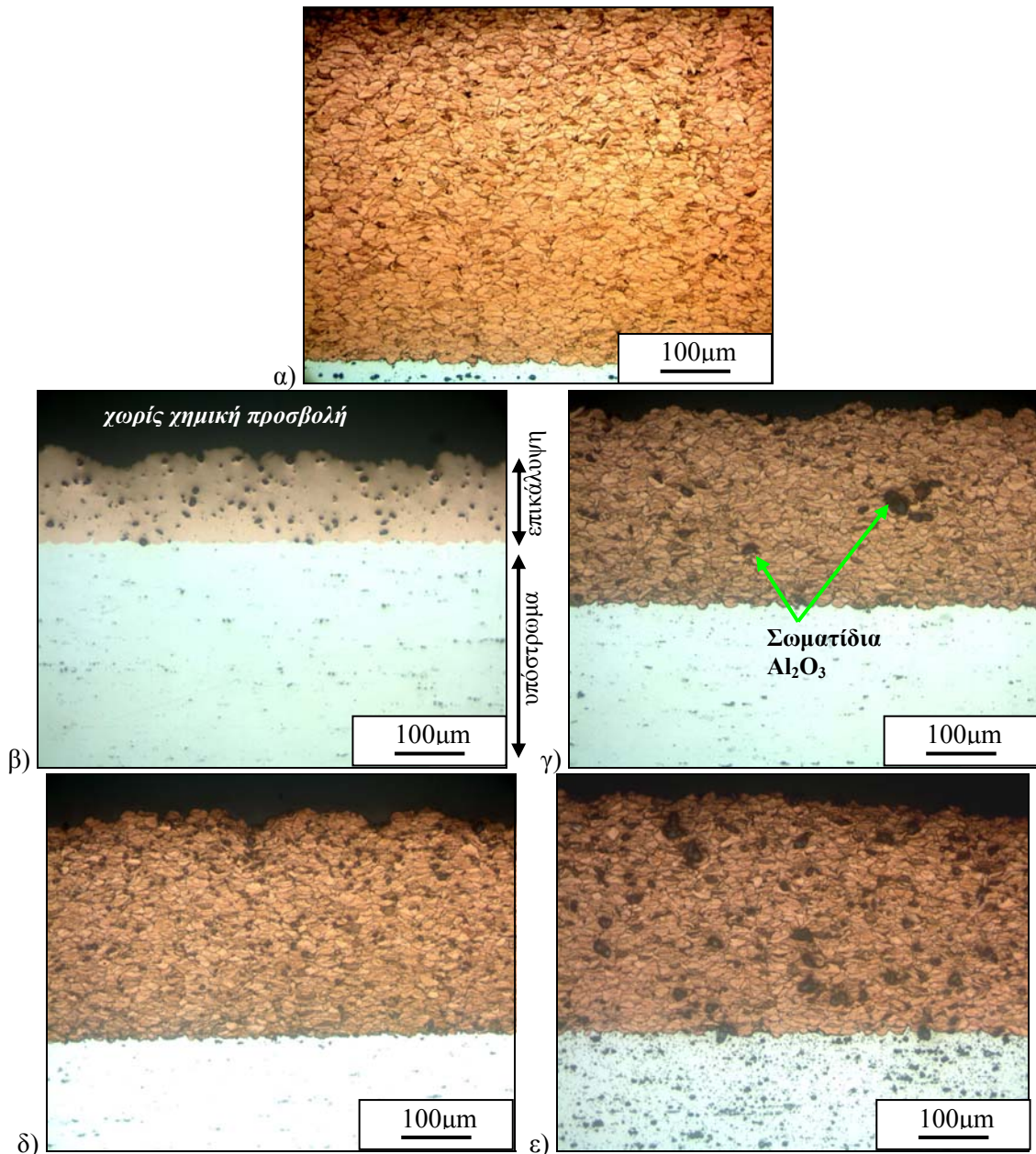
Στο Σχήμα 4.33δ παρουσιάζεται η στοιχειακή κατανομή του Cu και του Al στην περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος (κατά μήκος της λευκής γραμμής του σχήματος), όπως προσδιορίστηκε μέσω της τεχνικής EDS. Η γραμμή ανάλυσης επιλέχθηκε έτσι ώστε να περιέχει τμήματα της επικάλυψης και του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια. Στο τμήμα «1» ανιχνεύθηκε μόνο Cu, ενώ στο τμήμα «2» που αντιστοιχεί ακριβώς στη διεπιφάνεια, ανιχνεύθηκαν και τα δύο στοιχεία (Cu και Al). Στο τμήμα «3» η περιεκτικότητα του Al ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του

Cu, καθώς στο τμήμα αυτό ήταν το υπόστρωμα. Η περιεκτικότητα του χαλκού μειώθηκε στο κομμάτι αυτό, χωρίς όμως να μηδενίζεται. Η παρουσία Cu μπορεί να οφείλεται είτε σε διάχυσή του σε μια μικρή περιοχή του υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια ή στο κράμα Al2017 που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα. Το κράμα αυτό ανήκει στη σειρά κραμάτων αλουμινίου 2000, στα οποία ο χαλκός περιέχεται σε ποσοστά 2.6 έως 6.3% [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]. Ειδικότερα, το κράμα Al2017 περιέχει 3.5 έως 4.5% κ.β. χαλκό [ASM3].

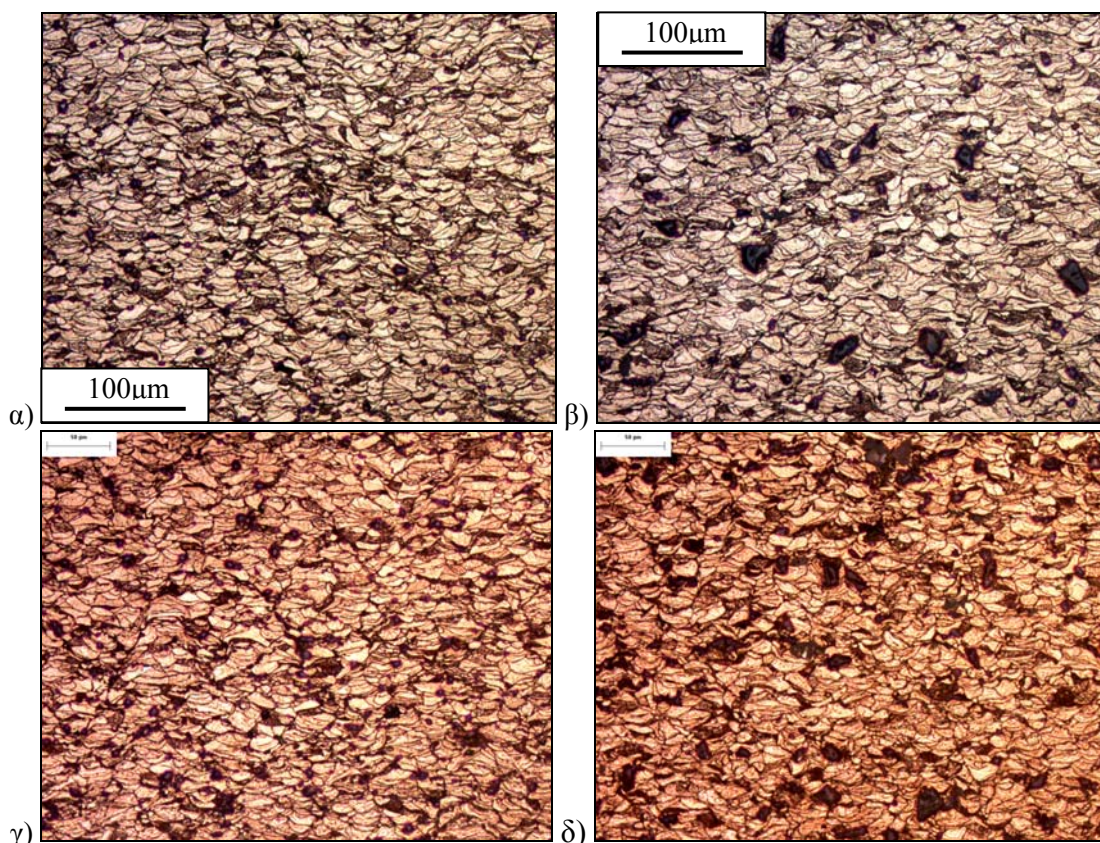
#### **4.7.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ**

Στις οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή (Σχήματα 4.34 και 4.35) τα σωματίδια αλούμινας εμφανίζονται με μαύρο χρώμα στην κόκκινη μήτρα χαλκού. Τα όλκιμα σωματίδια χαλκού συμπιέστηκαν και σχημάτισαν μία συμπαγή μήτρα, ενώ τα ψαθυρά σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παραμορφώθηκαν και αναγνωρίζονται εύκολα μέσα στη μήτρα χαλκού. Πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή των επικαλύψεων, ώστε να αποκαλυφθούν τα όρια μεταξύ των σωματιδίων και τα όρια των κόκκων στο εσωτερικό των σωματιδίων χαλκού. Το κριτήριο για την απόθεση των σωματιδίων στην τεχνική του ψυχρού ψεκασμού είναι το εάν τα σωματίδια που ψεκάζονται, θα υπερβούν μία συγκεκριμένη ταχύτητα πρόσκρουσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (§3.1.1.5), για το χαλκό το εύρος της κρίσιμης ταχύτητας έχει προσδιοριστεί από διάφορους ερευνητές ότι κυμαίνεται περίπου από 300 έως 730 m/s [Assadi et al. 2003b, Borchers et al. 2004, Fukumoto et al. 2007a, Fukumoto et al. 2007b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006a, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c, Gilmore et al. 1999, Karthikeyan et al. 2004b, Li et al. 2003a, Li et al. 2006d, Li et al. 2008a, Li et al. 2009, Li et al. 2010, Marrocco et al. 2005, Rezaeian et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002a, Stoltenhoff et al. 2002b, Stoltenhoff et al. 2006, Van Steenkiste et al. 2002, Voyer et al. 2003, Zahiri et al. 2006].





**Σχήμα 4.34:** Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη C, β) επικάλυψη CfA10, γ) επικάλυψη CcA10, δ) επικάλυψη CfA20 και ε) επικάλυψη CcA20. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια  $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού.



**Σχήμα 4.35:** Οπτικές μικρογραφίες των επικαλύψεων σε τομή: α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25, γ) επικάλυψη CfA30 και δ) επικάλυψη CcA30. Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια  $Al_2O_3$ , που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού.

Στην πραγματικότητα, τα σωματίδια της πούδρας έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα μόνο στα πρώτα στάδια του ψεκασμού. Με εξαίρεση τις πολύ λεπτές επικαλύψεις, η απόθεση με ψυχρό ψεκασμό μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το υπόστρωμα. Στο δεύτερο στάδιο, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια που έχει σχηματιστεί από τα σωματίδια που αποτέθηκαν προηγουμένως. Γι' αυτό, οι Lee et al. [Lee et al. 2007] πρότειναν τη μέτρηση δύο τιμών κρίσιμης ταχύτητας για τα δύο είδη αλληλεπιδράσεων: σωματιδίου – υποστρώματος και σωματιδίου – σωματιδίου.

Όπως αναφέρθηκε στην εργασία των Novoselova et al. [Novoselova et al. 2006] για σύνθετες επικαλύψεις τιτανίου/αλουμινίου, όταν ψεκάζονται μαζί δύο διαφορετικά υλικά θα υπάρχουν και διαφορετικές τιμές κρίσιμης ταχύτητας για τα δύο είδη σωματιδίων. Εάν η ταχύτητα υπερβαίνει την κρίσιμη ταχύτητα του ενός υλικού, τότε αυτή η σκόνη θα παραμορφωθεί. Αντίθετα, η άλλη σκόνη δεν θα παραμορφωθεί και παρόλο που μπορεί να «παγιδευθεί» μέσα στο υλικό που αποτίθεται, το ποσοστό κάθε υλικού θα είναι διαφορετικό από το ποσοστό στο αρχικό μίγμα της σκόνης. Γι' αυτό, θα πρέπει η ταχύτητα να ξεπερνά τις τιμές της κρίσιμης ταχύτητας για όλες τις πούδρες που ψεκάζονται. Για σύνθετες επικαλύψεις  $Al+Al_2O_3$  έχει αναφερθεί [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c] ότι, αρκεί οι συνθήκες ψεκασμού που θα επιλεγούν να είναι κατάλληλες για το ένα από τα υλικά (αλουμίνιο) για να λάβει χώρα επιτυχής απόθεση.



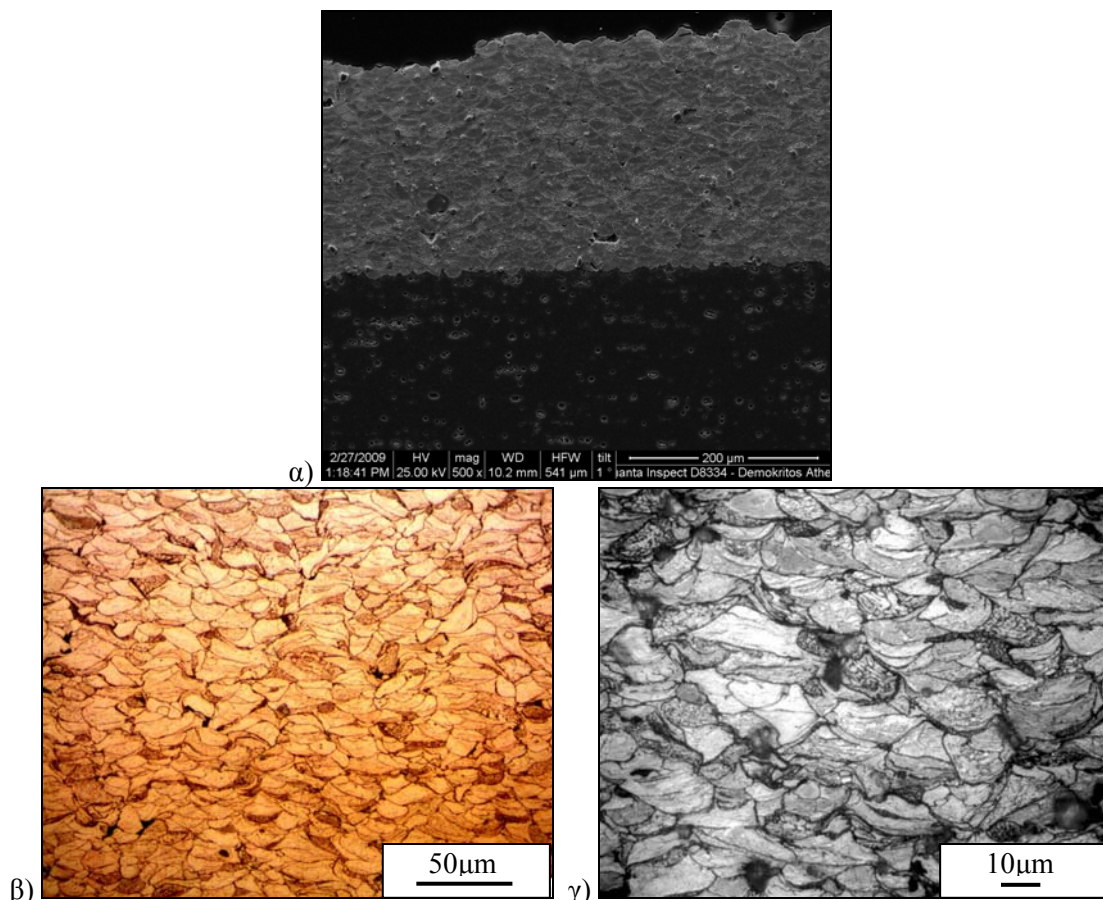
Βέβαια, το ποσοστό των σκληρών σωματιδίων ήταν μικρότερο στην επικάλυψη σε σχέση με την αρχική σκόνη. Στις επικαλύψεις της παρούσας διδακτορικής διατριβής, τα σωματίδια χαλκού είχαν σίγουρα υψηλότερη ταχύτητα από την κρίσιμη, αφού αποτέθηκαν. Με βάση τα παραπάνω, τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλουν την ενσωμάτωσή τους είτε στις κατάλληλες συνθήκες ψεκασμού του υλικού της μήτρας (χαλκού) ή στην επίτευξη ταχύτητας υψηλότερης από την κρίσιμη. Για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων με τις βέλτιστες παραμέτρους ψεκασμού οι Parygin et al. [Parygin et al. 2008] πρότειναν τον κατάλληλο σχεδιασμό του όπλου ψεκασμού, ώστε η εισαγωγή της κάθε πούδρας-συστατικού να γίνεται σε διαφορετικό σημείο. Επίσης, με βάση τους Shukla et al. [Shukla et al. 2004] μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις με εναλλασσόμενα στρώματα σκληρού και μαλακού υλικού, χρησιμοποιώντας διπλό τροφοδότη με την κάθε σκόνη σε ξεχωριστό δοχείο.

Το σχήμα των σωματιδίων χαλκού από σφαιρικό (Σχήματα 4.1β, γ & δ και 4.2ε) έγινε πεπλατυσμένο σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος (Σχήματα 4.31β-δ, 4.32 και 4.34α, γ-ε), δηλαδή η μεγαλύτερη διάσταση των παραμορφωμένων σωματιδίων ήταν παράλληλη στο υπόστρωμα. Η αλλαγή αυτή στο σχήμα των παραμορφωμένων σωματιδίων χαλκού μπορεί να γίνει φανερή μόνο από την παρατήρηση της τομής και όχι της επιφάνειας των επικαλύψεων. Για να αποτεθεί ένα σωματίδιο που ψεκάζεται, θα πρέπει η κινητική του ενέργεια να μετασχηματιστεί σε θερμότητα και σε παραμόρφωση στην επικάλυψη και το υπόστρωμα. Αυτό προϋποθέτει μια διεργασία ανελαστικής πρόσκρουσης, όπως η πλαστική παραμόρφωση του σωματιδίου και του υποστρώματος. Πράγματι, αυτή η πλαστική παραμόρφωση επιβεβαιώθηκε πειραματικά με την αλλαγή του σχήματος των σωματιδίων χαλκού που προσέκρουσαν και με τη δημιουργία τραχύτητας στην επιφάνεια του υποστρώματος (αναλύθηκε στην §4.7.1.1). Οι σκόνες και τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως στον ψυχρό ψεκασμό, είναι μεταλλικά υλικά με σχετικά υψηλή πλαστικότητα. Ωστόσο, όπως αποδείχθηκε, μίγματα μεταλλικών και κεραμικών υλικών μπορούν να ψεκαστούν επιτυχώς. Η ολκιμότητα του μεταλλικού συστατικού μπορεί να αντισταθμίσει την έλλειψη ολκιμότητας του εύθραυστου συστατικού (κεραμικό) [Van Steenkiste et al. 2002]. Η μεταλλική μήτρα εγγυάται την ενσωμάτωση των σκληρών σωματιδίων και αντισταθμίζει την χαμηλή αντοχή θραύσης τους [Tillmann et al. 2007].

Έτσι, με ψυχρό ψεκασμό μπορούν να παραχθούν σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με άριστη σύνδεση μεταξύ της μήτρας και του διασκορπισμένου υλικού, αλλά και με ομοιόμορφη κατανομή αυτού του ενισχυτικού μέσου [Karthikeyan et al. 2003]. Η μαύρη φάση που παρατηρείται στις οπτικές μικρογραφίες (Σχήματα 4.34 και 4.35), είναι τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που ενσωματώθηκαν στη μήτρα χαλκού. Τα ψαθυρά υλικά, όπως τα κεραμικά, δεν υφίστανται πλαστική παραμόρφωση ώστε να σχηματιστεί καλή σύνδεση με το υπόστρωμα. Όπως αναφέρθηκε ήδη, η δυσκολία αυτή μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση μήτρας όλκιμου υλικού [Karthikeyan et al. 2004b]. Τα μη όλκιμα

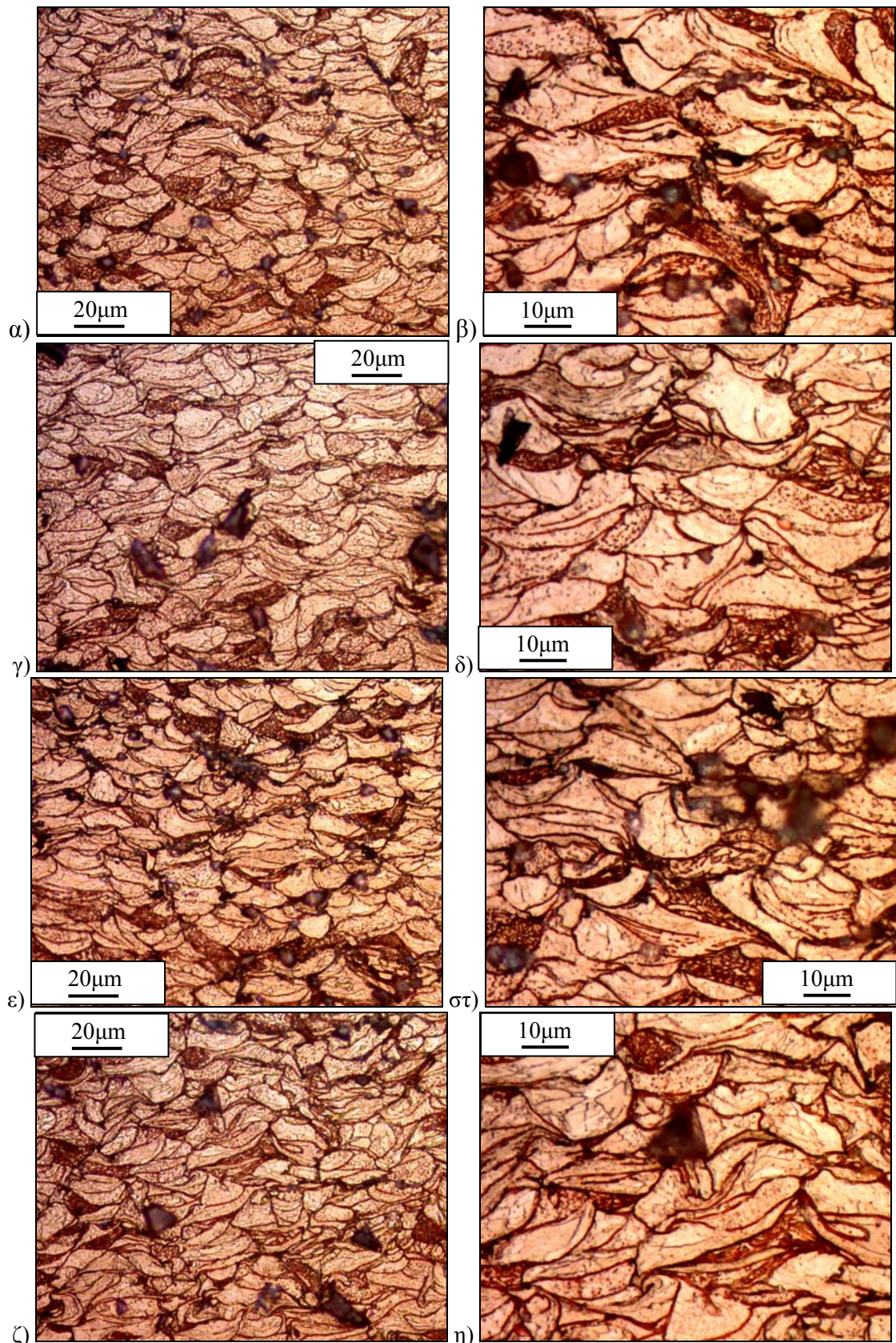
υλικά, όπως είναι τα κεραμικά, μπορούν να αποθεθούν εάν ψεκαστούν μαζί με ένα όλκιμο υλικό (μήτρα) ή να ψεκαστούν σε ένα όλκιμο υπόστρωμα για να σχηματίσουν ένα λεπτό στρώμα [Champagne et al. 2008, Dykhuizen et al. 1998, Guo et al. 2009, Irissou et al. 2007b, Li et al. 2004a, Li et al. 2008b, Li et al. 2009, Morelli et al. 2003, Powell et al. 2008, Sansoucy et al. 2006, Sansoucy et al. 2007, Spencer et al. 2009, Yong et al. 2004]. Λόγω της έλλειψης παραμόρφωσης ένα μέρος των κεραμικών σωματιδίων αναπήδησε, αντί να ενσωματωθεί στην επικάλυψη. Γι' αυτό, η σύνθεση της επικάλυψης ήταν διαφορετική από αυτήν της σκόνης που ψεκάστηκε (η περιεκτικότητα των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις σύνθετες επικαλύψεις δίνεται στην §4.5.2).

Η παρατήρηση της μικροδομής των επικαλύψεων σε τομή (Σχήματα 4.36 και 4.37) έκανε φανερή την απουσία οξειδίων και σημαντικού πορώδους στα όρια μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό σημαίνει ότι υπήρχε πολύ καλή συνοχή/συνάφεια στο εσωτερικό της επικάλυψης μετά τον ψυχρό ψεκασμό. Τα όρια μεταξύ των σωματιδίων χαλκού δε σχημάτισαν ένα πλήρες δίκτυο, αλλά παρουσίασαν ασυνέχειες. Υπήρχαν δηλαδή περιοχές, όπου δε διακρίνονταν τμήματα των διεπιφανειών μεταξύ ορισμένων σωματιδίων (Σχήμα 4.38β & δ, σημειώνονται με βέλη). Αυτό σημαίνει ότι είχε σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ των επιφανειών που ήταν σε επαφή και η σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων ήταν πολύ ισχυρή.



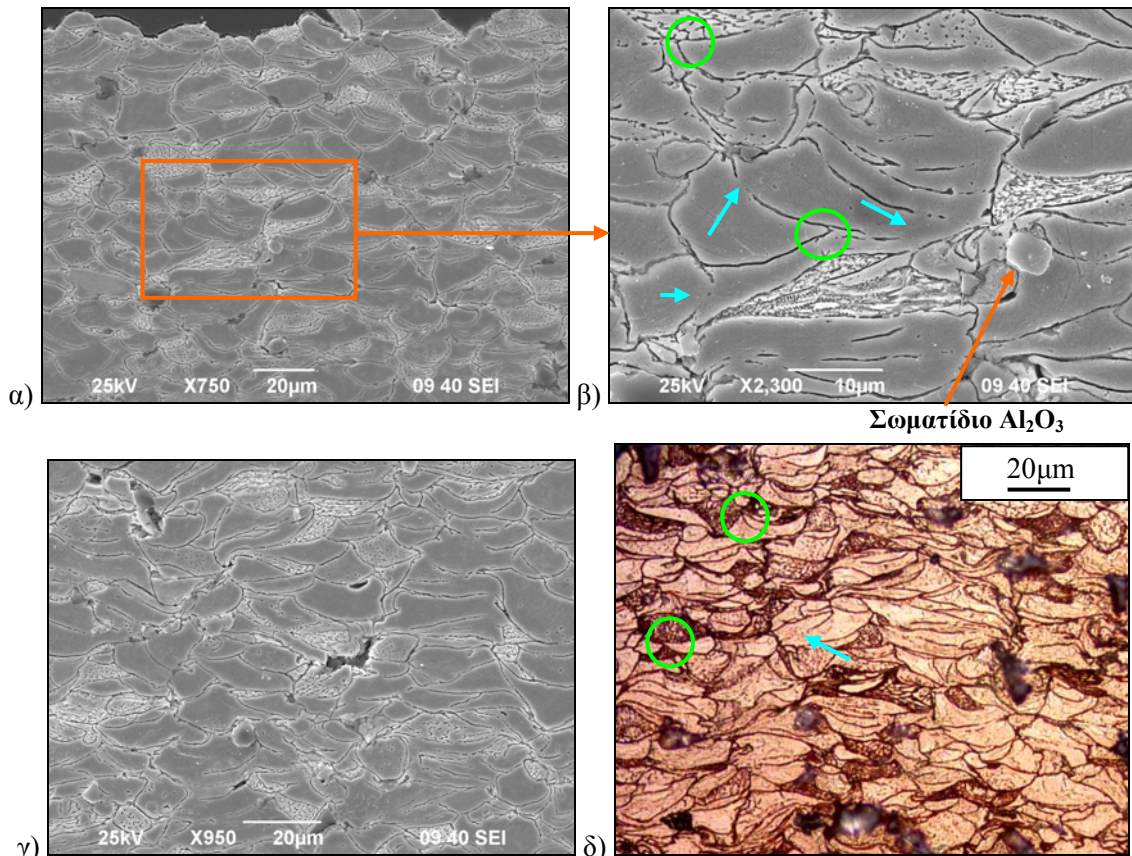
**Σχήμα 4.36:** α) Μικρογραφία SEM της τομής της επικάλυψης CfA20 (φαίνεται όλο το πάχος της) και β) & γ) οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων C & CfA20, αντίστοιχα.





Σχήμα 4.37: Οπτικές μικρογραφίες της τομής των επικαλύψεων: α) & β) CfA25, γ) & δ) CcA25, ε) & στ) CfA30 και ζ) & η) CcA30.

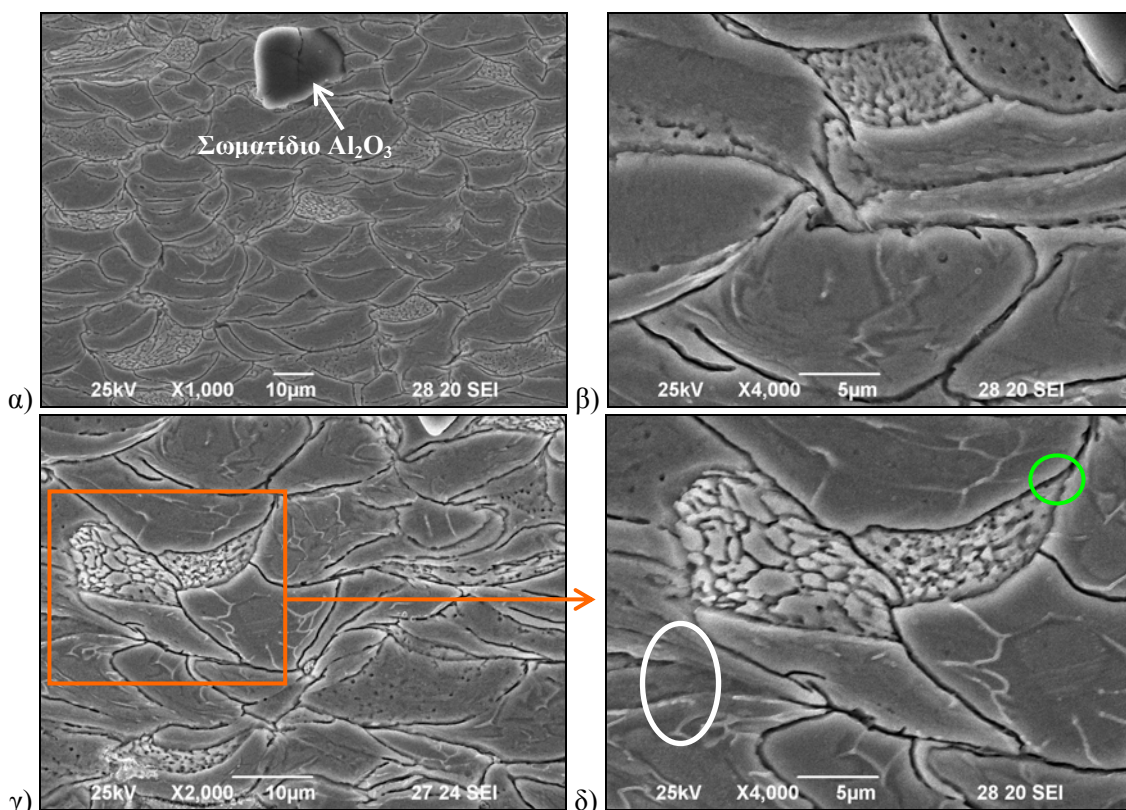




**Σχήμα 4.38:** α) έως γ): Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA10 και δ): οπτική μικρογραφία της επικάλυψης CcA25. Στα Σχήματα β) και δ) σημειώνονται με βελόκια διεπιφάνειες μεταξύ σωματιδίων που συνδέθηκαν με μεταλλουργικό δεσμό. Επίσης, με κύκλο σημειώνεται η γωνιώδης μορφολογία-αναδιπλωμένες διεπιφάνειες των σωματιδίων χαλκού στα άκρα τους.

Ο μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ των σωματιδίων  $Cu$  σχηματίστηκε όταν απομακρύνθηκε υλικό από τις περιοχές επαφής και συνδέθηκαν οι καθαρές από οξείδια επιφάνειες που προέκυψαν [Novoselova et al. 2006]. Ο μηχανισμός σύνδεσης ήταν συνδυασμός μηχανικής σύνδεσης (όταν η ταχύτητα ήταν σχετικά χαμηλή) και μεταλλουργικού δεσμού (για σχετικά υψηλότερες τιμές ταχύτητας). Υπήρχαν περιοχές που δεν είχε σχηματιστεί μεταλλουργικός δεσμός, ωστόσο κατά τη διάρκεια του χτισίματος της επικάλυψης τα σωματίδια υπέστησαν συμπίεση σε μεγάλο βαθμό. Στην περίπτωση των κεραμικών σωματιδίων  $Al_2O_3$ , η σύνδεση με τα σωματίδια χαλκού έγινε μηχανικά. Η μηχανική αυτή σύνδεση είναι φανερή στις ηλεκτρονικές μικρογραφίες της επιφάνειας των επικαλύψεων (§4.6.1 Σχήματα 4.19 και 4.20, §4.6.2 Σχήμα 4.25β και §4.6.3 Σχήμα 4.27) και της τομής (Σχήμα 4.39α). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι τα άκρα των σωματιδίων χαλκού που αποτέθηκαν, παρουσίασαν ανασηκωμένες διεπιφάνειες (σημειώνονται με κύκλο στα Σχήματα 4.38β & δ, 4.39δ και §4.6.1 Σχήμα 4.22α) εξαιτίας της πλαστικής παραμόρφωσης κατά την πρόσκρουση. Είναι φανερό ότι τα σωματίδια χαλκού υπέστησαν εντονότερη παραμόρφωση κοντά στις διεπιφάνειές τους. Η «ανασηκωμένη» εμφάνιση των περιοχών αυτών της διεπιφάνειας μεταξύ των

σωματιδίων υποδηλώνει την εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης (σχηματισμός jet).



**Σχήμα 4.39:** Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CcA10. Στη μικρογραφία δ) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση η περιοχή του σχήματος γ) και με πράσινο κύκλο σημειώνεται η γωνιώδης μορφολογία-ανασηκωμένες διεπιφάνειες των σωματιδίων χαλκού στα άκρα τους. Επίσης, στο δ) σημειώνονται διεπιφάνειες που δεν είναι ξεκάθαρα εάν είναι διεπιφάνειες μεταξύ σωματιδίων ή όρια κόκκων.

Στις τομές των επικαλύψεων, τα όρια των σωματιδίων έγιναν αντιληπτά μετά από χημική προσβολή, αλλά τα όρια των κόκκων στο εσωτερικό των σωματιδίων δεν ήταν πάντοτε ξεκάθαρα (Σχήματα 4.37-4.39). Στις περισσότερες περιπτώσεις οι διεπιφάνειες σωματιδίου-σωματιδίου προσβλήθηκαν πιο έντονα από ότι τα όρια των κόκκων στο εσωτερικό του σωματιδίου. Υπήρχαν όμως και περιπτώσεις στις οποίες δεν ήταν δυνατό να διαπιστωθεί εάν επρόκειτο για διεπιφάνεια μεταξύ σωματιδίων ή για όρια κόκκων (Σχήμα 4.39δ). Αυτό συνέβη στις περιοχές όπου τα σωματίδια ήταν πολύ καλά συνδεδεμένα, λόγω της ισχυρής παραμόρφωσης από την πρόσκρουση. Αντίθετα, οι διεπιφάνειες σωματιδίου-σωματιδίου, που συνδέθηκαν μόνο με μηχανικές δυνάμεις, προσβλήθηκαν πιο έντονα από τα όρια των κόκκων και γι' αυτό εμφανίζονται πιο σκούρες.

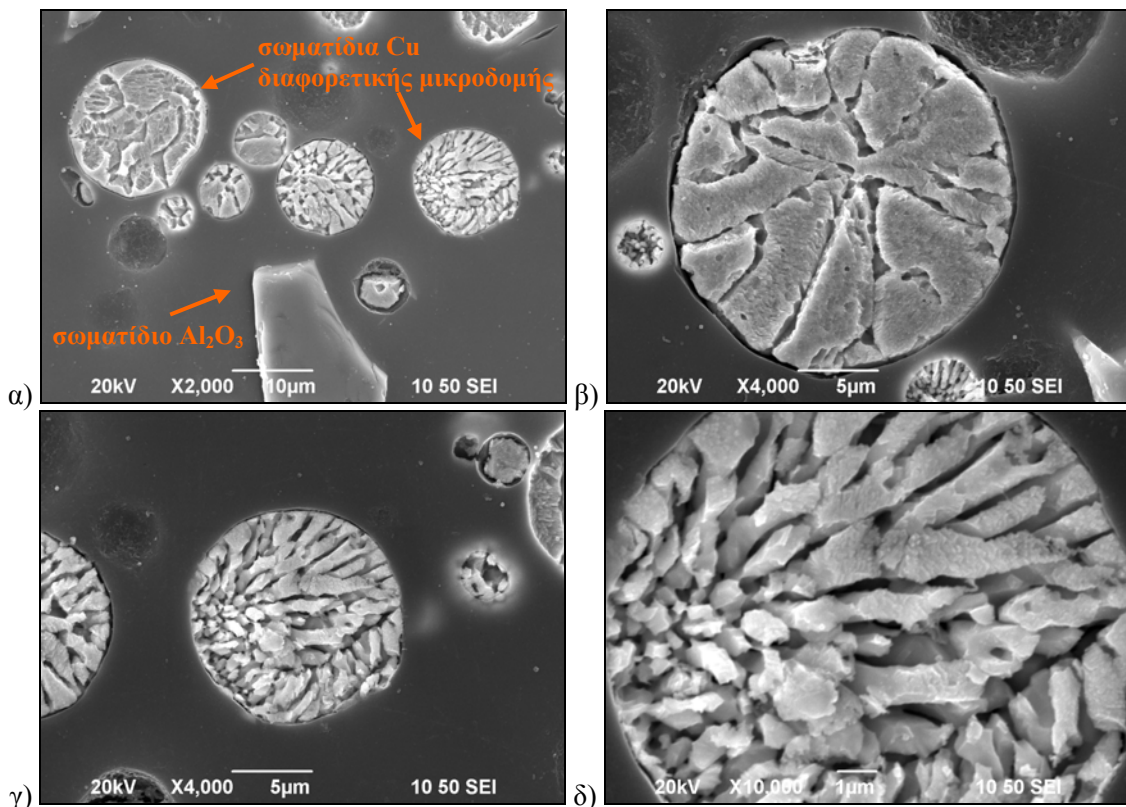
Από τη βιβλιογραφία και σύμφωνα με αποτελέσματα από τη μοντελοποίηση πεπερασμένων στοιχείων της πρόσκρουσης των σωματιδίων κατά τον ψυχρό ψεκασμό [Assadi et al. 2003a, Assadi et al. 2003b, Gärtner et al. 2003, Gärtner et al. 2004, Stoltenhoff et al. 2006] έχουν προκύψει τα εξής: οι ταχύτητες πρόσκρουσης που είναι λίγο



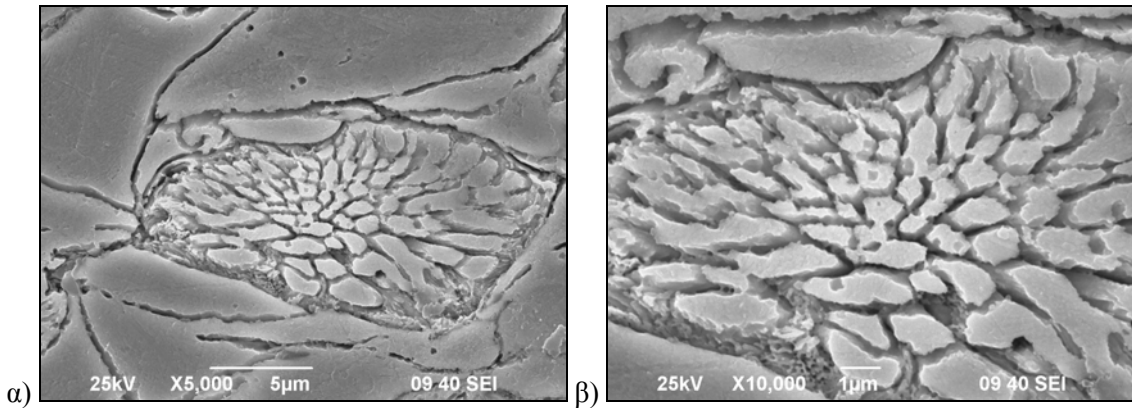
μεγαλύτερες από την κρίσιμη ταχύτητα για τη σύνδεση των σωματιδίων, έχουν ως αποτέλεσμα το 15-25% των διεπιφανειών των σωματιδίων να επιτυγχάνουν αστάθειες διάτμησης, δηλαδή να σχηματίζουν μεταλλουργικό δεσμό. Οι υπόλοιπες διεπιφάνειες υφίστανται απλώς ψυχρή σφυρηλάτηση, γι' αυτό και προσβάλλονται πιο έντονα από τα όρια των κόκκων. Η διαφορά αυτή μπορεί να εξηγήσει την εμφάνιση των διεπιφανειών μετά τη χημική προσβολή.

#### 4.7.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΑΥΤΗΝ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ EDS ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

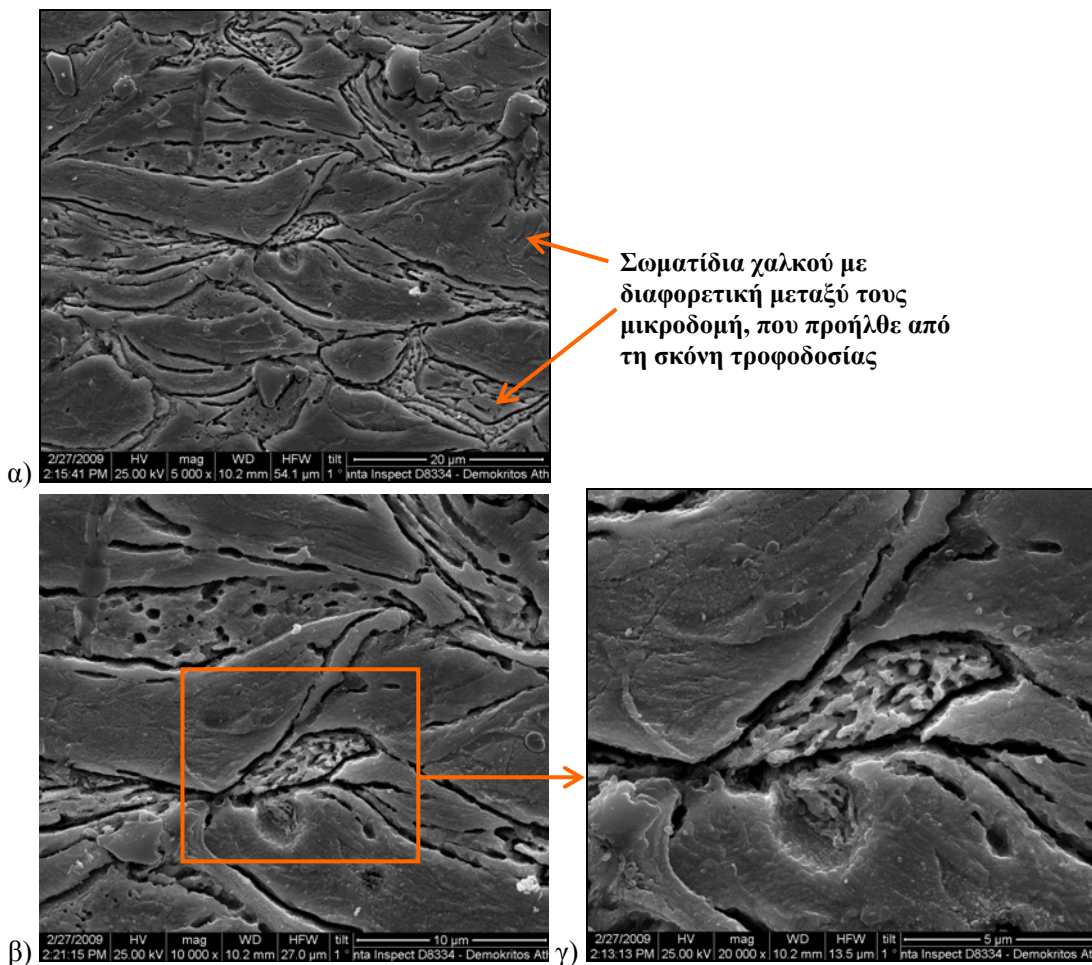
Μεταξύ των σωματιδίων χαλκού της σκόνης τροφοδοσίας παρατηρήθηκε διαφορετική μικροδομή στο εσωτερικό τους (Σχήμα 4.40), η οποία διατηρήθηκε στις επικαλύψεις. Δηλαδή, η ετερογενής μικροδομή των σωματιδίων χαλκού στις επικαλύψεις (Σχήματα 4.41 & 4.42 και §4.7.2 Σχήματα 4.38β & 4.39β-δ) προήλθε από τη σκόνη τροφοδοσίας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, που είναι η διατήρηση της μικροδομής του υλικού τροφοδοσίας μετά τον ψεκασμό. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.41 φαίνεται παραμορφωμένο σωματίδιο χαλκού σε τομή της επικάλυψης, που έχει διατηρήσει τη μικροδομή του Σχήματος 4.40 γ) & δ). Σωματίδια της επικάλυψης που έχουν μικροδομή αντίστοιχη με αυτή του Σχήματος 4.40 β), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.42 και 4.39 (§4.7.2).



**Σχήμα 4.40:** Μικρογραφίες SEM της τομής της σκόνης τροφοδοσίας 80% κ.β. $Cu+20\%$  κ.β. $Al_2O_3(15-45\mu m)$ . Στα α), β) & γ) διακρίνονται σωματίδια χαλκού με διαφορετική μικροδομή, ενώ στο δ) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το σωματίδιο του Σχ. γ).



α) β) **Σχήμα 4.41:** Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA10. Στο Σχήμα β) φαίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση το παραμορφωμένο σωματίδιο της μικρογραφίας α).

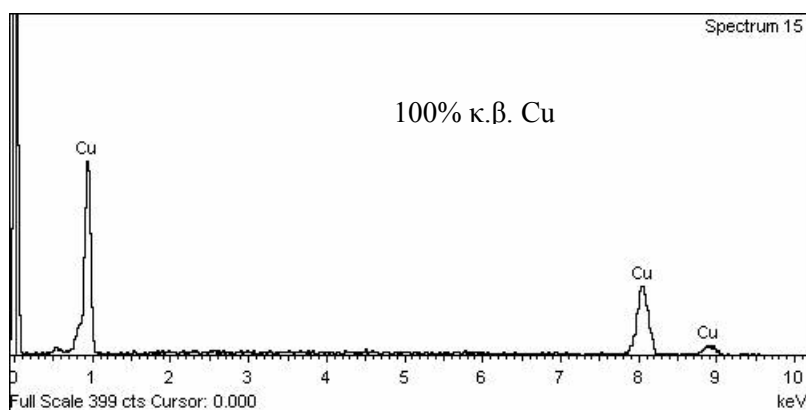


α) β) γ) **Σχήμα 4.42:** Μικρογραφίες SEM της τομής της επικάλυψης CfA20. Διακρίνονται σωματίδια χαλκού με διαφορετική μεταξύ τους μικροδομή, που προήλθε από τη σκόνη τροφοδοσίας. Στο Σχήμα γ) φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή που σημειώνεται στο β).

Η διατήρηση της μικροδομής, που διαπιστώθηκε από τη σύγκριση των μικρογραφιών της σκόνης τροφοδοσίας χαλκού (Σχήμα 4.40) με τις μικρογραφίες των επικαλύψεων (Σχήματα 4.41 & 4.42 και §4.7.2 Σχήματα 4.38β & 4.39β-δ), φανέρωσε την απουσία τήξης και επαναστερεοποίησης των σωματιδίων κατά τη διεργασία του ψυχρού ψεκασμού. Ένα ταχέως αποψυγμένο μέταλλο που προηγουμένως έχει τηχθεί

παρουσιάζει ισοαξονική δομή των κόκκων. Η απουσία τέτοιας μικροδομής στα σωματίδια των επικαλύψεων είναι ενδεικτική της απουσίας τήξης. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με τα αποτελέσματα της εργασίας των Van Steenkiste et al. για επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al [Van Steenkiste et al. 2002]. Συνεπώς, επιβεβαιώθηκε ένα από τα τυπικά χαρακτηριστικά του ψυχρού ψεκασμού, δηλαδή ότι δεν έλαβε χώρα τήξη του υλικού που ψεκάστηκε.

Μέσω της χημικής ανάλυσης EDS που πραγματοποιήθηκε, έγινε φανερή η αμελητέα οξειδωση (περιεκτικότητα οξυγόνου) των επικαλύψεων (Σχήμα 4.43). Δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη φάσεων που να προέκυψαν από κάποια αντίδραση, αλλά αντίθετα οι επικαλύψεις είχαν την ίδια χημική σύσταση με τη σκόνη τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD), που παρουσιάζονται στη συνέχεια (§4.9). Η απουσία οξειδωσης του υλικού που ψεκάστηκε (σε αυτήν την περίπτωση του χαλκού), είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές ψεκασμού. Η αμελητέα περιεκτικότητα οξυγόνου οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία των σωματιδίων της σκόνης παραμένει μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης τους [Van Steenkiste et al. 2002]. Επιπλέον, τα σωματίδια που ψεκάζονται και βρίσκονται στην περίμετρο της δέσμης των σωματιδίων, έχουν μικρότερη ταχύτητα. Συνεπώς, φθείρουν ένα λεπτό στρώμα από την επιφάνεια του υποστρώματος και δημιουργούν «φρέσκιες» επιφάνειες για την απόθεση [Gärtner et al. 2006c].



**Σχήμα 4.43:** Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης EDS στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού χαλκού.

Εξαιτίας των παραπάνω και όπως έγινε φανερό από την παρατήρηση της μικροδομής και την ανάλυση χημικής σύστασης, δεν υπήρχαν στρώματα πλούσια σε οξυγόνο, τόσο στο εσωτερικό της επικάλυψης όσο και στην επιφάνειά τους. Ο συνδυασμός αμελητέου πορώδους και απουσίας οξειδωσης (αμελητέα περιεκτικότητα οξυγόνου) έχει ως αποτέλεσμα άριστες ηλεκτρικές ιδιότητες των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού. Οι ιδιότητες αυτές έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ηλεκτρικές εφαρμογές και δεν είναι

εφικτές με τις συνηθισμένες τεχνικές θερμικού ψεκασμού [Davis 2004, Gärtner et al. 2006c, Mäkinen et al. 2006, Voyer et al. 2003].

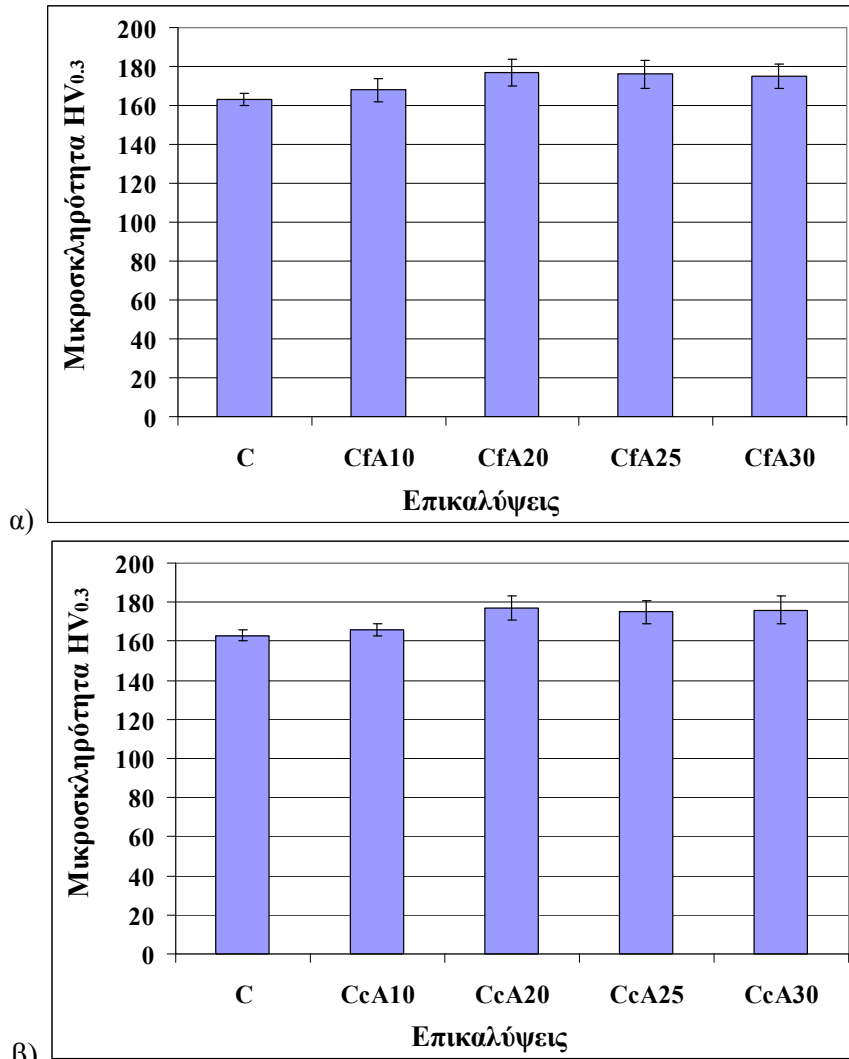
#### 4.8 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Στον Πίνακα 4.7 και στο Σχήμα 4.44 δίνεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των τιμών της μικροσκληρότητας σε τομή για κάθε επικάλυψη. Στις επικαλύψεις που είχαν πάχος μεγαλύτερο από 400 $\mu m$ , πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο αποστάσεις από τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος, δηλαδή στα 100 $\mu m$  και στα 300  $\mu m$ . Όπως προέκυψε, οι τιμές της μικροσκληρότητας δε διέφεραν στις δύο αυτές αποστάσεις. Η μικροσκληρότητα, δηλαδή, ήταν σταθερή ως προς το πάχος της επικάλυψης. Επίσης, στο Σχήμα 4.45 παρουσιάζεται η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$ .

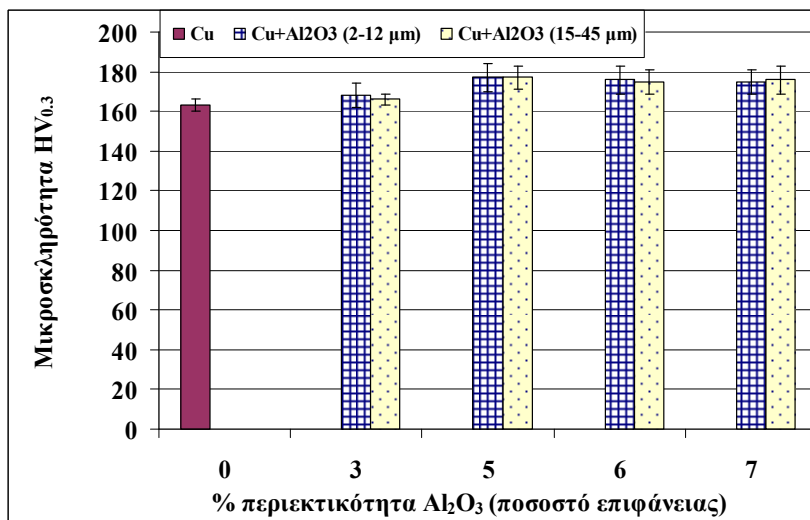
**Πίνακας 4.7:** Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  σε τομή.

Επικαλύψεις	% ποσοστό επιφάνειας $Al_2O_3$ στην επικάλυψη	Μικροσκληρότητα $HV_{0.3}$	
		Σε απόσταση περίπου 100-120 $\mu m$ από τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος	Σε απόσταση περίπου 300 $\mu m$ από τη διεπιφάνεια επικάλυψης- υποστρώματος
C	-	163 $\pm$ 3	164 $\pm$ 4
CfA10	3,04 $\pm$ 0.67	168 $\pm$ 6	-
CcA10	2,36 $\pm$ 0.62	166 $\pm$ 3	-
CfA20	5,06 $\pm$ 0.57	177 $\pm$ 7	-
CcA20	5,62 $\pm$ 1.10	177 $\pm$ 6	-
CfA25	5,61 $\pm$ 1.04	176 $\pm$ 7	177 $\pm$ 5
CcA25	6,54 $\pm$ 1.10	175 $\pm$ 6	176 $\pm$ 5
CfA30	6,98 $\pm$ 1.35	175 $\pm$ 6	178 $\pm$ 4
CcA30	7,22 $\pm$ 1.42	176 $\pm$ 7	176 $\pm$ 8





**Σχήμα 4.44:** Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ : α) επικαλύψεις που προέκυψαν από το μίγμα  $Cu+Al_2O_3$  (από 2 έως 12  $\mu m$ ) και β) επικαλύψεις που προέκυψαν από το μίγμα  $Cu+Al_2O_3$  (από 15 έως 45  $\mu m$ ).



**Σχήμα 4.45:** Μικροσκληρότητα των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  ως προς την % περιεκτικότητά τους (ποσοστό επιφάνειας) σε σωματίδια  $Al_2O_3$ .

Διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος των σωματιδίων αλούμινας (2-12μm ή 15-45μm στο μίγμα τροφοδοσίας), δεν επηρέασε τη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων (Πίνακας 4.7 και Σχήμα 4.45). Αντιθέτως, η μικροσκληρότητα επηρεάστηκε από την περιεκτικότητα των σωματιδίων αλούμινας. Η επικάλυψη χαλκού είχε μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας από όλες τις σύνθετες επικαλύψεις. Η προσθήκη 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ποσοστό επιφάνειας) στις επικαλύψεις επέφερε ελαφρά αύξηση της μικροσκληρότητας, περίπου 2-3% (επικαλύψεις CfA10 και CcA10). Με την αύξηση της περιεκτικότητας των κεραμικών σωματιδίων σε 5, 6 και 7% (ποσοστά επιφάνειας) παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της μικροσκληρότητας, συγκεκριμένα κατά περίπου 7 έως 9%, σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού χαλκού. Η δράση των σωματιδίων αλούμινας ως μέσο σφαιροβολής και συμπίεσης των επικαλύψεων, αλλά και η ενσωμάτωσή τους στις επικαλύψεις είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά αυξημένη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού χαλκού. Βέβαια, λαμβάνοντας υπόψη την τυπική απόκλιση των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι οι τιμές της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων δε διέφεραν σημαντικά (κυρίως οι επικαλύψεις CfA10 και CcA10 σε σχέση με την επικάλυψη C). Ωστόσο, έγινε φανερό η τάση της μικροσκληρότητας να αυξηθεί ελαφρώς με την προσθήκη των σωματιδίων αλούμινας. Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα του υποστρώματος, μετρήθηκε ίση με 131±3 HV<sub>0.3</sub>.

Στη βιβλιογραφία, αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Irissou et al. 2007b, Leyman et al. 2009, Spencer et al. 2009], σε επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Zn+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Koivuluoto et al. 2008, Rech et al. 2008] καθώς και σε επικαλύψεις μήτρας Cu-8%κ.β.Sn ενισχυμένες με ημικρυσταλλικό υλικό AlCuFeB [Guo et al. 2008, Guo et al. 2009]. Η προσθήκη σκληρών κεραμικών σωματιδίων στις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού γενικά βελτιώνει τη σκληρότητά τους. Η αύξηση της μικροσκληρότητας αποδόθηκε στην ισχυρή ενισχυτική επίδραση των σκληρών σωματιδίων. Συνολικά, στην παρούσα διατριβή η ενδοτράχυνση που προκλήθηκε στα σωματίδια χαλκού κατά τον ψεκασμό, καθώς και η ενίσχυση μέσω των κεραμικών σωματιδίων είχαν ως αποτέλεσμα η τιμή της μικροσκληρότητας να κυμαίνεται από 168 έως 177 HV<sub>0.3</sub> στις διάφορες σύνθετες επικαλύψεις.

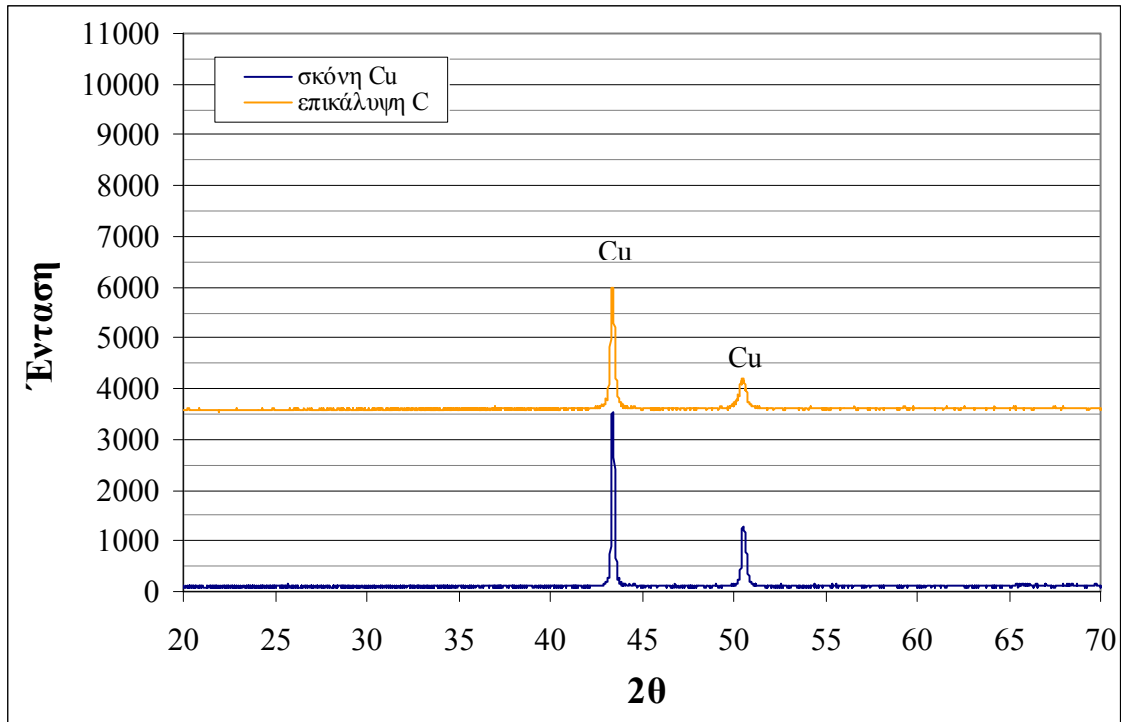
Οι τιμές της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συμφωνούν με τις τιμές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε κάθε μελέτη διαφέρουν οι πειραματικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, για τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χαλκού έχουν αναφερθεί τιμές μικροσκληρότητας από 100 έως 180 HV [Borchers et al. 2003, Calla et al. 2004, Calla et al. 2005, Calla et al. 2006, Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006c, Kairet et al. 2006, Li et al. 2005b, Li et al. 2006c, Li et al. 2008a, Li et al. 2010, Mäkinen et al. 2006, Rech et al. 2008, Rezaeian et al. 2008, Sakaki et al. 2002, Schmidt et al. 2006, Schmidt et al. 2008, Stoltenhoff et al. 2000, Stoltenhoff et al. 2002b,

Stoltenhoff et al. 2006, Sudharshan et al. 2007a, Voyer et al. 2003, Xiong et al. 2005] και για τις σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 150 HV<sub>0,5</sub> [Rech et al. 2008].

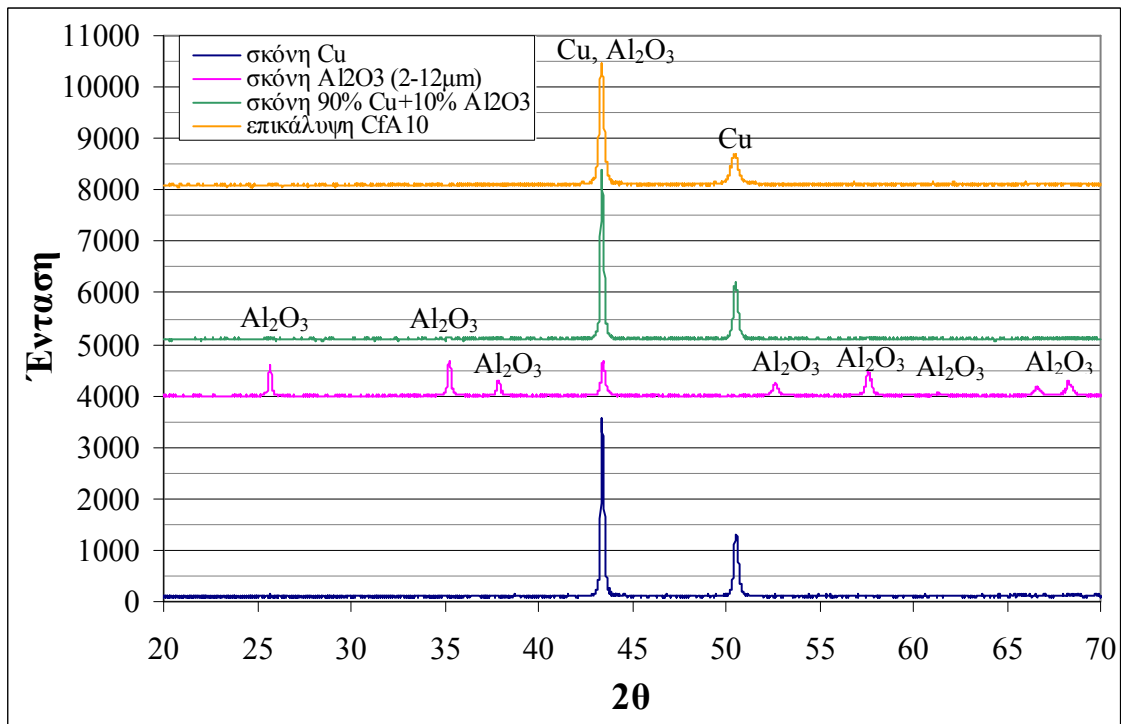
#### **4.9 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)**

Οι επικαλύψεις εξετάστηκαν με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X για να διαπιστωθεί εάν συνέβη ή όχι οξείδωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό. Στα Σχήματα 4.46 έως 4.50 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των πουδρών Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, των μιγμάτων σκόνης που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία καθώς και των επιφανειών των επικαλύψεων που δημιουργήθηκαν από αυτά. Οι κορυφές που προέκυψαν από την ανάλυση των δύο ειδών καθαρής σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (μεγέθους 2-12 μm και 15-45 μm) ήταν μικρότερης έντασης σε σχέση με τις κορυφές της σκόνης χαλκού. Γι' αυτό το λόγο και εξαιτίας της σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα μίγματα σκόνης, παρατηρήθηκαν μόνο κάποιες κορυφές Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πολύ μικρής έντασης (Σχήματα 4.48-4.50). Στα διαγράμματα των σύνθετων επικαλύψεων εκτός από την κορυφή σε  $2\theta \approx 43,5$  που είναι κοινή με του χαλκού, δεν παρατηρήθηκαν άλλες κορυφές αλούμινας. Αυτό οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς κυμάνθηκε από 1 έως 2,57 %κ.β. για τις διάφορες σύνθετες επικαλύψεις (Πίνακας 4.5).

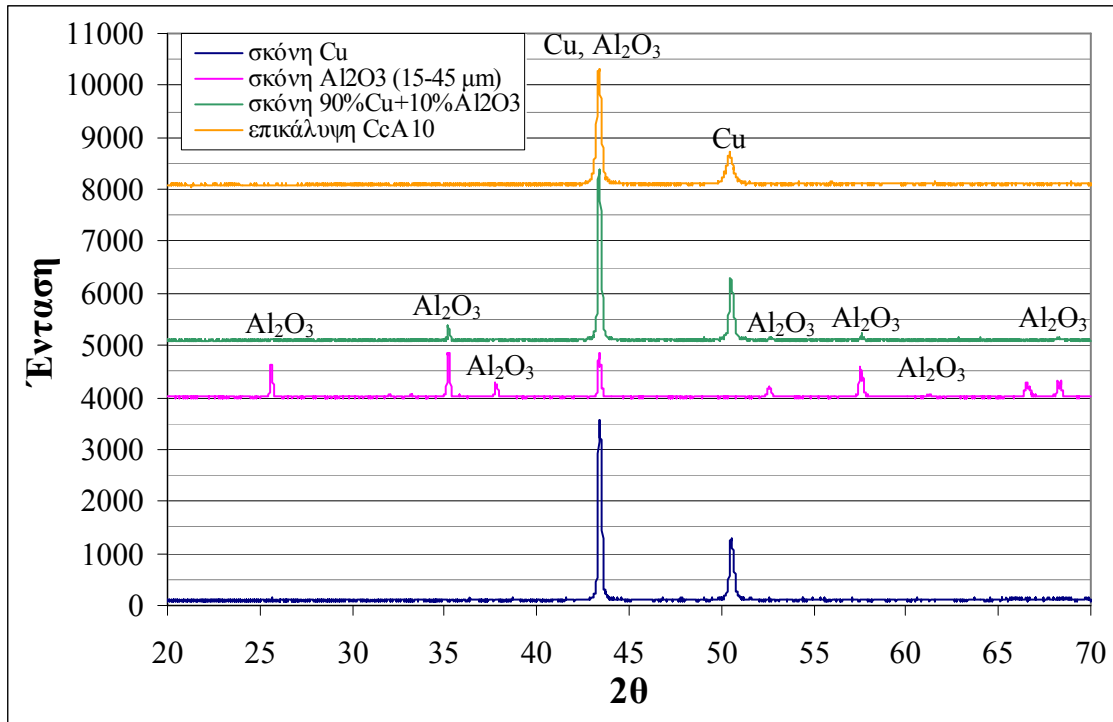
Το διάγραμμα XRD της κάθε επικάλυψης παρουσίασε τις ίδιες κορυφές, δηλαδή την ίδια σύσταση φάσεων, με το διάγραμμα XRD της σκόνης τροφοδοσίας από την οποία παράχθηκε. Δεν υπήρξαν κορυφές που να φανερώνουν την παρουσία αλληλεπιδράσεων. Οι κορυφές των διαγραμμάτων αποδόθηκαν στο χαλκό και στην αλούμινα, χωρίς αποδείξεις για την παρουσία άλλων φάσεων (όπως οξείδια του χαλκού). Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι δεν έλαβαν χώρα μετασχηματισμοί φάσεων ή/και οξείδωση κατά τον ψυχρό ψεκασμό, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας και της χρήσης αδρανούς αερίου (N<sub>2</sub>) στη διεργασία. Η απουσία άλλων φάσεων είναι ισχυρή απόδειξη της πεποίθησης ότι ο μηχανισμός της απόθεσης κατά τον ψυχρό ψεκασμό είναι κυρίως διεργασία στερεάς κατάστασης [Karthikeyan et al. 2001, Lima et al. 2002b, Novoselova et al. 2006, Sudharshan et al. 2007b].



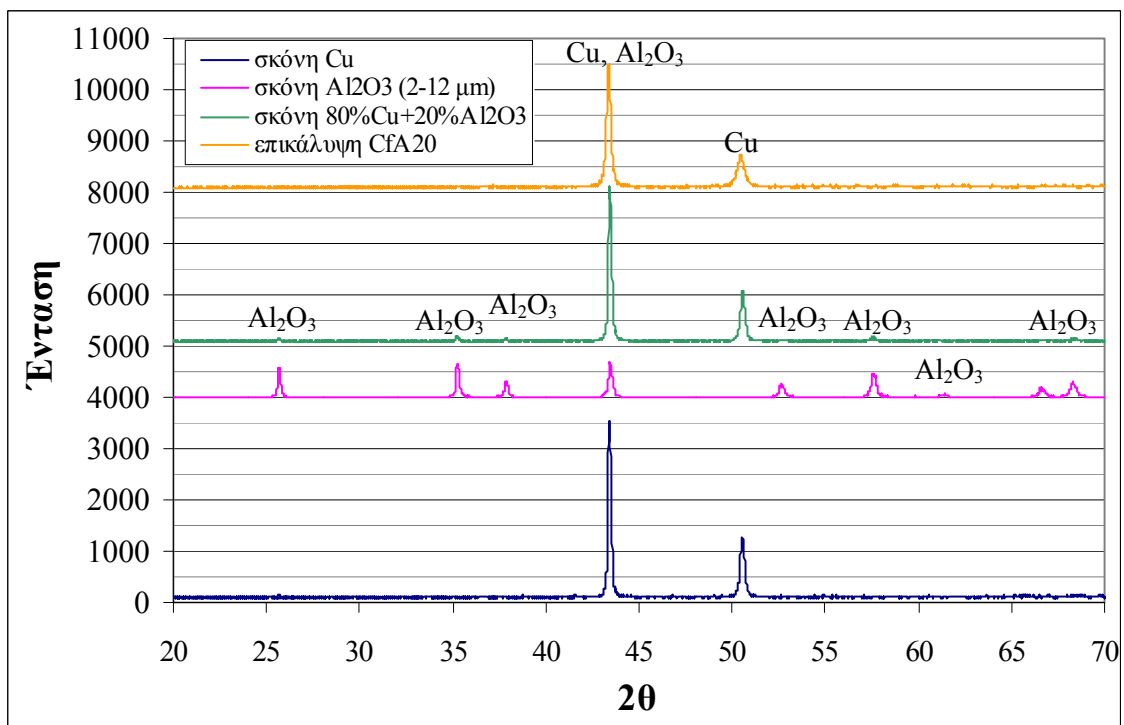
Σχήμα 4.46: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) της σκόνης τροφοδοσίας  $Cu$  και της αντίστοιχης επικάλυψης  $C$  (κρυσταλλικό σύστημα  $Cu$ : κυβικό εδροκεντρωμένο fcc).



Σχήμα 4.47: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) της σκόνης  $Cu$ , της σκόνης  $Al_2O_3$  (2-12μm), του μίγματος τροφοδοσίας 90%κ.β. $Cu+10%$ κ.β. $Al_2O_3$  και της αντίστοιχης επικάλυψης CfA10 (κρυσταλλικό σύστημα:  $Cu$  κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και  $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό).

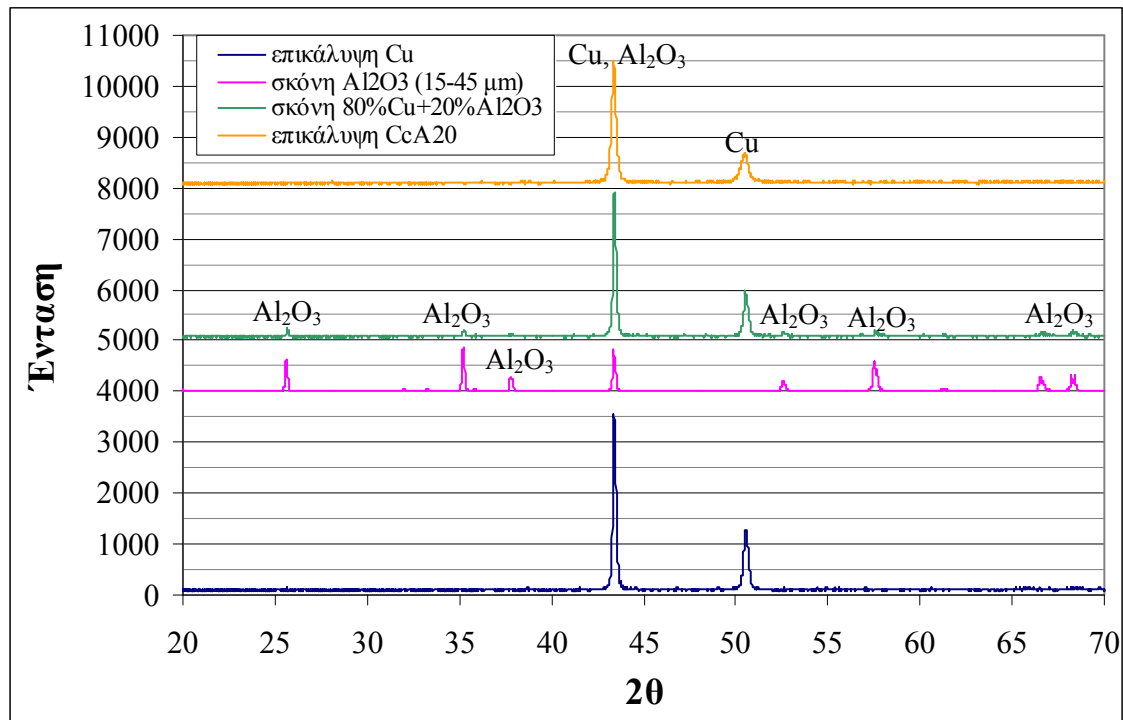


**Σχήμα 4.48:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) της σκόνης  $\text{Cu}$ , της σκόνης  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15-45μm), του μίγματος τροφοδοσίας 90%κ.β. $\text{Cu}+10\%$ κ.β. $\text{Al}_2\text{O}_3$  και της αντίστοιχης επικάλυψης CcA10 (κρυσταλλικό σύστημα:  $\text{Cu}$  κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ρομβοεδρικό).



**Σχήμα 4.49:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) της σκόνης  $\text{Cu}$ , της σκόνης  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2-12μm), του μίγματος τροφοδοσίας 80%κ.β. $\text{Cu}+20\%$ κ.β. $\text{Al}_2\text{O}_3$  και της αντίστοιχης επικάλυψης CfA20 (κρυσταλλικό σύστημα:  $\text{Cu}$  κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ρομβοεδρικό).





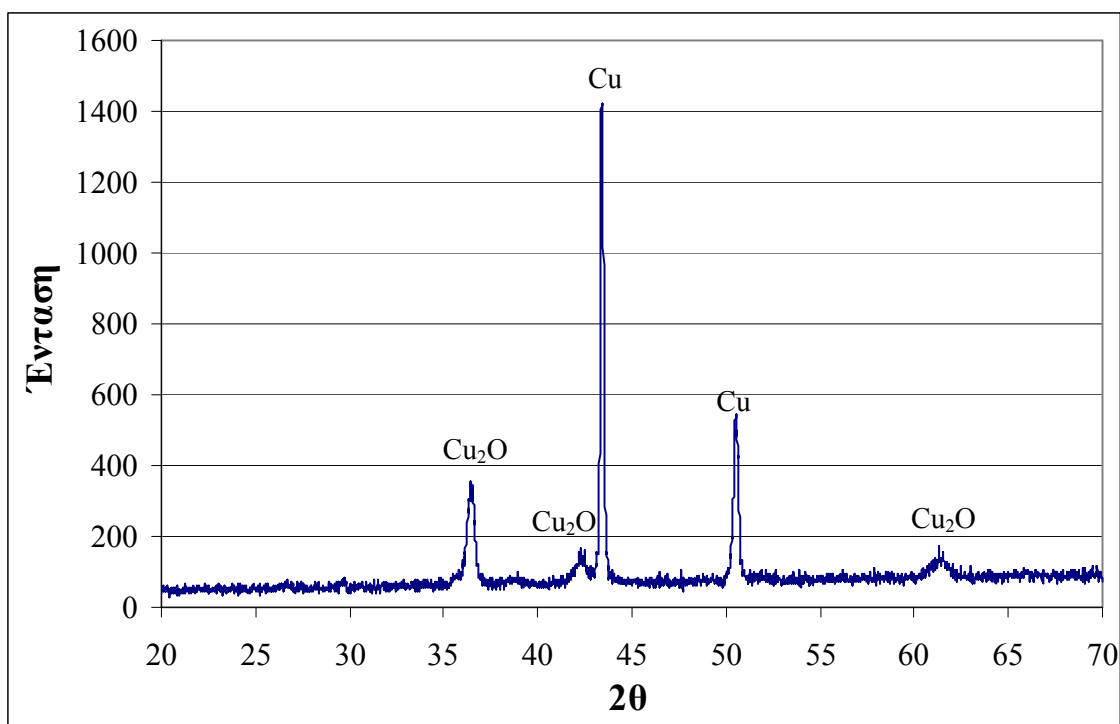
**Σχήμα 4.50:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $X$  (XRD) της σκόνης  $Cu$ , της σκόνης  $Al_2O_3$  (15-45 $\mu m$ ), του μίγματος τροφοδοσίας 80%κ.β. $Cu$ +20%κ.β. $Al_2O_3$  και της αντίστοιχης επικάλυψης  $CcA20$  (κρυσταλλικό σύστημα:  $Cu$  κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και  $Al_2O_3$ : ρομβοεδρικό).

Στα διαγράμματα XRD των επικαλύψεων παρατηρήθηκε μικρή διεύρυνση (broadening) των κορυφών, που αποδόθηκε στην ψυχρή κατεργασία των σωματιδίων κατά την πρόσκρουση των ίδιων και των επόμενων σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα [Sudharshan et al. 2007a, Sudharshan et al. 2007b]. Φανερώνει είτε μικρό μέγεθος κόκκων ή την παρουσία ισχυρών μικροπαραμορφώσεων στη δομή των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού [Calla et al. 2006, Gao et al. 2008, Ichikawa et al. 2007a, Wang et al. 2008a]. Η ελαφρά διεύρυνση υποδεικνύει ότι το μέγεθος της δομής δεν άλλαξε σημαντικά κατά την απόθεση και σχετίζεται με συμπιεστικές τάσεις που οφείλονται στην πρόσκρουση των σωματιδίων. Ωστόσο, στη διεύρυνση των κορυφών περίθλασης δεν μπορεί να διαχωριστεί η συνεισφορά των ατελειών λόγω παραμόρφωσης από αυτήν που προέρχεται από το μέγεθος των κόκκων και τις μικροπαραμορφώσεις [Novoselova et al. 2006]. Στην περίπτωση των σωματιδίων αλούμινας ένας πιθανός λόγος μπορεί να είναι η μείωση του μεγέθους των κεραμικών σωματιδίων εξαιτίας της θραύσης τους κατά την πρόσκρουση [Gao et al. 2008].

