



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΝΕΑ  
ΜΕΘΟΔΟ CAFSY**

**Μαρίνου Β. Αμαλία**

Διδακτορική διατριβή

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015**











**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΝΕΑ  
ΜΕΘΟΔΟ CAFSY**

**Μαρίνου Β. Αμαλία**

Διδακτορική διατριβή

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015**



Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/32, άρθρ. 202, παράγρ. 2).



**Ημερομηνία αίτησης της κ. Αμαλίας Μαρίνου:** 18/11/2008.

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:** 21/11/2008

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

Επιβλέπουσα

**Λεκάτου Αγγελική**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

**Καράντζαλη Αλέξανδρο** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Καρακασίδη Μιχάλη**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Ημερομηνία ορισμού θέματος:** 21/11/2008

*Εναπόθεση επικαλύψεων σε μορφή διαλυμάτων και αιωρημάτων*

**Ημερομηνία τροποποίησης θέματος:** 29/10/2014

*Σύνθεση επικαλύψεων υψηλών θερμοκρασιών με τη νέα μέθοδο CAFSY.*

**ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:** 7/10/2015

**Βεκίνη Γεώργιο**, Ερευνητή Α του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

**Παϊπέτη Αλκιβιάδη**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Αγαθόπουλο Συμεών**, Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Μπάρκουλα Νεκταρία Μαριάνθη**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις ...10/12/2015.....

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

**Καρακασίδης Μιχαήλ**  
**Καθηγητής**

**Ξανθή Τουτουνζόγλου**











ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



σε συνεργασία με το  
ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»  
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

## Σύνθεση επικαλύψεων υψηλών θερμοκρασιών με τη νέα μέθοδο CAFSY

Διδακτορική διατριβή

**Μαρίνου Β. Αμαλία**

**Επιβλέπουσα στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων:**

**Δρ. Αγγελική Λεκάτου**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος  
Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Επιβλέποντες στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος:**

**Δρ. Γκαλίνα Ξανθοπούλου**

**Δρ. Γεώργιος Βεκίνης**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



*Στους γονείς μου,*

*Βασίλη και Ανδριάννα*



## Ευχαριστίες

Η ιδέα για την πραγματοποίηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής ανήκει στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας και συγκεκριμένα στην Ερευνήτρια κ. **Γκαλίνα Ξανθοπούλου**, όπου χωρίς την δική της παρουσία θα ήταν αδύνατη να πραγματοποιηθεί αυτή η μελέτη. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ευκαιρία που μου έδωσε καθώς και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Είναι ο άνθρωπος που με έμαθε να οργανώνομαι και να δουλεύω, για να αντιμετωπίζω τα συνεχή ερωτήματα που ανακύπτουν στην έρευνα. Το σημαντικότερο, όμως, ήταν η εμπιστοσύνη και η ενθάρρυνσή της, παράγοντες οι οποίοι μου έδωσαν το σθένος να συνεχίσω και να ολοκληρώσω το διδακτορικό μου.

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. **Λεκάτου Αγγελική**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση, τη διόρθωση της διατριβής και για όλα όσα μου μετέδωσε αυτά τα χρόνια.

Θέλω να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, τον κ. **Καράντζαλη Αλέξανδρο** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια τη βοήθειά του και την υποστήριξή του, επιστημονική και ψυχολογική, για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Και τέλος τον κ. **Καρακασίδη Μιχάλη**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άποψη συνεργασία, και τις γνώσεις του.

Εκτός από την τριμελή επιτροπή θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της 7μελούς επιτροπής, τον κ. **Βεκίνη Γεώργιο**, Ερευνητή Α και υπεύθυνο του εργαστηρίου προηγμένων κεραμικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, τον κ. **Παϊπέτη Αλκιβιάδη**, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον κ. **Αγαθόπουλο Συμεών**, Αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και τέλος την κ. **Μπάρκουλα Νεκταρία Μαριάνθη**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Όλη η σειρά των περαμάτων για την διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στην ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ μία εταιρία που ασχολείται με την βιομηχανική έρευνα, την τεχνολογική ανάπτυξη την παραγωγή και την εμπορία προϊόντων που ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων υλικών, στο Εργαστήριο Προηγμένων κεραμικών του INN του ΕΚΕΦΕ

Δημόκριτος όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη ιδιοτήτων των επιφανειών και στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, όπου πραγματοποιήθηκαν όλες οι ηλεκτροχημικές δοκιμές.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος το εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και συγκεκριμένα τον υπεύθύνό του, κ. **Βεκίνη Γεώργιο** (και μέλος της 7μελούς επιτροπής) για την φιλοξενία του, τις γνώσεις του που μου μετέδωσε στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών και την ελεύθερη χρήση των μηχανημάτων. Ο ίδιος με έξοδα του εργαστηρίου του ανέλαβε αποκλειστικά όλα τα οικονομικά έξοδα για την αγορά των πρώτων υλών, καθώς και για τις παρουσιάσεις μου σε συνέδρια σε όλη την Ευρώπη. Τον ευχαριστώ θερμά για όλα όσα μου προσέφερε το διάστημα που ανήκα στην ομάδα του.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κ. **Βαρδαβούλια Μιχάλη**, διευθυντή της Πυρογένεσις για το χρόνο που μου αφιέρωσε στην εταιρία, την μετάδοση σημαντικών γνώσεων πάνω στον θερμικό ψεκασμό και τη ελεύθερη χρήση των μηχανημάτων για τον ψεκασμό και την μελέτη των δειγμάτων καθώς και τους 2 υπαλλήλους της εταιρίας **Αριστείδη Ζιάτα** και **Παναγιώτη Γραμματικόπουλο** για την πολύτιμη βοήθειά τους στον ψεκασμό δειγμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης ορισμένους σημαντικούς ανθρώπους από το Τμήμα Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών, όπου όλα αυτά τα χρόνια με βοήθησαν με τις γνώσεις τους και την υπομονή τους. Αναφέρομαι στον κ. **Γεωργάτη Μανώλη**, Μεταλλουργό Μηχανικό, και τον κ. **Κλεφτάκη Σπύρο**, Μεταλλουργό Μηχανικό, για την άποψη συνεργασία μας όλα τα χρόνια παραμονής μου στο εργαστήριο.

Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον συνάδελφό μου **Σιούλα Δημήτρη** για την πολύτιμη βοήθειά του στις διαβρώσεις και τις τεχνικές συμβουλές του. Επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα του ΤΜΕΥ **Σφήκα Αθανάσιο** για την εκτέλεση κάποιων ηλεκτροχημικών δοκιμών. Ένα ακόμη ευχαριστώ θα ήθελα να πω στους συναδέλφους **Όλγα Θώδα**, **Κώστα Καρανάσιο** και **Κωνσταντίνο Μπάγγο** στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την άποψη συνεργασία μαζί τους.

Είναι πολύ σημαντικό να ευχαριστήσω όλους όσους με φιλοξένησαν και με ανέχτηκαν στα Ιωάννινα κατά τις μετρήσεις μου.

Αν έχω ξεχάσει οποιονδήποτε να τον ευχαριστήσω ζητώ ταπεινά συγγνώμη.

*Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου στην Πτολεμαΐδα για την στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα στους γονείς μου Βασίλη και Ανδριάννα, στους οποίους και αφιερώνω την εργασία μου, αλλά και στις αδερφές μου Ελισάβετ και Κωνσταντίνα. Με δίδαξαν να προσπαθώ, να σέβομαι και να μην εγκαταλείπω εύκολα.*

*Ιωάννινα 2015  
Μαρίνου Β. Αμαλία*





## Σύνοψη

Η σύνθεση των κραμάτων με την μέθοδο CAFSY (Combustion-Assisted Flame SpraYing) συνδυάζει 2 διαφορετικές μεθόδους, την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (Self propagating High temperature Synthesis, SHS) και τον θερμικό ψεκασμό φλόγας (Flame Spraying, FS). Στην CAFSY πραγματοποιείται σύνθεση του μίγματος των κόνεων εν πτήση μέσα στην φλόγα, όπου τα αντιδρόντα αυτό-αναφλέγονται και αντιδρούν εξώθερμα κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού, σε ελάχιστο χρόνο (μερικών δευτερολέπτων), παράγοντας in-situ επικαλύψεις με ενδομεταλλικές ενώσεις. Είναι μία πρωτοπόρος ιδέα που δεν έχει δοκιμαστεί ούτε σε βιομηχανικό ούτε σε ερευνητικό επίπεδο. Η εξώθερμη αντίδραση μάλιστα αυξάνει την διαθέσιμη ενέργεια μειώνοντας το χρόνο τήξης (και αντίδρασης) των μειγμάτων Ni και Al (στην συγκεκριμένη μελέτη), δημιουργώντας εύκολα τις ζητούμενες ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί και το κόστος της παραγωγής επικαλύψεων με τη μέθοδο αυτή καθώς χρησιμοποιούνται κοινές πούδρες Ni και Al του εμπορίου και όχι ειδικές προ-κραματοποιημένες πούδρες σφαιροειδούς μορφής, ειδικές για τον θερμικό ψεκασμό. Για το λόγο αυτό ονομάστηκε «CAFSY» από τη Αγγλική φράση «Combustion-Assisted Flame SpraYing» (Ψεκασμός φλόγας με υποβοήθηση καύσης).

Στο σύστημα Ni-Al οι δύο ενδομεταλλικές ενώσεις που έχουν σημασία για την βιομηχανία είναι οι NiAl και Ni<sub>3</sub>Al εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Υλικά δύο-φάσεων Ni<sub>3</sub>Al + NiAl παρουσιάζουν συνεργιστική επίδραση επί των ιδιοτήτων του καθένα από τα μονολιθικά κράματα. Παρόλο που το υλικό εμφανίζει μια ανώμαλη συμπεριφορά στην απόδοση, έχει τη δυνατότητα να αποδώσει τελικά βελτιωμένη ώθηση στην αναλογία του βάρους για εφαρμογές του κινητήρα αεροδιαστημικής. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al, εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεώς τους, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Πιθανές εφαρμογές των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al είναι φούρνοι θερμικής επεξεργασίας, τουρμπίνες αερίου, νερού και ατμού, συνδετήρες αεροσκάφους, υπερσυμπιεστές αυτοκινήτων, έμβολα και βαλβίδες, εργαλεία και μόνιμα καλούπια.

Στην παρούσα διδακτορική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση επικαλύψεων ενδομεταλλικών κραμάτων Ni-Al με την μέθοδο CAFSY. Εξαιτίας της πρωτοπορίας της μεθόδου δεν μπορεί καμία παράμετρος του κανονικού θερμικού ψεκασμού φλόγας να ληφθεί ως

δεδομένη και μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων ψεκασμού στις ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων, οι οποίες είναι: χρήση πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) ως συνδετικό μέσο για την συσσωμάτωση της πούδρας, μηχανική επεξεργασία της αρχικής πούδρας πριν το θερμικό ψεκασμό, μέγεθος κοκκομετρίας αλουμινίου, ποσοστό νικελίου στο αρχικό μίγμα, παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό, απόσταση ψεκασμού, θερμοκρασία φλόγας, θερμοκρασία υποστρώματος, θερμική επεξεργασία της επικάλυψης και υλικό υποστρώματος. Τέλος οι επικαλύψεις συγκρίθηκαν με την συμβατική μέθοδο του θερμικού ψεκασμού.

Συνολικά η μελέτη εκτός από την σύνθεση παρουσιάζει την δυνατότητα του ελέγχου των αντιδράσεων καύσης μεταξύ των μιγμάτων των κόνεων στην φλόγα ψεκασμού. Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας μπορεί να παράγει ικανοποιητικές σύνθετες επικαλύψεις σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα, με φυσικές και μηχανικές ιδιότητες τουλάχιστον τόσο καλές όσο εκείνες που λαμβάνονται με προ-κραματοποιημένες εμπορικές πούδρες. Ακόμη και οι επικαλύψεις με χαμηλά ποσοστά ενδομεταλλικών φάσεων παρουσιάζουν χαμηλότερο πορώδες και μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης από τις αντίστοιχες του συμβατικού θερμικού ψεκασμού που χρησιμοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία. Συνολικά, παράχθηκαν καλής ποιότητας επικαλύψεις, οι οποίες στις βελτιστοποιημένες συνθήκες εμφανίζουν χαμηλό πορώδες (<3%) με συνεκτική δομή και καλή αντοχή πρόσφυσης (>40MPa). Το ποσοστό των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών φάσεων στην επικάλυψη μπορεί ανάλογα με τις συνθήκες να αγγίζει το 95% της μάζας της επικάλυψης.

Στην πλειοψηφία των επικαλύψεων το χαμηλό πορώδες είναι ο κύριος παράγοντας για την αύξηση της αντίστασης σε φθορά. Επίσης σημαντικό ρόλο λαμβάνουν τα ποσοστά των ενδομεταλλικών φάσεων NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> καθώς και η παρουσία των φάσεων Ni και Al. Στις περιπτώσεις που η μήτρα της επικάλυψης αποτελείται από μεγάλα ποσοστά Ni και Al, οι ενδομεταλλικές ενώσεις δεν επηρεάζουν την αντίσταση στη φθορά, ενώ στις επικαλύψεις με θερμική επεξεργασία η αύξηση των ποσοστών των NiAl και Ni<sub>3</sub>Al και η ταυτόχρονη εξάλειψη των ψαθυρών φάσεων NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> θα βελτίωνε την αντίσταση στη φθορά από αέρια αμμοβολή.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάβρωσης έδειξαν πως οι αποδεκτές επικαλύψεις της μεθόδου CAFSY εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά μεταξύ τους και δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τις παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού. Το συνολικό ποσοστό των ενδομεταλλικών ενώσεων ελέγχει κυρίως τη θερμοδυναμική τάση της επικάλυψης για

διάβρωση (αύξησή του οδηγεί σε μείωση θερμοδυναμικής τάσης). Η ποικιλία των σχηματιζόμενων φάσεων ελέγχει την κινητική της διάβρωσης (αύξησή της οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης). Το πορώδες ευνοεί την τοπική διάβρωση μόνο όταν είναι υψηλό. Σε ποσοστά κάτω του 5% δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση σε διάβρωση καθώς δεν είναι συνδεδεμένο. Άτηκτα σωματίδια, όρια splats και όρια διαδοχικών επιστρώσεων έχουν αρνητική επίπτωση στην αντίσταση σε τοπική διάβρωση. Η συμβατική επικάλυψη παρόλο που εμφανίζει ευγενέστερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση επιπλέον είναι ελαφρώς επιδεκτική σε διάβρωση οπών, κάτι που δεν παρουσιάζει η επικάλυψη της CAFSY.



# SYNTHESIS OF HIGH TEMPERATURE COATINGS PRODUCED BY THE NOVEL CAFSY METHOD

## Abstract

The synthesis of alloys using the novel “CAFSY” method (Combustion-Assisted Flame SpraYing) combines two different methods, the Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) and Flame Spraying (FS). During CAFSY the initial mixture of base metal powders is introduced into the flame during normal thermal spraying and self-ignite and react exothermically during the flight stage producing *in-situ* intermetallic coatings on the substrate. The CAFSY method introduced in this thesis is a new approach to the synthesis of intermetallic coatings that has never been used before either in an industrial or research level. The exothermic reactions during flight increase the available energy thereby reducing the required reaction time between Ni and Al (studied in this work), rapidly synthesising the intermetallic compounds NiAl and Ni<sub>3</sub>Al. An additional important advantage is the significantly lower cost of producing hard coatings by this method, since Ni and Al powders are widely commercially available so there is no need to use the expensive pre-alloyed powders generally used for the thermal spraying.

The intermetallic compounds NiAl and Ni<sub>3</sub>Al are important for industry because of their outstanding properties. Because of their high melting points, these intermetallic compounds are used in high temperature applications such as heat treatment furnaces, gas turbines, water and steam, aircraft connectors, automotive turbochargers, pistons and valves, tools and permanent moulds. It has been reported that the two-phase material Ni<sub>3</sub>Al + NiAl exhibits a synergistic effect on the properties of these alloys, so, although it exhibits an abnormal yield behaviour, it has the potential to provide improved final boost ratio (power to weight ratio) of aerospace engines.

In this study the fabrication of various compositions of Ni-Al intermetallic coatings was carried out by the CAFSY method. Because of the originality of the method, none of the usual parameters of normal thermal flame spraying can be taken for granted, so the effect of different spraying parameters on the properties of the produced coatings has been studied extensively. The processing parameters studied are: the role of PVA as a binder for the agglomeration of the powder, the prior mechanical processing of the initial powder mixtures, the effect of powder size

and distribution of Al, the composition of the initial powder mixture in Ni and Al, the air supply during thermal spraying, the thermal spraying distance, the flame temperature, the substrate temperature and heat treatment of the coating and substrate material after spraying. In most cases, the coatings fabricated using CAFSY were compared with the conventional method of thermal spraying process.

This study has shown that, in addition to compositional control, CAFSY offers the capability to control the combustion reactions between the initial powders during flame spraying. By optimising the processing parameters during CAFSY, very satisfactory composite coatings on a substrate of stainless steel were produced with physical and mechanical properties at least as good as those obtained by the conventional flame spraying method using pre-alloyed powders. Even those composite coatings containing low percentage of intermetallic phases exhibit lower porosity and greater adhesion strength than those of the conventional thermally sprayed coatings currently used in industry. Overall, the study has shown that the CAFSY method produces high quality coatings with low porosity (<3%) with a coherent structure and good adhesion strength (>40MPa). The proportion of intermetallic phases formed in the coatings can reach up to 95% of its total mass, depending of the spraying conditions.

The majority of coatings produced by CAFSY exhibit excellent erosion resistance. The low porosity appears to be the main factor for increasing the erosion resistance. Also, important role in determining the erosion resistance play the amount of intermetallic phases NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> present in the coating as well as the amounts of remanent Ni and Al. When the matrix of the coating consists of large amounts of Ni and Al, the intermetallic compounds present do not affect the erosion resistance, while coatings with high amounts of NiAl and Ni<sub>3</sub>Al and the simultaneous elimination of brittle phases NiAl<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> show improved erosion resistance by air-born sand blasting.

The results of extensive corrosion experiments have shown that the Ni-Al coatings produced by the CAFSY method exhibit similar electrochemical behaviour to those produced by pre-alloyed powders and are not significantly affected by the parameters of thermal spraying. Although the conventional coatings display better behaviour to general corrosion they have a low susceptibility to pitting. On the other hand, the Ni-Al coating produced using CAFSY under optimized conditions do not high exhibit susceptibility to pitting corrosion.

## Περιεχόμενα

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....                                                                                                                                  | 2   |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....                                                                                                                       | 1   |
| I.1 Εισαγωγή .....                                                                                                                                              | 1   |
| I.2 Ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni <sub>3</sub> Al .....                                                                                                    | 3   |
| I.3 Μέθοδος SHS .....                                                                                                                                           | 6   |
| I.4 Παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al (bulk) με τη μέθοδο SHS.....                                                                                          | 13  |
| I.5 Παρασκευή επικαλύψεων Ni-Al με τη μέθοδο SHS .....                                                                                                          | 18  |
| I.6 Παρασκευή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με τη χρήση ενεργοποιητών .....                                                                                      | 20  |
| I.7 Παρασκευή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με SHS για διάφορες εφαρμογές ....                                                                                   | 21  |
| I.8 Σύνοψη προϊόντων Ni-Al που παράχθηκαν με σύνθεση καύσης.....                                                                                                | 22  |
| I.9 Τεχνική Θερμικού Ψεκασμού Φλόγας .....                                                                                                                      | 25  |
| I.10 Παραγωγή ενδομεταλλικών επικαλύψεων Ni-Al με τεχνικές θερμικού ψεκασμού .....                                                                              | 28  |
| I.11 Σύνθεση άλλων επικαλύψεων κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού .....                                                                                    | 33  |
| I.12 Αντίσταση στην διάβρωση των επικαλύψεων Ni-Al .....                                                                                                        | 34  |
| I.13 Στόχος της παρούσας εργασίας (μεθόδος CAFSY) .....                                                                                                         | 35  |
| ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....                                                                                                                                 | 37  |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....                                                                                                                        | 39  |
| II.1 Υλικά.....                                                                                                                                                 | 39  |
| II.1.1 Υλικά υποστρώματος.....                                                                                                                                  | 39  |
| II.2 Πούδρες ψεκασμού .....                                                                                                                                     | 40  |
| II.3 Όπλο θερμικού ψεκασμού φλόγας 5P-II [170] .....                                                                                                            | 42  |
| II.4 Διεξαγωγή Θερμικών Ψεκασμών Φλόγας (Flame Spraying) .....                                                                                                  | 44  |
| II.5 Χαρακτηρισμός μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων .....                                                                                     | 56  |
| II.5.1 Χαρακτηρισμός της μικροδομής των επικαλύψεων .....                                                                                                       | 56  |
| II.6 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις .....                                                                                                                             | 59  |
| ΜΕΡΟΣ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....                                                                                                                        | 63  |
| Κεφάλαιο ΙΙΙ. Ψεκασμοί φλόγας με τη μέθοδο CAFSY .....                                                                                                          | 65  |
| III.1 Εισαγωγή .....                                                                                                                                            | 65  |
| III.2 Χαρακτηρισμός κόνεων Ni και Al.....                                                                                                                       | 65  |
| III.3 Μικροδομή επικαλύψεων CAFSY .....                                                                                                                         | 68  |
| III.3.1 Επίδραση συνδετικού μέσου (BIMAT 1-3).....                                                                                                              | 69  |
| III.3.2 Επίδραση χρόνου λειοτρίβησης της αρχικής πούδρας στην μικροδομή των επικαλύψεων .....                                                                   | 83  |
| III.3.3 Επίδραση μεγέθους κόκκων αρχικής κόνεως Al .....                                                                                                        | 95  |
| III.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα κόνεων .....                                                                                    | 104 |
| III.3.4.1 Επίδραση συγκέντρωσης Ni (PVA, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού, O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =2.39, θερμοκρασία υποστρώματος 200°C) ..... | 105 |

|                                                                                                                                                                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.3.4.2 Επίδραση συγκέντρωσης Ni (μηχανική ανάδευση 10 min χωρίς τη χρήση PVA, 4,5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=1.56$ , θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον ψεκασμό 10 περάσματα) ..... | 113        |
| III.3.5 Επίδραση παροχής αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό.....                                                                                                                                                                                  | 123        |
| III.3.6 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού .....                                                                                                                                                                                                | 129        |
| III.3.6.1 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (χειροκίνητη ανάδευση κόνεων και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C) .....                                                                                                                            | 129        |
| III.3.6.2 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (μηχανική ανάδευση κόνεων για 10 min και θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C) .....                                                                                                                    | 139        |
| III.3.7 Επίδραση της μεταβολής του λόγου αερίων $O_2/C_2H_2$ στην φλόγα .....                                                                                                                                                                | 147        |
| III.3.8 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος .....                                                                                                                                                                                             | 159        |
| III.3.8.1 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:75-100 μm, χειροκίνητη ανάδευση, 4,5 inch απόσταση ψεκασμού και $O_2/C_2H_2=1.52$ ).....                                                                                                    | 160        |
| III.3.8.2 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:5-90 μm, χειροκίνητη ανάδευση, 2,5inch απόσταση ψεκασμού και $O_2/C_2H_2=1.52$ ).....                                                                                                       | 171        |
| III.3.8.3 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:75-100 μm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4,5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης 15 περασμάτων).....                                            | 177        |
| III.3.9 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης .....                                                                                                                                                                                  | 183        |
| III.3.9.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης (Al: 5-90 μm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4,5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450°C) .....                                                   | 185        |
| III.3.9.2 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης (Al: 75-100 μm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4,5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C) .....                                            | 191        |
| III.3.9.3 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της (Al: 75-100 μm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 2,5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450°C) .....                                                        | 205        |
| III.3.10 Χαρακτηρισμός επικαλύψεων με αλλαγή του υλικού του υποστρώματος....                                                                                                                                                                 | 212        |
| III.3.11 Ανακεφαλαίωση επιλογής βέλτιστων συνθηκών.....                                                                                                                                                                                      | 216        |
| III.3.12 Σύγκριση επικαλύψεων με τη μέθοδο CAFSY και με συμβατικό θερμικό ψεκασμό (με πούδρα Ni-5%Al- 450P Sulzer Metco).....                                                                                                                | 218        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV. ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗ ΦΘΟΡΑ ΑΠΟ ΑΕΡΙΑ ΑΜΜΟΒΟΛΗ .....</b>                                                                                                                                                                             | <b>223</b> |
| IV.1 Επίδραση συνδετικού μέσου .....                                                                                                                                                                                                         | 224        |
| IV.2 Επίδραση χρόνου λειοτρίβησης μείγματος κόνεως τροφοδοσίας .....                                                                                                                                                                         | 225        |
| IV.3 Επίδραση κοκκομετρίας της κόνεως αλουμινίου .....                                                                                                                                                                                       | 227        |
| IV.4 Επίδραση συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα.....                                                                                                                                                                                | 228        |
| IV.4.1 PVA, 6,5 inch, $O_2/C_2H_2=2.39$ και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C (COMPO 1 – COMPO 4) .....                                                                                                                                        | 228        |
| IV.4.2 Μηχανική λειοτρίβηση 10 min χωρίς PVA, 4,5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ , θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (COMPO 5 – COMPO 8) .....                                                                 | 229        |
| IV.5 Επίδραση παροχής αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό (AIR 1, AIR 2) .....                                                                                                                                                                     | 230        |
| IV.6 Επίδραση απόστασης θερμικού ψεκασμού .....                                                                                                                                                                                              | 232        |



|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.6.1 Απλή ανάδευση πούδρας με το χέρι και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C (DIST 1 – DIST 4) .....                                                    | 232 |
| IV.6.2 Μηχανική λειοτρίβηση πούδρας για 10 min και θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C (DIST 5 – DIST 8) .....                                             | 232 |
| IV.7 Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας της φλόγας ( $O_2/C_2H_2$ ) (FLAME 1 – FLAME 4).....                                                      | 233 |
| IV.8 Επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος .....                                                                                                  | 234 |
| IV.8.1 Πούδρα Al: 75-100 $\mu m$ με ανάδευση με το χέρι, 4.5 inch και $O_2/C_2H_2=1.52$ (SUBTEM 1 – SUBTEM 4) .....                                    | 234 |
| IV.8.2 Πούδρα Al: 5-90 $\mu m$ με ανάδευση με το χέρι, 2.5 inch και $O_2/C_2H_2=1.52$ (SUBTEM 5 – SUBTEM 8) .....                                      | 235 |
| IV.8.3 Πούδρα Al: 75-100 $\mu m$ με λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (SUBTEM 9, SUBTEM 10) ..... | 236 |
| IV.9 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης με την φλόγα ψεκασμού .....                                                                     | 238 |
| IV.9.1 Al 5-90 $\mu m$ και λειοτρίβηση για 10 min, 4.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 1 – COATR 4).....            | 238 |
| IV.9.2 Al 75-100 $\mu m$ και λειοτρίβηση για 10 min, 4.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 5 – COATR 8).....          | 239 |
| IV.9.3 Al 75-100 $\mu m$ και λειοτρίβηση για 10 min, 2.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 9 – COATR 11).....         | 240 |
| IV.10 Επίδραση του υλικού του υποστρώματος (MAT 1, MAT 2) .....                                                                                        | 241 |
| IV.11 Σύγκριση επικαλύψεων με τη μέθοδο CAFSY και με συμβατικό θερμικό ψεκασμό (με χρήση κόνεως Ni-5%Al- 450P Sulzer Metco) .....                      | 244 |
| IV.12 Μηχανισμοί παραμόρφωσης και φθοράς των επικαλύψεων Ni-Al με CAFSY σε αέρια αμμοβολή .....                                                        | 245 |
| IV.13 Ανακεφαλαίωση αποτελεσμάτων φθοράς .....                                                                                                         | 250 |

## Κεφάλαιο V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....253

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.1. Επίδραση συγκέντρωσης Ni στο αρχικό μίγμα κόνεων (COMPO 5-8) .....                                                     | 254 |
| V.1.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις .....                                                                                      | 254 |
| V.1.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις (χρονο-αμπερομετρίες) .....                                                                 | 269 |
| V.2 Επίδραση μεταβολής λόγου αερίων (FLAME 1-4) .....                                                                       | 274 |
| V.2.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις με την μεταβολή του λόγου αερίων.....                                                      | 274 |
| V.2.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις.....                                                                                        | 283 |
| V.3 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (DIST 1-4) .....                                                                        | 286 |
| V.3.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις .....                                                                                      | 286 |
| V.3.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις.....                                                                                        | 295 |
| V.4. Επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (SUBTEM 1-4) .....                                                          | 298 |
| V.4.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις .....                                                                                      | 298 |
| V.4.2 Σύγκριση των ποτενσιοστατικών πολώσεων .....                                                                          | 305 |
| V.5. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό (COATR 5-8) .....                           | 310 |
| V.5.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις .....                                                                                      | 310 |
| V.5.2 Σύγκριση των ποτενσιοστατικών πολώσεων .....                                                                          | 317 |
| V.6 Σύγκριση των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων της παραγόμενης επικάλυψης με την μέθοδο CAFSY και με την συμβατική μέθοδο..... | 320 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| V.7 Μηχανισμός διάβρωσης στην επικάλυψη Ni-Al της μεθόδου CAFSY..... | 325 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....                                      | 331 |
| Παράρτημα I.....                                                     | 341 |
| Παράρτημα II .....                                                   | 343 |
| Βιβλιογραφία - Αναφορές .....                                        | 349 |

## **ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### Ι.1 Εισαγωγή

Οι θερμικοί ψεκασμοί φλόγας πραγματοποιήθηκαν στην εταιρία ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε. Η επί-τόπου παραγωγή ενδομεταλλικών επικαλύψεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al κατά το θερμικό ψεκασμό οξυ-ασετυλινικής φλόγας με τη χρήση μόνο απλών μεταλλικών πούδρων Ni και Al που αντιδρούν εξώθερμα μέσα στη φλόγα είναι μία πρωτοπόρος ιδέα που δεν έχει δοκιμαστεί ούτε σε βιομηχανικό ούτε σε ερευνητικό επίπεδο. Η εξώθερμη αντίδραση μάλιστα αυξάνει την διαθέσιμη ενέργεια μειώνοντας το χρόνο τήξης (και αντίδρασης) των μειγμάτων Ni και Al, δημιουργώντας εύκολα τις ζητούμενες ενδομεταλλικές ενώσεις, όπως παρουσιάζεται στην παρούσα μελέτη. Η επιλογή των ενδομεταλλικών ενώσεων έγινε εξαιτίας των εφαρμογών της σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό ονομάστηκε «CAFSY» από τη Αγγλική φράση «Combustion-Assisted Flame Spraying» (Ψεκασμός φλόγας με υποβοήθηση καύσης).

Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει τα αποτελέσματα της σύνθεσης επικαλύψεων κραμάτων Ni-Al με διαφορετική χημική σύσταση για τη σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού φλόγας ασετυλίνης-οξυγόνου, η οποία θα μπορούσε να αντικαταστήσει τις προκραματοποιημένες πούδρες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία για παραγωγή επικαλύψεων με την χρήση θερμικού ψεκασμού. Κατά την διαδικασία αυτή η σύνθεση των κραμάτων γίνεται εν πτήση κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού μέσα σε ελάχιστο χρόνο. Η μέθοδος CAFSY (Combustion-Assisted Flame Spraying) συνδυάζει 2 διαφορετικές μεθόδους, την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (SHS- Self-Propagating High Temperature Synthesis) και τον θερμικό ψεκασμό φλόγας (FS- Flame Spraying). Οι επικαλύψεις Ni-Al χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών όπως σε συστήματα μετατροπής ενέργειας, σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε εναλλάκτες θερμότητας, κ.ά.

Μέχρι σήμερα η παραγωγή επικαλύψεων ενδομεταλλικών ενώσεων πραγματοποιείται με προ-κραματοποιημένες σκόνες. Για την κραματοποίηση των

κόνεων μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους είναι η SHS. Έτσι λοιπόν, απαιτούνται δύο διαφορετικά στάδια για την παραγωγή των επικαλύψεων: η σύνθεση της αρχικής πούδρας και στη συνέχεια ο ψεκασμός. Άρα για κάθε διαφορετική επιθυμητή σύσταση θα πρέπει να υπάρχει και η κατάλληλη πούδρα. Το κόστος κραματοποίησης της κόνις με την μέθοδο SHS αν και δεν είναι από μόνο του υψηλό, αν προσθέσεις όμως και το το κόστος του θερμικού ψεκασμού που διαφέρει ανάλογα με την μέθοδο που θα επιλεγεί, αυξάνει κατά πολύ το κόστος παραγωγής αυτών των επικαλύψεων. Επιπλέον διπλασιάζεται και ο χρόνος παραγωγής των επικαλύψεων. Η μέθοδος CAFSY μειώνει τα στάδια από δύο σε ένα μοναδικό στάδιο όπου η σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων πραγματοποιείται εν πτηση μέσα στην φλόγα. Επομένως μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση και τις συνθήκες ψεκασμού μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις με διαφορετική σύσταση στις ενδομεταλλικές ενώσεις σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα χωρίς να χρειάζεται η ύπαρξη προ-κραματοποιημένων κόνεων.

Μελέτες για την επίτευξη της σύνθεσης ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με την χρήση καθαρών κόνεων Ni+Al με θερμικό ψεκασμό πλάσματος (reactive plasma spraying-RPS) υπό κενό έχει δείξει πως το ποσοστό των σχηματιζόμενων ενώσεων παραμένει χαμηλό ενώ για την αύξηση του ποσοστού αυτού προστίθεται στο αρχικό μίγμα της πούδρας ένα μέρος από προ-κραματοποιημένη πούδρα. Επιπλέον ο ψεκασμός πλάσματος αποτελεί ένα σταθερό σύστημα ψεκασμού καθώς αποτελείται από κλειστό κύκλωμα νερού και σταθερή παροχή ρεύματος. Η μέθοδος CAFSY όμως, χρησιμοποιεί ένα φορητό σύστημα ψεκασμού οξυ-ασετυλινικής φλόγας ικανό να μετακινηθεί και να πραγματοποιήσει επι-τόπου ψεκασμούς εκεί που είναι αδύνατον με τις υπόλοιπες μεθόδους καθώς χρησιμοποιούν σταθερό σύστημα με χρήση κονσόλας.

Η μέθοδος CAFSY με την παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al ανοίγει τον δρόμο και σε άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις που μπορούν να παραχθούν εξώθερμα. Η παραγωγή των επικαλύψεων δεν αφορά μόνο ως προς την προστασία του υποστρώματος αλλά θα μπορούσε να εφαρμοστεί και σε καταλύτες, για παράδειγμα, αν η επικάλυψη είοναι ικανή να αντιδράσει. Η χρήση της μεθόδου δεν περιορίζεται σε έναν τομέα καθώς η ζήτηση για εύκολους, οικονομικούς και αποδοτικούς τρόπους συνεχώς αυξάνεται στην βιομηχανία.

## 1.2 Ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al

Στο σύστημα Ni-Al (**Εικόνα I.1.1**) οι δύο ενδομεταλλικές ενώσεις που έχουν σημασία για την βιομηχανία είναι οι NiAl και Ni<sub>3</sub>Al εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Η ένωση Ni<sub>3</sub>Al έχει λάβει σημαντική προσοχή ως πιθανό διαρθρωτικό κράμα διότι δρα ως φάση ενίσχυσης στα περισσότερα υπερκράματα. [1]

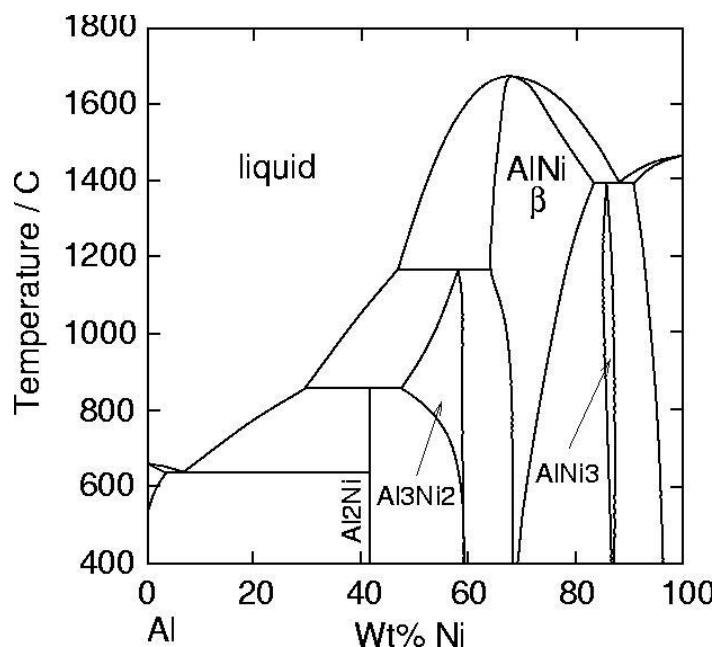
Οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl, εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεώς τους, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών όπως σε συστήματα μετατροπής ενέργειας, σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε εναλλάκτες θερμότητας, σε σταθερούς στροβίλους αερίου από σταθμούς παραγωγής ενέργειας και σε jet κινητήρες που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Οι υψηλές αποδόσεις οδηγούν σε σημαντική μείωση της κατανάλωσης καυσίμου και σημαντική μείωση των εκπομπών καυσαερίων. [2]

Η ενδομεταλλική ένωση NiAl ανήκει στην ομάδα των αλουμινιδίων με δομή πλέγματος B2 και με υψηλό σημείο τήξεως. Εμφανίζει καλές ιδιότητες όπως υψηλή θερμική αγωγιμότητα  $\lambda_{\text{ther}} = 92 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [3], υψηλό μέτρο ελαστικότητας 240GPa, χαμηλή πυκνότητα  $\rho = 5.9 \text{ g cm}^{-3}$  [4] και εξαιρετική αντίσταση στην οξείδωση μέχρι και 1300°C [5]. Το υψηλό σημείο τήξεώς του  $T = 1674^\circ\text{C}$  [6], αυξάνει την απόδοση της λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες των εξαρτημάτων του κινητήρα σε σύγκριση με τα συμβατικά υπερκράματα νικελίου ή κοβαλτίου.

Οι ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al έχουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως συμβαίνει και σε άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις. Το πιο σημαντικό είναι η χαμηλή ολκιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η χαμηλή αντίσταση ερπυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες. Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ευθραυστότητας του Ni<sub>3</sub>Al και του NiAl, στη θερμοκρασία δωματίου, μέσω της τροποποίησης των συστημάτων ολίσθησης, της εκλέπτυνσης των κόκκων, της χρήσης των μεμονωμένων κρυστάλλων και μικροκραμάτων με βόριο [7, 8].

Στην περίπτωση της Ni<sub>3</sub>Al, έχουν βρεθεί όλκιμοι μονοκρύσταλλοι [9]. Το επίπεδο της ερευνητικής προσπάθειας στην περίπτωση της ενδομεταλλικής ένωσης Ni<sub>3</sub>Al έχει προχωρήσει περισσότερο από ό,τι στην περίπτωση των άλλων αλουμινιδίων και η εμπορευματοποίηση των κραμάτων Ni<sub>3</sub>Al για επιλεγμένες εφαρμογές αναμένεται να

συμβεί σύντομα. Το πρόβλημα της έλλειψης ολκιμότητας της NiAl έχει αντιμετωπιστεί [10]. Σε πρόσφατη μελέτη έχει αποδειχθεί ότι αυτή η ενδομεταλλική ένωση παρουσιάζει μεγάλη ολκιμότητα υπό ορισμένες συνθήκες με τη χρήση προσμίξεων, ατελειών στη δομή, θερμικής επεξεργασίας και επιφανειακού τελειώματος [11]. Κατά την τελευταία δεκαετία αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει με διάφορες προσθήκες στο κράμα NiAl ώστε να βελτιώσουν την ολκιμότητα του [12].



**Εικόνα I.1.1.** Διάγραμμα φάσεων διμερούς κράματος Ni-Al

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al μπορούν να παρασκευαστούν τόσο με συμβατική τήξη και χύτευση, καθώς και με την μέθοδο της κονιομεταλλουργίας. Μελέτες έχουν δείξει ότι εκτός από τις δύο αυτές τεχνικές η σύνθεση των ενδομεταλλικών αυτών ενώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί με σύνθεση καύσης (Combustion Synthesis, CS) ή αλλιώς αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS) και χρησιμοποιείται επιτυχώς για παραγωγή πολύπλοκων σχημάτων σε αυτά τα κράματα. Η σύνθεση καύσης προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές σύνθεσης, εκ των οποίων το σημαντικότερο είναι η δυνατότητα παρασκευής της εκάστοτε κατασκευής στο τελικό



επιθυμητό σχήμα και η τεράστια εξοικονόμηση ενέργειας που δαπανάται από την κατασκευή και την επεξεργασία. [13]

Οι πιθανές εφαρμογές (και οι ιδιότητες που εκμεταλλεύεται η κάθε εφαρμογή) των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  είναι φούρνοι θερμικής επεξεργασίας (υψηλή αντίσταση στην ενανθράκωση, αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και αντοχή σε θερμική κόπωση), τουρμπίνες αερίου, νερού και ατμού (εξαιρετική αντίσταση στη σπηλαιώδη διάβρωση, τη διάβρωση και αντίσταση στην οξειδωση), συνδέσεις αεροσκάφους (χαμηλή πυκνότητα και ευκολία της επίτευξης της επιθυμητής αντοχής), υπερσυμπιεστές αυτοκινήτων (υψηλή ανθεκτικότητα σε κόπωση και χαμηλή πυκνότητα), έμβολα και βαλβίδες (αντίσταση στη φθορά και ικανότητα ανάπτυξης θερμικού φράγματος με κατεργασία οξειδώσεως σε υψηλή θερμοκρασία), αρμούς διαστολής που χρησιμοποιούνται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (καλή αντίσταση στην υδατική διάβρωση), εργαλεία (υψηλή αντοχή σε θερμοκρασία και αντίσταση στη φθορά που αναπτύχθηκε μέσω προ-οξειδωσης) και μόνιμα καλούπια (η ικανότητα ιδιοτήτων θερμικής επικάλυψης φραγμού με υψηλή θερμοκρασία οξειδωσης). [14]

Τελευταία έχει πραγματοποιηθεί μία έρευνα για τη χρήση ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{Ni}_3\text{Al}$  στην αυτοκινητοβιομηχανία και συγκεκριμένα ως υλικό για την αντικατάσταση του ήδη υπάρχοντος σώματος του αυτοκινήτου. Στόχος της έρευνας είναι η παραγωγή οχημάτων που είναι ελαφρύτερα, πιο αποδοτικά και λιγότερο ρυπογόνα. Μια βασική στρατηγική για την τεχνική του σχεδιασμού για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των οχημάτων είναι η ελάφρυνση του αυτοκινήτου. Οι ελκυστικές ιδιότητες της  $\text{Ni}_3\text{Al}$  συμπεριλαμβανομένων της χαμηλής πυκνότητας ( $\sim 6 \text{ g/cm}^3$ ) που το καθιστά ελαφρύ, της υψηλής αντίστασης στην οξειδωση και τη διάβρωση, σε συνδυασμό με την ικανότητά τους να διατηρούν την αντοχή και τη δυσκαμψία σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν στην επιλογή της ως υποψήφιο εναλλακτικό υλικό. [15]

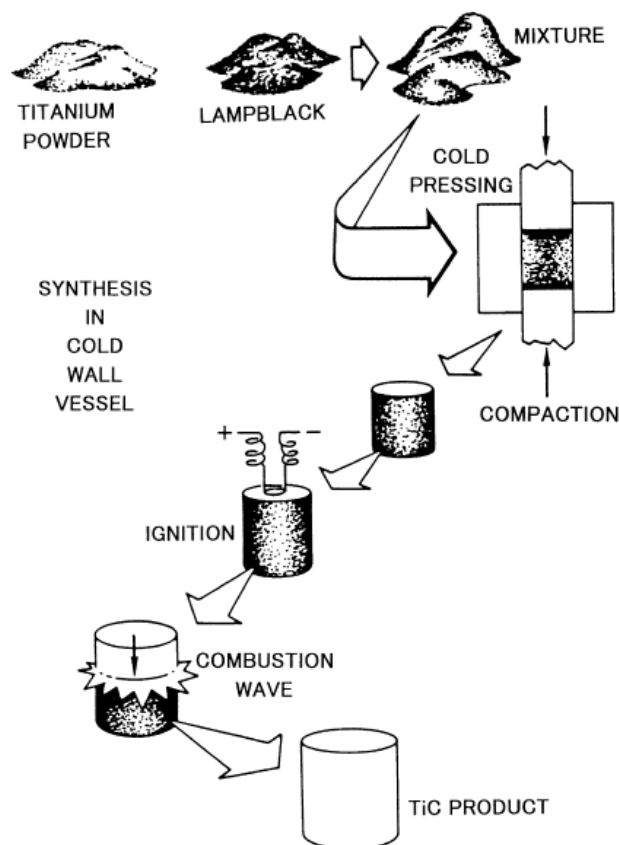
Υλικά δύο-φάσεων ( $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ ) παρουσιάζουν συνεργιστική επίδραση ως προς τις ιδιότητες του καθενός από τα μονολιθικά κράματα. Οι υψηλότερες αποδόσεις ισχύος, το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε θραύση σε θερμοκρασίες δωματίου στο μονολιθικό κράμα  $\text{NiAl}$  εμφανίζονται και στα υλικά 2 φάσεων ( $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ ). Επιπλέον, η χαμηλή πυκνότητα ( $6,59 \text{ g/cm}^3$ ) του σύνθετου κράματος το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές σε κινητήρες αεροδιαστημικής, ακόμη και χωρίς τη χρήση

ενισχυμένων φάσεων (όπως  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ) στην κύρια μήτρα του κράματος για θερμοκρασίες έως  $530^\circ\text{C}$ . [16]

Για το λόγο αυτό υπάρχει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον για την παραγωγή αυτών των διαφασικών κραμάτων με οικονομικούς και γρήγορους τρόπους σύνθεσης.

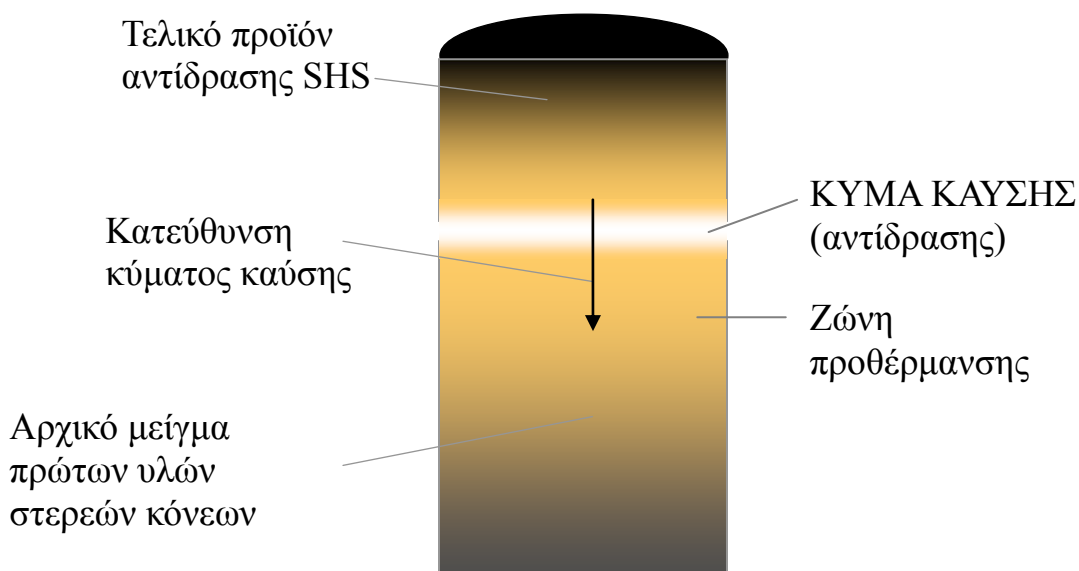
### 1.3 Μέθοδος SHS

Η αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (**Self-propagating High Temperature Synthesis, SHS**) είναι μία μέθοδος παραγωγής προηγμένων υλικών βασισμένη σε εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ στερεών ενώσεων. Η τεχνική βασίζεται στις θεωρητικές μελέτες της μακροκινητικής ανάπτυξης της μικροδομής, δηλαδή, τη μεταφορά θερμότητας και μάζας κατά την ανάπτυξη, εξέλιξη και μετατροπή των δομών και την αναλογία μεταξύ των ταχυτήτων (κανονικής και αντίστροφης) των διαφόρων αντιδράσεων. Συνήθως η προετοιμασία των δειγμάτων και η διαδικασία του SHS είναι απλή (**Εικόνα 1.2.1**): αναμιγνύονται οι αρχικές σκόνες και στη συνέχεια συμπιέζονται δημιουργώντας ένα κυλινδρικό συσφαίρωμα. Η έναρξη της αντίδρασης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με προθέρμανση του δείγματος είτε με την χρήση κάποιου μέσου ανάφλεξης (π.χ. πηνίο βολφραμίου, σπινθήρας, πυρρακτωμένο σύρμα, μικροκύματα κ.ά.). [17]



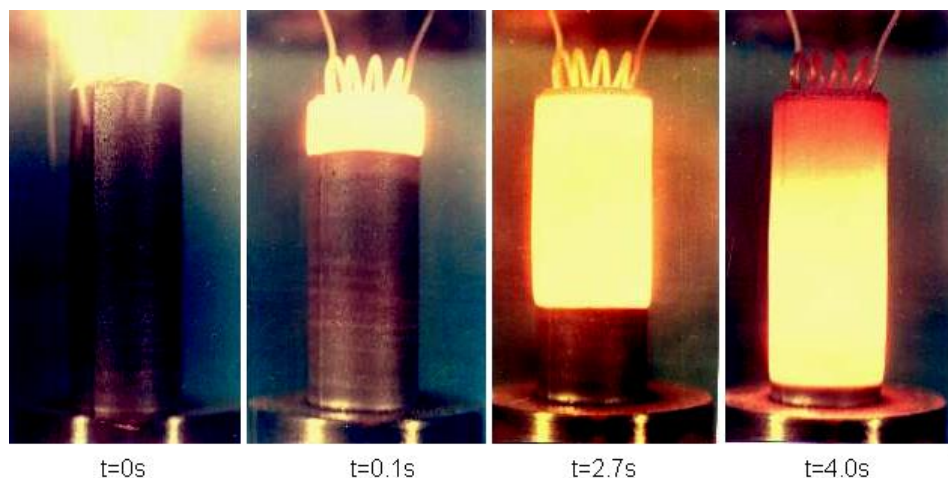
**Εικόνα I.2.1.** Προετοιμασία δείγματος και μέθοδος SHS [17]

Στη μέθοδο SHS γίνεται αξιοποίηση της θερμότητας, η οποία απελευθερώνεται κατά τις εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων στερεών υλικών. Χαρακτηρίζεται ως φαινόμενο αυτοπροωθούμενου κύματος καύσης μεταξύ στερεών ενώσεων, όπως φαίνεται στην **Εικόνα I.2.2**. Εφευρέθηκε από τους A.G. Merzhanov, I.P. Boroviskaya και V.M. Shkiro στη Ρωσία στα τέλη της δεκαετίας του '60. [18-19].



**Εικόνα 1.2.2.** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας SHS.

Αυτό επιτυγχάνεται με την αξιοποίηση της θερμότητας που απελευθερώνεται από τις εξώθερμες χημικές αντιδράσεις για την επίτευξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών σε πολύ μικρό χρόνο, ώστε να μπορεί να περιοριστεί αρκετά, αν όχι να μηδενιστεί, η εξωτερική προσφορά ενέργειας. Πρέπει να αναφερθεί ότι μεταβάλλοντας το ρυθμό μεταφοράς της θερμότητας ελέγχεται η ταχύτητα, ο βαθμός μετατροπής και η θερμοκρασία, ώστε να επιτευχθεί η παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένη, επιθυμητή, σύνθεση και δομή. Η τελική ατομική δομή καθώς και η μικροδομή του υλικού εξαρτάται, και πολλές φορές ρυθμίζεται, από τις συνθήκες ψύξης του προϊόντος (θερμοκρασία περιβάλλοντος, ειδικές ατμόσφαιρες κ.α.) [20]. Στην **Εικόνα 1.2.3** παρουσιάζονται τα στάδια της έναρξης, του κύματος διάδοσης και της ολοκλήρωσης της διαδικασίας SHS.



*Εικόνα I.2.3 Φωτογραφίες δείγματος κατά το στάδιο της έναρξης SHS (αριστερά), της πορείας του κύματος και της ολοκλήρωσής της (δεξιά).*

Υπάρχουν δύο βασικά είδη αντιδράσεων καύσης: οι αντιδράσεις διάδοσης (propagating) και οι αντιδράσεις όγκου (bulk) [21]. Κατά την αντίδραση διάδοσης, τα αντιδραστήρια αναφλέγονται τοπικά και ακολουθεί κύμα καύσης. Στις αντιδράσεις όγκου το δείγμα θερμαίνεται ταχύτατα και η αντίδραση πραγματοποιείται σε όλη τη μάζα του δείγματος ταυτόχρονα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η θερμοκρασία καύσης μπορεί να ξεπεράσει τους 2000°C. [22-23]

Τυπικές τιμές των παραμέτρων χαρακτηριστικές της μεθόδου SHS είναι [24-25]:

Μέγιστη θερμοκρασία 2300-3800 K

Ρυθμός διάδοσης του κύματος 0.1-20 cm/s

Πάχος της ζώνης σύνθεσης 0.1-5 mm

Ρυθμός θέρμανσης  $10^3$ - $10^6$  K/s

Ένταση της έναρξης 10-200 cal/(cm<sup>2</sup>s)

Διάρκεια έναρξης 0.2-1.2 s

Τα πιο κοινά αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται στην SHS είναι H<sub>2</sub>, B, Al, C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, etc. [24]

Από τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια, κάποια αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες (ενδεχομένως ως οξειδωτικά μέσα, ή ως αναγωγικά μέσα) και κάποια είναι αδρανή και χρησιμοποιούνται ως μέσα αραίωσης. Στα περισσότερα συστήματα SHS, το

αρχικό μίγμα κόνεων περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα στοιχείο που είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. [26]

Μέχρι σήμερα, περίπου 500 διαφορετικές ενώσεις έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο SHS: πυρίμαχες ενώσεις (βορίδια, καρβίδια, νιτρίδια, πυριτίδια), οξειδία και οξειδωτικά άλατα (tantalates, niobates, φερρίτες, cuprates, κλπ), ενδομεταλλικές ενώσεις (αλουμινιδίων, γερμανιδίων, νικελιδίων), chalcogenides (σουλφίδια, σελενίδια, τελουρίδια), φωσφίδια, υδρίδια και άλλα. [27-28]

Η καύση ξεκινά από την επιφάνεια του άνω μέρους του δείγματος με ροή θερμότητας προς τα κάτω. Η έναρξη της αντίδρασης μπορεί να προκληθεί με τη χρήση σύρμα πυρράκτωσης (συνήθως από βολφράμιο, W), με μία ηλεκτρική σπίθα ή με μια δέσμη φωτός (laser) υψηλής ενέργειας. [29]

Εφόσον ολοκληρωθεί ο χρόνος προθέρμανσης, η αντίδραση αυτοπροωθείται ως κύμα καύσης πλέον. Η αντίδραση παράγει ένα ποσό θερμότητας ικανό να θερμάνει το υλικό που βρίσκεται μπροστά από το κύμα καύσης, ενώ το υλικό που έχει διαπεραστεί από το κύμα ψύχεται με μεγάλους ρυθμούς καύσης. [30]

Για την μέθοδο SHS ο τύπος των αρχικών αντιδραστηρίων είναι σχεδόν ασήμαντος. Σημασία έχει το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση και παράμετροι αυτών, όπως οι ρυθμοί απελευθέρωσης και απωλειών θερμότητας, η κινητική των μετασχηματισμών φάσεων-δομής κ.α. [31]

Τα προϊόντα στην SHS έχουν μακροσκοπικά τη μορφή αφρών, συσσωματωμάτων, κόνεων, συμπαγούς μάζας, φιλμς, ράβδων, νημάτων, κρυστάλλων, ινών κ.α. Το βάρος των προϊόντων εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τον τύπο της διεργασίας. Εάν τα υλικά του αρχικού συστήματος αναμιχθούν καλά, το προϊόν έχει ομοιόμορφη δομή. Γενικά, ο τύπος της μεθόδου που ακολουθείται προσδιορίζει τη μορφή των προϊόντων. Σε πολυστρωματικά υλικά, η δομή είναι σκόπιμα ανομοιόμορφη.

Όσον αφορά στη μικροσκοπική δομή, τα προϊόντα στην SHS έχουν πολυκρυσταλλική δομή με κόκκους μεγέθους της τάξεως των 1-5 mm. Μπορούν όμως να προκύψουν και προϊόντα με διαστάσεις της τάξεως του nano ή και χονδρόκοκκα προϊόντα. Γενικά το μέγεθος των κόκκων καθορίζεται από παράγοντες όπως ο ρυθμός ψύξης, η κινητική της κρυστάλλωσης και της επανακρυστάλλωσης. [31]

Το πορώδες των προϊόντων ποικίλει, αφού μπορούν να προκύψουν προϊόντα με πορώδες από μηδέν (συμπαγή υλικά) έως πορώδες 95% (αφρώδη υλικά) με μέγεθος πόρων 5-250  $\mu\text{m}$ .

Προϊόντα της SHS που ήδη βρίσκουν εφαρμογή είναι ανόργανα σύνθετα υλικά (όπως κεραμικά, σύνθετα υλικά, κλπ.) λεπτά φιλμς, πολυμερή, οργανικά σύνθετα υλικά, σκόνες για κεραμική επεξεργασία, λιπαντικά υψηλών θερμοκρασιών, κράματα υψηλών αντοχών, **νανοϋλικά** κ.α. [32]. Συγκεκριμένα τα **νανοϋλικά** δεν είναι εύκολο να παραχθούν με την συμβατική μέθοδο του SHS, όπου η διασπορά των σωματιδίων είναι της τάξεως των 10-100  $\mu\text{m}$ . Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ( $> 1500^\circ\text{C}$ ), καθιστά δύσκολο να συντεθούν νανοδομές με μεγάλη επιφάνεια. Ωστόσο, αρκετές μέθοδοι που προτείνονται για τη σύνθεση των νανοϋλικών χρησιμοποιώντας τη σύνθεση SHS [33-34].

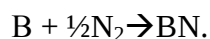
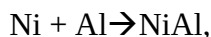
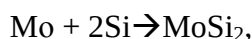
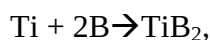
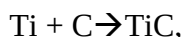
Αξίζει να σημειωθεί πως η ακριβής σύσταση και οι ακριβείς φάσεις των προϊόντων εξαρτώνται από την αρχική σύνθεση, τον βαθμό μετατροπής και τις συνθήκες ψύξης των αντιδρώντων. Βέβαια, η μόλυνση ενός προϊόντος δεν εξαρτάται μόνο από την καθαρότητα των αρχικών αντιδρώντων αλλά και από το βαθμό αυτοκαθαρισμού τους, αφού κατά την καύση οι πτητικοί ρυπαντές διαφεύγουν από το σύστημα. [35]

Η SHS εφαρμόζεται εκτεταμένα στη βιομηχανία, αφού οι διεργασίες της έχουν μοντελοποιηθεί και βελτιστοποιηθεί σημαντικά. Βρίσκει εφαρμογές σε τομείς της μηχανικής, όπως η αεροδιαστημική (π.χ. κεραμικά υλικά), ιατρική (π.χ. εμφυτεύματα), η μεταλλουργία (π.χ. ράβδοι, πυρίμαχα υλικά), βιομηχανία (π.χ. καταλύτες) κ.α. Έτσι παράγεται ένας μεγάλος αριθμός νανοφασικών και σύνθετων κόνεων ενώ, παράλληλα, έχει επιτευχθεί έλεγχος των δομών και των επιθυμητών φάσεων κατά τη SHS. Οι τελευταίες μελέτες με τη μέθοδο SHS αναφέρονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα, σε νανοδομημένες ενώσεις με υψηλή δραστηριότητα, σε επιφανειακές επιστρώσεις κ.α. Επίσης γίνεται πολύ εκτεταμένη προσπάθεια ανάπτυξης μεθόδων εφαρμογής SHS για επίστρωση κυλίνδρων, σωλήνων και άλλων προϊόντων με προστατευτικά υλικά [36].

Η πιο σημαντική πτυχή της μεθόδου SHS είναι η μετατροπή ενός απλού μεταλλικού συστατικού σε ένα πολύ χρήσιμο κεραμικό με επιθυμητές ιδιότητες. Η SHS που βασίζεται σε εξώθερμες οξειδωτικές αντιδράσεις έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως

την αξιοποίηση της θερμότητας της αντίδρασης που παράγεται κατά την αντίδραση, αντί για την ύπαρξη εξωτερικής ενέργειας [37], τη χαμηλή ενεργειακή χωρητικότητα από τον εξοπλισμό εξαιτίας της απουσίας εξωτερικών πηγών ενέργειας, την υψηλή παραγωγικότητα εξαιτίας της υψηλής ταχύτητας καύσης της αντίδρασης, τη χρήση απλών αντιδραστηρίων με λιγότερα στάδια λειτουργίας και υψηλή θερμοκρασία καύσης, τον εξ'αποστάσεως χειρισμό της διεργασίας, τις μικρές ποσότητες αποριμμάτων της διεργασίας, την υψηλή καθαρότητα των προϊόντων [38], την σταθεροποίηση σταθερών φάσεων, την δυνατότητα σχηματισμού κάθε μεγέθους και σχήματος των προϊόντων, τον απλό και φθηνό εξοπλισμό, τη δυνατότητα σχηματισμού νέων νανοϋλικών λόγω της ταχείας απόσβεσης των αντιδρώντων [39] και την ύπαρξη πολλών αντιδράσεων που επιφέρουν άγνωστα μέχρι στιγμής προϊόντα με μοναδικές ιδιότητες. [24]

Η στοιχειακή αντίδραση είναι μία απλή αντίδραση σύνθεσης υλικών καθώς περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ μόνο στοιχείων. Ένας από τους βασικούς στόχους της έρευνας της σύνθεσης καύσης είναι να ληφθεί μία πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού της ελεγχόμενης αντίδρασης προκειμένου να εφαρμοστεί για την παραγωγή προηγμένων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες. Δεδομένου ότι το στοιχειακό σύστημα αντιδράσεων είναι το πιο κατανοητό, η αρχική μοντελοποίηση των αντιδράσεων SHS διεξήχθη χρησιμοποιώντας το κατά προσέγγιση. Για το λόγο αυτό, έρευνες SHS έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς για την άμεση σύνθεση των διαφόρων πυρίμαχων ενώσεων από τα στοιχεία τους. Παραδείγματα αυτών των συστημάτων αντίδρασης περιλαμβάνουν: [40]



Κατά τις στοιχειακές αντιδράσεις και κυρίως σε αντιδράσεις μετάλλου-μέταλλου, η εξώθερμη θερμότητα εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των υλικών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα παράγουν σχετικά χαμηλή θερμότητα. Έτσι μερικές φορές χρειάζονται συμπληρωματική θερμότητα, όπως προθέρμανση, για την σταθεροποίηση της καύσης, όπως συμβαίνει και στο σύστημα Ni-Al. [41]

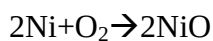
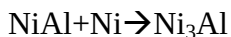
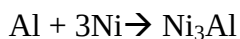
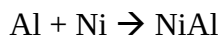
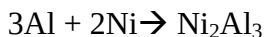
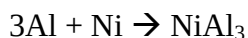


Η σύνθεση καύσης έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως τη δυνατότητα της δημιουργίας υλικών για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, τα διαφασικά κράματα NiAl + Ni<sub>3</sub>Al, με μία ταχεία διαδικασία σύνθεσης.

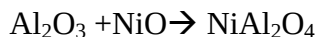
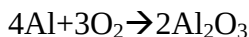
#### **I.4 Παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al (bulk) με τη μέθοδο SHS**

Η σύνθεση καύσης των ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με αντίδραση όγκου (volume combustion synthesis, VCS) για πρώτη φορά εφαρμόστηκε κατά την διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης ενός μίγματος Ni-Al [42]. Λίγο αργότερα, η λειτουργία της σύνθεσης SHS αναφέρθηκε για μία ποικιλία αργιιδίων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων από Ni, Zr, Ti, Cr, Co, Mo και Cu [43-49]. Σε αυτή την κατηγορία, έχει δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στα συστήματα Ni-Al [50-56] και Ti-Al [57-61]. Ενδομεταλλικές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ως συνδετικά για καρβίδια και βορίδια που βασίζονται σε κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις, για παράδειγμα, με την προσθήκη κόνεων Ni και Al σε μίγματα Ti με C ή B. Από την άλλη πλευρά, ορισμένες ενδομεταλλικές ενώσεις (π.χ., NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Al, TiAl) έχουν αρκετά υψηλές θερμοότητες σχηματισμού έτσι ώστε να μπορούν να παραχθούν σύνθετα με ενδομεταλλικές μήτρες με σύνθεση καύσης SHS.

Οι ενώσεις που δημιουργούνται κατά την αντίδραση καύσης (SHS) μειγμάτων Ni+Al, βασίζονται σε τουλάχιστον μερικές από τις ακόλουθες αντιδράσεις [42]:



## Κεφάλαιο 1



Οι τρεις τελευταίες αντιδράσεις ανήκουν στην κατηγορία παράπλευρων αντιδράσεων που οδηγούν στη δημιουργία οξειδίων και σπινελίων στην παραγόμενη επικάλυψη.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η σύνθεση καύσης για την παραγωγή της ένωσης NiAl αναμιγνύοντας καθαρές πούδρες Ni και Al σε αναλογία mol 1:1 (στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή της ενδομεταλλικής ένωσης NiAl), όπου η ανάμειξη γίνεται σε μύλο λειοτρίβησης, παράγει περισσότερα από ένα προϊόντα όπως NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al και Ni [62-64]. Το μονοφασικό NiAl μπορεί να παραχθεί με επαγωγική θέρμανση, ενώ οι παράμετροι επεξεργασίας όπως ο ρυθμός θέρμανσης, έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες και τις δομές των παραγόμενων προϊόντων [65-66]. Ένας σημαντικός παράγοντας που δεν έχει μελετηθεί ευρέως μέχρι σήμερα είναι η αυθόρμητη θερμοκρασία ανάφλεξης. Η θερμοκρασία αυτή είναι σημαντική καθώς μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων των αντιδρώντων [67]. Χρησιμοποιώντας μύλο υψηλής ενέργειας, δημιουργούνται νανο-κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις των προϊόντων κατά την άλεση των κόνεων [68].

Ο μηχανισμός σχηματισμού ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα θέρμανσης. Σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης (5-30 °C/min) παρατηρούνται δύο στάδια αντιδράσεων στερεάς κατάστασης μεταξύ του Ni και του Al, καθώς οι ενδιάμεσες αντιδράσεις δημιουργούν αλουμινίδια όπως NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> πριν από τον σχηματισμό των τελικών προϊόντων [69]. Αυξάνοντας τον ρυθμό θέρμανσης αυξάνεται η θερμοκρασία ανάφλεξης (T<sub>ig</sub>) και καύσης (T<sub>c</sub>) στο σύστημα Ni-Al. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία καύσης (T<sub>c</sub>) είναι υψηλότερη από το σημείο τήξεως του προϊόντος [70]. Έχει αποδειχθεί ότι, σε χρονικές κλίμακες ~10<sup>-1</sup> s, το κύμα διάδοσης της αντίδρασης φαίνεται να είναι σταθερό. Σε χρονικές κλίμακες ~10<sup>-3</sup> s, εμφανίζει χαρακτηριστικές διακοπές που ακολουθούνται από άλματα. Σε ακόμα πιο σύντομες χρονικές περιόδους ~10<sup>-4</sup> s φαίνεται να ακολουθεί έναν σπινθηροβόλο μηχανισμό του κύματος της αντίδρασης [71]. Η πορεία σχηματισμού της φάσης που ορίζεται σε χαμηλές τιμές θέρμανσης ελέγχεται από τη διάχυση στερεάς κατάστασης:



Γενικά στη σύνθεση καύσης στο σύστημα NiAl, όταν η θερμοκρασία καύσης είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης, οι αρχικές φάσεις τήκονται για να σχηματίσουν το μονολιθικό κράμα NiAl. Όταν η θερμοκρασία καύσης είναι μικρότερη από το σημείο τήξης των προϊόντων, οι αρχικές φάσεις σχηματίζουν μετασταθείς φάσεις στα τελικά προϊόντα, μειώνοντας την περιεκτικότητα του ζητούμενου κράματος (NiAl) του προϊόντος. Υψηλότερα ποσοστά θέρμανσης οδηγούν σε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής του αντιδραστηρίου στην θερμοδυναμικά σταθερή φάση [74]. Όταν η αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης είναι υψηλότερη από 562 °C για το Ni/Al και 746 °C για 3Ni/Al τότε η αδιαβατική θερμοκρασία αντίδρασης είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου προϊόντος, ώστε το προϊόν ρευστοποιείται μετά την αντίδραση [75]. Σε συνθήκες μικροβαρύτητας οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι υψηλότερες οδηγώντας στην βελτίωση της ομοιογένειας της μικροδομής του προϊόντος NiAl [76].

Μία προσπάθεια για την παραγωγή διμεταλλικών κραμάτων NiAl+Ni<sub>3</sub>Al πραγματοποιήθηκε σε μία μελέτη με σύνθεση καύσης με θερμική έκρηξη χρησιμοποιώντας υποβοηθούμενη πίεση. Η μίξη των δύο πουδρών (πούδρα αλουμινίου και καρβονιλική πούδρα νικελίου σε αναλογία mol 13:7 που αντιστοιχεί σε στοιχειομετρική αναλογία των 2 επιθυμητών κραμάτων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al) έγινε με τη χρήση μύλου λειοτρίβησης. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε υπό πίεση 150 MPa σε θερμοκρασία 1050 °C με ρυθμό αύξησης 20 °C/min. Βρέθηκε, λοιπόν πως η σχετική πυκνότητα του υλικού αυτού, που υπολογίζεται σύμφωνα με την αρχή του Αρχιμήδη, ήταν 98.04% και οι δύο από τις φάσεις (NiAl + Ni<sub>3</sub>Al) είχαν διασπαρθεί ομοιογενώς στη δομή του υλικού. Παρόλα αυτά κατά την διάρκεια της εξασκούμενης πίεσης παρατηρήθηκε απώλεια θερμότητας από την μεταλλική μήτρα. Η μεταφορά θερμότητας μείωσε τον ρυθμό θέρμανσης του δείγματος με αποτέλεσμα να μην ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και να εμφανίζονται οι ενδιάμεσες φάσεις NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Η σύνθεση καύσης υποβοηθούμενη με πίεση σε μίγμα Ni+Al (στοιχειομετρική αναλογία για την δημιουργία της ένωσης NiAl) στους 1050 °C υπό πίεση 150 MPa για 60 λεπτά σε μη ελεγχόμενη

ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό της ομοιογενής φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  σε όλη την μάζα του υλικού. [77-79].

Η παραγωγή μίας καθαρής συμπαγής διμεταλλικής ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  από στοιχειακές πούδρες με την μέθοδο της αυτοπροωθούμενης καύσης υψηλών θερμοκρασιών εξαρτάται άμεσα από την αρχική πυκνότητα του δείγματος, την θερμοκρασία προθέρμανσης και το μέγεθος των σωματιδίων των αντιδραστηρίων, όπως άλλωστε συμβαίνει και στην σύνθεση οποιουδήποτε υλικού. Διαπιστώνεται ότι η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας είναι σημαντικά υψηλότερη για το δείγμα με χρήση λεπτών σωματιδίων  $\text{Ni}$  (3-7 $\mu\text{m}$ ) σε σύγκριση με εκείνη με χονδρά σωματίδια  $\text{Ni}$  (-325 mesh). Η χρήση μικρών σωματιδίων  $\text{Ni}$  (3-7 $\mu\text{m}$ ) και  $\text{Al}$  (10  $\mu\text{m}$ ) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πυκνού μονοφασικού προϊόντος  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ενώ εξαιρετικά πορώδη προϊόντα που αποτελούνται από  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ , και  $\text{Ni}$  που δεν αντέδρασε παράγονται με την χρήση μεγάλων σωματιδίων  $\text{Ni}$  (-325 mesh) σε χαμηλή θερμοκρασία προθέρμανσης στους 200°C. Ακόμη και με τη χρήση χονδρομερών κόνεων  $\text{Ni}$  μπορεί να παραχθεί ένα μονοφασικό προϊόν  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με την αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης και η αρχική πυκνότητα του δείγματος οδηγεί επίσης σε μια αύξηση στην πυκνότητα του προϊόντος ακόμη και πάνω από 90% σε σχέση με την πυκνότητα της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Με βάση τα δεδομένα που λαμβάνονται, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι περίπου 92-98 kJ/mol για την σύνθεση καύσης της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [80].

Η παραγωγή ομοιόμορφου και μονοφασικού νανο-δομημένου διμεταλλικού κράματος  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ξεκινώντας από νανο-πούδρες στοιχειακών  $\text{Ni}$  και  $\text{Al}$  με μικρή προσθήκη κόνεων  $\text{B}$  και  $\text{Nb}$ , πραγματοποιείται ακόμη και με σύνθεση καύσης χαμηλής ενέργειας. Οι νανο-πούδρες αντιδρούν πλήρως για να σχηματίσουν την επιδιωκόμενη μονοφασική νανο-δομή  $\text{Ni}_3\text{Al}$  χωρίς κατάλοιπα των αντιδρώντων με μέγιστη σχετική πυκνότητα κοντά στο 90%. Η μικροδομή τους δείχνει ότι το κράμα  $\text{Ni}_3\text{Al}$  περιέχει πολύ λεπτούς κόκκους (120-140 nm), που οδηγούν σε αύξηση σχεδόν 200% σε σκληρότητα, καθώς και μια σημαντική αύξηση στην ολκιμότητα του κράματος. [81]

Οι Hibino et al [82] κατάφεραν την παραγωγή ενός συμπαγούς προϊόντος  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με σύνθεση καύσης ελέγχοντας το μέγεθος των κόκκων των αρχικών πουδρών, ενώ αύξησαν την δυσθραυστότητα του  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με την προσθήκη βορίου ( $\text{B}$ ) στο αρχικό μίγμα.

Η προσθήκη του βορίου μειώνει την θερμοκρασία καύσης αλλά και την ενέργεια ενεργοποίησης που συνδέεται με την σύνθεση καύσεως της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  από 97,8 έως 86,4 kJ/mol. Το βόριο ενισχύει την πλήρη αντίδραση σε ένα και μοναδικό προϊόν ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) σε αντίθεση με την καύση των αντιδρώντων απουσία βορίου που εμφανίζει την ενδιάμεση φάση  $\text{NiAl}$  και μη αντιδρόν  $\text{Ni}$  στο τελικό προϊόν [83]. Επιπλέον, η προσθήκη βορίου αυξάνει την πυκνότητα των τελικών προϊόντων  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{NiAl}$  μέχρι και πάνω από 80% σε σχέση με την πυκνότητα της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [84-85]. Από την άλλη η προσθήκη του Si σε συνδυασμό με συμπίεση κατά την σύνθεση καύσης της ένωσης  $\text{NiAl}$  μειώνει το πορώδες και το ποσοστό των αντιδρώντων στο τελικό προϊόν  $\text{NiAl}$  [86].

Το πορώδες της σχηματιζόμενης ένωσης  $\text{NiAl}$  είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης [92].

Το φαινόμενο της θερμική έκρηξης στο σύστημα  $\text{Al-Ni}$  ερευνήθηκε επίσης από τους Thiers et al. [87]. Συγκρίνοντας τις παράμετρους του φαινομένου της θερμικής έκρηξης (π.χ., θερμοκρασία ανάφλεξης, χρόνοι αντίδρασης, κ.λ.π.) που ελήφθησαν α) για τα σωματίδια  $\text{Al}$  επιστρωμένα με  $\text{Ni}$  και β) για μιγμάτα σκόνης  $\text{Ni+Al}$  με διαφορετική κοκκομετρία, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διαδικασία ανάφλεξης (Tig) σχετίζεται είτε με τη φάση (τήξη του αντιδραστήριου ή τον σχηματισμό του πρώτου προϊόντος) είτε με τη μικροδομή (σπάσιμο του κελύφους  $\text{Ni}$  στην περίπτωση των επιστρωμένων σωματιδίων) ή ακόμη και με τους μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα και εξαρτώνται άμεσα από τα αντιδραστήρια.

Για να αποφευχθεί η απώλεια θερμότητας απαιτείται μια εξωτερική τροφοδοσία θερμότητας. Οι Zhu και Abbaschian [88] προτείνουν ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες (~1200 °C) για την παραγωγή μίας και μόνο φάσης όταν έχουμε σύνθεση καύσης υπό πίεση σε μεταλλική μήτρα.

Σύμφωνα με τα στοιχεία της θερμοδυναμικής, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σχηματισμό του οξειδίου του αλουμινίου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του οξειδίου του νικελίου [89]. Ο Smialek [90] ισχυρίστηκε ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός σχηματισμού οξειδίου συμβαίνει στα όρια των κόκκων αντί για τυχαία διάχυση. Ως εκ τούτου, είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι στα όρια των κόκκων μπορεί να προωθηθεί επιλεκτική οξείδωση του  $\text{Al}$ .

Μελέτη που διεξήχθη από τους Cao et al. [91], αποκάλυψε ότι η ταχεία διάχυση του Al μπορεί να βοηθήσει σημαντικά την εκλεκτική οξείδωση του Al, και αυτό οδηγεί στο σχηματισμό της  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φάσης.

Το παραμένον Al στα προϊόντα επηρεάζει αποτελεσματικά το μέγεθος των πόρων.

Οι Marin-Ayral et al. [93] ανέδειξαν το πλεονέκτημα της χρήσης υψηλής πίεσης αερίου στην διαδικασία της σύνθεσης καύσης αυξάνοντας το ποσοστό της σχηματιζόμενης ένωσης NiAl. Πειράματα σε υψηλή πίεση αργού μεταξύ 10 και 500 MPa έδειξαν ότι οι εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ των Ni-Al μειώθηκαν σημαντικά, παράγοντας καθαρά την NiAl ένωση. Τα αποτελέσματά τους υποδεικνύουν ότι η πίεση έχει σχετικά μικρή επίδραση στην ικανότητα θερμότητας ή στην ενθαλπία της αντίδρασης. Επιπλέον [94], το περιβάλλον αζώτου και η προσθήκη Ti για τη σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al αυξάνει σημαντικά τα ποσοστά των προϊόντων Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> και Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub> λόγω της επιπλέον θερμότητας που εκλύεται κατά τη διάρκεια της νιτριδίου.

Με την βοήθεια της υδροστατικής πίεσης προκαλείται πλαστική παραμόρφωση στα αντιδρώντα Ni και Al, χωρίς όμως να προκαλείται εκλέπτυνση των κόκκων, όπου δημιουργούνται ατέλειες στην δομή τους (defect structure) και ο σχηματισμός των ενδομεταλλικών ενώσεων μπορεί να ξεκινήσει, με χαμηλούς ρυθμούς από τους μόλις 450°C. Χρησιμοποιώντας ένα χαμηλό ρυθμό θέρμανσης, ευνοείται ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων και αυξάνεται σταδιακά το ποσοστό σχηματισμού έως τους 800 °C όπου λαμβάνεται σχεδόν καθαρό NiAl. [95]

### 1.5 Παρασκευή επικαλύψεων Ni-Al με τη μέθοδο SHS

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για τη δημιουργία επικαλύψεων Ni-Al με τη σύνθεση καύσης. Οι Lee et al. [96] μελέτησαν τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al σε όλκιμο χάλυβα χύτευσης σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την σύνθεση. Η εναπόθεση της αρχικής πούδρας πραγματοποιήθηκε ως επικάλυψη στο χάλυβα με τη χρήση απλής πρέσας. Ως αποτέλεσμα, έχει βρεθεί ότι η μικροδομή της επικάλυψης Ni-Al διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο, οι ιδιότητες κατά της φθοράς σε χαμηλές ταχύτητες ολίσθησης επηρεάζονται άμεσα από την

θερμοκρασία της αντίδρασης, ενώ σε υψηλές ταχύτητες ολισθήσεως η αντοχή σε φθορά των διμεταλλικών στρωμάτων της επικάλυψης Ni-Al είναι υψηλή, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία αντιδράσεως.

Χρησιμοποιώντας παρόμοια τεχνική εναπόθεσης της αρχικής πούδρας ως επικάλυψη με την χρήση πρέσσας πάνω στο υπόστρωμα, οι La et al. [97] πραγματοποίησαν επικαλύψεις  $\text{Ni}_3\text{Al}$  σε ανθρακούχο χάλυβα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μικροδομή της ήταν πυκνή και καθαρή. Τα στοιχεία διαχέονται αμοιβαία και στις δύο πλευρές της διεπαφής και σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα σύνδεσης. Κοντά στη διεπαφή, όπου το υπόστρωμα θερμαίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, υπάρχει ανάπτυξη κόκκων του υποστρώματος, ενώ μακριά από τη διεπαφή το υπόστρωμα θερμαίνεται σε μία χαμηλότερη θερμοκρασία, και έτσι τα όρια των κόκκων δεν αναπτύσσονται.

Από την άλλη, οι Sierra et al. [98] έδειξαν πως η ηλιακή ενέργεια που συγκεντρώνεται από έναν φακό Fresnel μπορεί να αποτελέσει έναρξη μίας αυτοπροωθούμενης σύνθεσης υψηλών θερμοκρασιών σε ένα μίγμα κόνεων από νικέλιο και αλουμίνιο, για την παραγωγή επικαλύψεων NiAl πάνω σε ένα υπόστρωμα από ανθρακούχο χάλυβα. Η διαδικασία αυτή είναι γρήγορη και οικονομική, δεν επιμολύνει την μάζα της επικάλυψης και λαμβάνεται μία ομοιογενής επικάλυψη χαμηλού πορώδους [99]. Τοποθετώντας ένα στρώμα σκόνης νικελίου υπό πίεση μεταξύ του μείγματος Ni-Al και του χάλυβα βελτιώνεται η πρόσφυση της επικάλυψης. Το ενδιάμεσο στρώμα κόνεως του νικελίου ενώνεται με το υπόστρωμα του χάλυβα, και δημιουργεί ένα ενδιάμεσο στρώμα  $\text{Ni}_3\text{Al}$  στην διεπιφάνεια με την επικάλυψη NiAl. Όμως οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν σχετικά μεγάλο πορώδες με ενδογενείς και εξωγενείς πόρους. Σύμφωνα με τους Rice et al. [100] το εξωγενές πορώδες των παραπάνω επικαλύψεων προέρχεται από πόρους που αρχικά υπάρχουν στο συμπαγές επίστρωμα και από αναθυμιάσεις ή την εξάτμιση των προσμείξεων σε υψηλές θερμοκρασίες που προήλθαν από την αντίδραση. Το ενδογενές πορώδες παράγεται επειδή τα SHS προϊόντα είναι πυκνότερα από τα αντιδρώντα έναρξης, και ο τελικός συνολικός όγκος είναι μικρότερος από τον αρχικό.

Επιπλέον μελέτες [101-103] για την σύνθεση επικαλύψεων NiAl με αυτοπροωθούμενη σύνθεση υλικών χρησιμοποιούν ως έναρξη της αντίδρασης μικροκύματα (2.45 GHz) σε ένα μίγμα κόνεων Ni και Al σε υπόστρωμα Ti. Η

θερμοκρασία των αρχικών κόνεων προς αντίδραση, λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης και με την ενέργεια που παρέχεται από την υψηλή ηλεκτρομαγνητική συχνότητα του πεδίου, φθάνει τη θερμοκρασία τήξεως του NiAl, ενώ παράγεται ένα ενδιάμεσο στρώμα Ni-Al-Ti που βοηθάει στην αύξηση της αντοχής πρόσφυσης της επικάλυψης NiAl στο υπόστρωμα του Ti.

### **1.6 Παρασκευή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με τη χρήση ενεργοποιητών**

Τελευταία [104] έγιναν προσπάθειες για την παραγωγή της ένωσης NiAl χρησιμοποιώντας ένα κράμα κόνεως Ni-5%wt.Al με την χρήση ενός ενεργοποιητή  $\text{AlCl}_3$  στους  $400^\circ\text{C}$  υπό κενό. Ο ενεργοποιητής  $\text{AlCl}_3$  δρα ως καταλύτης, μειώνοντας τη θερμοκρασία της έναρξης κάτω από  $1000^\circ\text{C}$  σε σύγκριση με την απαιτούμενη θερμοκρασία της συμβατικής διαδικασίας. Ο σχηματισμός του NiAl πραγματοποιείται με την αντίδραση της επιφάνειας του Ni με το  $\text{AlCl}_2$  ή  $\text{AlCl}$  που παράγεται από την αντίδραση μεταξύ του Al και του  $\text{AlCl}_3$ , ενώ εμφανίζονται και οι φάσεις  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και ένα στερεό διάλυμα Ni-Al. Η ελάττωση της θερμοκρασίας του κράματος τείνει να επιμηκύνει το χρόνο αντίδρασης.

Η σύνθεση καύσης με τη χρήση ενεργοποιητών γίνεται ολοένα και πιο γνωστή. Μία νέα μέθοδος σύνθεσης καύσης NiAl με χημική ενεργοποίηση των αντιδρώντων μελετά το μηχανισμό της αντίδρασης και τη δυνατότητα της σύνθεσης της ένωσης NiAl υπό την ενεργοποιημένη λειτουργία καύσης. Ένα αλογόνο που περιέχει οργανικό πολυμερές, πολυτετραφθοροαιθυλένιο – PTFE, χρησιμοποιείται ως ενεργοποιητής. Στόχος είναι το προϊόν να είναι μονοφασικό. Στο πρώτο στάδιο το PTFE αφαιρεί τα οξείδια από τα σωματίδια Al. Στη συνέχεια ακολουθεί αντίδραση μεταξύ Ni και καθαρό Al, λαμβάνοντας μονοφασική ένωση όταν το ποσό του ενεργοποιητή είναι 0,1%. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση του ενεργοποιητή σε ποσοστό μεγαλύτερο από 1% μετατοπίζει τη λειτουργία της κινητικής ενεργοποίησης και οδηγεί σε σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. [105]



## 1.7 Παρασκευή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με SHS για διάφορες εφαρμογές

Μία προσπάθεια για παραγωγή διαμαντοεργαλείων λείανσης πραγματοποιήθηκε με αυτοπροωθούμενη σύνθεση υλικών από τους Zhou et al. [106] χρησιμοποιώντας ως μήτρα την ενδομεταλλική ένωση NiAl με προσθήκη διαμαντιών στο αρχικό μίγμα πριν την σύνθεση της μήτρας. Εξαιτίας της παρουσίας των κόκκων διαμαντιού, η ταχύτητα της αντίδρασης του Ni-Al μειώθηκε κατά 33% σε σύγκριση με εκείνη του απλού Ni-Al. Ενδομεταλλικές ενώσεις όπως NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Al και NiAl<sub>3</sub> εντοπίστηκαν στο παραγόμενο προϊόν. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κατά την αντίδραση του Ni-Al, μερική από επιφάνεια των κόκκων διαμαντιού γραφίτοποιήθηκε. Υπήρχε ένας μεγάλος αριθμός κρατήρων στην επιφάνεια των κόκκων του διαμαντιού, στο οποίο βρέθηκαν σφαιρικά και ραβδοειδή σωματίδια γραφίτη. Η μέση αντοχή σε θλίψη των διαμαντιών μετά την διαδικασία SHS μειώθηκε περίπου 20% σε σύγκριση με εκείνη των αρχικών κόκκων διαμαντιού. Προσπαθώντας να λύσουν το παραπάνω πρόβλημα [107] πρόσθεσαν ένα μίγμα κόνεων από Ni-Cr-P, Cu και B σαν μέσο αραίωσης για την τροποποίηση της μικροδομής του προϊόντος ώστε να αυξήσει την ταχύτητα της αντίδρασης κατά την υψηλή θερμοκρασία σύνθεσης της μήτρας Ni-Al. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέσο αυτό μείωσε σημαντικά τον ρυθμό πολλαπλασιασμού και της θερμοκρασίας καύσης του Ni-Al. Εκτός από τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> εντοπίστηκε μία ζώνη πλούσια σε Cr στα όρια των κόκκων διαμαντιού λόγω του σχηματισμού του Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> μεταξύ Cr και του διαμαντιού. Κατά την χρήση του εργαλείου παρατηρήθηκε πως αυξάνοντας τον χρόνο συνεχόμενης χρήσης τα διαμάντια αποκολλούνται από το εργαλείο αχρηστεύοντας το. Καλύτερη ικανότητα κατακράτησης των κόκκων του διαμαντιού θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας λεπτότερους κόκκους διαμαντιού κατά την κατασκευή του υλικού στο εργαλείου λείανσης.

Η αυτοπροωθούμενη καύση υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιείται για την παραγωγή πούδρων που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή επικαλύψεων με θερμικό ψεκασμό. Τα επιθυμητά κράματα παράγονται με την μέθοδο SHS σε μορφή pellet ενώ στην συνέχεια κατακερματίζονται για την δημιουργία της πούδρας. Με την μέθοδο αυτή παράγονται πούδρες με σύνθετη μήτρα όπως ενισχυμένη μήτρα NiAl με προσθήκη βοριδίων 0-40%wt. ZrB<sub>2</sub> ή 40 κβ.% TiB<sub>2</sub>. Το αρχικό μίγμα

κόνεων αποτελείται από Zr, Ti, Ni, Al, και άμορφο B, ενώ το τελικό προϊόν περιέχει μόνο τις ενώσεις NiAl και ZrB<sub>2</sub> ή TiB<sub>2</sub> χωρίς κανένα ίχνος των ενδιάμεσων ή των αρχικών φάσεων. Η τελική πούδρα, που λαμβάνεται μετά από άλεση, περιέχει ZrB<sub>2</sub> ή TiB<sub>2</sub> ομοιογενώς διεσπαρμένα στη μήτρα NiAl. Η προσθήκη των φάσεων του βοριδίου αυξάνει σημαντικά την σκληρότητα της μήτρας. Δείγματα που περιέχουν 40%wt. ZrB<sub>2</sub> και TiB<sub>2</sub> επιτυγχάνονται τιμές σκληρότητας  $812 \pm 94$  και  $967 \pm 104$  HV<sub>0.2</sub>, αντίστοιχα [108-109]. Άλλα σύνθετα μήτρας που έχουν παρασκευαστεί ως πρώτη ύλη για τον θερμικό ψεκασμό είναι NiAl/TiC προσδίδοντας εξαιρετικές ιδιότητες στην ενδομεταλλική ένωση NiAl. [110]

### **I.8 Σύνοψη προϊόντων Ni-Al που παράχθηκαν με σύνθεση καύσης**

Μια σύνοψη των αποτελεσμάτων για την παραγωγή σύνθετων υλικών Ni-Al που παράγονται μέσω της σύνθεσης καύσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα I.1**.

## Κεφάλαιο 1

### Πίνακα Ι.1

Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων παραγωγής ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με σύνθεση καύσης [111]

| CompositionNi-                         | Process       | Conditions                                                                   | Product phases                                                                            | %TD   |
|----------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 15.7 a/o Al                            | RI            | PT = 800°C, P = 41 MPa                                                       | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | ~95%  |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., flaky Ni powder + rounded Al powder (0.9 km s <sup>-1</sup> impact)    | Ni <sub>3</sub> Al, Ni, NiAl                                                              | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., flaky Ni powder + rounded Al powder (1.27 km s <sup>-1</sup> impact)   | Ni <sub>3</sub> Al, Ni                                                                    | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., flaky Ni powder + rounded Al powder (1.37 km s <sup>-1</sup> impact)   | NiAl, Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Al                                | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., flaky Ni powder + rounded Al powder (1.60 km s <sup>-1</sup> impact)   | NiAl                                                                                      | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., rounded Ni powder + rounded Al powder (0.9 km s <sup>-1</sup> impact)  | Ni, Al, Ni <sub>3</sub> Al, NiAl                                                          | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., rounded Ni powder + rounded Al powder (1.27 km s <sup>-1</sup> impact) | Ni <sub>3</sub> Al, Ni                                                                    | –     |
| 25 a/o Al                              | SRS           | r.t., rounded Ni powder + rounded Al powder (1.37 km s <sup>-1</sup> impact) | NiAl, Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Al                                | –     |
| 25 a/o Al                              | SHS           | T = 25°C, GD = 54%                                                           | Ni, Ni <sub>3</sub> Al, Al-rich NiAl phases                                               | –     |
| 25 a/o Al                              | SHS           | T = 25°C, GD = 72%                                                           | Ni <sub>3</sub> Al, Al-rich NiAl phases                                                   | –     |
| 25 a/o Al                              | SHS           | T = 25°C, GD = 80%                                                           | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | 95–97 |
| 25 a/o Al                              | EC            | r.t.                                                                         | No synthesis                                                                              | –     |
| 25 a/o Al                              | EC + HT       | HT = 1100°C (4 h)                                                            | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | 85    |
| 25 a/o Al                              | EC + HT + HIP | HT = 1100°C (4 h), HIP = 1150°C (4 h), P = 150 MPa                           | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | 98.8  |
| 25 a/o Al                              | RI            | T = 1073 K, at atm. pressure (He + 3%H <sub>2</sub> )                        | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | <100  |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 0, vacuum                                                     | Ni <sub>3</sub> Al, small amount of (NiAl, Ni)                                            | 96.5  |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 50 MPa, vacuum                                                | Ni <sub>3</sub> Al, NiAl, Ni                                                              | 99.3  |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 20 MPa, vacuum                                                | Ni <sub>3</sub> Al, small amount of (NiAl, Ni)                                            | 97.2  |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 150 MPa, vacuum                                               | Ni <sub>3</sub> Al, small amount of (NiAl, Ni)                                            | 98.1  |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 5 MPa, vacuum                                                 | Al <sub>3</sub> Ni, Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> , Ni                                  | ~70   |
| 25 at.% Al                             | RSUC          | T = 620°C, P = 50 MPa, vacuum                                                | Al <sub>3</sub> Ni, Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> , Ni                                  | ~70   |
| 25 a/o Al                              | HERS          | ET = 400°C                                                                   | Ni <sub>3</sub> Al, Al <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> (minor phase)                         | –     |
| 35.1 a/o Al                            | RI            | PT = 800°C, P = 41 MPa                                                       | Al/Al <sub>3</sub> Ni                                                                     | –     |
| 36.8 a/o Al                            | RS            | 700°C (15min), vacuum                                                        | meta-stable Ni-rich NiAl, Ni <sub>3</sub> Al, Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>             | ~100  |
| 36.8 a/o Al                            | CE + RS       | 700°C (15min), vacuum                                                        | meta-stable Ni-rich NiAl, Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> , Ni-31 a/o Al stabilized phase | ~100  |
| 50 a/o Al                              | EC            | r.t.                                                                         | NiAl, other phases                                                                        | ~87   |
| 46 vol.% dense Ni-pre-form + molten Al | PC            | P = 50 MPa, PT = 550°C, mold T = 450°C, Al T = 800°C                         | NiAl, small amount of Ni <sub>3</sub> Al                                                  | ~100  |
| 55 vol.% dense Ni-pre-form + molten Al | PC            | P = 50 MPa, PT = 550°C, Mold T = 450°C, Al T = 800°C                         | NiAl, Ni <sub>3</sub> Al                                                                  | ~100  |
| 66 vol.% dense Ni-pre-form + molten Al | PC            | P = 50 MPa, PT = 550°C, Mold T = 450°C, Al T = 800°C                         | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | ~100  |
| Ni-rich Ni <sub>3</sub> Al composition | EC + HT       | HT = 1100°C (4 h)                                                            | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | 95.5  |
| Ni + 3Al + 1 at.% B                    | RHIP          | RHIP = 1150°C (4 h), P = 150 MPa                                             | Ni <sub>3</sub> Al                                                                        | 99.5  |
| 35.2 at.% Al                           | RHIP          | RHIP = 1275°C (1 h), P = 150 MPa                                             | Ni <sub>3</sub> Al, martensitic NiAl                                                      | –     |
| 35.2 at.% Al                           | RHIP          | RHIP = 1150°C (4 h), P = 100 MPa                                             | Ni <sub>3</sub> Al, NiAl, martensitic NiAl                                                | –     |
| 35.2 at.% Al                           | RHIP          | RHIP = 920°C (2 h), P = 100 MPa                                              | Ni, Ni <sub>3</sub> Al, NiAl, martensitic NiAl                                            | –     |
| 49.3 at.% Al                           | HPRS          | T = 500°C, P = 2 GPa (30 min)                                                | NiAl                                                                                      | 98.2  |
| 44.0 at.% Al                           | HPRS          | T = 700°C, P = 1 GPa (60 min)                                                | NiAl, Ni <sub>3</sub> Al, Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>                                 | –     |
| 49 a/o Al + 15 v/o NiAl                | RS            | T = 700°C, 15 min, vacuum                                                    | –                                                                                         | 98.0  |
| 49 a/o Al + 25 v/o NiAl                | RS            | T = 700°C, 15 min, vacuum                                                    | –                                                                                         | 98.0  |
| 49 a/o Al + 10 v/o NiAl                | RHIP          | T = 750°C, P = 172 MPa, (1 h)                                                | NiAl, inhomogeneous                                                                       | 100   |
| 49 a/o Al + 10 v/o NiAl                | RHIP          | T = 1200°C, P = 172 MPa, (1 h)                                               | NiAl, inhomogeneous                                                                       | 100   |
| 50 a/o Al + 20 vol.% NiAl              | RHP           | T = 1250°C (30 min, vacuum), P = 50 MPa                                      | multi-phased                                                                              | ~100  |
| 50 a/o Al                              | HERS          | ET = 375°C                                                                   | NiAl molten                                                                               | –     |
| 50 a/o Al                              | HERS          | ET = 300°C                                                                   | NiAl molten                                                                               | –     |
| 50 a/o Al                              | HPRS          | T = 900°C, P = 3 GPa                                                         | NiAl + Ni <sub>3</sub> Al, Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>                                | ~99   |

## Κεφάλαιο 1

| Composition* Ni-                                           | Process     | Conditions                                                                                                                          | Matrix product phases                                                                                 | %TD  |
|------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 25 a/o Al + 2 w/o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> whiskers  | SHS         | $T = 25^{\circ}\text{C}$ , vacuum                                                                                                   | Ni <sub>3</sub> Al, <2% unidentified phase                                                            | –    |
| 25 a/o Al + 10 w/o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> whiskers | SHS         | $T = 25^{\circ}\text{C}$ , vacuum                                                                                                   | Ni, NiAl                                                                                              | –    |
| 25 a/o Al + 2 w/o SiC whiskers                             | SHS         | $T = 25^{\circ}\text{C}$ , vacuum                                                                                                   | Multi-phase                                                                                           | –    |
| 25 a/o Al + 10 w/o SiC whiskers                            | SHS         | $T = 25^{\circ}\text{C}$ , vacuum                                                                                                   | Multi-phase                                                                                           | –    |
| 49 a/o Al + 15 v/o NiAl + 5 v/o TiB <sub>2</sub>           | RS          | $T = 700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum                                                                                          | NiAl                                                                                                  | 94.0 |
| 49 a/o Al + 15 v/o NiAl + 10 v/o TiB <sub>2</sub>          | RS          | $T = 700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum                                                                                          | NiAl                                                                                                  | 95.0 |
| 49 a/o Al + 15 v/o NiAl + 15 v/o TiB <sub>2</sub>          | RS          | $T = 700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum                                                                                          | NiAl                                                                                                  | 86.0 |
| 49 a/o Al + 15 v/o NiAl + 20 v/o TiB <sub>2</sub>          | RS          | $T = 700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum                                                                                          | NiAl                                                                                                  | 62.0 |
| 49 a/o Al + 10 v/o NiAl + 20 v/o TiB <sub>2</sub>          | RHIP        | $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $P = 172$ MPa, (1 h)                                                                                    | NiAl, inhomogeneous                                                                                   | 100  |
| 49 a/o Al + 10 v/o NiAl + 20 v/o TiB <sub>2</sub>          | RHIP        | $T = 1200^{\circ}\text{C}$ , $P = 172$ MPa, (1 h)                                                                                   | NiAl                                                                                                  | 100  |
| 49 a/o Al + 10 v/o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fibers) | BE, RS, HIP | BE ( $90^{\circ}\text{C}$ ), RS ( $700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum), HIP ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ , $P = 172$ MPa, (1 h)) | NiAl                                                                                                  | 100  |
| 49 a/o Al + 15 v/o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fibers) | BE, RS, HIP | BE ( $90^{\circ}\text{C}$ ), RS ( $700^{\circ}\text{C}$ , 15 min, vacuum), HIP ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ , $P = 172$ MPa, (1 h)) | NiAl                                                                                                  | 100  |
| 50 a/o Al + 20 vol.% NiAl + alumina <20 vol.%              | RHP         | $T = 1250^{\circ}\text{C}$ (30 min, vacuum), $P = 50$ MPa                                                                           | multi-phase                                                                                           | ~100 |
| 50 a/o Al + 20 vol.% NiAl + alumina >20 vol.%              | RHP         | $T = 1250^{\circ}\text{C}$ (30 min, vacuum), $P = 50$ MPa                                                                           | multi-phase                                                                                           | ~98  |
| 50 a/o Al + 20 vol.% Nb                                    | RHP         | $T = 800^{\circ}\text{C}$ (1 h), $P = 250$ MPa                                                                                      | inhomogeneous, NiAl matrix + Nb                                                                       | ~100 |
| 50 a/o Al + 20 vol.% Nb                                    | RHP         | $T = 800^{\circ}\text{C}$ (4 h), $P = 250$ MPa                                                                                      | homogeneous, NiAl matrix + Nb                                                                         | ~100 |
| 50 a/o Al + 15–30 vol.% TiB <sub>2</sub>                   | HPRS        | $T = 900^{\circ}\text{C}$ , $P = 3$ GPa                                                                                             | TiB <sub>2</sub> + NiAl + Ni <sub>3</sub> Al                                                          | ~99  |
| 50 a/o Al + 10 vol.% TiB <sub>2</sub>                      | HPRS        | $T = 900^{\circ}\text{C}$ , $P = 3$ GPa                                                                                             | TiB <sub>2</sub> + NiAl + Ni <sub>3</sub> Al                                                          | ~98  |
| 50 a/o Al + 15–30 vol.% TiB <sub>2</sub>                   | RHP         | $T = 1650^{\circ}\text{C}$ , $P = 20$ MPa, $t = 15$ min                                                                             | TiB <sub>2</sub> + NiAl + Ni <sub>3</sub> Al, Ni <sub>2</sub> B, Al <sub>2</sub> B, NiTi <sub>2</sub> | 100  |
| 50 a/o Al + 10 vol.% TiB <sub>2</sub>                      | RHP         | $T = 1650^{\circ}\text{C}$ , $P = 20$ MPa, $t = 30$ min                                                                             | TiB <sub>2</sub> + NiAl + Ni <sub>3</sub> Al, Ni <sub>2</sub> B, Al <sub>2</sub> B, NiTi <sub>2</sub> | 100  |

\* The a/o Al in the composition columns refers to the elemental powder composition of the powder making up the remaining volume of the compact. i.e. 25 a/o Al + 20 vol.% NiAl means the remaining elemental powder of 80 vol.% is mixed in the

|      |                                                                                                  |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TD   | theoretical density                                                                              |
| GD   | green density (% of theoretical)                                                                 |
| RSC  | reaction squeeze casting                                                                         |
| HPRS | High pressure reaction sintering                                                                 |
| HIP  | Hot isostatic pressing                                                                           |
| RHIP | reaction hot isostatic pressing                                                                  |
| SRS  | shock-induced reaction synthesis                                                                 |
| SHS  | self propagating high temperature synthesis                                                      |
| RS   | reaction synthesis                                                                               |
| CE   | cold extrusion of elemental powder                                                               |
| EC   | explosive compaction                                                                             |
| RI   | reaction infiltration                                                                            |
| PT   | pre-form temperature                                                                             |
| P    | pressure                                                                                         |
| R    | extrusion ratio                                                                                  |
| S    | extrusion speed                                                                                  |
| HERS | hot extrusion reaction synthesis                                                                 |
| BE   | binder assisted extrusion                                                                        |
| RSUC | reaction synthesis under compression                                                             |
| ET   | extrusion temperature                                                                            |
| PC   | pressure casting, similar to reactive ratio 25 at.% Al and 75 a/o Ni (excluding green porosity). |

## 1.9 Τεχνική Θερμικού Ψεκασμού Φλόγας

Οι βασικότερες τεχνικές θερμικού ψεκασμού είναι [112]:

- Ψεκασμός φλόγας (Flame Spraying, FS)
- Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος (Atmospheric Plasma Spraying, APS)
- Ψεκασμός πλάσματος υπό κενό (Vacuum Plasma Spraying, VPS)
- Ψεκασμός πλάσματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (Controlled Atmosphere Plasma Spraying, CAPS)
- Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας (High Velocity Oxy/Fuel, HVOF)
- Ψεκασμός με πυροκρότηση (Detonation Gun) και
- Ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο (Wire Arc Spraying, WAS)

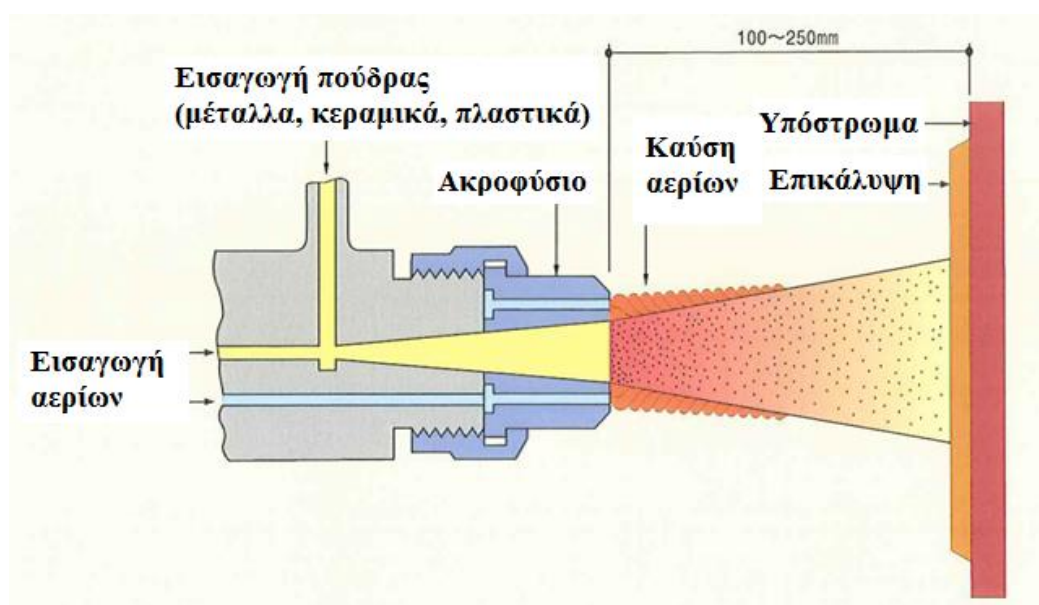
Στις περισσότερες τεχνικές ψεκασμού τα αέρια ή το πλάσμα είναι οι πηγές της θερμικής και κινητικής ενέργειας που θερμαίνει και προωθεί τα σωματίδια στο υπόστρωμα. Είναι δε περισσότερο διαδεδομένες ως τμήμα βιομηχανικού, παρά ως ερευνητικού, εξοπλισμού. Μία από αυτές είναι και ο ψεκασμός φλόγας. Είναι μία αρκετά διαδεδομένη μέθοδος θερμικού ψεκασμού για επισκευές διαφόρων εξαρτημάτων όμως δεν είναι διαδεδομένη στην έρευνα εξαιτίας της ύπαρξης των υπολοίπων μεθόδων θερμικού ψεκασμού που παράγουν επικαλύψεις υψηλής πυκνότητας. Ο ψεκασμός φλόγας είναι μία οικονομική μέθοδος, αφού είναι κατά κύριο λόγο φορητή και ο ψεκασμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν και μόνο χειριστή. Δεν υπάρχει κλειστό κύκλωμα ψύξης και δεν χρειάζεται τροφοδοσία ρεύματος. Το καύσιμό του αποτελείται κυρίως από 2 φιάλες: ασετυλίνης ( $C_2H_2$ ) και οξυγόνου ( $O_2$ ).

Η μέθοδος του ψεκασμού φλόγας χρησιμοποιεί για την τήξη του υλικού που θα σχηματίσει την επικάλυψη, τη θερμότητα που παράγεται από την καύση ενός αερίου καυσίμου. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο συμβατικό ψεκασμό φλόγας φθάνουν έως  $3200\text{ }^{\circ}C$ . Η αντίστοιχη θερμότητα πάντως, δε θεωρείται αρκετή για να παράγει μια καλή κεραμική επικάλυψη.

Ψεκασμός φλόγας είναι ο θερμικός ψεκασμός κατά τον οποίον το υλικό του ψεκασμού εισάγεται σε μια φλόγα, που προέρχεται συνήθως από την καύση ασετυλίνης και οξυγόνου, στην οποία και τήκεται. Η αρχή της μεθόδου φαίνεται στο **Σχήμα 1.4.1**.

Το αναλώσιμο υλικό, άρα και η επικάλυψη, μπορεί να είναι κεραμικό, κεραμομεταλλικό, μέταλλο, ακόμη και πλαστικό [112]. Ως πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν πούδρες αλλά και σύρματα ή ράβδοι, τα οποία εισέρχονται από το πίσω τμήμα του ακροφυσίου προς τη φλόγα, στην έξοδο αυτού [112]. Ο συμπιεσμένος αέρας μπορεί ή όχι να χρησιμοποιηθεί για να ατομοποιήσει το υλικό και για να το εξωθήσει στο υπόστρωμα. Το υλικό του ψεκασμού είναι είτε στην μορφή σύρματος είτε στην μορφή πούδρας. Ο όρος ψεκασμός φλόγας αναφέρεται σε διεργασία ψεκασμού καύσης / ανάφλεξης και διαχωρίζεται από τον όρο ψεκασμός πλάσματος. Η πρώτη ύλη τήκεται και τα σωματίδια – σταγονίδια επιταχύνονται προς την επιφάνεια του υποστρώματος από το αέριο ρεύμα και την φλόγα [113].

Η αναλογία οξυγόνου προς καύσιμη ύλη μπορεί να κυμαίνεται από 1:1 ως 1,1:1, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία εξόδου. Η θερμοκρασία της φλόγας κυμαίνεται από 3000 έως 3500 K και η ταχύτητα της είναι περίπου 100 m/sec. Η ροή και η πίεση του καύσιμου αερίου καθώς και του οξυγόνου εξαρτώνται από τον τύπο της συσκευής. Άρα κάθε υλικό που τήκεται ή ρευστοποιείται κατά τη θέρμανση και παράλληλα διατηρεί τη δομή και σύνθεσή του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ψεκασμού [113].

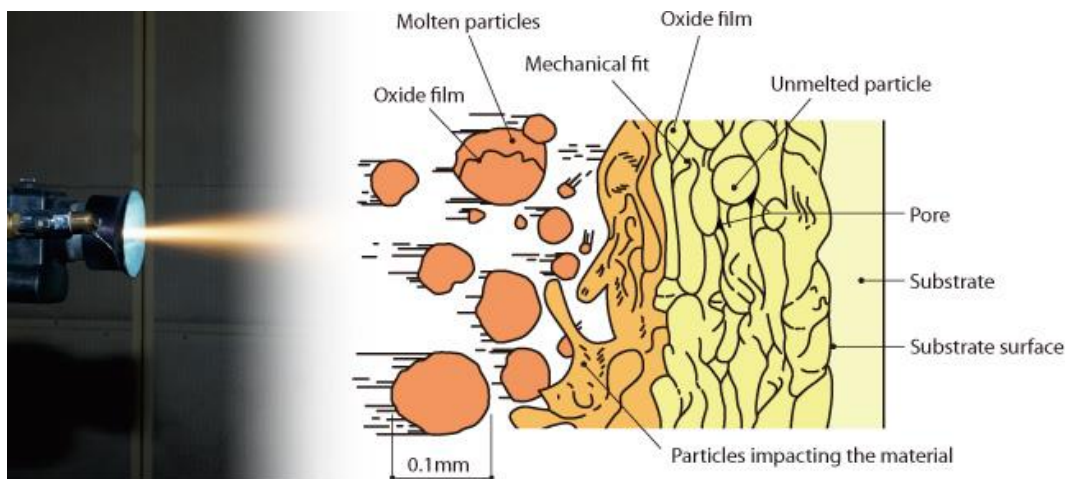


**Σχήμα I.4.1:** Σχηματική αναπαράσταση θερμικού ψεκασμού φλόγας με χρήση πούδρας[114].

Τα κύρια χαρακτηριστικά του ψεκασμού φλόγας είναι:

- ♦ Η απόσταση ψεκασμού κυμαίνεται από 120 έως 250 mm
- ♦ Η συνήθης γωνία ψεκασμού είναι  $90^\circ$  αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις διαφέρει λόγω του σχήματος του υποστρώματος
- ♦ Η ατμόσφαιρα ψεκασμού είναι αέρας
- ♦ Σε ορισμένες περιπτώσεις η επεξεργασία μετά το ψεκασμό περιλαμβάνει τήξη της επικάλυψης για βελτίωση της πυκνότητάς της και των δυνάμεων συνοχής

Γενικά κατά τον σχηματισμό της επικάλυψης στον θερμικό ψεκασμό, τα σταγονίδια (τα οποία είναι ουσιαστικά τα τηκόμενα σωματίδια κατά την πορεία τους προς το υπόστρωμα) προσκρούουν στην επιφάνεια και διαπλατύνονται λόγω της πρόσκρουσης, καλύπτοντας ένα τμήμα της επιφάνειας (**Σχήμα I.4.2**). Το σταγονίδιο μετά τη πρόσκρουσή του καλείται με τον αγγλικό όρο splat, δηλαδή στερεοποιημένο σταγονίδιο, λόγω της πλαστικής κατάστασης στην οποία βρίσκεται.



**Σχήμα I.4.2:** Σχηματισμός επικάλυψης κατά τον θερμικό ψεκασμό [115]

Το σύνολο των splat αφού ψυχθούν, σχηματίζουν την επικάλυψη, καθώς δημιουργούνται συνδετικοί δεσμοί μεταξύ τους, οι οποίοι είναι συνεκτικοί. Ο ρυθμός ψύξης υπολογίζεται ανά splat σε  $10^6$  K/s. Ο ταχύτατος αυτός ρυθμός ψύξης προσδίδει στις επικαλύψεις θερμικών ψεκασμών ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε σχέση με τις συμβατικές επικαλύψεις, όπως λιγότερα ελαττώματα στην επιφάνεια, ομοιομορφία κλπ

[116]. Η επικάλυψη συνδέεται με το υπόστρωμα με δεσμούς μηχανικής φύσεως και όχι με δεσμούς χημικής φύσεως όπως τα splat μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στην αμμοβολή που προηγείται του ψεκασμού και αυξάνει την τραχύτητα του υποστρώματος, επιτρέποντας στο υλικό της επικάλυψης να εισχωρήσει στις ανωμαλίες της επιφάνειας και να προσκολληθεί σε αυτή μετά την ψύξη του και στο γεγονός πως η θερμοκρασία εκεί σπάνια ξεπερνά τους 1500 °C. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού κάθε υπόστρωμα που δεν υφίσταται κάποιου είδους βλάβη από τις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες μπορεί να υποβληθεί σε ψεκασμό. Έτσι, σκληρά μέταλλα και κεραμικά μπορούν να επικαλύψουν ακόμη και υποστρώματα από θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (thermosetting). Επίσης, τα διαφορετικά επίπεδα του πορώδους και η ποσότητα των οξειδίων που περιέχεται στην επικάλυψη εξαρτώνται από την ταχύτητα των σωματιδίων και από το περιβάλλον ψεκασμού [117]. Η ταχύτητα των σωματιδίων επιδρά στο πορώδες και στο ποσοστό οξειδίων.

Το μέγεθος των σωματιδίων της πούδρας γενικά για τον θερμικό ψεκασμό, συνήθως, κυμαίνεται από 5 έως 100  $\mu\text{m}$ . Το σφαιρικό σχήμα είναι προτιμότερο, καθώς διευκολύνει τη ροή της πούδρας και μειώνει το ίχνος του ψεκασμού. Αυτό ισχύει για οποιονδήποτε τύπο όπλου θερμικού ψεκασμού. Ο ρυθμός τροφοδοσίας της πούδρας κυμαίνεται από 50 έως 100 g/min.

Η πρόσφυση της επικάλυψης μπορεί να φτάσει τα 60 MPa για σύρμα NiAl, ή ακόμα και τα 70 MPa για ορισμένα κράματα. Τυπικές τιμές κυμαίνονται στα 15 MPa για τις κεραμικές επικαλύψεις και στα 30 MPa για τα υπόλοιπα υλικά. Ανάλογα με το υλικό της επικάλυψης, οι τιμές της πυκνότητας μπορεί να διαφέρουν από 85 έως 98%, ενώ το πάχος μπορεί να είναι από 100 έως 2500  $\mu\text{m}$ . [113]

#### **I.10 Παραγωγή ενδομεταλλικών επικαλύψεων Ni-Al με τεχνικές θερμικού ψεκασμού**

Οι επικαλύψεις Ni-Al που παράγονται με θερμικό ψεκασμό είναι ευρέως γνωστές για την χρήση τους ως ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ του υποστρώματος και της κύριας επικάλυψης εξαιτίας της εξαιρετικής πρόσφυσής τους. Εμφανίζουν επίσης εξαιρετική αντίσταση στην οξείδωση και στην τριβή σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ενδιάμεσες



επικαλύψεις Ni-Al αυξάνουν την αντίσταση στην οξείδωση των TBCs (Thermal Barrier Coatings) [118]. Δεν χρησιμοποιούνται συνήθως για την προστασία από τη διάβρωση σε υδατικά περιβάλλοντα. Οι ιδιότητες και η μικροδομή των επικαλύψεων Ni-Al διαφέρουν ανάλογα με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού που χρησιμοποιείται, τις παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού καθώς και την μορφή της πρώτης ύλης (πούδρες, σύρματα, κ.λ.π.). [119-123].

Οι τυπικές συνθέσεις που χρησιμοποιούνται στην αγορά σε μορφή πούδρας είναι οι Ni-4.5Al, Ni-5Al, Ni-18Al και Ni-20Al. Οι πούδρες μπορεί να είναι σύνθετες ή προ-κραματοποιημένες. Οι Ni-4.5 Al και Ni-5Al είναι σύνθετες πούδρες και αποτελούνται από ένα πυρήνα Ni και ένα εξωτερικό στρώμα Al, ενώ η Ni-20Al είναι πυρήνας Al με εξωτερικό στρώμα Ni. Οι προ-κραματοποιημένες πούδρες παρασκευάζονται με αέρια ή υγρή κατακερμάτιση σε νερό. Οι πούδρες του Ni και του Al μπορούν επίσης να αναμιχθούν με λειοτρίβηση ή ακόμη και να ψεκάζονται χωριστά. Αυτή η μορφή του ψεκασμού με αντίδραση των υλικών μέσα στην φλόγα έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή επικαλύψεων Ni-Al. Έχει βρεθεί πως με τον ψεκασμό κονιοποιημένης πούδρας Ni-5Al παράγεται μία επικάλυψη που αποτελείται από φάσεις Ni, NiO και  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η σύνθετη πούδρα Ni-20Al παράγει τις ίδιες φάσεις ενώ εντοπίζονται και ίχνη της ενδομεταλλικής ένωσης NiAl. Ο Kozerski [124] σημειώνει ότι οι φάσεις που σχηματίζονται με τον θερμικό ψεκασμό μεταξύ του Ni και του Al είναι μεταβλητές. Η επίδραση του φωσφόρου (P) επηρεάζει την οξείδωση του Ni κατά τη διάρκεια του ψεκασμού πλάσματος του Ni-Al. Οι επικαλύψεις Ni-30Al βρέθηκαν να περιέχουν πολλά οξείδια (NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, και  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η προσθήκη 4% P απομακρύνει τα οξείδια του NiO και το σπινέλιο NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Συγκρίνοντας τις μικροδομές επικαλύψεων ψεκασμένες με ψεκασμό πλάσματος των δύο πουδρών, της σύνθετης Ni-4.5Al και της προ-κραματοποιημένης Ni-5Al, η αναλογία της  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι υψηλότερη στις επικαλύψεις που παρασκευάζονται από προ-κραματοποιημένη πούδρα ενώ το ποσοστό του NiO ήταν μικρότερο. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού. Οι επικαλύψεις με προ-κραματοποιημένες πούδρες παρουσιάζουν χαμηλότερο πορώδες, ενώ και στις 2 περιπτώσεις το πορώδες αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού. Η αντοχή πρόσφυσης είναι υψηλότερη για την προ-κραματοποιημένη Ni-5Al. Χρησιμοποιώντας 2

διαφορετικές μεθόδους θερμικού ψεκασμού, ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος και ψεκασμό πλάσματος υπό κενό, διαπιστώνεται ότι τα σχηματιζόμενα οξειδία είναι περισσότερα στον ατμοσφαιρικό ψεκασμό, ενώ χρησιμοποιώντας σύνθετα σωματίδια Ni-5Al (και όχι προ-κραματοποιημένα) παρατηρείται σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al μόνο στην περίπτωση του κενού. [119-120]

Η χρήση των επικαλύψεων Ni-Al σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως για την ασφαλή χρήση σε σωλήνες εναλλακτών θερμότητας, προϋποθέτει καλή αντίσταση στην διάβρωση και την οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες και καλή ολκιμότητα. Όπως και άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις, οι ενώσεις Ni-Al είναι σκληρά και εύθραυστα υλικά. Ως εκ τούτου, η παρουσία της ενδομεταλλικής ένωσης NiAl στις επικαλύψεις μειώνει την ολκιμότητα. Η παρουσία πόρων που μπορούν να συγκεντρώνουν παραμένουσες τάσεις και τα οξειδία παρέχουν διαδρομές στη διάδοση των ρωγμών. Σε συνδυασμό λοιπόν με τη χαμηλή ολκιμότητα αυξάνουν προφανώς τον κίνδυνο αστοχίας της επικάλυψης κατά τη διάρκεια της θερμικής διαστολής. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί μόνο αν δεν υπόκεινται σε πλαστική παραμόρφωση οι εν λόγω επικαλύψεις. Εναλλακτική λύση περιλαμβάνει η προσθήκη κραματικών στοιχείων για τη βελτίωση της ολκιμότητας. Ωστόσο, αυτά δεν μπορούν να έχουν πάντα την επιθυμητή αποτελεσματικότητα. Η ανόπτηση των επικαλύψεων είναι ένας πιθανός τρόπος αύξησης της ολκιμότητας, αλλά δεν είναι πρακτικός σε πολλές περιπτώσεις, όπως για την επένδυση των σωλήνων ενός εναλλάκτη θερμότητας [121-123]. Το βόριο έχει βρεθεί ότι αυξάνει την ολκιμότητα του Ni<sub>3</sub>Al [125], αλλά όχι του NiAl.

Οι Zhu et al. [126] έδειξαν ότι η προσθήκη Cr (ή Mo), σε σύνθετες επικαλύψεις NiAl, βελτιώνει τις μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αρχικές σύνθετες πούδρες παράχθηκαν με SHS, ενώ στη συνέχεια οι επικαλύψεις δημιουργήθηκαν υπό κενό και υπό πίεση 35MPa σε πρέσα στους 1300 °C. Επιπλέον, η προσθήκη των οξειδίων ZnO και CuO στην μεταλλική μήτρα NiAl ενισχύει την αντίσταση στη φθορά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι επικαλύψεις NiAl που περιέχουν CeO<sub>2</sub> και Cr παρουσιάζουν υψηλότερη σκληρότητα και βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας από τις απλές. Η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας των επικαλύψεων NiAl μειώνονται μετά από ενανθράκωση σε υψηλή θερμοκρασία [127]. Η επίδραση του CeO<sub>2</sub> και του Cr ως πρόσθετα μειώνει την

παρουσία ρωγμών και του πορώδους, ενώ αυξάνει τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με τις καθарές ενδομεταλλικές επικαλύψεις NiAl. Λόγω της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων και της δομικής ακεραιότητας, οι ενδομεταλλικές επικαλύψεις NiAl που περιέχουν  $\text{CeO}_2$  και Cr τείνουν να παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στην αντίσταση της εργοδιάβρωσης σε σύγκριση με εκείνη του καθαρού NiAl. [128-130]

Η επικάλυψη NiAl με προσθήκη 40%wt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ψεκασμένη με HVOF παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση σε θερμικά σοκ και υψηλή αντίσταση σε εργοδιάβρωση με αμμοβολή (erosion), ιδιαίτερα σε υψηλές γωνίες κρούσης και υψηλές θερμοκρασίες. Η επικάλυψη NiAl-40 $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει μεγαλύτερη αντίσταση σε εργοδιάβρωση με αμμοβολή σε σύγκριση με επικαλύψεις καρβιδίου του χρωμίου. [131]

Ο Movahedi [132-133] παρασκεύασε επικαλύψεις με θερμικό ψεκασμό χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ένα νανοσύνθετο μίγμα κόνεων NiAl με 15% κατά βάρος  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ . Αυτές οι πούδρες παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας υψηλής και χαμηλής ενέργειας μηχανική άλεση των πουδρών Ni, Al με προσθήκη μείγματος νανοσωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ , όπου στη συνέχεια ψεκάστηκαν με 2 διαφορετικές τεχνικές θερμικού ψεκασμού, με ψεκασμό υψηλής ταχύτητας (HVOF) και ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος (APS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο σχηματισμός της ενδομεταλλικής φάσης NiAl εμφανίζεται μετά από 8 ώρες άλεσης υψηλής ενέργειας, ενώ χρησιμοποιώντας άλεση χαμηλής ενέργειας, η πούδρα περιείχε μόνο την φάση α-Ni και κανένα ίχνος ενδομεταλλικών φάσεων ακόμη και μετά από 25 ώρες άλεση. Παρόλα αυτά, μετά από ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος της πούδρας με άλεση χαμηλής ενέργειας σχηματίστηκε φάση NiAl στην τελική επικάλυψη. Και στις δύο επικαλύψεις φαίνεται πως τα νανοσωματίδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  βρίσκονται στα όρια των κόκκων των επικαλύψεων εμποδίζοντας την ανάπτυξη των κόκκων κατά το θερμικό ψεκασμό και τη διάδοση των ρωγμών.

Εκτός από την προσθήκη κραματικών στοιχείων και την ενίσχυση της δεύτερης φάσης, είναι γνωστό ότι εύθραυστα υλικά, όπως οι ενδομεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν βελτιωμένη ολκιμότητα και αντίσταση στην διάδοση ρωγμών όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους μειώνεται σε κλίμακα νανομέτρων [134]. Μία από τις πιθανές προσεγγίσεις για την παρασκευή νανοκρυσταλλικής ενδομεταλλικής ένωσης Ni-Al σε

μορφή πούδρας είναι η μηχανική κραματοποίηση στοιχειακών κόνεων Ni και Al [135-137]. Η πούδρα που παρασκευάζεται με μηχανική κραματοποίηση μπορεί να εναποτίθεται στις επιφάνειες των μηχανικών εξαρτημάτων χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές συμπεριλαμβανομένης της επίστρωσης με λέιζερ και τις διαδικασίες θερμικού ψεκασμού. Οι Yu et al. [138] συνέθεσαν με λέιζερ επιτυχώς επικαλύψεις με καθαρή και μοναδική φάση την NiAl χρησιμοποιώντας πούδρα κράματος 50%Ni-50%Al (%at.). Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σε επικαλύψεις Ni-Al με θερμικό ψεκασμό HVOF [139-143].

Είναι γνωστό πως κατά τον θερμικό ψεκασμό της σύνθετης πούδρας Ni-Al (όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα) πραγματοποιούνται εξώθερμες αντιδράσεις παράγοντας ενδομεταλλικές ενώσεις μεταξύ του Ni και του Al. Τα ποσοστά των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων είναι μικρά καθώς οι σύνθετες πούδρες αποτελούνται από ένα πυρήνα Ni και ένα λεπτό εξωτερικό στρώμα Al. Αυτό συμβαίνει διότι για την σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al τα σωματίδια του Al και του Ni πρέπει να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους ώστε να πραγματοποιηθεί εξώθερμη αντίδραση. Επιπλέον χρησιμοποιώντας σύνθετες πούδρες δεν μπορούν να μεταβληθούν τα ποσοστά των διαφορετικών ενδομεταλλικών ενώσεων που σχηματίζονται.

