

2012

ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ
ΘΕΡΜΙΚΟΥ
ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΜΙΚΤΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ -
ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΠΕΛΩΝΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ Α.Μ: 33125

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΨΥΛΛΑΚΗ ΠΑΝΔΩΡΑ

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΕΡΙ ΤΡΙΒΗΣ - ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	8
1.1 ΤΡΙΒΗ.....	8
1.2 ΦΘΟΡΑ.....	11
1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΘΟΡΑΣ ΛΟΓΩ ΤΡΙΒΗΣ.....	12
1.4 ΦΘΟΡΑ ΛΕΙΑΝΣΗΣ	13
1.5 ΦΘΟΡΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΚΟΠΩΣΗΣ.....	13
1.6 ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ	14
2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ	14
2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΘΕΣΗΣ	19
2.3 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΗ ΦΛΟΓΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	19
2.4 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΛΙΚΟΥ - ΦΛΟΓΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.....	20
2.5 ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΨΕΚΑΖΟΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ	25
3.1 ΔΟΜΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ	25
3.2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	27
3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ.....	30
3.4 ΠΡΟΣΦΥΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ.....	30
3.5 ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ.....	31
3.6 ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	33
3.7 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	38
4.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	38
4.2 ΔΟΜΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ.....	40
4.3 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	42
4.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΦΘΟΡΑ	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΡΟΣΦΑΤΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ	44

5.1 ΤΡΙΒΗ - ΦΘΟΡΑ.....	44
5.1.1 ΜΙΑ ΔΟΚΙΜΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ	44
5.1.2 ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	54
5.2 ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΦΡΑΓΜΟΙ	59
5.2.1 ΕΡΕΥΝΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΔΙΠΛΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ / YSZ	60
5.2.2 ΜΙΑ ΕΡΕΥΝΑ ΠΟΥ ΔΕΙΧΝΕΙ ΤΗΝ ΑΝΑΓΚΗ ΥΠΑΡΞΗΣ ΡΩΓΜΩΝ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΦΡΑΓΜΩΝ	64
5.3 ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	69
5.3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΣΕ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	69
5.3.2 ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΣΕ ΟΡΘΟΠΕΔΙΚΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ	72
5.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	74
5.4.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (APS)	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1.1.1 Χαρακτηριστικό παράδειγμα τριβής.....	9
Σχήμα 1.3.1 φθορά πρόσφυσης.....	12
Σχήμα 1.4.1 φθορά ολίσθησης.....	13
Σχήμα 1.5.1 φθορά επιφανειακής κόπωσης.....	13
Σχήμα 1.6.1 χημική διάβρωση.....	14
Σχήμα 2.1.1 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού.....	18
Σχήμα 4.2.1 Δομή κεραμικών επιστρωμάτων (SEM).....	41
Σχήμα 5.1.1 Νανοδομημένα σωματίδια τιτανίου.....	45
Σχήμα 5.1.2 Τριβόμετρο RBF - 200.....	46
Σχήμα 5.1.3 Κάτοψη δοκιμίου.....	47
Σχήμα 5.1.4 Πιθανότητα αστοχίας δοκιμίων.....	47
Σχήμα 5.1.5 Σημάδια σκληρομέτρησης.....	48
Σχήμα 5.1.6 Αστοχία νανοδομημένου υποστρώματος δοκιμίου.....	49
Σχήμα 5.1.7 Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου.....	50
Σχήμα 5.1.8 Αστοχία επικάλυψης - υποστρώματος.....	52
Σχήμα 5.1.9 Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας δοκιμίων.....	53
Σχήμα 5.1.10 Δομή των προς εξέταση δοκιμίων.....	56
Σχήμα 5.2.2 Δοκίμια που αστόχησαν σε λουτρό άλατος (α) κύκλους θερμάνσεων (β).....	62
Σχήμα 5.2.3 Οι ρωγμές που δημιουργήθηκαν μετά τους κύκλους θέρμανσης σε LTA, σταθεροποιημένη ζirkονία με χρήσης ύττριας και στο υπόστρωμα του θερμικού φραγμού.....	63
Σχήμα 5.2.4 Μορφολογία και γεωμετρία κόνις ζirkονίας.....	65
Σχήμα 5.2.5 Διάγραμμα ψύξης δοκιμίων.....	66
Πίνακας 5.2.1 Δοκίμια προς δοκιμή.....	66
Σχήμα 5.2.6 κάθετες ρωγμές και κατακρήμνιση των splats.....	67
Πίνακας 5.2.2 Πίνακας αποτελεσμάτων πειράματος.....	68
Πίνακας 5.3.1 Παράμετροι και ιδιότητες των δοκιμίων.....	70
Σχήμα 5.3.2 Δομή δοκιμίων ανάλογα με τη φόρτιση.....	71
Σχήμα 5.4.2 Μεταλλικά δοκίμια.....	75

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά τη μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς κεραμικών επικαλύψεων μικτών οξειδίων σε όλες τις πιθανές εφαρμογές τους. Οι επικαλύψεις αυτές χρησιμοποιούνται στα μεταλλικά ή μη υλικά με σκοπό να προστατεύσουμε από τις διάφορες περιπτώσεις φθοράς και βλάβης έτσι ώστε να διευρύνουμε τον κύκλο ζωής τους. Μια αρκετά διαδεδομένη μορφή που συναντώνται είναι οι κεραμικές όπως για παράδειγμα Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 και Cr_2O_3 . Συγκεκριμένα, οι συνήθεις εφαρμογές τους είναι μηχανολογικές (περαιτέρω αντοχή σε φθορά, χημική διάβρωση) ως θερμικοί μονωτές σε κατασκευές με πολλές και αστραπιαίες εναλλαγές θερμοκρασίας που μη επιστρωμένα μέρη θα καταστρέφονταν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, στην βιοϊατρική συναντώνται πολλές εφαρμογές των επικαλύψεων αυτών κυρίως σε επεμβάσεις αναφορικά με το ισχίο και άλλων αρθρώσεων. Επίσης τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια εκτεταμένη χρήση των κεραμικών επιστρώσεων στις έρευνες για καινούργιες μορφές καυσίμων (fuel cells) λόγω της υψηλής αντοχής τους σε διάβρωση καθώς και στην άριστη συμπεριφορά τους στις υψηλές θερμοκρασίες.

ABSTRACT

This current graduate thesis describes, analyzes and studies the tribological behavior of ceramic coatings - especially the mixed oxide ones- and their implementation in our everyday life, from industry to medicine. These coatings can be found in metallic elements in order to expand its lifetime and its endurance. A widely spread form of these coatings is Al_2O_3 (alumina), TiO_2 (titanium oxide) ZrO_2 (zirconia) and Cr_2O_3 . Furthermore, the most common implementations of the above coatings is mechanical (more durable in wear and chemical corrosion), as thermal barriers in machines with rapid and various changes in their temperature, in medicine as biomedical implants in specific cases – hip implants, dental usage- . Also, we can see a significant rise on demand of ceramic coatings in the department of fuel cells due to their excellent resistance to corrosion and their very high melting point.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με την παρατήρηση, σύγκριση και ανάλυση της τριβολογικής συμπεριφοράς επικαλύψεων μικτών οξειδίων που δημιουργήθηκαν με διαφορετικούς τρόπους . Αρχικά αναφέρονται οι βασικές έννοιες της τριβολογίας ως επιστήμης όπως τριβή και τους διάφορους μηχανισμούς της τι σημαίνει ο συντελεστής τριβής, πώς φθείρονται γενικά τα υλικά και τι "ίχνη" αφήνουν κατά τη φθορά τους, όπως επίσης και τις πιο απλές κατηγορίες φθοράς με μια απλή επεξήγηση. Στη συνέχεια αναλύσαμε τις διαδικασίες με τις οποίες κόνι από οξείδια τιτανίου και ζirkονίου θερμαίνονται επιταχυνόμενα με μεγάλη ταχύτητα και αποτίθενται στο υλικό το οποίο θέλουν να ενισχύσουν επιφανειακά. Η παραπάνω μέθοδος είναι γνωστή ως θερμικός ψεκασμός, και περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος υποκατηγοριών που καλύπτουν πληθώρα επιλογών σε ό,τι αφορά τις ιδιότητες που θα αποκτήσει το τελικό προϊόν. Επιγραμματικά αναφερθήκαμε σε όλες τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού, καθώς και στα πλεονεκτήματα και στα μειονεκτήματα της κάθε τεχνικής για κάθε εφαρμογή και στα κυριότερα σημεία που χρησιμοποιούνται. Η διαδικασία δημιουργίας της επίστρωσης περιλαμβάνει την απόθεση της επικάλυψης με μεγάλη ταχύτητα πάνω στο προς βελτίωση υλικό και δημιουργία πρόσφυσης μεταξύ των δύο επιφανειών. Για αυτό το λόγο θα πρέπει το υλικό να έχει επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα ώστε να υπάρξει όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση μεταξύ τους και να αποφύγουμε τα φαινόμενα αποκόλλησης της επικάλυψης. Επίσης πώς τα ταχέως τηγμένα σωματίδια ενσωματώνονται στο υπόστρωμα, γιατί δημιουργείται το πορώδες , τι εσωτερικές τάσεις διαμορφώνονται στο εσωτερικό του επιστρώματος, καθώς και την διαφορά τάσεων μεταξύ του υποστρώματος και της επικάλυψης που οδηγούν περιστασιακά στην ολική αποκόλληση της επικάλυψης. Η σύγκριση πάνω σε συγκεκριμένες δομές και σχηματισμούς των επικαλύψεων θα καταδείξει ποια είναι η βέλτιστη επιλογή ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς και τις μηχανικές / ελαστικές φορτίσεις που μπορεί να δεχτεί μια επικάλυψη. Θα παρατεθούν μερικές δοκιμές που καταδεικνύουν ότι η δομή της επικάλυψης παίζει το σημαντικότερο ρόλο στη τριβολογική συμπεριφορά, όπως και η αναλογία μεταξύ των δύο οξειδίων, δίνοντας

περισσότερο ή λιγότερο ψαθυρή συμπεριφορά ανάλογα με τα ποσοστά των οξειδίων. Ακόμα ο συντελεστή τριβής ύστερα από τις κατάλληλες δοκιμές θα μας δείξει πότε η επικάλυψη θα φθαρεί σε τέτοιο βαθμό που θα χαρακτηριστεί ως μη επαρκής για το υλικό εναπόθεσής της. Τελειώνοντας την εργασία θα σας παρατεθεί και η δοκιμή που έλαβε χώρα στο εργαστήριο της σχολής, μας οδήγησε σε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη φύση των δοκιμών και των επιστρωμάτων καθώς και στο που μπορούν να φανούν χρήσιμες οι παραπάνω επιστρώσεις που χρησιμοποιήσαμε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΕΡΙ ΤΡΙΒΗΣ - ΓΕΝΙΚΕΣ

ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 ΤΡΙΒΗ

Όταν αναφερόμαστε στη τριβή αναφερόμαστε στο φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο δύο επαπτόμενα σώματα, το ένα ανθίσταται στην κίνηση ή την τάση να κινηθεί, του άλλου. Η τριβή των στερεών είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους που δρουν στο τριβικό σύστημα και συγκεκριμένα στην πραγματική επιφάνεια επαφής και στα στρώματα του υλικού κάτω από αυτή σε μικρό σχετικά βάθος. Το τριβικό σύστημα αποτελείται από τα δύο σώματα που βρίσκονται σε επαφή το περιβάλλον καθώς και ένα ενδιάμεσο τρίτο σώμα μεταξύ των δύο κυρίων σωμάτων, όπως για παράδειγμα διάφορα ψήγματα φθοράς ή λιπαντικά μέσα.

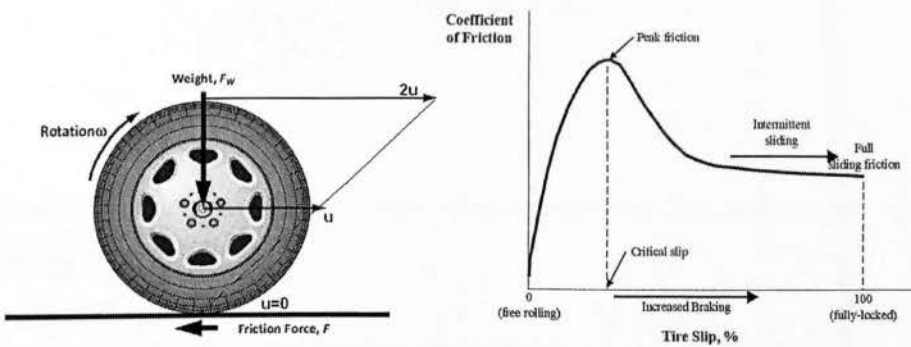
Όταν δύο σώματα που εφάπτονται κινούνται με μια σχετική ταχύτητα $u_{σχ}$ λόγω του φαινομένου της τριβής αναπτύσσεται μια εφαπτομενική δύναμη τριβής. Τα που αντιστέκεται στη σχετική κίνηση των σωμάτων και κατά συνέπεια έχει διεύθυνση αντίθετη προς τη διεύθυνση της σχετικής ταχύτητας.

Ένα σημαντικό μέγεθος αποτελεί και ο **συντελεστής τριβής μ** που ορίζεται ως ο λόγος της τριβής προς την κάθετη, προς τη διεύθυνση της κίνησης, συνιστώσα των

εξωτερικών δυνάμεων που δρουν επί των τριβόμενων επιφανειών (φορτίο) και ορίζεται μαθηματικώς σαν:

$$\mu = T / N$$

Ανάλογα με το είδος της σχετικής κίνησης των δύο επαπτόμενων σωμάτων, η τριβή διακρίνεται σε τριβή ολίσθησης και σε τριβή κύλισης. Στην τριβή κύλισης το ένα από τα δύο στοιχεία του τριβικού συστήματος περιστρέφεται γύρω από ένα στιγμιαίο κέντρο περιστροφής που βρίσκεται επί της επιφάνειας επαφής των δύο σωμάτων και η οποία συνεχώς μεταβάλλεται.



Σχήμα 1.1.1 Χαρακτηριστικό παράδειγμα τριβής

Όταν δεν υπάρχει σχετική κίνηση των δύο σωμάτων του τριβικού συστήματος και επιπλέον η έλκουσα δύναμη είναι μηδέν τότε και ο συντελεστής τριβής θα είναι μηδέν. Το σύστημα αυτό είναι ουσιαστικά σύστημα ακίνητων σωμάτων σε επαφή υπο δράση μόνο του φορτίου.

Εάν εφαρμόζεται στο σύστημα αυτό μια μικρή επαπτομενική δύναμη, δεν μπορεί να υπάρξει ολίσθηση. Βαθμιαία αύξηση της έλκουσας δύναμης θα προκαλέσει σχετική κίνηση όταν η δύναμη θα φτάσει σε μία οριακή τιμή.

Στατικός συντελεστής τριβής (μ_{σ}) ονομάζεται ο λόγος:

$$\mu_{\sigma} = \frac{F_{op}}{N} \equiv \frac{T}{N}$$

Όταν η $u_{σχ} \neq 0$ τότε υπάρχει μια σχετική κίνηση και τότε ο συντελεστής τριβής ονομάζεται κινητικός ή κινηματικός (μ_k). Έχει βρεθεί όταν υπάρχει σχετική κίνηση και περιγράφεται:

$$F < F_{op} \quad \text{και} \quad \mu_k = \frac{F}{N} \equiv \frac{T}{N}$$

Σαν συμπέρασμα, διακρίνεται ότι απαιτείται μικρότερη έλκουσα δύναμη για να διατηρηθεί η κίνηση από την δύναμη που απαιτείται για να αρχίσει.

$$\text{Άρα: } \mu_\sigma > \mu_k$$

Κάποιες βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν την λειτουργία του τριβικού συστήματος είναι:

- Τα υλικά των τριβόμενων επιφανειών
- Η παρουσία κάποιου επιφανειακού στρώματος (λιπαντικού, ρύπου, οξειδίων)
- Η τραχύτητα των δύο επιφανειών
- Η σχετική ταχύτητα ολίσθησης των δύο επιφανειών
- Το εφαρμοζόμενο κάθετο φορτίο
- η τυχόν διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών

Σε πολύ λείες επιφάνειες, η τριβή τείνει να είναι υψηλή, επειδή η πραγματική επιφάνεια επαφής αυξάνεται υπερβολικά, με αντίστοιχη αύξηση των μοριακών δυνάμεων. Επίσης, στις πολύ τραχείες επιφάνειες η τριβή είναι και πάλι υψηλή λόγω της ανάγκης της μίας επιφάνειας να υψωθεί πάνω από τις μεγάλες προεξοχές της άλλης επιφάνειας. (1)

1.2 ΦΘΟΡΑ

Στη παρούσα εργασία θα αναλυθεί η τριβολογική συμπεριφορά επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού μικτών οξειδίων τιτανίου ζιρκονίου. Όταν αναφέρεται ο όρος τριβολογική συμπεριφορά, το δοκίμιο υποβάλλεται σε συνθήκες εξαναγκασμένης φόρτισης, υποβολής σε φθορά και διάφορες μηχανικές καταπονήσεις ώστε να εξαχθούν διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα. Ένα χαρακτηριστικό δείγμα τριβολογικής συμπεριφοράς που δίνει χρήσιμα συμπεράσματα για την κατεργασία και την αντοχή σε καταπονήσεις της επικάλυψης είναι η αντοχή σε φθορά. (2)

Επιφανειακές ανωμαλίες που έρχονται σε επαφή, μπορούν να καταστραφούν με διαφορετικούς τρόπους υπό την επίδραση των δυνάμεων τριβής. Οποιοδήποτε είδος καταστροφής εξαρτάται από:

- Τις ιδιότητες των τριβόμενων υλικών και
- Την επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας, όπως για παράδειγμα το φορτίο και η ταχύτητα.

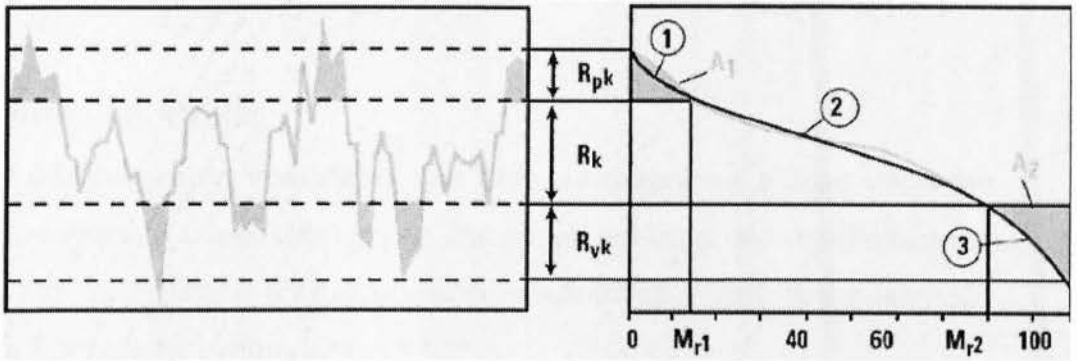
Φθορά ορίζεται ως η απομάκρυνση υλικού από στερεές επιφάνειες και είναι ο παράγοντας που καθορίζει τη διάρκεια των περισσότερων μηχανολογικών κατασκευών. Χαρακτηριστικό της διεργασίας της φθοράς είναι ότι συνήθως πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό και το ποσό της ύλης που αφορά είναι συνήθως πολύ μικρό.

Ένα χαρακτηριστικό μέγεθος για να προσδιορίσουμε πόσο γρήγορα θα φθαρεί μία επιφάνεια είναι η καμπύλη φέρουσας επιφάνειας (Σχήμα 1.2.1).

Rpk ή αλλιώς reduced peak height προσδιορίζει το ποσοστό της επιφάνειας που θα φθαρεί κατά την έναρξη της ολίσθησης και την επιβολή φορτίου.

Rk ή core roughness depth προσδιορίζει το ποσοστό της επιφάνειας που θα παραλάβει σχεδόν όλο το φορτίο και είναι καθοριστικό για την διάρκεια ζωής του εξαρτήματος

Rvk ή αλλιώς reduced through- depth προσδιορίζει την ικανότητα διάτρησης του λιπαντικού



Σχήμα 1.2.1 καμπύλη φέρουσας επιφάνειας

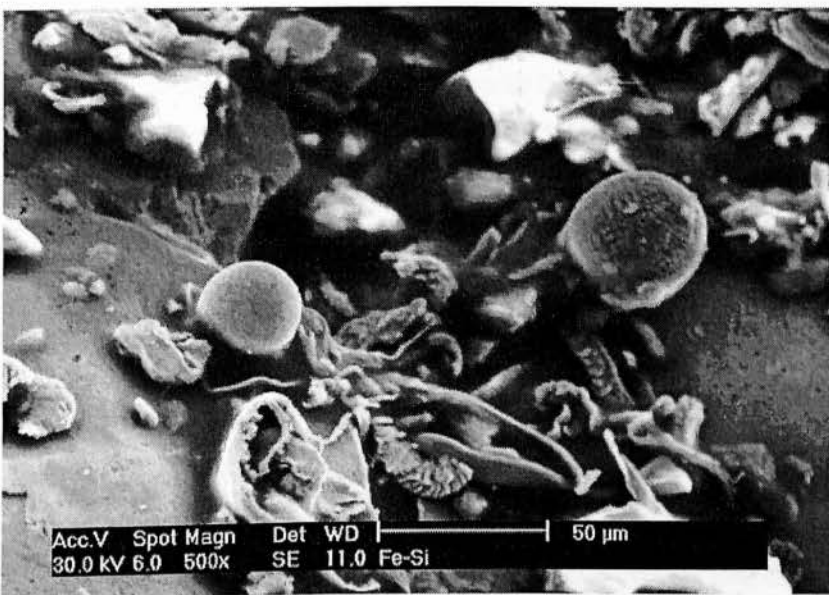
Το παραπάνω διάγραμμα απεικονίζει την καμπύλη φέρουσας επιφάνειας καθώς και τον άμεσο συσχετισμό της με το προφίλ της επιφάνειας που υπόκεινται σε φθορά.

Η διαδικασία της φθοράς χωρίζεται σε υποκατηγορίες:

1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΘΟΡΑΣ ΛΟΓΩ ΤΡΙΒΗΣ

Η φθορά πρόσφυσης επέρχεται όταν δύο λείες ή από το ίδιο υλικό επιφάνειες ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη και σχηματίζονται μοριακοί δεσμοί στα σημεία επαφής. Σαν αποτέλεσμα, τα τμήματα από τη μία επιφάνεια να προσφύονται πάνω στην άλλη και να αποκολλούνται από την αρχική τους επιφάνεια.

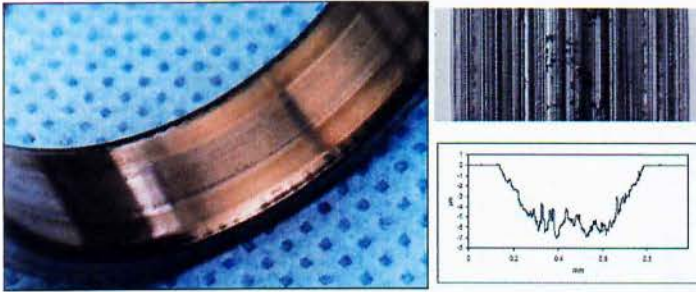
Η παρακάτω φωτογραφία απεικονίζει ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φθοράς πρόσφυσης



Σχήμα 1.3.1 φθορά πρόσφυσης

1.4 ΦΘΟΡΑ ΛΕΙΑΝΣΗΣ

Η φθορά λείανσης προκαλείται, είτε όταν μια τραχεία και σκληρή επιφάνεια ολισθαίνει πάνω σε μια μαλακότερη και δημιουργεί μια σειρά από αμυχές πάνω σε αυτήν, είτε όταν χαλαρά τραχεία ψήγματα παγιδεύονται μεταξύ των επιφανειών κατά τη διάρκεια της κίνησης (Σχήμα 1.4.1)

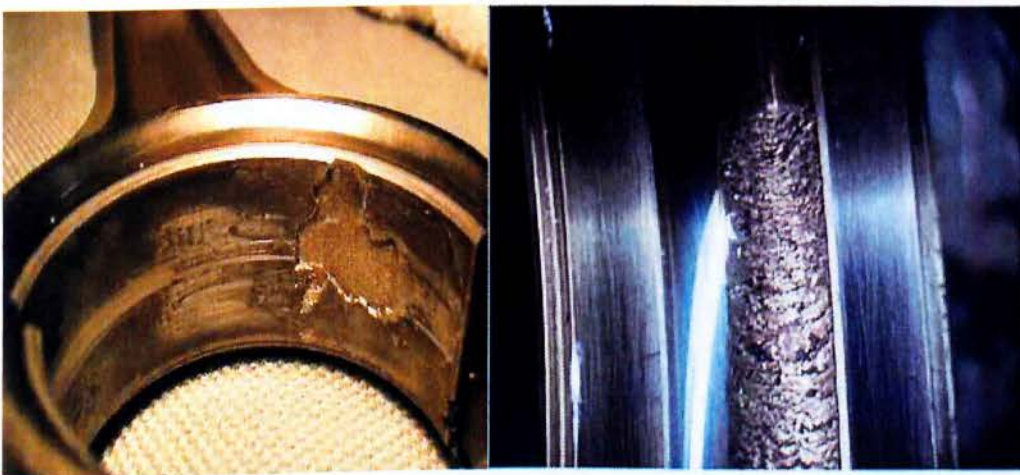


Σχήμα 1.4.1 φθορά ολίσθησης

Ένα χαρακτηριστικό που κάνει την φθορά λείανσης να ξεχωρίζει εύκολα από τα υπόλοιπα είδη φθοράς είναι οι πολλές παράλληλες γραμμές που σχηματίζονται στην επιφάνεια φθοράς.