Η απουσία μετασηματισμών φάσεων κατά την εφαρμογή του ψυχρού ψεκασμού είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής και έχει αναφερθεί από πλήθος ερευνητών [Calla et al. 2005, Calla et al. 2006, Gao et al. 2008, Ichikawa et al. 2007a, Karthikeyan et al. 2001, Ki Kang et al. 2003, Kim et al. 2005a, Kim et al. 2005b, Lee et al. 2005, Li et al. 2004a, Li et al. 2004b, Li et al. 2004c, Li et al. 2008b, Lima et al. 2002b, Novoselova et al. 2006, Sakaki et al. 2008, Sudharshan et al. 2007a, Sudharshan et al. 2007b, Wang et al. 2006, Wang et al. 2007, Wang et al. 2008a, Wang et al. 2008b, Yamada et al. 2008,

Yandouzi et al. 2007, Yong et al. 2004, Yoon et al. 2005, Zahiri et al. 2006, Zhang et al. 2008a, Zhang et al. 2008b] για διάφορες επικαλύψεις, όπως  $Cu$ ,  $Cu+Al_2O_3$ ,  $W+Cu$ ,  $WC-Co$  και  $WC-10Co4Cr$ ,  $CoNiCrAlY-Mo$ ,  $NiCrAlY$ ,  $Al+Al_2O_3$ , φιλμ  $WO_3$  και  $Y_2O_3$ ,  $Al+Ti$ ,  $Ti$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ni+Al_2O_3$ ,  $NiAl$ ,  $NiTi$ ,  $Zn$ ,  $Fe/Al$ ,  $Fe-Al-WC$ ,  $Fe-Si$  και  $NiTiZrSiSn$ .

Στο Σχήμα 4.51 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της επικάλυψης χαλκού που παράχθηκε με ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF) για σύγκριση με το διάγραμμα της επικάλυψης χαλκού ψυχρού ψεκασμού. Σε αυτήν την περίπτωση η ανάλυση αποκάλυψε την παρουσία οξειδίου του χαλκού ( $Cu_2O$ ), υποδεικνύοντας την οξείδωση που έλαβε χώρα κατά το θερμικό ψεκασμό. Ο χαλκός είναι μέταλλο επιδεκτικό σε οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες [Ki Kang et al. 2003]. Κατά τον ψεκασμό με την τεχνική HVOF μπορεί να λάβει χώρα οξείδωση, καθώς χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες ( $\approx 2500^\circ C$ ). Γι' αυτό, στην επιφάνεια της επικάλυψης χαλκού θερμικού ψεκασμού ανιχνεύθηκε οξείδιο του χαλκού. Αντίθετα, ο ψυχρός ψεκασμός δεν περιλαμβάνει τήξη του υλικού τροφοδοσίας, ούτε αποικοδομεί τα υλικά που είναι ευαίσθητα στη θερμότητα μέσω οξείδωσης ή άλλων χημικών αντιδράσεων κατά την πτήση των σωματιδίων [Dykhuizen et al. 1998]. Επομένως και όπως επιβεβαιώθηκε μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X, η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική για την απόθεση υλικών ευαίσθητων στο οξυγόνο, όπως ο χαλκός.

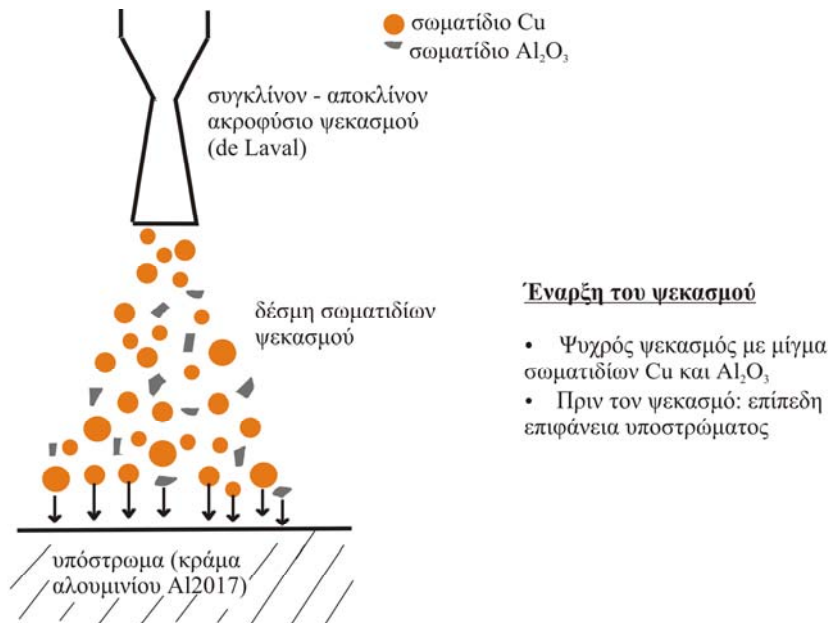


**Σχήμα 4.51:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της επικάλυψης  $Cu$  που δημιουργήθηκε με ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (HVOF).

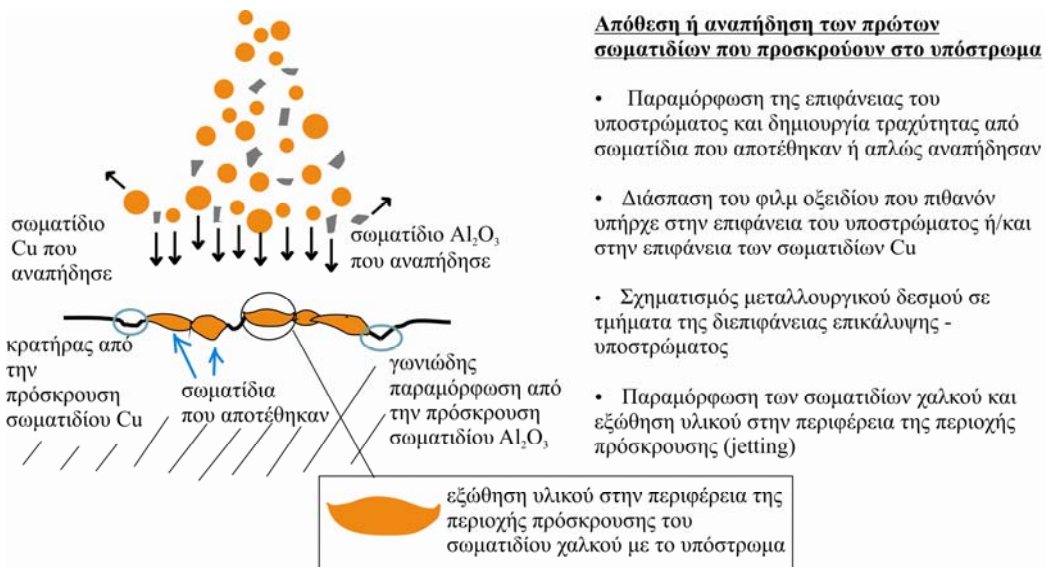
#### 4.10 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ $Cu$ ΚΑΙ $Al_2O_3$ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΥΧΡΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

Με βάση τις παρατηρήσεις που έγιναν από την όλη μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$ , προτείνεται ένα φυσικό μοντέλο που παρουσιάζει συγκεντρωτικά τη διαδικασία σχηματισμού τους. Τα φαινόμενα που έλαβαν χώρα κατά τον ψυχρό ψεκασμό και οδήγησαν στην απόθεση των σωματιδίων, περιγράφονται και παρουσιάζονται σχηματικά στη συνέχεια. Παράλληλα, όλα τα προτεινόμενα στάδια επιβεβαιώνονται και πειραματικά μέσω των μικρογραφιών της επιφάνειας και της τομής των επικαλύψεων.

Αρχικά, η επιφάνεια του υποστρώματος (κράμα αλουμινίου) ήταν επίπεδη (Σχήμα 4.52). Κατά τον ψυχρό ψεκασμό, **κάποια σωματίδια δεν είχαν την απαιτούμενη ταχύτητα πρόσκρουσης**, με αποτέλεσμα να αναπηδήσουν στην επιφάνεια ψεκασμού και να μην αποθεθούν (Σχήμα 4.53). Επιπλέον, η απώλεια  $Al_2O_3$  κατά τον ψεκασμό αποδόθηκε στο γεγονός ότι τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δε μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους, αλλά μόνο να εγκλωβιστούν μεταξύ των όγκιμων σωματιδίων χαλκού. Τα σωματίδια που δεν αποτέθηκαν ήταν κυρίως σωματίδια αλούμινας και σε μικρότερο βαθμό σωματίδια χαλκού. Όπως προέκυψε, μόνο το 10%κ.β. των σωματιδίων  $Al_2O_3$  της σκόνης τροφοδοσίας ενσωματώθηκε τελικά στις επικαλύψεις. Από την πρόσκρουση των σωματιδίων χαλκού δημιουργήθηκαν **κρατήρες** (Σχήμα 4.53), ενώ τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δημιούργησαν **παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας** (Σχήμα 4.53). Οι παραμορφώσεις αυτές δημιουργήθηκαν όχι μόνο στην επιφάνεια του υποστρώματος, αλλά και στα σωματίδια χαλκού που αποτέθηκαν σταδιακά καθώς χτιζόταν η επικάλυψη. Ο σχηματισμός, δηλαδή, της επικάλυψης ξεκίνησε με τη **δημιουργία τραχύτητας** στο υπόστρωμα από σωματίδια που απλώς αναπήδησαν, αλλά και από σωματίδια που συνδέθηκαν με το υπόστρωμα. Η νέα επιφανειακή τραχύτητα ευνόησε την απόθεση των νέων σωματιδίων. Η πρόσκρουση των σωματιδίων με υψηλή ταχύτητα στο υπόστρωμα παραμόρφωσε πλαστικά την επιφάνειά του, αλλά και τα ίδια τα σωματίδια του όγκιμου υλικού, δηλαδή του χαλκού.



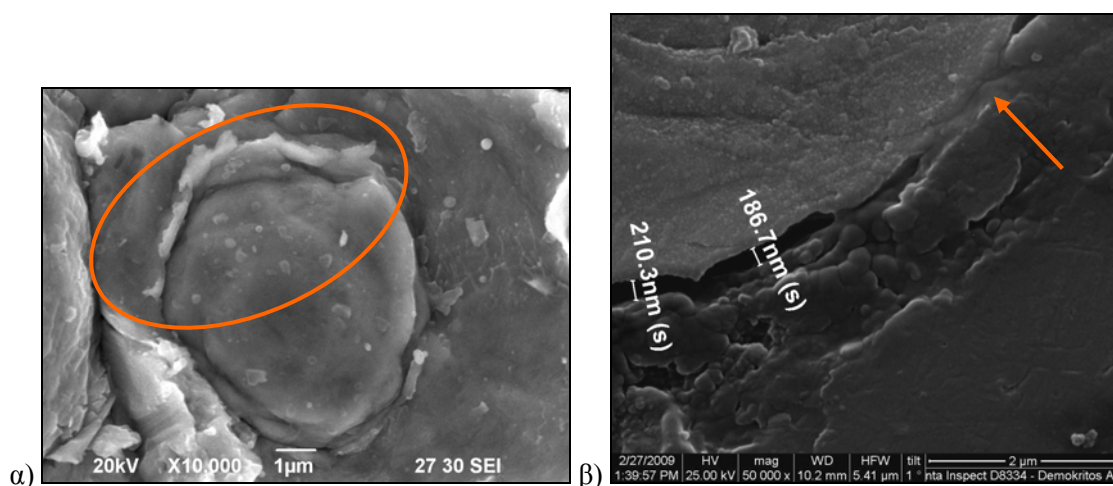
Σχήμα 4.52: Έναρξη του ψυχρού ψεκασμού.



Σχήμα 4.53: Απόθεση ή αναπήδηση των πρώτων σωματιδίων που προσκρούουν στο υπόστρωμα.

Λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης του υποστρώματος και των σωματιδίων χαλκού, αυξήθηκε η περιοχή επαφής σωματιδίου-υποστρώματος και σωματιδίου-σωματιδίου. Επιπλέον, σημαντικό παράγοντα στην απόθεση των σωματιδίων χαλκού αποτέλεσε η **εξώθηση μεταλλικού υλικού σε στερεά κατάσταση (jet) στην περιφέρεια της περιοχής σύνδεσης** (Σχήμα 4.53). Μέσω της εξώθησης του υλικού έλαβε χώρα επιφανειακή εκτριβή και καθαρισμός των διεπιφανειών από το στρώμα οξειδίου, που πιθανόν να υπήρχε στην επιφάνεια του υποστρώματος ή στην επιφάνεια των σωματιδίων χαλκού. Η επαρκής κινητική ενέργεια ήταν σημαντική για τη **διάσπαση του επιφανειακού φιλμ οξειδίου** και τη δημιουργία ισχυρής σύνδεσης μεταξύ των διεπιφανειών.

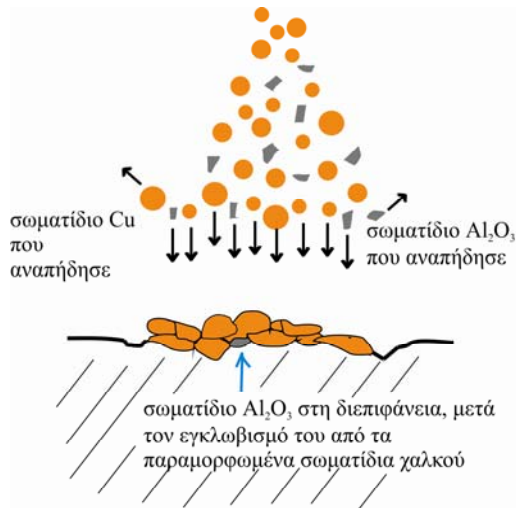
Το σπάσιμο των επιφανειακών οξειδίων ήταν απαραίτητο στάδιο του σχηματισμού της επικάλυψης και η ταχύτητα πρόσκρουσης έπρεπε να είναι αρκετά υψηλή για να συμβεί αυτό. Έτσι, τα σωματίδια που προσέκρουσαν, συνδέθηκαν με μια νέα μεταλλική επιφάνεια, που μόλις είχε εκτεθεί. Η απομάκρυνση του λεπτού στρώματος οξειδίου από την επιφάνεια και η ισχυρή παραμόρφωση (σωματιδίου χαλκού και υποστρώματος), οδήγησαν σε αρκετές περιπτώσεις στο **σχηματισμό μεταλλουργικού δεσμού** (Σχήμα 4.53). Τα παραπάνω συνέβησαν κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων στο υποστρώμα, αλλά και κατά την πρόσκρουση σε σωματίδια χαλκού που είχαν ήδη αποτεθεί. Μέσω των μικρογραφιών του Σχήματος 4.54 επιβεβαιώθηκε πειραματικά η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου χαλκού στην επιφάνεια της επικάλυψης και ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού σε τμήματα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος.



**Σχήμα 4.54:** α) Εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης (jet) σωματιδίου χαλκού στην επιφάνεια επικάλυψης και β) μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ σωματιδίου χαλκού και υποστρώματος στην τομή της διεπιφάνειας.

Μετά την πρόσκρουση των πρώτων σωματιδίων, η αρχικά επίπεδη επιφάνεια του υποστρώματος παρουσίασε κυματοειδή μορφολογία. Τα σωματίδια που αποτέθηκαν, ακολούθησαν τη μορφολογία αυτή (Σχήμα 4.55). Η έντονη πλαστική παραμόρφωση των όλκιμων σωματιδίων χαλκού έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων. Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  που αποτέθηκαν, εγκλωβίστηκαν μεταξύ του υποστρώματος, των γειτονικών σωματιδίων χαλκού και των σωματιδίων χαλκού που προσέκρουσαν στη συνέχεια. Συνεπώς, στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος υπήρχαν όχι μόνο σωματίδια χαλκού, αλλά και σωματίδια  $Al_2O_3$ . Η σύνδεση ήταν πολύ καλή και η διεπιφάνεια δεν παρουσίασε ατέλειες, όπως ρωγμές ή κενά. Η παρατήρηση με το μικροσκόπιο επιβεβαίωσε τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω (πλαστική παραμόρφωση του υποστρώματος και των σωματιδίων χαλκού, απουσία ατελειών και παρουσία κεραμικών σωματιδίων, Σχήμα 4.56).

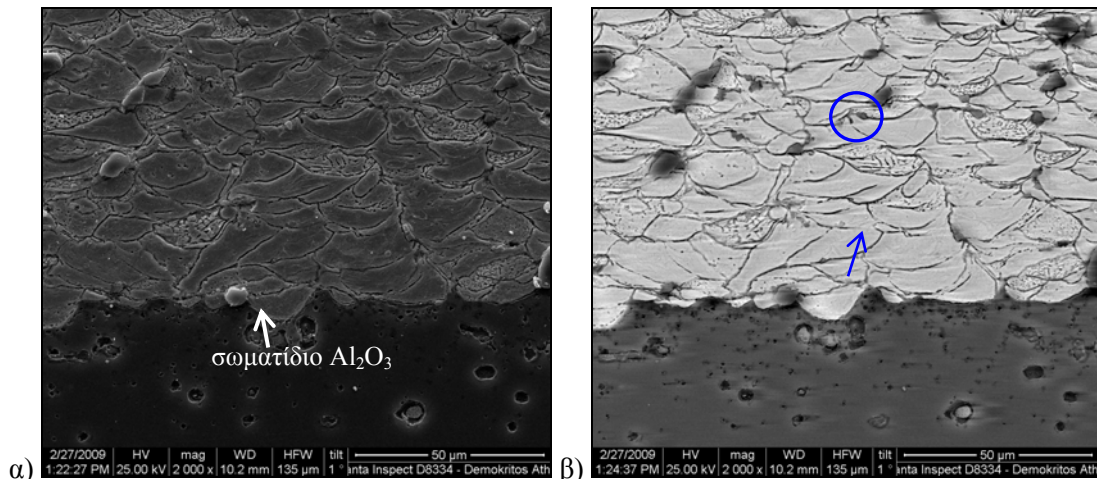




#### Σχηματισμός της διεπιφάνειας επικάλυψης - υποστρώματος

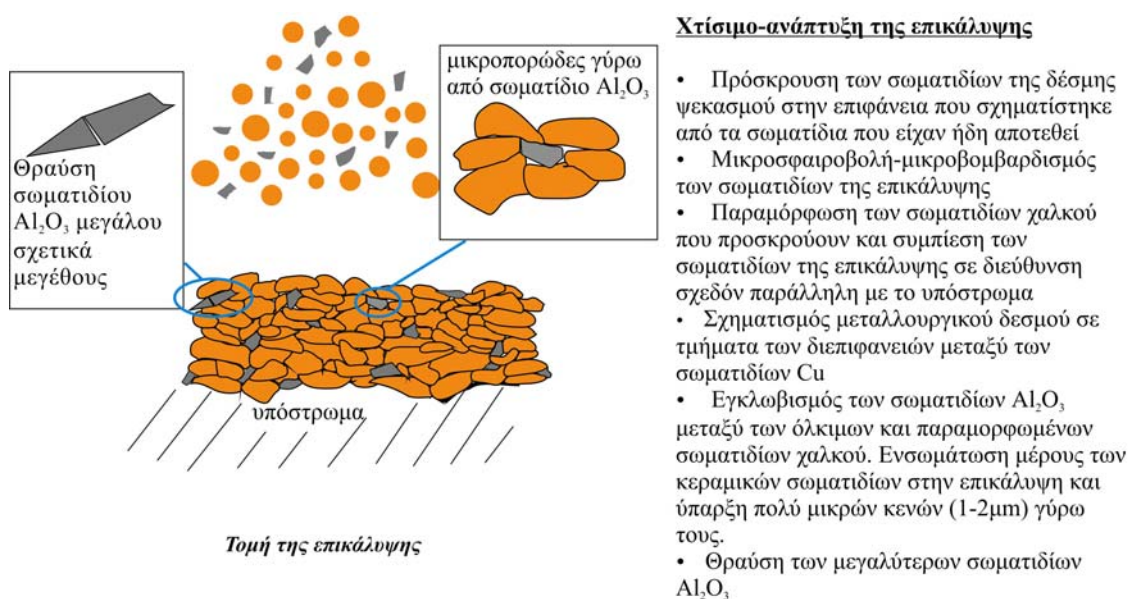
- Εγκλωβισμός των κεραμικών σωματιδίων μεταξύ του υποστρώματος, των γειτονικών σωματιδίων χαλκού και των σωματιδίων χαλκού που προσκρούουν στη συνέχεια
- Παρουσία κεραμικών σωματιδίων στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος

Σχήμα 4.55: Σχηματισμός της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος.



Σχήμα 4.56: Διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων και β) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής. Με κύκλο σημειώνεται η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου χαλκού και με βελάκι ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ σωματιδίων χαλκού.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν έγινε κατανοητό ότι, αρχικά ο σχηματισμός της επικάλυψης χαρακτηρίστηκε από την άμεση αλληλεπίδραση των σωματιδίων χαλκού και αλούμινας με το υπόστρωμα. Το υλικό του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο και το γεγονός ότι ήταν όλκιμο και παραμορφώθηκε συνέβαλε θετικά στην απόθεση των σωματιδίων. Αφού αποτέθηκαν τα πρώτα σωματίδια, άρχισε το χτίσιμο της επικάλυψης για την επίτευξη του επιθυμητού τελικού πάχους. Τα σωματίδια που προσέκρουαν, αλληλεπιδρούσαν πλέον με την επιφάνεια που είχε σχηματιστεί από τα σωματίδια που είχαν ήδη αποθεθεί (Σχήμα 4.57).

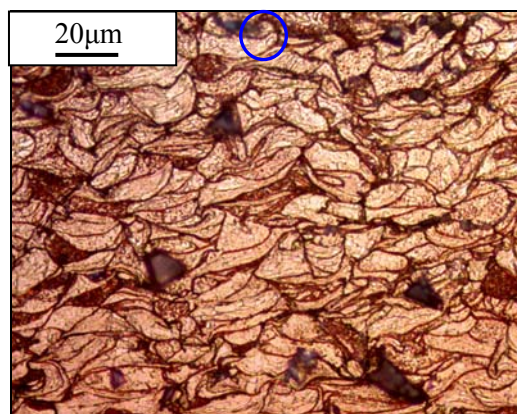


Σχήμα 4.57: Χτίσιμο-ανάπτυξη της σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$ .

Το χτίσιμο-ανάπτυξη της επικάλυψης έλαβε χώρα μέσω της συναπόθεσης των ισχυρά παραμορφωμένων, πεπλατυσμένων σωματιδίων χαλκού και των σκληρών κεραμικών σωματιδίων  $Al_2O_3$ . Τα σωματίδια που ψεκάζονταν, έπαιρναν το σχήμα του στρώματος σωματιδίων πάνω στο οποίο προσέκρουαν. Ακολουθούσαν, δηλαδή, τη μορφολογία που είχε δημιουργηθεί από τις προσκρούσεις των προηγούμενων σωματιδίων (χαλκού ή αλούμινας) (Σχήμα 4.57). Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα σωματίδια που προσέκρουσαν μπορούσαν είτε να αποτεθούν είτε να αναπηδήσουν χωρίς να συνδεθούν με την επικάλυψη. Όμως, και στα δύο ενδεχόμενα ο μικρο-βομβαρδισμός με σωματίδια χαλκού και αλούμινας αφ' ενός μεν ενίσχυσε την παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού, τα οποία συμπίεστηκαν σε διεύθυνση παράλληλη με το υπόστρωμα, αφετέρου προκάλεσε τη θραύση των μεγαλύτερων σωματιδίων  $Al_2O_3$ . Τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν έντονα όχι μόνο λόγω της πρόσκρουσής τους με μεγάλη ταχύτητα στα σωματίδια που είχαν ήδη αποτεθεί, αλλά και λόγω της συμπίεσης που δέχθηκαν από τα επόμενα σωματίδια.

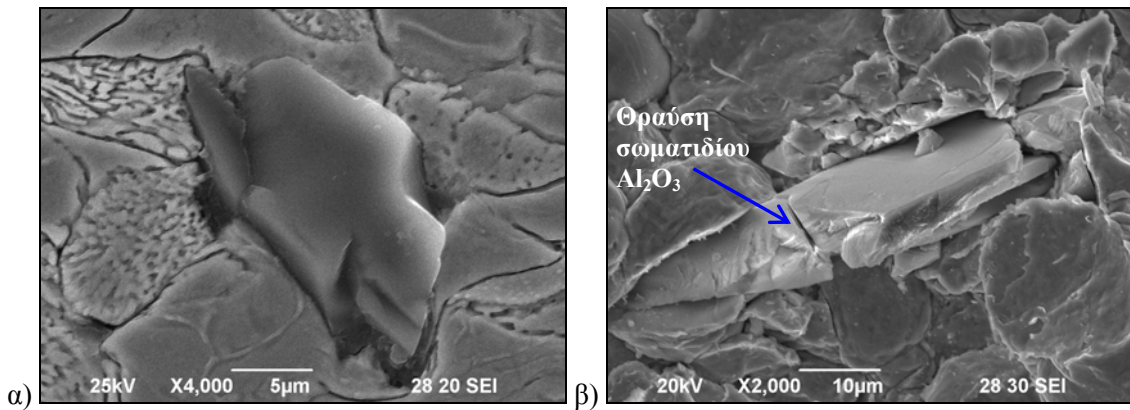
Σε όλη τη διάρκεια του χτίσιματος της επικάλυψης (Σχήμα 4.57), εξακολούθησαν να συμβαίνουν όσα αναφέρθηκαν για την απόθεση των πρώτων σωματιδίων: σχηματισμός κρατήρων και γωνιωδών παραμορφώσεων σε σωματίδια χαλκού από σωματίδια (χαλκού και αλούμινας) που δεν αποτέθηκαν, εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης των σωματιδίων χαλκού, διάσπαση του πιθανού επιφανειακού φιλμ οξειδίου των σωματιδίων χαλκού και σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ τους. Στις μικρογραφίες του Σχήματος 4.56 εκτός από τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος φαίνεται και το χτίσιμο-ανάπτυξη της επικάλυψης στο εσωτερικό της. Από την παρατήρηση των μικρογραφιών αυτών, αλλά και του Σχήματος 4.58 επιβεβαιώνεται η δομή στο εσωτερικό της επικάλυψης, καθώς και η εξώθηση

υλικού στην περιφέρεια των παραμορφωμένων σωματιδίων χαλκού και ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού σε τμήματα των μεταξύ τους διεπιφανειών.



**Σχήμα 4.58:** Τομή σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$ . Η μαύρη φάση είναι τα σωματίδια  $Al_2O_3$ . Με κύκλο σημειώνεται η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίου χαλκού.

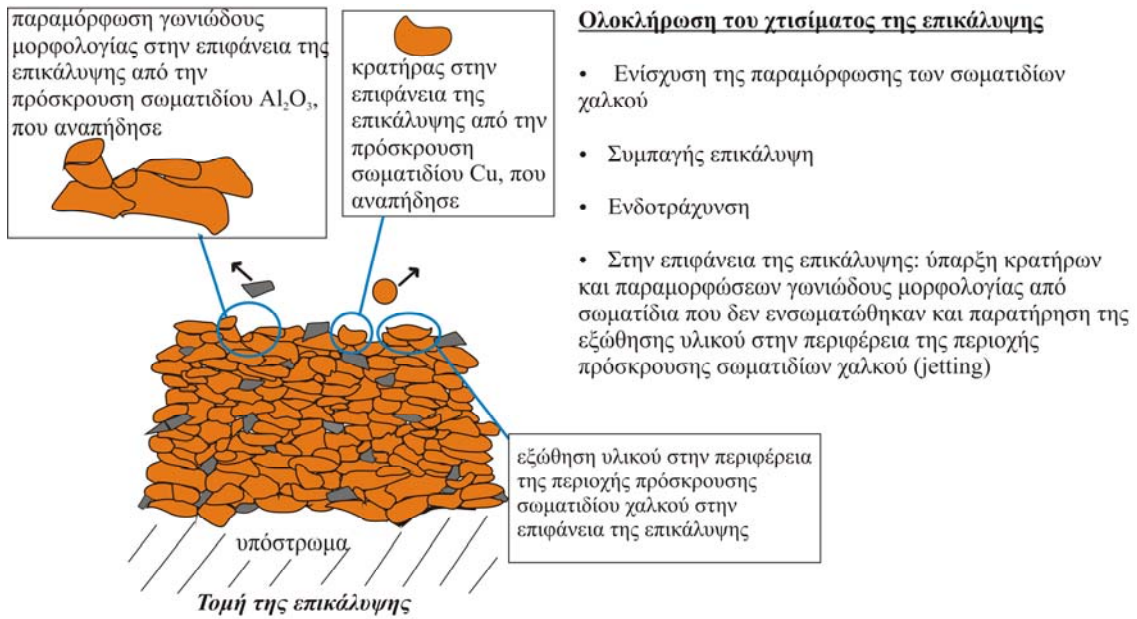
Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δεν παραμορφώθηκαν, αλλά ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας τους χρησιμοποιήθηκε στη μικρο-σφαιροβολή (μικρο-βομβαρδισμό) των σωματιδίων χαλκού. Ένα μέρος των σωματιδίων  $Al_2O_3$  συμπίεσε την επικάλυψη και στη συνέχεια απομακρύνθηκε χωρίς να δεσμευθεί. Η **ενσωμάτωση των σωματιδίων  $Al_2O_3$**  στην επικάλυψη οφειλόταν στον εγκλωβισμό τους μεταξύ των γειτονικών όλκιμων σωματιδίων  $Cu$ , που παραμορφώθηκαν και τα περιέβαλαν. Γύρω από κάποια κεραμικά σωματίδια  $Al_2O_3$  παρατηρήθηκαν ορισμένα **πολύ μικρά κενά**, μεγέθους περίπου 1-2  $\mu m$  (Σχήμα 4.57). Η ύπαρξη αυτών των πολύ μικρών κενών προήλθε από το γεγονός ότι τα κεραμικά σωματίδια  $Al_2O_3$  δεν ήταν δυνατόν να παραμορφωθούν κατά την πρόσκρουσή τους. Επίσης, τα μεγαλύτερα κυρίως κεραμικά σωματίδια υπέστησαν **θραύση** κατά την πρόσκρουσή τους (Σχήμα 4.57). Παρόλο που τα μεγάλα σωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν με μικρότερη ταχύτητα, μπορεί να έχουν μεγαλύτερη ορμή λόγω της μεγάλης μάζας τους και συνεπώς μεγαλύτερη τάση για θραύση. Καθώς τα σωματίδια  $Al_2O_3$  δεν παραμορφώθηκαν πλαστικά από την πρόσκρουση, η ενέργειά τους καταναλώθηκε στη θραύση τους και στην παραμόρφωση των σωματιδίων  $Cu$  που είχαν αποτεθεί. Επιπλέον, τα κεραμικά σωματίδια που αναπηδούσαν, μπορούσαν να σπάσουν τα σωματίδια  $Al_2O_3$  που είχαν ήδη ενσωματωθεί. Όσο περισσότερα σωματίδια  $Al_2O_3$  περιέχονταν στην αρχική σκόνη, τόσο υψηλότερη ήταν η πιθανότητα ένα σωματίδιο  $Al_2O_3$  που ψεκαζόταν να συγκρουστεί με ένα άλλο σωματίδιο  $Al_2O_3$  που πιθανόν να είχε ήδη αποτεθεί. Πειραματικά, η ύπαρξη μικρών κενών γύρω από σωματίδιο  $Al_2O_3$  και η θραύση σωματιδίου  $Al_2O_3$  σχετικά μεγάλου μεγέθους φαίνονται στις μικρογραφίες του Σχήματος 4.59.



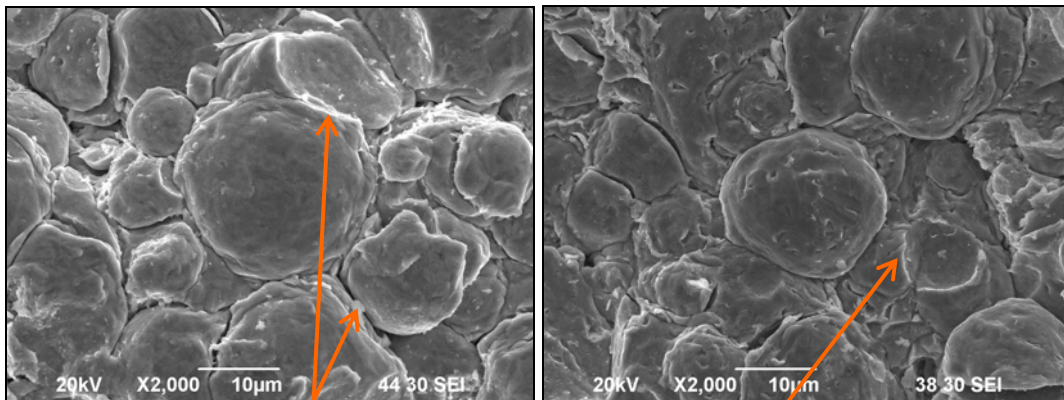
**Σχήμα 4.59:** Μικρογραφίες σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$ : α) ύπαρξη κενών 1-2 $\mu m$  γύρω από σωματίδιο  $Al_2O_3$  στην τομή και β) θραύση σωματιδίου  $Al_2O_3$  στην επιφάνεια της επικάλυψης.

Με την ολοκλήρωση του χτισίματος της επικάλυψης (Σχήμα 4.60) έγινε φανερό ότι, ο μικρο-βομβαρδισμός με σωματίδια χαλκού και αλούμινας και η ισχυρή παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ιδιαίτερα **συμπαγούς επικάλυψης** (σχεδόν αμελητέο πορώδες, 0,4% κατά μέσο όρο). Επίσης, αυτός ο συνεχής βομβαρδισμός σωματιδίων (μικρο-σφαιροβολή) οδήγησε στην **ενδοτράχυνση** της επικάλυψης. Τα **επιφανειακά σωματίδια** υπέστησαν μικρο-σφαιροβολή (βομβαρδισμός με σωματίδια) μόνο από τα σωματίδια που αναπήδησαν και τελικά δεν αποτέθηκαν. Όμως, ακόμη και στην επιφάνεια της επικάλυψης τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν ισχυρά. Όπως και κατά τη διάρκεια του χτισίματος της επικάλυψης, έτσι και στην επιφάνεια της επικάλυψης παρατηρήθηκαν κρατήρες και παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας από σωματίδια που αναπήδησαν, καθώς και εξώθηση υλικού στην περιφέρεια σωματιδίων χαλκού (Σχήμα 4.60). Τα παραπάνω παρουσιάζονται από τα πειραματικά δεδομένα στις μικρογραφίες των Σχημάτων 4.54α και 4.61.

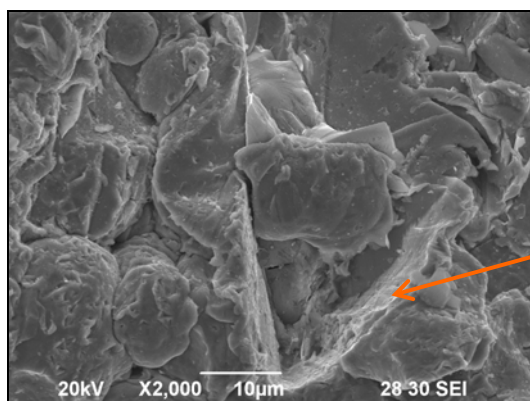




Σχήμα 4.60: Ολοκλήρωση του χτισίματος της σύνθετης επικάλυψης.



Κρατήρες στην επιφάνεια της επικάλυψης, που σχηματίστηκαν από την πρόσκρουση σωματιδίων χαλκού που τελικά δεν αποτέθηκαν

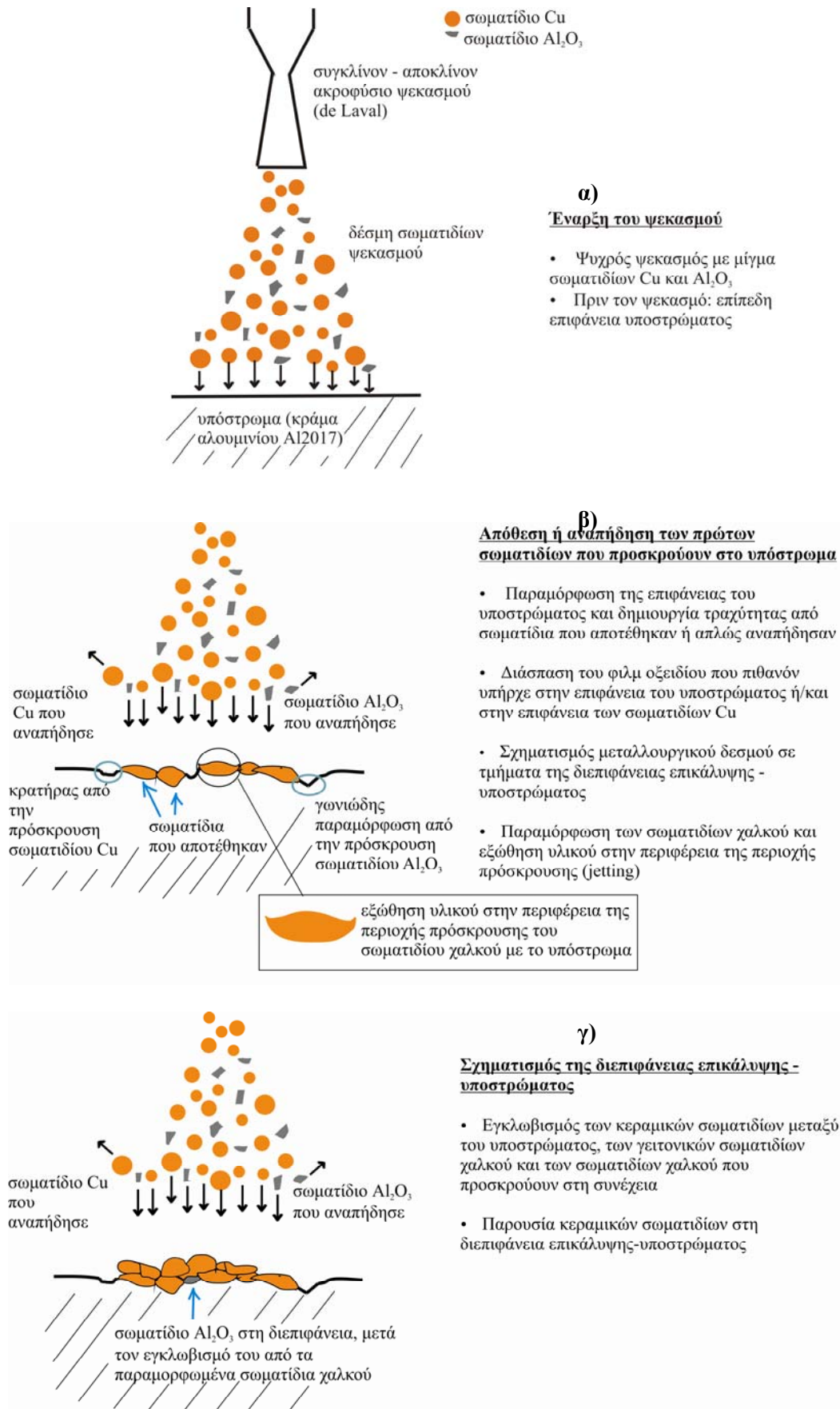


Παραμόρφωση γωνιώδους μορφολογίας στην επιφάνεια της επικάλυψης, που σχηματίστηκε από την πρόσκρουση σωματιδίου  $Al_2O_3$

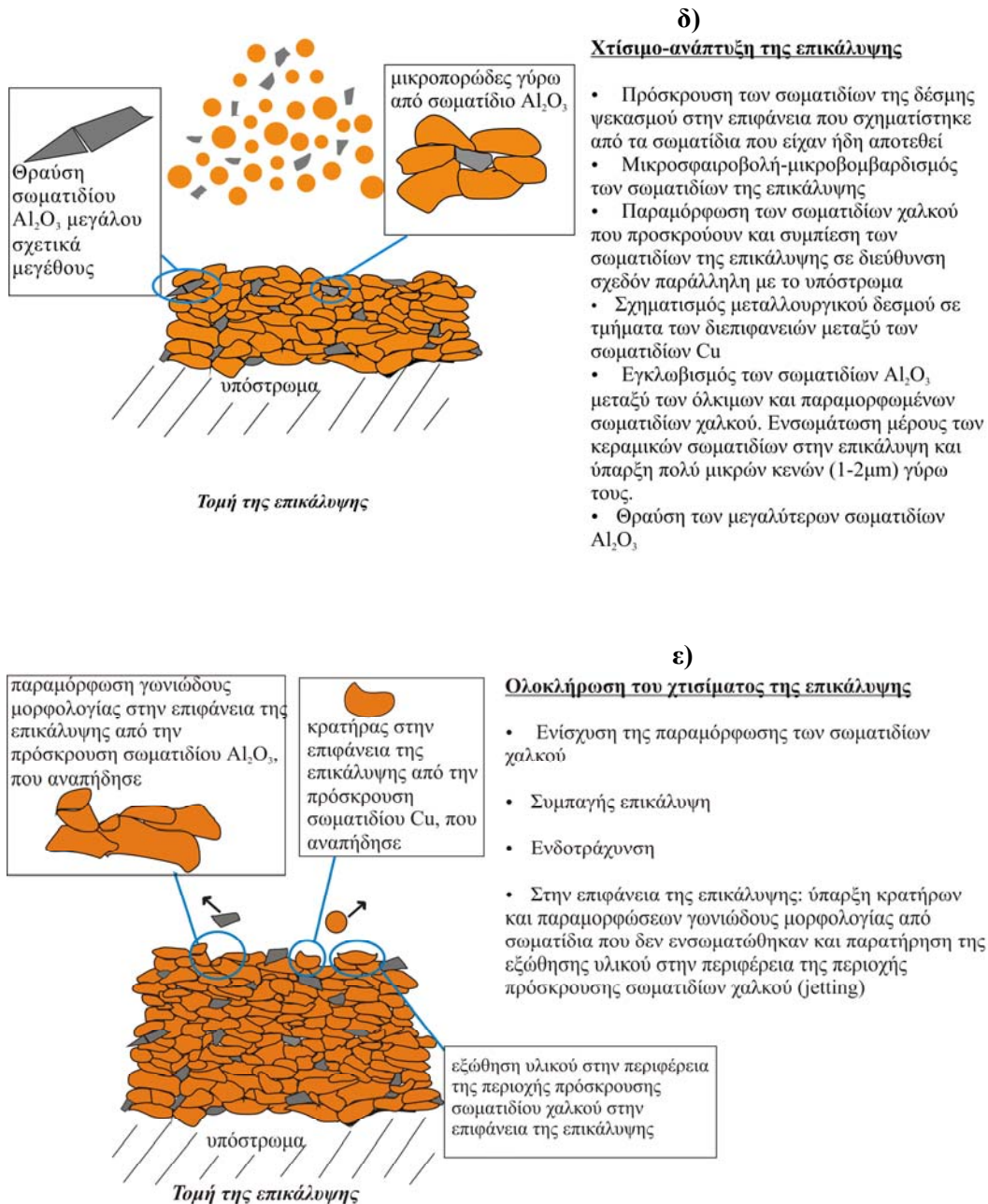
Σχήμα 4.61: Κρατήρες και παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας, που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των επικαλύψεων, από σωματίδια χαλκού και αλούμινας που αναπήδησαν.

Στο Σχήμα 4.62 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά το φυσικό μοντέλο του σχηματισμού σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$  με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού.





**Σχήμα 4.62:** Φυσικό μοντέλο σχηματισμού σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$  με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού: α) έναρξη του ψεκασμού έως ε) ολοκλήρωση του χτισίματος.



**Σχήμα 4.62 (συνέχεια):** Φυσικό μοντέλο σχηματισμού σύνθετης επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$  με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού: α) έναρξη του ψεκασμού έως ε) ολοκλήρωση του χτισίματος.

#### 4.11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  απέδειξε ότι μέσω της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις πολύ καλής ποιότητας. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν μίγματα με περιεκτικότητες  $Al_2O_3$  0, 10, 20, 25 και 30% κ.β. και με δύο μεγέθη σωματιδίων  $Al_2O_3$  (2-12 $\mu m$  και 15-45  $\mu m$ ). Η επιφανειακή μέση τραχύτητα  $Ra$  ήταν της τάξης των 5-10  $\mu m$  για τις διάφορες επικαλύψεις  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ . Σχετικά με το πάχος των επικαλύψεων, συγκρίνοντας τις επικαλύψεις που δημιουργήθηκαν με τον ίδιο αριθμό περασμάτων του όπλου ψεκασμού, διαπιστώθηκαν

τα εξής: α) η επικάλυψη καθαρού χαλκού είχε αρκετά μεγαλύτερο πάχος από τις σύνθετες επικαλύψεις και β) η αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων αλούμινας είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί ελαφρώς το πάχος τους. Τα ποσοστά πορώδους τόσο της επικάλυψης χαλκού όσο και των σύνθετων επικαλύψεων ήταν ιδιαίτερα χαμηλά (<1%). Το πολύ μικρό πορώδες ήταν αποτέλεσμα της συμπιεστικής δράσης και της σφαιροβολής από τις συνεχόμενες προσκρούσεις (βομβαρδισμός) σωματιδίων. Επομένως, η σκόνη με τα συγκριτικά μικρότερα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-12 μm), αλλά και η σκόνη με τα μεγαλύτερα σωματίδια (15-45 μm) σε ποσοστά από 10 έως 30% κ.β. είναι κατάλληλες για την παραγωγή ιδιαίτερα συμπαγών επικαλύψεων.

Τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατανεμήθηκαν ομοιόμορφα στη μήτρα χαλκού. Το εύρος μεγέθους των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν επηρέασε το ποσοστό τους στις επικαλύψεις. Η περιεκτικότητα των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις επικαλύψεις εξαρτήθηκε μόνο από το ποσοστό τους στο μίγμα της σκόνης τροφοδοσίας. Τα ποσοστά 10, 20, 25 και 30% κ.β. στην τροφοδοσία αντιστοιχούσαν σε ποσοστά επιφάνειας 3, 5, 6 και 7% στις επικαλύψεις. Το % κ.β. ποσοστό των κεραμικών σωματιδίων που τελικά αποτέθηκαν σε κάθε επικάλυψη ισοδυναμούσε με το 10% περίπου του αρχικού ποσοστού στην τροφοδοσία. Αυτό συνέβη γιατί το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είχε την απαιτούμενη ταχύτητα πρόσκρουσης για να αποτεθεί. Επιπλέον, η απώλεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά τον ψεκασμό αποδόθηκε στο γεγονός ότι τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δε μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους, παρά μόνο να εγκλωβιστούν μεταξύ των όγκιμων σωματιδίων χαλκού. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-12μm που αποτέθηκαν στις επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είχαν μέση διάμετρο σε τομή 4-6μm. Παρομοίως, στις επικαλύψεις που ψεκάστηκαν με μίγματα Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15-45μm), τα συγκριτικά μικρότερα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτέθηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό, αφού τα περισσότερα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχαν μέση διάμετρο σε τομή μικρότερη από 20μm. Εξαιτίας του ότι τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παραμορφώθηκαν κατά την πρόσκρουσή τους, παρατηρήθηκαν γύρω τους κάποια πολύ μικρά κενά (1-2μm).

Στην επιφάνεια των επικαλύψεων δημιουργήθηκαν κρατήρες και παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας από σωματίδια Cu και από σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που προσέκρουσαν και συμπέσαν την επικάλυψη, αλλά τελικά δεν αποτέθηκαν. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι κατά την πρόσκρουση σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγάλου σχετικά μεγέθους (μήκος ~55μm και ~15 μm) μπορεί να συμβεί θραύση τους, καθώς δε μπορούν να παραμορφωθούν. Σε τμήματα της περιφέρειας της περιοχής επαφής σωματιδίων χαλκού παρατηρήθηκε εξώθηση υλικού (σχηματισμός “jet”). Η πρόσκρουση των σωματιδίων με μεγάλη ταχύτητα και η εξώθηση υλικού στην περιφέρεια της περιοχής πρόσκρουσης καθαρίζει τις διεπιφάνειες από ένα πιθανό στρώμα οξειδίου. Έτσι, τα σωματίδια που προσέκρουσαν, συνδέθηκαν με μια νέα μεταλλική επιφάνεια, που μόλις είχε εκτεθεί και προωθήθηκε ο σχηματισμός μεταλλουργικών δεσμών.

Η πρόσκρουση των σωματιδίων Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο υπόστρωμα παραμόρφωσε την επιφάνειά του και δημιούργησε τραχύτητα σε αυτήν. Η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις πολύ καλή, καθώς δεν υπήρχαν ατέλειες, ρωγμές, κενά ή πόροι. Η σύνδεση με το υπόστρωμα έγινε κυρίως μέσω του όλκιμου υλικού ψεκασμού, δηλαδή του χαλκού, αν και στη διεπιφάνεια υπήρχαν και σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μάλιστα, σε ορισμένα τμήματα της διεπιφάνειας είχε δημιουργηθεί μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ σωματιδίων χαλκού και του υποστρώματος κράματος αλουμινίου.

Η σύνδεση των σωματιδίων αλούμινας με τα σωματίδια χαλκού στο εσωτερικό της επικάλυψης ήταν μηχανική. Τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εγκλωβίστηκαν από τα γειτονικά σωματίδια Cu, που παραμορφώθηκαν και τα περιέβαλαν. Ενώ τα κεραμικά σωματίδια δεν παραμορφώθηκαν, τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν ισχυρά και από σφαιρικά έγιναν πεπλατυσμένα σε διεύθυνση σχεδόν παράλληλη με τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Η παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού ήταν εντονότερη κοντά στις διεπιφάνειές τους. Η σύνδεσή τους βασίστηκε στην ισχυρή παραμόρφωσή τους και στο σχηματισμό μεταλλουργικού δεσμού σε τμήματα των διεπιφανειών τους. Η παραμόρφωση των σωματιδίων χαλκού ήταν ισχυρή ακόμη και κοντά στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Το μεγαλύτερο μέρος των διεπιφανειών σωματιδίου Cu - σωματιδίου Cu συνδέθηκε μόνο με μηχανικές δυνάμεις και προσβλήθηκε πιο έντονα από τα όρια των κόκκων. Αντιθέτως, στις περιοχές όπου τα σωματίδια Cu ήταν ισχυρά συνδεδεμένα, οι διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων και τα όρια των κόκκων είχαν προσβληθεί χημικά στον ίδιο βαθμό. Η παρατήρηση της μικροδομής των σωματιδίων χαλκού και των κόκκων στο εσωτερικό τους επιβεβαίωσε ότι δε συνέβη τήξη του υλικού που ψεκάστηκε, αλλά διατηρήθηκε η μικροδομή των σωματιδίων της σκόνης τροφοδοσίας. Επίσης, μέσω της χημικής ανάλυσης EDS που πραγματοποιήθηκε, έγινε φανερή η αμελητέα οξείδωση (περιεκτικότητα οξυγόνου) των επικαλύψεων.

Οι τιμές της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων για τις διάφορες περιεκτικότητες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν της τάξης των 163-175 HV<sub>0,3</sub>, λόγω της ενδοτράχυνσης που συνέβη κατά τον ψεκασμό, αλλά και της προσθήκης των σωματιδίων αλούμινας. Οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσίασαν ελαφρά μεγαλύτερη μικροσκληρότητα από την επικάλυψη καθαρού χαλκού, λόγω της ενισχυτικής επίδρασης των σκληρών σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ποσοστό επιφάνειας) στις επικαλύψεις επέφερε ελαφρά αύξηση της μικροσκληρότητας, περίπου 2-3%. Με την αύξηση της περιεκτικότητας των κεραμικών σωματιδίων σε 5, 6 και 7% (ποσοστά επιφάνειας) παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της μικροσκληρότητας, συγκεκριμένα κατά περίπου 7 έως 9%, σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού χαλκού.

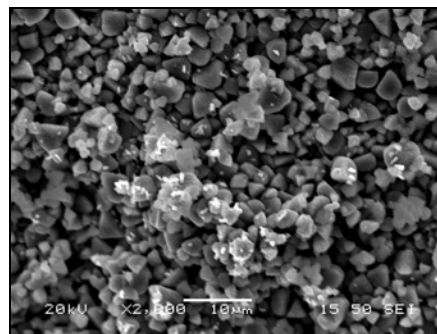
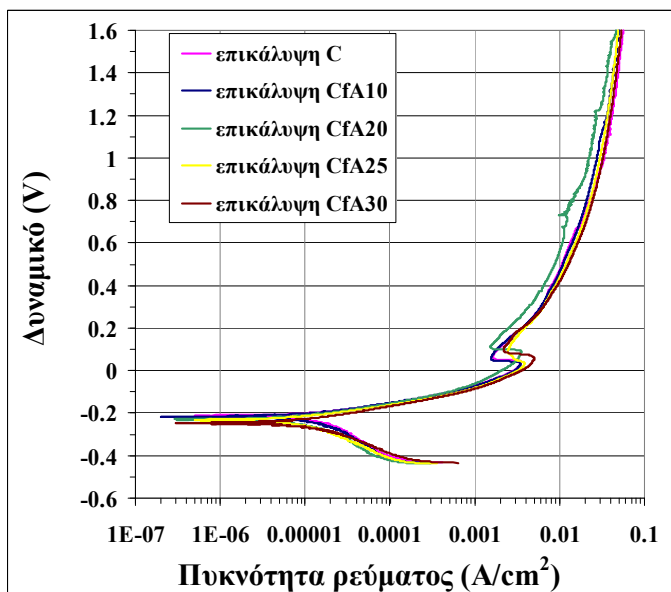
Στα διαγράμματα που προέκυψαν από τη μελέτη με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD), δεν υπήρξαν κορυφές που να φανερώνουν την παρουσία άλλων φάσεων εκτός από Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Κατά τον ψυχρό ψεκασμό, δηλαδή, δε συνέβησαν

μετασχηματισμοί φάσεων ή/και οξείδωση του χαλκού (όπως συνέβη στην επικάλυψη χαλκού με την τεχνική HVOF). Αυτό αποδεικνύει ότι πρόκειται για διεργασία στερεάς κατάστασης. Η μικρή διεύρυνση των κορυφών που παρατηρήθηκε, αποδόθηκε στην ψυχρή κατεργασία και την παρουσία ισχυρών μικρο-παραμορφώσεων λόγω της πρόσκρουσης των σωματιδίων.

Από τη συνολική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προέκυψε το φυσικό μοντέλο που περιγράφει συγκεντρωτικά τη διαδικασία σχηματισμού των σύνθετων επικαλύψεων. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει την έναρξη του ψυχρού ψεκασμού, την απόθεση ή αναπήδηση των πρώτων σωματιδίων που προσκρούουν στο υπόστρωμα, το σχηματισμό της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος, το χτίσιμο-ανάπτυξη της επικάλυψης και τελικά την ολοκλήρωση του χτισίματός της έως το επιθυμητό πάχος.

Η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού αποδείχθηκε ιδιαίτερα ελκυστική για τον ψεκασμό όχι μόνο του χαλκού, αλλά και των μιγμάτων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τη δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας (MMCs).





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

# ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΚΑΙ Cu

Με τον όρο «διάβρωση» ορίζεται η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του (ISO 8044, 1986).

Η αντιμετώπιση της διάβρωσης έχει μεγάλη σημασία, καθώς οι συνέπειές της επηρεάζουν τον τομέα της ασφάλειας, την οικονομία και την εξοικονόμηση ενέργειας. Στόχος κάθε μεθόδου προστασίας είναι η αποτροπή της διάβρωσης, εμποδίζοντας την πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών δράσεων που οδηγούν στη διάλυση και προσβολή των μετάλλων. Μεταξύ των μεθόδων προστασίας για την αντιμετώπιση της διάβρωσης συγκαταλέγονται οι μέθοδοι επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού με εφαρμογή επιστρωμάτων ή επιφανειακών κατεργασιών, με στόχο την προστασία του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον [Παντελής κ.ά. 2012].

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση κράματος Ti6Al4V και επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού Ti. Επίσης, εξετάζεται η συμπεριφορά σε διάβρωση σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και επικάλυψης καθαρού Cu. Για την πραγματοποίηση των δοκιμών διάβρωσης εφαρμόστηκαν ηλεκτροχημικές μέθοδοι σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl.

## 5.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 5.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάβρωση των μετάλλων είναι μία ηλεκτροχημική διεργασία που περιλαμβάνει την οξειδωση του μετάλλου και ως εκ τούτου τη φθορά της μεταλλικής κατασκευής και την απώλεια του υλικού. Γενικά, κατά την εμφάνιση του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (διαβρωτικό μέσο), στην επιφάνεια του μετάλλου λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Στην απλούστερη περίπτωση, στην επιφάνεια ενός μετάλλου M που βρίσκεται εμβαπτισμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον που περιέχει το οξειδωτικό Ox, λαμβάνουν χώρα οι εξής οξειδοαναγωγικές δράσεις:



όπου Red η ανηγμένη μορφή του οξειδωτικού και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων (e) που ανταλλάσσονται. Η πρώτη αντίδραση παριστάνει την οξείδωση (ηλεκτροδιάλυση) του μετάλλου και η δεύτερη την αναγωγή του οξειδωτικού Ox (π.χ. H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δράσεις αυτές (οξείδωση και αναγωγή) λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στην επιφάνεια του μετάλλου M [Καραντώνης].

Η δημιουργία ανοδικών και καθοδικών περιοχών και η ροή ρεύματος λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, αλλά κατά τη χρονική εξέλιξη του φαινομένου είναι δυνατόν να συμβούν και άλλες δράσεις. Λόγω της ύπαρξης των ανιόντων του διαβρωτικού μέσου και καθώς τα μεταλλικά ιόντα συνεχίζουν να εγκαταλείπουν το μεταλλικό πλέγμα και να εμπουτίζουν το διάλυμα είναι δυνατό να σχηματιστεί άλας που θα επικαθήσει στην επιφάνεια του μετάλλου. Είναι επίσης δυνατό να σχηματιστούν οξείδια, τα οποία δημιουργούν αδιάλυτα επιστρώματα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια [Κουλουμπή].

### 5.1.2 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΜΙΚΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

#### 5.1.2.1 Γραμμική πόλωση και αντίσταση πόλωσης

Έστω ότι στην επιφάνεια ενός μετάλλου συμβαίνουν οι δράσεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις (1) και (2). Θεωρώντας ότι στο υλικό εφαρμόζεται ένα δυναμικό E, τότε το ρεύμα που ρέει από το σύστημα θα είναι,

$$i = i_a - i_c = zFk_a \exp\left(\frac{a_a zF}{RT} E\right) - zFk_c c_{ox} \exp\left(-\frac{a_c zF}{RT} E\right) \quad (3)$$

όπου k<sub>a</sub> και k<sub>c</sub> είναι οι σταθερές της αντίδρασης Εξ. (1) και (2), αντίστοιχα,

$c_{Ox}$  η συγκέντρωση του Ox στην επιφάνεια του μετάλλου,

$a_a$  και  $a_c$  οι παράγοντες συμμετρίας της ανοδικής και καθοδικής δράσης,

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία (K), F η σταθερά του Faraday (96490 Cb/mole,) και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων.

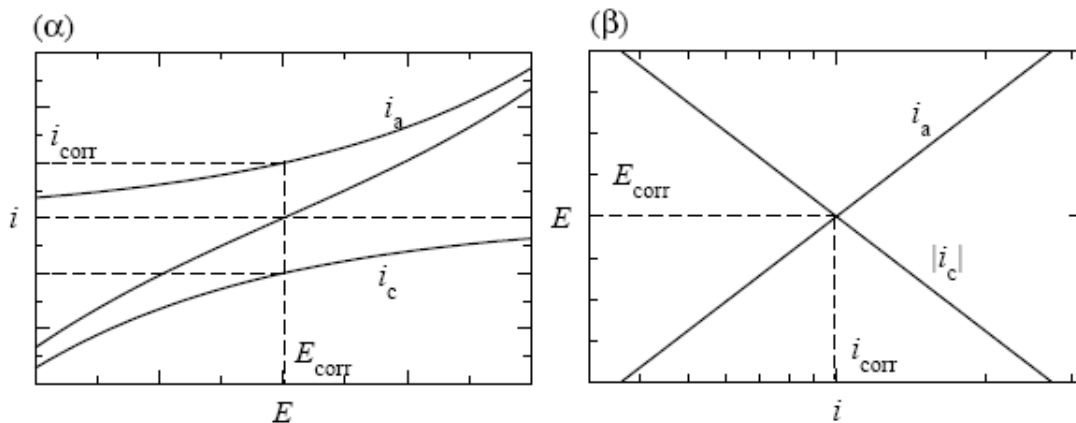
Στην περίπτωση που το  $i = 0$ , από την εξίσωση (3) προκύπτει,

$$i_a = i_c \quad (4)$$

ή αλλιώς,

$$zFk_a \exp\left(\frac{a_a zF}{RT} E_{corr}\right) = zFk_c c_{ox} \exp\left(-\frac{a_c zF}{RT} E_{corr}\right) = i_{corr} \quad (5)$$

όπου  $E_{corr}$  είναι το δυναμικό για το οποίο  $i = 0$  και  $i_{corr}$  είναι η τιμή του ανοδικού,  $i_a$ , και καθοδικού,  $i_c$ , ρεύματος στο δυναμικό  $E_{corr}$ . Μία σχηματική αναπαράσταση των  $i_{corr}$  και  $E_{corr}$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1α. Στο Σχήμα 5.1β παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα σε ημιλογαριθμική κλίμακα (διάγραμμα Evans) όπου το  $E_{corr}$  και  $i_{corr}$  μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα από το σημείο τομής του ανοδικού,  $i_a$  και καθοδικού,  $|i_c|$ , ρεύματος [Κουλουμπή].



**Σχήμα 5.1:** α) Μεταβολή του ρεύματος σε ένα σύστημα που συμβαίνει μία ανοδική και μία καθοδική δράση. Το ρεύμα της ανοδικής δράσης είναι  $i_a$  και της καθοδικής δράσης  $i_c$ . Για την τιμή του δυναμικού  $E = E_{corr}$  το ρεύμα είναι  $i=0$  και  $i_a = |i_c| = i_{corr}$ . β) μεταβολή του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος ως προς το δυναμικό σε ημιλογαριθμική κλίμακα (διάγραμμα Evans) [Κουλουμπή].

Αντικαθιστώντας την Εξ. (5) στην Εξ. (3) έχουμε,

$$i = i_{corr} \left( e^{\frac{a_a zF}{RT}(E-E_{corr})} - e^{-\frac{a_c zF}{RT}(E-E_{corr})} \right) \quad (6)$$

Όταν το  $E$  δε διαφέρει πολύ από το  $E_{corr}$ , τότε κάθε εκθετικός όρος της Εξ. (6) μπορεί να αναλυθεί σε μια σειρά Taylor<sup>1</sup>, όπου μπορούν να αγνοηθούν οι όροι ανώτερης τάξης. Έτσι η Εξ. (6) γράφεται:

<sup>1</sup> Η σειρά Taylor της συνάρτησης στο σημείο  $\chi_0$  είναι:  $e^{a(\chi-\chi_0)} = 1 + a(\chi-\chi_0) + \dots$

$$i = i_{corr} \left( \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right) (E - E_{corr}) \quad (7)$$

όπου  $\beta_a = \frac{RT}{\alpha_a zF}$  (αντίστοιχα και για το  $\beta_c$ ), όταν η εξάρτηση του δυναμικού  $E$  εκφράζεται ως προς το λογάριθμο  $\ln i$ .

Όταν η εξάρτηση του δυναμικού  $E$  εκφράζεται ως προς το λογάριθμο  $\log i$ , οι σταθερές  $\beta_a$  και  $\beta_c$  (παράγοντες Tafel, §5.1.2.2) ορίζονται ως

$$\beta_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha_a zF} \quad (8.1) \quad \text{και} \quad \beta_c = 2.303 \frac{RT}{\alpha_c zF} \quad (8.2)$$

Σημειώνεται πως στις εξισώσεις που ακολουθούν, θα χρησιμοποιούνται οι παράγοντες  $\beta_a$  και  $\beta_c$  όπως δίνονται στις σχέσεις (8.1) και (8.2).

Στη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης, το δυναμικό  $E$  παριστάνεται σε διάγραμμα ως προς την πυκνότητα ρεύματος  $i$ . Συνεπώς, η Εξ. (7) μπορεί να γραφεί ως

$$E = \frac{i(\beta_a \beta_c)}{i_{corr}(\beta_a + \beta_c)} + E_{corr} \quad (9)$$

Η κλίση της Εξ. (9) είναι η αντίσταση πόλωσης,

$$R_p = \left. \frac{E - E_{corr}}{i} \right|_{E \rightarrow E_{corr}} \quad (10)$$

και δίνεται από τη σχέση,

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{i_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad (11)$$

Η αντίσταση πόλωσης αποτελεί ένα ηλεκτροχημικό μέγεθος που προσδιορίζει το ρυθμό διάβρωσης ενός υλικού. Συχνά σχετίζεται με την τεχνική γραμμικής πόλωσης, που αποτελεί μία ταχύτατη (συγκριτικά) τεχνική, σχεδόν μη καταστρεπτική. Με τον όρο πόλωση ή υπέρταση εκφράζεται η διαφορά του δυναμικού από το δυναμικό διάβρωσης. Ο προσδιορισμός της αντίστασης πόλωσης πραγματοποιείται με μεταβολή του δυναμικού  $E$  κοντά στο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr} \pm 20\text{mV}$ ) και καταγραφή του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$ . Η κλίση της γραμμικής καμπύλης  $E$  ως προς  $i$  ορίζεται ως η αντίσταση πόλωσης  $R_p$  [Κουλουμπή, PowerSuite manual].

### 5.1.2.2 Μέθοδος Tafel

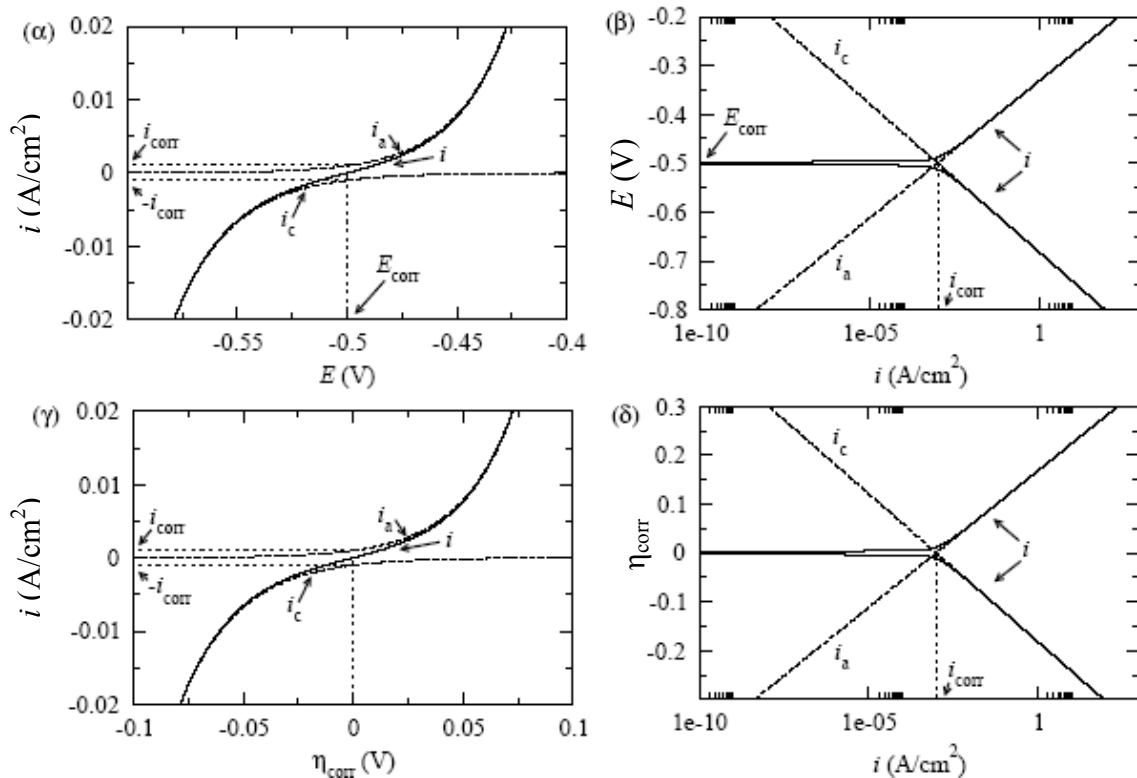
Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στην §5.1.2.1 [Εξ.(6)], η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό είναι

$$i = i_{corr} \left( e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}} - e^{-\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}} \right) \quad (12)$$

όπου  $i_{corr}$  η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $E_{corr}$  το δυναμικό διάβρωσης και  $\beta_a, \beta_c$  οι παράγοντες Tafel. Από την Εξ. (12) παρατηρούνται τα εξής:

- Ο όρος  $i_a = i_{corr} e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}}$  παριστά το ρεύμα της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου (ανοδική δράση)
- Ο όρος  $i_c = -i_{corr} e^{-\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}}$  παριστά το ρεύμα της αναγωγής των ειδών  $Ox$  (καθοδική δράση)
- Όταν  $i = 0$ , τότε το δυναμικό του μετάλλου είναι ίσο με το δυναμικό διάβρωσης,  $E=E_{corr}$
- Όταν  $i = 0$  (δηλαδή όταν  $E = E_{corr}$ ), το ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης και το ρεύμα της αναγωγής ταυτίζονται με το ρεύμα διάβρωσης,  $i_a = |i_c| = i_{corr}$

Στο Σχήμα 5.2α και γ παρουσιάζεται η εξάρτηση των  $i$ ,  $i_a$  και  $i_c$  ως προς το δυναμικό  $E$  και την υπέρταση  $\eta_{corr} = E - E_{corr}$ , καθώς και οι τιμές που αντιστοιχούν στο  $E_{corr}$  και στο  $i_{corr}$  [Καραντώνης]. Για να μετρηθεί το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  αρκεί να εμβαπτιστεί το μέταλλο στο διαβρωτικό μέσο και να μετρηθεί το δυναμικό του ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο ρυθμός (ταχύτητα) διάβρωσης υπό αυτές τις συνθήκες, δηλαδή όταν  $E=E_{corr}$ , δίνεται από την πυκνότητα ρεύματος  $i_{corr}$ . Ο προσδιορισμός του  $i_{corr}$  πραγματοποιείται πειραματικά με τη μέθοδο Tafel [Καραντώνης].



**Σχήμα 5.2:** α) Εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος  $i_a$ , του καθοδικού ρεύματος  $i_c$  και του ολικού ρεύματος  $i$  από το δυναμικό  $E$ , β) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από το δυναμικό  $E$  (διάγραμμα Evans), γ) εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος  $i_a$ , του καθοδικού ρεύματος  $i_c$  και του ολικού ρεύματος  $i$  από την υπέρταση  $\eta_{corr}$  και δ) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση  $\eta$  (διάγραμμα Evans) [Καραντώνης].



Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό  $E$  είναι πολύ ανοδικότερο (θετικότερο) από το δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{corr}}$ , τότε ο δεύτερος όρος της Εξ. (12) τείνει στο μηδέν. Συνεπώς, η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό γράφεται,

$$i = i_{\text{corr}} e^{\frac{\eta_{\text{corr}}}{\beta_a}} \quad (13)$$

όπου  $\eta_{\text{corr}} = E - E_{\text{corr}}$  η υπέρταση διάβρωσης. Από την Εξ. (13) προκύπτει για διάγραμμα  $E$  ως προς  $\log i$ :

$$\eta_a = -\beta_a \log i_{\text{corr}} + \beta_a \log i \quad (14)$$

$$\text{όπου } \beta_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha_a zF} \quad (8.1)$$

Η Εξ.(14) είναι γνωστή ως *ανοδική εξίσωση Tafel*. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος ως προς την υπέρταση  $\eta_{\text{corr}}$  είναι γραμμική με κλίση  $\beta_a$  και τετμημένη επί της αρχής  $\beta_a \log i_{\text{corr}}$ . Συνεπώς, το ρεύμα διάβρωσης  $i_{\text{corr}}$ , καθώς και ο ανοδικός παράγοντας Tafel  $\beta_a$ , μπορούν να προσδιορισθούν εάν μεταβληθεί το δυναμικό  $E$  ανοδικά και καταγραφεί το ρεύμα  $i$  (Σχήμα 5.2β και δ) [Καραντώνης, Παντελής κ.ά. 2012, Corrosion 1995].

Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό  $E$  είναι πολύ καθοδικότερο (αρνητικότερο) από το δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{corr}}$ , τότε ο πρώτος όρος της Εξ. (11) τείνει στο μηδέν. Συνεπώς, η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό γράφεται,

$$-i = i_{\text{corr}} e^{\frac{-\eta_{\text{corr}}}{\beta_c}} \quad (15)$$

και προκύπτει για διάγραμμα  $E$  ως προς  $\log i$ :

$$\eta_c = -\beta_c \log i_{\text{corr}} + \beta_c \log |i| \quad (16)$$

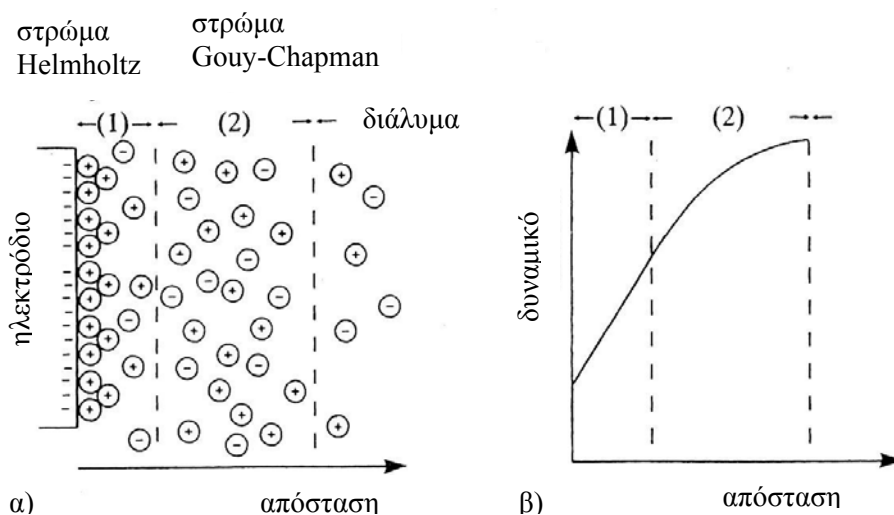
$$\text{όπου } \beta_c = 2.303 \frac{RT}{\alpha_c zF} \quad (8.2)$$

Η Εξ.(16) είναι γνωστή ως *καθοδική εξίσωση Tafel*. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος ως προς την υπέρταση  $\eta_{\text{corr}}$  είναι γραμμική με κλίση  $\beta_c$  και τετμημένη επί της αρχής  $\beta_c \log i_{\text{corr}}$ . Συνεπώς, το ρεύμα διάβρωσης  $i_{\text{corr}}$ , καθώς και ο καθοδικός παράγοντας Tafel  $\beta_c$ , μπορούν να προσδιορισθούν εάν μεταβληθεί το δυναμικό  $E$  καθοδικά και καταγραφεί το ρεύμα  $i$  (Σχήμα 5.2β και δ) [Καραντώνης, Παντελής κ.ά. 2012, Corrosion 1995].

### 5.1.3 ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

Όταν το μέταλλο βυθίζεται στον υδατικό ηλεκτρολύτη η μη-ομογενής κατανομή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη ονομάζεται διπλοστοιβάδα (Σχήμα 5.3α). Η διπλοστοιβάδα αποτελείται από δύο τμήματα: ένα συμπαγές και ένα λιγότερο πυκνό στρώμα. Το συμπαγές στρώμα ονομάζεται διπλοστοιβάδα Helmholtz και βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου, όπου η κατανομή του φορτίου και συνεπώς και του δυναμικού παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του

ηλεκτροδίου. Το λιγότερο πυκνό εξωτερικό στρώμα, ονομάζεται στοιβάδα Gouy – Charman, και εμφανίζεται στις περιοχές όπου το δυναμικό έχει εκθετική σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της διπλοστοιβάδας, δηλαδή η πυκνότητα των φορτίων, εξαρτώνται από το δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο. Μπορεί επίσης να υπάρξει κατάσταση ισορροπίας, σύμφωνα με το Σχήμα 5.3β [Corrosion 1995].



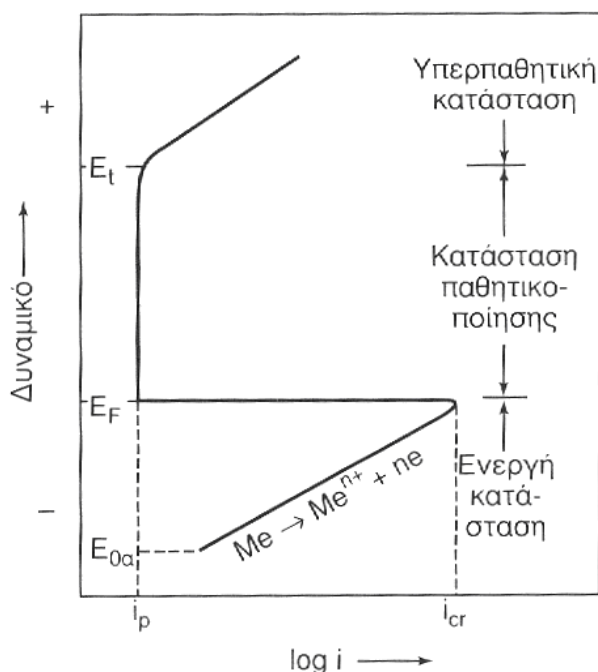
**Σχήμα 5.3:** Η διπλοστοιβάδα: α) η κατανομή των ιόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου που δρά ως κάθοδος και β) η μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την απόσταση [Corrosion 1995].

#### 5.1.4 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Η παθητική συμπεριφορά μετάλλων και κραμάτων προκύπτει όταν στην επιφάνειά τους δημιουργείται ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα. Ως παθητικοποίηση ορίζεται η κατάσταση αντοχής σε διάβρωση εξαιτίας της δημιουργίας λεπτού επιφανειακού στρώματος, υπό συνθήκες οξειδωσης με υψηλή ανοδική πόλωση. Στην παθητική κατάσταση, ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου είναι πολύ χαμηλός. Συχνά, η μείωση του ρυθμού διάβρωσης κατά τη μετάβαση από τη δραστική στην παθητική κατάσταση είναι της τάξης  $10^4$  έως  $10^6$ . Η συμπεριφορά των παθητικοποιήσιμων μετάλλων και κραμάτων μεταβάλλεται καθώς το δυναμικό και η ανοδική πόλωση αυξάνονται (Σχήμα 5.4).

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός παθητικοποιήσιμου κράματος. Όταν το δυναμικό διάβρωσης παίρνει τιμές μεγαλύτερες του δυναμικού  $E_{oa}$ , αλλά μικρότερες του δυναμικού  $E_F$ , που καλείται δυναμικό Flade, η σχέση δυναμικού - έντασης ρεύματος ακολουθεί το νόμο του Tafel, ενώ το ρεύμα διάβρωσης ελέγχεται από τις ανοδικές και τις καθοδικές υπερτάσεις. Όταν το ρεύμα παίρνει την κρίσιμη τιμή του ( $i_{cr}$ ), τότε το δυναμικό παίρνει την τιμή Flade ( $E_F$ ). Για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες της  $E_F$  και έως μια τιμή  $E_t$ , το ρεύμα διάβρωσης

σταθεροποιείται στην τιμή  $i_p$ , που αντιστοιχεί σε ρεύμα διάβρωσης σε κατάσταση παθητικοποίησης. Όταν το δυναμικό υπερβεί την τιμή  $E_t$ , το κράμα περνά σε μια υπερπαθητική κατάσταση, το ρεύμα διάβρωσης αυξάνεται εκ νέου, ενώ το στρώμα παθητικοποίησης καταστρέφεται [Παντελής κ.ά. 2012 ].



Σχήμα 5.4: Καμπύλη ανοδικής πόλωσης παθητικοποιήσιμου μετάλλου [Παντελής κ.ά. 2012 ].

## 5.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 5.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

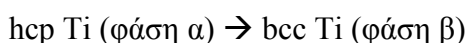
Τα δοκίμια με επικαλύψεις ψυχρού ψευκασμού Ti, Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση με την εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων. Ειδικότερα, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και της Ανοδικής Πόλωσης (Anodic Polarization). Στόχος των πειραματικών δοκιμών ήταν η σύγκριση της αντοχής στη διάβρωση των επικαλυμμένων και μη δοκιμίων (επικάλυψη Ti και υπόστρωμα Ti6Al4V), καθώς και η διερεύνηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση των ίδιων των επικαλύψεων (Ti, Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται αρχικά η βιβλιογραφική ανασκόπηση σε θέματα διάβρωσης των αντίστοιχων επικαλύψεων. Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τη μελέτη των πειραματικών δοκιμών, δηλαδή οι πιθανές αντιδράσεις, τα διαγράμματα Roubaix, οι καμπύλες πόλωσης και οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων (δυναμικό διάβρωσης, ρεύμα διάβρωσης και ρυθμός διάβρωσης).