Οι περισσότερες μελέτες που αφορούν την σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού πλάσματος (διότι μόνο με ψεκασμό πλάσματος έχει γίνει προσπάθεια σύνθεσης κραμάτων εν πτήση) χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη είτε σύνθετες πούδρες είτε μετά από μηχανική-χημική ανάμιξη σε μύλο λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας (high energy ball milling). Κατά την διαδικασία αυτή οι πούδρες μπορούν είτε να προ-κραματοποιηθούν ολικώς ή μερικώς είτε να γίνει ενεργοποίηση της πούδρας (defect structure) ώστε η αντίδραση να πραγματοποιηθεί ταχύτερα. [124, 144-145]

Μελέτες για την επίτευξη της σύνθεσης ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με την χρήση καθαρών κόνεων Ni+Al με θερμικό ψεκασμό πλάσματος (reactive plasma spraying-RPS) υπό κενό έχει δείξει πως το ποσοστό των σχηματιζόμενων ενώσεων παραμένει χαμηλό ενώ για την αύξηση του ποσοστού αυτού προστίθεται στο αρχικό μίγμα της πούδρας ένα μέρος από προ-κραματοποιημένη πούδρα. Η προσθήκη της προ-κραματοποιημένης πούδρας μειώνει τα στάδια της σειράς των αντιδράσεων για τον

σχηματισμό των επιθυμητών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% της συνολικής μάζας της επικάλυψης. Η επιλογή του θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό γίνεται εξαιτίας της απουσίας του οξυγόνου κατά τον ψεκασμό και την αποφυγή σχηματισμού οξειδίων στην επικάλυψη. [146]

### **I.11 Σύνθεση άλλων επικαλύψεων κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού**

Εκτός από σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού πλάσματος (reactive plasma spraying-RPS) τελευταία γίνονται προσπάθειες για σύνθεση άλλων υλικών. Οι επικαλύψεις Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν ευθραυστότητα σε υψηλά φορτία καθώς διαδίδονται εύκολα οι ρωγματώσεις εξαιτίας της δημιουργίας παραμενουσών τάσεων κατά την διαδικασία του θερμικού ψεκασμού. Έτσι, μια εφικτή λύση είναι η χρήση μεταλλικών πρόσθετων με καλή ολκιμότητα για να ενσωματωθούν με την κεραμική μήτρα [147] για τη βελτίωση της μικροδομής και της ευθραυστότητας της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επικάλυψης. Ένα ακόμη εύκολο σύστημα που μπορεί να αντιδράσει εν πτήση στην φλόγα θερμικού ψεκασμού πλάσματος είναι το Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Για την παραγωγή της επικάλυψης του σύνθετου Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη συσσωματωμένη πούδρα Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η συσσωμάτωση πραγματοποιείται με τη χρήση πολυβινιλικής αλκοόλης (PVA), ενώ το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 20 έως 65μm. Η σύνθετη επικάλυψη παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ανθεκτικότητα και αντοχή στη φθορά από ό,τι η συμβατική επικάλυψη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [148-150]

Η προσθήκη του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνει την σκληρότητα και την αντοχή στη φθορά της σύνθετης επικάλυψης FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr (που ψεκάζονται με μίγμα πούδρας Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε σύγκριση με εκείνα της σύνθετης επίστρωσης Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [151]

Γενικά, οι διεργασίες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων εν πτήση κατά την διάρκεια του ψεκασμού πλάσματος (RPS) χωρίζεται κυρίως σε δύο είδη. Στον πρώτο τρόπο διεργασιών, τα μεταλλικά σωματίδια της πούδρας αντιδρούν με τα αέρια του ψεκασμού για τη σύνθεση επικαλύψεων νιτριδίων ή καρβονιτριδίων [152-155] με μια χημική αντίδραση αερίου-στερεού. Στο δεύτερο είδος διεργασιών γίνεται μια εξώθερμη

αντίδραση στερεού-στερεού μεταξύ των διαφορετικών κόνεων, όπως των TiAl, TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>-TiC, TiN [156-157] κλπ. (διαδικασία RPS, Reactive Plasma Spraying).

### **I.12 Αντίσταση στην διάβρωση των επικαλύψεων Ni-Al**

Η εφαρμογή των επικαλύψεων NiAl σε μέταλλα και κράματα έχει ευεργετική επίδραση στην υψηλή απόδοση θερμοκρασίας των λεβήτων και αεριοστρόβιλους που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις Ni-Al είναι γνωστό ότι διαθέτουν σε υψηλή θερμοκρασία καλή μηχανική αντοχή, καθώς και τη δυνατότητα βελτίωσης αντίστασης στην οξείδωση και στη διάβρωση σχηματίζοντας ένα προστατευτικό εξωτερικό φιλμ αλουμίνιας [158].

Πολλά κράματα είναι επιρρεπή σε επιταχυνόμενη οξείδωση όταν οι επιφάνειές τους καλύπτονται από ένα λεπτό κρυσταλλικό φιλμ άλατος σε οξειδωτική ατμόσφαιρα αερίου (θερμή διάβρωση). Στη θερμή διάβρωση σε διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, τα μέταλλα και τα κράματα υποβάλλονται σε αποδόμηση σε πολύ υψηλότερα ποσοστά από ό, τι στην αέρια οξείδωση, αφού το προστατευτικό οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια της επικάλυψης είναι πορώδες και τα σουλφίδια εισχωρούν στο υπόστρωμα [158].

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για να βελτιωθεί η προστατευτική ικανότητα των επικαλύψεων NiAl. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται από την ικανότητα της επικάλυψης NiAl να παρέχει αλουμίνιο για την διατήρηση του επιφανειακού φιλμ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιστεύεται ότι η προσθήκη στοιχείων όπως Pt, Ir και Pd και σε κάποιο βαθμό και το Rh μπορούν να αυξήσουν τη σταθερότητα της β-NiAl φάσης [159]. Η προσθήκη του βορίου σε επικαλύψεις NiAl σε υπόστρωμα χάλυβα χαμηλής κραμάτωσης αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση στην αέρια οξείδωση [160] και το ίδιο συμβαίνει και με την προσθήκη της ύττριας (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [161].

Η προσθήκη Fe στο κράμα NiAl σε διάλυμα 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, RT αυξάνει την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $I_{\text{corr}}$ ) για ποσοστά 15 και 18% Fe, εκτός από την προσθήκη 20% Fe, η οποία μειώνει το  $I_{\text{corr}}$  μόνο για μεγάλα χρονικά διαστήματα έκθεσης. Η μελέτη της μικροδομής του κράματος μετά την διάβρωση έδειξε σχηματισμό μικρο γαλβανικών κελιών μεταξύ της ένωσης NiAl και του Fe, εξαιτίας της προσθήκης του Fe. [162]

Η προσθήκη του Co στην επικάλυψη NiAl παρουσία  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  θα μπορούσε να προωθήσει τη δημιουργία ενός προστατευτικού φιλμ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην επικάλυψη και να συγκρατεί την διάχυση του θείου προς το εσωτερικό της επικάλυψης. [163]

Μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση των διμεταλλικών κραμάτων NiAl με μηχανική άλεση και με προσθήκες του Mo, Ga και Fe έδειξε πως σε διάλυμα 0.5M NaCl τα κράματα Al-42Ni + 6Fe και Al-40Ni + 6Fe + 2Mo παρουσιάζουν την καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Το υψηλότερο ποσοστό διάβρωσης παρατηρείται στο κράμα Al-39Ni + 6Fe + 6Mo (μεγαλύτερο από το κράμα NiAl). Σε διάλυμα 0.5M NaOH το κράμα Al-41Ni + 6Mo παρουσίασε την μικρότερη αντίσταση σε διάβρωση, ενώ την καλύτερη επίδοση ως προς τη διάβρωση παρουσίασαν στα κράματα με προσθήκη 6%Ga, ακολουθούμενη από κράματα που περιέχουν 6Fe + 2Ga ή /και 2Mo + 2Ga. Γενικά, η προσθήκη 6%Mo στα κράματα NiAl μειώνει την αντίσταση στη διάβρωση σε αυτά τα περιβάλλοντα. [164]

Πολλοί ερευνητές κατευθύνουν την προσοχή τους προς τις ενδομεταλλικές ενώσεις (TiAl, NiAl), διότι αναμένεται να είναι υποψήφιες για ένα νέο εναλλακτικό δομικό υλικό σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας. Κατά τη διάβρωση σε υψηλή θερμοκρασία, συμβαίνει απώλεια του Al από την επικάλυψη NiAl λόγω διάχυσης και σχηματισμού του επιφανειακού φιλμ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Μόλις το ποσοστό του Al μειωθεί κάτω από το ελάχιστο επίπεδο που είναι απαραίτητο για τον σχηματισμό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , η διάβρωση εισχωρεί προς το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την καθίζηση των φάσεων και της ψαθυροποίησής τους [159,161].

### **1.13 Στόχος της παρούσας εργασίας (μεθόδος CAFSY)**

Στόχος, λοιπόν, της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al με τη νέα μέθοδο CAFSY (Combustion-Assisted Flame Spraying). Κατά την διαδικασία αυτή η σύνθεση των κραμάτων γίνεται εν πτήση κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού μέσα σε ελάχιστο χρόνο και συνδυάζει δύο διαφορετικές μεθόδους, την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (SHS- Self propagating High temperature Synthesis) και τον θερμικό ψεκασμό φλόγας (FS- Flame Spraying). Είναι η πρώτη φορά που γίνεται σύνθεση εν πτήση σε φλόγα οξυγόνου-ασετυλίνης. Μέχρι σήμερα έχει πραγματοποιηθεί σύνθεση εν πτήση μόνο σε θερμικό ψεκασμό πλάσματος

εξαιτίας της υψηλής του θερμοκρασίας. Επιπλέον οι πούδρες που χρησιμοποιούνται είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων ( $<20\ \mu\text{m}$ ). Επιλέγονται συνήθως πούδρες με μικρή κοκκομετρία ώστε να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για την αντίδραση μεταξύ τους. Επιπλέον, συνήθως οι πούδρες συσσωματώνονται ( $<70\ \mu\text{m}$ ), ώστε τα διαφορετικά σωματίδια να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Η μικρή κοκκομετρία της πούδρας, η μέθοδος της δημιουργίας συσσωματωμάτων καθώς και η μέθοδος του θερμικού ψεκασμού πλάσματος αυξάνουν σημαντικά το κόστος παραγωγής μίας σύνθετης επικάλυψης. Από την άλλη η μέθοδος ψεκασμού φλόγας είναι μία οικονομική και φορητή μέθοδος σύνθεσης υλικών χρησιμοποιώντας καθαρές συμβατικές πούδρες (με κοκκομετρία  $40\text{-}250\ \mu\text{m}$ ). Εδώ γίνεται η πρώτη προσπάθεια για σύνθεση εν πτήση της ενδομεταλλικής ένωσης Ni-Al χρησιμοποιώντας καθαρές συμβατικές πούδρες Ni και Al. Η επιλογή του συστήματος Ni+Al έγινε διότι οι ενδομεταλλικές ενώσεις Ni-Al (και κυρίως οι NiAl και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία ως συνδετικό μέσο μεταξύ του υποστρώματος και της τελικής επικάλυψης καθώς και για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη αυτή ανοίγει τον δρόμο για την σύνθεση και άλλων υλικών με την μέθοδο CAFSY με την προϋπόθεση ότι μπορούν να αντιδράσουν εξώθερμα.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου CAFSY σε σχέση με τον ψεκασμό πλάσματος και τις άλλες υπάρχουσες τεχνικές παρασκευής επικαλύψεων ενδομεταλλικών ενώσεων είναι η αύξηση της διαθέσιμης ενέργειας ψεκασμού, το χαμηλό κόστος της παραγωγής επικαλύψεων με τη μέθοδο αυτή αφού χρησιμοποιούνται κοινές πούδρες Ni και Al του εμπορίου και όχι ειδικές πούδρες σφαιροειδούς μορφής, ειδικές για τον θερμικό ψεκασμό, ούτε βεβαίως και ειδικές – πολύ ακριβές – πούδρες ενδομεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον η μέθοδος αυτή είναι μία φορητή μέθοδος και μπορεί να πραγματοποιηθεί ψεκασμός επί-τόπου. Τέλος μεταβάλλοντας την σύσταση της αρχικής πούδρας καθώς και τις συνθήκες ψεκασμού είναι δυνατόν να παραχθούν επικαλύψεις με διαφορετική σύσταση στις παραγόμενες ενδομεταλλικές ενώσεις, ενώ με άλλες μεθόδους οι πούδρες πρέπει να περιέχουν την επιθυμητή αναλογία των ενδομεταλλικών ενώσεων πριν τον ψεκασμό. Η ευελιξία αυτή μπορεί να δώσει διαφορετικής σύστασης επικαλύψεις κατάλληλες για την εκάστοτε εφαρμογή.



## **ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### II.1 Υλικά

#### II.1.1 Υλικά υποστρώματος

Ως υπόστρωμα, για την εναπόθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων  $Ni_xAl_y$ , χρησιμοποιήθηκε ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας 304L και το Al 7075 T6. Στον **Πίνακα 2.1** που ακολουθεί παρουσιάζονται τα στοιχεία κραμάτωσης και οι περιεκτικότητες αυτών στα κράματα. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στους ψεκασμούς είχαν διαστάσεις 50x40x4mm. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες AISI-SAE 304L περιέχουν πολύ λίγο άνθρακα ( $< 0,03\%$ ), και συγκολλούνται πιο εύκολα. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να εκτεθούν συνεχόμενα είναι περίπου  $899^{\circ}C$  [165]. Το κράμα του αλουμινίου 7075 T6 παρουσιάζει καλή αντοχή, συγκρίσιμη με πολλούς χάλυβες, ενώ εμφανίζει καλή αντοχή σε κόπωση και καλή μηχανική επεξεργασία, αλλά έχει μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με πολλά άλλα κράματα Al. Ως T6 ορίζεται η θερμική επεξεργασία γήρανσης, η οποία περιλαμβάνει 3 στάδια (ομογενοποίηση στους  $450^{\circ}C$  για 8-12 ώρες, βαφή και επαναφορά στους  $120^{\circ}C$  για 24 ώρες). Το κράμα Al 7075 συχνά χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στα μέσα μεταφοράς, συμπεριλαμβανομένων των θαλάσσιων, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροπορίας, εξαιτίας της υψηλής αντοχής του σε αναλογία με την πυκνότητά του. Επιπλέον χρησιμοποιείται σε εξοπλισμό αναρρίχησης, σε εξαρτήματα ποδηλάτων και σε ατράκτους ανεμόπτερων. [166-167]

**Πίνακας 2.1.** Ονομαστική χημική σύσταση του ανοξείδωτου χάλυβα 304L και του Al 7075.

| S.S. 304L               | Fe       | C            | Mn           | P             | S             | Si           | Cr            | Ni           | N            |
|-------------------------|----------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Περιεκτικότητα<br>%κ.β. | υπόλοιπο | 0.03<br>μεγ. | 2.00<br>μεγ. | 0.045<br>max. | 0.030<br>max. | 0.75<br>max. | 18.0-<br>20.0 | 8.0-<br>12.0 | 0.10<br>max. |

| Al 7075 T6              | Al       | Cu          | Cr            | Fe  | Mg          | Mn  | Si  | Ti  | Zn          | Other |
|-------------------------|----------|-------------|---------------|-----|-------------|-----|-----|-----|-------------|-------|
| Περιεκτικότητα<br>%κ.β. | υπόλοιπο | 1.2-<br>2.0 | 0.18-<br>0.28 | 0.5 | 2.1-<br>2.9 | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 5.1-<br>6.1 | 0.15* |

\*Το σύνολο των υπολοίπων κραματικών στοιχείων. Δεν προσμετρώνται στοιχεία που περιέχονται σε ποσοστό μικρότερο του 0.05 κ.β. %.

Η προετοιμασία των υποστρωμάτων περιλαμβάνει αρχικά την αμμοβολή τους σε μηχανήμα κλειστού κυκλώματος της εταιρίας Guyson με α-αλούμινα μεγέθους 20 mesh<sup>1</sup> [168] με πίεση αέρος 10 bar. Η αμμοβολή εφαρμόζεται για την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των δοκιμών, έτσι ώστε να βελτιωθεί η προσκόλληση των εναποτιθέμενων τηγμένων σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι τη μηχανική πρόσφυση επικάλυψης-υποστρώματος. Η αρχική επιφανειακή τραχύτητα του προς ψεκασμό ανοξείδωτου χάλυβα είναι περίπου 2  $\mu\text{m}$  ( $R_a = 2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ) και αυξάνεται σε περίπου 10  $\mu\text{m}$  μετά την αμμοβολή [112, 169]. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένα στάδιο καθαρισμού του υποστρώματος σε ακετόνη με χρήση λουτρού υπερήχων για 5 λεπτά. Με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η απομάκρυνση ακαθαρσιών, λιπών αλλά και εμφυτευμένων σωματιδίων εξαιτίας της αμμοβολής από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η παρουσία αυτών είναι γνωστό ότι υποβαθμίζει το βαθμό πρόσφυσης της επικάλυψης.

### II.2 Πούδρες ψεκασμού

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές πούδρες ψεκασμού, μία νικελίου και 2 αλουμινίου. Τα στοιχεία των πουδρών, σύμφωνα με τους κατασκευαστές, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.2**. Η πούδρα του νικελίου χαρακτηρίζεται ως μία συμβατική πούδρα θερμικού ψεκασμού, αφού χρησιμοποιείται αποκλειστικά για θερμικό ψεκασμό, ενώ οι δύο διαφορετικές πούδρες αλουμινίου είναι ευρείας χρήσης.

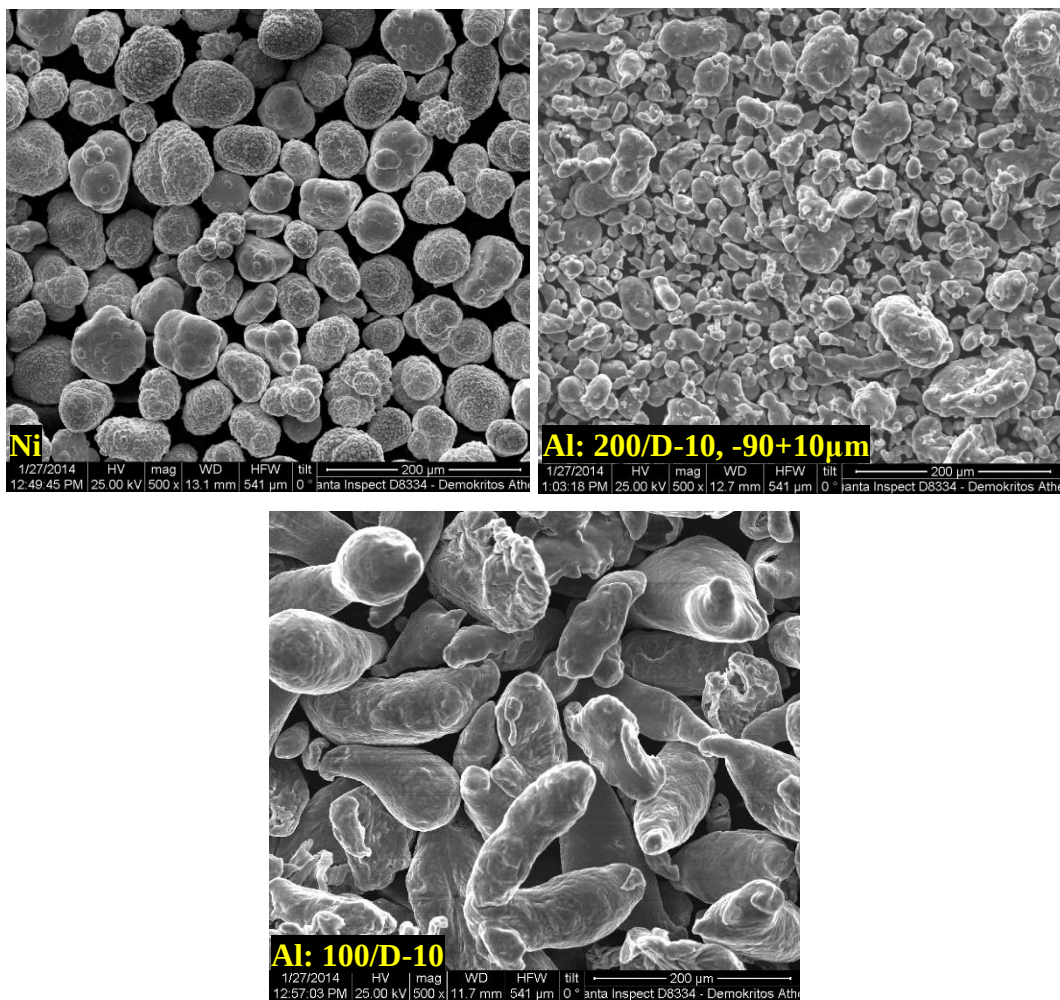
---

<sup>1</sup> Αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική διάσταση λίγο μικρότερη από 1 mm

**Πίνακας 2.2** Στοιχεία πουδρών ψεκασμού

| Πούδρα ψεκασμού                                    | Κοκκομετρία (μm)        | Παρασκευαστής   | Χημική σύσταση (%κ.β.)                                                          |
|----------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Sulzer Metco 56C-NS<br>(Καθίζησης/<br>σφαιροειδής) | -75+45                  | Sulzer Metco    | <u>Ni: 99.5%</u><br>Άλλα (B, C, Co, Cu, Fe, S): 0.5%                            |
| 200/D-10<br>(αέριας<br>κατακερμάτισης)             | -90+5<br>-60+50<br>50+5 | ALPOCO Ltd (UK) | <u>Al: 99.7%</u><br>Άλλα (Fe, Si, Cu, Mn, Pb, Mg, Zn, Ni, Ti, Zr, Cr, Ga): 0,3% |
| 100/D-10<br>(αέριας<br>κατακερμάτισης)             | -100+75                 | ALPOCO Ltd (UK) | <u>Al: 99.7%</u><br>Άλλα (Fe, Si, Cu, Mn, Pb, Mg, Zn, Ni, Ti, Zr, Cr, Ga): 0,3% |

Όπως φαίνεται και από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα Π.2.1**), η πούδρα Ni είναι σφαιροειδούς μορφής ενώ οι πούδρες Al είναι επιμήκους σχήματος. Η μορφολογία τους οφείλεται στον τρόπο παρασκευής τους. Ο σκοπός του διαχωρισμού της κοκκομετρίας της πούδρας 200D-10 πραγματοποιήθηκε για την μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας του αλουμινίου στην παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων  $Ni_xAl_y$  κατά τον θερμικό ψεκασμό.

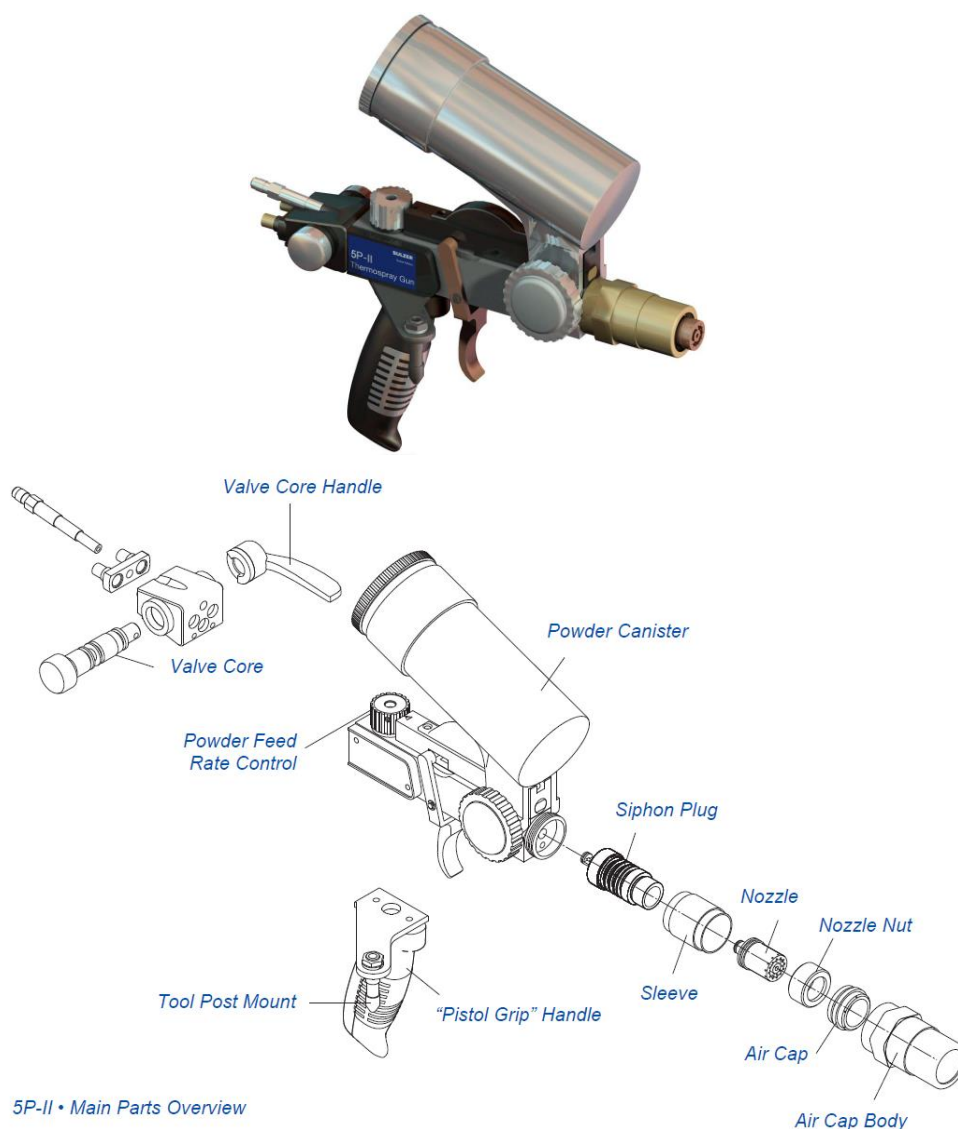


**Εικόνα II.2.1.** Μορφολογία αρχικών πουδρών Ni και Al (200/D-10 -90+10μm, 100/D-10), εικόνες SEM (x500).

### II.3 Όπλο θερμικού ψεκασμού φλόγας 5P-II [170]

Το όπλο θερμικού ψεκασμού φλόγας 5P-II (**Σχήμα II.3.1**) της εταιρίας Sulzer Metco είναι ένα πολύ οικονομικό, εύελκτο και χειροκίνητο (όταν χρειάζεται), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εφαρμόσει επιστρώσεις για μια ποικιλία εφαρμογών, όπως επισκευές επιφανειών, αποκατάσταση διαστάσεων, προστασία από τη διάβρωση και αντοχή στη φθορά. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιεί αποκλειστικά πούδρες. Το όπλο είναι κατάλληλο για όλες τις χρήσεις, δεδομένου ότι μπορεί εφαρμόσει μια ευρεία ποικιλία υλικών επικάλυψης όπως μέταλλα, κράματα, κεραμικά υλικά, υλικά με δυνατότητα σύνδεσης και συμβατικών υλικά όπως χάλυβα, ανοξείδωτο χάλυβα, ορείχαλκο, κράματα

αλουμινίου και νικελίου. Ο απλός ελαφρύς σχεδιασμός του για χειροκίνητη χρήση και η μεγάλη του ποικιλία σε υλικά τροφοδοσίας το καθιστά ως μία οικονομική και εύκολη λύση.



**Σχήμα Π.3.1.** Σχηματική αναπαράσταση του όπλου 5P-II και των επιμέρους μερών του [170].

Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως καύσιμο αέριο χρησιμοποιείται ασετυλίνη (γενικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και υδρογόνο). Οι προδιαγραφές ψεκασμού του όπλου δίνονται στον **Πίνακα 2.3**.

**Πίνακας 2.3.** Προδιαγραφές αερίων κατά τον ψεκασμό με το όπλο 5P-II.

|                           | Αέριο                                    | Παροχή                                  |
|---------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Καύσιμο                   | Ασετυλίνη, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 13.5 – 31.5 NLPM*                       |
| Οξειδωτικό                | Οξυγόνο, O <sub>2</sub>                  | 20 – 45 NLPM                            |
| Εναλλακτικό<br>οξειδωτικό | Πεπιεσμένος αέρας                        | 0.85 m <sup>3</sup> /min στα 4.5<br>bar |

\*Nominal Litres per minute

#### Π.4 Διεξαγωγή Θερμικών Ψεκασμών Φλόγας (Flame Spraying)

Οι θερμικοί ψεκασμοί φλόγας πραγματοποιήθηκαν στην εταιρία ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε. Η επί-τόπου παραγωγή ενδομεταλλικών επικαλύψεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al κατά το θερμικό ψεκασμό οξυ-ασετυλινικής φλόγας με τη χρήση μόνο απλών μεταλλικών πούδρων Ni και Al που αντιδρούν εξώθερμα μέσα στη φλόγα είναι μία πρωτοπόρος ιδέα που δεν έχει δοκιμαστεί ούτε σε βιομηχανικό ούτε σε ερευνητικό επίπεδο. Η εξώθερμη αντίδραση μάλιστα αυξάνει την διαθέσιμη ενέργεια μειώνοντας το χρόνο τήξης (και αντίδρασης) των μειγμάτων Ni και Al, δημιουργώντας εύκολα τις ζητούμενες ενδομεταλλικές ενώσεις, όπως παρουσιάζεται στην παρούσα μελέτη. Για το λόγο αυτό ονομάστηκε «CAFSY» από τη Αγγλική φράση «Combustion-Assisted Flame Spraying» (Ψεκασμός φλόγας με υποβοήθηση καύσης).

Εκτός όμως από την αύξηση της διαθέσιμης ενέργειας ψεκασμού, σημαντικό πλεονέκτημα έχει και το κόστος της παραγωγής επικαλύψεων με τη μέθοδο αυτή αφού χρησιμοποιούνται κοινές πούδρες Ni και Al του εμπορίου και όχι ειδικές πούδρες σφαιροειδούς μορφής, ειδικές για τον θερμικό ψεκασμό, ούτε βεβαίως και ειδικές – πολύ ακριβές – πούδρες διαμεταλλικών ενώσεων.

Επομένως, δεν μπορεί καμμία παράμετρος του κανονικού θερμικού ψεκασμού φλόγας να ληφθεί ως δεδομένη και αποφασίστηκε η μελέτη της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων ψεκασμού. Κρατώντας, σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες ψεκασμού και αλλάζοντας μία μόνο μεταβλητή παράμετρο κάθε φορά, μελετήθηκαν οι επιδράσεις των ακόλουθων παραμέτρων στα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων:



1. **Χρήση ανάδευσης και πολυβινυλικής αλκοόλης (PolyVinyl Alcohol, PVA) ως συνδετικό μέσο για την συσσωμάτωση της πούδρας** για να εξεταστεί κατά πόσον η συσσωμάτωση των πούδρων Ni και Al βοηθάει στην παραγωγή επικαλύψεων. Η επιλογή του PVA έγινε εξαιτίας της καύσης του σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε θα μπορεί να καεί εύκολα και γρήγορα κατά το θερμικό ψεκασμό. Το σημείο ανάφλεξης του PVA είναι πολύ χαμηλό στους 79°C ενώ η ελάχιστη θερμοκρασία ανάφλεξης ενός σύννεφου σκόνης PVA στο αέρα είναι 450°C [176]. Στην περίπτωση αυτή οι συνθήκες ψεκασμού παραμένουν σταθερές και αλλάζει μόνο ο τρόπος παρασκευής της πούδρας. Όλες οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον παρακάτω **Πίνακα 2.5**. Ο όρος BIMAT προέρχεται από τις αγγλικές λέξεις BInder MATerial που σημαίνει συνδετικό υλικό και χαρακτηρίζει τα ονόματα των δειγμάτων. Τρεις ψεκασμοί πραγματοποιήθηκαν σε σταθερές συνθήκες αλλάζοντας μόνο την παρασκευή της αρχικής πούδρας. Στο δείγμα BIMAT 1 η παρασκευή της πούδρας έγινε με απλή λειοτρίβηση με το χέρι χωρίς τη χρήση PVA ενώ στα δείγματα BIMAT 2 και 3 χρησιμοποιήθηκε PVA με τη διαφορά ότι στο 3 δείγμα η λειοτρίβηση δεν έγινε με το χέρι αλλά με τη χρήση της συσκευής SPEX 8000 με σφαιρίδια αλουμίνιας για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) είναι ένα υδατοδιαλυτό συνθετικό πολυμερές. Παρουσιάζει εξαιρετικές συγκολλητικές ιδιότητες, έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και είναι ανθεκτική σε λάδια, γράσα και διαλύτες. Εξαιτίας της ταχείας αποσύνθεσής της πάνω από τους 200°C εξατμίζεται εντελώς κατά τον ψεκασμό [171].
  
2. **Μηχανική επεξεργασία της αρχικής πούδρας πριν το θερμικό ψεκασμό χωρίς PVA.** Η μίξη των πουδρών Ni και Al γίνεται με μηχανική επεξεργασία σε μύλο λειοτρίβησης μεσαίας ενέργειας SPEX 8000. Στην περίπτωση αυτή δεν χρησιμοποιείται συνδετικό μέσο. Τέσσερεις διαφορετικοί χρόνοι λειοτρίβησης πραγματοποιήθηκαν: 10, 20, 40 και 60 λεπτά. Στόχος είναι η δημιουργία συσσωματωμάτων των μειγμάτων Ni και Al χωρίς τη χρήση PVA ως συνδετικό μέσο. Οι παράμετροι ψεκασμού δίνονται στο **Πίνακα 2.5**. Ο όρος METR που

χαρακτηρίζει τα ονόματα των δειγμάτων αυτών προέρχεται από την φράση MEchanical TReatment (μηχανική επεξεργασία).

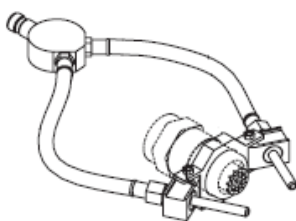
3. **Μέγεθος κόκκων αλουμινίου.** Η κοκκομετρία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μέθοδο CAFSY. Η ταχύτητα των σωματιδίων που αναπτύσσεται κατά τον ψεκασμό φλόγας φτάνει μέχρι τα 50m/s και επομένως ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων μέσα στη φλόγα είναι πολύ μικρός, της τάξης των 1-5ms. Έτσι τα σωματίδια πρέπει να αποκτήσουν την κατάλληλη θερμοκρασία για την έναρξη της αντίδρασης μέσα σε τόσο μικρό χρόνο. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενδεχομένως να βοηθάει στην έναρξη και ολοκλήρωση των αντιδράσεων μεταξύ Ni και Al, αφού η ειδική επιφάνειά τους είναι μεγαλύτερη. Από την άλλη μεριά, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ μικρά σωματίδια λόγω του κινδύνου εξάχνωσής τους πριν προλάβουν να αντιδράσουν. Οι παράμετροι ψεκασμού για τα πειράματα αυτά δίνονται στο **Πίνακα 2.5**. Από προκαταρκτικά πειράματα βρέθηκε ότι μόνο το μέγεθος των σωματιδίων Al επιδρά στα τελικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων, μάλλον λόγω του χαμηλού σημείου τήξης του Al σε σχέση με αυτό του Ni. Τα ονόματα των δειγμάτων με τον όρο PARD προέρχονται από τη φράση PARticle size Distribution και σημαίνει μέγεθος κατανομής πούδρας. Τα 2 πρώτα δείγματα ( PARD 1 και 2) προέρχονται από την ίδια πούδρα. Ο διαχωρισμός τους έγινε με τη χρήση κόσκινων. Το δείγμα PARD 3 προέρχεται από διαφορετική πούδρα Al (100/D-10). Η ανάλυση της κοκκομετρίας των τριών κόνεων πραγματοποιήθηκε με την χρήση κόσκινου και δίνεται στον **Πίνακα 2.4**.

**Πίνακας 2.4.** Ανάλυση κοκκομετρίας των κόνεων με τη χρήση κοσκίων (granulometry).

| Διασπορά κόνεως   | 90-100 $\mu\text{m}$ | 75-90 $\mu\text{m}$ | 50-75 $\mu\text{m}$ | 30-50 $\mu\text{m}$ | 25-30 $\mu\text{m}$ | <25 $\mu\text{m}$ |
|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 5-50 (200/D-10)   | -                    | -                   | -                   | 72 %                | 25 %                | 3 %               |
| 5-90 (200/D-10)   | 13 %                 | 28 %                | 19 %                | 24 %                | 14 %                | 2%                |
| 75-100 (100/D-10) | 20 %                 | 80 %                | -                   | -                   | -                   | -                 |

4. **Ποσοστό νικελίου στο αρχικό μίγμα.** Το ποσοστό νικελίου στο αρχικό μίγμα επηρεάζει σημαντικά τη σύνθεση των τελικών προϊόντων. Τέσσερις διαφορετικές συνθέσεις μιγμάτων μελετήθηκαν. Αυτές είναι: 42.1%Ni (στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{NiAl}_3$ ), 59.3%Ni (στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ), 65.1%Ni (στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{NiAl}$ ) και 86.8%Ni (στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Επιθυμητές φάσεις μετά την CAFSY μέθοδο είναι οι ενδομεταλλικές ενώσεις  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Τα τελευταία χρόνια εμφανίζεται μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον σε  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  επικαλύψεων που βασίζονται στο μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής αντοχής και καλή οξείδωση και αντοχή στη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες και η σχετικά χαμηλή πυκνότητα σε σύγκριση με πολλά υπερκράματα Ni [172]. Πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές ψεκασμών με διαφορετικές συνθήκες ψεκασμού. Στην πρώτη οι αρχικές πούδρες έγιναν με τη χρήση PVA ως συνδετικό και στη δεύτερη σειρά χωρίς τη χρήση PVA αλλά με μηχανική επεξεργασία (λειτουργία της πούδρας) για το χρονικό διάστημα των 10 λεπτών (Πίνακας 2.5). Επιπλέον, διάφορα άλλα δείγματα παρασκευάστηκαν με αλλαγή της απόστασης ψεκασμού, της θερμοκρασίας της φλόγας (μεταβάλλοντας το λόγο των αερίων), της θερμοκρασίας υποστρώματος και της θερμικής επεξεργασίας μετά τον ψεκασμό. Τα ονόματα των δειγμάτων με τον όρο COMPO προέρχονται από τη φράση COMPOsition που σημαίνει σύσταση της πούδρας.

5. **Παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό.** Ένας επιπλέον παράγοντας κατά τον θερμικό ψεκασμό φλόγας που έχει βρεθεί να επηρεάζει τις παραγόμενες επικαλύψεις είναι η επιπλέον παροχή αέρα στην έξοδο του όπλου. Η σχηματική αναπαράσταση του εξαρτήματος που προσαρμόζεται πάνω στο όπλο για την παροχή αέρα φαίνεται στο **Σχήμα Π.4.1**. Η παροχή αέρα κατά την έξοδο των σωματιδίων από τη φλόγα βοηθάει στην μείωση της θερμοκρασίας των τετηγμένων σωματιδίων λίγο πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα. Οι συνθήκες ψεκασμού δίνονται στον **Πίνακα 2.5**.



**Σχήμα Π.4.1.** Σχηματική αναπαράσταση του εξαρτήματος παροχής αέρα για το όπλο 5P-II

6. **Απόσταση ψεκασμού.** Η απόσταση μεταξύ του ακροφύσιου του όπλου και του υποστρώματος αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροδομή, τις ιδιότητες και τη μορφολογία της επικάλυψης. Σύμφωνα με τη θεωρία του θερμικού ψεκασμού [113], τα χαρακτηριστικά που επηρεάζονται κυρίως είναι το πορώδες, το ποσοστό των οξειδίων, η επιφανειακή τραχύτητα και η πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές ψεκασμών, χρησιμοποιώντας την ίδια πούδρα Al, όπου στην πρώτη περίπτωση η ανάμιξη με την πούδρα του Ni έγινε με απλή λειοτρίβηση με το χέρι ενώ στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μηχανική λειοτρίβηση (SPEX 8000) για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Επιπλέον, η απόσταση από το υπόστρωμα επηρεάζει και τη θερμοκρασία του υποστρώματος που έτσι κυμαίνεται από τους 200°C έως τους 750°C. Οι συνθήκες ψεκασμού των 2 σειρών δειγμάτων που διενεργήθηκαν δίνονται στον **Πίνακα 2.5** που ακολουθεί. Ο όρος DIST που χαρακτηρίζει τα ονόματα των δειγμάτων

προέρχεται από την λέξη DISTance και αναφέρεται στην απόσταση του θερμικού ψεκασμού. Στην απόσταση θερμικού ψεκασμού 1.5 inch πραγματοποιήθηκε επιπλέον ένας ψεκασμός (DIST 9) με την πούδρα Al 200/D-10 (με μηχανική ανάδευση 10 λεπτών) ακριβώς στις ίδιες συνθήκες με το δείγμα DIST 5. Στόχος είναι η σύγκριση των 2 διαφορετικών πουδρών σε τόσο μικρή απόσταση ψεκασμού.

7. **Θερμοκρασία φλόγας.** Η θερμοκρασία της φλόγας κατά τον θερμικό ψεκασμό ρυθμίζεται από την αναλογία του  $O_2$  και της  $C_2H_2$  κατά την καύση τους. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί ψεκασμοί σε διαφορετικές αναλογίες. Οι παράμετροι ψεκασμού δίνονται στον **Πίνακα 2.5**. Η θερμοκρασία της φλόγας αποτελεί σημαντικό παράγοντα και επηρεάζει κυρίως το πορώδες και το ποσοστό των οξειδίων της σχηματιζόμενης επικάλυψης.
  
8. **Θερμοκρασία υποστρώματος.** Μία ακόμη βασική παράμετρος είναι η θερμοκρασία υποστρώματος. Η πολύ μικρή θερμοκρασία υποστρώματος μπορεί να μην επιτρέψει τη συνέχιση των αντιδράσεων μετά την πρόσπτωσή των σωματιδίων στο υπόστρωμα ενώ η πολύ υψηλή θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε επιφανειακή οξείδωση του υποστρώματος μειώνοντας σημαντικά την αντοχή πρόσφυσης. Τέσσερα διαφορετικά μείγματα αερίων (άρα τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες φλόγας) εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας τις δύο διαφορετικές πούδρες Al που ήταν διαθέσιμες σε διαφορετικές αποστάσεις. Παράχθηκε μία επιπλέον σειρά μόνο δύο δειγμάτων χρησιμοποιώντας την μεγαλύτερη δυνατή προθέρμανση υποστρώματος στο ένα δείγμα, ενώ στο άλλο την ελάχιστη δυνατή. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία της επικάλυψης, μετά τον ψεκασμό, ώστε να εξεταστεί εάν η θερμοκρασία υποστρώματος είναι απαραίτητη όταν ακολουθεί ένα επιπλέον βήμα θερμικής κατεργασίας. Οι παράμετροι ψεκασμού δίνονται στον **Πίνακα 2.5**. Ο όρος SUBTEM που χαρακτηρίζει τα ονόματα των δειγμάτων προέρχεται από τις λέξεις SUBstrate TEMperature και αναφέρεται στην θερμοκρασία του υποστρώματος.

9. **Θερμική επεξεργασία της επικάλυψης.** Η θερμοκρασία της φλόγας κατά τον ψεκασμό μπορεί να μην είναι αρκετή για όλα τα σωματίδια εξαιτίας του μικρού χρόνου παραμονής των σωματιδίων σε αυτήν. Έτσι μία περαιτέρω θερμική επεξεργασία της ήδη σχηματιζόμενης επικάλυψης να είναι απαραίτητη για την έναρξη μερικών αντιδράσεων και τη δημιουργία των  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ενδομεταλλικών ενώσεων. Στη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων που παρασκευάστηκε, οι επικαλύψεις υπέστησαν επιπλέον θερμική επεξεργασία μετά την ολοκλήρωση του ψεκασμού, με τη φλόγα του όπλου. Τρεις διαφορετικές σειρές μελετήθηκαν στην κατηγορία αυτή και οι παράμετροι των ψεκασμών δίνονται στον **Πίνακα 2.5**. Τα ονόματα των δειγμάτων με τον όρο COATR προέρχονται από τη φράση COAtting TReatment που σημαίνει επεξεργασία της επικάλυψης και στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η επεξεργασία είναι θερμική.
  
10. **Υλικό υποστρώματος.** Μία σημαντική παράμετρος αποτελεί και το υλικό του υποστρώματος. Η δημιουργία μίας τέτοιας επικάλυψης είναι ευκολότερο να σχηματιστεί σε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα και δυσκολότερο σε αλουμίνιο εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην επικάλυψη. Έτσι λοιπόν δοκιμάστηκε μία σειρά με υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα και αλουμίνιο. Στη σειρά αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε θερμική κατεργασία της επικάλυψης εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξεως του  $\text{Al}$ . Οι παράμετροι του ψεκασμού φαίνονται στον **Πίνακα 2.5**. Ο όρος MAT που χαρακτηρίζει τα δείγματα προέρχεται από τη λέξη MATerial και αφορά το υλικό του υποστρώματος.
  
11. **Ψεκασμός της συμβατικής πούδρας Ni-5%Al (450P- Sulzer Metco).** Ο ψεκασμός της συγκεκριμένης πούδρας πραγματοποιήθηκε ώστε να γίνει μία ενδεικτική σύγκριση αυτής της επικάλυψης, που χρησιμοποιείται κατακόρον στη βιομηχανία, με την καλύτερη επικάλυψη που παράχθηκε στην παρούσα μελέτη. Οι συνθήκες ψεκασμού της συμβατικής πούδρας δίνονται στον **Πίνακα 2.5**.

## Κεφάλαιο 2

**Πίνακας 2.5** Συνοπτικός πίνακας όλων των παραμέτρων των ψεκασμών που πραγματοποιήθηκαν  
(επεξήγηση ονοματολογίας στο τέλος του πίνακα)

| Σειρές δειγμάτων                                                  | BIMAT 1       | BIMAT 2             | BIMAT 3       | METR 1        | METR 2        | METR 3        | METR 4        | METR 5        | PARD 1        | PARD 2        | PARD 3        | COMPO 1             | COMPO 2             | COMPO 3             | COMPO 4             |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Παράμετροι ψεκασμού↓                                              |               |                     |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                     |                     |                     |                     |
| Σύσταση μείγματος Ni+Al, wt%                                      | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al +5PVA | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 42.1Ni 57.9Al +5PVA | 59.3Ni 40.7Al +5PVA | 65.1Ni 34.9Al +5PVA | 86.8Ni 13.2Al +5PVA |
| Μέγεθος κόκκων Al, μm                                             | 75-100        | 75-100              | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 5-50          | 5-90          | 75-100        | 75-100              | 75-100              | 75-100              | 75-100              |
| Λειοτριβηση, Srex8000,min                                         | 0             | 0                   | 10'           | 0             | 10'           | 20'           | 40'           | 60'           | 0             | 0             | 0             | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   |
| Απόσταση ψεκασμού, cm (inch)                                      | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)          | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)    | 16.5 (6.5)          | 16.5 (6.5)          | 16.5 (6.5)          | 16.5 (6.5)          |
| Λόγος αερίων φλόγας O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 2.39          | 2.39                | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39                | 2.39                | 2.39                | 2.39                |
| Παροχή αέρα (psi/lt/h)                                            | 10            | 10                  | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10                  | 10                  | 10                  | 10                  |
| Προθέρμανση υποστρώματος                                          | 200°C         | 200°C               | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C               | 200°C               | 200°C               | 200°C               |
| Θερμική επεξεργασία επικάλυψης, περάσματα του όπλου               | όχι           | όχι                 | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι                 | όχι                 | όχι                 | όχι                 |
| Ψύξη υποστρώματος                                                 | όχι           | όχι                 | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι                 | όχι                 | όχι                 | όχι                 |
| Υλικό υποστρώματος                                                | SS 304L       | SS 304L             | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L             | SS 304L             | SS 304L             | SS 304L             |

## Κεφάλαιο 2

Πίνακας 2.5 Συνέχεια

| Σειρές δειγμάτων<br>Παράμετροι<br>ψεκασμού↓                          | COMPO 5       | COMPO 6       | COMPO 7       | COMPO 8       | AIR 1         | AIR 2         | DIST 1        | DIST 2        | DIST 3        | DIST 4        | DIST 5        | DIST 6        | DIST 7        | DIST 8        | DIST 9        |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Σύσταση<br>μείγματος Ni+Al,<br>wt%                                   | 42.1Ni 57.9Al | 59.3Ni 40.7Al | 65.1Ni 34.9Al | 86.8Ni 13.2Al | 59.3Ni 40.7Al | 59.3Ni 40.7Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al |
| Μέγεθος κόκκων<br>Al, μm                                             | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 5-90          |
| Λειτουργία, Srex8000,min                                             | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 0             |
| Απόσταση<br>ψεκασμού, cm<br>(inch)                                   | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 16.5<br>(6.5) | 16.5<br>(6.5) | 3.8<br>(1.5)  | 6.4<br>(2.5)  | 11.4<br>(4.5) | 16.5<br>(6.5) | 3.8<br>(1.5)  | 6.4<br>(2.5)  | 11.4<br>(4.5) | 16.5<br>(6.5) | 3.8<br>(1.5)  |
| Λόγος αερίων<br>φλόγας O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          | 2.39          |
| Παροχή αέρα<br>(psi/lt/h)                                            | 0             | 0             | 0             | 0             | 10            | 0             | 10            | 10            | 10            | 10            | 0             | 0             | 0             | 0             | 10            |
| Προθέρμανση<br>υποστρώματος                                          | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 750°C         | 750°C         | 750°C         | 750°C         | 200°C         |
| Θερμική<br>επεξεργασία<br>επικάλυψης,<br>περάσματα του<br>όπλου      | 10            | 10            | 10            | 10            | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           |
| Ψύξη<br>υποστρώματος                                                 | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           |
| Υλικό<br>υποστρώματος                                                | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    |



## Κεφάλαιο 2

Πίνακας 2.5 Συνέχεια

| Σειρές δειγμάτων                                                  | FLAME 1       | FLAME 2       | FLAME 3       | FLAME 4       | SUBTEM 1      | SUBTEM 2      | SUBTEM 3      | SUBTEM 4      | SUBTEM 5      | SUBTEM 6      | SUBTEM 7      | SUBTEM 8      | SUBTEM 9      | SUBTEM 10     |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Παράμετροι ψεκασμού↓                                              |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Σύσταση μείγματος Ni+Al, wt%                                      | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al |
| Μέγεθος κόκκων Al, μm                                             | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 5-90          | 5-90          | 5-90          | 5-90          | 75-100        | 75-100        |
| Λειτουργία, Srex8000,min                                          | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 10'           | 10'           |
| Απόσταση ψεκασμού, cm (inch)                                      | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    | 6.4 (2.5)     | 6.4 (2.5)     | 6.4 (2.5)     | 6.4 (2.5)     | 11.4 (4.5)    | 11.4 (4.5)    |
| Λόγος αερίων φλόγας O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.05          | 1.52          | 1.56          | 2.51          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.52          | 1.56          | 1.56          |
| Παροχή αέρα (psi/lt/h)                                            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 0             | 0             |
| Προθέρμανση υποστρώματος                                          | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 200°C         | 450°C         | 550°C         | 600°C         | 450°C         | 550°C         | 650°C         | 750°C         | 450°C         | 200°C         |
| Θερμική επεξεργασία επικάλυψης, περάσματα του όπλου               | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | 15            | 15            |
| Ψύξη υποστρώματος                                                 | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           |
| Υλικό υποστρώματος                                                | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       | SS 304L       |

## Κεφάλαιο 2

Πίνακας 2.5 Συνέχεια

| Σειρές δειγμάτων                                                     | COATR 1       | COATR 2       | COATR 3       | COATR 4       | COATR 5       | COATR 6       | COATR 7       | COATR 8       | COATR 9       | COATR 10      | COATR 11      | COATR 12      | MAT 1         | MAT 2         | CAFSY         | 450P          |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Παράμετροι<br>ψεκασμού↓                                              |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Σύσταση<br>μείγματος Ni+Al,<br>wt%                                   | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | 65.1Ni 34.9Al | Ni 5Al        |
| Μέγεθος κόκκων<br>Al, μm                                             | 5-90          | 5-90          | 5-90          | 5-90          | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        | 75-100        |               |
| Λειτουργία,<br>Srex8000,min                                          | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10'           | 10            | 10            | 0             | 0             |
| Απόσταση<br>ψεκασμού, cm<br>(inch)                                   | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 6.4<br>(2.5)  | 6.4<br>(2.5)  | 6.4<br>(2.5)  | 6.4<br>(2.5)  | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 11.4<br>(4.5) | 16.5<br>(6.5) |
| Λόγος αερίων<br>φλόγας O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.56          | 1.52          | 1.56          |
| Παροχή αέρα<br>(psi/lt/h)                                            | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 10            | 10            |
| Προθέρμανση<br>υποστρώματος                                          | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | 450°C         | όχι           | όχι           | 450°C         | όχι           |
| Θερμική<br>επεξεργασία<br>επικάλυψης,<br>περάσματα του<br>όπλου      | 0             | 5             | 10            | 15            | 0             | 10            | 15            | 20            | 0             | 10            | 15            | 20            | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           |
| Ψύξη<br>υποστρώματος                                                 | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           | όχι           |
| Υλικό<br>υποστρώματος                                                | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | SS<br>304L    | Al<br>7075    | SS<br>304L    | SS<br>304L    |

## Κεφάλαιο 2

**Πίνακας 2.5 Συνέχεια (επεξήγηση ονοματολογίας)**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>BIMAT: Binder Material</b><br>BIMAT 1: λειοτρίβηση της πούδρας με το χέρι<br>BIMAT 2: PVA, λειοτρίβηση της πούδρας με το χέρι<br>BIMAT 3: PVA, λειοτρίβηση με μύλο SPEX 8000                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>METR: Mechanical treatment χωρίς PVA</b><br>METR 1: λειοτρίβηση με το χέρι<br>METR 2: λειοτρίβηση με μύλο 10'<br>METR 3: λειοτρίβηση με μύλο 20'<br>METR 4: λειοτρίβηση με μύλο 40'<br>METR 5: λειοτρίβηση με μύλο 60'                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>PARD: Particle Size Distribution</b><br>PARD 1: 5-50μm<br>PARD 2: 5-90μm<br>PARD 3: 75-100μm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>COMPO: Composition</b><br>COMPO 1: 42.1 Ni, 57.9 Al +5%PVA<br>COMPO 2: 59.3 Ni, 40.7 Al +5%PVA<br>COMPO 3: 65.1 Ni, 34.9 Al +5%PVA<br>COMPO 4: 86.8 Ni, 13.2 Al +5%PVA<br>COMPO 5: 42.1 Ni, 57.9 Al<br>COMPO 6: 59.3 Ni, 40.7 Al<br>COMPO 7: 65.1 Ni, 34.9 Al<br>COMPO 8: 86.8 Ni, 13.2 Al                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>AIR: Παροχή αέρα</b><br>AIR 1: 10lt/h<br>AIR 2: 0lt/h<br><br><b>FLAME: Θερμοκρασία Φλόγας</b><br>FLAME 1: $O_2/C_2H_2 = 1.05$<br>FLAME 2: $O_2/C_2H_2 = 1.52$<br>FLAME 3: $O_2/C_2H_2 = 1.56$<br>FLAME 4: $O_2/C_2H_2 = 2.51$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>DIST: Spray Distance</b><br>DIST 1: 3.8 cm, λειοτρίβηση με το χέρι<br>DIST 2: 6.4 cm, λειοτρίβηση με το χέρι<br>DIST 3: 11.4 cm, λειοτρίβηση με το χέρι<br>DIST 4: 16.5 cm, λειοτρίβηση με το χέρι<br>DIST 5: 3.8 cm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min<br>DIST 6: 6.4 cm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min<br>DIST 7: 11.4 cm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min<br>DIST 8: 16.5 cm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min<br>DIST 9: 3.8 cm, μηχανική λειοτρίβηση 10 min, -90+10μm |
| <b>SUBTEM: Substrate Temperature</b><br>SUBTEM 1: 200 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al)<br>SUBTEM 2: 450 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al)<br>SUBTEM 3: 550 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al)<br>SUBTEM 4: 600 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al)<br>SUBTEM 5: 450 °C, spray distance 6.4 cm, 5-90 μm (Al)<br>SUBTEM 6: 550 °C, spray distance 6.4 cm, 5-90 μm (Al)<br>SUBTEM 7: 650 °C, spray distance 6.4 cm, 5-90 μm (Al)<br>SUBTEM 8: 750 °C, spray distance 6.4 cm, 5-90 μm (Al)<br>SUBTEM 9: 450 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al), θερμική επεξεργασία 15 περάσματα<br>SUBTEM 10: 200 °C, spray distance 11.4 cm, 75-100 μm (Al), θερμική επεξεργασία 15 περάσματα | <b>COATR: Coating thermal treatment</b><br>COATR 1: 0 περάσματα, 5-90 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 2: 5 περάσματα, 5-90 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 3: 10 περάσματα, 5-90 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 4: 15 περάσματα, 5-90 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 5: 0 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 6: 10 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 7: 15 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 8: 20 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 11.4 cm<br>COATR 9: 0 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 6.4 cm<br>COATR 10: 10 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 6.4 cm<br>COATR 11: 15 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 6.4 cm<br>COATR 12: 20 περάσματα, 75-100 μm (Al), spray dist. 6.4 cm | <b>MAT: Substrate material</b><br>MAT 1: SS 304L<br>MAT 2: 7075 Al<br><br><b>CAFSY:</b> Συνθήκες ψεκασμού της μεθόδου CAFSY με εξαιρετικά αποτελέσματα. Έχει επιλεγεί ως προς σύγκριση με τον συμβατικό ψεκασμό (450P).<br><br><b>450P: Συμβατική πούδρα Ni-5Al</b>                                                                                                                                                                                          |

## II.5 Χαρακτηρισμός μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

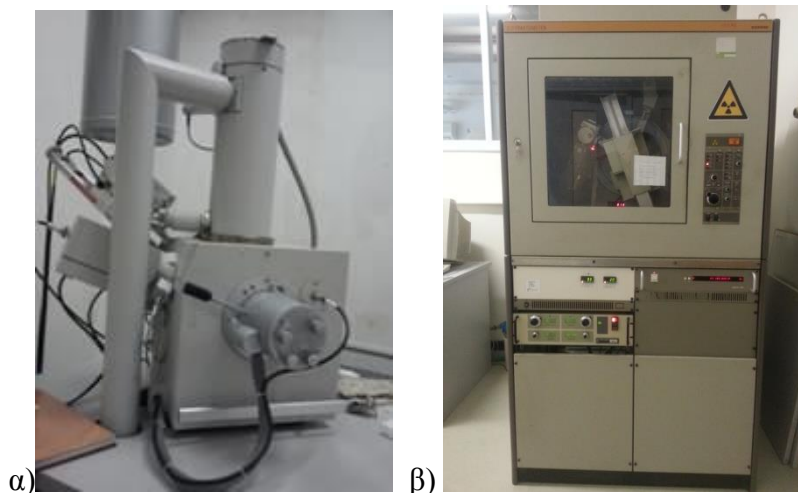
### II.5.1 Χαρακτηρισμός της μικροδομής των επικαλύψεων

Για τη μελέτη των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε εξ'αρχής κοπή, εγκιβωτισμός εν ψυχρώ και λείανση των κάθετων τομών. Η κοπή πραγματοποιήθηκε με το μηχάνημα Accutom-2 και με κοπτικό δίσκο  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50A13}$  της εταιρίας Struers. Κατά τον εγκιβωτισμό χρησιμοποιήθηκε εποξική ρητίνη δυο συστατικών. Για την λείανση και την στίλβωση χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα DAP-7 της εταιρίας Struers.

Η παρατήρηση της μικροδομής των επικαλύψεων έγινε με οπτικό μικροσκόπιο της εταιρίας Leica. Το μικροσκόπιο έχει πέντε μεγεθυντικούς φακούς: x50, x100, x200, x500 και x1000. Επίσης, συνοδεύεται από το λογισμικό Leica materials το οποίο έχει την δυνατότητα να αποθηκεύει και να επεξεργάζεται φωτογραφίες. Μέσω του λογισμικού αυτού μετρήθηκαν το μακρο-πορώδες (10 μετρήσεις ανά δείγμα) και το πάχος της κάθε επικάλυψης (25 μετρήσεις ανά δείγμα), από φωτογραφίες ίδιας μεγέθυνσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων είναι το Quanta Inspect της εταιρίας FEI Inspect system (**Εικόνα II.5.1, α**) και η ανάλυση των επιλεγμένων σημείων πραγματοποιήθηκε από τα παραγόμενα διαγράμματα EDS με τη βοήθεια της διάταξης του μηχανήματος EDAX.

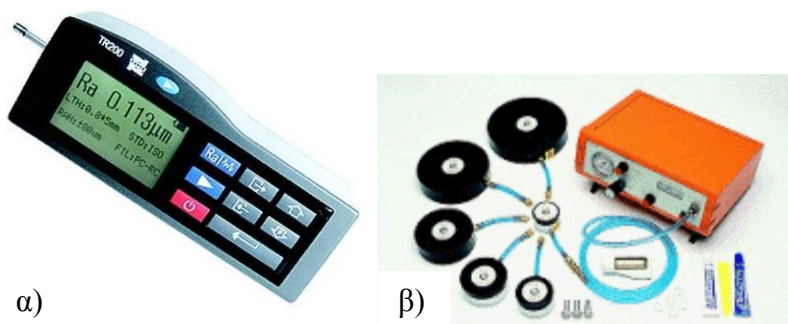
Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή Siemens Spellman DF3 (**Εικόνα II.5.1, β**), το οποίο είναι ικανό να μετρήσει μονοκρυσταλλους, λεπτά υμένια σκόνες με διάφορες πηγές. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται μόνο για την δομή των υλικών αλλά και για την σύνθεσή τους. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu μήκους κύματος ακτίνων-X  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$ . Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) από  $5^\circ$  έως  $100^\circ$ , με βήμα  $0.03^\circ/\text{sec}$ . Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την βοήθεια του λογισμικού Crystallographica και της βάσης δεδομένων JCPDS. Η ανάπτυξη των διαφόρων ενδομεταλλικών παρακολουθήθηκε με υπολογισμό της αναλογίας των εντάσεων κορυφής συγκεκριμένων κορυφών. Οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: για Al, (hkl): (111), για Ni, (hkl): (200), για NiAl, (hkl): (220), για  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , (hkl): (311), για  $\text{NiAl}_3$ , (hkl): (112) και για  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , (hkl): (111). Οι κορυφές αυτές επιλέχθηκαν διότι ήταν μοναδικές για την κάθε ένωση στο φάσμα του XRD και δεν συμπίπτουν με άλλες ενώσεις.



**Εικόνα Π.5.1:** Φωτογραφίες των μηχανημάτων: α) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Quanta Inspect και β) συσκευή περίθλασης ακτίνων-X Siemens Spellman DF3

### Π.5.2 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

Η τραχύτητα της επιφάνειας (10 μετρήσεις ανά δείγμα) δίνεται με τη χρήση του φορητού Time TR200 μετρητή τραχύτητας (**Εικόνα Π.5.2.α**), σύμφωνα με το πρότυπο ISO 4624:2003 και η αντοχή πρόσφυσης (3 μετρήσεις ανά δείγμα) μετρήθηκε με τη χρήση ενός φορητού elcometer 110 PATTI (**Εικόνα Π.5.2.β**), σύμφωνα με το ASTM C633-01.

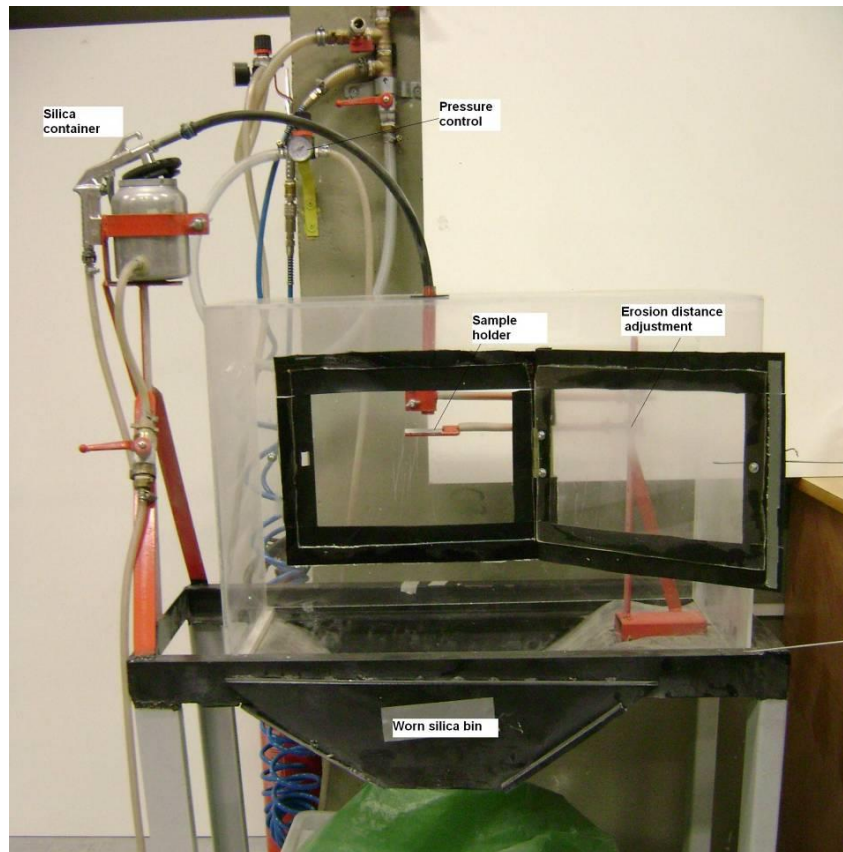


**Εικόνα Π.5.2:** Φωτογραφίες των μηχανημάτων α) Time TR200 μετρητή τραχύτητας και β) φορητού elcometer 110 PATTI

Η αντίσταση στη φθορά (erosion wear) των επικαλύψεων προσδιορίστηκε με αέρια αμμοβολή και ροή μάζας περίπου 240 g/min. Κάθε δοκιμή αντίστασης στη φθορά διεξήχθη για

## Κεφάλαιο 2

30sec (4 μετρήσεις ανά δείγμα). Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην **Εικόνα II.5.2**. Είναι κατασκευής του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών του Δημοκρίτου. Οι συνθήκες λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν είναι 2.5 bar πίεση στο όπλο και ο ρυθμός ροής των σωματιδίων της αμμοβολής στα 45 g/10sec. Το ακροφύσιο του όπλου ήταν κάθετο προς την επιφάνεια (90° η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων). Η αμμοβολή αποτελείται από κεραμικά σωματίδια ( $\text{SiO}_2$ ) μεγέθους 100-1000  $\mu\text{m}$ .



**Εικόνα II.5.2:** Φωτογραφία της διάταξης της αέριας αμμοβολής

Η θερμοκρασία υποστρώματος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το βιομηχανικό IR θερμόμετρο UEI INF151.

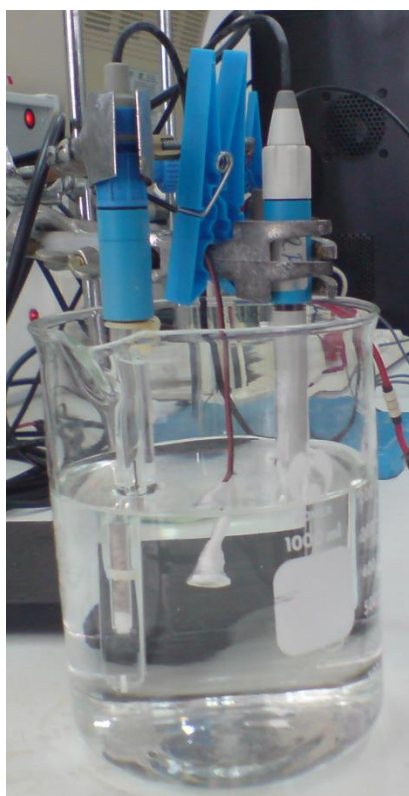
Όλα τα αποτελέσματα εμφανίζονται με ράβδους σφάλματος οι οποίες υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση χωριστά, λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των μετρήσεων. Οι καμπύλες τάσης που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι οι καλύτερες προσαρμογές στα σημεία, όπως προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το λογισμικό του Excel.

## II.6 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων είναι ο Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης Gill AC Weld 1315 της ACM Instruments καθώς και το ανάλογο συνοδευτικό λογισμικό για την λήψη και ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού δίνεται στην **Εικόνα II.6.1**. Οι παράμετροι εφαρμογής, κατά τη διεξαγωγή των κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, είναι:

- Χρόνος ισορροπίας ανοιχτού κυκλώματος: 6 h
- Το αρχικό και το τελικό δυναμικό πόλωσης καθορίστηκαν στα -500 mV έως +1000 mV ως προς το  $E_{rest}$  (Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ή δυναμικό ισορροπίας ή δυναμικό ηρεμίας)
- Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min



**Εικόνα II.6.1.** Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού για ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές πολώσεις.

Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια ήταν όλα της εταιρείας Schott (**Εικόνα II.6.2**). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Το ηλεκτρόδιο του Ag/AgCl κερδίζει συνεχώς έδαφος κυρίως λόγω της ευκολίας παραγωγής του, αλλά και λόγω της μη τοξικότητας του σε σχέση με αυτό του καλομέλανα. Όλα τα αποτελέσματα θα δίνονται βάση του δυναμικού αναγωγής του Ag/AgCl ( $E_{AgCl} = E_{SHE} + 200 \text{ mV}$ ). Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter ή auxiliary electrode (AE)) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας, το οποίο αποτελεί τον συνήθη τύπο ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται στις πιο πολλές μετρήσεις.



**Εικόνα II.6.2.** Πάνω εικόνα: Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (AE), πλατίνας και κάτω εικόνα: ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl)

Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν με βάση τα πρότυπα της ASTM G5-94, G61-86 (Reapproved 1998), G71-81 (Reapproved 1998) [173]. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των τελικών δοκιμίων είναι: υγρή κοπή αρχικών δοκιμίων σε μικρότερα, με εμβαδό επιφάνειας μεγαλύτερο του  $1 \text{ cm}^2$ , επιφανειακή λείανση (1000 grit) της επιφάνειας του δοκιμίου ώστε να απομακρυνθούν πιθανές ατέλειες και να μειωθεί η τραχύτητα του, συγκόλληση καλωδίου με την επιφάνεια του ανοξειδωτού χάλυβα με την βοήθεια καλαί (Pb-60%Sn) και επιβεβαίωση της κόλλησης με την βοήθεια πολύμετρου, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί πως παρατηρείται διέλευση ρεύματος και σφράγιση των εκτεθειμένων πλευρών του υποστρώματος



και των ακμών του δοκιμίου με ρητίνη, έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη NaCl μόνο η επίπεδη επιφάνεια της επικάλυψης, στο κέντρο του δοκιμίου. Περαιτέρω επικάλυψη των δοκιμίων έγινε με μονωτική ταινία από Teflon, (PTFE-τετραπολυφθοροαιθυλένιο), αφήνοντας ακάλυπτη επιφάνεια ως της τάξης του  $1\text{cm}^2$ . Η επικάλυψη έγινε για την αποφυγή φαινομένων εργοδιάβρωσης στις ακμές κοπής σε περίπτωση έκθεσης του ηλεκτρολύτη.

Η μελέτη της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση περιλάμβανε κυκλικές ποτενσιοδυναμικές καθώς και ποτενσιοστατικές και γαλβανικές μετρήσεις. Η κυκλική πόλωση αξιολογεί την επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση, (διάβρωση οπών), στον ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl. Για την μελέτη των καμπυλών πόλωσης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω όροι: δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{cor}}$ , δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση  $E_{\text{cor,rev}}$ , κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησης  $E_{\text{cp}}$ , δυναμικό αποκοπής  $E_b$ , δυναμικό παθητικοποίησης  $E_p$ , πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης  $i_{\text{cor}}$ . Η τυπική καμπύλη πόλωσης με τα παραπάνω χαρακτηριστικά δίνεται στο **Παράρτημα Ι**. Το δυναμικό παθητικοποίησης (primary passive potential,  $E_p$ ) είναι το χαρακτηριστικό δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος πάνω από το δυναμικό αυτό. Το  $E_b$  είναι το δυναμικό πέραν του οποίου εμφανίζεται ραγδαία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος με αύξηση του δυναμικού, χαρακτηρίζοντας το τέλος της παθητικής/ψευδοπαθητικής περιοχής. Το  $E_{\text{corr(rev)}}$ , δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση κατά την ανάστροφη πόλωση και το δυναμικό  $E_{\text{cp}}$ , στο οποίο παρατηρείται η μετάβαση προς μία παθητική ή ψευδοπαθητική περιοχή. Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης  $i_{\text{corr}}$  υπολογίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου Tafel [174]. Υπολογίστηκε η εξίσωση Tafel της καθοδικής αντίδρασης, μέσω της ανάλυσης γραμμικής απόκλισης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων), σε διαγράμματα E-log (i). Το εύρος της πυκνότητας ρευμάτων ( $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) αντιστοιχούσε σε δυναμικό  $E_{\text{corr}} - 50\text{mV}$  και εκτεινόταν σε εύρος μιας τάξης μεγέθους. Η γραμμική προσομοίωση γινόταν αποδεκτή μόνο εφόσον ο συντελεστής γραμμικής απόκλισης ήταν μεγαλύτερος του 0.98 [175].

Η διαδικασία της ποτενσιοστατικής πόλωσης, ChronoAmperometry, πραγματοποιείται για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του στρώματος παθητικοποίησης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του υλικού και να επιβεβαιωθεί μια κατάσταση που έχει χαρακτηριστεί ενεργητική ή παθητική από την ποτενσιοδυναμική πόλωση. Η διαδικασία συνδέεται με την πόλωση του υλικού σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό. Στο δεδομένο δυναμικό καταγράφεται η μεταβολή της

πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Αύξησή της παραπέμπει σε εξέλιξη της διαβρώσεως, ενώ αντίθετα μείωση και σταθεροποίηση σε μια τιμή ρεύματος συνεπάγεται σχηματισμό και σταθερότητα των οξειδίων στην επιφάνεια.

Η ανάστροφη πόλωση διεξήχθη για τη μελέτη της επιδεκτικότητας των επικαλύψεων σε τοπική διάβρωση. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην αξιολόγηση του βρόγχου υστέρησης. Ο όρος υστέρηση αναφέρεται στο χαρακτηριστικό γνώρισμα της ποτενσιοδυναμικής σάρωσης σύμφωνα με το οποίο το ορθό και το ανάστροφο τμήμα της σάρωσης δεν επικαλύπτουν το ένα το άλλο. Η υστέρηση προκαλείται από τις διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανάμεσα στην ορθή και ανάστροφη πόλωση, για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Τρία κριτήρια επιλέχτηκαν για την αξιολόγηση της επιδεκτικότητας σε τοπική διάβρωση [176]:

1. Η διάβρωση οπών εμφανίζεται αν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος του ανοδικού τμήματος της αναστροφής πόλωσης είναι μεγαλύτερη από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος της ορθής σάρωσης για το ίδιο ανοδικό δυναμικό. Αυτής της μορφής υστέρηση χαρακτηρίζεται ως «αρνητική υστέρηση».
2. Όσο πιο θετικό (ως προς τις τιμές) είναι το δυναμικό του αρνητικού βρόγχου στο οποίο τέμνει το ανοδικό τμήμα της ορθής πόλωσης, τόσο υψηλότερη είναι η αντίσταση σε τοπική διάβρωση.
3. Όσο υψηλότερες είναι οι τιμές ρεύματος της ανάστροφης ανοδικής πόλωσης συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες της ορθής, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάρρηξη της επιφανειακής παθητικοποίησης και τόσο δυσκολότερη η διαδικασία επαναθητικοποίησης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης οπών.

## **ΜΕΡΟΣ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**



### Κεφάλαιο III. Ψεκασμοί φλόγας με τη μέθοδο CAFSY

#### III.1 Εισαγωγή

Στο παρόν **Κεφάλαιο III** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου CAFSY για τις παραγόμενες ενδομεταλλικές επικαλύψεις  $Ni_x-Al_y$ . Οι επικαλύψεις και οι πούδρες, που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη, χαρακτηρίζονται ως προς τη μικροδομή τους με τη βοήθεια Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), Στοιχειακής Ανάλυσης (EDS) και Περίθλασης Ακτίνων Χ. Μετρήθηκαν επίσης, η αντοχή πρόσφυσης, η τραχύτητα, το πορώδες και η αντοχή σε αέρια αμμοβολή (erosion wear) των παραγόμενων επικαλύψεων.

#### III.2 Χαρακτηρισμός κόνεων Ni και Al

Ένας από τους στόχους της παρούσας μελέτης είναι η παραγωγή μεταλλικών επικαλύψεων με χρήση πρώτων υλών χαμηλού κόστους (στην περίπτωση αυτή, απλές πούδρες Νικελίου και Αλουμινίου) έτσι ώστε να επιτευχθεί θερμικός ψεκασμός με τη μέθοδο CAFSY με όσο το δυνατόν πιο απλό, εύκολο και οικονομικό τρόπο. Για την μελέτη, οι δύο πούδρες νικελίου και αλουμινίου αναμίχθηκαν με 3 διαφορετικούς τρόπους: α) με απλή ανάμειξη με ανάδευση με το χέρι (**Εικόνα III.1α**), β) με τη χρήση πολυβινιλικής αλκοόλης (PolyVinyl-Alcohol, PVA) ως συνδετικό μέσο για τη δημιουργία συσσωματωμάτων (**Εικόνα III.1.β**) και γ) με λειοτρίβηση με τη χρήση μύλου λειοτρίβησης SPEX 8000 για τους διαφορετικούς χρόνους των 10, 20, 40 και 60 λεπτών (**Εικόνα III.1.γ1-4**).

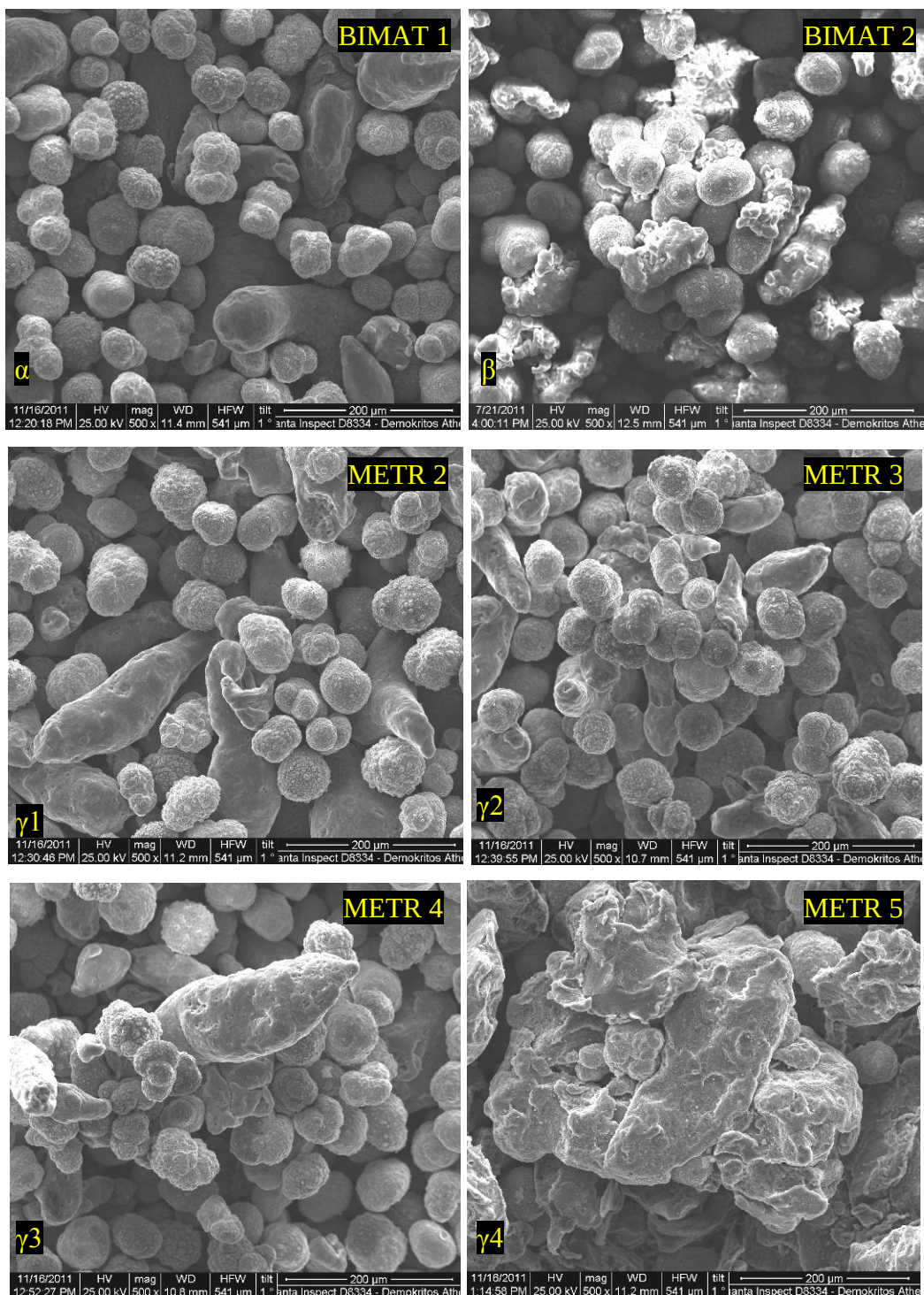
Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι φανερό πως η χρήση του PVA ως συνδετικό μέσο βοηθάει στη δημιουργία συσσωματωμάτων (**Εικόνα III.1.β**). Τα σωματίδια του Ni και του Al προσκολλώνται μεταξύ τους με τη βοήθεια της πολυβινιλικής αλκοόλης. Η επιλογή του PVA έγινε εξαιτίας της καύσης του σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε θα μπορεί να καεί εύκολα και γρήγορα κατά το θερμικό ψεκασμό. Το σημείο ανάφλεξης του PVA είναι πολύ χαμηλό στους 79°C ενώ η ελάχιστη θερμοκρασία ανάφλεξης ενός σύννεφου σκόνης PVA στο αέρα είναι 450°C [177].

Υπό τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για σύνθεση υλικών με τη μέθοδο SHS τα αντιδραστήρια είναι λεπτές σκόνες που αναμιγνύονται και συμπιέζονται σε ένα pellet ώστε να αυξηθεί η στενή επαφή μεταξύ τους και να είναι εφικτή η έναρξη των αντιδράσεων και η

διάδοσή του κύματος καύσης στη συνολική μάζα του pellet [31, 178]. Το αντιδραστήριο μίγμα πούδρας στο pellet, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, αναφλέγεται στον αέρα, σε κενό ή σε αδρανή ατμόσφαιρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών προθέρμανσης σπάνια υψηλότερα από τους 900°C, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [31]. Στην περίπτωση λειοτρίβησης της αρχικής πούδρας, μεταβάλλοντας τον χρόνο ανάμειξης του αρχικού μίγματος στον μύλο λειοτρίβησης αλλάζει και η δομή της πούδρας και αυτο μπορεί αν αλλάξει και τις συνθήκες SHS. Η βιβλιογραφία [177] αναφέρει ότι στα πρώτα στάδια της παραμόρφωσης (10 ώρες), τα όλκιμα σωματίδια Al παραμορφώνονται από τη θλιπτική δύναμη της άλεσης με σφαίρες και τότε προσκολλώνται στην επιφάνεια των σχετικά σκληρών σωματιδίων Ni. Μετά από 23 ώρες άλεσης τα σωματίδια Ni επίσης παραμορφώνονται πλαστικά, σε μία τυπική πεταλοειδή δομή που αποτελείται από στρώματα Al και Ni με σχηματιζόμενο πάχος περίπου 1  $\mu\text{m}$ . Κατά την λειοτρίβηση της πούδρας, λοιπόν, μπορούν να συμβούν μηχανο-χημικές αντιδράσεις παράγοντας νέες ενώσεις [177].

Για την αποφυγή της έναρξης παρόμοιων αντιδράσεων, η μηχανική κατεργασία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σε πολύ μικρότερους χρόνους διότι ο στόχος ήταν μόνο η δημιουργία συσσωματωμάτων. Η αύξηση του χρόνου μηχανικής κατεργασίας (**Εικόνα III.1.γ1-4**) έδειξε πως αυξάνει ο αριθμός και το μέγεθος των συσσωματωμένων σωματιδίων κατά 2-3 φορές σε πολλές περιπτώσεις. Ακόμη και μετά από 60 λεπτά λειοτρίβησης οι πούδρες Ni και Al αν και σχηματίζουν συσσωματώματα (βλ. **Εικόνα III.1, γ4**) παραμένουν ανεξάρτητες επιβεβαιώνοντας την αποφυγή της έναρξης αντιδράσεων κατά την λειοτρίβηση αφού ο στόχος ήταν μόνο η δημιουργία συσσωματωμάτων.

Κατά τον θερμικό ψεκασμό φλόγας το μέγεθος όλων των προς ψεκασμό σωματιδίων δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 250  $\mu\text{m}$ . Γι' αυτό το λόγο, συσσωματώματα μεγέθους άνω των 250  $\mu\text{m}$  που δημιουργήθηκαν κατά την λειοτρίβηση (όπως αυτό απεικονίζεται στο κέντρο της **Εικόνα III.1, γ4**) αφαιρέθηκαν πριν στον θερμικό ψεκασμό.



**Εικόνα III.1** Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM των μορφολογιών των αναμεμιγμένων πουδρών 65.1%wt Ni και 34.9%wt Al (**Πίνακας 2.5**) με α) ανάμειξη με το χέρι- BIMAT 1, β) ανάμειξη χειρός με χρήση PVA ως συνδετικό μέσο- BIMAT 2 και γ) λειοτρίβηση σε μύλο για 10- METR 2 (γ1), 20- METR 3 (γ2), 40- METR 4 (γ3) και 60- METR 5 (γ4) λεπτά.

### III.3 Μικροδομή επικαλύψεων CAFSY

Κάθε αντίδραση στερεάς καύσης υπό συνθήκες SHS έχει όρια σύστασης και θερμοκρασίας προθέρμανσης. Επειδή είναι η πρώτη φορά που τέτοια αντίδραση πρέπει να πραγματοποιηθεί σε συνεχόμενη αέρια ροή, δηλαδή εν πτήσει κατά τη διάρκεια θερμικού ψεκασμού, με πολύ μικρό χρονικό διάστημα παραμονής στη ζώνη αντίδρασης, είναι πολύ σημαντικό να βρεθούν οι καλύτερες δυνατές συνθήκες για την αντίδραση SHS μεταξύ των πούδρων νικελίου και αλουμινίου. Οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι ο μέγιστος χρόνος επαφής των σωματιδίων και η θερμοκρασία της αντίδρασης. Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία της αντίδρασης είναι: η θερμοκρασία της φλόγας, η οποία εξαρτάται από την αναλογία οξυγόνου/ασετυλίνης, η θερμοκρασία της ζώνης καύσης και θερμική επεξεργασία των επικαλύψεων (πριν την καύση και μετά). Κατά τη διάρκεια της SHS δημιουργούνται συγκεκριμένα μείγματα κραμάτων  $Ni_xAl_y$ , η σχετική συγκέντρωση των οποίων στις επικαλύψεις αποφασίζεται από την επιθυμητή ποιότητα και χρήση των επικαλύψεων. Για τις περισσότερες περιπτώσεις, όσο πληρέστερη είναι η SHS αντίδραση τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα των παραγόμενων επικαλύψεων, αφού εξασφαλίζεται έτσι η αποφυγή ενδεχόμενων μετασταθών φάσεων. Άλλη μία παράμετρος που επηρεάζει την ποιότητα της επικάλυψης είναι η συγκέντρωση του Ni και Al στο αρχικό μίγμα. Ο σχετικά μεγάλος αριθμός παραμέτρων σήμαινε ότι μία μεγάλη ποικιλία ψεκασμών έπρεπε να πραγματοποιηθεί, έτσι ώστε να καθορισθεί η επιρροή κάθε μίας από τις παραμέτρους στον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων και στις ιδιότητες των εναποτιθέμενων επικαλύψεων.

Οι μεταβλητές παράμετροι που εξετάστηκαν και παρουσιάζονται στη συνέχεια στις ενότητες III.3.1 έως III.3.11 ήταν οι εξής:

- Χρήση συνδετικών μέσων για τη συσσωμάτωση των πούδρων
- Χρήση λειοτρίβησης της αρχικής πούδρας
- Κοκκομετρικό μέγεθος του αλουμινίου
- Συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα
- Παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό
- Απόσταση ψεκασμού



- Λόγος αερίων  $O_2/C_2H_2$  στην φλόγα
- Θερμοκρασία υποστρώματος
- Θερμική επεξεργασία της ήδη παραγόμενης επικάλυψης
- Υλικό υποστρώματος

Τέλος έγινε σύγκριση των επικαλύψεων CAFSY με επικαλύψεις συμβατικού θερμικού ψεκασμού χρησιμοποιώντας κραματωμένη σκόνη.

### III.3.1 Επίδραση συνδετικού μέσου (BIMAT 1-3)

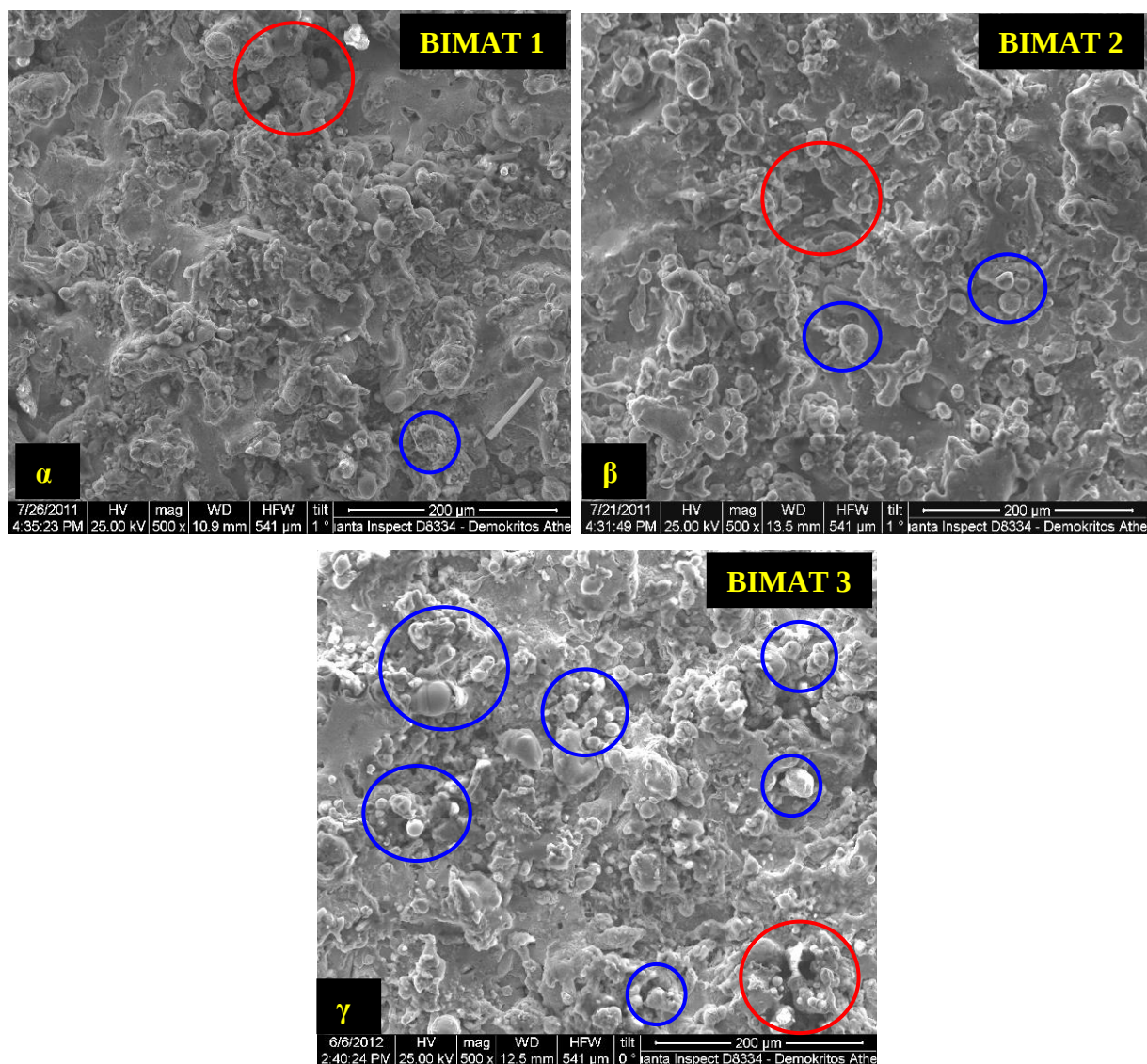
Κατά την διαδικασία της μεθόδου CAFSY, τα σωματίδια του Ni και του Al πρέπει να δημιουργήσουν προσωρινά συσσωματώματα (δηλαδή να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους) για να μπορέσει να υπάρξει αντίδραση κατά τον μικρό χρόνο παραμονής τους μέσα στη φλόγα. Έτσι η χρήση ενός συνδετικού μέσου για τη δημιουργία συσσωματωμάτων είναι μία ενδεχομένως πολύ χρήσιμη παράμετρος και οι πρώτες δοκιμές της μεθόδου CAFSY έγιναν με αυτό το τρόπο. Όπως προαναφέρθηκε, τρία διαφορετικά μίγματα πούδρας χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για τον ψεκασμό: α) με απλή ανάδευση με το χέρι και χωρίς τη χρήση συνδετικού μέσου (BIMAT 1), β) με απλή ανάδευση με το χέρι και με τη χρήση PVA (BIMAT 2) και γ) με τη χρήση PVA και λειοτρίβηση 10 λεπτών σε μύλο μετριας ενέργειας (BIMAT 3). Οι συνθήκες του ψεκασμού παρέμειναν σταθερές και δίνονται στο προηγούμενο κεφάλαιο στον **Πίνακα 2.5**.

Αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των επικαλύψεων που παρήχθησαν παρουσιάζονται στην **Εικόνα III.2**. Συγκρίνοντας τις 2 πρώτες επικαλύψεις BIMAT 1 και 2 (**Εικόνα III.2 α και β**) παρατηρείται πως η χρήση του PVA (BIMAT 2) δημιουργεί μεγαλύτερα κενά μεταξύ των splat<sup>2</sup> (κόκκινοι κύκλοι). Η παρουσία όμως του PVA κατά τον ψεκασμό ενώ βοηθάει στην συσσωμάτωση της πούδρας φαίνεται πως απορροφάει αρκετή από τη θερμική ενέργεια και τα σωματίδια προσκρούουν στο υπόστρωμα σε ημιτετηγμένη μορφή. Από την άλλη, συγκρίνοντας τις δύο επικαλύψεις (**Εικόνα III.2 β,γ**) με τη χρήση PVA (BIMAT 2, BIMAT 3) στο αρχικό μίγμα πούδρας αλλά χρησιμοποιώντας 2 διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης, με το χέρι (BIMAT 2) και με τη χρήση μύλου λειοτρίβησης (BIMAT 3), παρατηρείται πως στη δεύτερη περίπτωση (**Εικόνα III.2 γ**) η επιφάνεια της

<sup>2</sup> splat = τηγμένα σωματίδια την στιγμή που προσπίπτουν στην επικάλυψη τα οποία, με αλεπάλληλες στρώσεις, δημιουργούν την επικάλυψη.

### Κεφάλαιο 3

επικάλυψης περιέχει μεγάλο αριθμό άτηκτων ή πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι). Η αύξηση αυτή είναι λογική αφού κατά την μίξη της πούδρας, εκτός από την χρήση του PVA, σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των συσσωματωμάτων έχει και η μηχανική κατεργασία. Κατά τη διαδικασία αυτή τα σωματίδια του Al παραμορφώνονται ακανόνιστα επικαλύπτοντας τα αντίστοιχα σωματίδια του Ni και βοηθώντας έτσι στην επιπλέον δημιουργία συσσωματωμάτων.

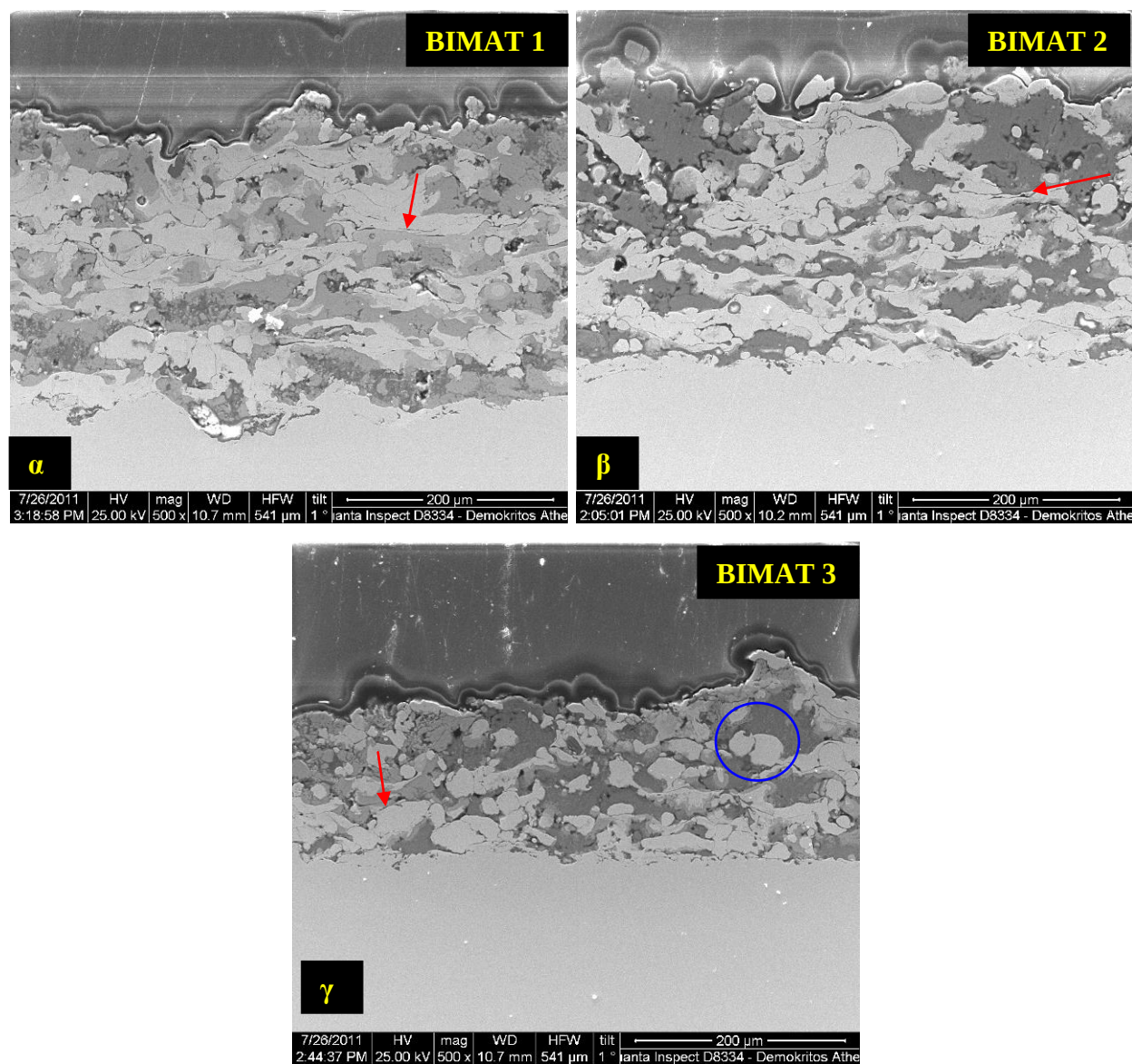


**Εικόνα III.2** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων (αρχικό μίγμα: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al): α) BIMAT 1 (απλή ανάδευση χωρίς PVA), β) BIMAT 2 (απλή ανάδευση με χρήση PVA) και γ) BIMAT 3 (με χρήση PVA και λειοτρίβηση για 10 min).

Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια.

Στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (**Εικόνα III.3**) των κάθετων τομών των επικαλύψεων φαίνεται καθαρά η αυξημένη παρουσία των άτηκτων ή πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι) στην επικάλυψη BIMAT 3 με λειοτρίβηση του αρχικού μίγματος της πούδρας. Η επικάλυψη αυτή δεν παρουσιάζει την γνωστή μορφολογία των σχηματιζόμενων splat και τα σωματίδια φαίνεται να μην έχουν τηχθεί κατά τον ψεκασμό, γεγονός που φαίνεται να οφείλεται μάλλον στη χρήση λειοτρίβησης και την παρουσία του PVA. Τα συσσωματώματα της πούδρας (σχηματιζόμενα κατά την λειοτρίβηση σε μύλο, **Εικόνα III.1.γ**) είναι αρκετά μεγαλύτερα από τα σωματίδια της αρχικής πούδρας (**Εικόνα III.1.α**) και ο χρόνος πτήσης τους μέσα στη φλόγα αν και είναι μεγαλύτερος δεν επαρκεί για την πλήρη τήξη των συσσωματωμάτων. Επιπλέον η παρουσία του PVA, αν και βοηθάει στη δημιουργία συσσωματωμάτων του Ni+Al μίγματος, ενδεχομένως να καθυστερεί την θέρμανση και την αντίδραση της αρχικής πούδρας μέσα στην φλόγα αφού χρειάζεται ενέργεια για να καεί, μειώνοντας τον χρόνο αντίδρασης του Al με το Ni.

Τα επαναλαμβανόμενα περάσματα του όπλου (**Εικόνα III.3**, κόκκινα βέλη) είναι φανερό ότι δεν δημιουργούν καλά συνδεδεμένα splat και στις τρεις επικαλύψεις BIMAT 1, BIMAT 2 και BIMAT 3. Και στις τρεις περιπτώσεις ο λόγος πρέπει να είναι η χρήση του PVA που καθυστερεί την τήξη των σωματιδίων. Αυτό γίνεται ακόμα πιο προφανές όταν συγκριθούν οι επικαλύψεις αυτές με εκείνες από μείγματα χωρίς PVA που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

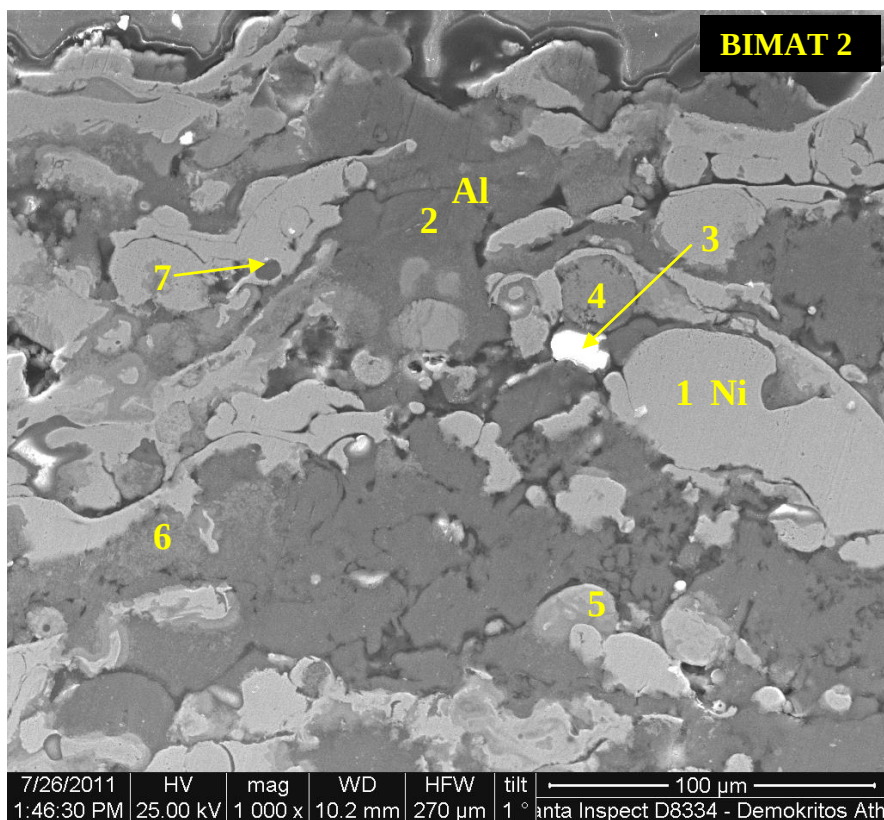


**Εικόνα III.3** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων α) BIMAT 1 (χωρίς PVA), β) BIMAT 2 (με χρήση PVA αλλά χωρίς λειοτρίβηση) και γ) BIMAT 3 (με PVA και με λειοτρίβηση για 10 λεπτά). Μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια, κόκκινα βέλη: περάσματα του όπλου.

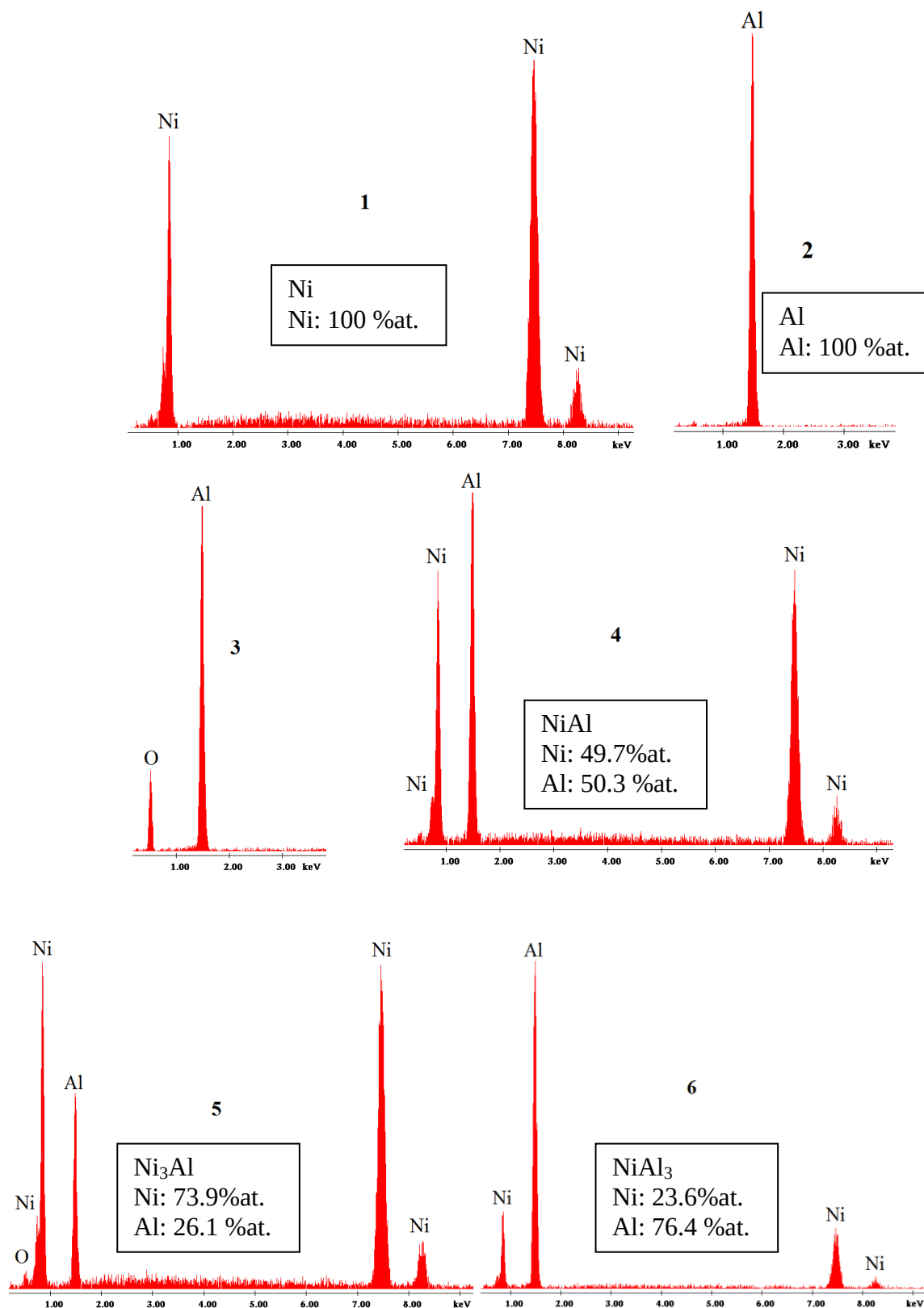
Στη συνέχεια παρουσιάζεται στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS (**Εικόνα III.4**) των σχηματιζόμενων φάσεων από ενδεικτικές περιοχές της δεύτερης επικάλυψης BIMAT 2 (με χρήση PVA, χωρίς λειοτρίβηση). Παρατηρείται πως παρόλο που οι πούδρες Ni + Al έχουν αντιδράσει εν μέρει, έχουν παραχθεί ενδομεταλλικές ενώσεις  $Ni_x-Al_y$ . Η δημιουργία των ενδομεταλλικών φάσεων παρατηρείται στη διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων Ni (άσπρη περιοχή)

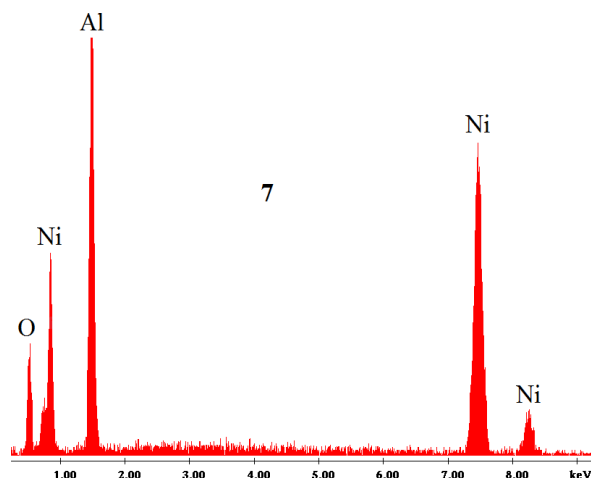


και Al (σκούρα γκρι περιοχή) στην **Εικόνα III.4**. Στην ανάλυση EDS, διεξάγοντας μετρήσεις σε σημεία διαφορετικής απόχρωσης, φαίνεται πως οι φάσεις που δημιουργούνται κατά τον ψεκασμό είναι οι NiAl (**Εικόνα III.4 σημείο 4**),  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (**σημείο 5**),  $\text{NiAl}_3$  (**σημείο 6**), οξείδιο αλουμινίου (**σημείο 3**) και μικτό οξείδιο  $\text{Ni}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  (**σημείο 7**). Από τις μετρήσεις συμπεραίνεται πως οι ενδιάμεσες αποχρώσεις αντιστοιχούν σε παραγόμενες από τον ψεκασμό φάσεις, ενώ οι ανοιχτότερης αντίθεσης και σκουρότερης αντίθεσης περιοχές αντιστοιχούν στο Ni και στο Al αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι υπάρχει στην επικάλυψη μεγάλο ποσοστό των αρχικών φάσεων Ni (**σημείο 1**) και Al (**σημείο 2**). Αν και τα ποσοστά των ενδομεταλλικών φάσεων είναι μικρά, παρόλα αυτά είναι σαφής η ένδειξη πως οι απλές πούδρες Ni και Al είναι ικανές να αντιδράσουν σε μία φλόγα ασετυλίνης-οξυγόνου, ακόμα και σε μη-βέλτιστες συνθήκες (λόγω PVA, όπως προαναφέρθηκε). Αύξηση των ποσοστών των ενδομεταλλικών ενώσεων επιτεύχθηκε με συνθήκες ψεκασμού που παρουσιάζονται στις επόμενες ενότητες.



# Κεφάλαιο 3





**Εικόνα III.4** Στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS σε 7 διαφορετικά σημεία της κάθετης τομής της επικάλυψης με χρήση PVA χωρίς λειοτρίβηση (BIMAT 2).

Αναλυτικότερα οι παραγόμενες ενδομεταλλικές φάσεις φαίνονται καθαρά και στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.5**) των επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα XRD δείχνουν πως η επικάλυψη αποτελείται από τις φάσεις Ni, Al,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}$  και μικρά ποσοστά των φάσεων  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  καθώς και του σπινελίου  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

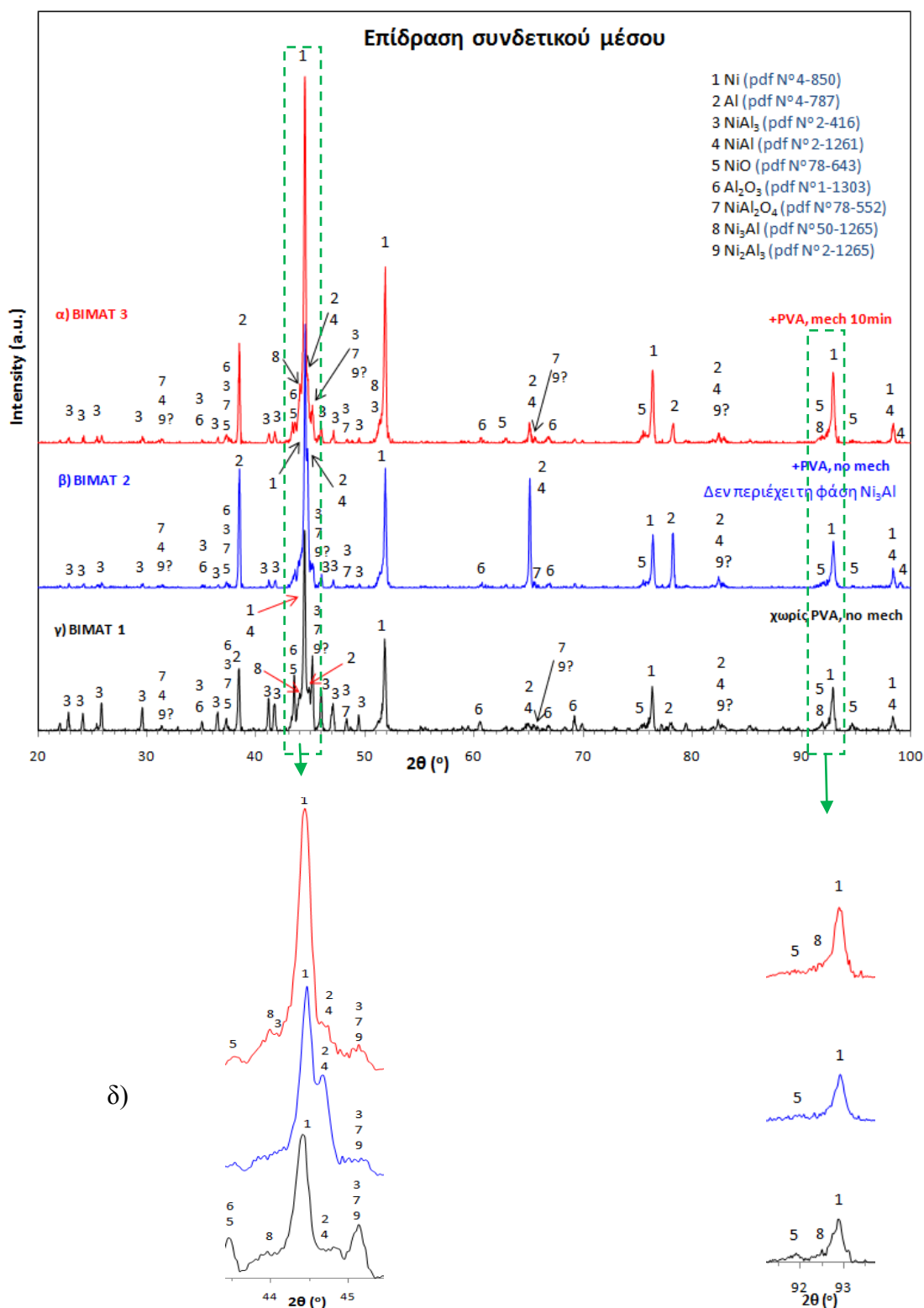
Από την **Εικόνα III.5** φαίνεται πως η επικάλυψη με μίγμα κόνεων που δεν έχουν υποστεί καμία λειοτρίβηση αλλά ούτε και προσθήκη του PVA (BIMAT 1), περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ενδομεταλλικών ενώσεων, ενώ το αλουμίνιο δείχνει πως έχει αντιδράσει στο μεγαλύτερο ποσοστό του. Η απουσία του PVA και της λειοτρίβησης φαίνεται ότι εντέλει επιτρέπει στα σωματίδια να τηχθούν πιο εύκολα και να αντιδράσουν μεταξύ τους αφού το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο και δεν περιέχονται συσσωματώματα. Αν και θεωρητικά η ύπαρξη συσσωματωμάτων θα βελτίωνε την απόδοση των αντιδράσεων, στη πράξη απεδείχθει πως ο μικρός χρόνος παραμονής των σωματιδίων στη φλόγα δεν ήταν αρκετός για να εξαχνωθεί το PVA και να επιτευχθούν οι αντιδράσεις μεταξύ των πούδρων.

Στην περίπτωση χρήσης PVA ως συνδετικό μέσο για την δημιουργία συσσωματωμάτων ο χρόνος των αντιδράσεων μεταξύ του Ni και του Al στη φλόγα μειώνεται σε σχέση με τον αντίστοιχο χωρίς τη χρήση PVA και γι' αυτό το ποσοστό του Ni και του Al στην τελική επικάλυψη εμφανίζεται μεγαλύτερο με τη χρήση PVA (BIMAT 2) σε σχέση με την αντίστοιχη χωρίς PVA (BIMAT 1).

### Κεφάλαιο 3

Σύγκριση των διαγραμμάτων BIMAT 3 (PVA, μηχανική λειοτρίβηση) και BIMAT 2 (PVA, χειρονακτική λειοτρίβηση) δείχνει υψηλότερες κορυφές  $\text{NiAl}_3$  (3),  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (8) και χαμηλότερες κορυφές Al (2) για την επικάλυψη BIMAT 3. Όμως οι κορυφές του Ni (1) είναι υψηλότερες για τη BIMAT 3 σε σχέση με την BIMAT 2. Έτσι δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα με βάση τα διαγράμματα XRD για την επίδραση της μηχανικής λειοτρίβησης στον ρυθμό αντίδρασης μεταξύ Ni και Al, παρότι είναι αναμενόμενο ότι η λειοτρίβηση παράγει προσωρινά συσσωματώματα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα αντίδρασης μεταξύ των Ni+Al και η μετατροπή τους σε τελικά προϊόντα.





**Εικόνα III.5** Διαγράμματα ακτίνων-X των τριών επικαλύψεων: α) Bimat 3 - με PVA και με λειοτρίβηση για 10 λεπτά β) Bimat 2 - με PVA αλλά χωρίς λειοτρίβηση, γ) Bimat 1 - χωρίς PVA και δ) μεγέθυνση των δύο περιοχών στα XRD της φάσης Ni<sub>3</sub>Al.

Η μειωμένη δημιουργία ενδομεταλλικών φάσεων με την παρουσία PVA μπορεί να εξηγηθεί με αναφορά στην συνολική ενέργεια που εκλύεται κατά την CAFSY μειγμάτων Ni+Al. Το νικέλιο έχει σημείο τήξης 1440 °C ενώ το αλουμίνιο 660 °C. Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 3.1**, η ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού ενδομεταλλικών ενώσεων  $Ni_xAl_y$  είναι αρνητική, δηλαδή οι αντιδράσεις σχηματισμού είναι εξώθερμες. Όλες οι ενδομεταλλικές ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν. Όσο αρνητικότερο είναι το  $\Delta G^\circ$  τόσο μεγαλύτερη τάση σχηματισμού έχει η ενδομεταλλική ένωση, όπου το NiAl εμφανίζει την μικρότερη τάση, σε αντίθεση με το  $Ni_2Al_3$  που παρουσιάζει την μεγαλύτερη τάση. Σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.1** τη μεγαλύτερη τάση σχηματισμού έχει η  $Ni_2Al_3$  και ακολουθούν οι  $Ni_3Al$ ,  $NiAl_3$  και τέλος η NiAl. Καθώς το αλουμίνιο τήκεται και έρχεται σε επαφή με το θερμαινόμενο νικέλιο, είναι δυνατόν να σχηματιστούν όλες οι ενδομεταλλικές ενώσεις. Βασικός παράγοντας, εκτός η τάση σχηματισμού της εκάστοτε ένωσης, είναι η θέση που βρίσκεται το εκάστοτε σωματίδιο. Η σύνθεση καύσης πραγματοποιείται εν πτήση που σημαίνει ότι ο σχηματισμός εξαρτάται από τα γειτονικά σωματίδια. Για παράδειγμα αν ένα σωματίδιο Ni βρεθεί μόνο με τρία τηγμένα σωματίδια Al τότε είναι πολύ πιθανόν να σχηματιστεί η ένωση  $NiAl_3$ , αλλά αυτό εξαρτάται και από τη τάση σχηματισμού της κάθε ενδομεταλλικής ένωσης, σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.1**. Γενικά, όσο πιο αρνητική  $\Delta G_f$  τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση σχηματισμού της ενδομεταλλικής ένωσης ενώ όσο πιο αρνητική είναι η  $\Delta H_f$  τόσο μεγαλύτερη ενέργεια χρειάζεται για να διασπαστεί άρα τόσο πιο σταθερή είναι η ένωση. Όπως προαναφέρθηκε, το καθεστώς βάσει του οποίου οι αντιδράσεις καύσης λαμβάνουν χώρα εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων. Επιπλέον, λόγω της παρουσίας του οξυγόνου στον αέρα, ο σχηματισμός των οξειδίων στην επικάλυψη είναι αναμενόμενος και οφείλεται σε μερική οξείδωση των σωματιδίων μέσα στη φλόγα καύσης ή/και αμέσως μετά την εναπόθεση, που επίσης είναι εξώθερμες αντιδράσεις. Η ενδομεταλλική φάση  $Al_3Ni$  προέρχεται από τη συνεχόμενη ευτηκτοειδή τήξη του Al και του Ni, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [180-181].

**Πίνακας 3.1** Ελεύθερη ενέργεια Gibbs και ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού μερικών ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  [182, 183, 200, 201].

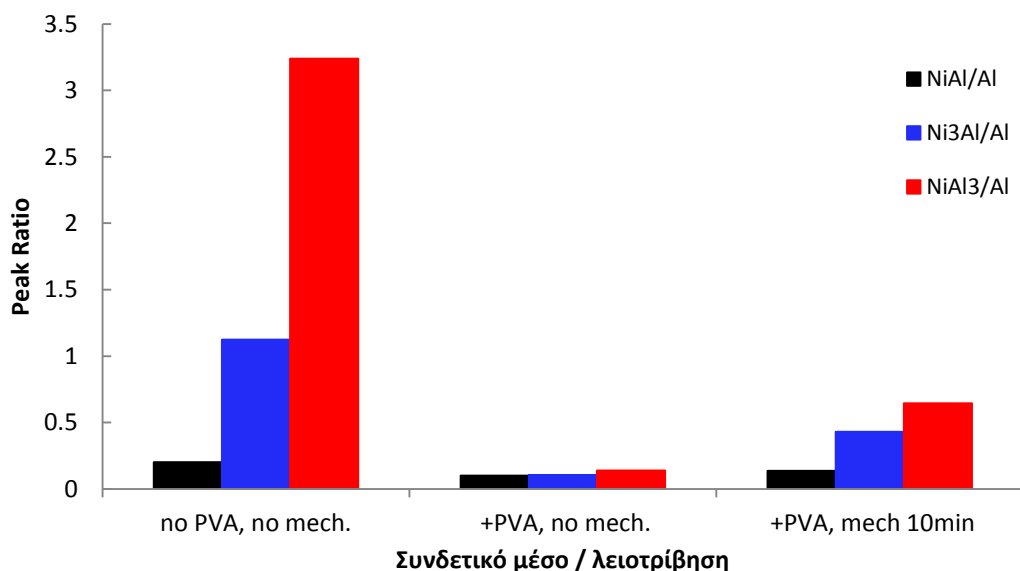
| Ενδομεταλλική ένωση      | Gibbs Ελεύθερη ενέργεια<br>σχηματισμού $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol),<br>T=900K | Ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού<br>$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol), T=298K |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| NiAl                     | -133.0                                                                        | -117.4                                                               |
| $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ | -311.0                                                                        | -170.95                                                              |
| $\text{NiAl}_3$          | -166.8                                                                        | -114.39                                                              |
| $\text{Ni}_3\text{Al}$   | -167.8                                                                        | -153.35                                                              |

Η επικάλυψη BIMAT 2 (με χρήση PVA χωρίς λειοτρίβηση), όπως φαίνεται στο φάσμα XRD δεν περιέχει τη φάση  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Αυτό φαίνεται να οφείλεται είτε στη σχετικά χαμηλή συνολική ποσότητα ενέργειας (λόγω καταπίεσης πολλών εξώθερμων αντιδράσεων) είτε στην χαμηλή ικανότητα διάχυσης της θερμότητας με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ολοκληρωθούν όλες οι αντιδράσεις [72,73]. Είναι φανερό λοιπόν, πως η χρήση του PVA, ιδίως χωρίς λειοτρίβηση της κονίας, εμποδίζει την αλληλουχία των απαραίτητων αντιδράσεων για την παραγωγή της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , που θεωρείται το τελικό προϊόν της αλληλεπίδρασης Ni και Al [72,73].

Σημειωτέον, ότι στην περίπτωση των συμβατικών πουδρών έτοιμων κραμάτων, εξαιτίας των λιγότερων αναγκαίων σημείων επαφής, η ικανότητα διάχυσης των ατόμων είναι πολύ χαμηλή, έτσι ώστε ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας να είναι σχετικά αργός, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [184].

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της **Εικόνας III.5** είναι εφικτό να υπολογιστεί ποσοτικά η μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων σε σχέση με ένα από τα αντιδρώντα Ni ή Al. Η απεικόνιση τέτοιων μεταβολών σε διαγράμματα διευκολύνει τη μελέτη της επίδρασης των ποσοστών των παραγόμενων ενώσεων και διευκρινίζεται έτσι κατά πόσο ο μεταβλητός παράγοντας του θερμικού ψεκασμού επηρεάζει τη δημιουργία τους. Ο λόγος του ύψους μιας (μοναδικής) κορυφής των ενδομεταλλικών ενώσεων ως προς ένα από τα αντιδρώντα σε συνάρτηση με τον μεταβαλλόμενο παράγοντα του θερμικού ψεκασμού (δηλαδή τη χρήση του συνδετικού μέσου καθώς και τη λειοτρίβηση της πούδρας) απεικονίζεται στο διάγραμμα της **Εικόνας III.6**. Οι μοναδικές κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν από τα διαγράμματα XRD ανήκουν στα πλεγματικά επίπεδα (hkl): για το Al, (hkl): (111), για το NiAl, (hkl): (220), για το

$\text{Ni}_3\text{Al}$ , (hkl): (311) και για  $\text{NiAl}_3$ , (hkl): (112). Είναι φανερό, πως στην περίπτωση που η προς ψεκασμό πούδρα δεν έχει υποστεί καμία λειοτρίβηση ή προσθήκη συνδετικού μέσου PVA, η παραγόμενη επικάλυψη περιέχει μεγαλύτερα ποσοστά και των τριών ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ως προς το αντιδρών  $\text{Al}$ . Επομένως η απουσία του PVA καθώς και η απουσία της λειοτρίβησης επιτρέπουν ευκολότερα τη δημιουργία των ενδομεταλλικών ενώσεων, πιθανόν επειδή τα σωματίδια τήκονται πιο εύκολα και αντιδρούν μεταξύ τους εξαιτίας του μικρότερου μεγέθους των σωματιδίων και την απουσία του προστατευτικού στρώματος.



**Εικόνα III.6** Λόγοι κορυφών XRD  $\text{NiAl}/\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}$  και  $\text{NiAl}_3/\text{Al}$  συναρτήσει της επίδρασης συνδετικού μέσου (για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων:  $\text{Al}$ , (hkl): (111), για το  $\text{NiAl}$ , (hkl): (220), για το  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , (hkl): (311) και για  $\text{NiAl}_3$ , (hkl): (112))

Πέρα από τις ενδομεταλλικές φάσεις που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό σημαντική είναι και η μελέτη των ιδιοτήτων των παραγόμενων επικαλύψεων. Βασικές ιδιότητες είναι ο υπολογισμός του πορώδους, η αντοχή πρόσφυσης και η επιφανειακή τραχύτητα. Οι τιμές των μετρήσεων δίνονται στον **Πίνακα 3.2** και ένα συγκριτικό διάγραμμα των τιμών αυτών παρατίθεται στην **Εικόνα III.7**. Φαίνεται πως η πρώτη επικάλυψη (BIMAT 1, χωρίς PVA, χωρίς λειοτρίβηση) παρουσιάζει χαμηλότερο πορώδες από τις άλλες 2 επικαλύψεις, ενώ η αντοχή πρόσφυσης εμφανίζεται ελάχιστα μειωμένη σε σχέση με την BIMAT 2 (με PVA, χωρίς λειοτρίβηση/λειοτρίβηση). Από την άλλη η επιφανειακή τραχύτητα είναι αυξημένη στην πρώτη επικάλυψη. Το χαμηλό πορώδες στην επικάλυψη BIMAT 1 οφείλεται στην απουσία του PVA,

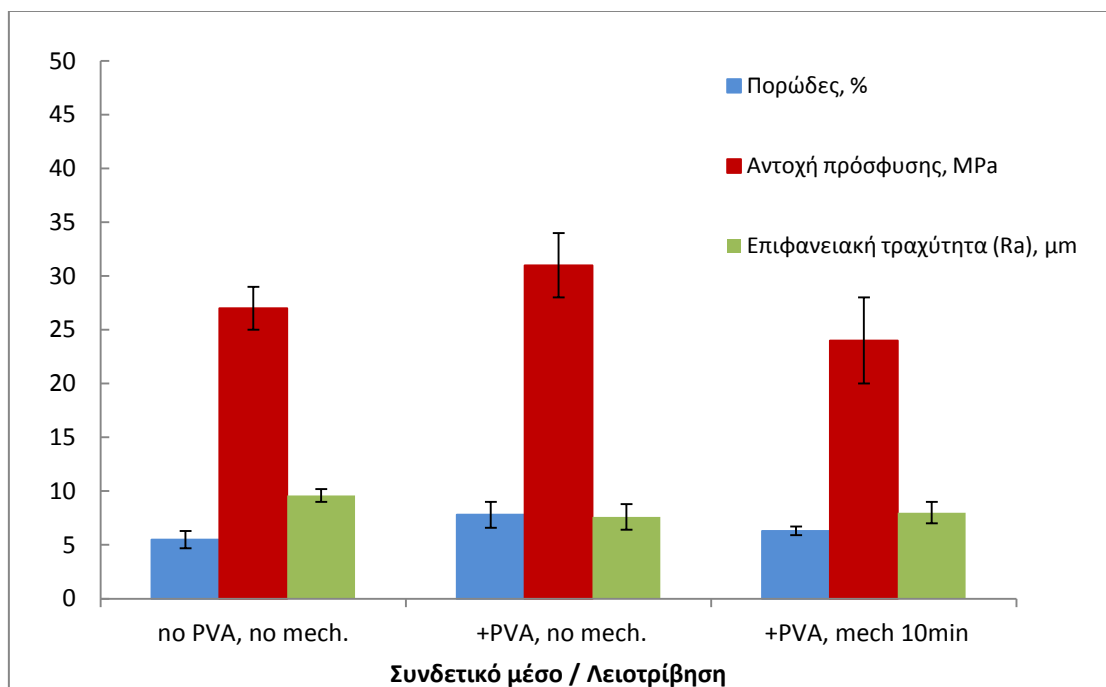
### Κεφάλαιο 3

οδηγώντας τα σωματίδια σε γρηγορότερη τήξη. Η προσθήκη PVA (επικάλυψη BIMAT 2) απορροφά θερμική ενέργεια κατά την καύση της δημιουργώντας μεγαλύτερα κενά μεταξύ των splats (παρουσία ημίτηκτων σωματιδίων). Η δημιουργία συσσωματωμάτων με χρήση μύλου λειοτρίβησης για χρονικό διάστημα 10 λεπτών και προσθήκη PVA (επικάλυψη BIMAT 3) δημιουργεί περισσότερα άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια. Τα μεγαλύτερα συσσωματώματα κινούνται πιο αργά μέσα στην φλόγα αλλά ο χρόνος έκθεσης είναι πολύ μικρός και πάλι με αποτέλεσμα να μην έχουμε την πλήρη τήξη τους πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα. Επιπλέον η παρουσία του PVA απορροφά θερμική ενέργεια μειώνοντας την θερμοκρασία της φλόγας.