1.5 ΦΘΟΡΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΚΟΠΩΣΗΣ

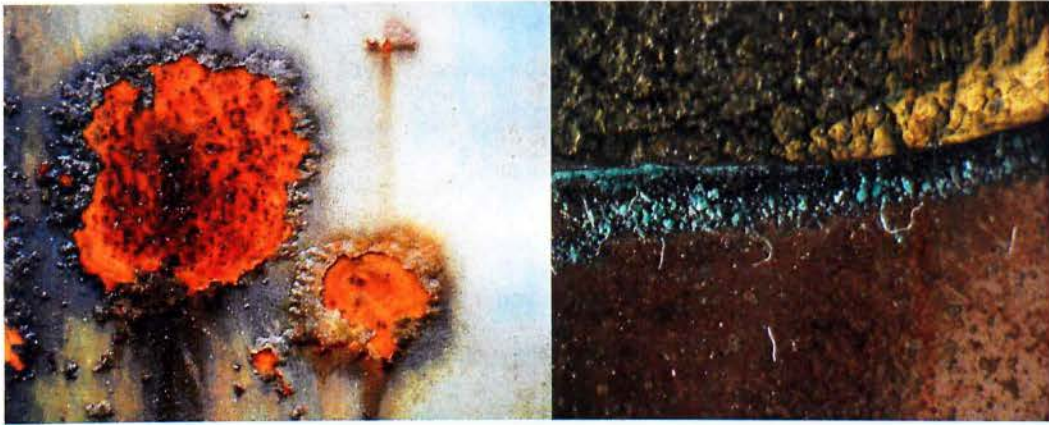
Εμφανίζεται λόγω της επαναλαμβανόμενης φόρτισης όπως στους τριβείς (ρουλεμάν) όπου όταν υπερβούν ένα ορισμένο χρόνο λειτουργίας εμφανίζουν σημάδια κόπωσης είτε πάνω είτε κάτω από την επιφάνεια, και στη συνέχεια ρήγματα στην επιφάνεια και απόβλητα φθοράς (Σχήμα 1.5.1).



Σχήμα 1.5.1 φθορά επιφανειακής κόπωσης

1.6 ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Επέρχεται όταν κατά τη διάρκεια της ολίσθησης υπάρχει η παρουσία κάποιου οξειδωτικού - διαβρωτικού μέσου (Σχήμα 1.6.1).



Σχήμα 1.6.1 χημική διάβρωση

Προκειμένου να βεβαιωθεί η ύπαρξη φθοράς συνήθως χρησιμοποιείται ένας από τους παρακάτω τρόπους:

- Ζύγιση πριν και μετά του εξαρτήματος καθώς και αν είναι δυνατό η ζύγιση των ψηγμάτων της φθοράς
- Έλεγχος των γεωμετρικών διαστάσεων του εξαρτήματος
- Οπτική εξέταση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΨΕΚΑΣΜΟΣ

2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Ο όρος θερμικός ψεκασμός (Plasma spraying) περιγράφει μια ομάδα κατεργασιών απόθεσης κατά τις οποίες κεραμικά ή μεταλλικά σωματίδια ή και μίγμα τους σε λεπτομερή διαμερισμό διοχετεύονται σε ρεύμα αερίου υψηλής

θερμοκρασίας και αποτίθενται στην προς επικάλυψη επιφάνεια σε κατάσταση πλήρους ή μερικής τήξης. Εκεί στερεοποιούνται ταχύτητα παρέχοντας το επιδιωκόμενο επίστρωμα. (3)

Το υλικό απόθεσης παρέχεται υπό τη μορφή σκόνης, σύρματος ή ράβδου όπου εξάγονται τα προς απόθεση σωματίδια. Λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο υπόστρωμα, κατά τον ψεκασμό (ως 200 °C) οι τεχνικές αυτές είναι κατάλληλες για την κάλυψη υλικών χαμηλού σημείου τήξης πχ θερμοσκληραινόμενων πολυμερών. Τα λαμβανόμενα επιστρώματα με σύνηθες πάχος από 50μm έως μερικά εκατοστά βρίσκουν ευρύτατες εφαρμογές που σχετίζονται με την προστασία από φθορά λόγω τριβής και μηχανικής διάβρωσης, την προστασία από διάβρωση και οξείδωση στις υψηλές θερμοκρασίες τη θερμική και ηλεκτρική μόνωση τη βιοσυμβατότητα και την υπεραγωγιμότητα. ειδικότερα, οι κεραμικές επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού χρησιμοποιούνται κυρίως για την προστασία από φθορά και ως θερμικά φράγματα στην αεροναυπηγική την αυτοκινητοβιομηχανία τη βιομηχανία κατασκευής σκαπτικών εργαλείων επεξεργασίας βιομηχανικών ορυκτών και μεταλλευμάτων, τη χαρτοβιομηχανία την κλωστοϋφαντουργία, κλπ

Ανάλογα με την πηγή θερμότητας που χρησιμοποιείται, οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες (Σχήμα 2.1.1):

- **Ψεκασμός με χρήση φλόγας καύσης (combustion flame spraying).** Η φλόγα καύσης δημιουργείται με ανάφλεξη μίγματος οξυγόνου – ακετυλενίου, μετά τη διέλευση του από κατάλληλο ακούσιο. Το προς απόθεση υλικό εισάγεται με τη μορφή σκόνης ή σύρματος, στη φλόγα και επιταχύνεται κινούμενο προς το υπόστρωμα όπου και αποτίθεται. Λογά της χαμηλής θερμοκρασίας της φλόγας (έως ~ 3000 °C) και της μικρής ταχύτητας κίνησης σωματιδίων (90 – 180 m/s), τα λαμβανόμενα επιστρώματα είναι εξαιρετικά πορώδη (10-15 %). Αν αυτά είναι μεταλλικά παρουσιάζουν έντονη τάση προς οξείδωση. Παρότι είναι η οικονομικότερη των τεχνικών θερμικού ψεκασμού, οι χρήσεις της περιορίζονται σε περιπτώσεις που το υψηλό πορώδες ή το υψηλό ποσοστό οξειδίων (10-15%) στο επίστρωμα έχουν ευνοϊκές επιπτώσεις.

- **Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου (arc wire spraying).** Η τεχνική περιορίζεται για εφαρμογές, στις οποίες το προς απόθεση υλικό είναι αγώγιμο. Δυο καταναλισκόμενα ηλεκτρόδια θερμαίνονται στο ένα άκρο τους μέσω ωμικής αντίστασης και τήκονται. Με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα, το τηγμένο υλικό οδηγείται προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Η θερμοκρασία του αέρα φτάνει τους 4000 °C, ενώ η ταχύτητα των σωματιδίων τα 240 m/s. Τα λαμβανόμενα επιστρώματα εμφανίζουν επίσης υψηλό πορώδες (10-20%) και υψηλό ποσοστό οξειδίων (10-20%) έχουν ωστόσο καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα, λόγω της υψηλής ταχύτητας με την οποία προσκρούουν σ' αυτό.

- **Ψεκασμός υψηλής ταχύτητας με χρήση φλόγας καύσης (high velocity combustion spraying ή high velocity oxygen flame HVOF).**(17) Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται υπερηχητικές ταχύτητες ψεκασμού (750 -1100 m/s) και θερμοκρασίες έως 4500 °C, ενώ τα λαμβανόμενα επιστρώματα έχουν χαμηλό πορώδες (1-2 %) χαμηλό ποσοστό περιεχόμενων οξειδίων (1-5 %) και πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Οι κυριότερες παραλλαγές είναι :

- **Ο ψεκασμός με χρήση κάνης εκτόνωσης (detonation gun spraying , D-gun).** Η θερμότητα παρέχεται μέσω ελεγχόμενων εκρήξεων κατά την ανάφλεξη μίγματος οξυγόνου – ακετυλενίου με τη βοήθεια ηλεκτρικού σπινθήρα. Σκόνη του προς απόθεση υλικού εισάγεται παράλληλος του επιμήκους άξονα του κυλινδρικού δαυλού επιταχύνεται από τα αέρια της καύσης εξέρχεται από το δαυλό με υπερηχητική ταχύτητα (~ 750 m/s) και προσπίπτοντας στην επιφάνεια του υποστρώματος σχηματίζει το υψηλής ποιότητας επίστρωμα.

- **Η τεχνική Jet-Kote.** Με την τεχνική αυτή η θερμότητα παρέχεται από ανάφλεξη μίγματος υδρογόνου – οξυγόνου σε θάλαμο υψηλής πίεσης. Τα καυσάεiria, που μεταφέρουν σκόνη προς απόθεση υλικού, εξέρχονται από το δαυλό μέσω ακροφυσίου μικρής διαμέτρου. Έτσι επιτυγχάνονται ταχύτητες της τάξης των 1100 m/s.

- **Ψεκασμός με χρήση πλάσματος (Plasma spraying).** Ο δαυλός πλάσματος αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο, με εκκένωση υψηλής συνεχούς τάσης. Αδρανές αερίου – συνήθως αργό ή μίγμα

αργού – αζώτου , ήλιο ή υδρογόνο,- διοχετευόμενο μεταξύ των ηλεκτρόδιων, θερμαίνεται και ιονίζεται πλήρως, δημιουργώντας πλάσμα, το οποίο εξέρχεται του δαυλού με τη μορφή φλόγας υψηλής θερμοκρασίας (4500-2000 °C) και ταχύτητας (200-600 m/s). Η σκόνη του προς απόθεση υλικού εισάγεται κάθετα στη φλόγα του πλάσματος. Ανάλογα με το περιβάλλον όπου λαμβάνει αρχικά χωρά ο ψεκασμός, διακρίνουμε τέσσερις κύριες παραλλαγές της τεχνικής:

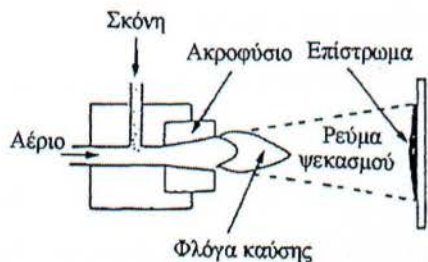
- **Ψεκασμός πλάσματος στο αέρα (air plasma spraying APS)**. Η τεχνική χρησιμοποιείται, κυρίως , για τη δημιουργία επιστρωμάτων, δεδομένου ότι οι μεταλλικές σκόνες, στον αέρα και σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδώνονται. Η ταχύτητα κίνησης των σωματιδίων είναι 200-400 m/s και το λαμβανόμενο επίστρωμα έχει πορώδες 8-10 % και πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα.

- **Ψεκασμός πλάσματος σε περιβάλλον αργού (argon shrouded plasma spraying ASPS)**.

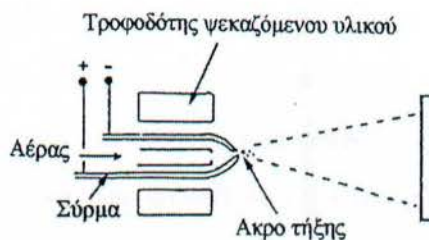
- **Ψεκασμός πλάσματος υπό κενό (vacuum plasma spraying VPS) ή χαμηλή πίεση (low pressure plasma spraying, LPPS)** με τις τεχνικές αυτές επιτυγχάνονται υψηλότερες ταχύτητες κίνησης των σωματιδίων (400-600 m/s) και το λαμβανόμενο επίστρωμα έχει ελάχιστο πορώδες (έως 2%) και ποσοστό οξειδίων (< 0,5%).

- **Ψεκασμός πλάσματος υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (controlled atmosphere plasma spraying CAPS)** Αποτελεί την πλέον προηγμένη τεχνολογία ψεκασμού πλάσματος, ωστόσο οι δυνατότητες της δεν έχουν ακόμη διευρυνθεί πλήρως. Ο ψεκασμός γίνεται σε υψηλή πίεση (4 atm) που διευκολύνει τις θερμικές ανταλλαγές μέσα στη φλόγα του πλάσματος και επιτρέπει την ομοιογενή απόθεση

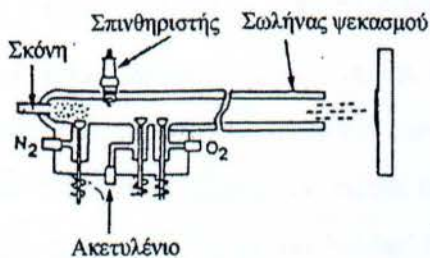
και αδρομερέστερων σωματιδίων ($> 100\mu\text{m}$). Ταυτόχρονα το αδρανές αέριο ανακυκλώνεται μέσω φίλτρων και εναλλακτών θερμότητας, υποβοηθώντας έτσι την ψύξη του υποστρώματος και την εξοικονόμηση αερίου.



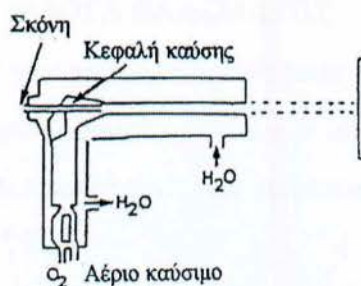
(α) Ψεκασμός με χρήση φλόγας καύσης



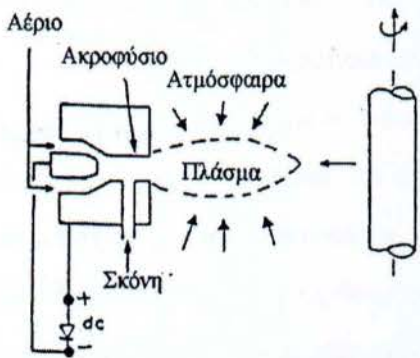
(β) Ψεκασμός με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου



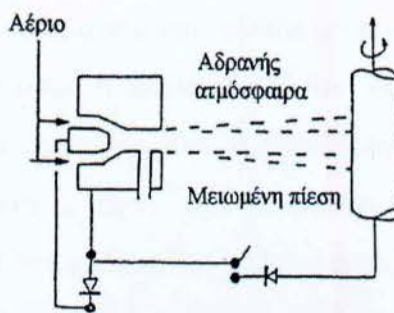
(γ) Ψεκασμός με χρήση κάνης εκτόνωσης



(δ) Τεχνική Jet-Koote



(ε) Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος



(στ) Ψεκασμός πλάσματος υπό κενό

Σχήμα 2.1.1 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού

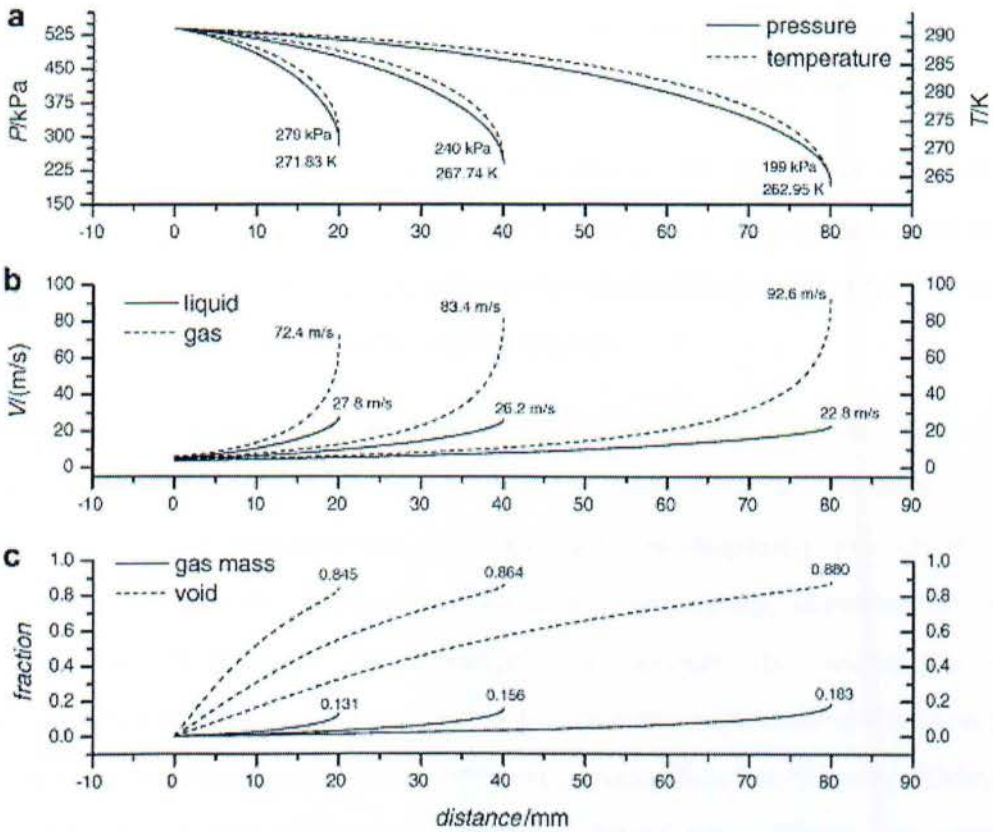
2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Για τον ορθό σχεδιασμό του ψεκασμού με τη χρήση πλάσματος σκόνης υλικού προς σχηματισμό επιστρώματος συγκεκριμένης ποιότητας σε δεδομένο υπόστρωμα, θα πρέπει να επιλέγονται ορθά οι τιμές των παραμέτρων αυτών που επηρεάζουν τους μηχανισμούς της απόθεσης κατά συνέπεια και την ποιότητα του επιστρώματος. Οι κρίσιμες παράμετροι μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που επιδρούν στην κατανομή των θερμοκρασιών στη φλόγα του πλάσματος στους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης της με τα σωματίδια του ψεκαζόμενου υλικού και στη στερεοποίηση των τελευταίων στην προς επικάλυψη επιφάνεια.

2.3 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΗ ΦΛΟΓΑ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Η θερμοκρασιακή κατανομή εντός της φλόγας του πλάσματος εξαρτάται τόσο από τη φύση την παροχή και την πίεση των χρησιμοποιούμενων αδρανών αέριων όσο και από την εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση που προκαλεί τον ιονισμό τους για τις δεδομένες διαστάσεις σε σχήμα δαυλού.(15)

Κατά τον ψεκασμό σε ατμοσφαιρική πίεση, η τιμή της παρεχόμενης ισχύος κυμαίνεται από 10 έως 100 KW . Υπό αυτές τις συνθήκες η θερμική απόδοση εξαρτάται κυρίως από το χρησιμοποιούμενο αδρανές αέριο και κυμαίνεται από 30 έως 90%. Συνήθως το ιονιζόμενο αέριο είναι αργό ή μίγμα Αργού με ήλιο ή διατονικά αέρια όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το υδρογόνο, κλπ. Η προσθήκη των διατονικών αυτών αέριων προκαλεί σημαντική αύξηση της ενθαλπίας του πλάσματος κατά συνέπεια και της θερμοκρασίας της φλόγας που εξέρχεται από το δαυλό. η θερμοκρασία αυτή ελαττώνεται με ταχείς ρυθμούς με την αύξηση της απόστασης από το ακροφύσιο καθώς τα ιονισμένα θερμά αέρια αναμιγνύονται με τον ψυχρό ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, όσο μικρότερη είναι η διάμετρος του ακροφυσίου, τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες είναι δυνατόν να επιτευχθούν(Σχήμα 2.3.1).



Σχήμα 2.3.1 θερμοκρασιακή κατανομή σε σχέση με την απόσταση

2.4 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΛΙΚΟΥ - ΦΛΟΓΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Η προς απόθεση σκόνη εισάγεται καθέτως ή υπό γωνία, στο πλάσμα μέσω ενός ή περισσότερων σωλήνων μικρής διαμέτρου, με τη βοήθεια φέροντος αδρανούς αερίου. Η συμπεριφορά της σκόνης και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την πορεία της μέσα στο δαυλό και εν συνεχεία μέσα στη φλόγα του πλάσματος εξαρτώνται από τα ίδια τα χαρακτηριστικά της - μορφολογικά φυσικές και χημικές ηδύτητες- τις τιμές των παραμέτρων εισαγωγής της στο δαυλό του πλάσματος, καθώς επίσης και από την κατανομή των θερμοκρασιών και των χημικών ειδών που συναντά στην πορεία της.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του είναι των σωματιδίων της σκόνης, το μέγεθος τους και η κατανομή του τελευταίου. Δεδομένου ότι κατά τον ψεκασμό λαμβάνει χώρα τήξη των σωματιδίων της σκόνης από τις κρίσιμες παραμέτρους της διεργασίας είναι η ακριβής χημική σύσταση του δεκαζομένου υλικού, η πυκνότητα του, το σημείο τήξης του ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, η τάση του προς εξάχνωση στις

αναπτυσσόμενες υψηλές θερμοκρασίες και η χημική του αδράνεια στην παρουσία των χημικών ειδών του πλάσματος και της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας.

Ως προς της παραμέτρους εισαγωγής της σκόνης στο δαυλό του πλάσματος καθοριστικό ρόλο στη διεργασία παίζουν το είδος και η παροχή του φέροντος αερίου ο ρυθμός τροφοδότησης της σκόνης σε αυτό και τέλος η θέση η διάμετρος και η κλίση των σωλήνων εισαγωγής της στο δαυλό.

Η παροχή του φέροντος αερίου που καθορίζεται με βάση τη μάζα των σωματιδίων, πρέπει να εξασφαλίζει την είσοδο τους στον πυρήνα της φλόγας του πλάσματος, όπου αναπτύσσονται οι υψηλότερες θερμοκρασίες και ταχύτητες αέριων. Εισερχόμενα στο πλάσμα, τα σωματίδια της σκόνης θερμαίνονται και επιταχύνονται, αποκτώντας την ταχύτητα των αέριων του πλάσματος σε συγκεκριμένη απόσταση από το ακροφύσιο του δαυλού, η οποία εξαρτάται από τη μάζα και το μέγεθος τους. η ταχύτητα ενός σωματιδίου σε θερμικό πλάσμα περιεγράφηκε από την εξίσωση των Basset - Boussinesq - Oseen , οι οποίοι μελέτησαν την κίνηση των σωματιδίων αναλύοντας τη ρευστοδυναμική του συστήματος, για συνθήκες συνεχούς ροής, βελτιώθηκε αργότερα από τον Phillips.

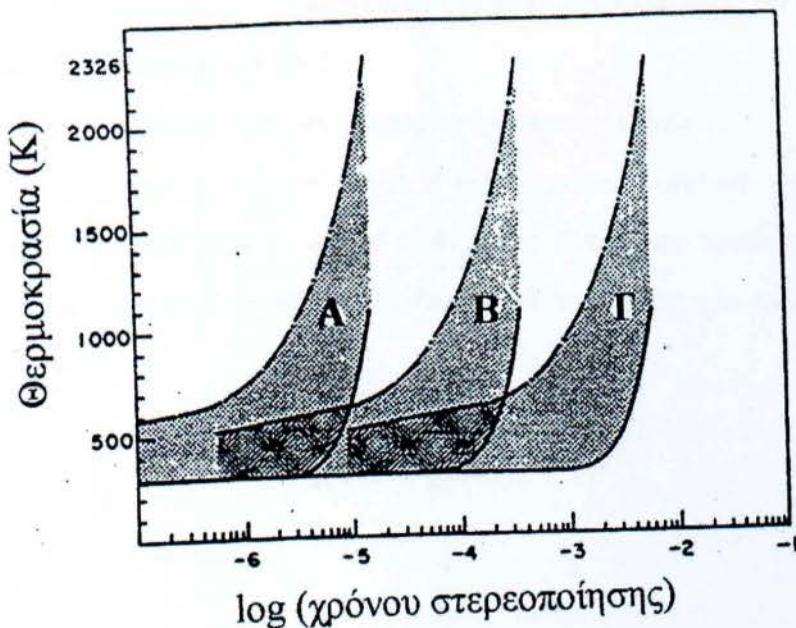
Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις για τις παραμέτρους που επιδρούν στην κίνηση των σωματιδίων μέσα στη φλόγα του πλάσματος εξάγονται τα ακόλουθα:

- Η μέση μέγιστη ταχύτητα των σωματιδίων αυξάνεται με την ελάττωση του μεγέθους τους.
- Για ιδίου μεγέθους σωματίδια υλικά μικρότερης πυκνότητας αποκτούν μεγαλύτερες ταχύτητες
- αύξηση της παρεχόμενης στο δαυλό ηλεκτρικής ισχύος προκαλεί αύξηση της ταχύτητας των αέριων του πλάσματος κατά συνέπεια και της ταχύτητας των σωματιδίων
- Αύξηση της ταχύτητας εισαγωγής των σωματιδίων στη φλόγα προκαλεί, γενικά, και αύξηση της ταχύτητας κίνησης τους όντος της φλόγας πλάσματος.