## 5.2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ

### 5.2.2.1 Γενικά

Το τιτάνιο και τα κράματά του παρουσιάζουν έναν εξαιρετικό συνδυασμό φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων που τα καθιστούν άριστη επιλογή για πολλές εφαρμογές. Η πυκνότητα του τιτανίου είναι χαμηλή (4,54 g/cm<sup>3</sup>) και βρίσκεται μεταξύ των τιμών του σιδήρου και του αλουμινίου. Ωστόσο, ο λόγος μηχανικής αντοχής/πυκνότητα του τιτανίου είναι πολύ μεγαλύτερος από εκείνον των άλλων μετάλλων. Η αντοχή σε διάβρωση του τιτανίου και των κραμάτων του είναι πολύ καλή –καλύτερη και από αυτήν του ανοξείδωτου χάλυβα. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία παθητικοποιημένου στρώματος TiO<sub>2</sub>, το οποίο παραμένει αναλλοίωτο μέχρι τους 535°C. Για τα κράματα τιτανίου σε εμφυτεύματα έχει διαπιστωθεί ότι, όταν το φιλμ TiO<sub>2</sub> είναι σταθερό, η αντοχή σε διάβρωση είναι καλύτερη και η απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων από τα κράματα είναι μικρότερη. Επιπλέον, το τιτάνιο είναι αδρανές σε χλωριούχες ενώσεις, οι οποίες συναντώνται συνήθως σε διαβρωτικό περιβάλλον. Τα κράματα τιτανίου έχουν καλή μηχανική αντοχή μέχρι τους 700°C και παρουσιάζουν καλή αντοχή σε θραύση σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες των 0°C). Τα υλικά αυτά βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην αεροναυπηγική, στην αεροδιαστημική, στην προσθετική ιατρική και στη χημική βιομηχανία [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Hsu et al. 2004, Kawakita et al. 2006b]. Επίσης, το Ti και τα κράματά του έχουν άριστη αντοχή σε διάβρωση σε περιβάλλον θαλασσινού νερού και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προστασία κατασκευών από χάλυβα [Wang et al. 2007].

Στους 882°C το τιτάνιο υφίσταται τον αλλοτροπικό μετασχηματισμό:



Τα διφασικά κράματα α+β είναι τα κράματα τιτανίου με τις περισσότερες εφαρμογές. Επιδέχονται θερμικές κατεργασίες σκλήρυνσης με κατακρήμνιση και γήρανση, οι οποίες προσδίδουν στο υλικό υψηλές μηχανικές αντοχές, χωρίς να ελαττώνουν την καλή του ολκιμότητα. Το κράμα Ti-6Al-4V είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο, γιατί συνδυάζει υψηλή αντοχή, σκληρότητα, συγκολλησιμότητα και κατεργασιμότητα. Μορφοποιείται εν θερμώ και παρουσιάζει την ιδιότητα της ευπλαστότητας [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].

### 5.2.2.2 Επικαλύψεις

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το τιτάνιο είναι ιδιαίτερα γνωστό για την υψηλή αντίστασή του σε διάβρωση. Αυτή η ιδιότητά του οφείλεται στο σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος οξειδίου που καλύπτει την επιφάνεια του μετάλλου, όταν εκτίθεται σε οξειδωτικό περιβάλλον. Οι επικαλύψεις τιτανίου μπορούν να προστατεύσουν ένα

μεταλλικό υπόστρωμα από ηλεκτροχημική διάβρωση, μόνο εφόσον το πορώδες είναι χαμηλό. Έχει διαπιστωθεί ότι το ψευκασμένο τιτάνιο έχει χαμηλότερη αντοχή σε διάβρωση από το συμπαγές τιτάνιο. Οι παραμένουσες τάσεις που μπορεί να αναπτύσσονται κατά τον ψευκασμό και το πορώδες της επικάλυψης μπορεί να είναι οι λόγοι αυτής της διαφοράς [Valente et al. 2008]. Ωστόσο, επικαλύψεις Ti με πορώδες και τραχύτητα χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εμφυτεύματα. Οι επικαλύψεις αυτές αναμένεται να δράσουν ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του οστού και του εμφυτεύματος από κράματα όπως Ti6Al4V ή ανοξείδωτους χάλυβες [Kawakita et al. 2006b].

Στη μελέτη του Sun [Sun 2004] τροποποιήθηκε η επιφάνεια κραμάτων αλουμινίου, ώστε να ενισχυθεί η αντοχή σε διάβρωση και να ελαττωθεί η διάβρωση με βελονισμούς. Η τεχνική που εφαρμόστηκε, περιελάμβανε την απόθεση επικάλυψης τιτανίου στην επιφάνεια του κράματος αλουμινίου (με magnetron sputtering) και στη συνέχεια θερμική οξείδωση της επικάλυψης. Η θερμική οξείδωση οδήγησε στο σχηματισμό ενός συμπαγούς στρώματος TiO<sub>2</sub> στην επιφάνεια της επικάλυψης, που παρείχε άριστη αντοχή σε διάβρωση. Επιπλέον, η θερμική οξείδωση συνέβαλε θετικά στην αντίδραση τιτανίου-αλουμινίου στη διεπιφάνειά τους και στο σχηματισμό μεσομεταλλικών ενώσεων Ti-Al για την ενίσχυση της αντοχής πρόσφυσης επικάλυψης-υποστρώματος.

Πιο αναλυτικά, το υπόστρωμα Al και η επικάλυψη Ti εξετάστηκαν σε διάλυμα 3% κ.β. NaCl και ελήφθησαν καμπύλες ανοδικής πόλωσης. Στο κράμα Al παρατηρήθηκε ταχεία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης σε δυναμικά λίγο μεγαλύτερα από το δυναμικό διάβρωσης. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια του κράματος. Η απόθεση της επικάλυψης τιτανίου στην επιφάνεια του αλουμινίου μετατόπισε το δυναμικό διάβρωσης σε λιγότερο αρνητικές τιμές και βελτίωσε την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς<sup>2</sup> του αλουμινίου. Επιπλέον, μειώθηκε η πυκνότητα του ρεύματος στην ανοδική περιοχή κατά περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους, κάτι που είναι πολύ σημαντικό [Sun 2004].

Η άριστη αντοχή σε διάβρωση του τιτανίου βελτιώθηκε περαιτέρω με τη θερμική οξείδωση. Η θερμική οξείδωση μείωσε την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης της επικάλυψης τιτανίου από μία έως δύο τάξεις μεγέθους. Οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (έως 700°C) και οι μικροί χρόνοι οξείδωσης (2 έως 5 ώρες) ήταν πιο αποτελεσματικοί στη μείωση του ρεύματος διάβρωσης και στη μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Η σημαντική ενίσχυση της αντοχής

---

<sup>2</sup> Η διάβρωση με βελονισμούς αποτελεί εντοπισμένη μορφή προσβολής με αποτέλεσμα τη δημιουργία οπών, κρατήρων και εσοχών στο μέταλλο, οι οποίες πολύ συχνά συγκαλύπτονται από τα προϊόντα της διάβρωσης. Οι βελονισμοί είναι συχνά μικροί στην επιφάνεια και δεν γίνονται αντιληπτοί μέχρι να συμβεί η αστοχία. Αυτού του είδους η διάβρωση εμφανίζεται σε μέταλλα και κράματα (π.χ. ανοξείδωτοι χάλυβες, σίδηρος, αλουμίνιο) τα οποία παθητικοποιούνται περισσότερο ή λιγότερο σε περιβάλλον που περιέχει ιόντα Cl, Br, I, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου υπερβαίνει μία κρίσιμη τιμή δυναμικού (δυναμικό βελονισμού). Η παρουσία χλωριόντων για παράδειγμα προκαλεί την καταστροφή του στρώματος παθητικοποίησης, με αποτέλεσμα την έναρξη εντοπισμένης διάβρωσης [Παντελής κ.ά. 2012].



σε διάβρωση που παρατηρήθηκε μετά τη θερμική οξείδωση, σχετιζόταν με το σχηματισμό του στρώματος TiO<sub>2</sub>. Είναι γενικότερα γνωστό ότι, το συμπαγές φιλμ TiO<sub>2</sub> στο τιτάνιο και τα κράματά του προστατεύει από τη διάβρωση σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος [Sun 2004].

Επίσης, για επικαλύψεις τιτανίου ψευκασμού πλάσματος σε χαμηλή πίεση (LPPS) ή κενό (VPS) έχει αναφερθεί αντοχή σε διάβρωση παρόμοια με αυτή του bulk τιτανίου, εφόσον χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες ψευκασμού (συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης). Η αντοχή σε διάβρωση μπορεί να βελτιωθεί εάν πραγματοποιηθεί κατεργασία με laser των επικαλύψεων Ti LPPS [Kawakita et al. 2006b].

Έχει γίνει προσπάθεια να βελτιωθεί η αντοχή σε διάβρωση χαραγής κραμάτων Ni μέσω του ψευκασμού Ti με φλόγα υψηλής ταχύτητας (HVOF). Το εξάρτημα που ψευκαστήκε, εξετάστηκε για ένα έτος σε θαλασσινό νερό που έρεε. Παρατηρήθηκε ελαφρά διάβρωση παρά το γεγονός ότι η επικάλυψη περιείχε οξείδια και πορώδες. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η αντοχή σε διάβρωση επικαλύψεων τιτανίου ψευκασμού φλόγας ήταν ικανοποιητική παρά τη σημαντική οξείδωσή τους, όταν έγινε η κατάλληλη σφράγιση του πορώδους. Με την τεχνική του ψυχρού ψευκασμού μπορεί να παραχθούν πορώδεις επικαλύψεις τιτανίου, χωρίς όμως σημαντική οξείδωση. Η πυκνότητα των επικαλύψεων αυτών μπορεί να βελτιωθεί με κατεργασία τους μετά τον ψευκασμό, όπως π.χ. με μηχανουργική κατεργασία [Kawakita et al. 2006b].

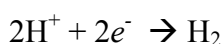
Στην εργασία των Kawakita et al. [Kawakita et al. 2006b] ψευκαστήκε σκόνη τιτανίου χρησιμοποιώντας την τεχνική HVOF. Παρόλο που οι τομές των επικαλύψεων φαίνονταν σχετικά συμπαγείς, υπήρχε ανοικτό πορώδες. Η μηχανική λείανση-στίλβωση που έγινε, ήταν αποτελεσματική για την εξάλειψη του πορώδους κοντά στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Η προστασία από τη διάβρωση διήρκησε ένα μήνα σε τεχνητό θαλασσινό νερό στα πλαίσια των εργαστηριακών δοκιμών.

### **5.2.2.3 Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση της επικάλυψης ψυχρού ψευκασμού Ti και του υποστρώματος Ti6Al4V**

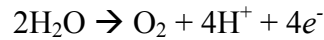
#### **5.2.2.3.1 Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix**

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι πιθανές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, τόσο στη σταθερή κατάσταση του δοκιμίου (ανοικτό κύκλωμα), όσο και κατά την ανοδική και την καθοδική πόλωση. Για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις Ti οι πιθανές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες [Corrosion 1995]:

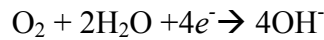
Η αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίου H<sub>2</sub> (κυρίως σε όξινα διαλύματα):



Η οξειδωση του νερού προς απελευθέρωση αερίου οξυγόνου:



Καθώς και η δημιουργία υδροξυλιόντων (κυρίως σε ουδέτερα-αλκαλικά διαλύματα):

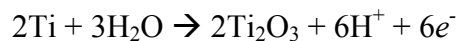


Κατά την ανοδική ή την καθοδική πόλωση, ή ακόμα και στην περίπτωση του ανοικτού κυκλώματος πραγματοποιείται αντίδραση μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου και του οξυγόνου. Δεδομένου ότι το Ti παθητικοποιείται αμέσως μετά την επαφή του με το O<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, κατά την ανοδική πόλωση, ιόντα του μετάλλου μεταφέρονται διαμέσου του στρώματος οξειδίου με σταθερό ρυθμό, στην ανοδική αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια οξειδίου - ηλεκτρολύτη. Το οξείδιο TiO σχηματίζεται με βάση την αντίδραση [Ionescu]:

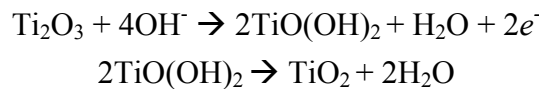


Κατά την ανοδική πόλωση ο ρυθμός προσβολής του παθητικού στρώματος είναι χαμηλός, αυξάνεται ωστόσο με την παρουσία ιόντων Cl<sup>-</sup>.

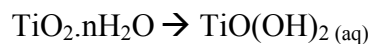
Αμέσως μόλις δημιουργείται το στρώμα του TiO, πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση οξειδωσης σε τρισθενή κατάσταση [Ionescu]:



Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Ionescu] σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Η διάλυση του στρώματος του οξειδίου οφείλεται στην υδρόλυση του ενυδατωμένου TiO<sub>2</sub> [Ionescu]:



Όπως είναι γνωστό, τα παθητικά στρώματα αποτελούν εμπόδιο έναντι της διάβρωσης. Ωστόσο, ιόντα όπως αυτά του Cl<sup>-</sup> μπορεί να προκαλέσουν τοπική αστοχία του παθητικού στρώματος, να διαχυθούν μέσα στο οξείδιο και τελικά να προκαλέσουν την ανοδική του διάλυση [Ionescu]. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο σε πορώδη στρώματα, όπως αυτά των πειραμάτων της παρούσας διατριβής.

Προκειμένου να μελετηθούν θερμοδυναμικά τα φαινόμενα της διάβρωσης που παρατηρήθηκαν στα πειράματα της διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα δυναμικού – pH. Η κατασκευή των διαγραμμάτων Pourbaix, βασίζεται στην εξίσωση του Nernst [Corrosion 1995]:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{προϊοντα}]}{[\text{αντιδρωντα}]} \quad (17)$$

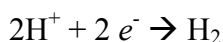
όπου E<sup>o</sup> το πρότυπο δυναμικό. Εισάγοντας τις τιμές T=298K και R=8.3143 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> και μετατρέποντας σε λογάριθμο του 10 προκύπτει:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{προϊοντα}]}{[\text{αντιδρωντα}]} \quad (18)$$

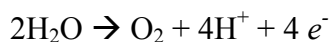
Τα διαγράμματα δυναμικού – pH (Pourbaix) μπορούν να θεωρηθούν ως χάρτες που δείχνουν τη σταθερότητα διαφόρων φάσεων, ανάλογα με τις συνθήκες της οξειδωτικής ικανότητας του διαλύματος και της οξύτητας ή αλκαλικότητας (pH) σε υδατικά ηλεκτροχημικά συστήματα. Οι γραμμές ορίων στα διαγράμματα διαχωρίζουν τις περιοχές σταθερότητας των φάσεων και προκύπτουν από την εξίσωση του Nernst. Στα διαγράμματα Pourbaix μετάλλων διακρίνονται οι περιοχές της *διάβρωσης*, της *μη προσβολής* και της *παθητικοποίησης* [Παντελής κ.ά. 2012].

Επίσης, στα διαγράμματα Pourbaix υπάρχουν διακεκομμένες γραμμές (Σχήμα 5.4), οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις παρακάτω αντιδράσεις, που μπορεί να συμβούν σε υδατικά διαλύματα:

1. Αναγωγή των ιόντων υδρογόνου για την απελευθέρωση αερίου υδρογόνου



2. Οξείδωση του νερού για την απελευθέρωση αερίου οξυγόνου

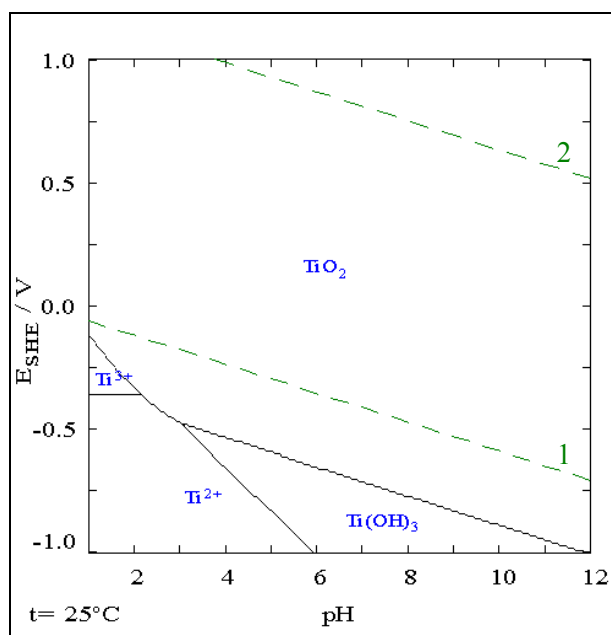


Κάτω από τη γραμμή “1” η πιο σταθερή φάση είναι το αέριο υδρογόνο, ενώ πάνω από αυτήν τα ιόντα υδρογόνου. Το αέριο υδρογόνο απελευθερώνεται πάντα στην κάθοδο για τιμές δυναμικού και pH της περιοχής κάτω από τη γραμμή “1”. Πάνω από τη γραμμή “2” η πιο σταθερή φάση είναι το αέριο οξυγόνο και απελευθερώνεται στην άνοδο για τιμές δυναμικού και pH της συγκεκριμένης περιοχής [Corrosion 1995].

Σύμφωνα με τον Marcel Pourbaix, ένα μέταλλο θεωρείται ότι διαβρώνεται όταν η συγκέντρωση των ιόντων του στο διάλυμα είναι  $\geq 10^{-6}\text{M}$ . Εάν η συγκέντρωση των ιόντων του είναι μικρότερη από την τιμή αυτή, τότε θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση μη προσβολής [Corrosion 1995].

Τα διαγράμματα Pourbaix παρουσιάζουν τις αντιδράσεις και τα προϊόντα των αντιδράσεων σε κατάσταση ισορροπίας, με την προϋπόθεση ότι όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, έχουν ληφθεί υπόψη. Τα διαγράμματα Pourbaix παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για την κατάσταση ισορροπίας των περισσότερων χημικών αντιδράσεων σε καθαρό νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζουν οι περιπτώσεις για τις οποίες η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη. Συνεπώς, το δυναμικό ή και το pH σε κάποιες περιπτώσεις θα μπορούσαν να ρυθμιστούν, ώστε να καταστεί θερμοδυναμικά αδύνατη η διάβρωση [Παντελής κ.ά. 2012].

Με βάση όλες τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς και τις εξισώσεις του Nernst, το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Ti-H<sub>2</sub>O είναι αυτό που φαίνεται στο Σχήμα 5.5. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος, προήλθαν από τη βάση δεδομένων [Roine].

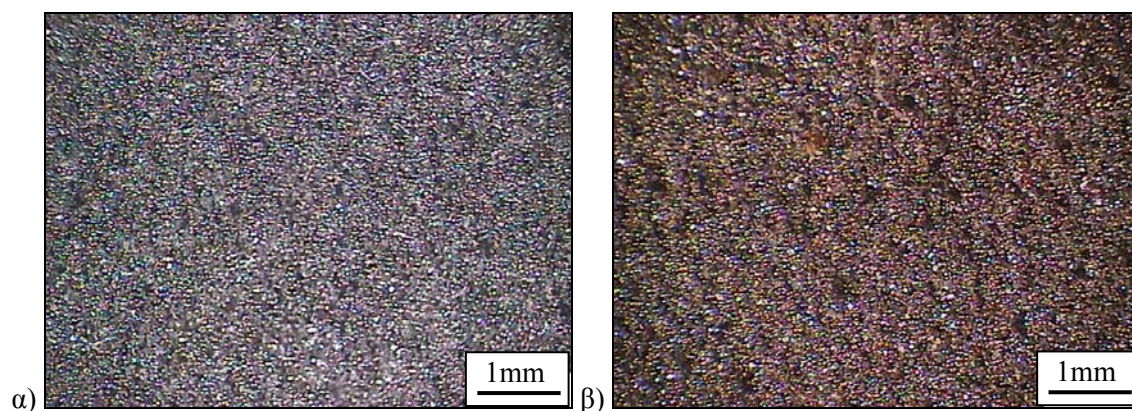


Σχήμα 5.5: Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Ti – H<sub>2</sub>O στους 25°C.

Το pH του ηλεκτρολύτη πριν τη δοκιμή διάβρωσης ήταν περίπου 6,5. Από το Σχήμα 5.5 είναι φανερό ότι για τις τιμές του δυναμικού των πειραμάτων και για τιμές του pH>6, η σταθερή φάση είναι το TiO<sub>2</sub>. Συνεπώς, δεν ήταν απαραίτητη η μέτρηση του pH μετά το τέλος των δοκιμών.

#### 5.2.2.3.2 Μελέτη των καμπυλών ανοδικής πόλωσης

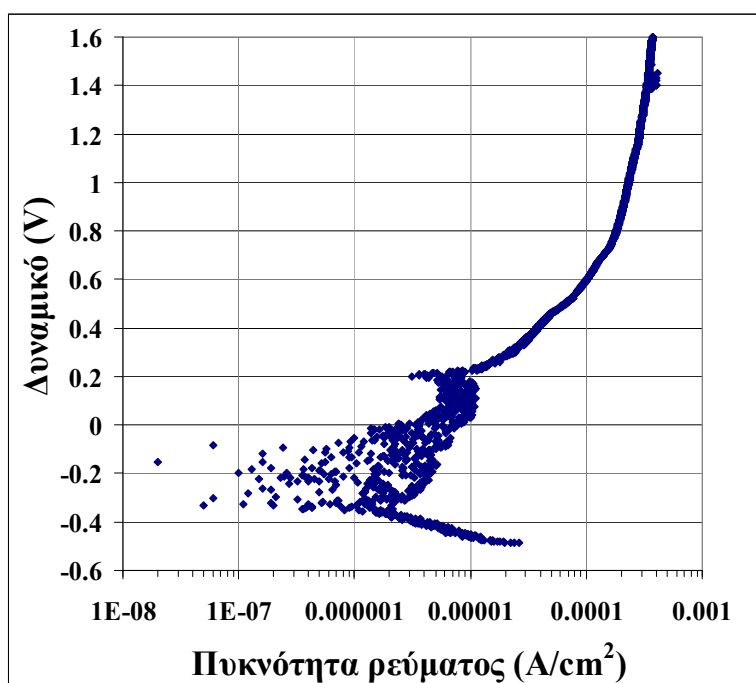
Στο Σχήμα 5.6 φαίνονται οι μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου όπως ήταν μετά τον ψυχρό ψεκασμό, αλλά και μετά τη δοκιμή διάβρωσης. Από τη μακροσκοπική παρατήρηση διαπιστώθηκε η επιφανειακή οξείδωση της επικάλυψης μετά την εφαρμογή της ανοδικής πόλωσης.



Σχήμα 5.6: Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου α) πριν και β) μετά από τη δοκιμή διάβρωσης.

Καμπύλες ανοδικής πόλωσης ελήφθησαν για το υπόστρωμα Ti-6Al-4V (Σχήμα 5.7) και για το δοκίμιο Ti-6Al-4V με επικάλυψη Ti (Σχήμα 5.8). Από την καμπύλη ανοδικής

πόλωσης του υποστρώματος Ti-6Al-4V (Σχήμα 5.7) προέκυψε ότι πάνω από το δυναμικό  $E=E_{\text{corr}}$ , το υλικό παρουσίασε αρχικά ανοδική δραστηκή συμπεριφορά. Σημειώνεται ότι επειδή παρατηρήθηκε αστάθεια-θόρυβος ως προς τις μεταβολές του δυναμικού-ρεύματος, δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια η τιμή του  $E_{\text{corr}}$  (από το διάγραμμα για  $i=0$  βρέθηκαν τιμές δυναμικού  $E_{\text{corr}}$  -183mV, αλλά και -324 mV). Συγκρίνοντας τις καμπύλες της πόλωσης με το διαγράμμα Pourbaix (Σχήμα 5.5), παρατηρείται ότι για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από περίπου -0,5V θα πρέπει να δημιουργείται σταθερό στρώμα οξειδίου. Στα πειράματα της διατριβής αυτής, το παθητικό στρώμα φαίνεται να σταθεροποιήθηκε για τιμές μεγαλύτερες από 0,2V και στη συνέχεια διατηρήθηκε σταθερό. Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή παθητικοποίησης ήταν από  $0,1 \times 10^{-4}$  έως  $0,4 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

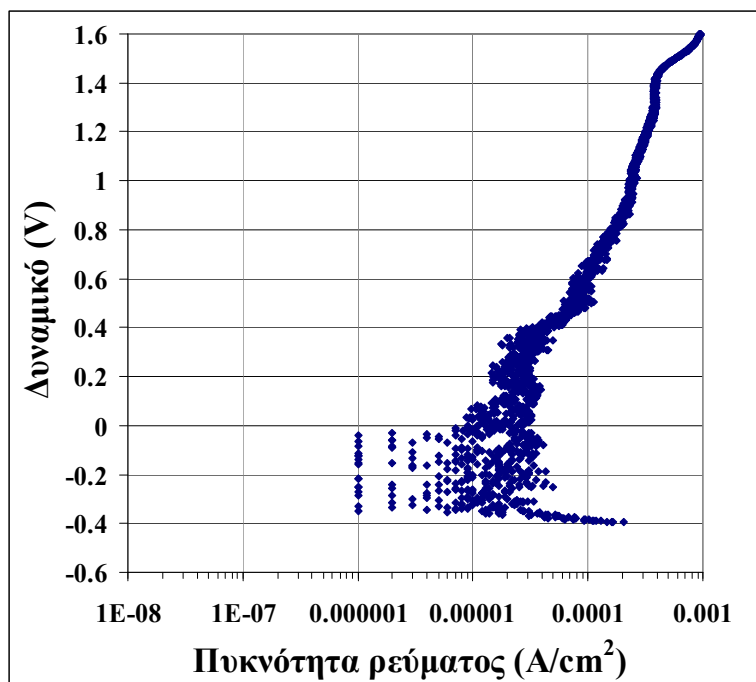


Σχήμα 5.7: Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιodynamικής) πόλωσης του κράματος Ti6Al4V (υπόστρωμα).

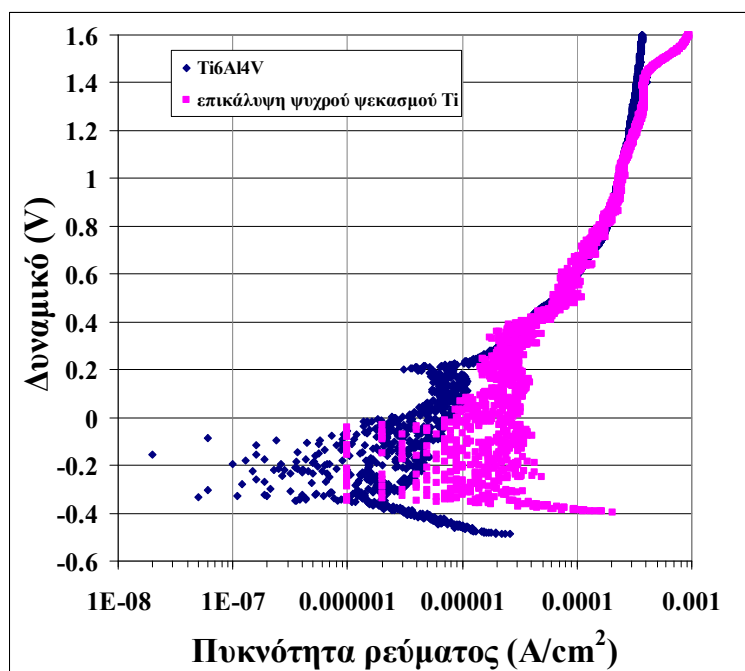
Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η καμπύλη ανοδικής πόλωσης της επικάλυψης Ti. Όπως παρατηρήθηκε και στην καμπύλη ανοδικής πόλωσης του Ti-6Al-4V, παρουσιάστηκε αστάθεια-θόρυβος στις μεταβολές του δυναμικού-ρεύματος. Έτσι, δεν κατέστη εφικτό να προσδιοριστεί με ακρίβεια η τιμή του δυναμικού  $E_{i=0}=E_{\text{corr}}$  για την επικάλυψη Ti, παρά μόνο ότι είχε τιμές από -90mV έως -298mV. Επίσης, από τη σύγκριση των καμπυλών ανοδικής πόλωσης της επικάλυψης Ti και του υποστρώματος (Σχήμα 5.9), είναι φανερό ότι το εύρος της αστάθειας του δυναμικού ήταν μεγαλύτερο στην καμπύλη της επικάλυψης. Το παθητικό στρώμα σχηματιζόταν και καταστρεφόταν και αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για τιμές δυναμικού έως 0,4V (Σχήματα 5.8 και 5.9). Όταν το δυναμικό αυξήθηκε σε τιμές μεγαλύτερες από 0,4V άρχισε να



σχηματίζεται το στρώμα της παθητικοποίησης. Ο σχηματισμός του σταθερού στρώματος οξειδίου σε υψηλότερο δυναμικό σε σχέση με το υπόστρωμα Ti6Al4V αποδόθηκε στο σχετικά υψηλό πορώδες της επικάλυψης (14%). Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή παθητικοποίησης ήταν από  $0,6 \times 10^{-4}$  έως  $0,4 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Στην τιμή του δυναμικού περίπου 1,4V συνέβη διάρρηξη του στρώματος παθητικοποίησης και ξεκίνησε η υπερπαθητική περιοχή του μετάλλου, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα (Σχήματα 5.7 και 5.9).



Σχήμα 5.8: Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης της επικάλυψης Ti.



Σχήμα 5.9: Σύγκριση καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του κράματος Ti6Al4V και της επικάλυψης Ti.

Παρατηρώντας συγκριτικά τις δύο καμπύλες πόλωσης (Σχήμα 5.9), διαπιστώθηκε ότι οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος στην ανοδική περιοχή ήταν υψηλότερες στην περίπτωση της επικάλυψης Ti σε σχέση με το υπόστρωμα Ti6Al4V. Συγκεκριμένα, οι τιμές του ρεύματος στην καμπύλη της επικάλυψης Ti ήταν από περίπου  $8 \times 10^{-6}$  έως  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  και στην καμπύλη του κράματος Ti6Al4V από περίπου  $1,5 \times 10^{-6}$  έως  $8,5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι η επικάλυψη είχε μεγαλύτερη και περισσότερο ενεργή επιφάνεια λόγω του πορώδους. Ωστόσο, στην περιοχή παθητικοποίησης των δύο καμπυλών οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος ήταν περίπου ίσες (από  $0,1 \times 10^{-4}$  έως  $0,4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  στο κράμα Ti6Al4V και από  $0,6 \times 10^{-4}$  έως  $0,4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  στην επικάλυψη Ti).

Όπως αναφέρθηκε, το υπόστρωμα Ti6Al4V αλλά και η επικάλυψη Ti παρουσίασαν παθητικοποίηση. Όμως, στην περίπτωση του υποστρώματος η περιοχή αυτή είχε μεγαλύτερο εύρος (0,2V έως 1,6V) απ' ό,τι στην επικάλυψη (0,4V έως 1,4V) (Σχήμα 5.9). Στο καθοδικό τμήμα των καμπυλών πόλωσης η βασική καθοδική αντίδραση ήταν η αναγωγή του οξυγόνου:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Όλες οι καμπύλες παρουσίασαν υψηλό θόρυβο που εμπόδιζε τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών, ιδιαίτερα στην περιοχή γύρω από το δυναμικό διάβρωσης. Αυτό οφειλόταν πιθανότατα σε εγγενή χαρακτηριστικά των υλικών, καθώς και στα κραματικά στοιχεία του Ti6Al4V. Επιπλέον, στην καμπύλη της επικάλυψης εξαιτίας του υψηλού πορώδους της ήταν πολύ πιθανό να περιλαμβάνονταν και φαινόμενα που έλαβαν χώρα στο υπόστρωμα. Η μελέτη μόνο της επικάλυψης δεν ήταν δυνατή στα συγκεκριμένα δοκίμια επειδή δεν μπορούσε να αφαιρεθεί η επικάλυψη από το υπόστρωμα χωρίς να καταστραφεί.

Η επίδραση του πορώδους των επικαλύψεων έχει παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Wang et al. [Wang et al. 2007] μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε φυσικό θαλασσινό νερό. Στη συγκεκριμένη εργασία, το δυναμικό του ανοικτού κυκλώματος ήταν αρνητικότερο και το ρεύμα διάβρωσης μεγαλύτερο στην περίπτωση της επικάλυψης Ti σε σχέση με το καθαρό μέταλλο Ti. Τα παραπάνω αποδόθηκαν στην πορώδη επιφάνεια της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού, που οδήγησε σε μια πιο ενεργή επιφάνεια. Οι καμπύλες πόλωσης έδειξαν ότι η συμπεριφορά σε διάβρωση ήταν χειρότερη σε σύγκριση με το καθαρό μέταλλο, εξαιτίας του ότι η επικάλυψη είχε περισσότερο ενεργή επιφάνεια και η επιφάνεια ήταν μεγαλύτερη λόγω της τραχύτητας.

Επίσης, οι Valente et al. [Valente et al. 2008] εξέτασαν τη διάβρωση επικαλύψεων Ti και σύνθετων επικαλύψεων Ti+TiN(νιτρίδιο του τιτανίου), που σχηματίστηκαν σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα AISI304 με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος (reactive plasma spray). Η αντοχή των επικαλύψεων σε διάβρωση επηρεάστηκε από το πορώδες τους. Στις επικαλύψεις υπήρχε ανοικτό πορώδες, δηλαδή πόροι με διασύνδεση που συναντώνται συχνά στην περίπτωση του ψεκασμού πλάσματος. Οι ηλεκτροχημικές

μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όξινο (0,1M HCl + 0,5M NaCl) και σε ουδέτερο διάλυμα (0,5M NaCl). Στο όξινο διάλυμα, το ανοικτό πορώδες αύξησε το ρυθμό διάλυσης του υποστρώματος. Στην περίπτωση του ουδέτερου διαλύματος, η εμφάνιση της παθητικής συμπεριφοράς και η διάρρηξη του στρώματος της παθητικοποίησης στις επικαλύψεις συνέβησαν σε τιμές δυναμικού χαμηλότερες από αυτές του υποστρώματος. Οι απολήξεις του πορώδους αποτέλεσαν ενεργά κέντρα για την έναρξη της διάβρωσης χαραγής στην επιφάνεια του υποστρώματος. Έτσι, η διάρρηξη του στρώματος παθητικοποίησης έγινε σε χαμηλότερο δυναμικό. Και στα δύο διαλύματα, το υπόστρωμα χάλυβα συμπεριφέρθηκε ως άνοδος και οι καθοδικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα στην επικάλυψη. Σε κάθε περίπτωση, η αντοχή σε διάβρωση των επικαλύψεων ήταν χαμηλότερη από αυτήν του bulk Ti. Όπως ανέφεραν οι Valente et al. [Valente et al. 2008], οι παράμετροι που μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να ελαχιστοποιηθεί αυτή η μείωση της αντοχής σε διάβρωση, είναι οι παραμένουσες τάσεις και το πορώδες της επικάλυψης.

### **5.2.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ**

#### **5.2.3.1 Εφαρμογές του χαλκού**

Η σύγχρονη τεχνολογία, αναγνωρίζοντας την ανωτερότητα του χαλκού ως υλικού για τη μεταφορά νερού, χρησιμοποιεί το μέταλλο αυτό ως κυρίαρχο σε τέτοιες εφαρμογές (υδραυλικές εφαρμογές, θέρμανση, κλιματισμός, Σχήμα 5.10) [Copper Tube Handbook, 2010]. Ο χαλκός και τα κράματά του χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος και σε πλήθος εφαρμογών. Σε αυτό συντελούν η άριστη αντίστασή τους σε διάβρωση, που συνδυάζεται με άλλες επιθυμητές ιδιότητες όπως ανώτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καλή μηχανική κατεργασιμότητα, ποικιλία μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχή σε βιομόλυνση (biofouling) [Alfantazi et al. 2009, ASM2]. Τα κράματα χαλκού χρησιμοποιούνται κυρίως σε σωληνώσεις, εναλλάκτες θερμότητας, προπέλες, βαλβίδες, πλάκες επίστρωσης για χαλύβδινες γάστρες μικρών πλοίων και πλάκες επίστρωσης σε εξέδρες εξόρυξης πετρελαίου στην περιοχή εναλασσόμενης διαβροχής [Corrosion 2007]. Οι εφαρμογές του χαλκού και των κραμάτων του μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής [ASM2]:

- Εφαρμογές που απαιτούν αντοχή σε έκθεση στην ατμόσφαιρα, όπως στην επιστέγαση και σε άλλες αρχιτεκτονικές εφαρμογές, προσόψεις κτιρίων, σε εργασίες κιγκλιδωμάτων και κουμπιά ανοίγματος θυρών.
- Γραμμές παροχής γλυκού νερού (freshwater) και υδραυλικά εξαρτήματα, για τα οποία η υψηλή αντοχή σε διάβρωση σε διάφορους τύπους υδάτων και αποβλήτων είναι σημαντική.

- Θαλάσσιες εφαρμογές στις οποίες είναι απαραίτητη η αντοχή σε διάβρωση στο θαλασσινό νερό, σε αποθέσεις ένυδρων αλάτων και στη βιομόλυνση από θαλάσσιους οργανισμούς. Οι πιο συχνές εφαρμογές είναι σε γραμμές παροχής γλυκού νερού και θαλασσινού νερού, εναλλάκτες θερμότητας και συμπυκνωτές.
- Εναλλάκτες θερμότητας και συμπυκνωτές σε ναυτιλιακές εφαρμογές, σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας μέσω ατμού και σε εφαρμογές χημικών διεργασιών καθώς επίσης και σε εναλλάκτες θερμότητας υγρού σε αέριο ή αερίου σε αέριο, όπου κάποιο ρεύμα της διεργασίας μπορεί να περιέχει κάποιο διαβρωτικό συστατικό.
- Εξοπλισμός μονάδων βιομηχανικών και χημικών διεργασιών που περιλαμβάνουν έκθεση σε ποικιλία οργανικών και ανόργανων χημικών.
- Ηλεκτρική καλωδίωση, εξαρτήματα υπολογιστών, πλακέτες ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, καθώς και ηλεκτρονικές εφαρμογές που απαιτούν συνδυασμό ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων.

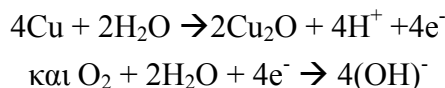


Σχήμα 5.10: Σωληνώσεις χαλκού [Copper Tube Handbook, 2010].

Ο χαλκός (>99%) και τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας χαλκού (>96%) έχουν παρόμοια αντοχή σε διάβρωση. Έχουν άριστη αντοχή στη διάβρωση στο θαλασσινό νερό και στη βιομόλυνση, αλλά είναι επιδεικτικά σε σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση σε υψηλές ταχύτητες νερού. Τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας χαλκού χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές που απαιτούν αυξημένη μηχανική λειτουργικότητα, συχνά σε ελαφρώς υψηλές θερμοκρασίες, με καλή θερμική ή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές εφαρμογές που απαιτούν συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες, σχετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντοχή σε διάβρωση στην ατμόσφαιρα [ASM2].

### 5.2.3.2 Ο χαλκός και τα κράματά του στο θαλασσινό νερό και σε διαλύματα NaCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Σε υδατικά μέσα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει αναφερθεί ότι το προϊόν της διάβρωσης του χαλκού, το οποίο είναι υπεύθυνο για την προστασία, είναι το Cu<sub>2</sub>O. Το οξειδίο αυτό σχηματίζεται από τις παρακάτω ηλεκτροχημικές διεργασίες:



Για να συνεχιστεί η αντίδραση της διάβρωσης θα πρέπει τα ιόντα του χαλκού και τα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν μέσω του στρώματος Cu<sub>2</sub>O. Συνεπώς, η παρεμπόδιση της μεταφοράς των ιόντων ή των ηλεκτρονίων διαμέσου του οξειδίου βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση. Αυτό επιτυγχάνεται πρακτικά με την προσθήκη κραματικών στοιχείων, όπως αλουμινίου, ψευδαργύρου, κασσιτέρου, σιδήρου και νικελίου [ASM2].

Το θαλασσινό νερό είναι ένα πολύπλοκο χημικό σύστημα που επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου, την αλατότητα, τη συγκέντρωση των διαφόρων ιόντων, τη βιολογική δραστηριότητα και τα στοιχεία που το έχουν μολύνει. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζονται με τη σειρά τους από τη θερμοκρασία, το βάθος και τα θαλάσσια ρεύματα [Jones 1996]. Τα κράματα του χαλκού ανήκουν στην κατηγορία των κραμάτων που έχουν επαρκή αντοχή στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό. Ωστόσο, διαβρώνονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως για παράδειγμα σε θαλασσινό νερό που ρέει με μεγάλη ταχύτητα ή όταν εκτίθενται σε συστατικά που έχουν μολύνει το νερό [Corrosion 2007].

Γενικά, τα κράματα του χαλκού δεν προστατεύονται με οργανικά επιστρώματα (paint coatings). Η αντιδιαβρωτική προστασία των σωληνώσεων περιλαμβάνει την προσθήκη ιόντων Fe<sup>2+</sup> στο σύστημα ψύξης θαλασσινού νερού. Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των κραμάτων χαλκού είναι η δράση τους κατά της βιομόλυνσης. Όταν πρόκειται για συστήματα που αποτελούνται από διάφορα μέταλλα, η προστασία από τη βιομόλυνση μπορεί να είναι απαραίτητη. Η προστασία αυτή παρέχεται με προσθήκη ιόντων χαλκού ή βιοκτόνων (περιλαμβάνεται και το χλώριο) [Corrosion 2007].

Ο χαλκός, αν και ανθεκτικός στη βιολογική διάβρωση λόγω της τοξικότητάς του, μπορεί να επηρεαστεί από συγκεκριμένα βακτήρια (π.χ. thio bacillus thiooxidans) που έχουν υψηλή αντοχή σε Cu<sup>2+</sup>. Ο σχηματισμός επιστρώσεων σε κλειστά συστήματα θαλασσινού νερού μετριάζεται με περιοδικό μηχανικό καθαρισμό και συνεχή (ή τουλάχιστον συχνή) χλωρίωση. Τα κράματα του χαλκού είναι ανθεκτικά (αν και όχι πάντα απρόσβλητα), καθώς τα χάλκινα (cupric, σθένος +2) προϊόντα διάβρωσης είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς και εμποδίζουν την προσκόλλησή τους [Jones 1996].

Η διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων χαλκού σε καθαρό θαλασσινό νερό ελέγχεται καθοδικά από την αναγωγή του οξυγόνου. Άλλοι παράγοντες, όπως η ταχύτητα, η θερμοκρασία, η αλατότητα και το βάθος του ωκεανού, επηρεάζουν την



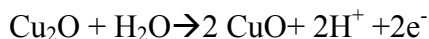
περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο θαλασσινό νερό, επιδρώντας έτσι στο ρυθμό διάβρωσης. Γενικά, η αύξηση της αλατότητας, της θερμοκρασίας και του βάθους μειώνουν τη συγκέντρωση του οξυγόνου [ASM2].

Στην εργασία των Alfantazi et al. [Alfantazi et al. 2009] μελετήθηκε η συμπεριφορά σε ποτενσιοδυναμική πόλωση Cu και κραμάτων Cu-Ni, Cu-Al και Cu-Zn σε pH ίσο με 6,5 σε διάλυμα 1M NaCl. Στη συμπεριφορά σε πόλωση αυτών των κραμάτων χαλκού σε χλωριούχα διαλύματα κυριαρχούσε η διάλυση του χαλκού στο διαλυτό σύμπλοκο (CuCl<sub>2</sub>). Διάφοροι ερευνητές [Bacarella et al. 1973, Tromans et al. 1991, Tromans et al. 1997] που μελέτησαν τη συμπεριφορά σε πόλωση του χαλκού σε χλωριούχα διαλύματα, έδειξαν ότι η περιοχή Tafel δεν ελεγχόταν από την ενεργοποίηση, αλλά ήταν διεργασία που βασίζεται στη μεταφορά μάζας. Η διάλυση ελεγχόταν από το ρυθμό διάχυσης των (CuCl<sub>2</sub>) από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου διαμέσου ενός στρώματος διάχυσης. Στις εργασίες αυτές, στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης Cu παρουσιάστηκε μία κορυφή ως συνέπεια της δημιουργίας φιλμ CuCl. Σε μεγαλύτερο δυναμικό ο ρυθμός της ανοδικής αντίδρασης ελεγχόταν από το σχηματισμό και τη διάλυση του στρώματος CuCl.

Επίσης, η εργασία των Alfantazi et al. περιελάμβανε τη μελέτη σε un-buffered χλωριούχο διάλυμα με pH 10. Η ποτενσιοδυναμική συμπεριφορά του καθαρού χαλκού σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα, περιελάμβανε την ύπαρξη δύο ανοδικών κορυφών. Οι κορυφές αυτές σχετίστηκαν με το σχηματισμό των Cu<sub>2</sub>O και CuO. Ο σχηματισμός του Cu<sub>2</sub>O έλαβε χώρα με βάση την αντίδραση



και ακολούθησε σε υψηλότερο δυναμικό η οξειδωση του Cu<sub>2</sub>O στο φιλμ CuO



Έτσι, σε pH 10 δεν παρατηρήθηκε σημαντική παθητικότητα λόγω του σχηματισμού Cu<sub>2</sub>O αρχικά και της ανάπτυξης του στρώματος CuO στη συνέχεια. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη μείωση του pH, δηλαδή στην τοπική οξύτητα λόγω της παραγωγής πρωτονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η χρήση buffered διαλύματος με pH 10 είχε ως αποτέλεσμα τα κράματα να παρουσιάσουν σημαντική παθητικότητα και η διάβρωση με βελονισμούς εμφανίστηκε σε υψηλότερο ανοδικό δυναμικό.

Επιπλέον, σε μελέτη των Lekka et al. [Lekka et al. 2009] μελετήθηκαν επικαλύψεις Cu, Cu+μικρο-SiC, Cu+νάνο-SiC σε αλκαλικό περιβάλλον 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=12). Στη συγκεκριμένη εργασία, η καμπύλη της επικάλυψης Cu παρουσίασε δύο παθητικές περιοχές, που αντιστοιχούσαν στο σχηματισμό δύο οξειδίων διαφορετικού τύπου. Οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσίασαν μόνο μία, συνεχή και σταθερή παθητική ζώνη.

### 5.2.3.3 Σύνθετα υλικά Cu

Οι σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με κεραμικά σωματίδια είναι ένα πεδίο έρευνας με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να

χρησιμοποιηθούν σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Οι Lekka et al. [Lekka et al. 2009] μελέτησαν επικαλύψεις Cu που περιείχαν μικρο- και νανο-σωματίδια SiC και δημιουργήθηκαν με ηλεκτρολυτική απόθεση. Οι προστατευτικές ιδιότητες των επικαλύψεων εκτιμήθηκαν μέσω της μελέτης ποτενσιοδυναμικών καμπυλών σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα: α) σε όξινο διάλυμα (0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που έγινε όξινο με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> μέχρι το pH να γίνει 2) και β) σε αλκαλικό διάλυμα (0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> με pH 12 προσθέτοντας NaOH). Επίσης, για τη μελέτη της διάβρωσης με βελονισμούς τα δείγματα εκτέθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης. Όπως προέκυψε, η ενσωμάτωση των μικρο-σωματιδίων οδήγησε στη δημιουργία κενών μεταξύ της μεταλλικής μήτρας και των σωματιδίων SiC, μειώνοντας έτσι την αντοχή σε ομοιόμορφη και σε εντοπισμένη διάβρωση σε σχέση με τα δείγματα που είχαν επικαλυφθεί με χαλκό. Αντιθέτως, η συναπόθεση νανο-σωματιδίων SiC δημιούργησε επικαλύψεις με υψηλότερη αντοχή σε ομοιόμορφη και σε εντοπισμένη διάβρωση. Όλα τα δείγματα αρχικά παρουσίασαν μικρο-βελονισμούς. Στις περιπτώσεις των επικαλύψεων Cu και Cu+μικρο-SiC οι βελονισμοί αυτοί έγιναν μεγαλύτεροι και τελικά δημιουργήθηκαν μακρο-βελονισμοί. Στην περίπτωση των σύνθετων Cu+νανο-SiC επικαλύψεων οι βελονισμοί αυξήθηκαν σε αριθμό, αλλά όχι σε μέγεθος.

Σύνθετα υλικά Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν μελετηθεί από τους Stack et al. [Stack et al. 2005], με σκοπό τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς σε σπηλαιώδη διάβρωση (erosion corrosion) των υλικών αυτών. Τα σύνθετα μεταλλοκεραμικά υλικά (MMCs, Metal Matrix Composites) μπορούν να βελτιώσουν την αντοχή σε σπηλαιώδη διάβρωση σε σχέση με τα συνηθισμένα κράματα. Αυξάνοντας το κατ' όγκο κλάσμα του ενισχυτικού μέσου, είτε σε μορφή ινών ή σωματιδίων, αυξάνεται η δυσκαμψία (stiffness) και η σκληρότητα του υλικού. Ωστόσο, η δυσθραυστότητα μειώνεται, ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης του κεραμικού υλικού στη μήτρα. Η μείωση αυτή μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στη σπηλαιώδη διάβρωση.

#### 5.2.3.4 Επικαλύψεις ψυχρού ψευκασμού

Η ανάπτυξη νέων, χαμηλού κόστους αντιδιαβρωτικών συστημάτων που παρέχουν παθητική προστασία, όπως ο γαλβανισμός (επιμευδαργύρωση) ή η εναζώτωση δομικών χαρακτηριστικών από χάλυβα, είναι κρίσιμη για πολλές βιομηχανίες συμπεριλαμβανομένης της ναυπηγικής. Το πρόβλημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση της προστασίας συγκεκριμένων περιοχών, που σχετίζονται με εργασίες κατασκευής και επισκευής, όπως συγκολλήσεις, συνδέσεις-ενώσεις και στερέωση. Οι διαδικασίες αυτές απαιτούν την ανάπτυξη ενός φορητού, φιλικού στο περιβάλλον και υψηλής ποιότητας τοπικού αντιδιαβρωτικού συστήματος. Το σύστημα αυτό θα πρέπει να προσφέρει πρόσβαση στις περιοχές εργασίας και στα δομικά χαρακτηριστικά.

Επίσης, είναι πολύ σημαντικό να μπορεί να γίνει καθαρισμός και επικάλυψη των μεταλλικών τμημάτων [Blöse et al. 2005a].

Τα αντιδιαβρωτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σήμερα στη ναυπηγική και βασίζονται σε πολυμερή όπως αστάρια και μπογιές, προκαλούν προβλήματα, γιατί δεν αντέχουν σε τοπική θέρμανση. Μία μικρή μόνο ποσότητα θερμότητας είναι αρκετή για να προκαλέσει αστοχία σε αυτά τα συστήματα. Στη ναυπηγική, όπου γίνονται συνεχώς συγκολλήσεις, κοπές και άλλες δραστηριότητες συναρμολόγησης και κατασκευής, οι αστοχίες των πολυμερικών επικαλύψεων είναι συχνές [Blöse et al. 2005a].

Υπάρχουν πολλές τεχνικές θερμικού ψεκασμού (πλάσμα, τόξου, φλόγας υψηλής ταχύτητας κ.ά.) που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μεταλλικών, ανθεκτικών σε διάβρωση επικαλύψεων. Οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχουν όμως μειονεκτήματα που σχετίζονται με την τήξη και τη στερεοποίηση του υλικού της σκόνης κατά τη διαδικασία σχηματισμού της επικάλυψης. Κάθε νέο στρώμα είναι αρχικά σε κατάσταση τήξης, στερεοποιείται και τελικά φτάνει σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές παραμένουσες τάσεις, υψηλό πορώδες και ανεπιθύμητες φάσεις στην επικάλυψη. Ως αποτέλεσμα, οι επικαλύψεις θερμού ψεκασμού μπορεί να μην παρουσιάζουν υψηλή προστασία από διάβρωση [Blöse et al. 2005a]. Για την επίλυση των προβλημάτων που αναφέρθηκαν, έχει ήδη ξεκινήσει και συνεχίζεται η μελέτη της αντοχής σε διάβρωση επικαλύψεων που δημιουργήθηκαν με τη νέα τεχνική του ψυχρού ψεκασμού.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις μπορούν να δράσουν ως ένα φυσικό εμπόδιο στη διάβρωση, αλλά μπορούν επίσης να προσφέρουν θυσιαζόμενη καθοδική προστασία σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα [Jones 1996]. Οι Blöse et al. [Blöse et al. 2005a] μελέτησαν επικαλύψεις  $Zn$ ,  $Al$  και σύνθετες  $Zn+Al$  ψυχρού ψεκασμού. Όπως διαπίστωσαν, οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να προστατεύσουν τα υποστρώματα χάλυβα από τη διάβρωση. Η θυσιαζόμενη διάβρωση του  $Al$  στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού  $Al$  και ο σχηματισμός λεπτού στρώματος  $ZnCl_2$  μέσω καθοδικής προστασίας στην επικάλυψη ψυχρού ψεκασμού  $Zn$  προστάτευσαν το υπόστρωμα χάλυβα σε χλωριούχο περιβάλλον. Έτσι, έγινε φανερό ότι ο ψυχρός ψεκασμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μία αποτελεσματική μέθοδος για την προστασία σε διάβρωση υλικών όπως του χάλυβα, που χρησιμοποιείται στη ναυπηγική.

Η πυκνότητα των επικαλύψεων και συγκεκριμένα η ύπαρξη ανοικτού πορώδους μπορεί να εκτιμηθεί μέσω μετρήσεων του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ως προς το χρόνο έκθεσης και μέσω δοκιμών αλατονέφωσης. Το μετρούμενο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της επικάλυψης συγκρίνεται με το αντίστοιχο των συμπαγών υλικών (bulk) της επικάλυψης και του υποστρώματος. Όταν η καμπύλη δυναμικού της επικάλυψης είναι κοντά στην καμπύλη του bulk υλικού της επικάλυψης σημαίνει πως η επικάλυψη είναι συμπαγής. Αντιθέτως, όταν οι τιμές δυναμικού της επικάλυψης είναι κοντινές με αυτές του υλικού του υποστρώματος σημαίνει πως υπάρχει ανοικτό

πορώδες. Μέσω του ανοικτού πορώδους το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να διαπεράσει την επικάλυψη από την επιφάνειά της έως τη διεπιφάνειά της με το υπόστρωμα. Στην περίπτωση των δοκιμών αλατονέφωσης, η παρουσία στην επιφάνεια της επικάλυψης προϊόντων διάβρωσης από το υλικό του υποστρώματος υποδεικνύει την ύπαρξη ανοικτού πορώδους [Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Mäkinen et al. 2006].

Οι Koivuluoto et al. [Koivuluoto et al. 2007] πραγματοποίησαν δοκιμές διάβρωσης για τον προσδιορισμό του ανοικτού πορώδους επικαλύψεων ψυχρού ψευκασμού Cu, Ni και Ni+30%Cu. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και δοκιμές αλατονέφωσης σε διάλυμα 3,5% NaCl. Είναι γνωστό ότι οι επικαλύψεις Cu, Ni και Ni+30%Cu παρέχουν ανοδική προστασία στο χάλυβα. Το ανοικτό πορώδες παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην προστατευτικότητα των επικαλύψεων αυτών. Όπως διαπιστώθηκε από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, η επικάλυψη Cu ψυχρού ψευκασμού ήταν απολύτως συμπαγής. Στις επικαλύψεις Ni και Ni+30% Cu μετά τις δοκιμές διάβρωσης παρατηρήθηκε πορώδες σε ορισμένες περιοχές και κυρίως στα όρια των σωματιδίων. Παρατηρήθηκαν ατέλειες που επέτρεπαν στο διαβρωτικό διάλυμα άλατος να διεισδύσει μέσα από τα όρια των σωματιδίων από την επιφάνεια στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος και να προκαλέσει διάβρωση στο υπόστρωμα. Υπήρχαν όμως και πολλές περιοχές που δεν είχαν διαβρωθεί και το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της πιθανής χρήσης τους ως επικαλύψεων ανθεκτικών σε διάβρωση, μετά από βελτιστοποίηση. Οι δοκιμές αλατονέφωσης έδειξαν ότι όλες οι επικαλύψεις ψυχρού ψευκασμού στη μελέτη αυτή δεν ήταν πλήρως προστατευτικές. Οι επιφάνειες των επικαλύψεων παρουσίασαν περιοχές με προϊόντα διάβρωσης, αλλά και καθαρές περιοχές. Η επικάλυψη Ni έγινε πυκνότερη μετά από θερμική κατεργασία.

Οι Makinen et al. μελέτησαν την αντοχή σε διάβρωση επικαλύψεων ψυχρού ψευκασμού Al, Cu, Ni και Zn [Mäkinen et al. 2006] μέσω αλατονέφωσης σε διάλυμα 5% NaCl και μετρήσεων δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε διάλυμα 3,5% NaCl. Από τις δοκιμές διάβρωσης διαπιστώθηκε η ύπαρξη ανοικτού πορώδους, αλλά ορισμένα τμήματα των επικαλύψεων ήταν απολύτως συμπαγή. Στην επικάλυψη Zn υπήρχε πορώδες, αλλά δεν θεωρήθηκε κρίσιμο για τη διάβρωση, γιατί η επικάλυψη Zn προστατεύει καθοδικά το υπόστρωμα χάλυβα. Η επικάλυψη Al προσφέρει θυσιαζόμενη προστασία στο υπόστρωμα χάλυβα, όπως και οι επικαλύψεις Zn. Οι επικαλύψεις Cu και Ni προστατεύουν ανοδικά το υπόστρωμα χάλυβα. Οι επιφάνειες των επικαλύψεων ψυχρού ψευκασμού παρουσίασαν διαβρωμένες περιοχές, δηλαδή τυπικές περιοχές διάβρωσης με βελονισμούς. Παρατηρήθηκαν όμως και καθαρές περιοχές, γεγονός που υπέδειξε τη δυνατότητα δημιουργίας πλήρως συμπαγών επικαλύψεων.

Η προσθήκη σκληρών κεραμικών σωματιδίων στις επικαλύψεις ψυχρού ψευκασμού βελτιώνει τη σκληρότητα, την αντοχή σε φθορά και την πυκνότητα των επικαλύψεων. Οι επικαλύψεις με βελτιωμένη πυκνότητα έχουν τη δυνατότητα να παρουσιάσουν

βελτιωμένη αντοχή σε διάβρωση, λόγω του μειωμένου πορώδους. Αυτό ισχύει με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει γαλβανική σύζευξη μεταξύ των κεραμικών σωματιδίων και του υλικού της μεταλλικής επικάλυψης-μήτρας. Οι Spencer et al. [Spencer et al. 2009] χρησιμοποίησαν επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για να βελτιώσουν τις επιφανειακές ιδιότητες κράματος μαγνησίου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποίησαν δοκιμές αλατονέφωσης και δοκιμές πόλωσης σε διάλυμα 5% NaCl. Διαπίστωσαν ότι η αντοχή σε διάβρωση των σύνθετων Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επικαλύψεων ήταν παρόμοια με αυτή των συμπαγών (bulk) κραμάτων αλουμινίου. Επιπλέον, η αντοχή των επικαλύψεων σε διάβρωση ήταν σημαντικά καλύτερη από αυτή του υποστρώματος κράματος μαγνησίου.

Οι δοκιμές διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν σε άλλη μελέτη από τους Koivuluoto et al. [Koivuluoto et al. 2008] για να προσδιοριστεί η πυκνότητα σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Zn+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι επικαλύψεις αυτές δημιουργήθηκαν με την τεχνική του ψυχρού ψεκασμού χαμηλής πίεσης (Low-Pressure Cold Spray, δηλ. πίεση συνήθως μικρότερη από 1.0 MPa [Kulmala et al. 2008a]). Πιο αναλυτικά, έγιναν μετρήσεις του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε ανοικτό κύκλωμα σε διάλυμα 3,5% NaCl καθώς και δοκιμές αλατονέφωσης σε διάλυμα 5% NaCl. Όπως προέκυψε, οι επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> περιείχαν ανοικτό πορώδες. Ωστόσο, η επικάλυψη Zn+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συμπεριφέρθηκε ως θυσιαζόμενη άνοδος και προσέφερε καθοδική προστασία στο υπόστρωμα χάλυβα.

Μέσω των μετρήσεων του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, οι Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008b] μελέτησαν την πυκνότητα σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υπόστρωμα χάλυβα υψηλού άνθρακα (carbon steel). Οι επικαλύψεις αυτές δημιουργήθηκαν με ψυχρό ψεκασμό χαμηλής πίεσης με βοηθητική χρήση laser (laser-assisted low-pressure cold spraying, LALPCS) και συγκρίθηκαν με επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού χωρίς χρήση laser. Με την διεργασία αυτή, (LALPCS) η ακτινοβολία του laser αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με τη δέσμη ψεκασμού στο υπόστρωμα ή στην επιφάνεια της επικάλυψης που έχει αποτεθεί, με σκοπό να βελτιωθούν οι ιδιότητες της επικάλυψης. Για τη μελέτη της πυκνότητας των επικαλύψεων, δηλαδή του ανοικτού πορώδους, οι επικαλύψεις εκτέθηκαν σε διάλυμα 3,5% NaCl. Οι επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που δημιουργήθηκαν με ψυχρό ψεκασμό και τη χρήση laser, είχαν πιο συμπαγή επιφάνεια και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος τους ήταν σχεδόν όσο του συμπαγούς (bulk) υλικού. Οι επικαλύψεις LALPCS Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν απολύτως συμπαγείς, ενώ όλες οι επικαλύψεις Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασαν ανοικτό πορώδες.

Σε άλλη μελέτη των Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008a] ελέγχθηκε η πυκνότητα των επικαλύψεων μέσω μετρήσεων δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε διάλυμα 3.5% NaCl και μέσω δοκιμών αλατονέφωσης με έκθεση σε 5% NaCl. Εξετάστηκαν επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που δημιουργήθηκαν με ψυχρό ψεκασμό χαμηλής πίεσης με βοηθητική χρήση laser (laser-assisted low-pressure cold spraying, LALPCS)



σε υπόστρωμα χάλυβα υψηλού άνθρακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ακτινοβολία laser αύξησε την απόδοση απόθεσης και βελτίωσε την πυκνότητα της επικάλυψης χαλκού. Οι LALPCS Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επικαλύψεις πέρασαν επιτυχώς τις δοκιμές διάβρωσης. Μόνο οι επικαλύψεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η χαμηλότερη ισχύς laser διαβρώθηκαν. Επίσης, σε όλα τα δείγματα των επικαλύψεων Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις δοκιμές ανοικτού κυκλώματος διαπιστώθηκε ανοικτό πορώδες, αλλά οι επικαλύψεις που προετοιμάστηκαν με τις υψηλότερες τιμές ισχύος του laser παρουσίασαν μόνο δύο περιοχές (spots) διάβρωσης. Η ενέργεια του laser αύξησε την πυκνότητα των σύνθετων επικαλύψεων νικελίου, έστω και αν οι επικαλύψεις δεν ήταν εντελώς συμπαγείς.

Επίσης, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί από τους Irissou et al. [Irissou et al. 2007a] δοκιμές για τη μελέτη της ρωγμάτωσης (Environmentally Assisted Cracking testing) σε διάλυμα 3,5% NaCl. Οι επικαλύψεις Al ψυχρού ψευκασμού χαμηλής πίεσης παρείχαν αξιοσημείωτη προστασία κατά της ρωγμάτωσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και κατά της τοπικής διάβρωσης. Η επικάλυψη ψυχρού ψευκασμού εξασφάλισε καθοδική προστασία στο κράμα Al7075, που χρησιμοποιείται σε κατασκευές (π.χ. αεροναυπηγική). Σε άλλη μελέτη, οι Irissou et al. [Irissou et al. 2007b] διεξήγαγαν δοκιμές διάβρωσης (αλατονέφωσης και εναλλασσόμενης εμβάπτισης σε αλατόνερο) σε διάλυμα 3,5% NaCl. Οι σύνθετες επικαλύψεις Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ψυχρού ψευκασμού χαμηλής πίεσης αποδείχθηκαν το ίδιο αποτελεσματικές με τις επικαλύψεις Al στην προστασία σε διάβρωση. Η προσθήκη σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επικάλυψη Al δεν είχε επιβλαβή επίδραση στην προστασία από διάβρωση του υποστρώματος, που ήταν χάλυβας. Δεν παρατηρήθηκε εντοπισμένη διάβρωση στη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος παρά την παρουσία Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην επιφάνεια της επικάλυψης σχηματίστηκε ένα στρώμα του προϊόντος διάβρωσης με πάχος μικρότερο από 25 μm.

Στη μελέτη των Karthikeyan et al. [Karthikeyan et al. 2004b] επικαλύψεις Al 1100 αποτέθηκαν σε υπόστρωμα Al 1100 με την τεχνική του ψυχρού ψευκασμού, χρησιμοποιώντας ήλιο και μίγμα ηλίου+αζώτου (He + 20 vol% N<sub>2</sub>) ως αέριο της διεργασίας. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε χρησιμοποιώντας 0,5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ως ηλεκτρολύτη και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τη μέθοδο Tafel και δοκιμές ανοδικής πόλωσης (potentiodynamic polarization). Όπως προέκυψε, οι δύο επικαλύψεις και το υπόστρωμα παρουσίασαν συνεχόμενη παθητικότητα μετά από μία τιμή του δυναμικού. Αυτό ήταν αποτέλεσμα της συνεχούς διάλυσης του αλουμινίου και του ταυτόχρονου σχηματισμού οξειδίου στις επιφάνειες που μελετήθηκαν. Στην περίπτωση των επικαλύψεων ο σχηματισμός του προστατευτικού στρώματος ήταν πιο ταχύς, κάτι που αποδόθηκε στην ύπαρξη πορώδους και παραμενουσών τάσεων στις επικαλύψεις. Οι καμπύλες των δοκιμών Tafel και ανοδικής πόλωσης έκαναν φανερή την εντονότερη διάβρωση της επικάλυψης που είχε ψευκαστεί με χρήση ηλίου. Και στις δύο επικαλύψεις παρατηρήθηκε ομοιόμορφη διάβρωση. Οι πόροι που υπήρχαν αρχικά στις επικαλύψεις δεν ήταν ορατοί στα διαβρωμένα δείγματα, υποδεικνύοντας το

σχηματισμό ομοιόμορφου στρώματος οξειδίου μετά τις δοκιμές ανοδικής πόλωσης. Σε καμία από τις επικαλύψεις δε διαπιστώθηκε εντοπισμένη διάβρωση. Ωστόσο, η επιφάνεια της επικάλυψης που ψεκάστηκε με ήλιο παρουσίασε μεγαλύτερη τραχύτητα, που φανερώνει μεγαλύτερο βαθμό διάβρωσης. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη αζώτου στο αέριο διεργασίας βελτίωσε την αντοχή σε διάβρωση της επικάλυψης. Επιπλέον βρέθηκε ότι και οι δύο επικαλύψεις παρουσίασαν καλύτερη αντοχή σε διάβρωση από το υπόστρωμα.

### **5.2.3.5 Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και καθαρού Cu**

#### **5.2.3.5.1 Εισαγωγή**

Όπως έγινε φανερό από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση (§5.2.3.4), μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί κάποιες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού (Cu, Al, Ni, Zn, Ni+30%Cu, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση [Blöse et al. 2005a, Irissou et al. 2007a, Irissou et al. 2007b, Karthikeyan et al. 2004b, Koivuluoto et al. 2007, Koivuluoto et al. 2008, Kulmala et al. 2008a, Kulmala et al. 2008b, Mäkinen et al. 2006, Spencer et al. 2009]. Συγκεκριμένα, έχουν γίνει μόνο μετρήσεις του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος καθώς και δοκιμές αλατονέφωσης ώστε να προσδιοριστεί το ανοικτό πορώδες των επικαλύψεων, ενώ δεν έχουν ληφθεί καμπύλες πόλωσης. Οι αναφορές για την εφαρμογή καμπυλών πόλωσης σε σύνθετες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού είναι περιορισμένες, μόνο οι [Spencer et al. 2009] εφάρμοσαν καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Για την επιλογή της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της συγκεκριμένης διατριβής, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές καμπυλών Tafel και ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Οι δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης κρίθηκαν καταλληλότερες, καθώς οι επικαλύψεις σχημάτιζαν ένα προστατευτικό στρώμα διάβρωσης και η μέθοδος αυτή έδινε τη δυνατότητα να μελετηθεί η συμπεριφορά σε διάβρωση σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού (μέχρι 1,6V). Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τις βιβλιογραφικές αναφορές, τις δυνατότητες του εργαστηριακού εξοπλισμού, καθώς και τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων αποφασίστηκε να εφαρμοστεί αρχικά η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης (μέθοδος αντίστασης πόλωσης) και στη συνέχεια η ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση.

Οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται το εύρος μεγέθους των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκε στο μίγμα ψεκασμού και η % κατά επιφάνεια περιεκτικότητα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις επικαλύψεις που σχηματίστηκαν. Πριν την έναρξη των δοκιμών διάβρωσης με τις μεθόδους της γραμμικής πόλωσης και της

ποτενσιοδυναμικής πόλωσης καταγράφηκε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, αφού πρώτα είχε σταθεροποιηθεί. Οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Επισημαίνεται, ότι επειδή σε κάθε δοκιμή διάβρωσης μελετήθηκε επιφάνεια 1cm<sup>2</sup>, οι τιμές του ρεύματος ήταν και τιμές πυκνότητας ρεύματος i(A/cm<sup>2</sup>). Πριν την έναρξη των δοκιμών διάβρωσης μετρήθηκε το pH του ηλεκτρολύτη, το οποίο ήταν ίσο με 6,5-7.

**Πίνακας 5.1 :** Επικαλύψεις Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις οποίες μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση και οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος.

Επικάλυψη	Μέση διάμετρος σωματιδίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μm) στο μίγμα τροφοδοσίας	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κατά επιφάνεια	Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος E <sub>oc</sub> (V)
C	-	-	-0,180
CfA10	2-12	3,04 ± 0.67	-0,191
CcA10	15-45	2,36 ± 0.62	-0,188
CfA20	2-12	5,06 ± 0.57	-0,193
CcA20	15-45	5,62 ± 1.10	-0,193
CfA25	2-12	5,61 ± 1.04	-0,188
CcA25	15-45	6,54 ± 1.10	-0,185
CfA30	2-12	6,98 ± 1.35	-0,183
CcA30	15-45	7,22 ± 1.42	-0,192

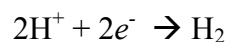
### 5.2.3.5.2 Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix

Για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις Cu και Cu+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι πιθανές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες [Corrosion 1995]:

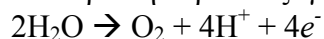
Η οξείδωση του Cu:



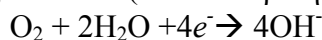
Η αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίου H<sub>2</sub> (σε όξινα κυρίως διαλύματα):



Η οξείδωση του νερού προς απελευθέρωση αερίου οξυγόνου:



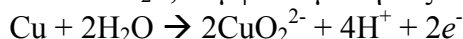
Καθώς και η δημιουργία υδροξυλίωντων (σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα):



Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Alfantazi et al. 2009] ο καθαρός Cu σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα παρουσιάζει τη δημιουργία Cu<sub>2</sub>O και στη συνέχεια, μέσω οξείδωσης, τη δημιουργία του σταθερότερου στρώματος CuO, σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:



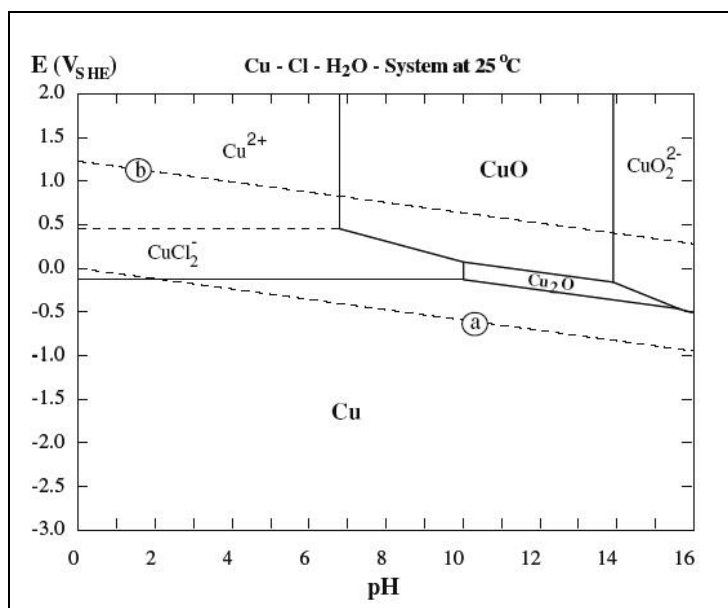
Επίσης δημιουργείται διαλυτό 2CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, σύμφωνα με την εξίσωση:



Καθώς και CuCl<sub>2</sub> κατά την αντίδραση:



Όπως ήδη αναφέρθηκε για το σύστημα Ti-H<sub>2</sub>O (§5.2.2.3.1), η κατασκευή των διαγραμμάτων Pourbaix, βασίζεται στις εξισώσεις του Nernst. Με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις, καθώς και τις εξισώσεις του Nernst, κατασκευάστηκε το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Cu-Cl-H<sub>2</sub>O (Σχήμα 5.11). Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος, προήλθαν από τη βάση δεδομένων [Alfantazi et al. 2009, Roine]. Σημειώνεται πως τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν έχουν ληφθεί υπόψη στις αντιδράσεις και στο διάγραμμα Pourbaix, καθώς παρουσιάζουν χημική αδράνεια σε διαβρωτικό περιβάλλον και η περιεκτικότητά τους στις επικαλύψεις ήταν πολύ μικρή για να επηρεάσει το σύστημα (από 0 έως 7% κατά επιφάνεια στις διάφορες επικαλύψεις).



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Cu – Cl – H<sub>2</sub>O στους 25°C [Alfantazi et al. 2009, Roine].

### 5.2.3.5.3 Μελέτη των καμπυλών γραμμικής πόλωσης

Οι πρώτοι κιάλας ερευνητές που ασχολήθηκαν με τη διάβρωση, διαπίστωσαν γραμμικότητα στην αρχή των καμπυλών πόλωσης για πόλωση μερικών millivolts. Η κλίση αυτής της γραμμικής καμπύλης είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ρυθμό διάβρωσης (δηλ. με την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης). Διαπιστώθηκε επίσης ότι η γραμμικότητα μπορεί να περιορίζεται σε κάποιο εύρος. Η κλίση της καμπύλης πόλωσης στην αρχή της ορίζεται ως η αντίσταση πόλωσης R<sub>p</sub> (polarization resistance) και μετράται σε ohms. Η μέθοδος ονομάζεται είτε μέθοδος γραμμικής πόλωσης λόγω της

γραμμικότητας ή μέθοδος αντίστασης πόλωσης λόγω του προσδιορισμού του μεγέθους R<sub>p</sub>. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, αφού διαρκεί μερικά λεπτά και είναι μη καταστρεπτική [Jones 1996]. Η αντίσταση πόλωσης εκφράζεται μέσω των σχέσεων [Chidambaram et al. 2004, Jones 1996]:

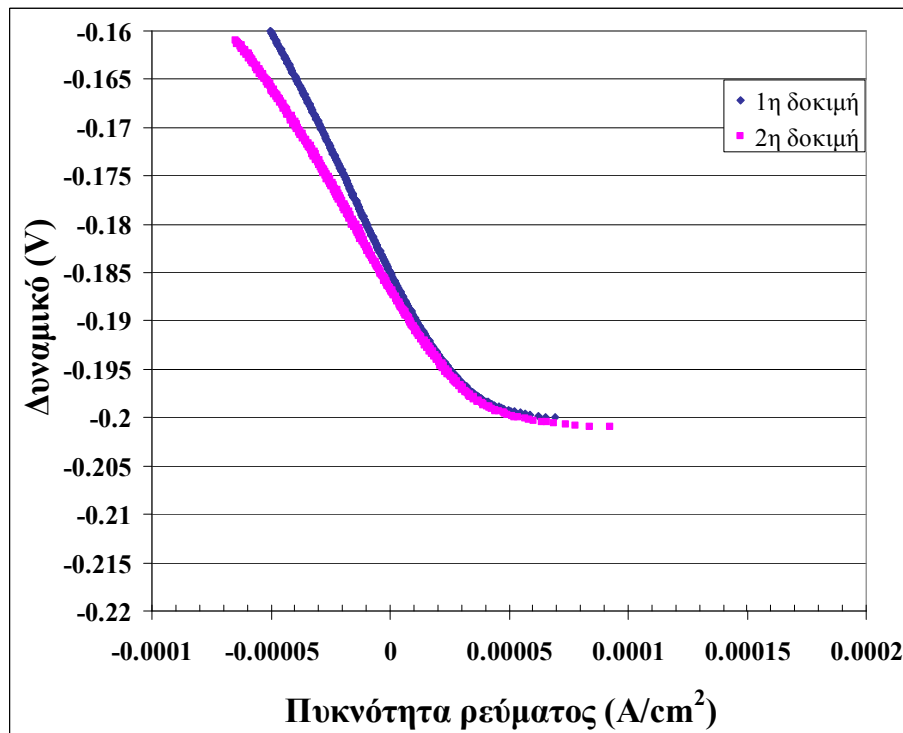
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (11)$$

όπου R<sub>p</sub> η αντίσταση πόλωσης (V/A/cm<sup>2</sup>, Ω/cm<sup>2</sup>)

β<sub>a</sub> και β<sub>c</sub> είναι η ανοδική και η καθοδική σταθερά Tafel (V), όπως ορίστηκαν στις σχέσεις (8.1) και (8.2) και

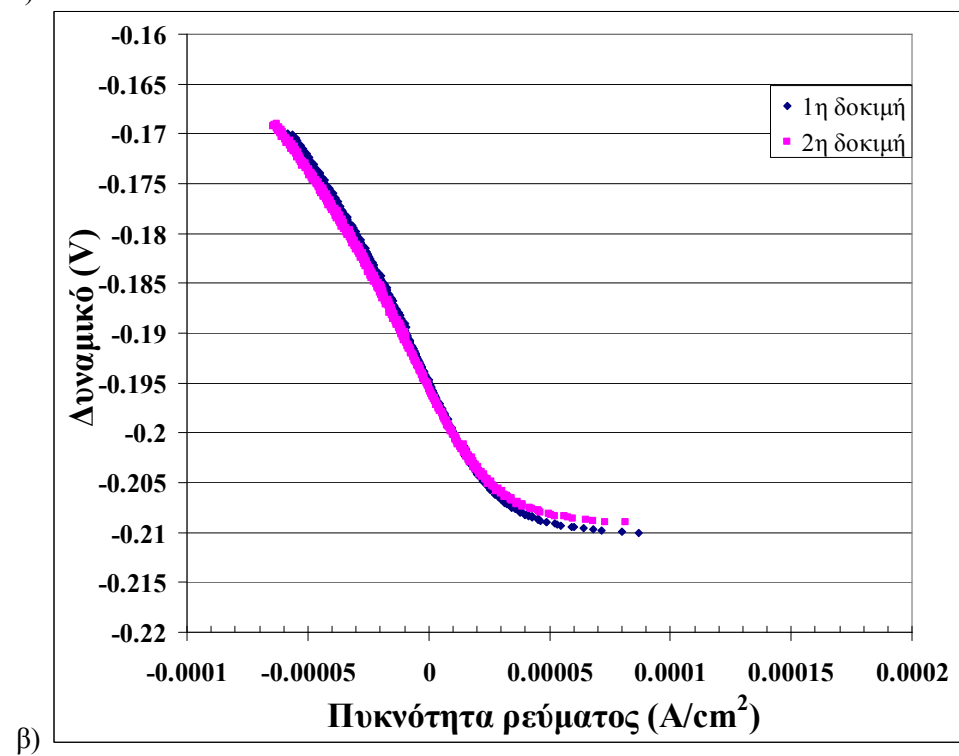
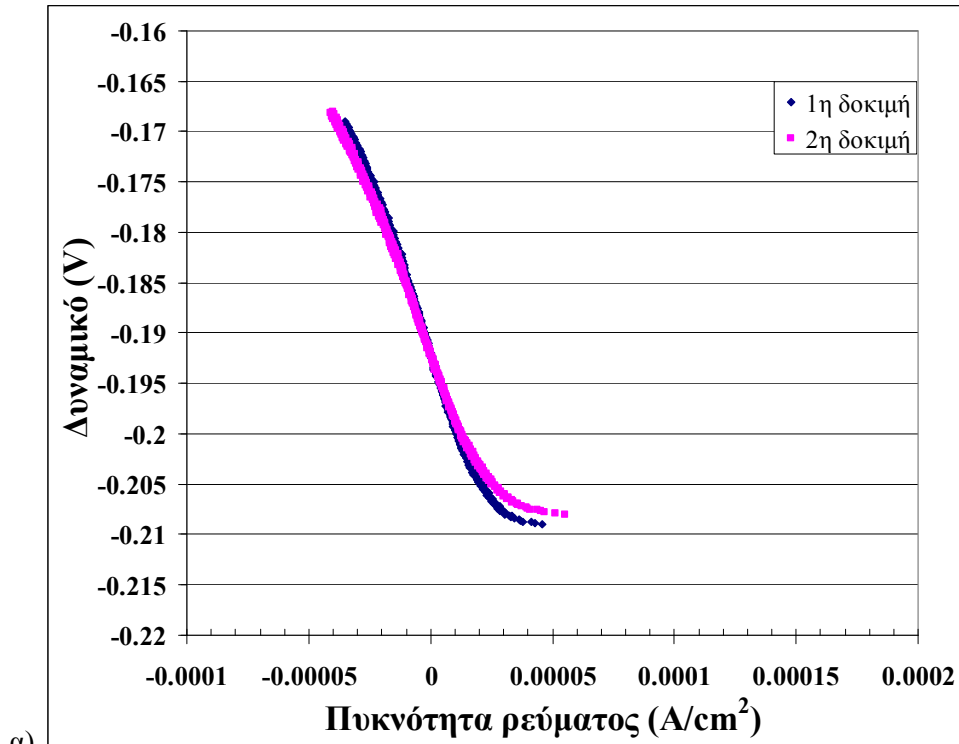
$$i_{cor} \text{ η πυκνότητα διάβρωσης (A/cm}^2\text{)} \quad \text{και} \quad R_p = \left| \frac{dE}{dI_{app}} \right|_{E=E_{corr}=0} \quad (10)$$

Σε κάθε επικαλυμμένο δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές γραμμικής πόλωσης (linear polarization), οι καμπύλες των οποίων απεικονίζονται στα Σχήματα 5.12 έως 5.16. Σημειώνεται πως στις καμπύλες γραμμικής πόλωσης (Σχήματα 5.12 έως 5.22), τα καθοδικά ρεύματα παριστάνονται με θετικό πρόσημο και τα ανοδικά με αρνητικό. Μέσω της μεθόδου προσδιορίστηκε η αντίσταση πόλωσης (R<sub>p</sub> polarization resistance) και το δυναμικό διάβρωσης [E<sub>cor</sub>=E(i=0)]. Η αντίσταση πόλωσης μπορεί να θεωρηθεί δείκτης της αντίστασης σε διάβρωση ενός υλικού. Η υψηλή τιμή R<sub>p</sub> σημαίνει πως το υλικό που εξετάζεται έχει υψηλή αντοχή σε διάβρωση [Chidambaram et al. 2004].