**Πίνακας 3.2:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

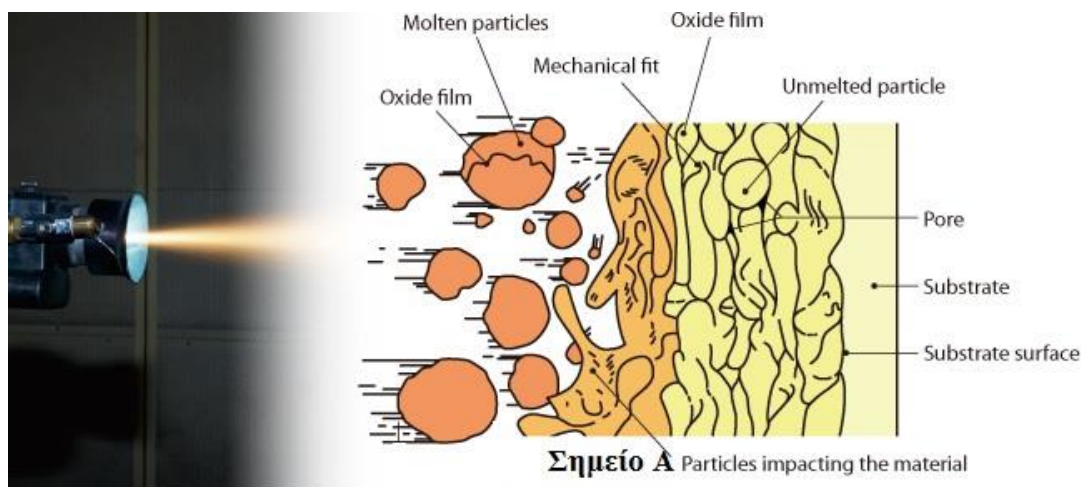
| Επικάλυψη                                    | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|----------------------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| BIMAT 1<br>(χωρίς PVA, χωρίς λειοτρίβηση)    | $5.5 \pm 0.8$ | $27 \pm 2$            | $9.6 \pm 0.6$                        |
| BIMAT2<br>(με PVA, χωρίς λειοτρίβηση)        | $7.8 \pm 1.2$ | $31 \pm 3$            | $7.6 \pm 1.2$                        |
| BIMAT 3<br>(με PVA, με λειοτρίβηση 10 λεπτά) | $6.3 \pm 0.4$ | $24 \pm 4$            | $8 \pm 1$                            |



**Εικόνα III.7** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει του συνδετικού μέσου:  
BIMAT 1 - χωρίς PVA και χωρίς λειοτρίβηση (αριστερά) BIMAT 2 - με PVA αλλά χωρίς λειοτρίβηση (μέση) και BIMAT 3 - με PVA και με λειοτρίβηση για 10 min (δεξιά).

Η δημιουργία συσσωματωμάτων είτε με τη χρήση του PVA είτε με λειοτρίβηση μειώνει την ικανότητα των σωματιδίων να τηχθούν πλήρως στον περιορισμένο χρόνο που παραμένουν μέσα στη φλόγα εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους τους και του προστατευτικού στρώματος του συνδετικού μέσου (PVA) με αποτέλεσμα τα σωματίδια να προσκρούουν στο υπόστρωμα σε ημιτετηγμένη μορφή, δημιουργώντας μεγαλύτερα κενά μεταξύ των splat. Επιπλέον η ταχεία στερεοποίηση φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα να μην προλάβουν τα ημιτετηγμένα σωματίδια να γεμίσουν τα κενά της υποκείμενης δομής, οδηγώντας σε υψηλότερο πορώδες, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [185]. Στην περίπτωση της πρώτης επικάλυψης όπου τα σωματίδια είναι μικρότερου μεγέθους, ένα ποσοστό τους παραμένει σε τηγμένη μορφή κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να οπισθοσκεδάζεται μέρος αυτών και να απομακρύνεται από το υπόστρωμα (Σημείο Α), όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση παρακάτω (**Σχήμα 3.1**). Τα πλήρως τηγμένα σωματίδια, εξαιτίας της οπισθοσκεδάσης, δημιουργούν μία τραχεία επιφάνεια που οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας [113]. Πράγματι η επικάλυψη BIMAT 1 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τραχύτητα,

όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3.2**. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να επηρεάζει αρνητικά και την αντοχή πρόσφυσης αλλά σε μικρό βαθμό, όπως επίσης φαίνεται στον **Πίνακα 3.2**.



**Σημείο Α** Particles impacting the material

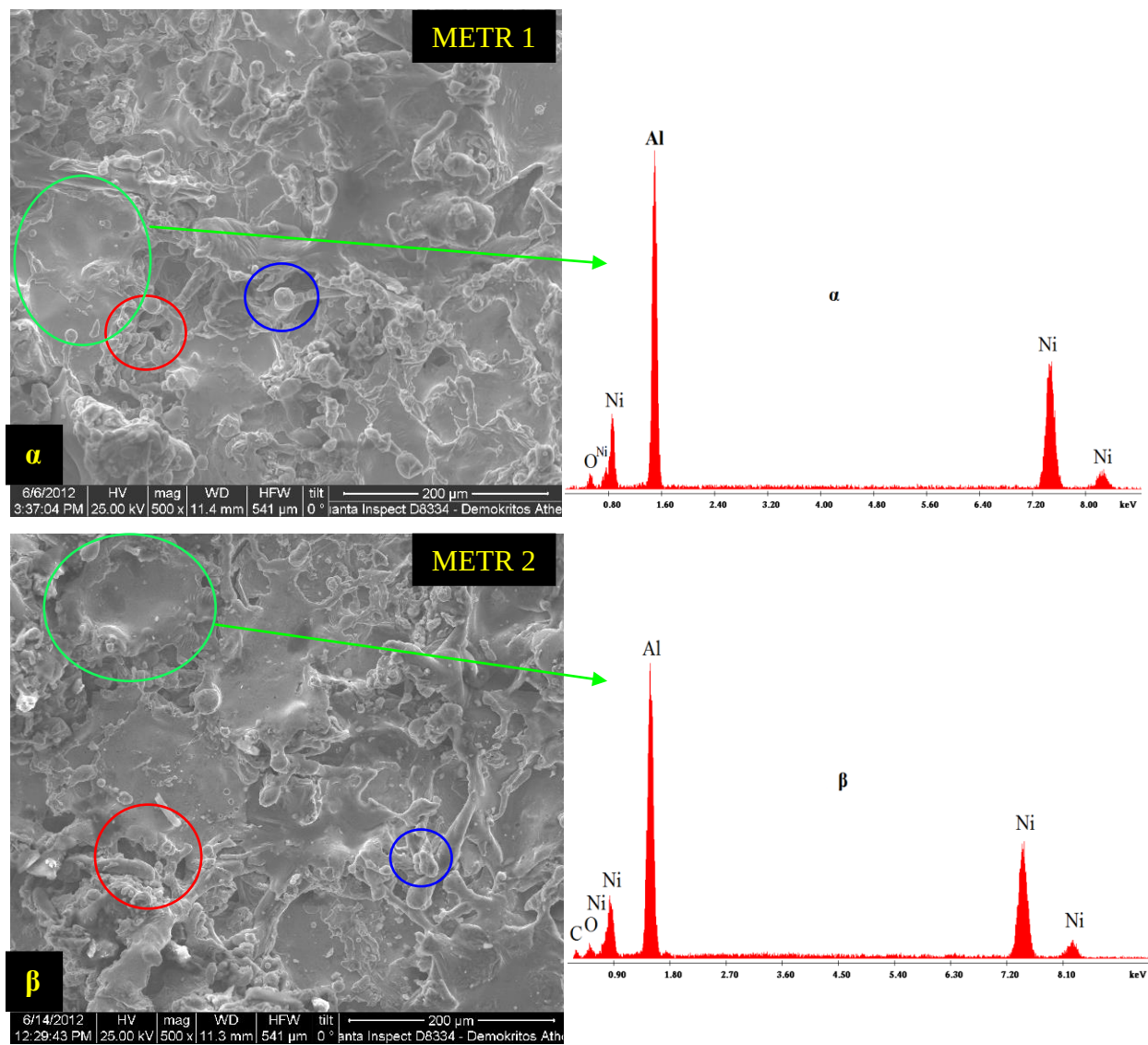
**Σημια 3.1:** Σχηματική αναπαράσταση πρόσπτωσης σωματιδίων στο υπόστρωμα κατά το θερμικό ψεκασμό [186]

### III.3.2 Επίδραση χρόνου λειοτρίβησης της αρχικής πούδρας στην μικροδομή των επικαλύψεων

Στην **Ενότητα III.3.1** έγινε αντιληπτό πως η χρήση του PVA ή η λειοτρίβηση της πούδρας σε συνδυασμό με τη χρήση PVA παρόλο που επιτρέπει τον σχηματισμό συσσωματωμάτων δεν βοηθάει στο σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων στην επικάλυψη. Γι' αυτό στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης λειοτρίβησης της πούδρας χωρίς τη χρήση πολυβινιλικής αλκοόλης. Η μίξη των κόνεων Ni και Al γίνεται με λειοτρίβηση πάλι σε μύλο λειοτρίβησης μέτριας ενέργειας. Όπως και προηγουμένως, πέντε διαφορετικοί χρόνοι λειοτρίβησης πραγματοποιήθηκαν: 0, 10, 20, 40 και 60 λεπτά. Στόχος ήταν η δημιουργία συσσωματωμάτων χωρίς τη χρήση επιπρόσθετου συνδετικού μέσου, αφού το ρόλο του συνδετικού μέσου αναλαμβάνει το Al. Οι παράμετροι ψεκασμού δίνονται στο **Πίνακα 2.4** του **Κεφαλαίου II**. Στις **Εικόνες III.8 (α-ε)** της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των επικαλύψεων τα σχηματιζόμενα splat (πράσινοι κύκλοι) διακρίνονται καθαρά σε όλες τις επιφάνειες ενώ διαφαίνεται μικρός αριθμός άτηκτων σωματιδίων (μπλε κύκλοι). Η

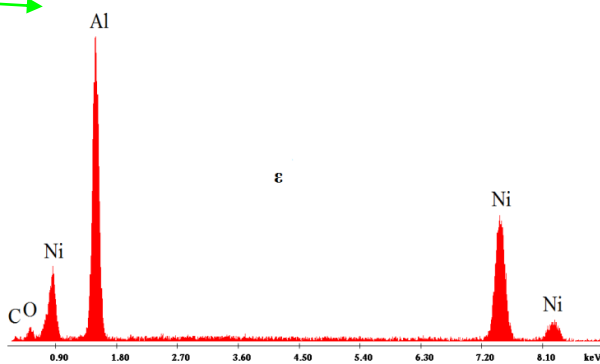
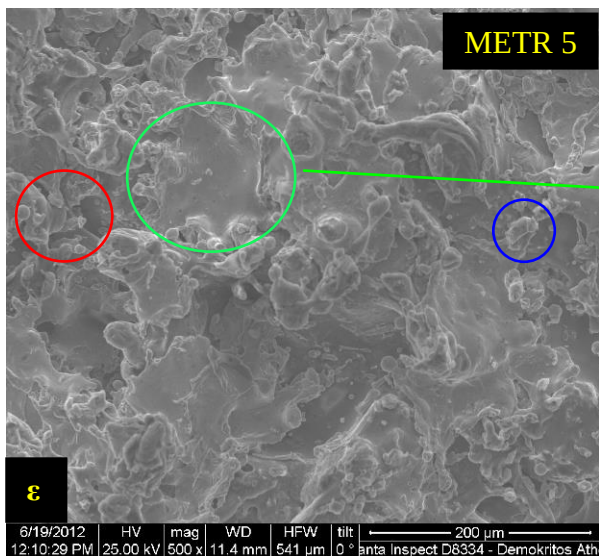
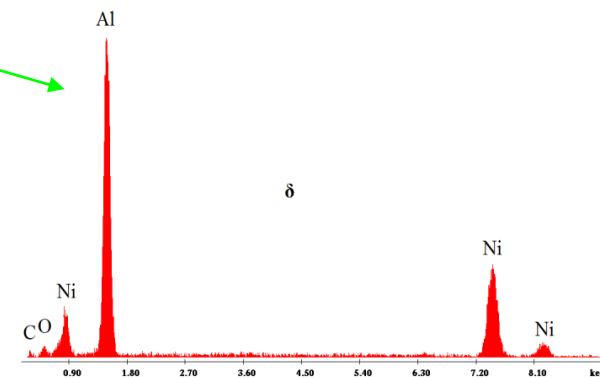
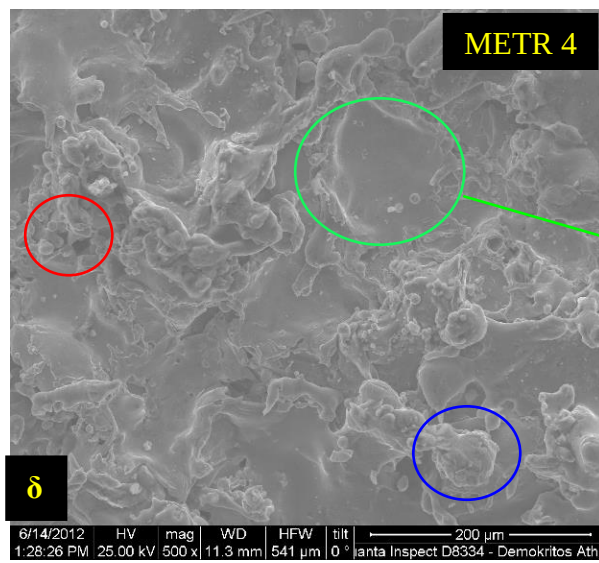
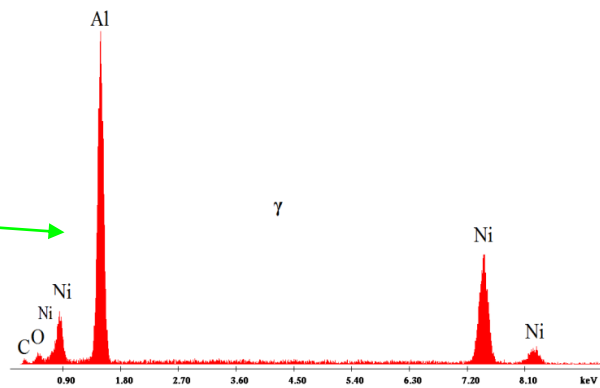
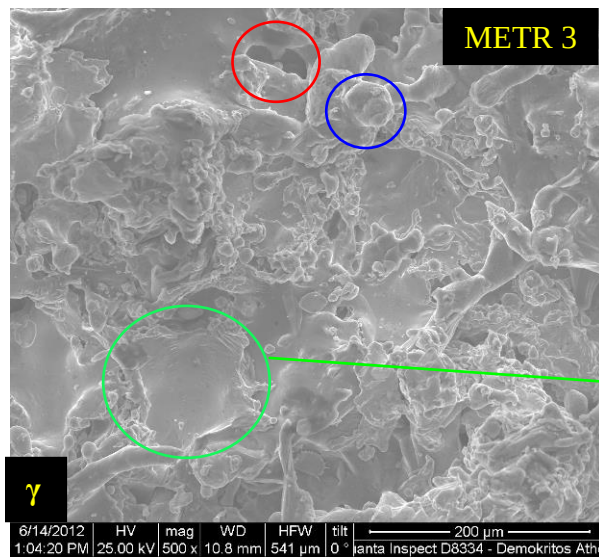
### Κεφάλαιο 3

αλληλοεπικάλυψη των περασμάτων φαίνεται να είναι καλή αφού διακρίνεται χαμηλό πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) στις επιφάνειες.



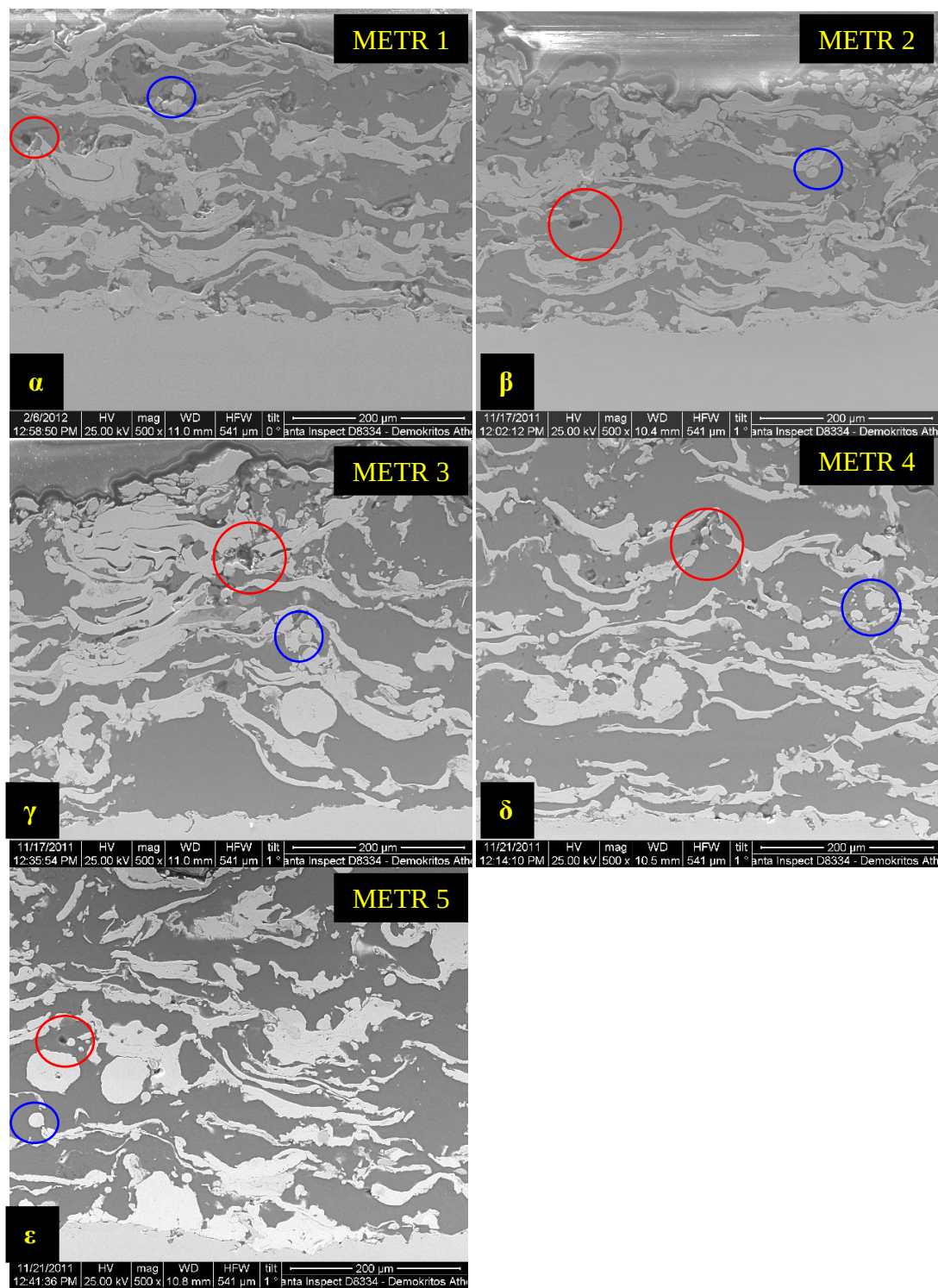


### Κεφάλαιο 3



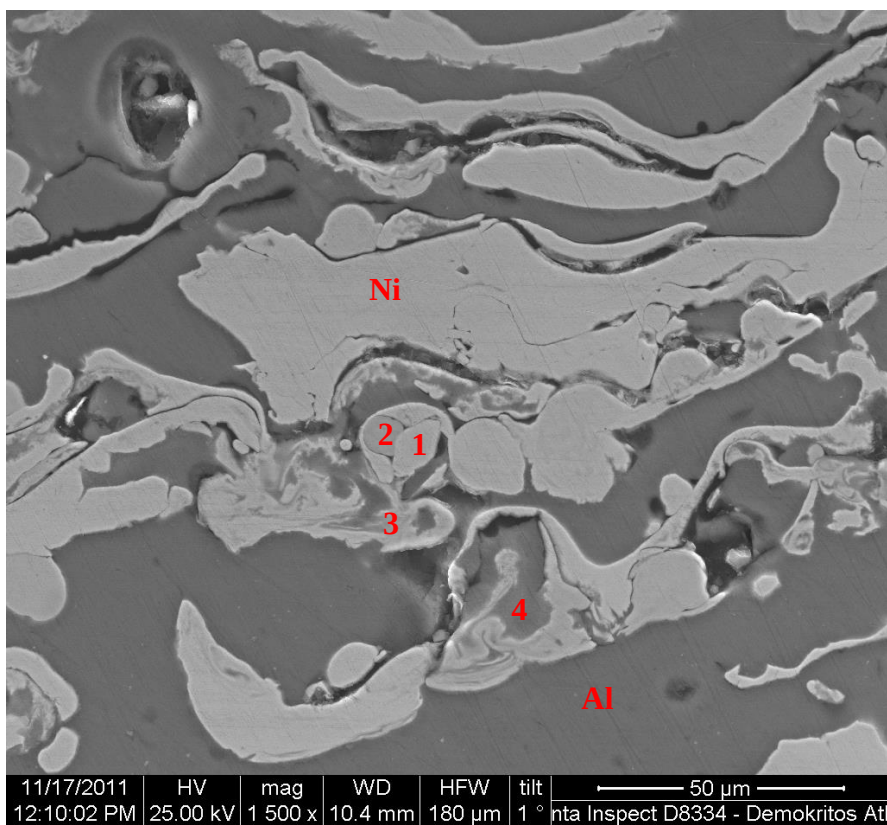
**Εικόνα III.8** Μικροφωτογραφίες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επιφανειών με λειοτρίβηση της πούδρας (αρχικό μίγμα: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al) για α) 0 min- METR 1, β) 10 min- METR 2, γ) 20 min- METR 3, δ) 40 min- METR 4 και ε) 60 min- METR 5  
Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια, πράσινοι κύκλοι: splat.

Στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.9**) των κάθετων τομών των επικαλύψεων φαίνεται καθαρά η περιορισμένη παρουσία άτηκτων σωματιδίων (μπλε κύκλοι). Με μία ματιά στις εικόνες αυτές παρατηρείται μείωση του σχηματιζόμενου πορώδους (κόκκινοι κύκλοι) με την αύξηση του χρόνου της λειοτρίβησης. Κατά την λειοτρίβηση (**Εικόνα III.10**) το Al έχει την τάση να παραμορφώνεται εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του. Έτσι παραμορφώνεται γύρω από τα σωματίδια του Ni δημιουργώντας ένα στρώμα Al στο εξωτερικό τους και έτσι μπορεί να ενώσει σωματίδια Ni μεταξύ τους και να δημιουργήσει συσσωματώματα. Η δημιουργία των συσσωματωμάτων αυτών φαίνεται να μειώνει το πορώδες της τελικής επικάλυψης, αφού το Al έχει πολύ χαμηλό σημείο τήξεως (660°C) και τήκεται άμεσα μέσα στη φλόγα επιτρέποντας και στα σωματίδια του Ni να θερμανθούν γρηγορότερα και να τηχθούν με τη σειρά τους. Επιπλέον, η άμεση τήξη του Al ενδεχομένως να βοηθάει στην παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων μέσα στη φλόγα και ίσως να ευθύνεται για την αλλαγή της δομής των υλικών όπως παρατηρείται. Η τήξη του Al πραγματοποιείται πολύ γρήγορα μέσα στη φλόγα και κατά την πτήση του το τηγμένο Al μπορεί να προσκρούσει σε σωματίδια Ni. Έτσι πραγματοποιεί ένα εξωτερικό στρώμα στα σωματίδια του Ni αν και μπορεί να δημιουργήσει και συσσωματώματα όταν περισσότερα από ένα σωματίδια προσκρούσουν σε αυτό. Η άμεση επαφή των Ni και Al με την περαιτέρω θέρμανση οδηγεί στην παραγωγή ενδομεταλλικών ενώσεων.

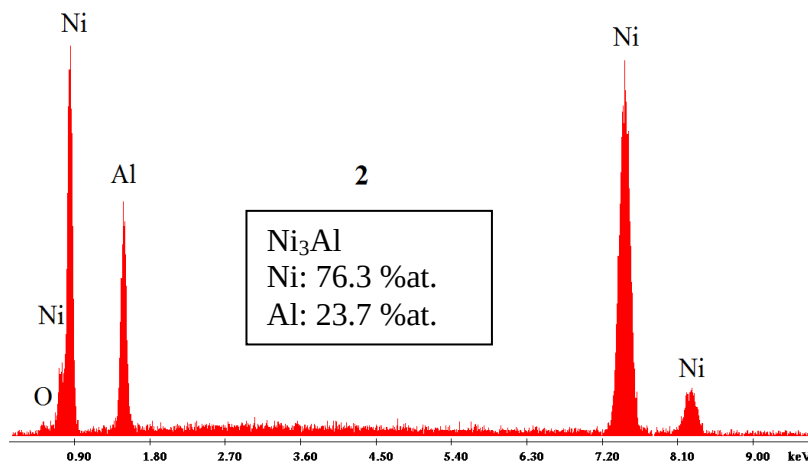
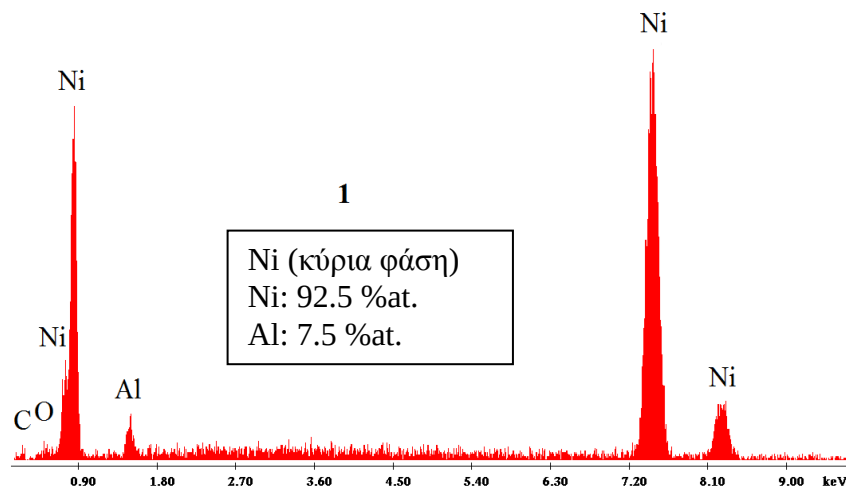
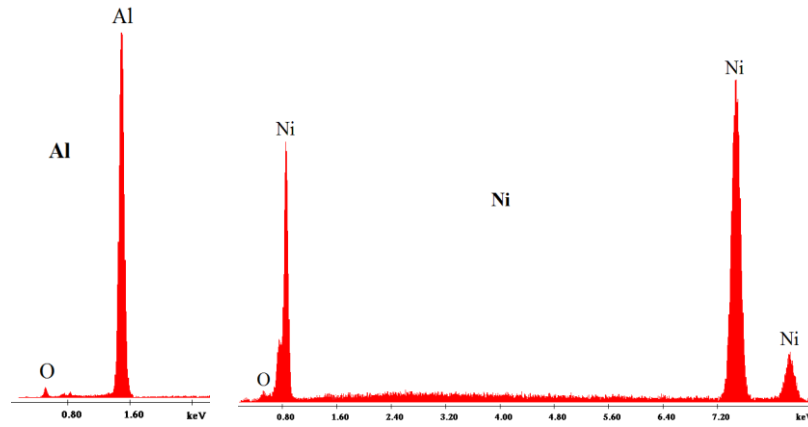


**Εικόνα III.9** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με λειοτρίβηση της πούδρας για α) 0 min- METR 1, β) 10 min- METR 2, γ) 20 min- METR 3, δ) 40 min- METR 5 και ε) 60 min- METR 6. Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια.

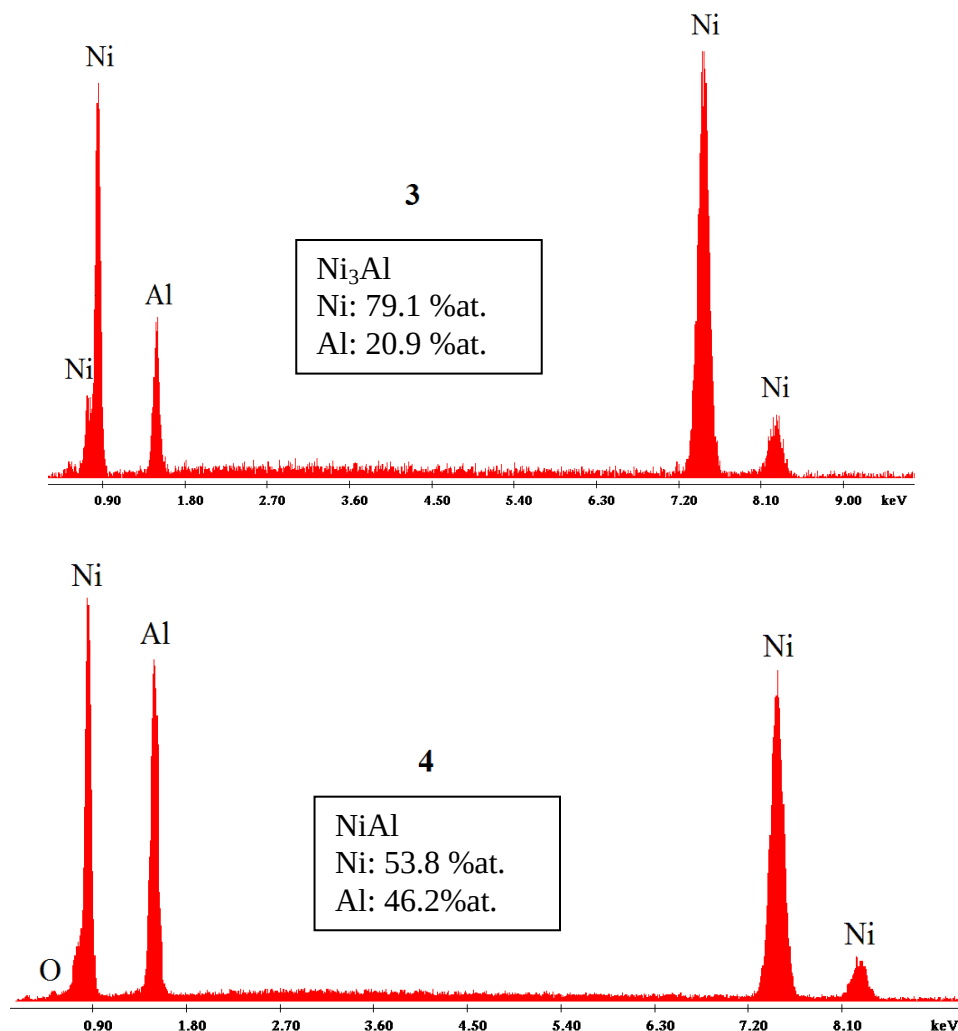
Οι στοιχειακές αναλύσεις EDS που πραγματοποιήθηκαν στις παραπάνω κάθετες τομές έδειξαν πως οι λευκές περιοχές της επικάλυψης είναι καθαρό Ni (**Εικόνα III.10**, σημείο Ni), ενώ οι σκούρες γκρι είναι καθαρό Al (**Εικόνα III.10**, σημείο Al). Αυτό αποδεικνύει ότι στην κύρια μάζα της επικάλυψης (σε όλες τις περιπτώσεις των πειραμάτων αυτών) οι φάσεις που επικρατούν είναι αυτές του Al και του Ni. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (**Εικόνα III.10**) παρατηρούνται και άλλες φάσεις εκτός της λευκής και της σκούρα γκρι, παραπέμποντας στη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων, αλλά καταλαμβάνουν μικρές εκτάσεις στην παραγόμενη επικάλυψη. Σύμφωνα με στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS οι κύριες ενδομεταλλικές ενώσεις που περιέχονται στην επικάλυψη έστω και σε μικρή ποσότητα είναι οι  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{NiAl}$ . Αυτό σημαίνει πως τα συσσωματώματα που δημιουργούνται από λειοτρίβηση σε μύλο μεσαίας ενέργειας φαίνεται να παρεμποδίζουν τη δημιουργία των ενδομεταλλικών ενώσεων εξαιτίας του αυξημένου μεγέθους τους σε σχέση με τις αρχικές πούδρες.



### Κεφάλαιο 3







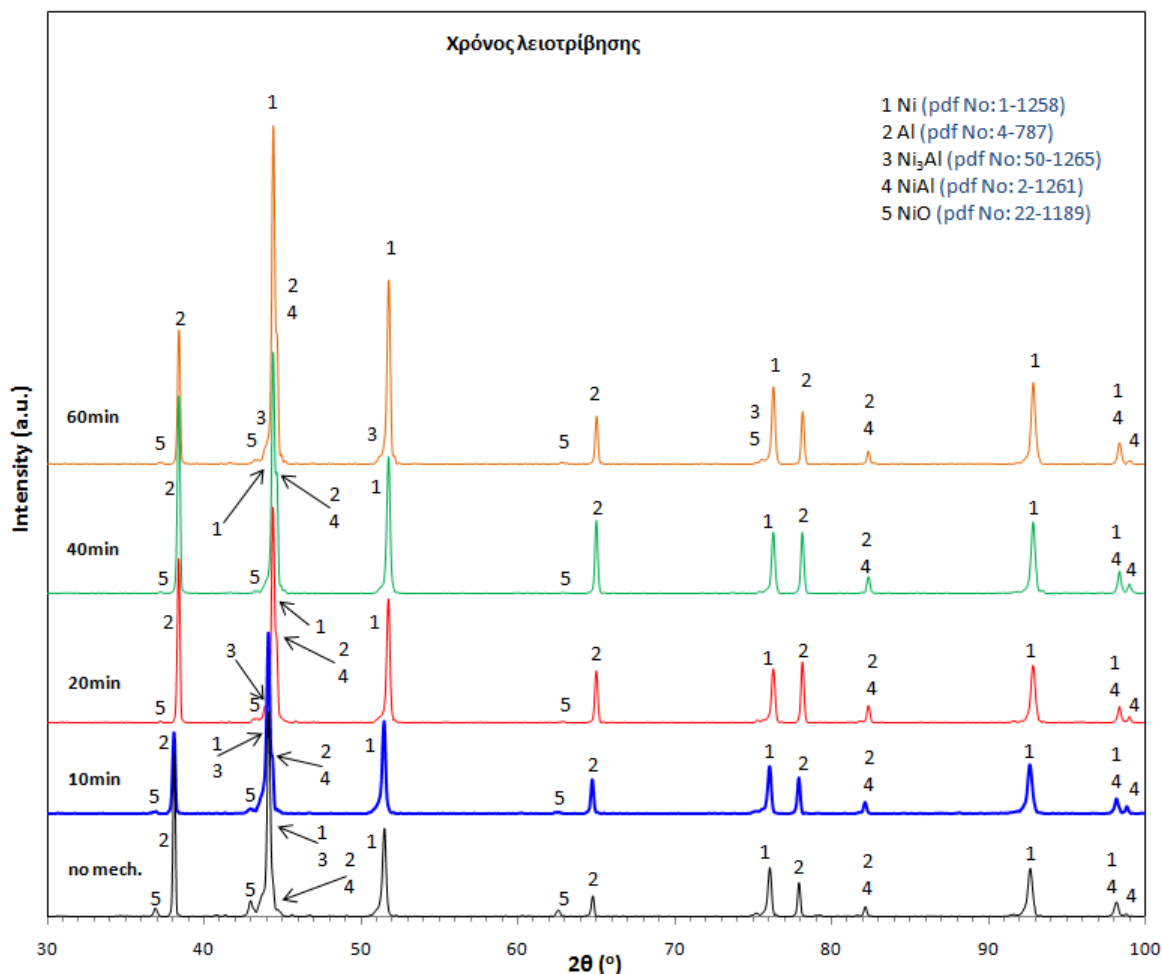
**Εικόνα III.10** Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS σε 6 διαφορετικά σημεία της κάθετης τομής της επικάλυψης METR 2 με λειοτρίβηση 10 min.

Αναλυτικότερα, οι σχηματιζόμενες ενώσεις της επικάλυψης παρουσιάζονται στο φάσμα XRD (**Εικόνα III.11**), από όπου και επιβεβαιώνεται πως οι ενδομεταλλικές φάσεις που έχουν σχηματιστεί κατά τον θερμικό ψεκασμό είναι οι  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{NiO}$ .

Η εμφάνιση της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  υποδεικνύει πως δεν έχει υπάρξει πλήρης μετασχηματισμός της φάσης  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  σε  $\text{NiAl}$  επιτρέποντας έτσι τις περαιτέρω αντιδράσεις και σχηματισμό της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Η απουσία των φάσεων  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{NiAl}_3$  δείχνει πως μάλλον μετασχηματίστηκαν πλήρως σε  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. [187]

Παρόλα αυτά τα ποσοστά τους παραμένουν πολύ μικρά διότι φαίνεται ότι δεν υπάρχει αρκετή θερμική ενέργεια για την αντίδραση του μεγαλύτερου ποσοστού των συσσωματωμάτων.

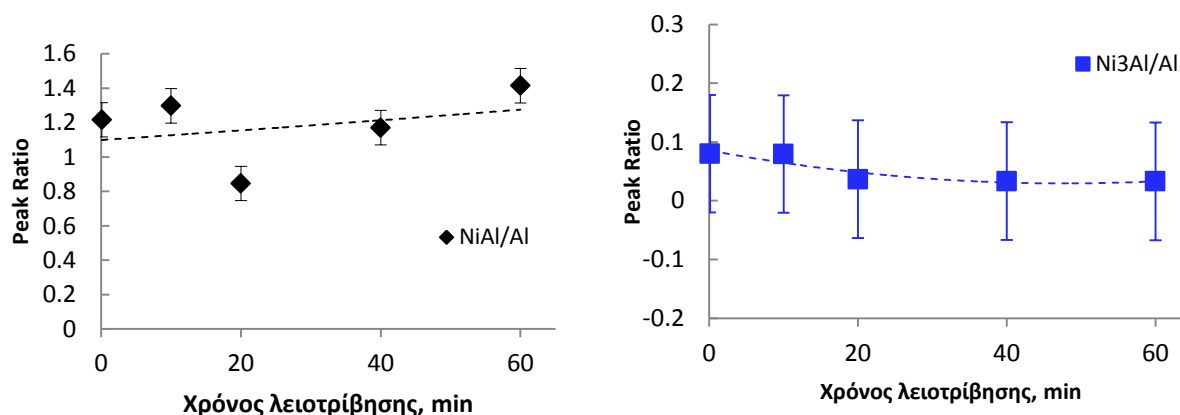
Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί πως τα σωματίδια που αντέδρασαν ήταν μεμονωμένα και όχι συσσωματώματα για αυτό και περιορίστηκαν σε ένα τόσο μικρό ποσοστό.



**Εικόνα III.11** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με λειοτρίβηση της πούδρας για: 0 min - METR 1, 10 min - METR 2, 20 min - METR 3, 40 min - METR 4 και 60 min - METR 5

Υπολογίζοντας ποσοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (**Εικόνα III.12**) φαίνεται πως η φάση  $\text{Ni}_3\text{Al}$  μειώνεται ελάχιστα με την αύξηση του χρόνου της λειοτρίβησης, ενώ η ένωση  $\text{NiAl}$  παρουσιάζει μία απότομη πτώση για λειοτρίβηση 20 λεπτών, ενώ στη συνέχεια αυξάνει και πάλι. Η μείωση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην αύξηση των συσσωματωμάτων. Μετά το χρονικό διάστημα των 20 min τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα απέκτησαν μεγάλο μέγεθος. Στον θερμικό ψεκάσμο φλόγας με

το όπλο 5P-II δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωματίδια μεγαλύτερα των 250  $\mu\text{m}$  και χρησιμοποιήθηκε κόσκινο 250  $\mu\text{m}$  όπου αφαιρέθηκαν τα μεγαλύτερα σωματίδια. Έτσι το ποσοστό των συσσωματωμάτων μειώθηκε στο μίγμα της πούδρας για χρόνους μεγαλύτερους των 20 λεπτών. Η έλλειψη μεγάλων συσσωματωμάτων επέτρεψε στα μικρότερα σωματίδια να προθερμανθούν και να αντιδράσουν ευκολότερα για αυτό και αυξάνεται ο λόγος NiAl/Al. Η μείωση του Ni<sub>3</sub>Al/Al οφείλεται στον μετασχηματισμό του ποσοστού του Ni<sub>3</sub>Al κυρίως σε NiAl αντιδρώντας με το Al ( $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$ ).



**Εικόνα III.12** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Al και Ni<sub>3</sub>Al/Al συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης (για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Al, (hkl): (111), για το NiAl, (hkl): (220) και για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311))

Οι ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.3** και παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.13**. Παρατηρείται πως το πορώδες μειώνεται μέχρι τα 20 λεπτά και μετά παραμένει σχεδόν σταθερό. Ειδικά από τα 10 λεπτά στα 20 λεπτά η μείωση είναι σχετικά πιο απότομη από το 3% στο 1%. Η αύξηση των συσσωματωμάτων βοηθάει στη μείωση του πορώδους διότι το Al που τήκεται στους 660 °C διευκολύνει την τήξη των σωματιδίων του Ni που είναι εγκλωβισμένα στα συσσωματώματα και μειώνει τα κενά που υπάρχουν από τη λειοτρίβηση. Κατά την έξοδό του από τη φλόγα του ψεκασμού, το συσσωμάτωμα ψύχεται πιο αργά από τα μεμονωμένα σωματίδια και δημιουργεί ομοιόμορφα splat. Στη συνέχεια, αυξάνοντας το χρόνο της λειοτρίβησης, το πορώδες παραμένει σχεδόν σταθερό διότι τα μεγαλύτερα των 250 $\mu\text{m}$  συσσωματώματα έχουν αφαιρεθεί πριν τον θερμικό ψεκασμό. Η αντοχή πρόσφυσης παρουσιάζει μέγιστη τιμή και η επιφανειακή τραχύτητα



### Κεφάλαιο 3

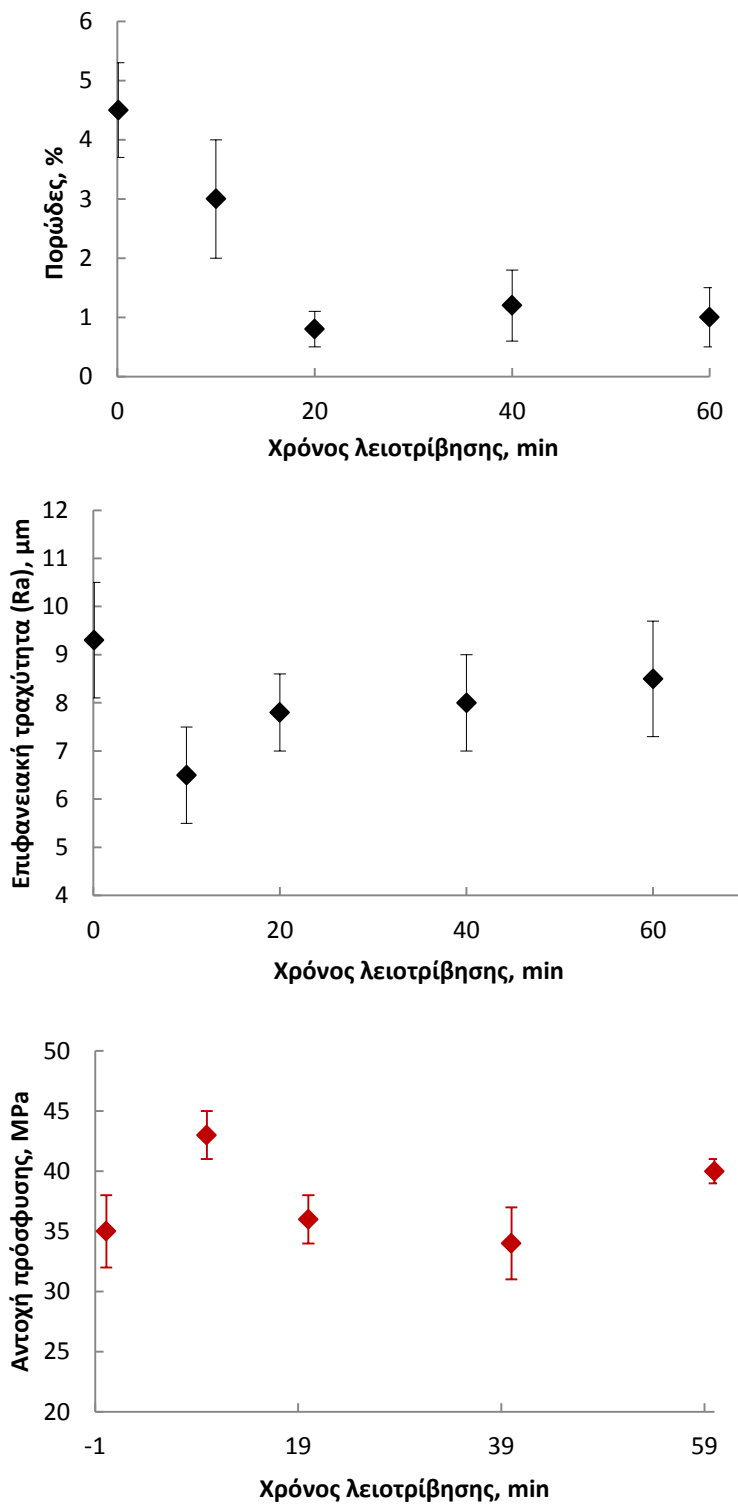
ελάχιστη τιμή για λειοτρίβηση 10 λεπτών, αφού τα μικρά συσσωματώματα κατά την έξοδό τους από την φλόγα ψύχονται γρηγορότερα και κατά την πρόσκρουσή τους βρίσκονται σε ημιτετηγμένη μορφή δημιουργώντας ομοιόμορφα splat με καλή αλληλοεπικάλυψη χωρίς κενά και χωρίς οπισθοσκέδαση σταγονιδίων που αυξάνει την επιφανειακή τραχύτητα. Φαίνεται, λοιπόν, πως η παρουσία μικρών σε μέγεθος και πλήθος συσσωματωμάτων ενισχύει τις ιδιότητες της επικάλυψης. Ακόμη και το πορώδες στη συγκεκριμένη επικάλυψη είναι σχετικά μικρό στο 3% και μπορεί μάλλον να μειωθεί ακόμα περισσότερο αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού πλέον. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού για λειοτρίβηση της πούδρας για 10 λεπτά αλλάζει και το ποσοστό των ενδομεταλλικών ενώσεων, κάτι που μελετάται στις **Ενότητες III.3.4.2** (σύσταση κόνις), **III.3.6.2** (απόσταση ψεκασμού), **III.3.8.3** (θερμοκρασία υποστρώματος) και **III.3.9.2 -3** (θερμική επεξεργασία).

**Πίνακας 3.3:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                           | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| METR 1<br>(χωρίς λειοτρίβηση)       | 4.5 $\pm$ 0.8 | 35 $\pm$ 3            | 9.3 $\pm$ 1.2                        |
| METR 2<br>(με λειοτρίβηση 10 λεπτά) | 3 $\pm$ 1     | 43 $\pm$ 2            | 6.5 $\pm$ 1                          |
| METR 3<br>(με λειοτρίβηση 20 λεπτά) | 1 $\pm$ 0.3   | 36 $\pm$ 2            | 7.8 $\pm$ 0.8                        |
| METR 4<br>(με λειοτρίβηση 40 λεπτά) | 1.2 $\pm$ 0.6 | 34 $\pm$ 3            | 8 $\pm$ 1                            |
| METR 5<br>(με λειοτρίβηση 60 λεπτά) | 1 $\pm$ 0.5   | 40 $\pm$ 1            | 8.5 $\pm$ 1.2                        |

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.13** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης του μίγματος των αρχικών κόκκων: 0 min- METR 1, 10 min- METR 2, 20 min - METR 3, 40 min- METR 4 και 60 min- METR 5

Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως μετά το χρονικό διάστημα των 20 λεπτών το ποσοστό του  $\text{Ni}_3\text{Al}$  μειώνεται σημαντικά ενώ στα 20 λεπτά υπάρχει απότομη μείωση της φάσης  $\text{NiAl}$  στην παραγόμενη επικάλυψη. Τα διαγράμματα του XRD δείχνουν αυξημένη παρουσία  $\text{Ni}$  και  $\text{Al}$  στην επικάλυψη, δηλαδή μη ικανοποιητική αντίδραση καύσης μεταξύ των αρχικών πούδρων στη φλόγα. Έτσι, λοιπόν, όλες οι περαιτέρω μελέτες πραγματοποιήθηκαν για χρόνους λειοτρίβησης 0 και 10 min αφού φαίνεται ότι οι ιδιότητες των επικαλύψεων, όπως το πορώδες και η αντοχή πρόσφυσης μπορούν να βελτιωθούν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού. Το πορώδες να μεν είναι αυξημένο για μικρούς χρόνους λειοτρίβησης, όμως τα αυξημένα ποσοστά ενδομεταλλικών δείχνουν ότι περαιτέρω μελέτες πρέπει να διατηρήσουν τους μικρούς χρόνους λειοτρίβησης.

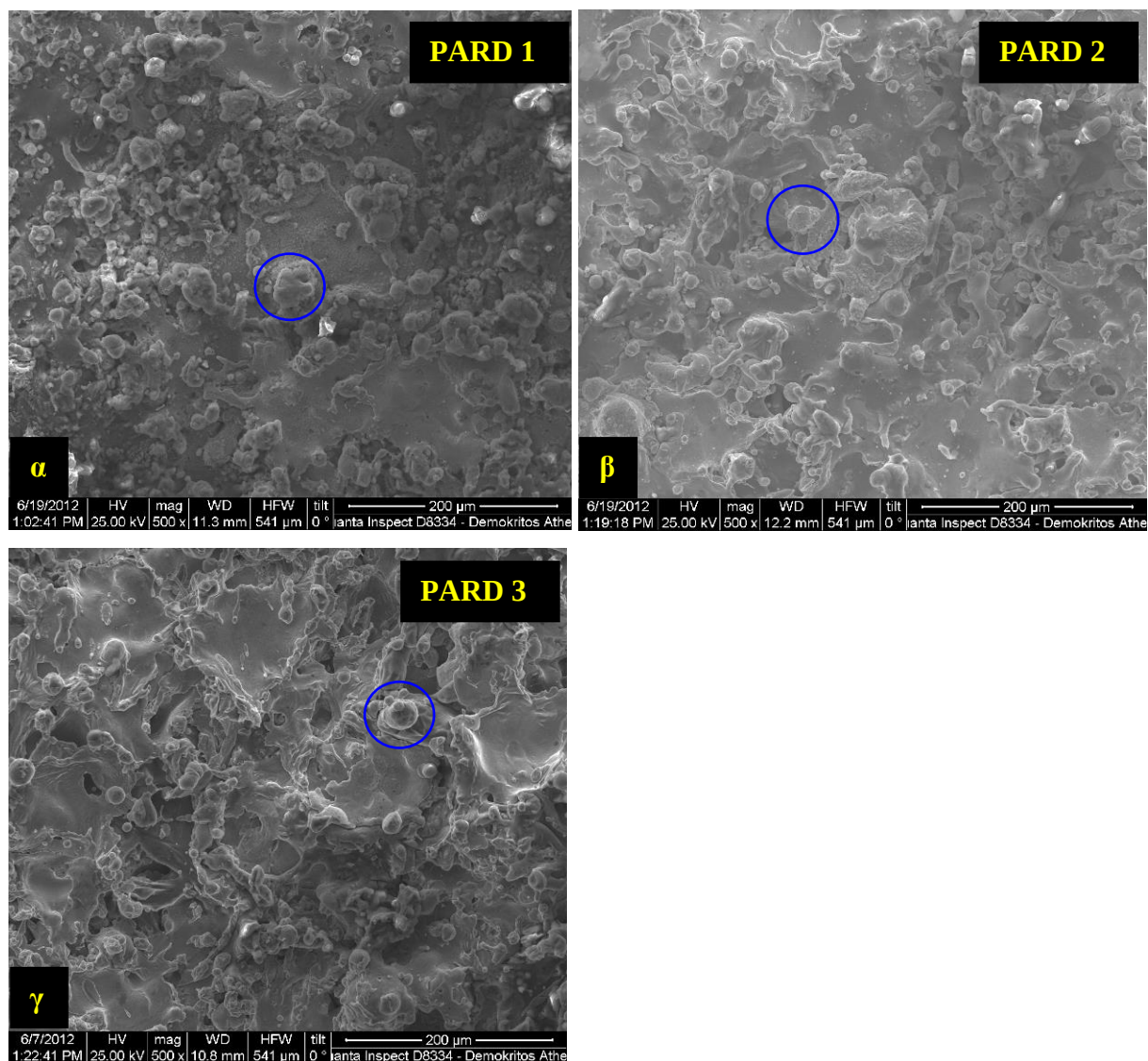
### III.3.3 Επίδραση μεγέθους κόκκων αρχικής κόνεως $\text{Al}$

Το μέγεθος κόκκων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μέθοδο CAFSY διότι τα σωματίδια έχουν περιορισμένο χρόνο για την προθέρμανσή τους και την αντίδραση μεταξύ τους. Η ταχύτητα των σωματιδίων που αναπτύσσεται κατά τον ψεκασμό φλόγας φτάνει μέχρι τα 50 m/s και επομένως ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων μέσα στη φλόγα είναι μικρός. Οι παράμετροι ψεκασμού δίνονται στον **Πίνακα 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου. Τα 2 πρώτα δείγματα (PARD 1 και 2) της ενότητας αυτής προέρχονται από την ίδια πούδρα  $\text{Al}$  (200/D-10). Ο διαχωρισμός του μεγέθους τους έγινε με τη χρήση κατάλληλου κόσκινου. Το δείγμα PARD 3 προέρχεται από διαφορετική πούδρα  $\text{Al}$  (100/D-10).

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.14**) των επιφανειών των επικαλύψεων φαίνεται έντονα η παρουσία των άτηκτων ή στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι) στις 2 πρώτες επικαλύψεις (PARD 1, 2). Στις 2 πρώτες επικαλύψεις το μέγεθος κόκκων της κόνεως του  $\text{Al}$  είναι μικρότερη από ότι στην τρίτη επικάλυψη (PARD 3), επομένως κρατώντας σταθερή τη ροή της πούδρας μέσα στο όπλο του ψεκασμού ο αριθμός των σωματιδίων που διέρχονται από την φλόγα είναι αυξημένος. Η αύξηση του αριθμού των σωματιδίων μέσα στη φλόγα μειώνει τη θερμοκρασία της φλόγας με αποτέλεσμα να μην είναι αρκετή για την πλήρη τήξη των σωματιδίων του  $\text{Ni}$  (το μέγεθος των σωματιδίων του  $\text{Ni}$  παραμένει σταθερό και στους τρεις ψεκασμούς). Από την άλλη πλευρά, τα πιο μικρά σωματίδια

### Κεφάλαιο 3

ευνοούν τις εξώθερμες αντιδράσεις αυξάνοντας την θερμοκρασία της φλόγας. Έτσι, δύο διαφορετικοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα κατά τον ψεκασμό με αντίθετες κατευθύνσεις, γι' αυτό σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται για την αντοχή πρόσφυσης και το πορώδες δεν υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις τιμές τους.

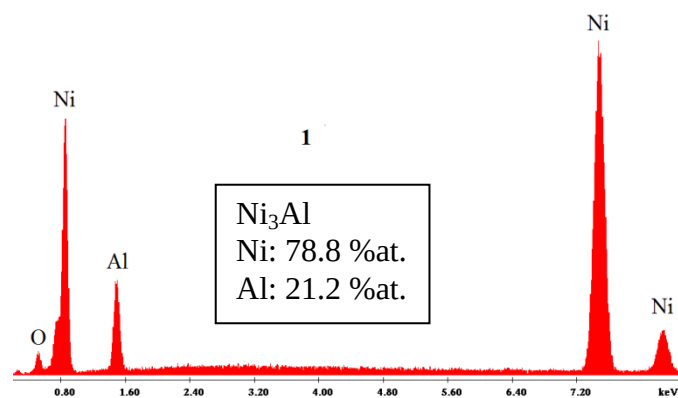
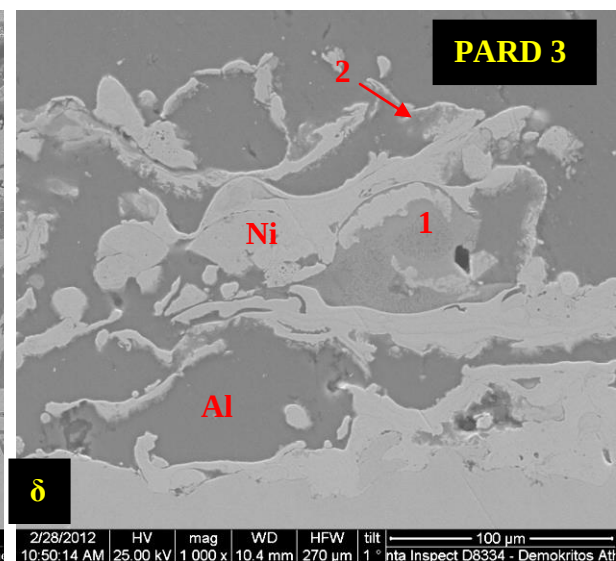
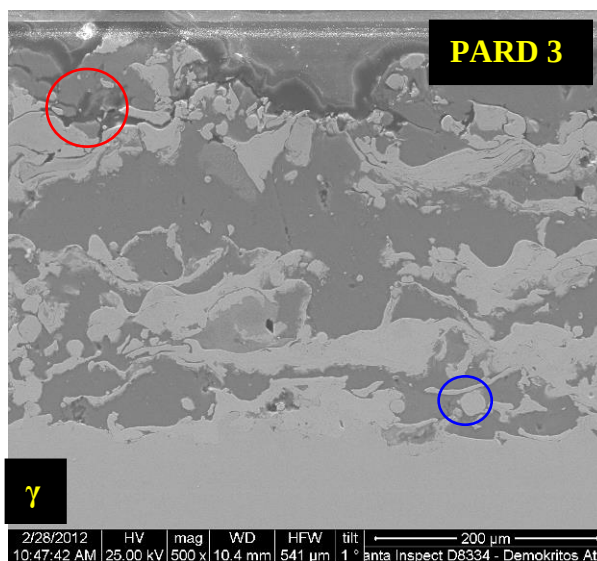
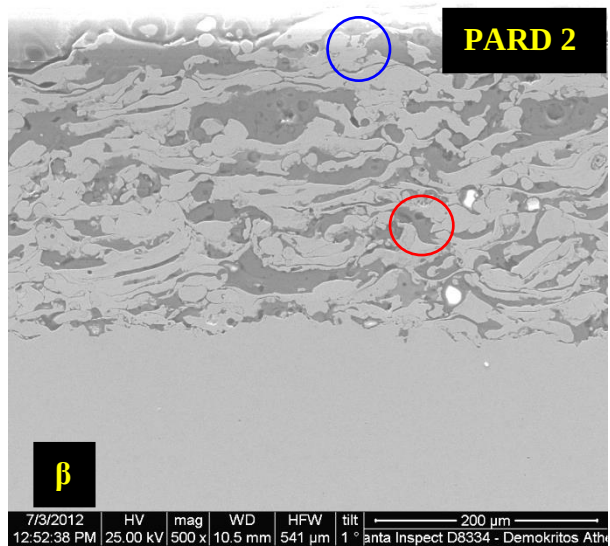
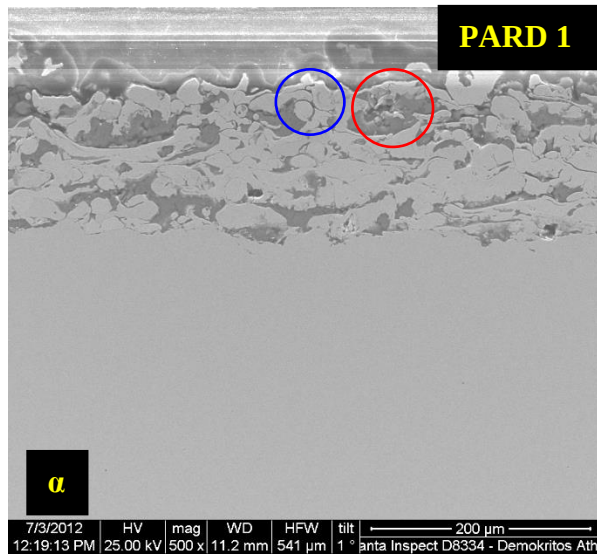


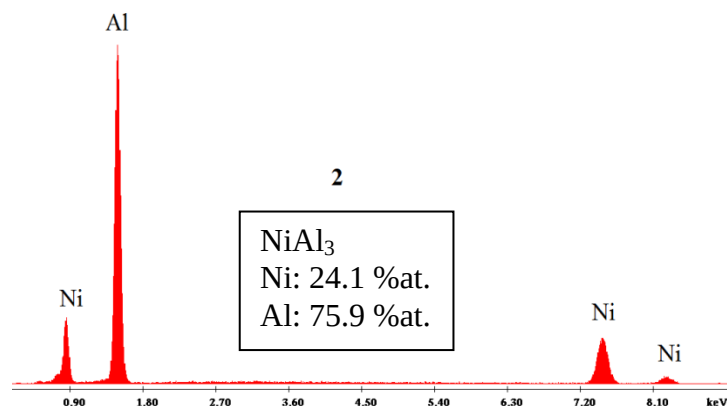
**Εικόνα ΙΙΙ.14** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με διαφορετικό μέγεθος κόκκων Al (αρχικό μίγμα: 65.1%wt. Ni, 34.9%wt. Al): α) 5-50 μm (PARD 1), β) 5-90 μm (PARD 2) και γ) 75-100 μm (PARD 3). Μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια

Η παρατήρηση των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.15**) δείχνει πως στις 2 επικαλύψεις με το μικρότερο μέγεθος κόκκων Al παρατηρείται σαφώς μειωμένη η φάση του Al και η κύρια μάζα της επικάλυψης αποτελείται κυρίως από Ni. Η απουσία του Al οφείλεται κατά βάση στην εξάχνωση των μικρότερων σωματιδίων. Το αλουμίνιο έχει χαμηλό σημείο τήξεως ( $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και τήκεται πολύ γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες της φλόγας είναι μεγαλύτερες των  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  και ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων μέσα στη φλόγα είναι αρκετός ώστε να επιτραπεί η εξάχνωσή τους. Στις συγκεκριμένες επικαλύψεις παρατηρείται εντονότερα η παρουσία άτηκτων ή πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων Ni (**Εικόνα III.15**, μπλε κύκλοι), όπως φαίνεται εξάλλου και στην παρατήρηση των επιφανειών. Η παρουσία των άτηκτων ή πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων αυξάνει και το πορώδες της επικάλυψης (**Εικόνα III.15**, κόκκινοι κύκλοι) αφού δεν υπάρχει ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη των σχηματιζόμενων splat. Τέλος οι γκρι περιοχές ενδιάμεσης αντίθεσης που αντιστοιχούν σε ενδομεταλλικές ενώσεις (σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση EDS) φαίνονται μειωμένες στις δύο πρώτες επικαλύψεις. Η μερική εξάχνωση των σωματιδίων του Al μειώνει τον αριθμό των σωματιδίων που μπορούν να παραμείνουν στην φλόγα και να αντιδράσουν με τα σωματίδια του Ni. Από τη στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS (**Εικόνα III.15**, σημεία 1 & 2) φαίνεται πως το μεγαλύτερο ποσοστό ενδομεταλλικής ένωσης είναι του  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Η ύπαρξη της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  στην επικάλυψη υποδηλώνει επιπλέον και την παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{NiAl}$  διότι η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία των φάσεων αυτών είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη για το σχηματισμό της ένωσης  $\text{NiAl}_3$ . Όσο πιο αρνητική η ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού τόσο μεγαλύτερη ενέργεια χρειάζεται για να σχηματιστεί η ένωση (**Πίνακας 3.1**).

Επιπλέον η αύξηση του μεγέθους των κόκκων Al αυξάνει το πάχος της επικάλυψης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια, εξαιτίας του μεγέθους τους, κατά την πρόσπτωση στο υπόστρωμα σχηματίζουν μεγαλύτερα splat καταλαμβάνοντας μεγαλύτερη επιφάνεια. Επιπλέον είναι φανερό πως τα μεγάλα σωματίδια του Al δεν έχουν αντιδράσει πλήρως και ένα μεγάλο μέρος της επικάλυψης καλύπτεται από αυτά.

### Κεφάλαιο 3





**Εικόνα III.15** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων συναρτήσει με το μέγεθος κόκκων Al α) 5-50  $\mu\text{m}$  (PARD 1), β) 5-90  $\mu\text{m}$  (PARD 2), γ) 75-100  $\mu\text{m}$  (PARD 3), δ) μεγέθυνση της (γ) και στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1 & 2 (**Εικόνα III.15δ**). Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια.

Αναλυτικότερα οι παραγόμενες ενδομεταλλικές φάσεις δίνονται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.16**). Τα αποτελέσματα του XRD δείχνουν πως οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al, NiO, Ni<sub>3</sub>Al, NiAl και μικρά ποσοστά της NiAl<sub>3</sub>. Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.17**) είναι φανερό πως η φάση NiAl<sub>3</sub> εμφανίζεται ελαφρώς μεγαλύτερη για κοκκομετρία Al 5-90 $\mu\text{m}$ , ενώ μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει η φάση Ni<sub>3</sub>Al στην ίδια κοκκομετρία. Σύμφωνα με την ανάλυση της διασποράς της κοκκομετρίας της εκάστοτε κόνις με την χρήση κοσκίων (**Κεφάλαιο 2, Πίνακας 2.4**), η κόνις με κοκκομετρία 5-90  $\mu\text{m}$  παρουσιάζει μεγάλη διασπορά (75-90  $\mu\text{m}$ : 41%, 50-75  $\mu\text{m}$ : 19%, 30-50  $\mu\text{m}$ : 24%, 25-30  $\mu\text{m}$ : 14% και <25  $\mu\text{m}$ : 2%) και το 41% της συνολικής μάζας της ξεπερνάει τα 75 $\mu\text{m}$ . Αυτό συνεπάγεται πως ο αριθμός των σωματιδίων στο αρχικό μίγμα της κόνις είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο της κόνις με κοκκομετρία 5-50  $\mu\text{m}$ . Μειώνοντας, λοιπόν, τον αριθμό των σωματιδίων του Al αυξάνεται η πιθανότητα περισσότερα σωματίδια Ni να έρθουν σε επαφή με λιγότερα σωματίδια Al σχηματίζοντας την ένωση Ni<sub>3</sub>Al.

Από την άλλη στην κόνις 5-50  $\mu\text{m}$  θα έπρεπε να αυξάνεται η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ του Ni και περισσότερων σωματιδίων Al, δηλαδή να αυξάνεται η ενδομεταλλική ένωση

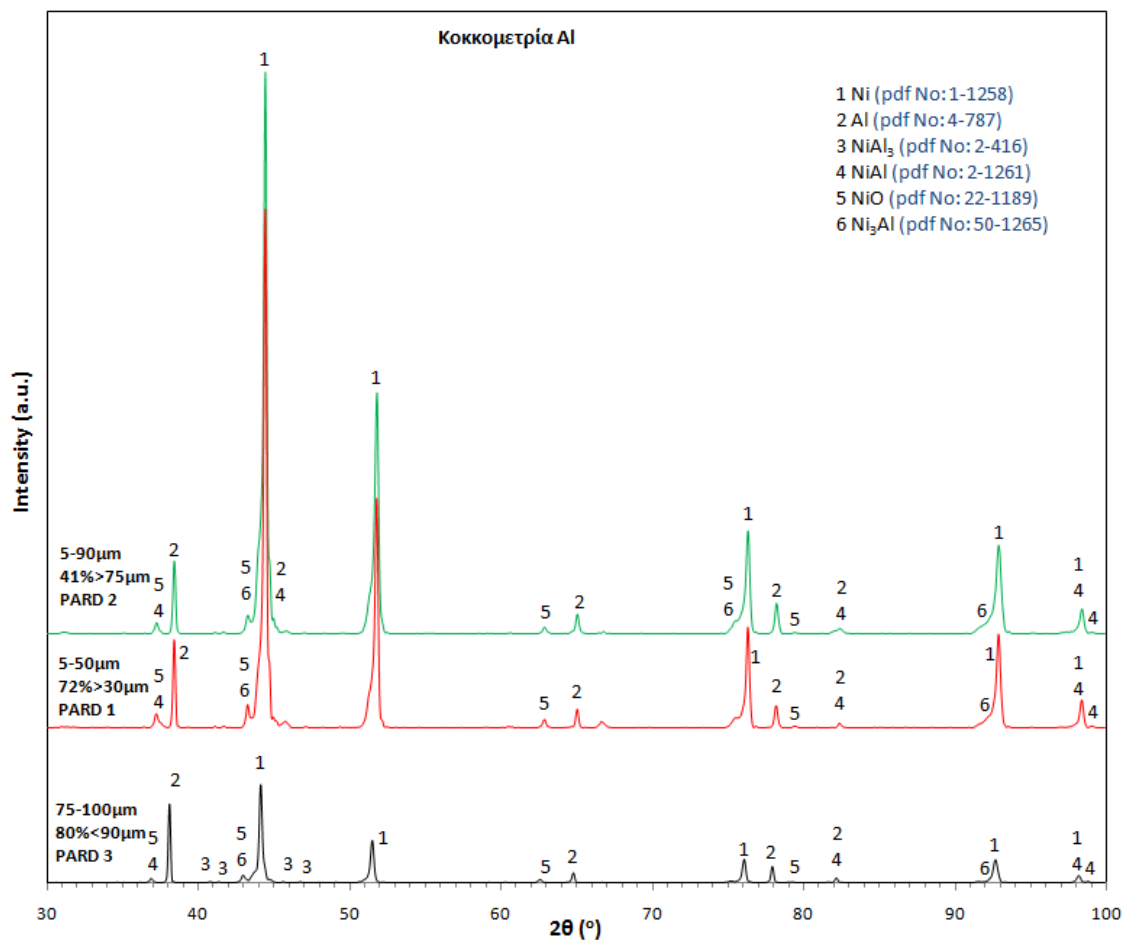
$\text{NiAl}_3$  όμως παρατηρείται μείωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το 28% της συνολικής μάζας της κόνις 5-50  $\mu\text{m}$  βρίσκεται κάτω από τα 30  $\mu\text{m}$  ενώ στην κόνις με κοκκομετρία 5-90  $\mu\text{m}$  μόλις το 16%. Σωματίδια κάτω των 30  $\mu\text{m}$  εξαχνώνονται μέσα στην φλόγα, μειώνοντας τον αριθμό των σωματιδίων του Al με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η σύσταση της κόνις. Η εξαχνωση του Al παρατηρήθηκε και οπτικά αφού στην πρώτη περίπτωση (κόνις 5-50  $\mu\text{m}$ ) παρατηρήθηκε λευκός καπνός κατά την CAFSY γύρω από την φλόγα το οποίο σημαίνει ότι το Al εξαχνώνεται ( $\text{Al}_2\text{O}$ ).

Διατηρώντας σταθερό τον χρόνο πτήσης των σωματιδίων και τον χρόνο παραμονής τους μέσα στη φλόγα, με την περαιτέρω αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για να αντιδράσει το Al [188]. Έτσι φαίνεται πως στην περίπτωση της κόνις του Al με κοκκομετρία 75-100  $\mu\text{m}$  τα ποσοστά των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων παραμένουν χαμηλά.

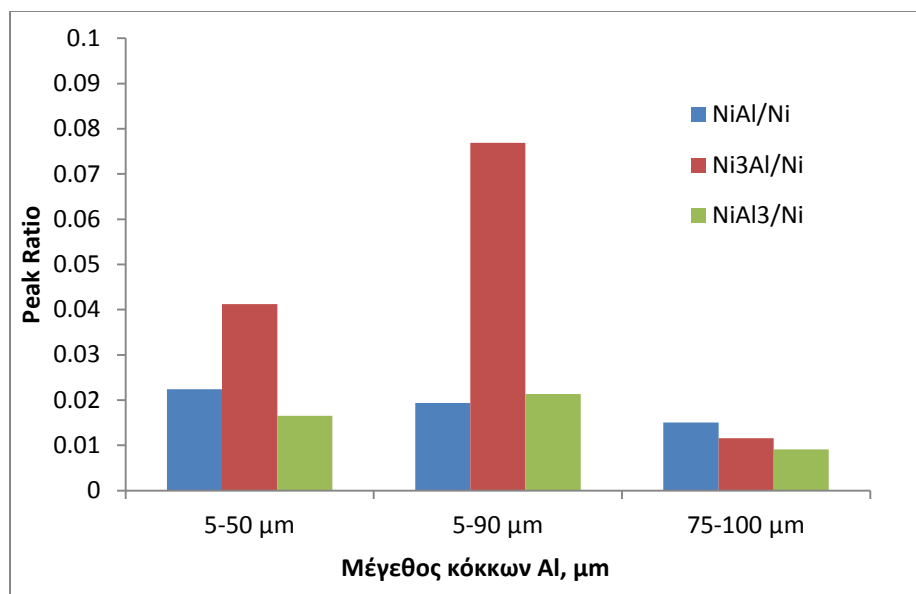
Το ποσοστό της φάσης  $\text{NiAl}$  εμφανίζεται να μειώνεται ελαφρά με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων του Al. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η αύξηση του μεγέθους των κόκκων του Al συνεπάγεται μείωση του αριθμού των σωματιδίων στο αρχικό μίγμα. Έτσι κατά την σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων μέσα στην φλόγα είναι δυσκολότερο να αντιδράσει ένα σωματίδιο Ni με ένα και μόνο σωματίδιο Al.

Ο παραπάνω υπολογισμός των ενδομεταλλικών φάσεων στο διάγραμμα της **Εικόνας III.17** έγινε ως προς το αντιδρόν Ni και όχι Al, εξαιτίας της ταυτόχρονης εξαχνωσής του κατά την παραμονή του μέσα στη φλόγα.





**Εικόνα III.16** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των τριών επικαλύψεων συναρτήσει του μεγέθους των κόκκων Al α) 5-50 μm (PARD 1), β) 10-90 μm (PARD 2), γ) 75-100 μm (PARD 3).



**Εικόνα III.17** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Ni, Ni<sub>3</sub>Al/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni σε συνάρτηση του μεγέθους των κόκκων Al: 5-50 μm (PARD 1), 5-90 μm (PARD 2) και 75-100 μm (PARD 3), για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.4** και παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.18**. Το χαμηλότερο πορώδες εμφανίζει η επικάλυψη με μέγεθος κόκκων Al 75-100 μm ενώ η αντοχή πρόσφυσης παραμένει σχεδόν σταθερή και στις τρεις επικαλύψεις. Στις δύο πρώτες επικαλύψεις κατά τον θερμικό ψεκασμό παρατηρείται μερική εξάχνωση των σωματιδίων του Al με μικρό μέγεθος κόκκων. Η εξάχνωση του Al παράγει την ένωση Al<sub>2</sub>O που είναι αέριο [188]. Το αέριο αυτό εγκλωβίζεται στα ήδη τηγμένα σωματίδια δημιουργώντας κενά εγκλείσματα στα σωματίδια ακόμα και πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα, αυξάνοντας έτσι το πορώδες της επικάλυψης [189-192]. Στην επικάλυψη PARD 2 εκτός από τη δημιουργία του αερίου Al<sub>2</sub>O υπάρχει και μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων Al σε σχέση με την PARD 1. Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων μίας πούδρας αυξάνει γενικά το πορώδες και στη συγκεκριμένη περίπτωση ενισχύεται με τη δημιουργία του αερίου Al<sub>2</sub>O. Ενώ, λοιπόν, η επικάλυψη PARD 3 έχει μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων Al εμφανίζει μικρότερο πορώδες καθώς το Al παρουσιάζει τη μικρότερη εξάχνωση λόγω ακριβώς της μεγαλύτερης κοκκομετρίας.

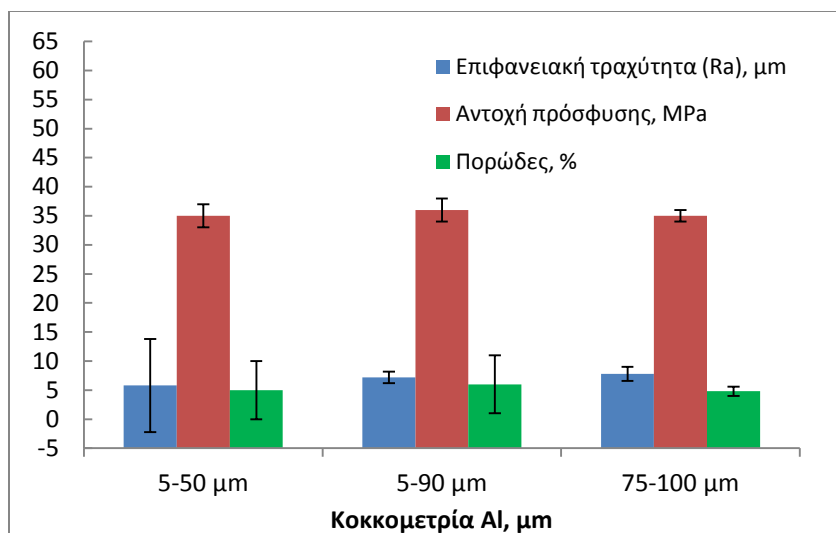
### Κεφάλαιο 3

Τέλος την χαμηλότερη επιφανειακή τραχύτητα την παρουσιάζει η επικάλυψη με μέγεθος κόκκων Al 5-50  $\mu\text{m}$ . Αυξάνοντας το μέγεθος των κόκκων μίας πούδρας αυξάνεται και το μέγεθος των σωματιδίων μέσα στη φλόγα. Κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία της φλόγας, τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια φθάνουν στο υπόστρωμα σε ημιτετηγμένη μορφή (πλήρως τηγμένα στην επιφάνεια αλλά το κέντρο του σωματιδίου παραμένει σε στερεά μορφή), δημιουργώντας splat με υψηλότερες κορυφές αυξάνοντας έτσι την επιφανειακή τραχύτητα. Έτσι, η κόνις με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων οδηγεί και στη μεγαλύτερη τραχύτητα λόγω μεγαλύτερου ποσοστού ημίτηκτων και άτηκτων σωματιδίων στην επικάλυψη.

**Πίνακας 3.4:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                                       | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| POWD 1<br>(5-50 $\mu\text{m}$ κοκκομετρία Al)   | 5 $\pm$ 0.5   | 35 $\pm$ 2            | 5.8 $\pm$ 0.8                        |
| POWD 2<br>(5-90 $\mu\text{m}$ κοκκομετρία Al)   | 6 $\pm$ 0.5   | 36 $\pm$ 2            | 7.2 $\pm$ 1                          |
| POWD 3<br>(75-100 $\mu\text{m}$ κοκκομετρία Al) | 4.8 $\pm$ 0.8 | 35 $\pm$ 1            | 7.8 $\pm$ 1.2                        |



**Εικόνα III.18** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει του μεγέθους των κόκκων Al: 5-50 μm (PARD 1), 5-90 μm (PARD 2), 75-100 μm (PARD 3).

Οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και τα ποσοστά των φάσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al εμφανίζονται σχεδόν σταθερά. Η κύρια μελέτη που ακολουθεί γίνεται με μέγεθος των κόκκων Al 75-100 μm εξαιτίας της εξάχνωσής του σε μικρότερο βαθμό. Παρόλα αυτά σε συγκεκριμένες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί και μικρότερο μέγεθος κόκκων για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων της επικάλυψης.

### III.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα κόνεων

Η συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας είναι σημαντικός παράγοντας για τις παραγόμενες ενδομεταλλικές ενώσεις. Σύμφωνα με την μέθοδο SHS η αναλογία μεταξύ του Ni και του Al διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των ενδομεταλλικών ενώσεων. Σκοπός είναι η εύρεση της σωστής αναλογίας για την παραγωγή του καλύτερου δυνατού ποσοστού των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al.

Τέσσερις διαφορετικές αναλογίες μεταξύ του Ni και του Al χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη αυτή. Αυτές είναι: 86.8%Ni-Al (COMPO 4/8), 65.1%Ni (COMPO 3/7), 59.3%Ni (COMPO 2/6) και 42.1%Ni (COMPO 1/5). Οι αναλογίες αυτές είναι στοιχειομετρικές αναλογίες για την παραγωγή των ενώσεων Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και NiAl<sub>3</sub> αντίστοιχα. Δύο διαφορετικές

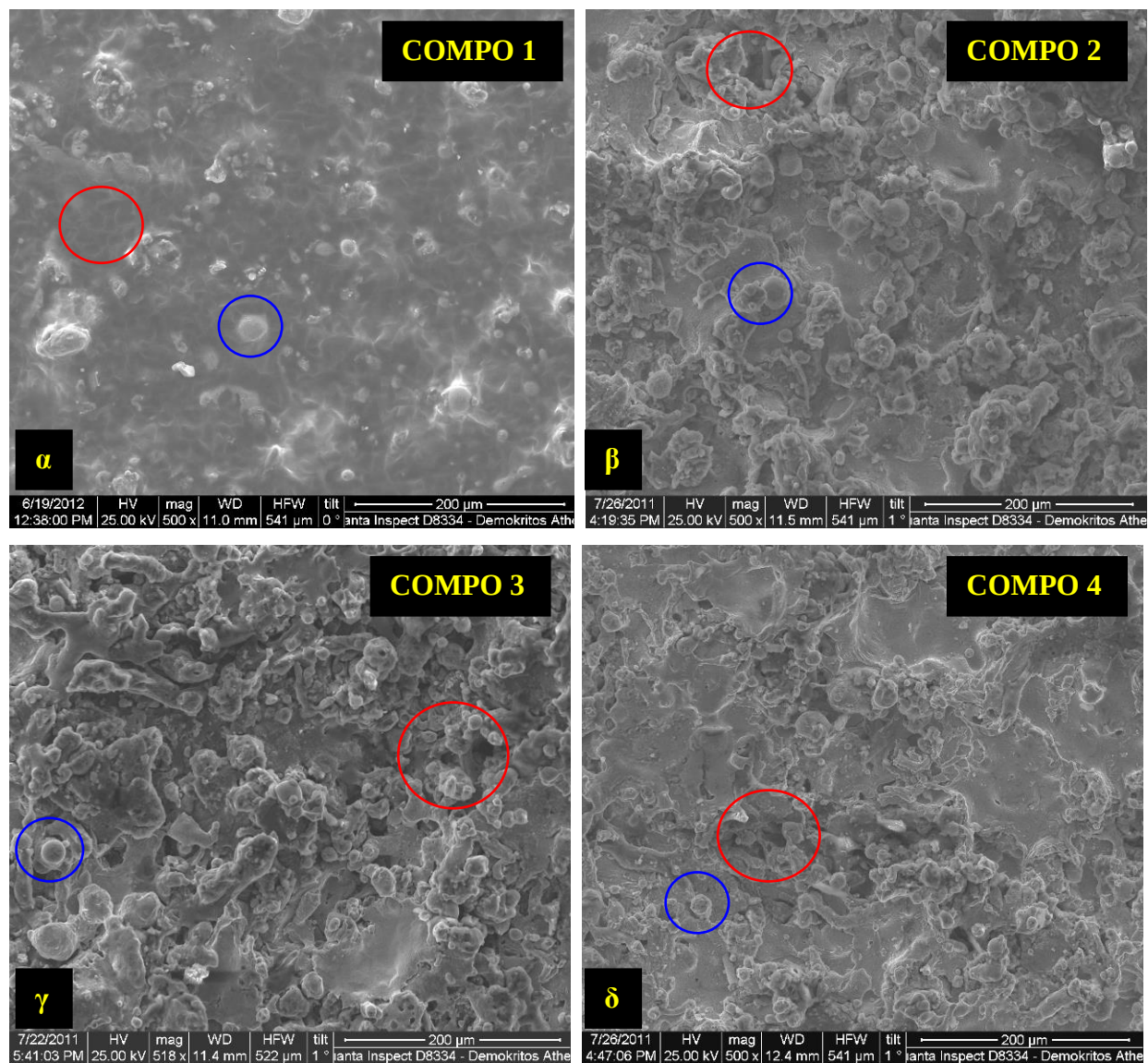
σειρές ψεκασμών χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την κατηγορία. Στην πρώτη οι αρχικές πούδρες έγιναν με τη χρήση PVA ως συνδετικό (COMPO 1-4) και στη δεύτερη σειρά (COMPO 5-8) χωρίς τη χρήση PVA αλλά με λειοτρίβηση για το χρονικό διάστημα των 10 λεπτών (**Πίνακας 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου). Επιπλέον μεταβάλλονται και συνθήκες ψεκασμού όπως: η απόσταση ψεκασμού (COMPO 1-4: 16.5 cm, COMPO 5-8: 11.4 cm), η θερμοκρασία της φλόγας μεταβάλλοντας το λόγο των αερίων (COMPO 1-4: 2.39, COMPO 5-8: 1.56), η θερμοκρασία υποστρώματος (COMPO 1-4: 200 °C, COMPO 5-8: 450 °C) και η θερμική επεξεργασία μετά τον ψεκασμό (COMPO 1-4: όχι, COMPO 5-8: 10 περάσματα).

#### **III.3.4.1 Επίδραση συγκέντρωσης Ni (PVA, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού, $O_2/C_2H_2=2.39$ , θερμοκρασία υποστρώματος 200°C)**

Η πρώτη σειρά ψεκασμών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση PVA ως συνδετικό μέσο. Είναι από τις πρώτες σειρές που έλαβαν χώρα σε αυτή την μελέτη. Ο λόγος των αερίων είναι  $O_2/C_2H_2=2.39$  που αντιστοιχεί σε οξειδωτική ατμόσφαιρα φλόγας. Η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν μόλις 200 °C. Η σειρά αυτή πραγματοποιήθηκε πριν την μελέτη της θερμοκρασίας του υποστρώματος και πριν τη χρήση της μηχανικής ανάδευσης. Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών (**Εικόνα III.19**) δείχνουν πως με την αύξηση του ποσοστού του Ni αυξάνεται και ο αριθμός των άτηκτων ή/και πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι) μέχρι το ποσοστό του 65.1%wt του Ni (COMPO 3). Στη συνέχεια δείχνει μία σχετική μείωση. Όλα εξαρτώνται από τις εξώθερμες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Κάθε συγκέντρωση Ni-Al παρουσιάζει διαφορετικό εξώθερμο αποτέλεσμα, οπότε όταν χρησιμοποιείται η στοιχειομετρική αναλογία τότε λαμβάνονται προϊόντα σε τηγμένη μορφή, όπου επικρατεί διαφορετική ενδομεταλλική ένωση, το οποίο επιφέρει αλλαγή στις ιδιότητες της παραγόμενης επικάλυψης. Η αύξηση των άτηκτων σωματιδίων με την αύξηση του ποσοστού του Ni οφείλεται και στη μείωση του ποσοστού του Al στο αρχικό μίγμα. Όσο μικρότερο το ποσοστό τόσο περισσότερα σωματίδια του Ni είναι απομακρυσμένα από τα σωματίδια του Al κατά τον ψεκασμό με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αντιδράσουν. Επιπλέον η παραγόμενη ενέργεια από τις εξώθερμες αντιδράσεις καταναλώνεται από τα γειτονικά σωματίδια που βοηθάει στην προθέρμανσή τους. Έτσι τα απομακρυσμένα σωματίδια του Ni (απομακρυσμένα από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στη φλόγα) δεν μπορούν να τηγθούν

### Κεφάλαιο 3

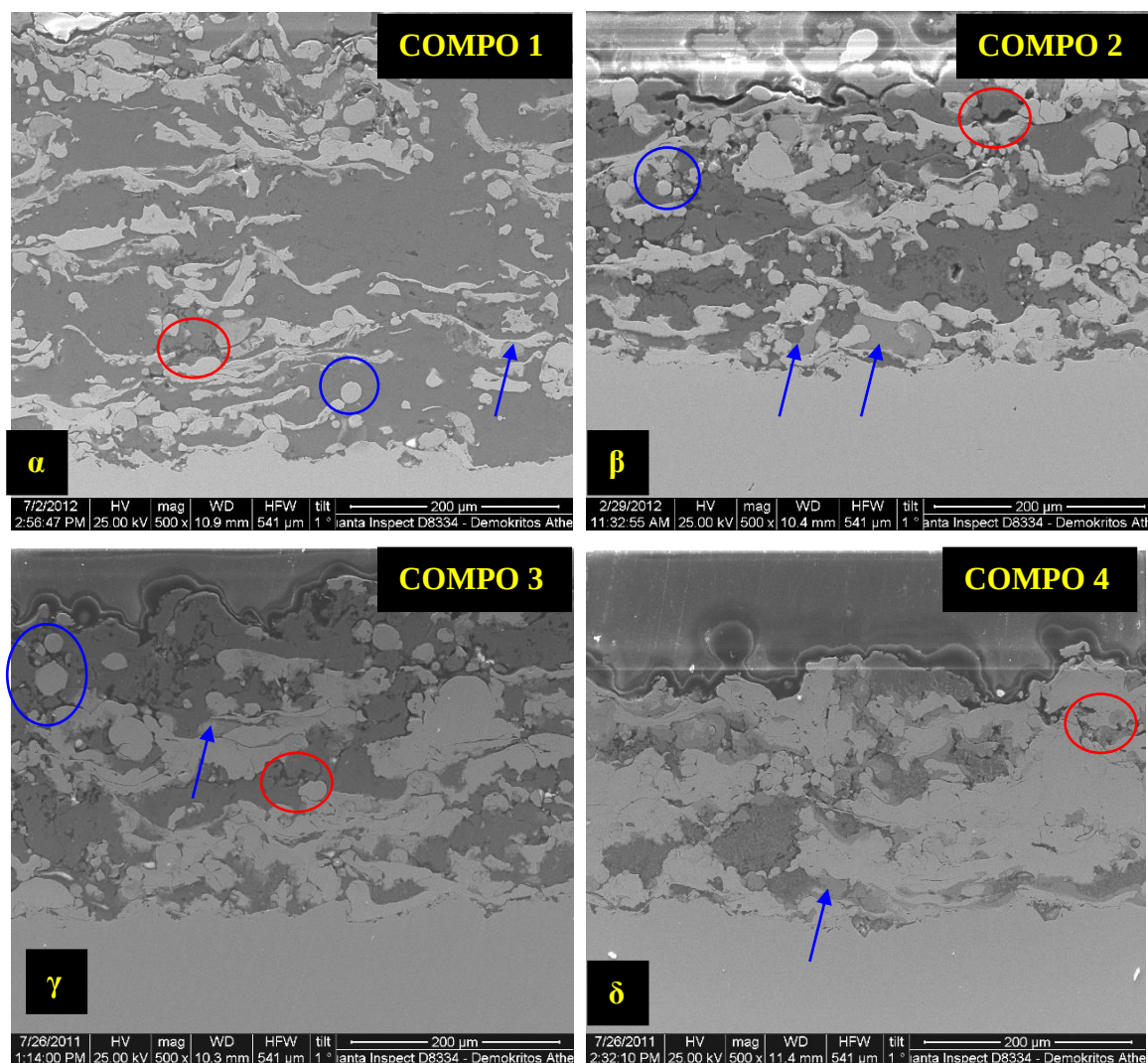
εξαιτίας αυτού αλλά και του μικρού χρονικού διαστήματος ( $<1$  s) μέχρι την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και με το πορώδες της επικάλυψης (κόκκινοι κύκλοι). Η αύξηση του πορώδους με την αύξηση του Ni στο αρχικό μίγμα κόνεων εξηγείται παρακάτω στις ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων.



**Εικόνα III.19** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας α) 42.1%wt (COMPO 1), β) 59.3%wt (COMPO 2), γ) 65.1%wt (COMPO 3) και δ) 86.8%wt (COMPO 4). Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια.



Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων (Εικόνα III.20) επιβεβαιώνουν την παραπάνω μελέτη των αντίστοιχων επιφανειών. Παρατηρείται έντονα η μείωση του ποσοστού του Al από την 1<sup>η</sup> (COMPO 1) έως την 4<sup>η</sup> (COMPO 4) επικάλυψη, αφού μειώνεται και το αρχικό ποσοστό του Al στο μίγμα πριν τον ψεκασμό από 57.9 σε 13.2%κ.β. Επιπλέον είναι φανερό πως με την αύξηση του ποσοστού του Ni αυξάνουν και τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων (γκρι περιοχές μεσαίας αντίθεσης, μπλε βέλη). Παρατηρείται πως με την αύξηση του ποσοστού του Ni μειώνεται και το πάχος της επικάλυψης, γεγονός που παραπέμπει στην αύξηση των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων.



**Εικόνα III.20** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας α) 42.1%wt Ni (COMPO 1), β) 59.3%wt Ni (COMPO 2), γ) 65.1%wt Ni (COMPO 3) και δ) 86.8%wt Ni (COMPO 4). Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια, Μπλε βέλη: ενδομεταλλικές ενώσεις.

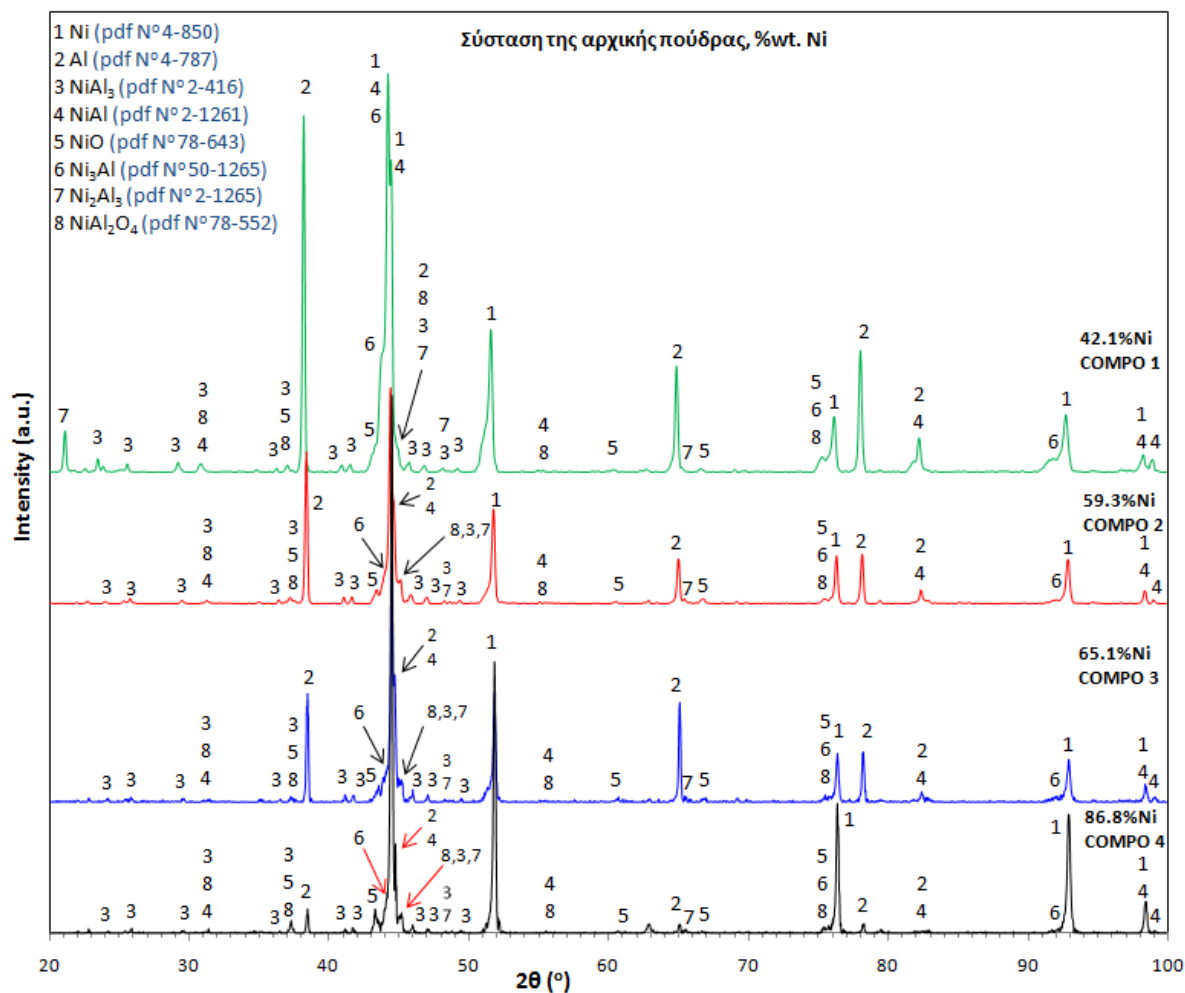
Τα διαγράμματα του XRD (**Εικόνα III.21**) δείχνουν την παραγωγή των φάσεων  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiO}$  και  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ενώ παραμένουν ποσοστά από τις αρχικές ενώσεις  $\text{Ni}$  και  $\text{Al}$ . Τα συγκριτικά διαγράμματα (**Εικόνα III.22**) που ακολουθούν (υπολογιζόμενα από τις κορυφές: για το  $\text{NiAl}$ , (hkl): (220), για το  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , (hkl): (311) και για  $\text{NiAl}_3$ , (hkl): (112) των ενδομεταλλικών ενώσεων ως προς το αντιδρόν  $\text{Ni}$ , (hkl): (200)) εμφανίζουν την αύξηση των ποσοστών των ενδομεταλλικών φάσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με την ταυτόχρονη αύξηση του ποσοστού του  $\text{Ni}$  στο αρχικό μίγμα. Στην πραγματικότητα θα έπρεπε σε κάθε αναλογία 86.8%Ni-Al, 65.1%Ni, 59.3%Ni και 42.1%Ni, όπου είναι στοιχειομετρικές αναλογίες για την παραγωγή των ενώσεων  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{NiAl}_3$  αντίστοιχα, να παρουσιάζει μέγιστο η αντίστοιχη ένωση. Πρακτικά όμως δεν είναι εφικτό διότι αυξάνοντας το ποσοστό της συγκέντρωσης του  $\text{Ni}$  μειώνεται το ποσοστό του  $\text{Al}$  που αντιδράει στην φλόγα, ενώ ένα μέρος του  $\text{Al}$  εξαχνώνεται μέσα στην φλόγα γεγονός που μειώνει ακόμη περισσότερο τη συγκέντρωση του  $\text{Al}$ . Επιπλέον η χρήση του PVA στην συγκεκριμένη σειρά ψεκασμών μειώνει τον χρόνο έκθεσης των σωματιδίων στην φλόγα, με σκοπό την μεταξύ τους αντίδραση, εξαιτίας της καύσης του. Επομένως στην περίπτωση της συγκέντρωσης του  $\text{Ni}$  σε ποσοστό 42.1% η μεγάλη παρουσία του  $\text{Al}$  που τήκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπει την έναρξη των αντιδράσεων νωρίτερα με αποτέλεσμα να αυξάνουν τα ποσοστά των παραγόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Δεν είναι δυνατόν, λοιπόν, να υπολογιστεί η επιθυμητή συγκέντρωση του  $\text{Ni}$  στο αρχικό μίγμα, για την παραγωγή ενδομεταλλικών φάσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , στην περίπτωση της χρήσης του PVA.

Στην αυτοπροωθούμενη μέθοδο παραγωγής υλικών η αναλογία  $n(\text{Ni}):n(\text{Al})=1:1$  δίνει καθαρά την φάση  $\text{NiAl}$ . Αυξάνοντας την αναλογία του  $\text{Ni}$  προς το  $\text{Al}$  σε 2:1 τότε τα προϊόντα αποτελούνται από τις φάσεις  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Στην κύρια φάση του  $\text{NiAl}$  δημιουργείται ένα μικρό ποσοστό  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Τέλος σε αναλογία του  $\text{Ni}$  προς το  $\text{Al}$  3:1 η κύρια φάση των προϊόντων είναι η  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ενώ εμφανίζεται σε μικρά ποσοστά και η φάση  $\text{NiAl}$ . [193]

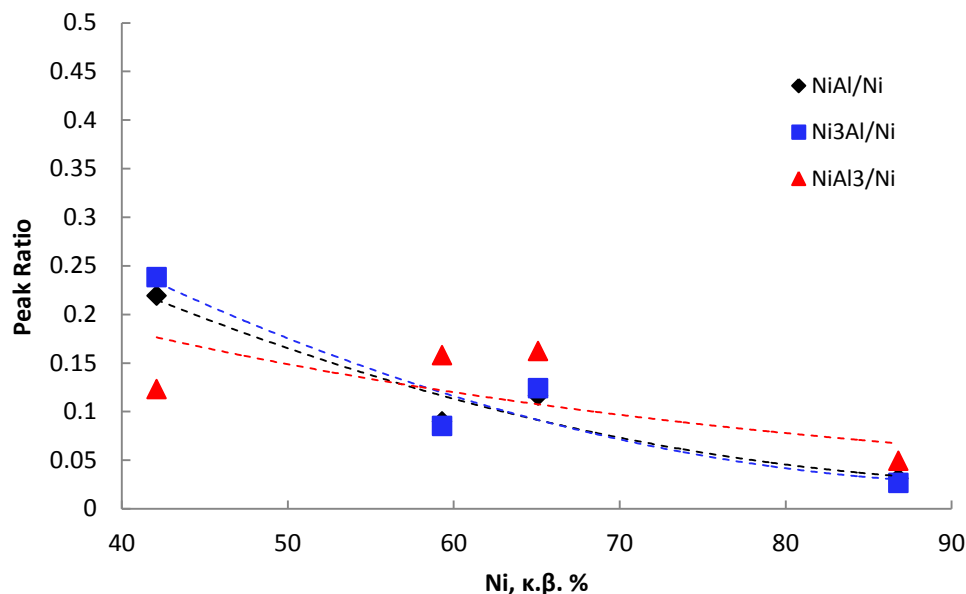
Τα παραπάνω αποτελέσματα αναφέρονται στην κλασική μέθοδο του SHS. Δημιουργούνται συσφαιρώματα (pellets) υπό πίεση με την αρχική πούδρα και στη συνέχεια προθερμαίνονται μέχρι να αποκτήσουν την κατάλληλη θερμοκρασία και να αντιδράσουν. Στην μέθοδο CAFSY δεν σχηματίζονται pellets αλλά το αρχικό μίγμα της πούδρας διέρχεται από τη φλόγα του θερμικού ψεκασμού και έχει ελάχιστο χρόνο να αντιδράσει. Βασικοί, λοιπόν



παράγοντες είναι τα σωματίδια να βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους και να υπάρξει αρκετός χρόνος προθέρμανσης.



**Εικόνα III.21** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας: 42.1%wt Ni, 59.3%wt Ni, 65.1%wt Ni και 86.8%wt Ni (με PVA)



**Εικόνα III.22** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Ni, Ni<sub>3</sub>Al/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση της συγκέντρωσης Ni στο αρχικό μίγμα των κόνεων, για τα πλεγματοειδή επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.5** και τα συγκριτικά διαγράμματα που προκύπτουν από τις τιμές αυτές φαίνονται στην **Εικόνα III.23**.

Είναι πλέον σαφές πως με την αύξηση του ποσοστού του Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας αυξάνεται και το πορώδες της επικάλυψης. Το ποσοστό 86.8%wt Ni αντιστοιχεί στην στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή της ένωσης Ni<sub>3</sub>Al. Κατά την παραγωγή αυτής της φάσης σχηματίζονται μικροί πόροι στα όρια των κόκκων και γι' αυτό αυξάνεται και το πορώδες της επικάλυψης. [193]

Η αντοχή πρόσφυσης παραμένει σχεδόν σταθερή στις 3 επικαλύψεις ενώ εμφανίζει μία μικρή πτώση στη 2<sup>η</sup> (COMPO 2) και 3<sup>η</sup> (COMPO 3) επικάλυψη (59.3% κ.β. Ni και 65.1% κ.β. Ni, αντίστοιχα). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μικρή μείωση του ποσοστού του NiAl όπως φαίνεται και στην **Εικόνα III.22**. Παρομοίως η επιφανειακή τραχύτητα φαίνεται να παραμένει σταθερή στις 3 πρώτες επικαλύψεις, ενώ παρουσιάζει μείωση στην 4<sup>η</sup> επικάλυψη. Η αναμενόμενη αύξηση της τραχύτητας στις 3 πρώτες επικαλύψεις (COMPO 1-3) εξαιτίας της μείωσης του Al στο αρχικό μίγμα κόνεων (μείωση του βαθμού τήξης) εξισορροπείται από την μείωση της τραχύτητας λόγω μη οπισθοσκέδασης τηγμένων σωματιδίων Al, διατηρώντας τη

### Κεφάλαιο 3

σταθερή. Αντιθέτως στην 4<sup>η</sup> επικάλυψη (COMPO 4) ενώ αναμένεται αύξηση της τραχύτητας εξαιτίας της περαιτέρω μείωσης του Al παρατηρείται μείωση για τον ίδιο ακριβώς λόγο (μη οπισθοσκέδασης τηγμένων σωματιδίων Al).

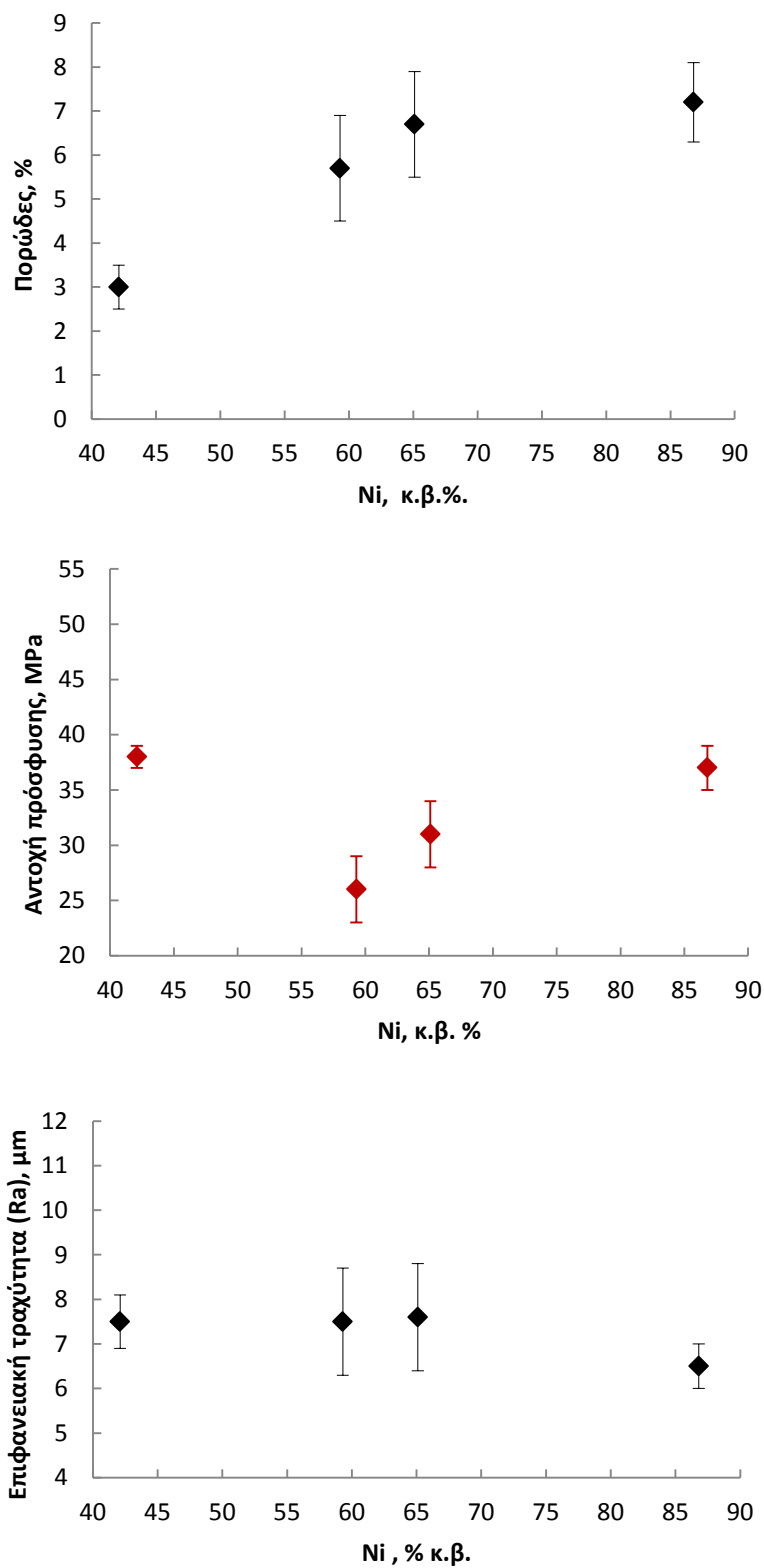
**Πίνακας 3.5:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων {PVA, 6.5 inch,

$O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|--------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| COMPO 1<br>(42.1%wt. Ni) | 3 $\pm$ 0.5   | 38 $\pm$ 1            | 7.5 $\pm$ 0.6                        |
| COMPO 2<br>(59.3%wt. Ni) | 5.7 $\pm$ 1.2 | 26 $\pm$ 3            | 7.5 $\pm$ 1.2                        |
| COMPO 3<br>(65.1%wt. Ni) | 6.2 $\pm$ 1.2 | 31 $\pm$ 3            | 7.6 $\pm$ 1.2                        |
| COMPO 4<br>(86.8%wt. Ni) | 7.2 $\pm$ 0.9 | 37 $\pm$ 2            | 6.5 $\pm$ 0.5                        |

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.23** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni (%wt.) στο αρχικό μίγμα των κόνεων.

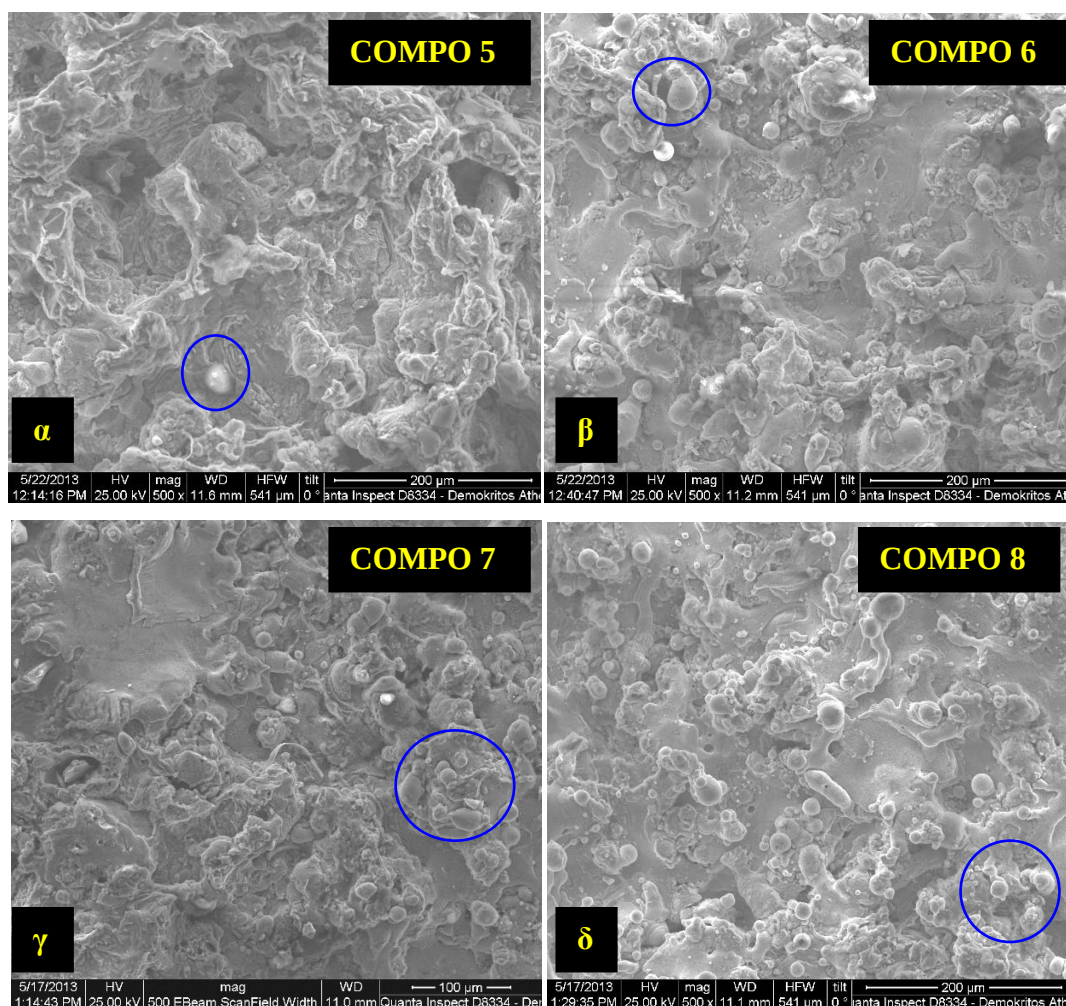
Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση του PVA εμποδίζει την δημιουργία των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al διότι μειώνει τον χρόνο αντίδρασης του αρχικού μίγματος μέσα στην φλόγα. Στην περίπτωση της συγκέντρωσης του Ni σε ποσοστό 42.1% η μεγάλη παρουσία του Al που τήκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπει την έναρξη των αντιδράσεων νωρίτερα, αφού εξαιτίας της έντονης παρουσίας του μέσα στο αρχικό μίγμα, βρίσκεται σε επαφή με τα σωματίδια του Ni με αποτέλεσμα να αυξάνουν τα ποσοστά των παραγόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al. Δεν είναι δυνατόν, λοιπόν, να υπολογιστεί η επιθυμητή συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα, για την παραγωγή ενδομεταλλικών φάσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al, στην περίπτωση της χρήσης του PVA.

#### **III.3.4.2 Επίδραση συγκέντρωσης Ni (μηχανική ανάδευση 10 min χωρίς τη χρήση PVA, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού, O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.56, θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον ψεκασμό 10 περάσματα)**

Σε αυτήν τη σειρά ο ψεκασμός πραγματοποιήθηκε σε απόσταση ψεκασμού 4.5 inch (11.5 cm). Η επιλογή της απόστασης ψεκασμού στις 4.5 inch δίνεται στην παρακάτω **Ενότητα III.5**, και εμφανίζει καλή αντοχή πρόσφυσης (~42 MPa) και σχετικά μικρό πορώδες (~3%). Η θερμοκρασία υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε είναι 450 °C, αφού το πορώδες εμφανίζεται πολύ χαμηλό (~1%) και η αντοχή πρόσφυσης υψηλή (~57 MPa). Στην πραγματικότητα η μελέτη της απόστασης ψεκασμού και της θερμοκρασίας υποστρώματος προηγήθηκε της μελέτης της συγκέντρωσης του αρχικού μίγματος. Τέλος, ο λόγος των αερίων στην παρούσα μελέτη ήταν O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.56. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι υψηλή (~3200 °C) και η φλόγα αν και είναι οξειδωτική το ποσοστό του οξυγόνου μέσα στη φλόγα παραμένει χαμηλό. Η επιλογή του συγκεκριμένου λόγου αερίων αναλύεται στην **Ενότητα III.3.7**. Η μελέτη της θερμοκρασίας της φλόγας προηγήθηκε της συγκέντρωσης Ni.

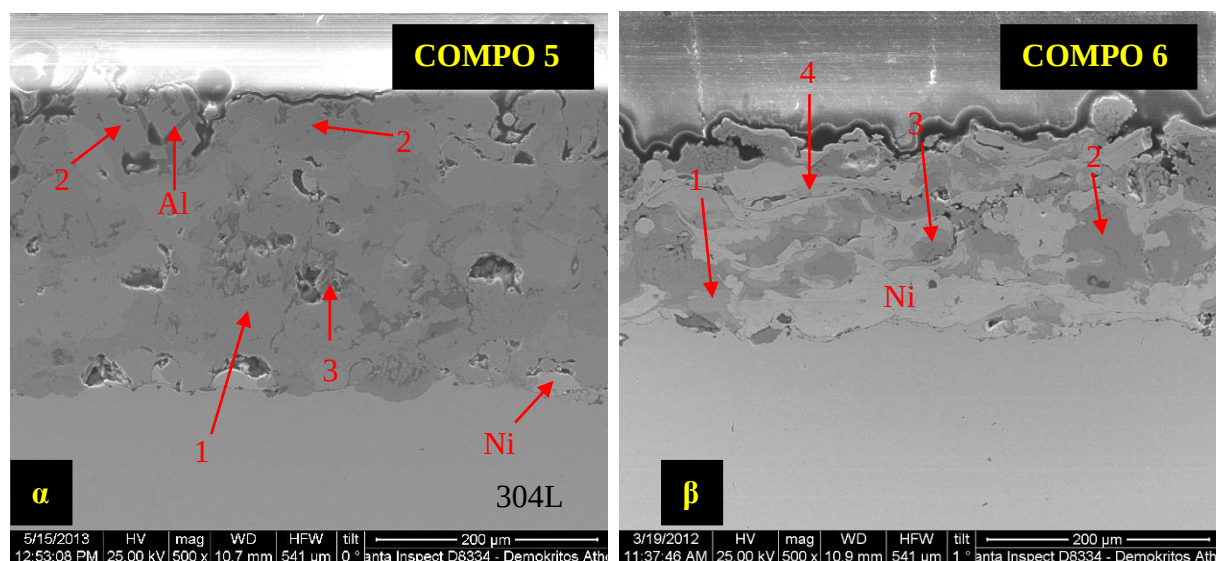
Οι επιφάνειες των παραγόμενων επικαλύψεων (**Εικόνα III.24**) με την αύξηση του ποσοστού του Ni παρουσιάζουν αύξηση των πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι) ενώ μειώνεται το πορώδες της επικάλυψης. Στην περίπτωση των μιγμάτων με υψηλή συγκέντρωση Ni ενισχύεται η παραγωγή των κραμάτων πλούσια σε Ni, αλλά σε συνθήκες θερμικού ψεκασμού που η σύνθεση γίνεται εν πτήση, είναι πολύ πιο δύσκολο να συναντηθούν 3

σωματίδια Ni και ένα σωματίδιο Al για την παραγωγή της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , από ότι ένα σωματίδιο Ni και ένα σωματίδιο του Al, έτσι ώστε με την αύξηση της συγκέντρωσης Ni να υπάρχουν πολλά σωματίδια Ni που δεν συμμετέχουν σε αυτήν την διαδικασία. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο στην παραγόμενη επικάλυψη υπάρχει παρουσία περίσσειας Ni που δεν έχει αντιδράσει, όπως θα φανεί και στην ανάλυση XRD που ακολουθεί. Από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στη φλόγα η παραγόμενη ενέργεια καταναλώνεται από τα γειτονικά σε αυτή σωματίδια ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία τους και να αντιδράσουν και αυτά με τη σειρά τους. Σε σημεία που δεν υπάρχουν σωματίδια του Al, η ενέργεια που υπάρχει βοηθάει στην τήξη των σωματιδίων του Ni αλλά εξαιτίας του μειωμένου χρόνου που συμβαίνουν όλα αυτά μέσα στη φλόγα δεν υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε να τηχθούν όλα τα σωματίδια του Ni.



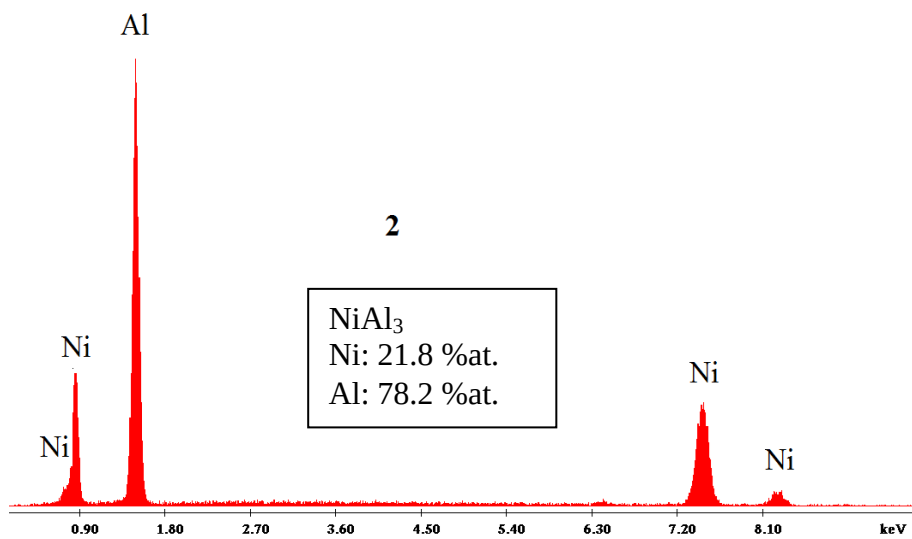
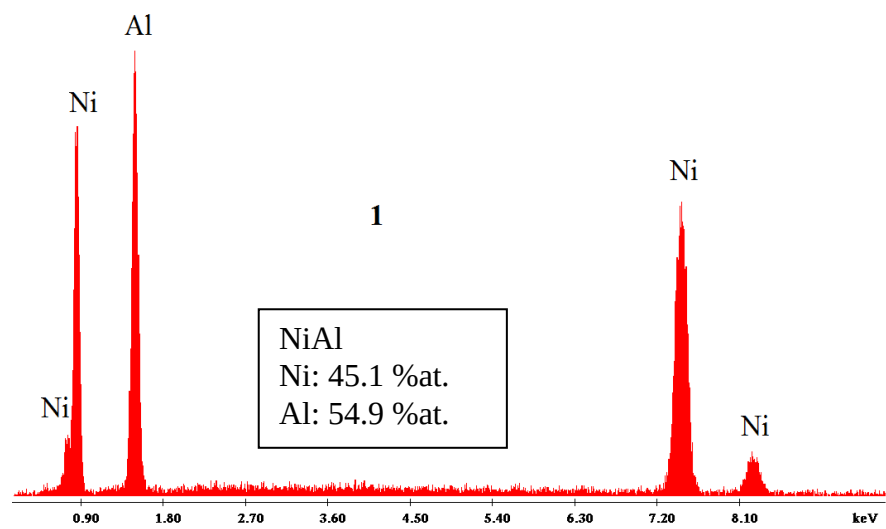
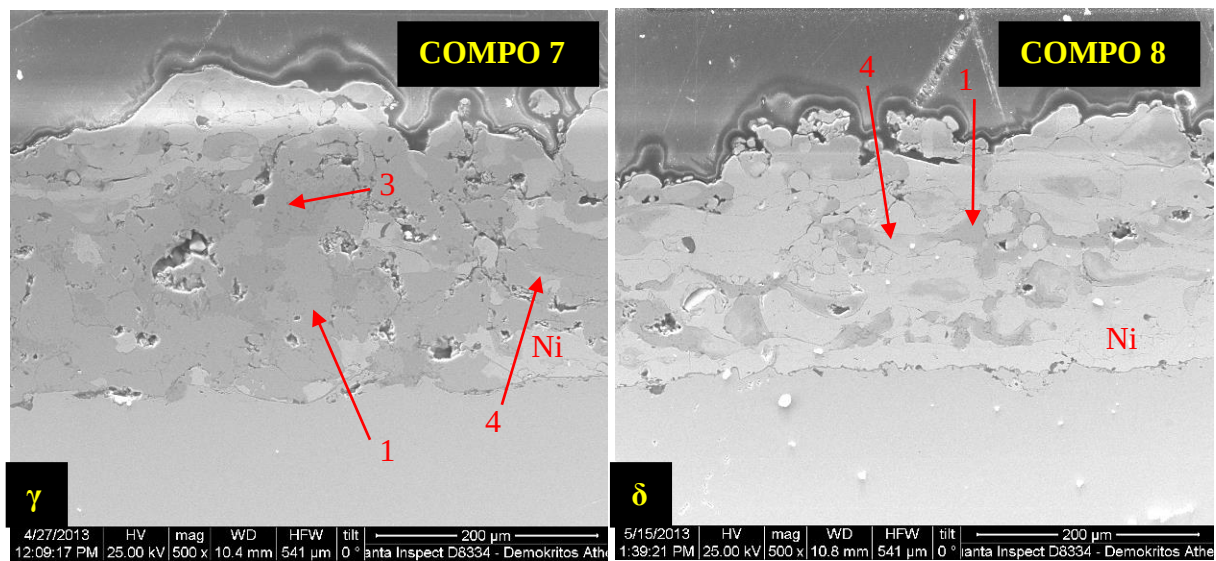
**Εικόνα III.24** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με διαφορετική συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας α) 42.1%wt Ni, β) 59.3%wt Ni, γ) 65.1%wt Ni και δ) 86.8%wt Ni. Μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια

Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων και η στοιχειακή ανάλυση EDS των σημείων 1-4 (Εικόνα III.25) αναδεικνύουν σχετικά μεγάλα ποσοστά των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων. Σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων της προηγούμενης **Ενότητας III.3.4.1 (Εικόνα III.20)** εδώ φαίνεται καθαρά πως το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής μάζας των επικαλύψεων αποτελείται από ενδομεταλλικές ενώσεις Ni-Al (μεγάλη έκταση φάσεων ενδιάμεσης αντίθεσης), ενώ έχει μειωθεί και το ποσοστό των άτηκτων σωματιδίων. Η στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση (Εικόνα III.25, σημεία 1-4) των φάσεων ενδιάμεσης αντίθεσης δείχνει ότι αντιστοιχούν στις φάσεις NiAl (σημείο 1), NiAl<sub>3</sub> (σημείο 2), Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (σημείο 3) και Ni<sub>3</sub>Al (σημείο 4). Σε αυτό βοηθάει και η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού. Η θερμική επεξεργασία αυξάνει αρκετά τη θερμοκρασία της επικάλυψης και φαίνεται πως συνεχίζονται οι αντιδράσεις στερεάς-υγρής φάσης μεταξύ του Al και των γειτονικών ενδομεταλλικών ενώσεων καθώς και αντιδράσεις στερεάς-στερεάς φάσης NiAl και του NiAl<sub>3</sub> [194].