Η θερμότητα του πλάσματος μεταφέρεται στα σωματίδια της σκόνης με αγωγή και ακτινοβολία. Ένα μέρος της θερμότητας αυτής απορροφάται και το υπόλοιπο επανεκπέμπεται προς τη περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Ανάλογα με την κοκκομετρία, τις θερμικές της ιδιότητες και την ταχύτητα που έχει αποκτήσει η ψεκαζόμενη σκόνη, αυτή μπορεί να τήκει πλήρως ή μερικώς κατά την πορεία προς την επιφάνεια του υποστρώματος (Σχήμα 2.4.1).

2.5 ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ ΨΕΚΑΖΟΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Τα μερικώς ή πλήρως τηγμένα σωματίδια της σκόνης φθάνοντας στην επιφάνεια του υποστρώματος στερεοποιούνται ταχύτατα. Ο χρόνος που απαιτείται για τη στερεοποίηση σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος τους, -σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου στερεοποιούνται βραδύτερα από αυτά μικρότερης διαμέτρου- και επηρεάζεται από την τιμή της θερμικής αγωγιμότητας του υποστρώματος και τη χρησιμοποίηση ή όχι συστήματος ψύξης του τελευταίου.



Σχήμα 2.5.1 Στερεοποίηση ψεκαζόμενου υλικού

Στην προσπάθεια κατανόησης των μηχανισμών στερεοποίησης, οι προσπάθειες αρκετών ερευνητών επικεντρώθηκαν στη μαθηματική διατύπωση της

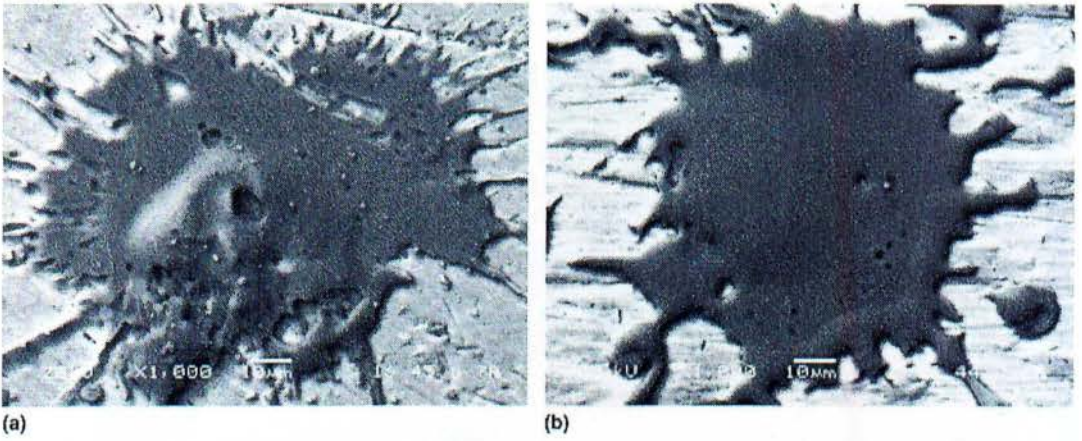
στερεοποίησης ενός σωματιδίου υψηλής θερμοκρασίας που προσπίπτει με υψηλή ταχύτητα σε επιφάνεια υποστρώματος χαμηλότερης θερμοκρασίας δεδομένης τραχύτητας και θερμικών ιδιοτήτων

κατά την πρόσκρουση τους με την προς επικάλυψη επιφάνεια, τα σωματίδια:

- Εάν είναι πλήρως τηγμένα έχουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά και (1) είτε ρέουν ομοιόμορφα, σχηματίζοντας δίσκους ομαλών ροών (disc splats) , (2) είτε ρέουν με ταυτόχρονη διάσπαση του, δίνοντας σχηματισμούς ανωμάτων ροών (splash splats).

- Το σχήμα που θα πάρουν τα σωματίδια αυτά μετά τη στερεοποίηση τους στην επιφάνεια, εξαρτάται από την ταχύτητα πρόσκρουσης, τη τραχύτητα και τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι πλήρως τηγμένα σωματίδια οκνείς δεδομένης κοκκομετρικής κατανομής, που προσκρούουν με μεγάλη ταχύτητα σε τραχεία επιφάνεια ψυχομένου υποστρώματος, μετά τη στερεοποίηση τους παίρνουν το σχήμα των splash splats. Όταν τα ίδια σωματίδια προσκρούουν με μικρότερες ταχύτητες σε υπόστρωμα λιγότερο τραχείας επιφάνειας και υψηλότερης θερμοκρασίας μετά τη στερεοποίηση τους παίρνουν το σχήμα των disc splats(Σχήμα 2.5.1).

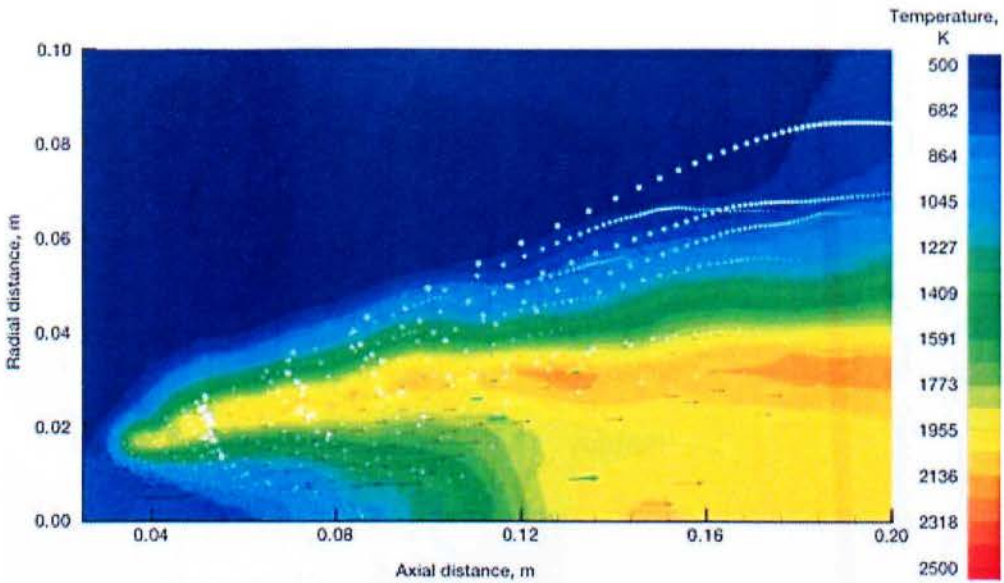
- εάν είναι μερικώς τηγμένα, παραμορφώνονται πλαστικά
- εάν δεν έχουν υποστεί τήξη ανακρούονται ελαστικά από την προς επίστρωση επιφάνεια προς τη φλόγα πλάσματος. Ένα μικρό ποσοστό σωματιδίων αυτής της κατηγορίας πιθανόν να εγκλωβίζεται στη μάζα του αναπτυσσόμενου επιστρώματος.



Σχήμα 1.5.1 splats

Για την συνολικότερη περιγραφή της στερεοποίησης των ψεκαζόμενων σωματιδίων στη επιφάνεια του υποστρώματος, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν ότι στη περίπτωση που η εισαγωγή της σκόνης γίνεται κάθετα στον άξονα της φλόγας του πλάσματος, τα σωματίδια υφίστανται ταξινόμηση, ανάλογα με το μέγεθος τους. Σωματίδια μικρότερης διαμέτρου αποτίθενται πλησιέστερα προς τον άξονα ψεκασμού ενώ σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου διαγράφοντας μεγαλύτερες τροχιές μέσα από τη φλόγα πλάσματος αποτίθενται σε πιο μακρινές αποστάσεις απ' αυτόν.

Στα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την απόθεση των σωματιδίων στο υπόστρωμα, σημαντικό ρόλο παίζει η κατάσταση της επιφάνειας του τελευταίου. Η παρουσία οξειδίων ή λιπών δυσχεραίνει την καλή πρόσφυση των τηγμένων σωματιδίων επί της επιφάνειας και για το λόγο αυτό θα πρέπει οι προς ψεκασμό επιφάνειες να καθαρίζονται. Επιπλέον, από διάφορους ερευνητές, έχει αναφερθεί ο ευνοϊκός χαρακτήρας της τραχύτητας της επιφάνειας στη μηχανική πρόσφυση των επιστρωμάτων. στην πράξη, τόσο ο καθαρισμός της επιφάνειας, όσο και η αύξηση της τραχύτητας της επιτυγχάνονται με αμμοβολή της πριν το ψεκασμό και απομάκρυνση του παραμένου υλικού αμμοβολής, - συνήθως SiO_2 - με πεπιεσμένο αέρα(Σχήμα 2.5.2).

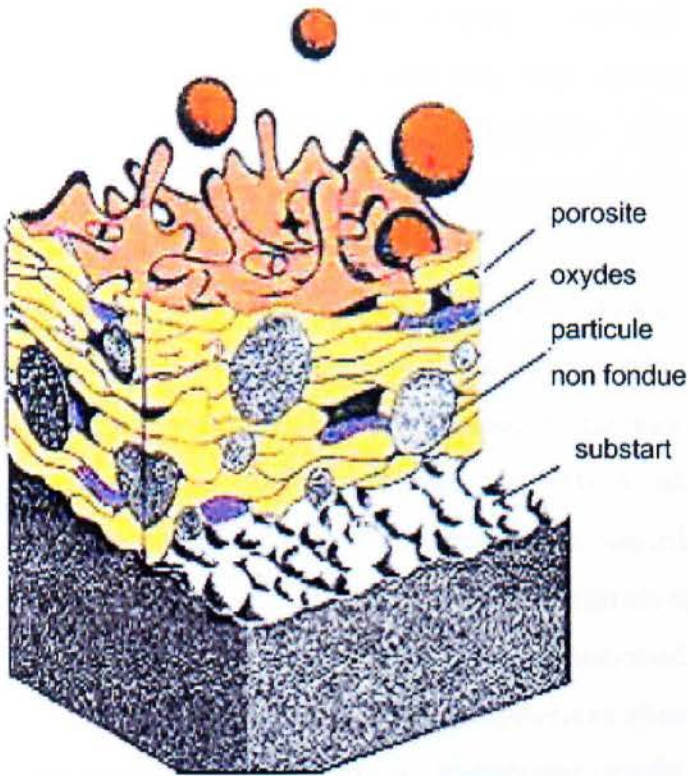


Σχήμα 2.5.2 Κατανομή της θερμοκρασίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

3.1 ΔΟΜΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Η ιδιαιτερότητα της δομής των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού εκπηγάει από τον τρόπο απόθεσης του υλικού. Ο δαυλός πλάσματος μετακινείται εμπρός από την προς επίστρωση επιφάνεια εκτοξεύοντας σωματίδια σκόνης, τα όποια, σε τετηκνία κατάσταση, προσκρούουν στο υπόστρωμα ένα προς ένα. Εκεί, στερεοποιούνται ταχύτατα, δημιουργώντας ένα "μονοσωματιδιακό υπόστρωμα", όπου αποτίθενται τα νέα σωματίδια σκόνης, υψηλής θερμοκρασίας που εξακολουθούν να φθίνουν στην επιφάνεια. η διαδικασία αυτή, επαναλαμβάνεται καθ' όλη τη διάρκεια του ψεκασμού, δίνοντας στο επίστρωμα στρωματική δομή, με χαρακτηριστική διεπιφανειακή τραχύτητα μεταξύ των διαδοχικών στρώσεων. Το επιθυμητό πάχος επιστρώματος, συνήθως, επιτυγχάνεται με περισσότερα του ενός "περάσματα" του δαυλού.



Σχήμα 2.1.1 Τελική δομή επικάλυψης

Η λαμβανομένη τελικά δομή χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη τηγμένων και επαναστερεοποιημένων, άτηκτων ή και οξειδωμένων, - στην περίπτωση ψεκάσμου μεταλλικής σκόνης,- σωματιδίων, ρωγμών και πόρων:

• Η μορφολογία των τηγμένων και επαναστερεοποιημένων σωματιδίων εξαρτάται από τη πυκνότητα (ρ) την ταχύτητα (v) και το ιξώδες τους (η). Χαρακτηριστικό μέγεθος για την έκφραση της αποτελεί ο βαθμός πλάτυνσης (flattening degree, ξ) δηλαδή ο λόγος της διαμέτρου του στερεοποιημένου σωματιδίου (D) προς την αρχική διάμετρο της ψεκαζόμενης σκόνης (d) που δίνεται από τη σχέση:

$$\xi = \frac{D}{d} = 1.2941 \left(\frac{\rho v d}{\eta} \right)^{1/5}$$

κατά την κίνηση των σωματιδίων μέσα στη φλόγα του πλάσματος είναι δυνατόν να λάβουν χωρά φυσικές (πχ διάχυση αέριων του πλάσματος) ή χημικές δράσεις (π.χ. οξείδωση), οι οποίες αλλοιώνουν την αρχική χημική

σύσταση του δεκαζομένου υλικού. επιπλέον, οι ταχύτατοι ρυθμοί στερεοποίησης επί της επιφάνειας του υποστρώματος, πολλές φορές συντελούν στο σχηματισμό μετασταθών φάσεων των υλικών που παρουσιάζουν αλλοτροπικό μετασχηματισμό (π.χ. δημιουργία επιστρωμάτων γ - Al_2O_3 , με ψεκασμό σκόνης α - Al_2O_3).

- το πορώδες στα επιστρώματα θερμικού ψεκασμού εντοπίζεται είτε όντος των στρώσεων, με τη μορφή μεμονωμένων πόρων, είτε στις διεπιφάνειες των διαδοχικών στρώσεων, με τη μορφή επιμηκών διακένων. ο σχηματισμός μεμονωμένων πόρων οφείλεται σε ελλιπή κάλυψη των υποκειμένων στερεοποιημένων σωματιδίων, από τα νέα σωματίδια που φθίνουν σε υγρή κατάσταση και ευνοείται από τη διαστρωματική τραχύτητα και την ύπαρξη μερικώς τηγμένων σωματιδίων. το διαστρωματικό πορώδες εξαρτάται από την ικανότητα διαβροχής και την επιφανειακή τάση του ψεκαζόμενου υλικού και επηρεάζει την ποιότητα της πρόσφυσης μεταξύ διαδοχικών στρώσεων.
- Η ταχύτατη ψύξη του υλικού οδηγεί επίσης στην ανάπτυξη μικρορωγμών καθέτων στις διεπιφάνειες των στρώσεων, ως αποτέλεσμα της εκτόνωσης των θερμικών τάσεων που αναπτύσσονται στο επίστρωμα, κατά τη στερεοποίηση.

3.2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα επιστρώματα θερμικού ψεκασμού χαρακτηρίζονται γενικά από υψηλή τιμή εσωτερικών τάσεων, η ανάπτυξη των όποιων οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση των τηγμένων σωματιδίων, επί υποστρώματος χαμηλότερης θερμοκρασίας και διαφορετικών τιμών θερμικών ιδιοτήτων. οι εσωτερικές αυτές τάσεις προκαλούν, τις περισσότερες φορές μικρορωγμάτωση του επιστρώματος, η οποία σε συνδυασμό με το αυξημένο πορώδες προκαλεί μείωση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων σε σχέση με εκείνες των αντίστοιχων συμπαγών υλικών.

Το ύψος το πρόσημο και η κατανομή των εσωτερικών τάσεων εξαρτάται από τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του ψεκαζόμενου υλικού, από τη γεωμετρία,

τις θερμικές ιδιότητες (συντελεστή θερμικής διαστολής, θερμική αγωγιμότητα) και το μετρό ελαστικότητας του υποστρώματος, το πάχος του επιστρώματος και από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου.

Η γνώση του πεδίου τάσεων στο εσωτερικό του επιστρώματος αποτελεί, ίσως, το σημαντικότερο παράγοντα για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του σε μηχανικές ή/και θερμικές φορτίσεις. Για το λόγο αυτό, οι σχετικές ερευνητικές εργασίες αφορούν την ανάπτυξη εμπειρικών, αναλυτικών και αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης και τη σύγκριση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που ελίφθησαν είτε με άμεση μέτρηση των παραμενουσών τάσεων με την τεχνική της περίθλασης ακτινών - Χ ή την τεχνική χαλάρωσης τάσεων, είτε με έμμεσο προσδιορισμό τους βάσει της ακτίνας καμπυλότητας του υποστρώματος.

Ωστόσο, το εύρος των εξεταζόμενων συστημάτων επιστρώματος/ υποστρώματος και των γεωμετριών τους η ύπαρξη ή μη συνδεδετικού υλικού, το πλήθος των τεχνικών θερμικού ψεκασμού, καθώς επίσης και οι διαφορετικές τεχνικές μέτρησης και υπολογισμού των εσωτερικών τάσεων, καθιστούν δυσχερή τη συστηματική εξέταση και τη συγκριτική αξιολόγηση των προτεινόμενων τεχνικών.

Στον πίνακα που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πιο πρόσφατων επιστημονικών μελετών που αφορούν τον πειραματικό και υπολογιστικό προσδιορισμό των εσωτερικών τάσεων που αναπτύσσονται σε επιστρώματα θερμικού ψεκασμού, αποτεθέντα σε μεταλλικά υποστρώματα.

ΥΛΙΚΟ	ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ		ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ		ΤΕΧΝΙΚΗ	ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
	ΤΕΧΝΙΚΗ	ΠΑΧΟΣ (μm)	ΥΛΙΚΟ	ΠΑΧΟΣ (mm)		
Al	VPS	500-2.000	Χάλκος	3,30	Μέτρηση ακτίνας καμπυλότητας	Η κατανομή των τάσεων εξαρτάται από τη διάρκεια του ψεκασμού και το ψεκασμένο υλικό. Και στις δύο περιπτώσεις, η επιφάνεια του επιστρώματος ήταν υπό καθιστάς υψηλών εφελκυστικών τάσεων.
Al ₂ O ₃	WS-PS	5.000	Κράμα Al 2024	12,00	Μέτρηση ακτίνας καμπυλότητας	Η μεγάλη διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής επιστρώματος/ υποστρώματος οδηγεί στην ανάπτυξη υψηλών εσωτερικών τάσεων στο πρώτο. Η τιμή τους μπορεί να μειωθεί με ψύξη του υποστρώματος κατά τον ψεκασμό.
ZrSiO ₄					Αναλυτικό μοντέλο	Οι διαφορές των τιμών των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων επιστρώματος/ υποστρώματος οδηγούν στην ανάπτυξη υψηλών εφελκυστικών τάσεων.
NiAl/ Al ₂ O ₃	APS	60/ 450	Χυτοσίδηρος	5,00	Αναλυτικό μοντέλο	Το αναπτυσσόμενο κατά τον ψεκασμό πεδίο τάσεων επηρεάζεται από δευτερογενή θέρμανση του συστήματος. Κατάλληλη επιλογή των θερμικών κύκλων μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση τους. Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων.
Χάλυβας	LPS	250	Al	10,00	Σύγκριση μετρήσεων με ακτίνες X, με αριθμητικούς υπολογισμούς (FEM)	Για δεδομένο ζεύγος υλικών, ο λόγος των παχών αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα της τιμής των αναπτυσσόμενων εσωτερικών τάσεων.
Ni	APS	300, 600, 900	Χάλυβας	1,50	Αριθμητικό μοντέλο	Τα επιστρώματα παρουσιάζαν υψηλές τιμές θλιπτικών τάσεων. Μετά από δοκιμές τριβής κύλισης παρατηρήθηκε μείωση των τιμών αυτών.
Cu/ B ₄ C	VPS	800/400	Χάλυβας	4,20	Αριθμητικό μοντέλο	Τα επιστρώματα παρουσιάζαν υψηλές τιμές θλιπτικών τάσεων. Μετά από δοκιμές τριβής κύλισης παρατηρήθηκε μείωση των τιμών αυτών.
WC-Co	D-Gun	60	Χάλυβας	Σφαίρα Ø 12,7	Περίθλαση ακτίνων X	Οι παραματικές μετρήσεις έδωσαν σχετικά χαμηλές εφελκυστικές τάσεις στο κεραμικό επίστρωμα, υψηλές εφελκυστικές στο συνδετικό και θλιπτικές στο υπόστρωμα. Η κατανομή των τάσεων από δευτερογενή θέρμανση του συστήματος. Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων, στην περίπτωση των as-deposited επιστρώματων. Σημαντικές αποκλίσεις, στην περίπτωση δευτερογενούς θέρμανσης.
NiCoCrAlY/Y-PSZ	APS	120/400	Hastelloy X	6,30	Σύγκριση μετρήσεων με την τεχνική της σταδιακής απομάκρυνσης στρωμάτων, με αριθμητικούς υπολογισμούς (FEM)	Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τόσο οι υψηλές θλιπτικές τάσεις, όσο και οι συνεκατόμενες μικρορωγμές, που παρατηρούνται στο επίστρωμα μπορούν να ελεγχθούν ικανοποιητικά με ψύξη του υποστρώματος με πεπιεσμένο αέρα, κατά τη διάρκεια του ψεκασμού.
NiCoCrAlY/Y-PSZ	APS	160/1800	Hastelloy X	6,00	Σύγκριση μετρήσεων με την τεχνική της σταδιακής απομάκρυνσης στρωμάτων, με αριθμητικούς υπολογισμούς (FEM)	Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Τόσο οι υψηλές θλιπτικές τάσεις, όσο και οι συνεκατόμενες μικρορωγμές, που παρατηρούνται στο επίστρωμα μπορούν να ελεγχθούν ικανοποιητικά με ψύξη του υποστρώματος με πεπιεσμένο αέρα, κατά τη διάρκεια του ψεκασμού.
NiAl/ Al ₂ O ₃	APS	100/1200	Χάλυβας	4,00	Περίθλαση ακτίνων X και σταδιακή απομάκρυνση στρώσεων	Οι επιφανειακές τάσεις του επιστρώματος, μετρημένες με περίθλαση ακτίνων X, βρέθηκαν να είναι εφελκυστικές με μέση τιμή 430 MPa. Μετρήσεις σε μεγαλύτερα βάθη, με την τεχνική της διάτρησης, έδειξαν ότι εκεί οι εσωτερικές τάσεις είναι θλιπτικές.
NiCrAlY/ Y-PSZ	APS	100/400	Κράμα Ni	10,00	Σύγκριση μετρήσεων με περίθλαση ακτίνων X, με αναλυτική λύση	Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Οι επιφανειακές τάσεις του επιστρώματος που αποτέλεσε με υπόστρωμα χαμηλής θερμοκρασίας (70°C) ήταν εφελκυστικές. Με αύξηση της θερμοκρασίας του τελευταίου, η τιμή των τάσεων μειωνόταν και, τέλος, για θερμοκρασία υποστρώματος 500°C, οι επιφανειακές τάσεις του επιστρώματος γίνονταν θλιπτικές.
Al ₂ O ₃	VPS	160	Κράμα Ti	0,93	Σύγκριση μετρήσεων ακτίνας καμπυλότητας με αναλυτική λύση	Καλή προσέγγιση παραματικών/ υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Οι παραμεινόμενες τάσεις στο κεραμικό επίστρωμα, είχαν χαμηλή τιμή, λόγω της εκτεταμένης μικρορωγμάτωσής του. Στην περίπτωση του μεταλλικού επιστρώματος, οι εσωτερικές τάσεις ήταν εφελκυστικές, με υψηλές τιμές στην επιφάνεια, και θλιπτικές, με χαμηλές τιμές στην διαπφάνεια με το υπόστρωμα.
FeCrAlY						
Ni-5%α.β. Al	Wire arc spraying	250-1.520	Χάλυβας	6,35	Σταδιακή απομάκρυνση στρωμάτων	Η αύξηση του πάχους του επιστρώματος συνοδεύεται από αύξηση των εσωτερικών εφελκυστικών τάσεων του και παράλληλη μείωση της πρόσφυσης του με το υπόστρωμα.
NiCoCrAlY/Y-PSZ	APS	140/410	Hastelloy X	6,35	Σταδιακή απομάκρυνση στρωμάτων	Το συνδετικό στρώμα εμφανίζει εφελκυστικές τάσεις, ενώ το κεραμικό επίστρωμα θλιπτικές, η ακριβής τιμή των οποίων εξαρτάται από το θερμοκρασιακό πεδίο που αναπτύσσεται στο υπόστρωμα κατά τον ψεκασμό. Η παρατεταμένη θέρμανση του συστήματος σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε αύξηση των θλιπτικών τάσεων, με παράλληλη μείωση των εφελκυστικών. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδόθηκαν σε φαινόμενα ερπυσμού του συνδετικού στρώματος και τη δημιουργία οξειδίων.
Al ₂ O ₃	APS	550	Χάλυβας	2,00	Συνεχής μέτρηση της ακτίνας καμπυλότητας του υποστρώματος, κατά τον ψεκασμό	Η in-situ μέτρηση της ακτίνας καμπυλότητας του υποστρώματος επέτρεψε τη χρονική εξέλιξη του πεδίου τάσεων του συστήματος επιστρώματος/υποστρώματος. Η προθέρμανση του υποστρώματος εισάγει θλιπτικές τάσεις στο σύστημα. Κατά τον ψεκασμό και τη στερεοποίηση του υλικού, εισάγονται εφελκυστικές τάσεις. Κατά την ψύξη, εισάγονται θλιπτικές τάσεις στο επίστρωμα. Τέλος, η μικρορωγμάτωση του επιστρώματος οδηγεί σε χαλάρωση των εσωτερικών του τάσεων.
WC-Co	HVOF APS	250-550	Κράμα Ti	6,35	Σταδιακή απομάκρυνση στρωμάτων	Τα APS επιστρώματα παρουσίασαν εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις, ενώ τα HVOF θλιπτικές. Το πάχος τους βρέθηκε να παίζει δευτερεύοντα ρόλο στην κατανομή των εσωτερικών τάσεων.