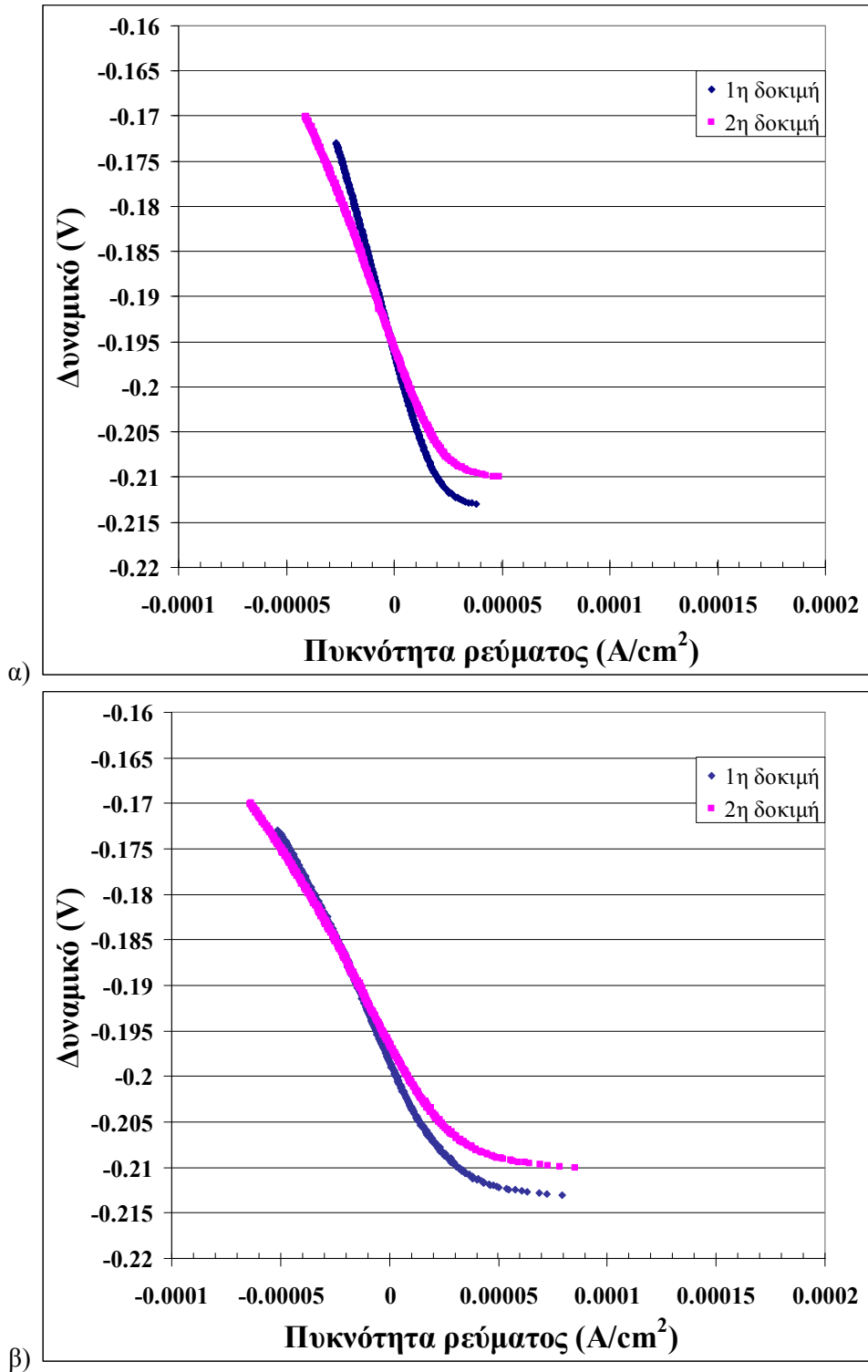


Σχήμα 5.12: Καμπύλες γραμμικής πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu (επικάλυψη C).

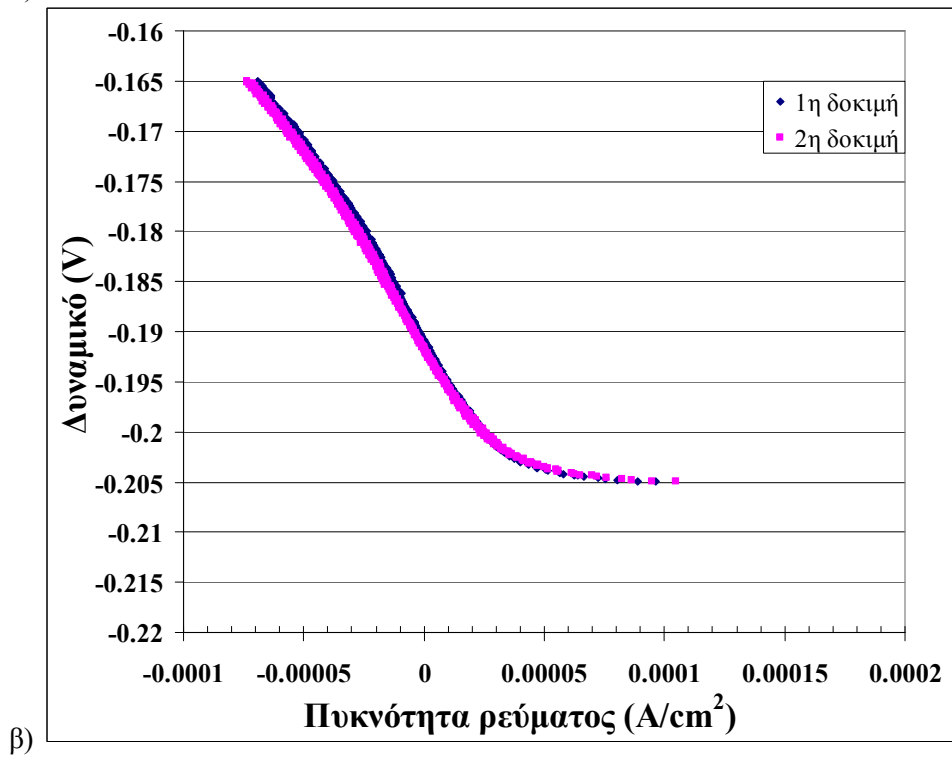
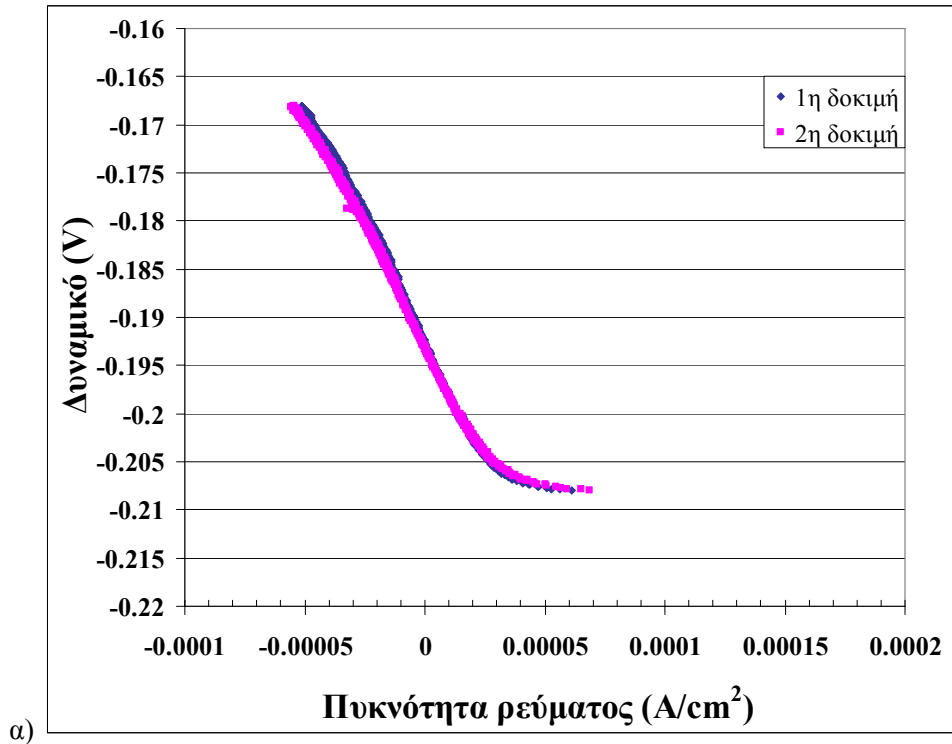




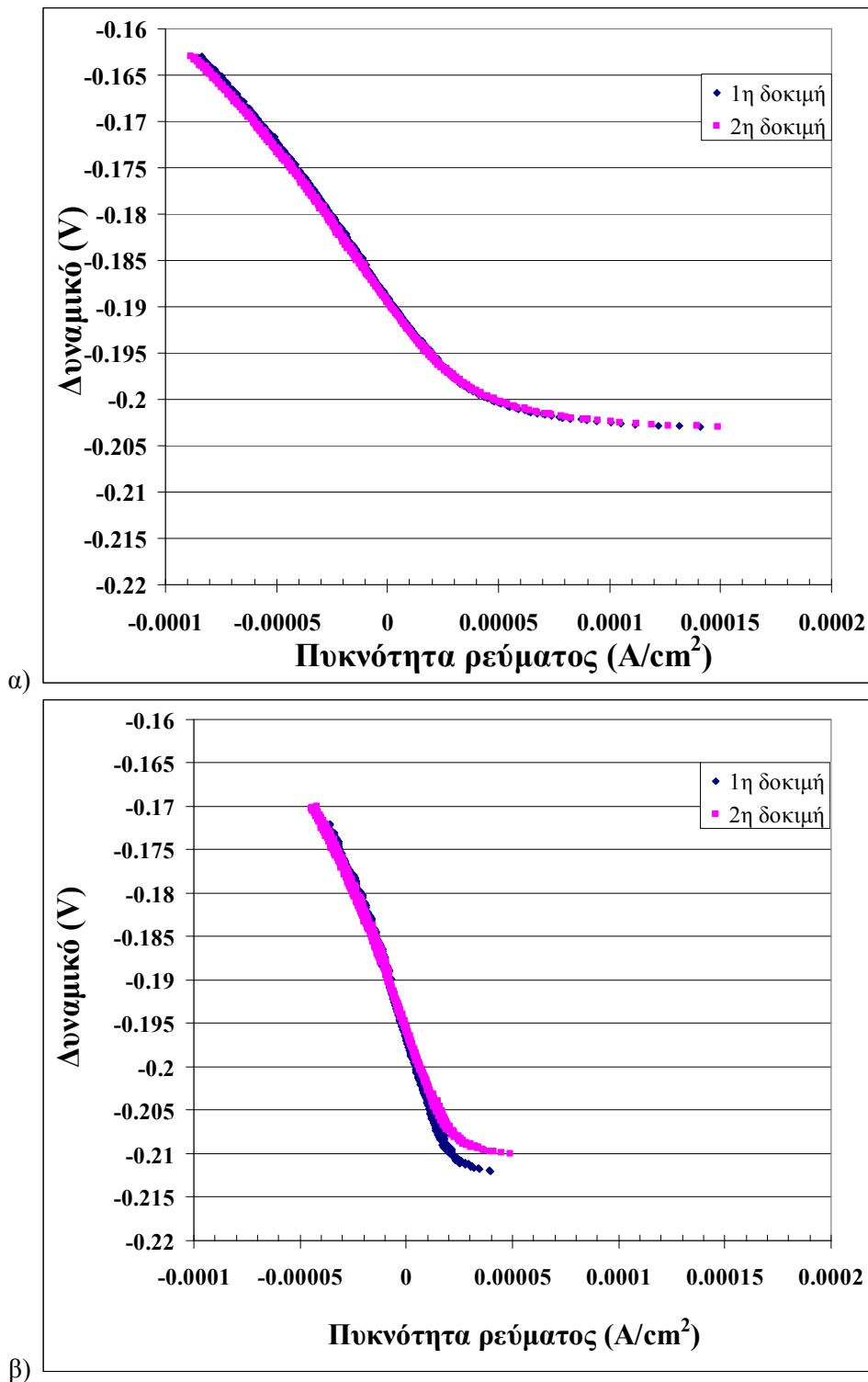
Σχήμα 5.13: Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA10 και β) επικάλυψη CcA10.



Σχήμα 5.14: Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA20 και β) επικάλυψη CcA20.



Σχήμα 5.15: Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμών με επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA25 και β) επικάλυψη CeA25.



Σχήμα 5.16: Καμπύλες γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α) επικάλυψη CfA30 και β) επικάλυψη CcA30.

Η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης (linear polarization) δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα όταν οι πειραματικές καμπύλες πόλωσης εμφανίζουν γραμμικότητα. Στην παρούσα διατριβή, οι καμπύλες παρουσίασαν πολύ καλή γραμμικότητα, αλλά και πολύ καλή επαναληψιμότητα για τις δύο δοκιμές κάθε επικάλυψης (Σχήματα 5.12 έως 5.16). Τα αποτελέσματα για την αντίσταση πόλωσης  $R_p$  καθώς και για το δυναμικό  $E_{corr}$  δίνονται στον Πίνακα 5.2.

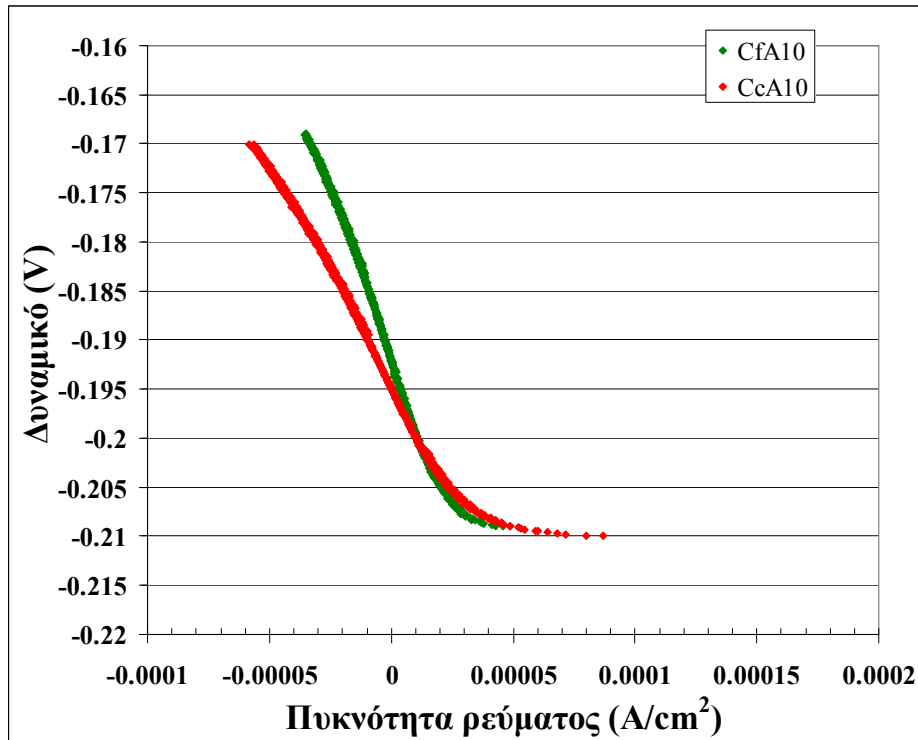
**Πίνακας 5.2 :** Δυναμικό διάβρωσης και αντίστασης πόλωσης με εφαρμογή της μεθόδου γραμμικής πόλωσης.

Επικάλυψη	Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}$ ή $E(i=0)$ (V)	Αντίσταση πόλωσης $R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )
C	-0,186	452
CfA10	-0,192	730
CcA10	-0,195	494
CfA20	-0,196	775
CcA20	-0,197	489
CfA25	-0,193	527
CcA25	-0,191	411
CfA30	-0,189	335
CcA30	-0,196	718

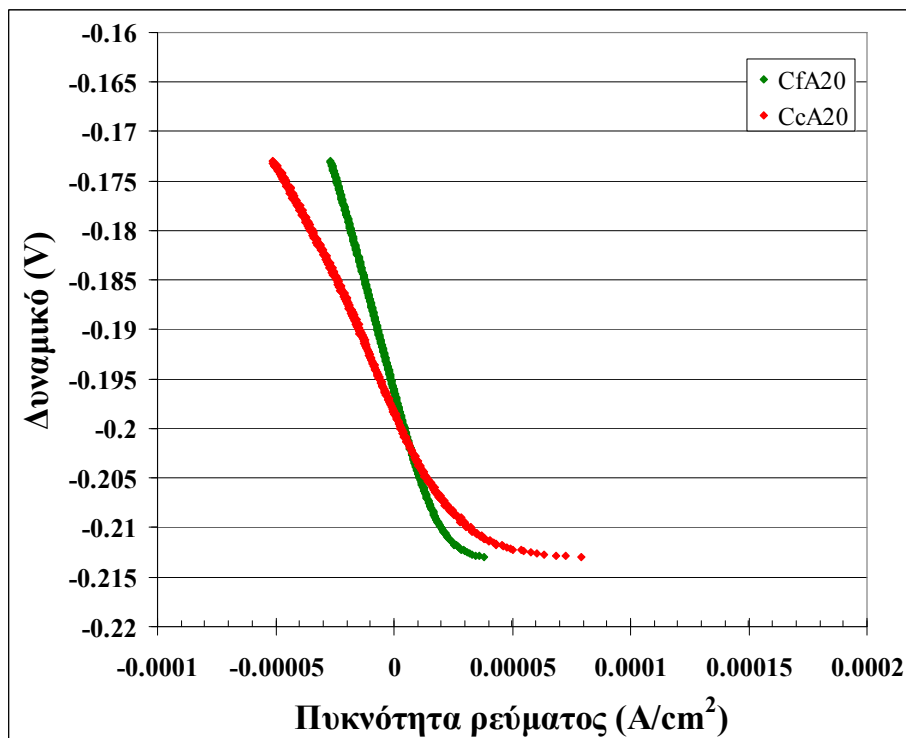
Συγκρίνοντας τις τιμές του δυναμικού  $E_{corr}$  παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές για τις επικαλύψεις με διαφορετικές περιεκτικότητες και με τα δύο μεγέθη σωματιδίων αλούμινας. Συγκεκριμένα, οι τιμές  $E_{corr}$  κυμάνθηκαν από -186 έως -197mV για τις διαφορετικές επικαλύψεις.

Όσον αφορά ωστόσο την αντίσταση πόλωσης παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές (Πίνακας 5.2 και διαγράμματα 5.17 έως 5.22), παρόλο που οι επικαλύψεις δεν διαφέρουν σημαντικά ως προς την περιεκτικότητά τους σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Συγκρίνοντας τις τιμές της  $R_p$  για τις επικαλύψεις που περιείχαν σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 2-12 $\mu$ m (δηλ. τις CfA10, CfA20, CfA25 και CfA30) διαπιστώθηκε ότι: α) με την αύξηση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από 3% σε 5% κατά επιφάνεια η τιμή της  $R_p$  αυξήθηκε ελαφρώς, β) με την αύξηση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε 6% κατά επιφάνεια παρατηρήθηκε μείωση της  $R_p$  και γ) με περαιτέρω αύξηση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε 7% η  $R_p$  μειώθηκε κι άλλο. Από τη σύγκριση των επικαλύψεων που περιείχαν σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 15-45 $\mu$ m (δηλ. CcA10, CcA20, CcA25 και CcA30) προέκυψαν τα εξής: α) με την αύξηση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από 3% σε 5% και 6% κατά επιφάνεια σημειώθηκε μείωση της  $R_p$  και β) περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε 7% είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της  $R_p$ . Η αντίθετη αυτή συμπεριφορά της  $R_p$  μεταξύ των επικαλύψεων με τα μεγάλα σωματίδια αλούμινας (15-45 $\mu$ m) και των επικαλύψεων με τα μικρά σωματίδια (2-12 $\mu$ m) δεν έχει παρατηρηθεί μέχρι σήμερα διεθνώς σε άλλες εργασίες και η εξήγησή της χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

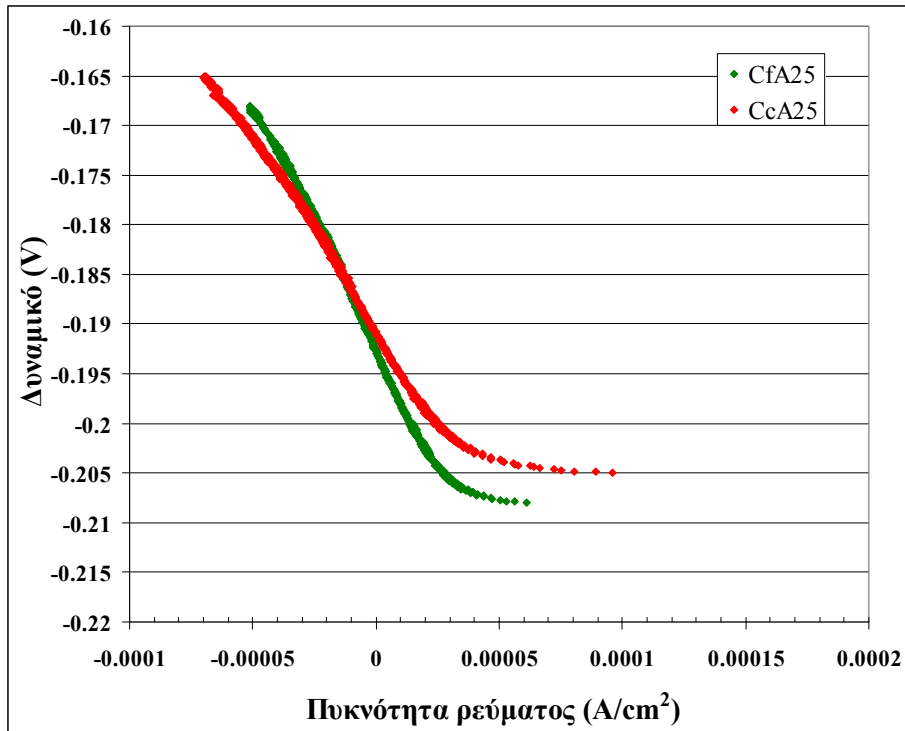




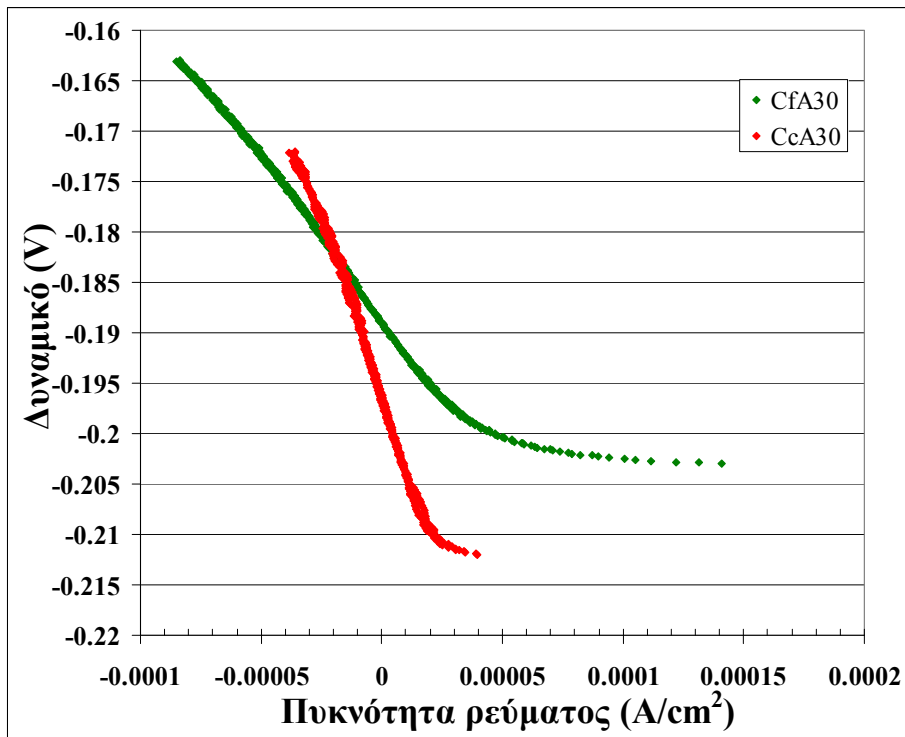
Σχήμα5.17: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA10 και CcA10.



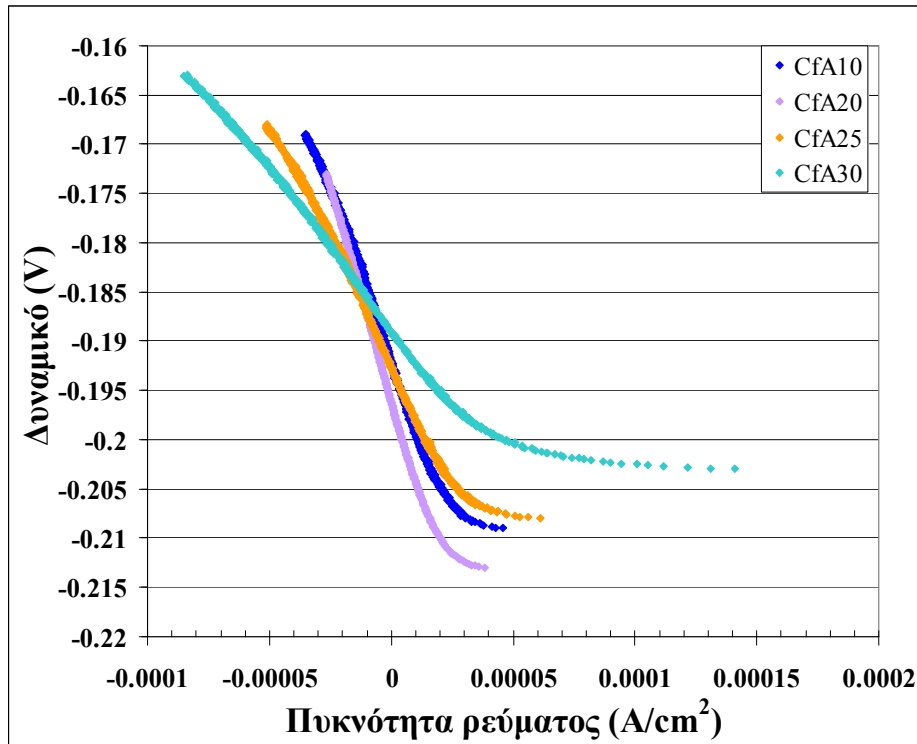
Σχήμα5.18: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA20 και CcA20.



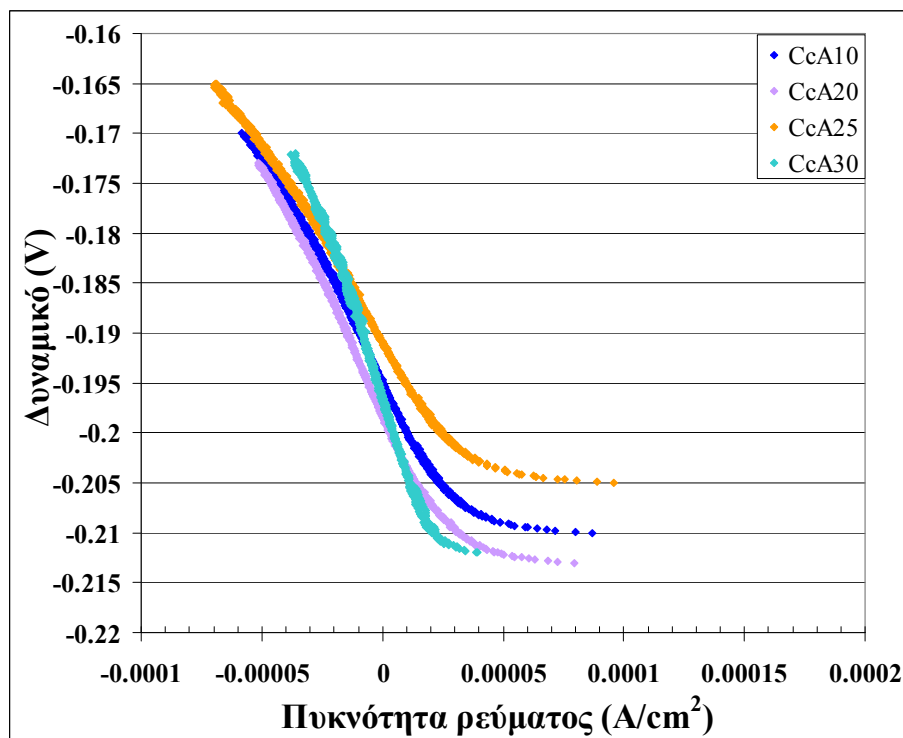
Σχήμα5.19: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA25 και CcA25.



Σχήμα5.20: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις CfA30 και CcA30.



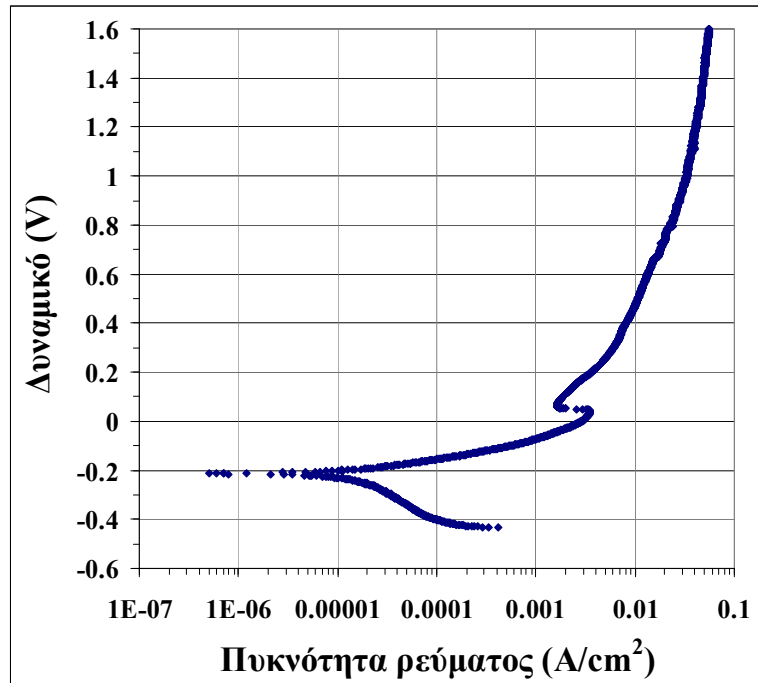
Σχήμα 5.21: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των επικαλύψεων που περιείχαν διάφορες περιεκτικότητες σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 2-12μm (CfA10, CfA20, CfA25 και CfA30).



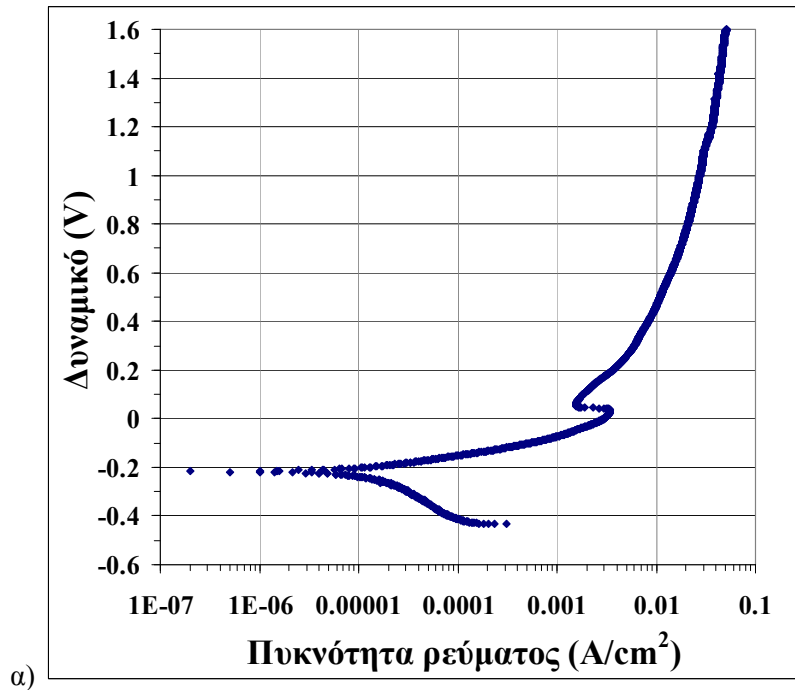
Σχήμα 5.22: Σύγκριση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης των επικαλύψεων που περιείχαν διάφορες περιεκτικότητες σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 15-45μm (CcA10, CcA20, CcA25 και CcA30).

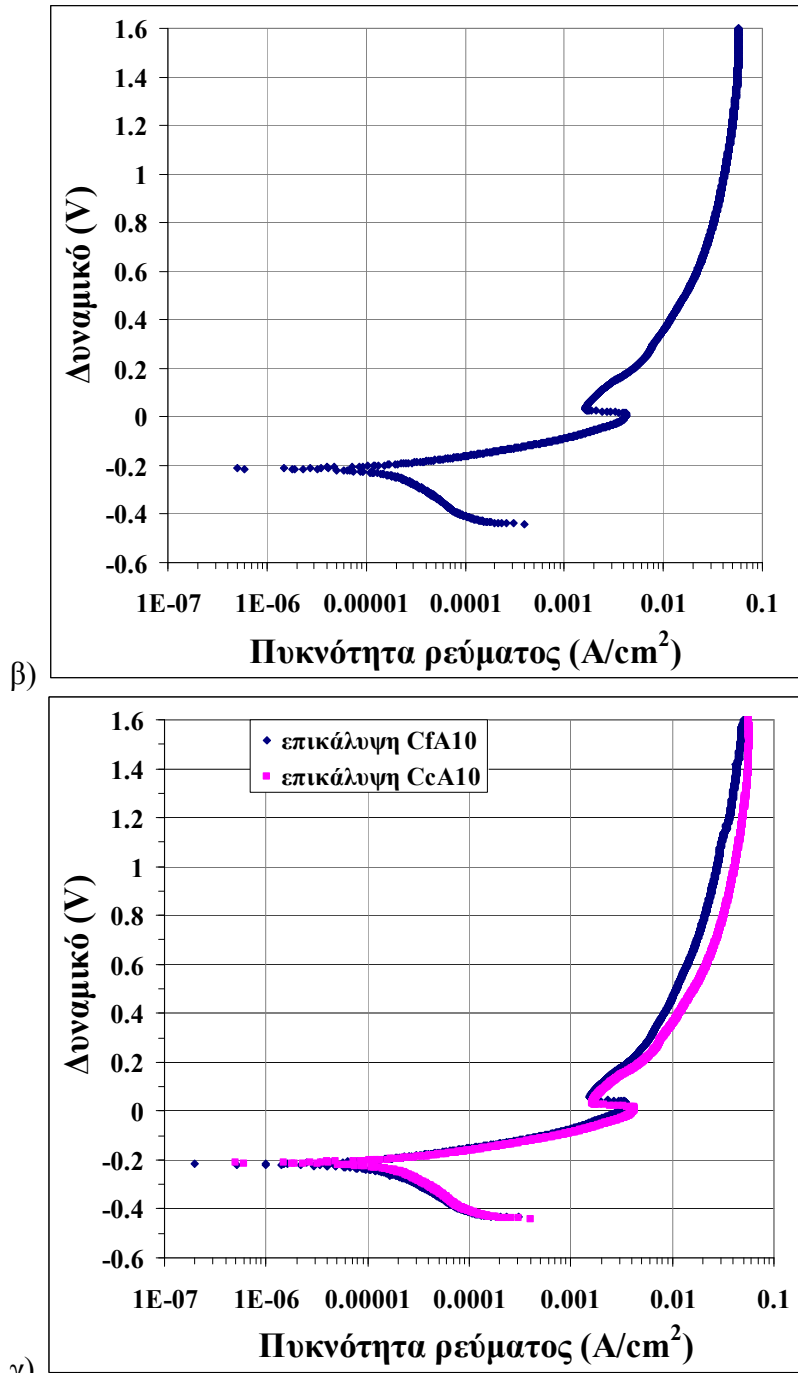
#### 5.2.3.5.4 Μελέτη των καμπυλών ανοδικής πόλωσης

Στα Σχήματα 5.24 έως 5.30 που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης των επικαλυμμένων με Cu και με Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δοκιμίων.



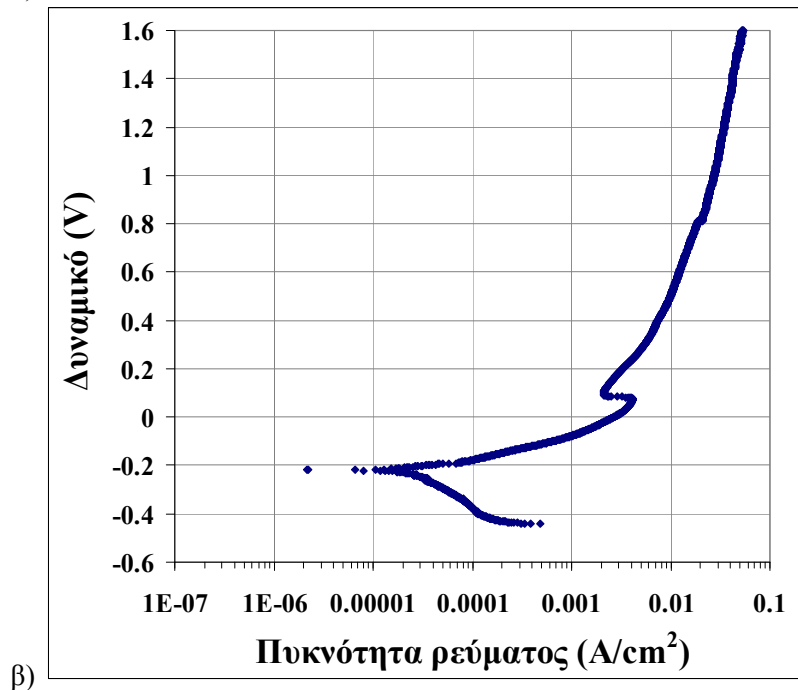
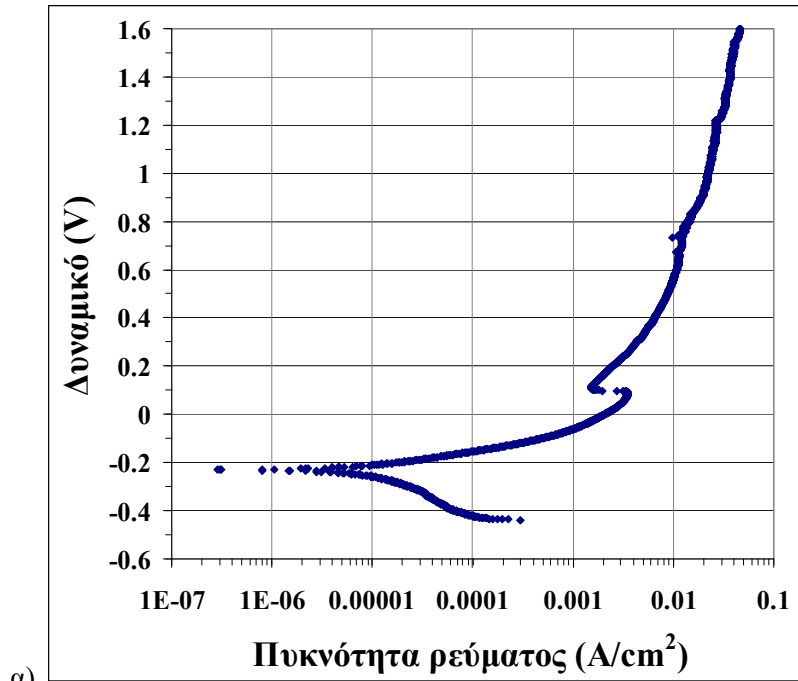
Σχήμα 5.23: Καμπύλη ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu (επικάλυψη C).

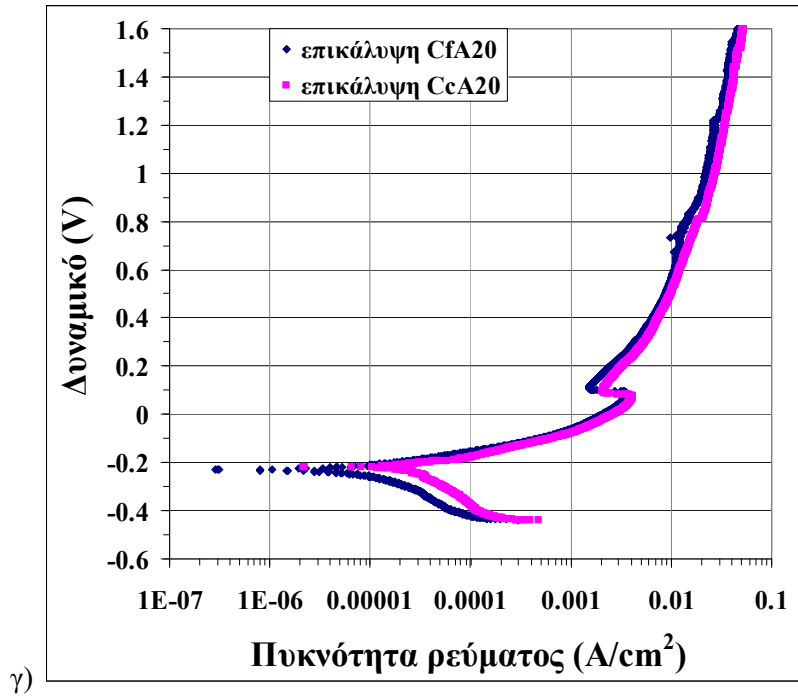




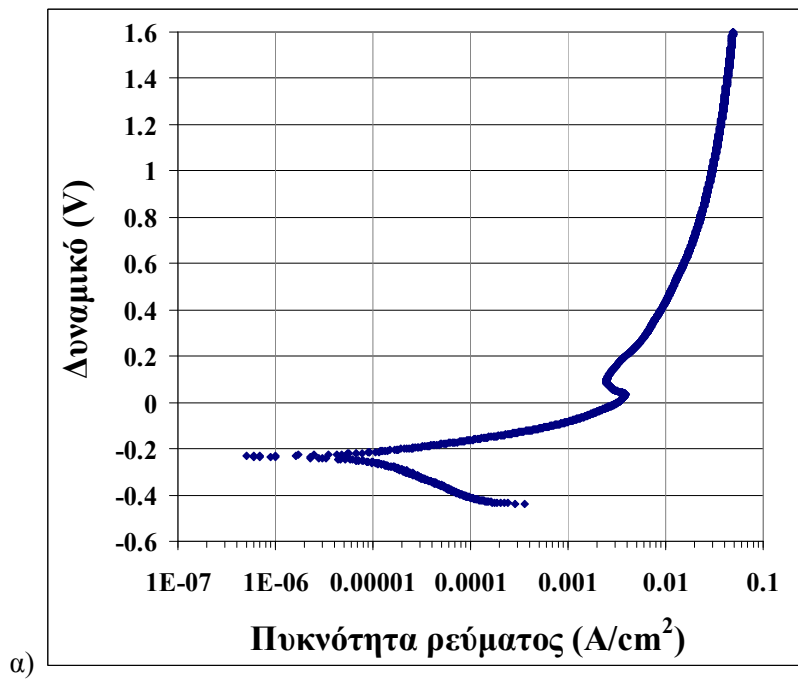
Σχήμα 5.24: Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA10, β) επικάλυψη CcA10 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.

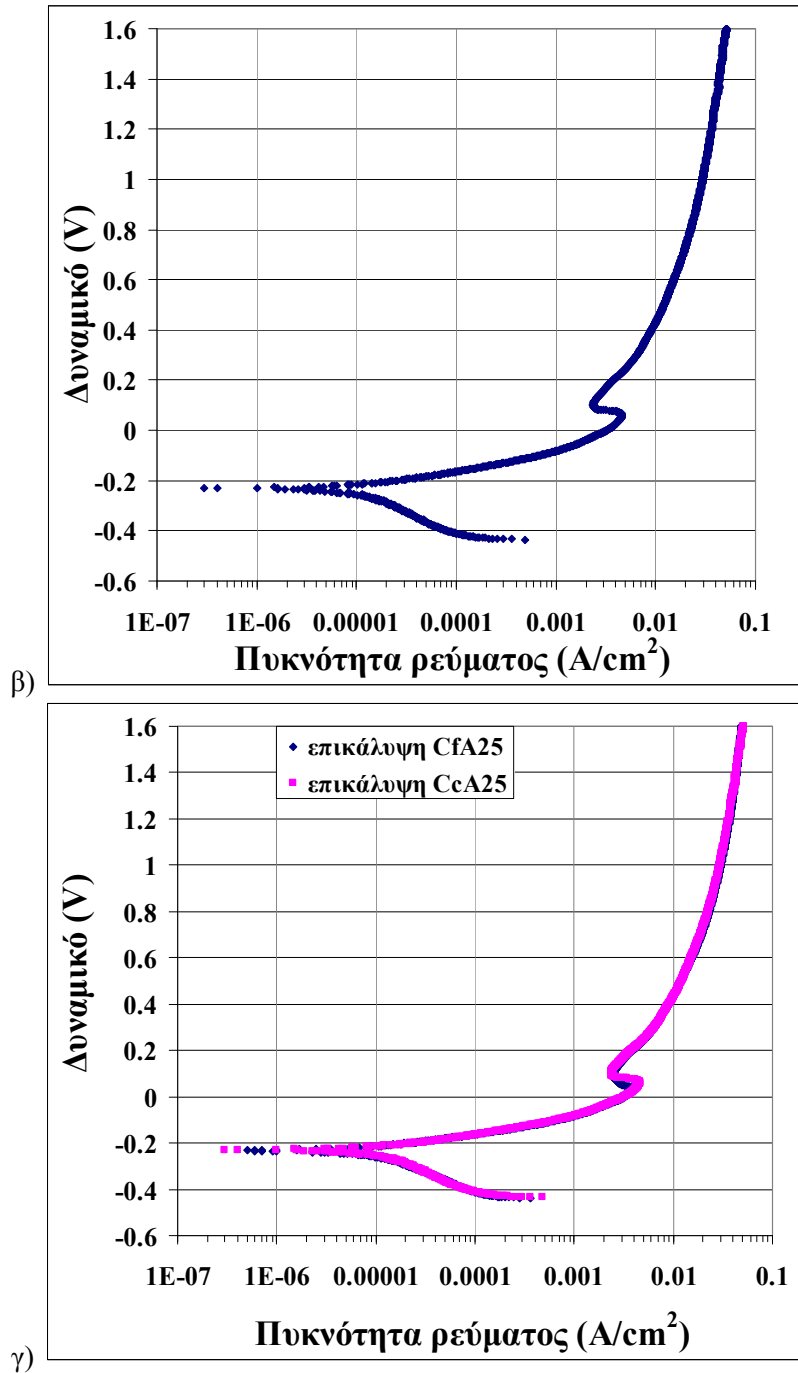




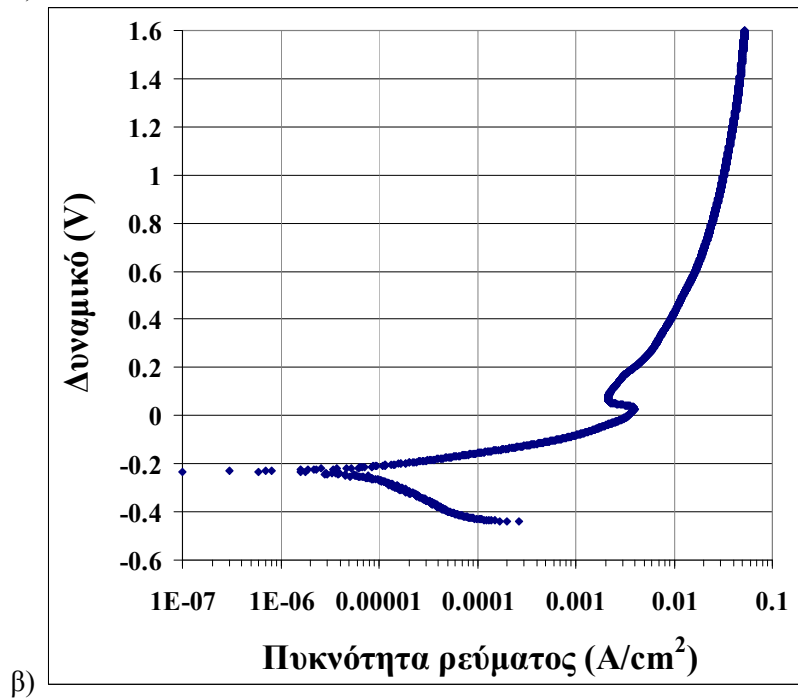
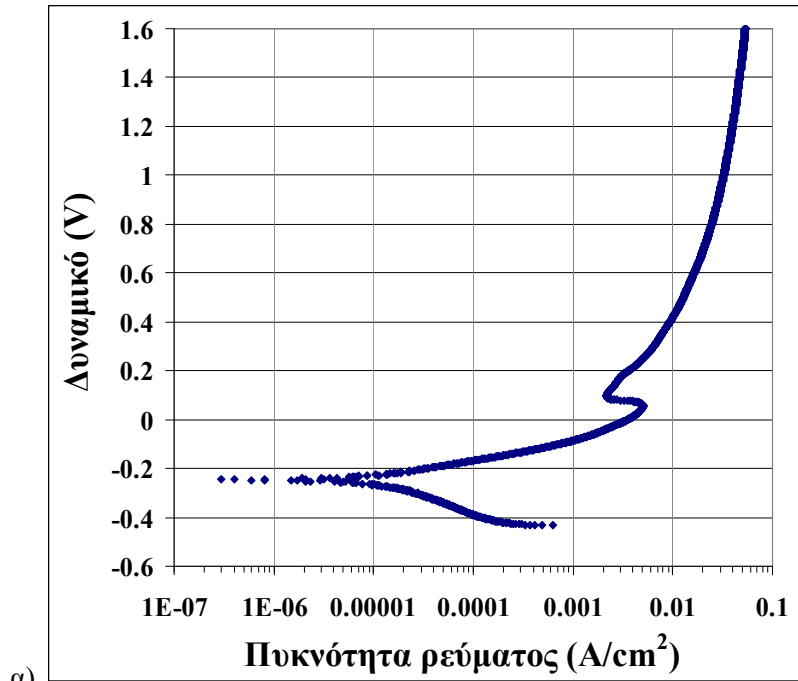


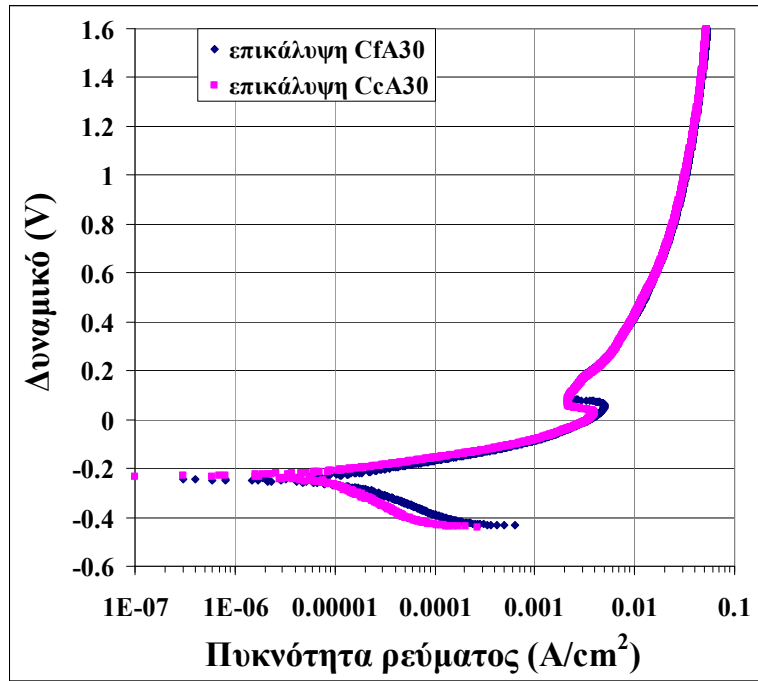
Σχήμα 5.25: Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA20, β) επικάλυψη CcA20 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.





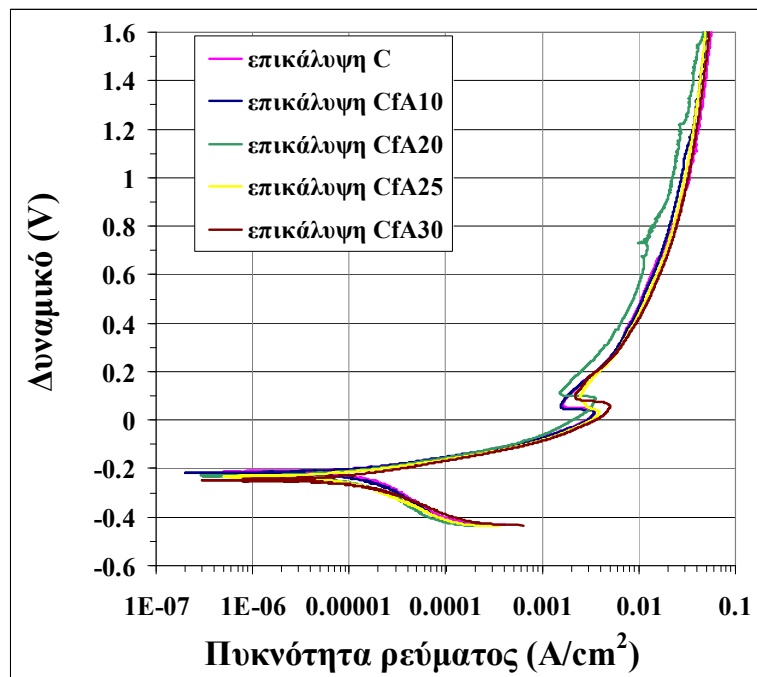
Σχήμα 5.26: Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA25, β) επικάλυψη CcA25 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.





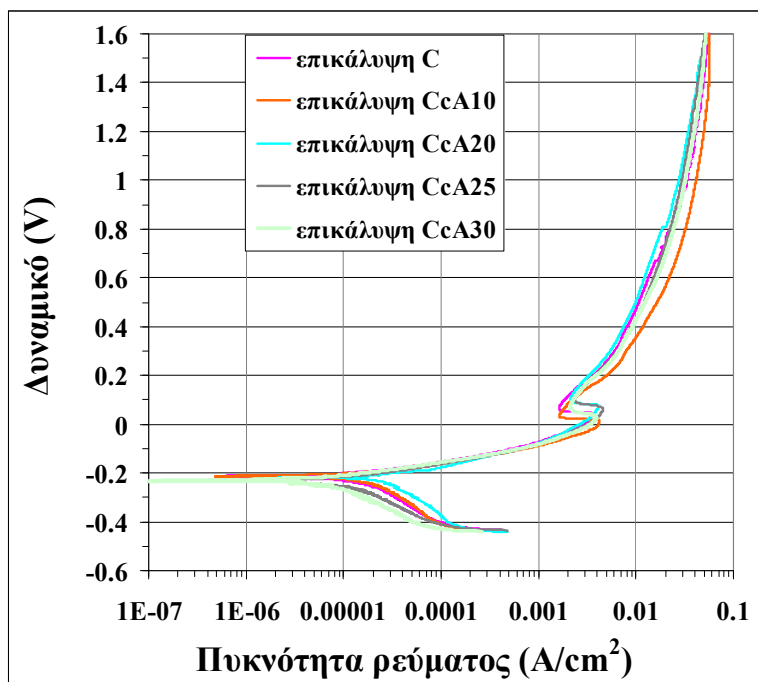
γ)

Σχήμα 5.27: Καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη α) επικάλυψη CfA30, β) επικάλυψη CcA30 και γ) σύγκριση των δύο καμπυλών.



Σχήμα 5.28: Σύγκριση των καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu και των δοκιμίων με σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-12μm).





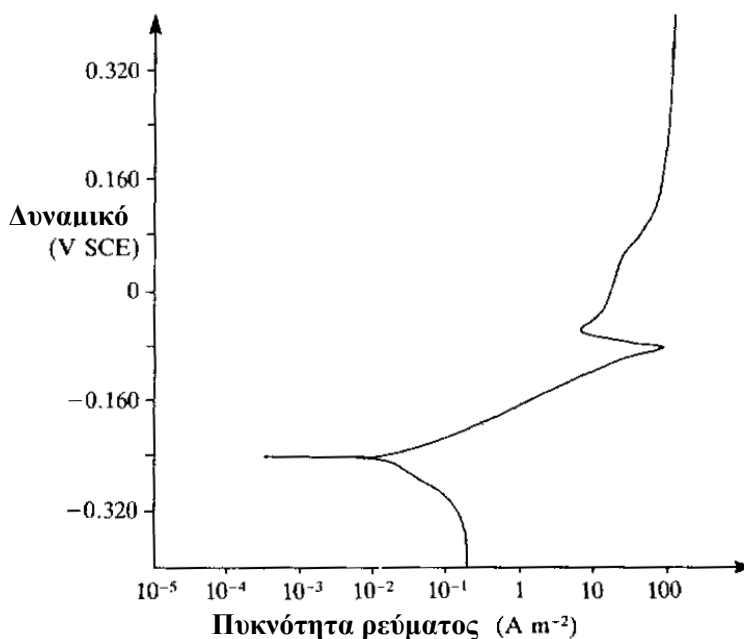
**Σχήμα 5.29:** Σύγκριση των καμπυλών ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης του δοκιμίου με επικάλυψη Cu και των δοκιμίων με σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15-45μm).

Από τα συγκριτικά διαγράμματα προέκυψε ότι οι καμπύλες πόλωσης των επικαλύψεων με ίδια περιεκτικότητα, αλλά διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, συνέπεσαν (Σχήματα 5.24γ, 5.25γ, 5.26γ και 5.27γ). Επίσης, η περιεκτικότητα των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν επηρέασε τις καμπύλες πόλωσης (Σχήμα 5.28 για τις επικαλύψεις με σωματίδια μεγέθους 2-12μm και 5.29 για τις επικαλύψεις με σωματίδια μεγέθους 15-45 μm). Το γεγονός ότι οι καμπύλες ήταν της ίδιας μορφής φανερώνει ότι τα φαινόμενα που έλαβαν χώρα κατά τις δοκιμές διάβρωσης ήταν όμοια για όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις επικαλύψεις. Είναι συνεπώς προφανές ότι η ομοιότητα στη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων αποδεικνύει ότι οι επικαλύψεις διατήρησαν την εξαιρετική συμπεριφορά σε διάβρωση του Cu.

Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με τα αποτελέσματα της εργασίας των Spencer et al. [Spencer et al. 2009], που μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και διαπίστωσαν ότι η % κ.ό. περιεκτικότητα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είχε σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά σε πόλωση.

Όλες οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης παρουσίασαν την ίδια μορφή και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποτέλεσαν τυπικές καμπύλες πόλωσης Cu (σύγκριση με Σχήμα 5.30). Πιο συγκεκριμένα, το τμήμα των καμπυλών για δυναμικά από περίπου -0,440V έως -0,210V αντιπροσωπεύει την καθοδική δράση που έλαβε χώρα στην επιφάνεια του χαλκού. Σε δυναμικά μεγαλύτερα από το E<sub>i=0</sub>, δηλ. περίπου -0,210V, και προς πιο θετικές τιμές οι επικαλύψεις παρουσίασαν αρχικά ανοδική δραστητική συμπεριφορά. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης δυναμικών μεγαλύτερων από το E<sub>i=0</sub> (δηλαδή στο

ανοδικό τμήμα των καμπυλών), σχηματίστηκαν τα προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων. Οι αντιδράσεις διάβρωσης του Cu στα πειράματα της διατριβής που έγιναν σε ηλεκτρολύτη που περιείχε ιόντα Cl<sup>-</sup> είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες [Corrosion 1995]. Ωστόσο οι αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν συνοπτικά ως σχηματισμός οξειδίου Cu<sup>+1</sup> (Cu<sub>2</sub>O) και οξειδίου Cu<sup>+2</sup> (CuO), μαζί με αδιάλυτο ένυδρο χλωριούχο άλας του Cu (CuCl<sub>2</sub>).



**Σχήμα 5.30:** Τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης χαλκού σε διάλυμα 3,5% NaCl [Corrosion 1995].

Τα προϊόντα διάβρωσης έγιναν αντιληπτά και μακροσκοπικά, καθώς καταβυθίστηκαν στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού (Σχήμα 5.33β). Ένα μέρος του χλωριούχου άλατος του χαλκού επικάθησε στις επικαλύψεις και ήταν προστατευτικό έως ένα βαθμό, αλλά όχι πλήρως. Γι' αυτό και μετά το άλας σχηματίστηκε οξείδιο του χαλκού. Σε δυναμικά από 0,010V έως 0,130V για τα διάφορα επικαλυμμένα δοκίμια, παρατηρήθηκε μείωση της πυκνότητας του ρεύματος (Σχήματα 5.28 και 5.29). Η μείωση αυτή αντιπροσωπεύει τη μερική παθητικοποίηση του χαλκού εξαιτίας της παρουσίας των προϊόντων διάβρωσης. Η παθητικοποίηση ολοκληρώθηκε σε υψηλότερα δυναμικά με τη δημιουργία του σταθερού οξειδίου CuO.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες ανοδικής πόλωσης με το αντίστοιχο διαγράμμα Pourbaix (Σχήμα 5.11), είναι φανερό ότι έως τις τιμές δυναμικού περίπου -0,2V ο Cu ήταν σταθερός. Καθώς το δυναμικό αυξήθηκε, δημιουργήθηκε CuCl<sub>2</sub> καθώς και Cu<sub>2</sub>O για μικρό διάστημα δυναμικού. Στη συνέχεια, και σε σχέση με τις τιμές του pH που μετρήθηκαν (τελική τιμή pH περίπου 11), δημιουργήθηκε σταθερό CuO, στην επιφάνεια των δοκιμίων με αποτέλεσμα την παθητικοποίησή του. Το προστατευτικό

αυτό οξείδιο του χαλκού παρατηρήθηκε στο τμήμα της καμπύλης, όπου το ρεύμα είχε σχεδόν σταθερή τιμή (περίπου 0,02-0,05 A/cm<sup>2</sup>) (Σχήματα 5.28 και 5.29). Όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια υπέστησαν παθητικοποίηση, η οποία άρχισε από δυναμικό 0,1V. Η συμπεριφορά αυτή συνεχίστηκε μέχρι 1,6V δυναμικό και δε συνέβη διάρρηξη και καταστροφή του προστατευτικού στρώματος, το οποίο διατηρήθηκε σταθερό μέχρι το τέλος της δοκιμής. Η ύπαρξη των προϊόντων διάβρωσης που αναφέρθηκαν, επιβεβαιώθηκε με την τεχνική EDS (§5.2.3.5.5).

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και του δυναμικού διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται για κάθε επικάλυψη η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος που μετρήθηκε μέσω του ποτενσιοστάτη πριν την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μεθόδων. Επίσης, δίνεται το δυναμικό διάβρωσης που προσδιορίστηκε μέσω της επεξεργασίας Rp Fit των καμπυλών γραμμικής πόλωσης. Από τις καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης προέκυψε το δυναμικό διάβρωσης με δύο τρόπους: από το διάγραμμα δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος, δηλαδή από το σημείο με τη μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος ( $i \approx 0$ ) και από την επεξεργασία των δεδομένων με τον αλγόριθμο Tafel Fit.

Σε όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είχε μεγαλύτερη τιμή από το δυναμικό διάβρωσης με τις δύο μεθόδους πόλωσης. Η τιμή αυτή, δηλαδή το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι η πιο «αληθινή» με την έννοια ότι ούτε ο ηλεκτρολύτης ούτε η επιφάνεια της επικάλυψης έχουν μεταβληθεί. Το δυναμικό διάβρωσης στη γραμμική πόλωση είχε ελαφρά χαμηλότερη τιμή από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Η διαφορά μεταξύ δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και δυναμικού διάβρωσης στην ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση ήταν μεγαλύτερη, δηλ. το  $E_{cor}$  στην ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση ήταν ακόμη πιο χαμηλό. Επισημαίνεται ότι η τιμή του  $E_{cor}$  στην ανοδική πόλωση ήταν ίδια με τους δύο τρόπους προσδιορισμού της. Λόγω της αλλοίωσης του ηλεκτρολύτη ή/και της επιφάνειας του δοκιμίου κατά τη διάρκεια των δοκιμών διάβρωσης, είναι λογικό να διαφέρει η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και η τιμή του δυναμικού διάβρωσης (στη γραμμική και στην ανοδική πόλωση). Ιδιαίτερα στην περίπτωση της ανοδικής πόλωσης απαιτήθηκε περίπου ½ h για να γίνει το κομμάτι της καμπύλης μέχρι την τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, οπότε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και ο ηλεκτρολύτης δεν ήταν στην αρχική τους κατάσταση.

**Πίνακας 5.3:** Τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και δυναμικού διάβρωσης από τις δύο μεθόδους πόλωσης (γραμμική και ανοδική-ποτενσιοδυναμική).

Επικάλυψη	Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος $E_{oc}$ (V)	Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}$ (V) σε γραμμική πόλωση	Δυναμικό διάβρωσης $E_{cor}$ (V) σε ποτενσιοδυναμική πόλωση	
			Από το διάγραμμα (E όπου $i \approx 0$ )	Από την επεξεργασία Tafel Fit
C	-0,180	-0,186	-0,213	-0,213
CfA10	-0,191	-0,192	-0,217	-0,217
CcA10	-0,188	-0,195	-0,212	-0,212
CfA20	-0,193	-0,196	-0,229	-0,230
CcA20	-0,193	-0,197	-0,219	-0,221
CfA25	-0,188	-0,193	-0,233	-0,233
CcA25	-0,185	-0,191	-0,232	-0,231
CfA30	-0,183	-0,189	-0,246	-0,246
CcA30	-0,192	-0,196	-0,233	-0,233

Από την επεξεργασία Tafel Fit των καμπυλών πόλωσης προέκυψαν οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, δηλαδή του δυναμικού διάβρωσης  $E_{corr}$ , της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης *Cor rate*. Ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται σε μονάδες mpy (mpy = mils penetration per year = milli-inches per year με 1mil = 0,001in = 0,0254 mm) [Jones 1996, PowerSuite manual]. Όταν είναι γνωστή η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$ , μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης μέσω της σχέσης [PowerSuite manual]:

$$Cor\ rate = i_{corr} \cdot C \cdot EW / d \quad (18)$$

όπου EW είναι το ισοδύναμο βάρος (Equivalent Weight) του υλικού σε g, d είναι η πυκνότητά του σε g/ml και C είναι μία σταθερά που εξαρτάται από τις μονάδες που χρησιμοποιούνται. Όταν ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται σε mpy, η τιμή της σταθεράς είναι ίση με  $1,287 \times 10^5$ .

Με βάση την τιμή του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να γίνει εκτίμηση της αντοχής σε διάβρωση των μετάλλων (Πίνακας 5.4) [Jones 1996].

**Πίνακας 5.4:** Εκτίμηση της αντοχής σε διάβρωση με βάση το ρυθμό διάβρωσης [Jones 1996].

Ρυθμός διάβρωσης (mpy)	Αντοχή σε διάβρωση
<1	Εξαιρετική
1-5	Άριστη
5-20	Καλή
20-50	Μέτρια
50-200	Ανεπαρκής
>200	Μη αποδεκτή

Πηγή: M.G.Fontana, *Corrosion Engineering*, Mc-Graw Hill, 3<sup>rd</sup> ed., 1986, p.172.

Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 5.5) προκύπτει ότι το δυναμικό διάβρωσης δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές μεταξύ των επικαλύψεων (από -212 έως -246 mV).

Επίσης, οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$  ήταν παρόμοιες και κυμάνθηκαν από 2,01 έως  $2,48 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> για τις διαφορετικές επικαλύψεις. Ομοίως οι τιμές του ρυθμού διάβρωσης *Cor rate* δε διέφεραν για τις διαφορετικές επικαλύψεις και ήταν από 9,20 έως 11,34 mpy. Συγκρίνοντας τις τιμές του ρυθμού διάβρωσης με αυτές του Πίνακα 5.4 φαίνεται ότι η συμπεριφορά σε διάβρωση των δοκιμίων θεωρείται «Καλή».

**Πίνακας 5.5:** Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων που προέκυψαν από τις καμπύλες ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης.

<b>Επικάλυψη</b>	<b>Δυναμικό διάβρωσης <math>E_{(i=0)}=E_{cor}</math> (V)</b>	<b>Ρεύμα διάβρωσης <math>i_{cor}</math> (<math>\times 10^{-5}</math> A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ρυθμός διάβρωσης <i>Cor rate</i> (mpy)<sup>*</sup></b>
C	-0,213	2,48	11,34
CfA10	-0,217	2,30	10,50
CcA10	-0,212	2,48	11,34
CfA20	-0,230	2,41	11,01
CcA20	-0,221	2,46	11,25
CfA25	-0,233	2,05	9,38
CcA25	-0,231	2,22	10,10
CfA30	-0,246	2,01	9,20
CcA30	-0,233	2,23	10,20

\* mpy=milli-inches per year ή mpy=mils penetration per year με 1mil=0,001in=0,0254 mm [PowerSuite manual, Jones 1996].

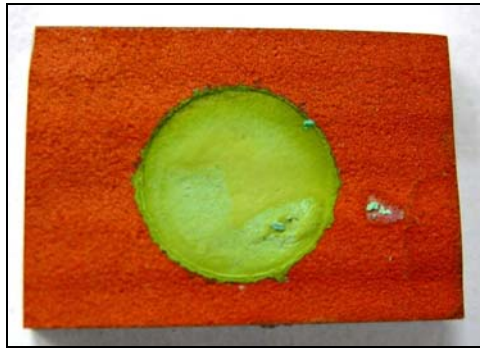
Όπως αναφέρθηκε στην §5.2.3.5.3, η κλίση των καμπυλών γραμμικής πόλωσης (συνεπώς και οι τιμές της αντίστασης πόλωσης, Rp) επηρεάστηκε από την περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τις διαφορετικές επικαλύψεις. Οι καμπύλες αυτές προέκυψαν από την πόλωση μερικών mill-volts, ενώ οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης περιελάμβαναν τη μελέτη της συμπεριφοράς σε πολύ μεγαλύτερο εύρος δυναμικού (από -0,5V έως 1,6V). Παρατηρήθηκε ότι οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης των διαφορετικών επικαλύψεων συνέπεσαν και οι τιμές των ηλεκτροχημικών τους παραμέτρων ήταν παρόμοιες. Δηλαδή η συμπεριφορά σε διάβρωση κατά την ανοδική πόλωση δεν επηρεάστηκε από την περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5.2.3.5.5 Μελέτη των επιφανειών διάβρωσης

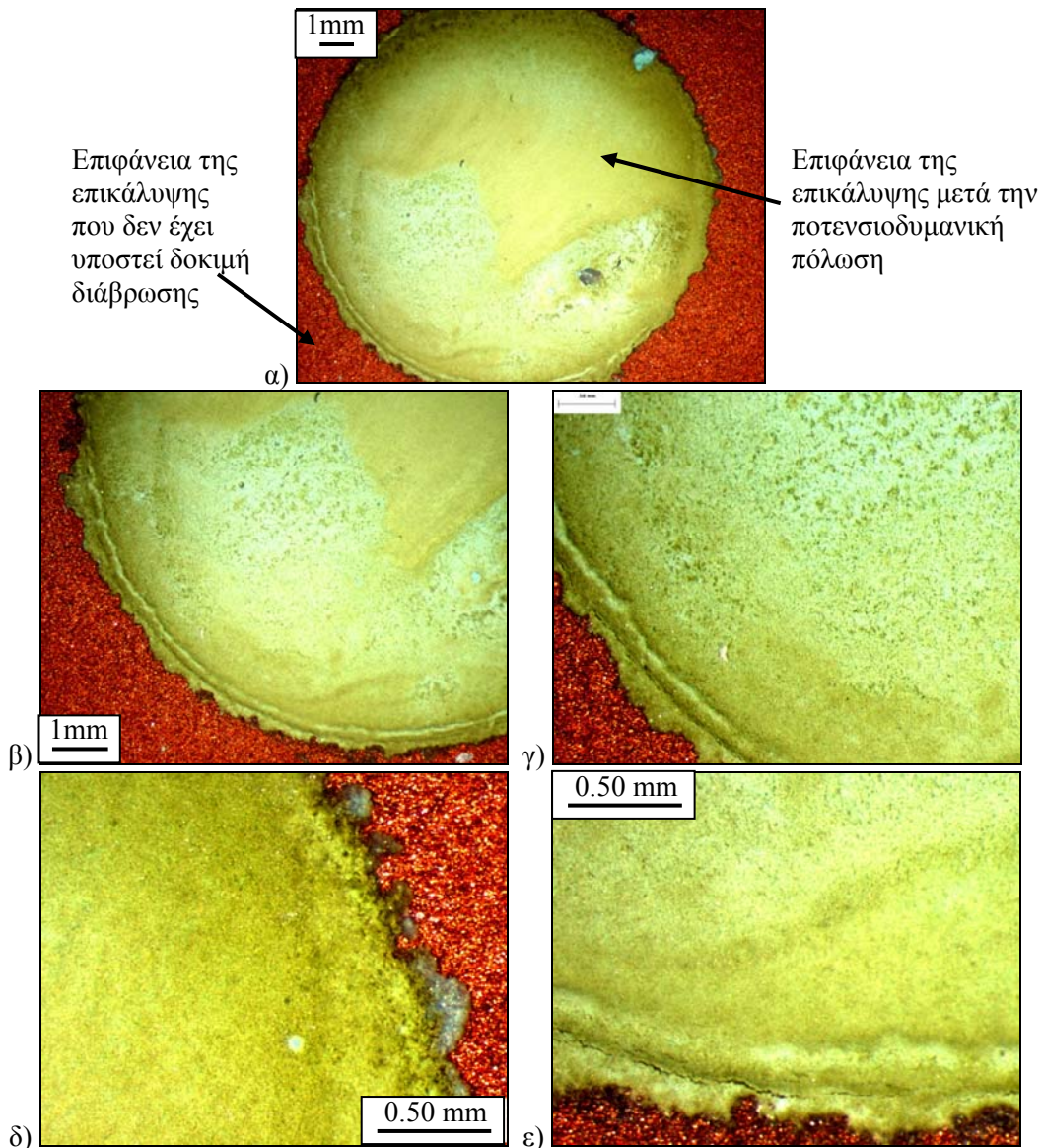
Στα Σχήματα 5.31 και 5.32 παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C), όπως είναι μετά την εφαρμογή της μεθόδου της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Το στρώμα της διάβρωσης που προέκυψε, σκόπιμα δεν απομακρύνθηκε. Όπως διαπιστώθηκε από την μακροσκοπική παρατήρηση, το στρώμα αυτό ήταν πράσινου χρώματος. Στρώμα διάβρωσης πράσινου χρώματος, που αποδόθηκε ως οξείδιο του χαλκού, έχει παρατηρηθεί από τους Kulmala et al. [Kulmala et al. 2008b]



στην επιφάνεια επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ψυχρού ψεκασμού μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα 3,5% NaCl.

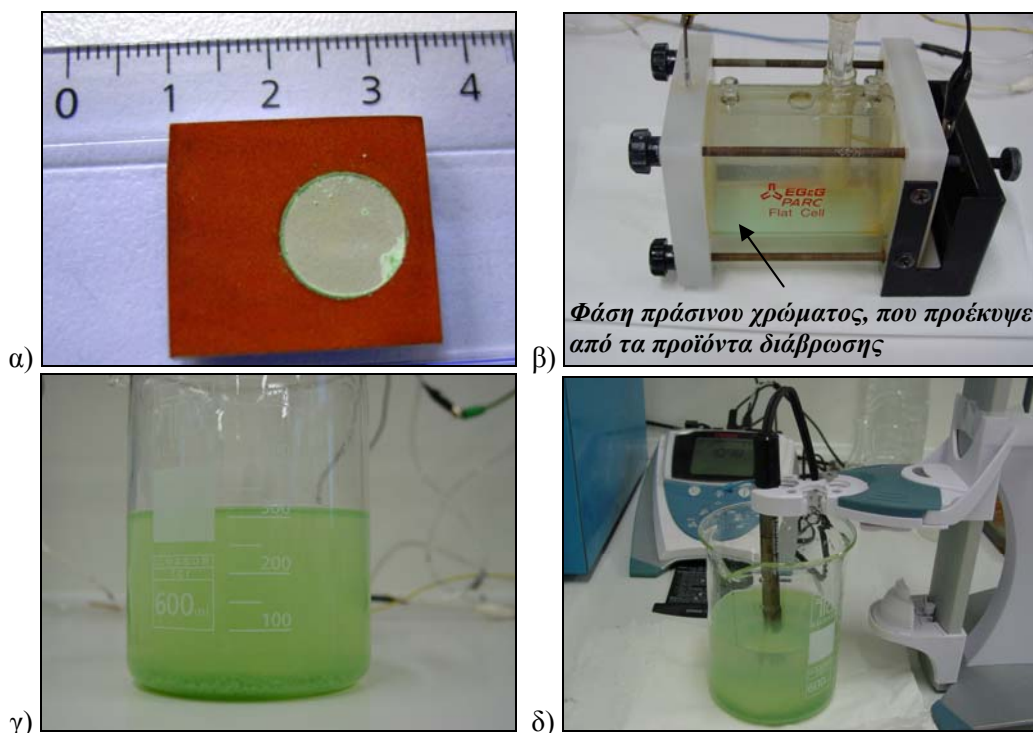


**Σχήμα 5.31:** Φωτογραφία της επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Διακρίνεται η περιοχή που έγινε η δοκιμή και το σχηματισμένο προϊόν διάβρωσης (πράσινου χρώματος).



**Σχήμα 5.32:** Επιφάνεια της επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (χωρίς απομάκρυνση του στρώματος που δημιουργήθηκε κατά τη δοκιμή).

Επίσης, η παρατήρηση της επιφάνειας της επικάλυψης μετά την εφαρμογή της μεθόδου της ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης, έγινε με την όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του στρώματος διάβρωσης. Για να επιτευχθεί αυτό, αμέσως μετά το τέλος της δοκιμής η επιφάνεια της επικάλυψης ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη. Η υγρασία απομακρύνθηκε από το δοκίμιο με τη βοήθεια ρεύματος θερμού αέρα. Στα Σχήματα 5.33α και 5.34 που ακολουθούν, παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά η επιφάνεια της σύνθετης επικάλυψης CfA10. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά το τέλος κάθε δοκιμής, στο κάτω μέρος του ηλεκτρολυτικού κελιού διαπιστώθηκε η ύπαρξη φάσης πράσινου χρώματος (Σχήμα 5.33β). Η φάση αυτή είχε προκύψει από τα προϊόντα της διάβρωσης της επικάλυψης, τα οποία είχαν επικαθίσει στο κάτω μέρος του κελιού. Συνεπώς, με την εξέλιξη της δοκιμής το διάλυμα του ηλεκτρολύτη αλλοιώνεται και γίνεται φανερό η διάβρωση της επικάλυψης. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μετά τη δοκιμή διάβρωσης τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως, όπου έγινε η μέτρηση του pH (Σχήμα 5.33γ & δ). Η τιμή του pH μετά το τέλος των δοκιμών ήταν περίπου ίση με 11.