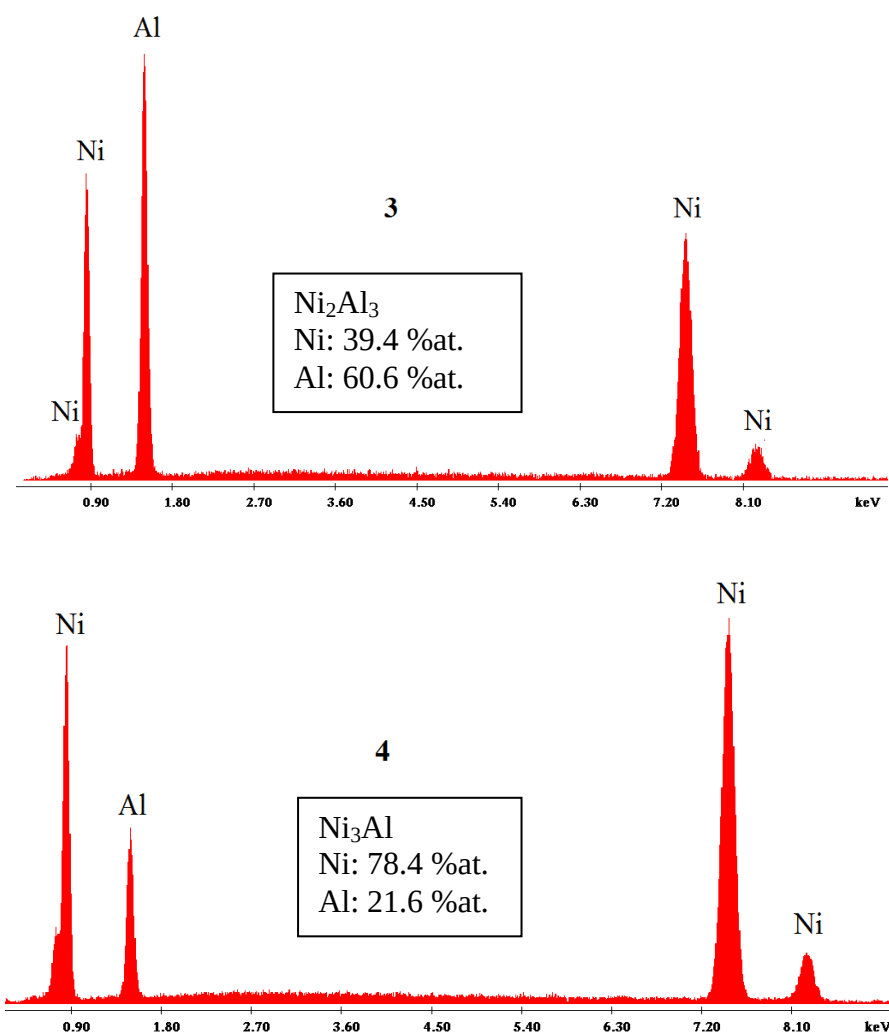




### Κεφάλαιο 3



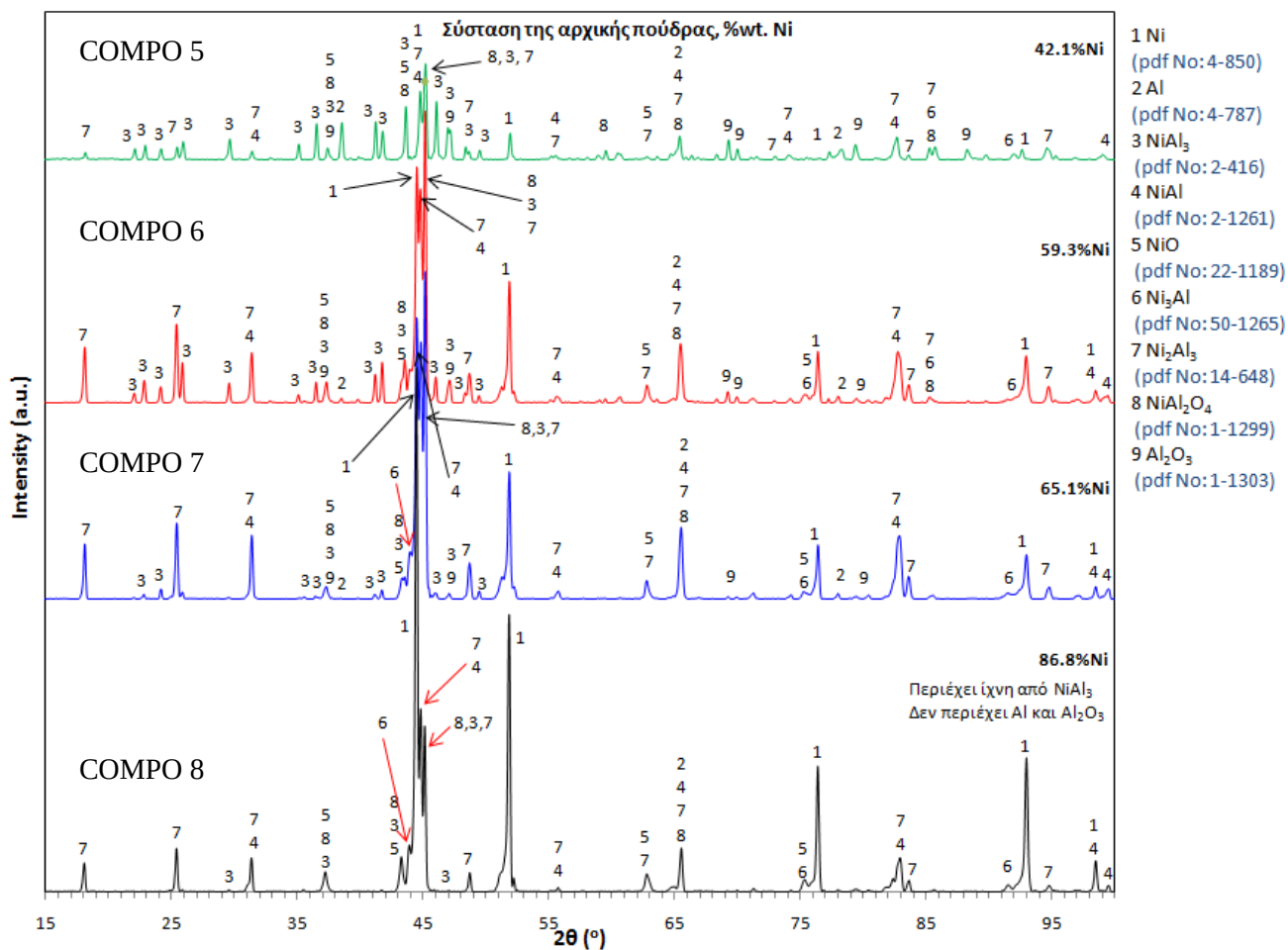




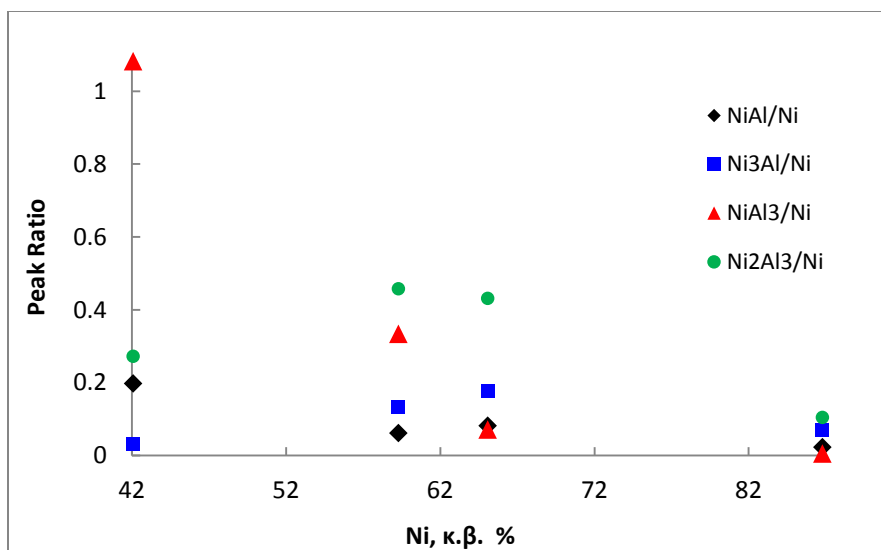
**Εικόνα III.25** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με διαφορετική συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας α) 42.1 %wt Ni, β) 59.3 %wt Ni, γ) 65.1 %wt Ni, δ) 86.8 %wt Ni, στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1-4.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.26**) δείχνουν πως οι 3 πρώτες επικαλύψεις (42.1 %wt, 59.3 %wt και 65.1 %wt Ni) αποτελούνται από τις φάσεις Ni, NiAl, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Al, Al, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ η επικάλυψη με 86.8%κ.β.Ni παρουσιάζει ίχνη NiAl<sub>3</sub> και καθόλου Al και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Είναι φανερό πως τα ποσοστά των Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al αυξάνονται με την αύξηση του Ni στο αρχικό μίγμα έως 65.1 % wt.Ni. Η φάση Ni<sub>3</sub>Al δημιουργείται μεταξύ της φάσης NiAl και της περιοχής που είναι πλούσια σε Ni, καταναλώνοντας έτσι το Ni και μειώνοντας την φάση NiAl. Υπολογίζοντας ποιοτικά τη

μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το  $\text{Ni}$  στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.27**) φαίνεται και πως οι συγκεντρώσεις του κάθε κράματος  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  εμφανίζουν μέγιστο όπου είναι η αντίστοιχη στοιχειομετρία για την εκάστοτε ένωση. Έτσι το ποσοστό της κάθε ένωσης αυξάνει πλησιάζοντας την στοιχειομετρική αναλογία της, ενώ μειώνεται όταν απομακρύνεται από αυτήν (42.1%κ.β.  $\text{Ni}$  η στοιχειομετρική αναλογία για την  $\text{NiAl}_3$ , 59.3% για την  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , 65.1% για την  $\text{NiAl}$  και 86.8% για την  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Στην 4<sup>η</sup> επικάλυψη (86.8%wt  $\text{Ni}$ ) παρατηρείται μείωση της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  εξαιτίας της μειωμένης φάσης του  $\text{Al}$  στο αρχικό μίγμα. Το  $\text{Al}$  βρίσκεται στο αρχικό μίγμα σε μικρή ποσότητα και ένα μέρος του εξαχνώνεται μέσα στην φλόγα. Επιπλέον σε συνθήκες θερμικού ψεκασμού όπου η σύνθεση γίνεται εν πτήση, είναι πολύ πιο δύσκολο να συναντηθούν 3 σωματίδια  $\text{Ni}$  και ένα σωματίδιο  $\text{Al}$  για την παραγωγή της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , έτσι ώστε με την αύξηση της συγκέντρωσης  $\text{Ni}$ , υπάρχουν πολλά σωματίδια  $\text{Ni}$  που δεν έχουν χρόνο να αντιδράσουν. Ακόμα και μετά την θερμική επεξεργασία είναι φανερό πως η φάση του  $\text{Ni}$  καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της μάζας της επικάλυψης. Εξαιτίας, λοιπόν, της μερικής εξαχνωσης του  $\text{Al}$ , μία μικρή αύξηση στο ποσοστό του  $\text{Al}$  στο αρχικό μίγμα (μεταβάλλοντας την στοιχειομετρική αναλογία του  $\text{Ni}$  και του  $\text{Al}$  για την παραγωγή της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) θα μπορούσε πιθανότατα να αυξήσει το ποσοστό της  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Η αύξηση του χρόνου της θερμικής επεξεργασίας δεν μπορούσε να ενισχύσει την αύξηση της ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με αντιδράσεις στερεάς-στερεάς φάσης μέσα στην επικάλυψη, αφού υπάρχει απουσία του  $\text{Al}$ .



**Εικόνα III.26** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με διαφορετική συγκέντρωση Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας: 42.1%wt Ni, 59.3%wt Ni, 65.1%wt Ni και 86.8%wt. Ni



**Εικόνα III.27** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Ni, Ni<sub>3</sub>Al/Ni, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση της συγκέντρωσης Ni στο αρχικό μίγμα των κόνεων, για τα πλεγματοειδή επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112)

Οι ιδιότητες των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.6** και τα συγκριτικά διαγράμματα που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα φαίνονται στην **Εικόνα III.28**. Είναι φανερό πως το πορώδες της επικάλυψης μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του Ni, δηλαδή με την μείωση του Al. Όσο λιγότερο Al υπάρχει τόσο μικρότερη ποσότητα από αυτό εξαχνώνεται. Κατά την εξαχνωση του Al δημιουργείται το αέριο Al<sub>2</sub>O όπου μέρος αυτού εγκλωβίζεται στην τηγμένη μάζα του Al ή/και μεταξύ των σχηματιζόμενων στρωμάτων της επικάλυψης. Η αντοχή πρόσφυσης παρουσιάζει μέγιστο στις μεσαίες επικαλύψεις (59.3 και 65.1%κ.β.Ni) εξαιτίας της αύξησης του ποσοστού της ένωσης Ni<sub>3</sub>Al και της ταυτόχρονης μείωσης της NiAl<sub>3</sub>. Τέλος η επιφανειακή τραχύτητα παραμένει σταθερή. Αυτό συνεπάγεται πως δεν επηρεάζεται από το ποσοστό του Ni, αλλά από τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης. Η θερμική επεξεργασία ήταν ίδια για όλες τις επικαλύψεις και επομένως επηρέασε θετικά την τραχύτητα μειώνοντάς την λόγω μερικής τήξης των επιφανειακών στρωμάτων.

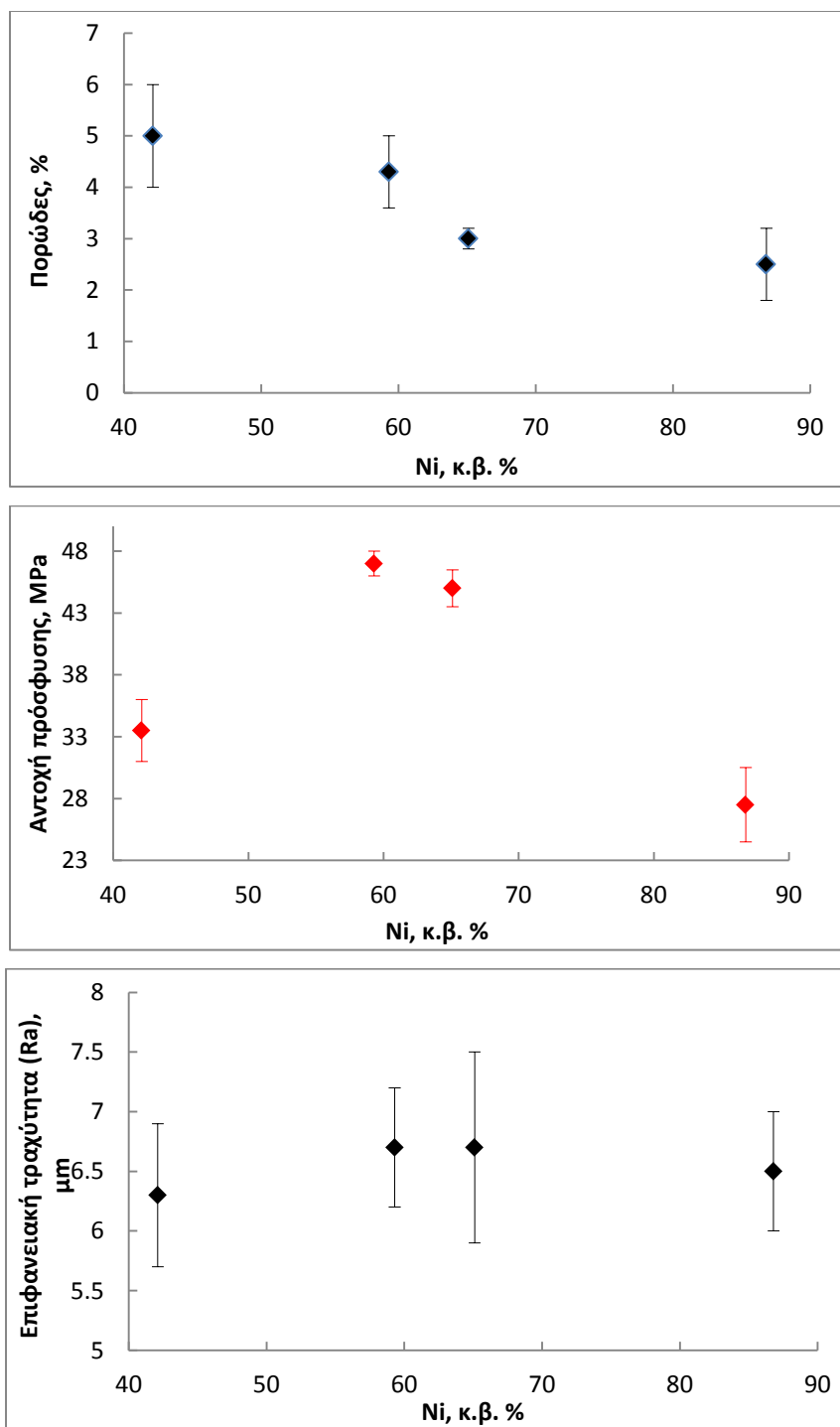
### Κεφάλαιο 3

**Πίνακας 3.6:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {10 min λειοτρίβηση, χωρίς PVA, 4.5 inch,  $O_2/C_2H_2=1.56$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 περάσματα}

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|--------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| COMPO 5<br>(42.1%wt. Ni) | 5 $\pm$ 1     | 33.5 $\pm$ 2.5        | 6.3 $\pm$ 0.6                        |
| COMPO 6<br>(59.3%wt. Ni) | 4.3 $\pm$ 0.7 | 47 $\pm$ 1            | 6.7 $\pm$ 0.5                        |
| COMPO 7<br>(65.1%wt. Ni) | 3 $\pm$ 0.2   | 45 $\pm$ 1.5          | 6.7 $\pm$ 0.8                        |
| COMPO 8<br>(86.8%wt. Ni) | 2.5 $\pm$ 0.7 | 27.5 $\pm$ 3          | 6.5 $\pm$ 0.5                        |

### Κεφάλαιο 3

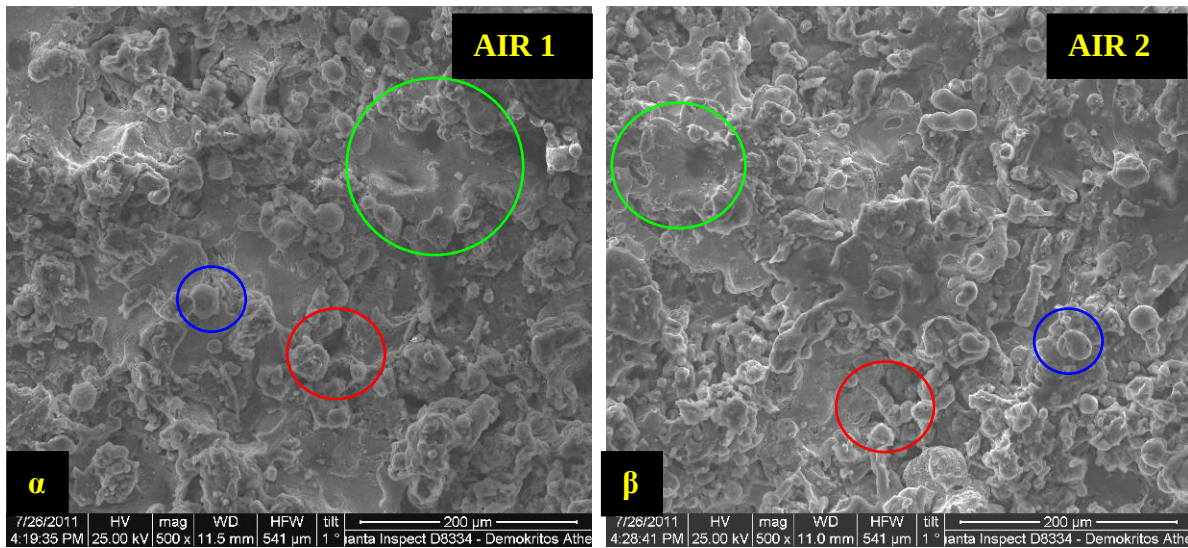


**Εικόνα III.28** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της συγκέντρωσης Ni (%wt.) μετά από θερμική επεξεργασία 10 περασμάτων.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα στην περίπτωση όπου οι επικαλύψεις υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία μετά τον θερμικό ψεκασμό δείχνει πως στην κάθε αναλογία μεταξύ των Ni και Al παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό η σχηματιζόμενη ένωση που αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία. Εξαίρεση αποτελεί η 86.8 %κ.β.Ni, όπου το χαμηλό ποσοστό του Al (μέρους του οποίου επιπλέον εξαχνώνεται) δεν επιτρέπει τον σχηματισμό της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Η αναλογία 65.1 %Ni-Al (COMPO 7) εμφανίζει μέγιστο ποσοστό στον σχηματισμό των ενώσεων NiAl και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ενώ εμφανίζει χαμηλό πορώδες και καλή αντοχή πρόσφυσης. Επομένως είναι μία ιδανική αναλογία για την μελέτη των περαιτέρω συνθηκών του θερμικού ψεκασμού.

### III.3.5 Επίδραση παροχής αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό

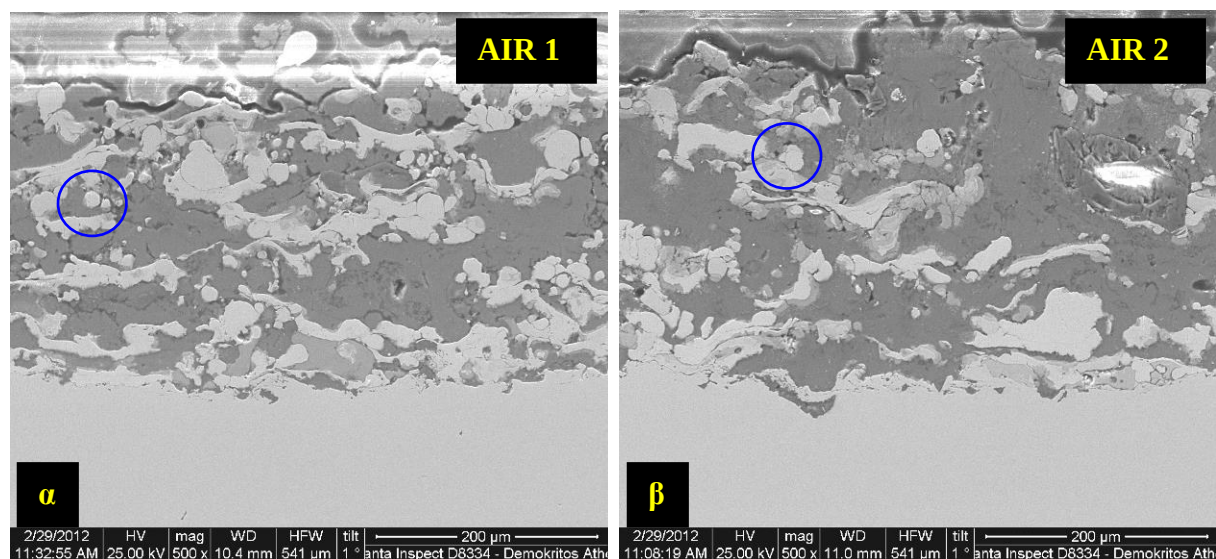
Η παροχή αέρα στην έξοδο του όπλου θερμικού ψεκασμού φλόγας είναι σημαντική διότι βοηθάει στην ψύξη των τετηγμένων σωματιδίων λίγο πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα και μειώνει το εύρος της διασποράς των σωματιδίων από την έξοδο της φλόγας μέχρι την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα. Οι επιφάνειες των δύο επικαλύψεων (**Εικόνα III.29**) δεν φαίνονται να παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους. Ο σχηματισμός των splat (πράσινοι κύκλοι) φαίνεται να είναι παρόμοιος, καθώς και το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) δείχνει το ίδιο, ενώ στην επικάλυψη με τη χρήση αέρα φαίνεται ελαφρώς αυξημένος ο αριθμός των άτηκτων σωματιδίων στην επιφάνεια (μπλε κύκλοι). Η προσθήκη αέρα στην έξοδο βοηθάει στην ψύξη και την επιμέρους στερεοποίηση των σωματιδίων στην εξωτερική επιφάνειά τους. Ημιτετηγμένα σωματίδια ή/και μικρού μεγέθους τηγμένα σωματίδια κατά την έξοδό τους από τη φλόγα λόγω της προσθήκης του αέρα μπορούν να στερεοποιηθούν πλήρως πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των στερεοποιημένων σωματιδίων στην επικάλυψη.



**Εικόνα III.29** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων (αρχικό μίγμα: 59.3%wt Ni, 40.7%wt. Al): α) AIR 1 με παροχή αέρα και β) AIR 2 χωρίς παροχή αέρα. Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, πράσινοι κύκλοι: splat

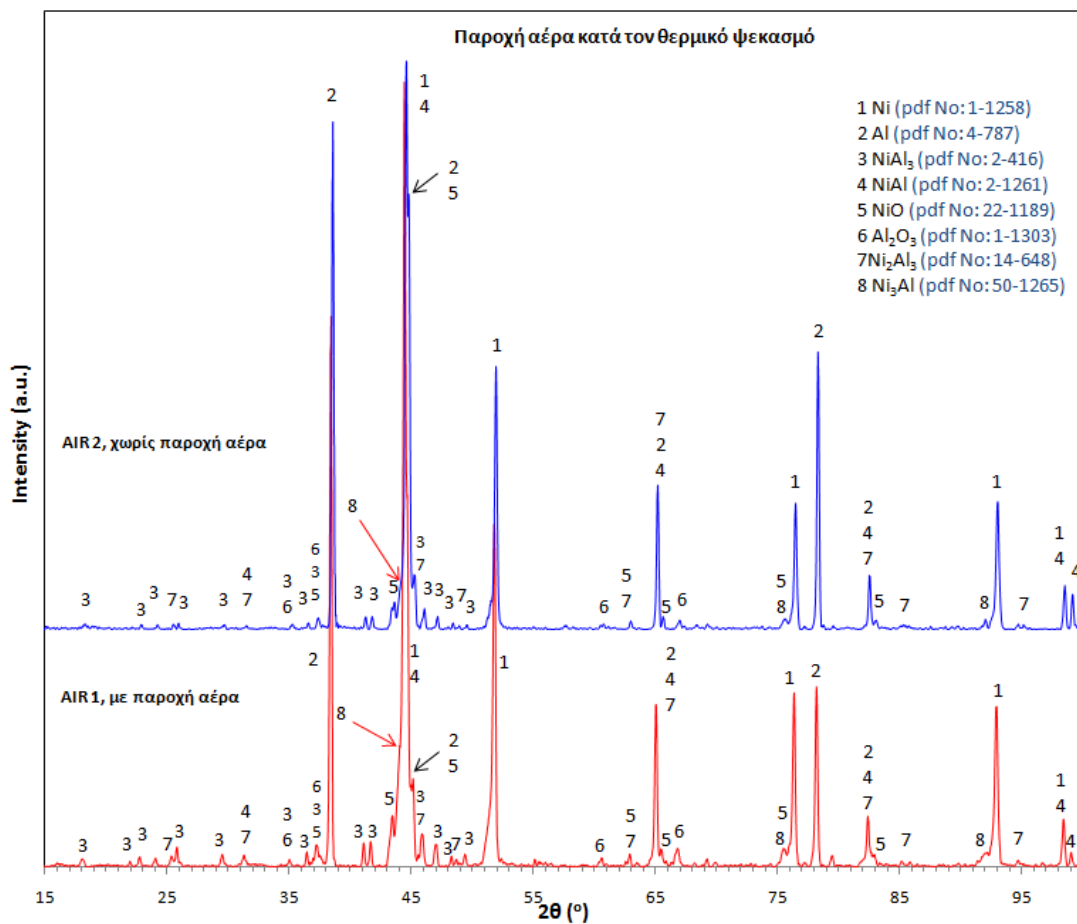
Η παρατήρηση των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.30**) επιβεβαιώνει την ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι) στην επικάλυψη με χρήση αέρα. Όλα τα στερεοποιημένα σωματίδια των επικαλύψεων είναι του Ni. Αυτό φαίνεται εξαιτίας της περιοχής με ανοιχτόχρωμη αντίθεση και μετά από στοιχειακή ανάλυση EDS. Η προσθήκη του αέρα μειώνει τη θερμοκρασία των σωματιδίων κατά την έξοδό τους από τη φλόγα. Το Ni παρουσιάζει σημείο τήξεως στους 1455 °C γεγονός που καθιστά απαραίτητο η θερμοκρασία των σωματιδίων του Ni να παραμένει σε υψηλά επίπεδα.



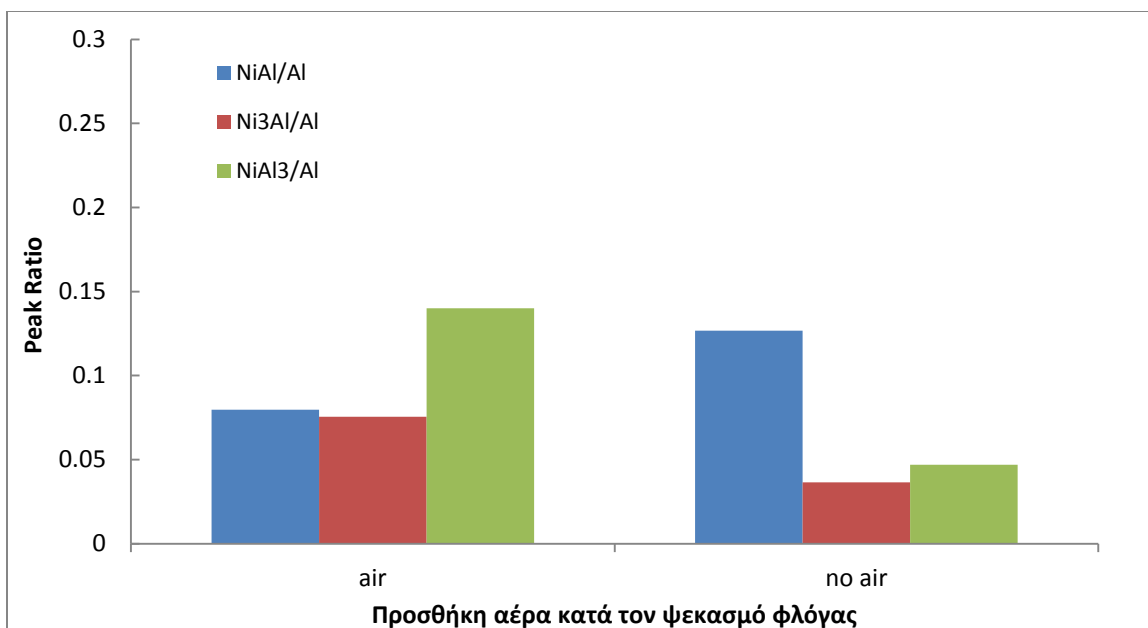


**Εικόνα III.30** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων α) AIR 1 με παροχή αέρα και β) AIR 2 χωρίς παροχή αέρα. Μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια

Τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων-X (**Εικόνα III.31**) δείχνουν πως οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, Ni<sub>3</sub>Al και NiAl<sub>3</sub> σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρόντα (Al) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.32**) φαίνεται πως παρουσία αέρα παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του NiAl<sub>3</sub>, ενώ απουσία αέρα έχουμε αύξηση του NiAl. Η φάση του NiAl απαιτεί μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για την δημιουργία της και ενισχύεται απουσία αέρα αφού τα σωματίδια παραμένουν σε υψηλές θερμοκρασίες και μετά την έξοδό τους από τη φλόγα, επιτρέποντας τη συνέχιση της αντίδρασης για την παραγωγή της ένωσης NiAl. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες η ένωση NiAl<sub>3</sub> αντιδρά με το τηγμένο Ni δημιουργώντας τη φάση NiAl. Αντίθετα για τη δημιουργία της φάσης NiAl<sub>3</sub> χρειάζονται μικρότερες θερμοκρασίες τα σωματίδια για να αντιδράσουν μεταξύ τους και η παρουσία αέρα μειώνει τη θερμοκρασία επιτρέποντας την αύξηση του ποσοστού της σε βάρος της NiAl.



**Εικόνα III.31** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των δύο επικαλύψεων: AIR 1 με παροχή αέρα και AIR 2 χωρίς.



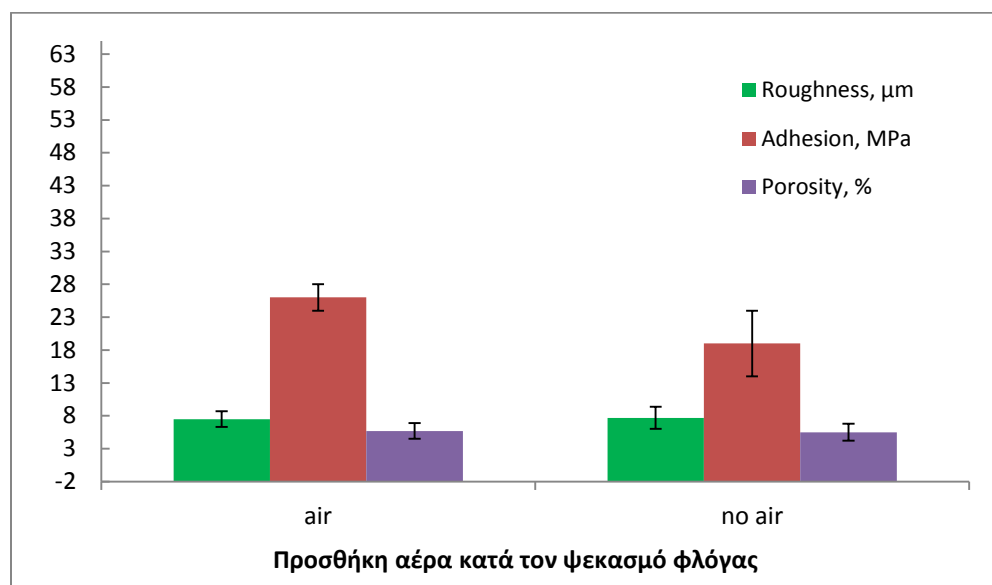
**Εικόνα III.32** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Al, Ni<sub>3</sub>Al/Al και NiAl<sub>3</sub>/Al των επικαλύψεων σε συνάρτησι της παροχής αέρα: AIR 1 με παροχή αέρα και AIR 2 χωρίς, για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Al, (hkl): (111), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112)

Σύμφωνα με τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.30**) των κάθετων τομών και των τιμών των ιδιοτήτων των επικαλύψεων του **Πίνακα 3.7** καθώς και του συγκριτικού διαγράμματος των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.33** συμπεραίνεται πως η παρουσία/απουσία αέρα δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των επικαλύψεων. Το πορώδες και η επιφανειακή τραχύτητα δεν μεταβάλλονται, ενώ παρατηρείται μία μικρή αύξηση της αντοχής πρόσφυσης στην επικάλυψη ψεκασμένη με προσθήκη αέρα. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη μικρότερη παρουσία του καθαρού αλουμινίου σε σχέση με το νικέλιο στην επικάλυψη, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων-X (**Εικόνα III.32**). Παρόλα αυτά, οι τιμές της αντοχής πρόσφυσης των 2 επικαλύψεων παραμένουν χαμηλές, γεγονός που οφείλεται στην επιλογή των υπολοίπων συνθηκών ψεκασμού που μελετούνται σε παρακάτω ενότητες.

**Πίνακας 3.7:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                      | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|--------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| AIR 1<br>(με προσθήκη αέρα)    | $5.7 \pm 1.2$ | $26 \pm 2$            | $7.5 \pm 1.2$                        |
| AIR 2<br>(χωρίς προσθήκη αέρα) | $5.5 \pm 1.3$ | $19 \pm 5$            | $7.7 \pm 1.7$                        |



**Εικόνα III.33** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της παροχής αέρα: α) AIR 1 με παροχή αέρα και β) AIR 2 χωρίς παροχή αέρα.

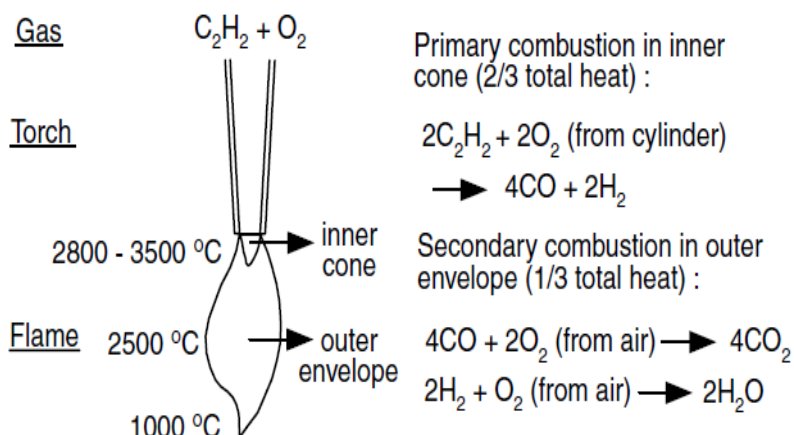
Επομένως είναι απαραίτητη η χρήση αέρα κατά τον ψεκασμό καθώς οδηγεί σε υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης.

### III.3.6 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού

Η απόσταση ψεκασμού αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των επικαλύψεων του θερμικού ψεκασμού [113]. Δύο διαφορετικές σειρές μελετήθηκαν σε αυτήν την περίπτωση. Στην 1<sup>η</sup> περίπτωση η ανάμιξη της πούδρας έγινε με απλή ανάδευση με το χέρι και η θερμοκρασία υποστρώματος ήταν στους 200 °C, ενώ στη 2<sup>η</sup> περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μηχανική ανάδευση με το μύλο λειοτρίβησης για χρονικό διάστημα 10 λεπτών και η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν υψηλή στους 750 °C. Οι συνθήκες ψεκασμού των 2 σειρών δίνονται στον **Πίνακα 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου.

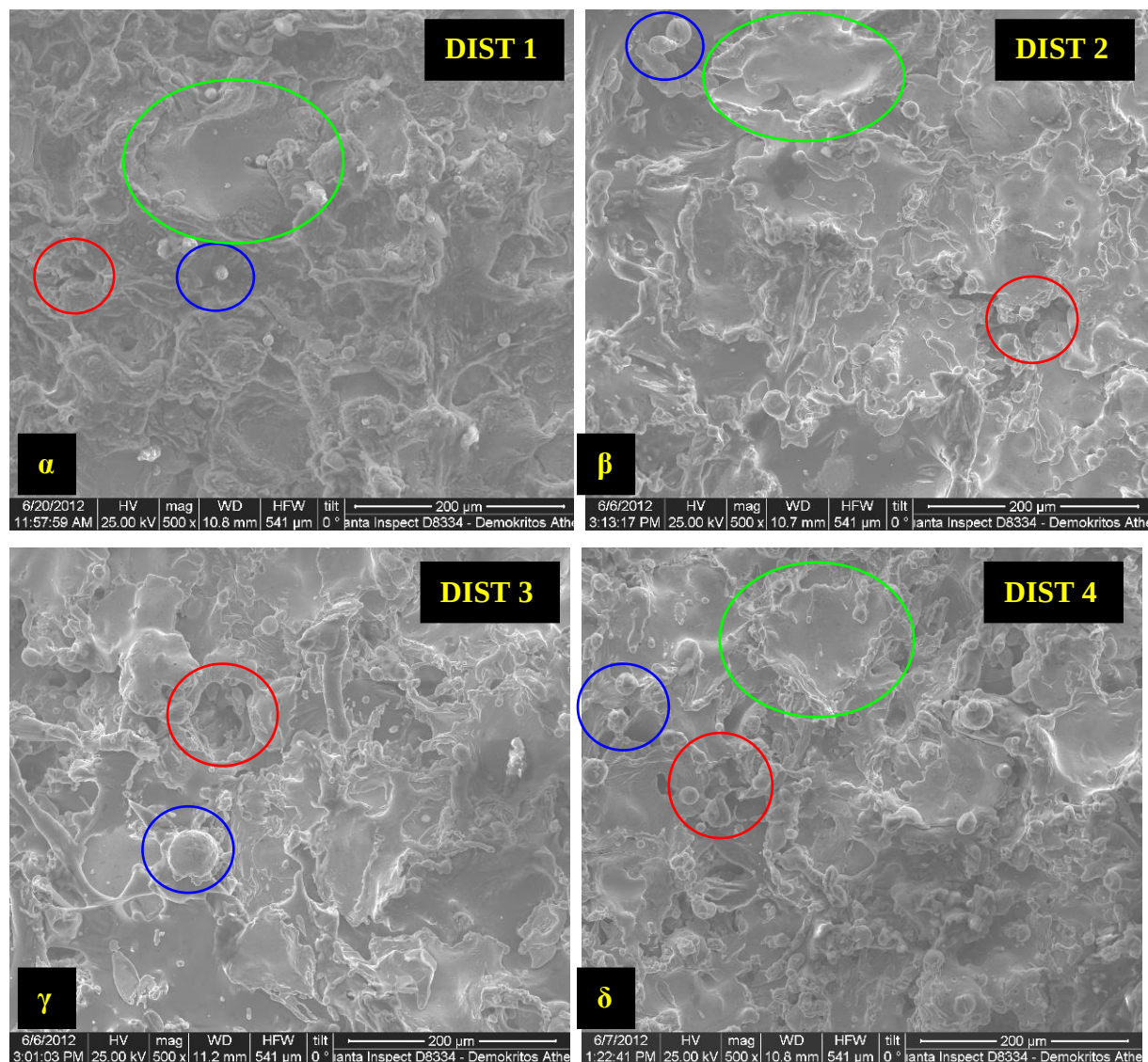
#### III.3.6.1 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (χειροκίνητη ανάδευση κόνεων και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C)

Οι επιφάνειες των επικαλύψεων που φαίνονται στην **Εικόνα III.34** δείχνουν πως με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού αυξάνεται και ο αριθμός των άτηκτων ή πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι). Η αύξηση της απόστασης ψεκασμού αυξάνει τον χρόνο πτήσης των σωματιδίων μέσα και έξω από τη φλόγα (**Σχήμα 3.2**). Παρατηρήθηκε πως στις αποστάσεις ψεκασμού 1.5 (DIST 1) και 2.5 inch (DIST 2), η φλόγα ερχόταν σε επαφή με το υπόστρωμα γεγονός που υποδηλώνει πως τα σωματίδια δεν εξέρχονται από την φλόγα πριν την πρόσπτυσή τους στο υπόστρωμα. Επιπλέον η επαφή του υποστρώματος με την φλόγα αυξάνει και τη θερμοκρασία της επικάλυψης που έχει ήδη ψεκαστεί. Αν και μειώνεται ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων μέσα στη φλόγα για αποστάσεις ψεκασμού 1.5 και 2.5 inch σε σχέση με τις μεγαλύτερες αποστάσεις (DIST 3, DIST 4), φαίνεται πως δεν υπάρχει μεγάλος αριθμός άτηκτων σωματιδίων. Το γεγονός αυτό δείχνει πως το μέγεθος της πούδρας είναι αρκετό για να τηχθεί πλήρως πριν την πρόσκρουσή του στο υπόστρωμα, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας των σωματιδίων.



**Σχημα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση της φλόγας και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον θερμικό ψεκασμό φλόγας [195]

Τα σωματίδια που δεν τήχθηκαν κατά την πτήση τους μπορούν επίσης να τηχθούν και κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα. Η μείωση των πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων με τη μείωση της απόστασης ψεκασμού και παράλληλα η δημιουργία ομοιόμορφων splat (πράσινοι κύκλοι) με καλή αλληλοεπικάλυψη μειώνει και το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) της επικάλυψης. γεγονός που φαίνεται και στην **Εικόνα ΙΙΙ.34**.



**Εικόνα III.34** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού α) 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 1, β) 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 2, γ) 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 3 και δ) 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 4.

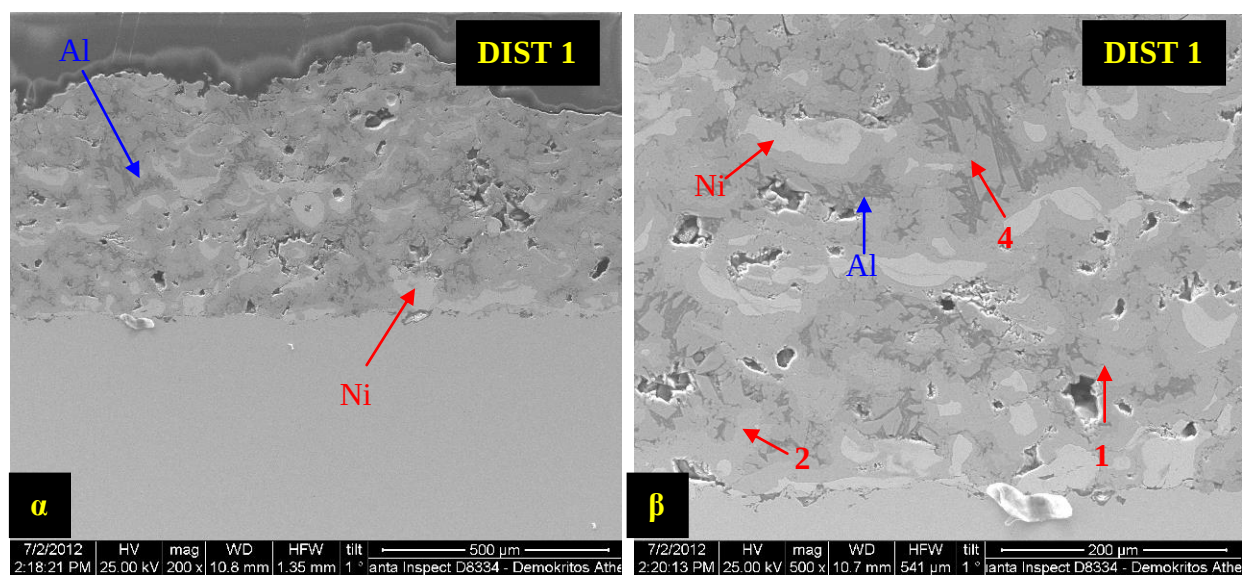
(αρχικό μίγμα: 65.1%κ.β. Ni, 34.9%κ.β. Al)

Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, πράσινοι κύκλοι: splat.

Η παρατήρηση των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.35**) δείχνει πως με τη μείωση της απόστασης ψεκασμού αυξάνει ο αριθμός των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων (περιοχές ενδιάμεσης αντίθεσης). Οι εικόνες της κάθετης τομής της επικάλυψης ψεκασμένη σε απόσταση 1.5 inch (**Εικόνα III.35 (α) και (β)**) δείχνουν πως η φάση του Al

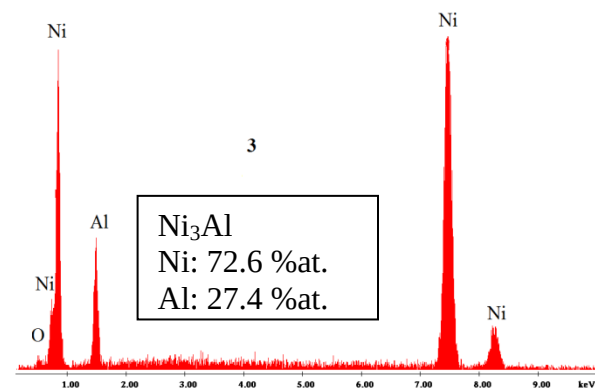
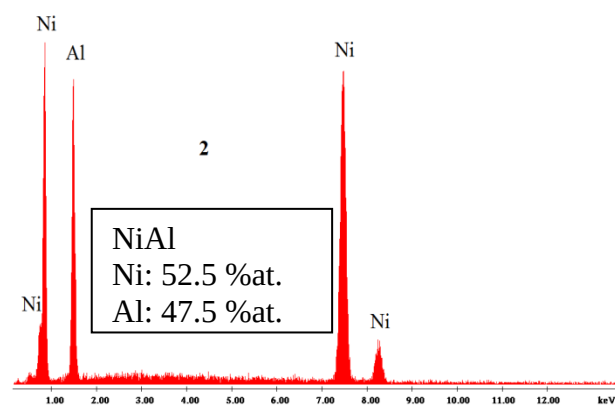
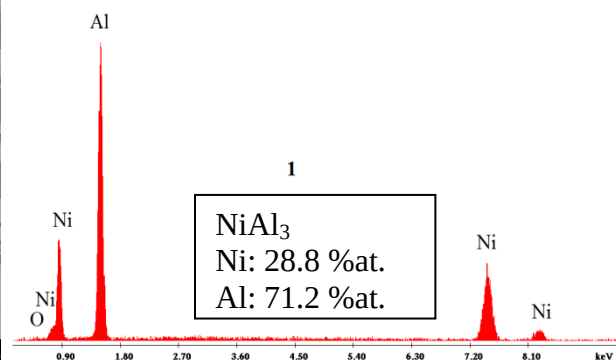
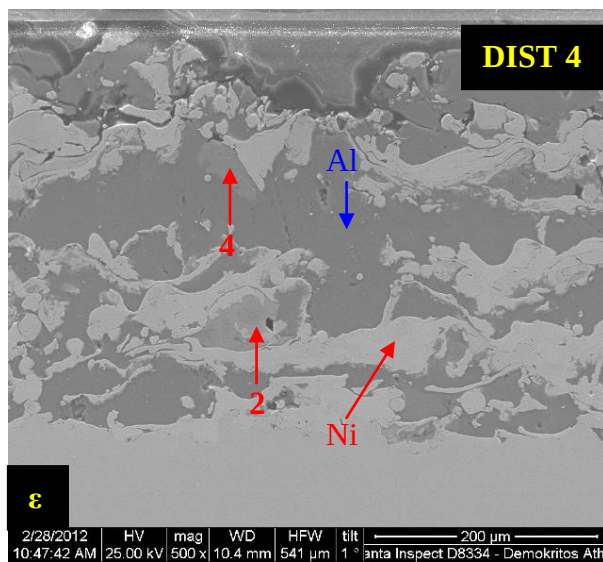
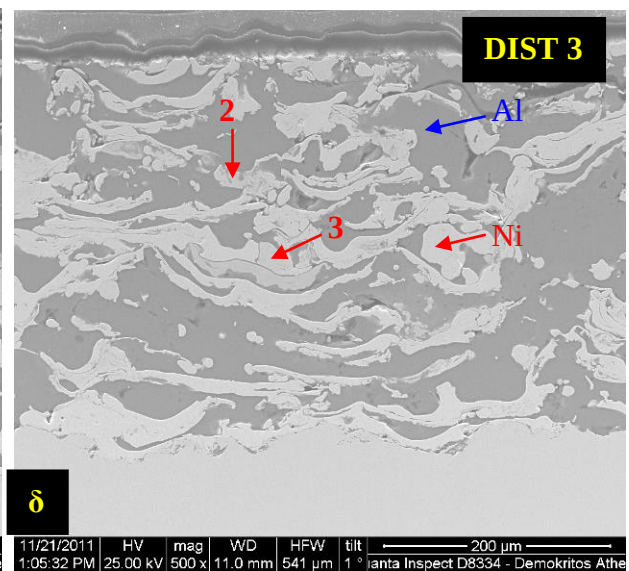
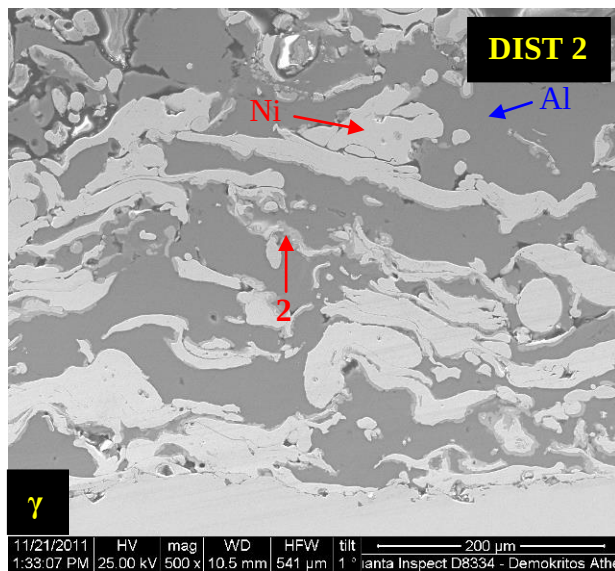


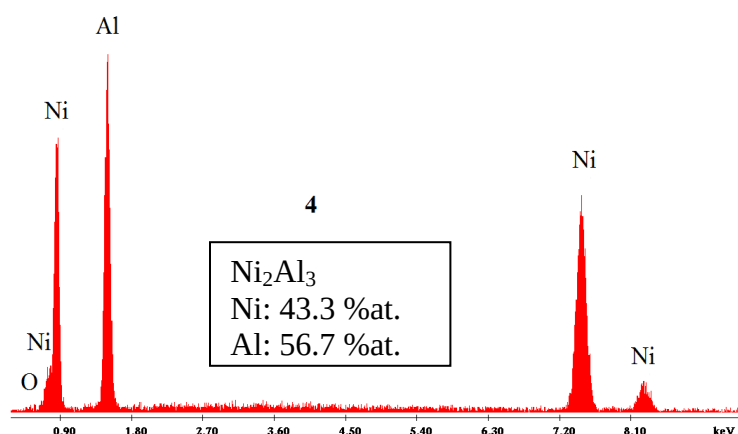
(σκούρα γκρι) έχει μειωθεί δραστικά και υπάρχει έντονη παρουσία ενδομεταλλικών ενώσεων σε όλη τη μάζα της επικάλυψης. Η στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS των **σημείων 1, 2 και 4** (**Εικόνα III.35**) δείχνει την παρουσία των φάσεων  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$  καθώς και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , αντίστοιχα. Αυξάνοντας περαιτέρω την απόσταση ψεκασμού αυξάνεται σημαντικά η παρουσία του Al. Το πορώδες της επικάλυψης ψεκασμένη σε απόσταση ψεκασμού 1.5 inch παρουσιάζεται μεγαλύτερο από την DIST 2 επικάλυψη (2.5 inch απόσταση ψεκασμού), γεγονός που οφείλεται κυρίως, στην εξάχνωση των σταγονιδίων λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ακόμη και στο υπόστρωμα, αλλά και στα πλήρως τηγμένα σταγονίδια όπου κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα οπισθοσκεδάζεται μέρος αυτών και απομακρύνονται από το υπόστρωμα (Σημείο A), όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση παρακάτω (**Σχήμα 3.3**). Τα πλήρως τηγμένα σωματίδια, εξαιτίας της οπισθοσκέδασης, δημιουργούν περισσότερα κενά (κοιλότητες), τα οποία δεν μπορούν να καλυφθούν και έτσι το πορώδες της επικάλυψης είναι μεγαλύτερο όπως και το μέγεθος των πόρων αυξάνεται.



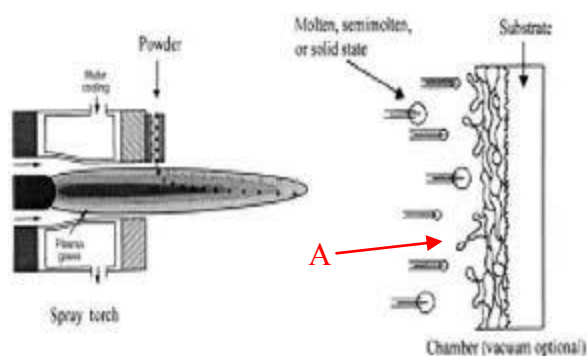


### Κεφάλαιο 3





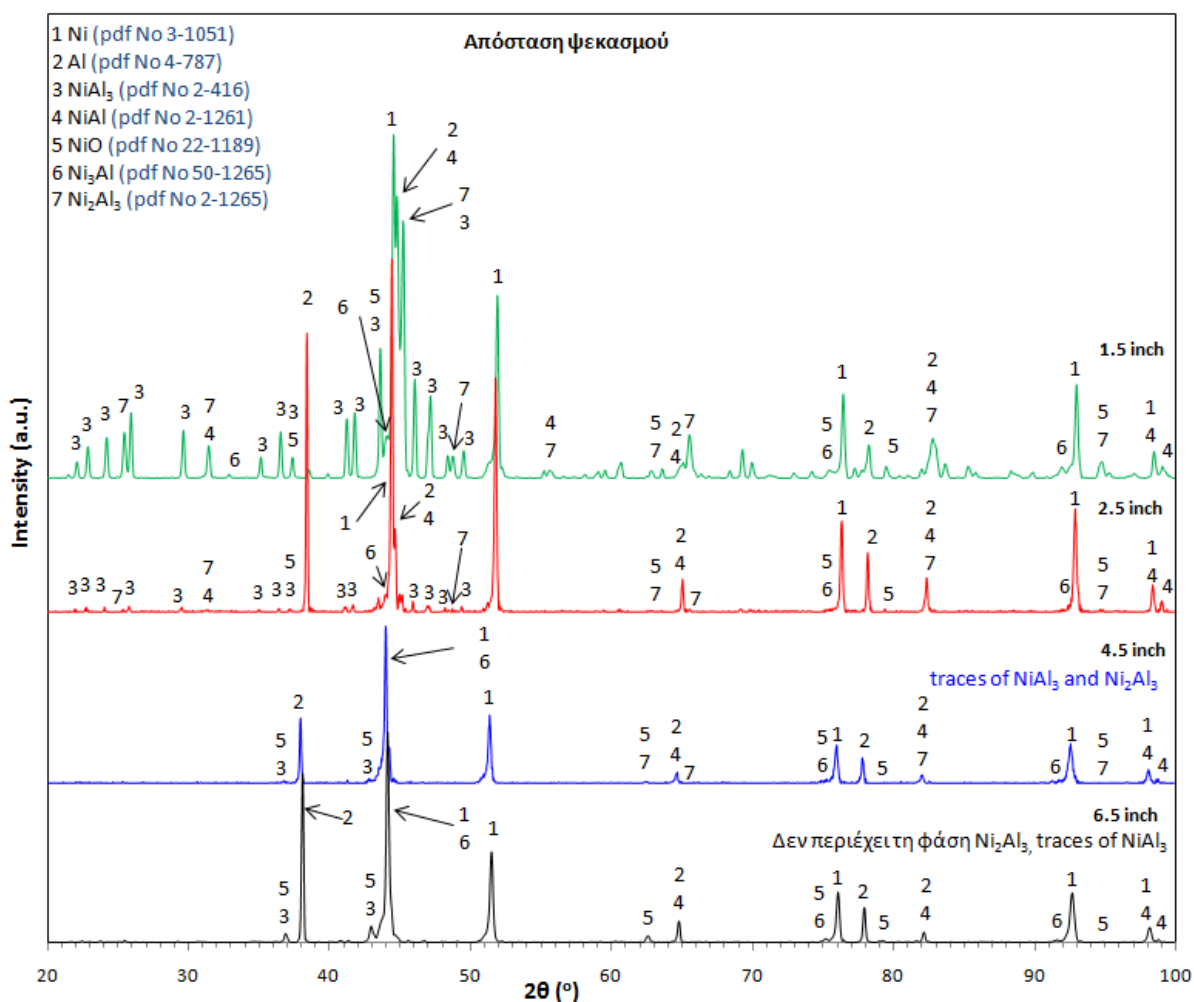
**Εικόνα III.35** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού α) 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 1, β) μεγέθυνση της (α), γ) 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 2, δ) 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 3, ε) 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 4, στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1-4.



**Σχημα 3.3:** Σχηματική αναπαράσταση πρόσπτωσης σωματιδίων στο υπόστρωμα κατά το θερμικό ψεκασμό [195]

Τα διαγράμματα της περίθλασης των αντίνων-X (**Εικόνα III.36**) δείχνουν πως οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al, NiAl,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl<sub>3</sub>,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και NiO. Είναι φανερό πως στην επικάλυψη της 1.5 inch η συγκέντρωση της φάσης του Al είναι μικρή, ενώ αυξημένα είναι τα ποσοστά των NiAl<sub>3</sub> και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Αυξάνοντας την απόσταση ψεκασμού μειώνονται τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων. Στις αποστάσεις των 4.5 και 6.5 inch παρατηρούνται ίχνη από NiAl<sub>3</sub> ενώ η φάση  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  τελικά εξαφανίζεται (στην απόσταση των 6.5

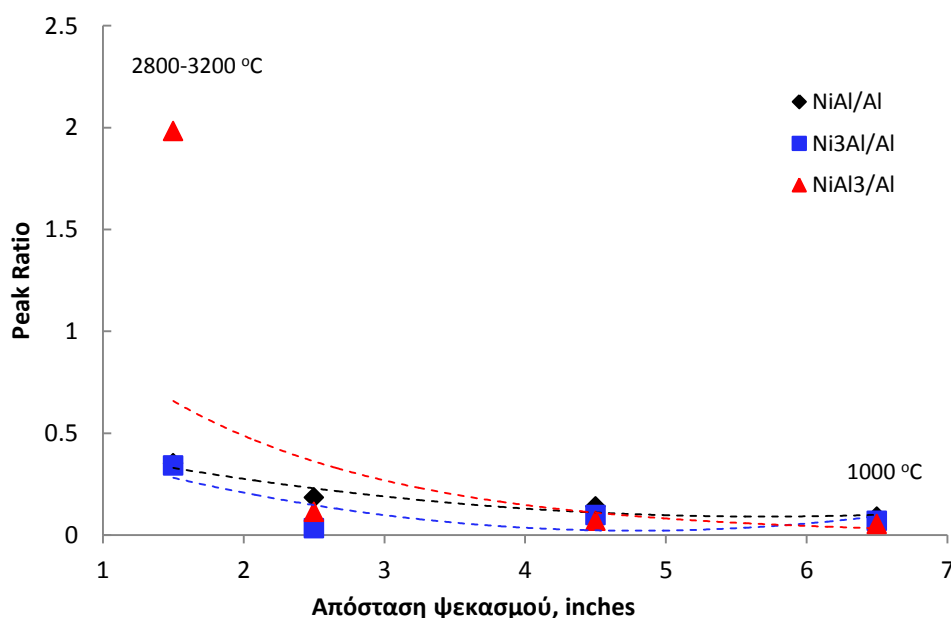
inch). Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της επικάλυψης στην απόσταση ψεκασμού της 1.5 inch (3.8 cm) επιτρέπει την συνέχιση των αντιδράσεων στην επιφάνεια της επικάλυψης παράγοντας κυρίως της ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{NiAl}_3$  που απαιτεί μικρότερα ποσά ενέργειας για την παραγωγή της, σύμφωνα με την ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού του **Πίνακα 3.1**.



**Εικόνα III.36** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού: 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 1, 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 2, 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 3 και 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 4.

Αυξάνοντας την απόσταση ψεκασμού μειώνονται οι συγκεντρώσεις των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{NiAl}_3$ , ειδικά της φάσης  $\text{NiAl}_3$  (**Εικόνα III.37**). Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων των  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  φαίνεται πως σταθεροποιούνται για αποστάσεις ψεκασμού

μεγαλύτερες των 2.5 inch, γεγονός που υποδηλώνει πως απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την αύξηση της συγκέντρωσής τους μέσα στη συνολική μάζα της επικάλυψης. Η ενέργεια αυτή μπορεί να δοθεί μεταβάλλοντας και άλλες συνθήκες του ψεκασμού. Αυτό θα μπορούσε να συμβεί με την αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας καθώς και με την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης, που μελετώνται παρακάτω. Η απόσταση της 1.5 inch αυξάνει και τη θερμοκρασία του υποστρώματος, αφού έρχεται σε επαφή με αυτήν, και βοηθάει την επιπλέον σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων, αλλά μπορεί να αποβεί μοιραία για το όπλο ψεκασμού καθώς κινδυνεύει από υπερθέρμανση εξαιτίας της μικρής απόστασης από το υπόστρωμα.



**Εικόνα III.37** Λόγοι κορυφών XRD NiAl/Al, Ni<sub>3</sub>Al/Al και NiAl<sub>3</sub>/Al των επικαλύψεων σε συνάρτηση της απόστασης ψεκασμού, για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Al, (hkl): (111), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112). (Οι θερμοκρασίες είναι κατά προσέγγιση και αφορούν τις θερμοκρασίες των σωματιδίων λίγο πριν την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα.)

Οι τιμές των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.8** και παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.38**. Το πορώδες αυξάνει με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού, ενώ παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή σε απόσταση ψεκασμού 2.5 inch. Αυτό σημαίνει πως σε αυτόν τον ψεκασμό υπάρχει μείωση του ποσοστού των πλήρως τηγμένων σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα με

### Κεφάλαιο 3

αποτέλεσμα να υπάρχει μικρότερη οπισθοσκέδαση μειώνοντας έτσι τον αριθμό των κοιλωμάτων. Επιπλέον με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού η εξάχνωση των μικρότερου μεγέθους σωματιδίων Al συμβαίνει πιο μακριά από το υπόστρωμα εμποδίζοντας τον εγκλωβισμό των αερίων ( $Al_2O_3$ ) την στιγμή της εναπόθεσης μεταξύ των splat. Η αύξηση του πορώδους στην απόσταση 6.5 inch οφείλεται στην μερική ή πλήρη στερεοποίηση των σωματιδίων μετά την έξοδό τους από τη φλόγα και πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα. Εξάλλου αυτό αποδεικνύεται και από την αύξηση των πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων στην παραγόμενη επικάλυψη, όπως δείχνουν οι παραπάνω εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.34**). Η αντοχή πρόσφυσης παρουσιάζει μέγιστη τιμή σε απόσταση ψεκασμού 4.5 inch. Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των κάθετων τομών φαίνεται πως στην απόσταση 4.5 inch τα σχηματιζόμενα splat του Ni έχουν κατανεμηθεί ομοιόμορφα σε όλη την μάζα της επικάλυψης. Επιπλέον το πορώδες παραμένει εξαιρετικά χαμηλό για τον ψεκασμό φλόγας. Τέλος η επιφανειακή τραχύτητα εμφανίζει ελάχιστη τιμή σε απόσταση ψεκασμού 2.5 inch, γεγονός που οφείλεται στην δημιουργία ομοιόμορφων splat και την καλή αλληλοεπικάλυψή τους, καθώς και την αυξημένη παρουσία Al στην επικάλυψη.

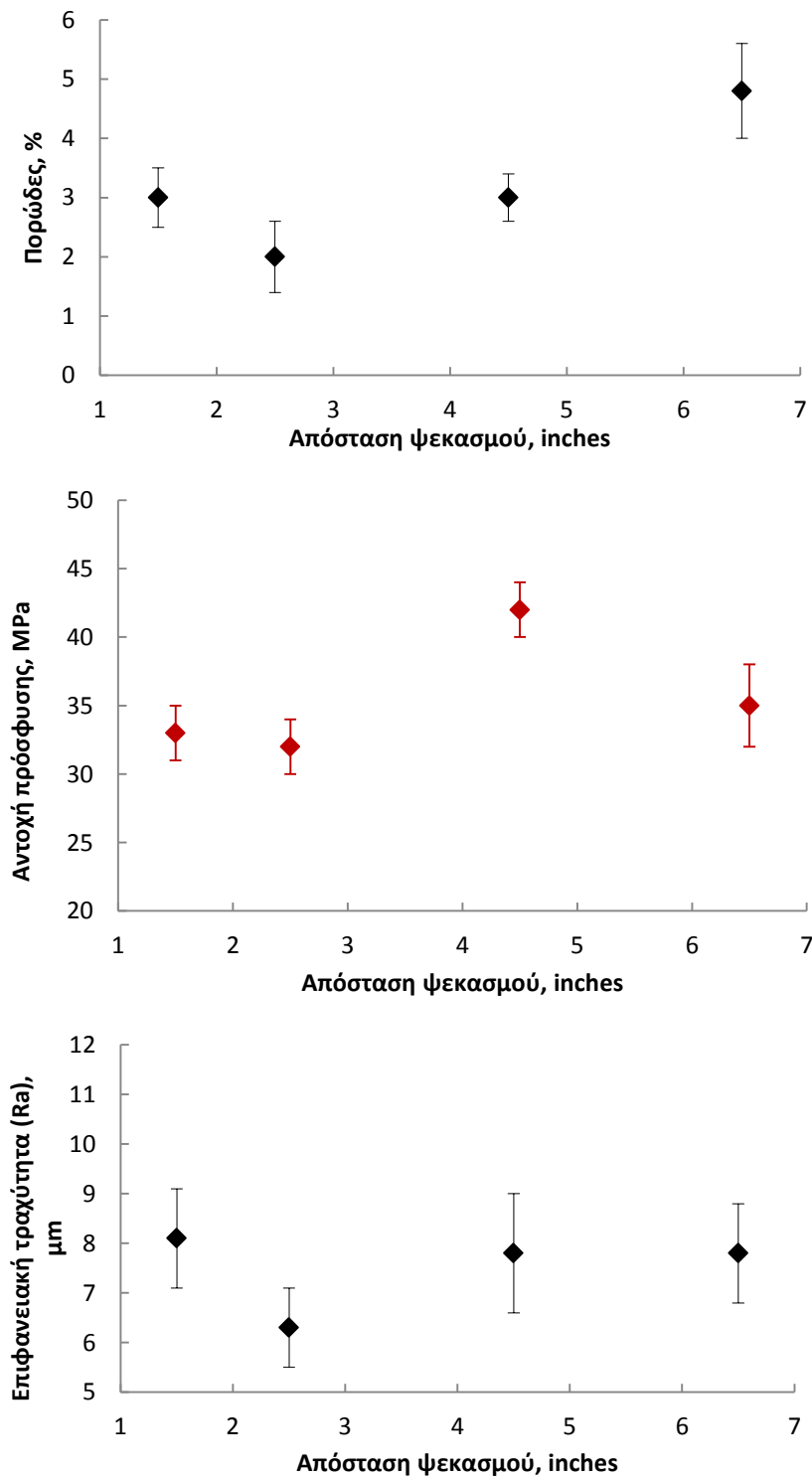
**Πίνακας 3.8:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {χειροκίνητη ανάδευση,

$$\Theta_{\text{υποστρ.}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}\}$$

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη            | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|----------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| DIST 1<br>(1.5 inch) | 3 $\pm$ 0.5   | 33 $\pm$ 2            | 8.1 $\pm$ 1                          |
| DIST 2<br>(2.5 inch) | 2 $\pm$ 0.6   | 32 $\pm$ 2            | 6.3 $\pm$ 0.8                        |
| DIST 3<br>(4.5 inch) | 3 $\pm$ 0.4   | 42 $\pm$ 2            | 7.8 $\pm$ 1.2                        |
| DIST 4<br>(6.5 inch) | 4.8 $\pm$ 0.8 | 35 $\pm$ 3            | 7.8 $\pm$ 1                          |

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.38** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της απόστασης ψεκασμού: 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 1, 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 2, 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 3 και 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 4.

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω η ιδανική απόσταση ψεκασμού είναι 4.5 inch (11.4 cm). Η απόσταση ψεκασμού στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν δείχνει να επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων (**Εικόνα III.37**), ενώ οι ιδιότητες της επικάλυψης εμφανίζονται καλύτερες στην απόσταση 4.5 inch (**Πίνακας 3.8, Εικόνα III.38**). Το πορώδες είναι εξαιρετικά χαμηλό [112], ιδιαίτερα για αυτήν την μέθοδο, ενώ η αντοχή πρόσφυσης είναι υψηλή [112]. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και με άλλες μελέτες [196] που υποστηρίζουν πως η βέλτιστη απόσταση ψεκασμού είναι 4.5 inch για τις ενώσεις Ni-Al, απόσταση που καθορίζεται και από την εταιρία Sulzer Metco ως ιδανική για τις συγκεκριμένες ενώσεις.

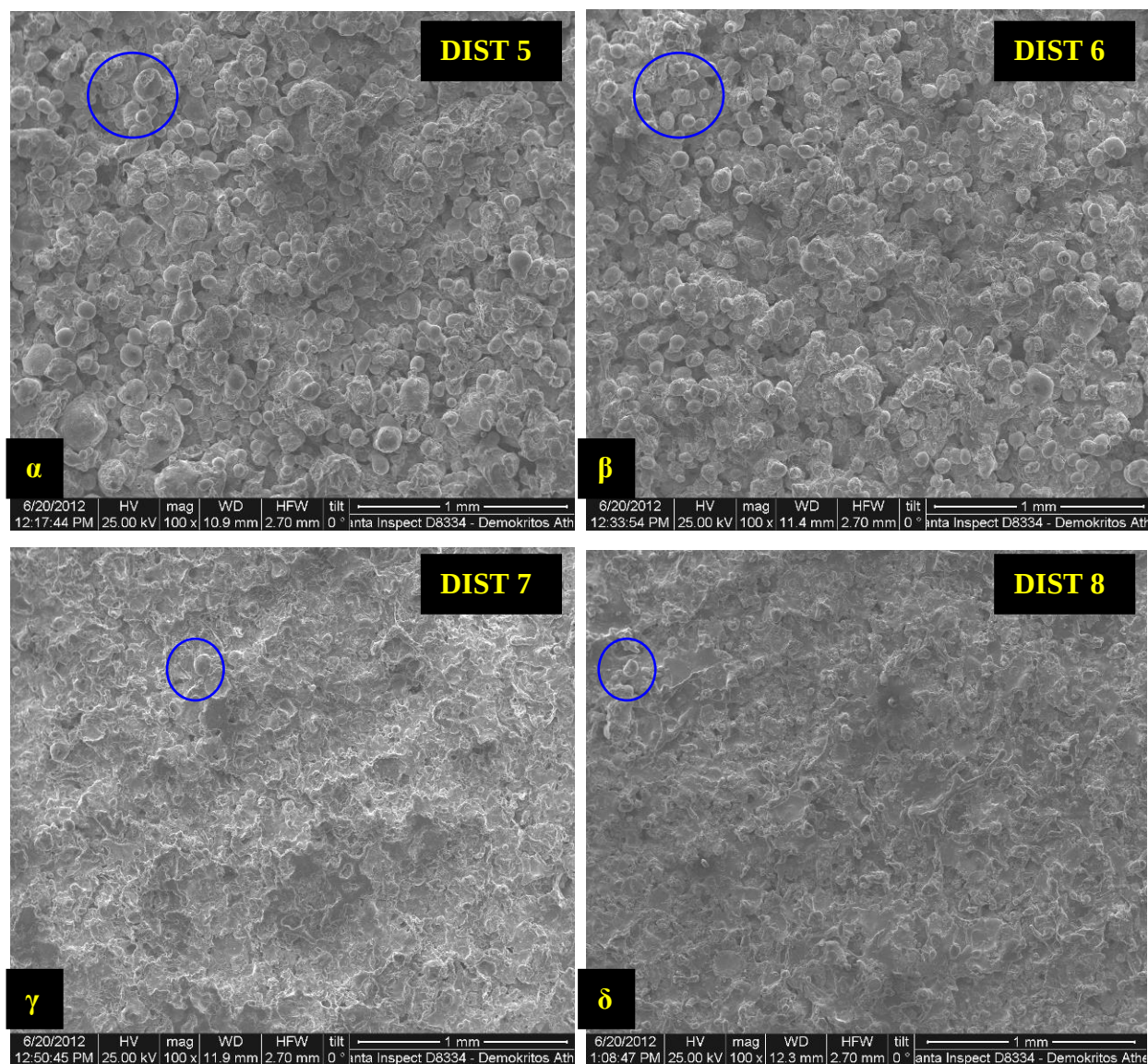
### **III.3.6.2 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (μηχανική ανάδευση κόνεων για 10 min και θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C)**

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε μηχανική ανάδευση της πούδρας με το μύλο λειοτρίβησης για χρονικό διάστημα 10 min και η θερμοκρασία του υποστρώματος πριν την έναρξη του θερμικού ψεκασμού ήταν υψηλή στους 750 °C. Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών (**Εικόνα III.39**) παρουσιάζονται τα αντίθετα αποτελέσματα σε σύγκριση με την προηγούμενη ενότητα (χειροκίνητη ανάδευση, θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C). Εδώ οι επιφάνειες των επικαλύψεων που ψεκάστηκαν σε κοντινές αποστάσεις ψεκασμού (**Εικόνα III.39 α, β**) παρουσιάζουν έναν τεράστιο αριθμό άτηκτων σωματιδίων στην επιφάνεια (μπλε κύκλοι). Αυτό σημαίνει πως η λειοτρίβηση της πούδρας έστω και για 10 min επηρέασε σημαντικά το μέγεθος των σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας τον μύλο για 10 min μόνο δεν μπορεί να γίνει έναρξη της αντίδρασης παρά μόνο να δημιουργηθούν συσσωματώματα εξαιτίας της παραμόρφωσης του αλουμινίου. Λόγω της τελευταίας, το Al γίνεται το συνδετικό μέσο για τα σωματίδια του νικελίου. Το μεγάλο μέγεθος λοιπόν των συσσωματωμάτων σε σχέση με τον ελάχιστο χρόνο παραμονής τους (στις αποστάσεις ψεκασμού 1.5 και 2.5 inch η φλόγα έρχεται σε άμεση επαφή με τον υπόστρωμα μειώνοντας το μήκος της και το χρόνο παραμονής των σωματιδίων σε αυτήν) στη φλόγα εμπόδισε την τήξη τους. Έτσι φαίνεται πως τα σωματίδια του Ni δεν έχουν τηχθεί. Ακόμη και η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος στους 750 °C καθώς και η επαφή της φλόγας στο υπόστρωμα (με αποτέλεσμα την περαιτέρω θέρμανση του υποστρώματος) δεν είναι αρκετή για την τήξη τους αφού το Ni έχει σημείο τήξης τους 1455 °C.



### Κεφάλαιο 3

Με την απομάκρυνση του όπλου δίνεται περισσότερος χρόνος στα σωματίδια να παραμείνουν στη φλόγα και να τηχθούν, γεγονός που φαίνεται στις εικόνες των επιφανειών με αποστάσεις ψεκασμού 4.5 και 6.5 inch (**Εικόνα III.39** γ, δ).

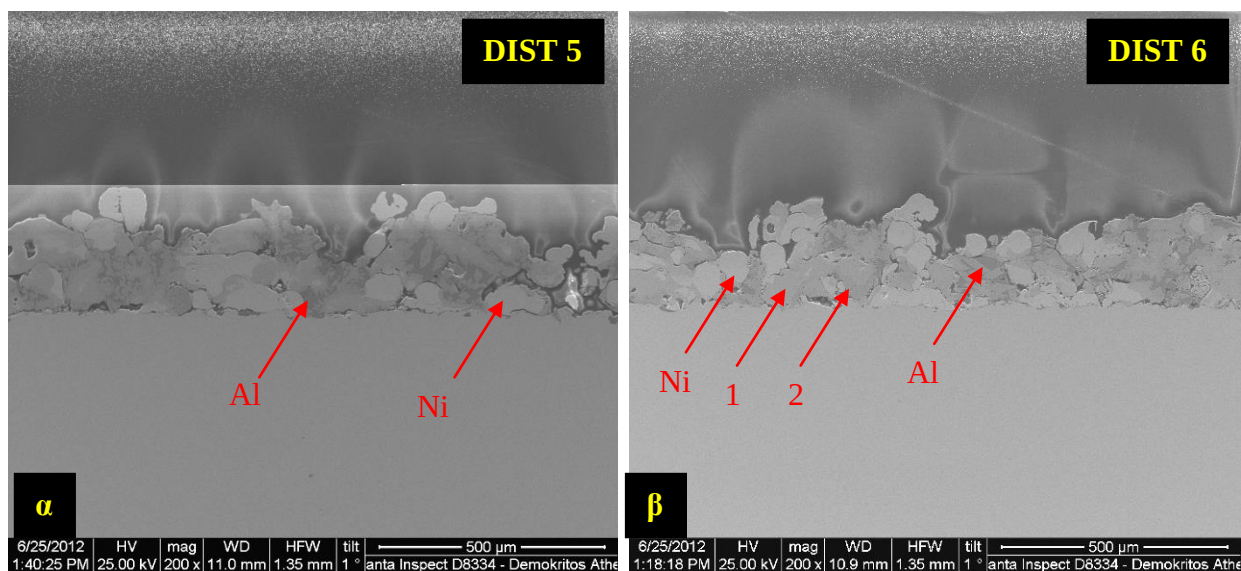


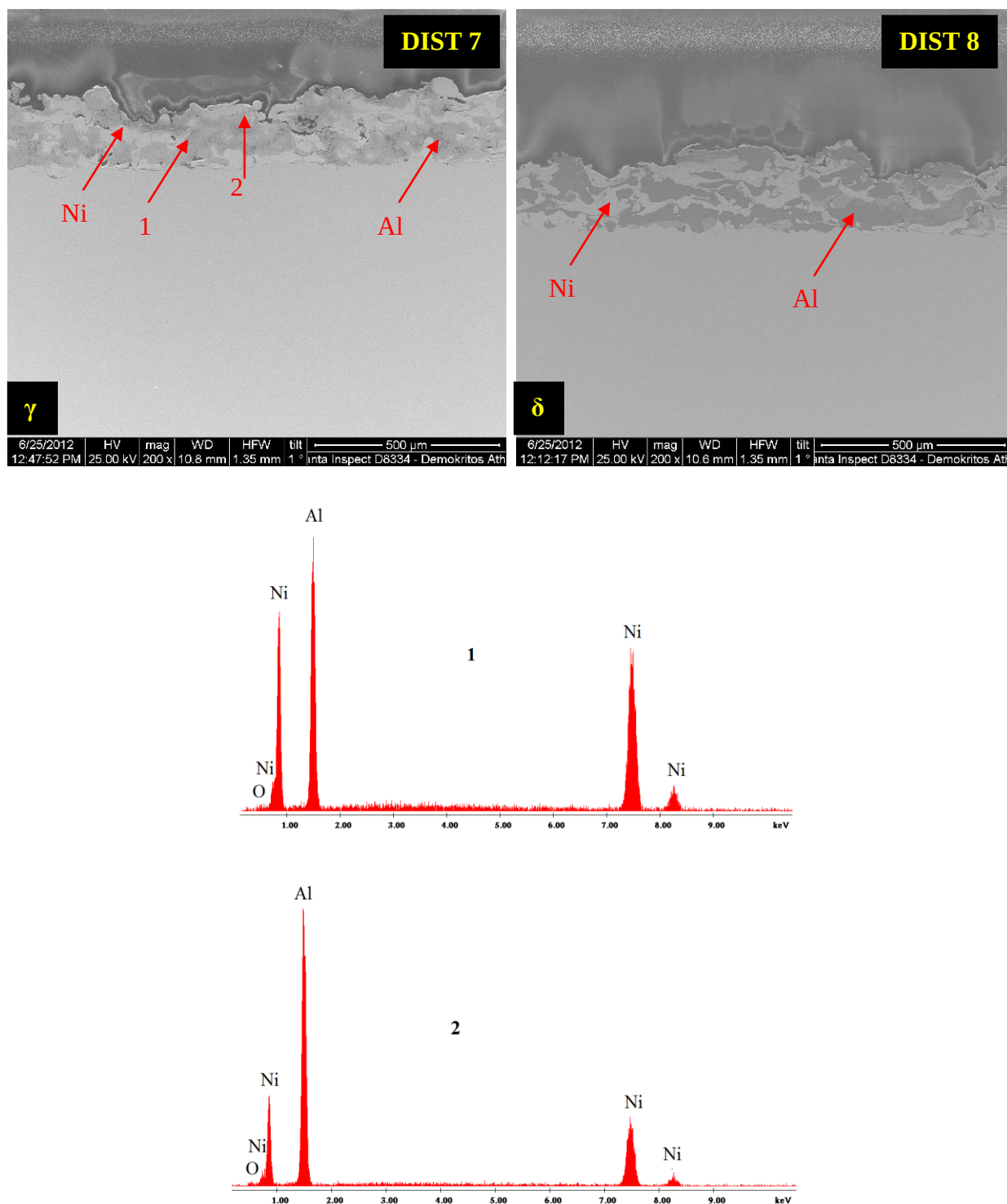
**Εικόνα III.39** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού α) 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 5, β) 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 6, γ) 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 7 και δ) 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 8. Μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια (αρχικό μίγμα: 65.1%κ.β. Ni, 34.9%κ.β. Al)

Οι εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.40**) επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα. Φαίνεται καθαρά πως τα σωματίδια του Ni δεν έχουν τηχθεί (στις



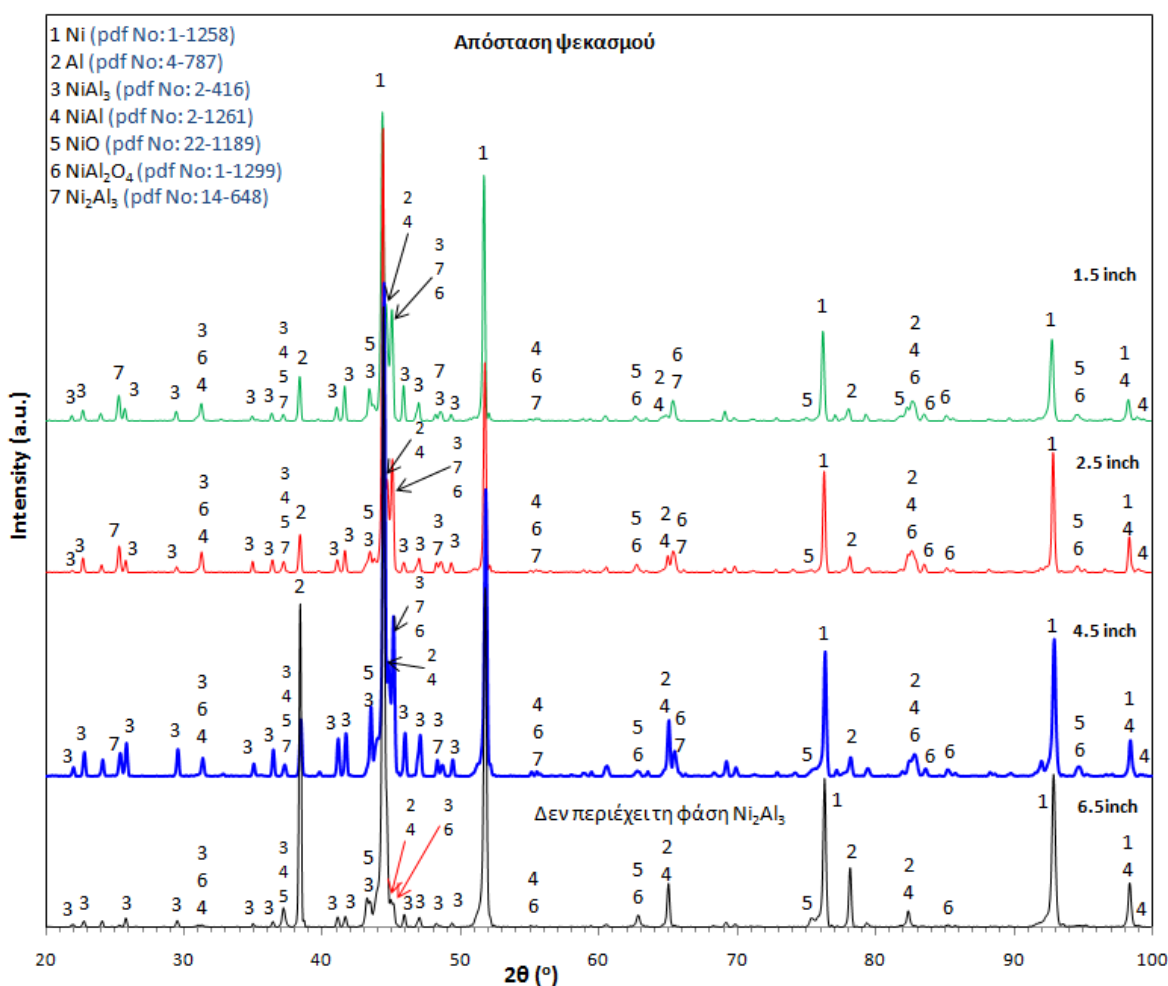
αποστάσεις ψεκασμού 1.5 και 2.5inch, **Εικόνα III.40, α, β**) και το πάχος των επικαλύψεων είναι μειωμένο. Σύγκριση των **Εικόνων III.40** και **III.35** δείχνει ότι το πάχος των επικαλύψεων DIST 5-8 είναι 180μm- 110μm, ενώ το πάχος των επικαλύψεων DIST 1-4 είναι 450μm- 300μm. Αυτό σημαίνει πως πολλά συσσωματώματα απομακρύνθηκαν από την επικάλυψη κατά τον ψεκασμό διότι δεν κατάφεραν να προσκολληθούν εξαιτίας της άτηκτης μορφής τους. Οι επικαλύψεις αυτές δεν είναι αποδεκτές στον θερμικό ψεκασμό. Όσον αφορά την επικάλυψη με απόσταση ψεκασμού 4.5 inch (DIST 7) φαίνεται πως κατάφεραν όχι μόνο να τηχθούν τα συσσωματώματα αλλά και να αντιδράσουν μεταξύ τους αφού παρατηρούνται μεγάλες περιοχές ενδομεταλλικών ενώσεων (φάσεις ενδιάμεσης αντίθεσης). Σε αυτό βοήθησε και η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος. Στην απόσταση ψεκασμού 6.5 inch (**Εικόνα III.40,δ**) φαίνεται πως υπάρχει μείωση των ενδομεταλλικών ενώσεων στην επικάλυψη (σε σύγκριση με την επικάλυψη σε απόσταση ψεκασμού 4.5 inch, **Εικόνα III.40,γ**). Στην περίπτωση αυτή, το κενό μεταξύ της φλόγας και του υποστρώματος μεγαλώνει επιτρέποντας στα συσσωματώματα να ψυχθούν. Η μείωση της θερμοκρασίας περιορίζει τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον, η φλόγα απέχει πολύ από το υπόστρωμα και δεν ενισχύει την αύξηση της θερμοκρασίας στην παραγόμενη επικάλυψη (παρά την υψηλή θερμοκρασία υποστρώματος) εμποδίζοντας έτσι την σειρά των αντιδράσεων και μετά την εναπόθεσή της.





**Εικόνα III.40** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού α) 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 5, β) 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 6, γ) 4.5 inch (11.4 cm) - DIST 7 και δ) 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 8 και στοιχειακή ανάλυση EDS των σημείων 1 και 2.

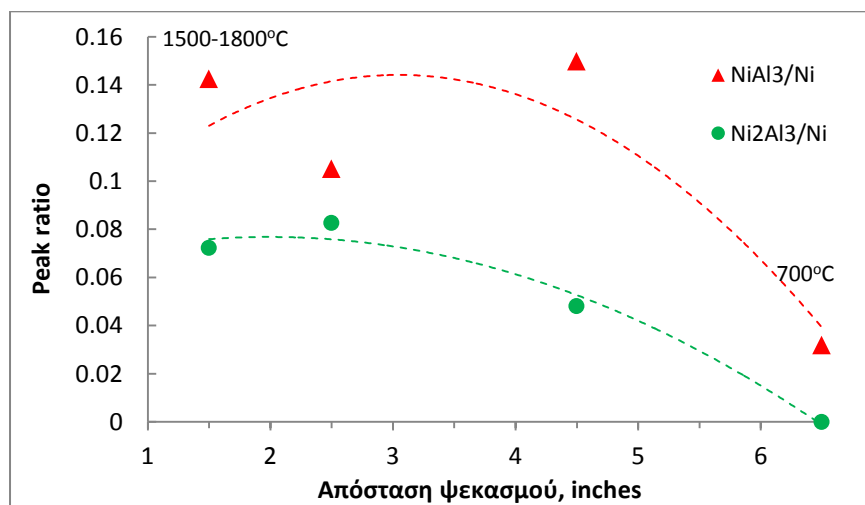
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των τεσσάρων επικαλύψεων δίνεται στην **Εικόνα III.41** και δείχνουν πως οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>, σπινέλιο NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και NiO. Η απουσία της ενδομεταλλικής φάσης Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> στην 4<sup>η</sup> επικάλυψη (DIST 8) δηλώνει την χαμηλή ενέργεια που υπάρχει στο σύστημα του θερμικού ψεκασμού, αφού απαιτεί την υψηλότερη ενέργεια για να σχηματιστεί (χαμηλό  $\Delta H_f^\circ$ , **Πίνακας 3.1**). Πρώτα σχηματίζεται η ενδομεταλλική ένωση NiAl διότι είναι ευκολότερο εν πτήσει να συναντηθούν ένα σωματίδιο Ni με ένα σωματίδιο Al, ενώ στην επιφάνεια της επικάλυψης όπου υπάρχει τηγμένο Al αντιδρά η σχηματιζόμενη ένωση NiAl με αυτό παράγοντας την φάση NiAl<sub>3</sub> και όχι την Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.



**Εικόνα III.41** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων για αποστάσεις ψεκασμού  
 α) 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 5, β) 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 6, γ) 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 7 και δ)  
 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 8

Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το Ni στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.42**) φαίνεται καθαρά η αυξημένη παρουσία της ένωσης NiAl<sub>3</sub> στην επικάλυψη με απόσταση ψεκασμού 4.5 inch. Στην απόσταση αυτή το σωματίδιο διανύει όλο το μήκος της φλόγας και έχει το χρόνο να αντιδράσει με άλλα γειτονικά σωματίδια (ή μέσα στο υπάρχον συσσωμάτωμα). Επίσης, η απόσταση από την έξοδο της φλόγας μέχρι την πρόκρουση στο υπόστρωμα είναι μικρή. Επομένως το συσσωμάτωμα διατηρεί την σχετικά υψηλή θερμοκρασία του και σχηματίζεται η ένωση NiAl<sub>3</sub> που απαιτεί και χαμηλά ποσά ενέργειας για τον σχηματισμό της. Επιπλέον η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι αρκετά υψηλή επιτρέποντας μερικώς την συνέχιση και ολοκλήρωση κάποιων αντιδράσεων, κυρίως με Al, επειδή στους 660°C τήκεται και μπορεί να αντιδράσει με την NiAl. Η ενδομεταλλική ένωση Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> σχηματίστηκε εν πτήση, σε μικρές αποστάσεις πιθανότατα από την επιφάνεια επειδή το υπόστρωμα βρίσκεται μέσα στη ζώνη της φλόγας. Γι' αυτό δεν εμφανίζεται στην επικάλυψη DIST 8 (απόσταση 6.5 inch).

Οι θερμοκρασίες που δίνονται στο διάγραμμα είναι κατά προσέγγιση οι θερμοκρασίες των συσσωματωμάτων λίγο πριν την πρόσπτυσή τους στο υπόστρωμα.



**Εικόνα III.42** Λόγοι κορυφών XRD Ni<sub>3</sub>Al/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση της απόστασης ψεκασμού, για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

### Κεφάλαιο 3

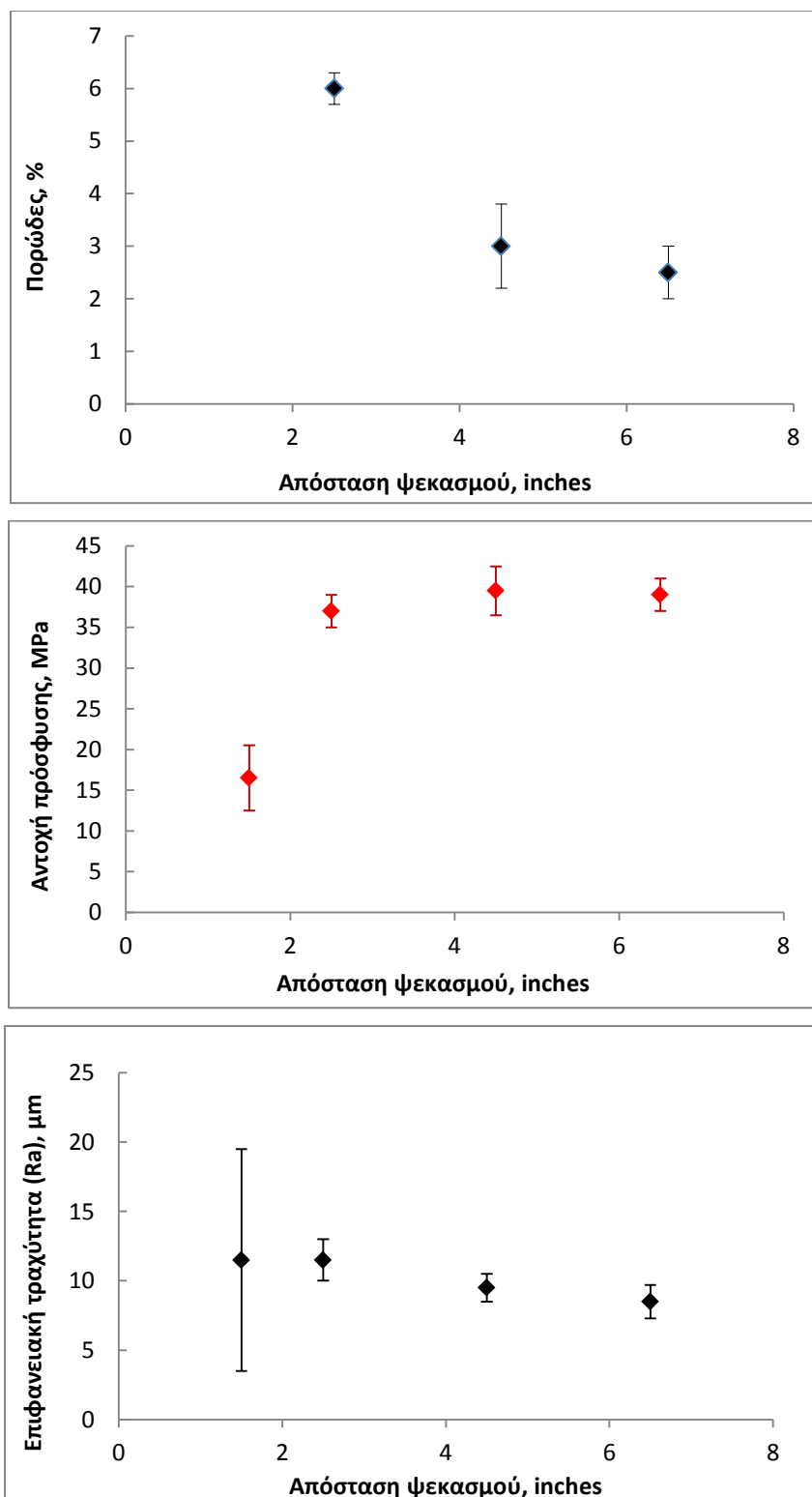
Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.9** και παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.43**. Το πορώδες στην DIST 5 επικάλυψη (1.5 inch) δεν είναι μετρήσιμο αφού δεν υπάρχει ενιαία δομή της επικάλυψης (**Εικόνα III.31 α**). Ακόμη και η DIST 6 επικάλυψη (2.5 inch) δεν αποτελεί αποδεκτή μορφή (**Εικόνα III.31 β**). Εξαιτίας της ύπαρξης των μεγάλων ποσοστών των άτηκτων σωματιδίων, η αντοχή πρόσφυσης παραμένει χαμηλή και η επιφανειακή τραχύτητα υψηλή. Στις επικαλύψεις DIST 7 (4.5 inch) και DIST 8 (6.5 inch) φαίνεται πως το πορώδες, η αντοχή πρόσφυσης και η επιφανειακή τραχύτητα παραμένουν σχεδόν σταθερά.

**Πίνακας 3.9:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Μηχανική ανάδευση 10 min,  $\Theta_{\text{υποστρ.}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη            | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|----------------------|------------|-----------------------|--------------------------------------|
| DIST 5<br>(1.5 inch) | -          | 16.5±4                | 11.5±1.8                             |
| DIST 6<br>(2.5inch)  | 6±0.3      | 37±2                  | 11.5±1.5                             |
| DIST 7<br>(4.5inch)  | 3±0.8      | 39.5±3                | 9.5±1                                |
| DIST 8<br>(6.5inch)  | 2.5±0.5    | 39±2                  | 8.5±1.2                              |

### Κεφάλαιο 3



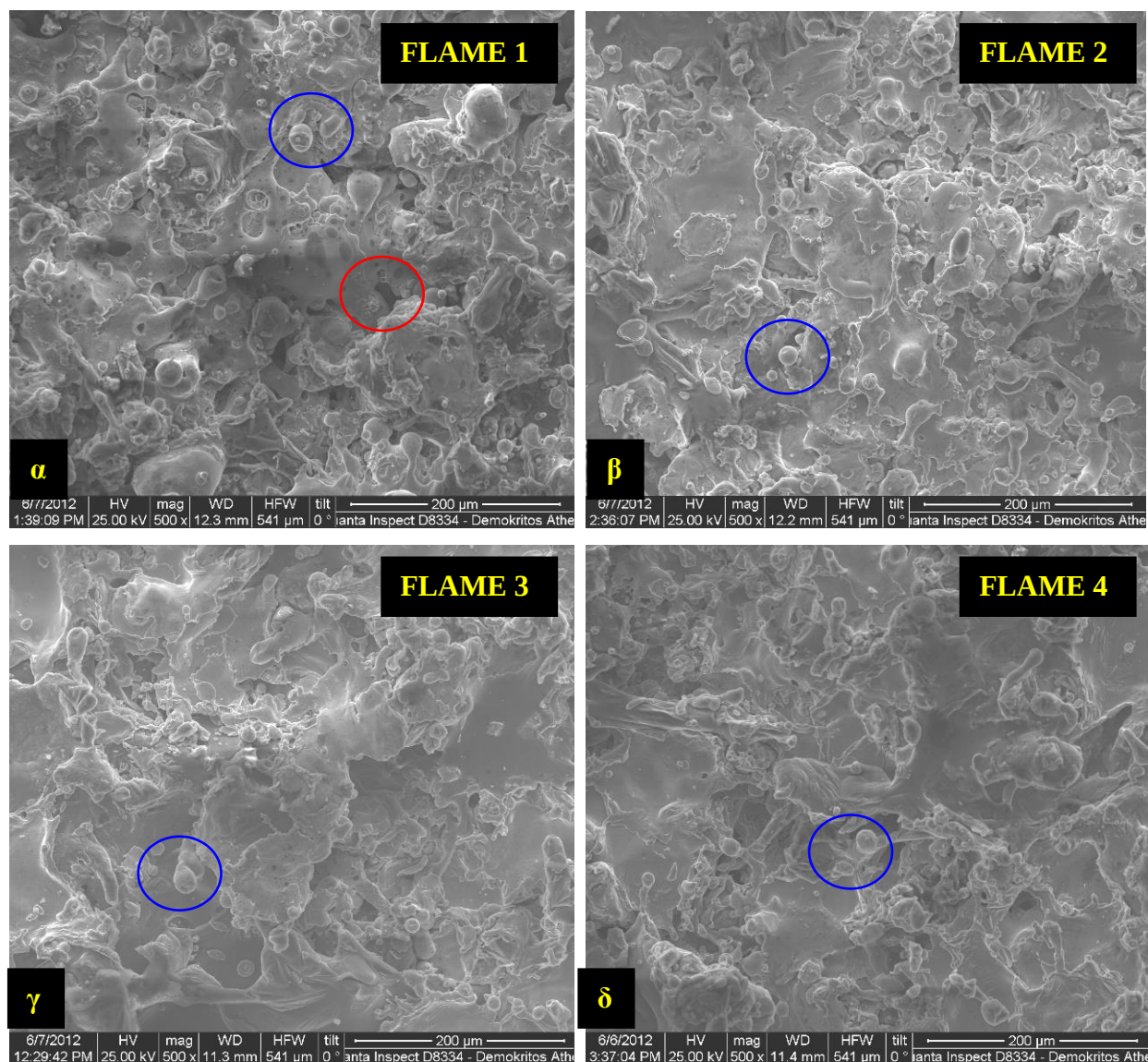
**Εικόνα III.43** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της απόστασης ψεκασμού: 1.5 inch (3.8 cm)-DIST 5, 2.5 inch (6.4 cm) -DIST 6, 4.5 inch (11.4 cm) -DIST 7 και 6.5 inch (16.5 cm) -DIST 8.

Οι αποστάσεις ψεκασμού στις 4.5 και 6.5 inch παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό πορώδες και καλή αντοχή πρόσφυσης γεγονός που τις καθιστά ως βάση για την περαιτέρω μελέτη.

### III.3.7 Επίδραση της μεταβολής του λόγου αερίων $O_2/C_2H_2$ στην φλόγα

Με την μεταβολή της αναλογίας  $O_2/C_2H_2$  είναι δυνατόν να αλλάξει η θερμοκρασία της φλόγας, από την οποία εξαρτώνται τα χαρακτηριστικά επικαλύψεων. Τέσσερις διαφορετικοί λόγοι αερίων χρησιμοποιήθηκαν:  $O_2/C_2H_2$ : 1.05 (FLAME 1), 1.52 (FLAME 2), 1.56 (FLAME 3) και 2.51 (FLAME 4). Η επιλογή των ενδιάμεσων λόγων εξαιτίας των κοντινών αναλογιών των αερίων, πραγματοποιήθηκε εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας. Οι αναλογίες αυτές αντιστοιχούν στην μεγαλύτερη θερμοκρασία της φλόγας και έπρεπε να εξεταστεί κατά πόσο επηρεάζει η αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου στις θερμοκρασίες αυτές, κυρίως στην βιομηχανία. Η θερμοκρασία της φλόγας επηρεάζει την τήξη των σωματιδίων, τις αντιδράσεις των σωματιδίων μέσα στην φλόγα και την εξάχνωση των μικρών σωματιδίων. Στην **Εικόνα III.44** δίνονται οι μικροδομές των επιφανειών των επικαλύψεων. Παρατηρείται πως στην FLAME 1 επικάλυψη (**Εικόνα III.44,α**) με λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.05$  εμφανίζονται περισσότερα άτηκτα ή πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια (μπλε κύκλοι) και το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) φαίνεται μεγαλύτερο σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις. Η αλληλοεπικάλυψη των splat στις δύο τελευταίες επιφάνειες FLAME 3 και 4 (**Εικόνα III.44 γ και δ**) είναι ομοιόμορφη μειώνοντας έτσι το πορώδες. Το πως επηρεάζει ο λόγος των αερίων στην επιφάνεια και στον κύριο όγκο της επικάλυψης αναλύεται παρακάτω.



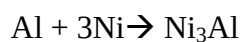
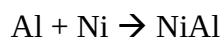
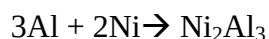
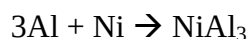


**Εικόνα III.44** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων για λόγους αερίων  $O_2/C_2H_2$  α) 1.05 (FLAME 1), β) 1.52 (FLAME 2), γ) 1.56 (FLAME 3) και δ) 2.51 (FLAME 4), αρχικό μίγμα κόνεων: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al. Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια.

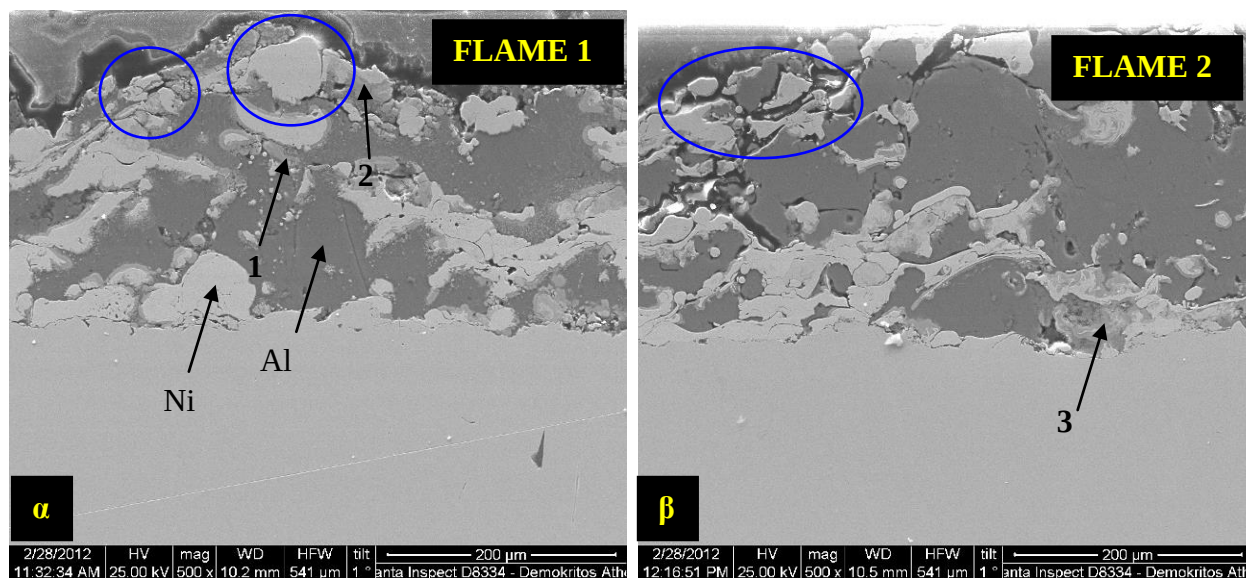
Στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των κάθετων τομών των επικαλύψεων (Εικόνα III.45 α,β) φαίνεται πως οι επικαλύψεις FLAME 1 και 2 έχουν μειωμένο πάχος σε σχέση με τις υπόλοιπες. Στην επικάλυψη FLAME 3 (Εικόνα III.45 γ) στα τελευταία στρώματα (κόκκινα βέλη) διακρίνονται έντονα τα όρια μεταξύ των επιστρώσεων (περάσματα του όπλου), δείχνοντας πως η πρόσφυση μεταξύ τους δεν είναι καλή. Επιπλέον στις επικαλύψεις FLAME 1



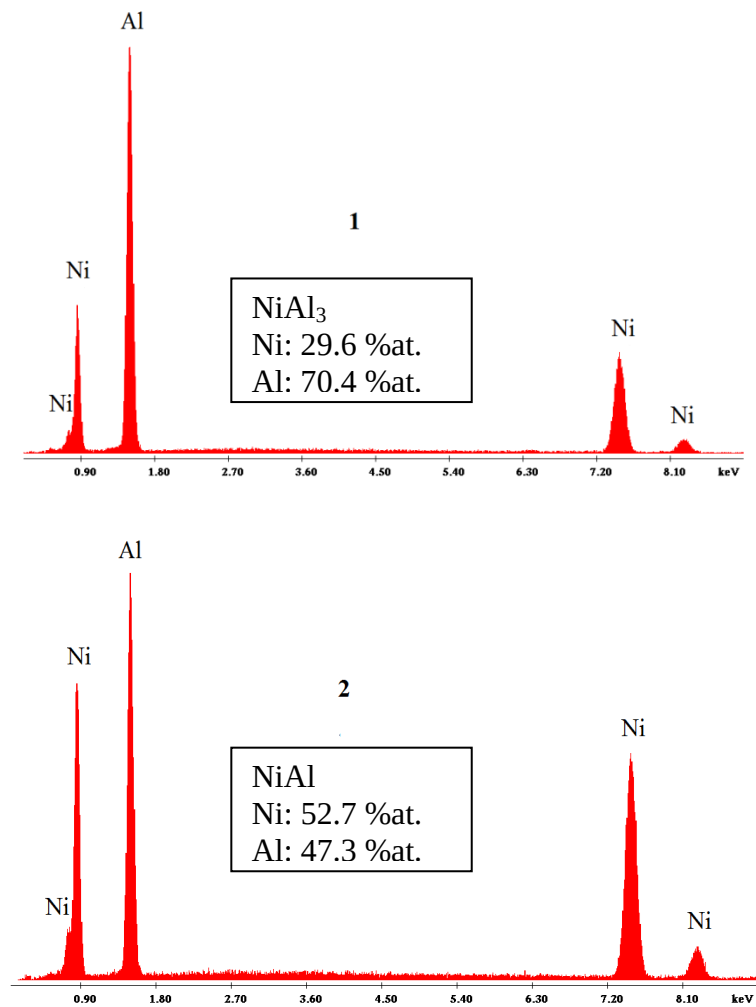
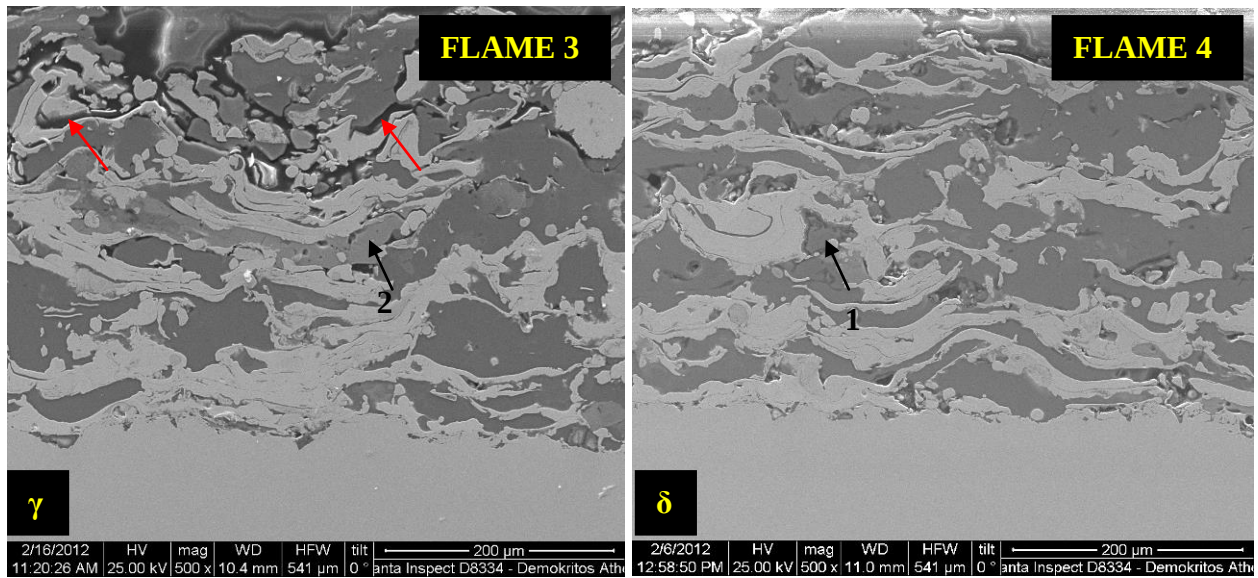
και 2 φαίνονται τα σωματίδια να μην τήκονται πλήρως πριν την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα (μπλε κύκλοι). Η στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS των τριών σημείων των επικαλύψεων (**Εικόνα III.45 1,2,3**) δείχνει τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  κατά τον θερμικό ψεκασμό, καθώς και την παρουσία κατάλοιπων  $\text{Ni}$  και  $\text{Al}$  που δεν αντέδρασαν. Οι γκρι περιοχές αντιστοιχούν στην φάση  $\text{NiAl}_3$  (**Εικόνα III.45, σημείο 1**), οι γκρι ενδιάμεσης αντίθεσης στην  $\text{NiAl}$  (**Εικόνα III.45, σημείο 2**) ενώ πιο οι ανοιχτόχρωμες γκρι στην  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (**Εικόνα III.45, σημείο 3**). Αυτό σημαίνει πως οι πιθανές αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά την διαδικασία CAFSY είναι οι εξής [195]:

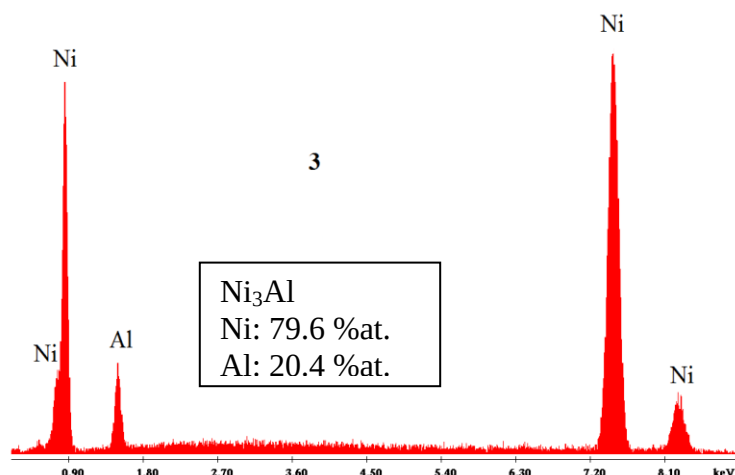


Σύμφωνα με τους Kimata et al [197] η παρουσία των αντιδρώντων  $\text{Ni}$  και  $\text{Al}$  στην παραγόμενη επικάλυψη θα μπορούσε να αποφευχθεί με την προσθήκη  $\text{Si}$  κατά την σύνθεση καύσης της ένωσης  $\text{NiAl}$  αφού η παραγόμενη ένωση  $\text{Al-Si}$  παρουσιάζει αυξημένη ρευστότητα μειώνοντας ταυτόχρονα και το πορώδες της επικάλυψης.



### Κεφάλαιο 3

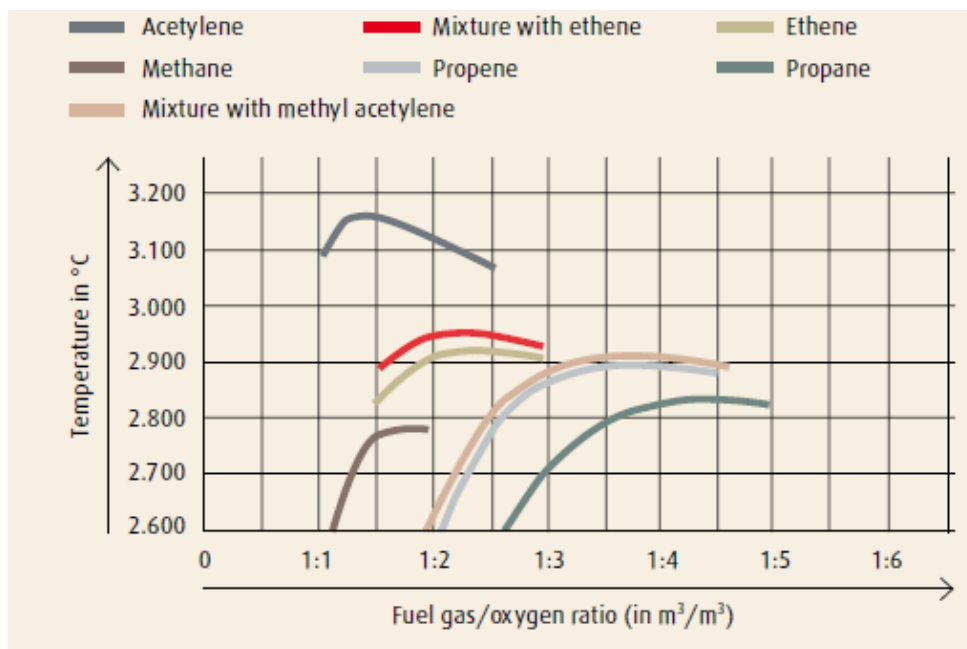




**Εικόνα III.45** Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων για λόγους αερίων  $O_2/C_2H_2$  α) 1.05 (FLAME 1), β) 1.52 (FLAME 2), γ) 1.56 (FLAME 3) και δ) 2.51 (FLAME 4) και στοιχειακή ανάλυση EDS των σημείων 1-3. Κόκκινα βέλη: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια.

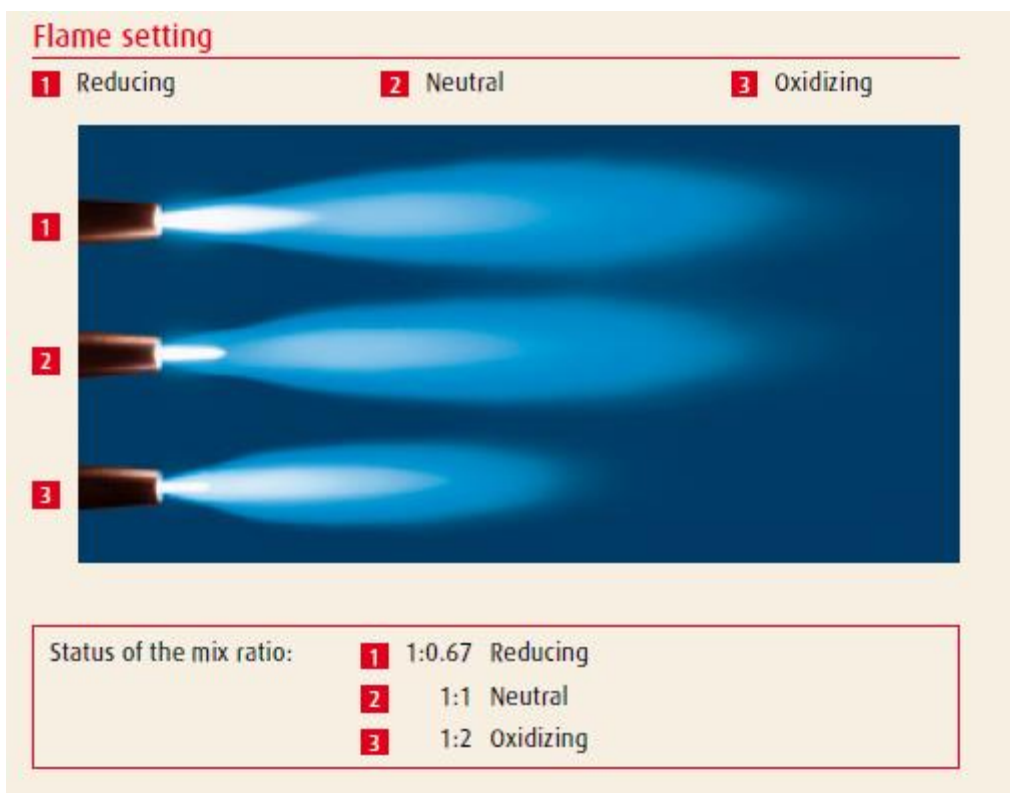
Ο λόγος των αερίων στην πραγματικότητα ρυθμίζει τη θερμοκρασία της φλόγας κατά τον ψεκασμό [198]. Στο **Σχήμα 3.4** παρατηρείται πως μεταβάλλεται η θερμοκρασία της φλόγας με την αναλογία των αερίων. Σύμφωνα λοιπόν με το **Σχήμα 3.4**, οι λόγοι των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στους ψεκασμούς οδηγούν στις εξής θερμοκρασίες φλόγας κατά τον ψεκασμό:

- A)  $O_2/C_2H_2=1.05$  με αναλογία  $C_2H_2/O_2=1:1.1$  και θερμοκρασία  $3100\text{ }^\circ\text{C}$**
- B)  $O_2/C_2H_2=1.52$  με αναλογία  $C_2H_2/O_2=1:1.52$  και θερμοκρασία  $3160\text{ }^\circ\text{C}$**
- Γ)  $O_2/C_2H_2=1.56$  με αναλογία  $C_2H_2/O_2=1:1.56$  και θερμοκρασία  $3160\text{ }^\circ\text{C}$**
- Δ)  $O_2/C_2H_2=2.51$  με αναλογία  $C_2H_2/O_2=1:2.5$  και θερμοκρασία  $3080\text{ }^\circ\text{C}$**



**Σχήμα 3.4:** Σχηματική αναπαράσταση της αναλογίας μεταξύ της θερμοκρασίας της φλόγας και του λόγου αερίων [199].

Επιπλέον ένας σημαντικός παράγοντας είναι το περιβάλλον της φλόγας. Το **Σχήμα 3.5** δείχνει τη μεταβολή του περιβάλλοντος της φλόγας σε σχέση με την αναλογία του λόγου αερίων. Έτσι λοιπόν παρατηρείται πως η αναλογία  $O_2/C_2H_2=1.05$  ( $C_2H_2/O_2 \sim 1:1$ ) αντιστοιχεί πολύ κοντά σε ουδέτερη φλόγα, ενώ οι αναλογίες  $O_2/C_2H_2=1.52$  ( $C_2H_2/O_2=1:1.52$ ),  $O_2/C_2H_2=1.56$  ( $C_2H_2/O_2=1:1.56$ ) και  $O_2/C_2H_2=2.51$  ( $C_2H_2/O_2=1:2.5$ ) αντιστοιχούν σε οξειδωτική φλόγα με μεγαλύτερο ποσοστό περίσσειας οξυγόνου στην τελευταία περίπτωση ( $C_2H_2/O_2=1:2.5$ ).



**Σχήμα 3.5:** Σχηματική αναπαράσταση της φλόγας (αναγωγική, ουδέτερη, οξειδωτική) σε σχέση με το λόγο αερίων  $C_2H_2/O_2$  [199].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, συνεπάγεται:

A)  $O_2/C_2H_2=1.05$  αντιστοιχεί σε θερμοκρασία  $3100\text{ }^{\circ}C$

Η ζώνη φλόγας είναι ουδέτερη και επομένως η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από ότι στην περίπτωση οξειδωτικής φλόγας. Δεν παρατηρείται εξάχνωση των σταγονιδίων και τα σχηματιζόμενα splat δεν έχουν ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη αφού τα σωματίδια δεν τήκονται πλήρως, με αποτέλεσμα το πορώδες της επικάλυψης να είναι αυξημένο. Η παρουσία του οξυγόνου είναι αισθητή και πραγματοποιούνται δευτερογενείς αντιδράσεις, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 3.2** της **Ενότητας III.6.1** (σελ. 114). Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην απουσία οξυγόνου μέσα στη φλόγα. Γύρω από τη φλόγα όμως παρατηρούνται δευτερογενείς αντιδράσεις με το οξυγόνο του περιβάλλοντος για αυτό και εμφανίζεται  $NiO$ , όπως θα φανεί στα διαγράμματα XRD (**Εικόνα III.46**).

B)  $O_2/C_2H_2=1.52$  και  $1.56$  αντιστοιχεί σε θερμοκρασία πλησίον των  $3160^{\circ}C$

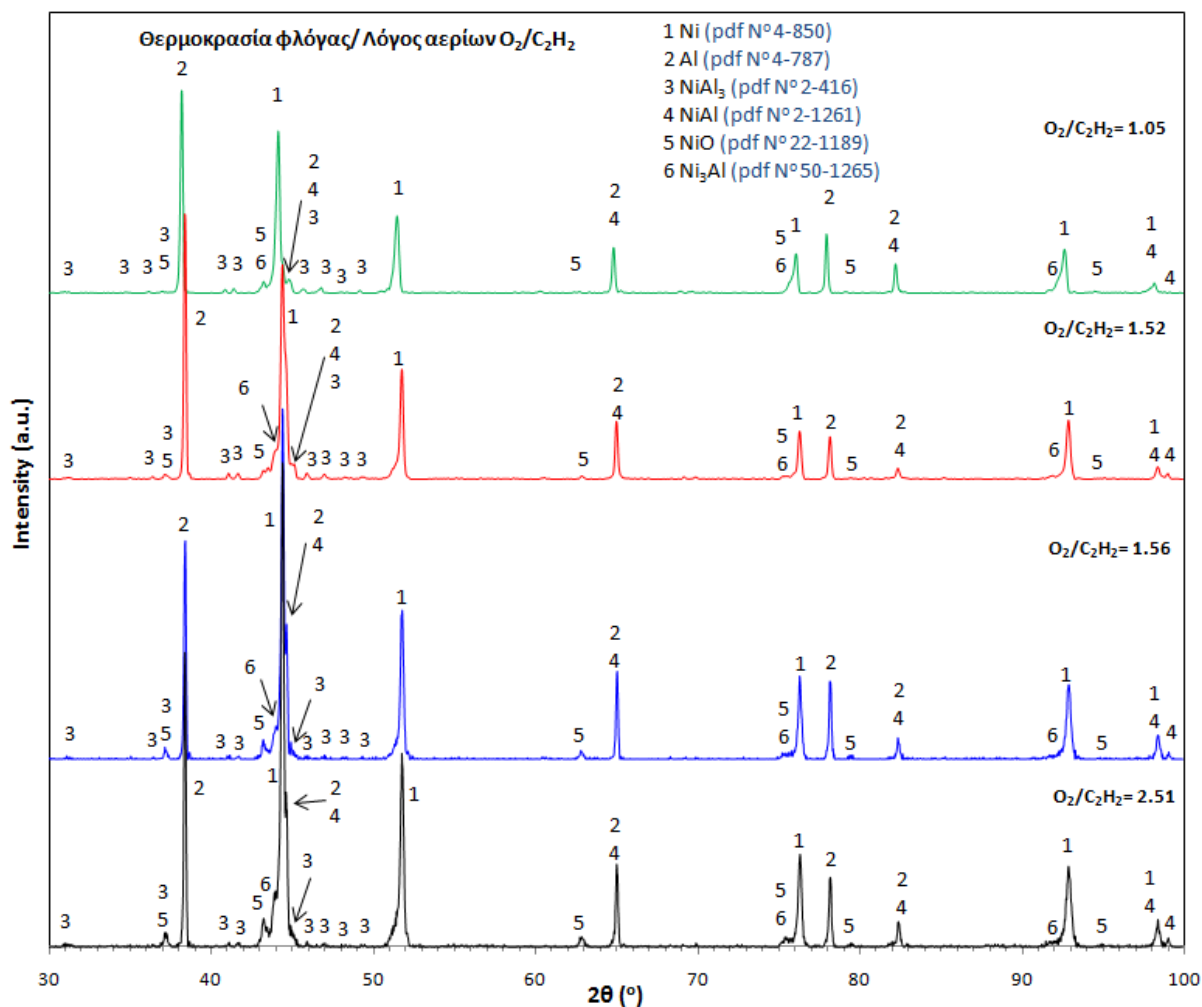
Ο λόγος  $O_2/C_2H_2=1.52$  οδηγεί σε θερμοκρασία πλησίον των  $3160^\circ C$  και στη ζώνη της φλόγας παρατηρείται περίσσεια οξυγόνου (Σχήμα 3.5). Επιπλέον τα πλήρως τηγμένα σωματίδια κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα οπισθοσκεδάζονται και απομακρύνονται από αυτό δημιουργώντας κενά εγκλείσματα μεταξύ των ψεκασμών και έτσι το πορώδες και η επιφανειακή τραχύτητα αναμένονται μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση του λόγου 1.05. Όμως το πορώδες της επικάλυψης που αντιστοιχεί στο λόγο  $O_2/C_2H_2=1.56$  (FLAME 3) είναι μικρότερο από το πορώδες της επικάλυψης που αντιστοιχεί στο λόγο 1.05. Ο λόγος  $O_2/C_2H_2=1.56$  αντιστοιχεί στην ίδια θερμοκρασία αλλά περιέχει περισσότερο οξυγόνο μέσα στη φλόγα, έστω και σε μικρό ποσοστό μεγαλύτερη, το οποίο βοηθάει στη δημιουργία εξωτερικού στρώματος οξειδίων στα προς ψεκασμό σωματίδια δημιουργώντας πιο ομοιόμορφα splat στην επικάλυψη, μειώνοντας έτσι το πορώδες και αυξάνοντας την αντοχή πρόσφυσης. Τα σχηματιζόμενα οξείδια είναι λίγα εξαιτίας της μικρής παρουσίας οξυγόνου μέσα στη φλόγα. Το μικρότερο πάχος των επικαλύψεων FLAME 1 και FLAME 2 σε σχέση με τις επικαλύψεις FLAME 3, FLAME 4 οφείλεται στην μη τήξη των σωματιδίων στην FLAME 1 και στον οπισθοσκεδασμό των σωματιδίων στην FLAME 2.

Γ)  $O_2/C_2H_2=2.51$  αντιστοιχεί σε θερμοκρασία  $3080^\circ C$

Στην περίπτωση αυτή υπάρχει αρκετή περίσσεια οξυγόνου μέσα στη φλόγα σε σχέση με τους λόγους αερίων  $O_2/C_2H_2$  1.52 και 1.56. Η θερμοκρασία της φλόγας φτάνει περίπου τους  $3080^\circ C$  και η επιπλέον παρουσία του οξυγόνου που δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση με την ασετυλίνη βοηθά στο σχηματισμό των οξειδίων για αυτό και παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του  $NiO$ , όπως θα φανεί στα σχετικά διαγράμματα XRD (**Εικόνα III.46**). Η παρουσία του οξυγόνου οδηγεί στην ταχεία δημιουργία εξωτερικού στρώματος οξειδίων στα προς ψεκασμό σταγονίδια και προστατεύοντάς τα έτσι από το φαινόμενο της εξάχνωσης. Επιπλέον η μικρή παρουσία των οξειδίων γύρω από το σταγονίδιο επιτρέπει την ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη των splat και το πορώδες που σχηματίζεται είναι σχετικά χαμηλό.

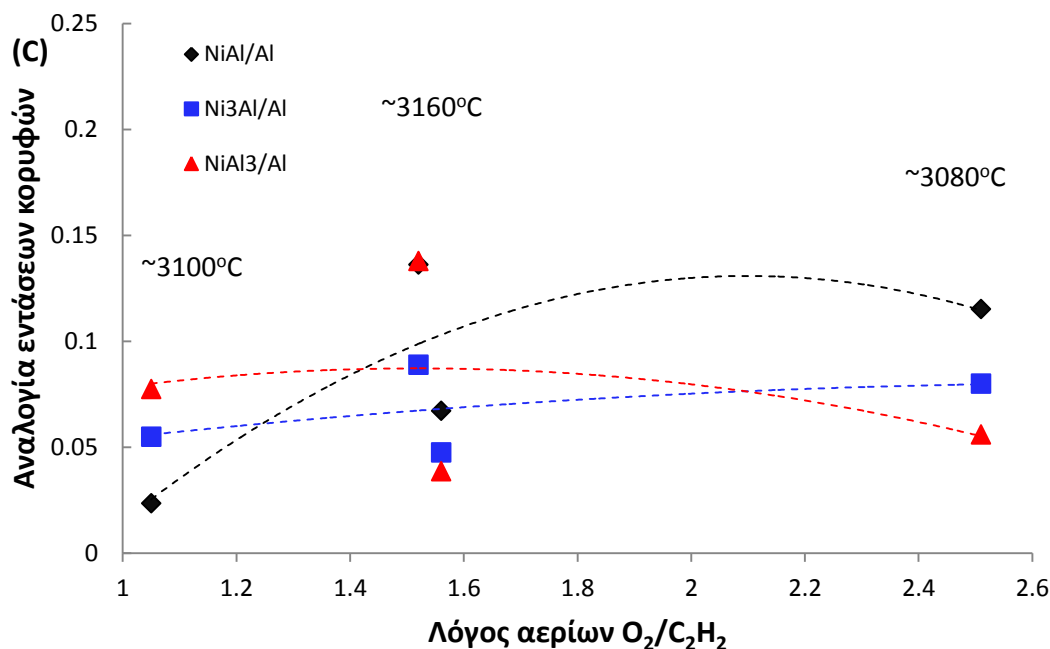
Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.46**) επιβεβαιώνουν την αύξηση του ποσοστού του  $NiO$  με την αύξηση του λόγου των αερίων που συνεπάγεται και αύξηση του οξυγόνου μέσα στη φλόγα. Επίσης, επιβεβαιώνουν τη δημιουργία των φάσεων  $NiAl_3$ ,  $NiAl$  και  $Ni_3Al$ . Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων  $NiAl$ ,  $NiAl_3$  και

$\text{Ni}_3\text{Al}$  σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρόντα (όπως με το Al στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.47**) παρατηρείται αύξηση των 3 ενδομεταλλικών ενώσεων για το λόγο  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$  διότι τότε η θερμοκρασία της φλόγας είναι μέγιστη. Παρόλο που τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων αυξάνονται, η επικάλυψη δεν παρουσιάζει ενιαία δομή και δεν είναι αποδεκτή. Μεταβάλλοντας κάποιες συνθήκες του θερμικού ψεκασμού, όπως την απόσταση ψεκασμού ή/και τη θερμοκρασία υποστρώματος τότε μπορεί να υπήρχε βελτίωση της δομής της.