3.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Τόσο η αντοχή σε πρόσφυση όσο και οι μηχανικές ιδιότητες, - όπως είναι η σκληρότητα, το μετρό ελαστικότητας, η αντοχή σε μηχανική και θερμική φόρτιση και η συμπεριφορά σε τριβή και φθορά - των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού συνδέονται άμεσα με τη στρεμματική δομή τους.

Ενώ στις περιπτώσεις PVD και CVD επιστρωμάτων μικρού πάχους- τα όποια αναπτύσσονται σε σχηματισμούς καθέτους στο υπόστρωμα- οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από την αντοχή των καθέτων επιφανειών μεταξύ των κολονοειδών σχηματισμών και από την πυκνότητα των αποθέσεων, στην περίπτωση των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού - τα όποια έχουν στρεμματική δομή- καθοριστικοί παράγοντες για την τιμή των μηχανικών ιδιοτήτων αποτελούν: η αντοχή των διεπιφανειών μεταξύ των ομοστρωματικών splats και η αντοχή πρόσφυσης των διαδοχικών στρώσεων.

Γίνεται προφανές ότι ο δομικές ατέλειες των επιστρωμάτων (άτηκτα σωματίδια, οξειδία, πορώδες) όπως επίσης και η ύπαρξη μικρορωγμών έχουν σημαντική επίδραση στην τιμή των μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων και τη συμπεριφορά τους σε φόρτιση.

3.4 ΠΡΟΣΦΥΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Όπως, ήδη αναφέρθηκε, η πρόσφυση των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού σε διάφορα υποστρώματα είναι μηχανικής φύσης και επιτυγχάνεται με μηχανισμούς αγκύρωσης, η ανάπτυξη των οποίων ενισχύεται από την αυξημένη τραχύτητα της ψεκαζόμενης επιφάνειας. Η τράχυνση των επιφανειών πραγματοποιείται συνήθως με την αμμοβόλησή τους.

Οι S. Amada et al. μελέτησαν την επίδραση που έχει η γωνία υπό την οποία αμμοβάλλεται η προς επίστρωση επιφάνεια, στην αντοχή σε πρόσφυση του επιστρώματος. Παρατηρήθηκε ότι ενώ η τιμή της μέσης τραχύτητας κεντρικής γραμμής (R_a) δεν επηρεάζεται από τη γωνία αμμοβόλησης, η τελευταία έχει σημαντική επίδραση στη συνολική μορφή του ανάγλυφου της επιφάνειας. Η τραχύτερη επιφάνεια προέκυψε από αμμοβόληση υπο γωνία 75° . Για την ίδια τιμή,

επίστρωμα Cermet θερμικού ψεκασμού παρουσίαζε την υψηλότερη τιμή αντοχή σε πρόσφυση.

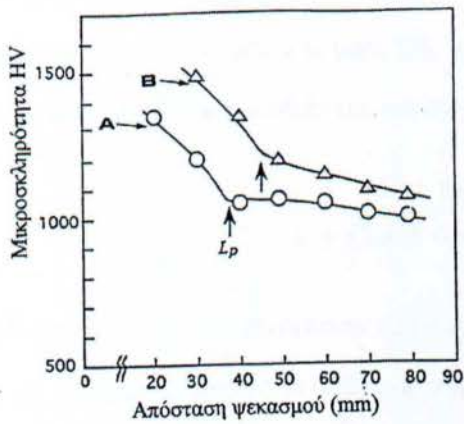
Οι C.S. Richard et al. μελέτησαν την πρόσφυση επιστρώματος Cr_2O_3 , σε υπόστρωμα χυτοσιδήρου, με δομικές διείδυσης και κάμψης τεσσάρων σημείων, συνδέοντας τη συμπεριφορά του επιστρώματος με την κατανομή των εσωτερικών του τάσεων. Παρατηρήθηκε ότι μείωση της τραχύτητας της ψεκαζόμενης επιφάνειας έχει σα συνέπεια την ελάττωση των εσωτερικών εφελκυστικών τάσεων κοντά στη διεπιφάνεια επιστρώματος / υποστρώματος και τη βελτίωση της πρόσφυσης.

Οι S.H. Leigh et al. μελέτησαν την πρόσφυση επιστρώματος αλουμίνας, σε επίπεδη επιφάνεια, με την πρότυπη δοκιμή ASTM C633, κατά την οποία το δοκίμιο υποβάλλεται σε δοκιμή εφελκυσμού προκειμένου να προσδιορισθεί η τάση αποκόλλησης του επιστρώματος από το υπόστρωμα. Οι ερευνητές επεξεργάστηκαν τα αποτελέσματα των δοκιμών με ανάλυση Weibull, προκειμένου να αναπτύξουν ένα αριθμητικό μοντέλο προσομοίωσης, με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Βρέθηκε ότι η κατανομή και το ύψος των εσωτερικών τάσεων στο κεραμικό επίστρωμα επηρεάζονται από τα πάχη επιστρώματος και υποστρώματος, καθώς επίσης και από το λόγο των τελευταίων, με ανάλογη επίδραση στην αντοχή της πρόσφυσης.

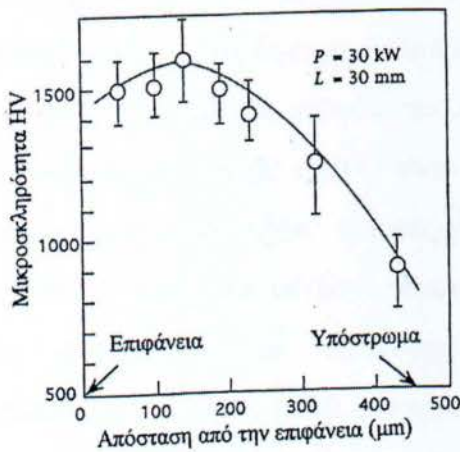
3.5 ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ

Η εξαιρετική ανομοιογένεια της δομής των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού καθιστά δύσκολη την επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων σκληρομέτρησης. Το πρόβλημα γίνεται πολυπλοκότερο στην περίπτωση κεραμικών επιστρωμάτων, η σκληρομέτρηση των οποίων οδηγεί σε ρωγμάτωση τους στα όρια του αποτυπώματος, όταν χρησιμοποιείται βάρος μεγαλύτερο από μια κρίσιμη τιμή. Οι C.K. Lin et al. μελέτησαν, με ανάλυση Weibull, την επίδραση του φορτίου σκληρομέτρησης κατά Vickers και Knoop, στη διακύμανση των λαμβανόμενων τιμών, για μεταλλικά και κεραμικά επιστρώματα αποτεθέντα με διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού.

Ο Α. Kobayahi εξέτασε την επίδραση των παραμέτρων απόθεσης με την τεχνική gas tunnel plasma spraying, στην κατά Vickers σκληρότητα επιστρωμάτων αλουμίνας. Βρέθηκε ότι η σκληρότητα αυξάνεται για τη μείωση της απόστασης ψεκασμού. Για τιμές μικρότερες από μια κρίσιμη (L_p), η αύξηση αυτή είναι πολύ μεγάλη. (βλ. σχήμα α). Η κατανομή της σκληρότητας, κατά τη διεύθυνση του πάχους του επιστρώματος, έχει ασύμμετρη παραβολική μορφή, παρουσιάζοντας υψηλότερη τιμή προς την επιφάνεια του επιστρώματος, από αυτήν στη περιοχή της επιφανείας με το υπόστρωμα. (βλ. σχήμα β). Με την αύξηση της παρεχομένης ισχύος καμπύλη κατανομής των σκληροτήτων μετατοπίζεται προς υψηλότερες τιμές και αυξάνεται το πάχος του επιφανειακού στρώματος υψηλότερης σκληρότητας (Σχήμα 3.5.1).



(α)



(β)

Σχήμα 3.5.1 Καμπύλες μικροσκληρότητας σε σχέση με την απόσταση ψεκασμού (α) και απόστασης από την επιφάνεια (β)

3.6 ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

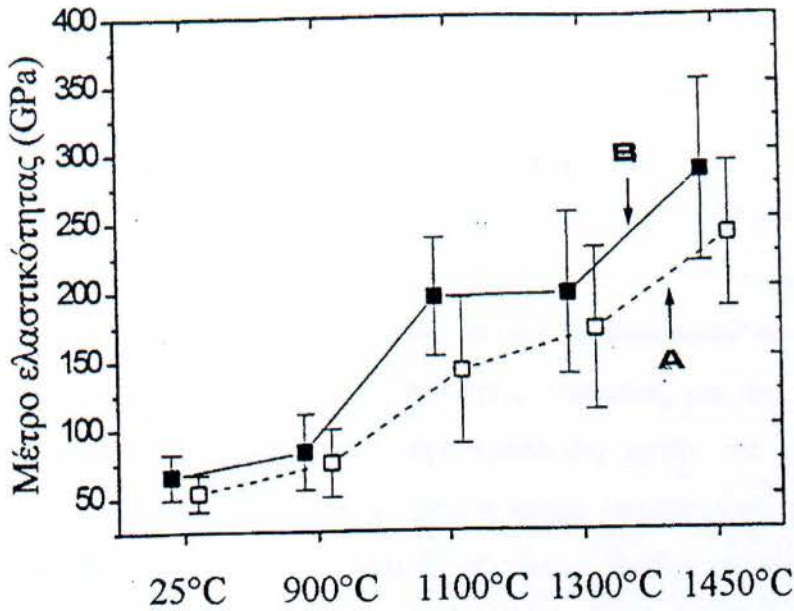
Η γνώση του μέτρου ελαστικότητας των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού είναι κεφαλαιώδους σημασίας, προκειμένου να προσδιορίσει η συμπεριφορά τους σε φορτίσεις. Ωστόσο, τόσο η δομική τους ετερογένεια όσο και η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν λόγω της απόθεσης τους σε υποστρώματα διαφορετικών μηχανικών ιδιοτήτων καθιστούν δυσχερή τον προσδιορισμό της ακριβούς τιμής του μέτρου ελαστικότητας.

Οι H.D Tietz et al. προσπάθησαν να προσδιορίσουν το μέτρο ελαστικότητας επιστρωμάτων αλουμίνας, με δοκιμές κάμψης τεσσάρων σημείων. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ρωγμών μπορεί να οδηγήσει σε μείωση ως και 10% της τιμής του μέτρου ελαστικότητας (E_0) του αντιστοίχου μη ρωγματωμένου κεραμικού, ενώ η τελική τιμή του μέτρου ελαστικότητας (E), συναρτήσει του πορώδους (p) και της πυκνότητας ρωγμών (ρ), περιγράφεται ικανοποιητικά από τη σχέση:

$$\frac{E_0}{1 + (3\rho + 4p)(1 - p)^{-1}}$$

Οι S.H Leigh et al. προσδιόρισαν το μετρό ελαστικότητας επιστρώματος Al_2O_3 -13% TaO_2 με δόκιμες κάμψης τεσσάρων σημείων και Knoop διείδυσης, αμέσως μετά το ψεκασμό και μετά από θέρμανση του επιστρώματος σε διαφορές θερμοκρασίες για 24 ώρες. Οι δόκιμες κάμψης έδωσαν τιμές χαμηλότερες εκείνων που προσδιοριστήκαν με τις δόκιμες διείδυσης, λόγω φαινομένων ολίσθησης στα όρια των splats. Με τη δεύτερη μέθοδο, προσδιορίστηκε το μετρό ελαστικότητας σε επίπεδο (α) παράλληλο και (β) κάθετο στην επιφάνεια ψεκασμού. Παρατηρήθηκε ότι το επίστρωμα παρουσιάζει ανισοτροπία ως προς τις δυο διευθύνσεις. Εκτιμήθηκε ότι η τιμή του μέτρου ελαστικότητας, που μετράται σε επίπεδο παράλληλο στην επιφάνεια ψεκασμού επηρεάζεται από την ύπαρξη ενδοστρωματιδιακών ρωγμών (intra - lamellar cracks) ενώ εκείνη που μετράται σε κάθετο επίπεδο επηρεάζεται, κυρίως από την ύπαρξη πόρων μεταξύ των στρώσεων (intra- lamellar pores) και την αντοχή των ορίων των splats. Η θερμική κατεργασία των επιστρωμάτων οδηγεί σε αύξηση της αρχικής τιμής του μέτρου ελαστικότητας,

κατά περίπου 20 %, και για τις δυο διευθύνσεις και αποδίδεται σε βελτίωση των διαστρωματική δεσμών, μείωση του πορώδους και της μορφολογίας των πόρων, που επιφέρει η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες(Σχήμα 3.6.1).



Σχήμα 3.6.1 Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας

Η θερμική κατεργασία των επιστρωμάτων οδηγεί σε μερική άρση της ανισοτροπίας του μέτρου ελαστικότητας, καθώς οδηγεί σε στεριοποίηση την υπάρχοντων πόρων, Συνοψίζοντας, οι ίδιοι ερευνητές προτείνουν τη σχέση για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας, στην οποία εκτός από το πορώδες λαμβάνουν υπόψιν και τη μορφολογία των πόρων :

$$E = E_0 \left[1 - \left(\frac{5a}{4c} + \frac{3}{4} \right) P \right]$$

οπού

c: ο παράλληλος προς την ψεκαζόμενη επιφάνεια άξονας του πόρου,

α : ο κάθετος προς την ψεκαζόμενη επιφάνεια άξονας του πόρου,

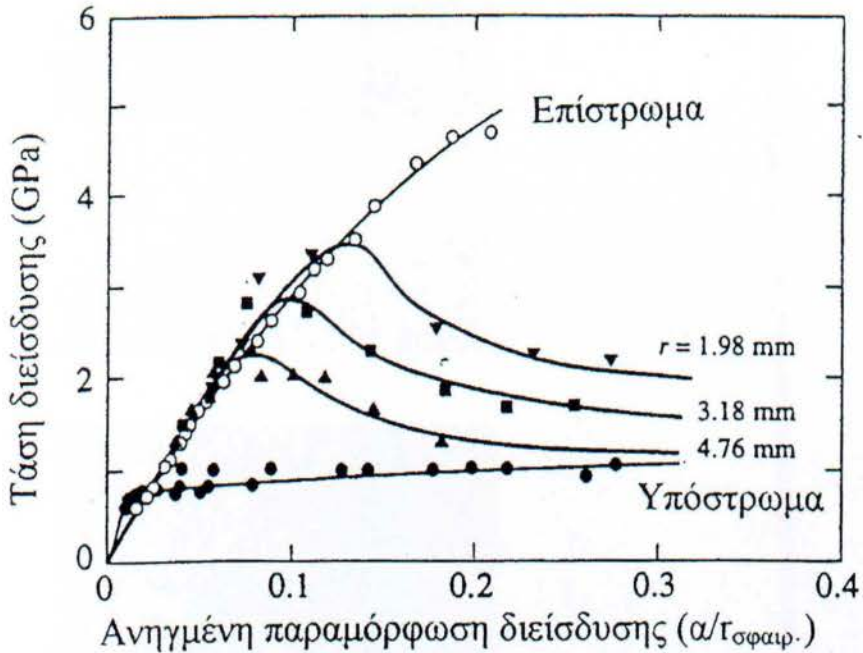
P: το πορώδες του επιστρώματος και

E_0 : το μετρό ελαστικότητας του αντιστοίχου συμπαγούς υλικού με μηδενικό πορώδες.

3.7 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ

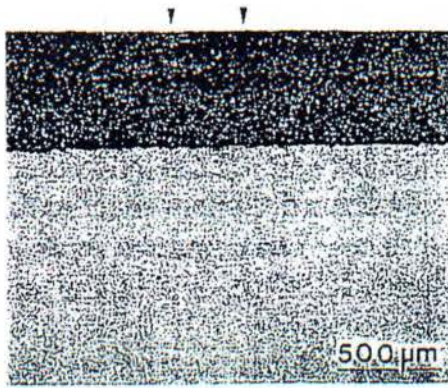
Η συμπεριφορά των επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού σε στατικές και κυκλικές μηχανικές φορτίσεις είναι ιδιαίτερης σημασίας για τις περισσότερες εφαρμογές. Σημαντικά εργαλεία για την πρόβλεψη αυτής της συμπεριφοράς αποτελούν (α) η θεωρία της επαφής Hertz η οποία επιτρέπει την ανάδειξη των μηχανισμών αστοχίας του επιστρώματος με την επιβολή στατικών ή κυκλικών φορτίων και (β) η τεχνική της διείδυσης, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό της δυσθραυστότητας του επιστρώματος.

Οι A. Rajares et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά επιστρωμάτων αλουμίνας και ζirkονίας σε υποστρώματα χάλυβα και υπερκράματος αντίστοιχα όταν στην επιφάνεια του κεραμικού επιστρώματος πιεζόταν σφαίρα καρβιδίου του βολφραμίου. Η καταγραφή της τάσης διείδυσης συναρτήσε της παραμόρφωσης διείδυσης (Σχήμα 3.7.1) , για διαφορές τιμές της διαμέτρου της σφαίρας, επέτρεψε τον προσδιορισμό της τάσης, στην οποία καθοριστικό ρόλο για τη συμπεριφορά του συστήματος δεν παίζει πλέον το επίστρωμα (χαμηλές τιμές παραμόρφωσης και γραμμική καμπύλη) άλλα το υπόστρωμα (16) (υψηλές τιμές παραμόρφωσης και φθίνουσα καμπύλη).

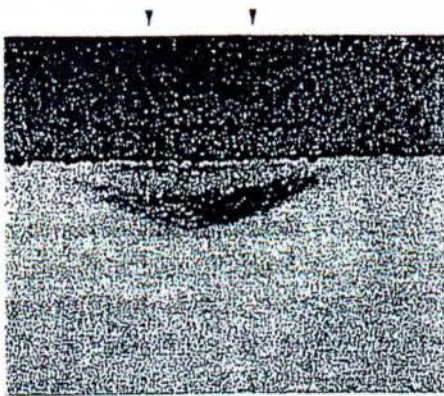


Σχήμα 3.7.1 Ανηγγμένη παραμόρφωση διείδυσης

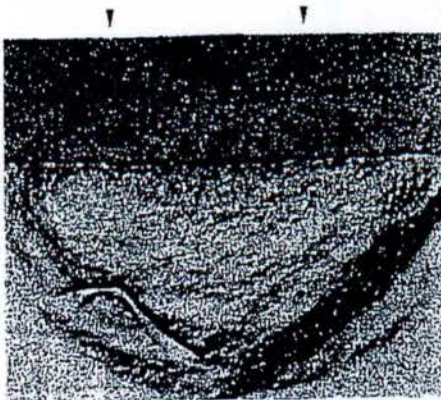
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι μηχανισμοί αστοχίας του επιστρώματος για διαφορεές τιμές κάθετου φορτίου. Για μικρά φόρτια (α) η αστοχία λαμβάνει χώρα με μικρορωγμάτωση μεταξύ των διαδοχικών στρώσεων του επιστρώματος. Για υψηλότερα φόρτια (β) οι μικρόσωμες συνενώνονται προς μεγάλες διαστρωματική ρωγμές. Τέλος, για πολύ υψηλότερα φόρτια (γ) οι διαστρωματική ρωγμές διευρύνονται ενώ ταυτόχρονα στην αστοχία του συστήματος συνδράμουν η αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα και η σημαντική παραμόρφωση του υποστρώματος (Σχήμα 3.7.2).



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3.7.2 Μηχανισμοί αποτυχίας επιστρώματος

Οι G.K. Beshishi et al. προσδιόρισαν τη δυσθραυστότητα επιστρωμάτων MgO-ZrO₂ και YSZ, μελετώντας την εξέλιξη του κρίσιμου συντελεστή έντασης τάσης (K_{IC}), κατά τη διάρκεια δοκιμών διείδυσης πυραμίδας διαμαντιού τετραγωνικής βάσης, με την εφαρμογή διαφόρων φορτίων. Για το πρώτο επίστρωμα, η δυσθραυστότητα ήταν 1,9 – 3,4 MPa√m, ενώ για το δεύτερο 2,0 – 3,3 MPa√m.

Οι M. Sugano et al. μελέτησαν το μηχανισμό αστοχίας του συστήματος αλουμίνιας/ ανοξειδωτού χάλυβα, κατά τη διάρκεια κυκλικής φόρτισης. Για τις δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε η συμβατική διάταξη δοκιμών κόπωσης. Παρατηρήθηκε ότι η ρωγμάτωση ξεκινούσε από την επιφάνεια του υποστρώματος, - από τα χαμηλότερα σημεία της επιφανειακής του τοπογραφίας, - και διαδιδόταν προς την κύρια μάζα του μετάλλου, ενώ το κεραμικό επίστρωμα έμενε αρωγμάτιστο, ώστε , τελικά, η αστοχία του συστήματος να επέρχεται από την αστοχία του υποστρώματος και όχι της αλουμίνιας.

Οι A.Pajares et al , συνεχίζοντας την προηγούμενη εργασία τους μελέτησαν τη συμπεριφορά σε κυκλική φόρτιση επιστρώματος $Al_2O_3 - 40\% TiO_2$ σε υπόστρωμα χάλυβα, με τη διάταξη που προβλέπει η θεωρία της επαφής Hertz. In – situ παρακολούθηση και παρατήρηση μετά από διακοπτόμενες δοκιμές κυκλικής φόρτισης, κατέστησαν δυνατή την πρόταση ενός σχηματικού μοντέλου αστοχίας του κεραμικού επιστρώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

4.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα κεραμικά επιστρώματα που αποτίθενται συνήθως με τεχνικές θερμικού ψεκασμού είναι οξειδία, καρβίδια και βορίδια. Η επιλογή του υλικού γίνεται βάσει των απαιτήσεων των συγκεκριμένων εφαρμογών.

- **ΚΑΡΒΙΔΙΑ**

Η μεγάλη σκληρότητα των καρβιδίων βολφραμίου, τιτανίου και χρωμίου τα καθιστούν άριστα για αντιτριβικές εφαρμογές.

- **ΒΟΡΙΔΙΑ**

Σχηματίζουν πολύ σκληρά επιστρώματα, κατάλληλα για αντιτριβικές χρήσεις.

Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν οι τριβολογικές ιδιότητες κυρίως των οξειδίων του τιτανίου και του ζirkονίου. Οι αναλύσεις θα δοθούν τόσο σε θεωρητικό επίπεδο σύμφωνα με τις μέχρι τώρα μελέτες και εργαστηριακές δοκιμές που έχουν γίνει καθώς και σε πειραματικό επίπεδο με την διεξαγωγή ενός πειράματος με σκοπό την μεγαλύτερη παρατήρηση των φαινομένων φθοράς των παραπάνω επιστρωμάτων.

• **Επιστρώματα οξειδίων :**

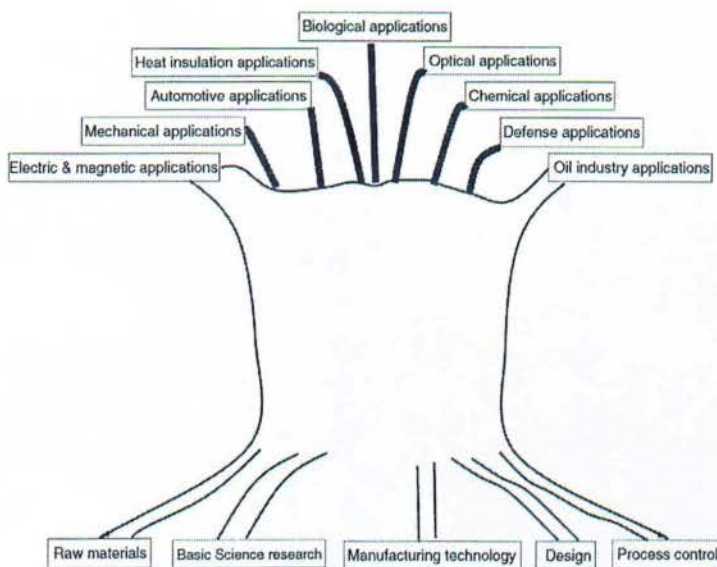
- Al_2O_3 : χρησιμοποιούνται για θερμική μόνωση κι αντιτριβική προστασία. Έχουν ικανοποιητική πρόσφυση σε μεταλλικά υποστρώματα, αλλά μικρή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Κύριο μειονέκτημα τους είναι το σχετικά υψηλό πορώδες.

- ZrO_2 : Χρησιμοποιούνται για θερμική μόνωση και για προστασία από οξείδωση και διάβρωση. Στη ζirkόνια προστίθενται CaO ή Y_2O_3 για τη σταθεροποίηση της, ώστε να αποφευχθούν μεταβολές όγκου κατά το σχηματισμό της μονοκλινούς φάσης.