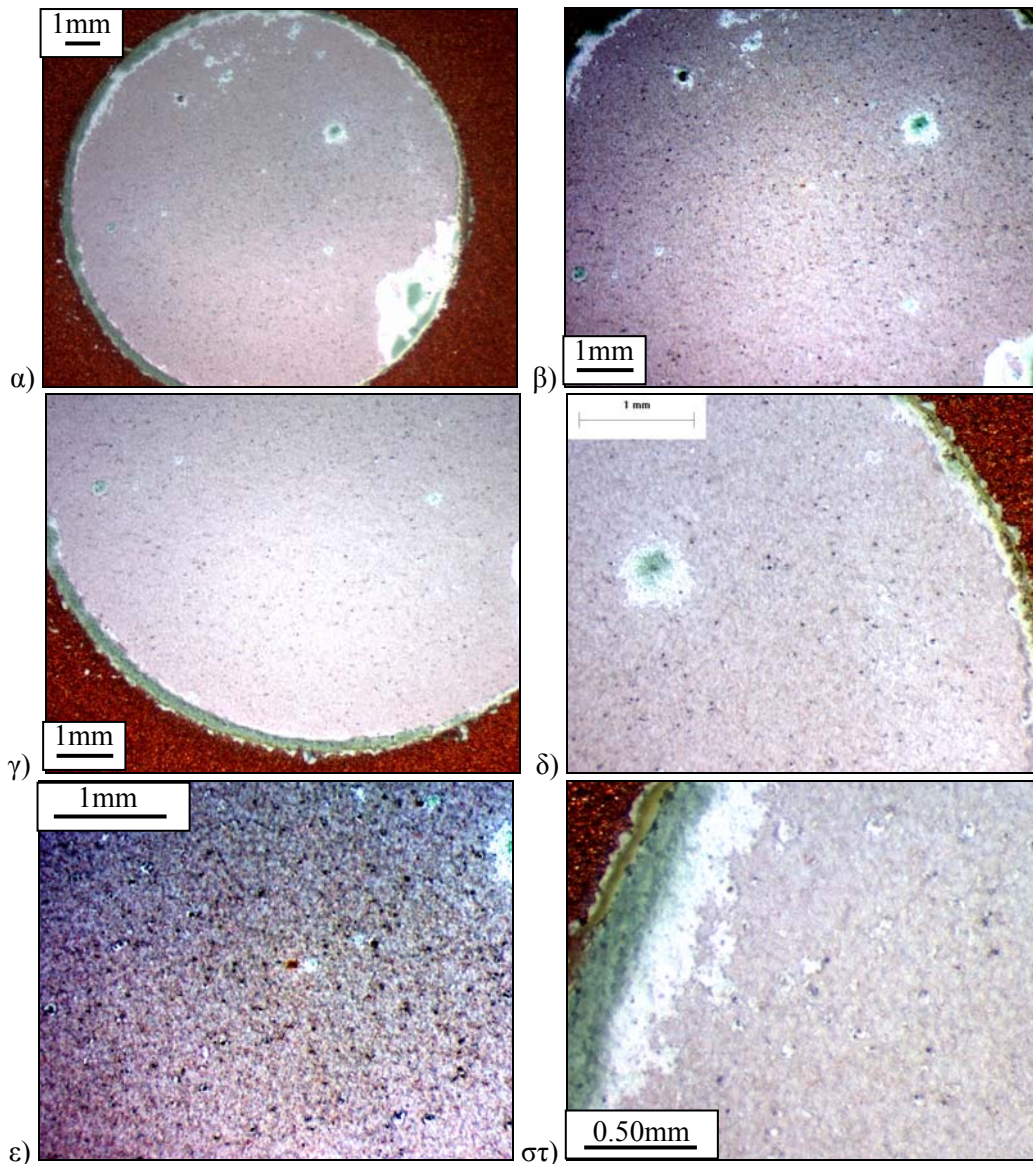


**Σχήμα 5.33:** Φωτογραφίες α) της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Ένα μεγάλο μέρος του προϊόντος διάβρωσης έχει απομακρυνθεί μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, β) το ηλεκτρολυτικό κελί στο τέλος της διάβρωσης. Στον πυθμένα του κελιού παρατηρείται η ύπαρξη φάσης πράσινου χρώματος, που προέκυψε από τα προϊόντα της διάβρωσης, γ) το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μετά το τέλος της δοκιμής διάβρωσης και δ) μέτρηση του pH του διαλύματος του ηλεκτρολύτη.

Παρατηρώντας τις μακρογραφίες μέσω του στερεοσκοπίου (Σχήμα 5.34), διαπιστώνεται ότι φαίνεται ξεκάθαρα η περιοχή της επικάλυψης όπου εφαρμόστηκε η ανοδική (ποτενσιοδυναμική) πόλωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όλη αυτή η



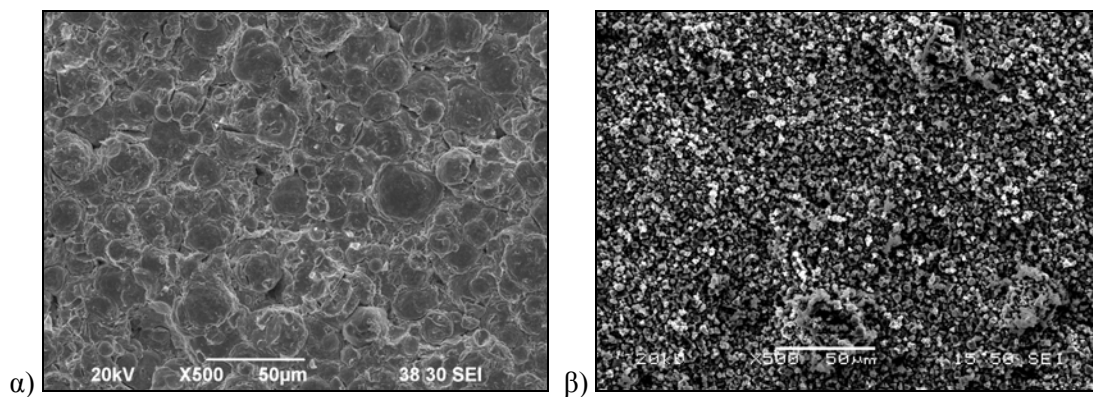
επιφάνεια καλύπτεται από τα προϊόντα διάβρωσης, δηλαδή χλωριούχο άλας του χαλκού και οξείδιο του χαλκού. Στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί ο σχηματισμός στρώματος του προϊόντος διάβρωσης στην επιφάνεια επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από τις δοκιμές διάβρωσης (εναλλασσόμενης εμβάπτισης σε αλατόνερο) [Irissou et al. 2007b].



**Σχήμα 5.34:** Επιφάνεια της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Η επικάλυψη έχει ξεπλυθεί με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και η υγρασία απομακρύνθηκε με παροχή θερμού αέρα.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η ανάλυση χημικής σύστασης (EDS) χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί η μορφολογία της επικάλυψης μετά τη δοκιμή διάβρωσης και να προσδιοριστεί η χημική σύσταση των προϊόντων διάβρωσης. Στα Σχήματα 5.35 και 5.36 παρατίθενται μικρογραφίες, όπου φαίνεται η μορφολογία του στρώματος που δημιουργήθηκε μετά τη δοκιμή ανοδικής (ποτενσιοδυναμικής) πόλωσης. Το προϊόν της διάβρωσης είχε καλύψει την επιφάνεια της επικάλυψης και δεν

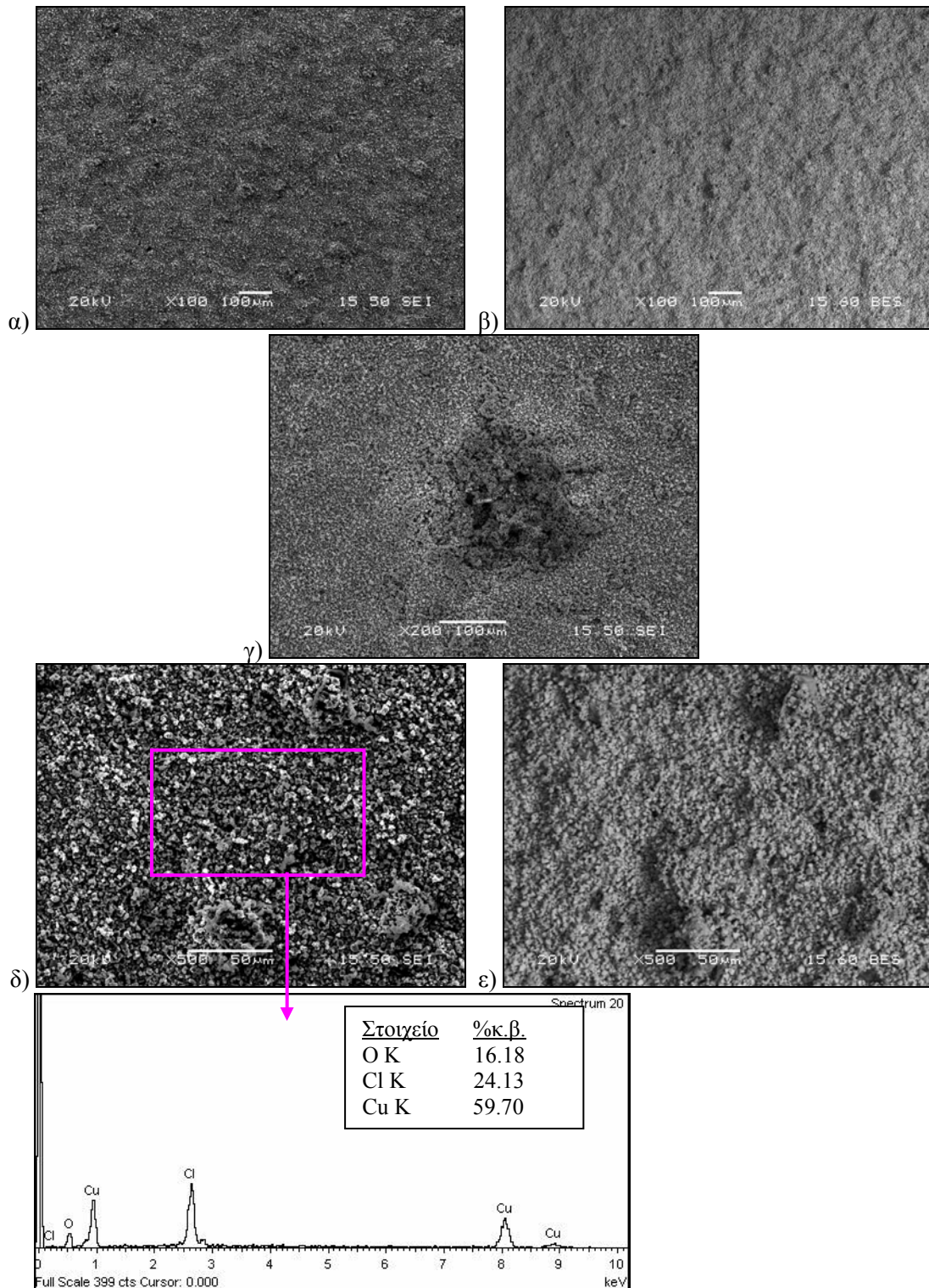
ήταν πλέον ορατή η μικροδομή της επικάλυψης. Η μορφολογία της επιφάνειας είχε μεταβληθεί (Σχήμα 5.35) και το στρώμα της διάβρωσης είχε καλύψει τα σωματίδια Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του επιφανειακού στρώματος ψυχρού ψεκασμού. Σε άλλες επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu και Cu+Ni και σε επικαλύψεις HVOF Cu έχει παρατηρηθεί διάβρωση με βελονισμούς μετά από δοκιμές αλατονέφωσης [Koivuluoto et al. 2007].



**Σχήμα 5.35:** Μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης CfA10 α) όπως είναι μετά τον ψεκασμό και β) όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

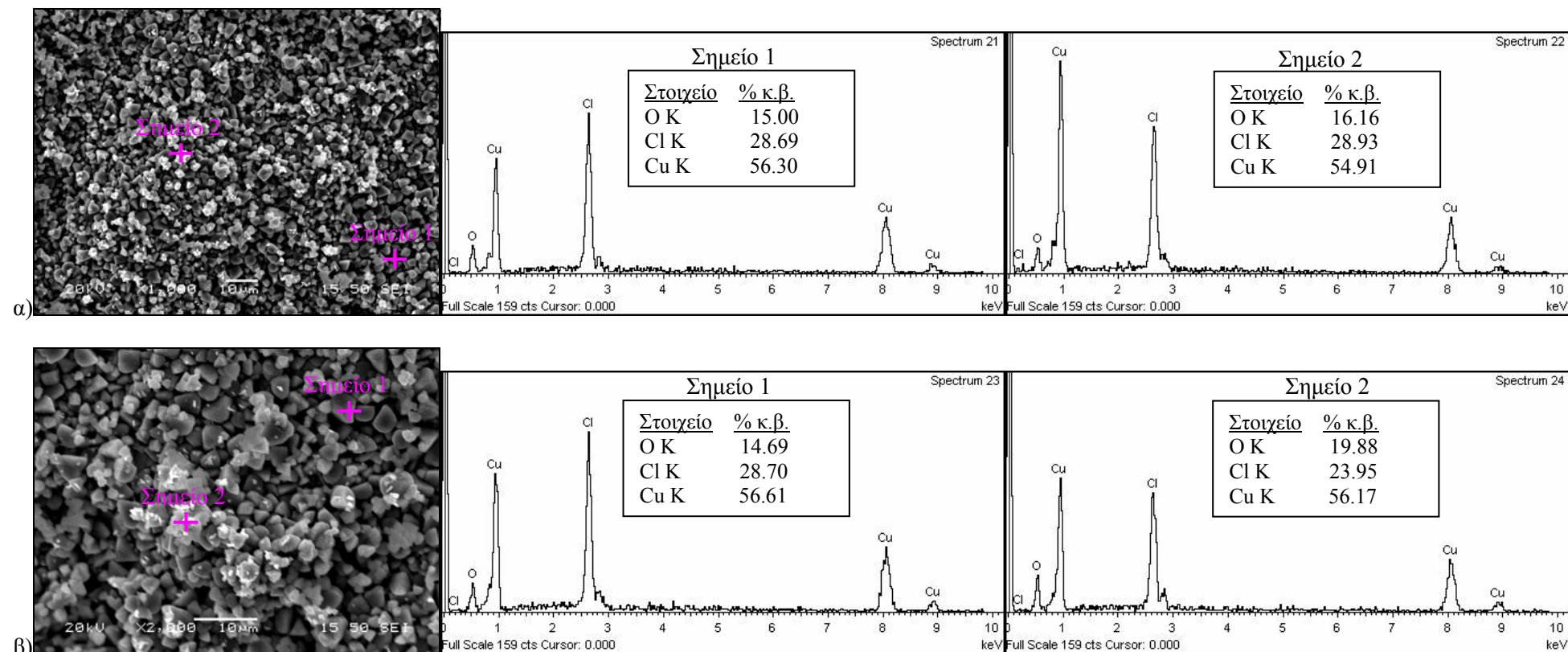
Μέσω της ανάλυσης χημικής σύστασης στην περιοχή που διαβρώθηκε και σημειώνεται στο Σχήμα 5.36δ, διαπιστώθηκε η ύπαρξη χαλκού, χλωρίου και οξυγόνου. Από τη χημική ανάλυση συμπεραίνεται, ότι τα προϊόντα της διάβρωσης αποτελούνται από χλωριούχο άλας του χαλκού και οξείδιο του χαλκού. Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζονται μικρογραφίες της επιφάνειας μετά τη διάβρωση σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις καθώς και τα αποτελέσματα σημειακών αναλύσεων EDS σε «σκουρόχρωμα» και «ανοιχτόχρωμα» σωματίδια (Σημείο 1 και Σημείο 2, αντίστοιχα). Η σύσταση των σημείων που εξετάστηκαν, δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές και περιελάμβανε την ύπαρξη χαλκού, χλωρίου και οξυγόνου σε περίπου ίσα ποσοστά. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης (άλας και οξείδιο του χαλκού) δε διαχωρίστηκαν σε περιοχές ή στρώματα, αλλά συνυπήρχαν.





**Σχήμα 5.36:** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του προϊόντος της διάβρωσης της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και μετά το ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη: α), γ) και δ) μικρογραφίες δευτεροταγών ηλεκτρονίων και β), ε) μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης χημικής σύστασης EDS στην περιοχή που σημειώνεται στο δ).





**Σχήμα 5.37:** Μικρογραφίες SEM δευτεροταγών ηλεκτρονίων και αποτελέσματα αναλύσεων χημικής σύστασης EDS της επιφάνειας του προϊόντος της διάβρωσης της επικάλυψης CfA10 όπως είναι μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και μετά το ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και αιθανόλη.

### 5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

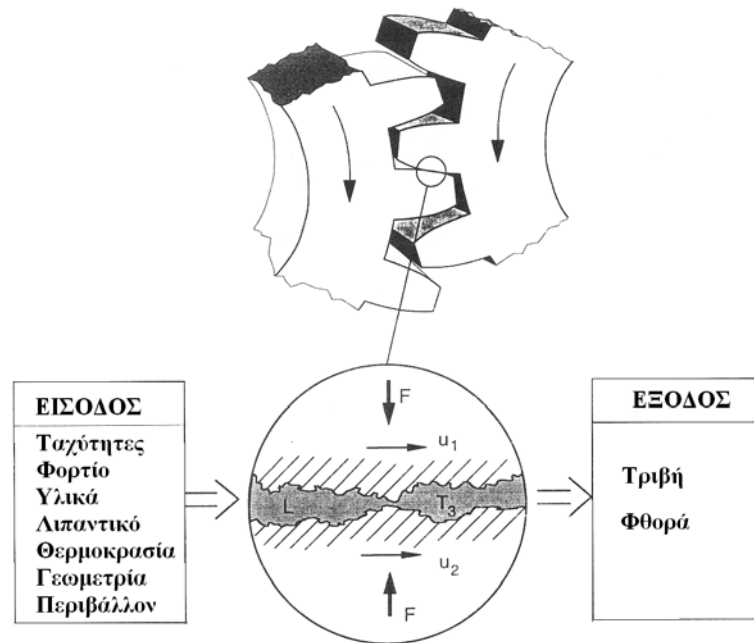
Στο κεφάλαιο αυτό διερευνήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση δοκιμίων με επικαλύψεις ψυχρού ψευκασμού Ti, Cu και σύνθετων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Από τη μελέτη των αντιδράσεων, του διαγράμματος Roubaix και των καμπυλών ανοδικής πόλωσης του επικαλυμμένου με Ti δοκιμίου, αλλά και του υποστρώματος Ti6Al4V διαπιστώθηκε ότι τελικά σχηματίστηκε οξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Στην περίπτωση του υποστρώματος Ti6Al4V, το παθητικό στρώμα (οξείδιο) σταθεροποιήθηκε για τιμές μεγαλύτερες από 0,2V και στη συνέχεια διατηρήθηκε σταθερό έως 1,6V. Σε σύγκριση με το υπόστρωμα, το εύρος της αστάθειας-θορύβου του δυναμικού-ρεύματος στην καμπύλη ανοδικής πόλωσης του επικαλυμμένου με Ti δοκιμίου ήταν μεγαλύτερο. Το στρώμα του οξειδίου σχηματιζόταν και καταστρεφόταν και αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για τιμές δυναμικού έως 0,4V. Όμως, όταν το δυναμικό αυξήθηκε σε τιμές μεγαλύτερες από 0,4V άρχισε να σχηματίζεται το στρώμα της παθητικοποίησης. Το στρώμα του οξειδίου παρέμεινε σταθερό έως περίπου 1,4V, τιμή στην οποία συνέβη διάρρηξη του στρώματος παθητικοποίησης και ξεκίνησε η υπερπαθητική περιοχή του μετάλλου, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα.

Συνεπώς, η περιοχή της παθητικοποίησης είχε μεγαλύτερο εύρος στην περίπτωση του υποστρώματος (0,2V έως 1,6V) απ' ότι στην επικάλυψη (0,4V έως 1,4V). Σημειώνεται όμως, ότι η τιμή του δυναμικού διάρρηξης του στρώματος οξειδίου της επικάλυψης (1,4V) θεωρείται σχετικά υψηλή. Οι τιμές του ρεύματος παθητικοποίησης της επικάλυψης Ti και του κράματος Ti6Al4V ήταν περίπου ίσες. Ο θόρυβος-αστάθεια των καμπυλών οφειλόταν σε εγγενή χαρακτηριστικά των υλικών, καθώς και στα κραματικά στοιχεία του Ti6Al4V. Εξαιτίας του υψηλού πορώδους της επικάλυψης (14%) ήταν πολύ πιθανό στην καμπύλη της να περιλαμβάνονταν και φαινόμενα που έλαβαν χώρα στο υπόστρωμα. Επιπλέον, λόγω του πορώδους η επικάλυψη Ti είχε μεγαλύτερη και περισσότερο ενεργή επιφάνεια από το κράμα Ti6Al4V και οι τιμές του ρεύματος της επικάλυψης στην ανοδική περιοχή ήταν υψηλότερες από αυτές του συμπαγούς κράματος.

Με βάση τη μελέτη των αντιδράσεων και του διαγράμματος Roubaix διαπιστώθηκε ότι στα δοκίμια με τις επικαλύψεις Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σχηματίστηκαν οξείδια του Cu<sup>+1</sup> (Cu<sub>2</sub>O) και του Cu<sup>+2</sup> (CuO), μαζί με χλωριούχο άλας του Cu (CuCl<sub>2</sub>) κατά τη διάρκεια των δοκιμών ανοδικής πόλωσης. Οι καμπύλες γραμμικής πόλωσης παρουσίασαν πολύ καλή γραμμικότητα. Η κλίση των καμπυλών (που υπολογίζεται σε πόλωση μερικών mV), δηλαδή οι τιμές της αντίστασης πόλωσης, R<sub>p</sub>, διέφεραν μεταξύ των επικαλύψεων. Στις τιμές του δυναμικού  $E_{corr}$  δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές για τις επικαλύψεις με διαφορετικές περιεκτικότητες και με τα δύο μεγέθη σωματιδίων αλούμινας (από -186 έως -197mV για τις διαφορετικές επικαλύψεις).

Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης ήταν της ίδιας μορφής και συνέπιπταν για τις διαφορετικές επικαλύψεις ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αυτές. Αυτό φανερώνει ότι τα φαινόμενα που έλαβαν χώρα κατά τις δοκιμές διάβρωσης ήταν όμοια για όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια. Όλες οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης αποτέλεσαν τυπικές καμπύλες πόλωσης Cu, που σημαίνει ότι οι επικαλύψεις διατήρησαν την εξαιρετική συμπεριφορά σε διάβρωση του Cu. Σε δυναμικά μεγαλύτερα από το E<sub>i=0</sub>, δηλ. περίπου -0,210V και προς πιο θετικές τιμές παρουσίασαν αρχικά ανοδική δραστηκή συμπεριφορά. Στο ανοδικό τμήμα των καμπυλών, σχηματίστηκαν τα προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων. Όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια υπέστησαν παθητικοποίηση, η οποία άρχισε από δυναμικό 0,1V. Η παθητικοποίηση συνεχίστηκε μέχρι 1,6V δυναμικό και δε συνέβη διάρρηξη και καταστροφή του προστατευτικού αυτού στρώματος. Όλες οι διαφορετικές επικαλύψεις παρουσίασαν παρόμοιες τιμές δυναμικού διάβρωσης (από -212 έως -246 mV), ρεύματος διάβρωσης (από 2,01 έως 2,48 x10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>) και ρυθμού διάβρωσης (από 9,20 έως 11,34 mpy). Κρίνοντας τις τιμές του ρυθμού διάβρωσης έγινε φανερό ότι η συμπεριφορά σε διάβρωση των δοκιμίων θεωρείται «Καλή».

Μετά το τέλος κάθε δοκιμής ανοδικής πόλωσης, στο κάτω μέρος του ηλεκτρολυτικού κελιού υπήρχε φάση πράσινου χρώματος, που είχε προκύψει από τα προϊόντα της διάβρωσης που είχαν επικαθήσει. Εξαιτίας του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης, η αρχική μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων είχε μεταβληθεί. Το στρώμα αυτό είχε καλύψει τα σωματίδια Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του επιφανειακού στρώματος ψυχρού ψευκασμού. Μέσω της ανάλυσης χημικής σύστασης στην περιοχή που διαβρώθηκε, διαπιστώθηκε η ύπαρξη χαλκού, χλωρίου και οξυγόνου. Συνεπώς επιβεβαιώθηκε ότι τα προϊόντα της διάβρωσης αποτελούνταν από χλωριούχο άλας του χαλκού και οξείδια του χαλκού. Οι ενώσεις αυτές δε διαχωρίστηκαν σε περιοχές ή στρώματα, αλλά συνυπήρχαν στην επιφάνεια της επικάλυψης.



Πηγή: [Holmberg et al. 1994]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

# ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ $Cu+Al_2O_3$ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΥ $Cu$

Σχεδόν όλα τα μηχανικά συστήματα, τεχνητά ή φυσικά, περιλαμβάνουν τη σχετική κίνηση των στερεών σωμάτων που τα αποτελούν. Κάθε φορά που δύο επιφάνειες ολισθαίνουν ή κυλούν ή γενικά κινούνται η μία ως προς την άλλη, θα υπάρξει αντίσταση τριβής και φθορά. Η συμπεριφορά των υλικών σε αυτήν την αλληλεπίδραση, που αποδίδεται με τον όρο *τριβολογία*, εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση των υλικών, αλλά και από τις συνθήκες επαφής και από την κίνηση των επιφανειών αυτών [Springer 2006].

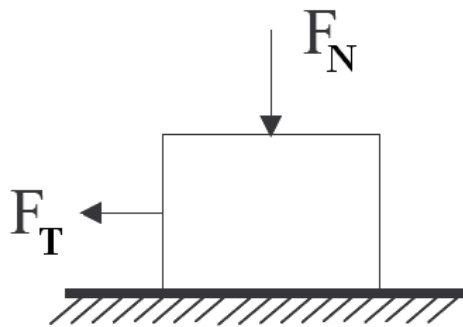
Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά αναφέρονται σύντομα ορισμένα θεωρητικά στοιχεία για την τριβή και τη φθορά. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τριβολογικές δοκιμές στις σύνθετες επικαλύψεις  $Cu+Al_2O_3$  και στην αντίστοιχη επικάλυψη καθαρού χαλκού. Η μικροδομή των επικαλύψεων έχει μελετηθεί στο Κεφάλαιο 4. Η επιλογή των συγκεκριμένων επικαλύψεων βασίστηκε στο γεγονός ότι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια, είναι κατάλληλα για τριβολογικές εφαρμογές. Ειδικότερα, τα σύνθετα  $Cu+Al_2O_3$  συνδυάζουν την άριστη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του χαλκού με τη βελτιωμένη αντίσταση σε φθορά λόγω της ενσωμάτωσης των σωματιδίων αλούμινας. Στα πλαίσια της διατριβής, παρατίθενται και σχολιάζονται τα διαγράμματα που

απεικονίζουν την εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης  $\mu$  ως προς τους κύκλους ολίσθησης. Υπολογίζεται ο ρυθμός φθοράς κάθε επικάλυψης και γίνονται συγκρίσεις για τις διάφορες τριβολογικές συνθήκες. Τέλος, παρατηρείται η μορφολογία των ιχνών φθοράς και διερευνάται ο μηχανισμός φθοράς του τριβοσυστήματος.



## 6.1 ΤΡΙΒΗ-ΦΘΟΡΑ

Τριβολογία είναι η επιστήμη και τεχνολογία της αλληλεπίδρασης επιφανειών σε σχετική κίνηση, που περιλαμβάνει τη μελέτη της τριβής, της φθοράς και της λίπανσης [Hutchings 1994, Springer 2006]. Περίπου το 30% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας χρησιμοποιείται για να αντιμετωπιστεί η φθορά. Στα περισσότερα μηχανικά συστήματα η φθορά είναι υπεύθυνη για ένα μεγάλο αριθμό αστοχιών. Παρόλο που σε κάποιες περιπτώσεις το φθαρμένο εξάρτημα μπορεί να αντικατασταθεί πριν την αστοχία, το οικονομικό κόστος που σχετίζεται με τη φθορά, υπερβαίνει το 5% του Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος των ανεπτυγμένων κρατών. Τα τριβολογικά φαινόμενα είναι πολύπλοκα, γενικά μη αντιστρεπτά και εξελίσσονται με το χρόνο [Bruzzzone et al. 2008]. Ο όρος *τριβή* αναφέρεται στην αντίσταση που προβάλλεται κατά τη σχετική κίνηση σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή. Η τριβή εκφράζεται μέσω του συντελεστή τριβής ( $\mu$ ), ο οποίος ορίζεται από το λόγο της εφαπτομενικής δύναμης ( $F_T$ ), η οποία προκαλεί την έναρξη της κίνησης, προς τη δύναμη ( $F_N$ ), η οποία ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής (Σχήμα 6.1) [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]. Η δύναμη της τριβής (εφαπτομενική δύναμη  $F_T$ ) σχετίζεται με την ολίσθηση και την κύλιση των σωμάτων, αλλά μπορεί να υπάρχει και συνδυασμός των δύο κινήσεων [Springer 2006].



Σχήμα 6.1: Ο ορισμός της τριβής [CSM 2005].

Οι νόμοι που διέπουν την τριβή είναι οι ακόλουθοι [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]:

- Η εφαπτομενική δύναμη που προκαλεί την έναρξη της κίνησης ( $F_T$ ), είναι ανάλογη της κάθετης δύναμης στην επιφάνεια επαφής ( $F_N$ ):

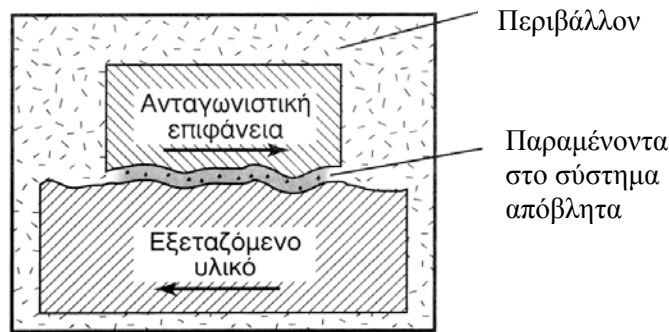
$$F_T = \mu \cdot F_N$$

Εξαίρεση αποτελούν τα πολυμερή υλικά, τα οποία συχνά δε συμφωνούν με αυτόν τον πρώτο νόμο [Hutchings 1995].

- Η εφαπτομενική δύναμη ( $F_T$ ), επομένως και ο συντελεστής τριβής ( $\mu$ ), είναι ανεξάρτητη της επιφάνειας επαφής.
- Η τριβή είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα ολίσθησης. Αυτό σημαίνει ότι η δύναμη που απαιτείται για την έναρξη της ολίσθησης ισούται με τη δύναμη που απαιτείται για τη συντήρηση της κίνησης σε οποιαδήποτε ταχύτητα. Ωστόσο, ο τελευταίος νόμος δεν έχει καθολική ισχύ.

Οι τιμές του συντελεστή τριβής συνήθως κυμαίνονται από 0 έως 1, χωρίς να αποκλείεται να υπερβούν αυτό το εύρος. Η τιμή του  $\mu$  εξαρτάται από τη σύσταση και την τοπογραφία των επιφανειών, το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται και τις συνθήκες φόρτισης [Springer 2006].

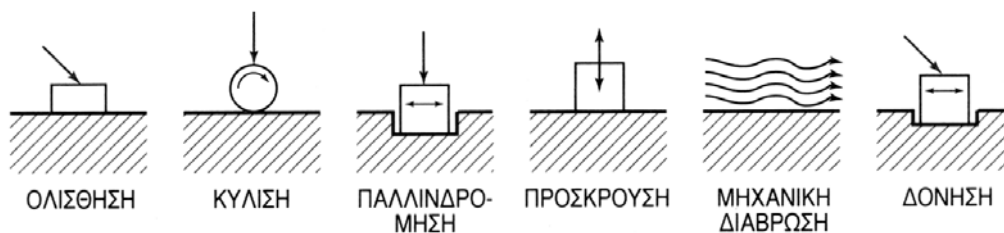
Η *φθορά* ορίζεται ως η ζημιά που υφίσταται μια στερεή επιφάνεια και περιλαμβάνει την προοδευτική απώλεια υλικού, εξαιτίας της σχετικής κίνησης των επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή [Springer 2006]. Η φθορά ενός υλικού μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους και δεν αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό ενός υλικού. Η φθορά ενός υλικού εξαρτάται από όλα τα στοιχεία του τριβουσυστήματος (Σχήμα 6.2), τα οποία είναι: α) το εξεταζόμενο υλικό, β) το υλικό αναφοράς (ανταγωνιστικό υλικό) ως προς το οποίο μελετάται η φθορά του εξεταζόμενου, γ) τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα της φθοράς και δ) το περιβάλλον (υγρασία, θερμοκρασία, λίπανση κλπ) [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].



Σχήμα 6.2: Συστατικά μέρη ενός τριβουσυστήματος [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].

Οι κύριες ομάδες τύπων φθοράς των υλικών είναι οι εξής [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]:

- Ανάλογα με τον τρόπο σχετικής κίνησης των δύο υλικών σε επαφή, διακρίνονται (Σχήμα 6.3):



Σχήμα 6.3: Κατηγορίες φθοράς υλικών σε επαφή, ανάλογα με τον τρόπο της σχετικής κίνησής τους [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].

α) *Φθορά λόγω ολίσθησης* παρατηρείται όταν οι επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή, ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη με ή χωρίς την παρουσία στη διεπιφάνεια αποξεστικών σωματιδίων ή λιπαντικού.

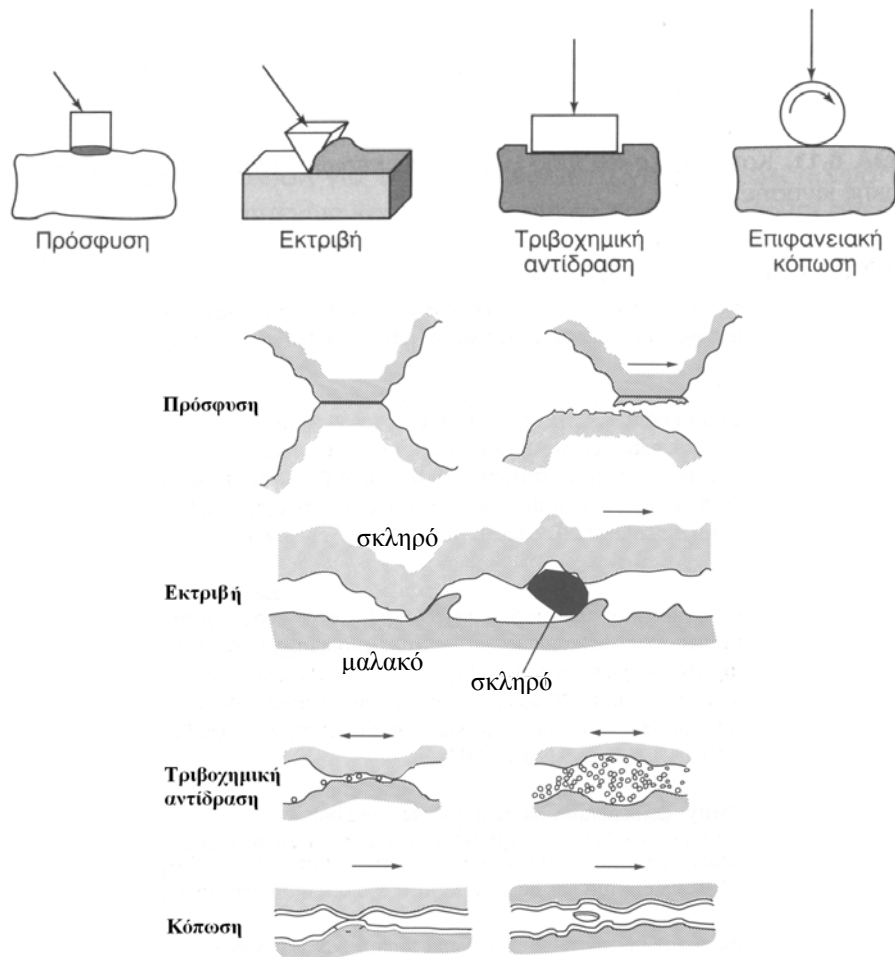
β) *Φθορά λόγω κύλισης* συναντάται κατά την κύλιση μιας σφαίρας ή ενός κυλίνδρου σε μια στερεή επιφάνεια.

γ) Η φθορά λόγω παλινδρόμησης οφείλεται σε παλινδρομικές κινήσεις υψηλής συχνότητας και μικρής έντασης.

δ) Η φθορά λόγω πρόσκρουσης προκαλεί καταστροφή της επιφάνειας, λόγω πρόσκρουσης στερεών σωματιδίων, σταγόνων ή υγρών εκτοξευμάτων. Η παρουσία ηλεκτρολυτών επιταχύνει τη φθορά του μεταλλικού υλικού, λόγω της σύνδρομης δράσης φαινομένων χημικής διάβρωσης.

ε) Η φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης προκαλείται στην επιφάνεια του υλικού, από στερεά σωματίδια μεταφερόμενα από κάποιο ρευστό, υγρό ή αέριο.

στ) Η φθορά λόγω δόνησης προκαλείται στις διεπιφάνειες των υλικών σε επαφή, όταν αυτά υποβάλλονται σε ταυτόχρονη φόρτιση παλινδρόμησης και ολίσθησης. Στις κατ' αυτόν το μηχανισμό φθειρόμενες επιφάνειες εμφανίζονται κοιλότητες και εσοχές οι οποίες περιβάλλονται από τα προϊόντα της φθοράς.



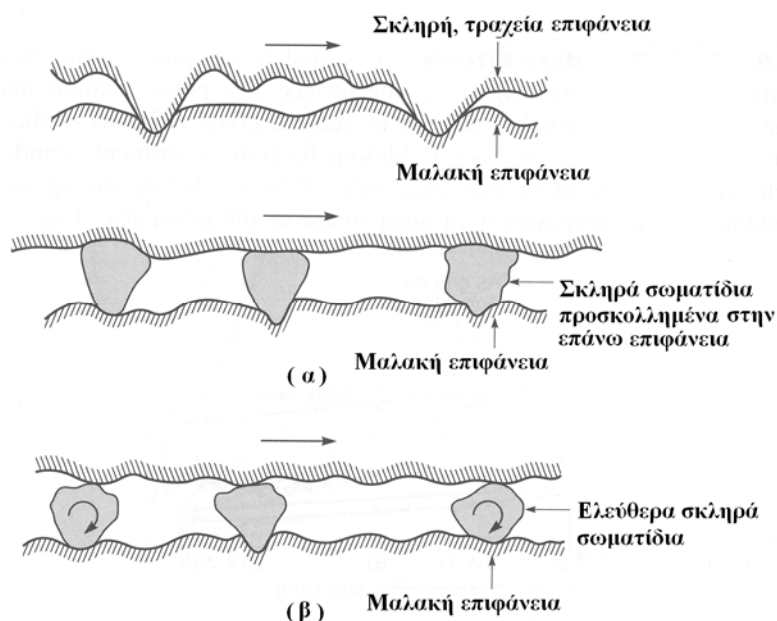
Σχήμα 6.4: Μηχανισμοί φθοράς [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996, Holmberg et al. 1994].

- Ανάλογα με το μηχανισμό που υπεισέρχεται στο φαινόμενο της φθοράς διακρίνονται οι εξής τύποι φθοράς (Σχήμα 6.4):

α) Φθορά λόγω πρόσφυσης παρατηρείται όταν δύο ομαλές επιφάνειες ολισθαίνουν η μια πάνω στην άλλη, ενώ τμήματα της μιας αποκόβονται και

προσφύονται στην άλλη. Κατά τη διάρκεια της ολίσθησης, μεταξύ των ατόμων στη διεπιφάνεια των δύο υλικών που βρίσκονται σε επαφή, εμφανίζονται δυνάμεις πρόσφυσης και αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί, οι οποίοι καταστρέφονται και επαναδημιουργούνται. Με τον τρόπο αυτό, τμήματα του ενός υλικού μεταφέρονται στο άλλο και στη συνέχεια αποβάλλονται ως παραπροϊόντα της διεργασίας επαφής.

β) *Φθορά λόγω εκτριβής* προκαλείται όταν μια επιφάνεια βρίσκεται σε επαφή με σκληρά σωματίδια, τα οποία αποτελούν είτε το ανταγωνιστικό υλικό, είτε τα προϊόντα φθοράς των δύο επιφανειών [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]. Πιο αναλυτικά, υπάρχουν δύο γενικές περιπτώσεις φθοράς εκτριβής (Σχήμα 6.5). Στην πρώτη περίπτωση η σκληρή επιφάνεια είναι αυτή με την υψηλότερη σκληρότητα μεταξύ δύο επιφανειών τριβής (εκτριβή δύο σωμάτων). Στη δεύτερη περίπτωση, η σκληρή επιφάνεια είναι ένα τρίτο σώμα (σωματίδιο), που βρίσκεται μεταξύ των δύο άλλων επιφανειών και είναι αρκετά σκληρό ώστε να προκαλέσει εκτριβή σε τουλάχιστον μία από τις επιφάνειες (εκτριβή τριών σωμάτων) [Bhushan 2002].

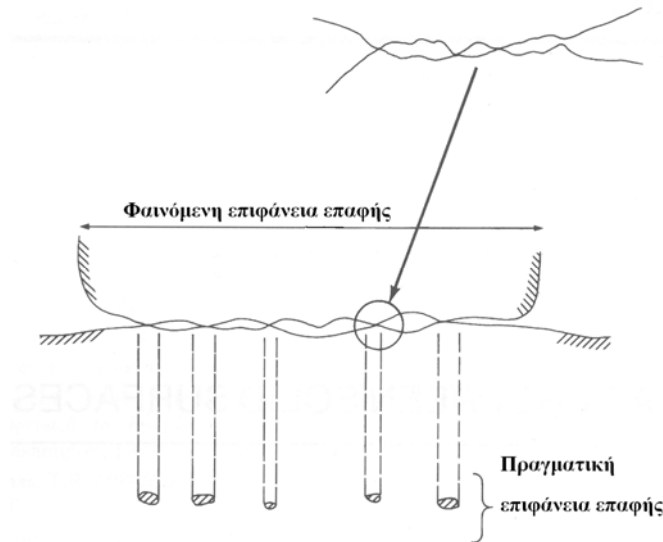


**Σχήμα 6.5:** α) Σκληρή τραχεία επιφάνεια ή επιφάνεια με προσκολλημένα σκληρά σωματίδια ολισθαίνει σε επιφάνεια μικρότερης σκληρότητας και β) σκληρά σωματίδια μεταξύ των δύο επιφανειών, από τις οποίες τουλάχιστον η μία έχει μικρότερη σκληρότητα από τα σωματίδια [Bhushan 2002].

γ) *Λόγω τριβοχημικών αντιδράσεων*, είναι δυνατόν να παραχθούν στη διεπιφάνεια επαφής προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης από τα υλικά που βρίσκονται σε επαφή.

δ) Ο *μηχανισμός της επιφανειακής κόπωσης* οδηγεί σε επιφανειακή ρωγμάτωση του υλικού, εξαιτίας κυκλικών φορτίσεων.

Ο συντελεστής τριβής δεν χαρακτηρίζει γενικά ένα υλικό, αλλά εκφράζεται ως προς μια επιφάνεια αναφοράς (ανταγωνιστικό υλικό) και για συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας (υγρασία, θερμοκρασία, λίπανση). Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει το ανάγλυφο των επιφανειών οι οποίες βρίσκονται σε επαφή και σε σχετική κίνηση. Το ανταγωνιστικό υλικό καθορίζει πολλές φορές και το μηχανισμό με τον οποίο η διεργασία της τριβής προκαλεί φθορά του υλικού και απώλεια μάζας. Η τοπογραφία της επιφάνειας των δύο υλικών καθορίζει την πραγματική επιφάνεια επαφής και επομένως, επηρεάζει το μηχανισμό φθοράς τους κατά την τριβή. Η ύπαρξη προεξοχών μειώνει την επιφάνεια στην οποία διανέμεται το επιβαλλόμενο φορτίο (Σχήμα 6.6). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης στα σημεία αυτά, τα οποία φθείρονται πρώτα και παρουσιάζουν ταχύτερη φθορά από τη μέση φθορά του υλικού [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996].



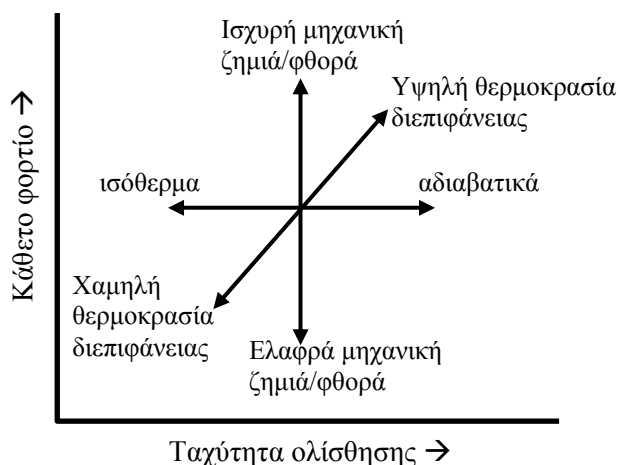
Σχήμα 6.6: Φαινόμενη και πραγματική επιφάνεια επαφής [Bhushan 2002].

Τα παραγόμενα απόβλητα της τριβής επηρεάζουν σημαντικά το μηχανισμό τριβής και πολλές φορές αναφέρονται με τον όρο "το τρίτο σώμα του τριβοσυστήματος". Κατά την τριβή, ένα μέρος τους απομακρύνεται από τη διεπιφάνεια επαφής (λόγω της σχετικής κίνησης των ανταγωνιστικών επιφανειών) και ένα μέρος τους παραμένει στη διεπιφάνεια και παρεμβαίνει στη διεργασία [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]. Ο ρυθμός φθοράς σε ένα τριβολογικό σύστημα, στο οποίο δύο σώματα ολισθαίνουν το ένα ως προς το άλλο, εξαρτάται όχι μόνο από τις ιδιότητες των υλικών, αλλά και από τη γεωμετρία των επιφανειών σε επαφή και την ταχύτητα ολίσθησης [Hutchings 1994]. Το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η τριβή, επηρεάζει κυρίως την τριβοχημική συμπεριφορά του συστήματος. Σημαντικές παράμετροι είναι η θερμοκρασία, η υγρασία καθώς και η χρήση ή όχι λιπαντικών υλικών [Χρυσουλάκης κ.ά. 1996]. Πρέπει να σημειωθεί ότι, οι χαμηλοί ρυθμοί φθοράς τείνουν να συσχετίζονται με υψηλή σκληρότητα, όταν συγκρίνονται υλικά της ίδιας κατηγορίας (π.χ. μεταξύ χαλύβων ή κεραμικών). Όταν,



όμως συγκρίνονται υλικά διαφορετικών κατηγοριών (π.χ. κεραμικά με πολυμερή) η σκληρότητα δεν αποτελεί χρήσιμο κριτήριο [Hutchings 1994].

Στο Σχήμα 6.7 φαίνεται για την περίπτωση των μετάλλων η εξάρτηση του βαθμού της μηχανικής ζημιάς/φθοράς και της θερμοκρασίας της διεπιφάνειας από το φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης. Η αύξηση του φορτίου οδηγεί σε υψηλότερες τάσεις και έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη μηχανική ζημιά/φθορά, πιθανόν λόγω πλαστικής παραμόρφωσης ή κυρίως εξαιτίας ψαθυρής θραύσης. Οι δύο παράγοντες αυτοί, δηλ. το φορτίο και η ταχύτητα ολίσθησης επηρεάζουν τη θερμοκρασία. Επιπλέον, η ταχύτητα ολίσθησης καθορίζει τη σημασία της μεταφοράς της θερμότητας μακριά από τη διεπιφάνεια. Υψηλή θερμοκρασία διεπιφάνειας οδηγεί σε υψηλό ρυθμό χημικών αντιδράσεων στις επιφάνειες, για παράδειγμα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Μπορεί επίσης, να μειώσει την μηχανική αντοχή των προεξοχών [Hutchings 1994].



**Σχήμα 6.7:** Συνδυαστική επίδραση του φορτίου και της ταχύτητας ολίσθησης στη διεργασία της φθοράς λόγω ολίσθησης μετάλλων [Hutchings 1994].

## 6.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Ο χαλκός χρησιμοποιείται σε βιομηχανικά προϊόντα εξαιτίας της υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, του χαμηλού κόστους και της καλής αντίστασης σε διάβρωση. Όμως, η σχετικά χαμηλή σκληρότητα, η χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η μικρή αντίσταση σε φθορά περιορίζουν τις εφαρμογές του. Για τη βελτίωση της αντίστασης σε φθορά μπορεί να γίνει ενσωμάτωση σκληρών σωματιδίων, όπως καρβιδίων, οξειδίων, βοριδίων, δημιουργώντας έτσι ένα σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας [Akhtar et al. 2009]. Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί αυξημένο ενδιαφέρον για τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια (metal matrix composites, MMCs). Τα υλικά αυτά (MMCs) είναι κατάλληλα για τριβολογικές εφαρμογές, λόγω του ότι πρόκειται για ελαφρά υλικά και λόγω της καλής τους

αντίστασης σε φθορά ολίσθησης, της ανώτερής τους δυσθραυστότητας και της ικανότητάς τους να φέρουν υψηλά φορτία [Akhtar et al. 2009, Kok et al. 2007].

Μερικές από τις πιο σημαντικές χρήσεις των τυπικών κατασκευαστικών MMCs, που περιέχουν ενίσχυση σκληρής κεραμικής φάσης, απαντώνται στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τα σύνθετα  $Al+Al_2O_3$  και  $Al+SiC$  εφαρμόζονται όλο και συχνότερα στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική, όπου οι τριβολογικές ιδιότητες των υλικών είναι πολύ σημαντικές. MMCs αλουμινίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε έμβολα μηχανών diesel και στα τοιχώματα κυλίνδρων μηχανών εσωτερικής καύσης. Μία άλλη τριβολογική εφαρμογή σε αυτόν τον τομέα είναι στους δίσκους των φρένων [Hutchings 1994, Kok et al. 2007]. Επίσης, συχνά χρησιμοποιούνται σύνθετα στα οποία η μεταλλική μήτρα είναι αλουμίνιο ή χαλκός και το μέσο ενίσχυσης είναι π.χ. γραφίτης. Τέτοια MMCs χρησιμοποιούνται σε απλά ρουλεμάν και σε ηλεκτρικές επαφές [Hutchings 1994]. Επίσης, το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την αύξηση της σκληρότητας σε κοπτικά εργαλεία και στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί σύνθετα υλικά  $Cu+WC$  [Medeliene et al. 2008]. Η προσθήκη του WC επέφερε όχι μόνο αύξηση της σκληρότητας, αλλά και βελτίωση της αντίστασης σε φθορά.

Τα σύνθετα υλικά  $Cu+Al_2O_3$  παρουσιάζουν πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και βελτιωμένες τριβολογικές ιδιότητες. Τα σύνθετα μήτρας χαλκού εφαρμόζονται ευρέως σε ηλεκτρικές επαφές ολίσθησης, σε μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα κυκλώματα, σε ηλεκτρόδια συγκόλλησης και σε υλικά ηλεκτρικής επαφής. Η ενίσχυση μέσω της ενσωμάτωσης κεραμικών σωματιδίων, π.χ. σωματιδίων αλούμινας και καρβιδίου του πυριτίου, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία και την αντίσταση σε φθορά, χωρίς να υποβαθμιστεί η ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα της μήτρας. Τα σωματίδια  $Al_2O_3$  είναι το πιο συχνό μέσο ενίσχυσης, λόγω του χαμηλού κόστους τους καθώς και εξαιτίας της αντίστασης σε οξείδωση και των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων τους σε υψηλή θερμοκρασία [Akhtar et al. 2009, Zhou et al. 2009].

### **6.3 ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΥΧΡΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ**

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν λίγες μελέτες της τριβολογικής συμπεριφοράς σύνθετων επικαλύψεων που έχουν παραχθεί με ψυχρό ψεκασμό. Συγκεκριμένα, οι Guo et al. [Guo et al. 2008, Guo et al. 2009] μελέτησαν επικαλύψεις μήτρας  $Cu-8\%κ.β.Sn$  ενισχυμένες με σωματίδια  $TiN$  και με σωματίδια ημικρυσταλλικού υλικού (quasicrystal, QC)  $AlCuFeB$ . Ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων μειώθηκε με την προσθήκη των ενισχυτικών σωματιδίων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η σύνθετη επικάλυψη  $CuSn8+QC$  είχε μικρότερο συντελεστή τριβής και ρυθμό φθοράς από την επικάλυψη  $CuSn8+TiN$ . Οι Spencer et al. [Spencer et al. 2009] ερεύνησαν τη φθορά

επικαλύψεων  $Al+Al_2O_3$ . Διαπιστώθηκε ότι η αντίσταση σε φθορά των επικαλύψεων είναι σημαντικά καλύτερη από αυτή του υποστρώματος κράματος μαγνησίου. Το σημαντικότερο όμως αποτέλεσμα ήταν ότι ο ρυθμός φθοράς τους ήταν αρκετά μικρότερος από αυτόν των συμπαγών κραμάτων  $Al$  που εξετάστηκαν για σύγκριση.

Επιπλέον, στη μελέτη των Gärtner et al. [Gärtner et al. 2005, Gärtner et al. 2006b, Gärtner et al. 2006c] αναφέρθηκε ότι οι σύνθετες επικαλύψεις  $Al+Al_2O_3$  συνδύαζαν υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα με αυξημένη αντίσταση τριβής-φθοράς. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 15% κ.ό. της σκληρής φάσης (σωματίδια  $Al_2O_3$ ) μείωσε στο μισό τη φθορά εκτριβής δύο σωμάτων σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο. Σε σχέση με τα κράματα αλουμινίου υψηλών προδιαγραφών, η φθορά μειώθηκε κατά το ένα τρίτο.

## **6.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΤΡΙΒΗ ΚΑΙ ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ $Cu$ ΚΑΙ $Cu+Al_2O_3$**

### **6.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Από τη βιβλιογραφική επισκόπηση προέκυψε ότι δεν έχει ερευνηθεί η τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $Cu+Al_2O_3$ . Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία (Κεφάλαιο 2, §2.5), αρχικά πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά τριβολογικά πειράματα έως τους 2.500 κύκλους ολίσθησης. Διαπιστώθηκε ότι ο συντελεστής τριβής δεν είχε σταθεροποιηθεί μέχρι τους 2.500 κύκλους κι επιπλέον η πίστα τριβής δεν είχε ομοιόμορφο πλάτος, αλλά παρουσίαζε ασυνέχειες. Από τη διερεύνηση που έγινε, κρίθηκε καταλληλότερη η μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς έως τους 20.000 κύκλους. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τις δύο τιμές κύκλων ολίσθησης, με έμφαση στις δοκιμές των 20.000 κύκλων.

Με δεδομένο ότι η τριβολογική συμπεριφορά ενός υλικού εξαρτάται από το περιβάλλον και από το είδος του ανταγωνιστικού σώματος, οι τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (αριθμός κύκλων ολίσθησης, είδος ανταγωνιστικού υλικού, συνθήκες περιβάλλοντος), ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των τριβολογικών δοκιμών σχετικά με το συντελεστή τριβής ολίσθησης, το ρυθμό φθοράς και το μηχανισμό φθοράς, υπενθυμίζονται συνοπτικά ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη επικαλύψεων (Πίνακας 6.1).

**Πίνακας 6.1:** Συνοπτική παρουσίαση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, στις οποίες μελετήθηκε η τριβολογική συμπεριφορά

Επικάλυψη	Μέση διάμετρος σωματιδίων $Al_2O_3$ ( $\mu m$ )	% ποσοστό επιφάνειας $Al_2O_3$	Σκληρότητα επικαλύψεων ( $HV_{0.3}$ )
C	-	-	$163 \pm 3$
CfA10	2-12	$3,04 \pm 0.67$	$168 \pm 6$
CcA10	15-45	$2,36 \pm 0.62$	$166 \pm 3$
CfA20	2-12	$5,06 \pm 0.57$	$177 \pm 7$
CcA20	15-45	$5,62 \pm 1.10$	$177 \pm 6$
CfA30	2-12	$6,98 \pm 1.35$	$175 \pm 6$
CcA30	15-45	$7,22 \pm 1.42$	$176 \pm 7$

#### 6.4.2 ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟΥΣ 2.500 ΚΥΚΛΟΥΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ

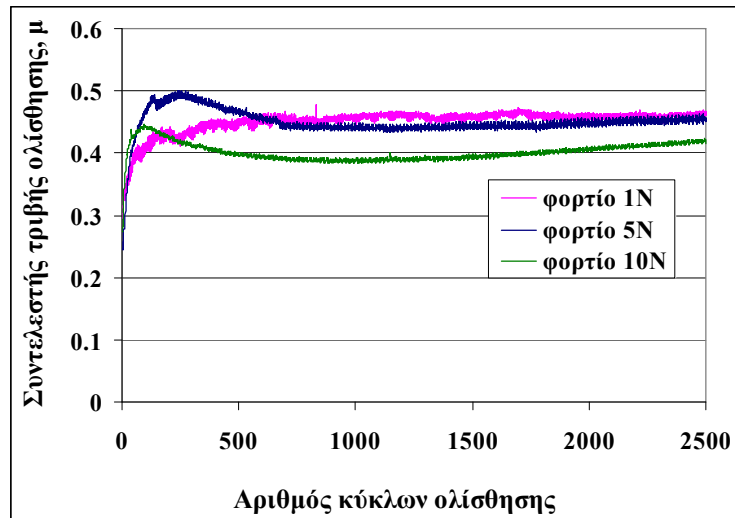
##### 6.4.2.1 Συντελεστής τριβής ολίσθησης

Οι δοκιμές των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια, είναι προκαταρκτικές δοκιμές και έγιναν με σκοπό τον προσδιορισμό των παραμέτρων (αριθμό κύκλων ολίσθησης και φορτία) που έπρεπε να χρησιμοποιηθούν. Οι επικαλύψεις που επελέγησαν για τη διερεύνηση αυτή, ήταν οι C, CfA10, CcA10 και CfA20. Έτσι, μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας αλούμινας (επικαλύψεις C, CfA10 και CfA20), αλλά και η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων αλούμινας (επικαλύψεις CfA10 και CcA10).

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής  $\mu$  μέχρι τους 2.500 κύκλους ολίσθησης για την επικάλυψη **CfA10** για τρία διαφορετικά φορτία (1N, 5N, 10N) και ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s. Στη δοκιμή που έγινε με φορτίο 1N, ο συντελεστής αυξάνεται σταδιακά μέχρι να αποκτήσει σταθερή τιμή από τους 500 κύκλους ολίσθησης μέχρι το τέλος της δοκιμής. Στις δοκιμές που έγιναν με φορτίο 5N και 10N, παρατηρήθηκε στους πρώτους κύκλους ένα μέγιστο στην τιμή του συντελεστή. Πιο συγκεκριμένα, για φορτίο 5N το μέγιστο παρουσιάστηκε στους περίπου 250 κύκλους και για φορτίο 10N περίπου στους 100 κύκλους. Η αρχική αυτή αύξηση του συντελεστή τριβής συνδέεται με την αρχική τραχύτητα των επικαλύψεων. Στη συνέχεια ο συντελεστής μειώθηκε ελαφρά και απέκτησε μια σχεδόν σταθερή τιμή με μικρή αυξητική τάση.

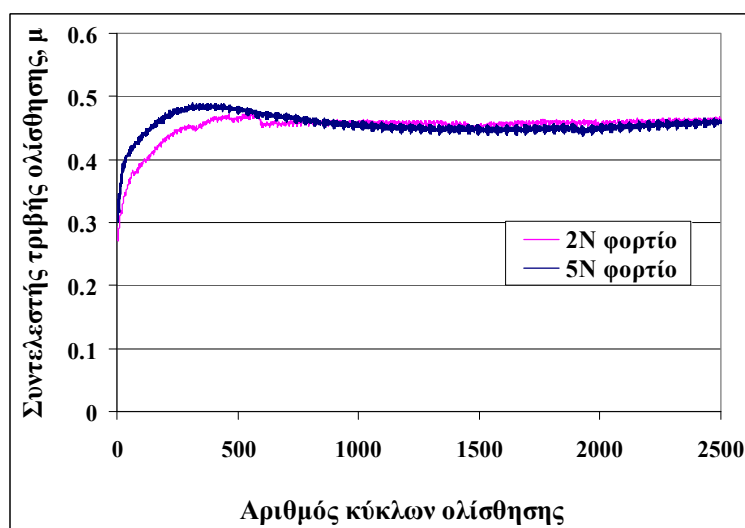
Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου φορτίου επέφερε μικρή μείωση στο συντελεστή τριβής στη σταθερή κατάσταση. Η τιμή του συντελεστή  $\mu$  για φορτίο 1N είναι 0,46-0,47 μετά τους 500 κύκλους ολίσθησης, για φορτίο 5N ο συντελεστής μετά τους 700 κύκλους έχει τιμή 0,44-0,45 και για φορτίο 10N κυμαίνεται από 0,39 έως 0,42 μετά τους 700 περίπου κύκλους ολίσθησης. Η μείωση του συντελεστή με την αύξηση του φορτίου ήταν περισσότερο εμφανής στα 10N, ενώ η διαφορά μεταξύ των 1N και 5N ήταν μικρότερη. Η μείωση αυτή του συντελεστή τριβής οφείλεται στη μείωση της τραχύτητας του επιστρώματος λόγω του αυξημένου φορτίου.

Επίσης, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του φορτίου προκάλεσε μικρή επιφανειακή ενδοτράχυνση του υλικού, αυξάνοντας τη σκληρότητά του.



**Σχήμα 6.8:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CfA10 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτία 1N, 5N και 10N.

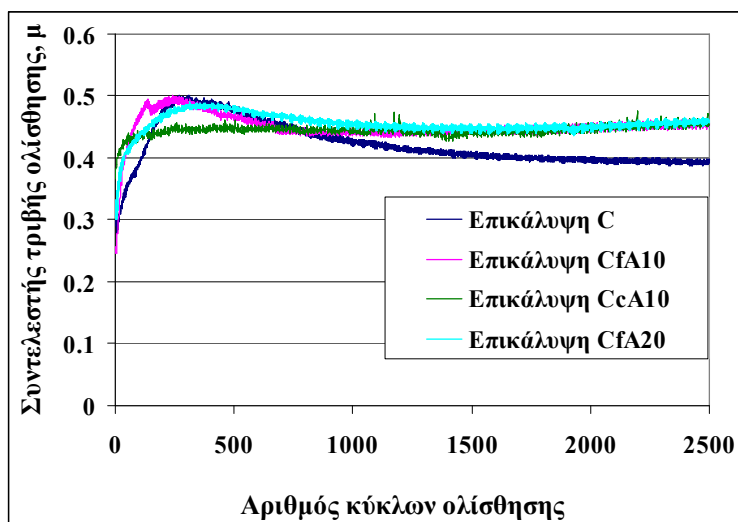
Η τιμή του συντελεστή τριβής παρουσίασε παρόμοια εξέλιξη στην περίπτωση της επικάλυψης **CfA20**, που μελετήθηκε για φορτία 2N και 5N (Σχήμα 6.9). Στη δοκιμή με 2N φορτίο ο συντελεστής αυξάνεται μέχρι τους 500 κύκλους ολίσθησης, οπότε και αποκτά σταθερή τιμή ίση με 0,45-0,46. Στη δοκιμή με 5N φορτίο ο συντελεστής παρουσίασε μία μέγιστη τιμή στους 350 περίπου κύκλους ολίσθησης, στη συνέχεια μειώθηκε ελαφρά και από τους 800 περίπου κύκλους ολίσθησης έως το τέλος παρέμεινε σταθερός με τιμή 0,45-0,46. Όπως διαπιστώθηκε, η τιμή του συντελεστή στη σταθερή κατάσταση ήταν περίπου ίδια για τα δύο διαφορετικά φορτία.



**Σχήμα 6.9:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CfA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτία 2N και 5N.

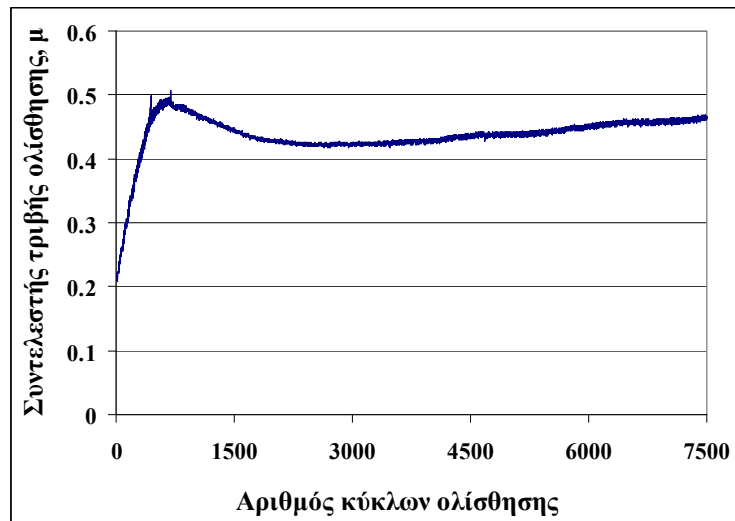


Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή τριβής για φορτίο 5N και ταχύτητα ολίσθησης 5cm/s για επικαλύψεις με διαφορετικό ποσοστό Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και διαφορετικού μεγέθους σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (επικαλύψεις C, CfA10, CcA10 και CfA20, Πίνακας 6.1). Ο συντελεστής των επικαλύψεων C, CfA10 και CfA20 παρουσίασε ένα μέγιστο στην τιμή του στους πρώτους κύκλους ολίσθησης (περίπου 270-370). Μετά τους 1000 κύκλους ολίσθησης όλες οι σύνθετες επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασαν την ίδια τιμή μ, ίση περίπου με 0,45. Δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην τιμή του συντελεστή των διαφορετικών σύνθετων επικαλύψεων, εξαιτίας των πολύ μικρών διαφορών στην περιεκτικότητά τους σε σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (διαφορά περίπου 2-3%, Πίνακας 6.1) και ενδεχομένως λόγω του σχετικά μικρού φορτίου. Ο συντελεστής τριβής της επικάλυψης Cu (επικάλυψη C) μετά τους 1000 κύκλους είχε χαμηλότερη τιμή από αυτόν των σύνθετων επικαλύψεων, είχε δηλαδή τιμή ίση με 0,40.



**Σχήμα 6.10:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CcA10 και CfA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 5N.

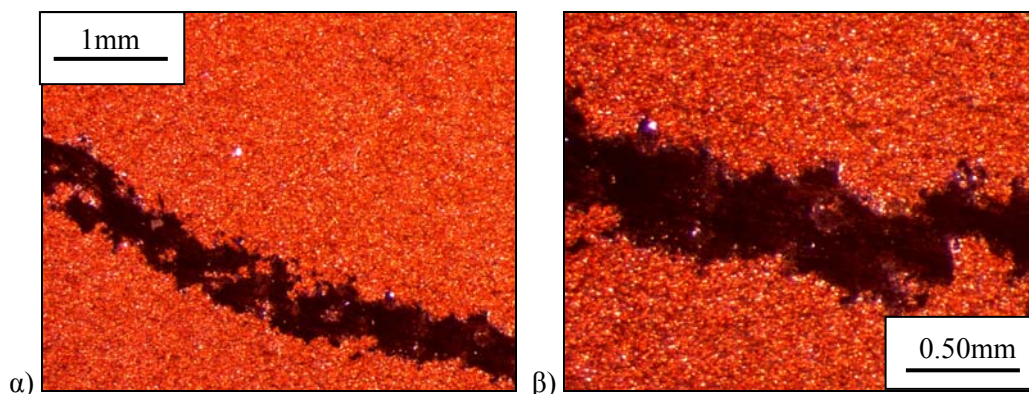
Για να διαπιστωθεί εάν ο συντελεστής τριβής παρέμενε σταθερός και η τιμή που παρουσίαζε μέχρι τους 2.500 κύκλους ήταν πράγματι η τιμή σε σταθερή κατάσταση, πραγματοποιήθηκε δοκιμή στην **επικάλυψη C έως τους 7500 κύκλους**. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11 για φορτίο 2N και ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s, ο συντελεστής αρχικά παρουσίασε μέγιστο, στη συνέχεια μειώθηκε και απέκτησε μια σχεδόν σταθερή τιμή στους 1.800-2.500 κύκλους. Μετά τους 2.500 κύκλους όμως, και μέχρι το τέλος της δοκιμής αυξανόταν συνεχώς. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε απαραίτητο να πραγματοποιηθούν οι τριβολογικές δοκιμές των επικαλύψεων μέχρι τους 20.000 κύκλους ολίσθησης, ώστε να υπάρχει πλήρης άποψη της εξέλιξης του συντελεστή τριβής.



**Σχήμα 6.11:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης C ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 2N.

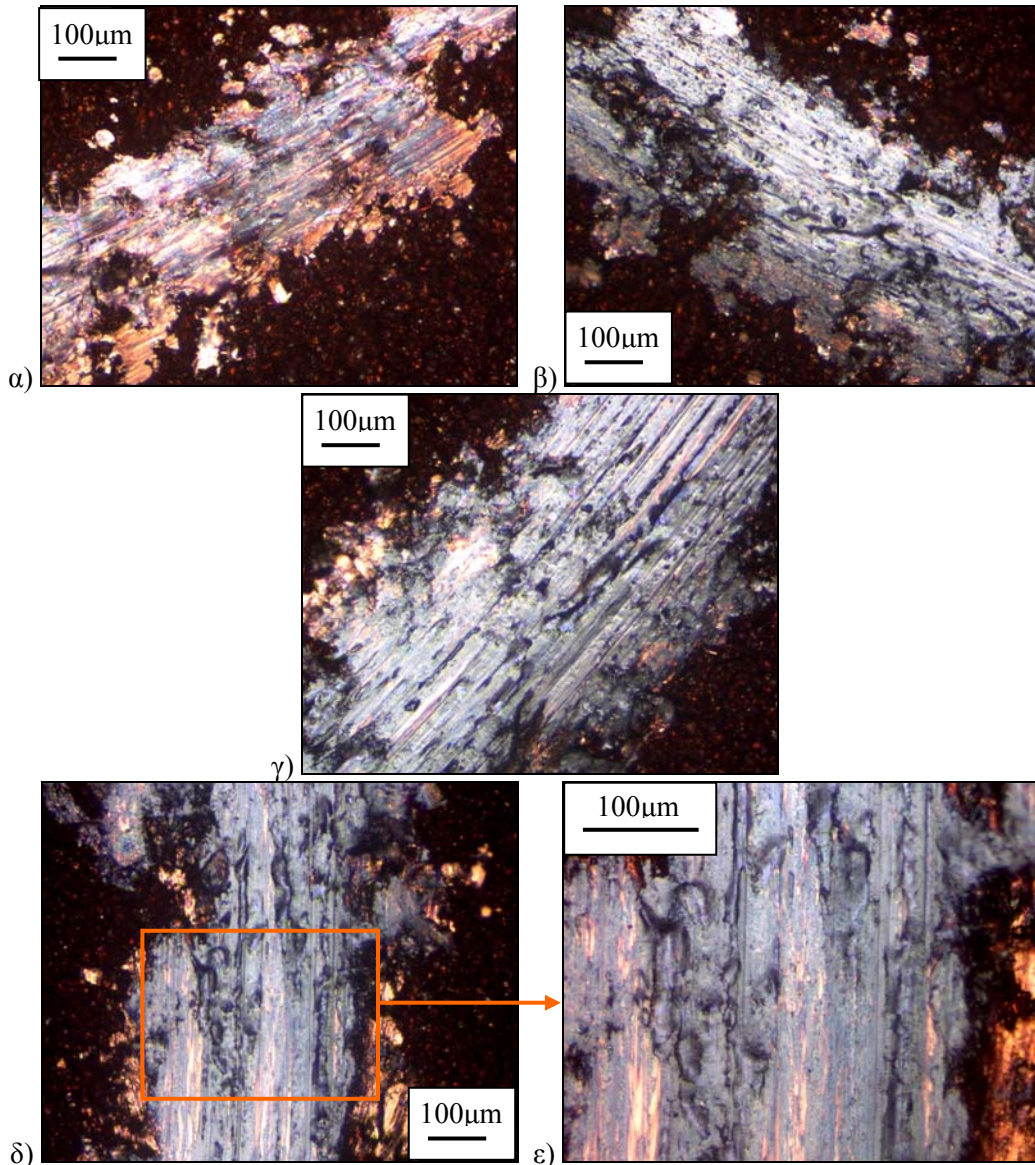
#### 6.4.2.2 Ίχνη φθοράς (Πίστες τριβής)

Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μακρογραφίες του ίχνους φθοράς της επικάλυψης C μετά από δοκιμή τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 5cm/s και φορτίο 5N. Σε όλες τις περιπτώσεις των δοκιμών έως τους 2.500 κύκλους δε σχηματίστηκε πίστα τριβής με ομοιόμορφο πλάτος. Επίσης, η πίστα τριβής δεν ήταν συνεχής, αλλά παρουσίαζε κενά. Αυτό συνέβη λόγω της τραχύτητας των επικαλύψεων και του μικρού σχετικά αριθμού κύκλων ολίσθησης. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των δοκιμών και μετά το τέλος τους δεν παρατηρήθηκαν απόβλητα τριβής. Η απουσία προϊόντων τριβής εκατέρωθεν του ίχνους τριβής αποδεικνύει τη σχεδόν αμελητέα φθορά των επικαλύψεων. Λόγω αυτής της ανομοιομορφίας και της ασυνέχειας της πίστας τριβής δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί με ακρίβεια ο ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων. Οι παρατηρήσεις αυτές ενίσχυσαν την άποψη ότι ήταν προτιμότερο να μελετηθούν οι επικαλύψεις έως τους 20.000 κύκλους ολίσθησης.



**Σχήμα 6.12:** Μακρογραφίες της επικάλυψης C μετά από την τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 5N.

Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές οπτικές μικρογραφίες της επικάλυψης CfA10 για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία (1N, 5N και 10N). Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε φορτίο 1N ήταν πιο έντονη η μικροστίλβωση σε σχέση με τα δύο υψηλότερα φορτία. Με την αύξηση του φορτίου σε 5N και σε 10N έγιναν πιο πυκνές οι γραμμές μικροαρώσης, αν και δεν ήταν τόσο έντονες όσο στις δοκιμές των 20.000 κύκλων (σύγκριση μικρογραφιών 6.13 και 6.38-6.40). Σε όλες τις περιπτώσεις ήταν φανερή η πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων  $Cu$  των επικαλύψεων.



**Σχήμα 6.13:** Οπτικές μικρογραφίες του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CfA10 μετά από τις τριβολογικές δοκιμές με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο: α) 1N, β) 5N, γ), δ) και ε) 10N.

### 6.4.3 ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟΥΣ 20.000 ΚΥΚΛΟΥΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ

#### 6.4.3.1 Συντελεστής τριβής ολίσθησης

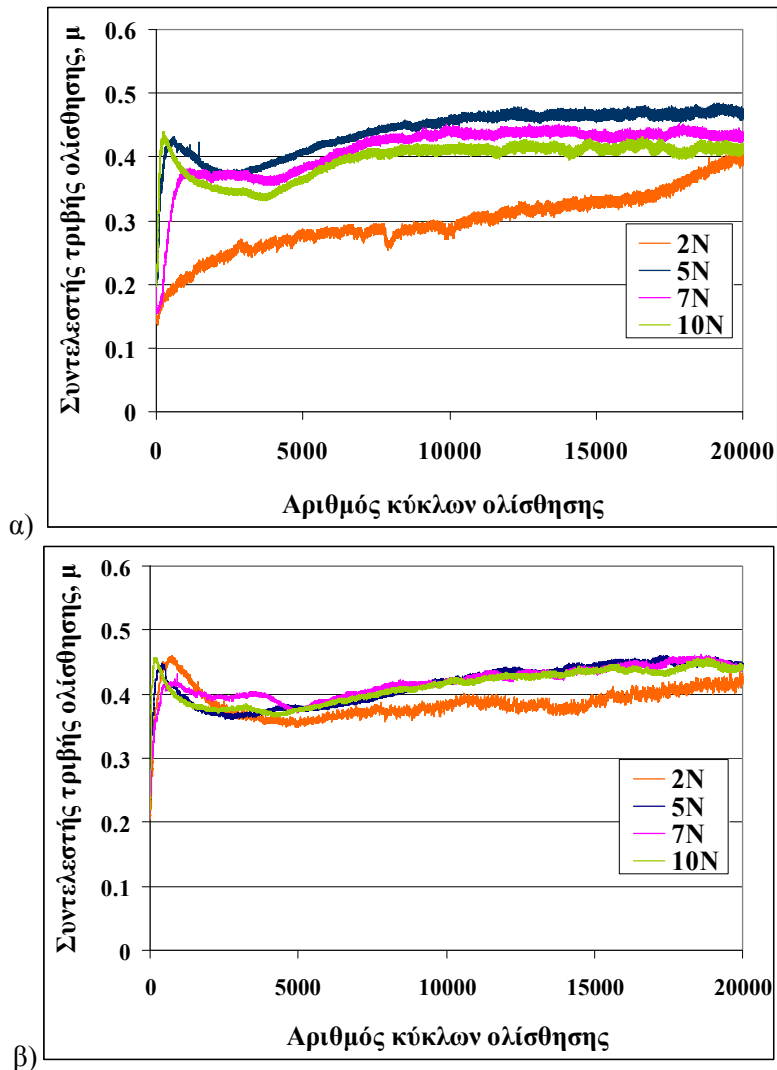
##### 6.4.3.1.1 Επίδραση του επιβαλλόμενου φορτίου στο συντελεστή τριβής ολίσθησης

Για τη μελέτη της επίδρασης του επιβαλλόμενου φορτίου στο συντελεστή τριβής πραγματοποιήθηκαν τριβολογικές δοκιμές στις επικαλύψεις **C**, **CcA10** και **CcA20** με 4 τιμές φορτίων (2N, 5N, 7N και 10N) και δύο τιμές ταχύτητας ολίσθησης (5 και 10 cm/s). Οι δοκιμές, δηλαδή, έγιναν στην επικάλυψη καθαρού χαλκού και στις σύνθετες επικαλύψεις CcA10 και CcA20, που είχαν διαφορετική περιεκτικότητα σωματιδίων αλούμινας. Σε γενικές γραμμές, η επίδραση του φορτίου ήταν ίδια σε όλες επικαλύψεις που μελετήθηκαν (δηλ. μείωση του συντελεστή τριβής με αύξηση του φορτίου) και έτσι δε χρειάστηκε να επεκταθεί η μελέτη της επίδρασης του φορτίου στις υπόλοιπες επικαλύψεις. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι για τα φορτία 7N και 10N τα ίχνη φθοράς παρουσίαζαν πιο ομοιόμορφο πλάτος και ο συντελεστής τριβής ολίσθησης αποκτούσε σταθερή τιμή σε μικρότερο αριθμό κύκλων σε σχέση με τις μικρότερες τιμές φορτίων (2N και 5N). Λόγω των παραπάνω, στις υπόλοιπες επικαλύψεις μελετήθηκαν μόνο τα δύο μεγαλύτερα φορτία, δηλαδή 7 και 10N (§6.4.3.1.2). Τα αποτελέσματα των δοκιμών των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 για τα τέσσερα διαφορετικά φορτία παρουσιάζονται στη συνέχεια:

α) Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής της **επικάλυψης Cu (C)** για τις δύο ταχύτητες ολίσθησης. Στις δοκιμές που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s (Σχήμα 6.14α), η αύξηση του φορτίου είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση του συντελεστή τριβής (0,47 στα 5N, 0,44 στα 7N και 0,41 στα 10N στη σταθερή κατάσταση). Στην περίπτωση που το φορτίο ήταν 2N, ο συντελεστής τριβής ολίσθησης συνεχώς αυξανόταν και δε σταθεροποιήθηκε μέχρι το τέλος της δοκιμής εξαιτίας του χαμηλού φορτίου.

Στις δοκιμές με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s (Σχήμα 6.14β) η καμπύλη του συντελεστή για φορτίο 2N παρουσίασε αύξηση μέχρι ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώθηκε. Ωστόσο, δε σταθεροποιήθηκε μέχρι το τέλος της δοκιμής λόγω του χαμηλού φορτίου και στους 20.000 κύκλους είχε τιμή 0,42. Σχετικά με τα υπόλοιπα φορτία, η αύξηση της τιμής του φορτίου δεν επέδρασε στην τιμή του συντελεστή. Ο συντελεστής τριβής για τα φορτία 5N, 7N και 10N ήταν περίπου 0,44 στη σταθερή φάση.

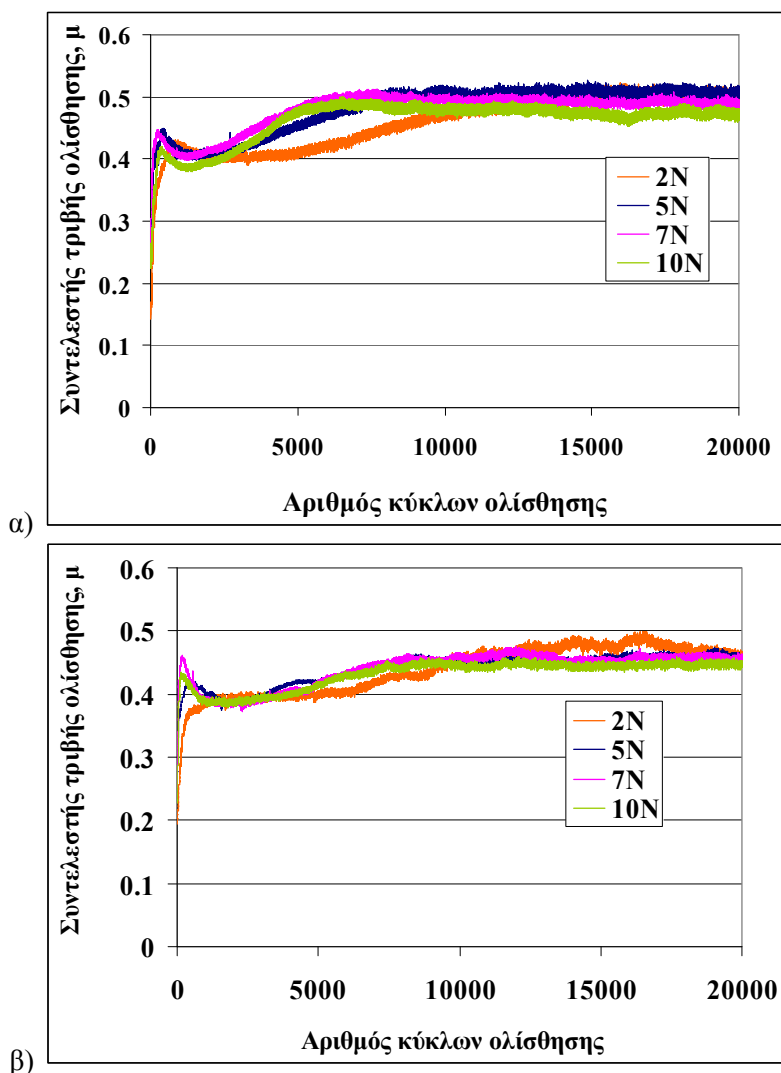




**Σχήμα 6.14:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης C ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.