**Εικόνα III.46** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων για λόγους αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ : 1.05 (FLAME 1), 1.52 (FLAME 2), 1.56 (FLAME 3) και 2.51 (FLAME 4)





**Εικόνα III.47** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Al και NiAl<sub>3</sub>/Al και Ni<sub>3</sub>Al/Al των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τους λόγους αερίων  $O_2/C_2H_2$ , για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Al, (hkl): (111), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι ιδιότητες των επικαλύψεων που δίνονται στον **Πίνακα 3.10** και παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα των τιμών αυτών στην **Εικόνα III.48** δείχνουν πως η επικάλυψη ψεκασμένη με λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.56$  (FLAME 3) εμφανίζει το χαμηλότερο πορώδες ενώ παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας στους 3150°C (όπως και στο λόγο 1.52). Εξάλλου είναι γνωστό πως η μείωση του πορώδους οδηγεί σε αύξηση της αντοχής πρόσφυσης. Το πορώδες της FLAME 3 εμφανίζεται μικρότερο από την FLAME 4 εξαιτίας της παρουσίας περισσότερων οξειδίων NiO στην επικάλυψη FLAME 4.

Από την άλλη η επιφανειακή τραχύτητα εμφανίζεται μειωμένη στο λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.05$  διότι τα σωματίδια του Ni είναι σφαιροειδή και η παρουσία πολλών άτηκτων σφαιροειδών σωματιδίων στην επικάλυψη προκαλεί μείωση της τραχύτητας αφού δεν περιέχονται έντονες κορυφές στα σχηματιζόμενα splat. Η αύξησή της στο λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=2.51$  οφείλεται στην αύξηση των οξειδίων της επικάλυψης.

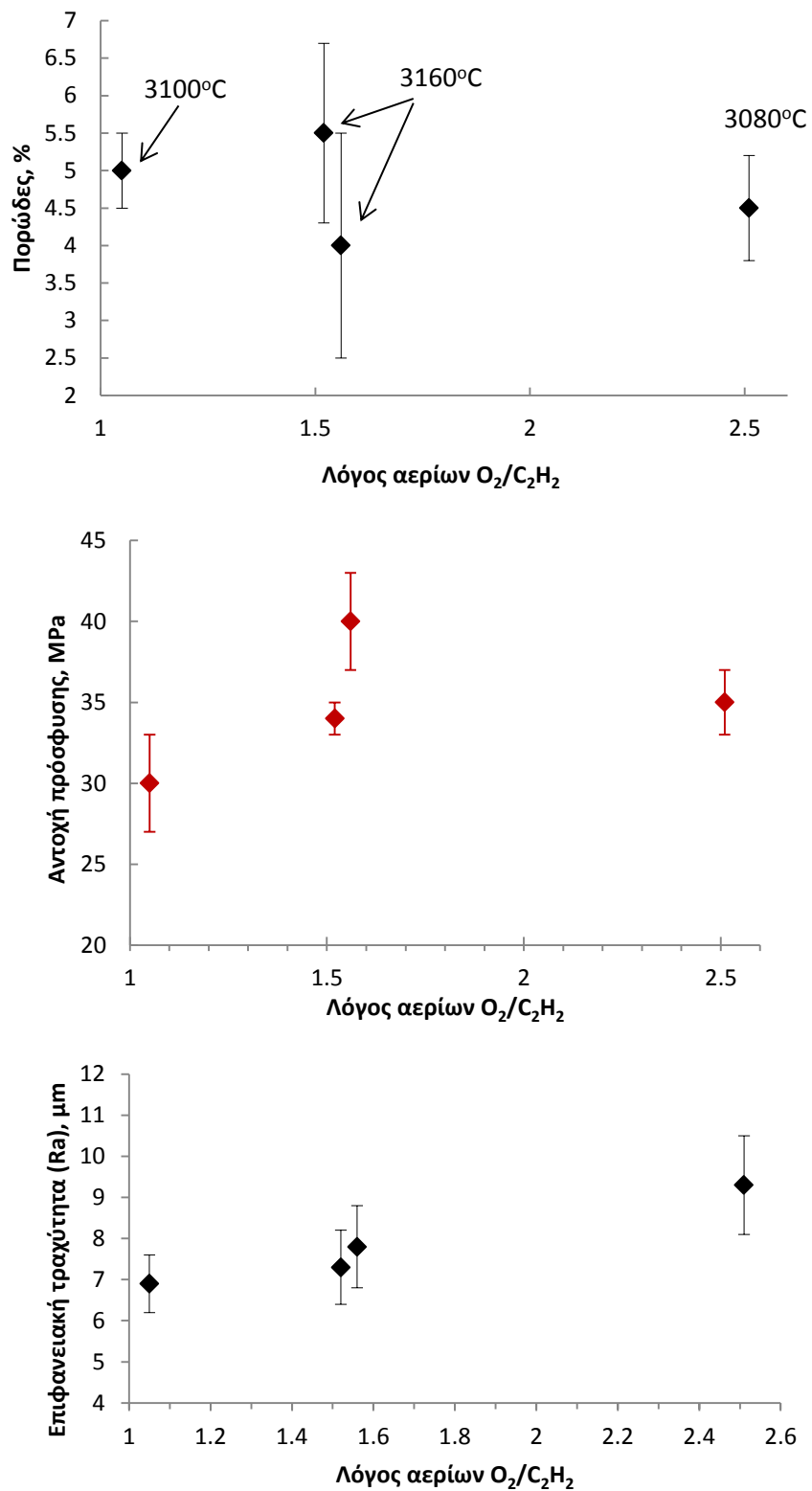


**Πίνακας 3.10:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                                             | Πορώδες, %  | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------------------------------|-------------|-----------------------|--------------------------------------|
| FLAME 1<br>( $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.05$ ) | $5\pm0.5$   | $30\pm3$              | $6.9\pm0.7$                          |
| FLAME 2<br>( $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ ) | $5.5\pm1.2$ | $34\pm1$              | $7.3\pm0.9$                          |
| FLAME 3<br>( $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ) | $4.0\pm1.5$ | $40\pm3$              | $7.8\pm1$                            |
| FLAME 4<br>( $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=2.51$ ) | $4.5\pm0.7$ | $35\pm2$              | $9.3\pm1.2$                          |

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα ΙΙΙ.48** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει του λόγου αερίων  $O_2/C_2H_2$ : 1.05 (FLAME 1), 1.52 (FLAME 2), 1.56 (FLAME 3) και 2.51 (FLAME 4)

Η μελέτη έγινε σε υψηλές θερμοκρασίες διότι είναι απαραίτητες για τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και μικρότερη θερμοκρασία, αρκεί να δινόταν η δυνατότητα τα σωματίδια να παραμείνουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στη φλόγα. Όμως ο θερμικός ψεκασμός δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητική παραμονή των σωματιδίων στην φλόγα όσο και αν μειωθεί ο ρυθμός τροφοδοσίας της πούδρας. Επιπλέον δεν μπορεί ο ρυθμός αυτός να είναι πολύ χαμηλός διότι τα σωματίδια πρέπει να βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους αν όχι και σε άμεση επαφή. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει αισθητά την παραγωγή των ενδομεταλλικών ενώσεων ούτε και τις ιδιότητες της σχηματιζόμενης επικάλυψης. Η περίσσεια οξυγόνου μέσα στη φλόγα βοηθάει στη δημιουργία οξειδίων στην επικάλυψη.

### III.3.8 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος

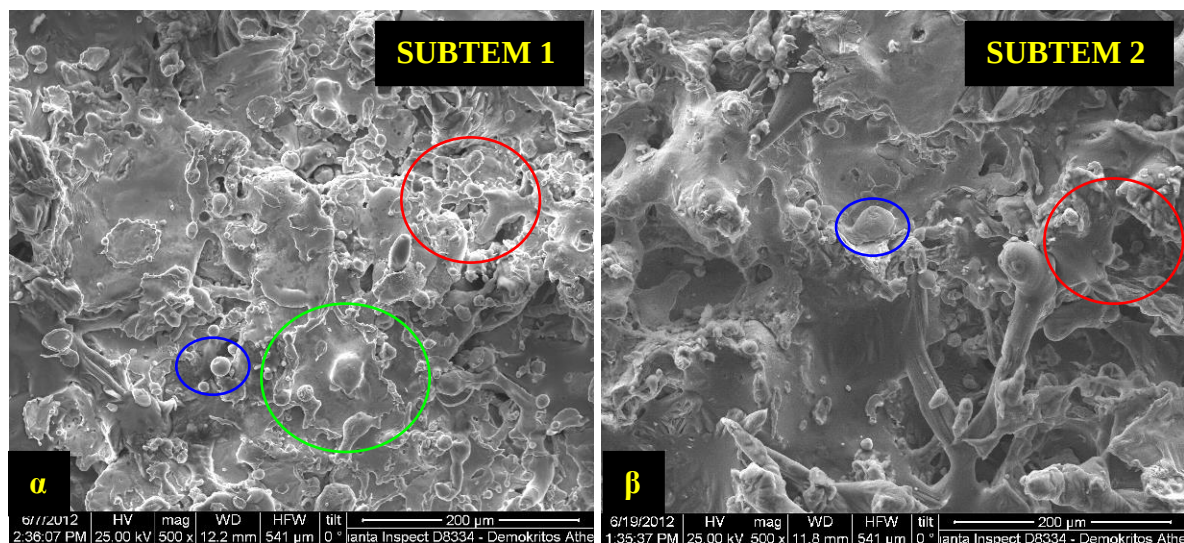
Μία ακόμη βασική παράμετρος είναι η θερμοκρασία υποστρώματος. Η μικρή θερμοκρασία υποστρώματος μπορεί να μην επιτρέψει στα σωματίδια τη συνέχιση των αντιδράσεων και μετά την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα. Από την άλλη πλευρά, η πολύ υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει την επιφανειακή οξείδωση του υποστρώματος μειώνοντας σημαντικά την αντοχή πρόσφυσης.

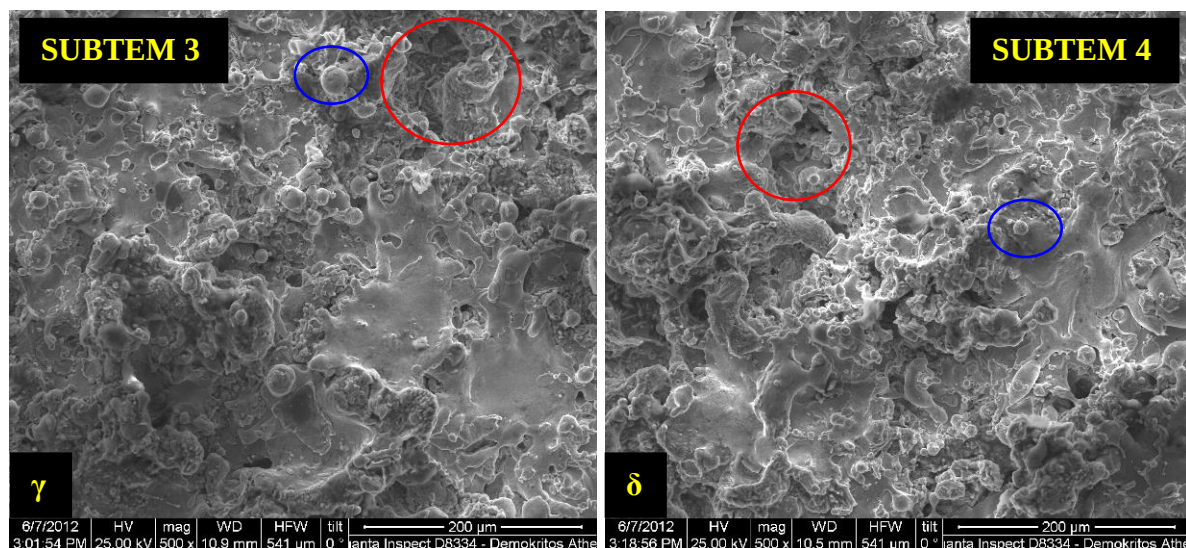
Τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων διενεργήθηκαν σε αυτήν την κατηγορία. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκε πούδρα Al 75-100  $\mu\text{m}$  με απλή ανάδευση με το χέρι, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού και λόγο αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ . Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε πούδρα 5-90  $\mu\text{m}$  με απλή ανάδευση με το χέρι, 2.5 inch απόσταση ψεκασμού και λόγο αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ . Τέλος στην τελευταία περίπτωση χρησιμοποιήθηκε πούδρα 75-100  $\mu\text{m}$  με μηχανική λειοτρίβηση 10 λεπτών, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού, λόγο αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$  και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης 15 περασμάτων με το όπλο. Αναλυτικά όλες οι συνθήκες ψεκασμού δίνονται στον **Πίνακα 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου.

Για τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων παρατηρήθηκε πως χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες σε όλο το σύστημα. Η θερμική επεξεργασία μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού θα κρατήσει υψηλή τη θερμοκρασία της επικάλυψης με σκοπό να ολοκληρωθούν μερικές αντιδράσεις στερεάς-στερεάς φάσης ή/και στερεάς-υγρής φάσης.

### III.3.8.1 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:75-100 $\mu\text{m}$ , χειροκίνητη ανάδευση, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού και $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ )

Οι Εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.49**) των επιφανειών των επικαλύψεων δείχνουν πως στην θερμοκρασία του υποστρώματος των 200 °C, το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) είναι μεγαλύτερο εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας. Η χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος SUBTEM 1 στους 200 °C (**Εικόνα III.49, α**) επιταχύνει την στερεοποίηση των splat. Μόλις το τηγμένο σωματίδιο προσκρούσει στην «κρύα» επιφάνεια στερεοποιείται γρηγορότερα σχηματίζοντας splat με κορυφή (πράσινος κύκλος), εμποδίζοντας την εξάπλωσή του και την εξομάλυνση της κορυφής. Έτσι αυξάνεται και ο αριθμός των πλήρως στερεοποιημένων σωματιδίων (μπλε κύκλοι). Η δεύτερη επικάλυψη SUBTEM 2 (**Εικόνα III.49, β**) παρουσιάζεται πιο ομοιόμορφη από τις υπόλοιπες. Φαίνεται πως το πορώδες είναι εξαιρετικά μειωμένο και τα δημιουργούμενα splat καλύπτουν ομοιόμορφα την επικάλυψη. Από τη θερμοκρασία των 550 °C (**Εικόνα III.49, γ, δ**) και πάνω η δημιουργία των splat είναι ελαφρώς χειρότερη αφού δείχνει να αυξάνει και πάλι το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι), σε μικρότερο βέβαια ποσοστό σε σχέση με την SUBTEM 1 επικάλυψη με θερμοκρασία υποστρώματος στους 200 °C.





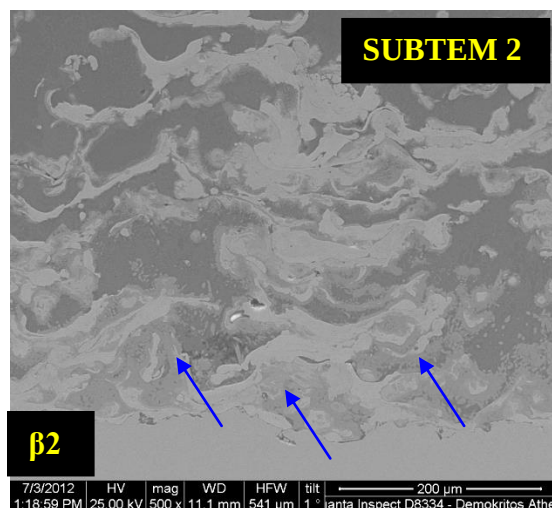
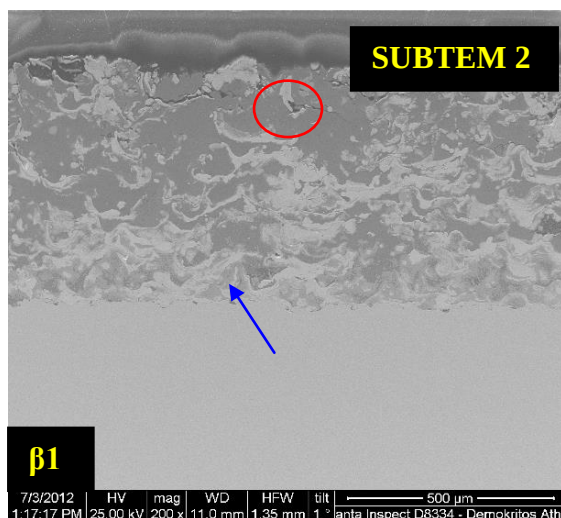
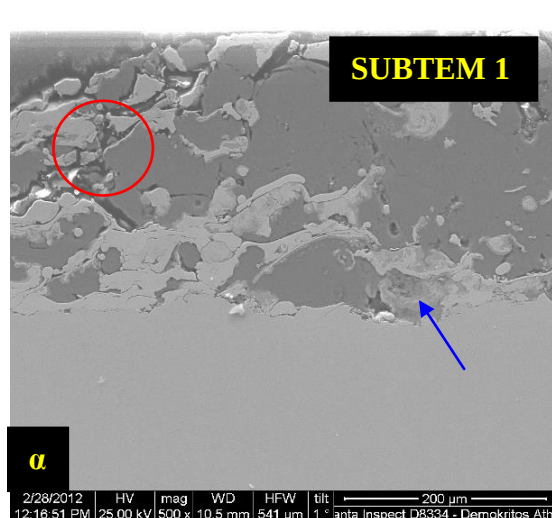
**Εικόνα III.49** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 200 °C (SUBTEM 1) β) 450 °C (SUBTEM 2), γ) 550 °C (SUBTEM 3) και δ) 600 °C (SUBTEM 4).

(αρχικό μίγμα κόνεων: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al)

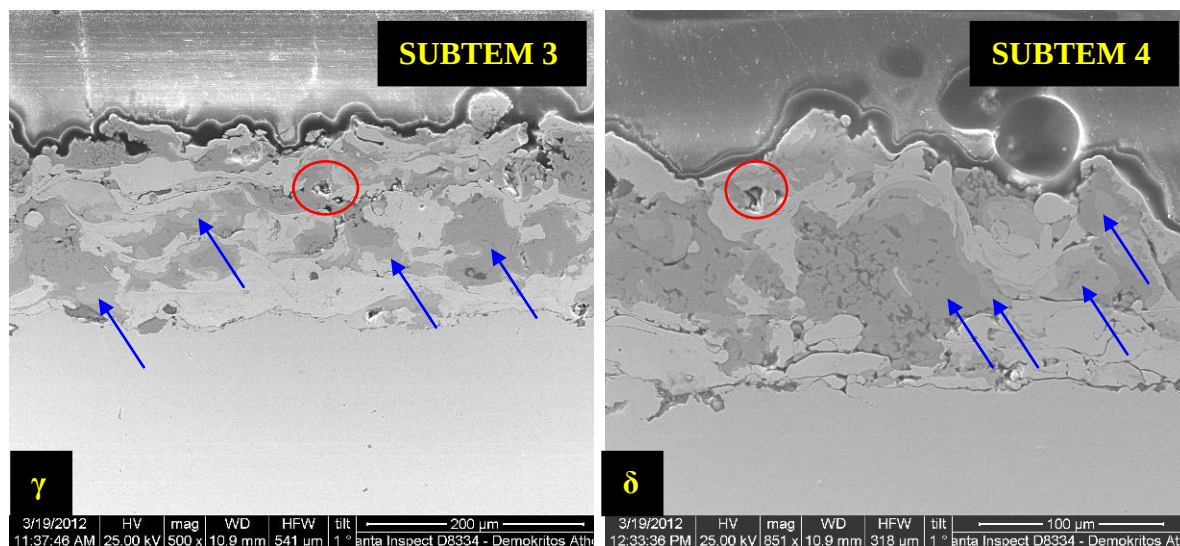
Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, πράσινο κύκλος: splat.

Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων (**Εικόνα III.50**) επιβεβαιώνουν την παρατήρηση των επιφανειών. Η SUBTEM 2 επικάλυψη (450 °C θερμοκρασία υποστρώματος) εμφανίζει εξαιρετικά μεγαλύτερο πάχος (>500 μm) και μικρότερο πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) από τις υπόλοιπες και ίσως είναι η ιδανική θερμοκρασία για το υπόστρωμα. Στην επικάλυψη αυτή παρατηρείται επίσης πως στα πρώτα περάσματα του όπλου που πραγματοποιήθηκαν (δηλαδή αυτά που βρίσκονται κοντά στο υπόστρωμα) ο αριθμός των ενδομεταλλικών ενώσεων είναι αυξημένος σε σχέση με τα επόμενα (περιοχές ενδιάμεσης αντίθεσης στις **Εικόνες III.50**). Αυτό σημαίνει πως η αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος βοηθάει στο σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων. Επομένως μία καλή λύση για την αύξηση του ποσοστού τους είναι η θερμική κατεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού διότι στην περίπτωση αυτή επιτρέπεται η συνέχιση των αντιδράσεων μετά την SHS σύνθεση, αλλά αυτό μελετάται σε επόμενη ενότητα (**Ενότητα III.9**). Από την άλλη, η επικάλυψη SUBTEM 1 (**Εικόνα III.50, α**) δείχνει πως η χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος αυξάνει τον αριθμό των στερεοποιημένων σωματιδίων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην μελέτη των

επιφανειών. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος πάνω από 450 °C, φαίνεται πως το πάχος της επικάλυψης μειώνεται αισθητά και το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) αυξάνει ελαφρώς. Αυτό οφείλεται στην οπισθοσκέδαση των σωματιδίων. Τα ήδη τηγμένα σωματίδια κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα δεν μπορούν να ψυχθούν και να σχηματίσουν ομοιόμορφα splat. Ο ρυθμός ψύξης του τηγμένου σωματιδίου μειώνεται ενώ η ταχύτητα πρόσκρουσης παραμένει υψηλή. Τέλος οι δύο τελευταίες επικαλύψεις SUBTEM 3 και 4 των 550 °C και 650 °C αντίστοιχα (**Εικόνα III.50, γ,δ**) φαίνεται πως εμφανίζουν μεγαλύτερο αριθμό ενδομεταλλικών ενώσεων (μπλε βέλη) εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών. Ειδικά η θερμοκρασία του υποστρώματος της τελευταίας επικάλυψης είναι στην ουσία και η θερμοκρασία τήξης του Al, με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις να συνεχίζονται και μέσα στην επικάλυψη.

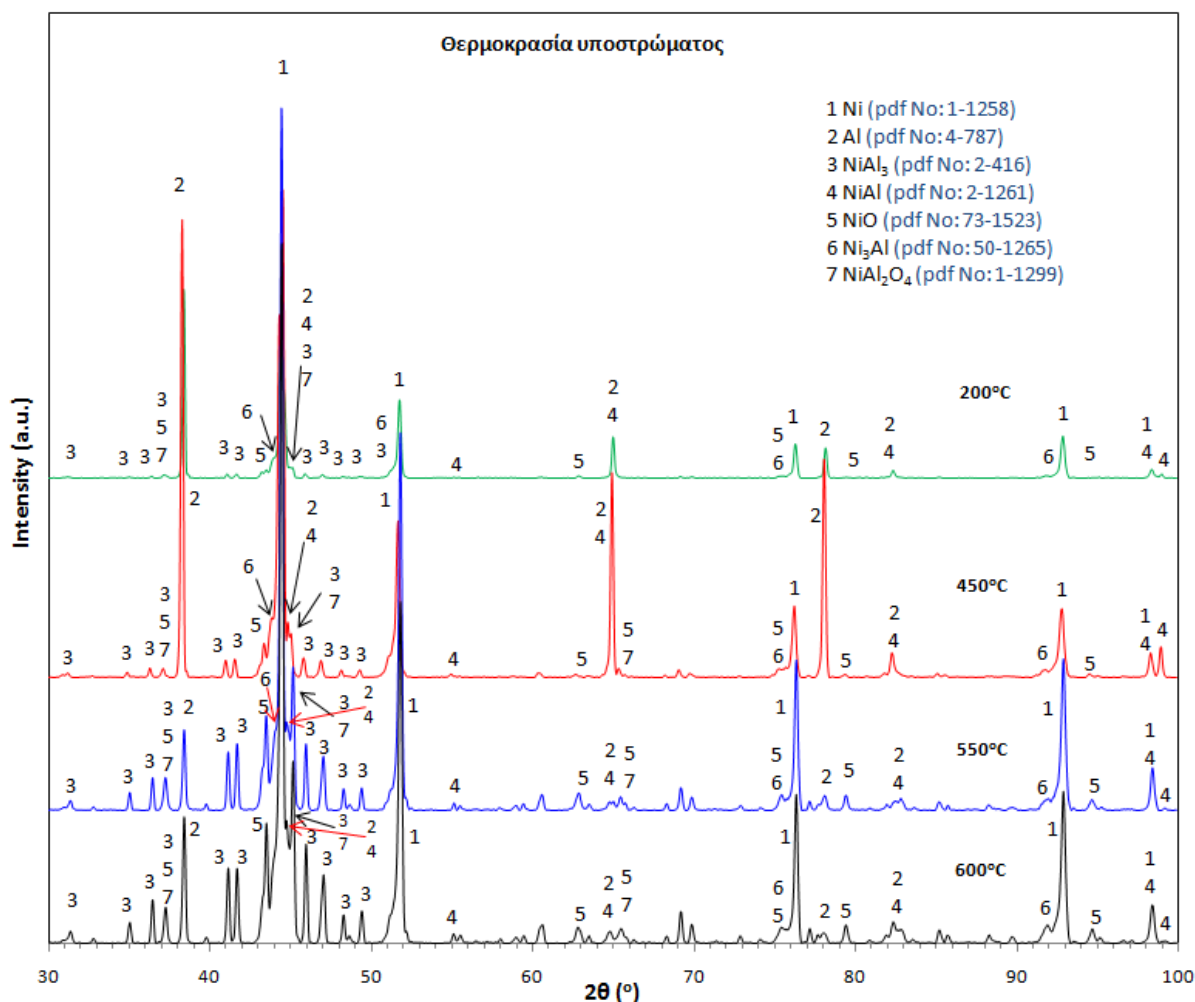






**Εικόνα III.50** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 200°C (SUBTEM 1) β) 450°C (SUBTEM 2) x200 (β1), x500 (β2), γ) 550°C (SUBTEM 3) και δ) 600°C (SUBTEM 4). Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε βέλη: ενδομεταλλικές ενώσεις

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.51**) επιβεβαιώνουν τις παραπάνω μελέτες δηλαδή την αύξηση των ενδομεταλλικών ενώσεων με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, κυρίως για την ενδομεταλλική ένωση  $\text{NiAl}_3$ . Η αύξηση αυτή παρατηρείται στη συγκεκριμένη ενδομεταλλική διότι το Al τήκεται ακόμα και στην επιφάνεια της επικάλυψης καθιστώντας το ικανό για περαιτέρω αντίδραση σχηματίζοντας την  $\text{NiAl}_3$ . Γενικά τα διαγράμματα αυτά δείχνουν πως οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiO}$  και  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Αν και δεν φαίνεται στα διαγράμματα XRD υπάρχουν και ίχνη της ένωσης  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  που αποδεικνύονται από τη στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS παρακάτω (**Εικόνα III.53** σημείο 4).

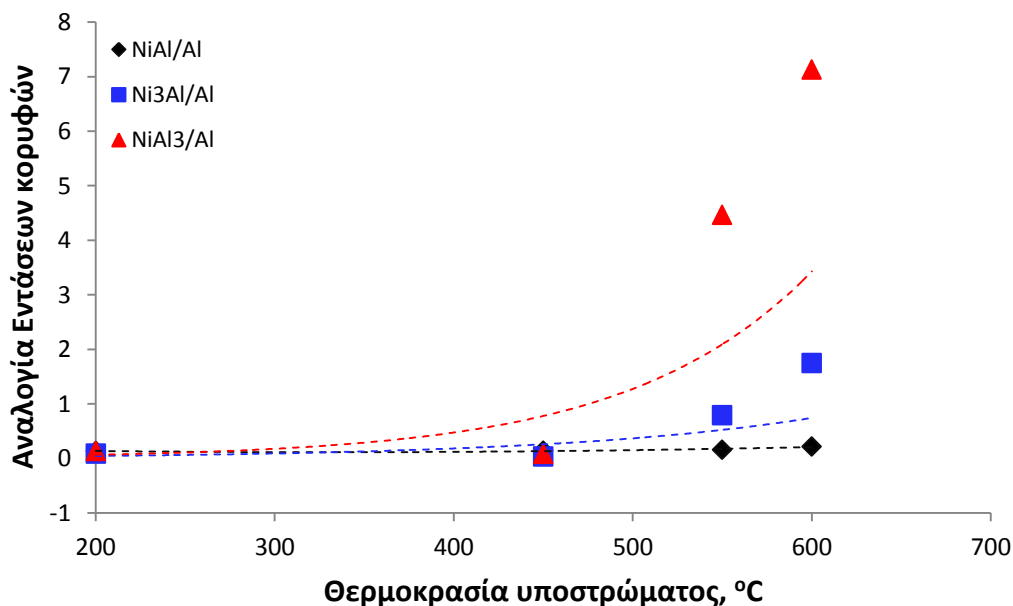


**Εικόνα III.51** Διαγράμματα ακτίνων-X των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 200°C (SUBTEM 1) β) 450°C (SUBTEM 2), γ) 550°C (SUBTEM 3) και δ) 600°C (SUBTEM 4).

Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή της έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το Al στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.52**) επιβεβαιώνονται οι παραπάνω παρατηρήσεις, δηλαδή πως με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος αυξάνεται και ο αριθμός των ενδομεταλλικών ενώσεων. Την μεγαλύτερη αύξηση σε ποσοστό εμφανίζει η ένωση NiAl<sub>3</sub>, αφού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η θέρμανση του υποστρώματος επηρεάζουν το Al, ειδικά όταν η θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο τήξης τότε υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να αντιδράσει το Al παράγοντας την ένωση NiAl<sub>3</sub>. Μία μικρή αλλά αισθητή αύξηση παρατηρείται και στην ένωση Ni<sub>3</sub>Al. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση



της θερμοκρασίας της ψεκασμένης επικάλυψης. Όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία έχει το υπόστρωμα και θερμαίνει την επικάλυψη τόσο πιο γρήγορα μπορεί αυτή να αυξήσει την θερμοκρασία της στον μικρό χρόνο του θερμικού ψεκασμού. Πιθανότατα η θερμοκρασία της επικάλυψης να έφτασε σε επίπεδα που να βοήθησε τον σχηματισμό της  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .



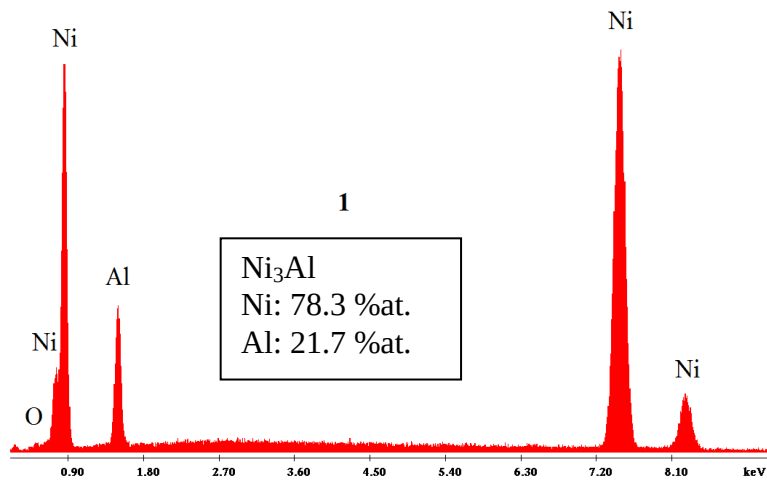
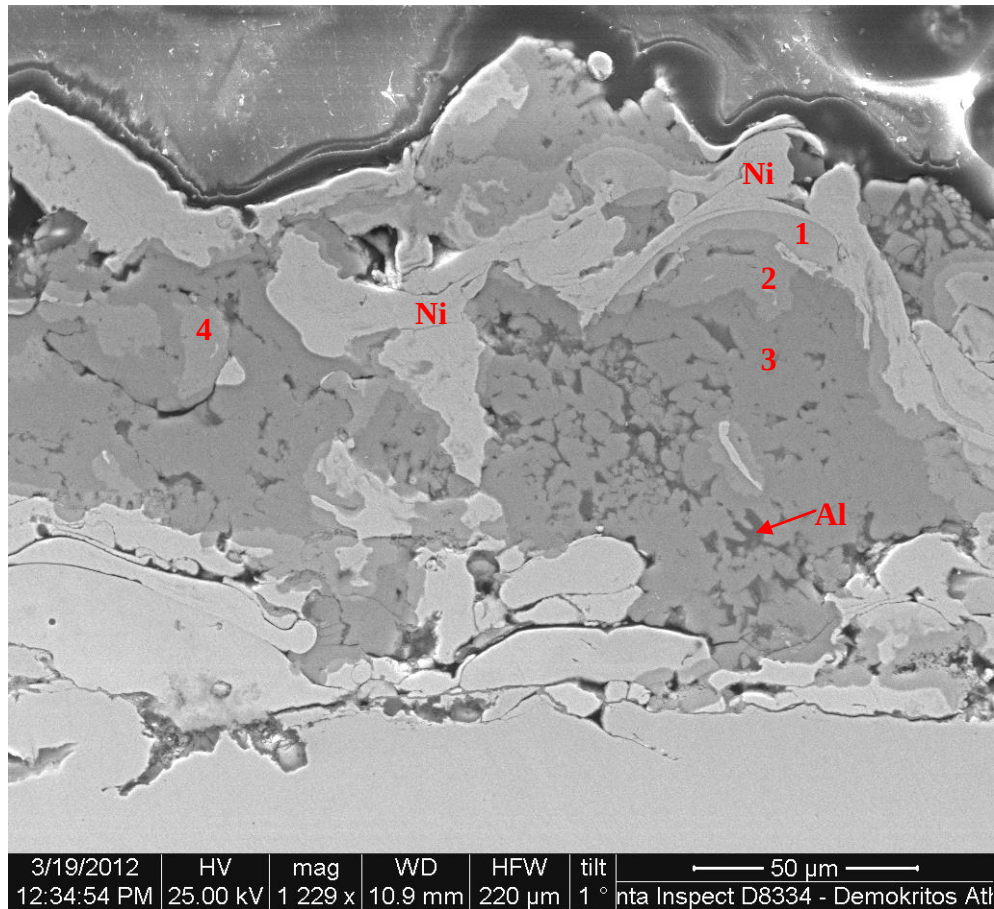
**Εικόνα III.52** Οι λόγοι των κορυφών XRD  $\text{NiAl}/\text{Al}$  και  $\text{NiAl}_3/\text{Al}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}$  των επικαλύψεων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος πριν τον ψεκασμό, για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων:  $\text{Al}$ , (hkl): (111), για το  $\text{NiAl}$ , (hkl): (220), για το  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , (hkl): (311) και για  $\text{NiAl}_3$ , (hkl): (112).

Στην **Εικόνα III.53** φαίνεται η εξέλιξη των αντιδράσεων στην επικάλυψη με θερμοκρασία υποστρώματος 600 °C (πριν τον ψεκασμό). Αυτή η φωτογραφία του SEM αποδεικνύει ότι στην θερμαινόμενη επιφάνεια πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ των ενδομεταλλικών ενώσεων και του τηγμένου  $\text{Al}$ . Τα **σημεία 1-4** της **Εικόνας III.53** βρίσκονται σε επαφή με το  $\text{Al}$ . Η στοιχειακή ανάλυση EDS δείχνει ότι στα σημεία αυτά η αναλογία  $\text{Al}/\text{Ni}$  είναι διαφορετική, έτσι ο εμπλουτισμός των κραμάτων του  $\text{Al}$  είναι σε διαδικασία η οποία εξαρτάται από το χρόνο προθέρμανσης και από την επαφή με άλλες γειτονικές φάσεις.

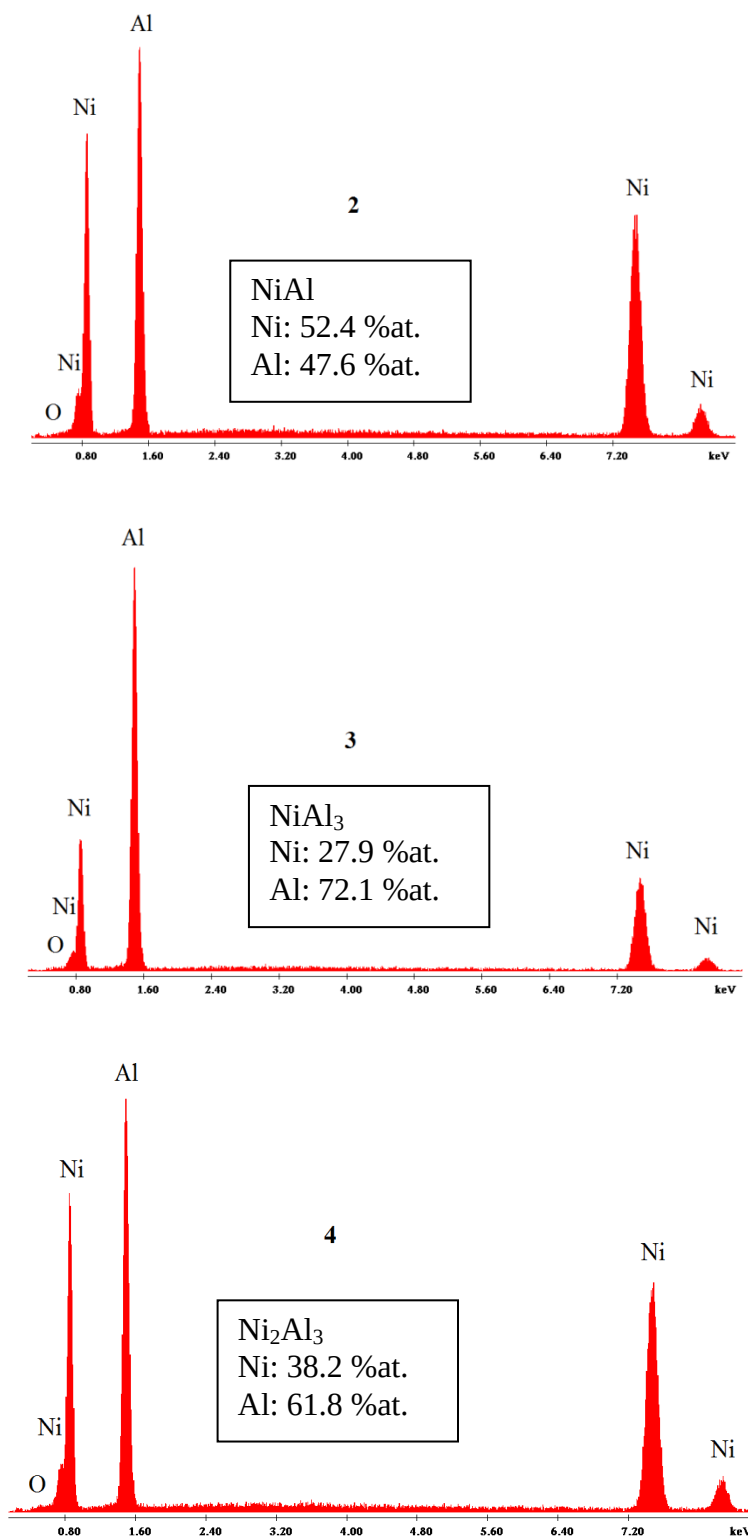
Προτεινόμενος μηχανισμός της σύνθεσης είναι ο ακόλουθος, σε συμφωνία με τους Curls et al [194]. Στη ζώνη προθέρμανσης, χάρη στη θερμότητα που μεταφέρεται από την ζώνη που έχει ήδη αντιδράσει, η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι της 660 °C, καθιστώντας δυνατή την τήξη

του αλουμινίου. Μόλις το υγρό Al έρχεται σε επαφή με τα κρυσταλλικά σωματίδια του Ni, αρχίζει να σχηματίζεται η ένωση NiAl από την αντίδραση στερεάς-υγρής φάσης. Η αντίδραση σχηματισμού της ένωσης NiAl είναι μία εξώθερμη αντίδραση που παράγει μεγάλα ποσά θερμότητας και η προκύπτουσα θερμοκρασία είναι αρκετά πάνω από το σημείο τήξης του νικελίου, 1455 °C. Μόλις το Ni τηχθεί πλήρως, οι κρύσταλλοι του NiAl αναπτύσσονται από μία αντίδραση υγρής-υγρής φάσης. Όταν τα σωματίδια του NiAl είναι αρκετά μεγάλα ώστε να διαχωριστεί από το υγρό Al και το Ni, η σύνθεση της ένωσης NiAl επιβραδύνεται και τα άτομα του Al και του Ni αρχίζουν να διαχέονται μέσα στα σωματίδια του NiAl. Σε αυτό το σημείο, η θερμοκρασία παρουσιάζει μία σχετική πτώση και κατεβαίνει στους 1360 °C, δημιουργείται η φάση Ni<sub>3</sub>Al μεταξύ της φάσης NiAl και της περιοχής που είναι πλούσια σε Ni, καταναλώνοντας έτσι τα άτομα του Ni. Μειώνοντας τη θερμοκρασία περίπου στους 1130 °C, αρχίζει ο σχηματισμός των ενώσεων Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και NiAl<sub>3</sub> μεταξύ της NiAl φάσης και της περιοχής που είναι πλούσια σε Al. Η αντίδραση αυτή υγρής-στερεάς φάσης μεταξύ του Al και του NiAl καταναλώνει το μεγαλύτερο ποσοστό του Al. Στη συνέχεια, όταν η θερμοκρασία φθάνει στους 700 °C, παρατηρείται μία αντίδραση στερεάς-στερεάς φάσης μεταξύ του NiAl και του NiAl<sub>3</sub> από την πλευρά του Ni, σχηματίζοντας την ένωση Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> [194]. Το ότι δεν έχει αντιδράσει όλο το Ni οφείλεται στην πτήση των σταγονιδίων. Όλη η σύνθεση πραγματοποιείται εν πτήσει και κάποια σωματίδια δεν έρχονται σε επαφή με σωματίδια του Al και γι'αυτό παρόλο που έχουν την κατάλληλη θερμοκρασία να αντιδράσουν παρόλα αυτά δεν αντιδρούν. Σε αυτήν την περίπτωση θα βοηθούσε πολύ η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού. Αυτή η περίπτωση εξετάζεται στην επόμενη **Ενότητα III.9.**

### Κεφάλαιο 3



### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.53** Κάθετη τομή (SEM) της επικάλυψης με θερμοκρασία υποστρώματος 600 °C κατά τον ψεκασμό και στοιχειακή ανάλυση των σημείων 1-4.

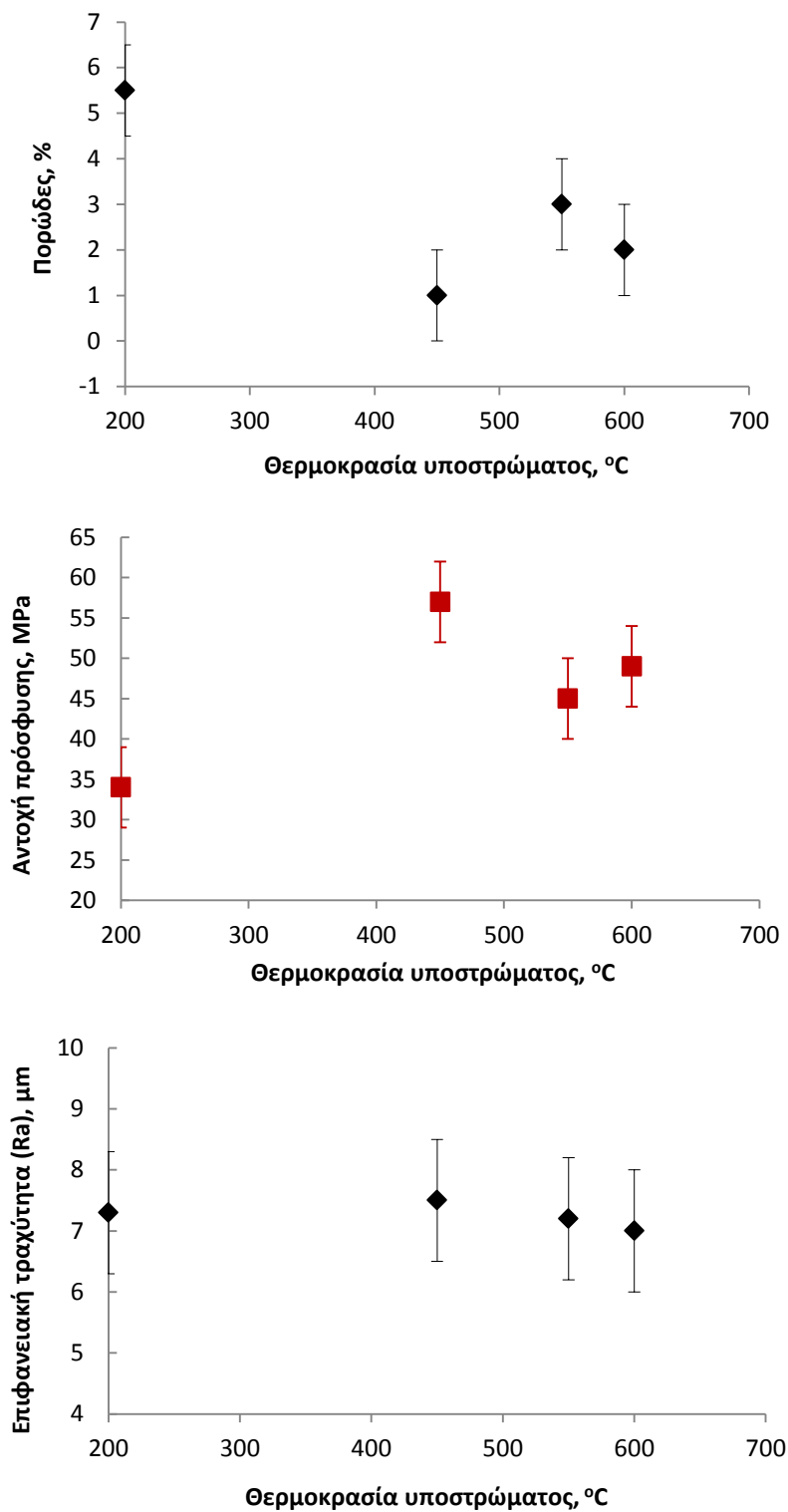
Ο Πίνακας 3.11 δίνει τις τιμές των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της επικάλυψης και οι τιμές αυτές παρατίθενται στα συγκριτικά διαγράμματα που ακολουθούν στην **Εικόνα III.54**. Το υψηλό πορώδες (σε σχέση πάντα με τις υπόλοιπες επικαλύψεις) της SUBTEM 1 επικάλυψης οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος με αποτέλεσμα την ταχεία στερεοποίηση του splat. Το αυξημένο πορώδες οδηγεί σε μείωση της αντοχής πρόσφυσης το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του Πίνακα 3.9. Η θερμοκρασία του υποστρώματος στην SUBTEM 2 επικάλυψη (450 °C) είναι ιδανική για την ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη των splat επιτρέποντας τη δημιουργία πολύ χαμηλού πορώδους που στη συνέχεια οδηγεί και σε αύξηση της αντοχής πρόσφυσης. Από τα συγκριτικά αποτελέσματα φαίνεται ως ιδανική θερμοκρασία ως προς τις ιδιότητες της επικάλυψης. Μεταβάλλοντας άλλες παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού μπορεί να αυξηθεί και το ποσοστό των ενδομεταλλικών ενώσεων.

**Πίνακας 3.11:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Al:75-100 μm, χειροκίνητη ανάδευση, 4.5 inch,  $O_2/C_2H_2=1.52$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη            | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, μm |
|----------------------|------------|-----------------------|---------------------------|
| SUBTEM 1<br>(200 °C) | 5.5±1.2    | 34±2                  | 7.3±0.8                   |
| SUBTEM 2<br>(450 °C) | 1±0.5      | 57±1                  | 7.5±1                     |
| SUBTEM 3<br>(550 °C) | 3±0.5      | 45±1.5                | 7.2±0.9                   |
| SUBTEM 4<br>(600 °C) | 2±0.8      | 49±1                  | 7±1.2                     |

### Κεφάλαιο 3

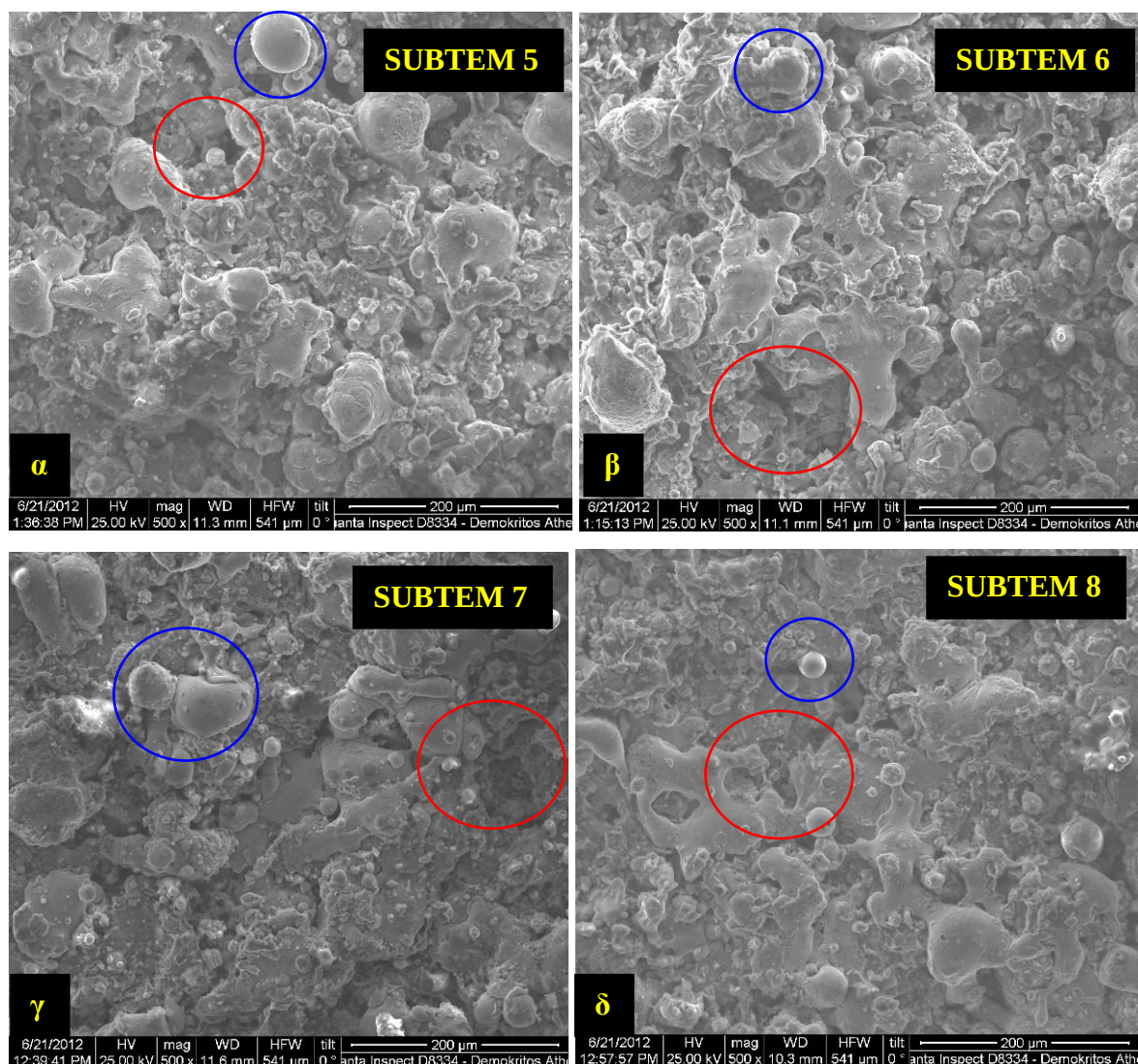


**Εικόνα III.54** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της θερμοκρασίας υποστρώματος κατά τον ψεκασμό: 200°C (SUBTEM 1), 450°C (SUBTEM 2), 550°C (SUBTEM 3) και 600°C (SUBTEM 4).

Η θερμοκρασία υποστρώματος των SUBTEM 3 και SUBTEM 4 είναι υψηλή, τα μεγαλύτερα πορώδη και οι μικρότερες αντοχές πρόσφυσης οφείλονται στην οπισθοσκέδαση, φαινόμενο που οδηγεί και σε μικρότερα πάχη. Γι' αυτό προτιμάται η SUBTEM 2 (450°C). Το χαμηλό πορώδες και η εξαιρετική αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης SUBTEM 2 (αρχικό μίγμα: 65.1%Ni + 34.9%Al, 100/D-10) καθιστά την θερμοκρασία του υποστρώματος στους 450 °C ιδανική θερμοκρασία προθέρμανσης για απόσταση ψεκασμού 4.5 inch και λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.52$ .

### **III.3.8.2 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:5-90 μm, χειροκίνητη ανάδευση, 2.5inch απόσταση ψεκασμού και $O_2/C_2H_2=1.52$ )**

Δύο είναι οι διαφορές με την προηγούμενη ενότητα. Οι διαφορετικές συνθήκες στην παρούσα ενότητα είναι η κόνις 200D-10 (5-90 μm) και 2.5 inch απόσταση ψεκασμού. Ενώ στην Ενότητα III.3.8.1 χρησιμοποιήθηκε η κόνις Al (κοκκομετρικού μεγέθους 75-100 μm) και η απόσταση ψεκασμού ήταν 4.5 inch (11.4cm). Όλες οι άλλες συνθήκες διατηρήθηκαν ίδιες (βλ. **Πίνακα 2.5**), εκτός φυσικά από τις θερμοκρασίες υποστρώματος. Οι επιφάνειες των επικαλύψεων (**Εικόνα III.55**) εμφανίζουν πολλά άτηκτα ή πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια (μπλε κύκλοι) και αυξημένο πορώδες (κόκκινοι κύκλοι). Παρόλο που δεν δείχνουν καλές οι επιφάνειες δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει πως η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν επηρεάζει τη μορφολογία των επικαλύψεων.



**Εικόνα III.55** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 450 °C (SUBTEM 5) β) 550 °C (SUBTEM 6), γ) 650 °C (SUBTEM 7) και δ) 750 °C (SUBTEM 8).

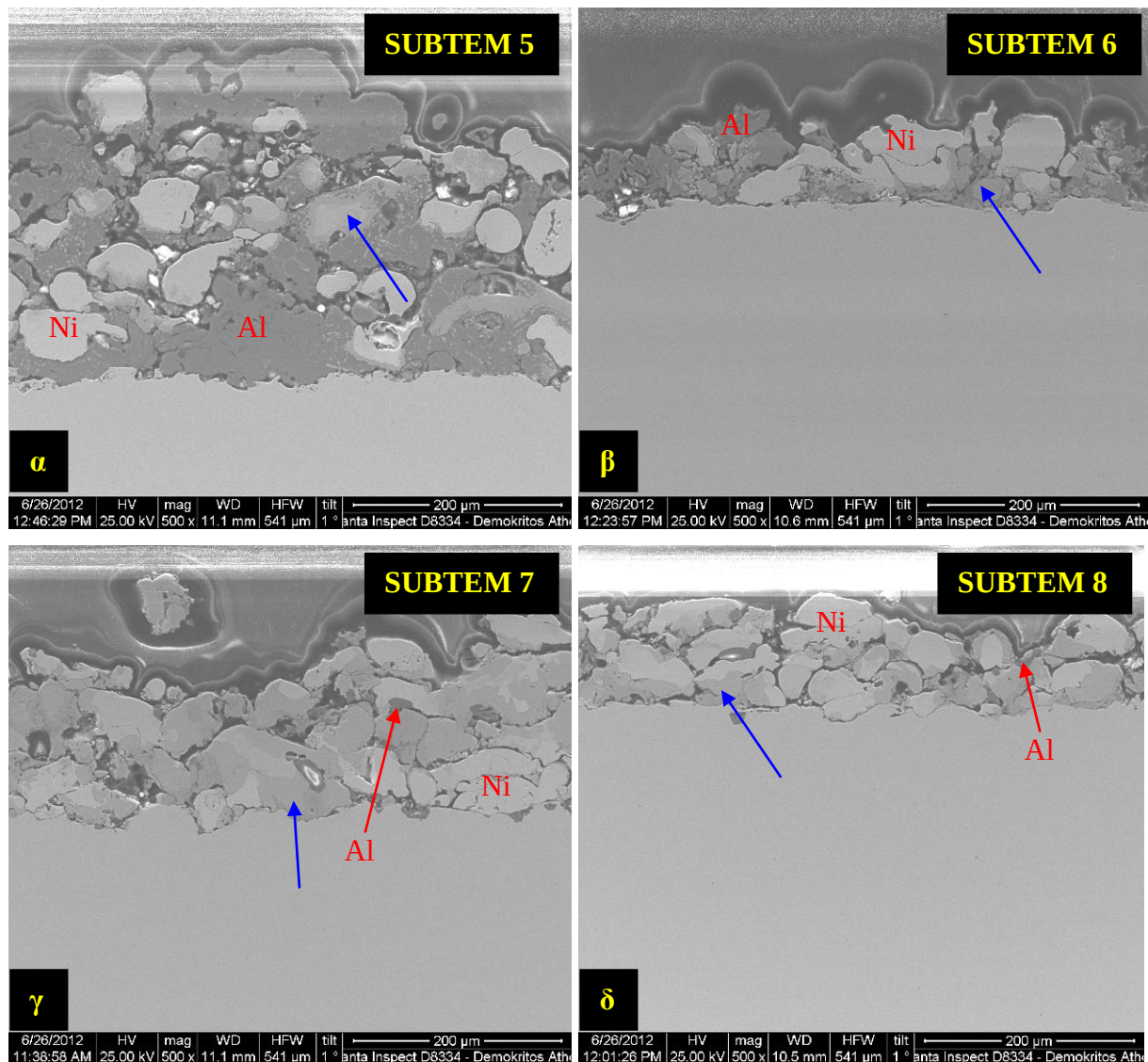
(αρχικό μίγμα κόνεων: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al)

Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια

Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων (**Εικόνα III.56**) δείχνουν πως όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν πολύ μεγάλο πορώδες και το μεγαλύτερο μέρος της δομής τους αποτελείται από άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια του Ni. Το Al δείχνει εν μέρει πως έχει τηχθεί και μεγάλη ποσότητά του έχει εξαχνωθεί. Όπως αναφέρθηκε στην **Ενότητα III.3.3** τα μικρά

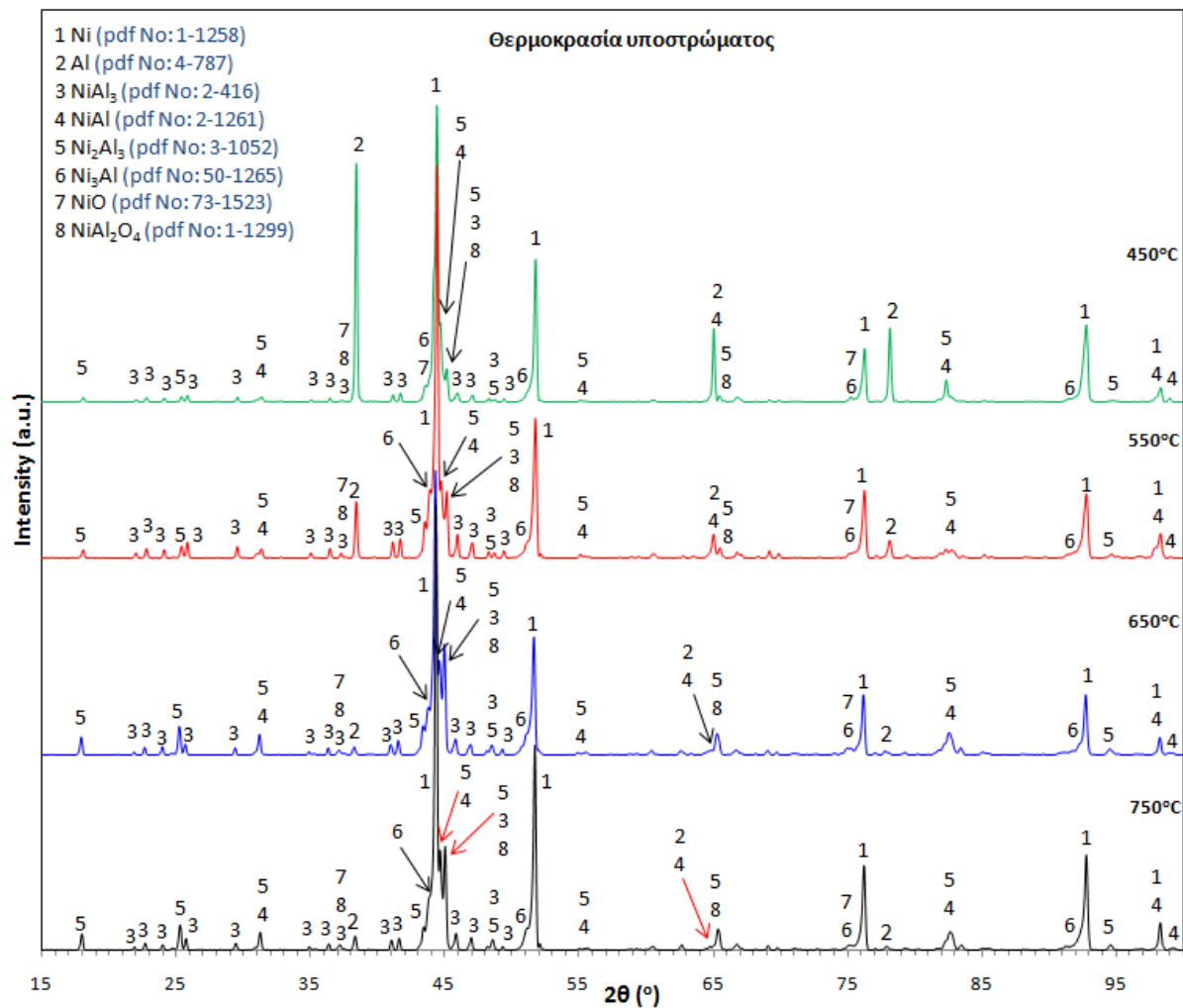


σωματίδια του Al (<50  $\mu\text{m}$ ) εξαχνώνονται μέσα στη φλόγα εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασίας. Εξάλλου το Al έχει πολύ χαμηλό σημείο τήξης (660  $^{\circ}\text{C}$ ). Από την άλλη φαίνεται πως λόγω της εξαχνωσης η θερμοκρασία της φλόγας μειώθηκε και δεν ήταν αρκετός ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων του Ni μέσα στη φλόγα ώστε να τηχθούν. Οι παραγόμενες επικαλύψεις δεν είναι αποδεκτές. Παρόλα αυτά φαίνεται πως η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επηρέασε τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων μέσα στη φλόγα, αυξάνοντας τα ποσοστά τους (μπλε βέλη).

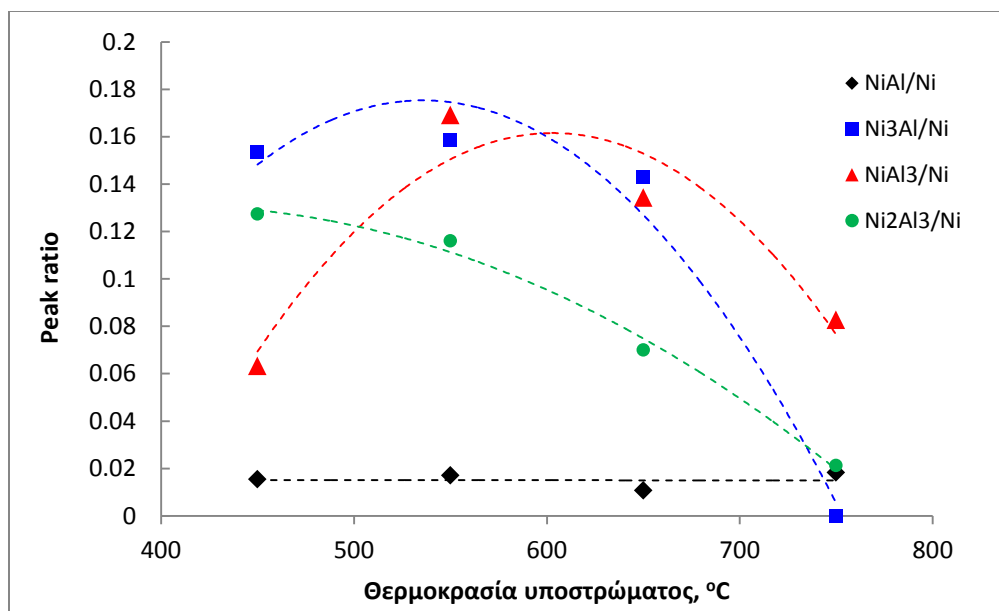


**Εικόνα ΠΙ.56** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 450  $^{\circ}\text{C}$  (SUBTEM 5) β) 550  $^{\circ}\text{C}$  (SUBTEM 6), γ) 650  $^{\circ}\text{C}$  (SUBTEM 7) και δ) 750  $^{\circ}\text{C}$  (SUBTEM 8). Μπλε βέλη: ενδομεταλλικές ενώσεις

Η **Εικόνα III.57** παρουσιάζει τα διαγράμματα XRD των επικαλύψεων που παράχθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες υποστρώματος. Τα συγκριτικά διαγράμματα της υπολογισμένης από τα διαγράμματα XRD έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων (σε σχέση με ένα από τα αντιδρώντα, Ni) της **Εικόνας III.58** δείχνουν μία σχετική μείωση των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (σε σχέση με το αντιδρών Ni) διότι μπορούν να εμπλουτιστούν με το παραμένον Al και να αντιδράσουν σχηματίζοντας τις εξής αντιδράσεις: α)  $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl}_3$  και β)  $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + 3\text{Al} \rightarrow 2\text{NiAl}_3$ , αντιδρώντας σχεδόν όλο το Al της επικάλυψης. Στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις στη στην επικάλυψη, σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων Ni-Al, είναι δυνατός ο σχηματισμός της  $\text{NiAl}_3$ , αρκεί οι  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  να βρεθούν σε περιοχή πλούσια σε Al. Από την άλλη, η ένωση  $\text{NiAl}_3$  ενώ αυξάνεται απότομα από την SUBTEM 5 (450 °C) στη SUBTEM 6 (550 °C) επικάλυψη στη συνέχεια παρουσιάζει μία μείωση μέχρι και την SUBTEM 8 επικάλυψη (750 °C) εξαιτίας της μείωσης του αντιδρώντος Al. Επιπλέον το μικρό μέγεθος των σωματιδίων της κόνεως του Al επιτρέπει ευκολότερα την εξάχνωσή τους. Ακόμη και αν υπάρχει μερική εξάχνωση μέσα στην φλόγα η μεγάλη θερμοκρασία του υποστρώματος βοηθά στην αύξηση της εξάχνωσης. Ακόμη η μεγάλη θερμοκρασία υποστρώματος βοηθά και στην οπισθοσκέδαση των σωματιδίων του Al, αφού είναι πλήρως τηγμένα κατά την πρόσκρουσή τους στο υπόστρωμα και το λεπτό στρώμα των οξειδίων που μπορεί να έχει δημιουργηθεί κατά την έξοδο του σωματιδίου από την φλόγα διαλύεται ταχύτατα κατά την πρόσκρουση. Έτσι ένα μεγάλο μέρος του Ni παραμένει στην επικάλυψη χωρίς να έχει αντιδράσει. Τέλος, η ενδομεταλλική ένωση  $\text{NiAl}$  δείχνει να παραμένει σταθερή και στις τέσσερις επικαλύψεις αφού έχει την μικρότερη τάση σχηματισμού, δηλαδή την μεγαλύτερη ενέργεια Gibbs (Πίνακας 3.1) [182, 183, 200, 201]. Βοηθά μεν στον σχηματισμό άλλων ενδομεταλλικών ενώσεων αλλά δεν αλλάζει η συγκέντρωσή της στην επικάλυψη.



**Εικόνα III.57** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό: 450 °C (SUBTEM 5), 550 °C (SUBTEM 6), 650 °C (SUBTEM 7) και 750 °C (SUBTEM 8).



**Εικόνα III.58** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni και Ni<sub>3</sub>Al/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος πριν τον ψεκασμό, για τα πλεγματοειδή επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311), Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων (**Πίνακας 3.12**) είναι ανάλογες με τις εικόνες των κάθετων τομών. Το πορώδες είναι εξαιρετικά μεγάλο (>15%) και αντίστοιχα η αντοχή της πρόσφυσης πολύ μικρή. Οι παραγόμενες επικαλύψεις και οι ιδιότητές τους δεν είναι αποδεκτές για περαιτέρω μελέτη.

**Πίνακας 3.12:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Al:5-90  $\mu\text{m}$ , χειροκίνητη ανάδευση, 2.5inch,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη            | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|----------------------|------------|-----------------------|--------------------------------------|
| SUBTEM 5<br>(450 °C) | >15        | 8 $\pm$ 4             | 6.5 $\pm$ 1.2                        |
| SUBTEM 6<br>(550 °C) | >15        | 16 $\pm$ 4            | 7 $\pm$ 1.2                          |
| SUBTEM 7<br>(650 °C) | >15        | 12.5 $\pm$ 5          | 6.4 $\pm$ 1.5                        |
| SUBTEM 8<br>(750 °C) | >15        | 18 $\pm$ 2            | 6.7 $\pm$ 1                          |

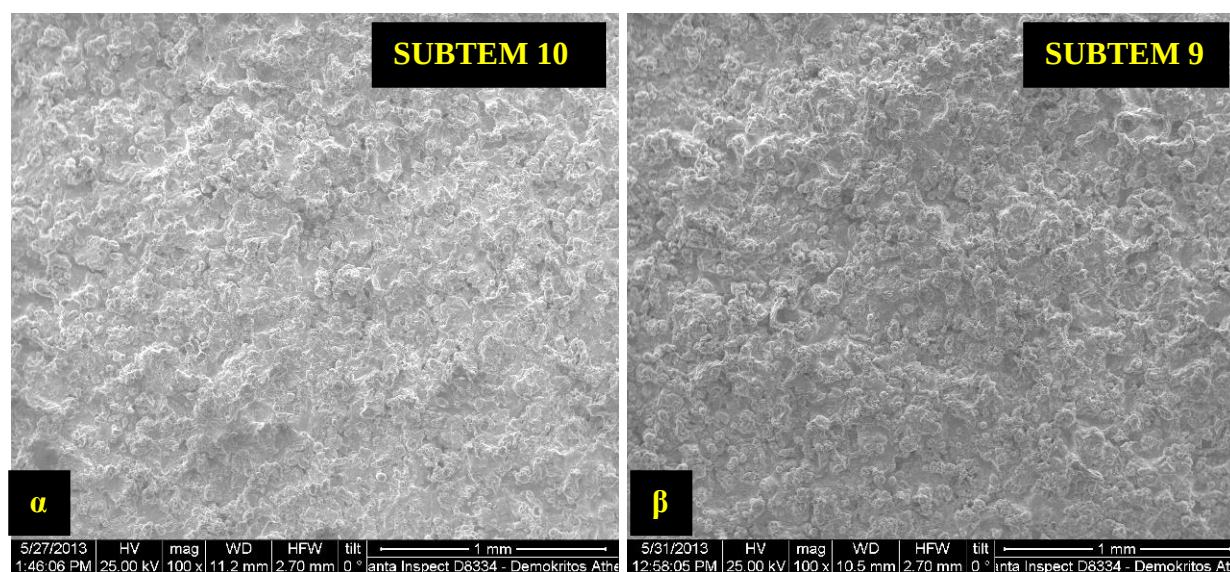
Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος είναι δυνατόν να αυξηθεί η πρόσφυση, αλλά σε αυτή την περίπτωση οι μετρούμενες ιδιότητες δεν ήταν αποδεκτές, κυρίως λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων Al (αρχικό μίγμα: 65.1%Ni + 34.9%Al, 200/D-10).

### III.3.8.3 Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος (Al:75-100 $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης 15 περασμάτων)

Στην **Ενότητα III.3.8.1** εξάχθηκε το συμπέρασμα πως η ιδανική θερμοκρασία υποστρώματος είναι 450 °C και ίσως η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης να ενισχύσει τις παραγόμενες ενδομεταλλικές ενώσεις της επικάλυψης. Έτσι, στην ενότητα αυτή γίνεται μία μελέτη για το πόσο απαραίτητη είναι η αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος όταν υπάρχει θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού. Η απουσία της παροχής αέρα στην συγκεκριμένη περίπτωση βοηθά την αύξηση της θερμοκρασίας στο τελείωμα της φλόγας, κάτι που είναι απαραίτητο για την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης αμέσως μετά τον θερμικό ψεκασμό. Η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης

πραγματοποιείται αμέσως μετά τον θερμικό ψεκασμό. Εάν κατά τον θερμικό ψεκασμό υπήρχε παροχή αέρα τότε η διαδικασία αφαίρεσης του συστήματος παροχής αέρα (διότι καταστρέφεται εάν παραμείνει χωρίς παροχή αέρα πάνω στο όπλο), είναι χρονοβόρα διαδικασία και θα προερχόταν μερική ψύξη της επικάλυψης. Σκοπός της θερμικής επεξεργασίας είναι να πραγματοποιείται πριν την πλήρη τήξη του Al.

Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Εικόνα III.59**) δίνουν τις επιφάνειες των επικαλύψεων με θερμοκρασίες υποστρώματος 450 °C και 200 °C. Η μορφολογία των επιφανειών παρουσιάζει παρόμοια δομή και δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους.



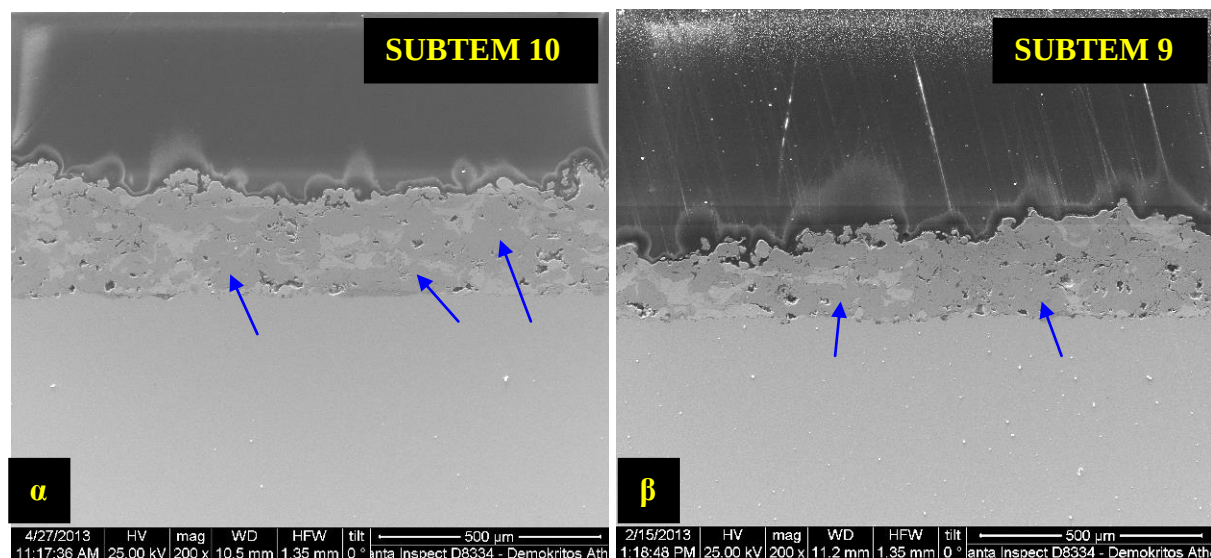
**Εικόνα III.59** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 200 °C (SUBTEM 10) και β) 450 °C (SUBTEM 9).

(αρχικό μίγμα πούδρας: 65.1%wt Ni, 34.9%wt. Al)

Από την άλλη οι εικόνες των κάθετων τομών (**Εικόνα III.60**) δείχνουν πως η επικάλυψη SUBTEM 10, με θερμοκρασία υποστρώματος 200°C παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος, δηλαδή καλύτερη πρόσφυση της επικάλυψης κατά τον θερμικό ψεκασμό [112] ή/και στην θερμική επεξεργασία της επικάλυψης. Κατά τα άλλα δεν φαίνεται να περιέχουν άτηκτα σωματίδια στη δομή τους και το σχηματιζόμενο πορώδες φαίνεται να παραμένει σταθερό. Είναι φανερό πως και οι δύο επικαλύψεις αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενδομεταλλικές ενώσεις (γκρι περιοχές ενδιάμεσης αντίθεσης, μπλε βέλη). Αυτό σημαίνει πως η θερμική επεξεργασία επηρεάζει



σημαντικά τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων. Αντιθέτως η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των επικαλύψεων όταν υπάρχει θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό.



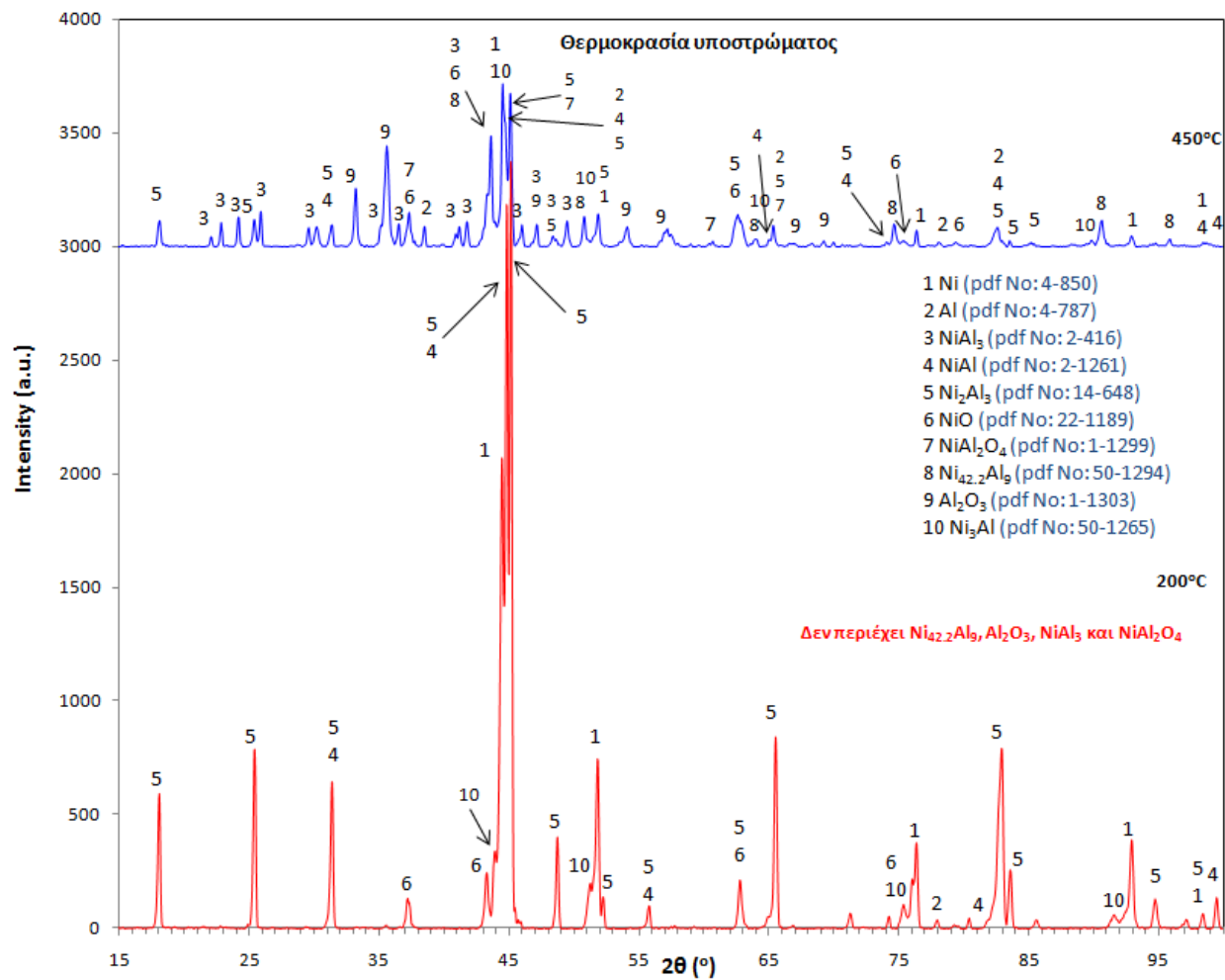
**Εικόνα III.60** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό α) 200 °C (SUBTEM 10) και β) 450 °C (SUBTEM 9). Μπλε βέλη: ενδομεταλλικές ενώσεις

Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.61**) φαίνονται οι αυξημένες κορυφές των ενδομεταλλικών φάσεων επιβεβαιώνοντας πως οι επικαλύψεις αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενδομεταλλικές ενώσεις. Η επικάλυψη με θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C περιέχει τις φάσεις Al (σε αισθητά μικρότερα ποσοστά από την SUBTEM 9), Ni, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiO αλλά δεν περιλαμβάνει τις φάσεις NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> και την Ni<sub>42.2</sub>Al<sub>9</sub> ενώ η επικάλυψη στους 450 °C περιέχει όλες τις φάσεις Ni, Al, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και Ni<sub>42.2</sub>Al<sub>9</sub>. Συνάγεται λοιπόν, πως με χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος και θερμική επεξεργασία της σχηματισμένης επικάλυψης, το ποσοστό του Al αντιδρά πλήρως σχηματίζοντας ενδομεταλλικές ενώσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος από τους 200 °C στους 450 °C, σύμφωνα και με τα διαγράμματα XRD, επιτρέπει τον σχηματισμό του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γύρω από το σωματίδιο του Al κατά την πρόσκρουσή του στο υπόστρωμα εμποδίζοντας την αντίδραση του Al με τις γειτονικές φάσεις (είτε κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού είτε κατά την θερμική επεξεργασία). Γι'αυτό και στο διάγραμμα XRD, για θερμοκρασία

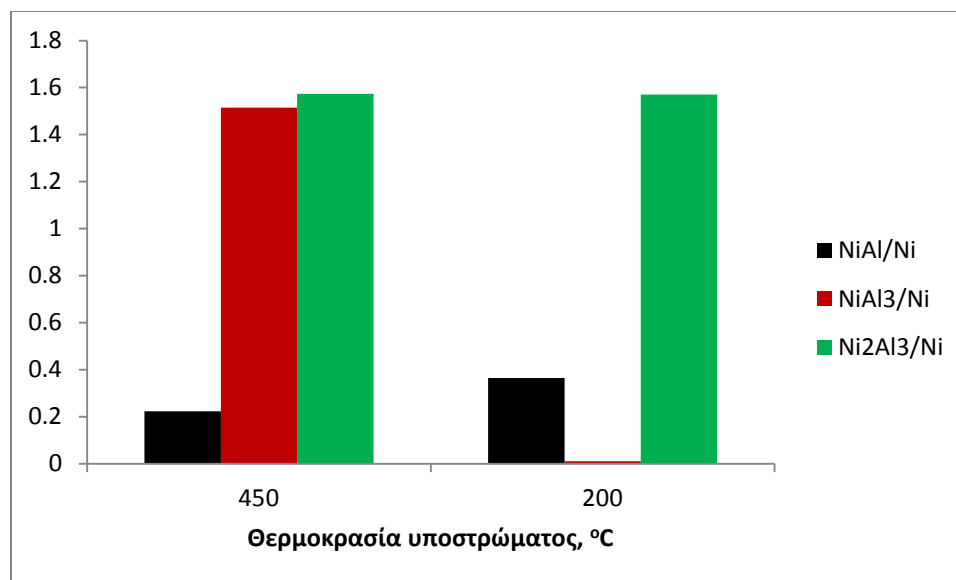
υποστρώματος 450 °C παρατηρείται παραμένον Al. Η φάση  $\text{NiAl}_3$  αυξάνει στην SUBTEM 9 (450 °C) εξαιτίας της παρουσίας του Al. Ένα μέρος του Al που παραμένει στην επιφάνεια αντιδρά με το Ni ή/και με την φάση  $\text{NiAl}$  δημιουργώντας την  $\text{NiAl}_3$ . Η απουσία  $\text{NiAl}_3$  στην SUBTEM 10 (200 °C) δείχνει πως αντιδρά όλη η ποσότητα του  $\text{NiAl}_3$  με το παραμένον Ni (αντίδραση στερεάς-υγρής φάσης) σχηματίζοντας τις ενώσεις  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Αυτό φαίνεται και από τον ποιοτικό υπολογισμό των σχετικών ποσοτήτων των ενδομεταλλικών ενώσεων (**Εικόνα III.62**) σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρόντα (Στην συγκεκριμένη περίπτωση ο υπολογισμός των λόγων των κορυφών XRD γίνεται ως προς την κορυφή του Ni, αφού το Al έχει αντιδράσει πλήρως στην επικάλυψη με θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C). Παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό  $\text{NiAl}$  στην επικάλυψη SUBTEM 10 (200 °C) σε σχέση με την SUBTEM 9 (450 °C). Η επικάλυψη SUBTEM 10 (200 °C) αποτελείται από 3 κύριες φάσεις  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}$  και Ni (**Εικόνα III.61**).

Συγκρίνοντας, λοιπόν, τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα της **Ενότητας III.8.1** φαίνεται πως η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος από τους 200 °C στους 450 °C, στην περίπτωση που δεν υπάρχει θερμική κατεργασία της σχηματιζόμενης επικάλυψης, δεν επηρεάζει τα ποσοστά των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  σε αντίθεση με τα αντίστοιχα στην περίπτωση που υπάρχει θερμική κατεργασία της επικάλυψης. Άρα η θερμική κατεργασία μπορεί να επηρεάσει τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων στην επικάλυψη.





**Εικόνα III.61** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των επικαλύψεων με θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό: 450°C (SUBTEM 9) και 200°C (SUBTEM 10).



**Εικόνα III.62** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Ni και NiAl<sub>3</sub>/Ni και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος πριν τον ψεκασμό, για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων (**Πίνακας 3.13**) δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Το πορώδες, η αντοχή πρόσφυσης και η επιφανειακή τραχύτητα παραμένουν σχεδόν σταθερά. Αυτό σημαίνει πως στην περίπτωση που πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία στην επικάλυψη, τότε η θερμοκρασία του υποστρώματος δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα κατά τη διαδικασία του θερμικού ψεκασμού, σε αντίθεση με την περίπτωση της απουσίας θερμικής επεξεργασίας όπου η  $\theta_{\text{υποστρώματος}} = 450^{\circ}\text{C}$  έδωσε σαφώς καλύτερη ποιότητα επικάλυψης από τις  $\theta = 200, 550, 600^{\circ}\text{C}$ , για απόσταση ψεκασμού 4.5 inch.

**Πίνακας 3.13:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Al:75-100  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ , 15 περάσματα}

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη            | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|----------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| SUBTEM 9<br>(450°C)  | 4 $\pm$ 0.4   | 29.5 $\pm$ 2          | 7.8 $\pm$ 0.8                        |
| SUBTEM 10<br>(200°C) | 3.8 $\pm$ 0.3 | 26 $\pm$ 3            | 8.5 $\pm$ 1.1                        |

Το χαμηλό πορώδες και η πολύ υψηλή αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης SUBTEM 2 (αρχικό μίγμα: 65.1%Ni + 34.9%Al, 100/D-10) της **Ενότητας III.3.8.1** καθιστά την θερμοκρασία του υποστρώματος στους 450 °C ιδανική θερμοκρασία προθέρμανσης για απόσταση ψεκασμού 4.5 inch και λόγο αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.52$ . Στην περίπτωση που εφαρμόζεται θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας της επικάλυψης, οι αντιδράσεις συνεχίζονται και μετά την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος στους 450 °C βοηθάει στον σχηματισμό περισσότερων ενδομεταλλικών ενώσεων, όμως μειώνεται η αντοχή πρόσφυσης, πιθανόν λόγω της ύπαρξης θυλάκων παραμένου Al με περίβλημα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### III.3.9 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης

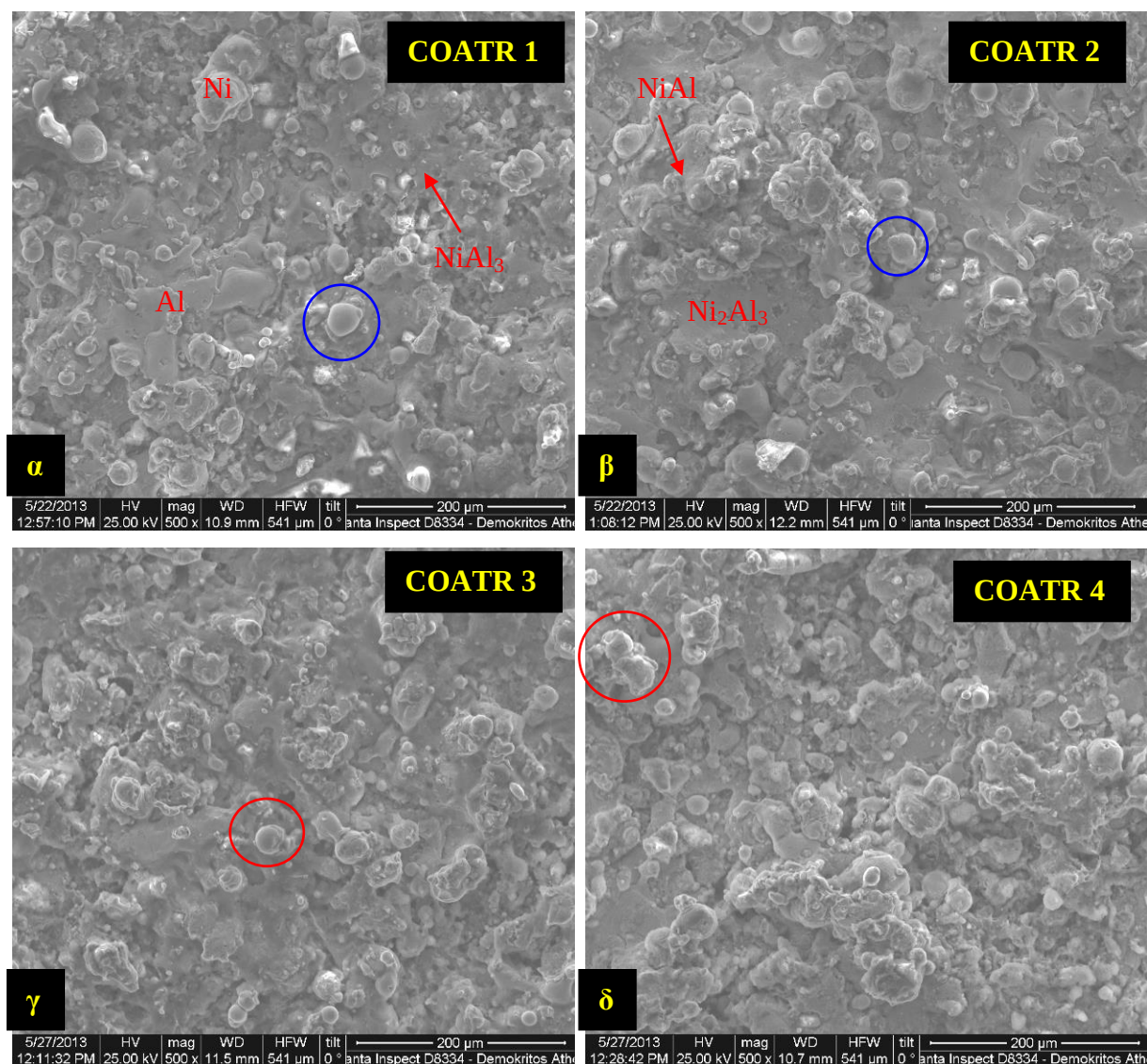
Η θερμοκρασία της φλόγας κατά τον ψεκασμό μπορεί να μην είναι αρκετή για την πλήρη αντίδραση όλων των σωματιδίων εξαιτίας του μικρού χρόνου παραμονής των σωματιδίων σε αυτήν. Ο δε χρόνος των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μετά την διαδικασία του SHS εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία. Έτσι μία περαιτέρω θερμική επεξεργασία της ήδη σχηματιζόμενης επικάλυψης κρίνεται απαραίτητη για την έναρξη μερικών αντιδράσεων και τη δημιουργία των NiAl και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ενδομεταλλικών ενώσεων. Οι επικαλύψεις των NiAl και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω συνδυασμού ιδιοτήτων όπως υψηλή

αντοχή και καλή αντίσταση σε οξείδωση και καλή αντίσταση στη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών και σχετικά χαμηλή πυκνότητα (ιδιότητες συγκρίσιμες με πολλών υπερκραμάτων Ni) [15, 16]. Στη συγκεκριμένη σειρά, η θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με τη φλόγα του όπλου. Μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού πραγματοποιήθηκε μια σειρά περασμάτων του όπλου από την ήδη ψεκασμένη επικάλυψη με σκοπό την περαιτέρω θέρμανση της επικάλυψης. Όσο αυξάνονται τα περάσματα του όπλου στην θερμική επεξεργασία τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία της επικάλυψης. Τρεις διαφορετικές σειρές μελετήθηκαν στην κατηγορία αυτή και οι παράμετροι των ψεκασμών δίνονται στον **Πίνακα 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου. Στην πρώτη σειρά ψεκασμών χρησιμοποιήθηκε κόνις Al λεπτόκοκκη 5-90μm με μηχανική λειοτρίβηση 10 min, απόσταση ψεκασμού 4.5 inch (11.4 cm), λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.56$  και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C. Στη δεύτερη σειρά χρησιμοποιήθηκε Al 75-100μm και μηχανική λειοτρίβηση 10 min κρατώντας τις συνθήκες ψεκασμού ίδιες με την 1<sup>η</sup> σειρά. Τέλος στην 3<sup>η</sup> σειρά το μόνο που τη διαφοροποιεί από την 2<sup>η</sup> σειρά είναι η αλλαγή της απόστασης ψεκασμού σε 2.5 inch (6.4 cm). Η μελέτη των τριών αυτών σειρών πραγματοποιήθηκε διότι σε προηγούμενη ενότητα (**III.3.7.3**) δείχθηκε πως με την χρήση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό η θερμοκρασία υποστρώματος δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της επικάλυψης όταν ακολουθεί το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας. Το ίδιο μπορεί να συμβεί και με άλλες παραμέτρους. Έτσι λοιπόν, επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές αποστάσεις ψεκασμού 2.5 και 4.5 inch και 2 κόνιες με διαφορετικό μέγεθος της κοκκομετρίας του Al (5-90 μm και 75-100 μm) για την μελέτη της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού.

Όλες οι σειρές της θερμικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν χωρίς παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό. Η απουσία της παροχής αέρα βοηθά την αύξηση της θερμοκρασίας στο τελείωμα της φλόγας, κάτι που είναι απαραίτητο για την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης αμέσως μετά τον θερμικό ψεκασμό. Η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης πραγματοποιείται αμέσως μετά τον θερμικό ψεκασμό. Εάν κατά τον θερμικό ψεκασμό υπήρχε παροχή αέρα τότε η διαδικασία αφαίρεσης του συστήματος παροχής αέρα (διότι καταστρέφεται εάν να παραμείνει χωρίς παροχή αέρα πάνω στο όπλο), είναι χρονοβόρα διαδικασία και θα προερχόταν μερική ψύξη της επικάλυψης. Σκοπός της θερμικής επεξεργασίας είναι να πραγματοποιείται πριν την πλήρη τήξη του Al.

**ΠΙ.3.9.1 Επίδραση θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης (Al: 5-90  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$  και θερμοκρασία υποστρώματος  $450^\circ\text{C}$ )**

Οι εικόνες των επιφανειών των τεσσάρων επικαλύψεων της σειράς αυτής (**Εικόνα ΠΙ.63 α-δ**) δείχνουν ότι αποτελούνται από πολλά άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια κυρίως Ni (μπλε κύκλοι). Τα σχηματιζόμενα splat του  $\text{NiAl}_3$  που παρατηρούνται στην επιφάνεια (α) δείχνουν να αντιδρούν με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας με τις επιφάνειες των άτηκτων σωματιδίων του Ni. Η θερμοκρασία της επικάλυψης φαίνεται να μην υπερβαίνει τους  $1200^\circ\text{C}$  αφού τα σωματίδια του Ni ( $\theta_{\text{τήξης Ni: } 1455^\circ\text{C}}$ ) δεν δείχνουν να τήκονται με την θερμική επεξεργασία. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που φαίνονται στην **Εικόνα ΠΙ.63** δίνονται βάση στοιχειακής και ποσοτικής ανάλυσης EDS.



**Εικόνα III.63** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα - COATR 1, β) 5 περάσματα - COATR 2, γ) 10 περάσματα - COATR 3 και δ) 15 περάσματα - COATR 4. (αρχικό μίγμα κόνεων: 65.1%κ.β. Ni, 34.9% κ.β. Al).

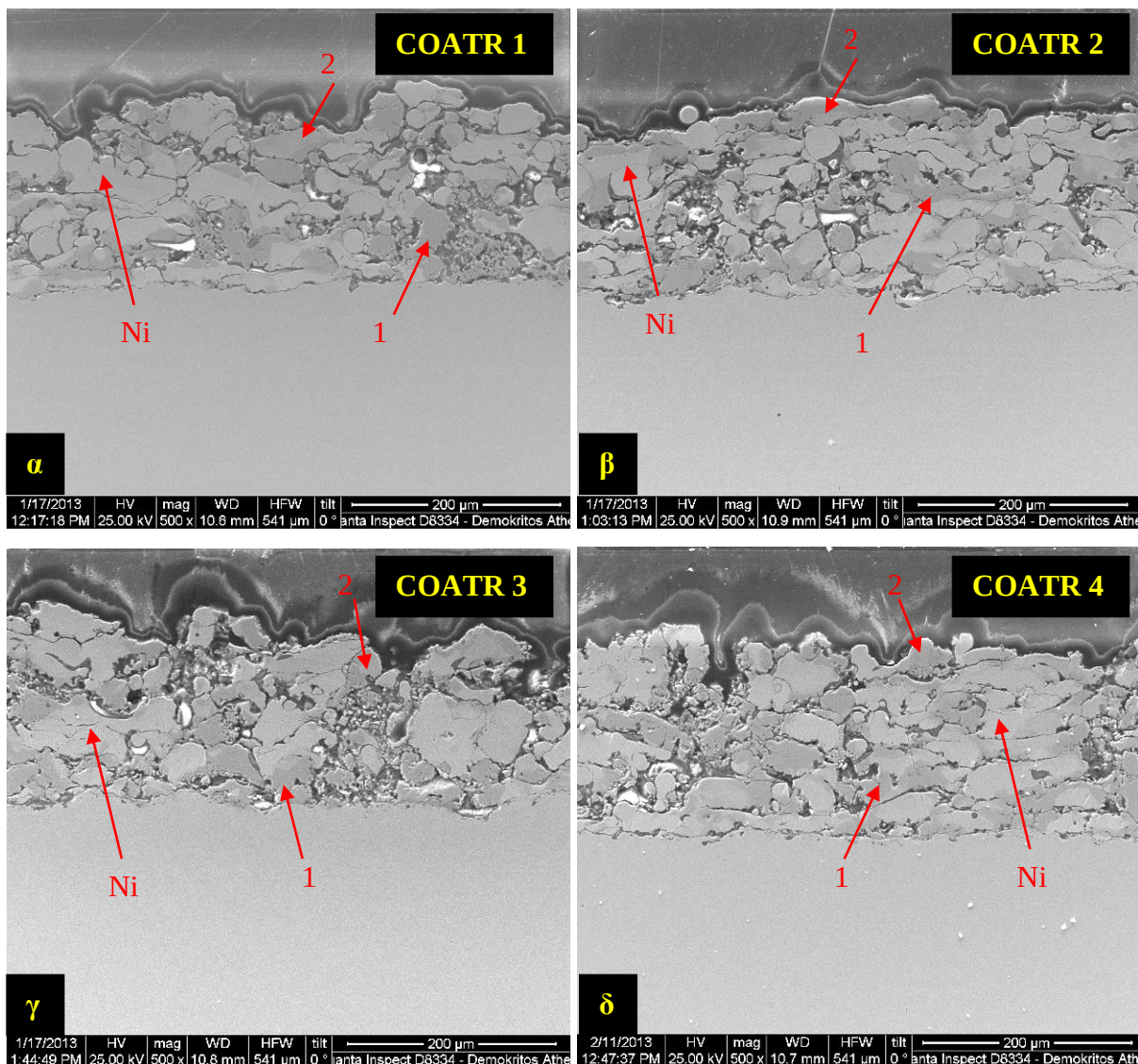
Μπλε κύκλοι: άτηκτα σωματίδια

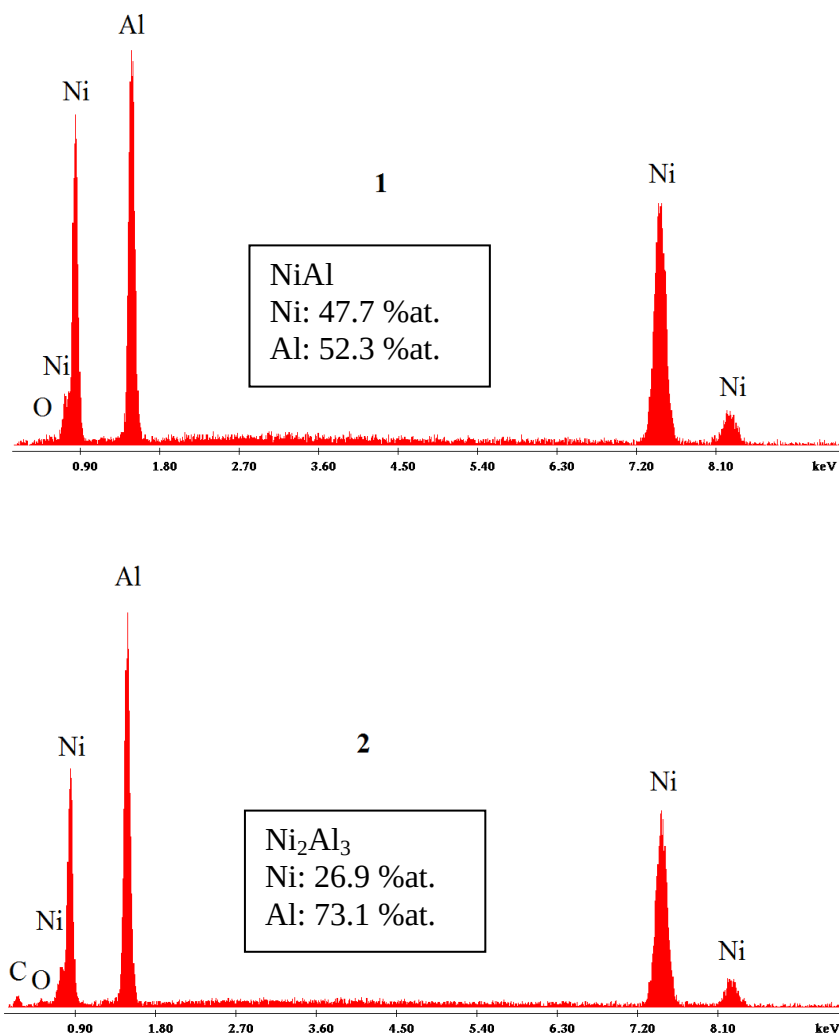
Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων (**Εικόνα III.64**) αποδεικνύουν τον παραπάνω ισχυρισμό για την θερμοκρασία της επικάλυψης. Η αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας δεν επιτρέπει τη θερμοκρασία της επικάλυψης να υπερβεί τους 1200 °C για ψεκασμό διάρκειας 1 min [112]. Επιπλέον, κατά τον θερμικό ψεκασμό, το Al εν μέρει τήκεται και μεγάλη ποσότητά του εξαχνώνεται διότι τα μικρά σωματίδια του Al (<50 μm) εξαχνώνονται



### Κεφάλαιο 3

εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της φλόγας και του χαμηλού σημείου τήξης του ( $660^{\circ}\text{C}$ ). Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων δείχνουν πως όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν μεγάλο πορώδες και το μεγαλύτερο μέρος της δομής τους αποτελείται από άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια του Ni, δείχνοντας πως οι επικαλύψεις δεν είναι αποδεκτές. Οι γκρι περιοχές στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.64, α-δ**) που αντιστοιχούν στις σχηματιζόμενες ενδομεταλλικές ενώσεις δείχνουν να αυξάνονται με την αύξηση των περασμάτων κατά την θερμική επεξεργασία. Το Al φαίνεται να απουσιάζει από τις επικαλύψεις μετά την θερμική επεξεργασία, αλλά αυτή η παρατήρηση θα διερευνηθεί περαιτέρω με περιθλασιομετρία.





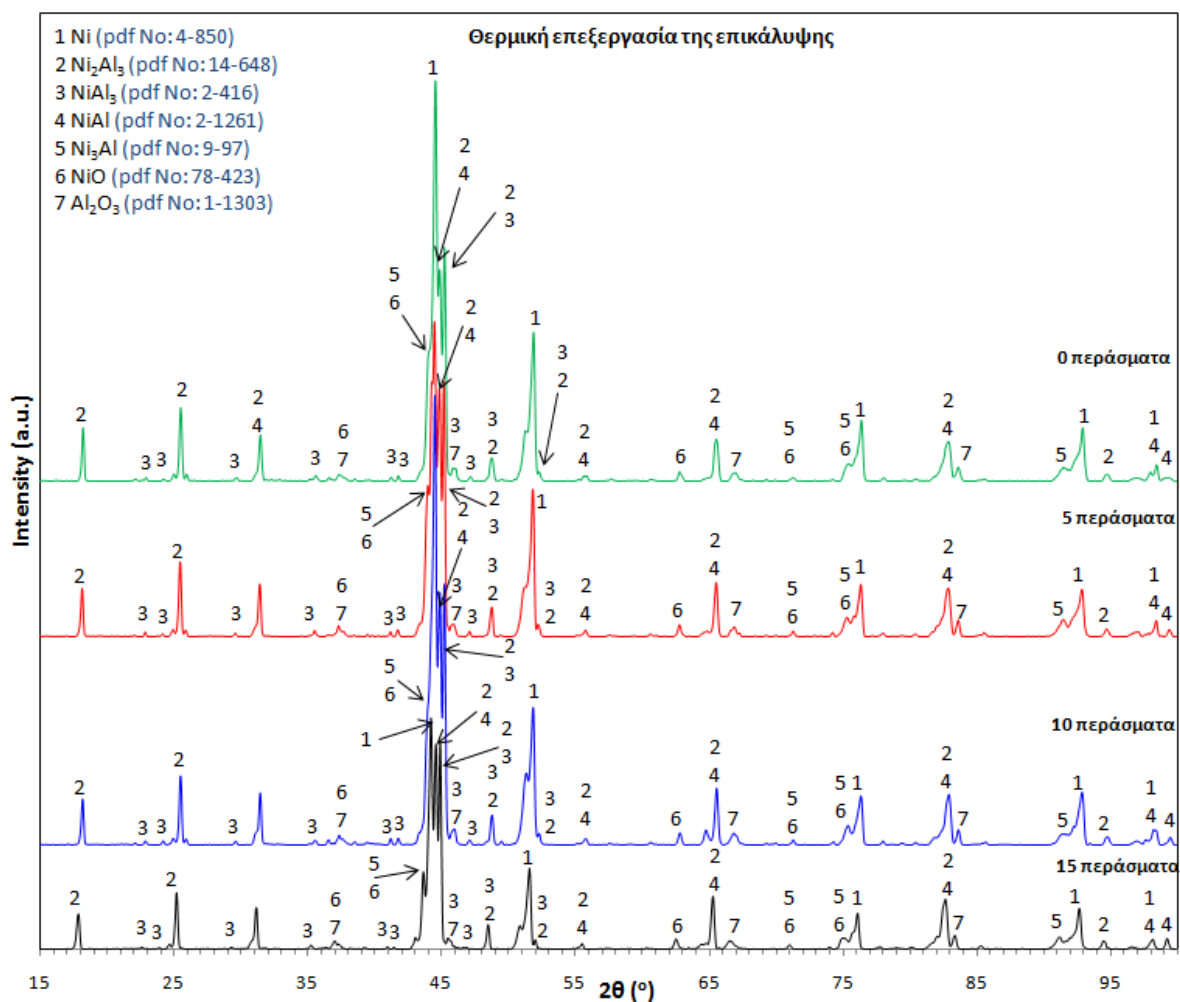
**Εικόνα III.64** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα - COATR 1, β) 5 περάσματα - COATR 2, γ) 10 περάσματα - COATR 3, δ) 15 περάσματα - COATR 4 και στοιχειακή-ποσοτική ανάλυση των σημείων 1&2.

Τα διαγράμματα XRD των επικαλύψεων (**Εικόνα III.65**) δείχνουν την παρουσία των φάσεων Ni, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, NiO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αποδεικνύεται λοιπόν ότι δεν υπάρχει Al σε καμία από τις 4 επικαλύψεις, γεγονός που σημαίνει πως το ποσοστό που δεν έχει εξαχρωθεί έχει αντιδράσει πλήρως με ένα μέρος από το Ni. Το Ni από την άλλη δείχνει να

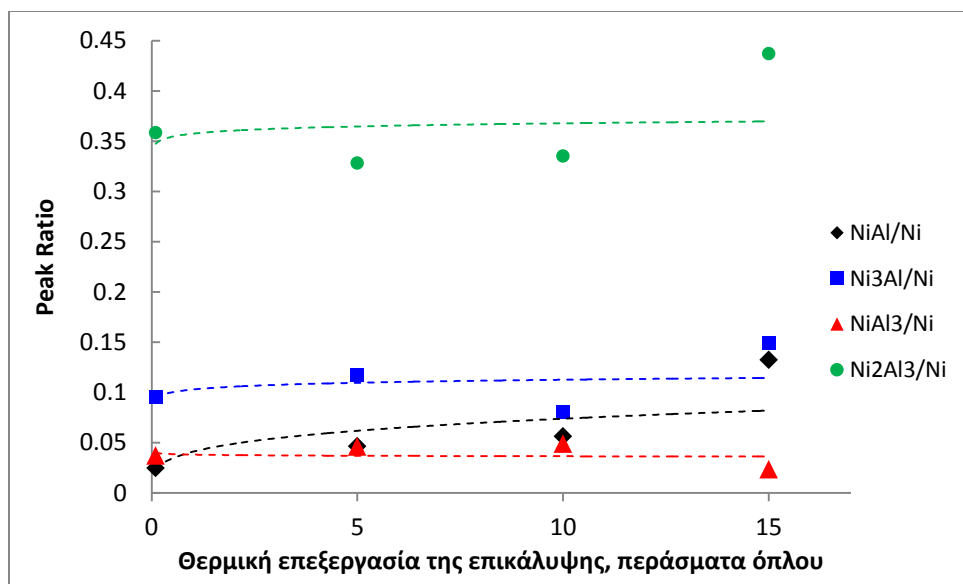


μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της επικάλυψης οδηγώντας σε αύξηση των ποσοστών των ενδομεταλλικών ενώσεων.

Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή της έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το Ni στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.66**) φαίνεται πως με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας στα 15 περάσματα αυξάνει και το ποσοστό των NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al ενώ το NiAl<sub>3</sub> μειώνεται. Παρατηρείται μία αντίδραση στερεάς-στερεάς φάσης μεταξύ του Ni και του NiAl<sub>3</sub>. Άρα υποδεικνύεται πως η χρήση της θερμικής επεξεργασίας αυξάνει την συγκέντρωση των ενδομεταλλικών ενώσεων στην μάζα της επικάλυψης.



**Εικόνα III.65** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με αύξηση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης (αριθμός περασμάτων όπλου ψεκασμού).



**Εικόνα III.66** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (αριθμός περασμάτων όπλου ψεκασμού), για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι ιδιότητες των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.14**. Είναι φανερό πως το πορώδες είναι εξαιρετικά μεγάλο, όπως φαίνεται και στις κάθετες τομές. Δεν υπάρχει ενιαία επικάλυψη αφού τα σωματίδια ξεχωρίζουν μεταξύ τους και είναι εύλογο πως η αντοχή πρόσφυσης θα είναι εξαιρετικά μειωμένη. Τέλος η τραχύτητα είναι σχετικά χαμηλή εξαιτίας της απουσίας του Al και της εκτεταμένης παρουσίας σφαιρικών σωματιδίων του Ni.

**Πίνακας 3.14:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. { Al: 5-90  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}}=450\text{ }^\circ\text{C}$  }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                 | Πορώδες, %   | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|---------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------------------|
| COATR 1<br>(0 περάσματα)  | 13 $\pm$ 1.5 | 16 $\pm$ 3            | 5 $\pm$ 0.7                          |
| COATR 2<br>(5 περάσματα)  | 10 $\pm$ 1.2 | 13.5 $\pm$ 3          | 5.3 $\pm$ 0.6                        |
| COATR 3<br>(10 περάσματα) | 10 $\pm$ 1.6 | 17.5 $\pm$ 2          | 6 $\pm$ 0.7                          |
| COATR 4<br>(15 περάσματα) | 11 $\pm$ 1.5 | 19 $\pm$ 2            | 6.7 $\pm$ 0.5                        |

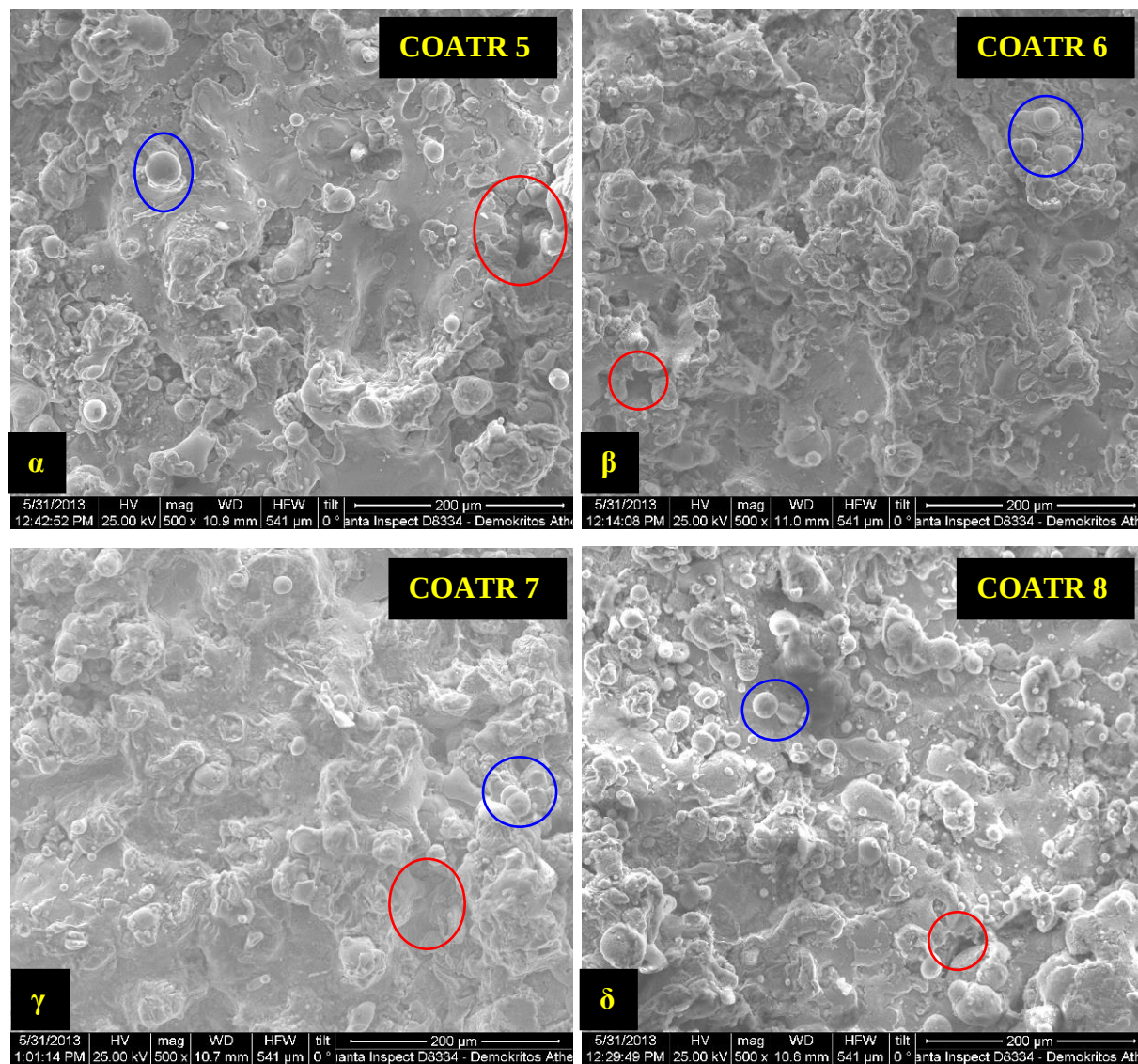
Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η χρήση της πούδρας του Al με κοκκομετρία 5-90  $\mu\text{m}$  είναι εξαιρετικά μικρή καθώς το πορώδες των επικαλύψεων είναι πολύ υψηλό και η αντοχή πρόσφυσης πολύ χαμηλή (παρά την επιταχυνόμενη αύξηση της έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων με την αύξηση των περασμάτων του όπλου. Οι παραγόμενες επικαλύψεις στην περίπτωση αυτή δεν είναι αποδεκτές.

### III.3.9.2 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης (Al: 75-100 $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 $^\circ\text{C}$ )

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες ψεκασμού με την προηγούμενη ενότητα αλλάζοντας μόνο την κοκκομετρία της κόλλας του Al στο αρχικό μίγμα. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, η κόλλας Al είχε κοκκομετρία 75-100  $\mu\text{m}$  και διενεργήθηκε και πάλι λειοτρίβηση του αρχικού μίγματος για 10 min. Τα περάσματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη σειρά είναι 0, 10, 15 και 20. Η μορφολογία των επιφανειών (Εικόνα III.67, α-δ) δεν αλλάζει σημαντικά με την αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας ενώ

### Κεφάλαιο 3

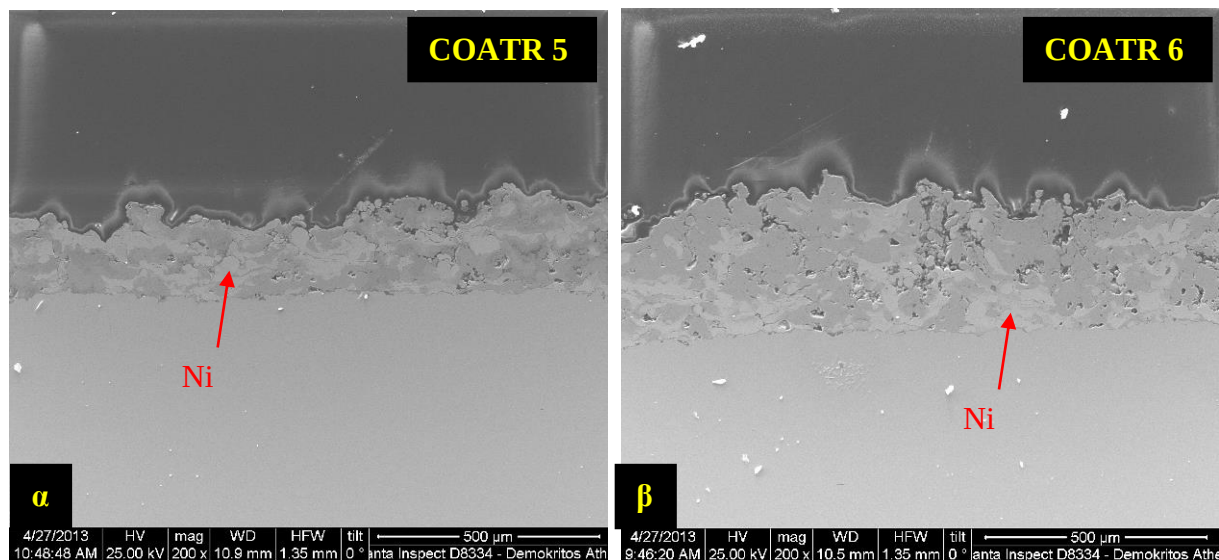
παρατηρούνται άτηκτα σωματίδια (μπλε κύκλοι) και στις τέσσερις επικαλύψεις. Η αλληλοεπικάλυψη των splat είναι ομοιόμορφη και το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) δείχνει χαμηλό.



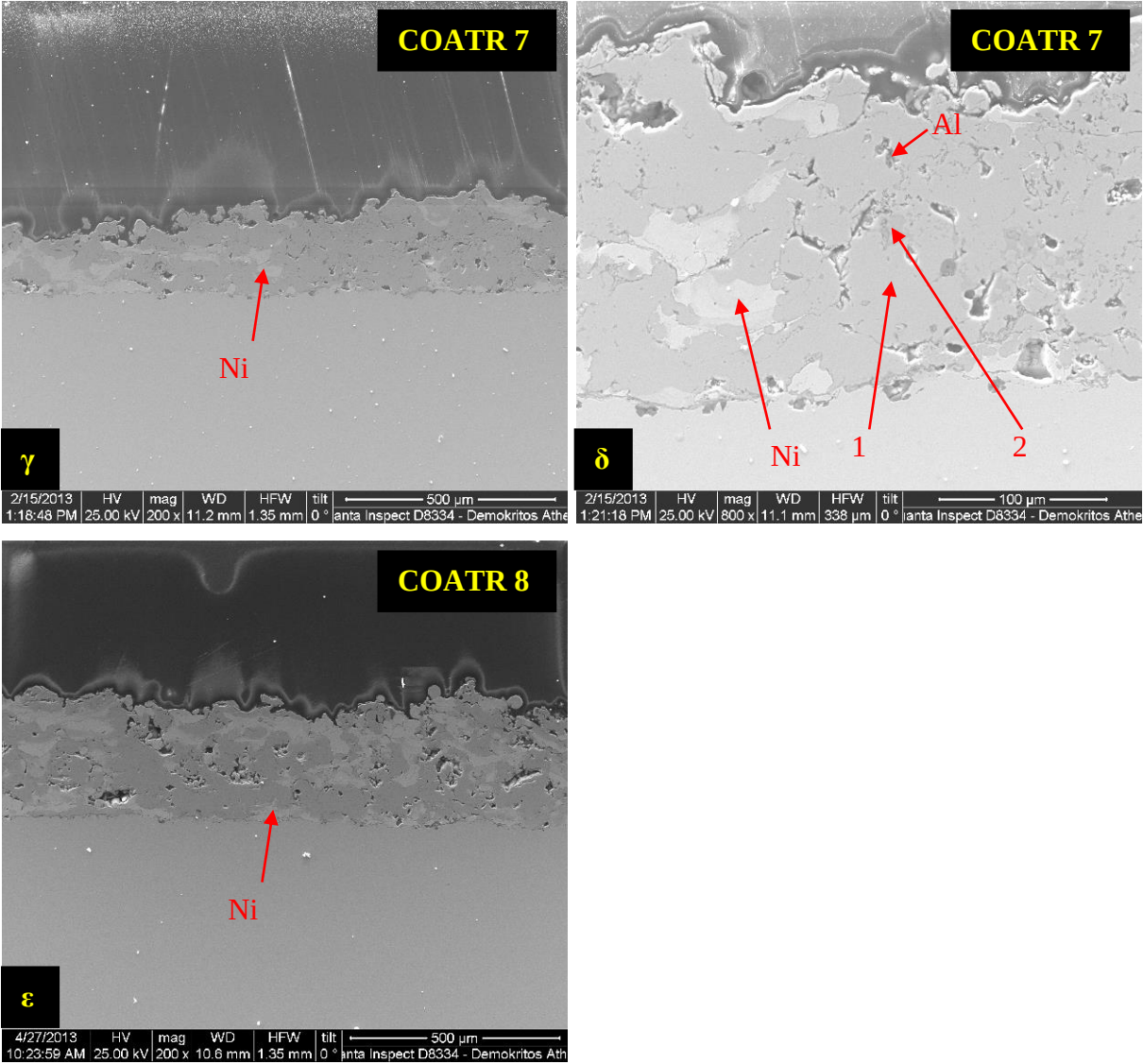
**Εικόνα III.67** Μικροφωτογραφίες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα – COATR 5, β) 10 περάσματα – COATR 6, γ) 15 περάσματα – COATR 7 και δ) 20 περάσματα – COATR 8. Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια

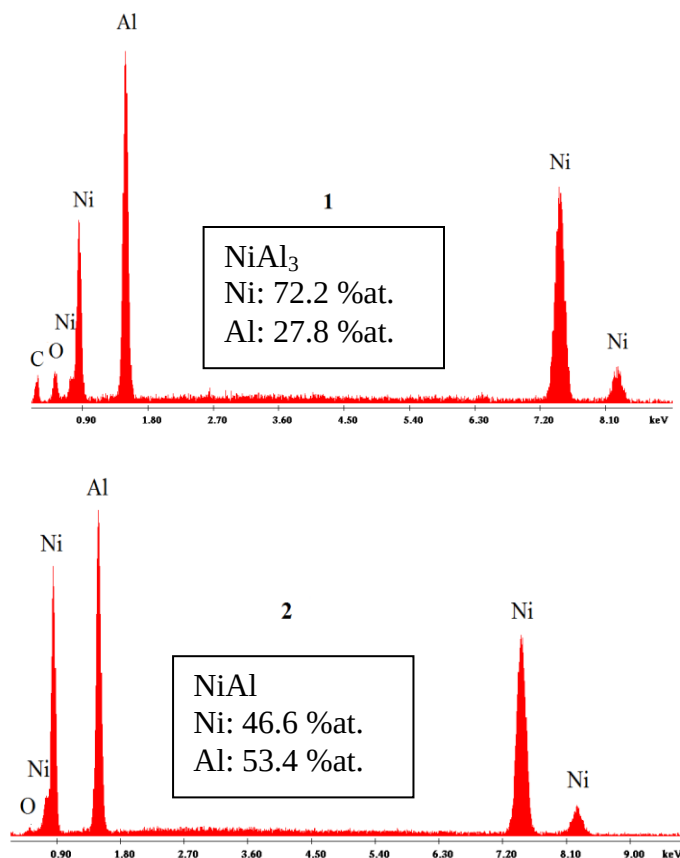
Η μελέτη των κάθετων τομών των επιφανειών (**Εικόνα III.68**) επιβεβαιώνει την αύξηση και εντατικοποίηση των αντιδράσεων με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας. Το ποσοστό του Ni μειώνεται δραματικά στις 3 πρώτες επικαλύψεις (**Εικόνα III.68, α-γ**) μέχρι τα 15 περάσματα της θερμικής επεξεργασίας. Αυτό σημαίνει πως η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι εκείνη τη στιγμή (των 15 περασμάτων, **Εικόνα III.68, γ και δ**) επιτρέπει την αντίδραση του Ni με τις γειτονικές ενδομεταλλικές ενώσεις εξαιτίας της κατάλληλης θερμοκρασίας που έχει αναπτυχθεί. Μάλιστα στην επικάλυψη των 15 περασμάτων φαίνεται πως η επικάλυψη αποτελείται σχεδόν στο 95% της μάζας της (υπολογισμένο με image analysis) από ενδομεταλλικές ενώσεις.

Η στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση EDS (**Εικόνα III.68, 1-2**) της 3<sup>ης</sup> επικάλυψης με 15 περάσματα όπλου (**Εικόνα III.68, δ**) δείχνει την ύπαρξη των φάσεων NiAl και NiAl<sub>3</sub>. Το ποσοστό του Ni είναι εξαιρετικά μικρό. Σίγουρα η θερμική επεξεργασία των 15 περασμάτων ενισχύει πραγματικά τη σειρά των αντιδράσεων στην επικάλυψη και μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού.









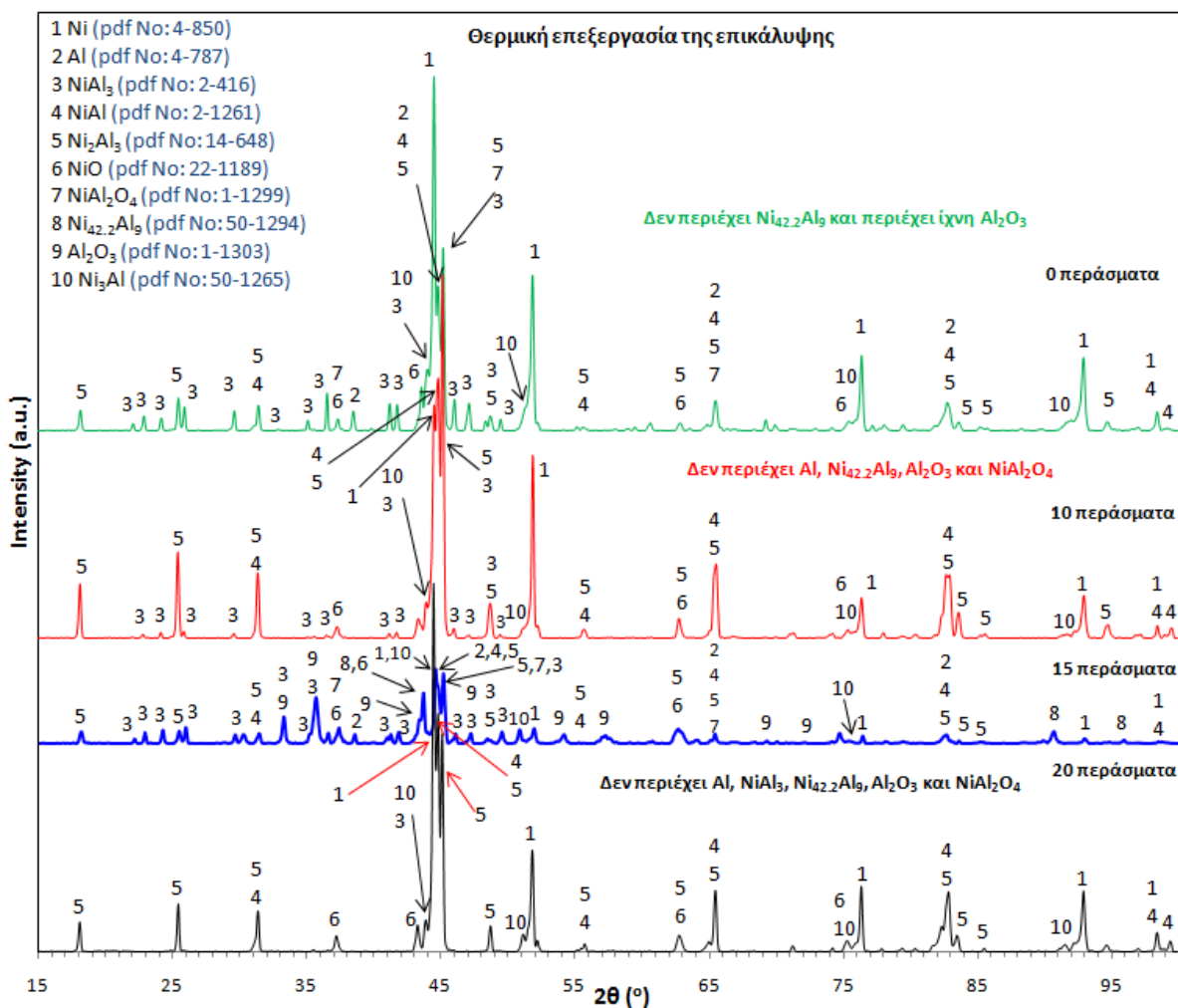
**Εικόνα III.68** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα – COATR 5, β) 10 περάσματα – COATR 6, γ) 15 περάσματα – COATR 7, δ) μεγέθυνσή της (γ), ε) 20 περάσματα – COATR 8 και στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1 & 2 (Εικόνα δ).

Τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων-X (**Εικόνα III.69**) δείχνουν πως η επικάλυψη COATR 5 (0 περάσματα) αποτελείται από τις φάσεις Ni, Al, NiAl<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ίχνη από Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al. Η επικάλυψη COATR 6 (10 περάσματα θερμικής επεξεργασίας) δεν περιέχει τη φάση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σύγκριση με την επικάλυψη COATR 5 (χωρίς θερμική επεξεργασία). Στην επικάλυψη COATR 7 (15 περάσματα θερμικής επεξεργασίας) εμφανίζονται όλες οι φάσεις Ni, Al, NiAl<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>42.2</sub>Al<sub>9</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al, ενώ η COATR 8 (20 περάσματα θερμικής επεξεργασίας) παρουσιάζει έλλειψη των φάσεων Al (απουσία ή σημαντική μείωση), NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>42.2</sub>Al<sub>9</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή της έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> σε σχέση πάντα

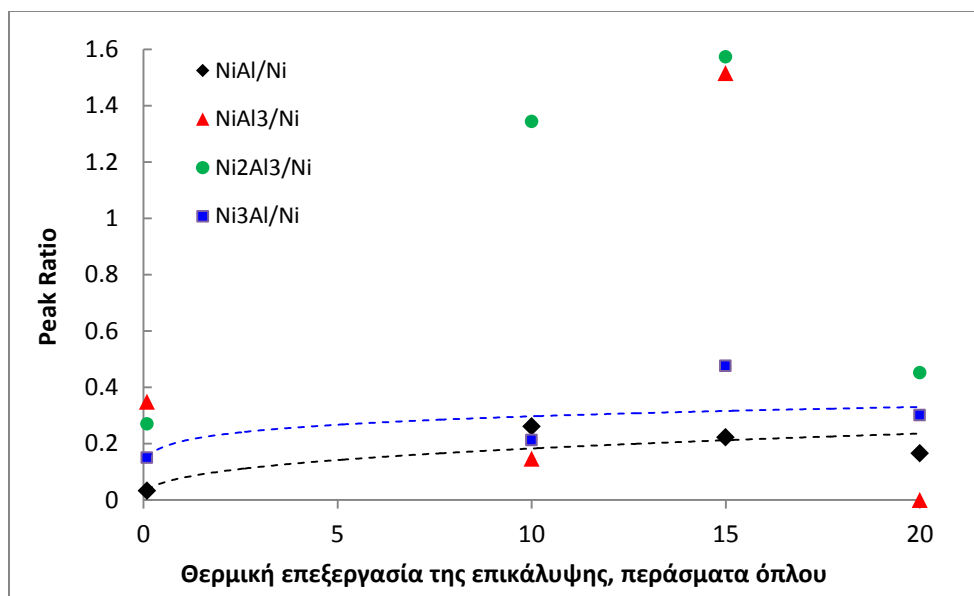
με ένα από τα αντιδρόντα (όπως με το Ni στην παρούσα περίπτωση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.70**), φαίνεται πως με την έναρξη της θερμικής επεξεργασίας στα 10 περάσματα μειώνεται η φάση  $\text{NiAl}_3$  και αυξάνεται το ποσοστό της ένωσης  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (σημαντικά) και της  $\text{NiAl}$ . Αυτό σημαίνει πως η θερμοκρασία της επικάλυψης είναι κατάλληλη για το σχηματισμό της ένωσης  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  από την αντίδραση του Ni με τη φάση  $\text{NiAl}_3$ . Με την περαιτέρω αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας από 10 σε 20 παρατηρείται μία μείωση στο ποσοστό της ένωσης  $\text{NiAl}_3$  και μία μικρή αύξηση των φάσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (ελάχιστη αύξηση). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας κατά την θερμική κατεργασία (περισσότερα περάσματα του όπλου από την επικάλυψη οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας της ίδιας της επικάλυψης). Έτσι στην επικάλυψη COATR 8 με θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων φαίνεται πως έχει αντιδράσει όλο το ποσοστό της  $\text{NiAl}_3$  με το παραμένον Ni σχηματίζοντας τις φάσεις  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Η επικάλυψη COATR 7 (15 περάσματα του όπλου δεν μπορεί να ληφθεί υπόψιν εξ'ολοκλήρου ως σειρά με τις υπόλοιπες επικαλύψεις διότι πραγματοποιήθηκε κάτω από διαφορετικές συνθήκες εξαιτίας τεχνικού προβλήματος του όπλου. Κατά τον ψεκασμό η θερμοκρασία του όπλου αυξήθηκε απότομα γεγονός που είναι φανερό και στα διαγράμματα του XRD. Η απουσία του Al και η απότομη αύξηση της ένωσης  $\text{NiAl}_3$  δείχνει πόσο δραστικά μπορεί να αλλάξει η απόδοση της  $\text{NiAl}_3$  κάτω από αυτές τις συνθήκες.



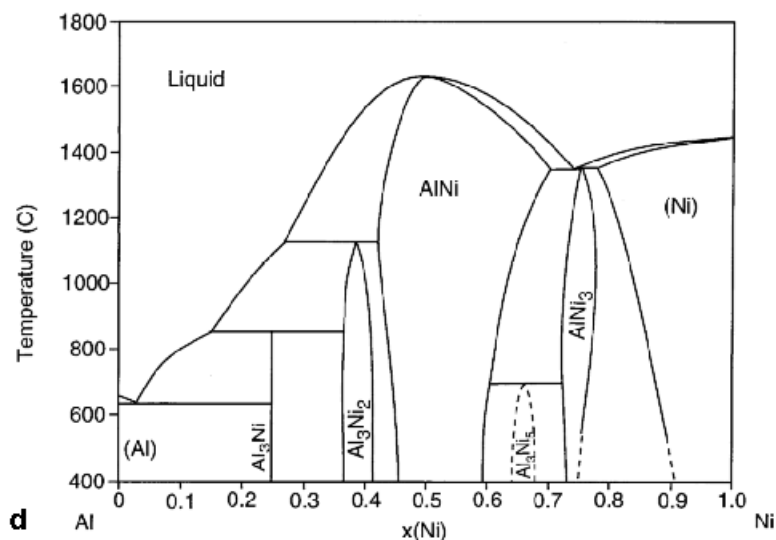


**Εικόνα III.69** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για: 0 περάσματα –COATR 5, 10 περάσματα –COATR 6, 15 περάσματα –COATR 7 και 20 περάσματα –COATR 8.



**Εικόνα III.70** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (αριθμός περασμάτων όπλου ψεκασμού), για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

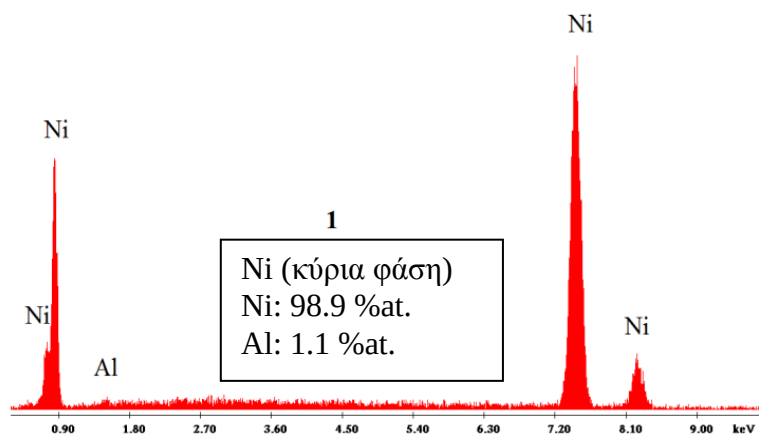
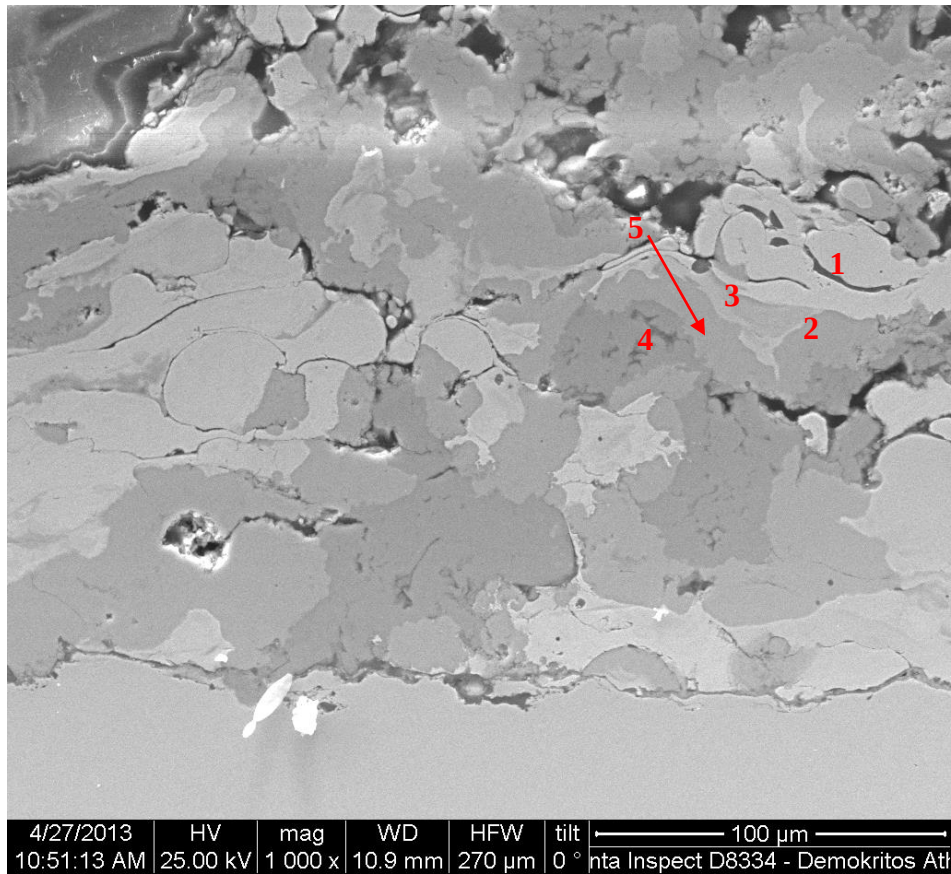
Μελετώντας προσεκτικότερα τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων για παράδειγμα στην 1<sup>η</sup> επικάλυψη (**Εικόνα III.71**) παρατηρείται μία σειρά από στρώματα που δείχνει την εξέλιξη των αντιδράσεων. Ο πιθανός μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα εξετάστηκε και σε προηγούμενη ενότητα (**III.3.8.1**). Με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης EDS (**Εικόνα III.71, 1-5**) φαίνεται πως όταν σωματίδια του Al και του Ni έρθουν σε επαφή μεταξύ τους και αποκτήσουν την κατάλληλη ενέργεια αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας ενδομεταλλικές ενώσεις. Στις παραγόμενες επικαλύψεις μπορούν να συμβούν όλες οι πιθανές αντιδράσεις ανάλογα με τον λόγο συγκεντρώσεων ανά περιοχή και την θερμοκρασία της επικάλυψης (**Σχήμα 3.6**).



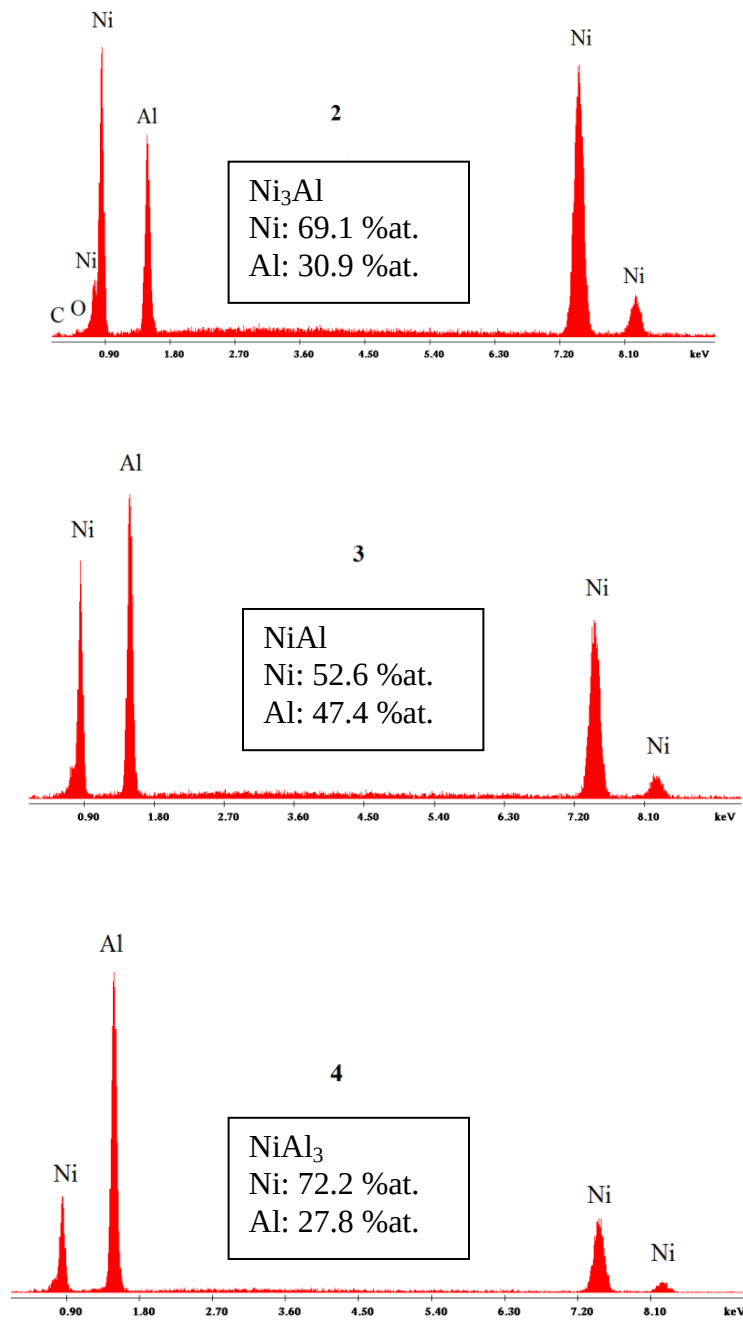
**Σχήμα 3.6** Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ni-Al [200]

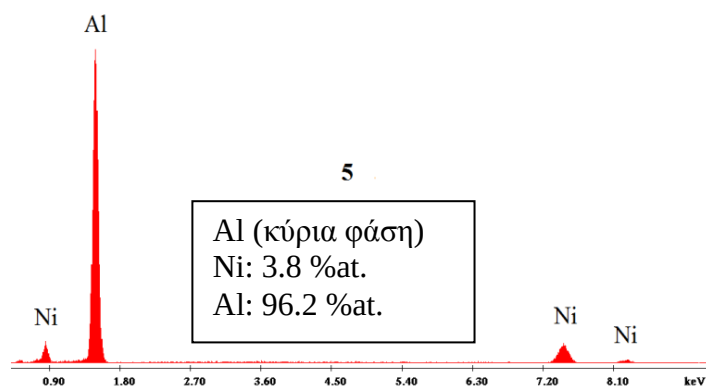
Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και η στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS (**Εικόνα III.71**) δείχνουν πως γύρω από το σωματίδιο του Al (**Σημείο 5**) σχηματίζονται διαφορετικοί δακτύλιοι συγκεντρώσεων των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl<sub>3</sub> (**Σημείο 4**), έπειτα Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ή/και NiAl (**Σημείο 3**) και πλησιάζοντας σε περιοχές πλούσιες σε Ni (**Σημείο 1**) σχηματίζεται η ένωση Ni<sub>3</sub>Al (**Σημείο 2**). Στην πραγματικότητα η εικόνα του SEM (**Εικόνα III.71**) είναι μία στατική εικόνα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των επικαλύψεων κατά τη διάρκεια του χρόνου, όταν εξακολουθεί να υπάρχει κατάλληλη θερμοκρασία για αυτές τις αντιδράσεις. Στην πραγματικότητα δείχνει πώς οι σχηματιζόμενες ενδομεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται κοντά στα σωματίδια του Al είναι πλούσιες σε Al ενώ όσο απομακρύνονται από αυτά (πλησιάζοντας τα σωματίδια του Ni) γίνονται ενώσεις πλούσιες σε Ni.

### Κεφάλαιο 3



### Κεφάλαιο 3





**Εικόνα III.71** Μικροφωτογραφίες SEM της κάθετης τομής της επικάλυψης χωρίς θερμική επεξεργασία (COATR 5) μετά τον ψεκασμό και στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1-5.

Οι ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.15** και τα συγκριτικά διαγράμματα που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα φαίνονται στην **Εικόνα III.72**. Παρατηρείται πως το πορώδες της επικάλυψης αυξάνεται με την αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας, εξαιρώντας 15 περάσματα (όπου ο ψεκασμός πραγματοποιήθηκε σε διαφορετική θερμοκρασία της φλόγας εξαιτίας τεχνικού προβλήματος) που παρατηρείται μία μικρή μείωση.

Από την άλλη, η αντοχή πρόσφυσης μειώνεται με την αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης σε συμβατότητα με την αντίστοιχη αύξηση του πορώδους. Όμως, παρουσιάζει απότομη αύξηση στην επικάλυψη COATR 8 με θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων, όπου παρατηρείται το ίδιο ποσοστό της συγκέντρωσης του Ni με την 2<sup>η</sup> επικάλυψη (COATR 6-10 περάσματα), μόνο που στην COATR 8 είναι μειωμένο το ποσοστό των φάσεων  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{NiAl}$ .

Η αντοχή πρόσφυσης αυξάνεται στην επικάλυψη COATR 8, διότι σύμφωνα με τις μικροδομές των κάθετων τομών (**Εικόνα III.68**), το Ni είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας και σχηματίζει ισχυρή πρόσφυση με το υπόστρωμα ωστενιτικού (δηλ. πλούσιου σε Ni) ανοξειδωτού χάλυβα.

Τέλος η θερμική επεξεργασία εξομαλύνει τις επιφανειακές ανωμαλίες και τα κενά που υπάρχουν στα προηγούμενως εναποτιθέμενα στρώματα, μειώνοντας την επιφανειακή τραχύτητα

### Κεφάλαιο 3

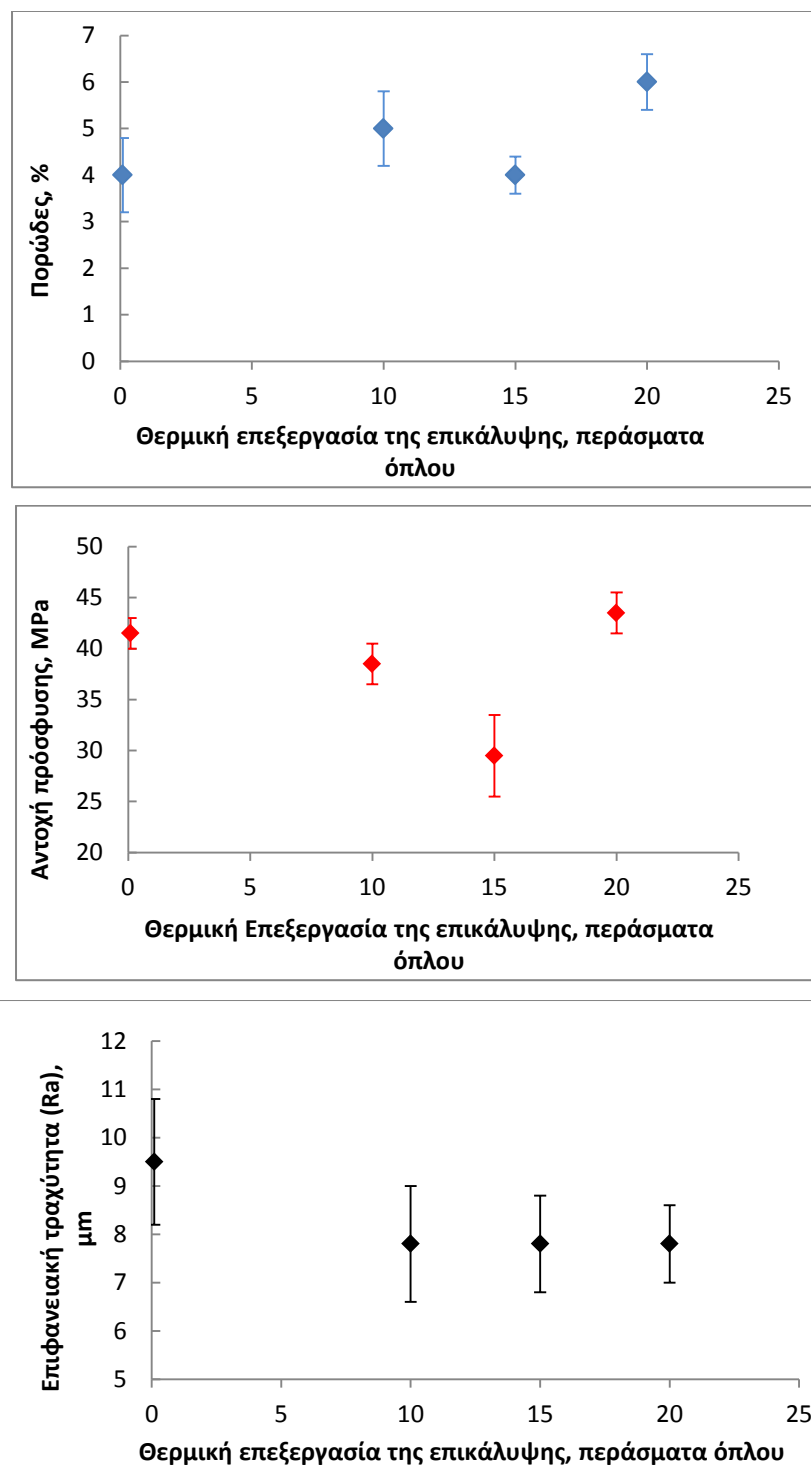
των επικαλύψεων όπου στη συνέχεια διατηρείται σταθερή με την αύξηση των περασμάτων του θερμικού ψεκασμού.

**Πίνακας 3.15:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}}=450\text{ }^\circ\text{C}$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                 | Πορώδες, %  | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|---------------------------|-------------|-----------------------|--------------------------------------|
| COATR 5<br>(0 περάσματα)  | 4 $\pm$ 0.8 | 41.5 $\pm$ 1.5        | 8.5 $\pm$ 1.3                        |
| COATR 6<br>(10 περάσματα) | 5 $\pm$ 0.8 | 38.5 $\pm$ 2          | 7.8 $\pm$ 1.2                        |
| COATR 7<br>(15 περάσματα) | 4 $\pm$ 0.4 | 29.5 $\pm$ 4          | 7.8 $\pm$ 1                          |
| COATR 8<br>(20 περάσματα) | 6 $\pm$ 0.6 | 43.5 $\pm$ 2          | 7.8 $\pm$ 0.8                        |

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.72** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων συναρτήσει της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης για: 0 περάσματα, 10 περάσματα, 15 περάσματα και 20 περάσματα του όπλου ψεκασμού.



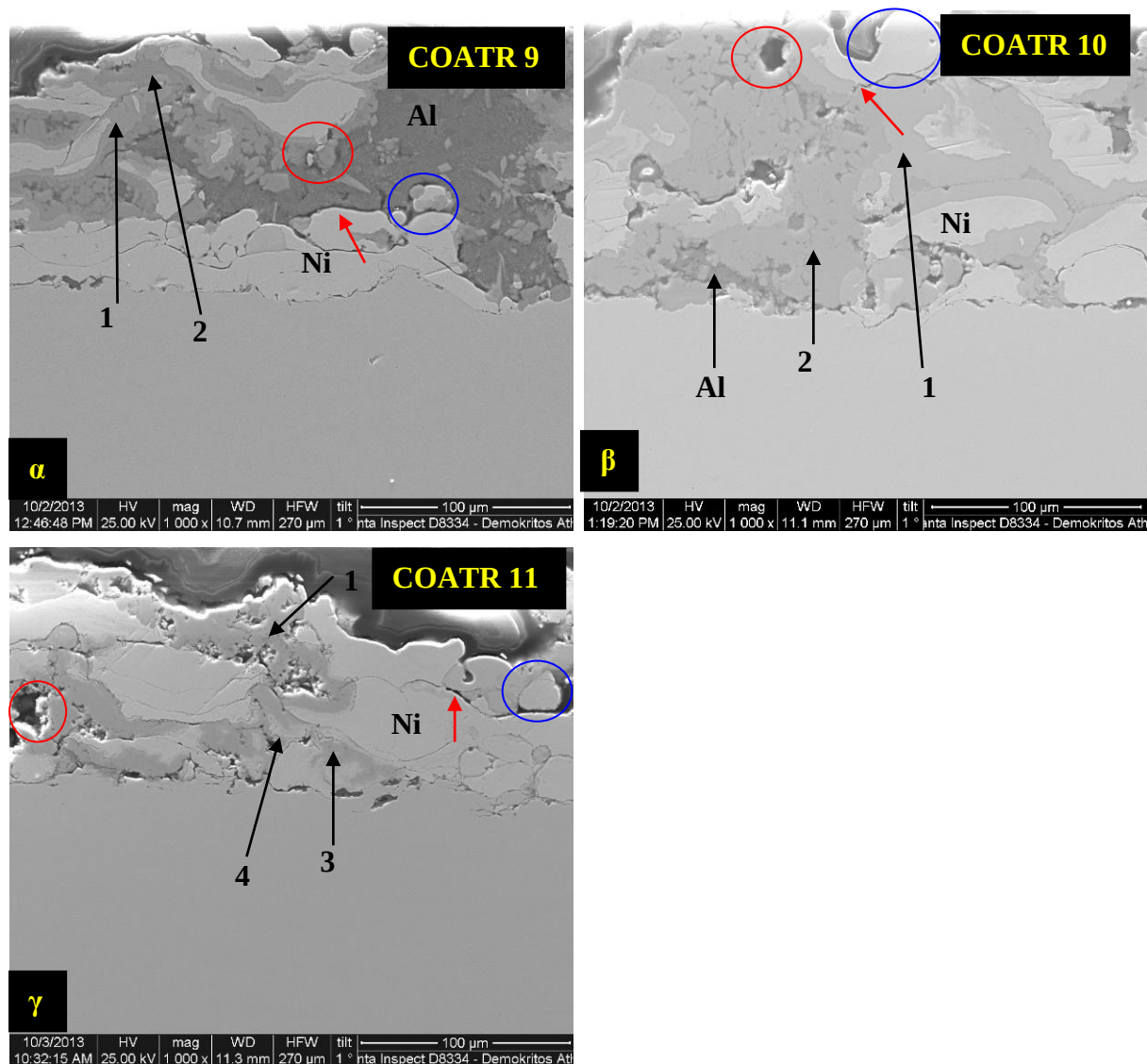
Σε σύγκριση, λοιπόν, με την προηγούμενη ενότητα (III.9.1) όπου η χρήση της πούδρας του Al με κοκκομετρία 5-90  $\mu\text{m}$  κρίνεται εξαιρετικά μικρή για την συγκεκριμένη μέθοδο (εξαιτίας της εξάχνωσης του Al) και το πορώδες των επικαλύψεων είναι πολύ μεγάλο ενώ η αντοχή πρόσφυσης βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, διαπιστώνεται πως η κοκκομετρία του Al στα επίπεδα 75-100  $\mu\text{m}$  βοηθάει στην παραγωγή επικαλύψεων με καλή συνοχή, σχετικά χαμηλό πορώδες και υψηλή αντοχή πρόσφυσης. Σε αυτήν την περίπτωση η θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων του όπλου, οδήγησε σε καλύτερη ποιότητα επικαλύψεων, διότι αυξάνει τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (με ταυτόχρονη εξάλειψη της ένωσης  $\text{NiAl}_3$ ), ενώ η αντοχή πρόσφυσης παραμένει υψηλή ακόμη και με την αύξηση του πορώδους. Τέλος η θερμική επεξεργασία μειώνει και την επιφανειακή τραχύτητα.

### **III.3.9.3 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της (Al: 75-100 $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 2.5 inch απόσταση ψεκασμού, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450°C)**

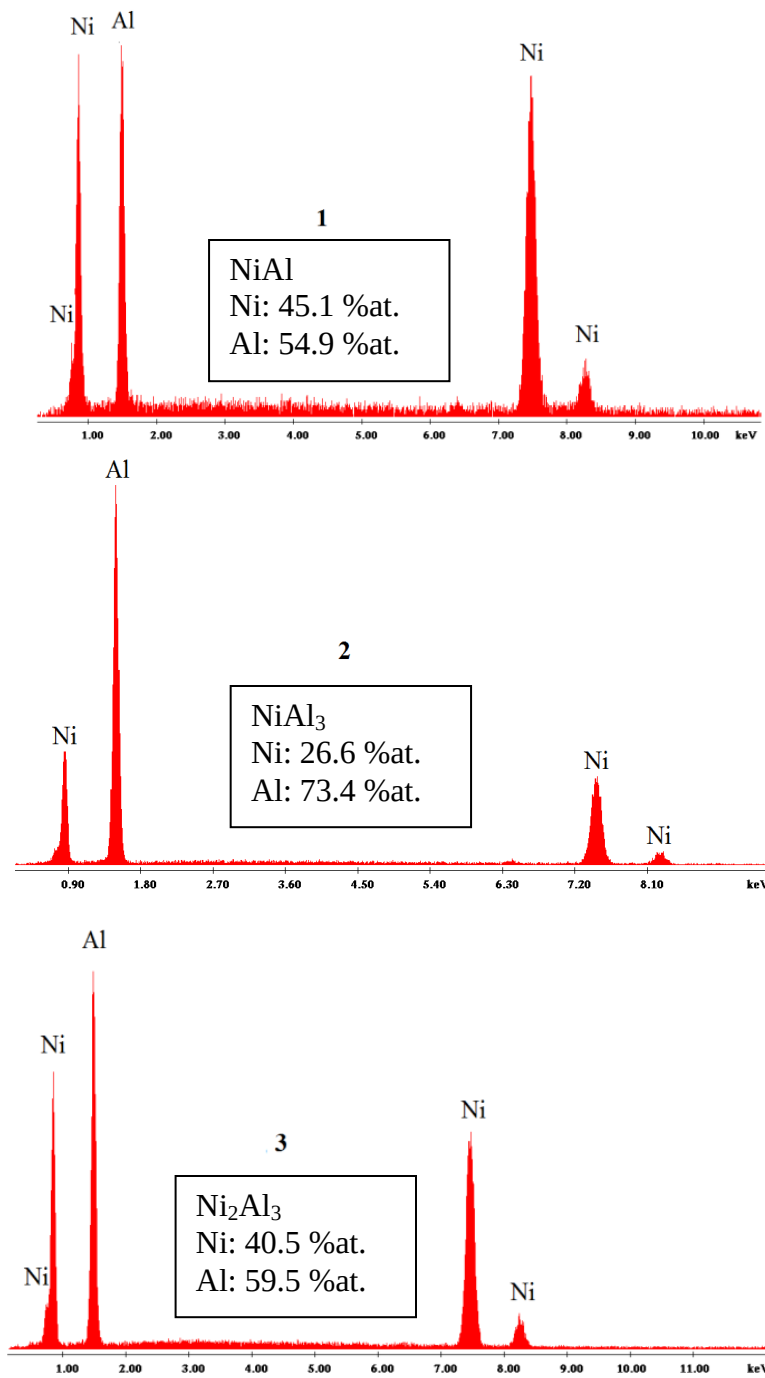
Αυτή η σειρά είναι παρόμοια με την προηγούμενη εφόσον διαφοροποιείται σε μόνο ένα σημείο. Η μόνη συνθήκη που αλλάζει είναι η απόσταση ψεκασμού από 4.5 σε 2.5 inch. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας του εξαιρετικά χαμηλού πορώδους που εμφανίζει η επικάλυψη (2%) σε απόσταση ψεκασμού 2.5 inch (Πίνακας 3.8). Οι εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων και η στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS (Εικόνα III.73) δείχνουν ότι η επικάλυψη COATR 9 (Εικόνα III.73, α) που δεν έχει υποστεί θερμική επεξεργασία μετά τον θερμικό ψεκασμό περιέχει μεγάλα ποσοστά Al (σκούρα αντίθεση) και Ni (ανοιχτή αντίθεση) στη δομή της ενώ έχει αρχίσει ο σχηματισμός των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και  $\text{NiAl}_3$  (ενδιάμεση αντίθεση). Με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας παρατηρείται μείωση των ποσοστών του Ni και κυρίως του Al και εμφανίζονται καθαρά πλέον οι ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl (Εικόνα III.73, σημείο 1),  $\text{NiAl}_3$  (Εικόνα III.73, σημείο 2),  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (Εικόνα III.73, σημείο 3) και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (Εικόνα III.73, σημείο 4).

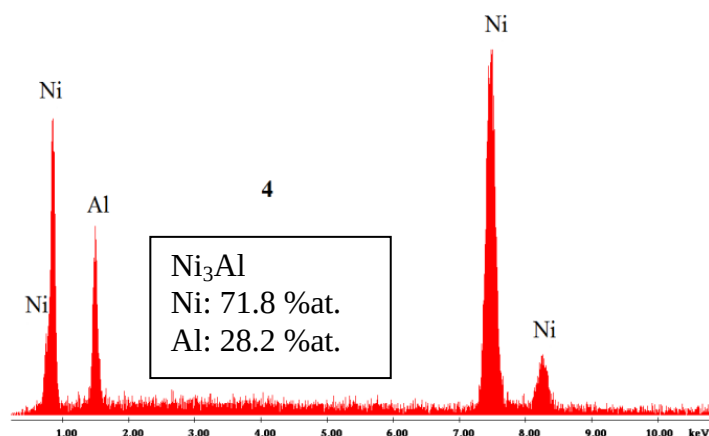
Παρατηρείται αυξημένο το πορώδες (κόκκινοι κύκλοι), έντονη παρουσία του Al στην επικάλυψη COATR 9, ενώ είναι ευδιάκριτα τα περάσματα του όπλου (κόκκινα βέλη) ξεχωρίζουν στην επικάλυψη μειώνοντας την αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης. Εξαιτίας της μικρής απόστασης ψεκασμού πολλά σωματίδια φθάνουν στην επιφάνεια σε ημιτετηγμένη μορφή

δημιουργώντας όρη και κοιλάδες στην επικάλυψη αυξάνοντας το πορώδες. Επιπλέον η έντονη παρουσία των άτηκτων σωματιδίων ενισχύει την αύξηση του πορώδους (μπλε κύκλοι). Τέλος είναι φανερό το εξαιρετικά μειωμένο πάχος των επικαλύψεων COATR 9 και COATR 11. Εξαιτίας των οριζόντιων ρωγματώσεων μεταξύ των ορίων των ημιτετηγμένων splat η αύξηση της θερμοκρασίας με τα περάσματα του όπλου οδηγεί σε μερική απομάκρυνση αυτών εξαιτίας της χαμηλής αντοχής πρόσφυσης και της ταχύτητας των αερίων  $C_2H_2$  και  $O_2$  που διέρχονται από τη φλόγα και των προϊόντων που δημιουργούνται από την καύση της ασετυλίνης με το οξυγόνο. Οι παραγόμενες επικαλύψεις δεν είναι αποδεκτές για χρήση.



### Κεφάλαιο 3

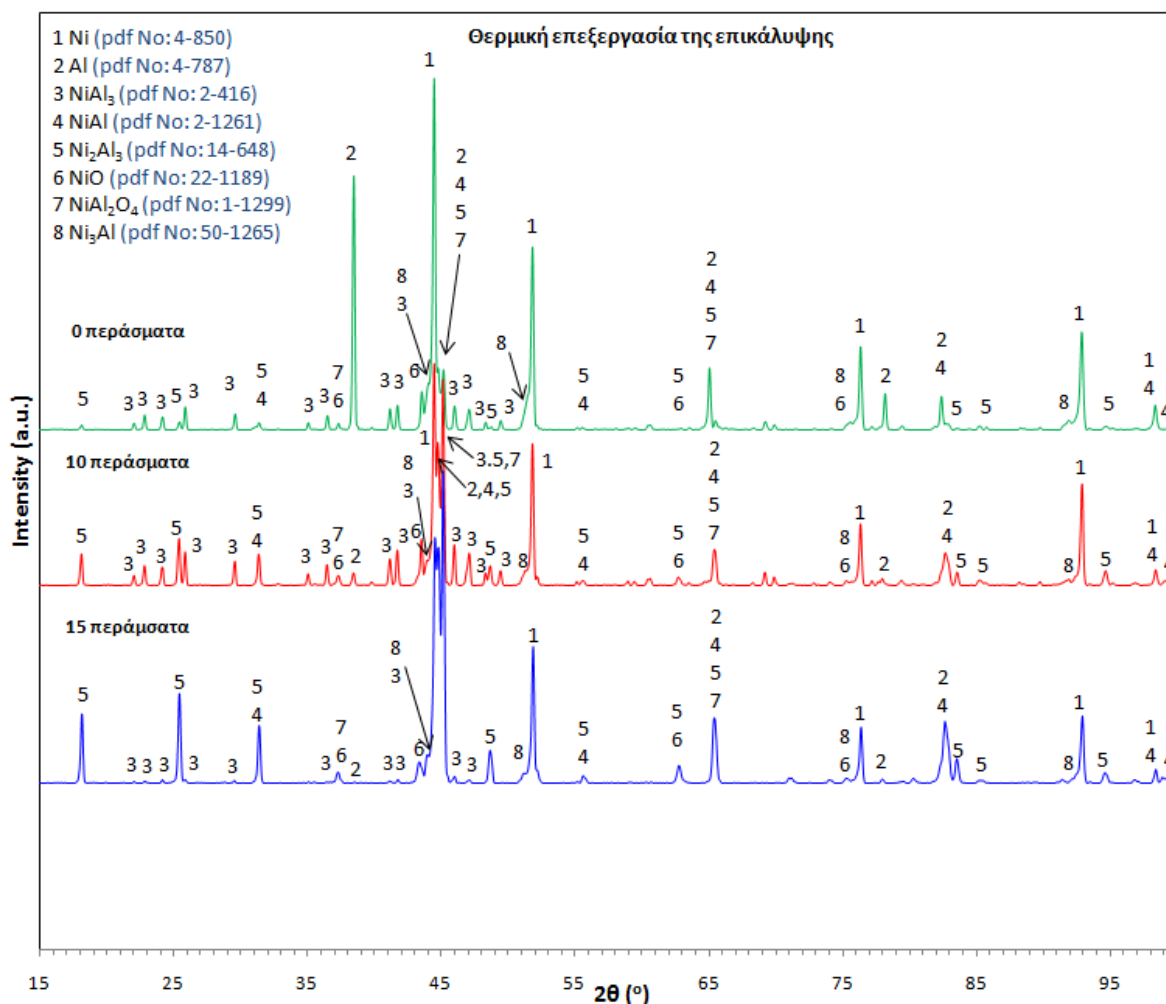




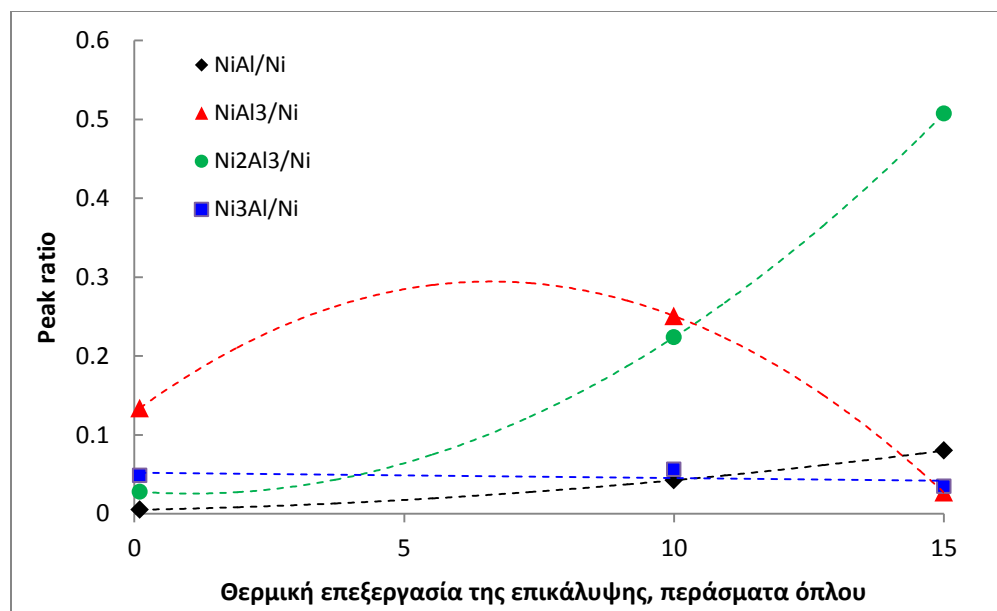
**Εικόνα III.73** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα, β) 10 περάσματα, γ) 15 περάσματα και στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1-4. Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, κόκκινα βέλη: περάσματα όπλου

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.74**) δείχνουν ότι οι επικαλύψεις αποτελούνται από τις φάσεις Ni, Al,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Παρατηρείται πως με την αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας μειώνονται τα ποσοστά των αρχικών φάσεων Ni και Al ενώ αυξάνονται κυρίως τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το Ni στην παρούσα φάση) και παραθέτοντας τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα (**Εικόνα III.75**) φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται τα ποσοστά των ενδομεταλλικών φάσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  ενώ η φάση  $\text{NiAl}_3$  δείχνει μία απότομη πτώση του ποσοστού της για θερμική επεξεργασία 15 περασμάτων του όπλου. Στην επικάλυψη COATR 9 που δεν υπάρχει θερμική κατεργασία της παραγόμενης επικάλυψης το Ni αντιδρά με το Al παράγοντας τις ενδομεταλλικές ενώσεις  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , ενώ τα αντιδρώντα (Ni, Al) συνεχίζουν να υπάρχουν στην επικάλυψη και μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού. Το ποσοστό του Al μειώνεται απότομα από τα 0 περάσματα στα 10 περάσματα οδηγώντας στο συμπέρασμα πως έχει αντιδράσει με το Ni αυξάνοντας τα ποσοστά των ενώσεων  $\text{NiAl}_3$  και

$\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Από τα 10 περάσματα του όπλου το ποσοστό της συγκέντρωσης του Al είναι πολύ μικρό ενώ στα 15 περάσματα έχει αντιδράσει σχεδόν πλήρως. Η μικρή παρουσία του Al δεν επιτρέπει την αύξηση της ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{NiAl}_3$  καθώς δεν έχει παραμείνει άλλο Al προς αντίδραση. Από την άλλη παρατηρείται πως αυξάνεται το ποσοστό  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  αφού παράγεται από την αντίδραση της ένωσης  $\text{NiAl}_3$  με το Ni που συνεχίζει να υπάρχει σε όλη την μάζα της επικάλυψης ( $\text{NiAl}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3$ ). Τέλος, λόγω εξαιρετικά χαμηλής έντασης ορισμένων κορυφών δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίησή τους.



**Εικόνα III.74** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για: 0 περάσματα (COATR 9), 10 περάσματα (COATR 10) και 15 περάσματα (COATR 11).



**Εικόνα III.75** Οι λόγοι των κορυφών XRD NiAl/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni, Ni<sub>3</sub>Al/Ni και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (αριθμός περασμάτων όπλου ψεκασμού), για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111), για το Ni<sub>3</sub>Al, (hkl): (311) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Όπως είναι φανερό από τις εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.73**), δεν είναι αποδεκτές οι δομές τους εξαιτίας του υψηλού πορώδους και της χαμηλής αντοχής πρόσφυσης που οφείλεται εν μέρει στο πορώδες αλλά και στην παρουσία οριζόντιων ρωγματώσεων. Οι ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.16**. Οι τιμές του πίνακα επιβεβαιώνουν το υψηλό πορώδες των επικαλύψεων και την χαμηλή αντοχή πρόσφυσης. Σε σύγκριση με τις ιδιότητες των επικαλύψεων της προηγούμενης ενότητας (**Πίνακας 3.14**), εδώ παρατηρείται αυξημένο το πορώδες. Οι μετρήσεις της αντοχής πρόσφυσης δεν είναι απόλυτα αποδεκτές διότι το πάχος των επικαλύψεων είναι οριακά 100 μm, δηλαδή το ελάχιστο πάχος που ορίζει το ASTM C633-01. Τέλος η επιφανειακή τραχύτητα παραμένει σχεδόν σταθερή αφού παρουσιάζεται μία μικρή μείωση (~0.5 μm) μεταξύ της θερμικής επεξεργασίας των 10 και 15 περασμάτων (COATR 10 και COATR 11 επικάλυψη).

**Πίνακας 3.16:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. {Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση 10 min, 2.5 inch,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ }

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                  | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα Ra, $\mu\text{m}$ |
|----------------------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------|
| COATR 9<br>(0 περάσματα)   | >10        | 24 $\pm$ 4            | 9.5 $\pm$ 1.8                           |
| COATR 10<br>(10 περάσματα) | >10        | 32 $\pm$ 3            | 9.5 $\pm$ 1.5                           |
| COATR 11<br>(15 περάσματα) | >10        | 21 $\pm$ 5            | 9 $\pm$ 1.5                             |

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα διαπιστώθηκε πως εκτός από την απόσταση ψεκασμού 4.5 inch που είναι η ιδανική απόσταση για θερμικό ψεκασμό φλόγας πούδρας Ni-Al, ενδιαφέρον παρουσίασε και η απόσταση ψεκασμού 2.5 inch διότι η επικάλυψη παρουσίασε εξαιρετικά χαμηλό πορώδες και καλή συνοχή των περασμάτων του θερμικού ψεκασμού (περίπτωση μη θερμικής επεξεργασίας). Η εφαρμογή όμως της θερμικής επεξεργασίας οδηγεί σε μη αποδεκτές μικροδομές της επικάλυψης εξαιτίας του υψηλού πορώδους, της χαμηλής αντοχής πρόσφυσης και της παρουσίας οριζόντιων ρωγματώσεων.

Στην απόσταση των 2.5 inch δεν πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία για 20 περάσματα (όπως αναφέρεται στον **Πίνακα 2.5**) διότι η φλόγα βρισκόταν πολύ κοντά στην επικάλυψη και ήδη στα 15 περάσματα η θερμοκρασία της επικάλυψης είχε αυξηθεί σε υψηλά επίπεδα. Η περαιτέρω αύξηση της θερμικής επεξεργασίας θα οδηγούσε σε κατάρρευση των ιδιοτήτων ή και της ίδιας της επικάλυψης.

Τελικά, μετά από σύγκριση των τριών ενοτήτων (**III.3.9.1**, **III.3.9.2** και **III.3.9.3**) διαπιστώθηκε πως αποδεκτές επικαλύψεις λαμβάνονται μετά από χρήση κόνεως Al: 75-100  $\mu\text{m}$  με μηχανική λειοτρίβηση 10 min, απόσταση ψεκασμού 4.5 inch, θερμοκρασία υποστρώματος 450  $^{\circ}\text{C}$  και  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$  (**Ενότητα III.3.9.2**). Διαπιστώθηκε, λοιπόν, πως η θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων του όπλου οδήγησε σε καλύτερη ποιότητα επικαλύψεων. Τα

ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al αυξάνονται (με ταυτόχρονη μείωση της ένωσης NiAl<sub>3</sub>), ενώ η αντοχή πρόσφυσης παραμένει υψηλή ακόμη και με την αύξηση του πορώδους. Τέλος η αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας μειώνει την επιφανειακή τραχύτητα.

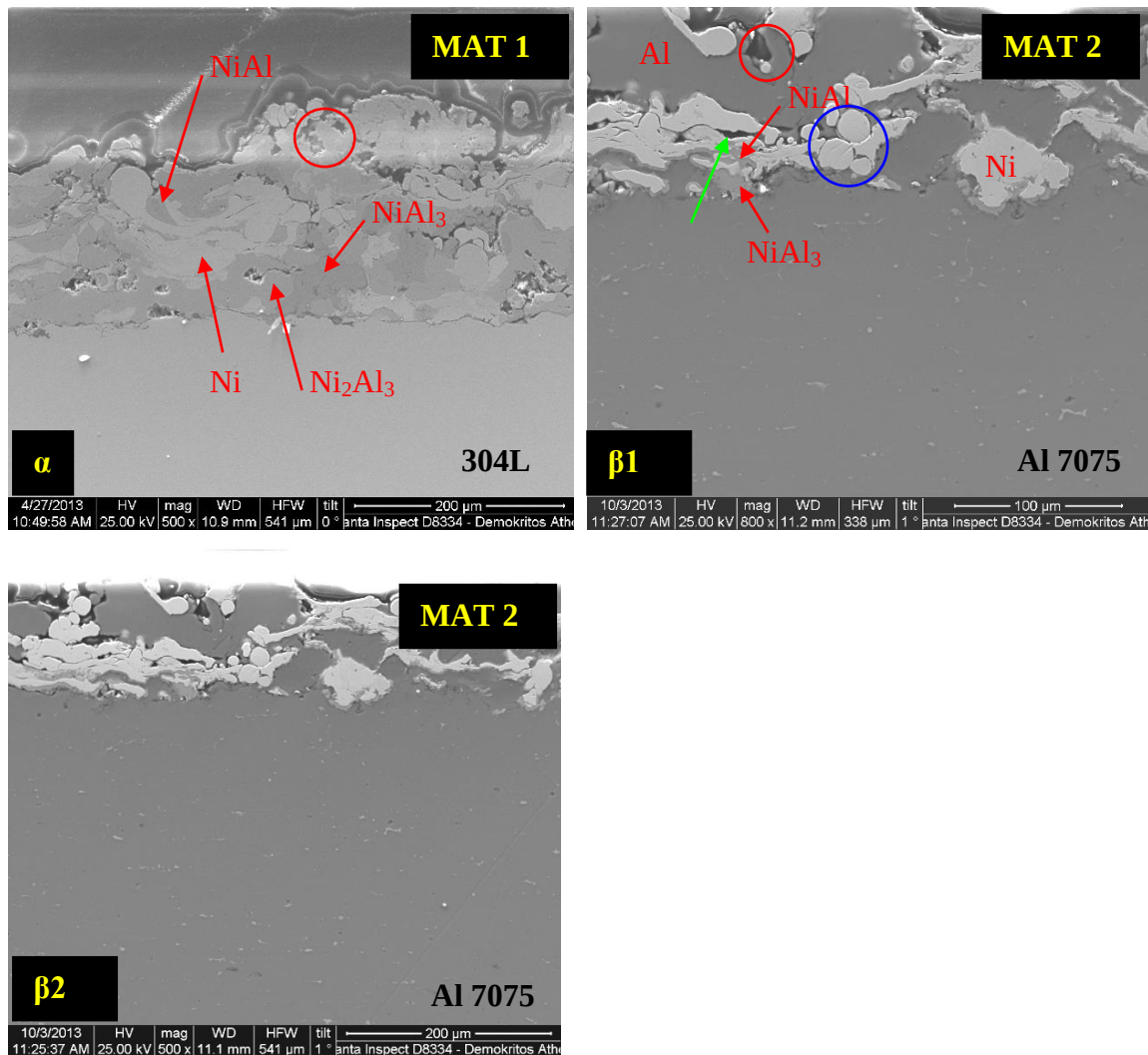
### III.3.10 Χαρακτηρισμός επικαλύψεων με αλλαγή του υλικού του υποστρώματος

Οι επικαλύψεις με ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl και Ni<sub>3</sub>Al είναι βασικές στην βιομηχανία καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κομμάτια των τουρμπινών αεροσκάφους. Σκοπός είναι η δημιουργία αυτής της επικάλυψης να μπορεί να παραχθεί σε υπόστρωμα αλουμινίου διότι είναι βασική η μείωση του βάρους της τουρμπίνας και όχι μόνο. Η δημιουργία μίας τέτοιας επικάλυψης είναι ευκολότερο να σχηματιστεί σε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα και δυσκολότερο σε αλουμίνιο εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην επικάλυψη. Επιπλέον χρησιμοποιώντας υπόστρωμα Al δεν μπορεί να γίνει θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξεώς του (660 °C). Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την θερμική επεξεργασία μπορούν να αγγίξουν τους 1000 °C σε μερικές περιπτώσεις. Γι'αυτό και η θερμική επεξεργασία έγινε μόνο στον ανοξείδωτο χάλυβα. Οι συνθήκες ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αυτή δεν επέτρεψαν την υπερβολική θέρμανση του υποστρώματος Al (**Πίνακας 2.5** του προηγούμενου κεφαλαίου). Η απόσταση ψεκασμού ήταν 4.5 inch ώστε η φλόγα να μην βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα ενώ δεν χρησιμοποιήθηκε προθέρμανση υποστρώματος. Ο ψεκασμός πραγματοποιήθηκε χωρίς παροχή αέρα. Η απουσία της παροχής αέρα βοηθά την αύξηση της θερμοκρασίας στο τελείωμα της φλόγας, κάτι που είναι απαραίτητο για την σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω εξαιτίας του Al7075 υποστρώματος είναι αδύνατη η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό. Κρίθηκε, λοιπόν αναγκαίο να μην χρησιμοποιηθεί παροχή αέρα για την αύξηση του χρόνου παραμονής των σωματίδιων σε υψηλή θερμοκρασία μέσα στην φλόγα.

Οι εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.76**) δείχνουν πως η επικάλυψη MAT 2 (ψεκασμένη σε υπόστρωμα Al) παρουσιάζει μικρότερη συγκέντρωση ενδομεταλλικών ενώσεων από την MAT1 (ψεκασμένη σε υπόστρωμα 304L). Αυτό οφείλεται στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα του Al. Η βάση στήριξης του προς ψεκασμό δείγματος είναι κατασκευασμένη απο χάλυβα. Χρησιμοποιώντας, λοιπόν ένα δείγμα Al, η μεταφορά της

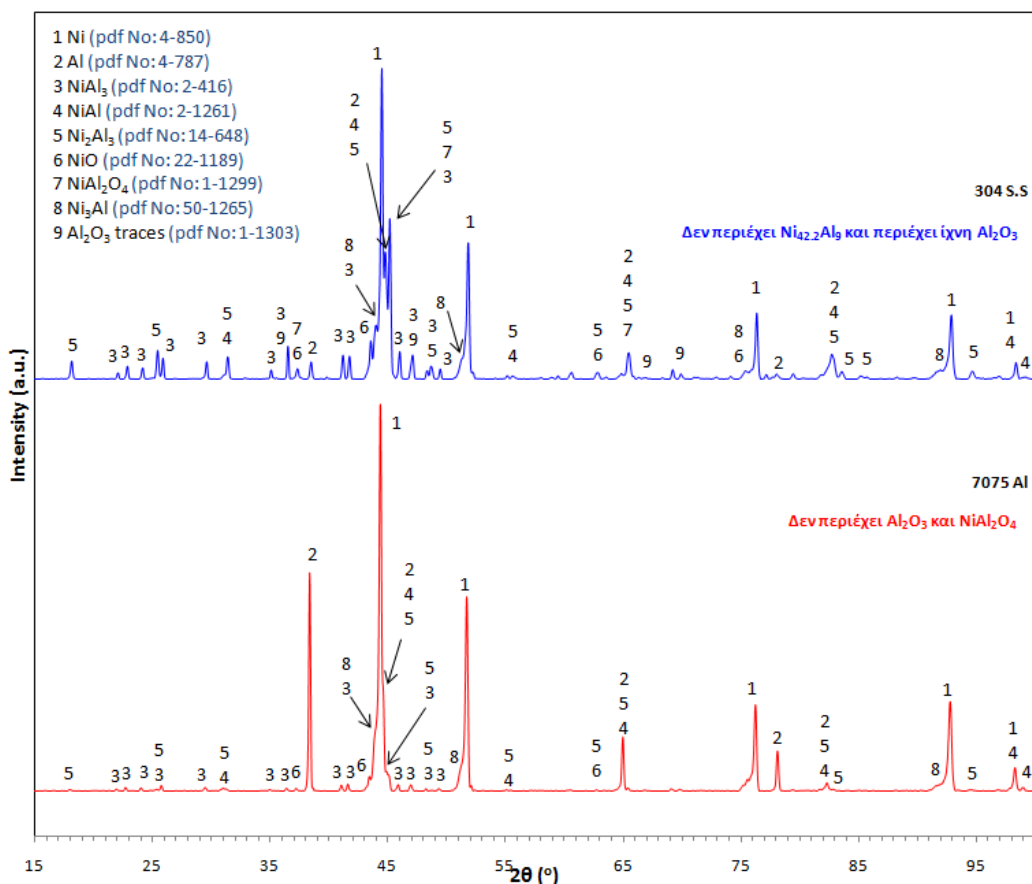


θερμότητας από την επιφάνεια του δείγματος προς την βάση στήριξης είναι μεγαλύτερη μειώνοντας έτσι την θερμοκρασία του δείγματος. Επομένως δεν ευνοούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια του δείγματος κατά τον θερμικό ψεκασμό και μειώνεται ο σχηματισμός των ενδομεταλλικών ενώσεων. Για τον ίδιο λόγο η συγκεκριμένη επικάλυψη εμφανίζει υψηλότερο πορώδες (κόκκινοι κύκλοι) και περισσότερα πλήρως στερεοποιημένα και ημιτετηγμένα σωματίδια (μπλε κύκλοι) που με τη σειρά τους ενισχύουν την αύξηση του πορώδους και δημιουργούν κενά μεταξύ των σχηματιζόμενων splat που φαίνονται σαν οριζόντιες ρωγματώσεις (πράσινα βέλη).



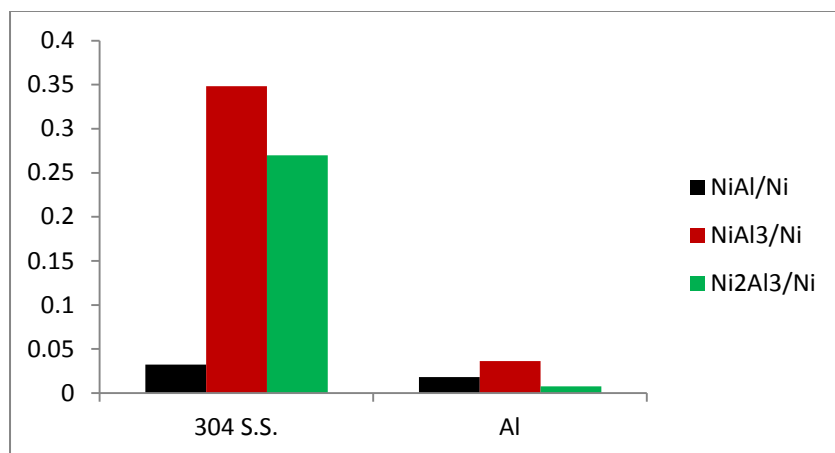
**Εικόνα III.76** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων με υπόστρωμα  
 α) 304L (MAT 1), β) Al 7075- MAT 2 (β1x800, β2x500). Κόκκινοι κύκλοι: πορώδες της  
 επικάλυψης, μπλε κύκλοι: άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, πράσινα βέλη:  
 οριζόντιες ρωγματώσεις

Τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων-X (**Εικόνα III.77**) και τα συγκριτικά διαγράμματα (**Εικόνα III.78**) των υπολογιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων από τις κορυφές του XRD (σε σχέση με το αντιδρόν Ni) επιβεβαιώνουν τα μικρά ποσοτά των ενδομεταλλικών ενώσεων στην επικάλυψη MAT 2 (υπόστρωμα Al). Η φάση του Al εμφανίζεται σε μεγάλα ποσοστά στην επιφάνεια της MAT 2, διότι το Al του υποστρώματος έχει εισχωρήσει στην επικάλυψη. Αυτό αποδεικνύει πως στην περίπτωση υποστρώματος Al οι αντιδράσεις στη μάζα της επικάλυψης δεν υπάρχουν ή είναι πολύ περιορισμένες. Όλες οι αντιδράσεις έχουν πραγματοποιηθεί μόνο εν πτήσει. Στην περίπτωση όμως του ανοξειδωτού υποστρώματος παρατηρείται μία σειρά αντιδράσεων στην μάζα της επικάλυψης.



**Εικόνα III.77** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των επικαλύψεων με υπόστρωμα: 304L (MAT 1) και Al 7075 (MAT 2).

### Κεφάλαιο 3



**Εικόνα III.78** Οι λόγοι των κορυφών XRD (NiAl/Ni, NiAl<sub>3</sub>/Ni και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni) των επικαλύψεων σε σχέση με το υπόστρωμα: 304L (MAT 1), Al 7075 (MAT 2), για τα πλεγματικά επίπεδα των κρυσταλλικών φάσεων: Ni, (hkl): (200), για το NiAl, (hkl): (220), για το Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, (hkl): (111) και για NiAl<sub>3</sub>, (hkl): (112).

Οι τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.17**. Είναι φανερό η αύξηση του ποσοστού του πορώδους στην επικάλυψη με υπόστρωμα Al, όπως φάνηκε και στις κάθετες τομές των επικαλύψεων της **Εικόνας III.76**. Το αυξημένο ποσοστό του πορώδους και οι οριζόντιες ρωγματώσεις μεταξύ των splat οδηγούν στην μείωση της αντοχής πρόσφυσης της επικάλυψης.

**Πίνακας 3.17:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                 | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, μm |
|---------------------------|------------|-----------------------|---------------------------|
| MAT 1<br>(υπόστρωμα 304L) | 4±0.8      | 41.5±1.5              | 9.5±1.3                   |
| MAT 2<br>(υπόστρωμα Al)   | >10        | 35±3                  | 10.5±1.5                  |

Παρόλο που οι ιδιότητες της συγκεκριμένης επικάλυψης στο υπόστρωμα Al δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα παρόλα αυτά είναι εφικτό να σχηματιστεί επικάλυψη

ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al με την μέθοδο CAFSY σε υπόστρωμα Al με ταχεία ψύξη του υποστρώματος όμως η μελέτη του ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο.

### III.3.11 Ανακεφαλαίωση επιλογής βέλτιστων συνθηκών

Ανακεφαλαιώνοντας όλα τα παραπάνω, τα αποτελέσματα της σύνθεσης επικαλύψεων και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους, στον **Πίνακα 3.18** δίνονται οι βέλτιστες συνθήκες ψεκασμού ανά κατηγορία.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, για την παραγωγή της βέλτιστης επικάλυψης, το αρχικό μίγμα κόνεων είναι απαραίτητο να προέρχεται από απλή ανάμειξη Ni και Al, χωρίς τη χρήση συνδετικών μέσων (BIMAT 1). Η σύσταση του μίγματος ορίζεται στα 65.1%wt Ni-34.9%wt Al (COMPO 7), όπου η κοκκομετρία του Al κυμαίνεται στα 75-100 μm (PARD 3). Τέλος το μίγμα υποβάλλεται σε μηχανική λειοτρίβηση για 10 min (METR 2).

Κατά τον ψεκασμό είναι απαραίτητη η παροχή αέρα 10 l/h (AIR 1) και ο λόγος αερίων O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ίσος με 1.56 (FLAME 3). Η ιδανική απόσταση ψεκασμού είναι 4.5 inch (DIST 7).

Ως κατάλληλο υλικό υποστρώματος ορίζεται ο ανοξείδωτος χάλυβας 304L (MAT 1). Η ιδανική θερμοκρασία προθέρμανσης του υποστρώματος αντιστοιχεί στους 450°C (SUBTEM 2, SUBTEM 9). Τέλος, μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού, η επικάλυψη θα μπορούσε να υποστεί θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων του όπλου (COATR 8), αφού η αντοχή πρόσφυσης παραμένει υψηλή.

Χρησιμοποιώντας όμως ως θερμοκρασία υποστρώματος τους 450°C, παρατηρείται ανορθόδοξη συμπεριφορά της βέλτιστης επικάλυψης. Ενώ κανονικά θα έπρεπε οι ιδανικές συνθήκες ψεκασμού, για μηχανική λειοτρίβηση 10 min, λόγο O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.56 και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (SUBTEM 9) να παρέχει καλύτερες τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, παρόλα αυτά η SUBTEM 2 δίνει χαμηλότερο πορώδες και σαφώς υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης. Αυτό ίσως να σημαίνει πως η μηχανική λειοτρίβηση της κόνεως δεν είναι απαραίτητη για θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C. Επίσης συγκρίνοντας τις μικροδομές των κάθετων τομών των επικαλύψεων SUBTEM 2 (**Εικόνα III.50 β**) και SUBTEM 9 (**Εικόνα III.60 β**) παρατηρείται μειωμένο πάχος της επικάλυψης SUBTEM 9. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στο λόγο αερίων 1.56 και στην θερμική επεξεργασία της επικάλυψης. Αυτό σημαίνει πως στην περίπτωση της προθέρμανσης υποστρώματος στους 450 °C, η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα κατά την διαδικασία του θερμικού ψεκασμού.

**Πίνακας 3.18: Ανακεφαλαίωση της μελέτης των παραμέτρων της CAFSY και οι τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων - βέλτιστες συνθήκες.**

| Παράμετρος                                                                                                                                    | Ονομασία επικάλυψης | Βέλτιστη συνθήκη                    | Πορώδες (%vol) | Αντοχή πρόσφυσης (MPa) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------|
| Συνδετικό μέσο                                                                                                                                | BIMAT 1             | χωρίς PVA, χωρίς μηχαν. λειοτρίβηση | 5.5±0.8        | 27±2                   |
| Χρόνος μηχανικής λειοτρίβησης                                                                                                                 | METR 2              | 10 min                              | 3±1            | 43±2                   |
| Κοκκομετρία Al                                                                                                                                | PARD 3              | Al: 75-100 μm                       | 4.8±0.8        | 35±1                   |
| Σύσταση μίγματος κόνεων (με PVA)                                                                                                              | COMPO 1             | 42.1Ni-57.9Al                       | 3±0.5          | 38±1                   |
| Σύσταση μίγματος κόνεων (χωρίς PVA)                                                                                                           | COMPO 7             | 65.1Ni-34.9Al                       | 3±0.2          | 45±1.5                 |
| Παροχή αέρα                                                                                                                                   | AIR 1               | 10l/h                               | 5.7±1.2        | 26±2                   |
| Απόσταση ψεκασμού χωρίς μηχαν. λειοτρίβηση                                                                                                    | DIST 3              | 4.5 inch                            | 3±0.4          | 42±2                   |
| Απόσταση ψεκασμού με μηχαν. λειοτρίβηση                                                                                                       | DIST 7              | 4.5 inch                            | 3±0.8          | 39.5±3                 |
|                                                                                                                                               | DIST 8              | 6.5 inch                            | 2.5±0.5        | 39±2                   |
| Λόγος O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                                                                                           | FLAME 3             | 1.56                                | 4±1.5          | 40±3                   |
| Θερμοκρασία υποστρώματος (4.5" απόσταση ψεκασμού, O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.52, Al: 75-100 μm)                         | SUBTEM 2            | 450°C                               | 1±0.5          | 57±1                   |
| Θερμοκρασία υποστρώματος (2.5" απόσταση ψεκασμού, O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.52, Al: 5-90 μm)                           | ΜΗ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ        |                                     |                |                        |
| Θερμοκρασία υποστρώματος (4.5" απόσταση ψεκασμού, O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.56, Al: 75-100 μm, 10' μηχαν. λειοτρίβηση) | SUBTEM 9            | 450°C                               | 4±0.4          | 29.5±2                 |
| Θερμική επεξεργασία επικάλυψης (4.5" απόσταση ψεκασμού, Al: 5-90 μm)                                                                          | ΜΗ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ        |                                     |                |                        |
| Θερμική επεξεργασία επικάλυψης (4.5" απόσταση ψεκασμού, Al: 75-100 μm)                                                                        | COATR 5             | 0 περάσματα                         | 4±0.8          | 41.5±1.5               |
|                                                                                                                                               | COATR 8             | 20 περάσματα                        | 6±0.6          | 43.5±2                 |
| Θερμική επεξεργασία επικάλυψης (2.5" απόσταση ψεκασμού, Al: 75-100 μm)                                                                        | ΜΗ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ        |                                     |                |                        |
| Υλικό                                                                                                                                         | MAT 1               | 304L                                | 4±0.8          | 41.5±1.5               |

### ΠΙ.3.12 Σύγκριση επικαλύψεων με τη μέθοδο CAFSY και με συμβατικό θερμικό ψεκασμό (με πούδρα Ni-5%Al- 450P Sulzer Metco)

Η επιλογή της μεθόδου CAFSY έγινε βάση των βέλτιστων συνθηκών του **Πίνακα 3.18 (Ενότητα ΠΙ.3.11)**. Σύμφωνα όμως με τον **Πίνακα 3.18**, οι βέλτιστες συνθήκες αντιστοιχούν σε: απλή ανάμειξη Ni και Al χωρίς τη χρήση συνδετικών μέσων, σύσταση του μίγματος 65.1 %wt Ni-34.9 %wt Al, κοκκομετρία του Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μηχανική λειοτρίβηση μίγματος κόνεων για 10 min, παροχή αέρα 10 l/h,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.56$ , απόσταση ψεκασμού είναι 4.5 inch, θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C, θερμική επεξεργασία της επικάλυψης 20 περασμάτων του όπλου και υλικό υποστρώματος 304L.

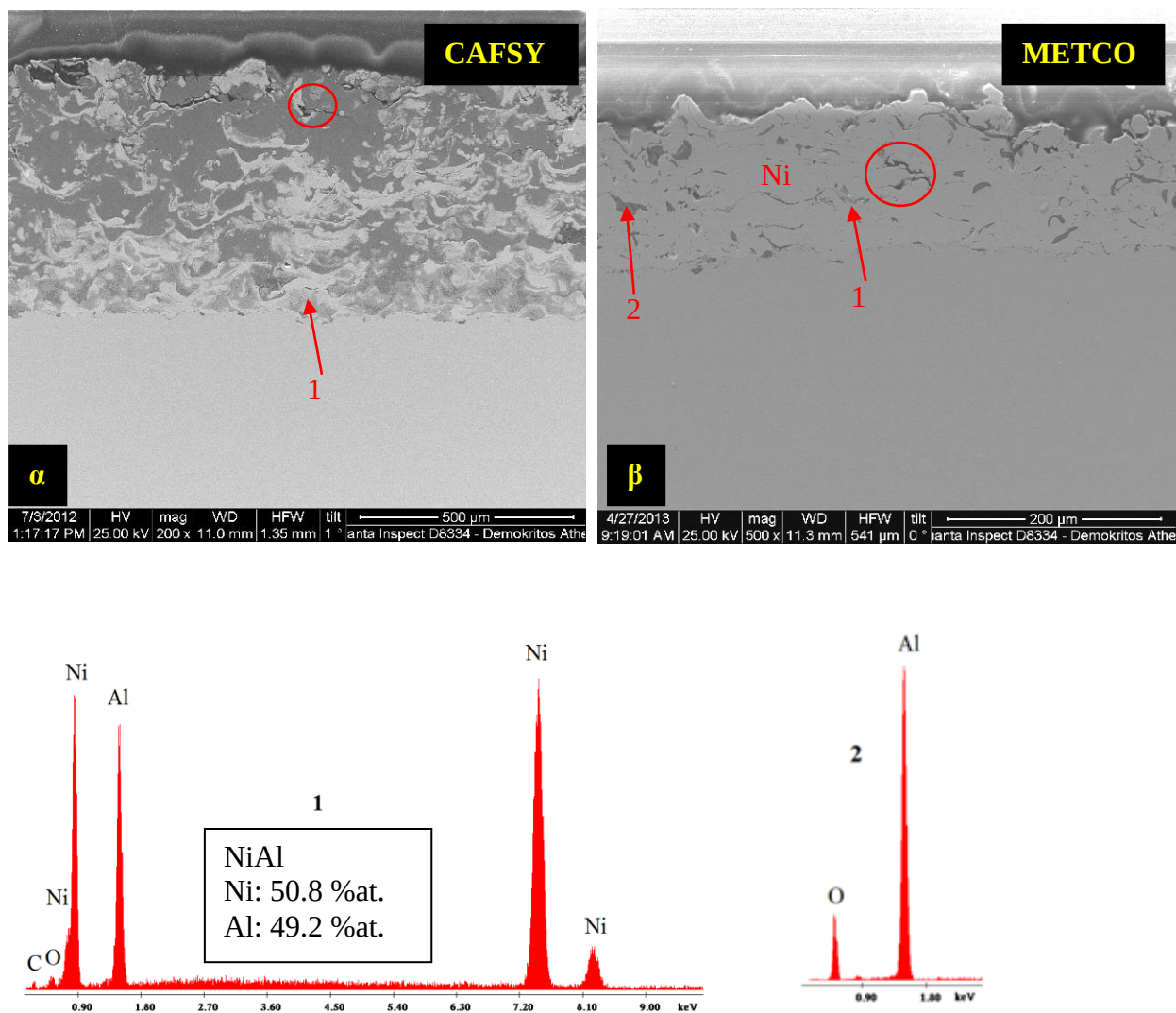
Από την άλλη παρατηρείται πως οι βέλτιστες συνθήκες δεν προσδίδουν και τις βέλτιστες τιμές των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της επικάλυψης. Το χαμηλότερο πορώδες (~1%) και η αυξημένη αντοχή πρόσφυσης (57 MPa) της επικάλυψης SUBTEM 2, την καθιστούν ιδανική για άμεση εφαρμογή στη βιομηχανία. Εξάλλου, όπως αναφέρθηκε και στην **Ενότητα ΠΙ.3.11**, για θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C η μηχανική λειοτρίβηση της κόνεως δεν κρίνεται απαραίτητη, ενώ με βάση τον **Πίνακα 3.18**, η θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων αυξάνει το πορώδες σε 6% από 4% όταν δεν υπάρχει θερμική επεξεργασία της επικάλυψης. Φαίνεται, λοιπόν, πως στην περίπτωση της προθέρμανσης υποστρώματος στους 450 °C, η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην παραγόμενη επικάλυψη.

Έτσι, λοιπόν οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ενότητα είναι: απλή ανάμειξη Ni και Al χωρίς τη χρήση συνδετικών μέσων και χωρίς μηχανική λειοτρίβηση, σύσταση του μίγματος 65.1 %wt Ni-34.9 %wt Al, κοκκομετρία του Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , παροχή αέρα 10 l/h,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.52$ , απόσταση ψεκασμού 4.5 inch, υλικό υποστρώματος 304L, θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C και χωρίς θερμική επεξεργασία της επικάλυψης.

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η σύγκριση των επικαλύψεων ως προς την ποιότητά τους και τις ιδιότητές τους, παραγόμενες με τις δύο μεθόδους: α) με την μέθοδο CAFSY και β) με τον συμβατικό θερμικό ψεκασμό φλόγας. Μελετώντας τις κάθετες τομές των 2 επικαλύψεων (**Εικόνα ΠΙ.79**) φαίνεται πως η 1<sup>η</sup> επικάλυψη (ψεκασμένη με την μέθοδο CAFSY) αποτελείται από πολλές φάσεις και το πορώδες της εμφανίζεται μικρότερο από από την επικάλυψη της συμβατικής πούδρας Metco 450P (METCO). Η 2<sup>η</sup> επικάλυψη φαίνεται να αποτελείται κυρίως από το Ni. Η στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση των σημείων 1 και 2 της METCO επικάλυψης δείχνει ότι περιέχονται στην επικάλυψη ίχνη από τις φάσεις NiAl και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η πούδρα 450P που

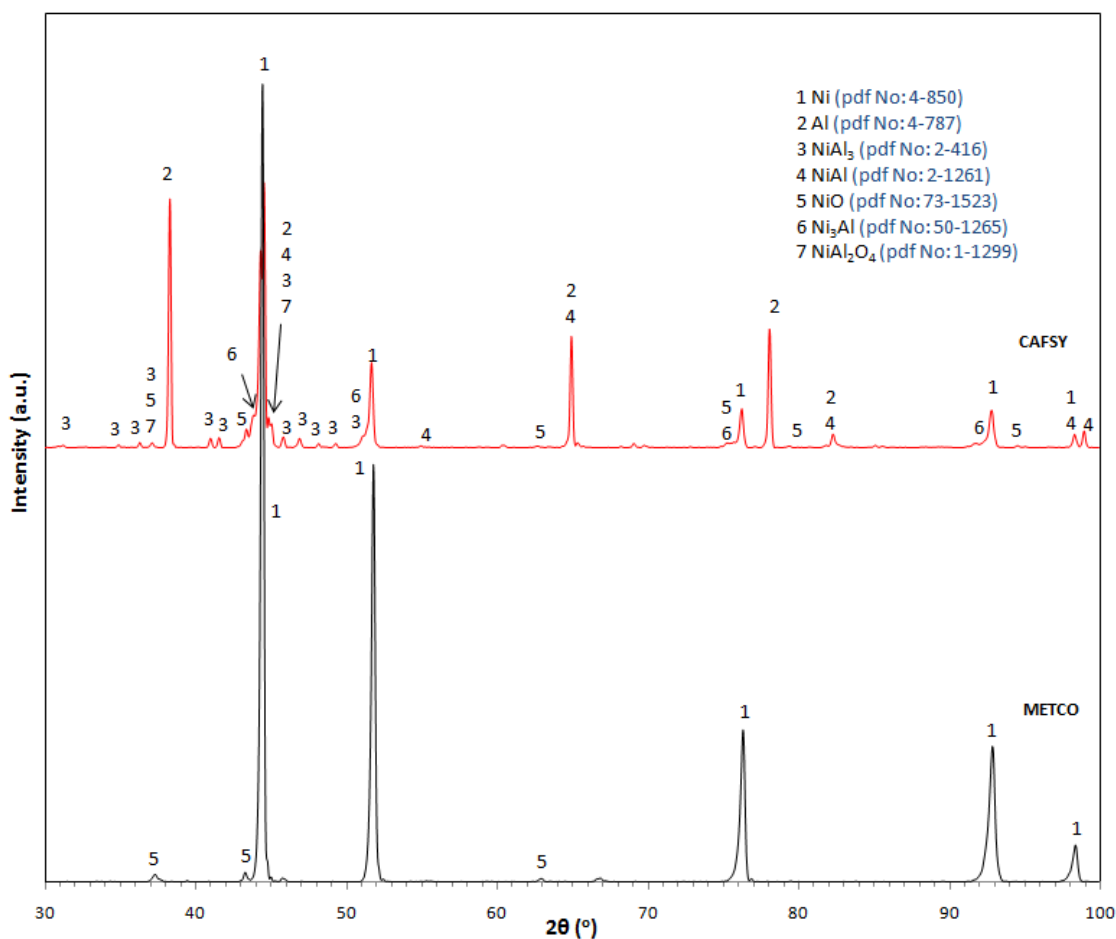
### Κεφάλαιο 3

χρησιμοποιείται κατακόρον στην βιομηχανία αποτελείται από Ni και ένα ποσοστό του 5%wt Al. Είναι λογικό λοιπόν πως η κύρια φάση της επικάλυψης θα αποτελείται από Ni. Από την άλλη, στην επικάλυψη της CAFSY τα ποσοστά των Ni και Al που χρησιμοποιήθηκαν στο μίγμα της αρχικής πούδρας είναι 65.1%Ni + 34.9%Al. Η τομή αυτής της επικάλυψης δείχνει πως έχουν σχηματιστεί ενδομεταλλικές ενώσεις κατά τον θερμικό ψεκασμό.



**Εικόνα III.79** Μικροφωτογραφίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων α) CAFSY, β) METCO και στοιχειακή- ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1 και 2.

Τα διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων-X (**Εικόνα III.80**) επιβεβαιώνουν την παραπάνω ανάλυση των κάθετων τομών. Φαίνεται καθαρά πως η επικάλυψη CAFSY αποτελείται από τις φάσεις Ni, Al, NiAl<sub>3</sub>, NiAl, NiO, Ni<sub>3</sub>Al και NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ενώ η 2<sup>η</sup> επικάλυψη METCO αποτελείται κυρίως από Ni και περιέχει και τη φάση NiO. Στις κάθετες τομές των επικαλύψεων είναι σαφές πως εμφανίζονται ίχνη των ενώσεων NiAl (**Εικόνα III.79, σημείο 1**) και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Εικόνα III.79 σημείο 2**).



**Εικόνα III.80** Διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X των επικαλύψεων CAFSY και METCO.

Οι ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων δίνονται στον **Πίνακα 3.19**. Η επικάλυψη METCO παρουσιάζει αρκετά καλές ιδιότητες όπως πορώδες ~4% και αντοχή πρόσφυσης ~50 MPa αλλά το πορώδες της επικάλυψης CAFSY είναι εξαιρετικά μικρό (~1%) ενώ η αντοχή πρόσφυσης είναι υψηλότερη (~57 MPa). Οι τιμές αυτές επιβεβαιώνουν την συνεκτικότητα της επικάλυψης ακόμα και με την παρουσία πολλών ενώσεων στη μάζα της. Μόνο η επιφανειακή



τραχύτητα εμφανίζεται καλύτερη στον συμβατικό ψεκασμό και αυτό οφείλεται στην παρουσία μόνο μίας ένωσης (Ni), ενώ κατά την διάρκεια του ψεκασμού δεν συμβαίνουν παράλληλες αντιδράσεις μέσα στη φλόγα ή/και στην επιφάνεια του δείγματος.

**Πίνακας 3.19:** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων

(Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους τιμών από 10 δοκιμές εκτός από την αντοχή πρόσφυσης που αποτελεί μέσο όρο από τιμές 3 δοκιμών)

| Επικάλυψη                    | Πορώδες, %    | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| CAFSY<br>(65.1%Ni + 34.9%Al) | 1 $\pm$ 0.5   | 57 $\pm$ 2            | 7.5 $\pm$ 1.1                        |
| METCO<br>(450P-Ni-4.5Al)     | 4.3 $\pm$ 0.5 | 49.5 $\pm$ 2          | 5.8 $\pm$ 0.8                        |

Οι επικαλύψεις που παράγονται με τη μέθοδο CAFSY έχουν χαμηλότερο πορώδες και μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης από τις αντίστοιχες του συμβατικού θερμικού ψεκασμού που χρησιμοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία.

Η παρούσα εργασία ανοίγει μία νέα κατεύθυνση στην παραγωγή της επιστήμης των επικαλύψεων με θερμικό ψεκασμό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επικαλύψεις διαφορετικής σύνθεσης, όπως για παράδειγμα Cu-Al, η οποία είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανία. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις με ευρεία διακύμανση στην συγκέντρωση του αρχικού μίγματος πούδρας, που είναι πολύ φθηνότερες από τις παραδοσιακές και επίσης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει τα χαρακτηριστικά των επιστρώσεων ανάλογα με τη ζήτηση.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV. ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗ ΦΘΟΡΑ ΑΠΟ ΑΕΡΙΑ ΑΜΜΟΒΟΛΗ

Οι συνθήκες λειτουργίας της αέριας αμμοβολής που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 2.5 bar πίεση στο πιστόλι, 1.8 bar πίεση στο δοχείο της αμμοβολής και ο ρυθμός ροής των σωματιδίων της αμμοβολής στα 45 g/10 sec. Το εκάστοτε πείραμα πραγματοποιήθηκε για χρονικό διάστημα 30s. Το ακροφύσιο του πιστολιού ρυθμίστηκε κάθετο προς την επιφάνεια (90° η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων). Η αμμοβολή αποτελείται από κεραμικά σωματίδια (κόκκοι άμμου) μεγέθους 100-500  $\mu\text{m}$ .

Έτσι λοιπόν, μετρήθηκε η απώλεια του βάρους, όπου είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αντίσταση στη φθορά από αέρια αμμοβολή. Όσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια βάρους τόσο μικρότερη αντίσταση στην φθορά. Ο ρυθμός φθοράς ορίζεται ως η απώλεια μάζας προς τη μάζα των προσπιπτόντων σωματιδίων. Η μάζα των προσπιπτόντων σωματιδίων διατηρήθηκε σταθερή σε όλα τα δοκίμια ( $m_{\text{sand}} = 135\text{g}$ )

*Ρυθμός φθοράς: Απώλεια μάζας ( $\Delta m$ ) / μάζα προσπιπτόντων σωματιδίων ( $m_{\text{sand}}$ ) [202]*

Είναι φανερό πως οι παραπάνω συνθήκες επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα και για αυτό πρέπει όλες οι παράμετροι να παραμείνουν σταθερές. Δύο από τις σημαντικότερες παραμέτρους είναι η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων και το μέγεθός τους, αν και οι επικαλύψεις δεν υποβλήθηκαν σε αυτές τις αλλαγές [203]. Η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων, κατά την αέρια αμμοβολή, επιλέχτηκε να είναι κάθετη στην επιφάνεια της επικάλυψης, ώστε να διερευνηθεί η αντοχή της τελευταίας, σε συνθήκες μέγιστης μηχανικής διάβρωσης.

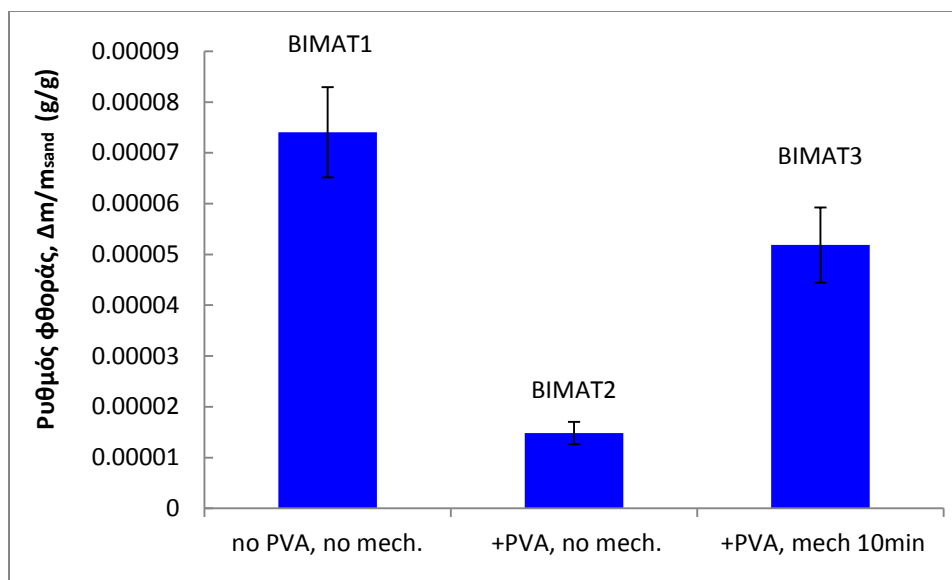
Η μελέτη της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή μελετάται ανά κατηγορία, όπως πραγματοποιήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με την παραγωγή των επικαλύψεων πριν το τέλος όλης της μελέτης. Επιπλέον στην δοκιμή της αέριας αμμοβολής επιβλήθηκαν όλα τα δοκίμια σε όλες τις σειρές για να μελετηθεί πως επηρεάζει κάθε συνθήκη ξεχωριστά την αντίσταση στη φθορά, διότι πρόκειται για ερευνητική διατριβή της οποίας τα αποτελέσματα και συμπεράσματα μπορούν να εφαρμοστούν σε άλλες παρόμοιες επικαλύψεις. Εξάλλου, η μέθοδος CAFSY μελετάται στην παρούσα εργασία

στο σύστημα Ni-Al, αλλά παράλληλα ανοίγει νέες κατευθύνσεις σε όλα τα εξώθερμα συστήματα.

Επομένως συγκρίνεται ο ρυθμός φθοράς σε αέρια αμμοβολή με την μεταβολή μίας κάθε φορά συνθήκης ψεκασμού. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή είναι το πορώδες (όσον αφορά τη δομή της επικάλυψης) και η αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης (όταν η φθορά εισχωρεί προς το υπόστρωμα). Στην συγκεκριμένη μελέτη οι καλύτερες επικαλύψεις από άποψης πορώδους και αντοχής πρόσφυσης δεν παρουσιάζουν πάντα τη μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά καθώς αυτή εξαρτάται και από τη σύνθεση της επικάλυψης (ποσοστά σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων και παρουσία καθαρών φάσεων Ni και Al).

#### IV.1 Επίδραση συνδετικού μέσου

Η **Εικόνα IV.1** δείχνει ότι η χρήση συνδετικού μέσου PVA χωρίς λειοτρίβηση στο αρχικό μίγμα της πούδρας πριν τον θερμικό ψεκασμό (BIMAT 2) οδηγεί σε μικρότερο ρυθμό φθοράς που συνεπάγεται καλύτερη αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Ο ρυθμός φθοράς εμφανίζεται εξαιρετικά μειωμένος (**Εικόνα IV.1**) σε σύγκριση με τις άλλες δύο επικαλύψεις (η μία με τη χρήση PVA με λειοτρίβηση της πούδρας για 10 min πριν τον θερμικό ψεκασμό (BIMAT 3) και η άλλη χωρίς τη χρήση PVA και χωρίς λειοτρίβηση της πούδρας (BIMAT 1)). Η συγκεκριμένη επικάλυψη (BIMAT 2) εξαιτίας του χαμηλού ποσοστού ενδομεταλλικών ενώσεων και του αυξημένου ποσοστού Al, που εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του παραμορφώνεται στην επικάλυψη χωρίς να αποκολλάται [204], παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην φθορά (**Εικόνα III.5 & 6**, του προηγούμενου κεφαλαίου). Επιπλέον, ο μειωμένος ρυθμός φθοράς οφείλεται και στην αυξημένη τιμή της αντοχής πρόσφυσης (31 MPa) γεγονός που υποδηλώνει καλή συνοχή της επικάλυψης με το υπόστρωμα, σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.2** του προηγούμενου κεφαλαίου.



**Εικόνα IV.1** Ρυθμός φθοράς των τριών επικαλύψεων (κατά την αμμοβολή) με επεξεργασία της αρχικής πούδρας: χωρίς τη χρήση συνδετικού μέσου PVA και χωρίς μηχαν. λειοτρίβηση (BIMAT 1), με τη χρήση PVA αλλά χωρίς μηχαν. λειοτρίβηση (BIMAT 2) και με τη χρήση PVA και μηχαν. λειοτρίβησης για 10 min (BIMAT 3).

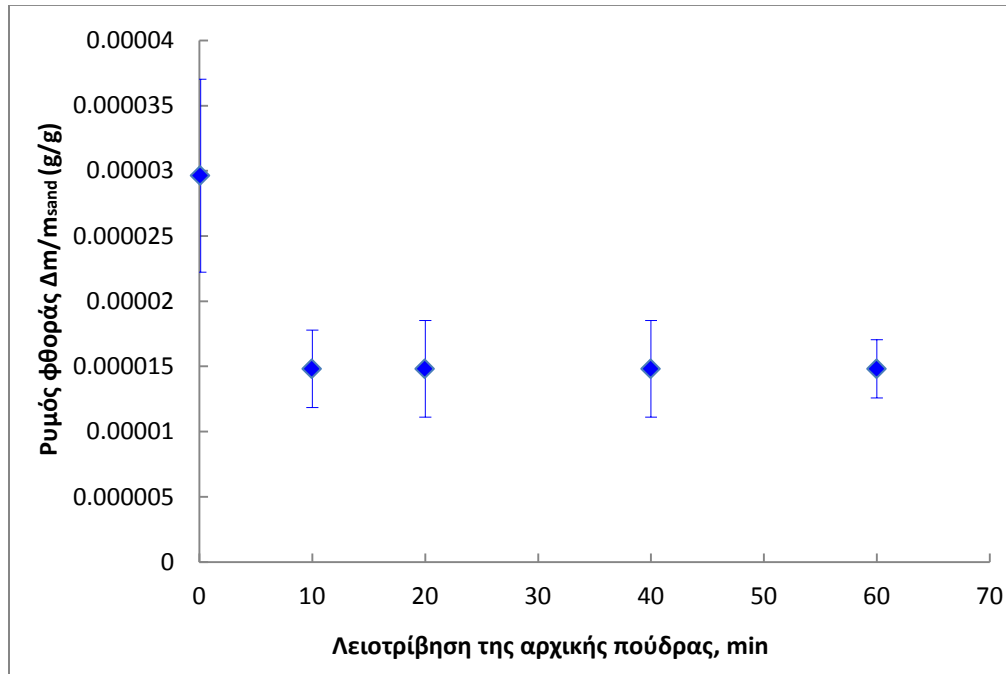
Παρόλο που η BIMAT 1 εμφανίζει το χαμηλότερο πορώδες (5.5%) και θεωρητικά θα έπρεπε να παρουσιάζει τον χαμηλότερο ρυθμό φθοράς παρόλα αυτά η BIMAT 2 εμφανίζει καλύτερη αντίσταση στην αέρια αμμοβολή εξαιτίας της έντονης παρουσίας του Al.

#### IV.2 Επίδραση χρόνου λειοτρίβησης μείγματος κόνεως τροφοδοσίας

Η αύξηση του χρόνου της λειοτρίβησης της πούδρας πριν τον θερμικό ψεκασμό από 0 (METR 1) στα πρώτα 10 min (METR 2) δείχνει πως αυξάνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή αφού ο ρυθμός φθοράς μειώνεται (**Εικόνα IV.2**). Η περαιτέρω λειοτρίβηση πέρα των 10 min (METR 2) μέχρι και τα 60 min (METR 5) δεν φαίνεται να επηρεάζει τον ρυθμό φθοράς. Η μείωση του πορώδους σε συνεργασία με την αύξηση της αντοχής πρόσφυσης (**Εικόνα III.14** του προηγούμενου κεφαλαίου) ενισχύουν την αντίσταση στην φθορά από αέρια αμμοβολή [203]. Η αυξημένη τιμή της αντοχής πρόσφυσης στα 45 MPa για λειοτρίβηση της πούδρας 10 min δεν φαίνεται να επηρεάζει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή σε μεγαλύτερους χρόνους. Αυτό σημαίνει πως η φθορά δεν έχει εισχωρήσει στο υπόστρωμα. Παρόλο που μειώνεται η αντοχή πρόσφυσης για λειοτρίβηση των 20, 40 και 60 min δεν επηρεάζεται η αντίσταση στην

αέρια αμμοβολή καθώς παράλληλα μειώνεται σημαντικά και το ποσοστό του πορώδους (Πίνακας 3.3, Κεφάλαιο ΙΙΙ).

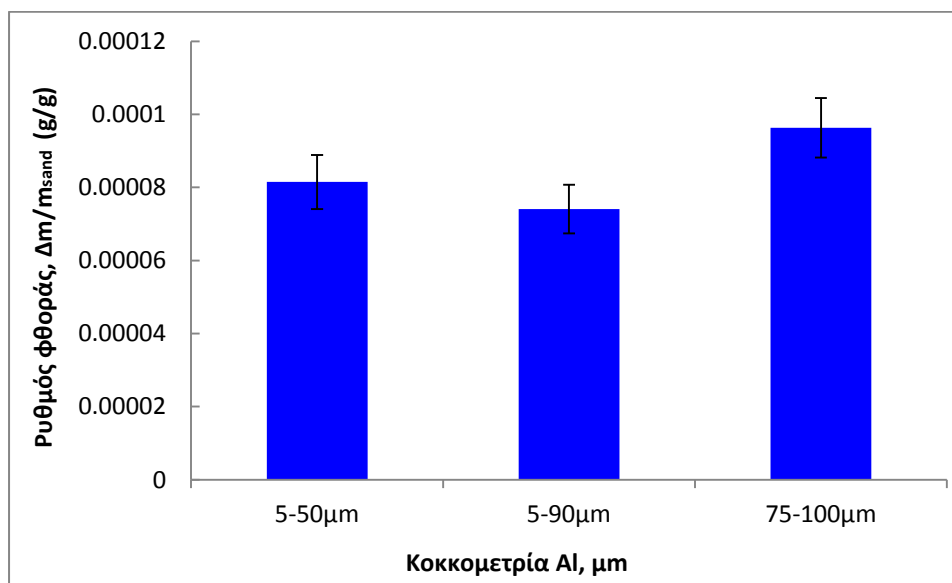
Φαίνεται λοιπόν ότι το πορώδες παίζει μεγαλύτερο ρόλο στην αντίσταση σε φθορά από ότι η αντοχή πρόσφυσης. Λογικό συμπέρασμα καθώς η αντοχή πρόσφυσης αφορά κυρίως τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Αναμένεται ότι η αντοχή πρόσφυσης διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο με τη αύξηση του χρόνου έκθεσης στο μέσο πρόσκρουσης, όπου οι ρωγμές λόγω φθοράς έχουν προχωρήσει βαθιά μέσα στην επικάλυψη. Η αντοχή πρόσφυσης γίνεται ιδιαίτερα σημαντική όταν η επικάλυψη δεν έχει υψηλή αντίσταση σε φθορά καθώς και σε πιο επιθετικές συνθήκες αμμοβολής, όπου οι ενδείξεις φθοράς προχωρούν προς το υπόστρωμα.



**Εικόνα IV.2** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με το χρόνο λειοτριβήσης της αρχικής πούδρας για: 0 min (METR1), 10 min (METR2), 20 min (METR3), 40 min (METR4) και 60 min (METR5).

### IV.3 Επίδραση κοκκομετρίας της κόνεως αλουμινίου

Η κοκκομετρία του αλουμινίου δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή (**Εικόνα IV.3**). Το πορώδες και η αντοχή πρόσφυσης των επικαλύψεων αυτών δεν μεταβάλλονται αισθητά (**Πίνακας 3.4** του προηγούμενου κεφαλαίου).



**Εικόνα IV.3** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων συναρτήσει της κοκκομετρίας πούδρας Al: 5-50  $\mu\text{m}$  (PARD 1), 5-90  $\mu\text{m}$  (PARD 2) και 75-100  $\mu\text{m}$  (PARD 3).

Παρόλο που η κοκκομετρία του Al 75-100  $\mu\text{m}$  δίνει το μικρότερο πορώδες (**Πίνακας 3.4, Κεφάλαιο III**) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρυθμό φθοράς. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Al}$  σε σχέση με την κοκκομετρία 5-90  $\mu\text{m}$  που εμφανίζει το υψηλότερο (**Εικόνα III.17**). Σύμφωνα με τον **Πίνακα 5.1** η φάση  $\text{Ni}_3\text{Al}$  χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη σκληρότητα και η δομή της είναι fcc, δηλαδή έχει την δυνατότητα να παραμορφώνεται στην επικάλυψη χωρίς να αποκολλάται.

**Πίνακας 5.1** Τιμές ιδιοτήτων των ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al [205]

| Ενδομεταλλικές φάσεις           | Κρυσταλλική Δομή           | Σκληρότητα (MPa) |
|---------------------------------|----------------------------|------------------|
| NiAl <sub>3</sub>               | Ορθορομβική (orthorhombic) | 6100-7700        |
| Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> | Ρομβοεδρική (rhombohedral) | 11200            |
| NiAl                            | Χωροκεντρωμένη (bcc)       | 5600-6200        |
| Ni <sub>3</sub> Al              | Εδροκεντρωμένη (fcc)       | 4600-5600        |

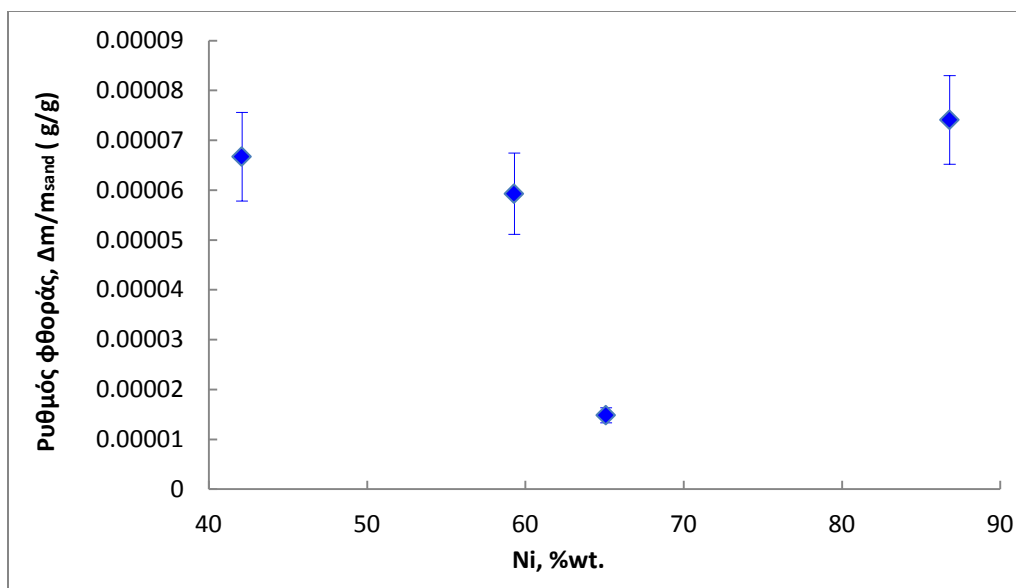
Το μεγάλο ποσοστό της φάσης Ni<sub>3</sub>Al και το μεγάλο ποσοστό του Al στην επικάλυψη (δηλαδή fcc φάση Ni<sub>3</sub>Al σε μία μαλακή fcc μήτρα Al) αυξάνουν την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή.

#### IV.4 Επίδραση συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα

##### IV.4.1 PVA, 6.5 inch, O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2.39 και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C (COMPO 1 – COMPO 4)

Ο ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων (**Εικόνα IV.4.1**) που πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση του νικελίου στο αρχικό μίγμα της πούδρας φαίνεται να παραμένει σταθερή στις 3 επικαλύψεις (42.1%wt Ni– COMPO 1, 59.3%wt Ni – COMPO 2 και 86.8%wt Ni – COMPO 4) αλλά παρουσιάζει μία πτώση στην 3<sup>η</sup> επικάλυψη (65.1%wt.Ni – COMPO 3) δείχνοντας πως αυξάνει η αντίσταση της επικάλυψης σε αέρια αμμοβολή για αυτή τη σύσταση, όπου δημιουργούνται μεγαλύτερα ποσοστά της φάσης NiAl (η σύσταση 65.1%Ni-Al – COMPO 3, αντιστοιχεί στην στοιχειομετρική αναλογία για την παραγωγή της ένωσης NiAl) που ως γνωστό είναι πολύ πιο ανθεκτική με υψηλό μέτρο ελαστικότητας [5].



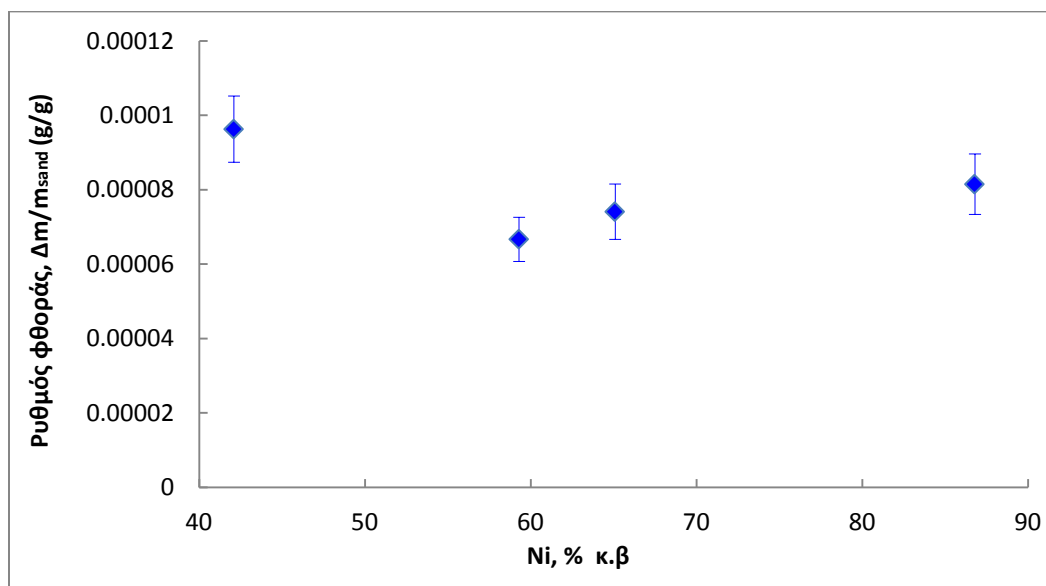


**Εικόνα IV.4.1** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα πριν τον ψεκασμό: 42.1%wt (COMPO 1), 59.3%wt (COMPO 2), 65.1%wt (COMPO 3) και 86.8%wt (COMPO 4).

#### IV.4.2 Μηχανική λειοτρίβηση 10 min χωρίς PVA, 4.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ , θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (COMPO 5 – COMPO 8)

Μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση της πούδρας όπως στην **Ενότητα IV.4.1** αλλά χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες ψεκασμού και κυρίως τη χρήση θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό τα αποτελέσματα δείχνουν μείωση της απώλειας βάρους σε σχέση με τη χαμηλότερη συγκέντρωση Ni (**Εικόνα IV.4.2**). Η σχετική απώλεια μάζας (ρυθμός φθοράς) παρουσιάζει ελάχιστο στην σύσταση 59.3%Ni με αμέσως επόμενη κορυφή στα 65.1%Ni, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται. Σύμφωνα με τις ιδιότητες των επικαλύψεων που δίνονται στον **Πίνακα 3.6** του προηγούμενου κεφαλαίου είναι φανερό πως το πορώδες της επικάλυψης μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του Ni, γεγονός που μειώνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή, ενώ η αντοχή πρόσφυσης παρουσιάζει μέγιστο στις μεσαίες επικαλύψεις (59.3 και 65.1%wt.Ni). Η αύξηση της αντοχής πρόσφυσης και το χαμηλό πορώδες ενισχύουν την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή [203]. Αν και η διαφορά στο ρυθμό φθοράς μεταξύ του COMPO 6 και του COMPO 7 είναι μικρή (και εντός των ορίων του

σφάλματος) φαίνεται πως η COMPO 6 παρουσιάζει το μικρότερο ρυθμό φθοράς, ενώ σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.6** του **Κεφαλαίου III** το πορώδες της COMPO 7 είναι μικρότερο και θα έπρεπε αυτή να εμφανίζει την καλύτερη αντίσταση στην φθορά. Η μικρή αυτή διαφορά οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό Al που παρουσιάζει η COMPO 6 (**Εικόνα III.46**) που εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του παραμορφώνεται στην επικάλυψη χωρίς να αποκολλάται [204].

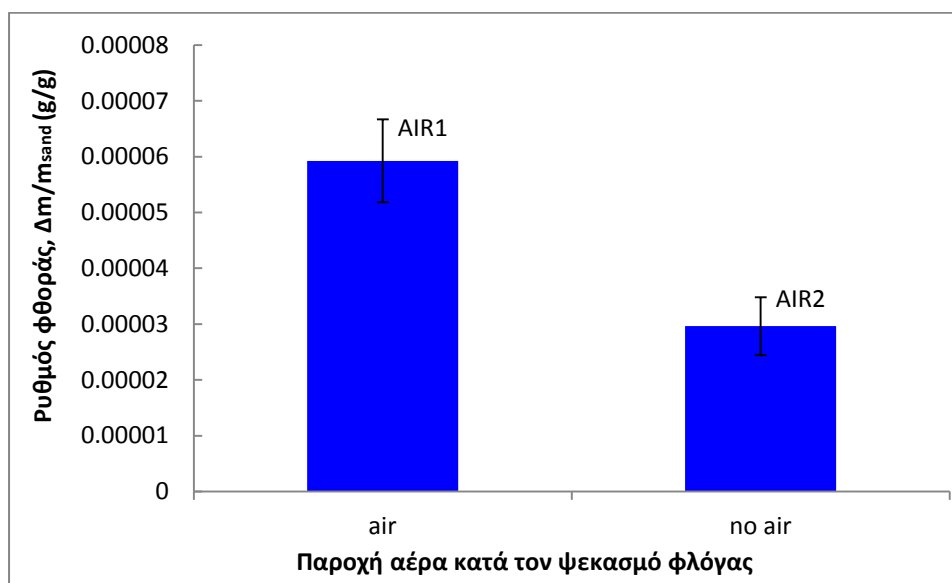


**Εικόνα IV.4.2** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε σχέση με τη συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα πριν τον ψεκασμό: 42.1%wt (COMPO 5), 59.3%wt (COMPO 6), γ) 65.1%wt (COMPO 7), και 86.8%wt (COMPO 8).

#### IV.5 Επίδραση παροχής αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό (AIR 1, AIR 2)

Η παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό και συγκεκριμένα κατά την έξοδο των σωματιδίων από την φλόγα φαίνεται να βοηθάει στην επιφανειακή στερεοποίηση των σωματιδίων πριν την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα καθώς και στη δημιουργία οξειδίων στην επικάλυψη. Η αύξηση των οξειδίων στην περίπτωση της χρήσης αέρα κατά τον ψεκασμό διακρίνεται στα διαγράμματα XRD που εμφανίζονται στο προηγούμενο κεφάλαιο (**Εικόνα III.31**). Επικαλύψεις με αυξημένο ποσοστό οξειδίων στην επιφάνεια συνήθως παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά [206-207], λόγω της υψηλότερης σκληρότητας των οξειδίων που ενισχύουν τις μεταλλικές φάσεις, κάτι που δεν ισχύει στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Επιπλέον οι ιδιότητες των συγκεκριμένων επικαλύψεων που μετρήθηκαν (Πίνακας 3.7) δείχνουν πως η παρουσία του αέρα δεν επηρεάζει σημαντικά το πορώδες της επικάλυψης που μετρήθηκε ενώ μία μικρή μείωση της αντοχής πρόσφυσης παρατηρείται στην επικάλυψη ψεκασμένη με επιπλέον αέρα. Ενώ θα έπρεπε κανονικά η επικάλυψη ψεκασμένη με αέρα να παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά στην πραγματικότητα εμφανίζεται μειωμένη σε σύγκριση με την επικάλυψη χωρίς τη χρήση αέρα κατά τον ψεκασμό. Από την **Εικόνα IV.5** φαίνεται πως η απώλεια μάζας της 1<sup>ης</sup> επικάλυψης (με επιπλέον χρήση αέρα) είναι σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με την 2<sup>η</sup>. Αυτό συμβαίνει πιθανώς διότι στην περίπτωση της επιπλέον χρήσης αέρα τα μεταλλικά σωματίδια οξειδώνονται περισσότερο κατά την έξοδό τους από την φλόγα, άρα η αλληλοπρόσφυση των δημιουργούμενων splat είναι πιο ασθενής και τα σωματίδια αποκολλούνται πιο εύκολα κατά την αέρια αμμοβολή. Επιπλέον, η αυξημένη αντίσταση στη φθορά της AIR 2 οφείλεται πιθανότατα και στο αυξημένο ποσοστό της φάσης NiAl στη μήτρα της επικάλυψης.

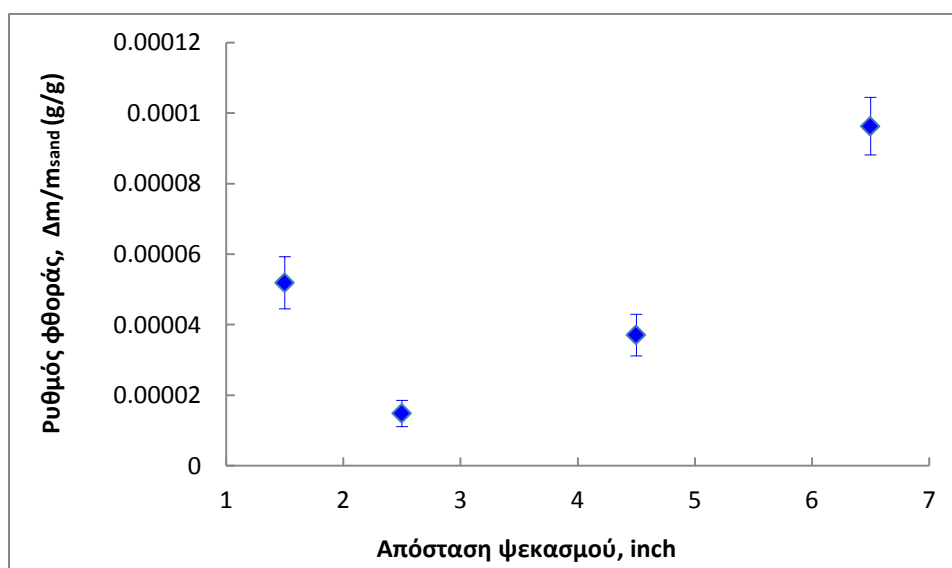


**Εικόνα IV.5** Διάγραμμα απώλειας βάρους των επικαλύψεων συναρτήσει α) της παροχής αέρα (AIR 1) και β) χωρίς κατά τον θερμικό ψεκασμό (AIR 2).

## IV.6 Επίδραση απόστασης θερμικού ψεκασμού

### IV.6.1 Απλή ανάδευση πούδρας με το χέρι και θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C (DIST 1 – DIST 4)

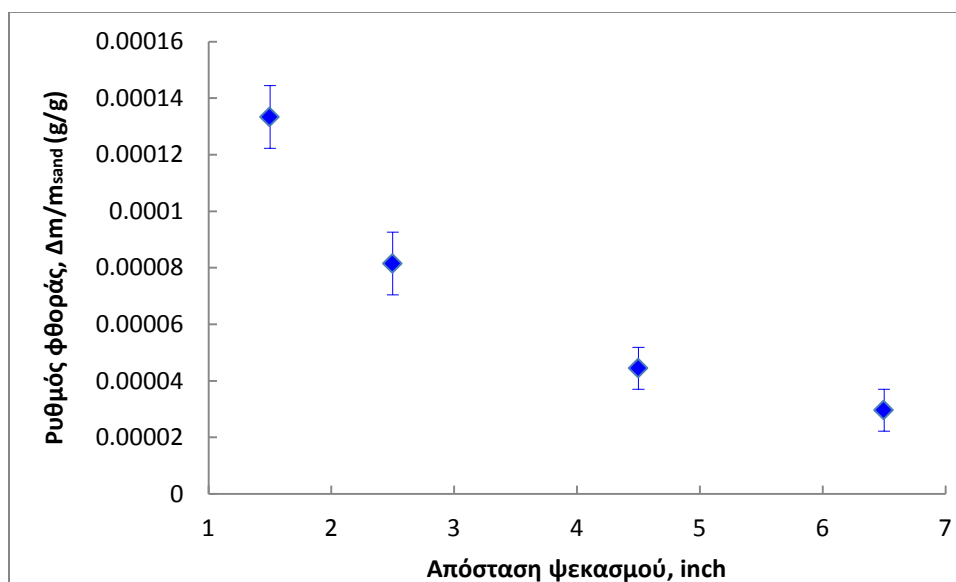
Η απώλεια μάζας των επικαλύψεων (**Εικόνα IV.6.1**) κατά την αύξηση της απόστασης ψεκασμού δείχνει να αυξάνεται από τις 2.5inch μέχρι τις 6.5inch. Αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη αύξηση του πορώδους. Η αύξηση του πορώδους μίας επικάλυψης οδηγεί σε μείωση της αντίστασής της στην αέρια αμμοβολή [203]. Τα δημιουργούμενα κενά της επικάλυψης επιτρέπουν την αποκόλλησή τους κατά την διαδικασία της αέριας αμμοβολής. Η αύξηση όμως της απόστασης ψεκασμού από 1.5 σε 2.5inch μειώνει την απώλεια μάζας αφού παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση του πορώδους. Ο πίνακας με τις τιμές του ποσοστού του πορώδους της εκάστοτε επικάλυψης δίνονται στον **Πίνακα 3.8** του προηγούμενου κεφαλαίου.



**Εικόνα IV.6.1** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με την απόσταση ψεκασμού: 1.5 inch (DIST 1), 2.5 inch (DIST 2), 4.5 inch (DIST 3) και 6.5 inch (DIST 4), με θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C.

### IV.6.2 Μηχανική λειοτρίβηση πούδρας για 10 min και θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C (DIST 5 – DIST 8)

Σε αυτήν την περίπτωση η θερμοκρασία του υποστρώματος βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα πριν τον θερμικό ψεκασμό. Η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος σε συνδυασμό με την λειοτρίβηση της πούδρας απέδειξε πως με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού μειώνεται το σχηματιζόμενο πορώδες της επικάλυψης. Οι υψηλές τιμές της απώλειας βάρους (**Εικόνα IV.6.2**) στις 2 πρώτες επικαλύψεις (σε απόσταση ψεκασμού 1.5 και 2.5 inch) οφείλονται στην παρουσία των άτηκτων σωματιδίων του Ni και το πάχος των επικαλύψεων είναι μειωμένο. Αυτό σημαίνει πως πολλά συσσωματώματα απομακρύνθηκαν από την επικάλυψη κατά τον ψεκασμό διότι δεν κατάφεραν να προσκολληθούν εξαιτίας της άτηκτης μορφής τους. Οι επικαλύψεις εξάλλου δεν είναι αποδεκτές ως ενιαίες επικαλύψεις παραγόμενες με την μέθοδο του θερμικού ψεκασμού.

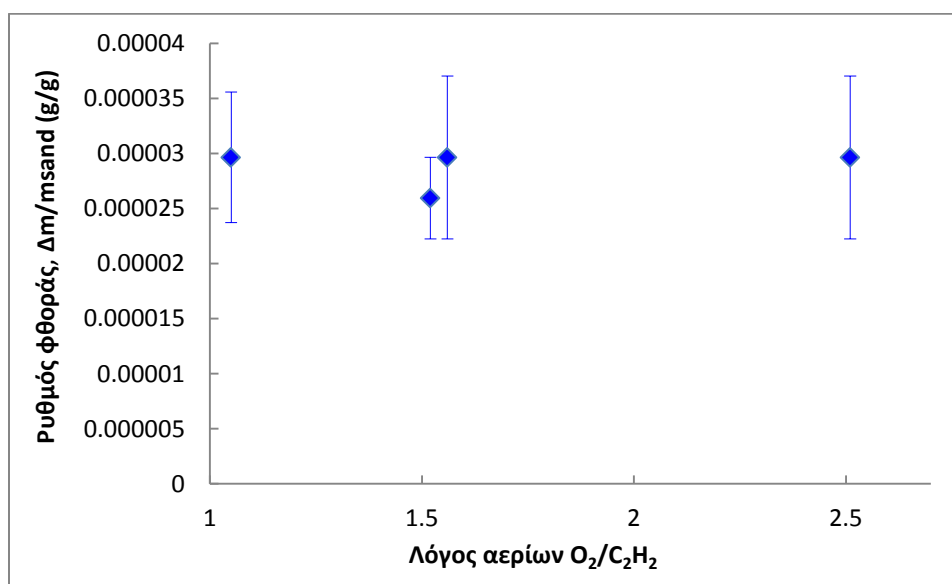


**Εικόνα IV.6.2** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με την απόσταση ψεκασμού: 1.5 inch (DIST 5), 2.5 inch (DIST 6), 4.5 inch (DIST 7) και 6.5 inch (DIST 8), με θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C.

#### IV.7 Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας της φλόγας ( $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ ) (FLAME 1 – FLAME 4)

Το διάγραμμα της απώλειας βάρους (**Εικόνα IV.7**) με την μεταβολή του λόγου των αερίων δείχνει πως γενικά παραμένει σταθερή η αντίσταση στην αέρια αμμοβολή, δηλαδή η μεταβολή του λόγου αερίων δεν επηρεάζει άμεσα την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή, εκτός

από μία μικρή μείωση του ρυθμού φθοράς κατά 1 μονάδα (**Εικόνα IV.7**) στο λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2 = 1.52$  (**Εικόνα IV.7**). Σύμφωνα με την το διάγραμμα της **Εικόνας III.46** του προηγούμενου κεφαλαίου, υπολογίζοντας ποιοτικά τη μεταβολή των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>3</sub>Al σε σχέση πάντα με ένα από τα αντιδρώντα (όπως με το Al στην παρούσα φάση) παρατηρείται αύξηση των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al για το λόγο  $O_2/C_2H_2=1.52$ . Η αύξηση του ποσοστού των ενώσεων αυτών ενισχύει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή αφού οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα και το NiAl εμφανίζει επίσης υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας [5].



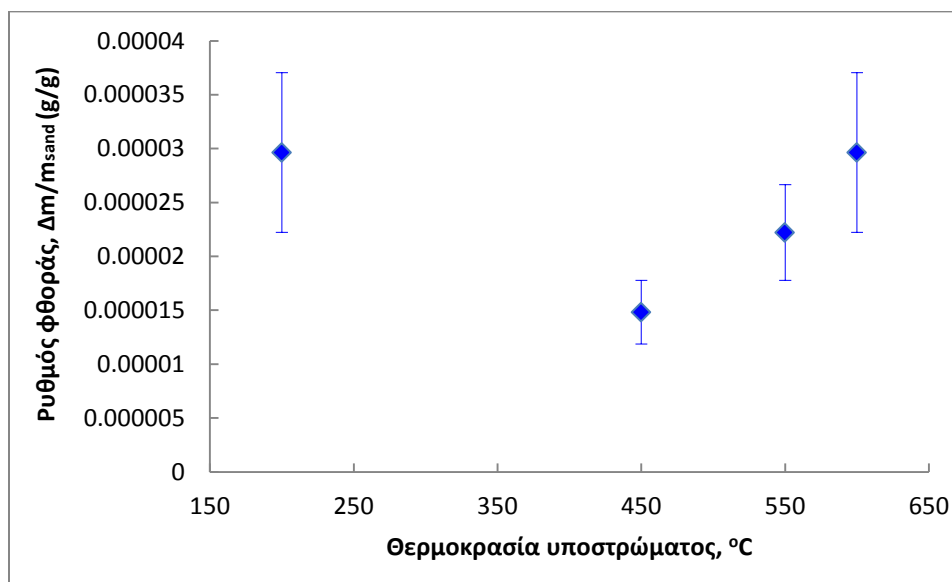
**Εικόνα IV.7** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων συναρτήσει των λόγων αερίων  $O_2/C_2H_2$ : 1.05 (FLAME 1), 1.52 (FLAME 2), 1.56 (FLAME 3) και 2.51 (FLAME 4).

#### IV.8 Επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος

##### IV.8.1 Πούδρα Al: 75-100 $\mu m$ με ανάδευση με το χέρι, 4.5 inch και $O_2/C_2H_2=1.52$ (SUBTEM 1 – SUBTEM 4)

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 3.11** του προηγούμενου κεφαλαίου των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων η επικάλυψη με χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C εμφανίζει υψηλό ποσοστό πορώδους σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή (**Εικόνα IV.8.1**). Η αύξηση της

θερμοκρασίας του υποστρώματος από τους 200 στους 450 °C μειώνει το ποσοστό του πορώδους από το 5.5 % στο 1 %, οδηγώντας στον υποδιπλασιασμό του ρυθμού φθοράς σχεδόν διπλασιάζοντας έτσι την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του πορώδους και μείωση της αντοχής πρόσφυσης αυξάνοντας τον ρυθμό φθοράς, που δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (επηρεάζοντας αρνητικά την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή).

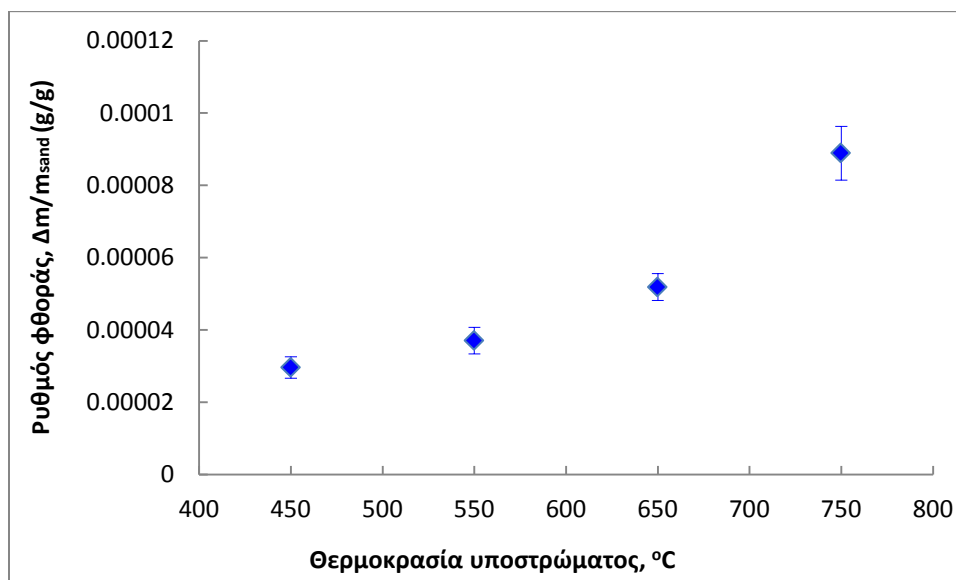


**Εικόνα IV.8.1** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό: 200 °C (SUBTEM 1), 450 °C (SUBTEM 2), 550 °C (SUBTEM 3) και 600 °C (SUBTEM 4). {Al: 75-100μm, 4.5 inch}

#### IV.8.2 Πούδρα Al: 5-90 μm με ανάδευση με το χέρι, 2.5 inch και O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.52 (SUBTEM 5 – SUBTEM 8)

Το διάγραμμα της απώλειας βάρους (**Εικόνα IV.8.2**) των επικαλύψεων στην περίπτωση αυτή, δείχνει σταδιακή αύξηση με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος (δηλαδή μείωση της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή). Οι κάθετες τομές των επικαλύψεων της **Εικόνας III.56** του προηγούμενου κεφαλαίου δείχνουν πως όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν πολύ μεγάλο πορώδες και το μεγαλύτερο μέρος της δομής τους αποτελείται από άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια του Ni. Δεν παρουσιάζεται ενιαία δομή της επικάλυψης και

δεν είναι αποδεκτές. Η μείωση της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή πιθανότατα οφείλεται στην ταυτόχρονη μείωση των παραγόμενων ενώσεων  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (Εικόνα III.58) κατά τον θερμικό ψεκασμό. Το μεγάλο ποσοστό του πορώδους καθώς και η έντονη παρουσία των άτηκτων σωματιδίων Ni αυξάνουν τις τιμές της απώλειας βάρους που εμφανίζεται μεγαλύτερη σε σχέση με την προηγούμενη ενότητα.



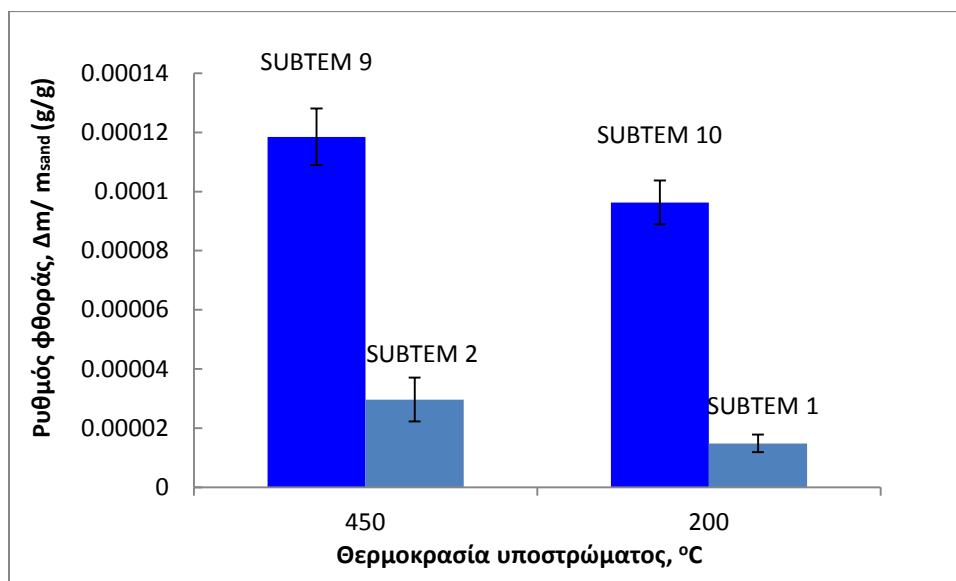
**Εικόνα IV.8.2** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε σχέση με τη θερμοκρασία υποστρώματος κατά τον ψεκασμό: 450 °C (SUBTEM 5), 550 °C (SUBTEM 6), 650 °C (SUBTEM 7) και 750 °C (SUBTEM 8). {Al: 5-90μm, 2.5 inch}

#### IV.8.3 Πούδρα Al: 75-100 μm με λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμική επεξεργασία της επικάλυψης (SUBTEM 9, SUBTEM 10)

Στην **Ενότητα IV.8.1** η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 200 στους 450 °C αυξάνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος οδηγεί σε μείωση της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή (Εικόνα IV.8.3). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην λειοτρίβηση της πούδρας είτε στην θερμική επεξεργασία της επικάλυψης είτε και στα δύο. Ο πιο πιθανός λόγος φαίνεται πως είναι η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης αφού επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της επικάλυψης σύμφωνα με την **Ενότητα III.3.9** του προηγούμενου κεφαλαίου. Τέλος οι τιμές του ρυθμού φθοράς της επικάλυψης με



θερμική επεξεργασία της πούδρας εμφανίζονται υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της **Ενότητας IV.8.1 (Εικόνα IV.8.3, SUBTEM 1&2)**. Στον **Πίνακα 5.2** δίνονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων με και χωρίς θερμική επεξεργασία της επικάλυψης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος 200 και 450 °C. Στην περίπτωση που έχουμε θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας της επικάλυψης, οι αντιδράσεις συνεχίζονται και μετά την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα, η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος στους 450 °C βοηθάει στον σχηματισμό περισσότερων ενδομεταλλικών ενώσεων (**Εικόνες III.51 και III.61**), όμως μειώνεται η αντοχή πρόσφυσης. Παρόλο που αυξάνονται τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων (και στην περίπτωση της SUBTEM 10 αυξάνεται κατακόρυφα το ποσοστό της  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  που χαρακτηρίζεται από υψηλή σκληρότητα και ρομβοεδρική δομή, **Πίνακας 5.1**) μειώνεται κατά πολύ το ποσοστό του Al στην επικάλυψη (που εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του παραμορφώνεται στην επικάλυψη χωρίς να αποκολλάται [204]), ενώ το πορώδες αυξάνεται. Οι δύο αυτοί λόγοι οδηγούν στην μειωμένη αντίσταση στην φθορά (αύξηση του ρυθμού φθοράς).