- Cr_2O_3 : παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση σε φθορά λόγω εκτριβής και χαρακτηρίζονται από χαμηλό πορώδες και υψηλή σκληρότητα.

- TiO_2 : παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση σε φθορά λόγω εκτριβής και έχουν πολύ καλή αντοχή πρόσφυσης και χαμηλό πορώδες.

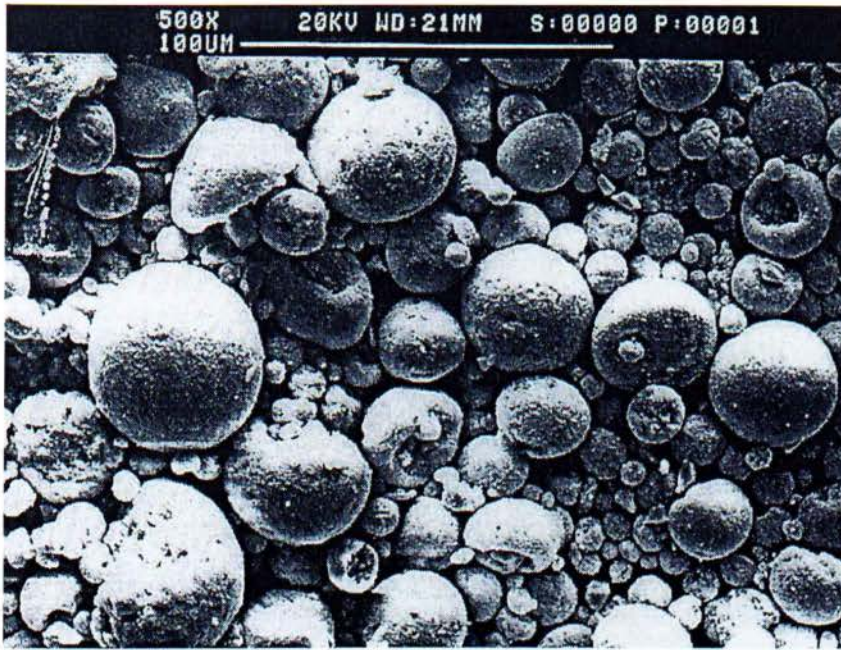
Μια συνοπτική ματιά πάνω στις εφαρμογές των κεραμικών επικαλύψεων μπορεί να μας δώσει το παρακάτω δενδροδιάγραμμα (Σχήμα 4.1.1) :



Σχήμα 4.1.1 Εφαρμογές κεραμικών επιστρωμάτων(9)

4.2 ΔΟΜΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Τα κεραμικά επιστρώματα οξειδίων αποτελούν μέρος της γενικότερης κατηγορίας των κεραμομεταλλικών υλικών (Ceramic - Metal) και υποδεικνύουν υλικό που προέκυψε από το συνδυασμό μεταλλικού κράματος και κεραμικού. Κατά σύμβαση, ο συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιείται για να υποδηλωθεί ότι η κεραμική φάση είναι το κυρίαρχο συστατικό του υλικού και η μεταλλική φάση έχει το ρόλο του συνδετικού. Σε αντιδιαστολή, ο όρος σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας με κεραμική φάση υποδηλώνει ότι το κεραμικό έχει προστεθεί προκειμένου να ενισχύσει τις ιδιότητες του μεταλλικού ή κεραμικού υλικού της μήτρας. Στην περίπτωση των κεραμομεταλλικών υλικών το συνδετικό μέταλλο, προστίθεται ώστε να αυξηθεί η δυσθραυστότητα του υλικού, χωρίς ωστόσο αυτό να χάσει τις λοιπές κεραμικές του ιδιότητες: τα κεραμομεταλλικά είναι υλικά σκληρά, πυρίμαχα και χημικά αδρανή(Σχήμα 4.2.1).



Σχήμα 4.2.1 Δομή κεραμικών επιστρωμάτων (SEM)

Τα οξείδια που συνήθως χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως είναι η αλούμινα (Al_2O_3) η ζirkονία (ZrO_2) και η πυριτία (SiO_2) εμφανίζουν σχεδόν μηδενική διαβροχή από τηγμένα μέταλλα, ενώ, επίσης, έχουν τη τάση σε υψηλές θερμοκρασίες να αντιδρούν ως μικτά οξείδια. Για αυτό, η παραγωγή μεταλλοκεραμικών με βάση οξείδια είναι πολύ δύσκολη, παρά τις ελκυστικές ιδιότητές τους.

Στα οξείδια που ασχολείται η παρούσα εργασία μπορούν να έχουν διαφορετικά είδη δομής και συγκεκριμένα μικροδομής: νανοδομημένα (nanostructured) και συμβατικά (conventional). Γενικά, τα νανοδομημένα υλικά καθώς και οι επιστρώσεις παρουσιάζουν μια σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στις βελτιώσεις πάνω σε φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που προκύπτουν από την μείωση των προβλημάτων που βασίζονται στη δομή των συμβατικών υλικών από εκατό έως και χίλιες φορές καλύτερα σε σχέση με τα σημερινά υλικά. Τα νανοδομημένα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένη αντοχή, σκληρότητα, θερμοαγωγιμότητα, ολκιμότητα, όριο διαρροής καθώς και βελτιωμένη διάχυση σε σχέση με τα συμβατικά υλικά.

4.3 ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Στην περίπτωση μεταλλικών επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού, η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται, συνήθως, με ταυτόχρονο ψεκασμό κεραμικής σκόνης και τα λαμβανόμενα επιστρώματα κατατάσσονται στην κατηγορία των συνθετών υλικών μεταλλικής μήτρας με κεραμική ενίσχυση (cermet).

Στην περίπτωση κεραμικών επιστρωμάτων θερμικού ψεκασμού, οι προσπάθειες για βελτίωση της δομής, κατά συνέπεια και των μηχανικών ιδιοτήτων τους, αποβλέπουν κυρίως, στην ελάττωση του πορώδους τους, που επιτυγχάνεται είτε με εμβάπτιση σε λουτρό τήγματος λεπτόρρευστου μετάλλου είτε με ανατήξει του επιστρώματος.

Ένας άλλος τρόπος βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων είναι και ο τρόπος εναπόθεσης του μίγματος της κεραμικής σκόνης στο επικαλυπτόμενο δοκίμιο. όπως θα αναλυθεί και αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια, η τεχνική HVOF μπορεί να αποτελέσει αυτόματα μια τεχνική βελτίωσης των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων, βελτιώνοντας μάλιστα την αντίσταση στην τριβή φθοράς έως και 100% σε σχέση με άλλες μεθόδους θερμικού ψεκασμού.

Ακόμα, ανάλογα με την χρήση που προορίζεται το υλικό μπορούμε να καθορίσουμε και την μικροδομή του, χαρακτηρίζοντας την νανοδομημένη ή συμβατική. Για χρήσεις με σημαντική κόπωση και μεγάλες μηχανικές καταπονήσεις, η επίστρωση με νανοδομημένα οξειδία χαρακτηρίζεται ως η βέλτιστη επιλογή. Μπορεί να παρουσιάζει μεγαλύτερες δυσκολίες στην παραγωγή της και να είναι πιο ακριβή κοστολογικά, αλλά σε υψηλά φορτία και στροφές τα ίδια δοκίμια παρουσιάζουν μια πιο όλκιμη συμπεριφορά σε σχέση με τα συμβατικά φτιαγμένα δοκίμια (περισσότερη ανάλυση ακολουθεί στα παρακάτω κεφάλαια).

Όπως έχει παρατηρηθεί σε διάφορες εργαστηριακές δοκιμές αλλά και από μετρήσεις σε πραγματικό περιβάλλον, η κρίσιμη πίεση που αναλογεί στις νανοδομημένες επιστρώσεις συγκριτικά με τις συμβατικές είναι κατά 30% υψηλότερη σε υψηλά φορτία. Επίσης, ο κύριος μηχανισμός φθοράς στις επιστρώσεις είναι η δημιουργία ρωγμών και η εξάπλωση τους από την επιφάνεια της επίστρωσης στο βάθος του υλικού. Σε χαμηλά φορτία αυτός ο μηχανισμός

αναστέλλεται, από τα μερικώς λιωμένα σωματίδια (partially melted particles) της επίστρωσης που δρουν σαν απορροφείς των ρωγμών. Στα υψηλά φορτία όμως οι ρωγμές που δημιουργούνται έχουν τόσο μεγάλες τάσεις που διαπερνούν τα splats και έτσι αστοχεί η επίστρωση έως το σημείο και της πλήρους αποκόλλησης από το υπόστρωμα.

4.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΦΘΟΡΑ

Ο έλεγχος των κεραμικών επιστρωμάτων στις διάφορες παραμέτρους των ιδιοτήτων τους και ειδικά στη συμπεριφορά της φθοράς είναι σημαντικός σε μεγάλο αριθμό των παραμέτρων επεξεργασίας και τις αλληλεξαρτήσεις τους. Ενεργειακοί παράγοντες καθώς και παράμετροι έγχυσης τους αποτελούν κάποιες από τις κατηγορίες αυτές. Η ενεργειακή κατηγορία επηρεάζει την ενθαλπία, την ταχύτητα του πλάσματος κατά τον ψεκασμό καθώς και την θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της "πτήσης" των σωματιδίων.

Η φθορά των κεραμικών επιστρωμάτων και κυρίως της τιτανίας έχει αναγνωριστεί σαν ένα αρκετά περίπλοκο μηχανισμό που περιλαμβάνει αρκετά στάδια. Υπάρχει μια βιοχημική αντίδραση, πλαστική ροή και παρατηρήθηκαν κάποιες μικρορωγμές. Αυτά τα στάδια κρίνονται κρίσιμα για τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών επιστρωμάτων τα όποια εξαρτώνται από τα στάδια του θερμικού ψεκασμού.

Επίσης όπως θα διαπιστώσουμε και παρακάτω σε κάποια ενδεικτικά για την φθορά καθώς και για την τριβολογική συμπεριφορά πειράματα γενικότερα σημαντικό ρόλο κατέχει και η μικροδομή των επικαλύψεων. Η συμβατικά δομημένη τιτανία για παράδειγμα χαρακτηρίζεται από ένα ρυθμό φθοράς και κόπωσης περίπου 2 φορές μεγαλύτερο από εκείνον της επικάλυψης με νανοδομημένη μορφολογία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΡΟΣΦΑΤΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Στο παρών κεφάλαιο καταγράψαμε κάποιες πρόσφατες δοκιμές αναφορικά με τις πιο βασικές εφαρμογές των κεραμικών επικαλύψεων όπως:

- Τριβή - Φθορά
- Θερμικοί Φραγμοί
- Βιοϊατρικές εφαρμογές
- Εφαρμογές στις κυψέλες καυσίμων

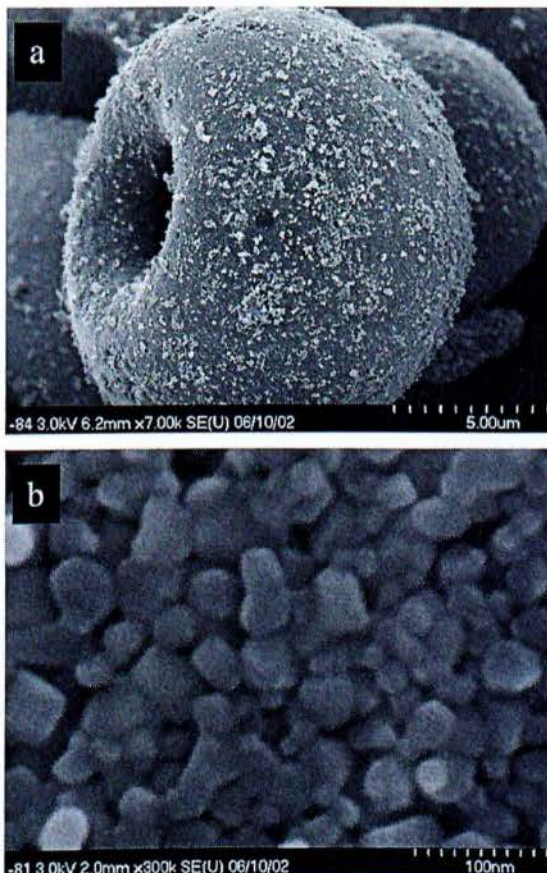
5.1 ΤΡΙΒΗ - ΦΘΟΡΑ

5.1.1 ΜΙΑ ΔΟΚΙΜΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

Οι A. Ibrahim et al. ερεύνησαν το 2007 (4) με μία δοκιμή τις διαφορές ανάμεσα στα νανοδομημένα επιστρώματα τιτανίου ζirkονίου και στα συμβατικά, με χρήση δύο διαφορετικών μεθόδων θερμικού ψεκασμού της APS και της HVOF, πώς μπορούν να επιδείξουν πάρα πολύ καλή αντοχή στη φθορά και γενικότερα στην τριβολογική τους συμπεριφορά σε σχέση με τα συμβατικά επιστρώματα. Η τιτανία (ή διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2) χρησιμοποιείται στην παραγωγή σκληρών, μεγάλης πυκνότητας επικαλύψεων που παρέχουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση ή στη κίνηση. Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετά εξελιγμένες εφαρμογές όπως κυψέλες καυσίμων και καταλύτες. Ως γνωστόν, τέτοιες επικαλύψεις δημιουργούνται με την παραδοσιακή μέθοδο του θερμικού ψεκασμού.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα δύο διαφορετικά είδη μικροδομής που μελετήθηκαν είναι τα νανοδομημένα και τα συμβατικά επιστρώματα.

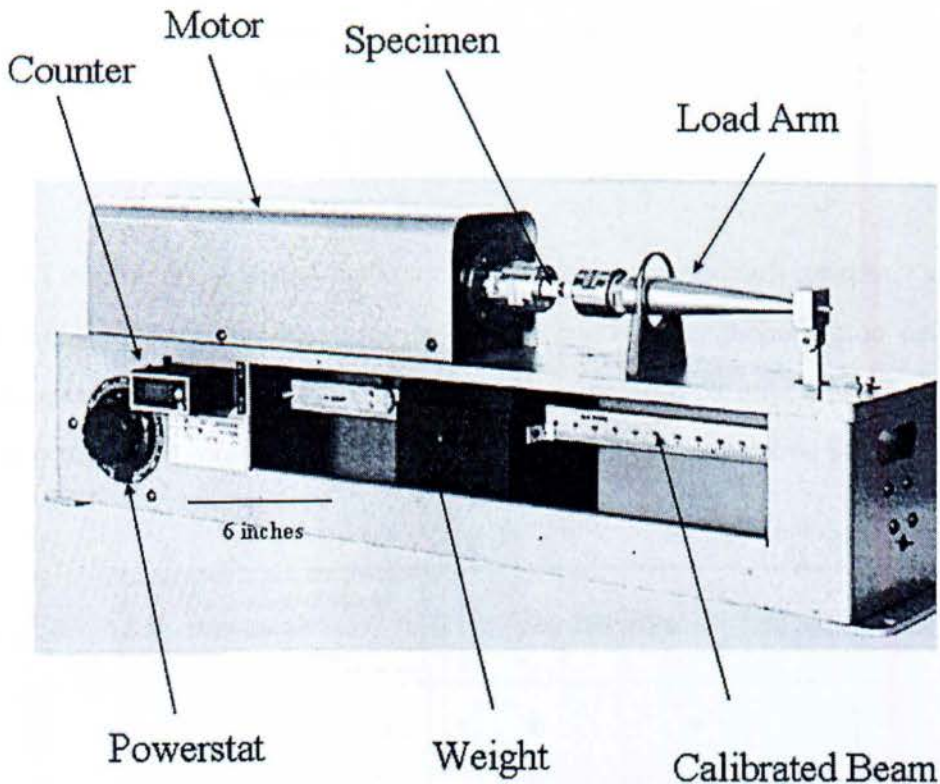
Παρατηρήθηκε ότι οι δύο κατηγορίες επιστρωμάτων παρείχαν την ίδια σκληρότητα κατά Vickers (περίπου 800 Vickers σε φορτίο 300 g), αλλά με την νανοδομημένη επίστρωση υπολογίστηκαν μικρότερες τάσεις διάδοσης ρωγμών (διαταραχών) σχεδόν στο υποδιπλάσιο σε σχέση με τη συμβατικά φτιαγμένη επίστρωση. Αυτό εξηγείται στην κατασκευή των νανοδομημένων επιστρωμάτων λόγω της τήξης που σωματιδίων κατά την επίστρωση εισχωρούν καλύτερα και "δένουν" με το υπόστρωμα και μπορούν να χαρακτηριστούν σαν απορροφείς των ρωγμών, ανεβάζοντας την αντοχή και την σκληρότητα του υλικού. Δοκιμές που αφορούν την εκτριβή των υλικών έδειξαν ότι τα συμβατικά κατασκευασμένα επιστρώματα χάνουν περίπου 2.5 φορές περισσότερο όγκο υλικού από τα νανοδομημένα υλικά κάτω από τις ίδιες συνθήκες φθοράς.



Σχήμα 5.1.1 Νανοδομημένα σωματίδια τιτανίου

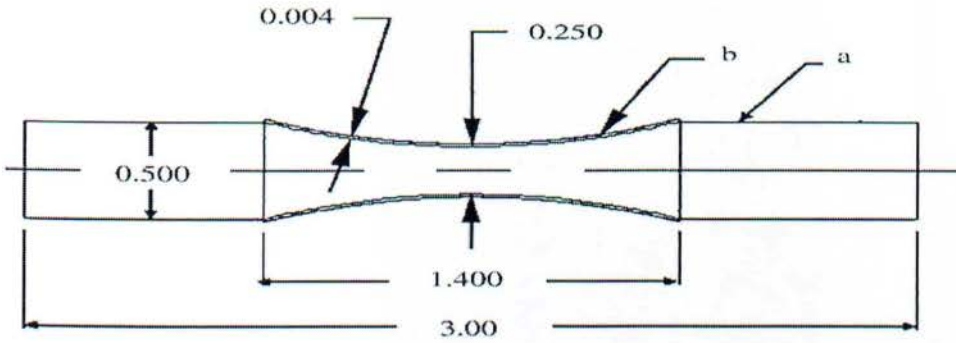
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε μικροσκοπικά σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ως πρώτη ύλη σε χαμηλή μεγέθυνση παρατήρησης(a), και (b) παρατήρηση σε υψηλή μεγέθυνση των μεμονωμένων νανοδομημένων σωματιδίων που έχουν συσσωματωθεί μέσω του ψεκασμού. (Σχήμα 5.1.1)

Οι δοκιμές που αφορούν τη φθορά καθώς και την κόπωση των δύο υλικών που αναλύθηκαν σε αυτή τη δοκιμή. Χρησιμοποιήθηκε μια μηχανή AISI 1018 όπως φαίνεται παρακάτω:



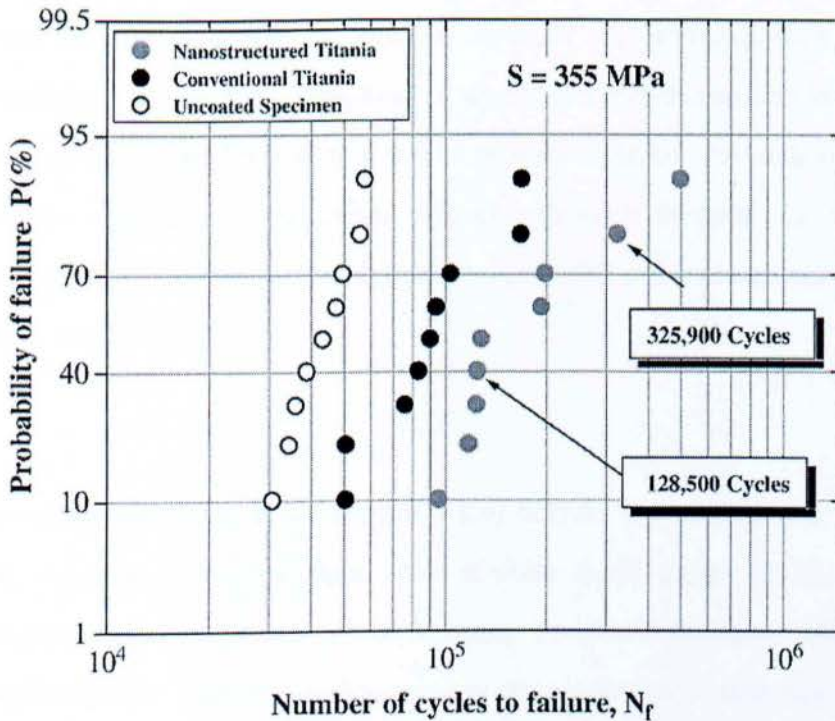
Σχήμα 5.1.2 Τριβόμετρο RBF - 200

Η μηχανή για τον έλεγχο της κόπωσης είναι μια RBF - 200 με περιστρεφόμενο άξονα (Fatigue Dynamics Inc., Walled Lake, MI) (βλ. Σχήμα 5.1.2). Το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε σε σχήμα κλεψύδρας με πάχος 12,7 mm που πληρούσε τις προδιαγραφές κατά ASTM E466. Το ονομαστικό πάχος της επίστρωσης είναι 100μm. Τα πειράματα κόπωσης διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η επιφάνεια του δοκιμίου ήταν στιλβωμένη με #24 αλουμίνα, και δεν υπέστη καμία κατεργασία προκειμένου να μετατραπεί η τραχύτητα της επικάλυψης. Για τον οπτικό έλεγχο των επιφανειών χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο καθώς και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).



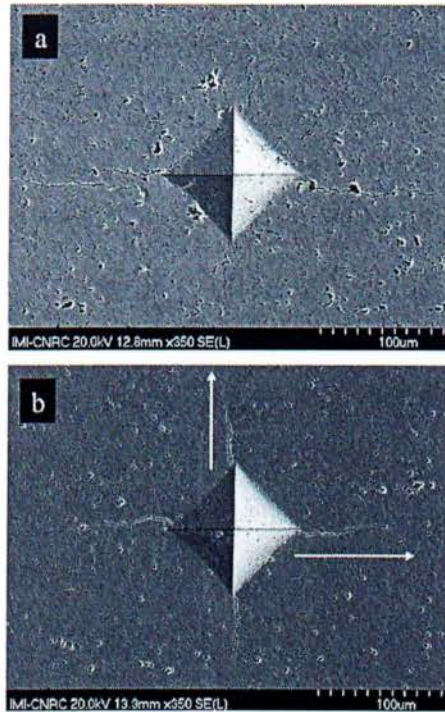
Σχήμα 5.1.3 Κάτοψη δοκιμίου

Τα συμπεράσματα που βγήκαν από την παραπάνω δοκιμή αφορούν κυρίως την διάρκεια ζωής του δοκιμίου με νανοδομημένα επιστρώματα που δείχνουν σαφώς καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια με συμβατικά δομημένη επιστρωση όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 5.1.4 Πιθανότητα αστοχίας δοκιμών

Στις δοκιμές κατά την σκληρομέτρηση παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια με νανοδομημένα επιστρώματα τιτανίας, τείνουν να έχουν μια ιστροπική συμπεριφορά με τις ρωγμές να δημιουργούνται στις τέσσερις γωνίες του ρόμβου που σχηματίστηκε κατά την σκληρομέτρηση όπως θα δούμε παρακάτω:

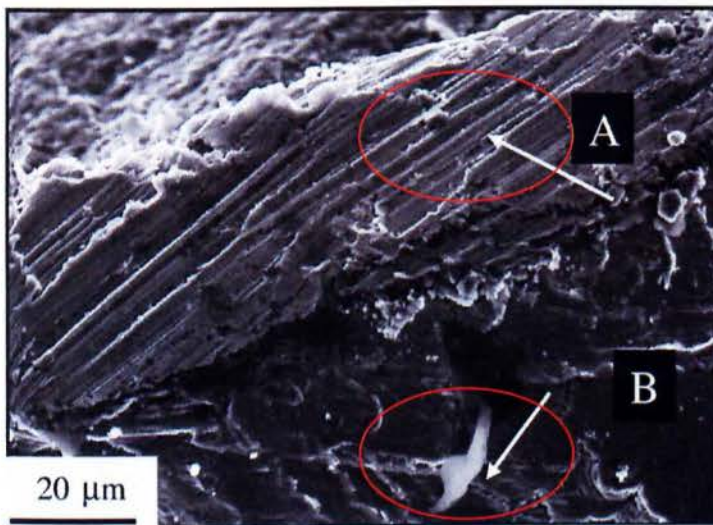


Σχήμα 5.1.5 Σημάδια σκληρομέτρησης

Παρατηρήθηκε ότι τα μισό-λιωμένα μικροσωματίδια νανοδομημένης τιτανίας είχαν την τάση να κρατάνε τις ρωγμές ώστε να μην εξαπλώνονται σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης. Επομένως η κορυφαία αντίσταση στη εξάπλωση των διαταραχών είναι αποτέλεσμα του τρόπου κατασκευής της επικάλυψης καθώς και του τρόπου εναπόθεσής της πάνω στο εξεταζόμενο δοκίμιο. Το ποσοστό των νανοδομημένων σωματιδίων που έχουν ενσωματωθεί στο υπόστρωμα του δοκιμίου ανέρχεται στο 25%.