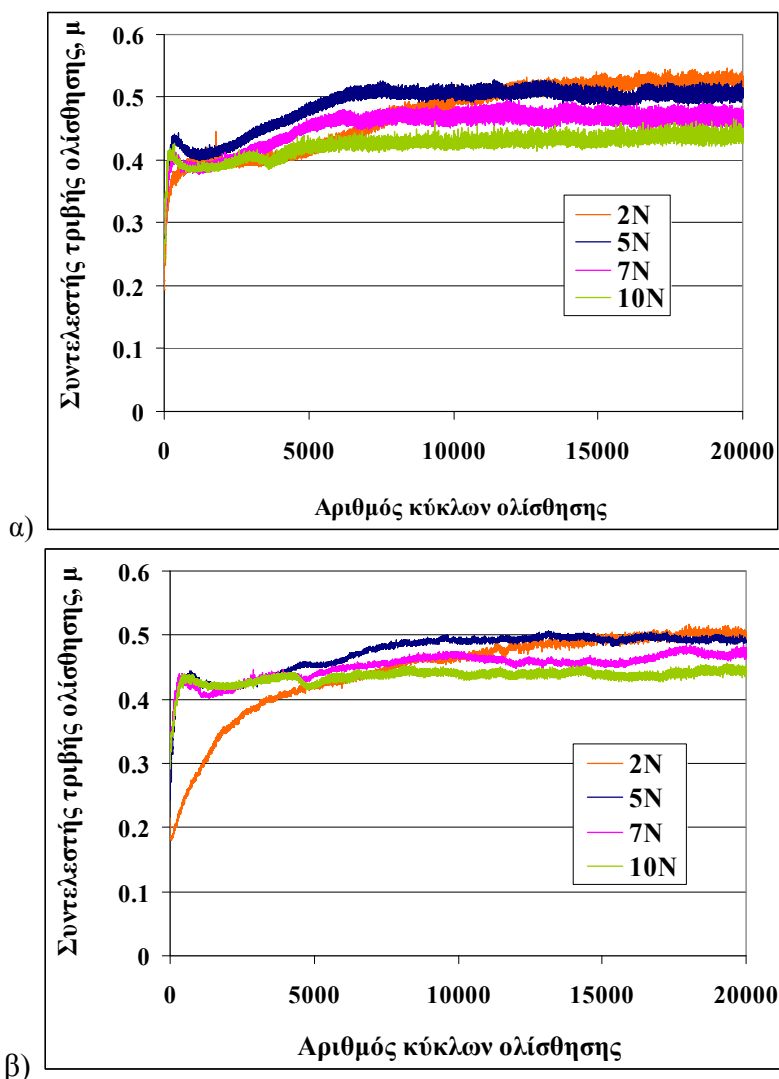
β) Τα αποτελέσματα από τη μελέτη της **επικάλυψης CcA10** απεικονίζονται στο Σχήμα 6.15. Ο συντελεστής τριβής για φορτίο 2N και ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s (Σχήμα 6.15α) σταθεροποιήθηκε σε μεγαλύτερο αριθμό κύκλων ολίσθησης σε σχέση με το συντελεστή στα μεγαλύτερα φορτία. Η αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου επέφερε μία μικρή μείωση του συντελεστή τριβής ολίσθησης στη σταθερή κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα, για φορτίο 2N και 5N ο συντελεστής τριβής ήταν περίπου 0,50-0,51, για φορτίο 7N 0,49 και για φορτίο 10N ήταν 0,47. Στις δοκιμές τριβής της επικάλυψης CcA10 που η ταχύτητα ολίσθησης ήταν 10 cm/s (Σχήμα 6.15β), ο συντελεστής τριβής μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση του φορτίου. Οι διαφορές στην τιμή του συντελεστή για τα διάφορα φορτία ήταν μικρότερες σε σχέση με αυτές για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s. Στη σταθερή κατάσταση για φορτίο 2N ο συντελεστής είχε τιμή 0,47, για 5N και 7N ήταν 0,46 και για το υψηλότερο φορτίο (10N) ήταν 0,45.





**Σχήμα 6.15:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης CcA10 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.

γ) Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής της **επικάλυψης CcA20** για τις δύο ταχύτητες ολίσθησης (5 cm/s και 10 cm/s). Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης για φορτίο 2N σταθεροποιήθηκε πιο αργά, δηλαδή σε περισσότερους κύκλους ολίσθησης σε σχέση με τα υψηλότερα φορτία. Όπως παρατηρήθηκε και στις δύο προηγούμενες επικαλύψεις που μελετήθηκαν, η αύξηση του φορτίου επέφερε μείωση του συντελεστή τριβής στη σταθερή κατάσταση. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση που η ταχύτητα ολίσθησης ήταν 5 cm/s, ο συντελεστής για φορτίο 2N ήταν 0,52, για 5N ήταν 0,50, για 7N ήταν 0,47 και για το υψηλότερο φορτίο (10N) ήταν 0,44. Αντίστοιχα, για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s ο συντελεστής τριβής είχε τις εξής τιμές: 0,49-0,50 για 2N και 5N φορτίο, 0,46 για φορτίο 7N και 0,44 για 10N.



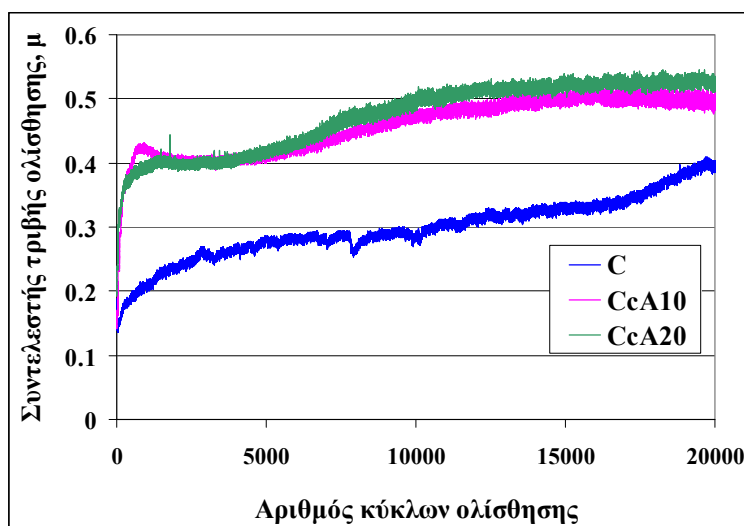
**Σχήμα 6.16:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης της επικάλυψης  $Cu+Al_2O_3$  ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N: α) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και β) με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.

Γενικά, με εξαίρεση τις περιπτώσεις που ο συντελεστής δε σταθεροποιήθηκε, η αύξηση του φορτίου επέφερε ελαφρά μείωση του συντελεστή τριβής. Η μείωση αυτή οφείλεται στη μείωση της τραχύτητας του επιστρώματος με την αύξηση του φορτίου. Επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του φορτίου προκάλεσε μικρή επιφανειακή ενδοτράχυνση του υλικού, αυξάνοντας τη σκληρότητά του. Η επίδραση αυτή του φορτίου είναι σε συμφωνία με διάφορες τριβολογικές μελέτες [Yin et al. 2007, Zhou et al. 2009]. Επιπλέον, όπως αναφέρεται στη μελέτη των Zhou et al. για σύνθετα  $Cu+Al_2O_3$  [Zhou et al. 2009], με την αύξηση του φορτίου είναι πιθανόν τα κεραμικά σωματίδια να αποχωριστούν από τη μήτρα  $Cu$ . Εξακολουθούν όμως να αποτελούν μέρος του τριβουστήματος, καθώς μπορεί να βρίσκονται στη ζώνη επαφής των επιφανειών τριβής και συνυπάρχουν με τα προϊόντα τριβής. Επίσης, η αύξηση του φορτίου είχε ως αποτέλεσμα ο συντελεστής τριβής να σταθεροποιείται σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης.

#### 6.4.3.1.2 Επίδραση του ποσοστού των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο συντελεστή τριβής ολίσθησης

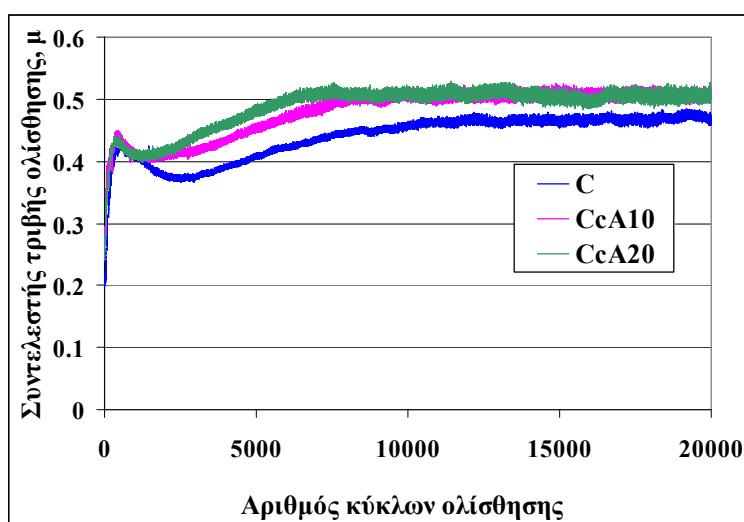
Για τα μικρότερα φορτία (2 & 5N), η μελέτη της επίδρασης του ποσοστού των σωματιδίων αλούμινας στο συντελεστή τριβής πραγματοποιήθηκε μέσω της σύγκρισης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20. Αναφέρθηκε ήδη (6.4.3.1.1) ότι στις επικαλύψεις C, CcA10 και CcA20 μελετήθηκαν τέσσερις τιμές φορτίων (2, 5, 7 και 10N), ενώ στις υπόλοιπες μόνο τα δύο μεγαλύτερα φορτία, δηλαδή 7 και 10N. Έτσι, στα φορτία των 7 & 10N, η επίδραση της περιεκτικότητας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μελετήθηκε συγκρίνοντας τις επικαλύψεις που σχηματίστηκαν από όλα τα διαφορετικά μίγματα τροφοδοσίας με σωματίδια αλούμινας μεγέθους 2-12μm (CfA10, CfA20 και CfA30, Πίνακας 6.1). Το ίδιο έγινε και για τις επικαλύψεις που σχηματίστηκαν από όλα τα διαφορετικά μίγματα τροφοδοσίας με σωματίδια αλούμινας μεγέθους 15-45 μm (CcA10, CcA20 και CcA30, Πίνακας 6.1).

Κατά τις δοκιμές που έγιναν με φορτίο 2N και ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s (Σχήμα 6.17), ο συντελεστής της επικάλυψης Cu (επικάλυψη C) παρουσίασε συνεχή αύξηση στην τιμή του και μέχρι το τέλος της δοκιμής δεν είχε αποκτήσει σταθερή τιμή. Η μορφή αυτή της καμπύλης του συντελεστή οφείλεται στις μη έντονες τριβολογικές συνθήκες (φορτίο και ταχύτητα ολίσθησης). Αντίθετα, οι τιμές του συντελεστή τριβής των επικαλύψεων CcA10 και CcA20 σταθεροποιήθηκαν μέχρι το τέλος της δοκιμής και μάλιστα οι καμπύλες τους παρουσίασαν την ίδια μορφή. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6.17, κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης παρατηρήθηκε ένα μέγιστο στην τιμή τους και στη συνέχεια σταθεροποιήθηκαν για περίπου 3000 κύκλους. Η αύξηση αυτή του συντελεστή τριβής κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης, συνέβη πιθανότατα λόγω επιφανειακών ανωμαλιών της επιφάνειας της επικάλυψης κατά την αρχική επαφή με το ανταγωνιστικό υλικό (σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ακολούθως, ο συντελεστής μ αυξήθηκε μέχρι να αποκτήσει σταθερή τιμή, η οποία διατηρήθηκε έως το τέλος της δοκιμής. Οι τιμές του συντελεστή των δύο σύνθετων επικαλύψεων παρουσίασαν μικρές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, στη σταθερή κατάσταση ο συντελεστής της επικάλυψης CcA10 ήταν 0,50 και της επικάλυψης CcA20 0,52. Η επικάλυψη Cu είχε χαμηλότερο συντελεστή από τις δύο σύνθετες επικαλύψεις καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στους 20.000 κύκλους είχε τιμή 0,40.



Σχήμα 6.17: Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 2N.

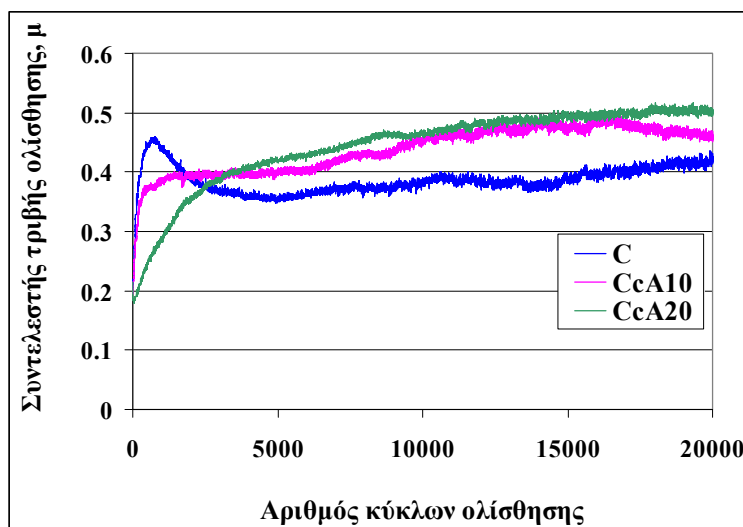
Από τις δοκιμές με φορτίο 5N και ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s προέκυψαν οι συντελεστές που φαίνονται στο Σχήμα 6.18. Λόγω της αύξησης του φορτίου ο συντελεστής της επικάλυψης Cu (επικάλυψη C) δεν παρουσίασε συνεχή αύξηση όπως στα 2N, αλλά σταθεροποιήθηκε στην τιμή 0,47. Η τιμή του συντελεστή της επικάλυψης χαλκού ήταν συνεχώς χαμηλότερη από αυτή των σύνθετων επικαλύψεων. Στη σταθερή κατάσταση, οι σύνθετες επικαλύψεις είχαν περίπου ίδιο συντελεστή τριβής (0,50-0,51). Όπως παρατηρήθηκε, στις σύνθετες επικαλύψεις ο συντελεστής σταθεροποιήθηκε σε μικρότερο αριθμό κύκλων (περίπου 7500) σε σχέση με την επικάλυψη Cu (στους 10000 κύκλους).



Σχήμα 6.18: Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 5N.

Στα Σχήματα 6.19 και 6.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτία 2N και 5N. Στην περίπτωση των 2N λόγω του χαμηλού φορτίου οι συντελεστές δεν σταθεροποιήθηκαν. Ωστόσο, όπως

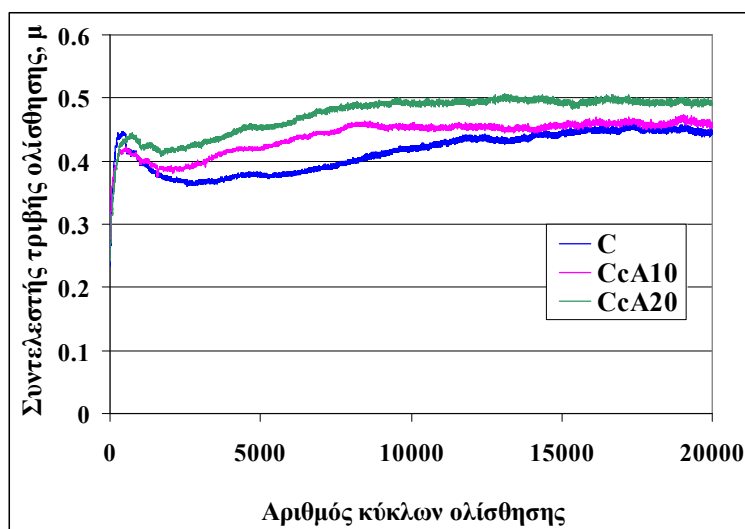
και στις δοκιμές με ταχύτητα 5 cm/s ο συντελεστής της επικάλυψης  $Cu$  ήταν μικρότερος από αυτόν των σύνθετων επικαλύψεων μετά τους 5000 κύκλους ολίσθησης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στους 20.000 κύκλους ο συντελεστής είχε τιμή 0,42. Οι σύνθετες επικαλύψεις δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφορές στους συντελεστές τριβής. Η επικάλυψη με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων  $Al_2O_3$  (επικάλυψη CcA20) είχε ελαφρώς υψηλότερη τιμή από την επικάλυψη CcA10. Πιο συγκεκριμένα, μετά τους 12.000 κύκλους ολίσθησης η επικάλυψη CcA10 είχε τιμή περίπου 0,47 και η επικάλυψη CcA20 περίπου 0,49.



**Σχήμα 6.19:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 2N.

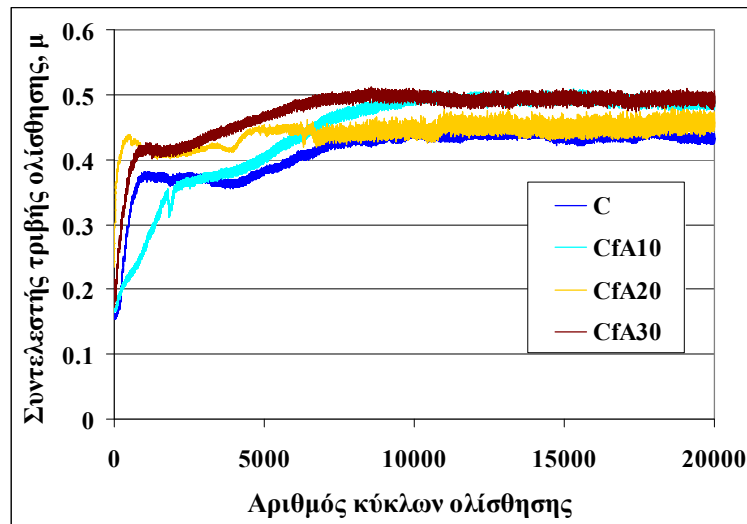
Με την αύξηση του φορτίου στα 5N (Σχήμα 6.20) όλες οι καμπύλες παρουσίασαν την ίδια μορφή (μέγιστο-μείωση-αύξηση-σταθερή κατάσταση). Όπως συνέβη και στην περίπτωση που η ταχύτητα ολίσθησης ήταν 5 cm/s, οι σύνθετες επικαλύψεις σταθεροποιήθηκαν σε μικρότερο αριθμό κύκλων σε σχέση με την επικάλυψη  $Cu$ . Την υψηλότερη τιμή παρουσίασε η επικάλυψη CcA20 (0,50 στη σταθερή κατάσταση) και η σύνθετη επικάλυψη CcA10 είχε συντελεστή τριβής 0,46 στη σταθερή κατάσταση. Η επικάλυψη  $Cu$  είχε το χαμηλότερο συντελεστή, ο οποίος στη σταθερή κατάσταση ήταν περίπου 0,44.





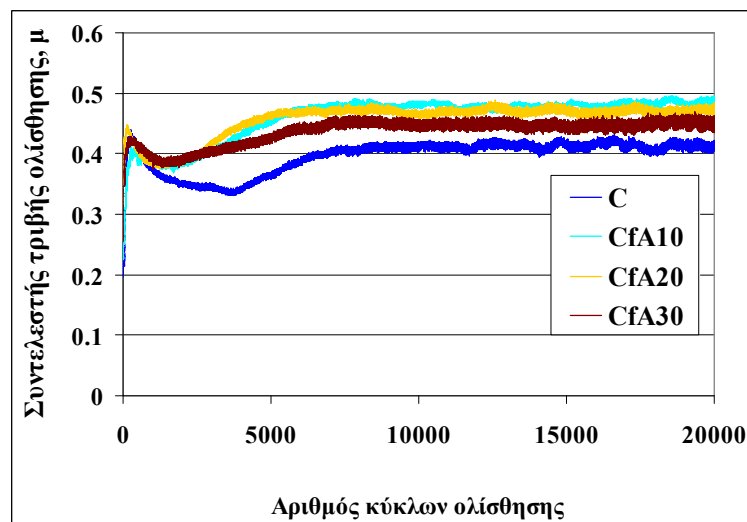
**Σχήμα 6.20:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 5N.

Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζεται η πορεία του συντελεστή τριβής των επικαλύψεων για τις **υψηλότερες τιμές φορτίου, δηλαδή 7N και 10N**. Πιο αναλυτικά, στα Σχήματα 6.21 και 6.22 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής μετά τις δοκιμές με ταχύτητα **5 cm/s** της **επικάλυψης Cu και των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με διαφορετικά ποσοστά σωματιδίων  $Al_2O_3$  μέσης διαμέτρου 2-12 μm** (Πίνακας 6.1). Οι καμπύλες του συντελεστή παρουσίασαν την τυπική μορφή που παρατηρήθηκε σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν. Και στις δύο τιμές φορτίων (7N και 10N) η επικάλυψη Cu (επικάλυψη C) είχε χαμηλότερη τιμή συντελεστή  $\mu$  από όλες τις σύνθετες επικαλύψεις, δηλαδή 0,44 στα 7N και 0,41 στα 10N. Επίσης, όταν το φορτίο ήταν 7N, οι επικαλύψεις CfA10 και CfA30 στη σταθερή κατάσταση είχαν υψηλότερο συντελεστή (0,49) από την επικάλυψη CfA20. Η τιμή του συντελεστή  $\mu$  (0,45) της επικάλυψης CfA20 είχε τη μικρότερη διαφορά από την τιμή  $\mu$  της επικάλυψης C, σε σχέση με τις άλλες δύο σύνθετες επικαλύψεις. Ο συντελεστής των σύνθετων επικαλύψεων CfA20 και CfA30 σταθεροποιήθηκε σε λιγότερους κύκλους ολίσθησης από την επικάλυψη Cu και την επικάλυψη με το μικρότερο ποσοστό σωματιδίων  $Al_2O_3$  (επικάλυψη CfA10).



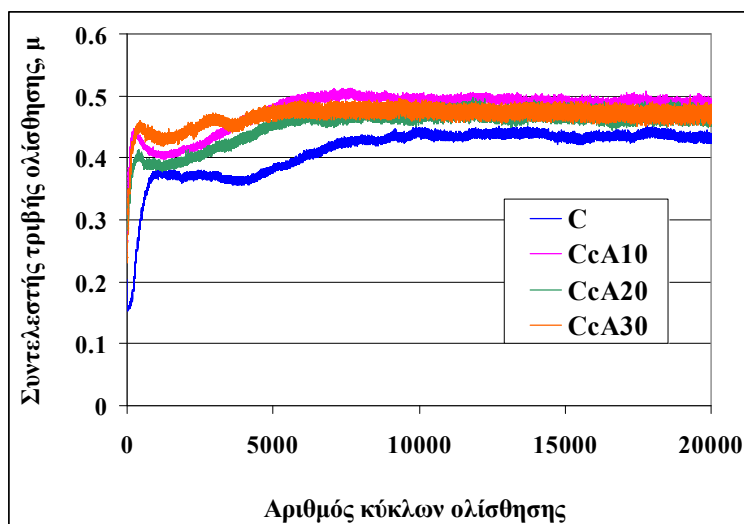
**Σχήμα 6.21:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N.

Στα 10N (Σχήμα 6.22) η επικάλυψη CfA10 παρουσίασε και πάλι την υψηλότερη τιμή του συντελεστή στη σταθερή κατάσταση (0,48). Με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  (επικαλύψεις CfA20 και CfA30) ο συντελεστής μειώθηκε ελαφρά (0,47). Διαπιστώθηκε δηλαδή ότι και στα δύο φορτία τον υψηλότερο συντελεστή είχε η επικάλυψη CfA10, το χαμηλότερο η επικάλυψη του  $Cu$ , ενώ μεταξύ των σύνθετων επικαλύψεων CfA20 και CfA30 δεν υπήρξε συγκεκριμένη τάση στις τιμές του συντελεστή. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στις πολύ μικρές διαφορές της περιεκτικότητας σωματιδίων  $Al_2O_3$  μεταξύ των επικαλύψεων. Ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων απέκτησε σταθερή τιμή πιο γρήγορα από αυτόν της επικάλυψης  $Cu$ .

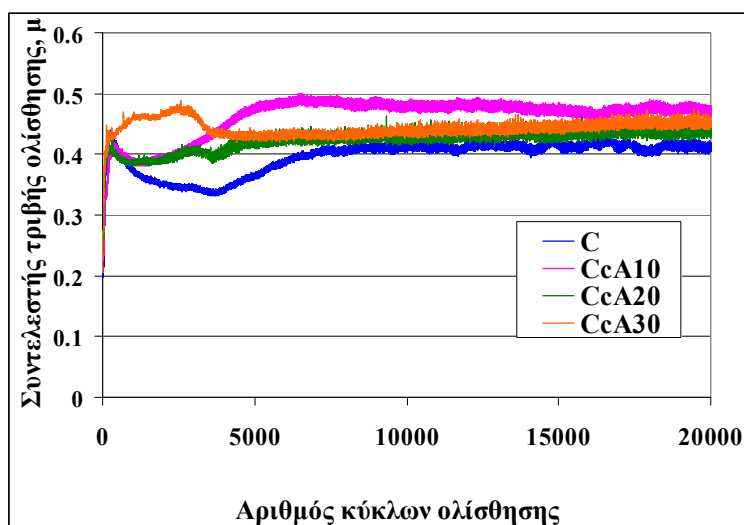


**Σχήμα 6.22:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 10N.

Η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης της επικάλυψης Cu και των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν με διαφορετικά ποσοστά σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσης διαμέτρου 15-45 μm (Πίνακας 6.1) παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.23 και 6.24. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτία 7N και 10N. Από τη σύγκριση των καμπυλών προέκυψαν οι ίδιες παρατηρήσεις για τα δύο φορτία. Πιο συγκεκριμένα, η επικάλυψη Cu παρουσίασε το χαμηλότερο συντελεστή τριβής (0,44 στα 7N και 0,41 στα 10N) και η επικάλυψη CcA10 τον υψηλότερο (0,49 στα 7N και 0,47 στα 10N), αντίστοιχα. Οι σύνθετες επικαλύψεις CcA20 και CcA30 είχαν περίπου ίσους συντελεστές τριβής (0,47 στα 7N και 0,44-0,45 στα 10N) στη σταθερή κατάσταση. Επίσης, ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων σταθεροποιήθηκε σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης σε σχέση με την επικάλυψη Cu.

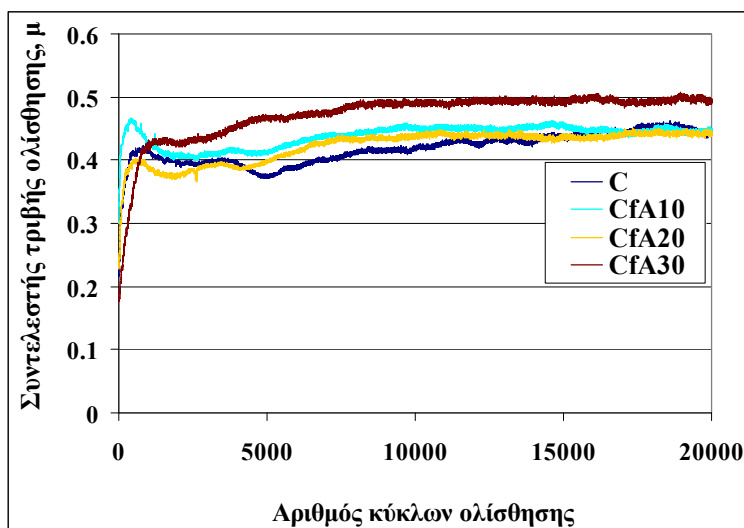


Σχήμα 6.23: Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N.

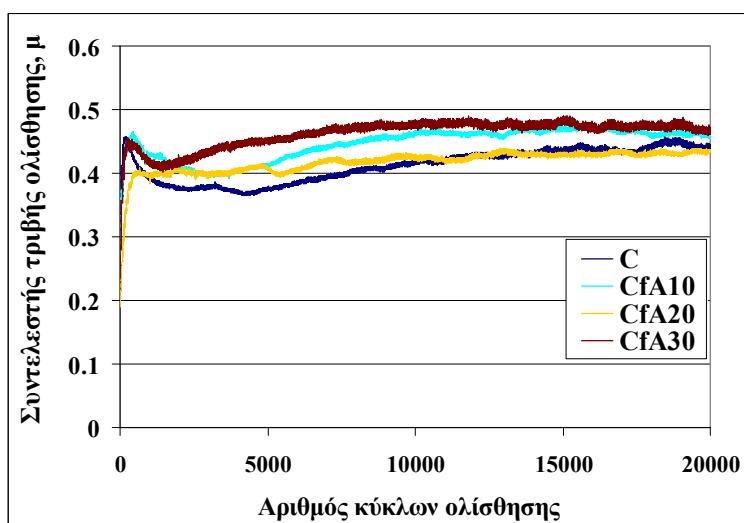


Σχήμα 6.24: Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 10N.

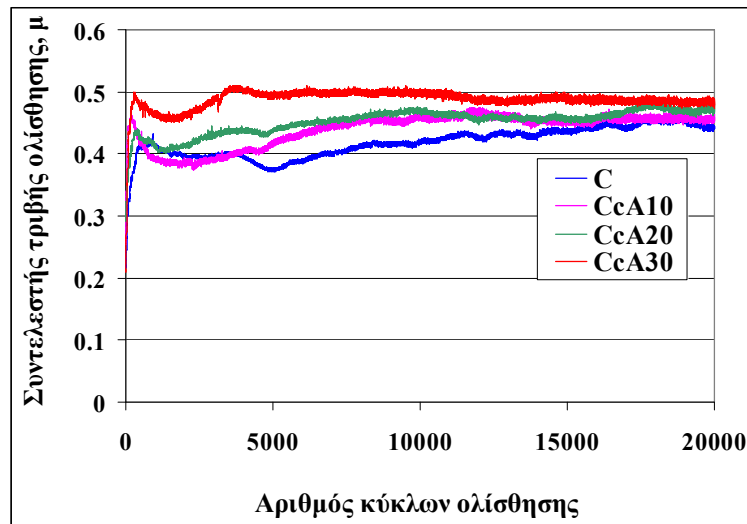
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τριβολογικές δοκιμές με **ταχύτητα 10 cm/s** παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.25 έως 6.28. Από τα διαγράμματα που αφορούν την **επικάλυψη Cu και τις σύνθετες επικαλύψεις με τα σωματίδια  $Al_2O_3$  μικρότερου μεγέθους (2-12  $\mu m$ )**, έγινε φανερό ότι η επικάλυψη με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων (δηλαδή η CfA30) είχε τον υψηλότερο συντελεστή τριβής στα 7N και στα 10N (0,49 στα 7N και 0,47 στα 10N). Το ίδιο παρατηρήθηκε και στις **επικαλύψεις που ψεκάστηκαν με σωματίδια  $Al_2O_3$  μέσης διαμέτρου 15-45  $\mu m$** . Πιο αναλυτικά, η επικάλυψη με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων  $Al_2O_3$  (δηλαδή η CcA30) παρουσίασε τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή τριβής και στα δύο φορτία (0,49 στα 7N και 0,48 στα 10N). Σε όλες τις περιπτώσεις, η επικάλυψη Cu είχε το χαμηλότερο συντελεστή τριβής (0,44) και ο συντελεστής τριβής της σταθεροποιήθηκε σε μεγαλύτερο αριθμό κύκλων ολίσθησης σε σύγκριση με τις σύνθετες επικαλύψεις.



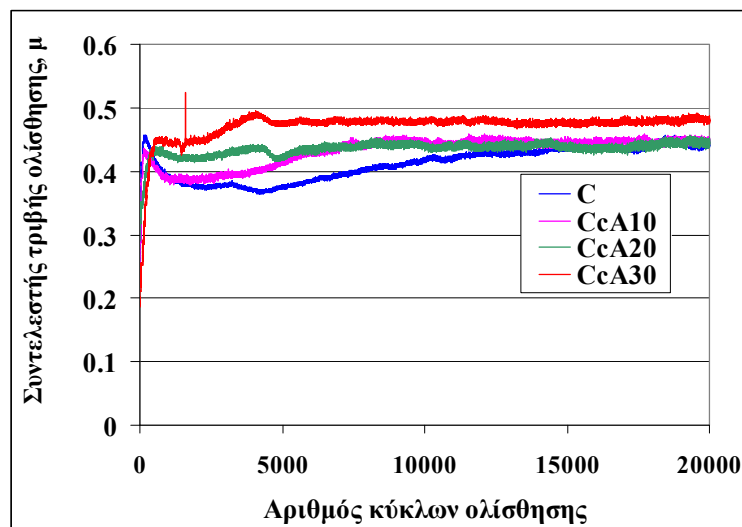
**Σχήμα 6.25:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N.



**Σχήμα 6.26:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CfA10, CfA20 και CfA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.



**Σχήμα 6.27:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N.



**Σχήμα 6.28:** Συντελεστής τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων C, CcA10, CcA20 και CcA30 ως προς τον αριθμό των κύκλων ολίσθησης για ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.

### Σύνοψη

Γενικά, οι καμπύλες του συντελεστή τριβής  $\mu$  που προέκυψαν από τις τριβιολογικές δοκιμές της μελέτης αυτής, παρουσίασαν μία τυπική μορφή. Κατά το αρχικό στάδιο (running-in phase) ο συντελεστής τριβής αυξήθηκε και παρατηρήθηκε ένα μέγιστο στην τιμή του. Η αύξηση αυτή οφειλόταν σε επιφανειακές ανωμαλίες της επιφάνειας της επικάλυψης κατά την αρχική επαφή με το ανταγωνιστικό σώμα. Στη συνέχεια ο συντελεστής τριβής απέκτησε σταθερή τιμή (steady state) χωρίς σημαντικές αυξομειώσεις. Οι πολύ μικρές αυξομειώσεις σχετίζονται με την παραγωγή των προϊόντων τριβής [Yin et al. 2007] και οφείλονται πιθανότατα είτε στην ακανόνιστη συσσώρευσή τους, είτε στην εκτίναξή τους έξω από την επιφάνεια επαφής κατά την ολίσθηση των δύο σωμάτων [Σπανού 2010].

Συνολικά, οι τιμές του συντελεστή στη σταθερή κατάσταση κυμάνθηκαν από 0,40 έως 0,50 στις διάφορες τριβιολογικές δοκιμές. Οι διαφορές στις τιμές του συντελεστή



τριβής ολίσθησης μεταξύ των επικαλύψεων που μελετήθηκαν για τις διάφορες συνθήκες (ταχύτητα ολίσθησης, φορτίο) ήταν μικρές. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο και οφείλεται στις μικρές διαφορές στη σύσταση των επικαλύψεων, καθώς οι περιεκτικότητες σε σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% ποσοστά επιφάνειας) ήταν περίπου 3, 5 και 7 (Πίνακας 6.1). Επίσης, η αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου φορτίου είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση της τιμής του συντελεστή και την απόκτηση σταθερής τιμής σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης. Εξαίρεση αποτέλεσαν οι δοκιμές της επικάλυψης Cu που πραγματοποιήθηκαν με φορτίο 2N, στις οποίες ο συντελεστής δεν σταθεροποιήθηκε λόγω του χαμηλού φορτίου.

Σε όλες τις δοκιμές (σε όλα τα φορτία και στις δύο ταχύτητες ολίσθησης) η επικάλυψη Cu παρουσίασε χαμηλότερο συντελεστή από όλες τις σύνθετες επικαλύψεις (και με τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 2-12μm και με τα σωματίδια 15-45μm). Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων σταθεροποιήθηκε σε λιγότερους κύκλους ολίσθησης σε σχέση με αυτόν της επικάλυψης Cu. Η προσθήκη των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προκάλεσε αύξηση στην τιμή του συντελεστή. Μάλιστα, στην πλειονότητα των δοκιμών που μελετήθηκαν, η επικάλυψη με το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων παρουσίασε τον υψηλότερο συντελεστή τριβής.

Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε σύνθετα Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια τριβολογικών δοκιμών παλινδρόμησης [Zhou et al. 2009]. Η προσθήκη των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των προεξοχών κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Έτσι, η δύναμη τριβής αυξάνεται, οπότε αυξάνεται και ο συντελεστής τριβής. Οι προεξοχές των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρεμποδίζουν τη φθορά και γι' αυτό ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων είναι μεγαλύτερος από το συντελεστή της επικάλυψης Cu. Παρομοίως, στη μελέτη των Basak et al. [Basak et al. 2008] παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του συντελεστή τριβής με την προσθήκη Fe-Cu-Al σε επικάλυψη πλάσματος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίσης, στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί μείωση του συντελεστή τριβής με προσθήκη Cu σε επικάλυψη μήτρας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> που ψεκάστηκε με πλάσμα [Fervel et al. 1999]. Σύμφωνα με τους Fervel et al. [Fervel et al. 1999] η προσθήκη του Cu μειώνει τη δύναμη διάτμησης, καθώς δρα ως λιπαντικό.

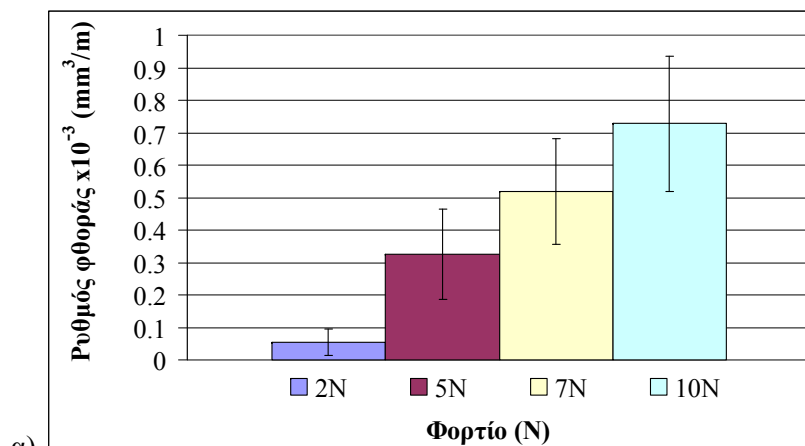
Από τη σύγκριση των τιμών του συντελεστή τριβής της ίδιας κάθε φορά επικάλυψης για τις δύο διαφορετικές ταχύτητες ολίσθησης (5cm/s και 10cm/s) δεν προέκυψε συγκεκριμένη επίδραση της ταχύτητας στο συντελεστή (μεγαλύτερος σε ταχύτητα 5cm/s ή σε 10cm/s). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα που αφορούν το ρυθμό φθοράς (§6.4.3.2.2), καθώς δε διαπιστώθηκε συγκεκριμένη επίδραση της ταχύτητας στο ρυθμό φθοράς κάθε επικάλυψης. Επίσης, έγινε σύγκριση των συντελεστών τριβής των επικαλύψεων που περιείχαν το ίδιο ποσοστό, αλλά διαφορετικού μεγέθους σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δηλαδή 2-12 μm ή 15-45 μm). Διαπιστώθηκε ότι το εύρος μεγέθους των σωματιδίων δεν επηρέασε το συντελεστή τριβής με ένα συγκεκριμένο τρόπο, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις ο συντελεστής τριβής ήταν

περίπου ίδιος για επικαλύψεις ίδιου ποσοστού Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις που ο συντελεστής διέφερε, δεν παρατηρήθηκε συγκεκριμένη εξάρτηση μεταξύ του συντελεστή και του μεγέθους των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> της επικάλυψης.

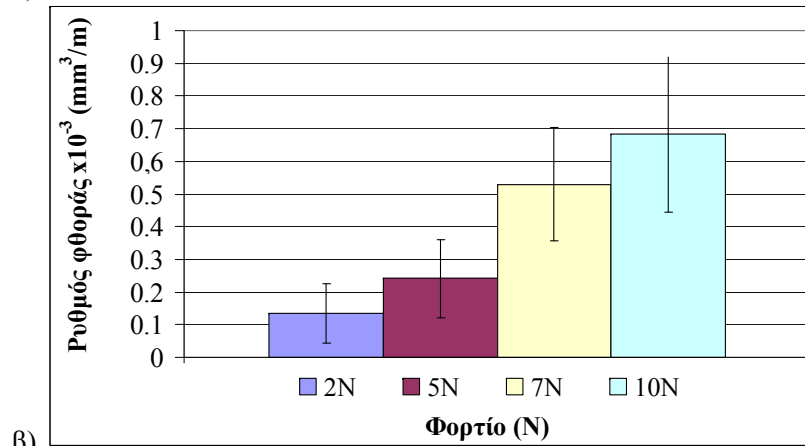
#### **6.4.3.2 Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων**

##### **6.4.3.2.1 Επίδραση του επιβαλλόμενου φορτίου στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων**

Δοκιμές τριβής με 4 τιμές επιβαλλόμενου φορτίου (2N, 5N, 7N και 10N) πραγματοποιήθηκαν στις επικαλύψεις C, CcA10 και CcA20, ώστε να μελετηθεί η επίδραση του φορτίου στο ρυθμό φθοράς τους (Σχήματα 6.29, 6.30 και 6.31). Οι συντελεστές τριβής των δοκιμών και οι λόγοι που επελέγησαν οι επικαλύψεις αυτές για τη μελέτη της επίδρασης του φορτίου, έχουν αναφερθεί στην §6.4.3.1.1. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ρυθμοί φθοράς που υπολογίστηκαν για τα φορτία 2N και 5N ήταν κατά προσέγγιση. Τα ίχνη φθοράς των επικαλύψεων για τα φορτία αυτά (και ιδιαίτερα για το φορτίο των 2N) δεν παρουσίασαν τόσο ομοιόμορφο πλάτος όσο για τα υψηλότερα φορτία. Γι' αυτό, δεν ήταν δυνατό να γίνει υπολογισμός του ρυθμού φθοράς με ακρίβεια, αλλά ως τάξη μεγέθους για σύγκριση. Διαπιστώθηκε ότι, σε όλες τις επικαλύψεις η αύξηση της τιμής του φορτίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φθοράς. Οι ρυθμοί φθοράς των επικαλύψεων ήταν της τάξης των  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ ,  $0,3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ ,  $0,4-0,6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$  και  $0,6-0,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$  για φορτία 2N, 5N, 7N και 10N αντίστοιχα. Αύξηση του ρυθμού φθοράς με την αύξηση του φορτίου έχει αναφερθεί επίσης στη μελέτη φθοράς παλινδρόμησης σύνθετων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Zhou et al. 2009]. Με την αύξηση του φορτίου οι προεξοχές φθείρονται και σχηματίζουν την πίστα τριβής. Όταν το επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνεται, τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι πιθανόν να αποκοπούν από το σύνθετο υλικό. Παραμένουν όμως στη ζώνη επαφής των επιφανειών σε τριβή μαζί με τα προϊόντα τριβής και μπορούν να δράσουν ως μέσο εκτριβής.

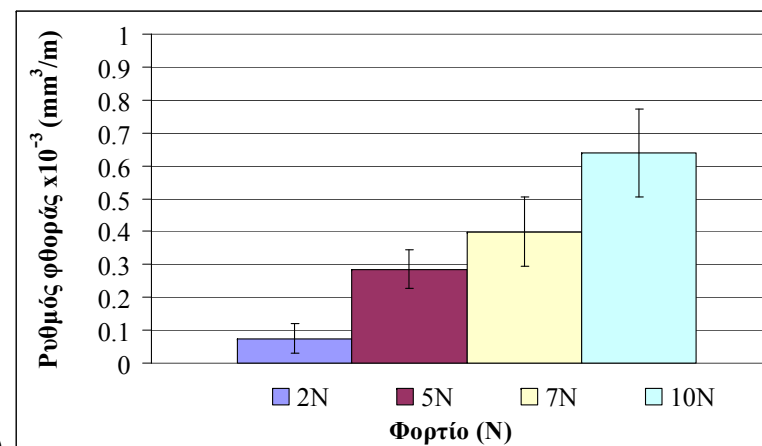


α)

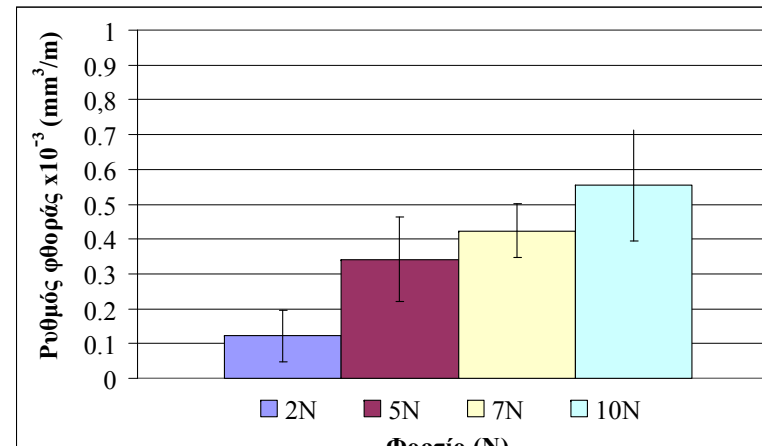


β)

Σχήμα 6.29: Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης C ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.

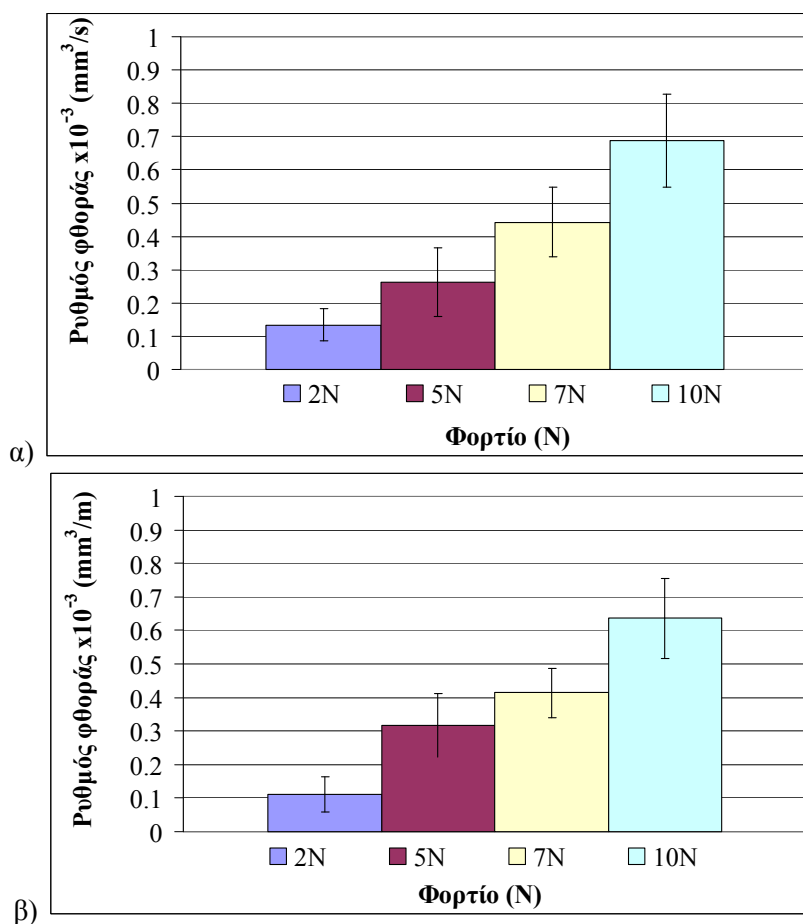


α)



β)

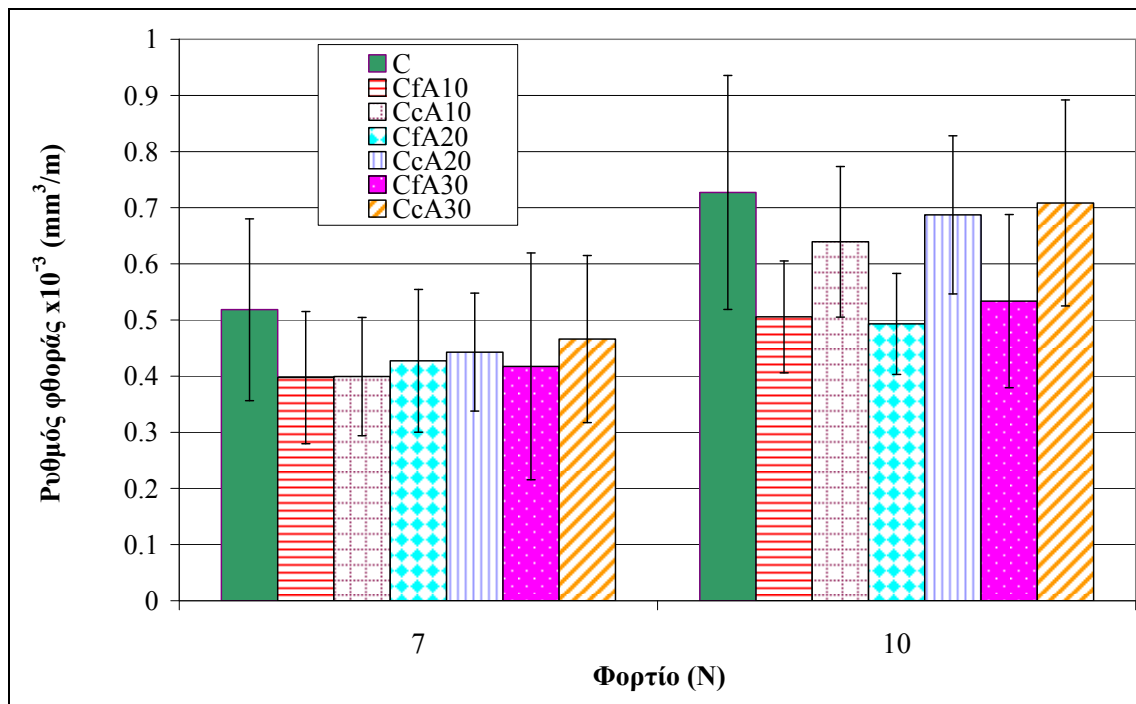
Σχήμα 6.30: Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης CcA10 ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.



Σχήμα 6.31: Ρυθμός φθοράς της επικάλυψης CcA20 ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης: α) 5 cm/s και β) 10 cm/s.

#### 6.4.3.2.2 Επίδραση του μεγέθους και του ποσοστού των σωματιδίων $Al_2O_3$ στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (§6.4.3.1.1), για τα φορτία 7N και 10N τα ίχνη φθοράς παρουσίαζαν πιο ομοιόμορφο πλάτος και ο συντελεστής τριβής ολίσθησης αποκτούσε σταθερή τιμή σε μικρότερο αριθμό κύκλων σε σχέση με τις μικρότερες τιμές φορτίων (2N και 5N). Λόγω των παραπάνω, για τη μελέτη της επίδρασης του μέσου μεγέθους καθώς και του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων επιλέχθηκαν τα φορτία των 7N και 10N. Υπενθυμίζεται ότι οι συντελεστές τριβής των δοκιμών με φορτία 7 και 10N παρουσιάστηκαν στην §6.4.3.1.2. Στο Σχήμα 6.32 και στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί φθοράς των επικαλύψεων που μελετήθηκαν για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s δίνονται στο Σχήμα 6.33 και στον Πίνακα 6.3.

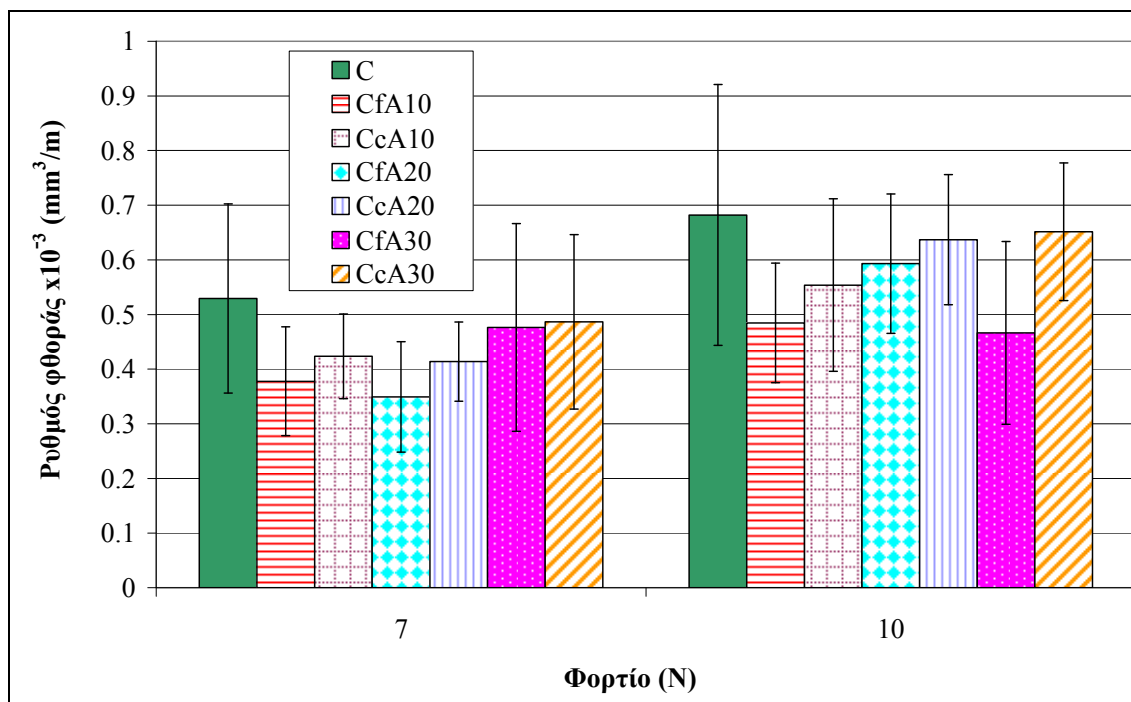


Σχήμα 6.32: Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s.

Πίνακας 6.2: Τιμές του ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s.

Επικάλυψη	Φορτίο (N)	Ρυθμός φθοράς $\times 10^{-3}$ ( $mm^3/m$ )
C	7	$0,52 \pm 0,16$
CfA10		$0,40 \pm 0,12$
CcA10		$0,40 \pm 0,11$
CfA20		$0,43 \pm 0,13$
CcA20		$0,44 \pm 0,11$
CfA30		$0,42 \pm 0,20$
CcA30		$0,47 \pm 0,15$
C	10	$0,73 \pm 0,21$
CfA10		$0,51 \pm 0,10$
CcA10		$0,64 \pm 0,13$
CfA20		$0,49 \pm 0,09$
CcA20		$0,69 \pm 0,14$
CfA30		$0,53 \pm 0,15$
CcA30		$0,71 \pm 0,18$





Σχήμα 6.33: Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προς το φορτίο για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.

Πίνακας 6.3: Τιμές του ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s.

Επικάλυψη	Φορτίο (N)	Ρυθμός φθοράς x10 <sup>-3</sup> (mm <sup>3</sup> /m)
C	7	0,53 ± 0,17
CfA10		0,38 ± 0,10
CcA10		0,42 ± 0,08
CfA20		0,35 ± 0,10
CcA20		0,41 ± 0,07
CfA30		0,48 ± 0,19
CcA30		0,49 ± 0,16
C		10
CfA10	0,48 ± 0,11	
CcA10	0,55 ± 0,16	
CfA20	0,59 ± 0,13	
CcA20	0,64 ± 0,12	
CfA30	0,47 ± 0,17	
CcA30	0,65 ± 0,13	

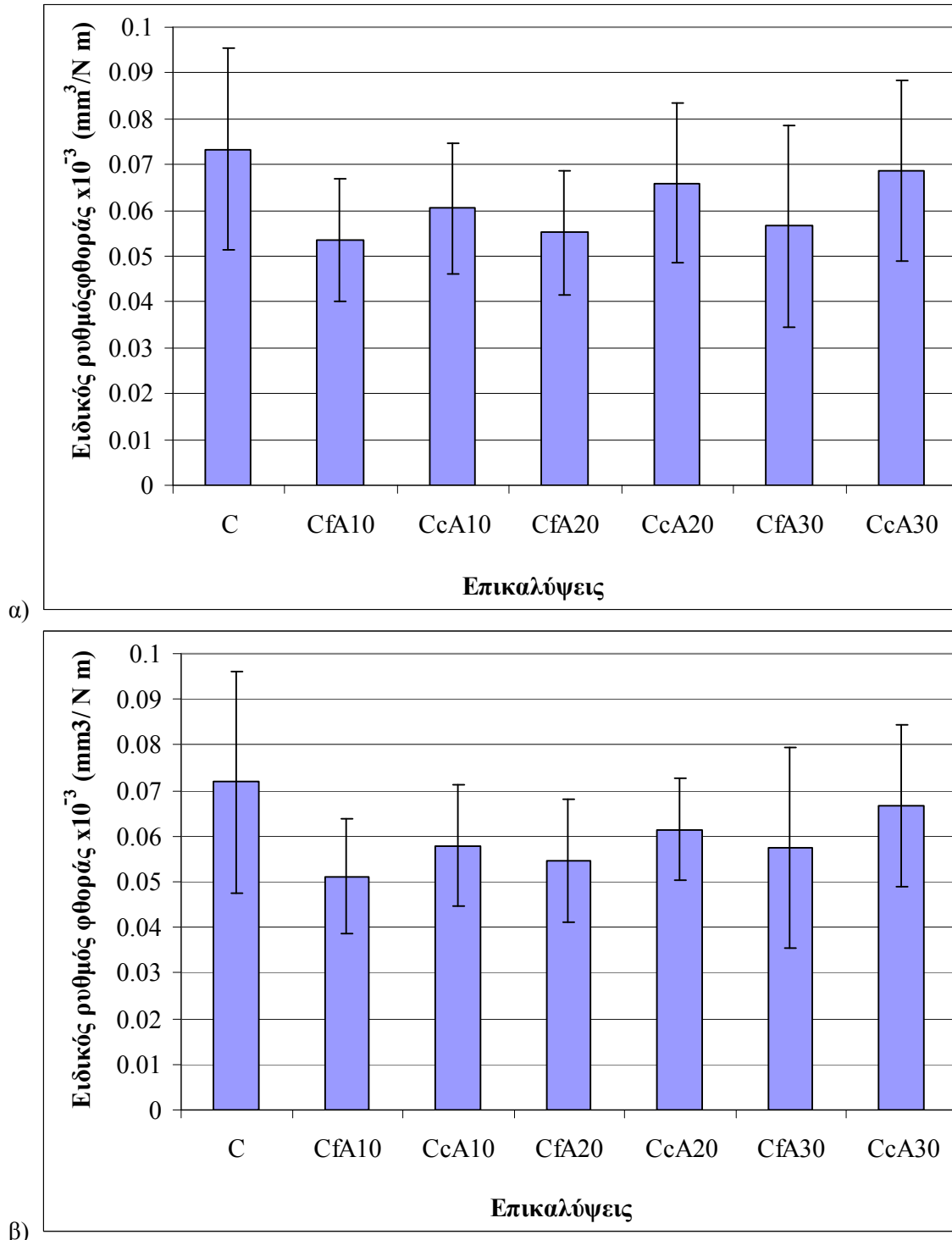
Ο ρυθμός φθοράς στα 7N ήταν μικρότερος από αυτόν στα 10N για κάθε επικάλυψη λόγω της χαμηλότερης τιμής του φορτίου. Διαπιστώθηκε ότι και για τις δύο τιμές φορτίου (7N και 10N) οι ρυθμοί φθοράς όλων των σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ήταν χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους της επικάλυψης Cu. Επίσης, έγινε σύγκριση των επικαλύψεων που περιείχαν το ίδιο ποσοστό αλλά διαφορετικού μεγέθους σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι οι επικαλύψεις που ψεκάστηκαν με τα μικρότερου μεγέθους (2-12 μm) σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είχαν μικρότερο ρυθμό φθοράς από τις επικαλύψεις που ψεκάστηκαν με τα πιο μεγάλα (15-45 μm). Στην περίπτωση που η

ταχύτητα ολίσθησης ήταν 5 cm/s, η διαφορά αυτή στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων ήταν σχεδόν αμελητέα σε φορτίο 7N, αλλά έγινε ξεκάθαρη στις δοκιμές που έγιναν με φορτίο 10N λόγω του μεγαλύτερου φορτίου. Όταν η ολίσθηση έγινε με ταχύτητα 10 cm/s (δηλαδή πιο έντονες συνθήκες), οι διαφορές στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων με σωματίδια  $Al_2O_3$  διαφορετικού μεγέθους ήταν σημαντικές και στα δύο φορτία (με μόνη εξαίρεση τις επικαλύψεις CfA30 και CcA30 σε φορτίο 7N, που οι ρυθμοί ήταν περίπου ίσοι). Πιθανότατα, λόγω του μικρότερου μεγέθους, τα σωματίδια 2-12  $\mu m$  προκάλεσαν στην επικάλυψη λιγότερο έντονη εκτριβή σε σχέση με την περίπτωση των μεγαλύτερων σωματιδίων.

Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων για ταχύτητες ολίσθησης 5 και 10 cm/s και φορτία 7 και 10N διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού  $Al_2O_3$  στις επικαλύψεις που περιείχαν τα μεγαλύτερα σωματίδια  $Al_2O_3$  (CcA10, CcA20 και CcA30), αυξήθηκε ελαφρώς και ο ρυθμός φθοράς τους. Η επικάλυψη CcA30 παρουσίασε τον υψηλότερο ρυθμό φθοράς μεταξύ των σύνθετων επικαλύψεων, είχε δηλαδή τη μικρότερη διαφορά από το ρυθμό φθοράς της επικάλυψης  $Cu$ . Αυτό οφείλεται στο ότι η επικάλυψη αυτή περιείχε το υψηλότερο ποσοστό σωματιδίων  $Al_2O_3$  της χονδρόκοκκης σκόνης. Κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής χανόταν υλικό, το οποίο στην περίπτωση αυτή περιείχε περισσότερα σωματίδια  $Al_2O_3$  (15-45  $\mu m$ ), με αποτέλεσμα η επικάλυψη να φθείρεται περισσότερο. Όσον αφορά τις επικαλύψεις που είχαν ενισχυθεί με τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, το ποσοστό των κεραμικών σωματιδίων δεν παρουσίασε κάποια συγκεκριμένη επίδραση στο ρυθμό φθοράς. Όλες οι επικαλύψεις που περιείχαν σωματίδια αλούμινας μεγέθους 2-12 $\mu m$ , παρουσίασαν αρκετά μικρότερους ρυθμούς φθοράς από την επικάλυψη χαλκού (C) σε όλα τα φορτία και τις ταχύτητες ολίσθησης.

Ο ειδικός ρυθμός φθοράς ( $mm^3/N \cdot m$ ) κάθε επικάλυψης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.34 για ταχύτητες ολίσθησης 5 cm/s (Σχ. 6.34α) και 10 cm/s (Σχ. 6.34β). Επίσης, οι τιμές του ειδικού ρυθμού φθοράς δίνονται στον Πίνακα 6.4. Η τιμή του για κάθε επικάλυψη είναι ο μέσος όρος των τιμών του ρυθμού φθοράς ανά μονάδα φορτίου για τις δοκιμές με φορτία 7 και 10N. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν ίδια για τις δύο ταχύτητες ολίσθησης. Συγκεκριμένα, ο ειδικός ρυθμός φθοράς όλων των σύνθετων επικαλύψεων ήταν χαμηλότερος από αυτόν της επικάλυψης καθαρού χαλκού. Από τη σύγκριση των επικαλύψεων με ίδιο ποσοστό, αλλά διαφορετικού μεγέθους σωματίδια  $Al_2O_3$ , διαπιστώθηκε ότι οι επικαλύψεις με τα μικρότερα σωματίδια (2-12 $\mu m$ ) είχαν πάντοτε μικρότερο ειδικό ρυθμό φθοράς από τις επικαλύψεις με τα μεγαλύτερα σωματίδια (15-45 $\mu m$ ). Η συμπεριφορά αυτή (όπως ήδη αναφέρθηκε και για το ρυθμό φθοράς) οφειλόταν στο γεγονός ότι τα μικρότερα σωματίδια προκάλεσαν πιθανότατα λιγότερο έντονη εκτριβή. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού των κεραμικών σωματιδίων είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά αύξηση του ειδικού ρυθμού φθοράς, είτε επρόκειτο για τις επικαλύψεις με τα μικρά σωματίδια  $Al_2O_3$ , είτε για αυτές με τα μεγάλα σωματίδια. Με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις

επικαλύψεις, κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής χανόταν υλικό που περιείχε περισσότερα σωματίδια  $Al_2O_3$ . Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η επικάλυψη να φθείρεται περισσότερο, καθώς τα προϊόντα της τριβής γίνονταν μέρος του τριβοςυστήματος (το «τρίτο σώμα»).



Σχήμα 6.34: Ειδικός ρυθμός φθοράς ( $mm^3/N \cdot m$ ) των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  για ταχύτητα ολίσθησης: α)  $5\text{ cm/s}$  και β)  $10\text{ cm/s}$ .

**Πίνακας 6.4:** Τιμές του ειδικού ρυθμού φθοράς των επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τις δοκιμές τριβής που έγιναν με ταχύτητες ολίσθησης 5 και 10 cm/s.

Επικάλυψη	Ταχύτητα ολίσθησης (cm/s)	Ειδικός ρυθμός φθοράς $\times 10^{-3}$ (mm <sup>3</sup> /N·m)
C	5	0,073 ± 0,022
CfA10		0,054 ± 0,013
CcA10		0,060 ± 0,014
CfA20		0,055 ± 0,014
CcA20		0,066 ± 0,017
CfA30		0,057 ± 0,022
CcA30		0,069 ± 0,020
C		10
CfA10	0,051 ± 0,013	
CcA10	0,058 ± 0,013	
CfA20	0,055 ± 0,014	
CcA20	0,061 ± 0,011	
CfA30	0,057 ± 0,022	
CcA30	0,067 ± 0,018	

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της τυπικής απόκλισης, διαπιστώθηκε ότι οι διαφορές μεταξύ των τιμών του ρυθμού φθοράς (mm<sup>3</sup>/m) των επικαλύψεων καθώς και μεταξύ των τιμών του ειδικού ρυθμού φθοράς (mm<sup>3</sup>/N·m) στις διάφορες συγκρίσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, ήταν μικρές. Ωστόσο, τα αποτελέσματα παρουσίασαν σαφείς τάσεις της επίδρασης των κεραμικών σωματιδίων στους ρυθμούς φθοράς και με βάση αυτή τη λογική έγινε η αξιολόγηση.

Έτσι, από τη **συνολική αξιολόγηση** των αποτελεσμάτων προέκυψε το συμπέρασμα ότι, η προσθήκη των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (και ιδιαίτερα των σωματιδίων μεγέθους 2-12 μm) στη μεταλλική μήτρα Cu βελτίωσε την αντίσταση των επικαλύψεων σε φθορά. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των σύνθετων επικαλύψεων είναι η παρουσία των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, των οποίων η σκληρότητα είναι πολύ υψηλότερη από τη σκληρότητα της επικάλυψης Cu. Τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προστατεύουν το πιο μαλακό υλικό (Cu) και ενισχύουν τη μήτρα Cu.

Η ταχύτητα ολίσθησης δεν είχε συγκεκριμένη επίδραση στο ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων. Σε αρκετές περιπτώσεις ο ρυθμός φθοράς με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s ήταν περίπου ίσος με το ρυθμό φθοράς με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s για την ίδια επικάλυψη. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις ήταν διαφορετικές οι τιμές του ρυθμού φθοράς, χωρίς όμως να παρουσιάζεται μία συγκεκριμένη τάση (δηλαδή μεγαλύτερος ρυθμός φθοράς για ταχύτητα 5 cm/s ή για 10 cm/s). Τα παραπάνω συμφωνούν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το συντελεστή τριβής, στον οποίο επίσης η ταχύτητα ολίσθησης δεν είχε συγκεκριμένη επίδραση (§6.4.3.1.2).

Συχνά, ο χαμηλός συντελεστής τριβής αντιστοιχεί σε χαμηλή φθορά και υψηλές τιμές του συντελεστή σε υψηλή φθορά. Ωστόσο, δεν πρόκειται για γενικό κανόνα και υπάρχουν παραδείγματα αντιφατικής συμπεριφοράς [Holmberg et al. 1994, Spencer et al.

2009, Zhou et al. 2009]. Από τη μελέτη επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $Al$  και  $Al+Al_2O_3$  στη βιβλιογραφία [Spencer et al. 2009], προέκυψε ότι οι επικαλύψεις  $Al+Al_2O_3$  παρουσίασαν υψηλότερο συντελεστή τριβής, αλλά χαμηλότερο ρυθμό φθοράς από την επικάλυψη  $Al$ . Στην περίπτωση της επικάλυψης  $Al$  παρατηρήθηκε φθορά λόγω πρόσφυσης, ενώ με την προσθήκη των σωματιδίων διαπιστώθηκε μετάβαση σε φθορά λόγω εκτριβής. Η αυξημένη τιμή του ορίου διαρροής σε διάτμηση του ανταγωνιστικού υλικού οδήγησε σε υψηλότερο συντελεστή τριβής.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων ήταν ελαφρώς υψηλότερος από αυτόν της επικάλυψης χαλκού, αλλά ο ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$  ήταν χαμηλότερος. Από τη σύγκριση των ιχνών φθοράς των επικαλύψεων προέκυψε ότι τόσο η επικάλυψη  $Cu$  όσο και οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσίασαν τα ίδια χαρακτηριστικά φθοράς και πιο συγκεκριμένα φθορά εκτριβής με μικροάρωση, πλαστική παραμόρφωση καθώς και οξείδωση της πίστας τριβής (αναλυτική παρουσίαση στην §6.4.3.3). Συνεπώς, η συμπεριφορά αυτή δε μπορεί να εξηγηθεί όπως στην παραπάνω περίπτωση των επικαλύψεων  $Al+Al_2O_3$  και να αποδοθεί σε αλλαγή του μηχανισμού φθοράς.

Οι σύνθετες επικαλύψεις παρουσίασαν ελαφρώς υψηλότερο συντελεστή τριβής από την επικάλυψη καθαρού χαλκού λόγω της παρουσίας των κεραμικών σωματιδίων  $Al_2O_3$ , τα οποία μείωσαν τη «λιπαντική δράση» του χαλκού [Basak et al. 2008, Fervel et al. 1999] και αύξησαν τη δύναμη τριβής [Zhou et al. 2009]. Ωστόσο, η προσθήκη των σκληρών κεραμικών σωματιδίων  $Al_2O_3$  στην επικάλυψη  $Cu$  βελτίωσε την αντίσταση σε φθορά (μείωση του ρυθμού φθοράς), όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για σύνθετα  $Al+Al_2O_3$  [Kok et al. 2007, Spencer et al. 2009]. Η υψηλή αντίσταση σε φθορά των σύνθετων μεταλλικής μήτρας (MMC) οφείλεται στα κεραμικά σωματίδια που περιέχουν, τα οποία προστατεύουν τη μεταλλική μήτρα από τη φθορά [Kok et al. 2007].

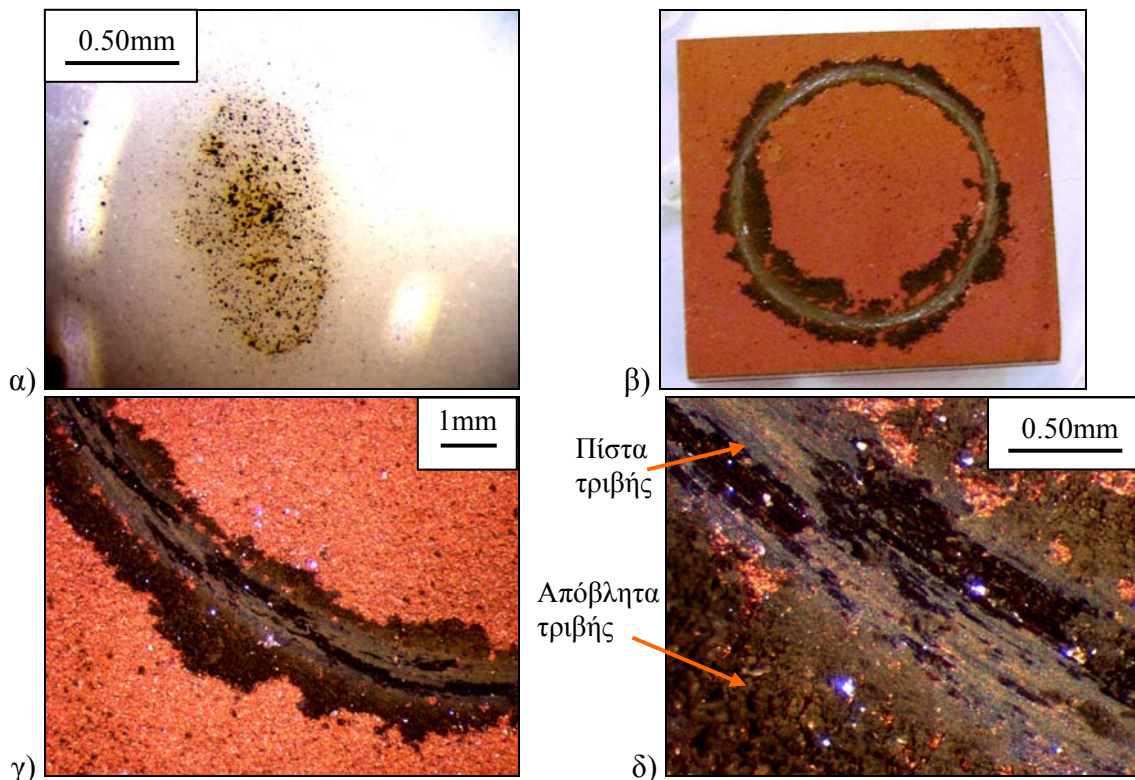
Η σκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων  $Cu+Al_2O_3$  είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν της επικάλυψης  $Cu$  (Πίνακας 6.1). Συνεπώς, είναι ευκολότερο να φθαρεί ο χαλκός. Η βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά των σύνθετων επικαλύψεων έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε σύνθετα  $Cu+νανο-Al_2O_3$  [Zhou et al. 2009]. Η αυξημένη αντίσταση σε φθορά έχει αποδοθεί στη βελτίωση της σκληρότητας και της αντοχής των σύνθετων υλικών με την αύξηση της προσθήκης της δεύτερης φάσης. Με βάση τα όσα αναφέρονται στη μελέτη των Zhou et al. [Zhou et al. 2009], τα σωματίδια  $Al_2O_3$  που είναι διασπαρμένα στη μήτρα, αυξάνουν την αντίσταση κίνησης των διαταραχών. Οι διαταραχές είναι δύσκολο να ολισθήσουν και έτσι ενισχύεται η αντοχή.



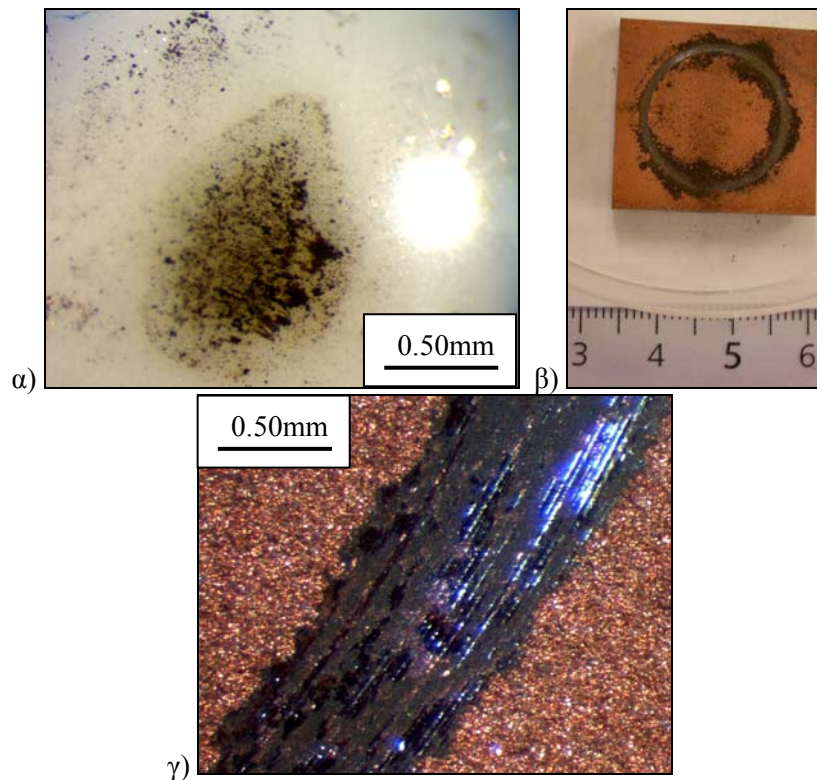
### 6.4.3.3 Μελέτη των επιφανειών των ιχνών φθοράς (πίστες τριβής)

#### 6.4.3.3.1 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Στα Σχήματα 6.35 έως 6.38 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μακρογραφίες των επιφανειών τριβής, δηλαδή των επικαλύψεων και των επιφανειών των ανταγωνιστικών σωμάτων (σφαίρες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), όπως είναι αμέσως μετά τις τριβολογικές δοκιμές και όπως είναι μετά τον καθαρισμό τους. Από τη μακροσκοπική παρατήρηση του ανταγωνιστικού σώματος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε τριβολογική δοκιμή, διαπιστώθηκε ότι η σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παρουσίασε ίχνη φθοράς (Σχήματα 6.35α, 6.36α και 6.38). Αυτό οφείλεται στην υψηλή σκληρότητα του ανταγωνιστικού σώματος (1900 HV) σε σχέση με το εξεταζόμενο υλικό. Μετά από κάθε δοκιμή, στην επιφάνεια επαφής της σφαίρας παρατηρήθηκαν απόβλητα τριβής, μέρος των οποίων παρέμεινε στην επιφάνειά της ακόμη και έπειτα από καθαρισμό σε συσκευή υπερήχων (Σχήμα 6.38).

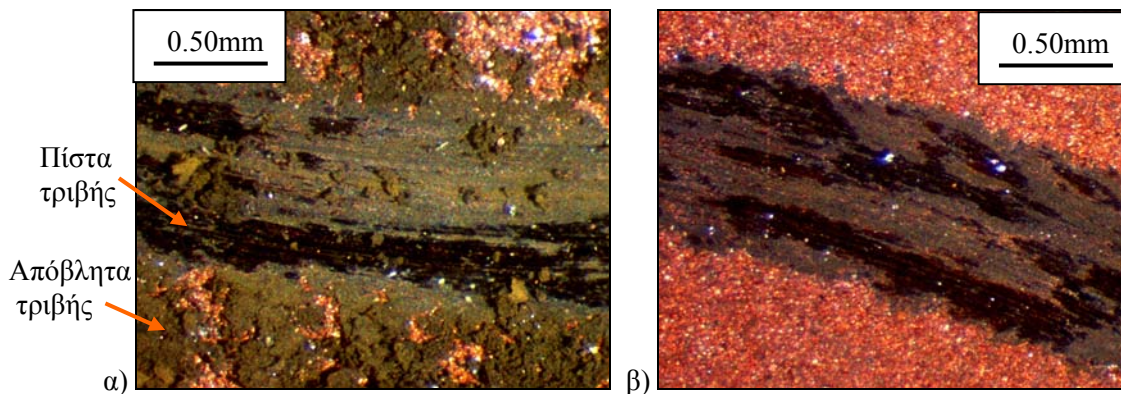


**Σχήμα 6.35:** Μακρογραφίες των επιφανειών τριβής όπως είναι μετά τη δοκιμή τριβής (πριν τον καθαρισμό) με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 10N: α) σφαίρα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με εμφανή την περιοχή επαφής με την επικάλυψη, β) δοκίμιο διαστάσεων περίπου 25x25 mm<sup>2</sup> με επικάλυψη CfA10 (διακρίνεται η πίστα τριβής) και γ) & δ) πίστα τριβής της επικάλυψης και απόβλητα τριβής (debris).

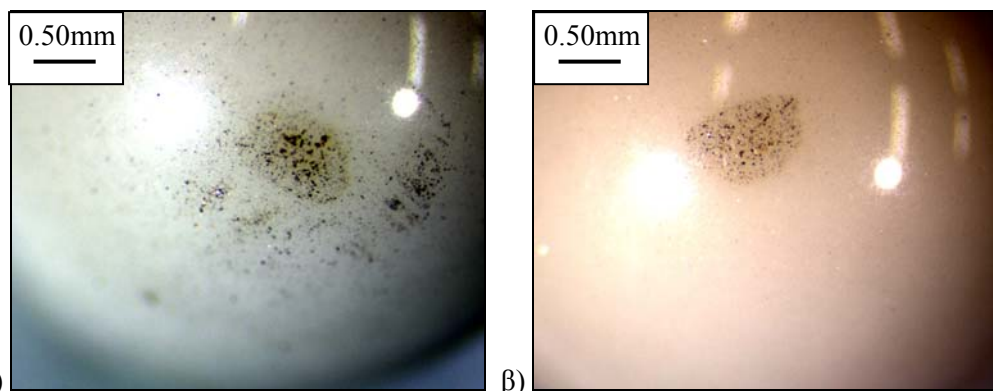


**Σχήμα 6.36:** Μακρογραφίες επιφανειών τριβολογικής δοκιμής με ταχύτητα ολίσθησης 5cm/s και φορτίο 10N: α) σφαίρα  $Al_2O_3$  πριν τον καθαρισμό, β) δοκίμιο με την επικάλυψη CcA20 (διακρίνεται η πίστα τριβής και τα απόβλητα τριβής) και γ) πίστα τριβής μετά από τον καθαρισμό.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.35β & γ, 6.36β και 6.37α, κατά την τριβολογική δοκιμή τα προϊόντα τριβής (debris) δεν παρέμεναν αποκλειστικά μέσα στο ίχνος φθοράς της εξεταζόμενης επικάλυψης, αλλά ένα μεγάλο μέρος τους απομακρυνόταν έξω από αυτό. Τα προϊόντα τριβής ήταν σκούρου πράσινου-καφέ χρώματος, υποδηλώνοντας την οξείδωση της πίστας τριβής και πιο συγκεκριμένα του  $Cu$  της επικάλυψης κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής.



**Σχήμα 6.37:** Μακρογραφίες της πίστας τριβής της επικάλυψης CfA20 που δημιουργήθηκε με ταχύτητα ολίσθησης 10cm/s και φορτίο 10N: α) όπως είναι μετά τη δοκιμή τριβής (πριν τον καθαρισμό) και β) όπως είναι μετά τον καθαρισμό. Στο α) διακρίνονται τα απόβλητα τριβής.