**Εικόνα IV.8.3** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία υποστρώματος: 450 °C (SUBTEM 9) και 200 °C (SUBTEM 10). {θερμική επεξεργασία, 4.5 inch, μηχ. λειοτρ.10 min}

**Πίνακας 5.2** Τιμές χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της επικάλυψης

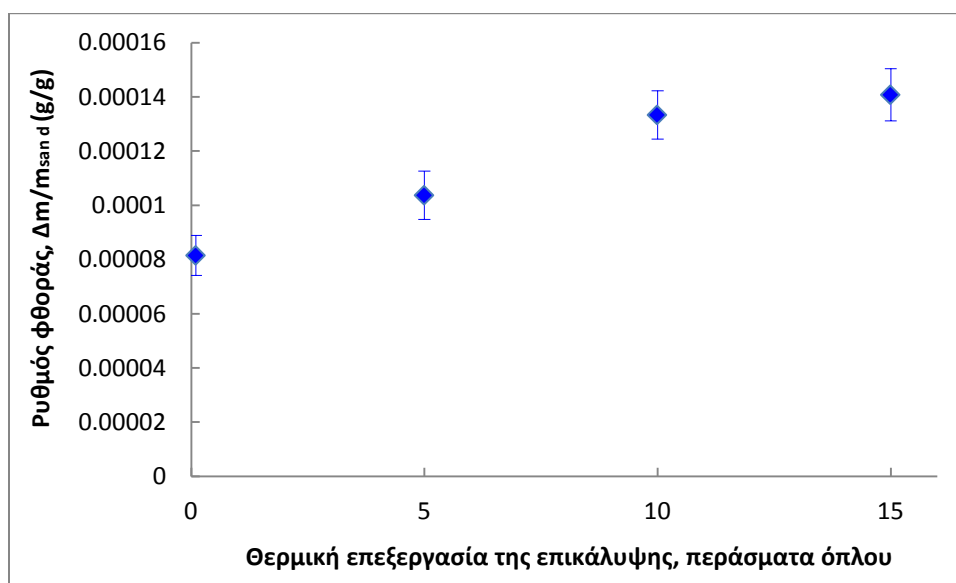
| Επικάλυψη                                 | Πορώδες (%) | Αντοχή πρόσφυσης (MPa) | Ρυθμός φθοράς ( $\Delta m/m_{\text{sand}}$ ) |
|-------------------------------------------|-------------|------------------------|----------------------------------------------|
| SUBTEM 2 (450°C, χωρίς θερμ. επεξ.)       | 1±0.5       | 57±1                   | 1.48±0.29 x10 <sup>-5</sup>                  |
| SUBTEM 9 (450°C, με θερμ. επεξ. 10 περ.)  | 4±0.4       | 29.5±2                 | 11.85±0.96 x10 <sup>-5</sup>                 |
| SUBTEM 1 (200°C, χωρίς θερμ. επεξ.)       | 5.5±1.2     | 34±2                   | 2.96±0.74 x10 <sup>-5</sup>                  |
| SUBTEM 10 (200°C, με θερμ. επεξ. 10 περ.) | 3.8±0.3     | 26±3                   | 9.63±0.74 x10 <sup>-5</sup>                  |

Το χαμηλό πορώδες και η εξαιρετική αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης SUBTEM 2 (αρχικό μίγμα: 65.1%Ni + 34.9%Al, 100/D-10) της **Ενότητας III.3.8.1** καθιστά την θερμοκρασία του υποστρώματος στους 450 °C ιδανική θερμοκρασία προθέρμανσης για απόσταση ψεκασμού 4.5 inch και λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.52$ .

#### IV.9 Επίδραση της θερμικής επεξεργασία της επικάλυψης με την φλόγα ψεκασμού

##### IV.9.1 Al 5-90 μm και λειοτρίβηση για 10 min, 4.5 inch, $O_2/C_2H_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 1 – COATR 4)

Αυξάνοντας τον αριθμό των περασμάτων κατά την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό φαίνεται πως αυξάνεται ο ρυθμός φθοράς (**Εικόνα IV.9.1**), δηλαδή μειώνεται η αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Το πορώδες παραμένει σε υψηλά επίπεδα (10-13%) και η αντοχή πρόσφυσης είναι κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα 13-19 MPa (**Πίνακας 3.14** του προηγούμενου κεφαλαίου) αφού δεν υπάρχει σχηματισμός ομοιόμορφων splat και η δομή της επικάλυψης δεν είναι ενιαία (**Εικόνα III.64** του προηγούμενου κεφαλαίου). Η μείωση της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό άτηκτων και ημιτετηγμένων σωματιδίων που αποτελούν την κύρια μάζα της επικάλυψης. Η θερμική κατεργασία των επικαλύψεων δείχνει να μειώνει την αντίσταση σε φθορά από αέρια αμμοβολή και αυτό φαίνεται και σε άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί [208].

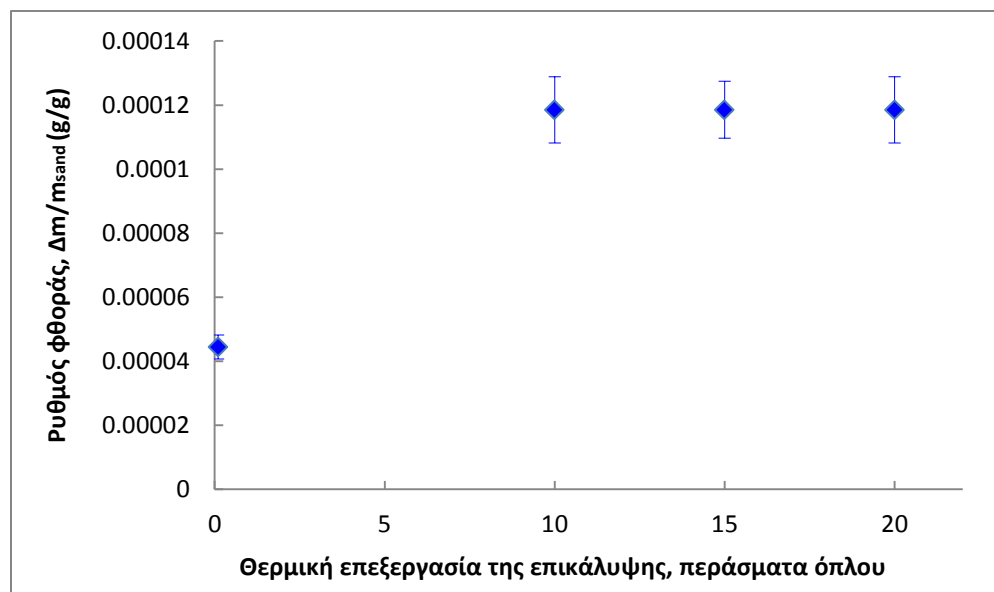


**Εικόνα IV.9.1** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων συναρτήσει της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για: 0 περάσματα (COATR 1), 5 περάσματα (COATR 2), 10 περάσματα (COATR 3) και 15 περάσματα (COATR 4).

#### IV.9.2 Al 75-100 $\mu\text{m}$ και λειοτρίβηση για 10 min, 4.5 inch, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 5 – COATR 8)

Στην περίπτωση αυτή με την αύξηση των αριθμού των περασμάτων της φλόγας κατά την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό ταυτόχρονα αυξάνει και ο ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων από την επικάλυψη χωρίς θερμική επεξεργασία στην επικάλυψη με θερμική επεξεργασία 10 περασμάτων του όπλου, ενώ στη συνέχεια παραμένει σταθερή (**Εικόνα IV.9.2**). Αυτό σημαίνει πως η αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας, μετά τα 10 περάσματα, δεν επηρεάζει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή όμως η ύπαρξη της θερμικής επεξεργασίας την μειώνει, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των **Ενοτήτων IV.8.3** και **IV.9.1**. Ενδεχομένως το αποτέλεσμα αυτό να συνδέεται με την αύξηση περιεκτικότητας σε  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  το οποίο είναι γνωστό ως πιο ψαθυρό υλικό από τις άλλες φάσεις και επηρεάζεται περισσότερο από την αμμοβολή. Οι Hu et al. μελέτησαν την επιρροή της θερμικής επεξεργασίας μίας επικάλυψης νανο-NiAl (ψεκασμένη με HVOF) στην μικροσκληρότητα της επικάλυψης και βρήκαν πως η αύξηση της θερμικής επεξεργασίας μειώνει την μικροσκληρότητα

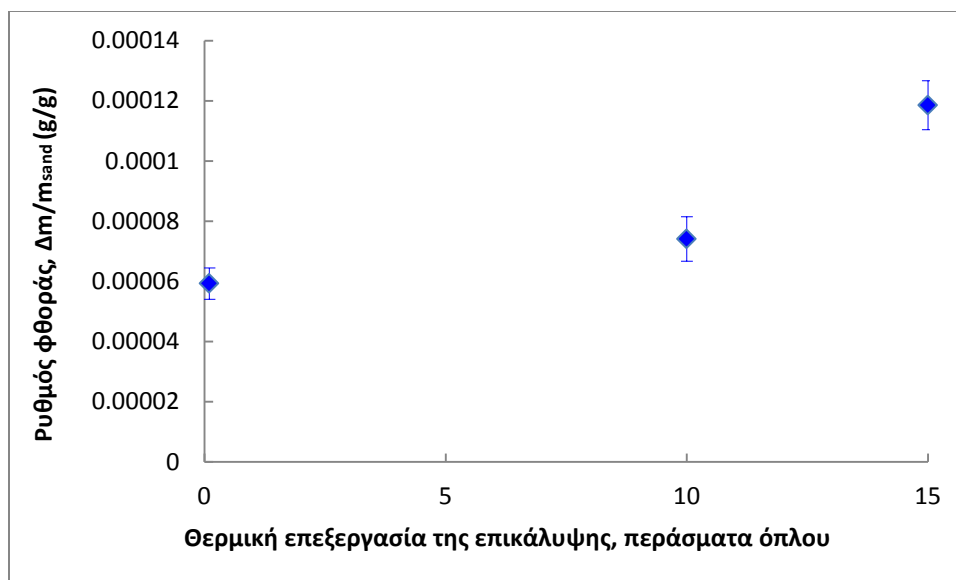
και το μέτρο ελαστικότητας των επικαλύψεων [142]. Σε συμφωνία με τη παρούσα έρευνα, μελέτες έχουν δείξει πως η θερμική επεξεργασία ορισμένων υλικών και επικαλύψεων μειώνει την αντοχή σε φθορά από αέρια αμμοβολή, ενώ η μεταβολή του χρόνου έκθεσης σε θερμική επεξεργασία δεν μεταβάλλει αισθητά την αντοχή σε φθορά [208].



**Εικόνα IV.9.2** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων συναρτήσει της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για: 0 περάσματα (COATR 5), 10 περάσματα (COATR 6), 15 περάσματα (COATR 7) και 20 περάσματα (COATR 8).

#### IV.9.3 Al 75-100 $\mu\text{m}$ και λειοτρίβηση για 10 min, 2.5 inch, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ και θερμοκρασία υποστρώματος 450 °C (COATR 9 – COATR 11)

Η αύξηση των περασμάτων της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης δείχνει να αυξάνει σταδιακά το ρυθμό φθοράς των επικαλύψεων, δηλαδή μειώνεται η αντίσταση στην αέρια αμμοβολή (**Εικόνα IV.9.3**). Σύμφωνα με την **Ενότητα III.9.3** η εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας οδηγεί σε μη αποδεκτές μικροδομές της επικάλυψης, για απόσταση ψεκασμού 2.5 inch, εξαιτίας του υψηλού πορώδους, της χαμηλής αντοχής πρόσφυσης και της παρουσίας οριζόντιων ρωγματώσεων. Επομένως οι τιμές του ρυθμού φθοράς (**Εικόνα IV.9.3**) δεν είναι αποδεκτές.



**Εικόνα IV.9.3** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε σχέση με τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης χρησιμοποιώντας το όπλο του ψεκασμού για α) 0 περάσματα (COATR 9) , β) 10 περάσματα (COATR 10), γ) 15 περάσματα (COATR 11).

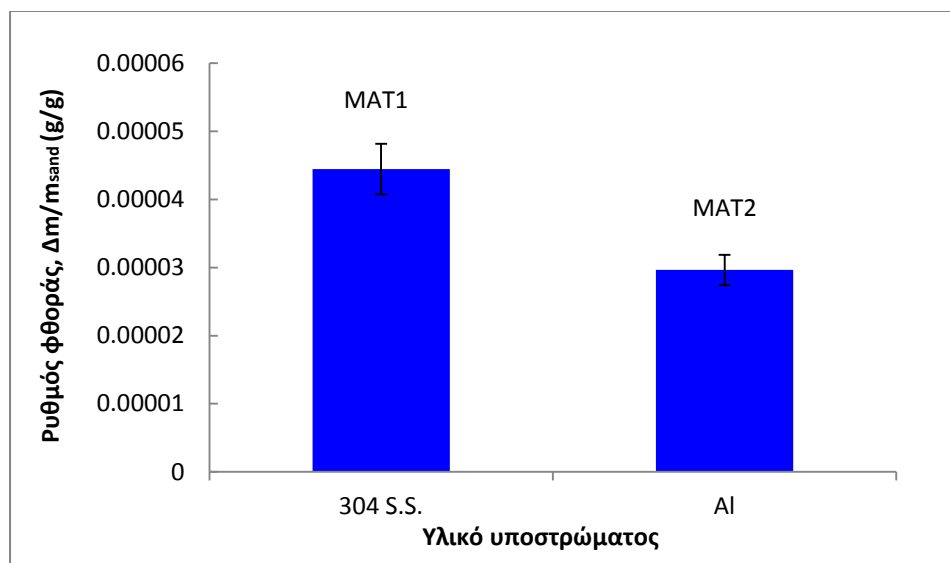
Γενικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα όλης της **Ενότητας IV.9**, φαίνεται πως και στις 3 περιπτώσεις της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης, η αντίσταση φθοράς στην αέρια αμμοβολή μειώνεται. Ένας από τους πιο βασικούς λόγους της συμπεριφοράς αυτής είναι η μείωση του ποσοστού του Al στην επικάλυψη, εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασής του κατά την θερμική επεξεργασία (Το Al εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του παραμορφώνεται στην επικάλυψη χωρίς να αποκολλάται [204]).

#### IV.10 Επίδραση του υλικού του υποστρώματος (MAT 1, MAT 2)

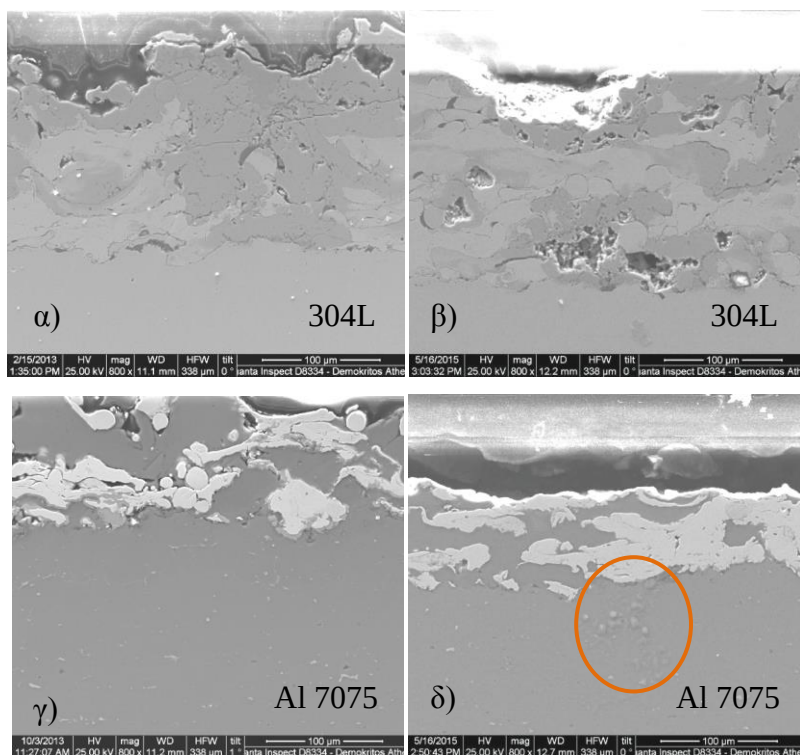
Χρησιμοποιώντας υπόστρωμα Al-7075 δεν μπορεί να γίνει θερμική επεξεργασία της επικάλυψης εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξεως (660 °C). Οι εικόνες των κάθετων τομών των επικαλύψεων (**Εικόνα III.76** του προηγούμενου κεφαλαίου) δείχνουν πως η επικάλυψη ψεκασμένη σε υπόστρωμα Al-7075 παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό ενδομεταλλικών ενώσεων από την 1<sup>η</sup> (ψεκασμένη σε υπόστρωμα 304L). Αυτό οφείλεται στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα του Al που μειώνει την θερμοκρασία του υποστρώματος εξαιτίας της μεταφοράς της θερμότητας προς τη βάση στήριξης και έτσι δεν ευνοούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην

επιφάνεια του δείγματος κατά τον θερμικό ψεκασμό μειώνοντας τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων στην παραγόμενη επικάλυψη. Παρόλο που η συγκεκριμένη επικάλυψη εμφανίζει υψηλότερο πορώδες ( $>10\%$ ) και περισσότερα πλήρως στερεοποιημένα και ημιτετηγμένα σωματίδια, η απώλεια βάρους (**Εικόνα IV.10**) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη επικάλυψη με υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα 304 εξαιτίας της έντονης παρουσίας του Al στην επικάλυψη (**Εικόνα III.76** του προηγούμενου κεφαλαίου). Το Al έχει την ιδιότητα να παραμορφώνεται έντονα χωρίς να κατακερματίζεται σε μικρότερα κομμάτια εξαιτίας της fcc δομής του. Ο ρυθμός φθοράς δείχνει μικρότερος διότι σωματίδια του Al δεν αποκολλώνται από την επικάλυψη αλλά μετακινούνται στην μάζα της επικάλυψης [204] και ίσως προς το «μαλακό» υπόστρωμα Al. Τα διαγράμματα XRD (**Εικόνα III.77**, **Ενότητα III.3.10**, **Κεφάλαιο III**) δείχνουν πως η MAT 2 αποτελείται κυρίως από τις φάσεις Al και Ni, όπου και οι δύο είναι fcc δομής. Από την άλλη η MAT 1 παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά των φάσεων  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , φάσεις ψαθυρές με υψηλή σκληρότητα, που μπορούν να αποκολληθούν κατά την δοκιμή φθοράς. Επιπλέον το πολύ μικρό ποσοστό Al στην επικάλυψη ενισχύει την θεωρία της αποκόλλησης των «σκληρών και ψαθυρών» φάσεων.

Από την **Εικόνα IV.11** των κάθετων τομών των επικαλύψεων μετά την δοκιμή σε αέρια αμμοβολή αποδεικνύεται ο παραπάνω συλλογισμός. Η φθορά δεν έχει εισχωρήσει στο υπόστρωμα του ανοξείδωτου χάλυβα, ενώ έχει επηρεάσει το υπόστρωμα του Al. Οι Harsha et al. μελέτησαν την αντίσταση στη φθορά σε αέρια αμμοβολή διαφόρων σιδηρούχων και μη σιδηρούχων κραμάτων και βρήκαν πως σε δοκιμή φθοράς με αέρια αμμοβολή (χρησιμοποιώντας γωνία πρόσπτωσης  $90^\circ$ , ταχύτητα σωματιδίων 52 m/s και μάζα προσπιπτόντων σωματιδίων στα 140 g) ο ρυθμός φθοράς του Al είναι  $5.5 \times 10^{-5}$  ενώ του ανοξείδωτου χάλυβα είναι  $8 \times 10^{-5}$  [209].



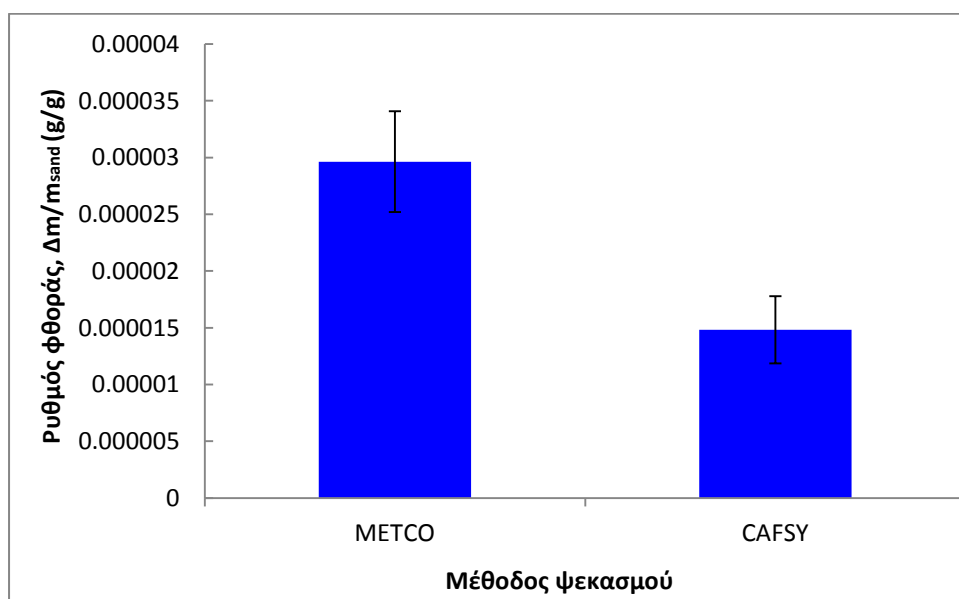
**Εικόνα IV.10** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων με διαφορετικό υπόστρωμα α) 304L (MAT 1), β) Al 7075 (MAT 2).



**Εικόνα IV.11** Μορφολογίες SEM των κάθετων τομών των επικαλύψεων συναρτήσεως του υλικού υποστρώματος: α) 304L πριν τη δοκιμή φθοράς, β) 304L μετά τη δοκιμή φθοράς, γ) Al 7075 πριν την δοκιμή φθοράς και δ) Al 7075 μετά την δοκιμή φθοράς. Πορτοκαλί κύκλος: παραμόρφωση υποστρώματος μετά από δοκιμή φθοράς αέριας αμμοβολής

#### IV.11 Σύγκριση επικαλύψεων με τη μέθοδο CAFSY και με συμβατικό θερμικό ψεκασμό (με χρήση κόνεως Ni-5%Al- 450P Sulzer Metco)

Η επικάλυψη με την μέθοδο CAFSY εμφανίζει πολύ καλή αντίσταση στην αέρια αμμοβολή και μάλιστα σε σύγκριση με τον συμβατικό ψεκασμό φλόγας που παρουσιάζει μειωμένο κατά το ήμισυ ρυθμό φθοράς (**Εικόνα IV.12**) με αποτέλεσμα να εμφανίζει διπλάσια αντίσταση στη φθορά στην αέρια αμμοβολή. Σύμφωνα με τις ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων (**Πίνακα 3.17** του προηγούμενου κεφαλαίου), οι επικαλύψεις που παράγονται με τη μέθοδο CAFSY έχουν χαμηλότερο πορώδες και μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης από τις αντίστοιχες με τον συμβατικό θερμικό ψεκασμό που χρησιμοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία ευνοώντας την αντίστασης στην αέρια αμμοβολή. Η αύξηση του πορώδους μίας επικάλυψης οδηγεί σε μείωση της αντοχής φθοράς στην αέρια αμμοβολή [203].



**Εικόνα IV.12** Ρυθμός φθοράς των επικαλύψεων σε σχέση με τις μεθόδους α) CAFSY και β) METCO.



#### IV.12 Μηχανισμοί παραμόρφωσης και φθοράς των επικαλύψεων Ni-Al με CAFSY σε αέρια αμμοβολή

Οι μικρο-μηχανισμοί μηχανικής παραμόρφωσης και φθοράς με αέρια αμμοβολή των επικαλύψεων Ni-Al που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο CAFSY μελετήθηκαν με μικροσκοπική εξέταση τόσο των επιφανειών τους όσο και των κάθετων τομών τους μετά τις δοκιμές της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή και βρέθηκαν δύο κύριες κατηγορίες ανεξάρτητα από τις συνθήκες ψεκασμού. Σε πολλές από τις επικαλύψεις που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ως κύριο φαινόμενο φθοράς η πλαστική παραμόρφωση της μικροδομής, που σε αρκετές περιπτώσεις φαίνεται ότι ήταν το πρώτο στάδιο της αφαίρεσης υλικού (φθοράς). Οι σειρές αυτές είναι οι:

- **BIMAT 1-3:** μεταβολή συνδετικού μέσου (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **METR 1-5:** μεταβολή μηχανικής λειοτρίβησης (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **PARD 1-3:** μεταβολή κοκκομετίας Al (μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **COMPO 1-4:** μεταβολή %Ni (Al: 75-100 μm, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **AIR 1-2:** παροχή αέρα (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 59.3Ni-40.7Al, 6.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- **DIST 1-4:** μεταβολή απόστασης ψεκασμού (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **DIST 5-8:** μεταβολή απόστασης ψεκασμού (Al: 75-100 μm, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al,  $O_2/C_2H_2=2.39$ ,  $\Theta_{υποστρ.}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- **FLAME 1-4:** μεταβολή λόγου αερίων  $O_2/C_2H_2$  (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\Theta_{υποστρ.}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **SUBTEM 1-4:** μεταβολή  $\Theta_{υποστρ.}$  (Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=1.52$ , παροχή αέρα 10lt/h)
- **SUBTEM 5-8:** μεταβολή  $\Theta_{υποστρ.}$  (Al: 5-90 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 2.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=1.52$ , παροχή αέρα 10lt/h)

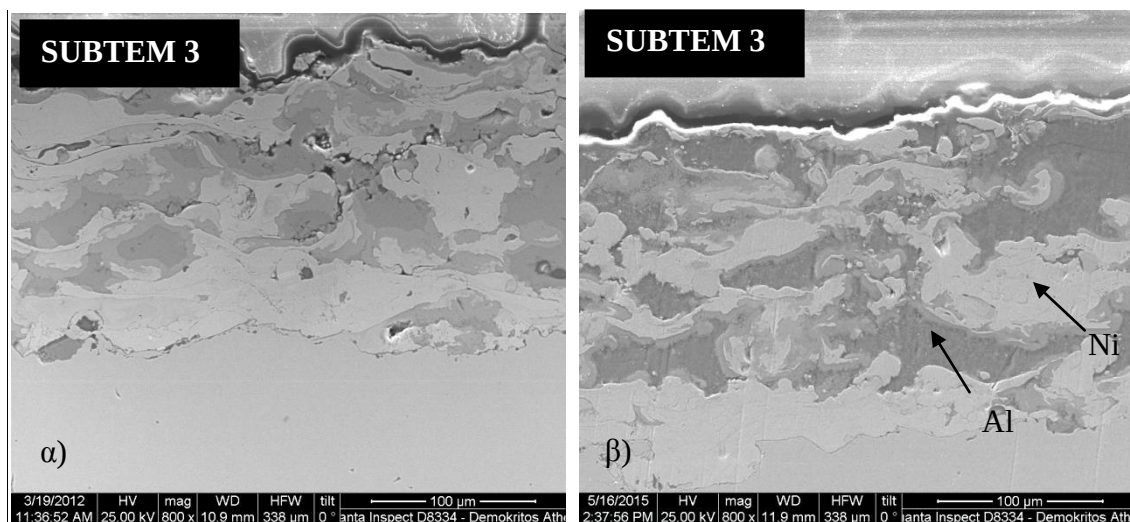
- **MAT 1-2:** αλλαγή υποστρώματος (Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μηχ. λειοτρίβηση 10 min, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ )

Ταυτόχρονα, σε αρκετές επικαλύψεις, παρατηρήθηκε αφαίρεση υλικού με ελάχιστη πλαστική παραμόρφωση, που συνάδει με ψαθυρή συμπεριφορά των φάσεων στην επικάλυψη. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν όλες οι σειρές με θερμική επεξεργασία της επικάλυψης. Οι σειρές αυτές είναι οι:

- **COMPO 5-8:** μεταβολή %Ni (Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παροχή αέρα 10lt/h, θερμική επεξεργασία 10 περάσματα)
- **SUBTEM 9-10:** μεταβολή  $\Theta_{\text{υποστρ.}}$  (Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ , θερμική επεξεργασία 15 περάσματα)
- **COATR 1-4:** μεταβολή θερμικής επεξεργασίας (Al: 5-90  $\mu\text{m}$ , μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- **COATR 5-8:** μεταβολή θερμικής επεξεργασίας (Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- **COATR 9-11:** μεταβολή θερμικής επεξεργασίας (Al: 75-100  $\mu\text{m}$ , μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 2.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.56$ ,  $\Theta_{\text{υποστρ.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Ο πρώτος μηχανισμός που παρατηρήθηκε είναι η σταδιακή πλαστική παραμόρφωση και αφαίρεση υλικού επικάλυψης μετά από ακραία παραμόρφωση των όλκιμων φάσεων. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις που οι επικαλύψεις δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, όπως η μέθοδος συσσωμάτωσης της αρχικής πούδρας με τη χρήση PVA, η λειοτρίβηση της αρχικής πούδρας σε μύλο μεσαίας ενέργειας, η αλλαγή στην κοκκομετρία του Al, η σύσταση της αρχικής πούδρας (%Ni), η απόσταση ψεκασμού, η θερμοκρασία υποστρώματος και η χρήση υποστρώματος Al 7075T6 σε περιπτώσεις συμβατικής επικάλυψης Ni-Al με ψεκασμό φλόγας. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρήθηκε πως το ποσοστό του Al στην επικάλυψη είναι αυξημένο και υπολογίσιμο. Ενδεικτικά στην **Εικόνα IV.13** φαίνεται η επικάλυψη SUBTEM 3, που ακολουθεί τον μηχανισμό της πλαστικής παραμόρφωσης, πριν και μετά την δοκιμή της αέριας αμμοβολής. Είναι φανερό η πεπλάτυνση των «μαλακών» φάσεων, η μείωση της επιφανειακής τραχύτητας της επικάλυψης καθώς και η μείωση του πορώδους σαν απόρροια της αέριας αμμοβολής. Κατά τον μηχανισμό αυτό (**Εικόνα IV.13β**), τα κεραμικά

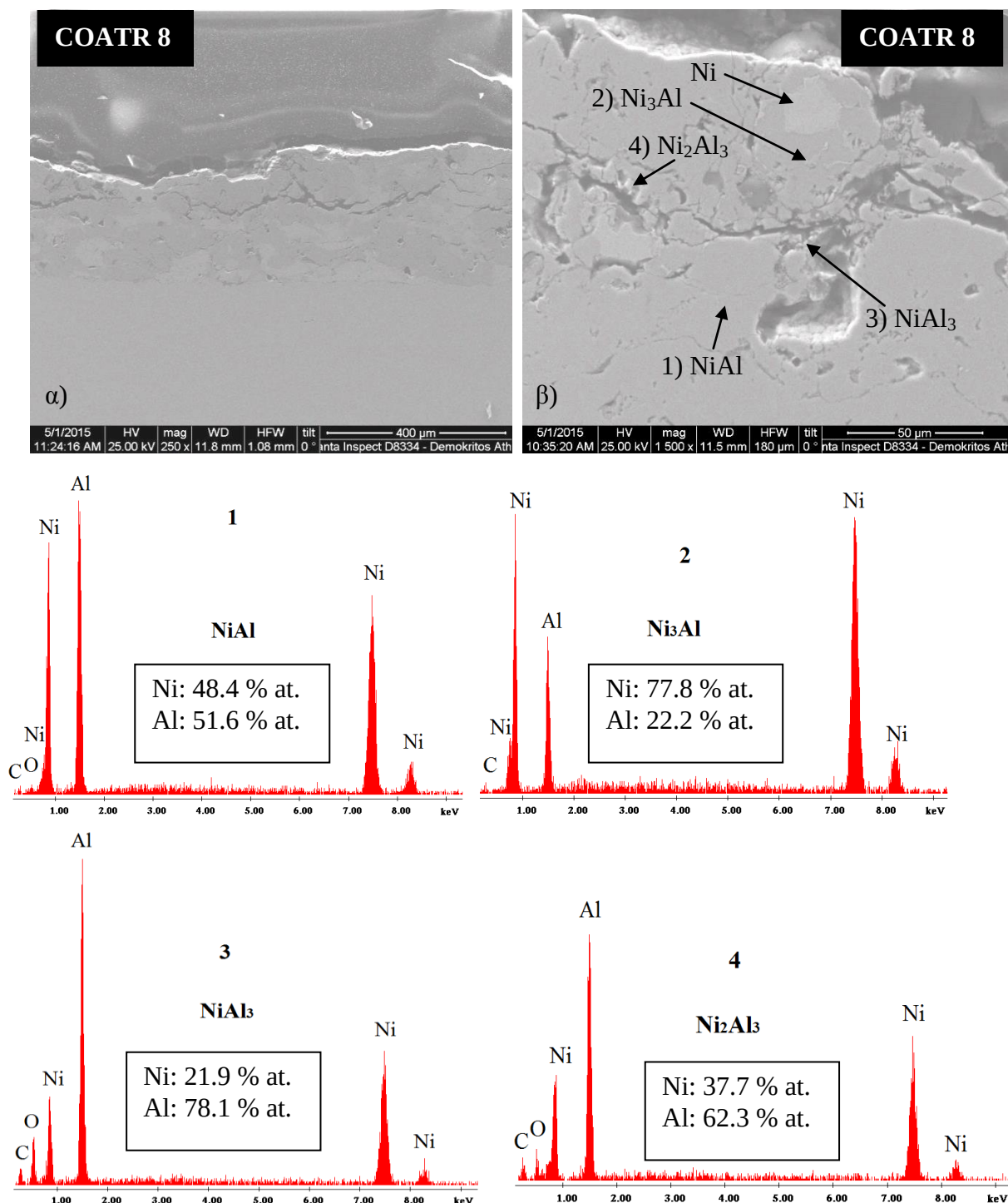
σωματίδια της αμμοβολής (που είναι ως επί το πλείστον χαλαζίας που είναι κατά πολύ πιο σκληρός από τις φάσεις που υπάρχουν στην επικάλυψη) κατά την πρόσκρουσή τους στην επιφάνεια της επικάλυψης παραμορφώνουν πλαστικά τα splat της επιφάνειας (πεπλάτυνση), μέσω της πλαστικής παραμόρφωσης των όλκιμων φάσεων. Αυτό οφείλεται στην έντονη παρουσία κυρίως των φάσεων του Al και του Ni (είτε ως splat είτε ως άτηκτα σωματίδια στην επικάλυψη) που έχουν την τάση να παραμορφώνονται εύκολα εξαιτίας της fcc δομής τους και της ολκιμότητάς τους. Μάλιστα, η πλαστική αυτή παραμόρφωση αυτή «γεμίζει» τα τυχόν κενά (ή πόρους) της επικάλυψης μειώνοντας το πορώδες της επικάλυψης, κάτι που όντως παρατηρήθηκε στις δοκιμές που έγιναν. Σε αυτόν τον μηχανισμό η μεγάλη παρουσία του Al επιτρέπει στις ενδομεταλλικές ενώσεις να μην συμμετέχουν στον μηχανισμό της φθοράς, αφού οι φάσεις του Ni και του Al αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της επικάλυψης



**Εικόνα IV.13** Εικόνες SEM των κάθετων τομών της επικάλυψης SUBTEM 3 α) πριν και β) μετά την δοκιμή στην αέρια αμμοβολή. {Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού,  $O_2/C_2H_2=1.52$ , παροχή αέρα 10lt/h,  $\Theta_{υποστρ.}=550^{\circ}C$  }

Ο δεύτερος μηχανισμός που παρατηρήθηκε αφορά τις επικαλύψεις με ελάχιστο ή μηδενικό ποσοστό ελεύθερου Al στην παραγόμενη επικάλυψη. Αυτό αφορά όλες τις σειρές που υπέστησαν θερμική επεξεργασία της τελικής επικάλυψης μετά τον ψεκασμό. Στην **Εικόνα IV.14<sup>α</sup>** παρατίθεται ενδεικτικά η επικάλυψη COATR 8 μετά από δοκιμή σε φθορά και δείχνει πως κατά την αέρια αμμοβολή δημιουργούνται εκτενείς ρωγματώσεις στην επικάλυψη. Οι ρωγμές (**Εικόνα IV.13β**) φαίνεται να διαδίδονται μέσω των ατελειών της επικάλυψης όπως είναι

το πορώδες και διάφορες άλλες ατέλειες. Με την ποσοτική ανάλυση EDS (**Εικόνα IV.13 σημεία 1-4**) διαπιστώθηκε πως οι ρωγμές έλκονται προς και διαδίδονται μέσω των «ψαθυρών» ενώσεων όπως είναι οι  $\text{NiAl}_3$  (**Εικόνα IV.13 σημείο 3**) και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (**Εικόνα IV.13 σημείο 4**) και έτσι «αποφεύγουν» τις κύριες φάσεις στις επικαλύψεις όπως οι  $\text{NiAl}$  (**Εικόνα IV.13 σημείο 1**),  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (**Εικόνα IV.13 σημείο 2**) και σε πολύ μικρότερο ποσοστό,  $\text{Ni}$ , οι οποίες ως εκ τούτου «προστατεύονται» από τις ρωγματώσεις και παρουσιάζουν χαμηλότερη φαινομενική φθορά. Σύμφωνα με τον **Πίνακα 5.1**, οι φάσεις  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$  παρουσιάζουν την χαμηλότερη σκληρότητα από τις  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Οι κρυσταλλικές δομές όμως της  $\text{NiAl}$  και της  $\text{Ni}_3\text{Al}$  είναι χωροκεντρωμένη (bcc) και εδροκεντρωμένη (fcc) αντίστοιχα, επιτρέποντάς τες να δρουν ως πιο “όλκιμες” φάσεις στην μήτρα της επικάλυψης σε σύγκριση με τις  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Από την άλλη η υψηλές σκληρότητες σε συνδυασμό με τις ψαθυρές φάσεις των  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (με κρυσταλλικές δομές ορθορομβική και ρομβοεδρική αντίστοιχα) τις καθιστούν επιδεκτικές σε ρωγματώσεις. Ως αποτέλεσμα, φαίνεται ότι, εξαιτίας της δυσθραυστότητας και της «υψηλότερης ολκιμότητας» των φάσεων  $\text{NiAl}$  και  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , οι δυνάμεις της κρούσης των σωματιδίων της αέριας αμμοβολής μεταφέρονται στις ψαθυρές φάσεις  $\text{NiAl}_3$  και  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Έτσι η ρωγμάτωση διαδίδεται διαμέσου αυτών των φάσεων. Εξάλλου, στην περίπτωση των δοκιμών που υπέστησαν θερμική επεξεργασία μετά το θερμικό ψεκασμό, το ποσοστό του  $\text{Ni}$  παρουσιάζεται χαμηλότερο μέσα στην επικάλυψη αφού το ποσοστό που δεν είχε αντιδράσει κατά τον ψεκασμό, αντέδρασε τελικά κατά την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης.



**Εικόνα IV.14** Μορφολογία φθοράς της επικάλυψης Ni-Al (κάθετες τομές) μετά την δοκιμή στην αέρια αμμοβολή της COATR 8: α) x250 μεγέθυνση, β) x800 μεγέθυνση και ποσοτικό EDS των σημείων 1-4. {Al: 75-100 μm, μίγμα κόνεων 65.1Ni-34.9Al, μηχ. λειοτρίβηση 10 min, 4.5 inch απόσταση ψεκασμού, O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.56, Θ<sub>υποστρ.</sub>= 450 °C, θερμική επεξεργασία 10 περάσματα}

#### IV.13 Ανακεφαλαίωση αποτελεσμάτων φθοράς

Στον **Πίνακα 5.3** δίνονται οι βέλτιστες επικαλύψεις ως προς χαμηλό πορώδες, την μέγιστη αντοχή πρόσφυσης καθώς και την καλύτερη αντίσταση στη φθορά από αέρια αμμοβολή. Στην πλειονοψηφία των επικαλύψεων το χαμηλό πορώδες είναι ο κύριος παράγοντας για την αύξηση της αντίστασης σε φθορά. Επίσης σημαντικό ρόλο λαμβάνουν τα ποσοστά των ενδομεταλλικών φάσεων NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> καθώς και η παρουσία των φάσεων Ni και Al. Στις περιπτώσεις που η μήτρα της επικάλυψης αποτελείται από μεγάλα ποσοστά Ni και Al, οι ενδομεταλλικές ενώσεις δεν επηρεάζουν την αντίσταση στη φθορά, ενώ στις επικαλύψεις με θερμική επεξεργασία η αύξηση των ποσοστών των NiAl και Ni<sub>3</sub>Al και η ταυτόχρονη εξάλειψη των ψαθυρών φάσεων NiAl<sub>3</sub> και Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> θα βελτιώνει την αντίσταση στη φθορά από αέρια αμμοβολή. Η θερμική επεξεργασία, λοιπόν, των επικαλύψεων έχει αρνητική επίδραση στην αντίσταση φθοράς από αέρια αμμοβολή. Σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της Ενότητας III.9 του Κεφαλαίου 3 η θερμική επεξεργασία μίας επικάλυψης Ni-Al αυξάνει το πορώδες της επικάλυψης, ενώ η μείωση το ποσοστού του Al μειώνει και την αντίσταση στη φθορά. Η αντοχή πρόσφυσης παρουσιάζει μικρότερη επίδραση από τους παραπάνω παράγοντες καθώς η φθορά δεν έχει εισχωρήσει στο υπόστρωμα του 304L.

## Κεφάλαιο 4

**Πίνακας 5.3** Συγκριτικός πίνακας βέλτιστων επικαλύψεων ως προς το πορώδες/αντοχή πρόσφυσης και αντίσταση σε φθορά από αέρια αμμοβολή.

| Παράμετρος                                                                                                              | Ονομασία επικάλυψης (↓ρ, ↑σ <sub>πρόσφ</sub> ) | Ονομασία επικάλυψης (↑R αμμοβολή) | Βέλτιστη συνθήκη ως προς ↓ρ, ↑σ <sub>πρόσφ</sub> | Βέλτιστη συνθήκη ως προς ↑R αέρια αμμοβολή | Λόγος για την αύξηση της αντίστασης στην αέρια αμμοβολή            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Συνδετικό μέσο, Μηχ.ς λειοτρίβηση                                                                                       | BIMAT 1                                        | BIMAT 2                           | Χωρίς PVA, 0 min                                 | PVA, 0 min                                 | Μείωση ενδομεταλλικών ενώσεων, αύξηση Al, αύξηση αντοχής πρόσφυσης |
| Χρόνος μηχανικής λειοτρίβησης                                                                                           | METR 2                                         | METR 2                            | 10 min                                           | 10 min                                     | Μείωση πορώδους                                                    |
| Κοκκομετρία Al                                                                                                          | PARD 3                                         | PARD 2                            | 75 – 100 μm                                      | 5 – 90 μm                                  | Αύξηση Ni <sub>3</sub> Al                                          |
| Σύσταση με PVA                                                                                                          | COMPO 1                                        | COMPO 3                           | 42.1 Ni 57.9 Al, + 5PVA                          | 65.1 Ni 34.9 Al, + 5PVA                    | Αύξηση NiAl                                                        |
| Σύσταση χωρίς PVA                                                                                                       | COMPO 7                                        | COMPO 6                           | 65.1 Ni – 34.9 Al                                | 59.3 Ni – 40.7 Al                          | Αύξηση Al                                                          |
| Παροχή αέρα                                                                                                             | AIR 1                                          | AIR 2                             | 10 litre/ hour                                   | Χωρίς παροχή                               | Ασθενή όρια splat λόγω αύξησης οξειδίων                            |
| Απόσταση ψεκασμού χωρίς μηχ. λειοτρίβηση                                                                                | DIST 3                                         | DIST 2                            | 4.5 inch                                         | 2.5 inch                                   | Μείωση πορώδους                                                    |
| Απόσταση ψεκασμού με μηχ. λειοτρ.                                                                                       | DIST 7                                         | DIST 8                            | 4.5 inch                                         | 6.5 inch                                   | ↓ρ, ↑σ <sub>πρόσφ</sub>                                            |
|                                                                                                                         | DIST 8                                         |                                   | 6.5 inch                                         |                                            |                                                                    |
| O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                                                                          | FLAME 3                                        | FLAME 2                           | 1.56                                             | 1.52                                       | Αύξηση NiAl και Ni <sub>3</sub> Al                                 |
| Θ. υποστρώματος 1.5 inch, O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 1.52, Al : 75 – 100 μm                       | SUBTEM 2                                       | SUBTEM 2                          | 450°C                                            | 450°C                                      | Μείωση πορώδους                                                    |
| Θ. υποστρώματος 2.5 inch, O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 1.56, Al : 75 – 100 μm                       | Μη αποδεκτή                                    | -                                 | -                                                | -                                          | -                                                                  |
| Θ. υποστρώματος 4.5 inch, O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 1.56, Al : 75 – 100 μm, μηχ. λειοτρ.: 10 min | SUBTEM9                                        | SUBTEM10                          | 450°C                                            | 200°C                                      | Αύξηση Al                                                          |
| Θερμική επεξεργασία μηχ. λειοτρ.: 10 min, 4.5 inch, Al : 5 – 90 μm                                                      | Μη αποδεκτή                                    | -                                 | -                                                | -                                          | -                                                                  |
| Θερμική επεξεργασία 4.5 inch, Al : 75 – 100 μm                                                                          | COATR8                                         | COATR5                            | 20 Περάσματα                                     | 0 Περάσματα                                | Μείωση φάσης Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>    |
| Θερμική επεξεργασία 2.5 inch                                                                                            | Μη αποδεκτή                                    | -                                 | -                                                | -                                          | -                                                                  |
| Υλικό Υποστρώματος                                                                                                      | MAT1                                           | MAT2                              | SS304                                            | AL7075                                     | Μη αποκόλληση σωματιδίων Al, λόγω έντονης πλαστικής παραμόρφωσης   |





## Κεφάλαιο V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι παράμετροι εφαρμογής, κατά τη διεξαγωγή των κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, είναι:

- Χρόνος ισορροπίας ανοιχτού κυκλώματος: 3 h
- Μετά από δοκιμή για -500 έως 1500 mV ως προς το  $E_{rest}$ , όπου η επικάλυψη διαλύθηκε κατά την διάβρωση (**Παράρτημα II**), το αρχικό και το τελικό δυναμικό πόλωσης καθορίστηκε στα -500 έως 1000 mV ως προς το  $E_{rest}$ . Η επιλογή αυτή έγινε για να μην παραμείνουν οι προς μελέτη εκτεθειμένες στον ηλεκτρολύτη επιφάνειες για μεγάλο χρονικό διάστημα σε υψηλά δυναμικά και επηρεαστεί αρνητικά η συμπεριφορά τους ως προς την τοπική διάβρωση [210]
- Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min

Οι πολώσεις πραγματοποιούνταν μετά την πραγματοποίηση ενός σταδίου ηρεμίας 3 h μέσα στον ηλεκτρολύτη, για την σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης. Το στάδιο της ηρεμίας, είναι η καταγραφή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος του γαλβανικού κελιού μεταξύ του δοκιμίου (working electrode) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode) σε έναν ηλεκτρολύτη, χωρίς επιβολή ρεύματος από τον γαλβανοστάτη- ποτενσιοστάτη (δυναμικού ηρεμίας ή ανοιχτού κυκλώματος). Εφαρμόζεται πάντα πριν κάποια κυκλική πόλωση έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία ή τουλάχιστον μερική ισορροπία (quasi equilibrium) στην επιφάνεια του δείγματος.

Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια ήταν όλα της εταιρείας Schott. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Συχνά, αναφέρεται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του καλομέλανα (SCE), εντούτοις το ηλεκτρόδιο του Ag/AgCl κερδίζει συνεχώς έδαφος κυρίως λόγω της ευκολίας παραγωγής του, αλλά και λόγω της μη τοξικότητας του σε σχέση με αυτό του καλομέλανα. Είναι το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται συνήθως όταν ο ηλεκτρολύτης είναι το θαλασσινό νερό. Όλα τα αποτελέσματα θα δίνονται βάση του δυναμικού αναγωγής του Ag/AgCl ( $E_{AgCl}=E_{SHE}+200$  mV).

Για την μελέτη των καμπυλών πόλωσης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω όροι: δυναμικό διάβρωσης  $E_{cor}$ , δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση  $E_{cor-rev}$ , κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησης  $E_{cp}$ , δυναμικό αποκοπής  $E_b$ , δυναμικό παθητικοποίησης  $E_p$ , πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης  $i_{cor}$ . Το  $E_b$  είναι το δυναμικό πέραν του οποίου εμφανίζεται ραγδαία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος με αύξηση του δυναμικού, χαρακτηρίζοντας το

τέλος της παθητικής/ψευδοπαθητικής περιοχής. Το  $E_{\text{corr}(\text{rev})}$ , δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση κατά την ανάστροφη πόλωση. (**Παράρτημα Ι**)

Ως προς την μελέτη συμπεριφοράς στην διάβρωση μελετήθηκαν 5 συστήματα: α) μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni, β) μεταβολή του λόγου των αερίων στην φλόγα, γ) μεταβολή της απόστασης ψεκασμού, δ) μεταβολή της θερμοκρασίας υποστρώματος και ε) θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού.

## V.1. Επίδραση συγκέντρωσης Ni στο αρχικό μίγμα κόνεων (COMPO 5-8)

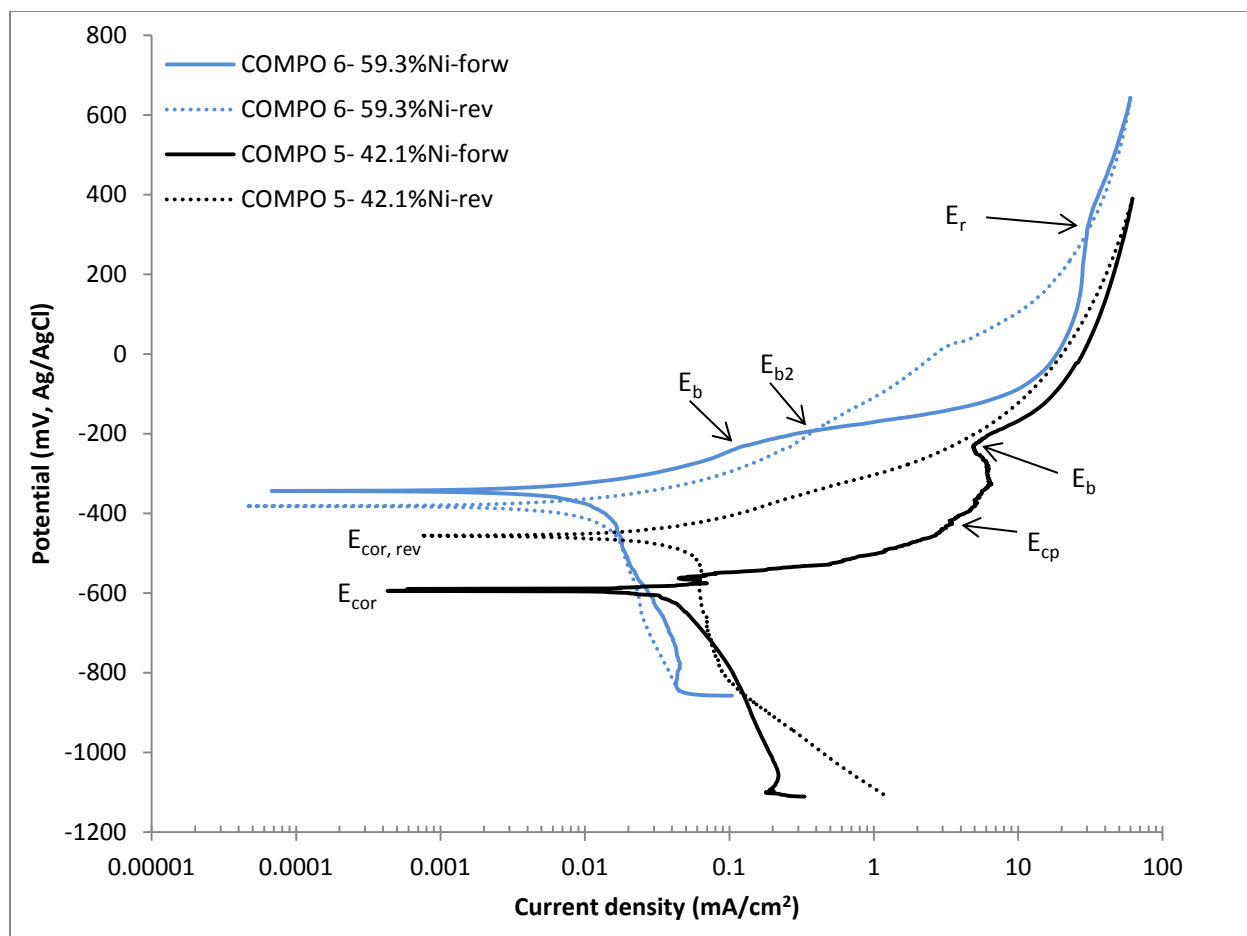
### V.1.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Η συμπεριφορά των επικαλύψεων και του υποστρώματος στην κυκλική πόλωση παρουσιάζονται στα **Σχήματα V.1-3**. Οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν σε αεριζόμενο 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT). Το pH του ρυθμίζεται σε τιμές περίπου 7.5-8.5. Όλες οι τιμές δυναμικού έχουν μετρηθεί ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag\AgCl (σε κορεσμένο δ/μα KCl 3M). Ο **Πίνακας 5.1** παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως εξάχθηκαν από τις καμπύλες πόλωσης.

Παρατηρείται πως η επικάλυψη Ni-Al με σύσταση 42.1% Ni (**Σχήμα V.1**) δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης (διακεκομμένη γραμμή) λαμβάνει μικρότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης (συνεχής γραμμή), για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Συνεπώς, θεωρείται πως η επιφάνεια είναι παθητική. «Οπτικά» βρίσκεται αριστερά της καμπύλης της ορθής πόλωσης. Η απουσία της διάβρωσης οπών ενισχύεται από το γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης ( $E_{\text{corr,rev}}$ ) είναι υψηλότερο (περισσότερο ευγενές) από το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης ( $E_{\text{corr}}$ ). Το αυξημένο ποσοστό της φάσης  $\text{NiAl}_3$  σε χλωριούχα περιβάλλοντα μειώνει την επιδεκτικότητα των επικαλύψεων σε διάβρωση οπών, ενώ εμφανίζει ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης οπών [211]. Εμφανίζεται μία ψευδοπαθητική περιοχή  $E_{\text{cp}}-E_{\text{b}} = |-441-(-203)|$ . Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται ως ψευδοπαθητικές, διότι αντιστοιχούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Μια τυπική παθητική περιοχή εμφανίζει πυκνότητα ρεύματος της τάξης των  $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [212].

Αυξάνοντας την αρχική σύσταση του μίγματος από τα 42.1 στα 59.3% Ni (**Σχήμα V.1**) παρατηρείται πως η συμπεριφορά της επικάλυψης στην κυκλική πόλωση αλλάζει. Η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος ελαφρά υψηλότερες από τις

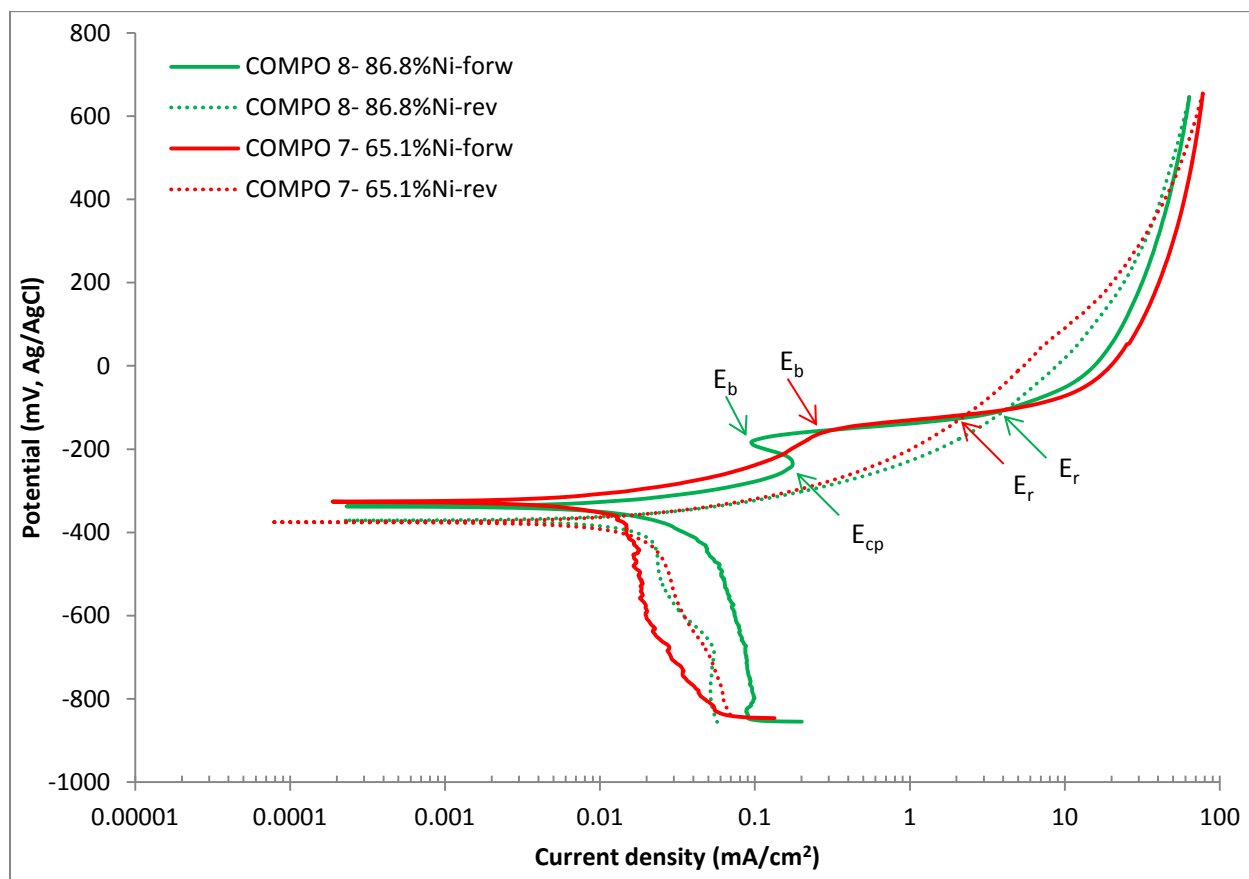
αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Σε αυτήν την περιοχή δυναμικών (340 mV έως 643 mV), η επικάλυψη είναι ελαφρώς επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Στην συνέχεια η ανάστροφη πόλωση επιστρέφει αριστερά της ορθής (τέμνει την ορθή στα  $E_{rep}=340$  mV), όπου πλέον οι οπές αναγομώνονται. Αυτό υποδηλώνει ότι για το εύρος δυναμικών  $E_{b2} \rightarrow E_r$  (ορθή πόλωση) η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών, λόγω σχηματισμού προστατευτικού φιλμ. Κατά την ανάστροφη πόλωση, το προστατευτικό αυτό φιλμ των προϊόντων διάβρωσης καταρρέει στα  $E_{b2} = -179$  mV και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού με αποτέλεσμα η επικάλυψη να υπόκειται πάλι στη διάβρωση οπών {Δυναμικά  $E_b \rightarrow E_{b2}$ }. Πιθανόν το φαινόμενο αυτό να συνδέεται με τη διεύθυνση του ηλεκτρολύτη μέχρι τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από το ότι το δυναμικό της ανάστροφης πόλωσης είναι χαμηλότερο (λιγότερο ευγενές) συγκρινόμενο με το δυναμικό της ορθής πόλωσης.



**Σχήμα V.1.** Καμπύλες πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα από 42.1% σε 59.3%, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του Ni στο 65.1% και στη συνέχεια στο 86.8% φαίνεται να μην επηρεάζει αισθητά την συμπεριφορά της επικάλυψης ως προς την διάβρωση (**Σχήμα V.2**). Η ορθή καμπύλη της επικάλυψης COMPO 7 δεν παρουσιάζει ψευδοπαθητική περιοχή ενώ η COMPO 8 εμφανίζει μικρή ψευδοπαθητική περιοχή στα -257 mV ( $E_{cp}$ ). Στη συνέχεια στα  $E_b$  (-170 mV για την COMPO 7 και -196 mV για την COMPO 8) καταρρέουν τα φιλμ που δημιουργήθηκαν κατά την ενεργή διάβρωση (65.1% Ni- COMPO 7) ή κατά τη μικρή ψευδοπαθητική περιοχή (86.8% Ni- COMPO 8). Η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται στα υψηλά δυναμικά λόγω συσσώρευσης προϊόντων διάβρωσης στις οπές. Αυτά τα προϊόντα/φιλμ προστατεύουν το δοκίμιο μέχρι το  $E_r$  (ανάστροφη πόλωση). Κάτω από την τιμή αυτή τα προϊόντα αναδιαλύονται ( $i_{rev} > i_{cor}$ ), γεγονός που συνεπάγεται ότι η τελική επιφάνεια στο  $E_{cor, rev}$  είναι λιγότερο ευγενής από την αρχική επιφάνεια στο  $E_{cor, forw}$ . Έτσι, λοιπόν, και οι δύο

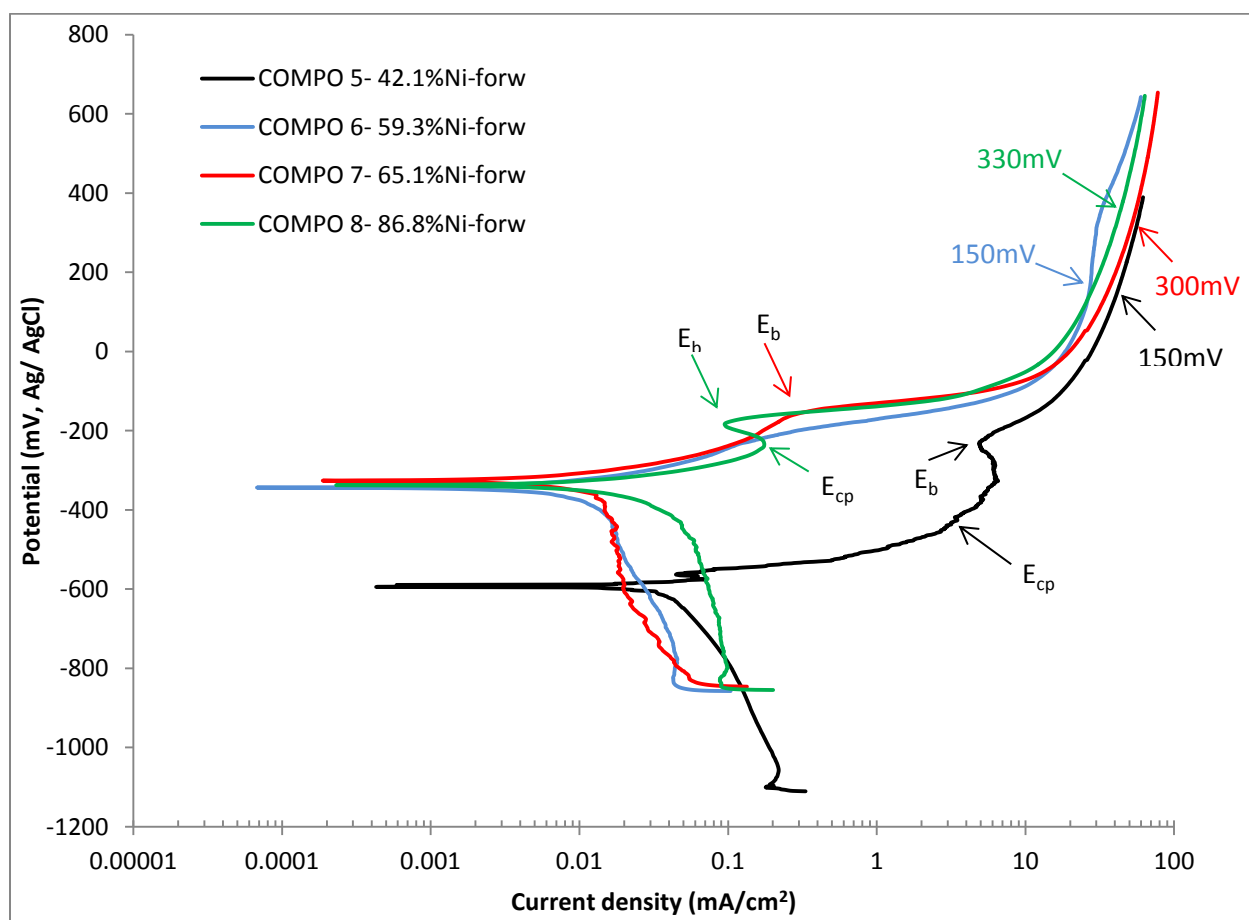
συστάσεις είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Τα μεγαλύτερα εμβαδά των βρόγχων (αρνητική υστέρηση) των COMPO 7 και 8, σε σχέση με την επικάλυψη COMPO 6, υποδηλώνουν την μικρότερη αντίστασή τους στην τοπική διάβρωση. Ο θετικός βρόγχος υστέρησης της COMPO 5 (42.1% Ni) δείχνει την υψηλότερη αντίσταση σε τοπική διάβρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες συστάσεις).



**Σχήμα V.2.** Καμπύλες πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα από 65.1% σε 86.8%, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τις καμπύλες της ορθής πόλωσης (**Σχήμα V.3**) των 4 επικαλύψεων με μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni στο αρχικό μίγμα παρατηρείται πως οι επικαλύψεις με συστάσεις 59.3%, 65.1% και 86.8% Ni παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης των 3 επικαλύψεων (-326mV έως -344mV) καθώς και η τάξη μεγέθους των ρευμάτων διάβρωσης σε όλο το μήκος της καμπύλης είναι σχεδόν ίδια. Αυτό σημαίνει πως η συμπεριφορά τους ως προς την διάβρωση δεν μεταβάλλεται. Αντιθέτως η

επικάλυψη με σύσταση 42.1%Ni (δηλ. το μικρότερο ποσοστό Ni από όλες τις επικαλύψεις) παρουσιάζει γενική διάβρωση. Η έντονη παρουσία του Al στη μήτρα της επικάλυψης αυξάνει το ρεύμα διάβρωσης της επικάλυψης αφού το Al είναι ανοδικότερο από το Ni αλλά και από τις ενδομεταλλικές ενώσεις που έχουν σχηματιστεί. Το χαμηλότερο  $E_{cor}$  της COMPO 5 δείχνει την αύξηση της θερμοδυναμικής τάσης για διάβρωση και την ταχύτερη κινητική (καμπύλη μετατοπισμένη προς τα δεξιά και υψηλότερα  $i_{cor}$ ). Οι Panek et al., [213] έδειξαν πως οι καλύτερες παράμετροι γενικής διάβρωσης εμφανίζονται για ποσοστά Ni άνω του 40%, όπου η περιεκτικότητα της καθαρής φάσης Ni είναι η υψηλότερη.



**Σχήμα V.3.** Καμπύλες ανοδικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT (Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στις ψευδοπαθητικές περιοχές των καμπυλών, αντιστοιχούν στα δυναμικά όπου διενεργήθηκαν οι δοκιμές χρονοαμπερομετρίας (Ενότητα V.1.2))

**Πίνακας 5.1** Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

| Δοκίμιο    | Σύσταση<br>μείγματος<br>Ni+Al,<br>wt% | $E_{corr}$<br>(mV) | $E_{corr(rev)}$<br>(mV) | $E_{cp}$<br>(mV) | $E_b$<br>(mV) | $E_r$<br>(mV) | $i_{cor}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_r$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση<br>οπών |
|------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|---------------|---------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Compo<br>5 | 42.1Ni<br>57.9Al                      | -595<br>(±120)     | -456<br>(±108)          | -441<br>(±95)    | -203<br>(±67) | -             | 0.047<br>(±0.021)                  | -                              | OXI              |
| Compo<br>6 | 59.3Ni<br>40.7Al                      | -344<br>(±45)      | -382<br>(±34)           | -                | 340<br>(±41)  | 339<br>(±35)  | 0.011<br>(±0.005)                  | 34.5<br>(±9)                   | ΕΛΑΦΡΩΣ          |
| Compo<br>7 | 65.1Ni<br>34.9Al                      | -326<br>(±28)      | -375<br>(±33)           | -                | -             | -105<br>(±19) | 0.023<br>(±0.007)                  | 2.6<br>(±0.7)                  | NAI              |
| Compo<br>8 | 86.8Ni<br>13.2Al                      | -337<br>(±26)      | -371<br>(±29)           | -250<br>(±18)    | -192<br>(±23) | -108<br>(±11) | 0.035<br>(±0.010)                  | 3.6 (±1)                       | NAI              |

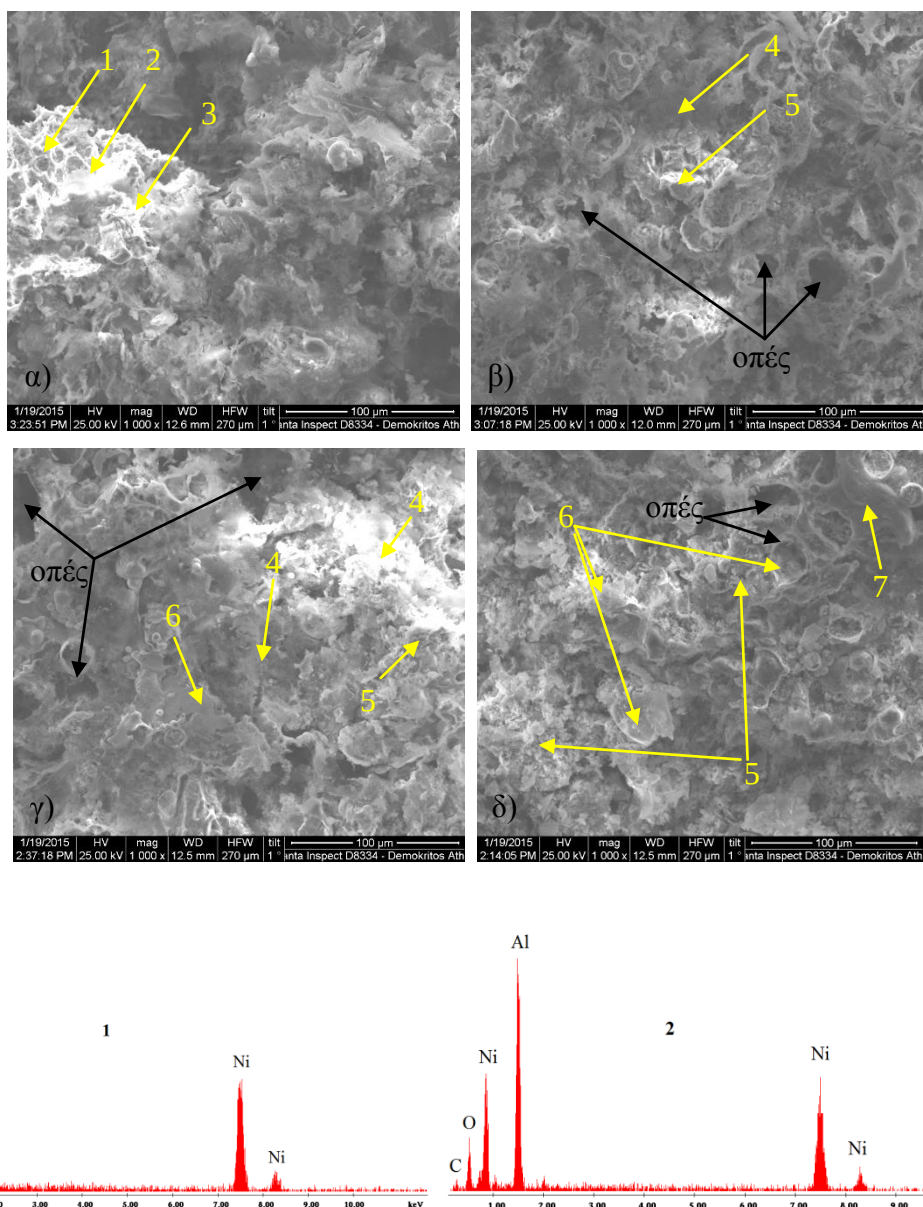
Οι επιφάνειες των επικαλύψεων μετά την διάβρωση (**Σχήμα V.4**) δείχνουν τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στην εξωτερική επιφάνεια, όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του Ni στο αρχικό μίγμα φαίνεται να αυξάνει τις σχηματιζόμενες οπές στην επιφάνεια του δείγματος για τις συστάσεις 59.3%, 65.1% και 86.8% Ni, ενώ η πρώτη επικάλυψη με σύσταση 42.1%Ni δεν φαίνεται να παρουσιάζει οπές. Εξάλλου οι κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις έδειξαν πως η επικάλυψη με σύσταση 42.1%Ni δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Φαίνεται καθαρά πως υπάρχει σχηματισμός προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια των επικαλύψεων (οξειδία/υδροξείδια/οξυ-υδροξείδια Al-Ni).

Οι επικαλύψεις που περιέχουν Al προστατεύονται από την διάβρωση εξαιτίας του σχηματιζόμενου προστατευτικού φιλμ  $Al_2O_3$  [162]. Η παρουσία μεταβατικού μετάλλου στο προστατευτικό φιλμ Al το σταθεροποιεί.

Τα ευγενέστερα  $E_{cor}$  των COMPO 6, COMPO 7, σε σχέση με την COMPO 5, οφείλονται στα υψηλότερα ποσοστά των ενδομεταλλικών φάσεων Ni-Al. Το ευγενέστερο  $E_{cor}$  της COMPO 8 σε σχέση με την COMPO 5 οφείλεται στο υψηλό ποσοστό Ni. Το χαμηλότερο  $i_{cor}$  της COMPO 6 οφείλεται στην μεγαλύτερη έκταση/μονάδα επιφάνειας των ενδομεταλλικών ενώσεων. Το υψηλότερο  $i_{cor}$  της COMPO 5 αποδίδεται στο μεγαλύτερο ποσοστό Al. Το πορώδες δεν φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο υποδεικνύοντας ότι δεν είναι συνδεδεμένο και διακόπτεται λόγω της πολύπλοκης μικροδομής (όρια splat, όρια φάσεων, κ.λ.π.).

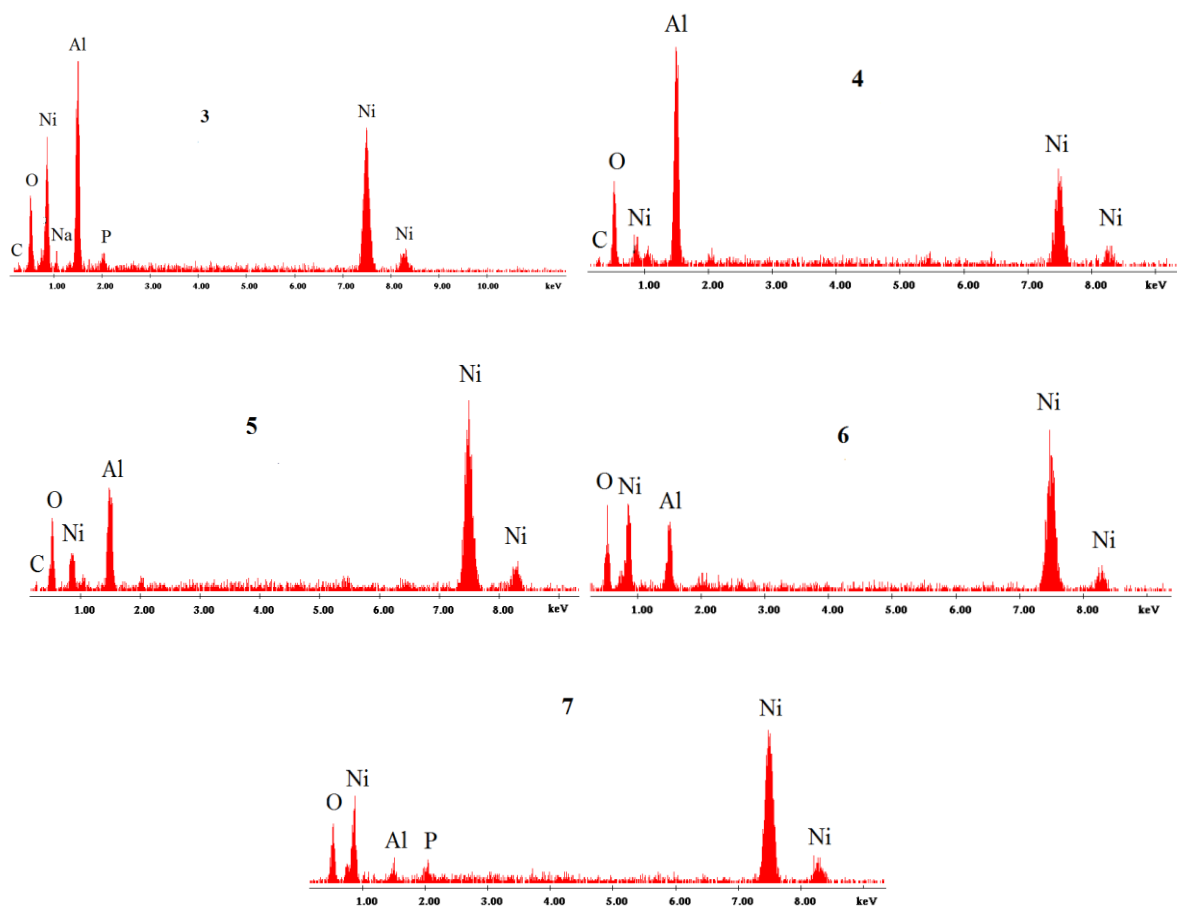
## Κεφάλαιο 5

Η μη επιδεκτικότητα της COMPO 5 σε τοπική διάβρωση είναι μη αναμενόμενη λόγω του υψηλού πορώδους. Μπορεί να εξηγηθεί μόνο σε περίπτωση ύπαρξης λιγότερων περιοχών που ευνοούν το φαινόμενο της τοπικής διάβρωσης (π.χ. πιο ομοιόμορφη μικροδομή δηλ. λιγότερα όρια splat, λιγότερα άτηκτα σωματίδια κ.λ.π). Βέβαια η μικροδομή της COMPO 5 (**Σχήμα V.5.α**) δεν συνάδει με την θετική υστέρηση κατά την κυκλική πόλωση.



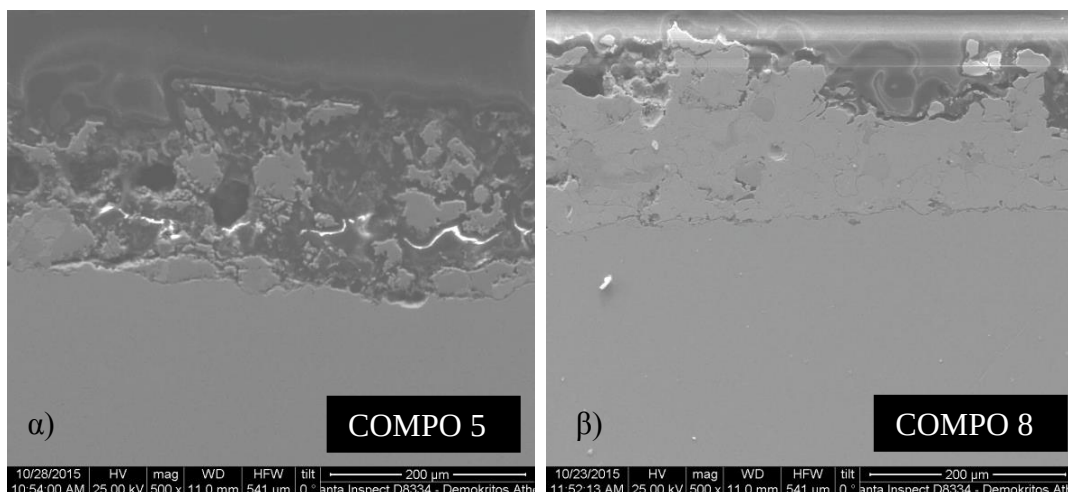


## Κεφάλαιο 5



**Σχήμα V.4.** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά την κυκλική πόλωση μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα α) 42.1%Ni, β) 59.3% Ni, γ) 65.1% Ni και δ) 86.8% Ni και ανάλυση EDS των σημείων 1-7.

Η υποδεέστερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση της επικάλυψης COMPO 5 αποδεικνύεται και από τη μελέτη των κάθετων τομών των δοκιμίων, μετά από κυκλική πόλωση (Σχήμα V.5). Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι επικαλύψεις COMPO 5 και COMPO 8, οι οποίες ατιστοιχούν στις επικαλύψεις με ελάχιστο και μέγιστο ποσοστό Ni, αντίστοιχα.

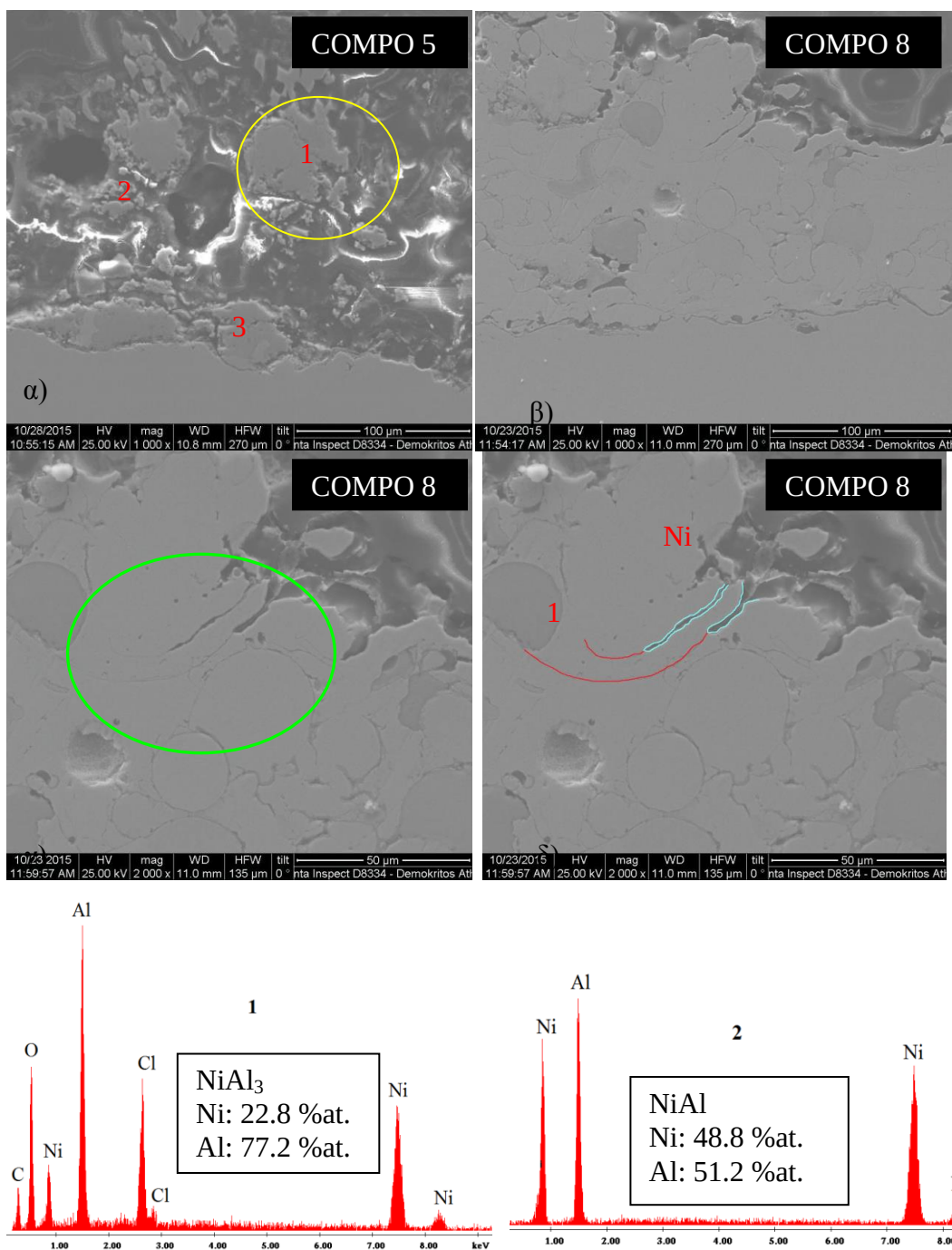


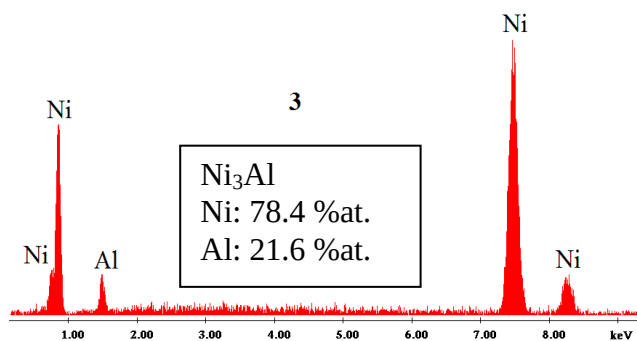
**Σχήμα V.5.** Μορφολογίες (SEM) των κάθετων τομών των επικαλύψεων Ni-Al μετά την κυκλική πόλωση μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα α) 42.1%Ni (COMPO 5) και β) 86.8% Ni (COMPO 8)

Από τη σύγκριση των κάθετων τομών φαίνεται η εκτεταμένη διάβρωση που έχει υποστεί η επικάλυψη COMPO 5 συγκρινόμενη με την COMPO 8 για τις ίδιες συνθήκες κυκλικής πόλωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαμηλότερο ποσοστό Ni στη μήτρα της επικάλυψης καθώς και στο υψηλότερο πορώδες (COMPO 5: 5%, COMPO 8: 2.5% πορώδες, Πίνακας 3.6). Η διάβρωση πιθανώς ξεκινά από επιφανειακές ατέλειες των επικαλύψεων και προχωρά προς το εσωτερικό, εκμεταλλευόμενη τους σχηματιζόμενους πόρους και τη διεπιφάνεια μεταξύ των splat και των περασμάτων του όπλου δημιουργώντας μικρο-γαλβανικά κελιά, διαβρώνοντας επιλεκτικά τις ανοδικότερες φάσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται από το υψηλότερο ποσοστό Al (**Σχήμα V.6**, σημείο 2). Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα εξέλιξης του παραπάνω μηχανισμού παρουσιάζεται για την επικάλυψη COMPO 5 στο **Σχήμα V.6a** όπου έχουν διαβρωθεί οι ανοδικότερες φάσεις (πλούσιες σε Al), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι χαρακτηριστικές νησίδες (κίτρινοι κύκλοι). Σύμφωνα με την ποσοτική ανάλυση EDS οι φάσεις αυτές είναι οι: NiAl (**Σχήμα V.6**, σημείο 1) και Ni<sub>3</sub>Al (**Σχήμα V.6**, σημείο 3). Στην επικάλυψη COMPO 8 η εξέλιξη του παραπάνω φαινομένου είναι περιορισμένη, όπως φαίνεται από τα Σχήματα V.5.β και V.6.β. Η ομοιόμορφη σύσταση της επικάλυψης COMPO 8 αποτελούμενη κυρίως από το Ni περιορίζει το φαινόμενο σχηματισμού μικρο-γαλβανικών κελιών προσδίδοντας, την εικόνα της ομοιόμορφης εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης στο σύνολο της επικάλυψης.

## Κεφάλαιο 5

Ταυτόχρονα η εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης ενισχύεται από την ύπαρξη διεπιφανειών μεταξύ των splat (πράσινοι κύκλοι) και των περασμάτων του όπλου, οι οποίες αποτελούν “μονοπάτια” για την ευκολότερη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό της επικάλυψης (Σχήμα V.6γ και δ).

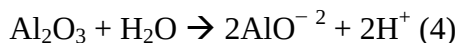
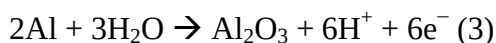
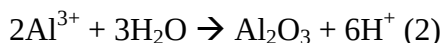
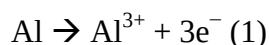


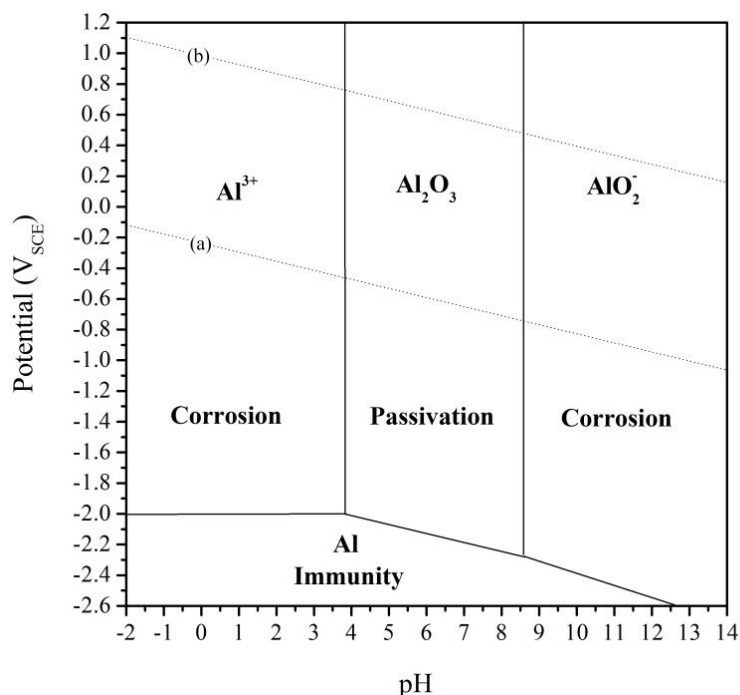


**Σχήμα V.6.** Μορφολογίες (SEM) των κάθετων τομών των επικαλύψεων Ni-Al μετά την κυκλική πόλωση μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα α) 42.1%Ni (COMPO 5), β) 86.8% Ni (COMPO 8), γ) μεγέθυνση της (β) στο σημείο εξέλιξης του φαινομένου διάβρωσης και δ) η διαδρομή που ακολουθεί η διάβρωση μέσω της διεπιφάνειας των splat στην COMPO 8 και ποσοτική ανάλυση EDS των σημείων 1-3. Κίτρινοι κύκλοι: σχηματιζόμενες νησίδες μετά από διάβρωση των ανοδικότερων φάσεων, πράσινοι κύκλοι: διεπιφάνεια μεταξύ των splat).

Σύμφωνα με την σειρά δραστηρότητας των μετάλλων [214] το Al είναι πιο δραστικό από το Ni και επομένως έχει μεγαλύτερη θερμοδυναμική τάση για οξείδωση.

Έτσι, λοιπόν, με το διάγραμμα Pourbaix (**Σχήμα V.7**) [215] του Al οι πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



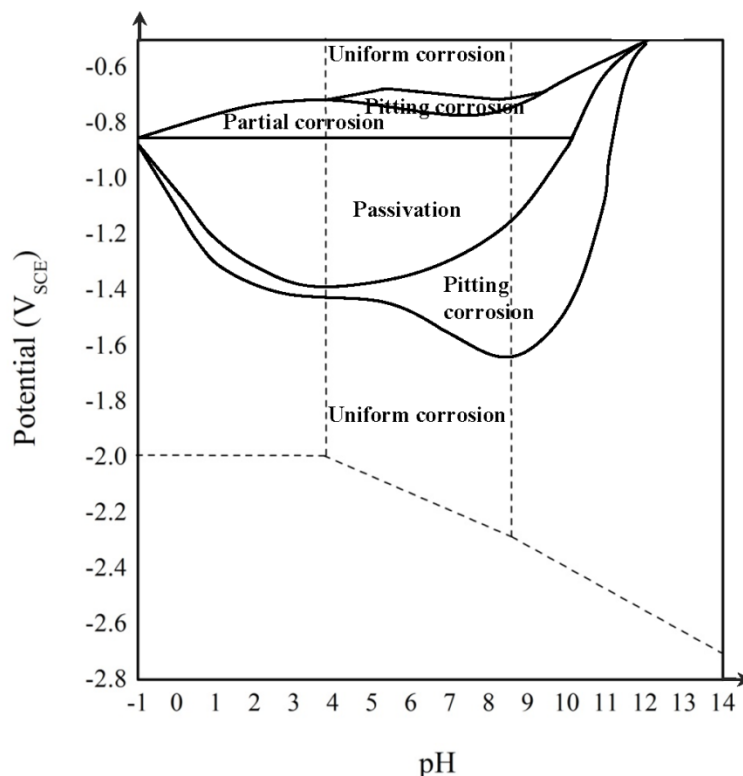


**Σχήμα V.7.** Διάγραμμα Pourbaix E-pH καθαρού Al στους 25 °C σε υδατικό διάλυμα. Οι γραμμές (α) και (β) αντιστοιχούν στη σταθερότητά του Al στο νερό και στα προϊόντα αποσύνθεσής του. [215]

Σε ουδέτερο όμως pH (~7), σε υδατικό διάλυμα μόνο απουσία  $Cl^-$ , το σχηματιζόμενο  $Al_2O_3$  παραμένει σταθερό και προστατεύει το μέταλλο από περαιτέρω διάβρωση.

Το αλουμίνιο παρουσιάζει καλή αντίσταση στη διάβρωση που οφείλεται στο σχηματισμό ενός προστατευτικού φιλμ οξειδίου (παθητικό στρώμα). Όταν το προστατευτικό αυτό στρώμα τείνει να διαλυθεί τότε σε ουδέτερα περιβάλλοντα απουσία  $Cl^-$ , επαναπαθητικοποιείται ταχέως [216]. Αυτό το προστατευτικό στρώμα οξειδίου είναι ιδιαίτερα σταθερό σε όλα σχεδόν τα ουδέτερα διαλύματα των περισσότερων μη-αλογόνων αλάτων (πλην των χλωριώντων) οδηγώντας σε εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση οπών. Παρ' όλα αυτά, σε αεριζόμενα διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου, όπως του  $Cl^-$  που είναι το πιο κοινό, το αλουμίνιο είναι ευπαθές σε διάβρωση οπών [217], όπως φαίνεται στο **Σχήμα V.8**.

Σε αυτήν την περίπτωση το προστατευτικό φιλμ καταρρέει σε “ασθενείς” περιοχές, όπως τα όρια των κόκκων, ακαθαρσίες που σχηματίζουν οι ενδομεταλλικές ενώσεις στα όρια των κόκκων και στην περίπτωση των επικαλύψεων όρια splat, όρια διαδοχικών επιστρώσεων ψεκασμού, άτηκτα ή/και πλήρως στερεοποιημένα σωματίδια, πόροι κ.λ.π. [176]



**Σχήμα V.8.** Διάγραμμα Pourbaix E-pH που αφορά τον τρόπο της διάβρωσης βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα για AA5086 παρουσία 0.5M NaCl. [218]

Το διάγραμμα E/pH δίνει την εντύπωση ότι η διάβρωση είναι μια απλή διαδικασία, ωστόσο, σε πραγματικές εφαρμογές της μηχανικής, υπάρχουν πολλές μεταβλητές που δεν θεωρήθηκαν από τον Pourbaix. Αυτές περιλαμβάνουν: (i) την παρουσία των κραματικών στοιχείων (ii) την παρουσία ουσιών στον ηλεκτρολύτη όπως τα χλωρίδια, (iii) τη θερμοκρασία του κράματος κατά την εφαρμογή του, (iv) τον μηχανισμό της διάβρωσης, και (v) την ταχύτητα των αντιδράσεων. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες ένα γενικό διάγραμμα που θα μπορούσε να χαρακτηρίζει το Al δίνεται στο **Σχήμα V.8** [218].

Από την άλλη το διάγραμμα E/pH (**Σχήμα V.9**) για το Ni σε υδατικό διάλυμα δείχνει πως σε ουδέτερο pH (~7) σχηματίζεται μία παθητική μεμβράνη Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) [219].

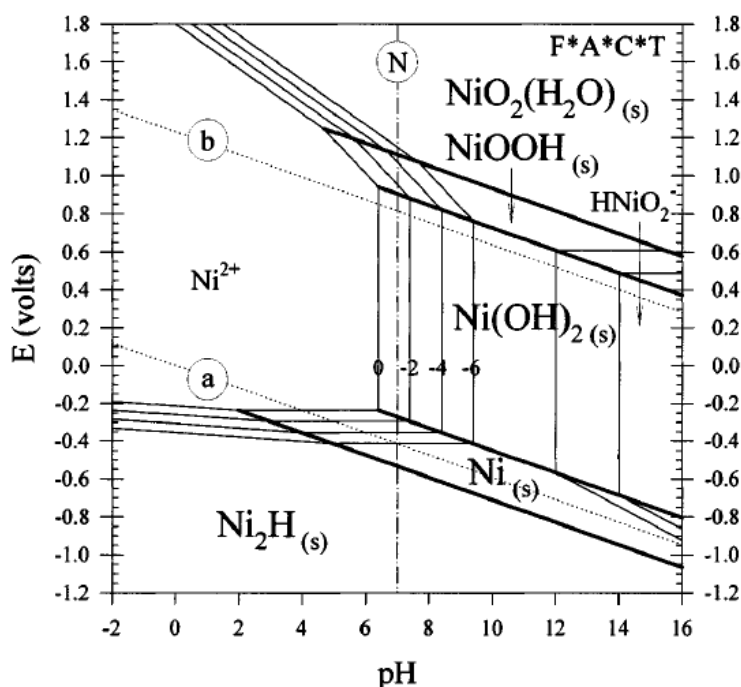
Το νικέλιο είναι ένα σχετικά ευγενές μέταλλο και παρουσιάζει σταθερότητα με το νερό. Είναι πολύ πιο ευγενές μέταλλο από το σίδηρο ή το χρώμιο. Ωστόσο, η αντίσταση στη διάβρωση του νικελίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και τους παράγοντες οξείδωσης.

Από ουδέτερα σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα απελευθερώνονται οξειδωτικοί παράγοντες που δεν διαβρώνουν το νικέλιο. Ωστόσο, το νικέλιο διαβρώνεται σε όξινα και προς ουδέτερα διαλύματα με επικράτηση των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{NiOH}^+$  ειδικά σε αυξημένες θερμοκρασίες. Από αδύναμα έως τα ισχυρά αλκαλικά διαλύματα το Ni παθητικοποιείται σχηματίζοντας την β- $\text{Ni}(\text{OH})_2$  σε θερμοκρασίες κάτω  $200^\circ\text{C}$ , και πάνω από  $200^\circ\text{C}$  ο bunsenite είναι περισσότερο σταθερός από το υδροξείδιο. [220]

Σύμφωνα με το μοντέλο των Beverskog et al [220], η παθητική μεμβράνη που σχηματίζεται στο νικέλιο αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα NiO που αυξάνεται γραμμικά με το δυναμικό του ηλεκτροδίου και ένα εξωτερικό στρώμα το οποίο παραμένει σχεδόν σταθερό στην παθητική περιοχή και μειώνεται σε κάποιο βαθμό όταν το δυναμικό φθάνει στην μεταπαθητική περιοχή (transpassive region).

Το Ni έχει υψηλή αντίσταση στην υδατική διάβρωση, όχι μόνο λόγω του σχηματισμού οξειδίων, αλλά εξαιτίας και της βραδείας κινητικής διάλυσής του.

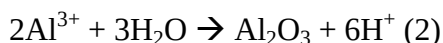
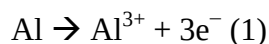
Σε συνθήκες  $\text{pH} > 5$  αρχίζει να δημιουργείται ένα παθητικό φιλμ ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}/\text{NiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) όμως δεν είναι σταθερό.



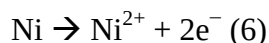
**Σχήμα V.9.** Διάγραμμα Pourbaix E-pH καθαρού Ni στους  $25^\circ\text{C}$  σε υδατικό διάλυμα.

[220]

Επιλέγοντας μία τιμή δυναμικού στην ενεργό περιοχή της επικάλυψης Ni-Al με σύσταση 42.1%Ni (**Σχήμα V.1**, λίγο μετά το  $E_{\text{corr}}$ ) στα -570mV ( $E_{\text{AgCl}}$ ) ανάγοντάς την σε  $E_{\text{SCE}}$  (σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα Pourbaix των Ni και Al) η τιμή διαμορφώνεται στα  $E_{\text{SHE}} = -0.37\text{V}$ . Στο δυναμικό αυτό στα διαγράμματα Pourbaix των Ni και Al σε pH=7, φαίνεται πως το Ni παραμένει ανέπαφο ενώ παρατηρείται γενική διάβρωση του Al σχηματίζοντας παράλληλα επιφανειακό στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις.



Στα υπόλοιπα διαγράμματα των επικαλύψεων Ni-Al με σύσταση 59.3%Ni, 65.1%Ni και 86.8%Ni μία τιμή στην ενεργό περιοχή σε  $E_{\text{AgCl}} = -300\text{mV}$  αντιστοιχεί σε  $E_{\text{SHE}} = -0.1\text{V}$  γεγονός που δεν επηρεάζει την συμπεριφορά του Al σε σχέση με την προηγούμενη επικάλυψη, ενώ το Ni παρόλο που βρίσκεται σε περιοχή παθητικοποίησης υπάρχει διάβρωση αλλά σε πολύ μικρές ταχύτητες. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Σε θερμοκρασίες κάτω των  $200^\circ\text{C}$  το σχηματιζόμενο NiO δεν είναι σταθερό εξαιτίας της σταθερότητας του  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Η παραπάνω θεώρηση αφορά ξεχωριστές φάσεις Al ή Ni ή/και στερεά διαλύματα (Al, Ni), (Ni, Al). Επίσης δίνει και κάποιο θεωρητικό υπόβαθρο για την συμπεριφορά των ενδομεταλλικών ενώσεων Ni-Al. Αναφορικά με τη συμπεριφορά σε διάβρωση ενδομεταλλικών ενώσεων, είναι γενικά αποδεκτό ότι η παθητικοποίησή τους περιλαμβάνει τον σχηματισμό διστρωματικών ή/και πολυστρωματικών οξειδίων/υδροξειδίων. Πιο συγκεκριμένα, οι Schaepers και Strehblow [221] ανέφεραν τον αρχικό σχηματισμό ενός φιλμ πλούσιο σε  $\text{Al}^{3+}$  που περιέχει μια μεγάλη ποσότητα υδροξειδίου, σε διάλυμα  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Αυξάνοντας τον χρόνο παθητικοποίησης και του εφαρμοζόμενου δυναμικού οδήγησε στο σχηματισμό ενός μικτού φιλμ οξειδίου-υδροξειδίου του με ταυτόχρονη αύξηση του σχηματιζόμενου Fe-οξειδίου. Οι Frangini et al. [222], διερεύνησαν την παθητικότητα του B2-FeAl σε διάλυμα  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , ανααναφέροντας το σχηματισμό ενός διστρωματικού φιλμ, όπου το εξωτερικό μέρος του αποτελείται από -Fe οξυ-υδροξείδια και το εσωτερικό μέρος αποτελείται κυρίως από ένα στρώμα οξειδίου πλούσιο σε Al. Πρότειναν ότι η παρουσία του Al βελτιώνει την πρόσφυση ή την ελαστικότητα της δομής της παθητικής μεμβράνης ενισχύοντας τον άμορφο χαρακτήρα του. Από την άλλη, οι Shankar Rao et al. [223] πρότειναν ένα μοντέλο για την παθητικοποίηση του



Fe-Al με τη χρήση όξινων ηλεκτρολυτών που περιλαμβάνει την εξής σειρά: ενεργό διάλυση των Al και Fe, σχηματισμό πορώδους  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και μερική διάλυση του Fe στο φιλμ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , σχηματισμός οξειδίων- Fe στην επιφάνεια της πορώδους  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , που φράσει το πορώδες και, τέλος, ενυδάτωση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Οι Lekatou et al. [224] βρήκαν ότι η διάβρωση αλουμινιδίων του Co σε 3.5%NaCl, οδηγεί σε προστατευτικά φιλμ με πολύπλοκη δομή που περιέχουν άμορφα οξείδια Co, κρυσταλλικά οξείδια Co, υδροξείδια και οξυ-υδροξείδια Al.

Γενικά, η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των επικαλύψεων με θερμικό ψεκασμό είναι σύνθετη, εξαιτίας της ιδιαίτερης πολυφασικής δομής τους, η οποία περιλαμβάνει πόρους, διεπιφάνειες τηγμένων σωματιδίων (splat), εγκλείσματα οξειδίων και στην συγκεκριμένη περίπτωση πολλές φάσεις όπου κάθε ενδομεταλλική ένωση αντιδρά διαφορετικά κάτω από τις ίδιες συνθήκες διάβρωσης. Η ανομοιογενής σύσταση της μήτρας, οι διαφορετικές φάσεις  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$ , η παρουσία (ή η απουσία σε ορισμένες περιπτώσεις) οξειδίων NiO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και η επαφή με το υπόστρωμα, είναι στοιχεία που λειτουργούν συνεργιστικά και προκαλούν φαινόμενα μικρο- και μακρο- γαλβανικής διάβρωσης τόσο των επικαλύψεων όσο και του υποστρώματος.

### V.1.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις (χρονο-αμπερομετρίες)

Η διαδικασία των ποτενσιοστατικών πολώσεων (ChronoAmperometry) πραγματοποιείται για να αξιολογηθεί η σταθερότητα της σχηματιζόμενης παθητικής περιοχής. Οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την πόλωση των δειγμάτων υπό προκαθορισμένο σταθερό δυναμικό, στην τελική ψευδοπαθητική περιοχή (**Σχήμα V.3**) για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Η προετοιμασία των δοκιμίων, περιελάμβανε λείανση μέχρι 1000 grit (SiC) και κάλυψη πλαϊνών πλευρών με ρητίνη (sealer) και Teflon (PTFE), για την αποφυγή φαινομένων εργοδιάβρωσης.

Στον **Πίνακα 5.2** παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από τις ανοδικές πολώσεις (**Σχήμα V.3**) και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Οι τιμές δυναμικού που επιλέχθηκαν αντιστοιχούν στις ψευδοπαθητικές περιοχές. Στην περίπτωση 86.8% Ni, η χρονοαμπερομετρία είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε δυναμικό της πρωτογενούς ψευδοπαθητικής περιοχής, καθώς το εύρος των δυναμικών της πρωτογενούς ψευδοπαθητικής περιοχής είναι πολύ μικρό (της τάξεως μερικών

δεκάδων mV) και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα λάθους. Επίσης κάτι τέτοιο δεν θα είχε πρακτική σημασία λόγω του πολύ μικρού εύρους δυναμικών.

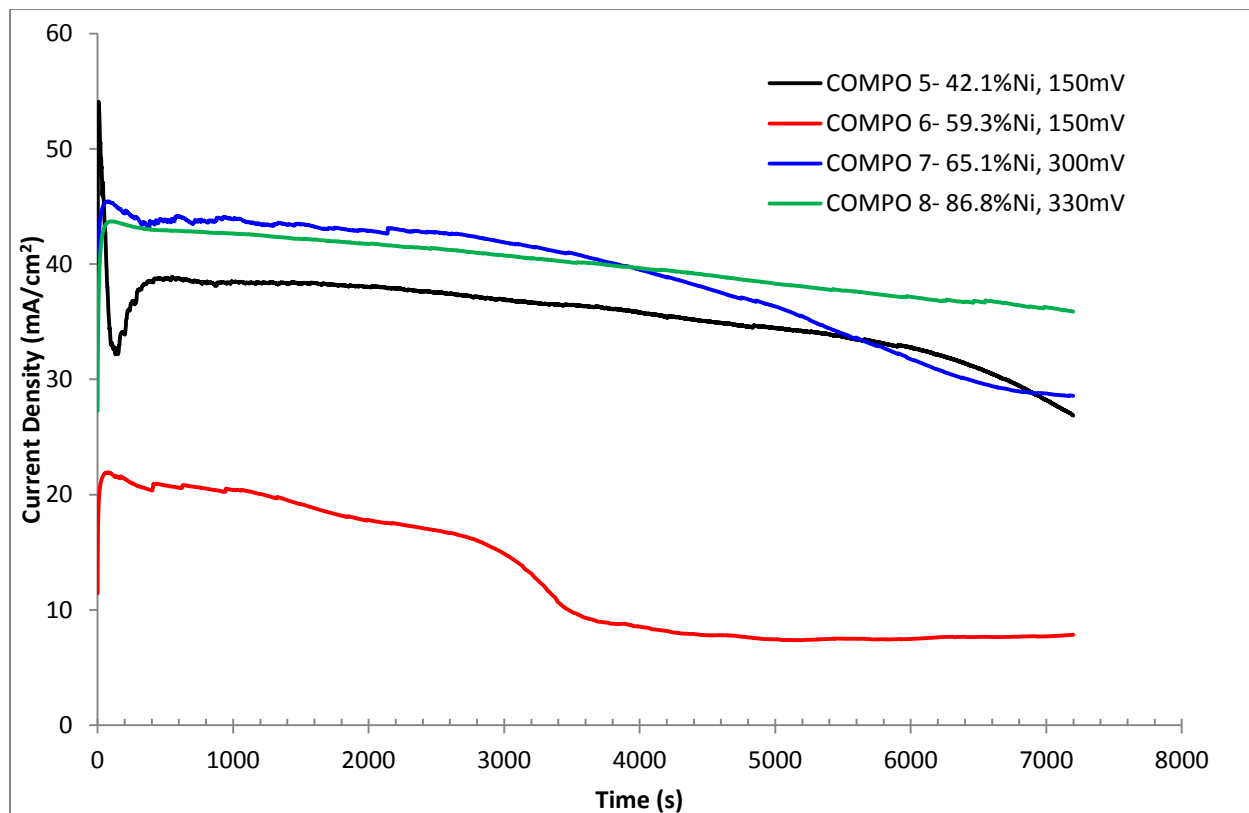
**Πίνακας 5.2** Δοκιμές χρονοαμπερομετρίας: Δυναμικά και τελικές πυκνότητες ρεύματος σε δ. 3.5%κ.β. NaCl, RT

| Επικάλυψη (% κ.β. Ni) | Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|---------------|------------------------------------------|
| COMPO 5 - 42.1%Ni     | 150           | 27.5                                     |
| COMPO 6 - 59.3%Ni     | 150           | 7.7                                      |
| COMPO 7 - 65.1%Ni     | 300           | 28.5                                     |
| COMPO 8 - 86.8%Ni     | 330           | 36.1                                     |

Σε όλες τις περιπτώσεις η καμπύλη  $i-t$  (**Σχήμα V.10**) κατά την έναρξη αυξάνεται ακαριαία, εξαιτίας της ενεργού διάλυσης, ενώ μόνο στην 1<sup>η</sup> επικάλυψη (42.1%Ni, **Σχήμα V.10**, μαύρη καμπύλη) μετά την απότομη αύξηση υπάρχει απότομη μείωση για μερικά δευτερόλεπτα υποδηλώνοντας το σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η απότομη αύξηση και πάλι της συγκεκριμένης καμπύλης δηλώνει την διάλυση του σχηματιζόμενου προστατευτικού φιλμ. Στη συνέχεια, σε όλες τις καμπύλες παρατηρείται σταδιακή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος γεγονός που παραπέμπει σε πιθανό σχηματισμό προστατευτικού φιλμ. Βέβαια οι τιμές των ρευμάτων παραμένουν σε υψηλά επίπεδα δείχνοντας πως πρόκειται για μία ψευδοπαθητική κατάσταση. Η συνεχής μείωση της πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται πιθανώς με την αύξηση του πάχους του σχηματιζόμενου οξειδίου εμποδίζοντας τις αντιδράσεις διάλυσης και ανάπτυξης οπών. Όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν καμπύλες  $i$  vs.  $t$  που μετά το αρχικό χρονικό διάστημα (~300-400 s) παρουσιάζουν βραδεία πτωτική τάση  $i$  ως προς το χρόνο, ένδειξη βραδείας αύξησης πάχους του προστατευτικού φιλμ. Αυτή η τάση σε συνδυασμό με με την έλλειψη διακυμάνσεων και με την ύπαρξη θετικής ή/και μηδενικής υστέρησης (**Σχήματα V.1, V.2**) δείχνουν ότι το επιφανειακό φιλμ προστατεύει από την διάβρωση οπών.

Το παράδοξο των υψηλών τιμών  $i$  εξηγείται από την ύπαρξη διστρωματικών παθητικών φιλμ, όπως έχει δειχθεί σε προηγούμενες εργασίες [224, 225] που μελέτησαν την συμπεριφορά σε διάβρωση ενδομεταλλικών ενώσεων μεταβατικού μετάλλου -Al. Το εσωτερικό στρώμα (διεπιφάνεια με μεταλλικό υπόστρωμα) είναι άνυδρο, φτωχός αγωγός ηλεκτρισμού, έχει ιδιότητες φραγής και είναι αυτό που ουσιαστικά προσδίδει την προστασία σε διάβρωση. Το

εξωτερικό στρώμα είναι ένυδρο, γι' αυτό και οδηγεί σε υψηλές τιμές ρεύματος. Στην περίπτωση του Ni, το επιφανειακό φιλμ περιλαμβάνει οξυ-υδροξείδια του Ni ( $\beta\text{NiOOH}$ ) τα οποία έχουν ιδιότητες φραγής αλλά παρόλα αυτά προσδίδουν υψηλή προστασία έναντι της διάβρωσης [225]. Όμως, παρά την υψηλή  $i$ , και αυτό μπορεί να προστατέψει λόγω πάχους. Η επικάλυψη 59.3% Ni παρουσιάζει σταθεροποίηση  $i$ , μετά τα 4000 s, υποδεικνύοντας ότι το φιλμ οξειδίων/υδροξειδίων/οξυ-υδροξειδίων έχει αποστήσει σταθερό πάχος [210, 226].



**Σχήμα V.10** Ποτενσιοστατικές πολώσεις των 4 επικαλύψεων (42.1- COMPO 5, 59.3- COMPO 6, 65.1- COMPO 7 και 86.8%Ni- COMPO 8)

Η επικάλυψη COMPO 6 παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα ψευδοπαθητικού φιλμ σε σχέση με την COMPO 5 γεγονός που συνάδει με τις υψηλότερες τιμές  $E_r$  και  $i_r$  (βλ. **Πίνακα 5.1**). Αποδίδεται δε στο υψηλότερο ποσοστό ενδομεταλλικών ενώσεων ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$ ) καθώς και Ni. Υψηλή παρουσία μεταβατικών μετάλλων στα ένυδρα οξείδια Al τα σταθεροποιεί.

Η COMPO 7 παρουσιάζει υψηλότερο  $i$  από την COMPO 6 παρότι περιέχει επίσης υψηλά ποσοστά ενδομεταλλικών και υψηλά ποσοστά Ni. Τα υψηλότερα  $i$  που καταγράφονται για το

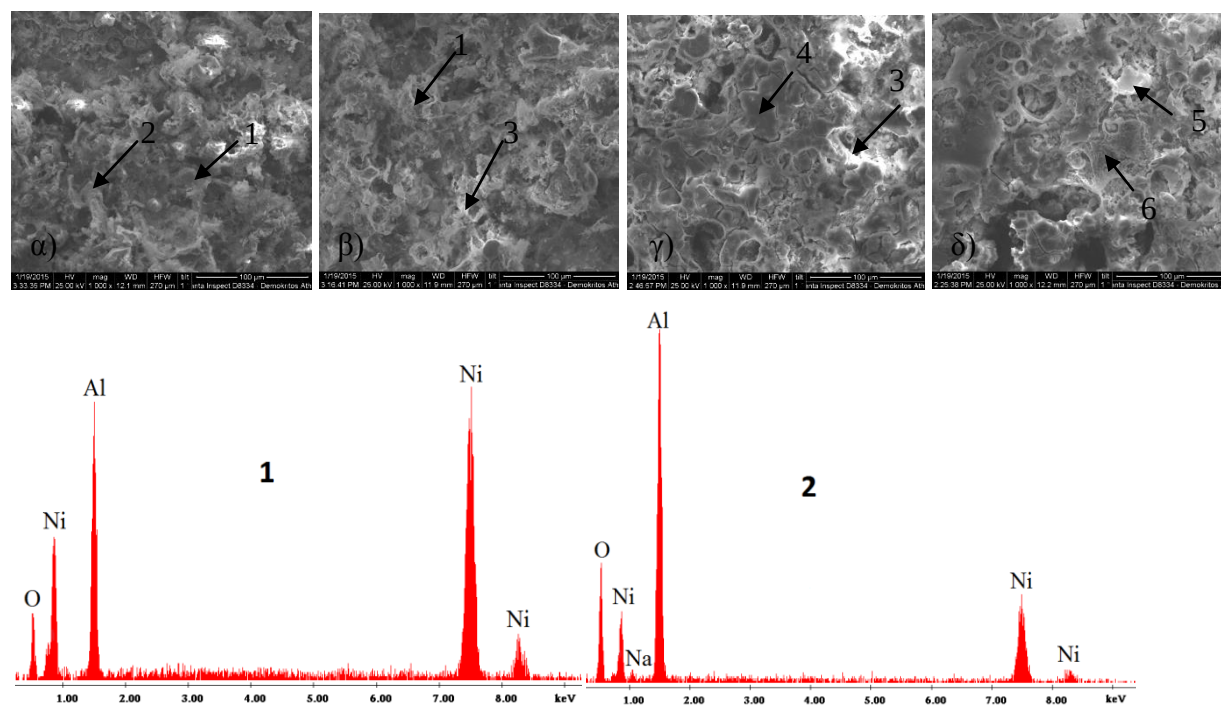
επιφανειακό φιλμ της COMPO 7 σε σχέση με την COMPO 6 αποδίδονται στο υψηλότερο δυναμικό (300 mV).

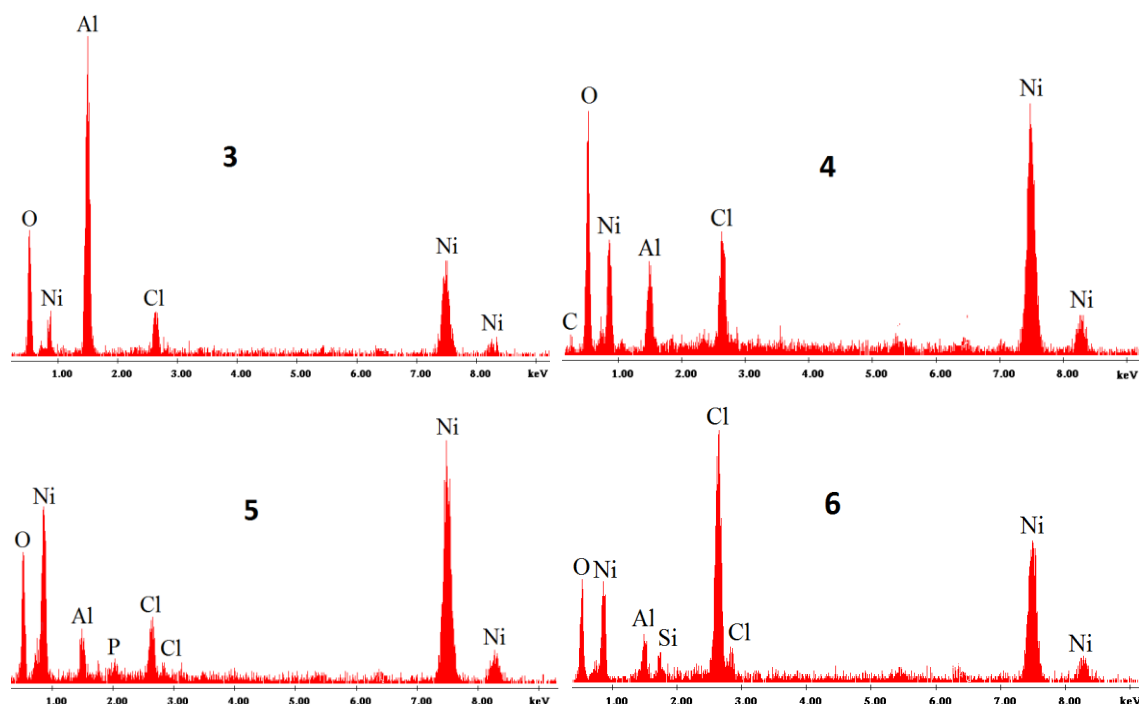
Υψηλότερη υπέρταση οδηγεί σε υψηλότερη συγκέντρωση  $\text{Cl}^-$  σε ελαττώματα του επιφανειακού φιλμ. Έτσι το pH σε αυτές τις περιοχές μειώνεται αυξάνοντας την αστάθεια των φιλμ οξειδίων/υδροξειδίων/οξυ-υδροξειδίων [224].

Για τον ίδιο λόγο η COMPO 8 παρουσιάζει υψηλότερα ρεύματα από την COMPO 7 (μετά τα ~4000 s).

Το **Σχήμα V.11** δείχνει την εναπόθεση μικτών οξειδίων/υδροξειδίων/οξυ-υδροξειδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Η εμφάνιση κοιλοτήτων μπορεί να είναι μέρος του ανάγλυφου της επιφάνειας ή/και οπές που σταματούν στο άνυδρο εσωτερικό στρώμα ή/και συνεχίζονται στο εσωτερικό της επικάλυψης.

Για την βελτίωση της διάβρωσης οπών θα πρέπει η επικάλυψη να αποφύγει την προσρόφηση των ανιόντων ( $\text{Cl}^-$ ) και να καθυστερήσει την διάλυση του σχηματιζόμενου προστατευτικού φιλμ της παθητικοποίησης που έχει σχηματιστεί [162].





**Σχήμα V.11** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις μεταβάλλοντας την αρχική σύσταση του Ni στο μίγμα α) 42.1%Ni, β) 59.3% Ni, γ) 65.1% Ni και δ) 86.8% Ni και ανάλυση EDS των σημείων 1-6.

Η ταυτόχρονη παρουσία προϊόντων οξείδωσης Al και Ni στις επιφάνειες των επικαλύψεων, συνάδει με τις προαναφερόμενες μελέτες διάβρωσης ενδομεταλλικών ενώσεων Al- μεταβατικών μετάλλων [221-225]. Οι Shankar Rao et al. πρότειναν ένα μοντέλο για την παθητικοποίηση του Fe-Al με τη χρήση όξινων ηλεκτρολυτών που περιλαμβάνει την εξής σειρά: ενεργό διάλυση των Al και Fe, σχηματισμό πορώδους  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και μερική διάλυση του Fe στο φιλμ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , σχηματισμός οξειδίων- Fe στην επιφάνεια της πορώδους  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , που φράσει το πορώδες και, τέλος, ενυδάτωση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Οι Lekatou et al. [224] βρήκαν ότι η διάβρωση αλουμινιδίων του Co σε 3.5% NaCl οδηγεί σε προστατευτικά φιλμ με πολύπλοκη δομή που περιέχουν άμορφο οξείδιο του Co, κρυσταλλικά οξείδια Co, υδροξείδια και οξυ-υδροξείδια Al.

## V.2 Επίδραση μεταβολής λόγου αερίων (FLAME 1-4)

### V.2.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις με την μεταβολή του λόγου αερίων

Στα **Σχήματα V.12, V.13** συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τις επικαλύψεις Ni-Al μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων κατά τον θερμικό ψεκασμό, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον **Πίνακα 5.3** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

Στο **Σχήμα V.12** παρουσιάζονται οι καμπύλες των 2 πρώτων λόγων 1.05 (μαύρη καμπύλη) και 1.52 (μπλε καμπύλη). Κατά την ανοδική πόλωση παρατηρείται ακαριαία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος της FLAME 1 (η μαύρη γραμμή είναι σχεδόν παράλληλη με το άξονα xx') γεγονός που υποδηλώνει πως ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών. Το δοκίμιο υπέστη διάβρωση οπών είτε στην κατάσταση ηρεμίας είτε κατά την καθοδική πόλωση (Η “καθοδική” διάβρωση παρατηρείται σε κράματα Al και στην συγκεκριμένη περίπτωση μπορεί να δικαιολογηθεί εξαιτίας της αυξημένης διακριτής φάσης του Al στην επικάλυψη, **Ενότητα III.3.7- Εικόνα III.46**). Αυτό ίσως σημαίνει πως το προστατευτικό φιλμ που δημιουργείται καλύπτει τις οπές επιτρέποντας την εμφάνιση ψευδοπαθητικής κατάστασης στην εκτεθειμένη επιφάνεια. Κατά την ανάστροφη, πόλωση στην τιμή δυναμικού -478 mV για την επικάλυψη FLAME 2 (λόγος αερίων 1.52) και -542 mV για την FLAME 1 (λόγος αερίων 1.52), πιθανόν να καταρρέει το προστατευτικό φιλμ προϊόντων διάβρωσης και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού με αποτέλεσμα η επικάλυψη να γίνεται επιδεκτική στη διάβρωση οπών. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από το ότι το δυναμικό της ανάστροφης πόλωσης είναι χαμηλότερο (λιγότερο ευγενές) συγκρινόμενο με το δυναμικό της ορθής πόλωσης.

Η επικάλυψη FLAME 1 για λόγο αερίων 1.05 στην περιοχή δυναμικού με εύρος τιμών [-130mV έως 269mV] παρουσιάζει αυξανόμενη μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος που οδηγεί σε ψευδοπαθητική περιοχή, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης τα οποία φαίνεται να προστατεύουν σε όλο το εύρος δυναμικών της ορθής (ανοδικής) πόλωσης. Παρόμοια και η 2<sup>η</sup> καμπύλη (με λόγο αερίων 1.52) εμφανίζει μία ψευδοπαθητική περιοχή στο εύρος [8 έως 162mV].

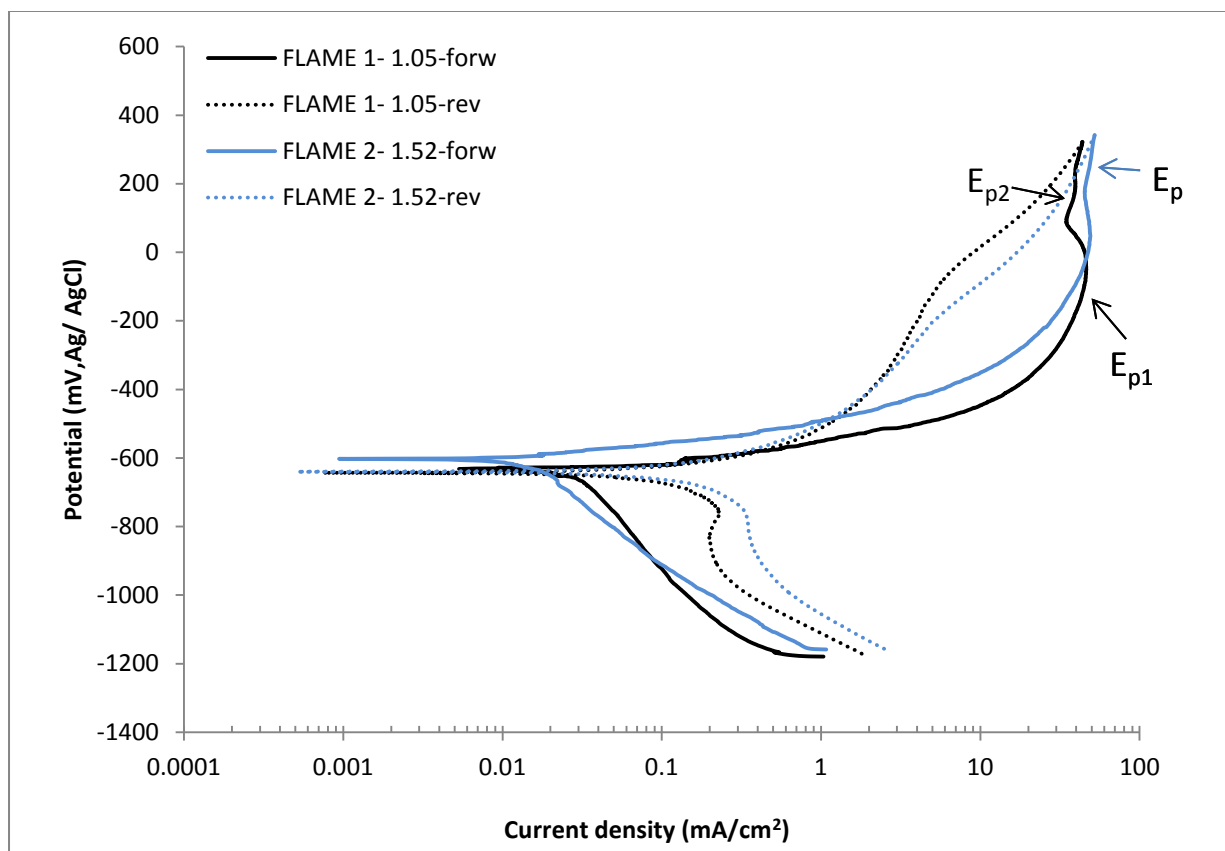
Στις καμπύλες αυτές η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές

δυναμικού. Σε αυτήν την περιοχή δυναμικών (για την καμπύλη 1.05: -461 mV έως 322 mV και για την καμπύλη 1.52: -478 mV έως 342 mV) οι επικαλύψεις φαίνεται να μην είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Στην πρώτη επικάλυψη με λόγο 1.05 η επιστροφή πραγματοποιείται στην αρχή σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ενώ μετά τα -461mV ταυτίζεται με την ορθή, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος και το δυναμικό είναι το ίδιο με της ορθής.