Το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 5.1.4) δείχνει την πιθανότητα της αστοχίας (PF) ως συνάρτηση του αριθμού των κύκλων ζωής μέχρι τη βλάβη (N), για επιστρωμένα και μη επιστρωμένα δοκίμια. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο ψεκασμός-τεχνικής HVOF νανοδομημένων επιστρώσεων τιτανίου παρουσίασε μεγαλύτερη αντοχή σε κόπωση σε σύγκριση με την APS μέθοδο συμβατικής επιστρώσης τιτανίου. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα συμπεράσματα που καταλήξαμε από την παρατήρηση του φαινομένου της αντίστασης εξάπλωσης των διαταραχών και κατ'επέκταση των ρωγμών στα νανοδομημένα δοκίμια της μεθόδου HVOF (Σχήμα 5.1.5).

Επίσης μας δείχνει ότι 3 γκρουπ των δειγμάτων ανήκουν σε διαφορετικούς πληθυσμούς μετρήσεων. Για παράδειγμα αν η κλίση των δοκιμών χωρίς επιστροφή μπορεί να χαρακτηριστεί ως κριτήριο για την κόπωση και των υπολοίπων δοκιμών τότε τα δοκίμια με επιστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύτερο φάσμα λειτουργιών καθώς όπως αναπαρίσταται και στο διάγραμμα αποδίδουν για περισσότερο χρόνο έχοντας την ίδια πιθανότητα αστοχίας. Η μορφολογία αυτού του διαγράμματος οφείλεται στους διαφορετικούς τύπους splot που δημιουργούνται πάνω στο δοκίμιο καθώς και ότι τα νανοδομημένα δοκίμια έχουν διάφορα μορφολογικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη συνολική αντοχή στη κόπωση.

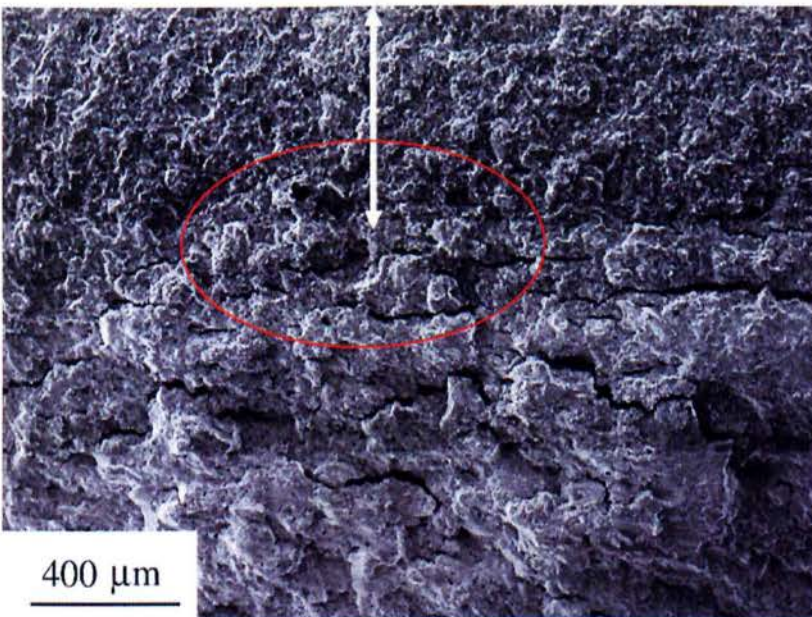


Σχήμα 5.1.6 Αστοχία νανοδομημένου υποστρώματος δοκιμίου

Στην παραπάνω φωτογραφία (Σχήμα 5.1.6) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορούμε να διακρίνουμε ένα δοκίμιο με νανοδομημένο υπόστρωμα το οποίο αστόχησε στους $N = 128,500$ κύκλους με $\sigma = 355$ MPa. Η επικάλυψη έδειξε μία όλκιμη συμπεριφορά κατά την αστοχία όπως βλέπουμε στο σημείο A κάτι το οποίο δεν είναι συνηθισμένο για κεραμικές επιστρώσεις θερμικού ψεκασμού. Ακόμα, στο σημείο B βλέπουμε το σημείο αστοχίας όπου ξεκίνησαν τα

σπασίματα στο δοκίμιο. Οι διαρροές που βλέπουμε κατά την αστόχια στο σημείο Α με τις παράλληλες γραμμές απαιτούν ένα σημαντικό ποσό ενέργειας χαρακτηρίζοντας το υλικό πιο σκληρό. Ακόμα αποτελεί μια σημαντική ένδειξη ότι η επίστρωση είχε μεγάλο μέτρο ελαστικότητας E.

Στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 5.1.7) βλέπουμε την επιφάνεια θραύσης ενός δοκιμίου με νανοδομημένη επίστρωση που αστόχησε στα $\sigma = 355 \text{ MPa}$ και $N = 325,900$ κύκλους. η φωτογραφία απεικονίζει καθαρά ότι η HVOF επικάλυψη τιτανίας έχει δημιουργήσει ένα λεπτό στρώμα υπολειπόμενων τάσεων στο υπόστρωμα του δοκιμίου. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν οι ρωγμές στο υπόστρωμα. Ως, εκ τούτου, οι ρωγμές που ξεκίνησαν κοντά στην επιφάνεια υποδεικνύουν τοποθεσίες με υψηλές τάσεις. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού αφήνουν εσωτερικές τάσεις στο ανώτερο στρώμα του επικαλυπτόμενου δοκιμίου. Αυτές οι τάσεις πολλές φορές ενεργοποιούνται σκόπιμα για να διαρρεύσουν στην επιφάνεια του δοκιμίου με σκοπό την βελτίωση της διάρκειας ζωής του υλικού.



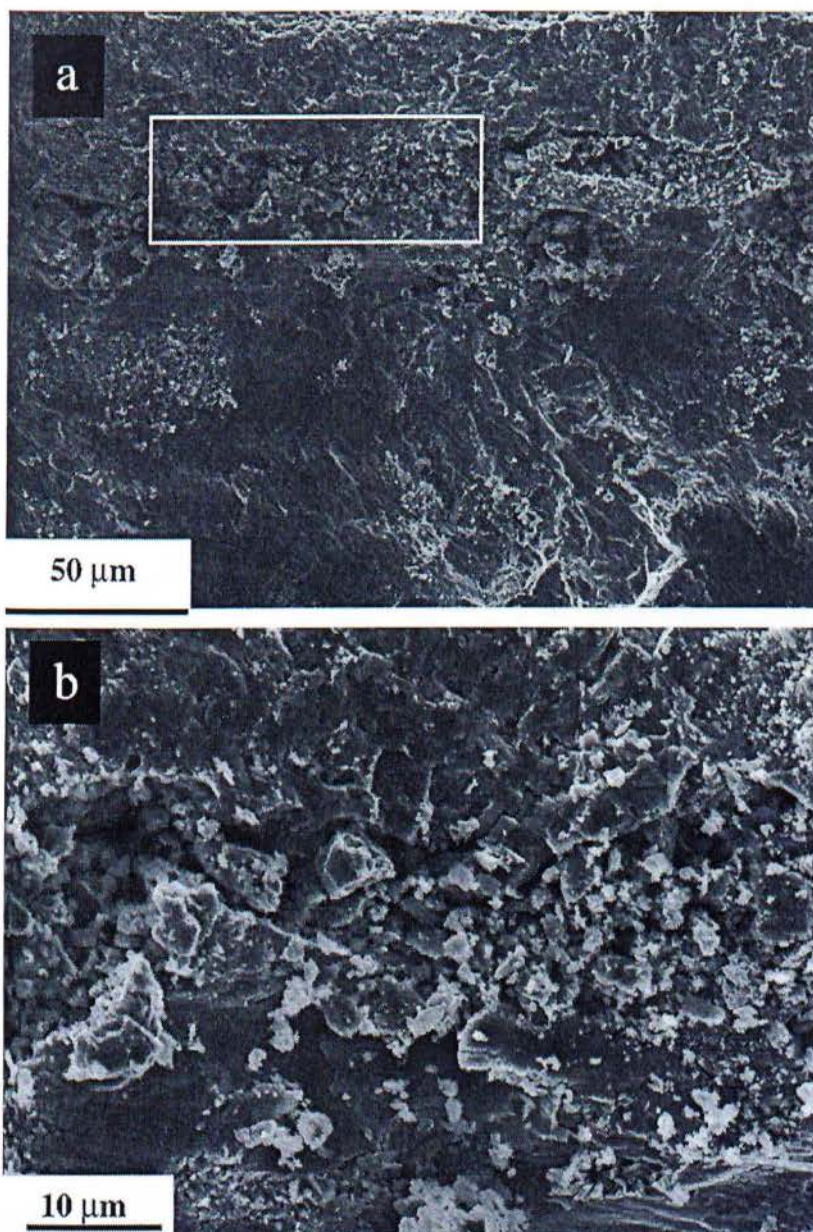
Σχήμα 5.1.7 Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου

Αντίθετα με τη νανοδομημένη επικάλυψη, η συμβατική επικάλυψη που χρησιμοποίησε την APS τεχνική επικάλυψης, αστόχησε στους $N = 73,800$ κύκλους με

$\sigma = 355 \text{ MPa}$ (Σχήμα 5.1.8 α) . Η επιφάνεια θραύσης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επικάλυψη και το υπόστρωμα παρουσιάζουν μη επαρκή κόλληση μεταξύ τους.

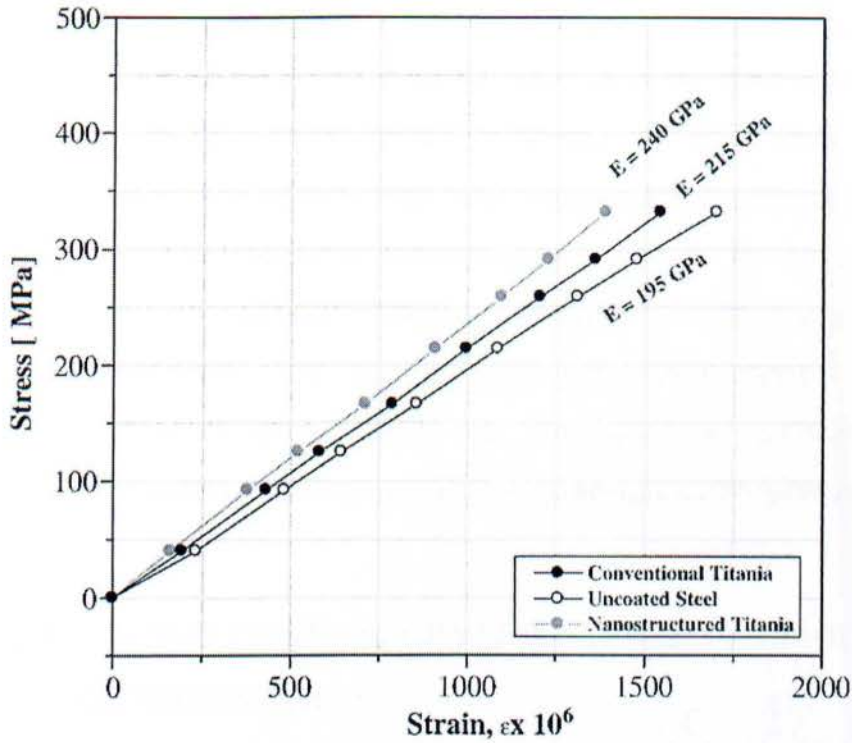
Όταν η σκληρή επικάλυψη έχει αδύναμη κόλληση με το υπόστρωμα, με την παρουσία ισχυρών καταπονήσεων, έχει την τάση να αποκολλάται από το υπόστρωμα και οποιεσδήποτε εναπομένουσες τάσεις ευνοούν τη δημιουργία ρωγμών στο σημείο της διεπαφής των δύο υλικών. Αναφέρθηκε επίσης, ότι η δυνατότητα κόλλησης της επικάλυψης ήταν ασθενής, τόσο ώστε μία εξωτερική τάση η μια απότομη αλλαγή στη θερμοκρασία μπορεί να υποκινήσει μια αποκόλληση της επικάλυψης.

Στην επόμενη φωτογραφία (Σχήμα 5.1.8 β) βλέπουμε μία μεγέθυνση της προηγούμενης που απεικονίζει με λεπτομέρεια τη σύνθλιψη της επικάλυψης στο επίστρωμα. Η φωτογραφία αυτή μας βοηθάει στο να κατανοήσουμε τη φύση της παραμόρφωσης αυτής της επικάλυψης. Η συγκεκριμένη επικάλυψη παρουσιάζει εμφανώς χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τη νανοδομημένη επικάλυψη. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα συνάδουν με τις παραπάνω παρατηρήσεις σχετικά με τη ερεύνα για τη δημιουργία ρωγμών. Επιπρόσθετα στην αδύναμη συνοχή μεταξύ επικάλυψης και δοκιμίου, η συμβατική επικάλυψη τιτανίας επιδεικνύει μικρή αντίσταση σε παραμορφώσεις που αφορούν το λυγισμό.



Σχήμα 5.1.8 Αστοχία επικάλυψης - υποστρώματος

Οι stress - strain καμπύλες των δοκιμών (Σχήμα 5.1.9) απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα. Η νανοδομημένη επίστρωση μας δείχνει ένα μέτρο ελαστικότητας που βρέθηκε κατά 23% υψηλότερο από το δοκίμιο χωρίς επικάλυψη. Η συμβατική επικάλυψη παρουσίασε μια αύξηση 10% στο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το απλό δοκίμιο. Έχει αναφερθεί ότι η αντοχή σε θραύση της επίστρωσης και η ακαμψία του συστατικού της επίστρωσης επηρεάζονται σημαντικά από το μέτρο ελαστικότητας της επικάλυψης.



Σχήμα 5.1.9 Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας δοκιμίων

Σαν συμπεράσματα, οι Ibrahim et al. κατέληξαν ότι μπορούμε να διακρίνουμε την επικάλυψη που δημιουργήθηκε βάσει νανοδομημένων οξειδίων τιτανίου να παρουσιάζει σημαντική αύξηση στην διάρκεια ζωής και στην αντοχή σε κόπωση καθώς και στις περισσότερες μηχανικές ιδιότητες. Οι λόγοι για την δημιουργία μιας τόσο μεγάλης αύξησης μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

- στην ικανότητα της επικάλυψης με το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας να μεταφέρει σχετικά μεγάλα μέρη φορτίου και,
- στην ικανότητα συμπίεσης των τάσεων κατά το θερμικό ψεκασμό και εν γένει τη δημιουργία της επικάλυψης.

Η επίστρωση κατασκευασμένη με την μέθοδο HVOF δημιούργησε ένα ενιαίο στρώμα με συμπιεσμένες τάσεις που "έσπρωχνε" τις τάσεις στο υπόστρωμα του

δοκιμίου. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης στις δοκιμές αναφορικά με την κόπωση των δοκιμών που μπορεί να συνδυαστεί και με την αντίσταση στη δημιουργία ρωγμών η νανοδομημένη επίστρωση με τη μέθοδο HVOF παρουσιάζει δύο φορές μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τη συμβατική επίστρωση με τη μέθοδο APS και περίπου 1,6 φορές σε σχέση με τη συμβατική επίστρωση με τη μέθοδο HVOF. Επομένως, για να ενισχύσουμε ένα υλικό που δέχεται μηχανικές καταπονήσεις, αυξάνοντας παράλληλα και τη διάρκεια ζωής του μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε νανοδομημένη επικάλυψη οξειδίου ψεκάζοντας το δοκίμιο με την μέθοδο HVOF.

5.1.2 ΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Μια άλλη δοκιμή αναφορικά με τις τριβολογικές ιδιότητες των κεραμικών επιστρώσεων έγινε από τους K.A Habib et al. το 2006 (5) και αφορούσε το πώς αλλάζει η τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων και εν τέλει ολόκληρου του δοκιμίου αλλάζοντας μόνο τις αναλογίες των κεραμικών κόνεων. Γενικά οι επιστρώσεις αλούμινας - τιτανίας καθώς και ζιρκονίας, είναι αποτελεσματικές στην προστασία υλικών από τη διάβρωση και τις υψηλές θερμοκρασίες και ηλεκτρικές τάσεις. Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα όσο αφορά τη μόνωση και τη προστασία από τα παραπάνω χρησιμοποιείται η τεχνική του θερμικού ψεκασμού μέσω της τεχνικής PS ή της τεχνικής HVOF με στόχο να αναπτυχθούν υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές ταχύτητες ώστε να λιώσουν τα κεραμικά σωματίδια και να συσσωματωθούν στο υλικό.

Η τεχνική φλόγας καύσης (flame spray) έχει μειονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους ψεκασμού, όπως για παράδειγμα το μέγεθος του κόκκου της μικροδομής της επικάλυψης, μεγάλοι πόροι και μεγάλο μέγεθος ρωγμών, αλλά έχει και κάποια πλεονεκτήματα που αντισταθμίζουν τη κατάσταση όπως ότι είναι μια πιο οικονομική μέθοδος, ευκολότερη στη χρήση και πιο εύκολα υλοποιήσιμη στη

βιομηχανία καθώς μπορεί εύκολα να τη χρησιμοποιήσει κάποιος για την επιδιόρθωση ανταλλακτικών και εξαρτημάτων.

Σε αυτό το πείραμα θα διαπιστώσουμε την αλλαγή στις τριβολογικές ιδιότητες δοκιμών ανάλογα με τη περιεκτικότητα που έχουν σε αλουμίνα και τιτανία. Χρησιμοποιήθηκαν 3 δοκίμια (Σχήμα 5.1.10):

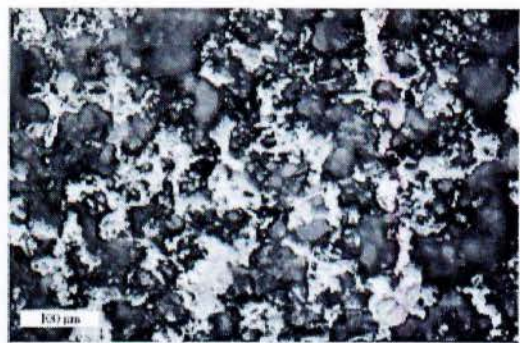
- το πρώτο δοκίμιο είχε περιεκτικότητα 97% Al_2O_3 / 3% TiO_2
- το δεύτερο δοκίμιο 87 % Al_2O_3 / 13% TiO_2
- και το τρίτο 60 % Al_2O_3 / 40% TiO_2

Ενδεικτικές φωτογραφίες για τα τρία δοκίμια:

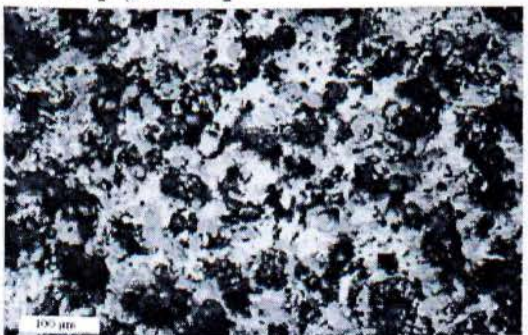
A) 97 Al_2O_3 /3 TiO_2



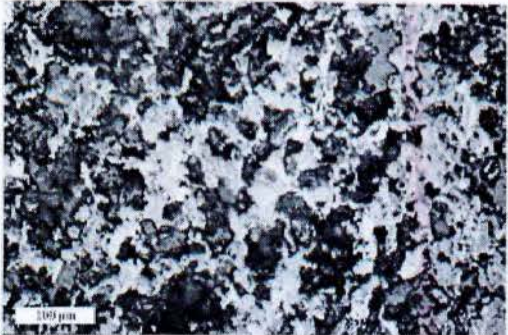
A¹)



B) 87 Al_2O_3 /13 TiO_2

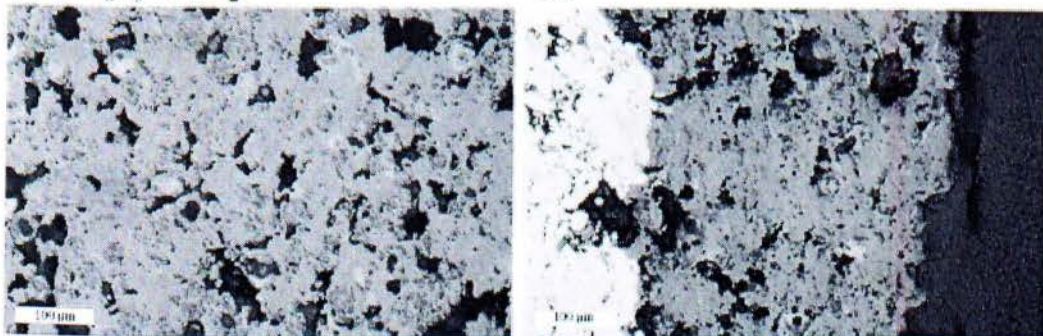


B¹)



C) 60 Al₂O₃/40 TiO₂

C¹)



Σχήμα 5.1.10 Δομή των προς εξέταση δοκιμίων

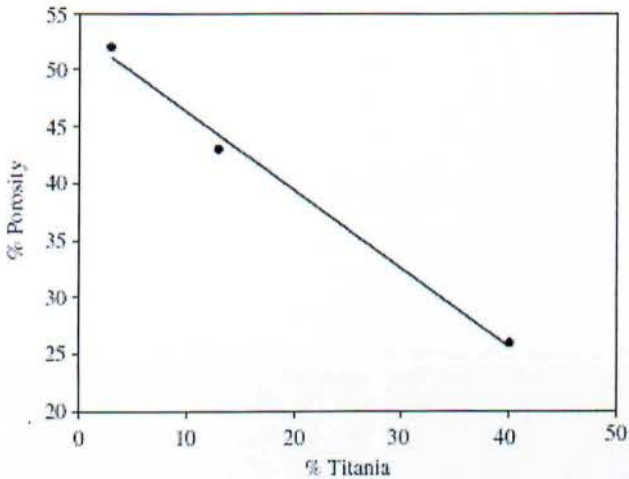
Τα παραπάνω δοκίμια δημιουργήθηκαν με την τεχνική flame spray υπό ιδανικές συνθήκες.

Table 2
 Hardness, porosity, fracture toughness and abrasive wear of the ceramic layers

Sample	Grain size	HV 200/20	Melting temperature (°C)	Porosity (%)	Spherical pore diameter Ø (μm)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	Abrasive wear (mg/N·m)
97/3	60-15	865 ± 100	2050	52	160	1.11	0.59
87/13	60-20	800 ± 150	2020	43	73	1.79	0.63
60/40	50-15	460 ± 80	1880	26	58	1.62	1.69

Στον παραπάνω πίνακα μπορούμε να εξάγουμε πολλαπλά συμπεράσματα σχετικά με την σύσταση και τις ιδιότητες τριβολογικές ή μη των δοκιμίων που εξετάζουμε. Το δοκίμιο με αναλογία αλούμινας τιτανίας κατά 97/3 παρουσιάζει σκληρότητα αρκετά μεγάλη της τάξεως των 865 ± 100 HV καθώς και τη μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης. Όμως μετρήθηκαν και κάποια σοβαρά μειονεκτήματα, όπως το μεγαλύτερο ποσοστό πορώδους με 52%, τη μεγαλύτερη διάμετρο πόρων με 160μm διάμετρο αλλά παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντοχή στη τριβή φθοράς. Το δοκίμιο με 87/13 αναλογία επέδειξε μία μέση συμπεριφορά τόσο στη σκληρότητα του όσο και στα σημεία τήξης του, στο ποσοστό πορώδους και στην αντοχή στη τριβή φθοράς. Τελειώνοντας, το δοκίμιο με 60/40 αναλογία βρέθηκε όπως αναμενόταν με τη χαμηλότερη σκληρότητα το χαμηλότερο σημείο τήξης αλλά και με το μικρότερο πορώδες την μικρότερη διάμετρο πόρων καθώς και με την μεγαλύτερη τριβή φθοράς. Ένα ακόμα χρήσιμο συμπέρασμα μπορεί να χαρακτηριστεί ότι το ποσοστό του πορώδους και της σκληρότητας υπολογίστηκε

αντιστρόφως ανάλογο με το % ποσοστό σε τιτανία, όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 5.1.11).



Σχήμα 5.1.11 Ποσοστό τιτανίας συναρτήσει με το πορώδες

Όσο αφορά την δυσθραυστότητα των δοκιμίων υπάρχουν ως γνωστόν, πολλά μοντέλα για τον υπολογισμό της, αλλά στην παρούσα δοκιμή χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των Evans & Wilshaw,

$$K_{IC} = 0.079 \cdot F/a^{3/2} \log\left(4.5 \frac{a}{c}\right) \quad \frac{c}{a} \leq 4.5$$

όπου,

F είναι το επιβαλλόμενο φορτίο

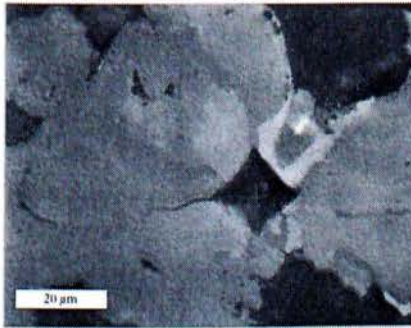
c είναι το μήκος της ρωγμής από το κέντρο του συμβάντος

a είναι το μήκος της διαγωνίου.