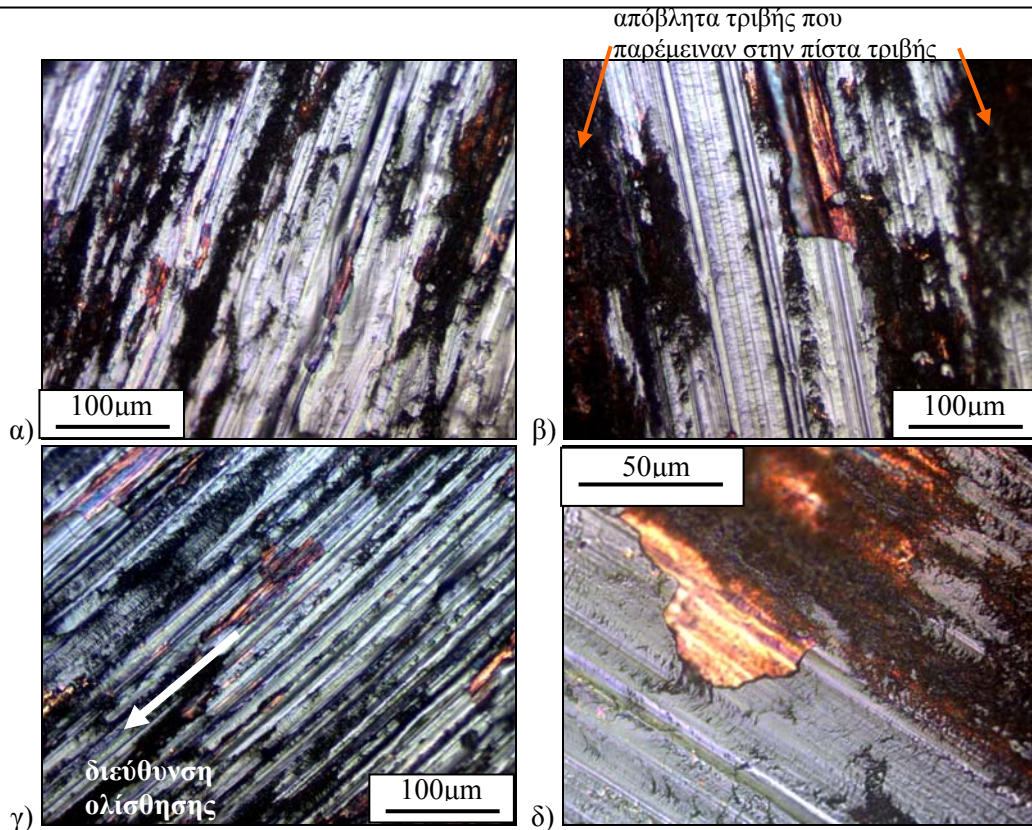
**Σχήμα 6.38:** Μακρογραφίες της επιφάνειας τριβής της σφαίρας  $Al_2O_3$  που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό υλικό της επικάλυψης CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 5N: α) όπως είναι μετά τη δοκιμής τριβής (πριν τον καθαρισμό) και β) όπως είναι μετά τον καθαρισμό.

#### 6.4.3.3.2 Μικροσκοπικές παρατηρήσεις, χημική ανάλυση και μηχανισμός φθοράς

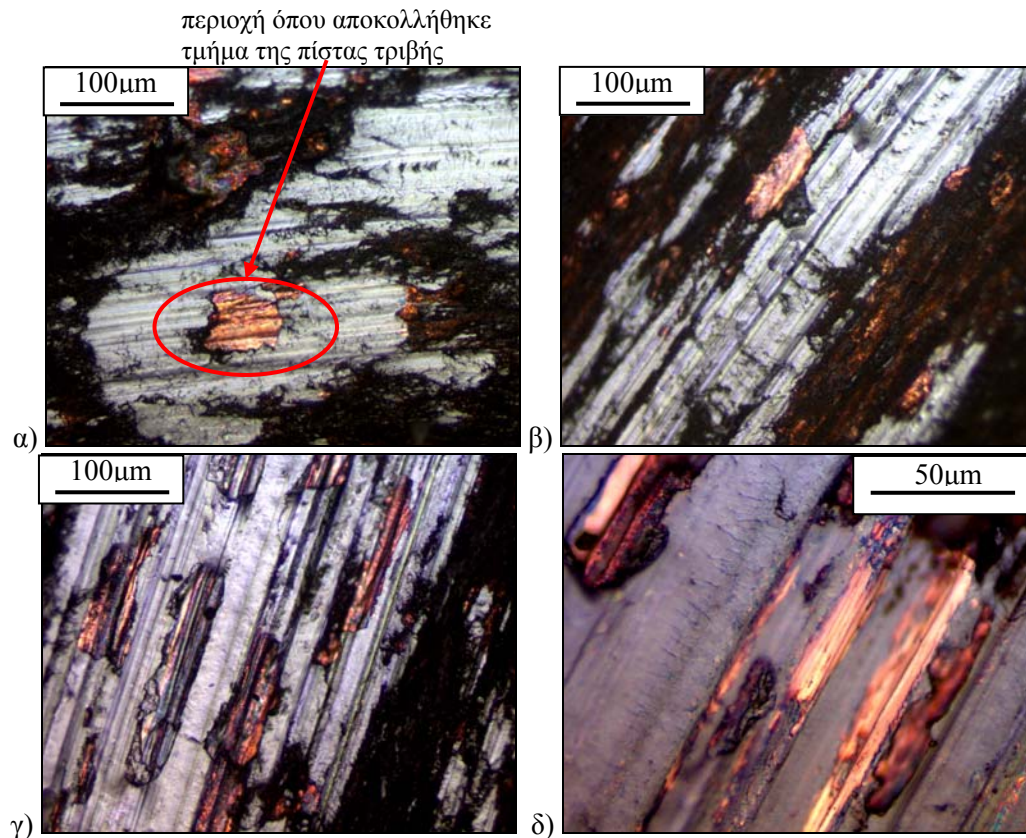
Στα Σχήματα 6.39, 6.40 και 6.41 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές οπτικές μικρογραφίες των ίχνων φθοράς των επικαλύψεων μετά από τις τριβολογικές δοκιμές και τον καθαρισμό τους. Σε όλα τα ίχνη φθοράς διακρίνονται μικροαυλακώσεις και γραμμές άρωσης λόγω εκτριβής, οι οποίες ήταν πολύ πιο έντονες στις δοκιμές αυτές (20.000 κύκλοι) σε σύγκριση με τις δοκιμές των 2.500 κύκλων ολίσθησης. Επιπλέον, οι γραμμές άρωσης και οι μικροαυλακώσεις αυξήθηκαν και ήταν πιο έντονες με την αύξηση του φορτίου (Σχήμα 6.40). Επίσης, υπήρχαν περιοχές από τις οποίες είχαν αποκολληθεί τμήματα του στρώματος της πίστας τριβής. Είναι φανερό ότι κατά τις τριβολογικές δοκιμές οι επικαλύψεις υπέστησαν λείανση, σχηματίζοντας τις μικροαυλακώσεις.

Ένα μέρος των αποβλήτων τριβής απομακρύνθηκε από την επιφάνεια επαφής, ενώ τα υπόλοιπα παρέμειναν στη διεπιφάνεια των δύο ανταγωνιστικών επιφανειών. Αυτά τα προϊόντα τριβής αποτέλεσαν το «τρίτο σώμα του τριβοσυστήματος». Σε ορισμένες περιοχές τα απόβλητα τριβής (σκουρόχρωμες περιοχές, Σχήμα 6.39β) παρέμειναν στην επιφάνεια της πίστας τριβής έπειτα από τον καθαρισμό σε συσκευή υπερήχων. Οι περιοχές αυτές είναι περισσότερες σε σύγκριση με τις δοκιμές των 2.500 κύκλων. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο όγκο των αποβλήτων τριβής που προέκυψαν από τους 20.000 κύκλους ολίσθησης.

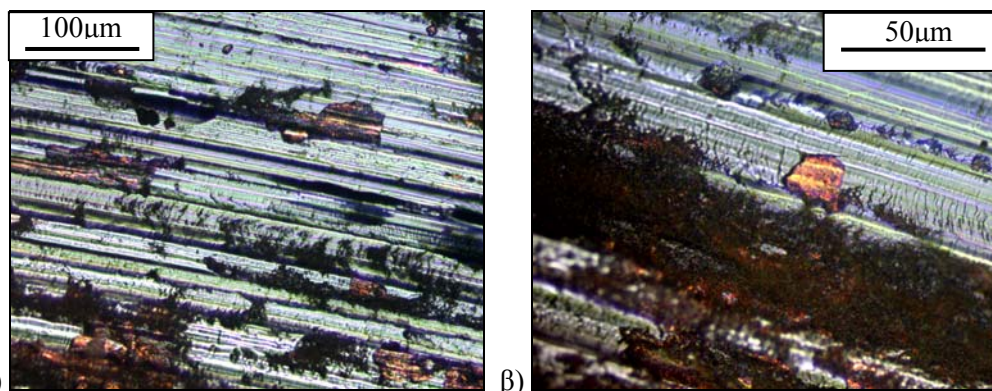




**Σχήμα 6.39:** Οπτικές μικρογραφίες των ιχνών φθοράς: α) και β) της επικάλυψης C μετά από τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 5 cm/s και φορτίο 7N, γ) της επικάλυψης C μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N και δ) της επικάλυψης CfA10 μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 7N.



**Σχήμα 6.40:** Οπτικές μικρογραφίες των ιχνών φθοράς της επικάλυψης CcA10 μετά τις δοκιμές τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο: α) 2N, β) 5N και γ) & δ) 10N.

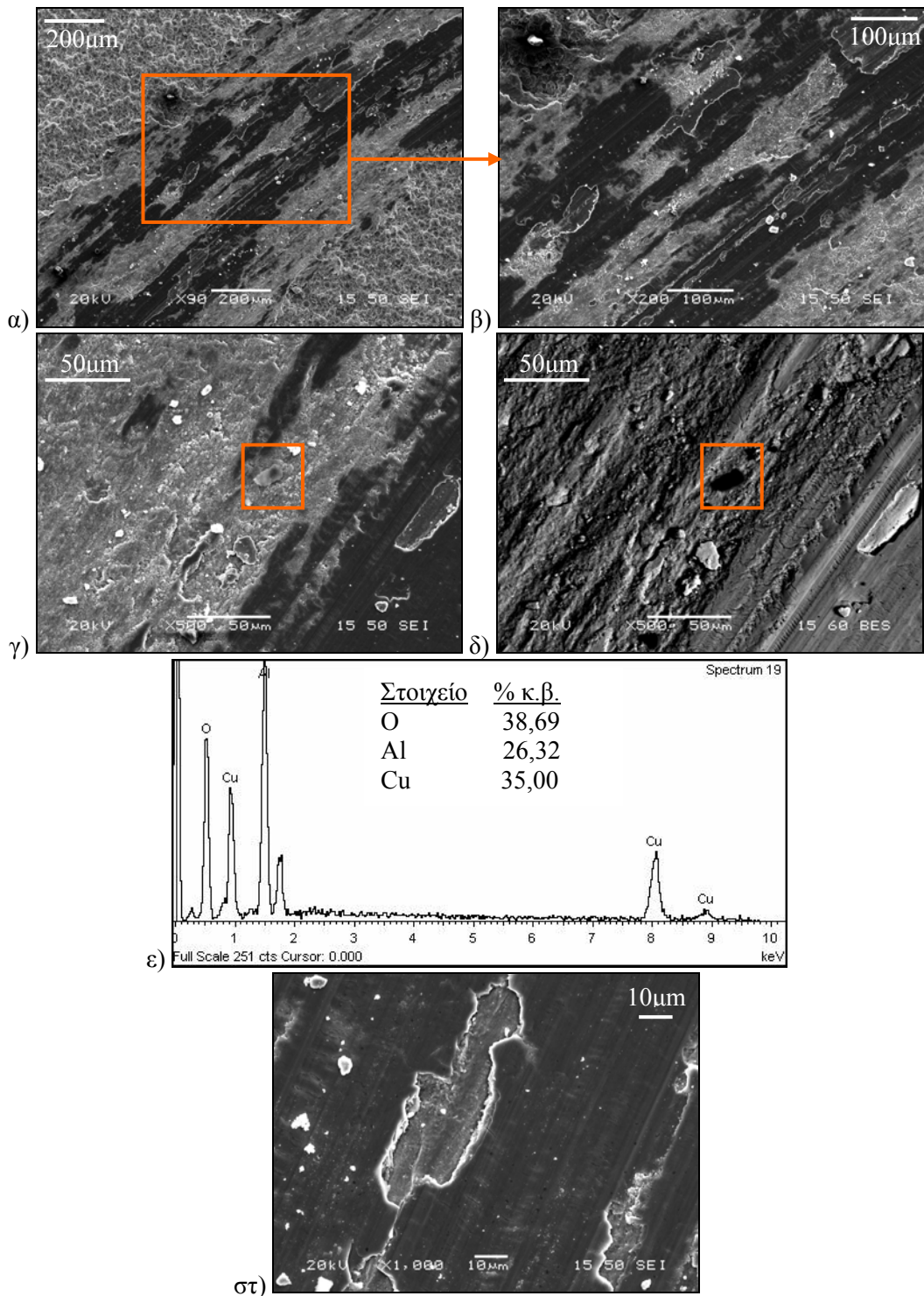


**Σχήμα 6.41:** Οπτικές μικρογραφίες των ίχνων φθοράς της επικάλυψης CfA20 μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα 10 cm/s και φορτίο 10N.

Οι ακόλουθες μικρογραφίες SEM των επικαλύψεων είναι αντιπροσωπευτικές της μορφολογίας σε όλη την περίμετρο της πίστας τριβής. Η τεχνική EDS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης. Οι μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) είναι αντιπροσωπευτικές της τοπογραφίας του ίχνους φθοράς, ενώ οι μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) χρησιμοποιήθηκαν για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν ή όχι περιοχές με διαφορετική χημική σύσταση.

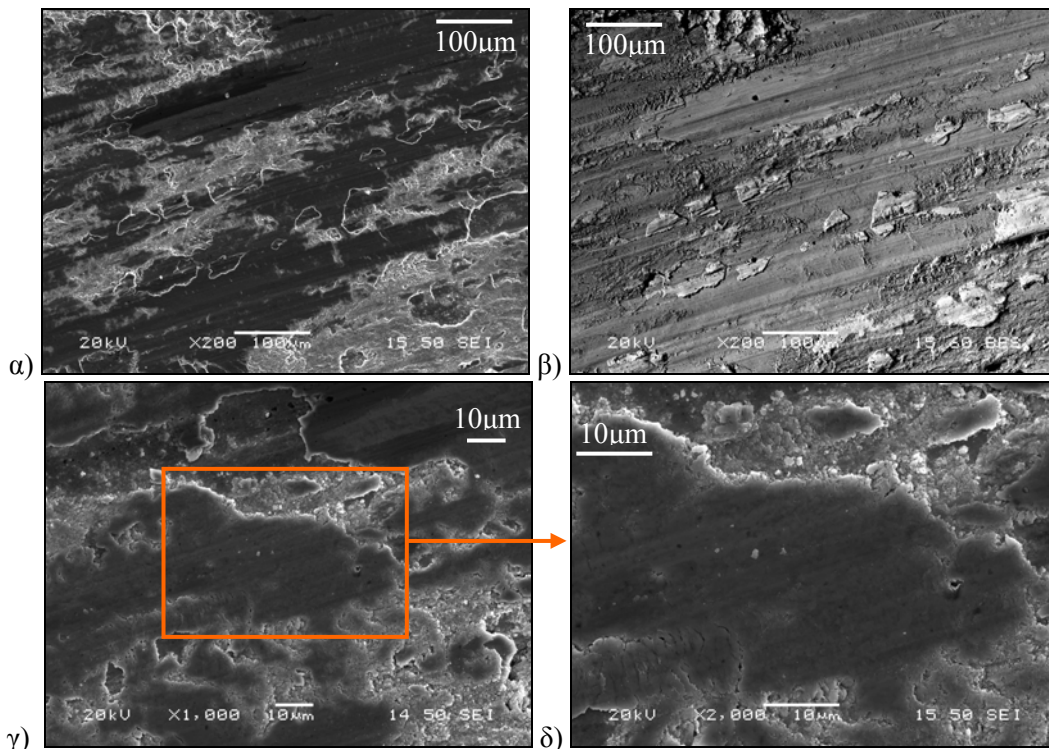
Στο Σχήμα 6.42 παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της **επικάλυψης CfA10** μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N. Στο Σχήμα 6.42α φαίνεται όλο το πλάτος του ίχνους φθοράς, το οποίο είναι της τάξης των 700 μm. Μέρος της περιοχής αυτής φαίνεται στο 6.42β σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Στα Σχήματα 6.42γ και 6.42δ παρουσιάζεται η ίδια περιοχή σε μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων και σε μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.42ε σημειώνεται σωματίδιο στο οποίο έγινε ανάλυση EDS. Η ανίχνευση Al αποδεικνύει ότι πρόκειται για σωματίδιο  $Al_2O_3$ . Επίσης, παρατηρήθηκε ότι σε ορισμένες περιοχές έχουν αποκολληθεί τμήματα του στρώματος της πίστας τριβής (Σχήμα 6.42στ). Στις μικρογραφίες αυτές του ίχνους φθοράς, όπως και σε όλων των επικαλύψεων που μελετήθηκαν, φαίνεται η πλαστική παραμόρφωση κατά μήκος της διεύθυνσης ολίσθησης στην επιφάνεια της επικάλυψης.



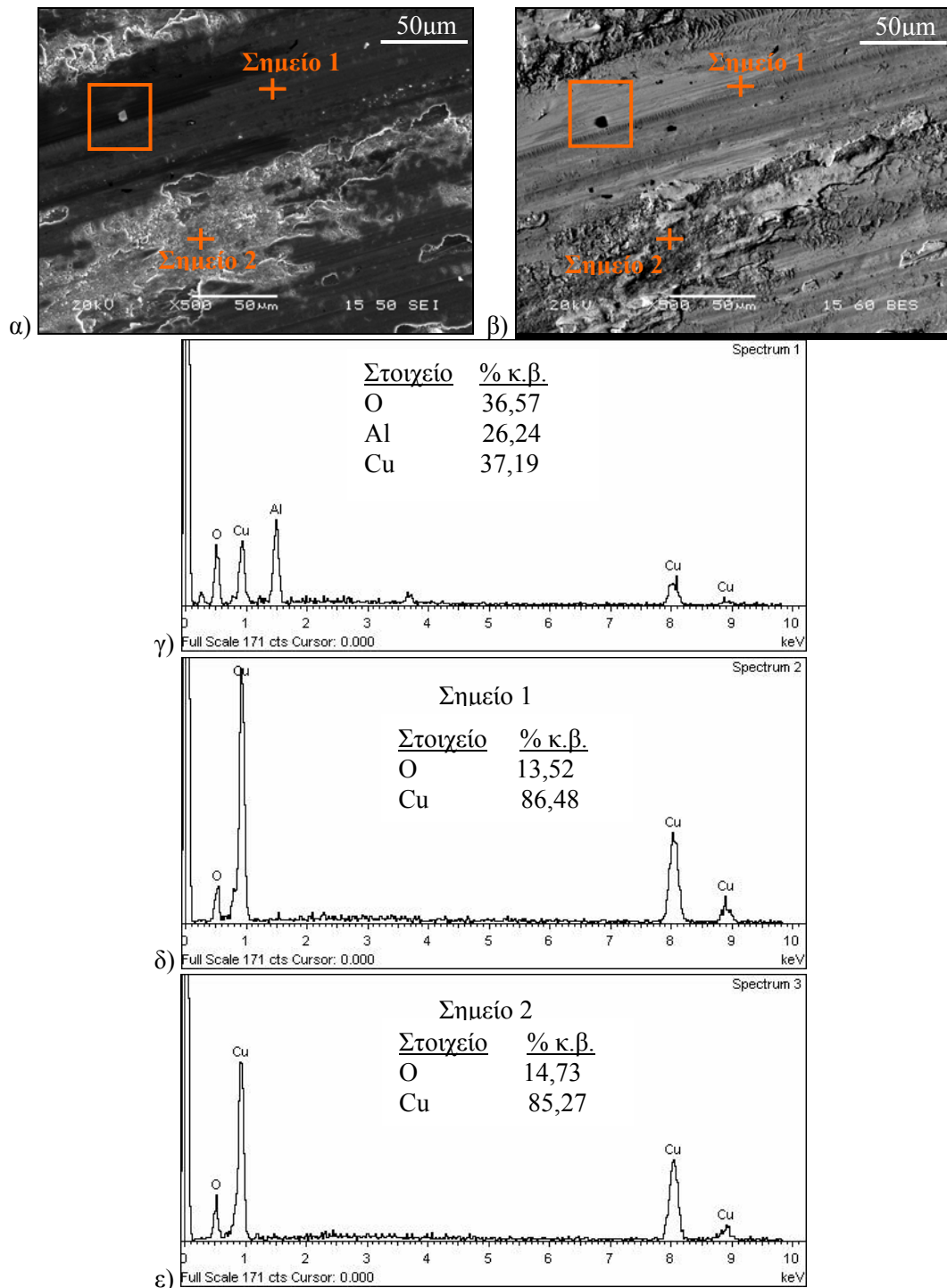


**Σχήμα 6.42:** Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CfA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) διακρίνεται όλο το πλάτος του ίχνους φθοράς, β) μεγέθυνση της περιοχής που σημειώνεται στο α), γ) & δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής, ε) αποτελέσματα ανάλυσης EDS του σωματιδίου που σημειώνεται στις μικρογραφίες γ),δ) και στ) περιοχή, όπου διακρίνεται τμήμα που έχει αποκολληθεί.

Το ίχνος φθοράς της **επικάλυψης CcA10** που προέκυψε από τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.43 και 6.44. Στις μικρογραφίες 6.44α & β σημειώνεται σωματίδιο  $Al_2O_3$ , καθώς και τα δύο σημεία όπου έγιναν οι αναλύσεις EDS (Σχήματα 6.44γ, δ & ε αντίστοιχα). Από τις αναλύσεις διαπιστώθηκε ότι οι δύο περιοχές, σκουρόχρωμη και ανοιχτόχρωμη στις μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, έχουν την ίδια χημική σύσταση. Στο 6.44β όπου παρουσιάζεται η ίδια περιοχή ως μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, δεν παρατηρήθηκαν διαφορετικής απόχρωσης περιοχές, αποδεικνύοντας την ομοιογενή σύσταση.



**Σχήμα 6.43:** Μικρογραφίες SEM του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) & β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και γ) & δ) διαφορετικές μεγεθύνσεις της ίδιας περιοχής.

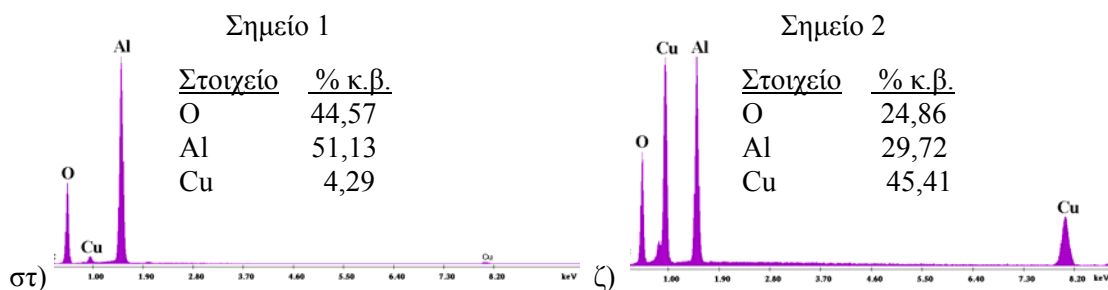
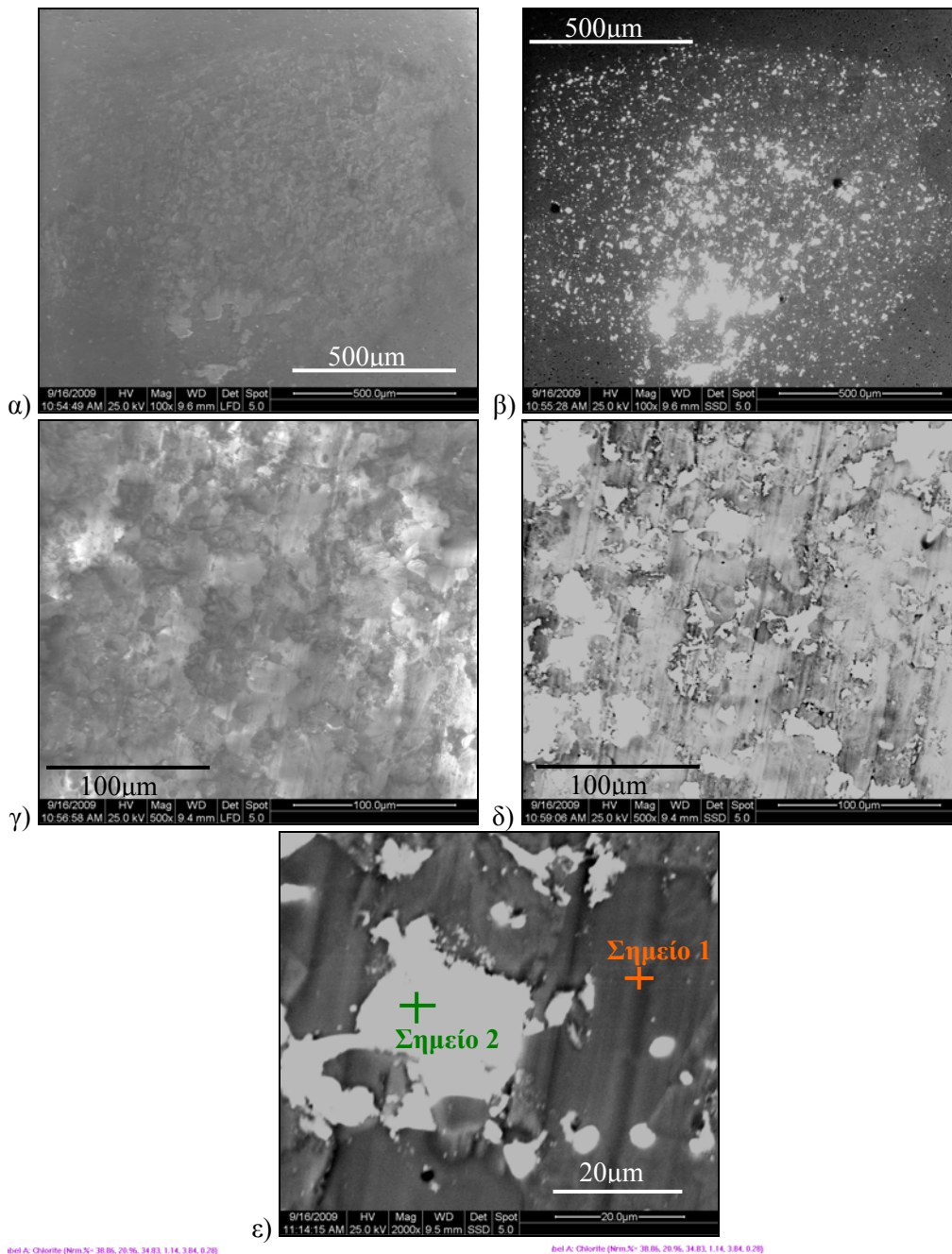


**Σχήμα 6.44:** Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA10 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) και β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και γ), δ) & ε) αποτελέσματα ανάλυσης EDS του σωματιδίου, και των δύο σημείων που φαίνονται στις μικρογραφίες α) και β).

Στο Σχήμα 6.45 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες και η ανάλυση της χημικής σύστασης του **ανταγωνιστικού σώματος της επικάλυψης CcA10** στη δοκιμή τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N. Στη μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Σχήμα 6.45β) διακρίνονται καθαρά οι περιοχές στις οποίες υπήρχαν προϊόντα τριβής (ανοιχτόχρωμες περιοχές). Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

(Σχήμα 6.45ε) και από τις αναλύσεις EDS (Σχήματα 6.45στ & ζ) διαπιστώθηκε ότι οι ανοιχτόχρωμες περιοχές παρουσίασαν υψηλά ποσοστά χαλκού, ενδεικτικό της μεταφοράς προϊόντων τριβής στο ανταγωνιστικό υλικό. Αυτό σημαίνει ότι καθώς εξελισσόταν η δοκιμή τριβής, μεταβαλλόταν και η επιφάνεια με την οποία ήταν σε επαφή η επικάλυψη. Ενώ, δηλαδή, αρχικά η επικάλυψη είχε ως ανταγωνιστικό υλικό  $Al_2O_3$ , στη συνέχεια περιλαμβάνονταν στο σύστημα και τα απόβλητα της τριβής. Αυτό συνέβη σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν.

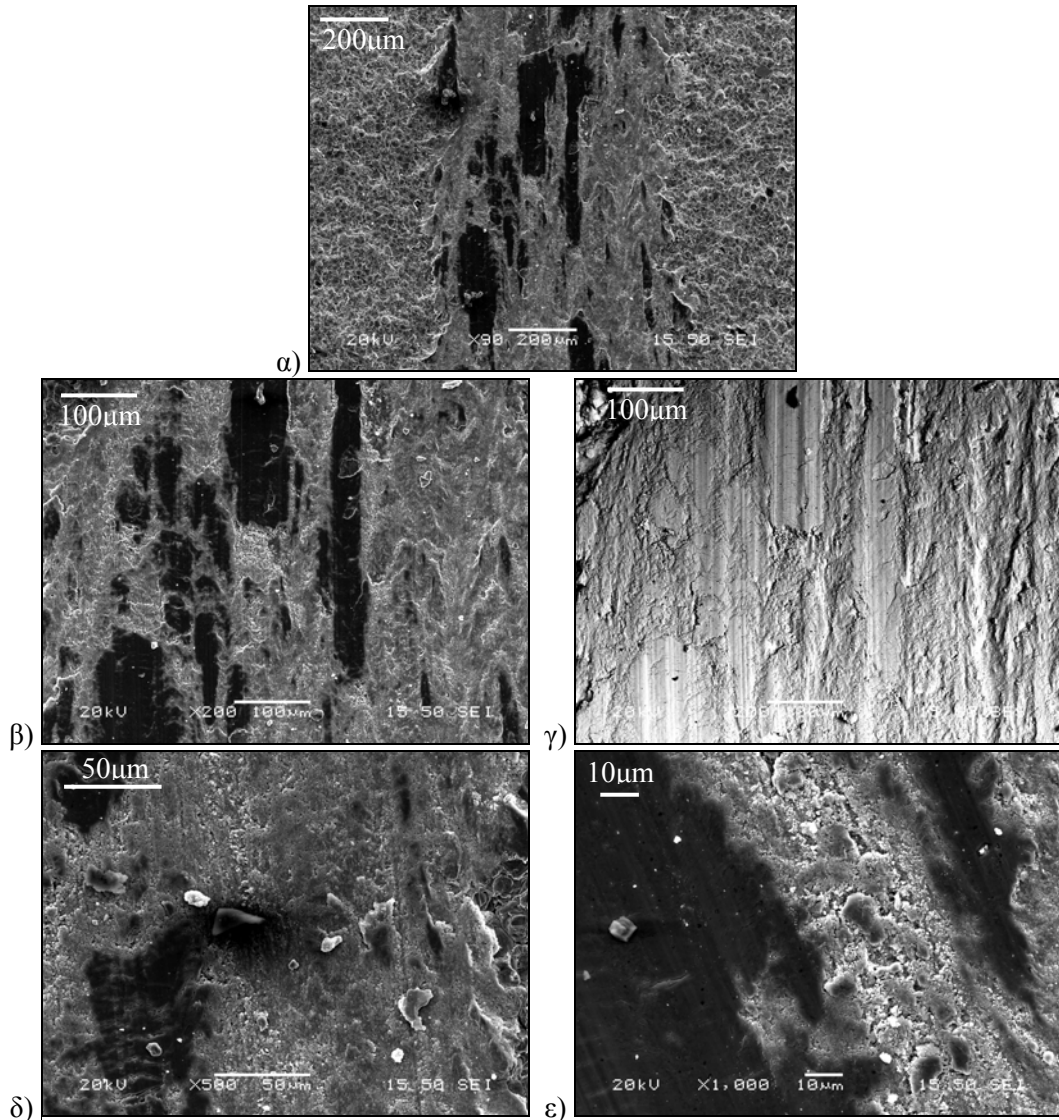




**Σχήμα 6.45:** Ανταγωνιστικό σώμα  $Al_2O_3$  έπειτα από δοκιμή τριβής ολίσθησης στην επικάλυψη CcAl10 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α), β) και γ), δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των ίδιων περιοχών και ε) έως ζ) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και αναλύσεις χημικής σύστασης με την τεχνική EDS.



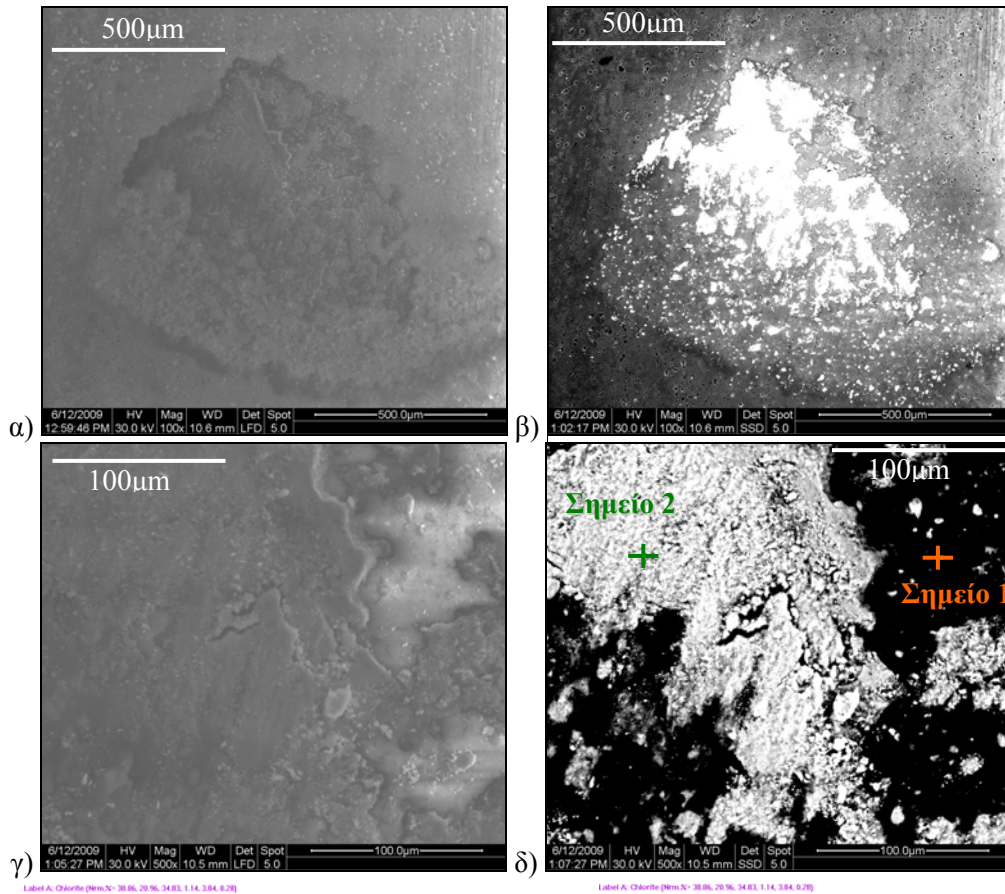
Από τη μελέτη του ίχνους φθοράς της **επικάλυψης CcA20** για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, προέκυψαν οι μικρογραφίες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.46. Στο Σχήμα 6.46α φαίνεται όλο το πλάτος του ίχνους φθοράς της επικάλυψης, που είναι περίπου 680  $\mu\text{m}$ . Στα Σχήματα 6.46β και 6.46γ απεικονίζεται η ίδια περιοχή σε μικρογραφία δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, όπου δεν παρατηρήθηκαν περιοχές διαφορετικής χημικής σύστασης (6.46γ). Στις μικρογραφίες 6.46δ και 6.46ε είναι φανερή η πλαστική περαμόρφωση των σωματιδίων χαλκού.



**Σχήμα 6.46:** Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων, β) & γ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και δ) & ε) μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Στη συνέχεια (Σχήμα 6.47), παρατίθενται οι μικρογραφίες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της σφαίρας, που χρησιμοποιήθηκε ως **ανταγωνιστικό σώμα στη δοκιμή τριβής με την επικάλυψη CcA20** με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη

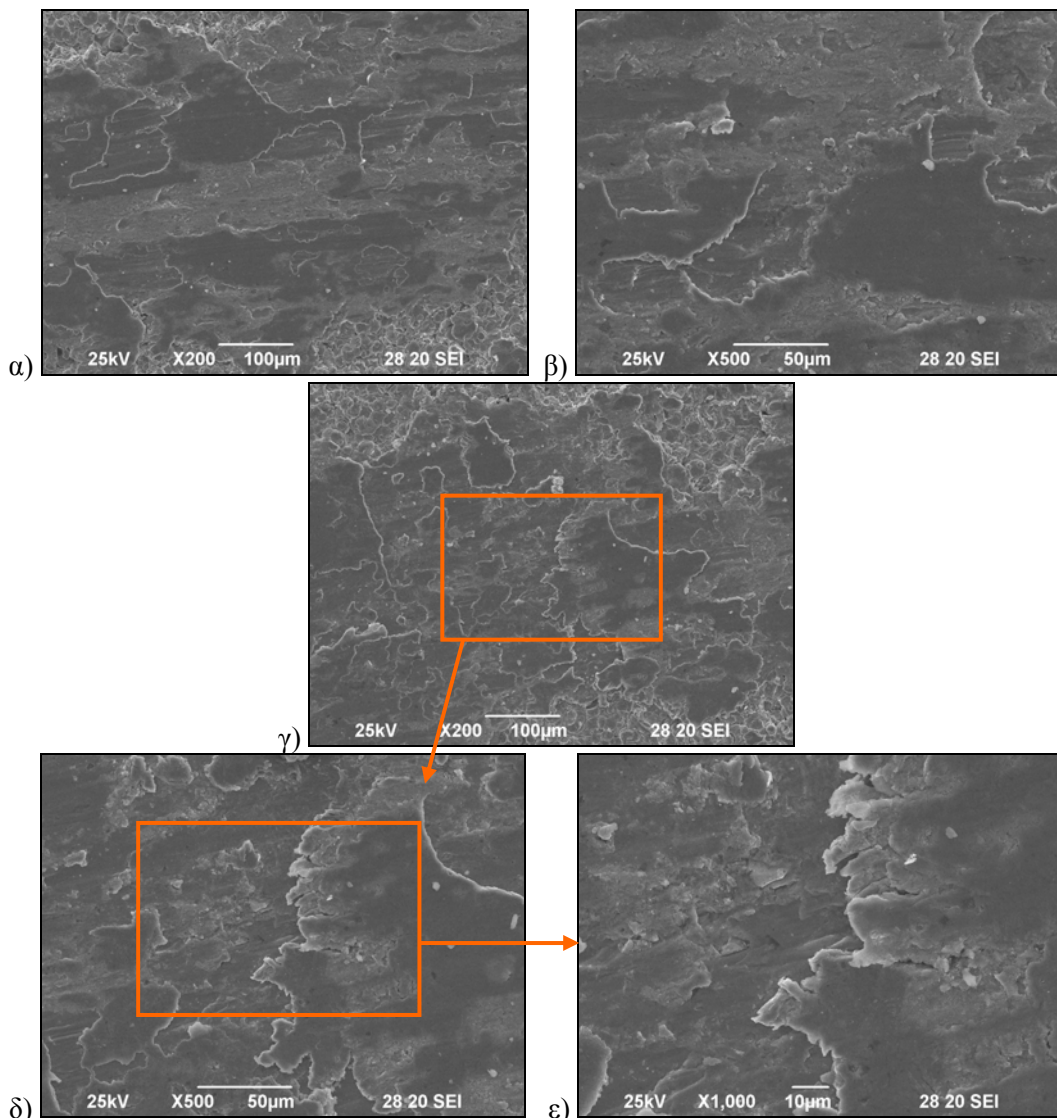
χημική ανάλυση. Είναι φανερό ότι δεν υπήρχαν ίχνη φθοράς στη σφαίρα. Παρατηρήθηκε όμως η μεταφορά προϊόντων τριβής σε αυτήν, όπως συνέβη σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν (Σχήμα 6.45 και 6.51). Η μεταφορά αυτή επαληθεύθηκε από τις μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και από τις αναλύσεις στις ανοιχτόχρωμες περιοχές, όπου υπήρχε υψηλή περιεκτικότητα χαλκού.



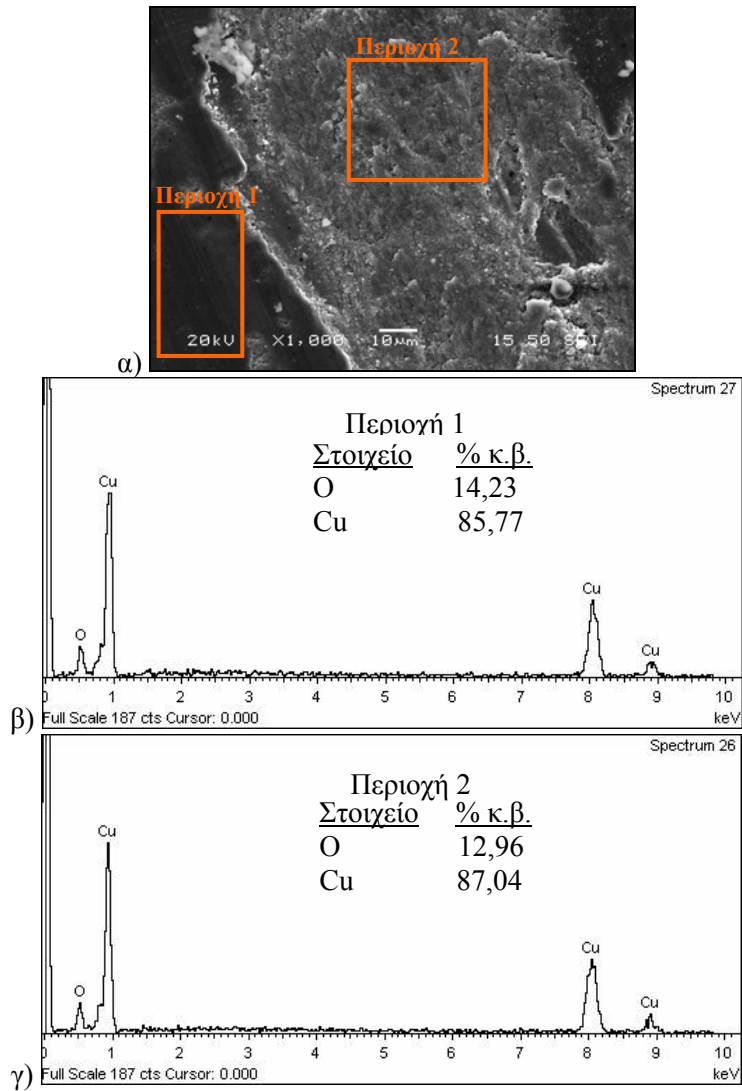
**Σχήμα 6.47:** Ανταγωνιστικό σώμα  $Al_2O_3$  έπειτα από δοκιμή τριβής ολίσθησης στην επικάλυψη CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 7N: α), β) και γ), δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των ίδιων περιοχών, ε) χημική ανάλυση του σημείου 1 και στ) χημική ανάλυση του σημείου 2 με την τεχνική EDS.

Στα σχήματα που ακολουθούν (6.48 έως 6.50) παρουσιάζονται τα ίχνη φθοράς που προέκυψαν από τις δοκιμές τριβής στην επικάλυψη CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s. Πιο αναλυτικά, στο Σχήμα 6.48 απεικονίζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10cm/s και φορτίο 2N. Ειδικότερα, στα Σχήματα 6.48γ, 6.48δ και 6.48ε φαίνεται η ίδια περιοχή σε διάφορες μεγεθύνσεις.

Η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 μετά τη δοκιμή τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 7N, καθώς και τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.49. Όπως διαπιστώθηκε, οι δύο περιοχές (σκουρόχρωμη και ανοιχτόχρωμη στη μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων) έχουν την ίδια χημική σύσταση. Οι μικρογραφίες 6.50 είναι από το ίχνος φθοράς της επικάλυψης CcA20 μετά τη δοκιμή τριβής για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N. Ομοίως, σε ορισμένες από τις μικρογραφίες αυτές φαίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση κάποιες από τις περιοχές της πίστας τριβής. Σε όλες τις μικρογραφίες φαίνονται οι γραμμές λόγω μικροάρωσης καθώς και η πλαστική παραμόρφωση που έλαβε χώρα.

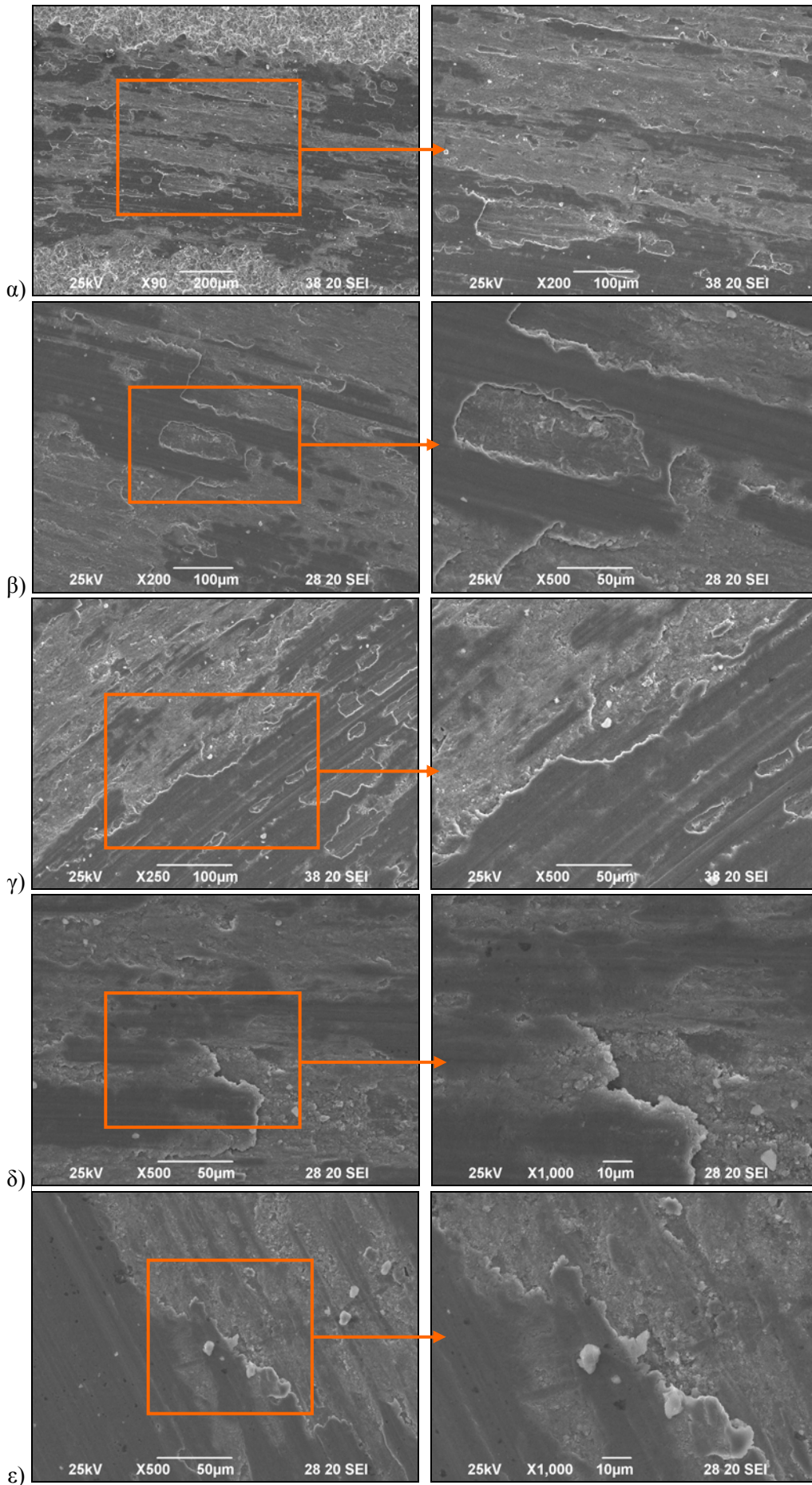


**Σχήμα 6.48:** Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 2N.



**Σχήμα 6.49:** Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 7N.

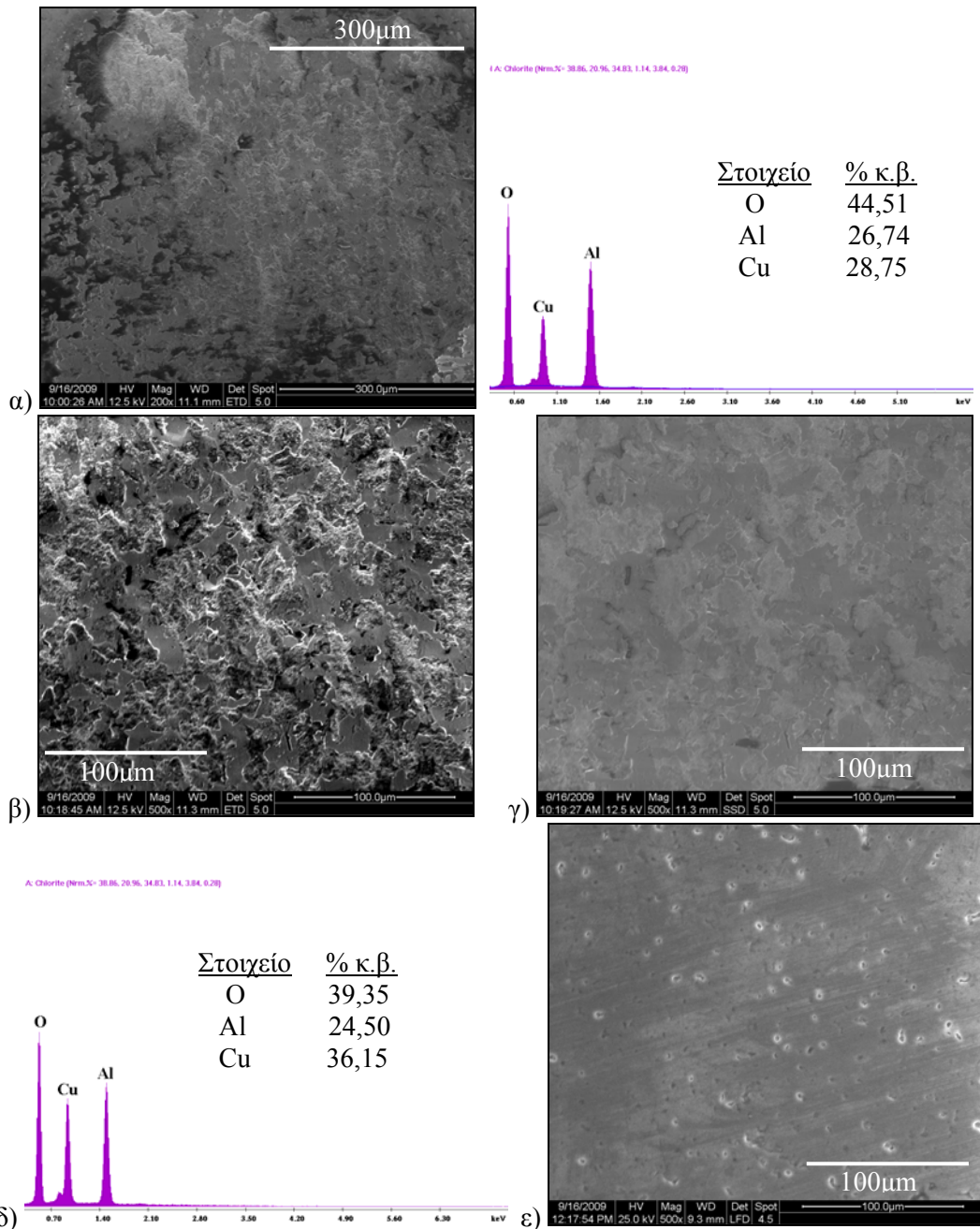




**Σχήμα 6.50:** Μικρογραφίες SEM στις οποίες παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς της επικάλυψης CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N.



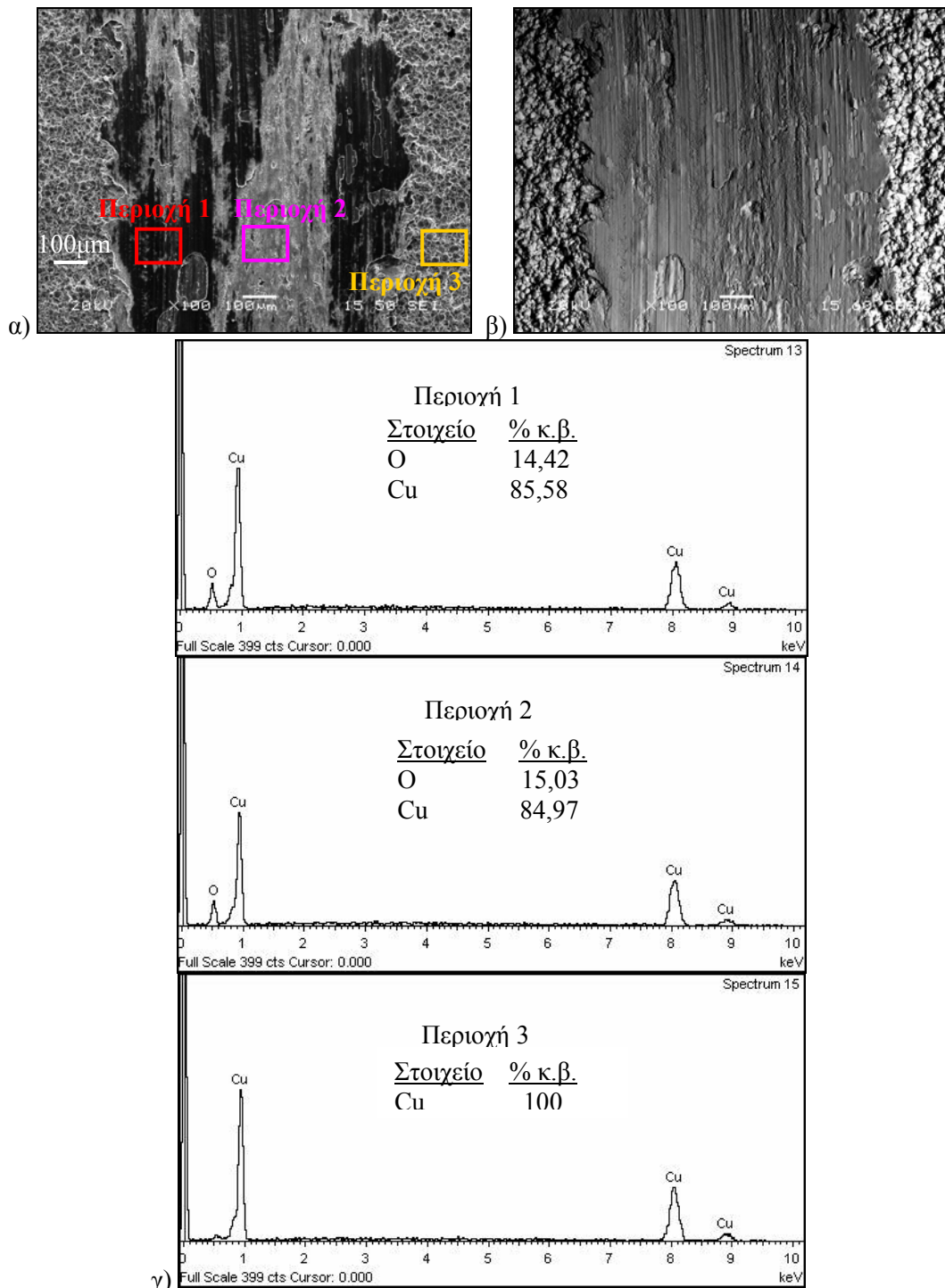
Στο Σχήμα 6.51 παρουσιάζεται η μορφολογία της σφαίρας  $Al_2O_3$  που ήταν σε επαφή με την επικάλυψη CcA20 με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και υπό φορτίο 10N. Είναι φανερό ότι στην επιφάνεια του ανταγωνιστικού σώματος προσκολήθηκαν απόβλητα τριβής (Σχήμα 6.51α έως γ), μεταβάλλοντας την αρχική μορφολογία του (Σχήμα 6.51ε). Μαζί με τις μικρογραφίες δίνονται και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (Σχήμα 6.51α & δ). Από τις αναλύσεις που έγιναν, επιβεβαιώθηκε για ακόμη μία φορά ότι στην επιφάνεια επαφής της σφαίρας υπήρχαν οξειδία του χαλκού, που αποτελούσαν τα απόβλητα τριβής.



**Σχήμα 6.51:** Ανταγωνιστικό σώμα έπειτα από δοκιμή τριβής με την επικάλυψη CcA20 για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων και αποτελέσματα χημικής ανάλυσης β), γ) & δ) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής και αποτελέσματα χημικής ανάλυσης και ε) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων πριν τη δοκιμή τριβής.

Στα ίχνη φθοράς όλων των επικαλύψεων διακρίνονται μικροαυλακώσεις και χαραγές εκτριβής παράλληλες με τη φορά ολίσθησης, γεγονός που φανερώνει την ύπαρξη φθοράς εκτριβής με τους μηχανισμούς της μικροστίλβωσης και της μικροάρωσης. Επίσης, παρατηρήθηκαν περιοχές από τις οποίες είχαν αποκολληθεί τμήματα της επικάλυψης (π.χ. Σχήμα 6.42β, γ & στ). Σε καμία από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, δε συνέβη αποκάλυψη του υποστρώματος ή αποκόλληση της επικάλυψης από το υπόστρωμα. Από τη δοκιμασία εκτριβής δεν προκλήθηκαν μικρορωγμές στην πίστα τριβής της επικάλυψης, γεγονός που υποδηλώνει την καλή συμπεριφορά σε τριβή των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$ . Μελετώντας τη μορφολογία στα ίχνη φθοράς, διαπιστώθηκε η πλαστική παραμόρφωση της επικάλυψης (δηλαδή των σωματιδίων  $Cu$ ), η οποία δημιούργησε τοπικά επίπεδες περιοχές (π.χ. Σχήμα 6.42α-δ & στ, 6.43, 6.44α & β, 6.46, 6.48, 6.49α, 6.50 και 6.52α & β).

Από τις χημικές αναλύσεις στις πίστες τριβής των επικαλύψεων ανιχνεύθηκε η παρουσία  $O$  και  $Cu$ , αλλά όχι  $Al$  (Σχήματα 6.44δ-ε και 6.49β-γ). Η απουσία  $Al$  σημαίνει ότι δε συνέβη μεταφορά υλικού από το ανταγωνιστικό σώμα (σφαίρα  $Al_2O_3$ ). Το  $Al$  (μαζί με  $O$  και  $Cu$ ) υπήρχε μόνο στις χημικές αναλύσεις που έγιναν σημειακά σε σωματίδια, αποδεικνύοντας έτσι ότι επρόκειτο για σωματίδιο  $Al_2O_3$  (Σχήματα 6.42γ-ε και 6.44α-γ). Το οξυγόνο που ανιχνεύθηκε στις αναλύσεις στα ίχνη φθοράς των επικαλύψεων προήλθε από την τοπική οξείδωση της πίστας τριβής κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Το ποσοστό του οξυγόνου στα ίχνη φθοράς των επικαλύψεων ήταν περίπου 13-15% κ.β. Στη χημική ανάλυση που έγινε σε περιοχή της **επικάλυψης χαλκού (επικάλυψη C)** που δεν είχε υποστεί τριβή (Σχήμα 6.52, περιοχή 3), βρέθηκε μόνο χαλκός. Συνεπώς, είναι βέβαιο ότι το οξυγόνο στην πίστα τριβής οφείλεται στην οξείδωση των επικαλύψεων κατά τις δοκιμές τριβής.

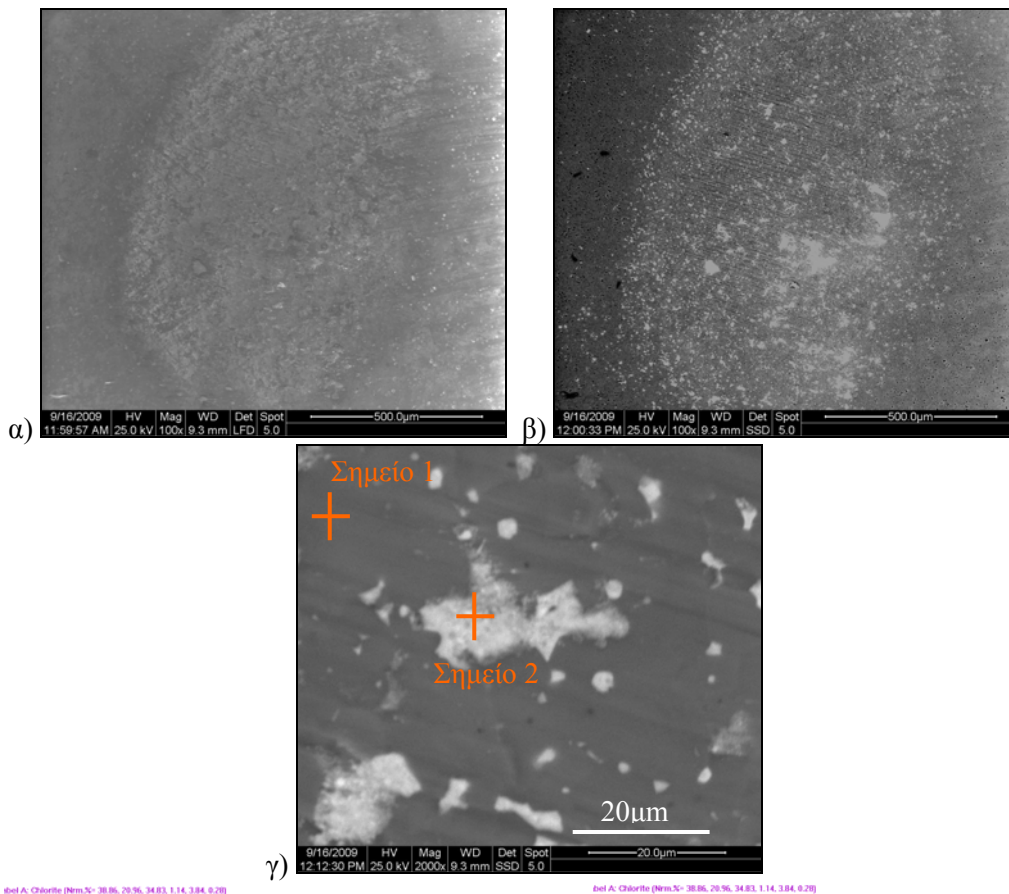


**Σχήμα 6.52:** Μικρογραφίες SEM και αναλύσεις EDS του ίχνους φθοράς της επικάλυψης C για ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων β) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής που φαίνεται στο α) και γ) χημικές αναλύσεις των περιοχών που σημειώνονται.

Κατά την ολίσθηση οι πραγματικές επιφάνειες επαφής  $Cu$  οξειδώθηκαν υπό τη συνδυασμένη δράση των τάσεων επαφής και της θερμότητας λόγω τριβής. Τα οξείδια παγιδεύτηκαν στην επιφάνεια της επικάλυψης και έτσι σχηματίστηκε ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίων στην πίστα τριβής. Το στρώμα αυτό εμποδίζει την απευθείας επαφή μεταξύ της μεταλλο-κεραμικής επικάλυψης και του ανταγωνιστικού υλικού, μειώνοντας το ρυθμό φθοράς. Αντίστοιχο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί στη

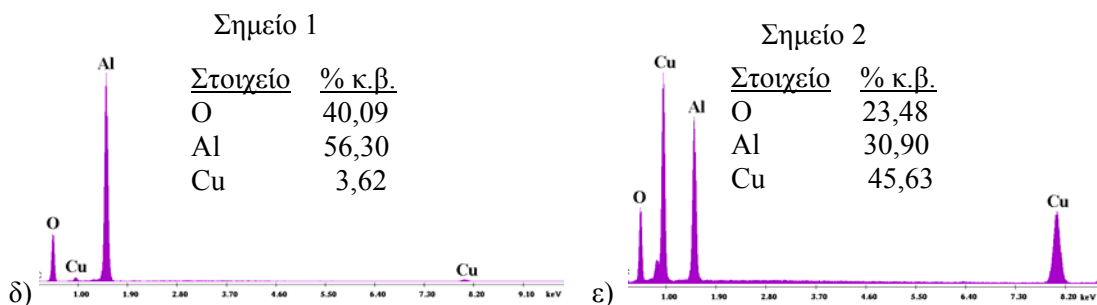
βιβλιογραφία σε επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος  $Al+Al_2O_3$ , σε ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις  $Ni$ ,  $Ni+TiO_2$  καθώς και σε ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις  $Ni-P$  και  $Ni-P+SiC$  [Ζωΐκης 2010, Σπανού 2010, Yin et al. 2007].

Στις ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (Σχήματα 6.42α-γ & στ, 6.43α, γ & δ, 6.44α, 6.46α, β, δ & ε, 6.49α και 6.52α) φαίνεται να υπάρχουν «σκουρόχρωμες» και «ανοιχτόχρωμες» περιοχές. Ωστόσο, όπως διαπιστώθηκε από τις μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και από τις αναλύσεις EDS (Σχήμα 6.42δ, 6.43β, 6.44β & δ-ε, 6.46γ, 6.49β-γ, 6.52β-γ), οι περιοχές αυτές δε διαφέρουν ως προς τη χημική σύσταση. Όπως παρατηρήθηκε και από τις οπτικές μικρογραφίες, είναι περιοχές στις οποίες έχουν παραμείνει απόβλητα τριβής στην πίστα μετά τον καθαρισμό (το «τρίτο σώμα» του τριβοσυστήματος). Τα ποσοστά των στοιχείων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.52γ, προήλθαν από χημική ανάλυση των περιοχών που σημειώνονται για την περίπτωση της **επικάλυψης χαλκού**. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα ποσοστά των σημειακών αναλύσεων που έγιναν, αλλά δεν παρουσιάζονται καθώς είναι ίδια. Επίσης, στο Σχήμα 6.53 παρουσιάζονται οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες του **αντίστοιχου ανταγωνιστικού σώματος** καθώς και η χημική ανάλυση που φανέρωσε την ύπαρξη χαλκού στην επιφάνεια της σφαίρας αλούμινας.



Det A: Chlorite (Norm.) 38.86, 29.96, 34.83, 1.14, 3.84, 6.28

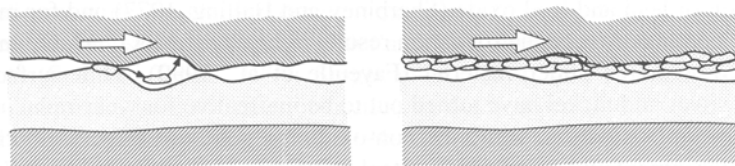
Det A: Chlorite (Norm.) 38.86, 29.96, 34.83, 1.14, 3.84, 6.28



**Σχήμα 6.53:** Σφαίρα  $Al_2O_3$  που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό σώμα της επικάλυψης C στην τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N: α) & β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της ίδιας περιοχής, γ) μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δ) & ε) αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης στα σημεία που φαίνονται στο γ).

Γενικά, ισχύει ότι όταν αποκολληθεί υλικό από την επιφάνεια τριβής, η τριβολογική συμπεριφορά επηρεάζεται με δύο τρόπους: τα απόβλητα τριβής μπορεί να βρίσκονται στις επιφάνειες επαφής χωρίς να έχουν προσφυθεί, αλλά μπορεί και να είναι προσκολλημένα στο ανταγωνιστικό υλικό σχηματίζοντας ένα στρώμα λόγω μεταφοράς υλικού (*transfer layer*) (Σχήμα 6.54). Το στρώμα αυτό μεταβάλλει τις τριβολογικές ιδιότητες του ανταγωνιστικού υλικού, δημιουργώντας ένα νέο συνδυασμό υλικών που υποβάλλονται σε τριβή [Holmberg et al. 1994].





**Σχήμα 6.54:** Τα προϊόντα τριβής προσφύονται στο ανταγωνιστικό υλικό και παράγεται μία νέα επιφάνεια ολίσθησης με νέες τριβολογικές ιδιότητες [Holmberg et al. 1994].

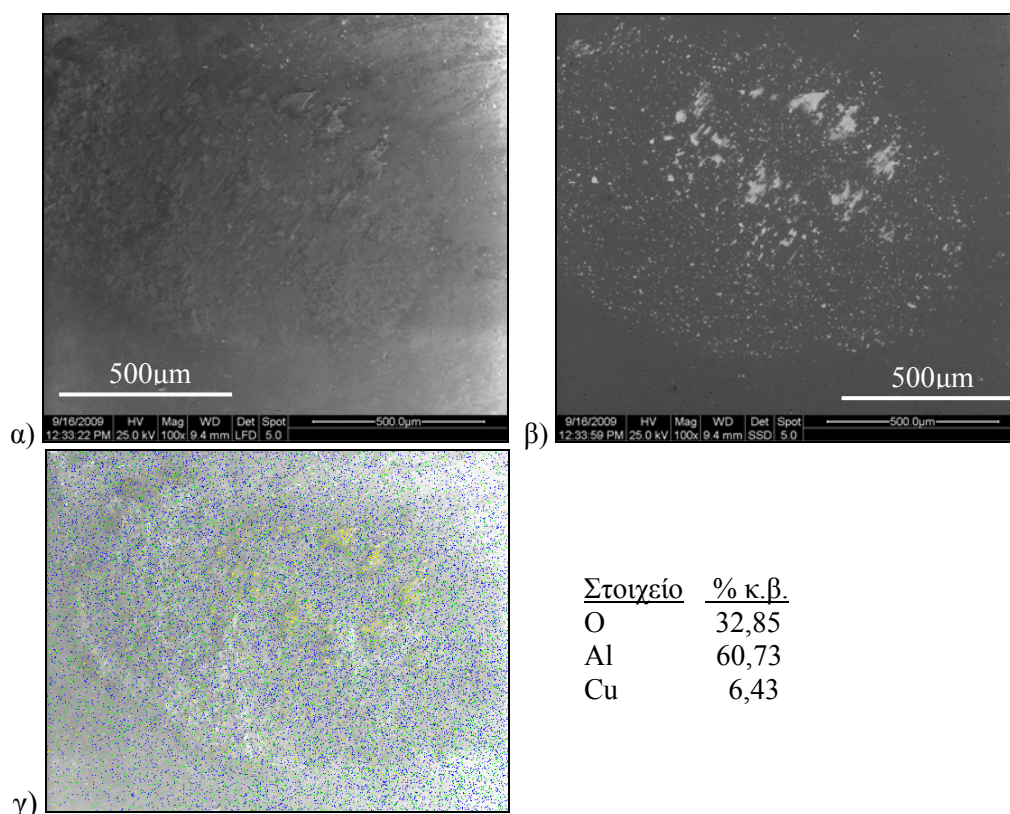
Εξετάζοντας μετά από κάθε τριβολογική δοκιμή την περιοχή του ανταγωνιστικού σώματος (σφαίρα  $Al_2O_3$ ) που ήταν σε επαφή με την επικάλυψη, δεν παρατηρήθηκαν ίχνη φθοράς. Από τις μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του ανταγωνιστικού σώματος και από τις χημικές αναλύσεις (Σχήματα 6.45β, δ-ζ, 6.47β, δ-στ, 6.51γ-δ, 6.53β-ε και 6.55β-γ) διαπιστώθηκε η ύπαρξη αποβλήτων τριβής στην επιφάνεια της σφαίρας. Πιο συγκεκριμένα, με την τεχνική EDS ανιχνεύθηκε O, Al αλλά και Cu που μεταφέρθηκε στο ανταγωνιστικό υλικό από την επικάλυψη. Συνεπώς, λόγω μεταφοράς υλικού από την επιφάνεια της επικάλυψης στο ανταγωνιστικό υλικό, μεταβλήθηκε ο μηχανισμός επαφής ως εξής:

αρχικά:  $[Cu \text{ ή } Cu+Al_2O_3 \text{ (επικάλυψη)}] - [Al_2O_3 \text{ (ανταγωνιστικό σώμα)}]$

τελικά:  $[Cu \text{ ή } Cu+Al_2O_3 \text{ (επικάλυψη)}] - [\text{στρώμα τριβής}] - [Al_2O_3 \text{ (ανταγωνιστικό σώμα)}]$

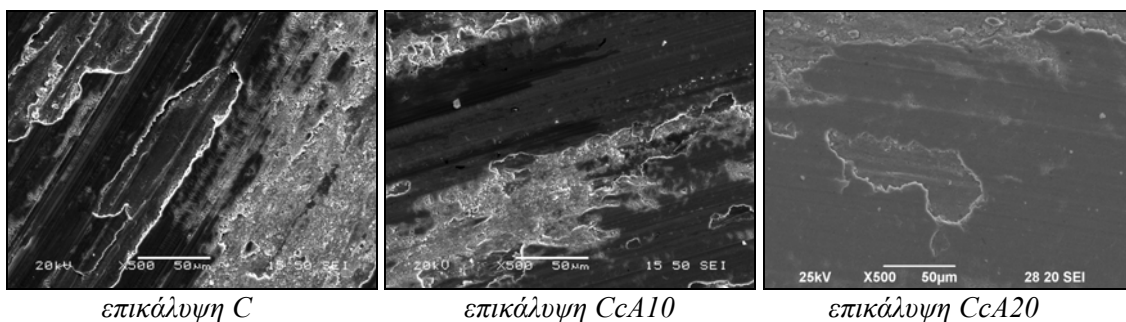
Μεταφορά υλικού (οξειδίων Cu) και δημιουργία ενός ενδιάμεσου στρώματος έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία κατά την τριβολογική μελέτη δειγμάτων Cu, τα οποία είχαν παραμορφωθεί με την κατεργασία της διέλασης [Iglesias et al. 2007]. Στη συγκεκριμένη μελέτη, διαπιστώθηκε η μεταφορά Cu στο ανταγωνιστικό υλικό, που ήταν σφαίρα χάλυβα.

Στο Σχήμα 6.55 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες της επιφάνειας του **ανταγωνιστικού σώματος**, που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμή τριβής **της επικάλυψης καθαρού χαλκού** με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 10N. Όπως φαίνεται στη μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Σχήμα 6.55β), στην επιφάνεια της σφαίρας έχει μεταφερθεί υλικό (ανοιχτόχρωμη, γκριζα φάση). Από την ανάλυση χημικής σύστασης διαπιστώθηκε ότι στις περιοχές αυτές υπήρχε χαλκός, που προήλθε από την επικάλυψη και τα απόβλητα τριβής που δημιουργήθηκαν. Όπως ήταν αναμενόμενο, το αλουμίνιο και το οξυγόνο είχαν ομοιόμορφη κατανομή στη σφαίρα  $Al_2O_3$ , σε αντίθεση με το χαλκό που εντοπίστηκε συγκεντρωμένος στις περιοχές που είχαν προσκολληθεί τα απόβλητα τριβής (Σχήμα 6.55γ).



**Σχήμα 6.55:** Σφαίρα  $Al_2O_3$  που χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό σώμα της επικάλυψης C στην τριβολογική δοκιμή με ταχύτητα ολίσθησης 5 cm/s και φορτίο 10N: α) και β) μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, αντίστοιχα της ίδιας περιοχής και γ) μικρογραφία στην οποία σημειώνονται με διαφορετικό χρώμα τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν. Με πράσινο απεικονίζεται το οξυγόνο, με μπλε το αλουμίνιο και με κίτρινο ο χαλκός. Δίνονται επίσης τα ποσοστά της χημικής ανάλυσης.

Σε πρόσφατη μελέτη [Spencer et al. 2009] έχει βρεθεί ότι η αύξηση της προσθήκης σωματιδίων  $Al_2O_3$  σε επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού  $Al+Al_2O_3$  μετέβαλε σταδιακά το μηχανισμό φθοράς από φθορά πρόσφυσης σε φθορά εκτριβής. Επίσης, σε άλλη μελέτη που αφορούσε σύνθετα  $Cu+Al_2O_3$  [Zhou et al. 2009], ο μηχανισμός φθοράς του χαλκού ήταν η πρόσφυση. Σε μικρά ποσοστά  $Al_2O_3$  (1-2% κ.β.) παρατηρήθηκε πρόσφυση σε συνδυασμό με οξείδωση, ενώ για υψηλότερα ποσοστά (5% κ.β.) ο μηχανισμός φθοράς ήταν η εκτριβή σε συνδυασμό με κόπωση. Οι παραπάνω τριβολογικές μελέτες έγιναν με χάλυβα ως ανταγωνιστικό υλικό. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του μηχανισμού φθοράς και τα χαρακτηριστικά φθοράς των επικαλύψεων παρέμειναν τα ίδια για τις διάφορες περιεκτικότητες σωματιδίων  $Al_2O_3$ . Ο μηχανισμός τριβής σε όλες τις επικαλύψεις ήταν η μικροάρωση σε συνδυασμό με πλαστική παραμόρφωση και οξείδωση. Στο Σχήμα 6.56 γίνεται φανερό από τη σύγκριση των μικρογραφιών επικαλύψεων διαφορετικής περιεκτικότητας σωματιδίων  $Al_2O_3$ , ότι τα ίχνη φθοράς δε διέφεραν και συνεπώς το ποσοστό των κεραμικών σωματιδίων δεν επέφερε κάποια αλλαγή στο μηχανισμό.



**Σχήμα 6.56:** Μικρογραφίες SEM των επικαλύψεων C, CcA10 και CcA20 μετά τις δοκιμές τριβής με ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s και φορτίο 10N.

#### 6.4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι επικαλύψεις που περιείχαν σωματίδια  $Al_2O_3$  σε ποσοστά επιφάνειας περίπου 3%, 5% και 7%, καθώς και η επικάλυψη χαλκού χωρίς την παρουσία κεραμικών σωματιδίων μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε τριβή-φθορά. Λόγω αυτών των μικρών διαφορών των επικαλύψεων σε σωματίδια  $Al_2O_3$ , οι διαφορές στις τιμές του συντελεστή ήταν μικρές. Γενικά, ο συντελεστής τριβής των επικαλύψεων  $Cu$  και  $Cu+Al_2O_3$  παρουσίασε μέτριες τιμές, της τάξεως των 0,4-0,5. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι για ταχύτητες ολίσθησης 5 και 10cm/s, η αύξηση της τιμής του φορτίου (2N, 5N, 7N και 10N) είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση του συντελεστή τριβής και τη σταθεροποίηση της τιμής του σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης. Η επικάλυψη χαλκού παρουσίασε και για τις δύο ταχύτητες ολίσθησης, χαμηλότερο συντελεστή τριβής από όλες τις σύνθετες επικαλύψεις που ψεκάστηκαν είτε με μίγμα σκόνης χαλκού και λεπτόκοκκης σκόνης αλούμινας είτε με μίγμα χαλκού και χονδρόκοκκης σκόνης αλούμινας. Ο συντελεστής τριβής αυξήθηκε με την προσθήκη των σωματιδίων  $Al_2O_3$ , καθώς τα κεραμικά σωματίδια ελάττωσαν τη λιπαντική δράση του χαλκού και αύξησαν τη δύναμη τριβής. Επίσης, ο συντελεστής της επικάλυψης χαλκού σταθεροποιήθηκε σε περισσότερους κύκλους ολίσθησης σε σχέση με τις σύνθετες επικαλύψεις.

Η αντίσταση σε φθορά όλων των σύνθετων επικαλύψεων ήταν βελτιωμένη σε σχέση με αυτήν της επικάλυψης καθαρού χαλκού. Μάλιστα, οι επικαλύψεις που είχαν ενισχυθεί με τα μικρότερα σωματίδια (2-12μm) είχαν ακόμη καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη φθορά σε σχέση με αυτές με τα πιο μεγάλα σωματίδια (15-45μm), αφού σε όλα τα ποσοστά  $Al_2O_3$  παρουσίασαν χαμηλότερο ειδικό ρυθμό φθοράς. Η συμπεριφορά αυτή οφειλόταν στο γεγονός ότι τα μικρότερα σωματίδια προκάλεσαν πιθανότατα λιγότερο έντονη εκτριβή. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι και στις δύο ταχύτητες ολίσθησης (5 και 10 cm/s) η αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις επικαλύψεις είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά αύξηση του ειδικού ρυθμού φθοράς τους. Αυτό συνέβη είτε επρόκειτο για τις επικαλύψεις με τα μικρά σωματίδια  $Al_2O_3$ , είτε για αυτές με τα μεγάλα σωματίδια. Με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στις

επικαλύψεις, κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής χανόταν υλικό που περιείχε περισσότερα σωματίδια  $Al_2O_3$ . Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η επικάλυψη να φθείρεται περισσότερο, καθώς τα προϊόντα της τριβής γίνονταν μέρος του τριβοσυστήματος (το «τρίτο σώμα»). Συμπερασματικά, η προσθήκη των σωματιδίων  $Al_2O_3$ , ιδιαίτερα αυτών με εύρος μεγέθους 2-12  $\mu m$ , βελτιώνει την αντίσταση σε φθορά των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού χαλκού.

Ο μηχανισμός φθοράς των επικαλύψεων ήταν η εκτριβή, με χαρακτηριστικές μικροαυλακώσεις και γραμμές άρωσης. Η πλαστική παραμόρφωση που έλαβε χώρα, είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επίπεδων περιοχών στις πίστες τριβής των επικαλύψεων. Επίσης, παρατηρήθηκε η αποκόλληση τμημάτων από την πίστα τριβής. Παράλληλα με τη φθορά λόγω εκτριβής συνέβη και οξείδωση, καθώς η μη φθαρμένη περιοχή των επικαλύψεων παρουσίασε μηδενικό ποσοστό οξυγόνου, σε αντίθεση με τα ίχνη φθοράς, όπου ανιχνεύθηκε υψηλό ποσοστό οξυγόνου ( $\approx 15\%$  κ.β.). Το ανταγωνιστικό υλικό (σφαίρα  $Al_2O_3$ ) δεν παρουσίασε ίχνη φθοράς, λόγω της υψηλής σκληρότητάς του. Όμως, ανιχνεύθηκε σε αυτό όχι μόνο  $Al$  και  $O$ , αλλά και  $Cu$  που προήλθε από την επικάλυψη και πιο συγκεκριμένα από το «τρίτο σώμα» του τριβοσυστήματος, δηλαδή τα προϊόντα τριβής.