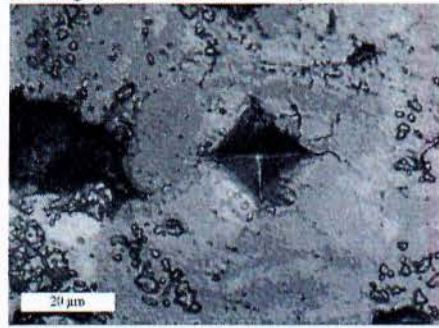
Στα περισσότερα υλικά, ισχύει ότι η αντοχή αυξάνεται όσο μειώνεται η σκληρότητα λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης στις άκρες των ρωγμών, στις επικαλύψεις όμως δεν ισχύει κάτι τέτοιο. Στην πραγματικότητα υπάρχει μικρή

σχέση μεταξύ αντοχής και σκληρότητας: Η αντοχή της επικάλυψης οφείλεται κυρίως στην σύσταση της σκόνης που χρησιμοποιήθηκε. Όπως θα δούμε και στις παρακάτω εικόνες (Σχήμα 5.1.12) το σημάδι της σκληρομέτρησης της μεθόδου Vickers, οι ρωγμές στο δοκίμιο με αναλογία κόκκων 97/3 είναι μικρότερης έντασης σε σχέση με αυτές της αναλογίας 60/40

A) Transgranular cracks of 97/3 system.



B) Intergranular cracks of 60/40 system.



Σχήμα 5.1.12 Ρωγμές ανάλογα με το % της αλουμίνας

Συνοψίζοντας κατέληξαν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι επικαλύψεις αυτές που δημιουργήθηκαν με την τεχνική του flame spray χαρακτηρίζονται από χαμηλή πυκνότητα.
- Τα τρία δείγματα που αναλύθηκαν παραπάνω μας έδειξαν μια συμπεριφορά αντιστρόφως ανάλογη της τιτανίας με το πορώδες.
- Η υψηλή περιεκτικότητα αλούμινας και τιτανίας βοηθάει τον σχηματισμό μίξης οξειδίων ανάλογα με την φάση που βρίσκονται.

- Αυξάνοντας σημαντικά την τιτανία, δημιουργεί πτώση στην σκληρότητα του υλικού και η αντοχή θραύσης εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες
- Η τριβή φθοράς των επικαλύψεων είναι αντιστρόφως ανάλογη με την σκληρότητα τους. Η αντοχή και το πορώδες επηρεάζουν ελάχιστα την αντοχή στη φθορά.
- Το υλικό με ποσοστό 97/3 αλούμινα - τιτανία έχει τριπλάσια αντοχή στη φθορά από το υλικό με 60/40.

5.2 ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΦΡΑΓΜΟΙ

Μια επίσης διαδεδομένη εφαρμογή των κεραμικών επικαλύψεων είναι και οι θερμικοί φραγμοί . Οι κεραμικές επιστρώσεις χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξεως , πράγμα που τις βοηθάει να αντέχουν υψηλές -ακαριαία ή μη - θερμοκρασίες , όπως επίσης δεν είναι αγωγοί της θερμότητας. Έτσι τοποθετούνται σε σημεία με στιγμιαίες εναλλαγές της θερμοκρασίας για παράδειγμα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε jet και διαστημικές εφαρμογές που απαιτείται υψηλή αντοχή σε διάβρωση και σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες. Παρακάτω θα δούμε κάποιες δοκιμές αναφορικά με τις διάφορες εφαρμογές των θερμικών φραγμών και σε ποιο σημείο αστοχούν , ανάλογα με τη δομή τους και τις συνθήκες του κάθε πειράματος. Η συνηθέστερη επίστρωση που συναντάμε ως θερμικό φραγμό είναι η ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ). Επίσης, μία πρόσφατη προσθήκη στους θερμικούς φραγμούς είναι και το $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ που χαρακτηρίζεται από την εξαιρετική του αντοχή σε ακραίες θερμοκρασίες και την μικρή αγωγιμότητα σε θερμότητα.

5.2.1 ΕΡΕΥΝΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΔΙΠΛΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ

$\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ / YSZ

Οι ΧΙΕ Xiaoyun et al. το Μάιο του 2011 (7) προχώρησαν σε μια έρευνα για το αν μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω την ποιότητα των θερμικών φραγμών τη χρήση της ευρέως διαδεδομένης σταθεροποιημένης ζιρκονίας με ύττρια (YSZ) σε συνδυασμό με το $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ (LTA). Η YSZ χρησιμοποιείται σε μεταλλικά μέρη τουρμπίνας που έρχονται σε επαφή με αέρια υψηλών θερμοκρασιών, για να βελτιώσει κι άλλο την θερμοκρασία λειτουργίας της τουρμπίνας αλλά και να μειώσει την ποσότητα αέρα που απαιτείται για την ψύξη της. Παρόλα αυτά το σημαντικότερο πρόβλημα του YSZ είναι η περιορισμένη θερμοκρασία λειτουργίας που έχει (< 1523 K) σε μακροχρόνιες εφαρμογές. Αν λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες αρχίζει να αλλάζει φάση οι πόροι διαστέλλονται και δημιουργούνται ρωγμές στην επικάλυψη που οδηγούν σε μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα που σημαίνει ότι οδηγούνται ταχύτατα σε αστοχία υλικού.

Το τελευταίο καιρό το LTA αναδεικνύεται ως ένας πολύ καλής ποιότητας θερμικός φραγμός εξαιτίας της χαμηλής αγωγιμότητας σε θερμότητα, υψηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και εξαιρετική σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες ως και τους 1773 K. Έτσι μια διπλή επίστρωση LTA/ YSZ επιβίωσε χιλιάδες κύκλους σε δοκιμές με θερμοκρασίες άνω των 1573 K επιδεικνύοντας μια πολλά υποσχόμενη δυνατότητα σαν θερμικός φραγμός.

Στη συνέχεια, προχώρησαν στην πειραματική μελέτη του υβριδικού αυτού θερμικού φραγμού κατασκευάζοντας δοκίμια σύμφωνα με τους παρακάτω πίνακες, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του θερμικού ψεκασμού για να αποθέσουν την επίστρωση.

Table 1 Chemical composition of superalloy K3

Ni	Co	Cr	Al
Bal.	4.5-6.0	10.0-12.0	5.3-5.9
Ti	Mo	W	Fe
2.3-2.9	3.8-4.5	4.8-5.5	<2.0

Table 2 Processing parameters for plasma spraying of LTA/YSZ TBCs

Material	Power /kW	Spray distance /mm	Ar /slpm	H ₂ /slpm	Feed rate /($g \cdot min^{-1}$)
YSZ	38	75	38	17	35
LTA	37.3	120	45	12	40

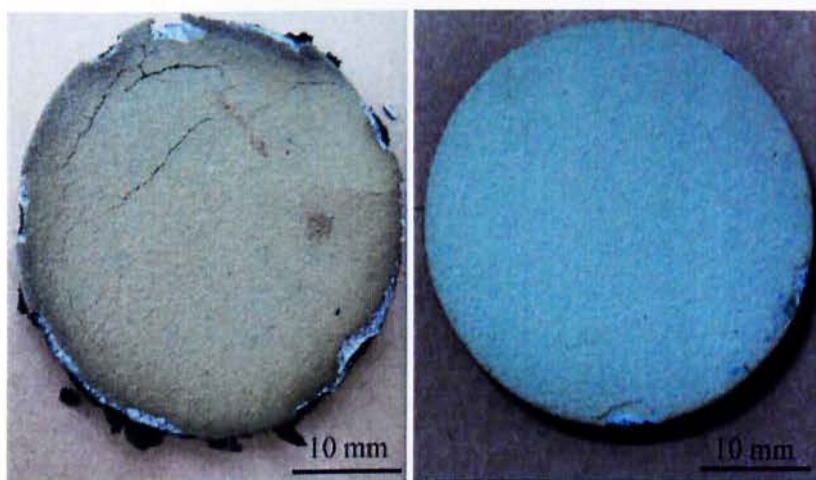
Η δοκιμή τους συμπεριελάμβανε μιας μορφής θερμής διάβρωσης χρησιμοποιώντας τα δοκίμια σε ένα δίσκο υψηλής θερμοκρασίας για 15 λεπτά και στη συνέχεια ψέκαζαν τα δοκίμια με διάλυμα θειικού νατρίου Na₂SO₄ και χλωριούχου νατρίου NaCl σε αναλογία 3 προς 1 κατά βάρος αφήνοντας μια απόσταση της τάξεως των 5 mm χωρίς να ψεκάζουν για να αποφευχθεί μια πρόωρη διάβρωση του δοκιμίου από τις άκρες. Έτσι, το ένα δοκίμιο υπέστη τη θερμική διάβρωση και ένα δεύτερο απλά τοποθετήθηκε σε θερμοκρασία 1373 K με αυξομείωση της θερμοκρασίας, έχοντας 10 λεπτά θέρμανση και 90 δευτερόλεπτα ψύξη με πεπιεσμένο αέρα.

Η παρακάτω φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μας δείχνει όλα τα επίπεδα της επικάλυψης μέχρι το υπόστρωμα έχοντας το Bond coat με πάχος περίπου 80 μm πάνω στο υπόστρωμα. Ένα στρώμα από YSZ είναι στα 170 μm πάχους και το LTA είναι στα 200 μm. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε ο θερμικός ψεκασμός είναι άψογος όπως και το "δέσιμο" μεταξύ YSZ και LTA (Σχήμα 5.2.1).



Σχήμα 5.2.1 Φωτογραφία δομής θερμικών φραγμών

Μετά το πέρας των δοκιμών, το δοκίμιο που είχε υποστεί τη θερμική διάβρωση παρουσίασε σημαντικές φθορές μετά από 1458 κύκλους θερμάνσεων, παρουσιάζοντας ρωγμές ακόμα και κοντά στο κέντρο του δοκιμίου, ενώ το τηγμένο άλας είχε διεισδύσει περιμετρικά του δοκιμίου καταστρέφοντάς το. Αντίθετα, το δοκίμιο που απλά είχε υποστεί θερμοκρασιακές αυξομειώσεις μόνο, ύστερα από 3033 κύκλους θέρμανσης παρέμενε άθικτο, όπως μπορείτε να δείτε και στις φωτογραφίες που ακολουθούν (Σχήμα 5.2.2).

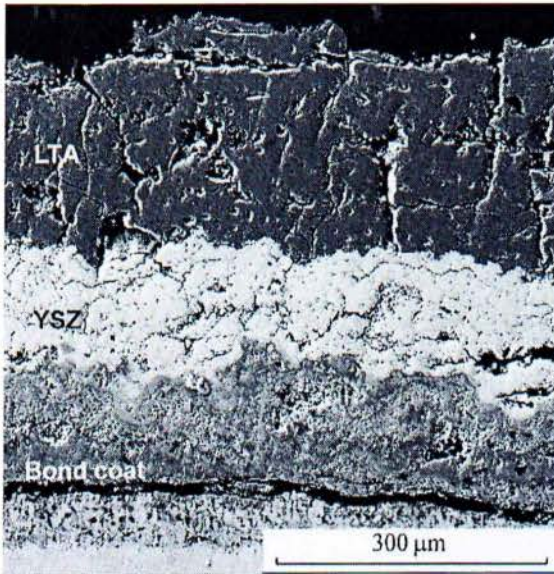


(a) 1 458 hot corrosion cycles (b) 3 033 thermal cycles in air

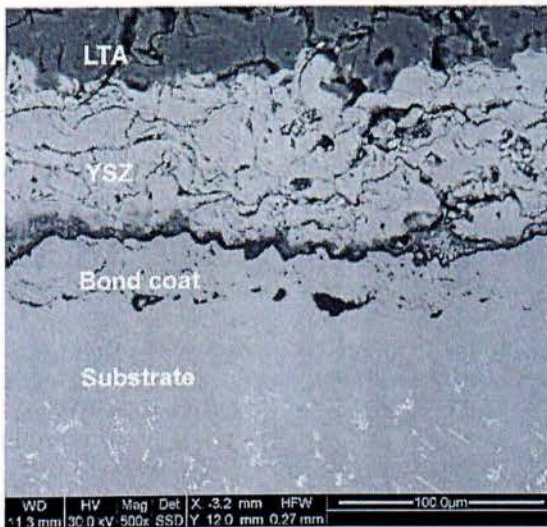
Σχήμα 5.2.2 Δοκίμια που αστόχησαν σε λουτρό άλατος (α) κύκλους θερμάνσεων (β)

Μια διαστρωματική φωτογραφία των δοκιμίων μετά τις δοκιμές μας οδηγεί στο να δούμε εσωτερικά πώς αστόχησε το πρώτο και πώς το δεύτερο δοκίμιο παρέμεινε άθικτο. Επιγραμματικά, παρατηρούνται περισσότερες ρωγμές και στα δύο δοκίμια

που οφείλονται στις θερμικές τάσεις που αναπτύχθηκαν κατά τους κύκλους θέρμανσης. Επίσης στο πρώτο δοκίμιο έχουν σχηματιστεί οξειδία από τη διείσδυση του τήγματος αλάτων που μπορούν να προσδιοριστούν ως οξειδία πλούσια σε Χρώμιο και σε Νικέλιο (Σχήμα 5.2.3).



(a) 1 458 hot corrosion cycles



(b) 3 033 thermal cycles in air

Σχήμα 5.2.3 Οι ρωγμές που δημιουργήθηκαν μετά τους κύκλους θέρμανσης σε LTA, σταθεροποιημένη ζιρκονία με χρήση ύττριας και στο υπόστρωμα του θερμικού φραγμού

Τα συμπεράσματα που μπορούμε να βγάλουμε από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε παραπάνω σχετικά με την διπλή επίστρωση LTA/YSZ είναι ότι παρουσιάζει ικανοποιητική αντοχή σε διάβρωση αφού επιβίωσε 1458 κύκλους θέρμανσης σε τηγμένο άλας, η LTA επίστρωση παρέμεινε άθικτη σε όλη τη θερμική διάβρωση δείχνοντας πόσο σταθερή είναι χημικά απέναντι σε τηγμένο άλας. Το άλας εισχωρεί στο δεσμό της επικάλυψης (Bond coat) από τις ρωγμές και τους πόρους της επικάλυψης, δημιουργώντας οξείδια που οδηγούν στην αστοχία τελικά της επικάλυψης.

5.2.2 ΜΙΑ ΕΡΕΥΝΑ ΠΟΥ ΔΕΙΧΝΕΙ ΤΗΝ ΑΝΑΓΚΗ ΥΠΑΡΞΗΣ ΡΩΓΜΩΝ ΣΕ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΦΡΑΓΜΩΝ

Η παρακάτω έρευνα των M.Karger et al. αφορά τις κεραμικές επιστρώσεις που έχουν τοποθετηθεί με τη μέθοδο APS (atmospheric plasma spray) και συγκεκριμένα - για τις περιπτώσεις των θερμικών φραγμών- την σταθεροποιημένη ζirkονία με τη χρήση της ύττριας. Οι επικαλύψεις με τη χρήση της APS μεθόδου παρουσιάζουν δυσκολία στο να απορροφήσουν τις τάσεις που αναπτύσσονται κατά τη χρήση τους σε τουρμπίνες αεροσκαφών, με αποτέλεσμα να αστοχούν πολύ γρήγορα. Έτσι μελέτησε το πρόβλημα αστοχίας και κατέληξε ότι για την βελτίωση της αντοχής των στις αναπτυσσόμενες τάσεις πρέπει να υπάρχουν μικρορωγμές σε μεγάλη πυκνότητα μέσα στην επικάλυψη, καθώς και κάποιο ποσοστό πορώδους.

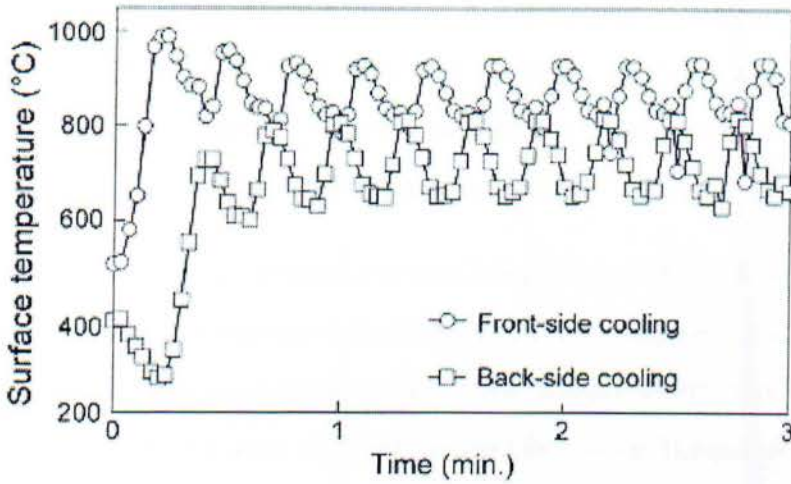
Για την δημιουργία αυτής της επικάλυψης χρησιμοποίησε κόνι σταθεροποιημένης ζirkονίας με χρήση ύττριας σε ποσοστό 8% . Το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε σαν βάση και σαν υπόστρωμα ήταν το NiCoCrAlY. Το σχήμα και τη γεωμετρία της κόνεως μπορούμε να την δούμε στην παρακάτω φωτογραφία (Σχήμα 5.2.4).



Σχήμα 5.2.4 Μορφολογία και γεωμετρία κόκκων ζιρκονίας

Όπως μπορείτε να διαπιστώσετε η μορφολογία με αιχμηρές άκρες και γωνίες είναι τυπική για αυτού του είδους τη κόκκο.

Για τον ψεκασμό χρησιμοποιήθηκαν 3 Triplex II plasma torch που ήταν εγκατεστημένα σε ένα ρομπότ έξι αξόνων. Για να παρατηρήσουν και σε επίπεδο μικροδομής τη μορφολογία της επικάλυψης, παρατήρησαν και τα splats μειώνοντας το ρυθμό τροφοδότησης των Triplex II αλλά αυξάνοντας τη ταχύτητα τους. Έτσι, πήραν επιφάνειες με ένα στρώμα από splats ή σε ορισμένες περιπτώσεις 2 ανά επιφάνεια δοκιμίου. Ακόμα, χώρισαν 2 κατηγορίες δοκιμίων ανάλογα με τη διαδικασία ψύξης που ακολούθησαν. Στην πρώτη διαδικασία το δοκίμιο ψύχεται από την πίσω πλευρά του υποστρώματος. Αυτό δίνει μια επιπρόσθετη ροή θερμότητας από την επιφάνεια στο πίσω μέρος του υποστρώματος. Η δεύτερη διαδικασία ψύξης είχε τη παροχή του αέρα ψύξης δίπλα στα πιστόλια ψεκασμού της επίστρωσης πράγμα που σημαίνει ότι παρουσιάστηκε μια αρκετά γρήγορη ψύξη. Μέσω πυρομέτρου μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες των 2 μεθόδων και σας παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα (Σχήμα 5.2.5).



Σχήμα 5.2.5 Διάγραμμα ψύξης δοκιμίων

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν παρουσίασαν τα χαρακτηριστικά που μπορούμε να δούμε στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5.2.1)

Πίνακας 5.2.1 Δοκίμια προς δοκιμή

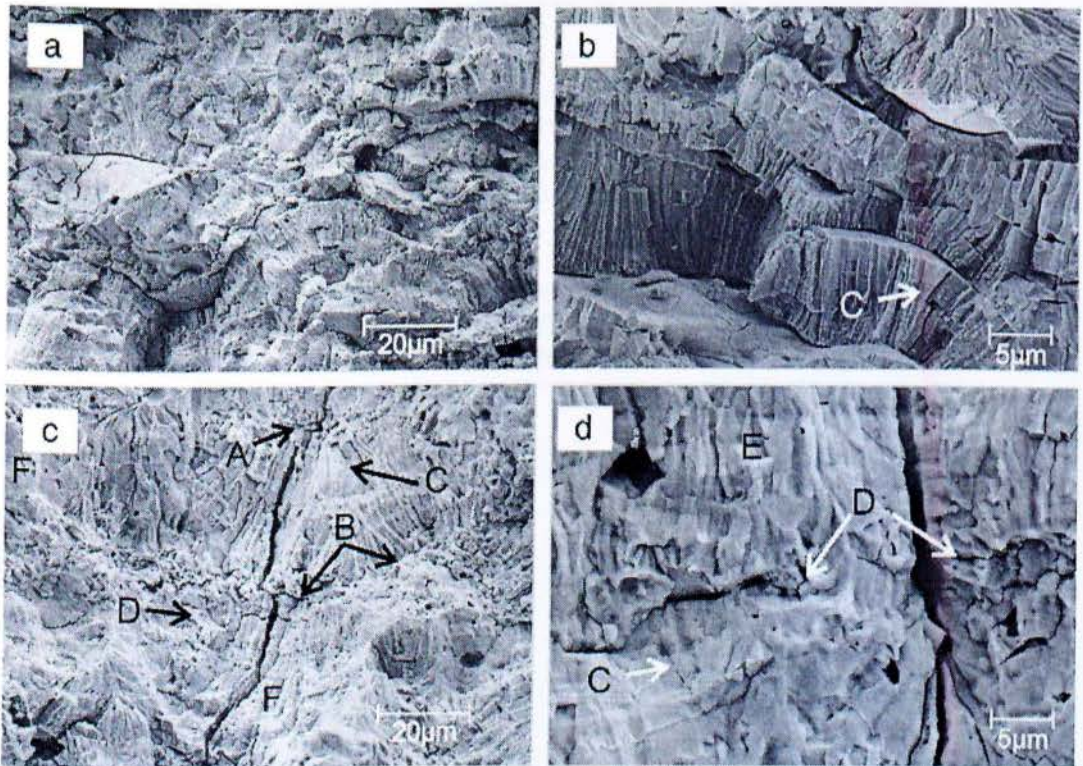
Spraying parameters for different samples. T_s = substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$), T_{tot} = thickness (μm), PT = pass thickness (μm), CG = cooling mode (F = front side, B = back side), SCD = segmentation crack density (cracks mm^{-1}), S = standard, SM = standard modified, P = porous.

Sample	T_s	T_{tot}	PT	CG	SCD
A	750	480	46	B	6.3
B	750	500	80	B	6.1
C	750	360	120	B	7.5
D	750	500	70	B	7.1
E	750	500	20	F	1.8
F	650	490	80	B	3.6
G	560	490	80	B	5.0
H	480	490	80	B	2.9
I	380	490	80	F	3.5
W1148/1149	750	490	80	B	8.9
W1150/1151	850	490	85	F	4.5
W1265/1266	750	380	70	B	8.1
<i>For comparison</i>					
S	<300	423	17	F	Porous (~11%)
SM	<300	400	68	F	<1
P	<300	450	15	F	Porous (~15%)

Οι κύκλοι θέρμανσης των δοκιμίων περιελάμβαναν μια φλόγα φυσικού αερίου και οξυγόνου διαμέτρου 4 cm που ήταν τοποθετημένη στο κέντρο του υποστρώματος για την ομογενή θέρμανση του δοκιμίου. Η διαδικασία θέρμανσης ήταν η θέρμανση του δοκιμίου μέσα σε 20 sec στους 1350°C και η διατήρησή της για 280 sec. Για να διασφαλιστεί η διατήρηση της θερμοκρασίας, πεπεισμένος

αέρας ψεκάει την πίσω μεριά του δοκιμίου. Ο αριθμός κύκλων που χρειάζεται για να αστοχήσει το δοκίμιο καθορίζεται από δύο κριτήρια: είτε η επιφάνεια έχει φθαρεί σε σημείο που είναι ορατή με γυμνό μάτι, είτε η θερμοκρασία στο κέντρο του δοκιμίου παρουσιάζει διακύμανση γύρω στους 40 °C .

Μετά το πέρας των κύκλων θέρμανσης των δοκιμίων, τα δοκίμια σε επίπεδο μικροδομής παρουσίασαν μικρορωγμές παράλληλες με την επιφάνεια θέρμανσης, ενώ οι κάθετες που χρησιμοποιούνταν για την απορρόφηση των τάσεων διευρύνθηκαν προς το υπόστρωμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δοκίμια με χαμηλή θερμοκρασία δημιουργίας της επικάλυψης παρουσίασαν μικρότερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν με υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτά τα δοκίμια είναι χοντρόκοκα και κατά συνέπεια έχουν ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ των splats. Στις παρακάτω φωτογραφίες θα παρατηρήσουμε τις εγκάρσιες ρωγμές (A) μεταξύ των splats να κατακρημνίζονται. Μπορούμε ακόμα να διακρίνουμε και τα διαφορετικά περάσματα κατά τον ψεκάσμό όπως και τη μη συνδεσιμότητα των επιπέδων μεταξύ τους (Σχήμα 5.2.6).



Σχήμα 5.2.6 κάθετες ρωγμές και κατακρήμνιση των splats

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατηρούμε τους κύκλους θέρμανσης που χρειάστηκαν τα δοκίμια για να αστοχήσουν (Πίνακας 5.2.2) . Σαν συμπέρασμα της έρευνας μπορούμε να πούμε ότι η καλή σύνδεση μεταξύ των sprints οδηγεί στη δημιουργία κάθετης μορφολογίας κόκκων, έτσι παρουσιάζουν πολύ καλή απόδοση στις θερμικές δοκιμές που έγιναν λόγω μεγαλύτερης αντοχής στις θερμικές τάσεις. Η τεχνοτροπία που μελετήθηκε μέσω της εξαναγκασμένης δημιουργίας εγκάρσιων ρωγμών παρουσίαζε εφάμιλλη και σε μερικές περιπτώσεις καλύτερη απόδοση με την συνήθη τεχνική με το πορώδες.

Πίνακας 5.2.2 Πίνακας αποτελεσμάτων πειράματος

Results of thermal cycling and microstructure investigations. T = thickness (μm), T_{sub} = substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$), T_{BC} = calculated bondcoat temperature ($^{\circ}\text{C}$), T_{sur} = measured surface temperature ($^{\circ}\text{C}$).

#	T	Cycles to failure	T_{sub}	T_{BC}	T_{sur} ($^{\circ}\text{C}$)	TGO (μm)	Depletion zone (μm)	Hot time (h)
W1148	500	1462	1011	1067	1335	5.2	10	114
W1149	500	1692	1010	1068	1342	5.8	12	131
W1150	480	1386	1017	1072	1346	5.5	11	107
W1151	480	517	1020	1077	1335	4.0	8	40
W1265	390	1165	1010	1083	1342	5.1	10	89
W1266	390	1145	1010	1085	1348	5.0	9	90
<i>For comparison</i>								
S	420	1200	1015	1060	1260	7	~30	80
SM	410	1728	1016	1077	1256	7.3	31	112
P	450	1733	1045	1070	1269	6.3	35	116

5.3 ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

5.3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΣΕ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα οξειδία του τιτανίου ως γνωστόν έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως ηλεκτρονικές συσκευές, βιομηχανικές εφαρμογές, θερμικοί φραγμοί αλλά τα τελευταία χρόνια και σαν βιοϊατρικά προϊόντα. Σε αυτή την έρευνα θα δούμε πώς με μία προσθήκη νανοσωματιδίων από ασήμι σε οδοντιατρικά εμφυτεύματα κατασκευασμένα και επικαλυμμένα από οξειδία του τιτανίου, προστατεύοντας τον ανθρώπινο οργανισμό από μολύνσεις που μπορεί να αποδειχθούν κρίσιμες για την υγεία.

Οι Doo-Hoon Song et al. σε μια πρόσφατη έρευνα τους θέλησαν να προσθέσουν νανοσωματίδια από ασήμι σε οδοντικά εμφυτεύματα στο εμφύτευμα γιατί θεωρούνται αντιβακτηριδιακοί παράγοντες εδώ και πολλά χρόνια και έχουν το πλεονέκτημα να προσφέρονται σε πληθώρα σχημάτων και μεγεθών. Θεωρείται σημαντικό, να υπάρχει εύκολη επιλογή σε μέγεθος, περιεκτικότητα, σύσταση και μορφολογία των επικαλύψεων αυτών ώστε να προσαρμόζονται στις ιδιαιτερότητες και ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής καθώς και να παράγονται εύκολα και μαζικά.

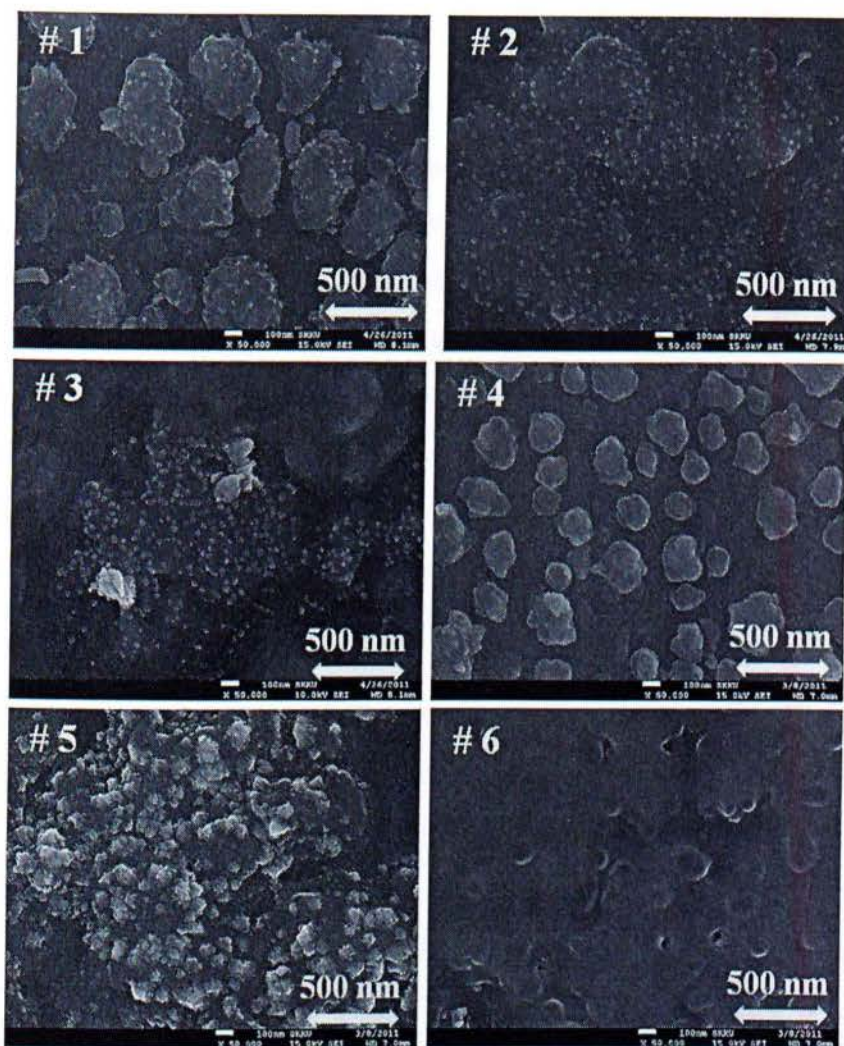
Στην έρευνα αυτή, η επικάλυψη τιτάνιο – ασήμι, τοποθετήθηκε σε υπόστρωμα τιτανίου με τη χρήση της μαγνητικής απόθεσης. Ο λόγος χρήσης αυτής της μεθόδου επικάλυψης ήταν να διατηρηθούν οι αντιβακτηριδιακές ιδιότητες της επικάλυψης αλλά να είναι εφικτή και η βιοσυμβατότητα του εμφυτεύματος. Η επικάλυψη περιείχε νανοσωματίδια από ασήμι με διάσταση 200 nm σε πάχος που μπορούμε να δούμε αναλυτικά τους τρόπους δημιουργίας και απόθεσής της στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.3.1).

Πίνακας 5.3.1 Παράμετροι και ιδιότητες των δοκιμών

Variables and detailed experimental conditions for the numbered samples.

Variables	Detailed conditions
Power input to silver target	1.5, 2.0, 2.5 W cm ⁻²
Bias voltage	-100 V DC, no bias
Sample number	Parameters
# 1	1.5 W cm ⁻² , -100 V DC
# 2	2.0 W cm ⁻² , -100 V DC
# 3	2.5 W cm ⁻² , -100 V DC
# 4	1.5 W cm ⁻² , no bias
# 5	2.0 W cm ⁻² , no bias
# 6	2.5 W cm ⁻² , no bias

Μετά τη δημιουργία των παραπάνω δοκιμών θέλησαν να δουν τη μορφολογία που δημιουργήθηκε ανάλογα με την τάση που έβαλαν ή όχι καθώς και την υψηλότερη δύναμη που χρησιμοποίησαν για την απόθεση από ασήμι. Παρατήρησαν ότι, όσο ανεβαίνει η δύναμη σε συνδυασμό με την τάση που χρησιμοποίησαν τόσο μεγαλύτερα και άμορφα σωματίδια Ag δημιουργούνται, σε αντίθεση με τη χρήση χαμηλότερης δύναμης όπου που διανέμει πιο ομαλά το Ag και διαμορφώνει πιο ομαλές επιφάνειες. Επίσης, τα συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν από τις υψηλές τάσεις οδηγούν στην δημιουργία ανεπιθύμητων οξειδίων που μειώνουν την αντιβακτηριδιακή δράση της επικάλυψης. (Σχήμα 5.3.2)



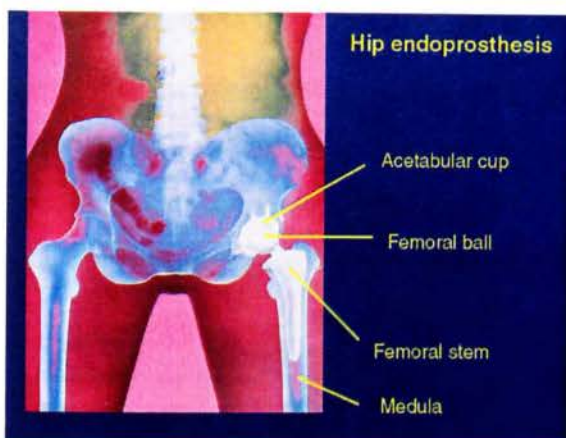
Σχήμα 5.3.2 Δομή δοκιμίων ανάλογα με τη φόρτιση

Μετά από δοκιμές σε καλλιέργειες βακτηρίων και παραμονής εντός αυτών για αρκετές μέρες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι επικαλύψεις αυτές που περιέχουν ασήμι είναι αποτελεσματικότερες όταν δεν χρησιμοποιείται τάση στο υπόστρωμα και στο ασήμι για την απόθεσή τους. Επίσης, όσο ανέβαινε η τάση στο ασήμι, τόσο έπεφτε η περιεκτικότητα σε ασήμι και τόσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε οξειδία από ασήμι. Η αντιβακτηριδιακή δοκιμή που έγινε στα δοκίμια κατέληξε στους λόγους που επηρεάζουν την αντοχή στα βακτήρια αυτών των επικαλύψεων: Η μορφολογία της επιφάνειας και τα ιόντα αργύρου. Συνοψίζοντας, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι επικαλύψεις τιτανίου με ποσοστό από ασήμι δημιουργούν μια ικανοποιητική αντιβακτηριδιακή προστασία και παρέχουν μια πολύ καλή βιοσυμβατότητα, αλλά μελλοντικές δοκιμές πρέπει να γίνουν ώστε να βελτιωθούν περισσότερο και οι δύο παράγοντες.

5.3.2 ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ΣΕ ΟΡΘΟΠΕΔΙΚΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ

Το 2006 ο Robert B. Heimann (12) παρατήρησε ότι ο αριθμός ασθενών που χρειάζονται βιοϊατρικά εμφυτεύματα αυξάνεται συνεχώς. Διάφορες ανωμαλίες και αστοχίες του ανθρώπινου σκελετού, καθώς και ασθένειες μπορούν να θεραπευτούν και να ξεπεραστούν με χρήση των κεραμικών επιστρώσεων και πιο συγκεκριμένα των επικαλύψεων τιτανίας. Υπάρχει μεγάλη ζήτηση στα εμφυτεύματα του ισχίου, του γονάτου, όπως επίσης και οδοντικά εμφυτεύματα. Στις μέρες μας, στις Η.Π.Α και στην Ευρώπη παραπάνω από 1 εκατομμύριο επεμβάσεις αρθροπλαστικής αναφορικά με το ισχίο και το γόνατο πραγματοποιούνται ετησίως με αυξητικές τάσεις.

Ας σκεφτούμε το εξής: ο μέσος άνθρωπος κάνει ένα εκατομμύριο βήματα μέσα σε ένα χρόνο με συχνότητα περίπου 1Hz. Αν συνυπολογίσουμε ένα μέγεθος βήματος περίπου στο 1.2 μέτρα, τότε αντιλαμβανόμαστε ότι η εναλλαγή φορτίου στο ισχίο φτάνει τις 7×10^7 φορές κατά τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου, αγγίζοντας τα 84.000 χιλιόμετρα ή δύο φορές την περίμετρο της γης. Το φορτίο των συνδέσμων ανέρχεται στο 1 kN που αναφέρεται στη μάζα του σώματος, 2 με 3 kN κατά το περπάτημα, στα 5 kN κατά το ελαφρύ τρέξιμο και στα 8 kN κατά το άλμα. Πάνω από αυτά τα φορτία ο κίνδυνος τραυματισμού ανεβαίνει σημαντικά. Όσο η διάρκεια ζωής του ανθρώπου αυξάνεται όπως και το βάρος του κατά μέσο όρο σε συνδυασμό με την έλλειψη άσκησης ο προστατευτικός ιστός καταστρέφεται με αποτέλεσμα ο κοτυλιαίος βόθρος να μένει εκτεθειμένος, να αυξάνεται η τριβή πόνος να δημιουργείται και σαν αποτέλεσμα των παραπάνω να μην μπορεί να κινηθεί ο ασθενής. Εδώ, έχουμε την ολική αντικατάσταση της άρθρωσης ώστε να φύγουν οι πόνοι και ο ασθενής να μπορεί να περπατάει κανονικά σε σύντομο χρονικό διάστημα. Στην παρακάτω εικόνα θα (σχήμα 5.3.3) θα δούμε σε ποιο σημείο τοποθετείται το εμφύτευμα.



Σχήμα 5.3.3 Τοποθέτηση εμφυτεύματος σε επέμβαση ισχίου

Τα εμφυτεύματα αυτά δημιουργούνται έχοντας ως κύριο συστατικό τιτάνιο σε διάφορα κράματα του συνδυασμένο με πολύ μικρού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (PE-UHMW) ή στις πιο σύγχρονες εφαρμογές αλουμίνα προκειμένου να διασφαλιστεί χαμηλός συντελεστής τριβής όταν συνεργάζεται με άρθρωση κατασκευασμένη από αλουμίνα. Συγκεκριμένα, η επικάλυψη γίνεται με τη χρήση της μεθόδου του ατμοσφαιρικού ψεκασμού και είναι της μορφής $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp, $\text{C}_{10}\text{P}_3\text{H}^1$) – υδροξυαπατίτης – σύνθετες υλικό που χρησιμοποιείται ως επικάλυψη για επεμβάσεις στο ισχίο, στο μηριαίο οστό και σε οδοντιατρικές εφαρμογές όπως και σε αντικαταστάσεις οστών. Ανάλογα με την εφαρμογή που χρησιμοποιείται η μηχανική, χημική και βιολογική απόδοση διαφέρει καθώς σχετίζεται με τη σύσταση των φάσεων, τη μικροδομή και με τη κόλληση με την επιφάνεια του εμφυτεύματος.

Η εξέλιξη των νέων βιοϊατρικών εμφυτευμάτων με αυξημένη διάρκεια ζωής, αξιοπιστία και ενεργητικές δραστηριότητες είναι από τις πρώτες προτεραιότητες στην έρευνα πολλών επιστημόνων παγκοσμίως. Η μειωμένη σταθερότητα του υδροξυαπατίτη και τα προϊόντα κατά τη θερμική του από σύνθεση στο περιβάλλον του σώματος απαιτεί βιοενεργά υλικά με αυξημένη ανθεκτικότητα.(13)

5.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Μια εφαρμογή των κεραμικών επικαλύψεων που ακόμα ερευνάται για το αν μπορεί να βοηθήσει σε ικανοποιητικό βαθμό και παρουσιάζει μια αυξανόμενη ζήτηση τα τελευταία χρόνια είναι η χρήση τους στις κυψέλες καυσίμων. Στις κυψέλες καυσίμων, οι κεραμικές επικαλύψεις βρίσκουν εφαρμογή ως "προστάτες" των μετάλλων που βρίσκονται κατά την αντίδραση των χημικών στοιχείων των κυψελών για την μετατροπή σε ηλεκτρική. Εκεί έχουμε αυξημένες θερμοκρασίες καθώς και χημική διάβρωση σε μικρό αριθμό κύκλων ζωής, οπότε κρίνεται απαραίτητη η χρήση κεραμικών επικαλύψεων και συγκεκριμένα σταθεροποιημένης ζιρκονίας με τη χρήση ύττριας.

5.4.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (APS)

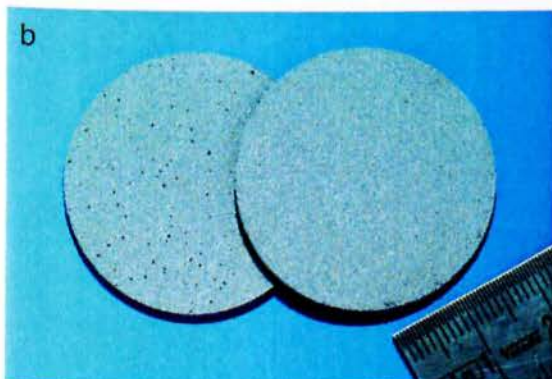
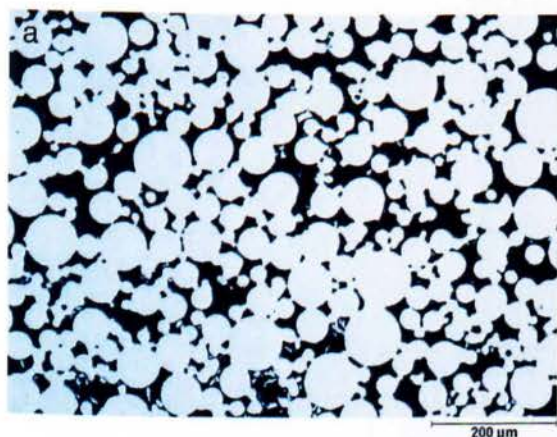
Οι R. Vaßen et al. το 2007, (10) παρατήρησαν ότι οι κυψέλες καυσίμων γενικά, και ειδικότερα οι κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας βρίσκουν εφαρμογές σε οικιακές χρήσεις βιομηχανικές και εσχάτως σε αυτοκίνητα. Όμως, για να μπορέσουν να τεθούν σε μαζική παραγωγή πρέπει να μειωθεί αρκετά το κόστος παραγωγής τους. Έτσι διερεύνησαν αν μπορούν να δημιουργηθούν κυψέλες καυσίμων υψηλής απόδοσης χρησιμοποιώντας σαν προστατευτικό μέσο για τα τοιχώματα των κυψελών κεραμικές επιστρώσεις και ειδικότερα σταθεροποιημένης ζιρκονίας με χρήση ύττριας (YSZ) επιστρωμένες με τη μέθοδο του ατμοσφαιρικού ψεκασμού.

Τα προβλήματα που αντιμετώπισαν για την κατασκευή της επικάλυψης - χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του θερμικού ψεκασμού- συγκεντρώνονται στη πυκνότητα της αυτής, όπως και στις ρωγμές και το ποσοστό πορώδους κατά τη δημιουργία της. Για να επιτύχουν την επιθυμητή πυκνότητα και την μη εμφάνιση ρωγμών, όπως και για να έχουν υψηλή στεγανότητα του αερίου που παίζει το ρόλο του ηλεκτρολύτη χρησιμοποίησαν επιπρόσθετες θερμικές κατεργασίες όπως πυροσυσσωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο πειραματικό μέρος της έρευνας τους, χρησιμοποίησαν υποστρώματα με κεραμική βάση, αλλά είχαν την τάση να σπάνε κατά την απόθεση της επίστρωσης. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό υπόστρωμα (Σχήμα 5.4.2) τα ακριβή στοιχεία των οποίων μπορούμε να δούμε στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.4.1).

Πίνακας 5.4.1 Σύσταση των δοκιμών

Characteristics of the used powders (* also YSZ2 was used for the anode deposition)						
	Substrate	Anode		Electrolyte		Cathode
Composition	Fe22Cr	NiO	YSZ1*	YSZ2	ScSZ	LSCF
Manufacture route	Gas atomization	Precipitation	Spray-dried	Fused & crushed	Fused & crushed	Spry-dried
Producer	TSTL	OMG Harjavalta	Praxair	Sulzer Metco	Treibacher	FZJ
Particle size [μm]		11,9	39,8	12,5	18,3	
Forming process	Tape casting	APS	APS	APS	APS	Screen printing
Remarks					Optimization of delivered batch	



Σχήμα 5.4.2 Μεταλλικά δοκίμια

Μετά από την διεξαγωγή των πειραμάτων κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι με τη μέθοδο του ατμοσφαιρικού ψεκασμού μπορούν να κατασκευαστούν κυψέλες υψηλής απόδοσης, με κόστος αποδεκτό που μπορούν να παρασκευαστούν μαζικά. Κρίνεται επίσης απαραίτητη η χρήση μεταλλικού υποστρώματος γιατί αντέχει τις

υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την απόθεση των υλικών της κυψέλης, σε αντίθεση με τα κεραμικά υποστρώματα που θρυμματίζονται. Ακόμα, η διάβρωση που παρατηρείται στα μεταλλικά υποστρώματα μπορεί να μειωθεί σημαντικά με τη χρήση φραγμών διάχυσης μεταξύ ανόδου και υποστρώματος. Επίσης θα πρέπει να βελτιωθεί παραπάνω η μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους σε συνθήκες πλήρους φόρτισης πάνω από 1000 ώρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Εργαστήριο Τριβολογίας, "Παρουσιάσεις εργαστηριακών ασκήσεων , άσκηση 3
Μελέτη της Τριβής"
2. Εργαστήριο Τριβολογίας, " Παρουσιάσεις εργαστηριακών ασκήσεων , άσκηση 4
Μελέτη της Φθοράς"
3. Πανδώρα Π. Ψυλλάκη, 1999, "Επιστρώματα Θερμικού ψεκασμού" Σε: "Δομή και
 τριβολογική συμπεριφορά κεραμικών επιστρωμάτων αποθεθέντων με προηγμένες
 τεχνικές σε διάφορα υποστρώματα" 1999, Αθήνα.
4. A.Ibrahim, R.S. Lima, C.C Berndt, B.R. Marple, "Fatigue and mechanical properties of
 nanostructured and conventional titania (TiO₂) thermal spray coatings" *Surface &
 Coatings Technology* **201** (2007) 7589 – 7596.
5. K.A. Habib, J.J. Saura, C. Ferrer, M.S. Damra, E. Gimenez, L. Cabedo, "Comparison of
 flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and
 tribology behavior" *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 1436 – 1443.
6. A. Rico, J. Rodriguez, E. Otero, P. Zeng, W.M. Rainforth, "Wear behavior of
 nanostructured alumina – titania coatings deposited by atmospheric plasma spray"
Wear **267** (2009) 1191 – 1197.
7. XIE Xiaoyun, GUO Hongbo, GONG Shengkai, XU Huibin, " Hot Corrosion Behavior of
 Double-ceramic-layer LaTi2Al9O19/YSZ Thermal Barrier Coatings, *Chinese Journal of
 Aeronautics* **25** (2012) 137-142.
8. Pavel Ctibor, Ladislav Kraus, Jari Tuominen, Petri Vuortisto, Pavel Chraska,
 "Improvement of mechanical properties of alumina and zirconia plasma sprayed
 coatings induced by laser – treatment. *Ceramics – Silikaty* **51** (4) (2007) 181- 189.
9. Lech Pawlowski, "Strategic oxides for thermal spraying: problems of availability and
 evolution of prices, *Surface & Coatings Technology* xxx (2012) xxx-xxx
10. M. Karger , R. Vaßen, D Stover, " Atmospheric plasma sprayed thermal barrier
 coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure
 and thermal cycling behavior" *Surface & Coatings Technology* **206** (2011) 16-23
11. R, Mcpherson, "A review of microstructure and properties of plasma sprayed
 ceramic coatings", *Surface & Coatings Technology* **39/40** (1989) 173 – 181.

12. Sofiane Guessasma, Mokhtar Bounazef, Philippe Nardin, Tahar Sahraoui, "Wear behavior of alumina – Titania coatings: analysis of process and parameters" *Ceramics International* **32** (2006) 13-19.
13. Robert B. Heimann, "Thermal spraying of biomaterials", *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 2012-2019.
14. F. Fazan, P.M. Marquis, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* **11** (2000) 787.
15. Sofiane Guessasma, Ghislain Montavon, Christian Coddet, "Velocity and temperature distributions of alumina–titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process", *Surface & Coatings Technology* **192** (2005) 70-76.
16. D. Chicot, G. Duarte, A. Tricoteaux, B. Jorgowski, A. Leriche, J. Lesage "Vickers Indentation Fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings" *Materials Science and Engineering A* **527** (2009) 65- 76.
17. Andreas Killinger, Melanie Kuhn, Rainer Gadow "High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed" *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006) 1922- 1929.
18. S. Ahmaniemi, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, L. Lutterotti, *J. Europ. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2247.
19. S. Chandra, P. Fauchais, *J. Therm Spray Technol.* **18** (2009) 148.
20. I.O. Golosnoy, A. Cipitria, T.W. Clyne, *J. Therm Spray Technol.* **18** (2009) 809.
21. J. Toscano, D. Naumenko, A. Gil, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Mater. Corros.* **59** (2008) 501