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

# **ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

---

---

## 7.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη του θέματος της διδακτορική διατριβής, προέκυψαν τα εξής γενικά συμπεράσματα:

### A. Διερεύνηση της καταλληλότητας των υλικών για χρήση στον ψυχρό ψεκασμό:

- Από τα τρία υλικά Cu, CoNiCrAlY και Ti, το καταλληλότερο για το σχηματισμό των βέλτιστων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού ήταν ο χαλκός. Οι επικαλύψεις χαλκού ήταν ανώτερες ποιοτικά, καθώς ήταν ιδιαίτερα συμπαγείς, δεν περιείχαν οξειδία και η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος δεν παρουσίασε ατέλειες. Τα πολύ καλά αποτελέσματα της χρήσης του χαλκού στον ψυχρό ψεκασμό σχετίζονται άμεσα με την ισχυρή παραμόρφωση των σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους.
- Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu παρουσίασαν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις επικαλύψεις συμβατικών τεχνικών ψεκασμού χαλκού: αμελητέα οξείδωση, αμελητέο πορώδες, ισχυρότερη ενδοτράχυνση και υψηλότερη μικροσκληρότητα, λόγω των διαδοχικών προσκρούσεων των σωματιδίων.
- Οι επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού CoNiCrAlY παρουσίασαν κενά και πορώδες, στο εσωτερικό τους και σε τμήματα της διεπιφάνειας επικάλυψης – υποστρώματος. Ωστόσο, η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού προσέφερε τη δυνατότητα σχηματισμού των επικαλύψεων με αμελητέα οξείδωση, σε αντίθεση με τις επικαλύψεις CoNiCrAlY ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας που ήταν συμπαγείς, αλλά περιείχαν οξειδία.
- Μέσω του ψυχρού ψεκασμού σχηματίστηκε επικάλυψη τιτανίου με σχετικά υψηλό πορώδες (14%). Παρά τη μικρή παραμόρφωση των σωματιδίων, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μεταλλουργικού δεσμού μεταξύ κάποιων σωματιδίων στο εσωτερικό της επικάλυψης και σε ορισμένα τμήματα της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος.
- Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές θερμικού ψεκασμού ήταν η απουσία οξείδωσης, που διαπιστώθηκε στις επικαλύψεις και των τριών υλικών. Συνεπώς, υλικά ευαίσθητα στη θερμότητα και το οξυγόνο μπορούν να ψεκαστούν και να δημιουργηθούν επικαλύψεις υψηλής καθαρότητας.

### B. Σύνθετες μεταλλο-κεραμικές επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μηχανισμός σύναπόθεσης

- Μέσω της καινοτόμου τεχνικής του ψυχρού ψεκασμού σχηματίστηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας χαλκού ενισχυμένης με σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με περιεκτικότητες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0, 10, 20, 25 και 30% κ.β. και με δύο μεγέθη σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-12μm και 15-45 μm). Οι επικαλύψεις που προέκυψαν ήταν συμπαγείς, τα σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχαν κατανεμηθεί ομοιόμορφα στη μήτρα χαλκού και η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος δεν παρουσίασε ατέλειες. Η χρήση μιγμάτων τροφοδοσίας με 10, 20, 25 και 30% κ.β. οδήγησε στο

σηματισμό επικαλύψεων με περιεκτικότητες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3, 5, 6 και 7% κατά επιφάνεια. Υπολογίστηκε ότι το κ.β. ποσοστό των σωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που αποτέθηκε, ισοδυναμούσε με το 10% του κατά βάρος ποσοστού τροφοδοσίας.

- Τα σωματίδια Cu που προσέκρουσαν και συμπίεσαν την επικάλυψη, αλλά τελικά δεν αποτέθηκαν, δημιούργησαν κρατήρες και τα σωματίδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  παραμορφώσεις γωνιώδους μορφολογίας στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Επίσης, παρατηρήθηκε θραύση σωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μεγάλου σχετικά μεγέθους κατά την πρόσκρουση, καθώς και εξώθηση υλικού (σηματισμός “jet”) σε τμήματα της περιφέρειας της περιοχής επαφής σωματιδίων χαλκού. Αυτή η εξώθηση υλικού προήλθε από την έντονη παραμόρφωση και πιθανότατα την αυξημένη θερμοκρασία στην περιοχή πρόσκρουσης των σωματιδίων χαλκού.
- Τα σωματίδια χαλκού παραμορφώθηκαν ισχυρά και ο μηχανισμός σύνδεσής τους ήταν συνδυασμός μηχανικής σύνδεσης και σχηματισμού μεταλλουργικού δεσμού.
- Αντιθέτως, επειδή τα κεραμικά σωματίδια δεν παραμορφώθηκαν, η σύνδεσή τους με τα σωματίδια χαλκού ήταν μηχανική. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εγκλωβίστηκαν μεταξύ των όγκιμων σωματιδίων χαλκού.
- Από τη συνολική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  προέκυψε το φυσικό μοντέλο που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο συναποτέθηκαν τα σωματίδια και σχημάτισαν τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού.

#### **Γ. Συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Ti, Cu+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ και Cu**

- Κατά την ανοδική πόλωση δοκιμίου με επικάλυψη Ti, αλλά και του υποστρώματος Ti6Al4V σχηματίστηκε στρώμα οξειδίου  $\text{TiO}_2$ . Στο κράμα Ti6Al4V το στρώμα παθητικοποίησης ήταν σταθερό σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού (από 0,2V έως 1,6V) σε σχέση με την επικάλυψη Ti (από 0,4V έως 1,4V).
- Εξαιτίας του υψηλού πορώδους της επικάλυψης (14%) ήταν πολύ πιθανό στην καμπύλη της να περιλαμβάνονταν και φαινόμενα που έλαβαν χώρα στο υπόστρωμα. Επιπλέον, λόγω του πορώδους η επικάλυψη Ti είχε μεγαλύτερη και περισσότερο ενεργή επιφάνεια από το κράμα Ti6Al4V
- Οι καμπύλες ανοδική πόλωσης όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων με Cu και  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  ήταν της ίδιας μορφής και συνέπιπταν για τις διαφορετικές επικαλύψεις ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε αυτές. Επίσης, συμφωνούσαν με την τυπική καμπύλη του Cu από βιβλιογραφικά δεδομένα, που σημαίνει ότι οι επικαλύψεις παρουσίασαν την πολύ καλή συμπεριφορά στη διάβρωση του συμπαγούς (bulk) Cu.
- Όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια υπέστησαν παθητικοποίηση, η οποία άρχισε από δυναμικό 0,1V και συνεχίστηκε μέχρι 1,6V δυναμικό.
- Στην επιφάνεια των επικαλύψεων σχηματίστηκαν οξείδια του  $\text{Cu}^{+1}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) και του  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\text{CuO}$ ), μαζί με αδιάλυτο ένυδρο χλωριούχο άλας του Cu ( $\text{CuCl}_2$ ), μεταβάλλοντας την αρχική μορφολογία.

#### **Δ. Τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και της αντίστοιχης επικάλυψης καθαρού Cu**

- Σε όλες τις περιεκτικότητες σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις επικαλύψεις (3, 5 και 7% κατά επιφάνεια) και για τις δύο ταχύτητες ολίσθησης (5 και 10cm/s), η επικάλυψη χαλκού παρουσίασε χαμηλότερο συντελεστή τριβής από τις σύνθετες επικαλύψεις που ψεκάστηκαν είτε με μίγμα σκόνης Cu και λεπτόκοκκης σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή με μίγμα Cu και χονδρόκοκκης σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα κεραμικά σωματίδια που προστέθηκαν, ελάττωσαν τη λιπαντική δράση του χαλκού και αύξησαν τη δύναμη τριβής, οπότε αυξήθηκε η τιμή του συντελεστή τριβής. Επιπλέον, ο συντελεστής τριβής των σύνθετων επικαλύψεων σταθεροποιήθηκε σε μικρότερο αριθμό κύκλων ολίσθησης σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού χαλκού.
- Η προσθήκη των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχε ευεργετική επίδραση, αφού ο ειδικός ρυθμός φθοράς (mm<sup>3</sup>/N·m) των σύνθετων επικαλύψεων ήταν μικρότερος από αυτόν της επικάλυψης καθαρού χαλκού και στις δύο ταχύτητες ολίσθησης (5 και 10 cm/s).
- Ο ειδικός ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων που ενισχύθηκαν με τα μικρά σωματίδια (2-12μm) ήταν χαμηλότερος όχι μόνο από αυτόν της επικάλυψης καθαρού χαλκού, αλλά και από αυτόν των επικαλύψεων με τα μεγάλα σωματίδια (15-45μm). Αυτό συνέβη γιατί τα μικρά σωματίδια προκάλεσαν λιγότερο έντονη εκτριβή.
- Ο μηχανισμός φθοράς των επικαλύψεων ήταν η εκτριβή, που δημιούργησε μικρο-αυλακώσεις και γραμμές μικρο-άρωσης. Ορισμένα τμήματα του ίχνους φθοράς (πίστας τριβής) αποκολλήθηκαν. Παρατηρήθηκε πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων και οξείδωση στην πίστα τριβής. Στο ανταγωνιστικό σώμα δεν παρατηρήθηκαν ίχνη φθοράς εξαιτίας της υψηλής σκληρότητάς του. Όμως, μέρος των προϊόντων τριβής μεταφέρθηκε στο ανταγωνιστικό σώμα. Αυτό το στρώμα τριβής, που παρεμβalόταν μεταξύ της επικάλυψης και της σφαίρας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αποτέλεσε το «τρίτο σώμα» του τριβοσυστήματος.

Από τη συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της διατριβής προκύπτει το συμπέρασμα ότι, η τεχνική του ψυχρού ψεκασμού ενδείκνυται για το σχηματισμό επικαλύψεων Cu και σύνθετων επικαλύψεων Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι επικαλύψεις που σχηματίστηκαν, παρουσίασαν πολύ καλά χαρακτηριστικά μικροδομής, καλή αντοχή σε διάβρωση και καλή συμπεριφορά σε τριβή-φθορά.

## 7.2 ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

Ο ψυχρός ψεκασμός είναι η πιο πρόσφατη τεχνική ψεκασμού και η εφαρμογή του έχει ήδη δείξει πολύ καλά αποτελέσματα σε παγκόσμιο επίπεδο. Η καινοτομία της έρευνας που έγινε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, έγκειται στα εξής:

- Αποτελεί μία ολοκληρωμένη μελέτη των επικαλύψεων που σχηματίστηκαν με την τεχνική αυτή. Περιλαμβάνει, δηλαδή, μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής, του μηχανισμού απόθεσης ή συναπόθεσης των σωματιδίων, της αντοχής σε διάβρωση και της συμπεριφοράς σε τριβή-φθορά.
- Σε πρώτη φάση διερευνήθηκε η καταλληλότητα διαφορετικών υλικών με σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές (Cu, CoNiCrAlY και Ti) για χρήση τους στον ψυχρό ψεκασμό. Ο προσδιορισμός του καταλληλότερου υλικού για το σχηματισμό επικαλύψεων πολύ καλής ποιότητας έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού όπως αποδείχθηκε τα αποτελέσματα διέφεραν για κάθε υλικό.
- Η δημιουργία πολύ καλών επικαλύψεων χαλκού έδωσε τη δυνατότητα για την περαιτέρω μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Έτσι, μελετήθηκε σε βάθος η μικροδομή και ο μηχανισμός συναπόθεσης των μεταλλικών σωματιδίων Cu και των κεραμικών σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ως αποτέλεσμα αυτών
- προτείνεται το φυσικό μοντέλο που περιγράφει το σχηματισμό των σύνθετων επικαλύψεων.
- Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάβρωσης στις επικαλύψεις Ti, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu, καθώς και πειράματα τριβής στις επικαλύψεις Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu, δηλαδή πειράματα για τα οποία η βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερος περιορισμένη για τις επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού.
- Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάστηκαν σε συναντήσεις του Cold Spray Club<sup>1</sup>, συμμετέχοντας και συμβάλλοντας έτσι σε θέματα που αφορούν τις εξελίξεις της τεχνικής και των επικαλύψεων που παράγονται από αυτήν.

---

<sup>1</sup> Το Cold Spray Club διοργανώνεται από τη Σχολή MINES Paris (École Nationale Supérieure des Mines de Paris, ερευνητικό κέντρο “Competence Center for Spray Processing” και “Centre des Matériaux”) και τα μέλη του προέρχονται από την ακαδημαϊκή κοινότητα, αλλά και τη βιομηχανία. Το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. αποτελεί ιδρυτικό μέλος του Club.



### 7.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη διατριβή αυτή, μπορεί να επεκταθεί σε διάφορες κατευθύνσεις:

- Καταρχάς, μπορεί να διερευνηθεί ο ψεκασμός με φορητό σύστημα ψυχρού ψεκασμού (σύστημα χαμηλής πίεσης) των υλικών που μελετήθηκαν (Cu, CoNiCrAlY, Ti και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ο επιτυχής ψεκασμός θα διευρύνει το πεδίο εφαρμογών της τεχνικής, καθώς ο απλούστερος και μικρότερος σε όγκο εξοπλισμός θα επιτρέψει τον επί τόπου ψεκασμό ενός εξαρτήματος. Στη συνέχεια, μπορεί να γίνει σύγκριση και αξιολόγηση των δύο συστημάτων ψυχρού ψεκασμού (υψηλής και χαμηλής πίεσης) και να προσδιοριστούν οι εφαρμογές για τις οποίες ενδείκνυται το καθένα.
- Η βοηθητική χρήση του laser στον ψυχρό ψεκασμό θα μπορούσε να αποτελέσει ένα πολύ ενδιαφέρον πεδίο έρευνας, καθώς τα μέχρι τώρα αποτελέσματα από άλλους ερευνητές είναι ενθαρρυντικά. Προτείνεται η χρήση του laser για την προθέρμανση του υποστρώματος, ιδιαίτερα για τις περιπτώσεις ψεκασμού κράματος CoNiCrAlY και τιτανίου. Αποδείχθηκε ότι ήταν δύσκολο να ψεκαστούν τα υλικά αυτά με τις συγκεκριμένες συνθήκες και πιθανόν η χρήση του laser να συντελέσει στο σχηματισμό επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. πιο συμπαγείς).
- Μία ακόμη προσέγγιση για πιθανά καλύτερα αποτελέσματα στον ψυχρό ψεκασμό των δύο αυτών υλικών (CoNiCrAlY και Ti) θα μπορούσε να είναι η χρήση διαφόρων παραμέτρων ψεκασμού:
  - η χρήση του ηλίου ως αερίου διεργασίας, ώστε να επιτευχθούν υψηλότερες ταχύτητες σωματιδίων. Μάλιστα, η ανακύκλωση του ηλίου θα καταστήσει πιο οικονομική τη χρήση του.
  - Επίσης, για τη μείωση του πορώδους της επικάλυψης τιτανίου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σκόνη με σωματίδια μικρότερου μεγέθους και με μικρό εύρος κατανομής μεγέθους, που μπορούν να παραμορφωθούν πιο εύκολα.
  - Από άλλους ερευνητές έχει διαπιστωθεί πως η αύξηση της θερμοκρασίας (περισσότερη ενέργεια στη σκόνη) και η μείωση της απόστασης ψεκασμού (περιορισμός της μείωσης της ταχύτητας των σωματιδίων κατά την πτήση) επιδρούν θετικά στη μείωση του πορώδους.

Συνεπώς, η διερεύνηση των παραμέτρων ψεκασμού μπορεί να αποτελέσει πεδίο επέκτασης της έρευνας της διατριβής αυτής. Βέβαια, οι πορώδεις επικαλύψεις τιτανίου μπορούν να εφαρμοστούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Σε τέτοιου είδους εφαρμογές π.χ. εμφυτεύματα, το πορώδες χρειάζεται για την καλύτερη σύνδεση με τα οστά και τους ιστούς. Οπότε, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθούν και οι υπόλοιπες

προδιαγραφές που θα πρέπει να πληρούνται για αυτές τις χρήσεις των επικαλύψεων τιτανίου.

- Η έρευνα στον τομέα των σύνθετων μεταλλο-κεραμικών επικαλύψεων μπορεί να διευρυνθεί σε διάφορους συνδυασμούς υλικών πέρα από το  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ , με σημαντικές προοπτικές για βιομηχανική αξιοποίηση. Για παράδειγμα, προτείνεται η μελέτη της μικροδομής και της συμπεριφοράς σε τριβή-φθορά των σύνθετων  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}+\text{SiC}$ . Τα σύνθετα αυτά μπορούν να εφαρμοστούν σε τομείς στους οποίους οι τριβολογικές ιδιότητες των υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντικές (αυτοκινητοβιομηχανία, αεροναυπηγική). Επιπλέον, μπορεί να μελετηθεί η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των επικαλύψεων  $\text{Cu}$  και  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ , υλικών που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ανάλογες εφαρμογές και αναμένεται να έχουν πολύ καλά αποτελέσματα.
- Για την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού τιτανίου θα μπορούσε να μελετηθεί η συμπεριφορά σε θερμοκρασία  $37^\circ\text{C}$  (ανθρώπινου σώματος) και σε διαλύματα που προσομοιάζουν τις συνθήκες στον ανθρώπινο οργανισμό (π.χ. διαλύματα Hank ή διαλύματα Ringer). Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά σε διάβρωση μέσω ανοδικής πόλωσης δοκιμίων με άλλες σύνθετες επικαλύψεις, όπως  $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  σε συνθήκες που να συνδυάζουν τριβή-φθορά και διάβρωση (erosion).



**BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Ελληνική βιβλιογραφία

- [**Ζωΐκης 2010**] Α. Ζωΐκης-Καραθανάσης, Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010.
- [**Καραντώνης**] Α. Καραντώνης, Δ. Δραγατογιάννης, «Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης», <http://users.ntua.gr/antkar/>.
- [**Κουλουμπή**] Ν. Κουλουμπή, Α. Καραντώνης, Ε. Ντάφλου, Ε. Ρακαντά, «Προσδιορισμός της μορφής και της ταχύτητας διάβρωσης μετάλλων με τη μέθοδο ανάλυσης ηλεκτροχημικού θορύβου», <http://users.ntua.gr/antkar/>.
- [**Λεκάτου κ.ά. 2009**] Α. Λεκάτου, Δ. Σιούλας, Δ. Γριμανέλης, Α. Καρανίκα, Α.Ε. Καραντζαλης, Αντίσταση σε διάβρωση νανο-κρυσταλλικών μεταλλο-κεραμικών επικαλύψεων σε θαλασσινό περιβάλλον, 5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, 22-23 Οκτωβρίου 2009, Αθήνα, Πρακτικά συνεδρίου (σε CD-ROM).
- [**Παντελής κ.ά. 2012**] Δ. Ι. Παντελής, Θ. Τσιούρβα, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις του μαθήματος «Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών και μηχανολογικών κατασκευών», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
- [**Σπανού 2010**] Σ. Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO<sub>2</sub> επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010.
- [**Χρυσουλάκης κ.ά. 1996**] Γ. Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996, σελ. 31, 34-35, 37-39, 43, 52, 72, 225-233, 432, 455, 457, 459, 461-462, 568, 578-580, 582.

Αγγλική βιβλιογραφία**A**

- [**Adjelsztajn et al. 2002**] L. Adjelsztajn, J. A. Picas, G. E. Kim, F. L. Bastian, J. Schoenung, V. Provenzano, Oxidation behaviour of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder, Materials Science and Engineering A, vol. 338, 2002, pp. 33-43.
- [**Airproducts**] <http://www.airproducts.com>, Technical paper, Thermal spraying
- [**Ajdelsztajn et al. 2006**] L. Ajdelsztajn, A. Zúñiga, B. Jodoin, E. J. Lavernia, Cold gas dynamic spraying of a high temperature Al alloy, Surface & Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 2109-2116.
- [**Akhtar et al. 2009**] F. Akhtar, S. J. Askari, K. A. Shah, X. Du, S. Guo, Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites, Materials Characterization, vol. 60, 2009, pp. 327-336.
- [**Alfantazi et al. 2009**] A. M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Materials and Design, vol. 30, 2009, pp. 2425-2430.

[Assadi et al. 2003a] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, in: P. Heinrich (Ed.), Proc. 6. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding, Germany, November 27-28, 2003, Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V., Unterschleißheim, Germany, 2003, p.49.

[Assadi et al. 2003b] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia, vol. 51, 2003, pp. 4379-4394.

[ASM1] Metals Handbook, Metallography and microstructures, Ninth edition, vol. 9, ASM, pp. 458.

[ASM2] ASM Handbook, vol. 13A, Corrosion, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003.

[ASM3] ASM Material Data Sheet, <http://asm.matweb.com>

[ASM4] ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, vol. 7, 1998.

[ASTM] ASTM G99-95a Standard, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on Disc Apparatus, ASTM International.

## B

[Bacarella et al. 1973] A. Bacarella, J. Griesss, Anodic dissolution of Cu in flowing NaCl solutions between 25 and 175°C, J. Electrochem. Soc., vol. 120, 1973, pp. 459-465.

[Bae et al. 2008] G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, C. Lee, Impact behavior characterization of engineering metals in kinetic spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Barradas et al. 2005] S. Barradas, R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, M. Ducos, Application of laser shock adhesion testing to the study of the interlamellar strength and coating-substrate adhesion in cold-sprayed copper coating of aluminum, Surface & Coatings Technology, vol. 197, 2005, pp. 18-27.

[Barradas et al. 2007] S. Barradas, V. Guipont, R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, M. Ducos: Laser shock flier impact simulation of particle – substrate interactions in cold spray, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16(4), 2007, pp. 475-479.

[Basak et al. 2008] A. K. Basak, S. Achanta, J.-P. Celis, M. Vardavoulias, P. Matteazzi, Structure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured alumina and FeCuAl-alumina cermet coatings, Surface & Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 2368-2373.

[Baufeld et al. 2005] B. Baufeld, M. Schmücker, Microstructural evolution of a NiCoCrAlY coating on an IN100 substrate, Surface & Coatings Technology, vol. 199, 2005, pp. 49-56.

[Bhushan 2002] B. Bhushan, Introduction to tribology, John Wiley & Sons inc., Ohio, 2002, pp. 100, 346-347.

[Bloese et al. 2003] R. E. Bloese, T. J. Roemmer, R. T. Nichols, A. J. Mayers, D. E. Beatty, Automated cold spray system: description of equipment and performance data, Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 103-111.



[**Blose et al. 2005a**] R. E. Blose, D. Vasquez, W. Kratochvil, Metal passivation to resist corrosion using the cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[**Blose 2005b**] R. E. Blose, Spray forming titanium alloys using the cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[**Bolton 1989**] W. Bolton, Newnes Engineering Materials, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1989.

[**Borchers et al. 2003**] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye, Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings, Journal of Applied Physics, vol. 93(12), 2003, pp. 10064-10070.

[**Borchers et al. 2004**] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Microstructural bonding features of cold sprayed face centered cubic metals, Journal of Applied Physics, vol. 96(8), 2004, pp. 4288-4292.

[**Borchers et al. 2005**] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Formation of dislocation loops by ultra-high strain rate deformation during cold spraying, Acta Materialia, vol. 53, 2005, pp. 2991-3000.

[**Bray et al. 2009**] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neil, The laser-assisted cold spray process and deposit characterization, Surface & Coatings Technology, vol. 203, 2009, pp. 2851-2857.

[**Bruzzone et al. 2008**] A.A.G. Bruzzone, H. L. Costa, P.M. Lonardo, D.A. Lucca, Advances in engineered surfaces for functional performance, CIRP Annals-Manufacturing Technology, vol. 57, 2008, pp. 750-769.

[**Burns et al. 2004**] A. J. Burns, R. Subramanian, B. W. Kempshall, Y. H. Sohn, Microstructure of as-coated thermal barrier coatings with varying lifetimes, Surface & Coatings Technology, vol. 177-178, 2004, pp.89-96.

[**Buzdygar et al. 2008**] T. Buzdygar, A. Kashirin, O. Klyuev, A. Shkodkin, Sealing up the holes by gas dynamic spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal Spray Crossing Borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

## C

[**Cadney et al. 2008**] S. Cadney, M. Brochu, P. Richer, B. Jodoin, Cold gas dynamic spraying as a method for freeforming and joining materials, Surface & Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 2801-2806.

[**Calla et al. 2004**] E. Calla, D. G. McCartney, P. H. Shipway, Deposition of copper by cold gas dynamic spraying: an investigation of dependence of microstructure and properties of the deposits on the spraying conditions, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Calla et al. 2005**] E. Calla, D. G. McCartney, P. H. Shipway, Effect of heat treatment on the structure and properties of cold sprayed copper, Proc. of International Thermal Spray

Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Calla et al. 2006] E. Calla, D. G. McCartney, P. H. Shipway, Effect of deposition conditions on the properties and annealing behavior of cold-sprayed copper, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 15(2), 2006, pp. 255-262.

[Champagne et al. 2005] V. K. Champagne, Jr., D. Helfritsch, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz, Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 14(3), 2005, pp. 330-334.

[Champagne et al. 2008] V. Champagne, D. Helfritsch, Electromagnetic interference shielding by the cold spray particle deposition of an aluminum-alumina matrix, *Journal of Advanced Materials*, vol. 40, No.1, 2008, pp. 20-26.

[Chemeurope] [www.chemeurope.com](http://www.chemeurope.com)

[Cheng et al. 2001] G. Z. Cheng, D. Fray, T. W. Farthing, Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32B, 2001, pp. 1041-1052.

[Cheng 2004] O. Cheng, Equipment engineering and process control for cold spraying, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[Cheng et al. 2005] X. Cheng, S. G. Roscoe, Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins, *Biomaterials*, vol. 26, 2005, pp. 7350-7356.

[Chidambaram et al. 2004] D. Chidambaram, C. R. Clayton, M. R. Dorfman, Evaluation of the electrochemical behavior of HVOF-sprayed alloy coatings, *Surface & Coatings Technology*, vol. 176, 2004, pp. 307-317.

[Cizek et al. 2007] J. Cizek, K. A. Khor, Z. Prochazka, Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C*, vol. 27, 2007, pp. 340-344.

[Copper Tube Handbook, 2010] The Copper Tube Handbook, Copper Development Association Inc., New York, 2010.

[Corrosion 1995] K.R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for science and engineering, Longman Scientific & Technical, Longman Group Limited, England, 1995, pp. 69-76, 91-102, 106, 109-110, 116.

[Corrosion 2007] Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Ed. D. Feron, European Federation of Corrosion Publications, No 50, Woodhead Publishing in Materials, England, 2007, pp. 3-4, 47-49.

[CSM 2002] CSM Instruments, Overview of Mechanical Testing Standards, Applications Bulletin, No 18, September 2002.

[CSM 2005] CSM Instruments SA, High temperature tribometer hardware manual, R0.0.1 December 2005, pp. 19.

## D

[**Davis 2004**] J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, USA, 2004, pp. 3-13, 78, 80-82.

[**Dorfman 2002**] M. R. Dorfman, Thermal spray processes, Advanced Materials & Processes, vol. 160(8), 2002, pp. 47-49.

[**Ducos 2010**] M. Ducos, Le procede cold spray, Presentation during the Cold spray club meeting, Ecole des Mines de Paris, January 15 2010.

Fremat GmbH Freiberg

Centre de Projeció Tèrmica (CPT), Universitat de Barcelona, Spain

[**Dunlap et al. 2002**] M. Dunlap, G. Meng, Oxygen in atomized MCrAlY powder and its effect on HVOF coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 465-469 (CD).

[**Dykhuisen et al. 1998**] R. C. Dykhuisen, M. F. Smith, Gas dynamic principles of cold spray, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 7(2), 1998, pp. 205-212.

[**Dykhuisen et al. 1999**] R. C. Dykhuisen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang, S. Sampath, Impact of high velocity cold spray particles, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 8(4), 1999, pp. 559-564.

[**Dykhuisen et al. 2003**] R. C. Dykhuisen, R. A. Neiser, Optimizing the cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 19-26 (CD).

## E

[**EN657: 2005**] European Committee for Standardization, EN 657, March 2005.

## F

[**Fervel et al. 1999**] V. Fervel, B. Normand, C. Coddet, Tribological behavior of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based cermet coatings, Wear, vol. 230, 1999, pp.70-77.

[**FNE-Freiberg**] Cold gas spraying, a new quality in the coating technology, FNE Forschungsinstitut für Nichteisen-Metalle Freiberg GmbH.

[**Fukanuma et al. 2004**] H. Fukanuma, N. Ohno, A study of adhesive strength of cold spray coatings, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Fukumoto et al. 2007a**] M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto, M. Izawa, Deposition behavior of sprayed metallic particle on substrate surface in cold spray process, Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 96-101 (CD).

[**Fukumoto et al. 2007b**] M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto, M. Izawa, Effect of substrate temperature on deposition behavior of copper

particles on substrate surfaces in the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16(5-6), 2007, pp. 643-650.

**[Fukumoto et al. 2008]** M. Fukumoto, H. Terada, K. Satoh, M. Mashiko, M. Yamada, E. Yamaguchi, Improvement in deposition efficiency of copper particles onto metallic substrate in cold spray process, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

## G

**[Gao et al. 2008]** P. Gao, G. Yang, C. Li, C. Li, Preparation of multimodal structured WC-12Co deposits by cold spraying, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

**[Gärtner et al. 2003]** F. Gärtner, C. Borchers, T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. Assadi, Numerical and microstructural investigations of the bonding mechanisms in cold spraying, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 1-8 (CD).

**[Gärtner et al. 2004]** F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, T. Schmidt, T. Stoltenhoff, *Proc. 18th International Conference on Surface Modification Technologies*, France, 2004.

**[Gärtner et al. 2005]** F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye, The cold spray process and its potential for industrial applications, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!*, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

**[Gärtner et al. 2006a]** F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, M. Koçak, Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, 2006, pp. 6770-6782.

**[Gärtner et al. 2006b]** F. Gärtner, H. Kreye, T. Schmidt, T. Stoltenhoff, H. Assadi, Bonding mechanisms and applications of cold spraying, *Proc. of Surface Modification Technologies XVIII*, (Ed.) T.S. Sudarshan, M. Jeandin, J.J. Stiglich, ASM International, Materials Park, Ohio and IOM Communications Ltd., UK. 2006, pp. 35-43.

**[Gärtner et al. 2006c]** F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye, The cold spray process and its potential for industrial applications, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 15(2), 2006, pp. 223- 232.

**[Gilmore et al. 1999]** D. L. Gilmore, R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, T. J. Roemer, M. F. Smith, Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8(4), 1999, pp. 576-582.

**[Gordon]** Gordon England Surface Engineering Forum, <http://www.gordonengland.co.uk>

**[Grujicic et al. 2003]** M. Grujicic, J. R. Saylor, D. E. Beasley, W. S. DeRosset, D. Helfritch, Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Applied Surface Science*, vol. 219, 2003, pp. 211-227.

[Grujicic et al. 2004] M. Grujicic, C. L. Zhao, C. Tong, W. S. DeRosset, D. Helfritch, Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials Science and Engineering*, vol. A368, 2004, pp. 222-230.

[Guo et al. 2008] X. Guo, G. Zhang, H. Liao, C. Coddet, W. Li, Y. Gao, Microstructures and tribological performances of cold sprayed tin-bronze based composite coatings, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Guo et al. 2009] X. Guo, G. Zhang, W. Li, Y. Gao, H. Liao, C. Coddet, Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings, *Applied Surface Science*, vol. 255, 2009, pp. 3822-3828.

## H

[Hall et al. 2008] A. Hall, P. Yang, L. Brewer, T. Buchheit, T. Roemer, Preparation and mechanical properties of cold sprayed nanocrystalline aluminum, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Han et al. 2004] T. Han, Z. Zhao, B. A. Gillispie, J. R. Smith, A fundamental study of the kinetic spray process, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application*, Osaka, Japan, 2004, CD.

[Haynes et al.2003] J. Haynes, J. Karthikeyan, Cold spray copper application for upper stage rocket engine design, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 79-83 (CD).

[Hehmann et al. 2006] W. F. Hehmann, H. Yiping, F. Renteria: EP1634976A, 2006.

[Higuera et al. 2006] V. Higuera, F.J. Belzunce, J. Riba, Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a CoNiCrAlY coating, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, 2006, pp. 5550-5556.

[Holmberg et al. 1994] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 34, 45, 47, 121-122.

[Hsu et al. 2004] R. W.-W. Hsu, C.-C. Yang, C.-A. Huang, Y.-S. Chen, Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering A*, vol. 380, 2004, pp. 100-109.

[Hutchings 1994] I. M. Hutchings, *Wear-resistant materials: into the next century*, *Materials Science and Engineering A*, vol. 184, 1994, pp. 185-195.

[Hutchings 1995] M. Hutchings, *Tribology, friction and wear of engineering materials*, 1995.

## I

[Ichikawa et al. 2007a] Y. Ichikawa, K. Ogawa, M. Nivard, L. Berthe, M. Boustie, M. Ducos, S. Barradas, M. Jeandin, Adhesion study of cold-sprayed CoNiCrAlY-Mo coating of Inconel 625 using the Laser shock adhesion test (LASAT), *Materials Science Forum*, vols. 539-543, 2007, pp.1086-1091.



[Ichikawa et al. 2007b] Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa, T. Shoji, S. Barradas, M. Jeandin, M. Boustie, Deposition mechanisms of cold gas dynamic sprayed MCrAlY coatings, Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 54-59 (CD).

[Ichikawa et al. 2008] Y. Ichikawa, T. Miyazaki, K. Ogawa, T. Shoji, M. Jeandin, Deposition mechanism of cold sprayed MCrAlY coatings focused on nanostructure, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Iglesias et al. 2007] P.Iglesias, M.D. Bermudez, W. Moscoso, B.C. Rao, M.R. Shankar, S. Chandrasekar, Friction and wear of nanostructured metals created by large strain extrusion machining, Wear, vol. 263, 2007, pp. 636-642.

[Ionescu] D.Ionescu, B. Popescu, I. Demetrescu, The kinetic parameters in electrochemical behaviour of titanium in artificial saliva, www.chimie.unibuc.ro

[Inagaki et al. 2001] M. Inagaki, Y. Yokogawa, T. Kameyama, Apatite/titanium composite coatings on titanium or titanium alloy by RF plasma-spraying process, Thin Solid Films, vol. 386, 2001, pp. 222-226.

[Irissou et al. 2007a] E. Irissou, B. Arsenault, Corrosion study of cold sprayed aluminum coatings onto Al 7075 alloy, Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, pp. 549-554 (CD).

[Irissou et al. 2007b] E. Irissou, J.-G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, Investigation of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coating formation and properties, Journal of Thermal Spray Technology, vol.16(5-6), 2007, pp. 661-668.

[Isoyama et al. 2003] K. Isoyama, J. Kawakita, S. Kuroda, H. Yumoto, Key factors for dense copper coating by HVOF spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 755-762 (CD).

[Itoh et al. 2000] Y. Itoh, M. Saitoh, M. Tamura, Characteristics of MCrAlY coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel spraying system, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, vol. 122, 2000, pp. 43-49.

## J

[Ji et al. 1991] H. Ji, P. M. Marquis, Characterization of plasma-sprayed titanium coatings on stainless steel, Surface & Coatings Technology, vol. 45, 1991, pp. 121-127.

[Jodoin et al. 2002] B. Jodoin, Cold spray nozzle Mach number limitation, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 11(4), 2002, pp. 496-507.

[Jodoin et al. 2006a] B. Jodoin, F. Raletz, M. Vardelle, Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method, Surface & Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp. 4424-4432.

[**Jodoin et al. 2006b**] B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E. Sansoucy, A. Zúñiga, P. Richer, E. J. Lavernia, Effect of particle size, morphology and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminium alloy coatings, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2006, pp. 3422-3429.

[**Jones 1996**] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2<sup>nd</sup> edition, Prentice Hall Inc., Upper Saddle river, 1996, pp. 366.

## K

[**Kairet et al. 2006**] T. Kairet, G. Di Stefano, M. Degrez, F. Campana, J.-P. Janssen, Comparison between coatings from two different copper powders: mechanical properties, hardness and bond strength, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006*, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[**Kairet et al. 2007**] T. Kairet, M. Degrez, F. Campana, J.-P. Janssen, Influence of the powder size distribution on the microstructure of cold sprayed copper coatings studied by X-Ray diffraction, *Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 25-30 (CD).

[**Karthikeyan et al. 2001**] J. Karthikeyan, C.M. Kay, J. Lindemann, R.S. Lima, C.C. Berndt, Cold sprayed nanostructured WC-Co, *Thermal Spray 2001: New surfaces for a new millennium*, (Ed.) C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001, pp. 383-387.

[**Karthikeyan et al. 2003**] J. Karthikeyan, C. M. Kay, Cold spray technology: an industrial perspective, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 117-121 (CD).

[**Karthikeyan 2004a**] J. Karthikeyan, Cold spray technology: international status and USA efforts, ASB Industries Inc., 2004.

[**Karthikeyan et al. 2004b**] J. Karthikeyan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, N. Munroe, Microstructural and electrochemical characterization of cold-sprayed 1100 aluminum coating, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application*, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Karthikeyan 2007**] J. Karthikeyan, Development of oxidation resistant coatings on GRCop-84 substrates by cold spray process, ASB Industries Inc., NASA/CR-2007-214706, 2007.

[**Karthikeyan et al. 2008**] J. Karthikeyan, C. M. Kay, High pressure cold spray produced bulk forms, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Kashirin et al. 2004**] A. I. Kashirin, O. F. Kljuev, A. V. Shkodkin, Method for applying sealing coating with low gas permeability, US Patent 6756073, 2004.

[**Kawakita et al. 2006a**] J. Kawakita, K. Isoyama, S. Kuroda, H. Yumoto, Effects of deformability of HVOF sprayed copper particles on the density of resultant coatings, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, 2006, pp. 4414-4423.

- [**Kawakita et al. 2006b**] J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo, H. Fukanuma, Dense titanium coatings by modified HVOF spraying, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2006, pp. 1250-1255.
- [**Ki Kang et al. 2003**] H.-Ki Kang, S. Bong Kang, Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, *Scripta Materialia*, vol. 49, 2003, pp. 1169-1174.
- [**Kim et al. 2005a**] H.-J. Kim, C.-H. Lee, S.-Y. Hwang, Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition, *Surface & Coatings Technology*, vol. 191, 2005, pp. 335-340.
- [**Kim et al. 2005b**] H.-J. Kim, C.-H. Lee, S.-Y. Hwang, Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition, *Material Science and Engineering A*, vol. 391, 2005, pp. 243-248.
- [**Kim et al. 2008**] H. J. Kim, X. J. Ning, D.J. Jung, C. Lee, Characteristics and heat treatment of cold-sprayed Al-Sn binary alloy coatings, *Proc. of International Thermal Spray Conference ITSC 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.
- [**King et al. 2008a**] P. King, S. Zahiri, M. Jahedi, Copper particle impact onto aluminium by cold spray, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.
- [**King et al. 2008b**] P. C. King, S. H. Zahiri, M. Jahedi, Focused ion beam micro-dissection of cold sprayed particles, *Acta Materialia*, vol. 56, 2008, pp. 5617-5626.
- [**King et al. 2010**] P. C. King, M. Jahedi, Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, *Applied Surface Science*, vol. 256, 2010, pp. 1735-1738.
- [**Klinkov et al. 2005**] S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, M. Rein, Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena, *Aerospace Science and Technology*, vol. 9, 2005, pp. 582-591.
- [**Koivuluoto et al. 2007**] H. Koivuluoto, J. Lagerbom, P. Vuoristo, Microstructural studies of cold sprayed copper, nickel, and nickel-30% copper coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16(4), 2007, pp. 488-497.
- [**Koivuluoto et al. 2008**] H. Koivuluoto, J. Lagerbom, M. Kylmälahti, P. Vuoristo, Microstructure and mechanical properties of Low-Pressure Cold Sprayed (LPCS) coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17(5-6), 2008, pp. 721-727.
- [**Kok et al. 2007**] M. Kok, K. Ozdin, Wear resistance of aluminium alloy and its composites reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 183, 2007, pp. 301-309.
- [**Kosarev et al. 2003**] V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. P. Alkhimov, A. N. Papyrin, On some aspects of gas dynamics of the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 12(2), 2003, pp. 265-281.
- [**Kosarev et al. 2007**] V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. A. Sova, Recently patented facilities and applications in cold spray engineering, vol. 1, 2007, pp. 35-42.
- [**Kroemmer et al. 2003**] W. Kroemmer, P. Heinrich, P. Richter, Cold spraying-equipment and application trends, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003*:

Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 97-102 (CD).

[Kroemmer et al. 2006] W. Kroemmer, P. Heinrich, Cold spraying-potential and new application ideas, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[Kulmala et al. 2008a] M. Kulmala, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Influence of laser irradiation on formation of low-pressure cold sprayed coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal Spray Crossing Borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Kulmala et al. 2008b] M. Kulmala, P. Vuoristo, Influence of process conditions in laser-assisted low-pressure cold spraying, Surface & Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 4503-4508.

[Kumar et al. 2008] S. Kumar, G. Bae, S. Yoon, J. Kim, C. Lee, Effect of substrate roughness on the deposition behavior of kinetic sprayed copper particles on copper substrate, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Kumar et al. 2009] S. Kumar, G. Bae, C. Lee, Deposition characteristics of copper particles on roughened substrates through kinetic spraying, Applied Surface Science, vol. 255, 2009, pp. 3472-3479.

## L

[Lagerbom et al. 2005] J. Lagerbom, H. Mäkinen, P. Vuoristo, Effect of heat treatment on properties of cold sprayed coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Lauricella et al. 2003] F. Lauricella, S. Jaynes, Helium recovery: design considerations for cold spray systems, Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 113-116 (CD).

[Leco] Metallography principles and procedures, Leco Corporation, [www.leco.com](http://www.leco.com)

[Lee et al. 2005] H. Y. Lee, S. H. Jung, S. Y. Lee, Y. H. You, K. H. Ko, Correlation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and interface of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by cold spray, Applied Surface Science, vol. 252, 2005, pp. 1891-1898.

[Lee et al. 2007] J. Lee, S. Shin, H. Kim, C. Lee, Effect of gas temperature on critical velocity and deposition characteristics in kinetic spraying, Applied Surface Science, vol. 253, 2007, pp. 3512-3520.

[Lekka et al. 2009] M. Lekka, D. Koumoulis, N. Kouloumbi, P.L. Bonora, Mechanical and anticorrosive properties of copper matrix micro- and nano-composite coatings, Electrochimica Acta, vol. 54, 2009, pp. 2540-2546.

- [Leyman et al. 2009] P. F. Leyman, V.K. Champagne, Cold spray process development for the reclamation of the apache helicopter mast support, U.S. Army Research Laboratory, ARL-TR-4922, 2009.
- [Li et al. 2002a] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y. Matsunaga, K. Nakagawa, Self-strengthening of the adhesion of HVOF sprayed MCrAlY coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 476-482 (CD).
- [Li et al. 2002b] C.-J. Li, W.-Y. Li, Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition, Surface & Coatings Technology, vol. 162, 2002, pp. 31-41.
- [Li et al. 2003a] C.-J. Li, W.-Y. Li, Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying, Surface & Coatings Technology, vol. 167, 2003, pp. 278-283.
- [Li et al. 2003b] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang, H. Fukunuma, Effect of spray angle on deposition characteristics in cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 91-96 (CD).
- [Li et al. 2004a] C.-J. Li, G.-J. Yang, X.-C. Huang, W.-Y. Li, A. Ohmori, Formation of TiO<sub>2</sub> photocatalyst through cold spraying, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.
- [Li et al. 2004b] C.-J. Li, W.-Y. Li, H. Fukunuma, Impact fusion phenomenon during cold spraying of zinc, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.
- [Li et al. 2004c] C.-J. Li, W.-Y. Li, W.-H. Ma, H. Fukunuma, Characterization of microstructure of nanostructured Fe-Si coating deposited by cold spraying, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.
- [Li et al. 2005a] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, H. Fukunuma, A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying, Thin Solid Films, vol. 489, 2005, pp. 79-85.
- [Li et al. 2005b] W.-Y. Li, C.-J. Li, Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.
- [Li et al. 2006a] W.-Y. Li, H. Liao, H.-T. Wang, C.-J. Li, G. Zhang, C. Coddet, Optimal design of a convergent-barrel cold spray nozzle by numerical method, Applied Surface Science, vol. 253, 2006, pp. 708-713.
- [Li et al. 2006b] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, G. Li, C. Coddet, X. Wang, On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying, Applied Surface Science, vol. 253, 2006, pp. 2852-2862.



- [Li et al. 2006c] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao, Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.15(2), 2006, pp. 206-211.
- [Li et al. 2006d] C. -J. Li, W. -Y. Li, H. Liao, Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 15(2), 2006, pp. 212-222.
- [Li et al. 2007a] W.-Y. Li, C. Zhang, X. P. Guo, L. Dembinski, H. Liao, C. Coddet, C.-J. Li, Impact fusion of particle interfaces in cold spraying and its effect on coating microstructure, *Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 60-65 (CD).
- [Li et al. 2007b] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, H.-S. Bang, C. Coddet, Numerical simulation of deformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying, *Applied Surface Science*, vol. 253, 2007, pp. 5084-5091.
- [Li et al. 2007c] W.-Y. Li, C. Zhang, H.-T. Wang, X. P. Guo, H. L. Liao, C.-J. Li, C. Coddet, Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying, *Applied Surface Science*, vol. 253, 2007, pp. 3557-3562.
- [Li et al. 2007d] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao, C. Coddet, Effect of heat treatment on the microstructure and microhardness of cold-sprayed tin bronze coating, *Applied Surface Science*, vol. 253, 2007, pp. 5967-5971.
- [Li et al. 2007e] W.-Y. Li, C. Zhang, X. Guo, C.-J. Li, H. Liao, C. Coddet, Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying, *Applied Surface Science*, vol. 254, 2007, pp. 517-526.
- [Li et al. 2008a] W.-Y. Li, C. Zhang, X. P. Guo, G. Zhang, H. L. Liao, C.-J. Li, C. Coddet, Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying, *Materials and Design*, vol. 29, 2008, pp. 297-304.
- [Li et al. 2008b] W.-Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet, Characterizations of cold-sprayed nickel alumina composite coating with relatively large nickel-coated alumina powder, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, 2008, pp. 4855-4860.
- [Li et al. 2009] W.-Y. Li, C. Zhang, C.-J. Li, H. Liao, Modelling aspects of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.18(5-6), 2009, pp. 921-933.
- [Li et al. 2010] W.-Y. Li, C.-J. Li, H. Liao, Significant influence of particle oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings, *Applied Surface Science*, vol. 256, 2010, pp. 4953-4958.
- [Licenz] <http://www.licenz.ru>, LICENSINTORG, Moscow, Russia
- [Lima et al. 2002a] R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, Deposition efficiency, mechanical properties and coating roughness in cold-sprayed titanium, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, 2002, pp. 1687-1689.

[Lima et al. 2002b] R. S. Lima, J. Karthikeyan, C. M. Kay, J. Lindemann, C.C. Berndt, Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings, *Thin Solid Films*, vol. 416, 2002, pp. 129-135.

[Liu et al. 2004] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, R 47, 2004, pp. 49-121.

[Lynn et al. 2002] A. K. Lynn, D. L. DuQuesnay, Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V, Part 2: the effects of post-deposition heat treatment at low temperatures, *Biomaterials*, vol. 23, 2002, pp. 1947-1953.

## M

[Maev et al. 2006] R. Gr. Maev, Ev. Leshchinsky, Low pressure gas dynamic spray: shear localization during particle shock consolidation, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006*, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[Maev et al. 2008] R. Maev, M. Beneteau, W. Birtch, J. Villafuerte, K. Y. Sastry, V. Leshchynsky, Low pressure cold gas dynamic spray and post-spray heat treatment of composite coatings, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Mahesh et al. 2009] R. A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash, Microstructural characteristics and mechanical properties of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 468, 2009, pp. 392-405.

[Mäkinen et al. 2006] H. Mäkinen, J. Lagerbom, P. Vuoristo, Mechanical properties and corrosion resistance of cold sprayed coatings, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006*, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[Mäkinen et al. 2007] H. Mäkinen, J. Lagerbom, P. Vuoristo, Adhesion of cold sprayed coatings: effect of powder, substrate and heat treatment, *Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 31-36 (CD).

[Marrocco et al. 2005] T. Marrocco, D.G. McCartney, P.H. Shipway, A.J. Sturgeon, Production of titanium deposits by cold gas dynamic spray, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!*, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Marrocco et al. 2006] T. Marrocco, D. G. McCartney, P. H. Shipway, A. J. Sturgeon, Production of titanium deposits by cold gas dynamic spray: numerical modeling and experimental characterization, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 15(2), 2006, pp. 263-272.

[Marx et al. 2005] S. Marx, A. Paul, A.Köhler, G. Hüttl, Cold spraying-innovative layers for new applications, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!*, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[**McCune et al. 1996**] R. C. McCune, W. T. Donlon, E. L. Cartwright, A. N. Papyrin, E. F. Rybicki, J. R. Shadley, Characterization of copper and steel coatings made by the Cold Gas-Dynamic Spray Method, Thermal Spray: Practical solutions for engineering problems, C. C. Berndt (Ed.), Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 1996, pp. 397-403.

[**McCune et al. 2000**] R. C. McCune, W. T. Donlon, O. O. Popoola, E. L. Cartwright, Characterization of copper layers produced by cold gas-dynamic spraying, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 9(1), 2000, pp. 73-82.

[**Medeliene et al. 2008**] V. Medeliene, A. Kosenko, Structural and functional properties of electrodeposited copper metal matrix composite coating with inclusions of WC, Materials Science, vol. 14(1), 2008, pp. 29-33.

[**Metal Pass**] Metal Pass, Metal technical and business papers and mill process modeling, <http://metalpass.com>

[**Metals**] <http://metals.about.com>

[**MIL-STD-3021**] Manufacturing process standard, Materials deposition, cold spray, Department of Defense, United States of America, August 2008, MIL-STD-3021.

[**Mondoux et al. 2004**] J. Mondoux, B. Jodoin, L. Adjelsztajn, J. M. Schoenung, G. E. Kim, Nanostructured aluminum coatings produced using cold spraying technology, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Morelli et al. 2003**] D. T. Morelli, A. A. Elmoursi, T. H. VanSteenkiste, D. W. Gorkiewicz, D. Gillispie, Kinetic spray of aluminum metal matrix composites for thermal management applications, Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 85-90 (CD).

[**Morks et al. 2007a**] M. F. Morks, A. Kobayashi, Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Materials Science and Engineering B, vol. 139, 2007, pp. 209-215.

[**Morks et al. 2007b**] M. F. Morks, A. Kobayashi, Effect of gun current on the microstructure and crystallinity of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Applied Surface Science, vol. 253, 2007, pp. 7136-7142.

## N


[**Na et al. 2008**] H. Na, G. Bae, S. Kumar, C. Lee, H. J. Kim, Manufacturing of diamond abrasive wheel from Ni coated diamond/bronze composite feedstock through kinetic spray technology, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Neville et al. 1996**] A. Neville, T. Hodgkiess, Corrosion behaviour and microstructure of two thermal spray coatings, Surface Engineering, vol. 12(4), 1996, pp. 303-312.

[**Novoselova et al. 2006**] T. Novoselova, P. Fox, R. Morgan, W. O'Neill, Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray, Surface & Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp. 2775-2783.

[Nusair Khan et al. 2007] A. Nusair Khan, J. Lu, Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2007, pp. 4653–4658.

## O

[obz]  www.obz-innovation.de, S. Hartmann, New industrial applications for cold spraying, obz innovation gmbh, Presentation during the Cold spray club meeting, Ecole des Mines de Paris, June 4, 2010.

[Ogawa et al. 2008] K. Ogawa, K. Ito, K. Ichimura, Y. Ichikawa, T. Shoji, Characterization of low pressure type cold sprayed aluminium coatings, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Oh et al. 2005] I.-H. Oh, N. Nomura, A. Chiba, Y. Murayama, N. Masahashi, B.-T. Lee, S. Hanada, Microstructures and bond strengths of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on porous titanium substrates, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 16, 2005, pp. 635-640.

## P

[Papyrin 2001] A. Papyrin, Cold spray technology, *Advanced Materials & Processes*, vol. 159(9), 2001, pp. 49-51.

[Papyrin et al. 2002] A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. P. Alkhimov, On the interaction of high speed particles with a substrate under the cold spraying, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2002*, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 380-384 (CD).

[Papyrin et al. 2003] A. N. Papyrin, S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, Modeling of particle-substrate adhesive interaction under the cold spray process, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 27-35 (CD).

[Papyrin et al. 2007] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin, Cold spray technology, Ed. by A. Papyrin, Elsevier Ltd., 2007, pp. 35-39.

[Papyrin et al. 2008] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Sova, I. Smurov, P. Bertrand, Investigation of composites: metal-ceramics and metal-metal coatings produced with cold spray equipment with ejector, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Park et al. 1999] E. Park, R. A. Condrate Sr, Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying, *Materials Letters*, vol. 40, 1999, pp. 228-234.

[Park et al. 2003] D. Park, W. Krömmer, P. Heinrich, Modern gas supply systems for thermal spraying, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 1157-1164 (CD).

[Pattison et al. 2007] J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, W. O'Neill, Cold gas dynamic manufacturing: a non-thermal approach to freeform fabrication, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 47, 2007, pp. 627-634.

[Pattison et al. 2008] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W.O' Neill, Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, 2008, pp. 1443-1454.

[Powell et al. 2008] N. E. Powell, N. Patel, A. A. Elmoursi, Z. B. Zhao, B. A. Gillispie, B. K. Fuller, Substrate and powder preheat effects on the kinetic spray of hard metal and composite coatings on cast iron, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[PowerSuite manual] *Electrochemistry Power Suite Help Manual, Analyzing PowerCORR and PowerPULSE Data Analysis*.

[Price et al. 2006] T.S. Price, P. H. Shipway, D. G. McCartney, The effect of cold spray deposition of a titanium coating on the fatigue behaviour of a titanium alloy, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006*, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[Price et al. 2007] T. S. Price, P. H. Shipway, D.G. McCartney, E. Calla, D. Zhang, A method for characterizing the degree of inter-particle bond formation in cold sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16(4), 2007, pp. 566-570.

[Pyrogenesis] <http://www.pyrogenesis-sa.gr>

## R

[Raj et al. 2007] S. V. Raj, C. Barrett, J. Karthikeyan, R. Garlick, Comparison of the cyclic oxidation behavior of cold sprayed CuCrAl-coated and uncoated GRCop-84 substrates for space launch vehicles, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2007, pp. 7222-7234.

[Raletz et al. 2004] F. Raletz, G. Ezo'o, M. Vardelle, M. Dukos, Characterization of cold-sprayed nickel-base coatings, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application*, Osaka, Japan, 2004, CD.

[Raletz et al. 2005] F. Raletz, G. Ezo'o, P. Brenot, M. Vardelle, On the influence of the substrate hardness on cold-sprayed nickel coating, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!*, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Raletz et al. 2006a] F. Raletz, G. Ezo'o, M. Vardelle, Cold spraying of nickel based powders, *Proc. of Surface Modifications Technologies XVIII*, Ed. T. S. Sudarshan, M. Jeandin, J. J. Stiglich, ASM International, Materials Park, Ohio and IOM Communications Ltd., UK, 2006, pp. 445-447.

[Raletz et al. 2006b] F. Raletz, M. Vardelle, G. Ezo'o, Critical particle velocity under cold spray conditions, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2006, pp. 1942-1947.

[Rech et al. 2008] S. Rech, A. Trentin, V. Stoyanova, S. Vezzu, Study of copper and copper/alumina coldsprayed deposits, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.



[**Rezaeian et al. 2008**] A. Rezaeian, R. R. Chromik, S. Yue, E. Irissou, J.-G. Legoux, Characterization of cold sprayed Ni, Ti and Cu coating properties for their optimizations, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Richer et al. 2006**] P. Richer, B. Jodoin, E. Sansoucy, L. Adjelsztajn, G. E. Kim, Properties of cold spray nickel based coatings, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[**Richer et al. 2010**] P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais, B. Jodoin, Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying, Surface & Coatings Technology, vol. 204, 2010, pp. 3962-3974.

[**Richter et al. 2002**] P. Richter, D. W. Krömmer, P. Heinrich, Equipment engineering and process control for cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 375-379 (CD).

[**Richter et al. 2006**] P. Richter, H. Hoell, Latest technology for commercially available cold spray systems, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[**Roine**] Roine A. Outokumpu HSC chemistry for windows (Version 4.0), Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2000.

## S

[**Sakaki et al. 2001**] K. Sakaki, Y. Shimizu, Effect of the increase in the entrance convergent section length of the gun nozzle on the high-velocity oxygen fuel and cold spray process, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 10(3), 2001, pp. 487-496.

[**Sakaki et al. 2002**] K. Sakaki, N. Huruhashi, K. Tamaki, Y. Shimizu, Effect of nozzle geometry on cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 385-389 (CD).

[**Sakaki et al. 2004**] K. Sakaki, T. Tajima, H. Li, S. Shinkai, Y. Shimizu, Influence of substrate conditions and traverse speed on cold sprayed coatings, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Sakaki et al. 2008**] K. Sakaki, M. Takahata, K. Takeda, S. Shinkai, T. Hosono, Y. Shimizu, Effect of the increase in the entrance convergent section length and geometry of the gun nozzle on properties of cold sprayed copper and titanium coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Sansoucy et al. 2006**] E. Sansoucy, B. Jodoin, P. Richer, L. Ajdelsztajn, Effect of spraying parameters on the microstructure and bond strength of cold spray aluminum alloy coatings, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[**Sansoucy et al. 2007**] E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, P. Marcoux, Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold spray deposition process, Proc. of the

International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 37-42 (CD).

[**Schmidt et al. 2006**] T. Schmidt, F. Gaertner, H. Kreye, New developments in cold spray based on higher gas- and particle temperatures, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, (CD).

[**Schmidt et al. 2008**] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Kreye, T. Klassen, Correlation of particle impact conditions and coating properties in cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Shaikh et al.**] F. Z. Shaikh, H. D. Blair, R.J. Tabaczynski, T. Pan, Gas-dynamic cold spray lining for aluminum engine block cylinders, United States Patent Application 20020073982.

[**Sharma et al. 2006**] A. Sharma, R. J. Gambino, S. Sampath, Anisotropic electrical properties in thermal spray metallic coatings, Acta Materialia, vol. 54, 2006, pp. 59-65.

[**Shibata et al. 2006**] M. Shibata, S. Kuroda, M. Watanabe, H. Murakami, M. Ode, Y. Sakamoto, Microstructure and oxidation of MCrAlY coatings produced by various thermal spray processes, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, (CD).

[**Shkodkin et al. 2006**] A. Shkodkin, A. Kashirin, O. Klyuev, T. Buzdygar, The basic principles of DYMET Technology, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, CD.

[**Shukla et al. 2001**] V. Shukla, G. S. Elliott, B. H. Kear, L. E. McCandlish, Hyperkinetic deposition of nanopowders by supersonic rectangular jet impingement, Scripta Materialia, vol. 44, 2001, pp. 2179-2182.

[**Shukla et al. 2004**] V. Shukla, R. K. Sadangi, B. H. Kear, L. E. McCandlish, Use of a twin powder feeder with the cold gas dynamic spray process, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.

[**Spencer et al. 2009**] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.-X. Zhang, The use of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, Surface & Coatings Technology, vol. 204, 2009, pp. 336-344.

[**Springer 2006**] Springer Handbook of Materials Measurement Methods, H. Czichos, T. Saito, L. Smith (Editors), Springer 2006, pp. 685-710.

[**Stack et al. 2005**] M. M. Stack, B. D. Jana, Modelling particulate erosion-corrosion regime transitions for Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MMCs in aqueous conditions, Tribology International, vol. 38, 2005, pp. 995-1006.

[**Stoltenhoff et al. 2000**] T. Stoltenhoff, H. Kreye, W. Krömmer, H. J. Richter, Cold spraying- from thermal spraying to high kinetic energy spraying, Proc. 5th HVOF Colloquium, Erding, 2000, pp.29-38.

[**Stoltenhoff et al. 2001**] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. J. Richter, H. Assadi, Optimization of the cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conference 2001, Thermal spray 2001: New surfaces for a new millennium, (Ed.) C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, ASM International, Singapore, 2001, pp. 409-416.

[**Stoltenhoff et al. 2002a**] T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, Cold spraying-state of the art and applicability, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 366-374 (CD).

[**Stoltenhoff et al. 2002b**] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. J. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 11(4), 2002, pp. 542-550.

[**Stoltenhoff et al. 2006**] T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner, H Kreye, Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, Surface & Coatings Technology, vol. 200, 2006, pp. 4947-4960.

[**Struers**] www.struers.com, Metallographic preparation of thermal spray coatings, Struers, Application notes.

[**Sudharshan et al. 2007a**] P. Sudharshan Phani, D. Srinivasa Rao, S. V. Joshi, G. Sundararajan, Effect of process parameters and heat treatments on properties of cold sprayed copper coatings, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16(3), 2007, pp. 425-434.

[**Sudharshan et al. 2007b**] P. Sudharshan Phani, V. Vishnukanthan, G. Sundararajan, Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings, Acta Materialia, vol. 55, 2007, pp. 4741-4751.

[**Sulzer 2005**] Cham-Pro<sup>®</sup> (LVPS, LPPS, VPS)/Metals and alloys/Cobalt base, Sulzer Metco Thermal Spray Materials Guide, issued April 2005.

[**Sun 2004**] Y. Sun, Thermally oxidized titanium coating on aluminium alloy for enhanced corrosion resistance, Materials Letters, vol. 58, 2004, pp. 2635-2639.

[**Sun et al. 2008**] J. Sun, Y. Han, K. Cui, Innovative fabrication of porous titanium coating on titanium by cold spraying and vacuum sintering, Materials Letters, vol. 62, 2008, pp. 3623-3625.

## T

[**Tang et al. 2004**] F. Tang, L. Ajdelsztajn, J. M. Schoenung, Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with various oxygen contents introduced during thermal spraying, Scripta Materialia, vol. 51, 2004, pp. 25-29.

[**Taylor et al. 2005**] K. Taylor, B. Jodoin, J. Karov, P. Richer, Particle loading effect in cold spray, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[**Thorpe 1993**] M. L. Thorpe, Thermal spray: Industry in transition, Adv. Mater. Process., vol. 143(5), 1993, pp. 50-56.

[**Tillmann et al. 2007**] W. Tillmann, J. Nebel, E. Vogli, Development of superabrasive composite layers through thermo-kinetic coating technologies, Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, (Ed.) B. R. Marple,

M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 281-286 (CD).

[**Tokarev 1996**] A. O. Tokarev, Structure of aluminium powder coatings prepared by cold gas dynamic spraying, *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 38, 1996, pp. 136-139.

[**Tromans et al. 1991**] D. Tromans, R. Sun, Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, 1991, pp. 3235-3255.

[**Tromans et al. 1997**] D. Tromans, J. Silva, Behavior of copper in acidic sulfate solution: comparison with acidic chloride, *Corrosion*, vol. 53, 1997, pp. 171-178.

## V

[**Valente et al. 2008**] T. Valente, F. P. Galliano, Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, 2008, pp. 86-92.

[**Van Steenkiste et al. 2002**] T.H. Van Steenkiste, J. R. Smith, R. E. Teets, Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surface & Coatings Technology*, vol. 154, 2002, pp. 237-252.

[**Van Steenkiste et al. 2003**] T. Van Steenkiste, J. R. Smith, Evaluation of coatings produced via kinetic and cold spray processes, *Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 53-61 (CD).

[**Verdy 2008**] C. Verdy, H. Liao, O. Landemarre, C. Coddet, Development of a low cost system for the cold spray process with helium, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[**Vicek et al. 2003**] J. Vicek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider, A systematic approach to material eligibility for the cold-spray process, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 37-44 (CD).

[**Vicek et al. 2005**] J. Vicek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider, A systematic approach to material eligibility for the cold-spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 14(1), 2005, pp. 125-133.

[**Vicek et al. 2001**] J. Vicek, H. Huber, H. Voggenreiter, A. Fischer, E. Lugscheider, H. Hallén, G. Pache, Kinetic powder compaction applying the cold spray process – a study on parameters, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2001, Thermal spray 2001: New surfaces for a new millennium*, (Ed.) C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider, ASM International, Singapore, 2001, pp. 417-422.

[**Villafuerte 2005**] J. Villafuerte, Cold spray: a new technology, *Welding journal*, May 2005, pp. 24-29.

[**Voyer et al. 2003**] J. Voyer, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Development of cold gas sprayed coatings, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 71-78 (CD).

[Vuoristo et al. 2002] P. Vuoristo, S. Ahmaniemi, S. Tuurna, T. Mäntylä, E. Cordano, F. Figmino, G. C. Gualco, Development of HVOF sprayed NiCoCrAlYRe coatings for use as bond coats of plasma sprayed thermal barrier coatings, Proc. of International Thermal Spray Conference 2002, (Ed.) E. Lugscheider, Essen, 2002, pp. 470-475 (CD).

## W

[Wang et al. 2006] H.-T. Wang, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li, Formation of Fe-Al intermetallic compound coating through cold spraying, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2006, ASM International, Washington, USA, 2006, (CD).

[Wang et al. 2007] H.-R. Wang, W.-Y. Li, L. Ma, J. Wang, Q. Wang, Corrosion behavior of cold sprayed titanium protective coating on 1Cr13 substrate in seawater, Surface & Coatings Technology, vol. 201, 2007, pp. 5203-5206.

[Wang et al. 2008a] H. Wang, C. Li, G. Yang, C. Li, P. Gao, Q. Zhang, Deposition characteristics of Fe/Al composite coating fabricated by cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Wang et al. 2008b] H.-T. Wang, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li, P.-H. Gao, Q. Zhang, Formation of NiTi intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor coating, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Wank et al. 2006] A. Wank, B. Wielage, H. Podlesak, T. Grund, High-resolution microstructural investigations of interfaces between light metal alloy substrates and cold gas-sprayed coatings, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 15(2), 2006, pp. 280-283.

[Wen et al. 2000] J. Wen, Y. Leng, J. Chen, C. Zhang, Chemical gradient in plasma-sprayed HA coatings, Biomaterials, vol. 21, 2000, pp. 1339-1343.

[Wielage et al. 2005] B. Wielage, T. Grund, S. Ahrens, A. Wank, F. Trommer, CGS sprayed filler coatings for brazing of light weight alloys, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Wielage et al. 2006] B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel, E. Friesen, Development and trends in HVOF spraying technology, Surface & Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 2032-2037.

[Wilden et al. 2005] J. Wilden, A. Schwenk, J. P. Bergmann, S. Zimmermann, K. Landes, Supersonic nozzles for the wire arc spraying, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

## X

[Xiong et al. 2004] T. Xiong, C. Gu, W. Zhang, M. J. Wu, J. Wu, H. Jin, T. Li, Study of aluminum bronze coating by cold spray process, Proc. of the International Thermal Spray Conference 2004: Thermal spray solutions, Advances in technology and application, Osaka, Japan, 2004, CD.



[Xiong et al. 2005] T. Xiong, Z. Bao, T. Li, Z. Li, Study on cold-sprayed copper coating's properties and optimizing parameters for the spraying process, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

[Xu et al. 2006] Y. Xu, I. M. Hutchings, Cold spray deposition of thermoplastic powder, Surface & Coatings Technology, vol. 201, 2006, pp. 3044-3050.

## Y

[Yamada et al. 2008] M. Yamada, H. Wada, K. Sato, M. Fukumoto, Fabrication of TiO<sub>2</sub> coating by cold spraying and evaluation of its property, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

[Yandouzi et al. 2007] M. Yandouzi, E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes, Surface & Coatings Technology, vol. 202, 2007, 382-390.

[Yang et al. 2003] Y. C. Yang, E. Chang, The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress, Thin Solid Films, vol. 444, 2003, pp. 260-275.

[Yang et al. 2005] Y.-C. Yang, E. Chang, Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy, Surface & Coatings Technology, vol. 190, 2005, pp. 122-131.

[Yin et al. 2007] Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding, Tribological properties of plasma sprayed Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, Wear, vol. 263, 2007, pp. 1430-1437.

[Yip et al. 1997] C.S. Yip, K. A. Khor, N. L. Loh, P. Cheang, Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment, Journal of Materials Processing Technology, vol. 65, 1997, pp. 73-79.

[Yong et al. 2004] H. Yong Lee, Y. H. Yu, Y. C. Lee, Y. P. Hong, K. H. Ko, Interfacial studies between cold-sprayed WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and Si substrate, Applied Surface Science, vol. 227, 2004, pp. 244-249.

[Yoon et al. 2005] S. Yoon, C. Lee, H. J. Kim, H. Choi, Kinetic spraying deposition behavior of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock, Proc. of International Thermal Spray Conference 2005: Thermal spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E. Lugscheider, Basel, Switzerland, 2005, CD.

## Z

[Zahiri et al. 2006] S. H. Zahiri, D. Fraser, S. Gulizia, M. Jahedi, Effect of processing conditions on porosity formation in cold gas dynamic spraying of copper, Journal of Thermal Spray Technology, vol.15(3), 2006, pp. 422-430.

[Zahiri et al. 2008a] S. H. Zahiri, M. Jahedi, W. Yang, Particle image velocimetry of cold spray CP titanium, Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.

- [Zahiri et al. 2008b] S. H. Zahiri, S. C. Mayo, M. Jahedi, Characterization of cold spray titanium deposits by X-Ray microscopy and microtomography, *Microscopy and Microanalysis*, Microscopy Society of America, vol. 14, 2008, pp. 260-266.
- [Zahiri et al. 2009] S. H. Zahiri, C. I. Antonio, M. Jahedi, Elimination of porosity in directly fabricated titanium via cold gas dynamic spraying, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, 2009, pp. 922-929.
- [Zhang et al. 2003] D. Zhang, P.H. Shipway, D.G. McCartney, Particle-substrate interactions in cold gas dynamic spraying, *Proc. of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 45-52 (CD).
- [Zhang et al. 2005] D. Zhang, P. H. Shipway, D. G. McCartney, Cold gas dynamic spraying of aluminum: the role of substrate characteristics in deposit formation, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 14(1), 2005, pp. 109-116.
- [Zhang et al. 2007] G. Zhang, H. Liao, C. Coddet, C. Malavolta, B. Hansz, S. Keller, Characterization of coatings sprayed with AMT200 HVOF system, *Proc. of the International Thermal Spray Conference, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. S. Lima, G. Montanov, Published by ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2007, pp. 965-970 (CD).
- [Zhang et al. 2008a] Q. Zhang, X. Wang, Z. Ren, G. Yang, C. Li, C. Li, Formation of NiAl intermetallic compound by cold spraying of ball-milled Ni/Al alloy powder through post annealing treatment, *Proc. of International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, (Ed.) E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2008, CD.
- [Zhang et al. 2008b] Q. Zhang, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, S.-C. Lui, Study of oxidation behavior of nanostructured NiCrAlY bond coatings deposited by cold spraying, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, 2008, pp. 3378-3384.
- [Zhao et al. 2002] L. Zhao, E. Lugscheider, High velocity oxy-fuel spraying of a NiCoCrAlY and an intermetallic NiAl-TaCr alloy, *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, 2002, pp. 231-235.
- [Zhao et al. 2004] L. Zhao, M. Parco, E. Lugscheider, High velocity oxy-fuel thermal spraying of a NiCoCrAlY alloy, *Surface & Coatings Technology*, vol. 179, 2004, pp. 272-278.
- [Zheng et al. 2000] X. Zheng, M. Huang, C. Ding, Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings, *Biomaterials*, vol. 21, 2000, pp. 841-849.
- [Zhou et al. 2009] G. Zhou, H. Ding, Y. Zang, D. Hui, A. Liu, Fretting Behavior of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced copper-matrix composites prepared by coprecipitation, *Metalurgija MJoM*, vol.15(3), 2009, pp. 169-179.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΚΑΙ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ, ΕΤΕΡΟΑΝΑΦΟΡΕΣ

Από το ερευνητικό έργο της παρούσας διδακτορικής διατριβής προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και σε διεθνή και πανελλήνια συνέδρια:

### A. Σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

- Dimitris Pantelis, Kostoula Triantou, Charikleia Sarafoglou, Dimitris Christoulis, Francois Borit, Vincent Guipont and Michel Jeandin, “Microstructural Study of Copper and Copper/Alumina Composite Coatings Produced by Cold Spray Process”, *Advanced Materials Research*, Vols. 89-91, 2010, pp. 556-561.

Επίσης, η εργασία αυτή παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο: “THERMEC 2009 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials”, August 25-29 2009, Berlin, Germany και έλαβε το Θωμαΐδειο Βραβείο για την Πρόοδο Επιστημών & Τεχνών, έτους 2009.

### B. Σε διεθνή συνέδρια με κρίση πλήρους εργασίας:

- K. I. Triantou, Ch. I. Sarafoglou, Th. Tsiourva, D. I. Pantelis, D. K. Christoulis, V. Guipont, M. Jeandin, M. Vardavoulias, “Case studies of cold sprayed coatings” 7<sup>th</sup> International Conference “THE” Coatings in Manufacturing Engineering, 1-3 October 2008, Chalkidiki, Greece, ed. K. -D. Bouzakis, Fr.-W. Bach, B. Denkena, M. Geiger, (oral presentation) *Proceedings* pp. 279-288.
- K. I. Triantou, Ch. I. Sarafoglou, D. I. Pantelis, D. K. Christoulis, V. Guipont, M. Jeandin, A. Zaroulias, M. Vardavoulias, “A microstructural study of cold sprayed Cu coatings on 2017 Al alloy”, *International Thermal Spray Conference & Exposition 2008: Thermal Spray Crossing Borders*, June 02-04 2008, Maastricht, The Netherlands, (Ed.) E. Lugscheider, DVS (oral presentation, *Proceedings CD-ROM*) pp. 49-53.

### Γ. Σε Πανελλήνια συνέδρια με κρίση πλήρους εργασίας

- K. I. Τριάντου, Δ. Ι. Παντελής, M. Jeandin, «Χαρακτηριστικά της μικροδομής και συμπεριφορά σε τριβή-φθορά επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ψυχρού ψεκασμού», 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Εκδ. Σ. Σκολιανός, Δ. Ν. Τσιπάς, Ν. Μιχαηλίδης, Α. Μαυρόπουλος, 04-05 Νοεμβρίου 2010, Θεσσαλονίκη, (προφορική παρουσίαση), πρακτικά συνεδρίου, σελ. 495-500.

### Δ. Σε Πανελλήνια συνέδρια με κρίση περίληψης εργασίας

- Κωστούλα Ι. Τριάντου, Δημήτρης Ι. Παντελής και Michel Jeandin, «Σύνθετες μεταλλο – κεραμικές επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υπόστρωμα Al2017», 5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών Υλικών, 22-23 Οκτωβρίου 2009,

Αθήνα, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου (προφορική παρουσίαση, τα πρακτικά σε CD-ROM)

- Κ. Ι. Τριάντου, Χ. Ι. Σαράφογλου, Δ. Κ. Χριστούλης, Δ. Ι. Παντελής, Α. Ζαρούλιας, Μ. Βαρδαβούλιας, «Μεταλλογραφική μελέτη επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού (cold spray) σκόνης χαλκού σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 2017», 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 06-07 Δεκεμβρίου 2007, Πάτρα, Πανεπιστήμιο Πατρών (προφορική παρουσίαση), πρακτικά συνεδρίου, σελ. 51-56.

## Ετεροαναφορές

Η επιστημονική εργασία:

K. I. Triantou, Ch. I. Sarafoglou, D. I. Pantelis, D. Christoulis, V. Guipont, M. Jeandin, A. Zaroulias, M. Vardavoulis, “A microstructural study of cold sprayed Cu coatings on 2017 Al alloy”, *International Thermal Spray Conference & Exposition: Thermal Spray Crossing Borders (ITSC 2008)*, June 02-04 2008, Maastricht, the Netherlands, *Conference Proceedings in CD (lecture)*, ed. E. Lugscheider, DVS Düsseldorf, Germany, pp.49-53

τυγχάνει των εξής 2 ετεροαναφορών:

- P. Mulligan, J. Smith, and J. Stokes, “Development of a cold flow deposition process for the application of coatings using the HVOF spray process, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Volume 34, Number 1C, 2009, pp. 89-98.
- D.K. Christoulis, S. Guetta, E. Irissou, V. Guipont, M.H. Berger, M. Jeandin, J.-G. Legoux, C. Moreau, S. Costil, M. Boustie, Y. Ichikawa, and K. Ogawa, Cold-Spraying Coupled to Nano-Pulsed Nd-YaG Laser Surface Pre-treatment, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 19(5) September 2010, pp. 1062-1073.

**ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ (ΣΠΟΥΔΕΣ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ)**

**Στοιχεία επικοινωνίας**

Όνοματεπώνυμο: Κωστούλα Τριάντου

E-mail: k.triantou@gmail.com, kostoula@teemail.gr

**Ανώτατες Σπουδές**

- 12/2005-05/2012 Διδακτορική Διατριβή με θέμα: «Μελέτη απλών και σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού: μικροδομή, μηχανισμός συναπόθεσης, τριβολογία και αντοχή σε διάβρωση», Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- 2004 – 2006 Δίπλωμα Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (MSc) «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα: «Μελέτη βελτιστοποίησης συγκολλήσεων brazing και soldering κραμάτων πολύτιμων μετάλλων»
- 1999 – 2004 Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού (Κατεύθυνση: Τρόφιμα – Βιοτεχνολογία), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική εργασία με θέμα: «Συμπολυμερείς πολυεστέρες του γλυκολικού οξέος (Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Υδρολυτική Αποικοδόμηση)»

**Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και πρακτικά συνεδρίων**

**A. Σε διεθνή περιοδικά με κριτές**

1. Dimitris Pantelis, Kostoula Triantou, Charikleia Sarafoglou, Dimitris Christoulis, Francois Borit, Vincent Guipont and Michel Jeandin, “Microstructural Study of Copper and Copper/Alumina Composite Coatings Produced by Cold Spray Process”, *Advanced Materials Research*, Vols. 89-91, 2010, pp. 556-561.  
Επίσης, η εργασία αυτή παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο THERMEC 2009 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, August 25-29 2009, Berlin, Germany.
2. J. Simitzis, D. Triantou, S. Soulis, K. Triantou, Ch. Simitzis, L. Zoumpoulakis, “Correlation of hydrolytic degradation with structure for copolyesters produced from glycolic and adipic acids”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine Research*, Vol. 21, 2010, pp. 1069-1079.

**B. Σε διεθνή συνέδρια με κρίση πλήρους εργασίας**

1. K. I. Triantou, Ch. I. Sarafoglou, Th. Tsiourva, D. I. Pantelis, D. K. Christoulis, V. Guipont, M. Jeandin, M. Vardavoulias, “Case studies of cold sprayed coatings” 7<sup>th</sup> International Conference “THE” Coatings in Manufacturing Engineering, 1-3 October 2008, Chalkidiki, Greece, ed. K. -D. Bouzakis, Fr.-W. Bach, B. Denkena, M.Geiger, (oral presentation) *Proceedings* pp. 279-288.
2. K. I. Triantou, Ch. I. Sarafoglou, D. I. Pantelis, D. K. Christoulis, V. Guipont, M. Jeandin, A. Zaroulias, M. Vardavoulias, “A microstructural study of cold sprayed Cu coatings on 2017 Al alloy”, *International Thermal Spray Conference & Exposition 2008: Thermal Spray Crossing Borders*, June 02-04 2008, Maastricht, The Netherlands, (Ed.) E. Lugscheider, DVS (oral presentation, *Proceedings CD-ROM*) pp. 49-53.
3. K. Triantou, Ch. Simitzis, D. Triantou, S. Soulis, L. Zoumpoulakis, J. Simitzis, “FTIR analysis and hydrolytic degradation of copolyester – biomaterials produced

from glycolic and adipic acid”, 4<sup>th</sup> International Conference: “Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications (IMA 2005)”, 2-6 October 2005, Iraklion, Crete Greece (oral presentation), Proceedings pp.86

**Γ. Σε Πανελλήνια συνέδρια με κρίση πλήρους εργασίας**

1. Κ. Ι. Τριάντου, Δ. Ι. Παντελής, M. Jeandin, «Χαρακτηριστικά της μικροδομής και συμπεριφορά σε τριβή-φθορά επικαλύψεων Cu και Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ψυχρού ψεκασμού», 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Εκδ. Σ. Σκολιανός, Δ. Ν. Τσιπός, Ν. Μιχαηλίδης, Α. Μαυρόπουλος, 04-05 Νοεμβρίου 2010, Θεσσαλονίκη, (προφορική παρουσίαση), πρακτικά συνεδρίου, σελ. 495-500.

**Δ. Σε Πανελλήνια συνέδρια με κρίση περίληψης εργασίας**

1. Κωστούλα Ι. Τριάντου, Δημήτρης Ι. Παντελής και Michel Jeandin, «Σύνθετες μεταλλο – κεραμικές επικαλύψεις ψυχρού ψεκασμού Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υπόστρωμα Al2017», 5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών Υλικών, 22-23 Οκτωβρίου 2009, Αθήνα, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου (προφορική παρουσίαση, τα πρακτικά σε CD-ROM)
2. Κ. Ι. Τριάντου, Χ. Ι. Σαράφογλου, Δ. Κ. Χριστούλης, Δ. Ι. Παντελής, Α. Ζαρούλιας, Μ. Βαρδαβούλιας, «Μεταλλογραφική μελέτη επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού (cold spray) σκόνης χαλκού σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 2017», 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 06-07 Δεκεμβρίου 2007, Πάτρα, Πανεπιστήμιο Πατρών (προφορική παρουσίαση), πρακτικά συνεδρίου, σελ. 51-56.