Γενικά, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $i_{cor}$ ), το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{cor}$ ) χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν την ικανότητα ενεργού διάλυσης των υλικών, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος παθητικοποίησης ( $i_p$ ) και το δυναμικό παθητικοποίησης ( $E_p$ ) χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό της ικανότητας παθητικοποίησης των υλικών. Η πυκνότητα του ρεύματος παθητικοποίησης και το εύρος της παθητικής περιοχής χρησιμοποιούνται για να εκτιμηθεί η χημική σταθερότητα και η αντίσταση σε διάβρωση των παθητικών φιλμ που σχηματίζονται [227]. Στην περίπτωση όμως παθητικοποίησης με πολυστρωματικά φιλμ, όπου το εσωτερικό λεπτό φιλμ είναι μη αγώγιμο και έχει ιδιότητες φραγής και το εξωτερικό παχύ φιλμ είναι ένυδρο και έχει υψηλή αγωγιμότητα, η  $i_p$  δεν αποτελεί αξιόπιστο δείκτη ικανότητας παθητικοποίησης καθώς οι μεν  $i$  λαμβάνουν υψηλές τιμές, όμως υπάρχει ικανοποιητική προστασία από την διάβρωση οπών, όπως και στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Η πρώτη καμπύλη για λόγο αερίων 1.05 εμφανίζει σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος στα -130 mV ενώ στη συνέχεια φαίνεται να μειώνεται οδηγώντας πιθανώς σε δημιουργία σταθερού προστατευτικού επιστρώματος στην εκτεθειμένη επιφάνεια. Στην συνέχεια παρουσιάζεται μία μικρή αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (με μικρότερο ρυθμό βέβαια) υποδηλώνοντας την μερική διάλυση του επιφανειακού φιλμ. Η επικάλυψη FLAME 2 (με λόγο αερίων 1.52) εμφανίζει μία ψευδοπαθητική περιοχή που ξεκινάει στα 8 mV.

Σύμφωνα με τις καμπύλες και με τις τιμές των ηλεκτροχημικών μετρήσεων φαίνεται πως παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την διάβρωση.

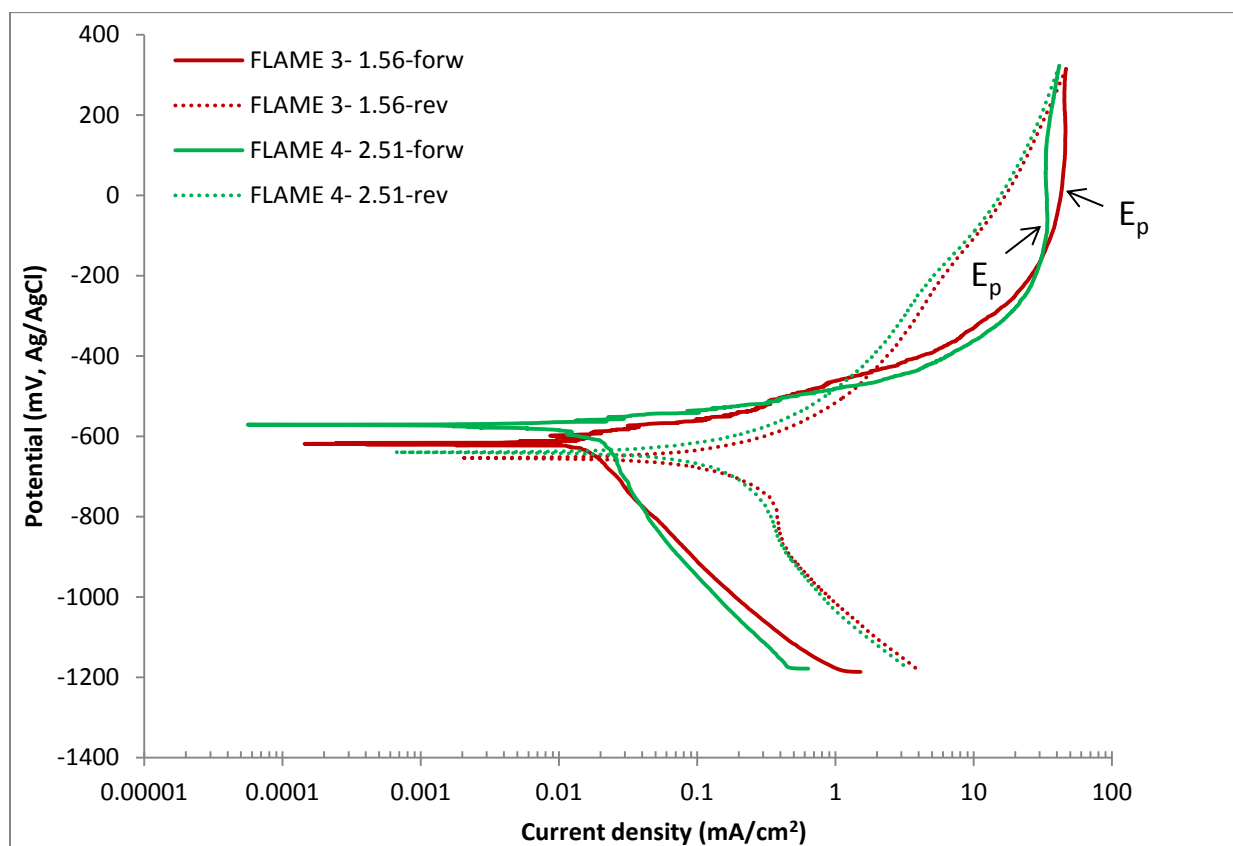


**Σχήμα V.12.** Καμπύλες πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : από 1.05 (FLAME 1) σε 1.52 (FLAME 2), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Σε συνέχεια των προηγούμενων καμπυλών (Σχήμα V.13) αυξάνοντας περαιτέρω το λόγο των αερίων σε  $O_2/C_2H_2$ : 1.56 (κόκκινη καμπύλη- FLAME 3) και 2.51 (πράσινη καμπύλη- FLAME 4) η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επικαλύψεων σε αεριζόμενο διάλυμα 3.5%NaCl (RT) παραμένει παρόμοια με την αντίστοιχη FLAME 1 των μικρότερων λόγων. Οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν μία ψευδοπαθητική περιοχή με μικρές διαφορές στην τιμή δυναμικού και ίδια τάξη πυκνότητας ρεύματος. Στην επικάλυψη με λόγο αερίων 1.56 (FLAME 3) το εύρος της ψευδοπαθητικής είναι  $[-10-280\text{mV}]$ , ενώ στην επικάλυψη FLAME 4 με λόγο αερίων 2.51 είναι  $[-99-106\text{mV}]$ . Η επιστροφή των καμπυλών πραγματοποιείται σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Σε αυτήν την περιοχή δυναμικών (για την καμπύλη 1.56:  $-419\text{ mV}$  έως  $314\text{ mV}$  και για την καμπύλη 2.51:  $-498\text{ mV}$  έως  $315\text{ mV}$ ) οι επικαλύψεις δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Στις τιμές δυναμικού  $-419\text{ mV}$  για την καμπύλη 1.56 και  $-498\text{ mV}$  για την 2.51, η επιστροφή γυρίζει στα δεξιά της ορθής (η



πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού) με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να γίνονται επιδεκτικές στη διάβρωση οπών.

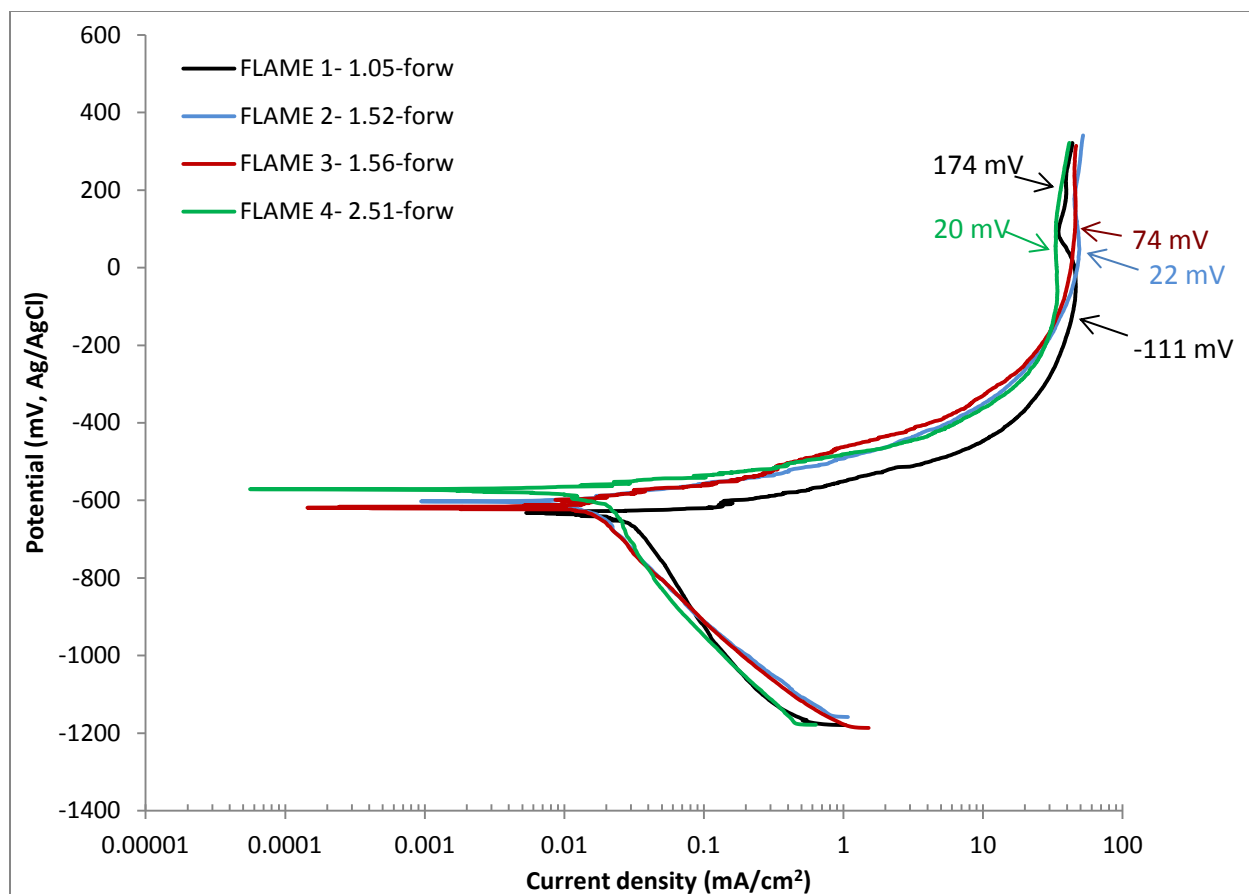


**Σχήμα V.13.** Καμπύλες πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : από 1.56 σε 2.51, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τη μορφή των τεσσάρων καμπυλών της ορθής πόλωσης (**Σχήμα V.14**), παρατηρείται πως παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης των τριών πρώτων επικαλύψεων βρίσκονται πολύ κοντά (1.05: -641 mV, 1.52: -602 mV, 1.56: -649 mV), με μικρή εξαίρεση του μεγαλύτερου λόγου αερίων (4<sup>η</sup> επικάλυψη) που είναι ελαφρώς ευγενέστερη από τα υπόλοιπα (2.51: -571 mV). Οι ψευδοπαθητικές περιοχές τους βρίσκονται στα δυναμικά καθώς και στην ίδια τάξη πυκνοτήτων ρεύματος.

Σύμφωνα, λοιπόν, και με τα παραπάνω αποτελέσματα των κυκλικών πολώσεων αυξάνοντας τον λόγο αερίων από 1.05 έως 2.51 οι επικαλύψεις εμφανίζουν παρόμοια

ηλεκτροχημική συμπεριφορά και είναι επιδεκτικές στην διάβρωση οπών. Η ακαριαία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος στο  $E_{\text{cor}}$  υποδηλώνει πως ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών, η οποία έχει συμβεί είτε στην κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος είτε κατά την καθοδική πόλωση. Και οι δύο εκδοχές υποδηλώνουν παρουσία υψηλών ποσοστών Al ως διακριτή φάση. Μία άλλη πιθανότητα είναι η διείσδυση ηλεκτρολύτη μέσω πορώδους, ορίων διαδοχικών στρώσεων ή/και ορίων splats στο εσωτερικό της επικάλυψης κατά την ηρεμία ή την καθοδική πόλωση, διάλυση μετάλλου στα σημεία διείσδυσης, τοπικές υπερβάσεις του κρίσιμου δυναμικού οπών λόγω αντιδράσεων υδρόλυσης και διάβρωση οπών ή χαραγών. Στη συνέχεια η μείωση της αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται με τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης τα οποία καλύπτουν τις οπές με αποτέλεσμα την εμφάνιση της ψευδοπαθητικής περιοχής, όπως δείχνει η καμπύλη πόλωσης στο σχήμα **Σχήμα V.14**.



**Σχήμα V.14.** Καμπύλες ανοδικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : 1.05 (FLAME 1), 1.52 (FLAME 2), 1.56 (FLAME 3) και 2.51 (FLAME 4), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT (Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στις ψευδοπαθητικές περιοχές των καμπυλών, αντιστοιχούν στα δυναμικά όπου διενεργήθηκαν οι δοκιμές χρονοαμπερομετρίας (Ενότητα V.2.2)).

Στην περίπτωση της FLAME 1 (1.05) οι αυξημένες τιμές της πυκνότητας ρεύματος  $i_{cor}$ ,  $i_p$  και γενικά η μετατόπιση της καμπύλης ορθής πόλωσης σε ελαφρώς υψηλότερα ρεύματα δείχνει μία ταχύτερη κινητική διάβρωσης. Πιθανός λόγος είναι η μεγαλύτερη έκταση άτηκτων μεταλλικών σωματιδίων Ni (Εικόνα III.45). Τα μεγάλα άτηκτα σωματίδια δημιουργούν γαλβανικά κελιά με τις παρακείμενες ενδομεταλλικές φάσεις ή/και με την τηγμένη φάση του Al, λόγω διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού.

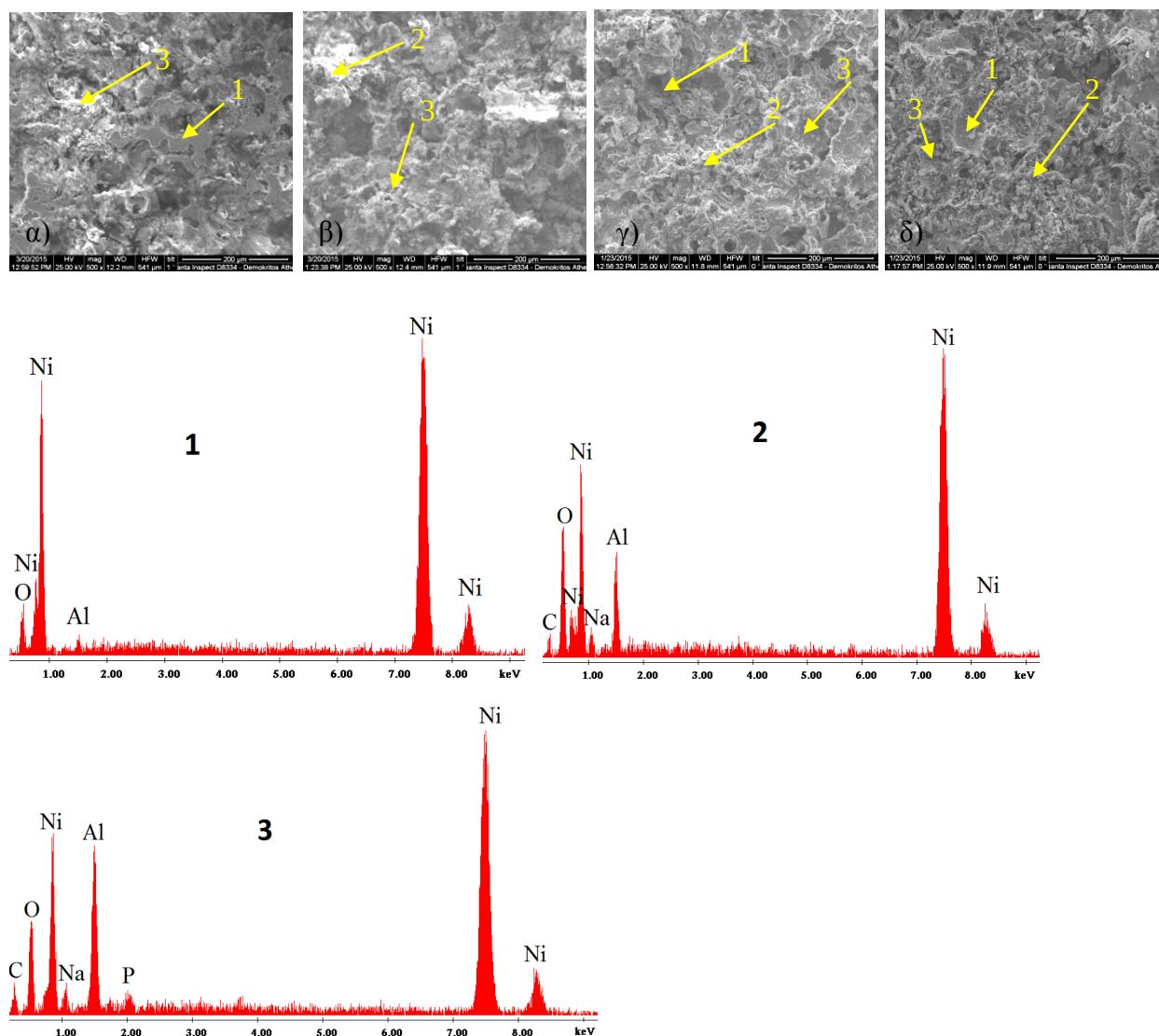
Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει κρίσιμα ηλεκτροχημικά μεγέθη συναρτήσει του λόγου αερίων. Το ευγενέστερο δυναμικό αντιστοιχεί στον υψηλότερο λόγο  $O_2/C_2H_2$  (FLAME 4) λόγω αυξημένου ποσοστού οξειδίων. Το αμέσως ευγενέστερο αντιστοιχεί στον λόγο 1.52 λόγω

αυξημένων ποσοστών ενδομεταλλικών ενώσεων. Οι λόγοι 1.56 και 1.05 οδηγούν στα λιγότερο ευγενή δυναμικά λόγω μεγαλύτερης παρουσίας Al.

**Πίνακας 5.3** Ηλεκτροχημικά μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

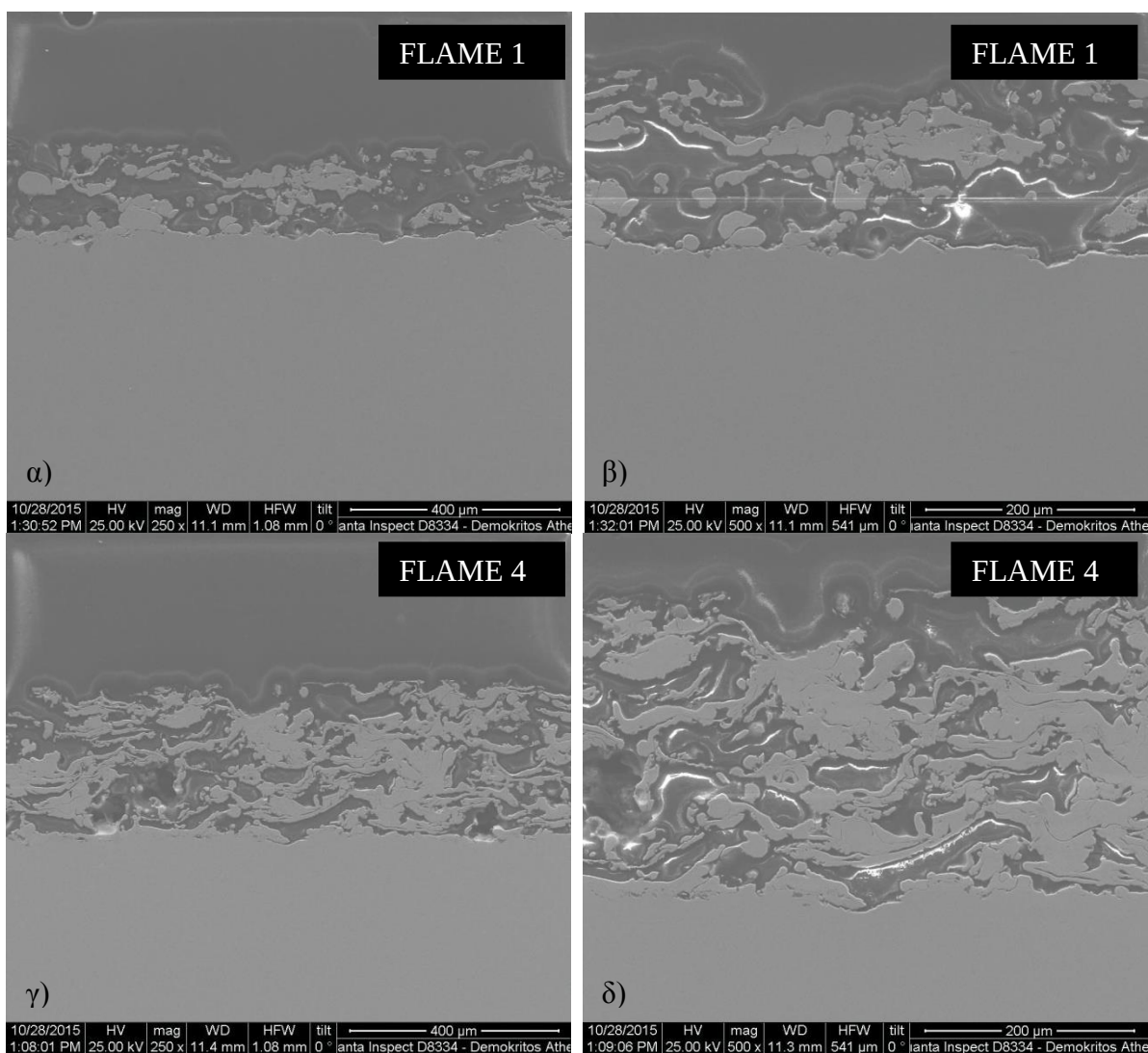
| Δοκίμιο | Λόγος<br>αερίων<br>φλόγας<br>$O_2/C_2H_2$ | $E_{cor}$<br>(mV) | $E_{corr(rev)}$<br>(mV) | $E_p$<br>(mV) | $i_p$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_{cor}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση<br>οπών |
|---------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|
| FLAME 1 | 1.05                                      | -641<br>(±69)     | -643<br>(±87)           | -95<br>(±22)  | 40 (±10)                       | 0.026<br>(±0.010)                  | NAI              |
|         |                                           |                   |                         | 194<br>(±31)  | 37 (±8)                        |                                    |                  |
| FLAME 2 | 1.52                                      | -602<br>(±49)     | -640<br>(±61)           | 291<br>(±18)  | 47 (±17)                       | 0.013<br>(±0.002)                  | NAI              |
| FLAME 3 | 1.56                                      | -649<br>(±28)     | -653<br>(±25)           | -10<br>(±6)   | 42 (±21)                       | 0.015<br>(±0.005)                  | NAI              |
| FLAME 4 | 2.51                                      | -571<br>(±42)     | -639<br>(±58)           | -99<br>(±26)  | 33 (±13)                       | 0.014<br>(±0.003)                  | NAI              |

Οι εικόνες των επιφανειών (**Σχήμα V.15**) δείχνουν πως οι επιφάνειες δεν διαφέρουν σημαντικά μετά το πέρας της κυκλικής πόλωσης και εμφανίζουν όλες τη δημιουργία οπών. Η ανάλυση EDS έδειξε σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης. Οι φωτεινές περιοχές (σημεία 2 και 3) δείχνουν την αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου που σημαίνει πως υπάρχει δημιουργία οξειδίων στην επιφάνεια. Η παρουσία του Al κανονικά βοηθάει στον σχηματισμό του σταθερού οξειδίου  $Al_2O_3$  αλλά σε αεριζόμενα διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου, όπως του  $Cl^-$  που είναι το πιο κοινό, το αλουμίνιο είναι ευπαθές σε διάβρωση οπών. [217] και η παρουσία πολλών φάσεων (όπως Ni,  $Ni_3Al$ ,  $NiAl_3$  και  $Ni_2Al_3$ ) δημιουργεί γαλβανικά κελιά με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προστατευτεί ομοιόμορφα η επιφάνεια του δείγματος, βοηθώντας τον σχηματισμό των οπών. Όμως η πιθανή παρουσία Ni στην αλούμινα  $(Al, Ni)_2O_3$  μπορεί να αυξήσει τη σταθερότητά της αλούμινας έναντι της “επίθεσης” του Cl. Το Ni έχει μεν χαμηλή διαλυτότητα στο Al σε κατάσταση ισορροπίας, όμως η διαλυτότητα αυτή μπορεί να αυξηθεί σε συνθήκες μη ισορροπίας [228].



**Σχήμα V.15** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : α)1.05, β)1.52, γ)1.56 και δ)2.51 και ανάλυση EDS των σημείων 1-3.

Η ελαφρώς υποδεέστερη συμπεριφορά ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση που εμφανίζει η επικάλυψη FLAME 1 (1.05), όπως φαίνεται από τη σύγκριση των καμπυλών (Σχήμα V.12) αποδεικνύεται και από τη μελέτη των δύο κάθετων τομών των διαβρωμένων επικαλύψεων FLAME 1 και 4 (Σχήμα V.16).



**Σχήμα V.16** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : α) 1.05 (FLAME 1), β) μεγέθυνσή της (x500), γ) 2.51 (FLAME 4) και δ) μεγέθυνσή της (x500)

Για την επικάλυψη FLAME 1 παρατηρείται πιο εκτεταμένη διάβρωση, συγκρινόμενη με την FLAME 4. Σύμφωνα με την **Εικόνα III.45** του **Κεφαλαίου 3**, η επικάλυψη FLAME 1 εμφανίζει πολλές περιοχές άτηκτου Al και Ni (κόκκινα βέλη). Οι περιοχές πλούσιες σε Al λειτουργούν ως άνοδος για την εξέλιξη το φαινομένου της διάβρωσης, με αποτέλεσμα η καμπύλη πόλωσης να εμφανίζει μικρή μετατόπιση προς υψηλότερα ρεύματα και χαμηλότερα δυναμικά. Επιπρόσθετα, φαίνεται να επηρεάζεται η εξέλιξη του φαινομένου από τη γεωμετρία και την κατανομή των φάσεων Ni και Al. Στην FLAME 1 δεν υπάρχει ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη και παρατηρούνται σφαιρικά άτηκτα σωματίδια. Αντίθετα στην FLAME 4

παρατηρείται ομοιόμορφη αλληλοεπικάλυψη των splat εξαιτίας της περίσσειας οξυγόνου στη φλόγα, σχηματίζοντας συνεκτικά στρώματα φάσεων Ni, καθυστερώντας τη διείδυση του ηλεκτρολύτη προς τις ανοδικότερες φάσεις.

### V.2.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις

Στον **Πίνακα 5.4** παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από τις ανοδικές πολώσεις (**Σχήμα V.14**) και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Στην επικάλυψη FLAME 1 με λόγο αερίων 1.05 επιλέχθηκαν 2 διαφορετικές τιμές δυναμικών. Το πρώτο δυναμικό στα -111 mV αντιστοιχεί σε τιμή δυναμικού λίγο μετά το  $E_{p1}$ , όπου υπάρχει μία σταθεροποίηση στην πυκνότητα του ρεύματος, ενώ η δεύτερη τιμή των 174mV βρίσκεται στην ψευδοπαθητική περιοχή. Οι υπόλοιπες τιμές των δυναμικών που επιλέχθηκαν ανήκουν στην ψευδοπαθητική περιοχή της κάθε επικάλυψης.

**Πίνακας 5.4** Δοκιμές χρονοαμπερομετρίας: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ.  
3.5%κ.β. NaCl, RT

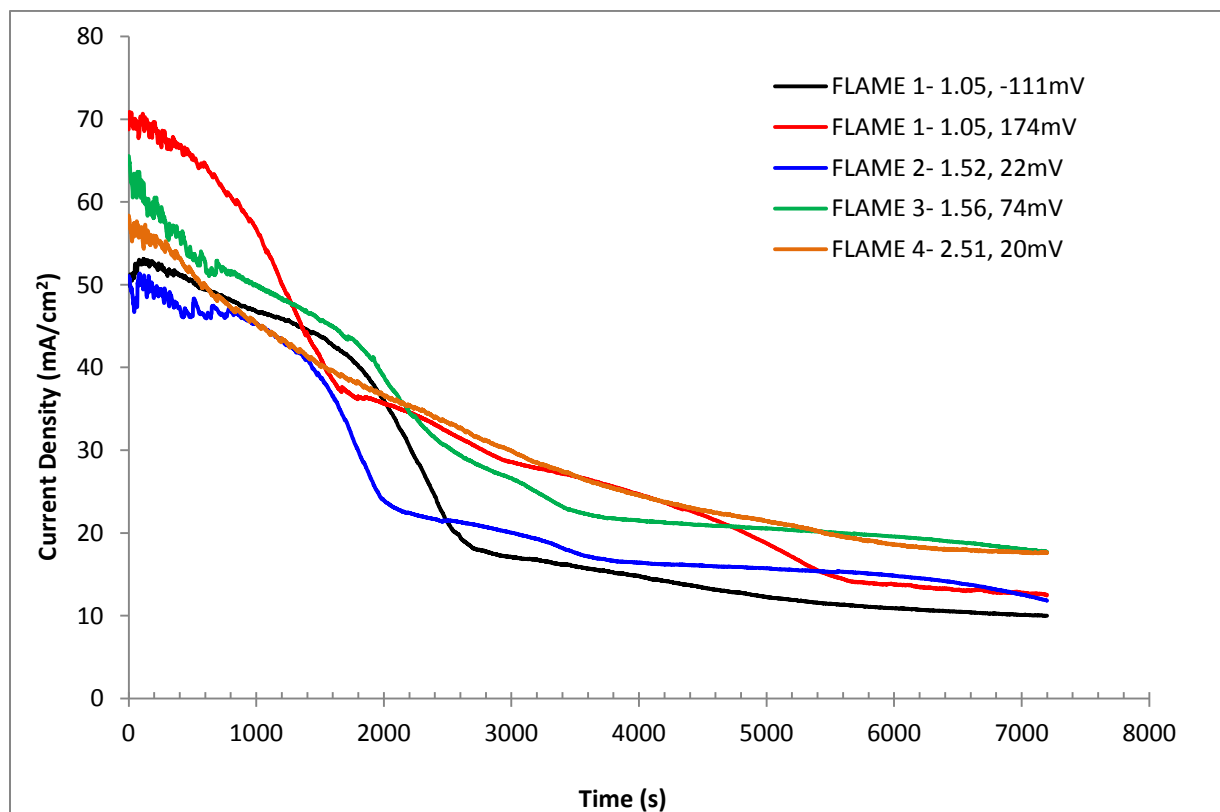
| Επικάλυψη                                                     | Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------|
| FLAME 1 / O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.05 | -111          | 10.1                                     |
|                                                               | 174           | 12.2                                     |
| FLAME 2 / O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.52 | 22            | 12.1                                     |
| FLAME 3 / O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =1.56 | 74            | 17.6                                     |
| FLAME 4 / O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =2.51 | 20            | 17.6                                     |

Σε όλες τις περιπτώσεις της καμπύλης i-t (**Σχήμα V.17**) παρατηρείται σταδιακή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος γεγονός που παραπέμπει σε πιθανό σχηματισμό προστατευτικού φιλμ. Βέβαια οι τιμές των ρευμάτων παραμένουν σε υψηλά επίπεδα δείχνοντας πως πρόκειται για μία ψευδοπαθητική κατάσταση. Βέβαια πρέπει να τονιστεί και πάλι ότι οι υψηλές τιμές i στην ψευδοπαθητική κατάσταση δεν συνάδουν με το θετικό βρόγχο υστέρησης κατά την ανάστροφη πόλωση στα **Σχήματα V.12** και **V.13** των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων. Αιτιολογούνται όμως πλήρως εάν ληφθεί υπόψη ότι η επικάλυψη αποτελείται από ενδομεταλλικές ενώσεις Ni και Al.

Σε όλες τις περιπτώσεις το παθητικό φιλμ είναι τουλάχιστον διστρωματικό, όπου το κατώτερο στρώμα είναι άνυδρο και συμπαγές και το ανώτερο στρώμα παχύ και ένυδρο. Τα φιλμ που αντιστοιχούν στις FLAME 3 και FLAME 4, λόγω υψηλής αγωγιμότητας είναι υπεύθυνα για

την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος που καταγράφεται. Οι αυξημένες πυκνότητες όμως σχετίζονται κυρίως με τις αυξημένες υπερτάσεις στις οποίες διενεργήθηκαν οι ποτενσιοστατικές πολώσεις, οι οποίες όπως αναλύθηκε στην Ενότητα V.1.2 οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{Cl}^-$  [224]. Το κατώτερο στρώμα είναι κυρίως υπεύθυνο για την προστασία από τοπικές μορφές διάβρωσης. Όμως και το ανώτερο στρώμα (υδροξειδίων ή/και οξυ-υδροξειδίων) μπορεί να προστατεύσει από την τοπική διάβρωση λόγω μεγάλου πάχους και αμορφίας [176, 210, 224, 225].

Η συνεχής μείωση της πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται πιθανώς με την αύξηση του πάχους του σχηματιζόμενου επιστρώματος εμποδίζοντας τις αντιδράσεις διάλυσης και ανάπτυξης οπών. Η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος και των τεσσάρων επικαλύψεων μετά τα 3000s δείχνει σταθεροποίηση του πάχους του φιλμ.

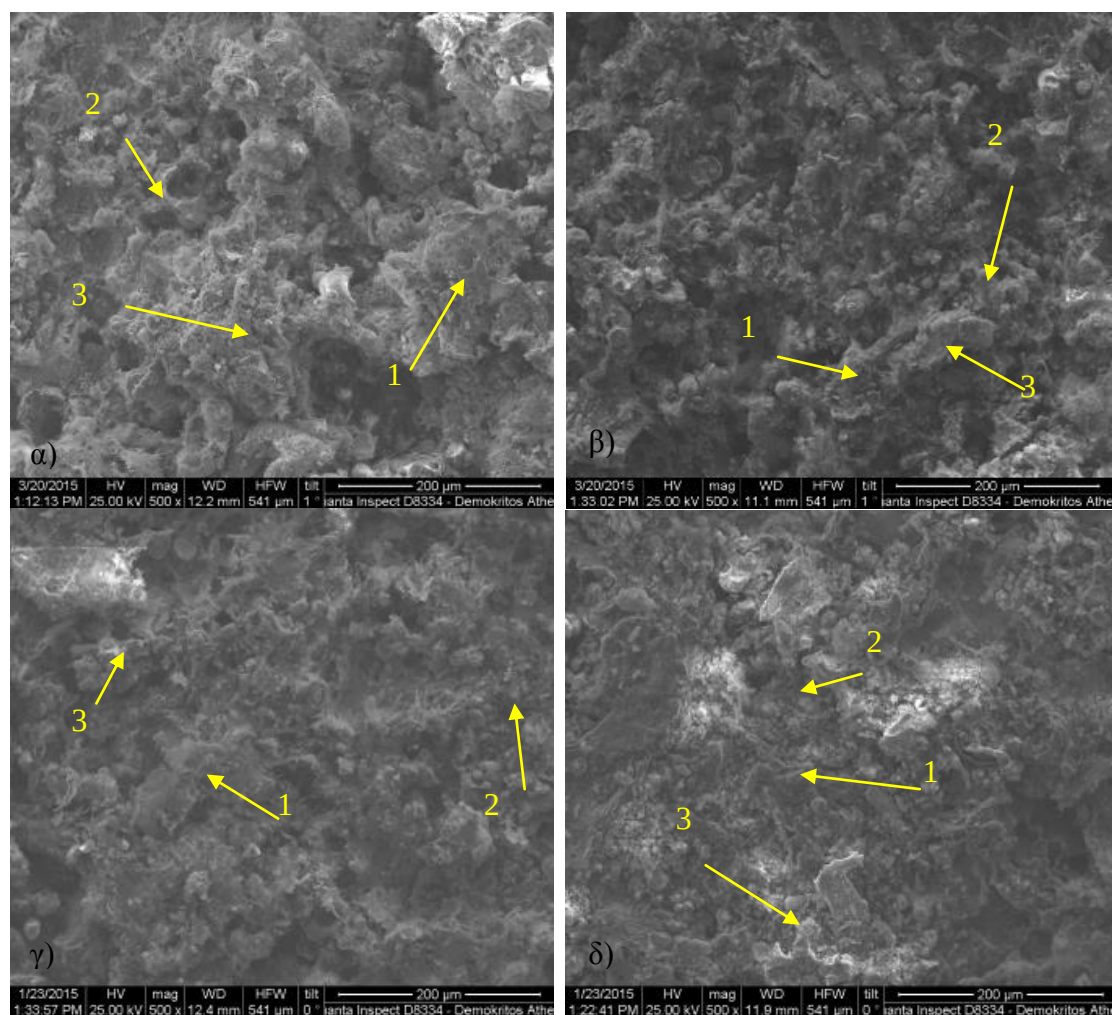


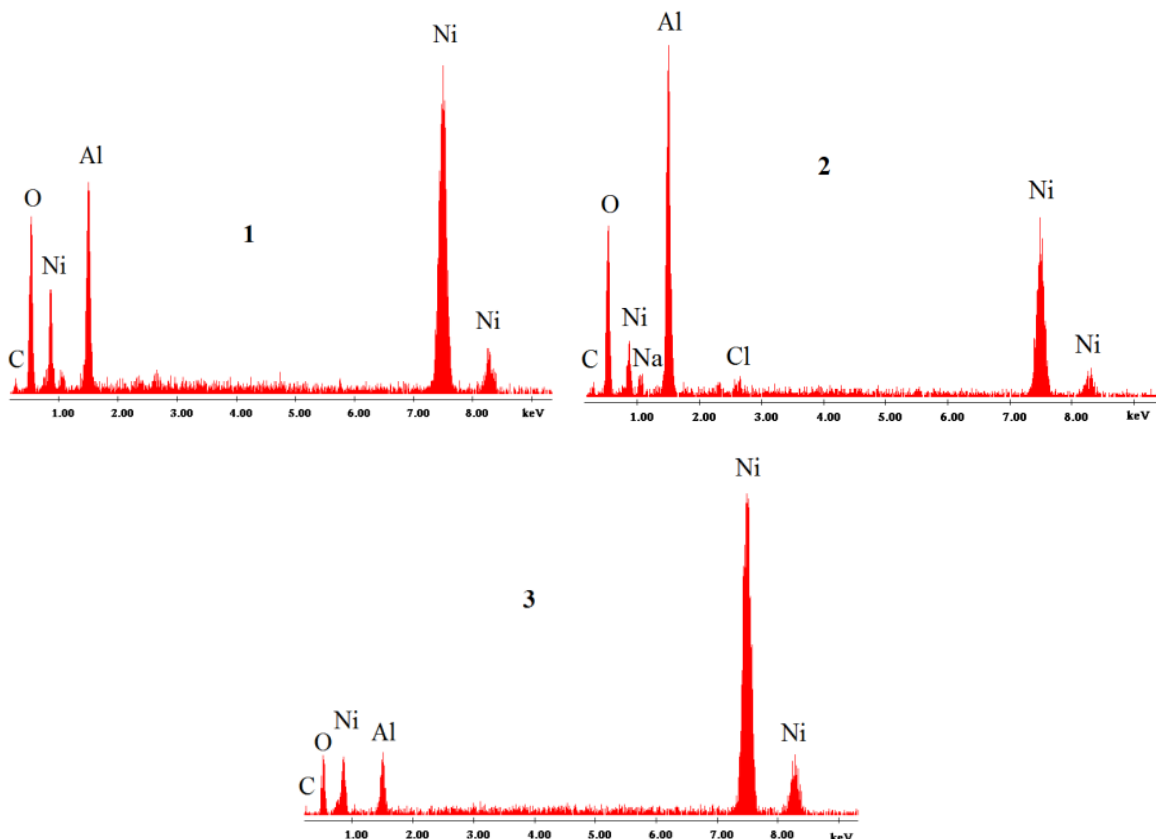
**Σχήμα V.17** Ποτενσιοστατικές πολώσεις των 4 επικαλύψεων (με λόγους αερίων 1.05, 1.52, 1.56 και 2.51)

Οι εικόνες των επιφανειών των επικαλύψεων (**Σχήμα V.18**) μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις δείχνουν έντονα ανάγλυφα που παραπέμπουν σε μεγάλα πάχη αποθέσεων παρουσία



κοιλοτήτων. Η ανάλυση EDS δείχνει τον σχηματισμό  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κυρίως στις περιοχές με Al. Ακόμη και περιοχές με ενδομεταλλικές ενώσεις με περίσσεια Al (σημεία 1 και 2, όπως πιθανότατα οι  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  και  $\text{NiAl}_3$ ) δείχνουν σχηματισμό οξειδίων (αύξηση της κορυφής του  $\text{O}_2$ ), ενώ οι περιοχές πλούσιες σε Ni (σημείο 3) επίσης περιλαμβάνουν οξείδια και δείχνουν να προστατεύονται από την διάβρωση. Οι περιοχές πλούσιες σε Al φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλότερη τραχύτητα, ένδειξη σχηματισμού παχέος και ένυδρου επιστρώματος (άνω στρώμα) το οποίο υπόκειται σε συνεχείς διαλύσεις και ανασχηματισμούς.





**Σχήμα V.18** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις μεταβάλλοντας τον λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2$ : α)1.05 στα 174mV, β)1.52, γ)1.56 και δ)2.51 και ανάλυση EDS των σημείων 1-3.

### V.3 Επίδραση της απόστασης ψεκασμού (DIST 1-4)

#### V.3.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

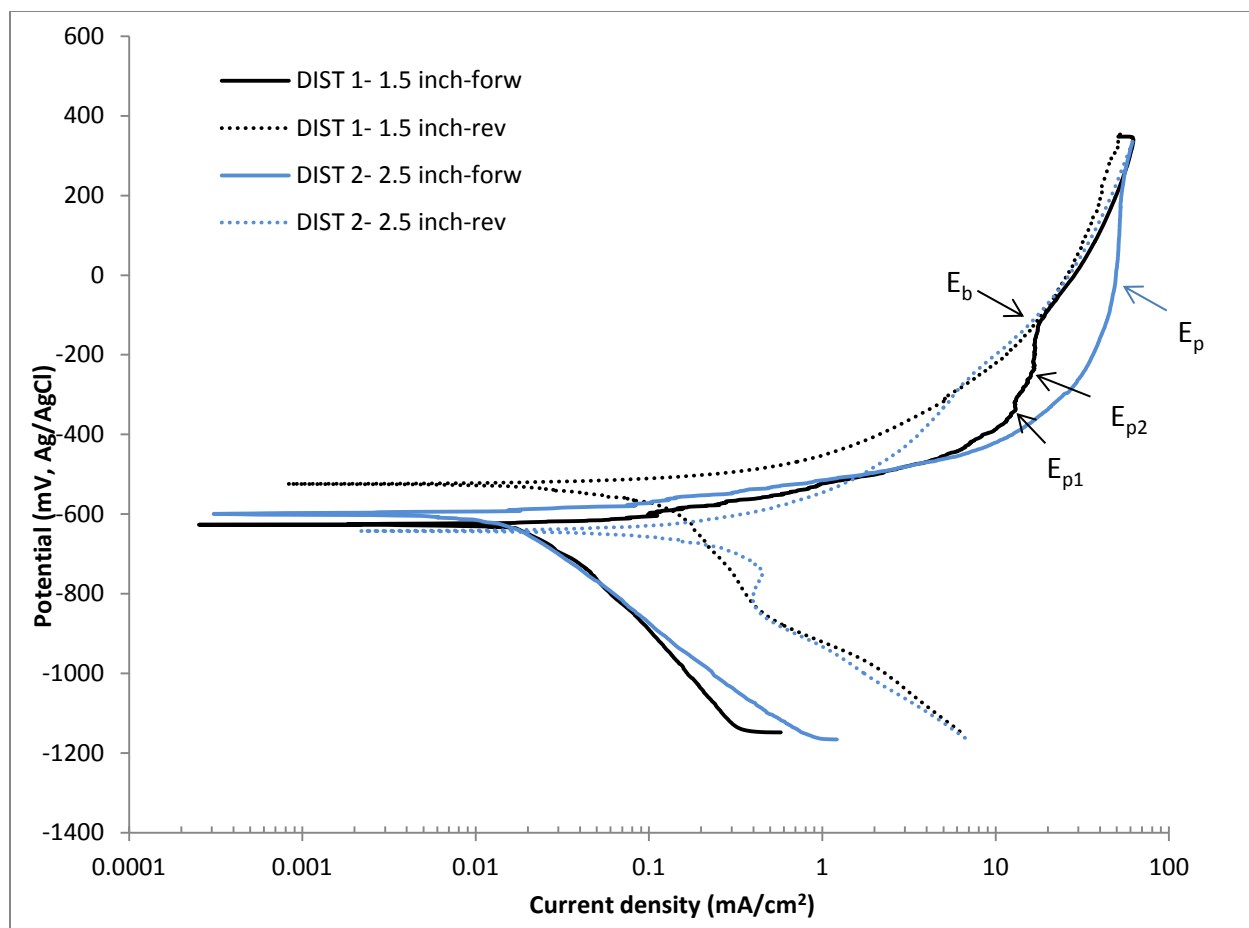
Στα **Σχήματα V.19, V.20** συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τις επικαλύψεις Ni-Al μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού κατά τον θερμικό ψεκασμό, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον **Πίνακα 5.5** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

Στο **Σχήμα V.19** παρουσιάζονται οι καμπύλες των 2 πρώτων αποστάσεων ψεκασμού 1.5 inch (μαύρη καμπύλη) και 2.5 inch (μπλε καμπύλη). Στις καμπύλες αυτές η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Η επιστροφή της καμπύλης με

απόσταση ψεκασμού 1.5 inch πραγματοποιείται αριστερά της ορθής και δεν την τέμνει σε κανένα σημείο γεγονός που δείχνει πως η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Αυτό σημαίνει πως το προστατευτικό φιλμ που έχει δημιουργηθεί στην εκτεθειμένη επιφάνεια δεν διαλύεται και συνεχίζει να προστατεύει την επικάλυψη εμποδίζοντας την δημιουργία οπών. Είναι φανερό εξάλλου πως το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης είναι ευγενέστερο από το αντίστοιχο της ορθής. Από την άλλη στη δεύτερη καμπύλη (με απόσταση ψεκασμού 2.5 inch) αν και η επιστροφή ξεκινάει από αριστερά της ορθής, υποδηλώνοντας πως δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών, παρόλα αυτά τέμνει την ορθή στα -511 mV και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού με αποτέλεσμα η επικάλυψη να γίνεται επιδεκτική στη διάβρωση οπών. Αυτό πιθανώς να συνδέεται με την κατάρρευση του προστατευτικού φιλμ αφού και το δυναμικό της ανάστροφης πόλωσης είναι χαμηλότερο (λιγότερο ευγενές) συγκρινόμενο με το δυναμικό της ορθής πόλωσης.

Η πρώτη επικάλυψη DIST 1 με απόσταση ψεκασμού 1.5 inch παρουσιάζει 2 ψευδοπαθητικές περιοχές. Στην περιοχή δυναμικού με εύρος τιμών  $[-361 \text{ mV} \text{ έως } -337 \text{ mV}]$  εμφανίζεται σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης. Η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος αυξάνει απότομα μετά τα -337 mV μέχρι την τιμή των -248 mV όπου και πάλι παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ρεύματος (2<sup>η</sup> ψευδοπαθητική περιοχή). Η περιοχή δυναμικού  $[-248 \text{ mV} \text{ έως } -100 \text{ mV}]$  είναι η 2<sup>η</sup> ψευδοπαθητική περιοχή. Το γεγονός ότι η υστέρηση παραμένει θετική και στις δύο ψευδοπαθητικές περιοχές υποδεικνύει ότι οι αυξήσεις των ρυθμών αύξησης της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρούνται οφείλονται σε διεργασίες οξείδωσης, οι οποίες στα δυναμικά  $E_{p1}$  και  $E_{p2}$  οδηγούν σε ψευδοπαθητικοποίηση. Στο δυναμικό  $E_b$ , η αύξηση του ρυθμού αύξησης του  $i$  πιθανόν αποδίδεται στην διάλυση των ανωτέρων στρωμάτων του φιλμ, χωρίς όμως να επηρεάζεται το κατώτερο στρώμα που εξακολουθεί να προστατεύει από τοπική διάβρωση, όπως δείχνει η θετική υστέρηση κατά την ανάστροφη πόλωση. Η 2<sup>η</sup> καμπύλη (DIST 2 με απόσταση ψεκασμού 2.5 inch) εμφανίζει μία ψευδοπαθητική περιοχή στο εύρος  $[-48 \text{ έως } 214 \text{ mV}]$ .

Σύμφωνα με τις καμπύλες και με τις τιμές των ηλεκτροχημικών μετρήσεων φαίνεται πως η καμπύλη DIST 1 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση αφού δεν εμφανίζει διάβρωση οπών, παρόλο που το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης είναι ελαφρώς λιγότερο ευγενές από το αντίστοιχο της 2<sup>ης</sup> καμπύλης (2.5 inch).



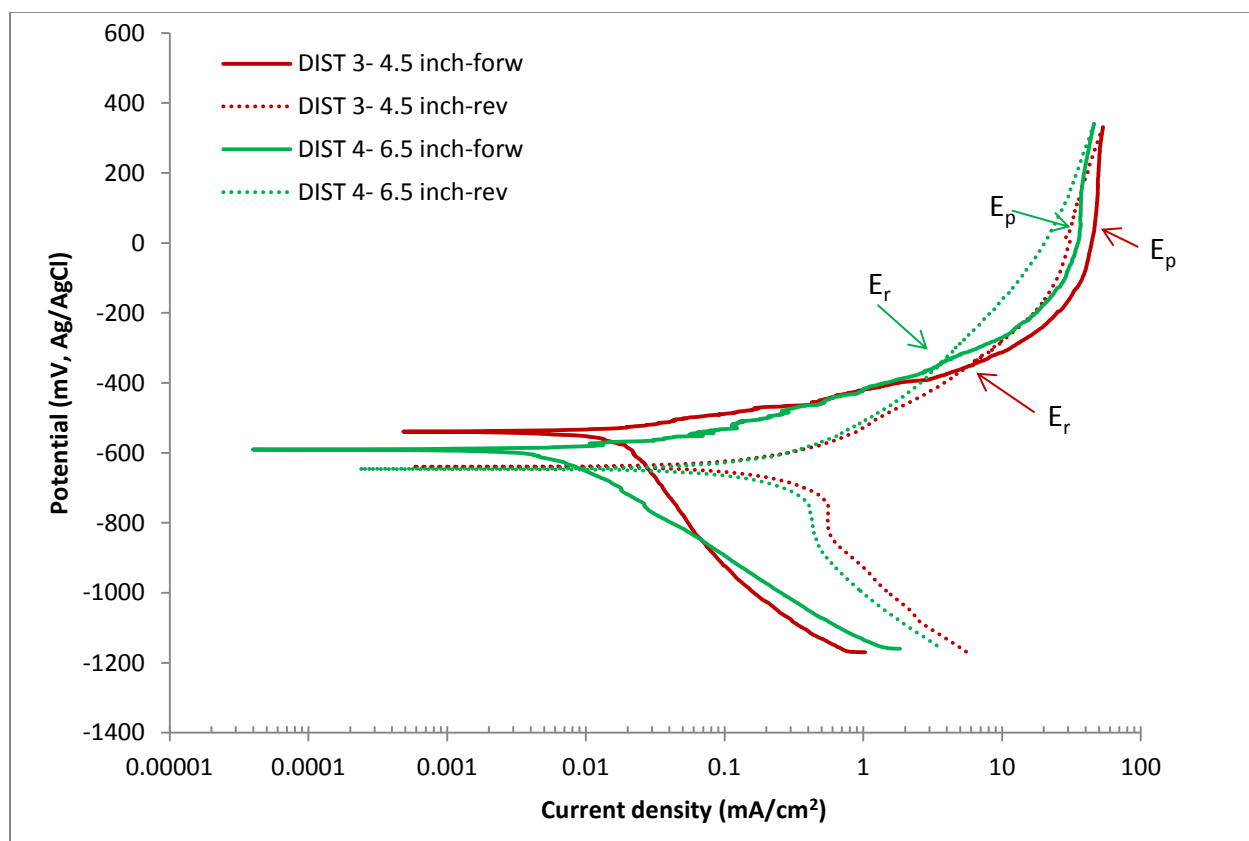
**Σχήμα V.19.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από 1.5 (DIST 1) σε 2.5 inch (DIST 2), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στο **Σχήμα V.20** δίνονται οι καμπύλες κυκλικών πολώσεων με περαιτέρω αύξηση της απόστασης ψεκασμού σε 4.5 και 6.5 inch. Οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν μία ψευδοπαθητική περιοχή με μικρές διαφορές στην τιμή δυναμικού και ίδια τάξη πυκνότητας ρεύματος. Στην επικάλυψη με απόσταση ψεκασμού το εύρος της ψευδοπαθητικής είναι |7 έως 263mV|, ενώ στην 4<sup>η</sup> επικάλυψη με λόγο αερίων 2.51 είναι |17 έως 182mV|.

Η αρνητική υστέρηση από το  $E_{cor}$  στο  $E_r$  υποδεικνύει ότι ήδη από την κατάσταση ηρεμίας ή και από την καθοδική πόλωση, οι επικαλύψεις έχουν υποστεί τοπικές μορφές διάβρωσης, τυπικό φαινόμενο των κραμάτων Al. Έτσι κατά την ορθή ανοδική πόλωση ταυτόχρονα με την ενεργή διάλυση συμβαίνει και τοπική διάβρωση. Όμως στα  $E_r$  κατά την ορθή πόλωση οι οπές αναγομώνονται λόγω εναπόθεσης προϊόντων διάβρωσης, με αποτέλεσμα να

επέρχεται ψευδοπαθητικοποίηση. Κατά την ανάστροφη πόλωση, η αρχική θετική υστέρηση δείχνει ότι τα επιφανειακά φιλμ προστατεύουν από τη διάβρωση. Όμως στο  $E_r$  τα φιλμ διαλύονται, η διάβρωση οπών συνεχίζεται και οι τελικές επιφάνειες (στο  $E_{cor\ rev}$ ) είναι λιγότερο ευγενείς από τις αρχικές επιφάνειες στο  $E_{cor}$ .

Αν και η καμπύλη με απόσταση ψεκασμού 4.5 inch εμφανίζει ανοδικότερο δυναμικό διάβρωσης στην ορθή πόλωση, σε σύγκριση με το αντίστοιχο στην καμπύλη των 6.5 inch, δεν μπορεί να θεωρηθεί πως εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά διότι η επιστροφή εμφανίζει μεγαλύτερο βρόχο αρνητικής υστέρησης μετά την τομή της ορθής στο  $E_r$  που παραπέμπει σε μεγαλύτερη επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών.



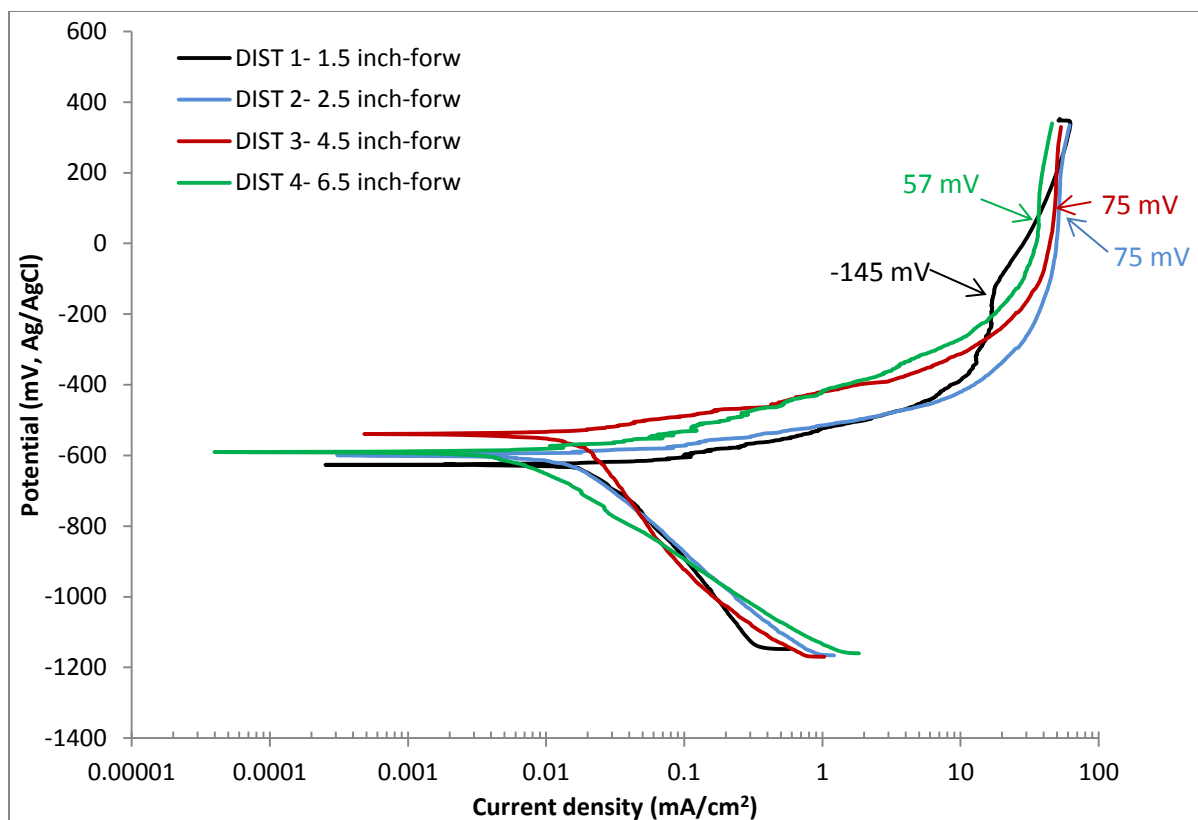
**Σχήμα V.20.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από 4.5 (DIST 3) σε 6.5 inch (DIST 4), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τη μορφή των τεσσάρων καμπυλών της ορθής πόλωσης (**Σχήμα V.21**), παρατηρείται πως οι καμπύλες σε αποστάσεις ψεκασμού από 2.5 έως 6.5 παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, ενώ η επικάλυψη ψεκασμένη σε απόσταση 1.5 inch

εμφανίζει την δημιουργία προστατευτικού φιλμ σε χαμηλότερο δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος (η ψευδοπαθητική περιοχή εμφανίζεται νωρίτερα από τις υπόλοιπες). Επιπλέον μετά το πέρας της ψευδοπαθητικής περιοχής το σχηματιζόμενο φιλμ από τα προϊόντα διάβρωσης κατά την ορθή πόλωση δεν αναδιαλύεται (διαρκώς θετική υστέρηση και  $E_{\text{cor rev}} > E_{\text{rev}}$ ). Οι ψευδοπαθητικές περιοχές των υπολοίπων βρίσκονται σε παρόμοια εύρη δυναμικών καθώς και στην ίδια τάξη πυκνοτήτων ρεύματος. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης των επικαλύψεων βρίσκονται πολύ κοντά (1.5 inch: -626 mV, 2.5 inch: -600 mV, 6.5 inch: -591 mV), με μικρή εξαίρεση της απόστασης ψεκασμού 4.5 inch που είναι ελαφρώς ευγενέστερη από τα υπόλοιπα (4.5 inch: -540 mV).

Σύμφωνα, λοιπόν, και με τα παραπάνω αποτελέσματα των κυκλικών πολώσεων αυξάνοντας την απόσταση ψεκασμού από 2.5 σε 4.5 και τέλος σε 6.5 inch, οι επικαλύψεις εμφανίζουν την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά και είναι επιδεκτικές στην διάβρωση οπών, ενώ η επικάλυψη με την μικρότερη απόσταση ψεκασμού (1.5 inch) δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Σύμφωνα με την **Ενότητα III.3.6.1 του Κεφαλαίου 3**, η απόσταση της 1.5 inch αυξάνει και τη θερμοκρασία του υποστρώματος, αφού έρχεται σε άμεση επαφή με αυτήν, και σύμφωνα με τα διαγράμματα του XRD (**Εικόνα III.36**) το ποσοστό του Al είναι πολύ μικρό στην τελική σύνθεση της επικάλυψης, γεγονός που εξηγεί τη μικρότερη επιδεκτικότητα στη διάβρωση οπών. Επιπλέον η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθάει στην σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων, οι οποίες έχουν ικανότητα παθητικοποίησης με πολυστρωματικά φιλμ, αλλά μπορεί να αποβεί μοιραία για το όπλο ψεκασμού καθώς κινδυνεύει από υπερθέρμανση εξαιτίας της μικρής απόστασης από το υπόστρωμα.

Η εξαιρετικά μειωμένη πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης σε απόσταση ψεκασμού 6.5 inch οφείλεται στην εξαιρετικά μειωμένη παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων στην παραγόμενη επικάλυψη και πιθανότατα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των περιοχών όπου μπορούν να δημιουργηθούν μικρο-γαλβανικά κελιά μεταξύ των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων και των αρχικών φάσεων Ni και Al που παραμένουν στην μήτρα της επικάλυψης.

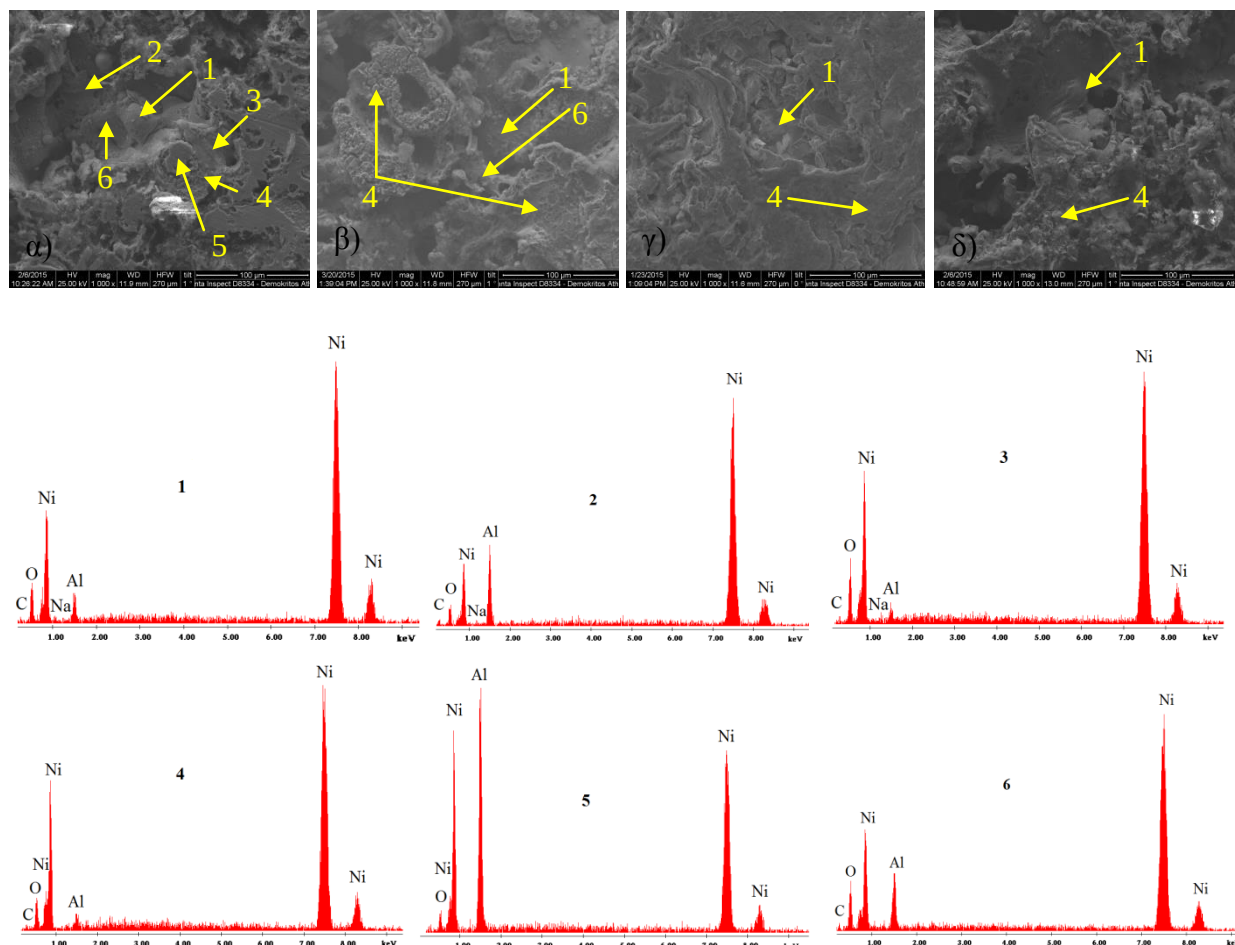


**Σχήμα V.21.** Καμπύλες ανοδικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από 1.5 έως 6.5 inch, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT (Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στις ψευδοπαθητικές περιοχές των καμπυλών, αντιστοιχούν στα δυναμικά όπου διενεργήθηκαν οι δοκιμές χρονοαμπερομετρίας (**Ενότητα V.3.2**)).

**Πίνακας 5.5** Ηλεκτροχημικά μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

| Δοκίμιο | Απόσταση<br>ψεκασμού,<br>cm (inch) | $E_{cor}$<br>(mV) | $E_{corr(rev)}$<br>(mV) | $E_r$<br>(mV) | $E_p$<br>(mV)                  | $E_b$<br>(mV)  | $i_p$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_{cor}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση<br>οπών |
|---------|------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|
| DIST 1  | 3.8 (1.5)                          | -626<br>(±112)    | -592<br>(±129)          | -             | -248<br>(±34)<br>-361<br>(±47) | -100<br>(±101) | 16 (±101)<br>11 (±101)         | 0.023<br>(±0.014)                  | OXI              |
| DIST 2  | 6.4 (2.5)                          | -600<br>(±46)     | -641<br>(±22)           | -511<br>(±25) | -48<br>(±11)                   | -              | 47 (±101)                      | 0.015<br>(±0.004)                  | NAI              |
| DIST 3  | 11.4 (4.5)                         | -540<br>(±62)     | -638<br>(±58)           | -327<br>(±49) | 7<br>(±3)                      | -              | 44 (±101)                      | 0.021<br>(±0.003)                  | NAI              |
| DIST 4  | 16.5 (6.5)                         | -591<br>(±29)     | -644<br>(±36)           | -318<br>(±23) | 17<br>(±5)                     | -              | 36 (±101)                      | 0.0058<br>(±0.011)                 | NAI              |

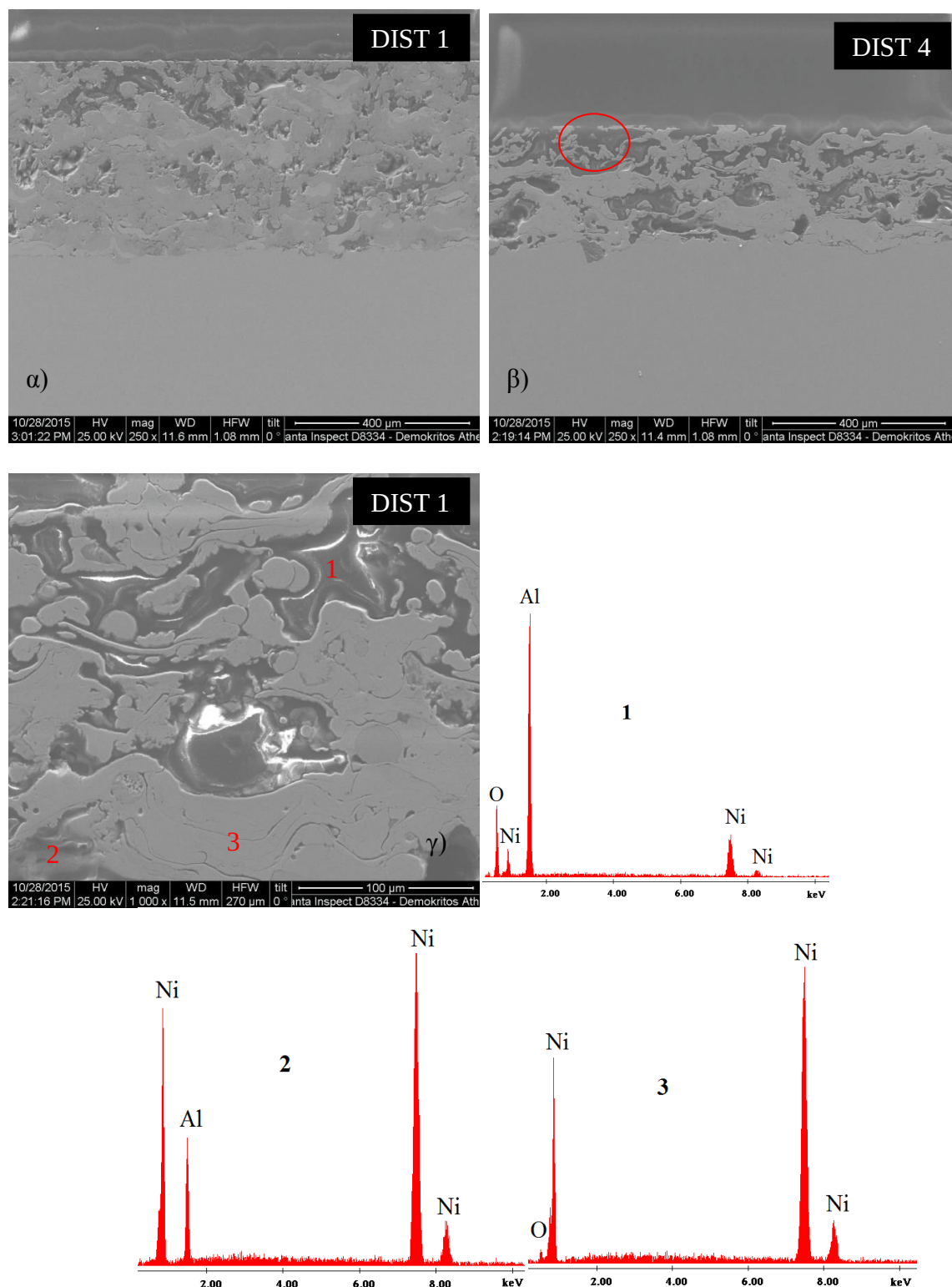
Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των επικαλύψεων (**Σχήμα V.22**) παρουσιάζουν και πάλι οπές σε όλες τις αποστάσεις ψεκασμού. Συγκεκριμένα, εξετάζοντας πιο αναλυτικά την 1<sup>η</sup> επιφάνεια ψεκασμένη σε απόσταση ψεκασμού 1.5 inch, φαίνεται πως οι περιοχές πλούσιες σε Ni (σημεία 1, 3 και 4) καθώς και η ενδομεταλλική ένωση NiAl (σημείο 5) προστατεύονται κατά την διάβρωση. Τα σημεία αυτά δείχνουν να μην έχουν υποστεί καμμία αλλοίωση αφού παραμένουν επίπεδα (το οριζόντιο επίπεδο δημιουργήθηκε από την λείανση των επιφανειών πριν την διάβρωση). Οι περιοχές με περισσότερο Al (σημείο 2) φαίνεται πως είναι πιο επιδεκτικές σε ανοδική διάλυση. Το σημείο 1 δείχνει σφαιρικά σωματίδια που κατά τον ψεκασμό παραμένουν άτηκτα και είναι σωματίδια Ni. Έτσι, οι περιοχές γύρω από αυτό, πλούσιες σε Al, είναι πιο επιδεκτικές σε ανοδική διάλυση (σημείο 6).



**Σχήμα V.22** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από α) 1.5 (DIST 1), β) 2.5 (DIST 2), γ) 4.5 (DIST 3) και δ) 6.5 inch (DIST 4) και ανάλυση EDS των σημείων 1-6.



Η συμπεριφορά των επικαλύψεων Ni-Al ως προς τη διάβρωση, έτσι όπως προσδιορίστηκε από την μελέτη των κυκλικών καμπυλών πόλωσης, επιβεβαιώνεται από την μορφολογία των καθετων τομών των διαβρωμένων δοκιμίων (**Σχήμα V.23**). Από τη σύγκριση των εικόνων φαίνεται πως η αύξηση της απόστασης ψεκασμού από τις 1.5 στις 6.5 inch, υποβαθμίζει την αντίσταση σε διάβρωση των παραγόμενων επικαλύψεων. Στην περίπτωση της επικάλυψης DIST 4 με τη μέγιστη απόσταση ψεκασμού (6.5 inch), ενδείξεις τοπικής διάβρωσης εντοπίζονται σε όλο το εσωτερικό της επικάλυψης (**Σχήμα V.23 β**), σε αντίθεση με την επικάλυψη DIST 1 με απόσταση ψεκασμού 1.5 inch (**Σχήμα V.23 α**). Η επικάλυψη DIST 1 (**Σχήμα V.23 γ**) εμφανίζει μικρότερο ποσοστό Al στην επικάλυψη, όπως φαίνεται από τη μελέτη της μικροδομής της (**Εικόνα ΙΙΙ.35 α**) και το αντίστοιχο διάγραμμα XRD (**Εικόνα ΙΙΙ.36**) καθώς και το μικρότερο πορώδες (**Πίνακας 3.8**), γεγονός που την καθιστά λιγότερο επιδεκτική σε διάβρωση οπών, όπως υπέδειξαν και τα διαγράμματα των κυκλικών πολώσεων. Το φαινόμενο της διάβρωσης ξεκινά από ατέλειες της επιφάνειας ή πιθανούς πόρους (κόκκινοι κύκλοι) και προχωρά διαβρώνοντας επιλεκτικά της περιοχές που εντοπίζεται καθαρό Al και στη συνέχεια τις φάσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε Al (σημείο 1). Στη συνέχεια ακολουθούν οι φάσεις με λιγότερο ποσοστό Al (σημείο 2), ενώ φαίνεται να παραμένουν ανέπαφες οι περιοχές καθαρού Ni (σημείο 3).



**Σχήμα V.23** Μορφολογίες (SEM) των κάθετων τομών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις συναρτήσει της απόστασης ψεκασμού από α) 1.5 (DIST 1), β) 6.5 inch (DIST 4), γ) μεγέθυνση της DIST 1 (x1000) και ανάλυση EDS των σημείων 1-3.

### V.3.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις

Στον **Πίνακα 5.6** παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από τις κυκλικές πολώσεις (**Σχήματα V.19 & V.20**) και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Στην επικάλυψη DIST 1 με απόσταση ψεκασμού 1.5 inch επιλέχθηκε τιμή δυναμικού στα μέσα περίπου της 2<sup>ης</sup> ψευδοπαθητικής περιοχής. Το εύρος της 1<sup>ης</sup> ψευδοπαθητικής περιοχής είναι πολύ μικρό. Οι υπόλοιπες τιμές των δυναμικών που επιλέχθηκαν ανήκουν στην ψευδοπαθητική περιοχή της κάθε επικάλυψης.

**Πίνακας 5.6** Δοκιμές χρονοαμπερομετρίας: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ.  
3.5%κ.β. NaCl, RT

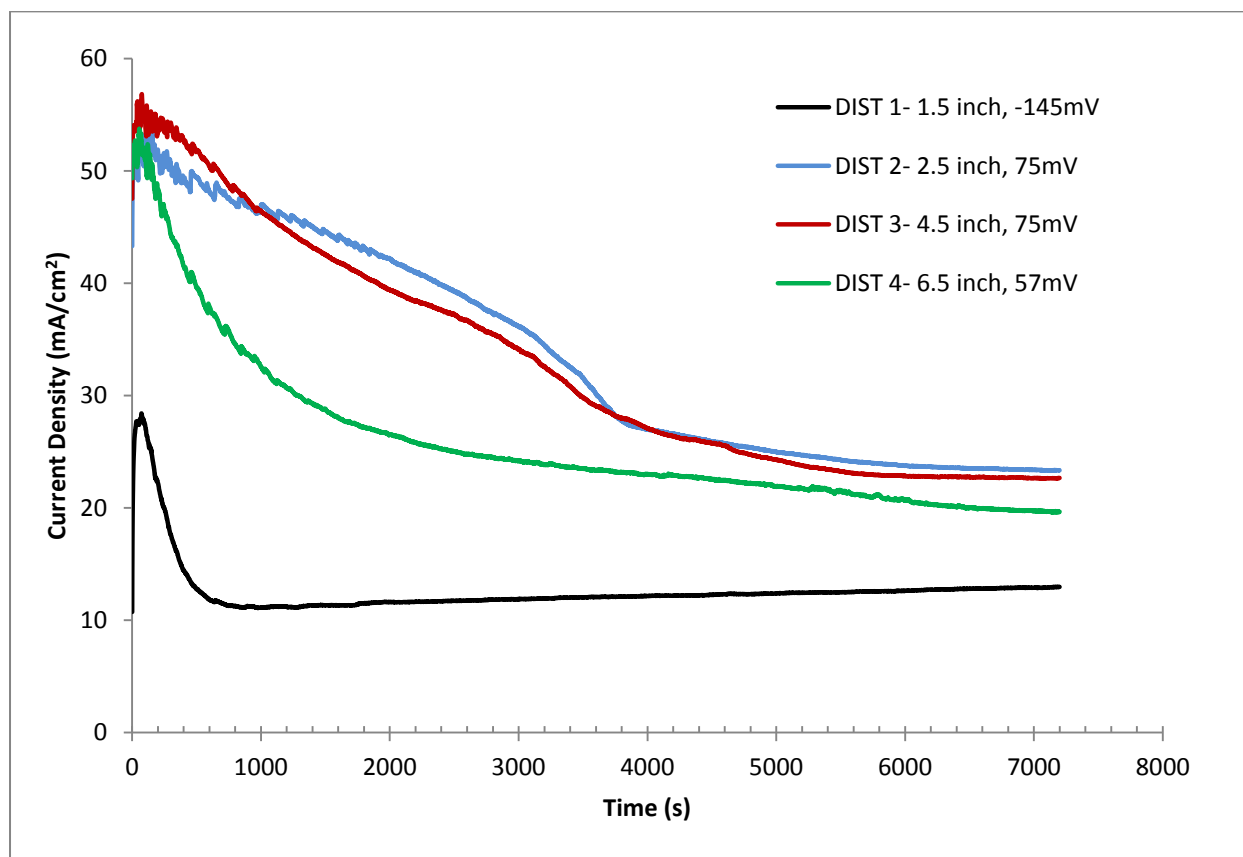
| Επικάλυψη       | Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------|---------------|------------------------------------------|
| DIST 1/ 1.5inch | -145          | 12.9                                     |
| DIST 2/ 2.5inch | 75            | 23.3                                     |
| DIST 3/ 4.5inch | 75            | 22.6                                     |
| DIST 4/ 6.5inch | 57            | 19.7                                     |

Στην επικάλυψη DIST 1 (1.5 inch απόσταση ψεκασμού), η καμπύλη i-t (**Σχήμα V.24**) κατά την έναρξη αυξάνεται ακαριαία, εξαιτίας της ενεργού διάλυσης, και στη συνέχεια υπάρχει απότομη μείωση για μερικά δευτερόλεπτα υποδηλώνοντας έναν ταχύτατο σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η απότομη μείωση παρατηρείται και στην επικάλυψη DIST 4 (6.5inch).

Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις η καμπύλη i-t (**Σχήμα V.24**) παρατηρείται όχι τόσο απότομη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος γεγονός που παραπέμπει σε πιθανό σχηματισμό προστατευτικού φιλμ. Οι καμπύλες i-t κατά τη βαθμιαία μεν αλλά με ταχύ ρυθμό μείωση της πυκνότητας του ρεύματος παρουσιάζουν “οδοντωτή” μορφή, υποδεικνύοντας μετασταθή φαινόμενα οπών λόγω διαδοχικής διάλυσης/σχηματισμού/αναδιάλυσης/κ.ο.κ προϊόντων διάβρωσης. Τελικά βέβαια οι πυκνότητες ρεύματος σταθεροποιούνται σε χαμηλές τιμές δείχνοντας τη μόνιμη παρουσία επιφανειακών φιλμ σταθερού πάχους.

Βέβαια οι τιμές των ρευμάτων σε όλες τις επικαλύψεις παραμένουν σε υψηλά επίπεδα δείχνοντας πως πρόκειται για μία ψευδοπαθητική κατάσταση. Η συνεχής μείωση της

πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται πιθανώς με την αύξηση του πάχους του σχηματιζόμενου επιστρώματος εμποδίζοντας τις αντιδράσεις διάλυσης και ανάπτυξης οπών. Η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος και των τεσσάρων επικαλύψεων μετά τα 4000 s δείχνει να υπερσχύουν οι αντιδράσεις επαναπαθητικοποίησης. Οι αυξημένες τιμές  $i$  αποδίδονται στα παχέα ένυδρα φιλμ τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα. Και πάλι, η αύξηση  $i$  με την αύξηση δυναμικού αποδίδεται στην αύξηση της συγκέντρωσης  $\text{Cl}^-$  στο ψευδοπαθητικό φιλμ.

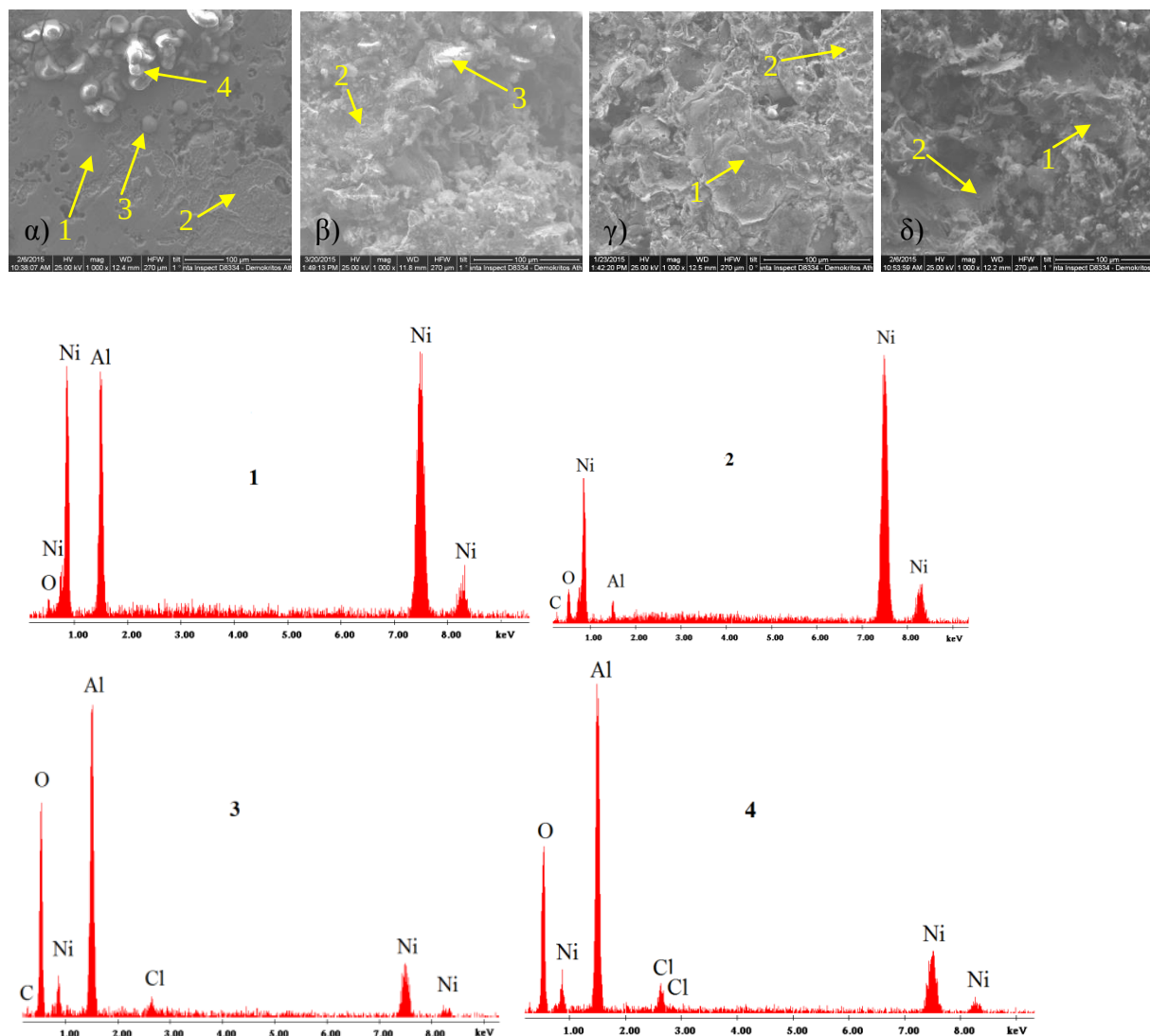


**Σχήμα V.24** Ποτενσιοστατικές πολώσεις των τεσσάρων επικαλύψεων (με αποστάσεις ψεκασμών 1.5- DIST 1, 2.5- DIST 2, 4.5-DIST 3 και 6.5inch- DIST 4)

Οι εικόνες SEM των επιφανειών των επικαλύψεων (**Σχήμα V.25**) δείχνουν πως με την αύξηση της απόστασης ψεκασμού αυξάνεται και το μέγεθος των σχηματιζόμενων οπών στις επικαλύψεις. Στην 1<sup>η</sup> επικάλυψη για απόσταση ψεκασμού 1.5 inch φαίνεται καθαρά πως οι σχηματιζόμενες οπές είναι κατά πολύ μικρότερες σε σύγκριση με τις υπόλοιπες και η επιφάνεια διαβρώνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, γεγονός που οφείλεται στην μικρότερη πυκνότητα ρεύματος. Η σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος μετά τα

## Κεφάλαιο 5

1000s δείχνει πως επικρατούν οι αντιδράσεις επαναπαθητικοποίησης. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις η σταθεροποίηση αυτή πραγματοποιείται μετά τα 4000s.



**Σχήμα V.25** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από α) 1.5 (DIST 1), β) 2.5 (DIST 2), γ) 4.5 (DIST 3) και δ) 6.5 inch (DIST 4) και ανάλυση EDAX των σημείων 1-4.

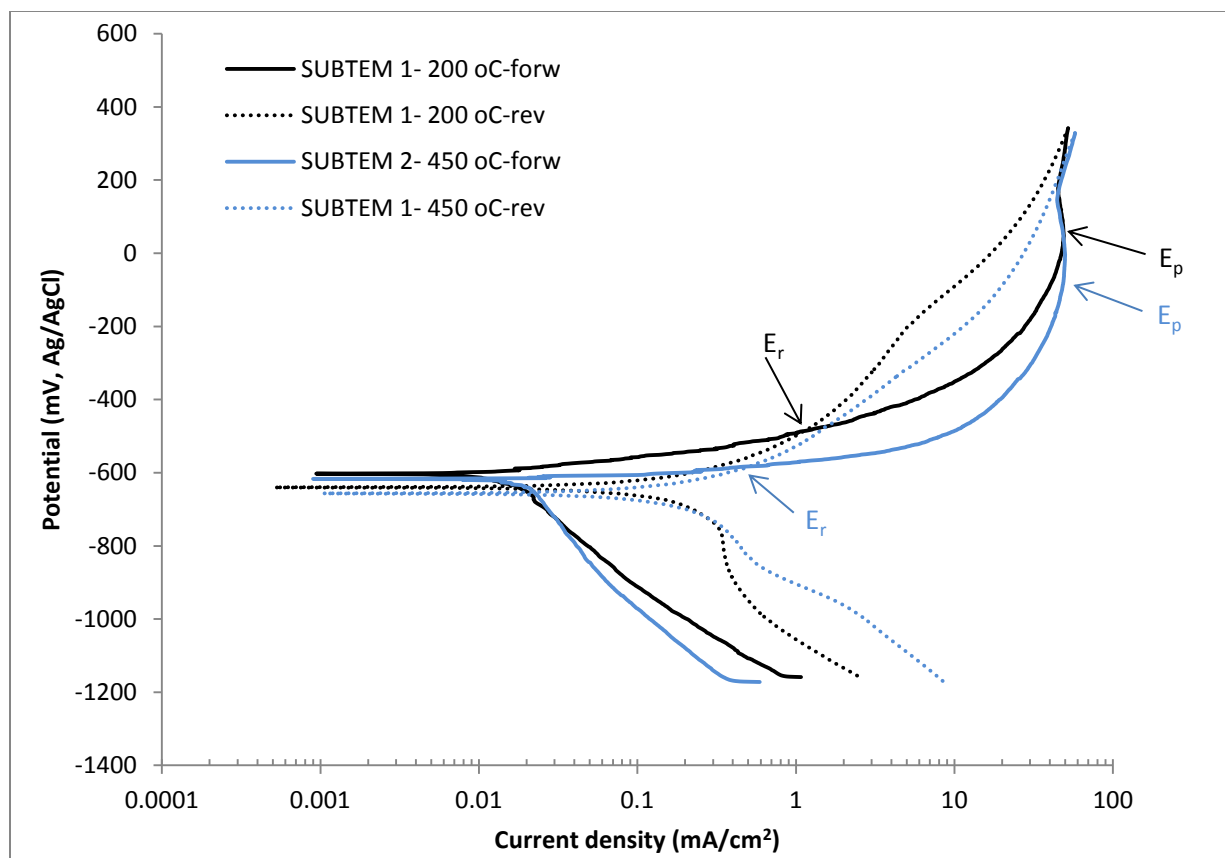
#### V.4. Επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος (SUBTEM 1-4)

##### V.4.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος από 200 °C στους 450 °C οι καμπύλες πόλωσης για τις επικαλύψεις Ni-Al (**Σχήμα V.26**) εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον **Πίνακα 5.7** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

Στις καμπύλες αυτές η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού, υποδηλώνοντας πως δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Στα δυναμικά -474 mV για τους 200 °C και -557 mV για τους 450 °C η ανάστροφη καμπύλη τέμνει την ορθή και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού.

Η αρνητική υστέρηση από το  $E_{cor}$  στο  $E_r$  υποδεικνύει ότι ήδη από την κατάσταση ηρεμίας ή και από την καθοδική πόλωση, οι επικαλύψεις έχουν υποστεί διάβρωση οπών. Η λεγόμενη ‘καθοδική διάβρωση’ είναι τυπική διεργασία διάβρωσης στα κράματα Al. Επομένως, η συγκεκριμένη συμπεριφορά υποδεικνύει υπολογίσιμη παρουσία της φάσης του Al. Όμως στα  $E_r$ , κατά την ορθή πόλωση, οι οπές αναγομώνονται λόγω εναπόθεσης προϊόντων οξείδωσης, με συνέπεια στα δυναμικά  $E_b$  να επέρχεται παθητικοποίηση (ψευδο). Κατά την ανάστροφη πόλωση, η υστέρηση όχι μόνο είναι θετική αλλά παρουσιάζει και μεγάλο εμβαδόν βρόγχου, γεγονός που δείχνει ότι τα επιφανειακά φιλμ προστατεύουν ικανοποιητικά από την τοπική διάβρωση. Κατά την ανάστροφη πόλωση, στο δυναμικό  $E_r$  τα παθητικά φιλμ αναδιαλύονται και η κύρια μορφή διάβρωσης γίνεται η διάβρωση οπών/ χαραγών. Σαν αποτέλεσμα οι τελικές επιφάνειες στο  $E_{cor rev}$  είναι λιγότερο ευγενείς από τις αρχικές επιφάνειες στο  $E_{cor}$ .

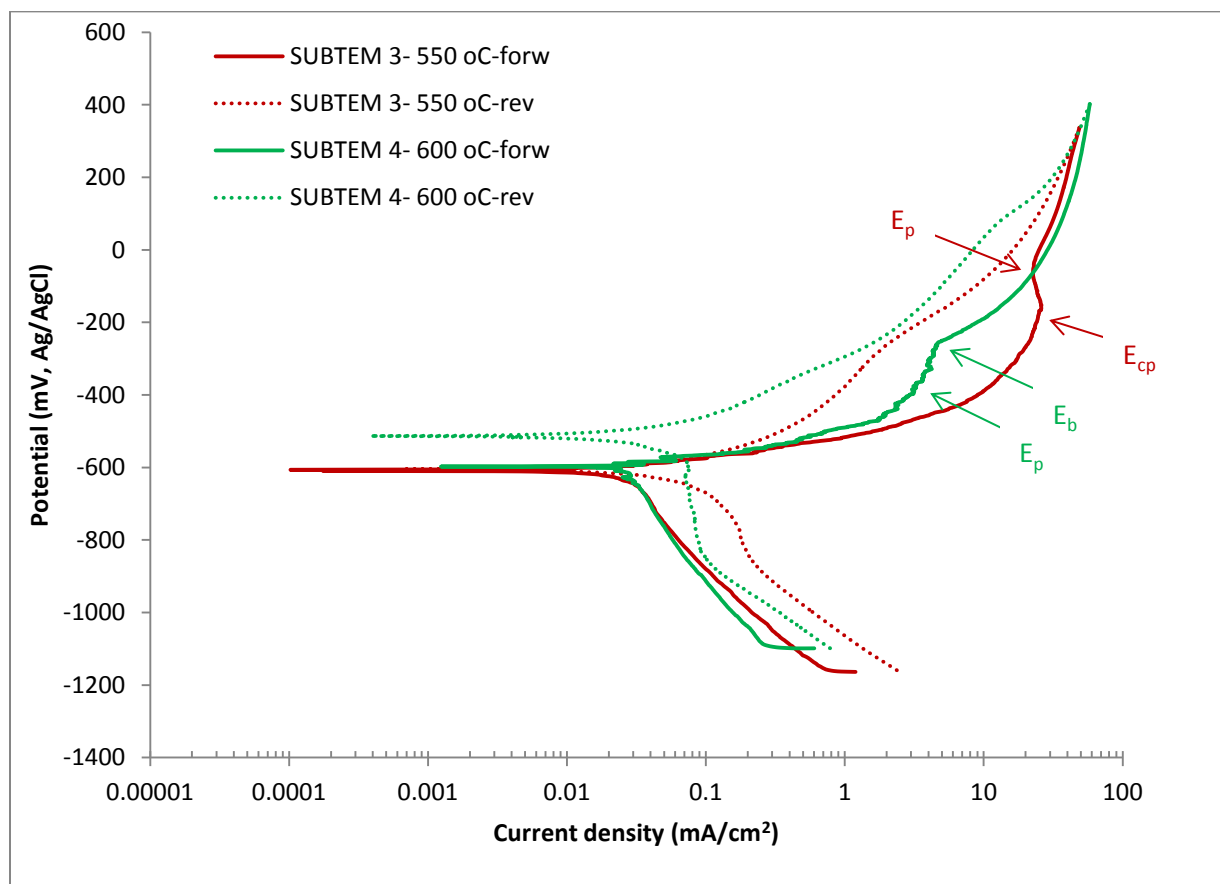


**Σχήμα V.26.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος από 200 °C (SUBTEM 1) σε 450 °C (SUBTEM 2), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Αυξάνοντας την θερμοκρασία του υποστρώματος από τους 450 °C στους 550 °C και στη συνέχεια στους 600 °C η συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς την διάβρωση αλλάζει (**Σχήμα V.27**). Η επιστροφή των 2 καμπυλών πραγματοποιείται αριστερά της ορθής και δεν την τέμνει σε κανένα σημείο γεγονός που δείχνει πως οι επικαλύψεις δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Αυτό σημαίνει πως το προστατευτικό φιλμ που έχει δημιουργηθεί στην εκτεθειμένη επιφάνεια δεν διαλύεται και συνεχίζει να προστατεύει την επικάλυψη εμποδίζοντας την δημιουργία οπών. Είναι φανερό εξάλλου πως το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης στους 550 °C ταυτίζεται με αυτό της ορθής, ενώ στους 600 °C είναι ευγενέστερο από το αντίστοιχο της ορθής. Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά της επικάλυψης με θερμοκρασία υποστρώματος 600°C. Η ψευδοπαθητική περιοχή εμφανίζεται σε χαμηλότερα δυναμικά -383

έως -283], ενώ και πάλι ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος μειώνεται μετά το E<sub>b</sub> σε σύγκριση με την περιοχή πριν την ψευδοπαθητική κατάσταση.

Οι δύο επικαλύψεις SUBTEM 3 και 4 δεν είναι επιδεκτικές σε τοπική διάβρωση, όπως δείχνουν οι θετικοί βρόγχοι υστέρησης μεγάλου εμβαδού. Τα δυναμικά E<sub>cor rev</sub> είναι ευγενέστερα ή ίσα του E<sub>cor</sub> δείχνοντας ευγενέστερες ή παρόμοιας θερμοδυναμικής τάσης για διάβρωση επιφάνειες.

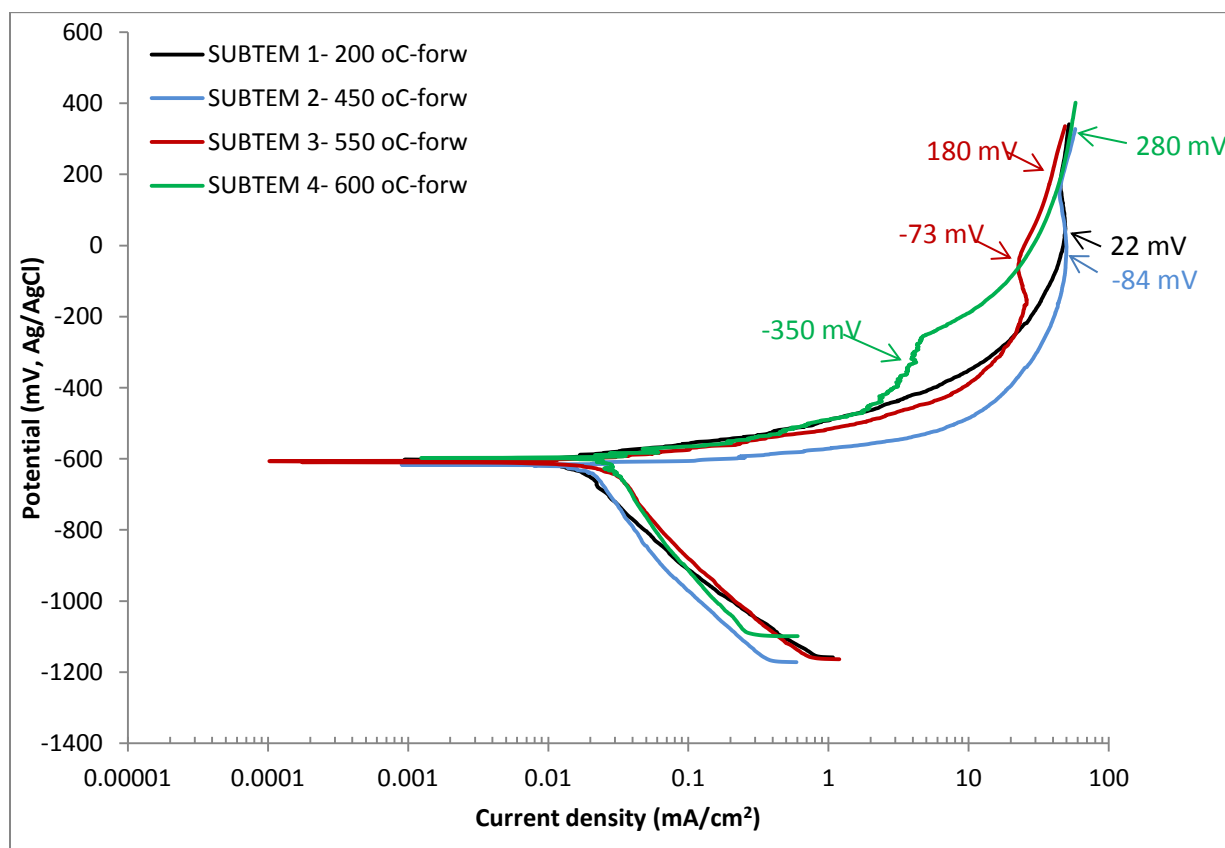


**Σχήμα V.27.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος από 550 °C (SUBTEM 3) σε 600 °C (SUBTEM 4), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τη μορφή των τεσσάρων καμπυλών της ορθής πόλωσης (**Σχήμα V.28**), παρατηρείται πως οι καμπύλες με θερμοκρασίες υποστρώματος, 200, 450 και 550 °C παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, ενώ η επικάλυψη με θερμοκρασία υποστρώματος 600 °C εμφανίζει την δημιουργία προστατευτικού φιλμ σε χαμηλότερο εύρος



δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος (η ψευδοπαθητική περιοχή εμφανίζεται νωρίτερα από τις υπόλοιπες). Οι ψευδοπαθητικές περιοχές των υπολοίπων βρίσκονται στα ίδια δυναμικά καθώς και στην ίδια τάξη πυκνοτήτων ρεύματος. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης των επικαλύψεων σχεδόν ταυτίζονται. Το ρεύμα διάβρωσης φαίνεται πως σχεδόν διπλασιάζεται για θερμοκρασίες υποστρώματος 550 °C και 600 °C. Στις θερμοκρασίες αυτές παρατηρείται αύξηση του πορώδους και αύξηση των ποσοστών των ενδομεταλλικών ενώσεων  $\text{Ni}_3\text{Al}$  και  $\text{NiAl}_3$  που εξηγούν την αύξηση αυτή.



**Σχήμα V.28.** Καμπύλες ανοδικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος από 200 °C έως 600°C (SUBTEM 1-4), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT (Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στις ψευδοπαθητικές περιοχές των καμπυλών, αντιστοιχούν στα δυναμικά όπου διενεργήθηκαν οι δοκιμές χρονοαμπερομετρίας (Ενότητα V.4.2)).

**Πίνακας 5.7** Ηλεκτροχημικά μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

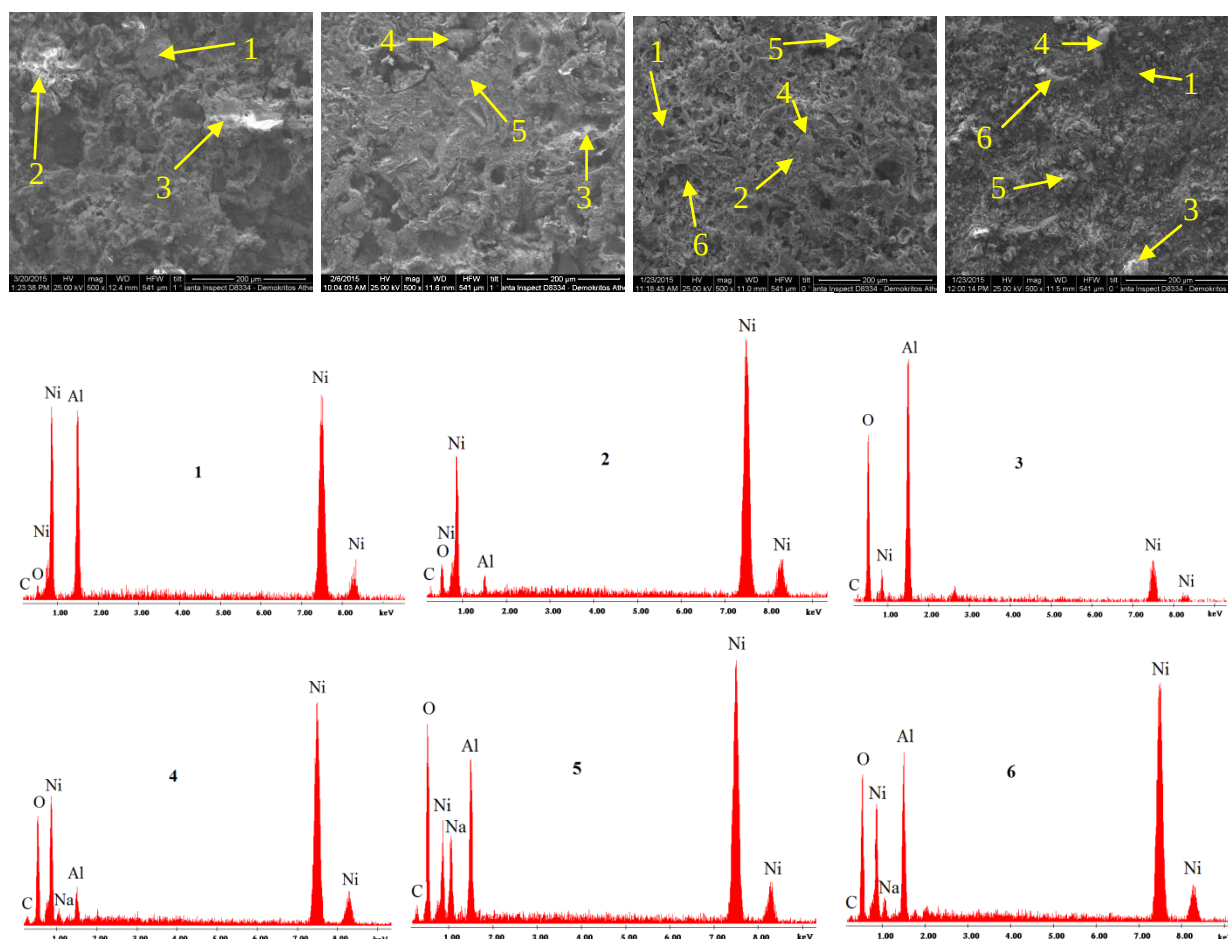
| Δοκίμιο  | Προθέρμανση υποστρώματος, °C | $E_{cor}$ (mV) | $E_{corr(rev)}$ (mV) | $E_p$ (mV) | $E_r$ (mV) | $E_b$ (mV) | $E_{cp}$ (mV) | $i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_{cor}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση οπών |
|----------|------------------------------|----------------|----------------------|------------|------------|------------|---------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------|
| SUBTEM 1 | 200°C                        | -602 (±98)     | -640 (±110)          | 19 (±9)    | -474 (±40) | -          | -             | 48 (±10)                    | 0.013 (±0.005)                  | NAI           |
| SUBTEM 2 | 450°C                        | -617 (±74)     | -655 (±86)           | -92 (±23)  | -557 (±53) | -          | -             | 48 (±13)                    | 0.016 (±0.006)                  | NAI           |
| SUBTEM 3 | 550°C                        | -607 (±112)    | -607 (±99)           | -96 (±18)  | -          | -          | 177 (±71)     | 25 (±11)                    | 0.022 (±0.010)                  | OXI           |
| SUBTEM 4 | 600°C                        | -598 (±88)     | -514 (±94)           | -383 (±62) | -          | -283 (±34) | -             | 3 (±1)                      | 0.022 (±0.012)                  | OXI           |

Το  $E_{cor}$  της επικάλυψης SUBTEM 1 έπρεπε να είναι αρνητικότερο από τα  $E_{cor}$  των υπολοίπων επικαλύψεων λόγω μεγαλύτερου ποσοστού μεταλλικών φάσεων και υψηλότερου ποσοστού ενδομεταλλικών ενώσεων. Αντίθετα είναι ευγενέστερο των SUBTEM 2 και SUBTEM 3 (μέσα βέβαια στα όρια του πειραματικού σφάλματος). Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι η SUBTEM 1 έχει ήδη υποστεί διάβρωση οπών λόγω υψηλού πορώδους κατά την καθοδική πόλωση ή κατά την ηρεμία οπότε το  $E_{cor}$  ταυτίζεται ή/και είναι μεγαλύτερο από το  $E_{pit}$ .

Σύμφωνα, λοιπόν, και με τα παραπάνω αποτελέσματα των κυκλικών πολώσεων αυξάνοντας την θερμοκρασία υποστρώματος από τους 200 °C στους 450 °C οι επικαλύψεις εμφανίζουν την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά και είναι ελαφρώς επιδεκτικές στην διάβρωση οπών. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος σε 550 °C και 600 °C δείχνει ότι οι επικαλύψεις δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών.

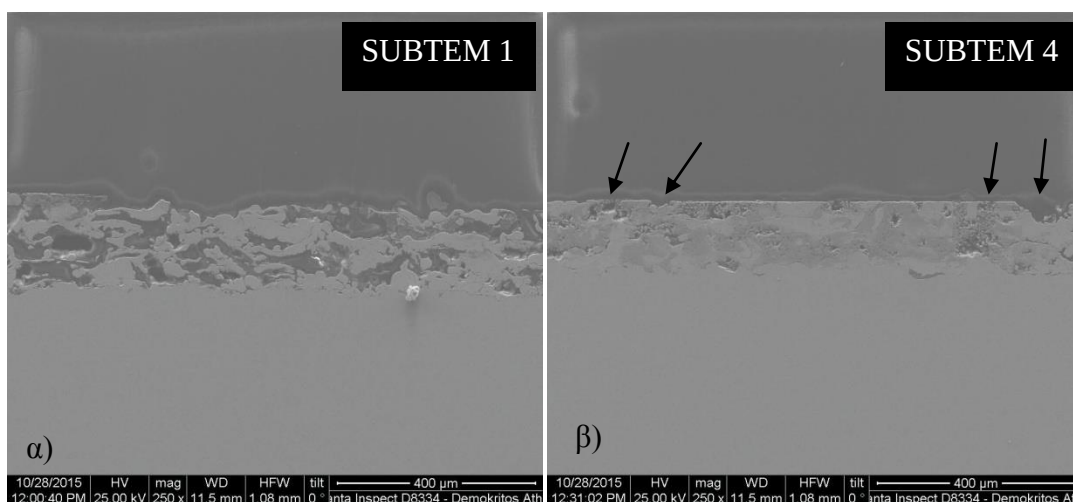
Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al (**Σχήμα V.29**) δείχνουν πως για θερμοκρασίες υποστρώματος από 200 έως 550 °C εμφανίζονται οπές στην επιφάνεια, παρόλο που στους 550 °C η κυκλική πόλωση δείχνει πως πιθανότατα δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών (**Σχήμα V.27**). Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος δείχνει να μειώνει την ποσότητα και το μέγεθος των οπών. Αντιθέτως για θερμοκρασία υποστρώματος 600 °C η επικάλυψη παρουσιάζει γενική διάβρωση ενώ δεν φαίνεται να εμφανίζει οπές κάτι που την καθιστά να μην είναι επιδεκτική στην διάβρωση οπών, όπως άλλωστε φαίνεται και από την συμπεριφορά της επικάλυψης στην κυκλική πόλωση

(Σχήμα V.27). Περαιτέρω μελέτη σε κάθετες τομές θα δείξει εάν οι οπές που παρατηρούνται στις επιφάνειες των επικαλύψεων διατηρούνται μέχρι το μεταλλικό υπόστρωμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει να ενισχύει την δημιουργία των οξειδίων του Al και του Ni στην επιφάνεια, σύμφωνα με την ανάλυση EDAX. Για θερμοκρασίες ίσες ή/και μεγαλύτερες από 550 °C εμφανίζονται μεγαλύτερα ποσοστά οξειδίων στην επιφάνεια (σημεία 3, 4, 5 και 6) ενώ η φάση NiAl δείχνει να παραμένει ανέπαφη (σημείο 1). Η ανάλυση του σημείου 6 μπορεί να σημαίνει πως δημιουργείται σπινέλιος  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  στην εξωτερική επιφάνεια. Πάντως η αυξημένη παρουσία των οξειδίων δείχνει να επηρεάζει θετικά την αντίσταση σε διάβρωση της επικάλυψης αφού μειώνει την επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών.



**Σχήμα V.29** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος α) 200 °C (SUBTEM 1), β) 450 °C (SUBTEM 2), γ) 550 °C (SUBTEM 3) και δ) 600 °C (SUBTEM 4) και ανάλυση EDAX των σημείων 1-6.

Η μικρή ανωτερότητα που παρατηρείται για την επικάλυψη SUBTEM 4, με την μέγιστη θερμοκρασία υποστρώματος, η οποία οφείλεται κυρίως στο ότι η συγκεκριμένη επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών (**Σχήμα V.23**), επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των κάθετων τομών των παραγόμενων επικαλύψεων με διαφορετική θερμοκρασία υποστρώματος. Στις εικόνες του **Σχήματος V.29** συγκρίνεται η μορφολογία διαβρωμένων δοκιμίων που αντιστοιχούν στις επικαλύψεις SUBTEM 1 (200 °C, χαμηλότερη  $\Theta_{\text{υποστρ.}}$ ) και SUBTEM 4 (600 °C, μέγιστη  $\Theta_{\text{υποστρ.}}$ ).



**Σχήμα V.29** Μορφολογίες (SEM) των κάθετων τομών των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος α) 200 °C και β) 600 °C (SUBTEM 4).

Από την σύγκριση των εικόνων φαίνεται καθαρά η ανωτερότητα της επικάλυψης SUBTEM 4 (**Σχήμα V.29 β**), με τη μέγιστη θερμοκρασία υποστρώματος. Στην περίπτωση της επικάλυψης SUBTEM 1 (**Σχήμα V.29 α**), η οποία αντιστοιχεί στη χαμηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος, ενδείξεις τοπικής διάβρωσης εμφανίζονται στο εσωτερικό της επικάλυψης σε αντίθεση με την επικάλυψη SUBTEM 4 όπου τα αποτελέσματα της διάβρωσης εντοπίζονται μόνο στην επιφάνεια (μαύρα βέλη). Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη διαφορά ως προς το πορώδες που εμφανίζουν οι επικαλύψεις μεταξύ τους (SUBTEM 1: 5.5%, SUBTEM 4: 2%, **Πίνακας 3.11**, **Ενότητα III.8.1**). Εξαιτίας του υψηλότερου πορώδους ο ηλεκτρολύτης βρίσκει περισσότερες ατέλειες-διαδρομές για να εισχωρήσει σε όλο το εύρος της επικάλυψης και να εισχωρήσει ως το υπόστρωμα ταχύτερα. Το αυξημένο πορώδες στην SUBTEM 1 αιτιολογεί την επιδεκτικότητα της επικάλυψης σε τοπική διάβρωση. Όμως, η SUBTEM 2 που παρουσιάζει

πολύ μικρό πορώδες (~1%) επίσης είναι επιδεκτική σε τοπική διάβρωση. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι το σημαντικά μεγαλύτερο πάχος είναι υπεύθυνο για την επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση. Αύξηση του πάχους των επικαλύψεων συνεπάγεται αύξηση πιθανότητας ελαττωμάτων στο εσωτερικό των επικαλύψεων που ευνοούν τοπικές μορφές διάβρωσης.

#### V.4.2 Σύγκριση των ποτενσιοστατικών πολώσεων

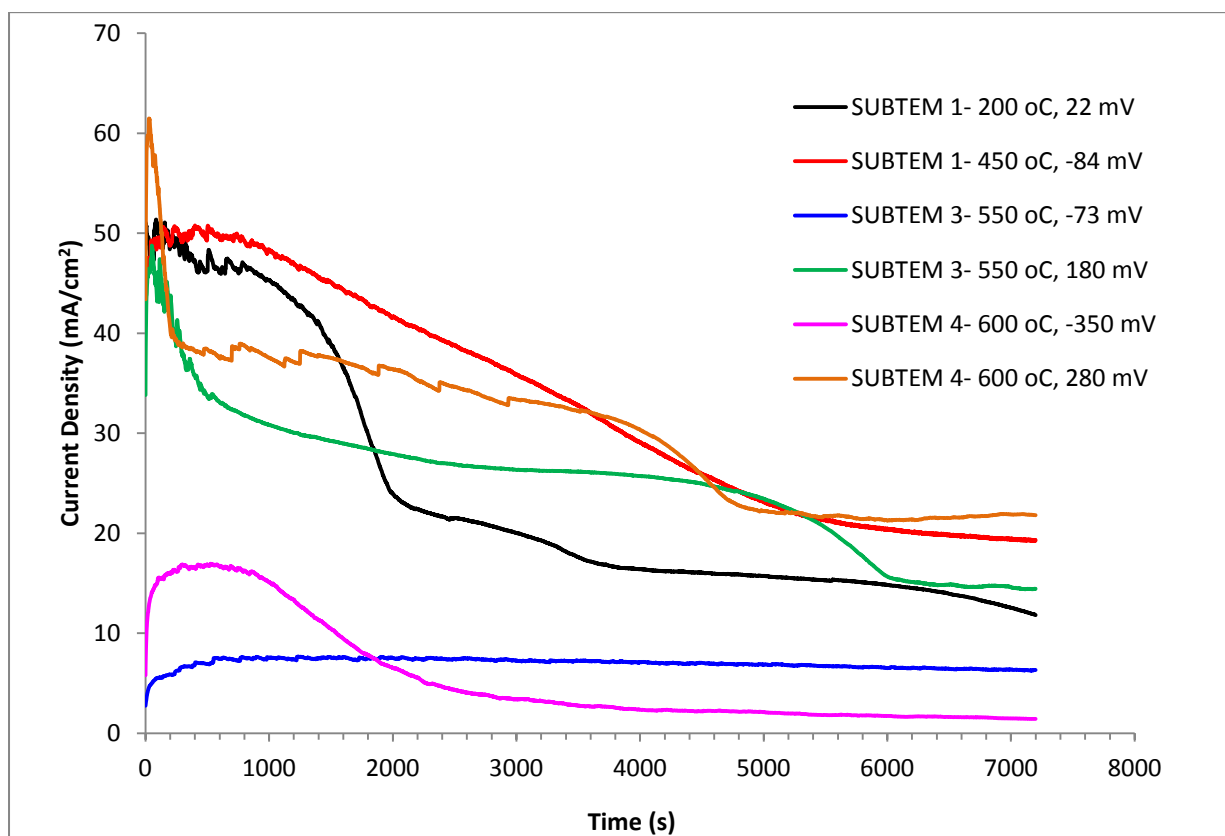
Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από τις κυκλικές πολώσεις (Σχήματα V.26 & V.27) και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Στις 2 πρώτες επικαλύψεις με θερμοκρασία υποστρώματος επιλέχθηκε από μία τιμή δυναμικού στο μέσο περίπου της ψευδοπαθητικής περιοχής (22 mV στους 200 °C και -84 mV στους 450 °C). Στις 2 τελευταίες επικαλύψεις με θερμοκρασίες υποστρώματος 550 °C και 600 °C επιλέχθηκαν από 2 τιμές δυναμικών. Οι πρώτες τιμές (-73 mV για τους 550 °C και -350 mV για τους 600 °C) αντιστοιχούν στην ψευδοπαθητική περιοχή, ενώ οι άλλες 2 αντιστοιχούν σε τιμές δυναμικών (180 mV για τους 550 °C και 280 mV για τους 600 °C) λίγο πριν την επιστροφή, όπου υπάρχει μία σταθεροποίηση στην πυκνότητα του ρεύματος.

**Πίνακας 5.8** Δοκιμές χρονοαμπερομετρίας: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ. 3.5%κ.β. NaCl, RT

| Επικάλυψη       | Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------|---------------|------------------------------------------|
| SUBTEM 1/ 200°C | 22            | 12.5                                     |
| SUBTEM 2/ 450°C | -84           | 19.4                                     |
| SUBTEM 3/ 550°C | -73           | 6.3                                      |
|                 | 180           | 14.7                                     |
| SUBTEM 4/ 600°C | -350          | 1.45                                     |
|                 | 280           | 21.9                                     |

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις της καμπύλης i-t (Σχήμα V.30) παρατηρείται σταδιακή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος γεγονός που παραπέμπει σε πιθανό σχηματισμό προστατευτικού φιλμ. Εξάιρεση αποτελεί η καμπύλη των 550 °C στα -73 mV που παρουσιάζει ενεργητική συμπεριφορά. Πιθανόν το δυναμικό των -73 mV που επιλέχθηκε αντιστοιχεί σε τιμή λίγο μεγαλύτερη του  $E_p$  όπου παρατηρείται μικρή αυξητική τάση της πυκνότητας ρεύματος

(Σχήμα V.23) συνδεόμενη με διεργασία ανοδικής οξείδωσης. Οι τιμές των ρευμάτων όλων των καμπυλών παραμένουν σε υψηλά επίπεδα δείχνοντας πως πρόκειται για ψευδοπαθητικές καταστάσεις. Η συνεχής μείωση της πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται πιθανώς με την αύξηση του πάχους του σχηματιζόμενου επιστρώματος εμποδίζοντας τις αντιδράσεις διάλυσης και ανάπτυξης οπών. Η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος για τις καμπύλες των 200 °C στα 22 mV και των 600 °C στα -350 mV, μετά τα 4000 s δείχνει να υπερισχύουν οι αντιδράσεις επαναπαθητικοποίησης.

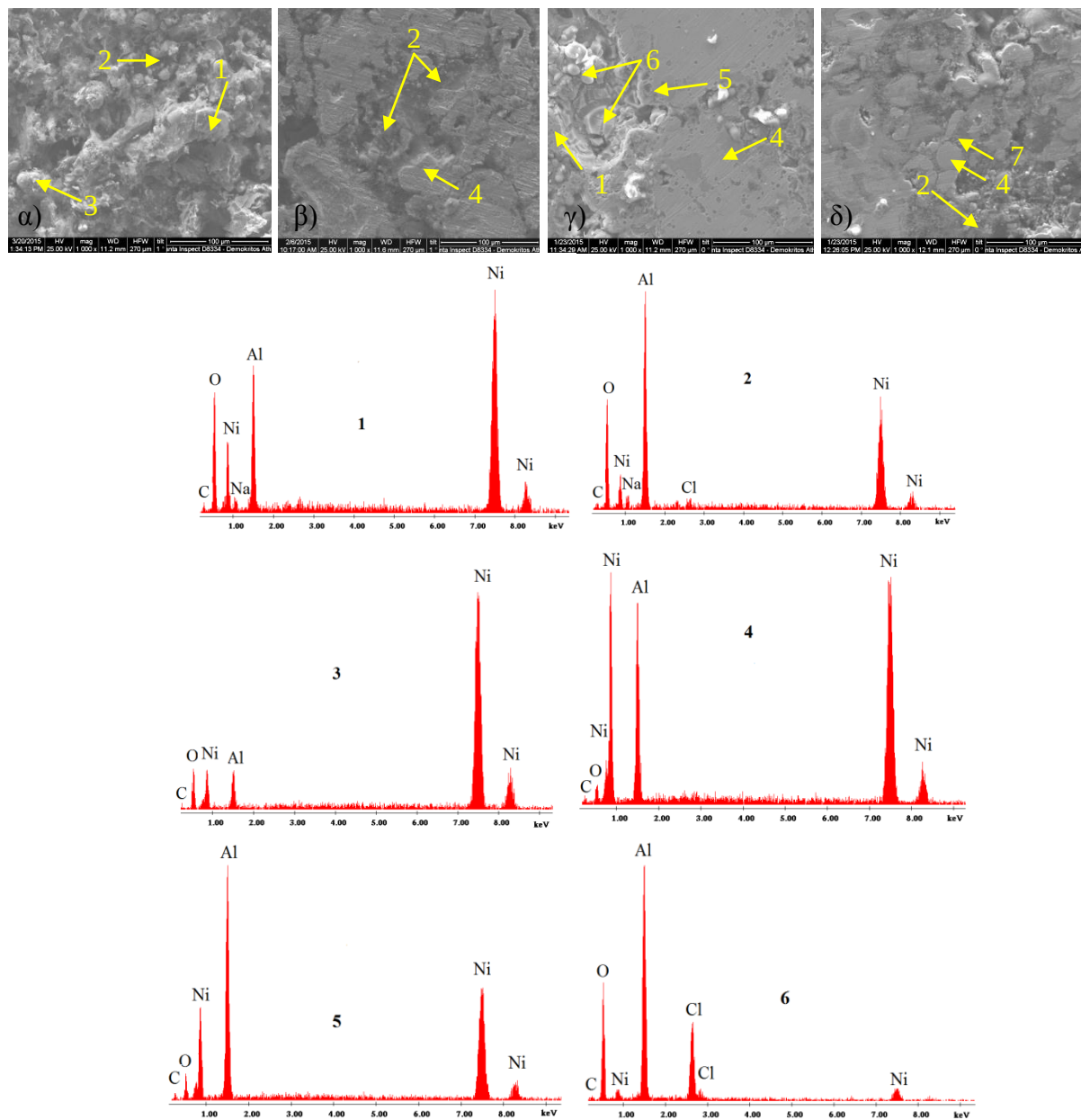


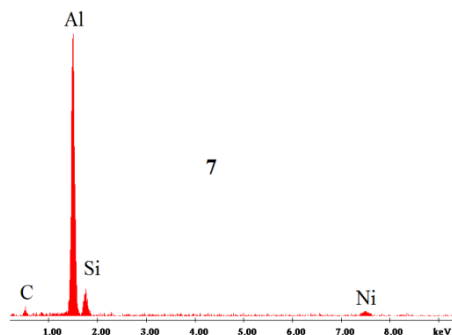
**Σχήμα V.30** Ποτενσιοστατικές πολώσεις των 4 επικαλύψεων (με θερμοκρασία υποστρώματος 200- SUBTEM 1, 450- SUBTEM 2, 550- SUBTEM 3 και 600°C- SUBTEM 4)

Στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των τεσσάρων επικαλύψεων μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις στην ψευδοπαθητική περιοχή της καθεμιάς (Σχήμα V.31) φαίνεται πως ακόμη και εδώ υπάρχει δημιουργία οπών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας υποστρώματος το μέγεθος των οπών μειώνεται που σημαίνει πως καθυστερεί η εμφάνισή τους. Τα διαγράμματα XRD που χαρακτηρίζουν τις συγκεκριμένες επικαλύψεις και δίνονται στο Κεφάλαιο 3 (Εικόνα III.51), δείχνουν πως με την αύξηση της θερμοκρασίας του

## Κεφάλαιο 5

υποστρώματος αυξάνεται και ο αριθμός των ενδομεταλλικών ενώσεων. Η παρουσία περισσότερων ενδομεταλλικών ενώσεων και η μείωση του ποσοστού του Al που έχει αντιδράσει δείχνει να βοηθάει στην αποφυγή σχηματισμού οπών.



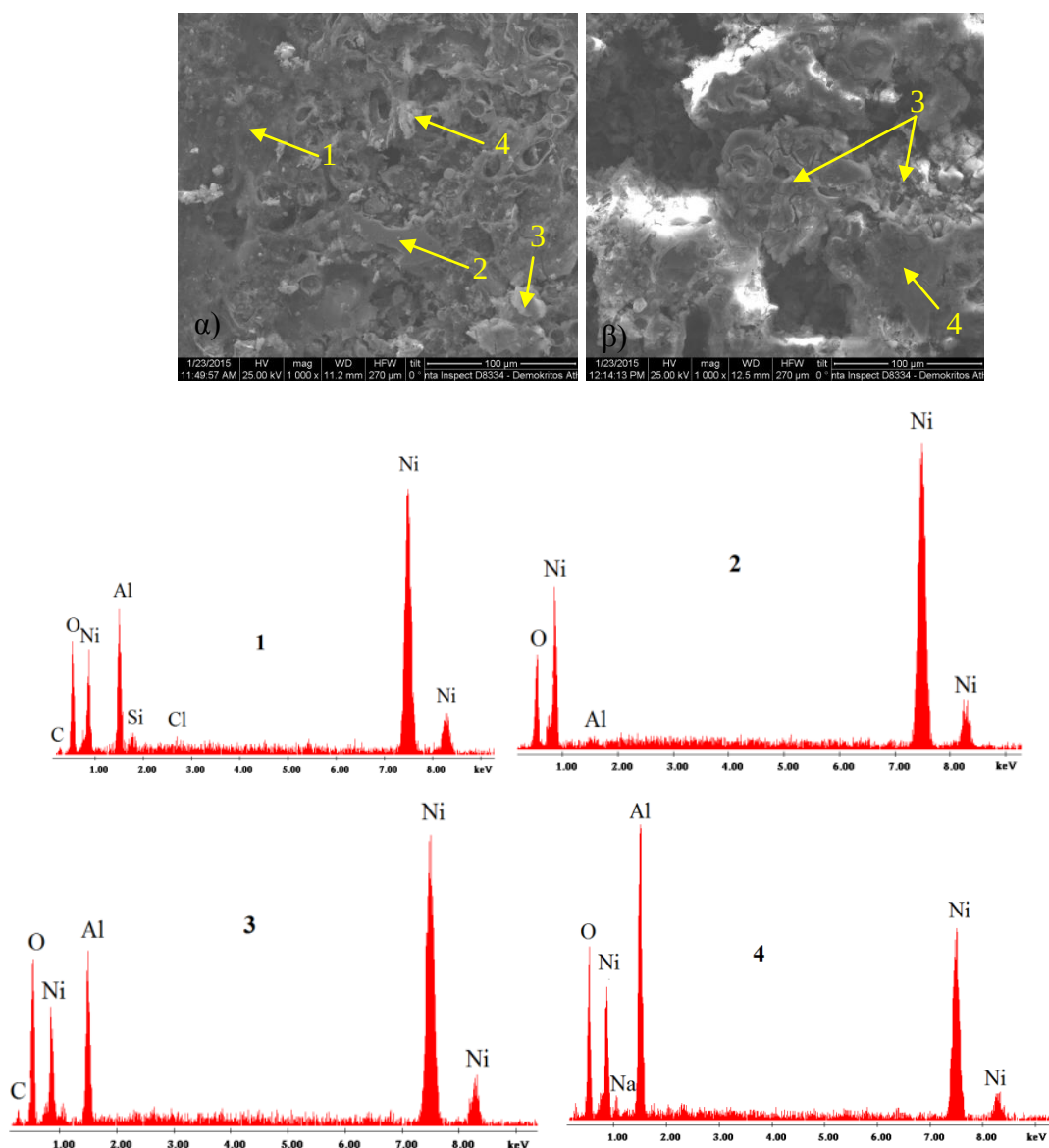


**Σχήμα V.31** Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις στην ψευδοπαθητική περιοχή, μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος α) 200 °C, β) 450 °C, γ) 550 °C και δ) 600 °C και ανάλυση EDAX των σημείων 1-7.

Για τις τελευταίες 2 επικαλύψεις με θερμοκρασία υποστρώματος 550 °C και 600 °C πραγματοποιήθηκαν άλλες 2 ποτενσιοστατικές μετρήσεις στην περιοχή μετά την ψευδοπαθητική κατάσταση και πριν την επιστροφή της καμπύλης. Στις περιοχές αυτές παρουσιάζεται μία σταθεροποίηση στην πυκνότητα του ρεύματος. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα της διάβρωσης (**Σχήμα V.31**) εμφανίζονται κανονικά αφού όλες οι αναλύσεις EDS (**Σχήμα V.28**, σημεία 1-4) σε διάφορα σημεία της επιφάνειας εμφανίζουν αυξημένη την κορυφή του οξυγόνου. Σε όσες περιπτώσεις βρέθηκε αυξημένο το ποσοστό του οξυγόνου, η μορφή της επικάλυψης φαίνεται διαβρωμένη και εμφανίζεται και η δημιουργία οπών. Η μορφολογία αυτή δικαιολογείται από τον σχηματισμό παχέων πολυστρωματικών φιλμ όπου τα ανώτερα στρώματα είναι ισχυρά ένυδρα και συνεπώς ευδιάλυτα.



## Κεφάλαιο 5



**Σχήμα V.31**Μορφολογίες (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις στην ψευδοπαθητική περιοχή πριν την επιστροφή, μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος α) 550 °C και β) 600 °C και ανάλυση EDAX των σημείων 1-4.

## V.5. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό (COATR 5-8)

### V.5.1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

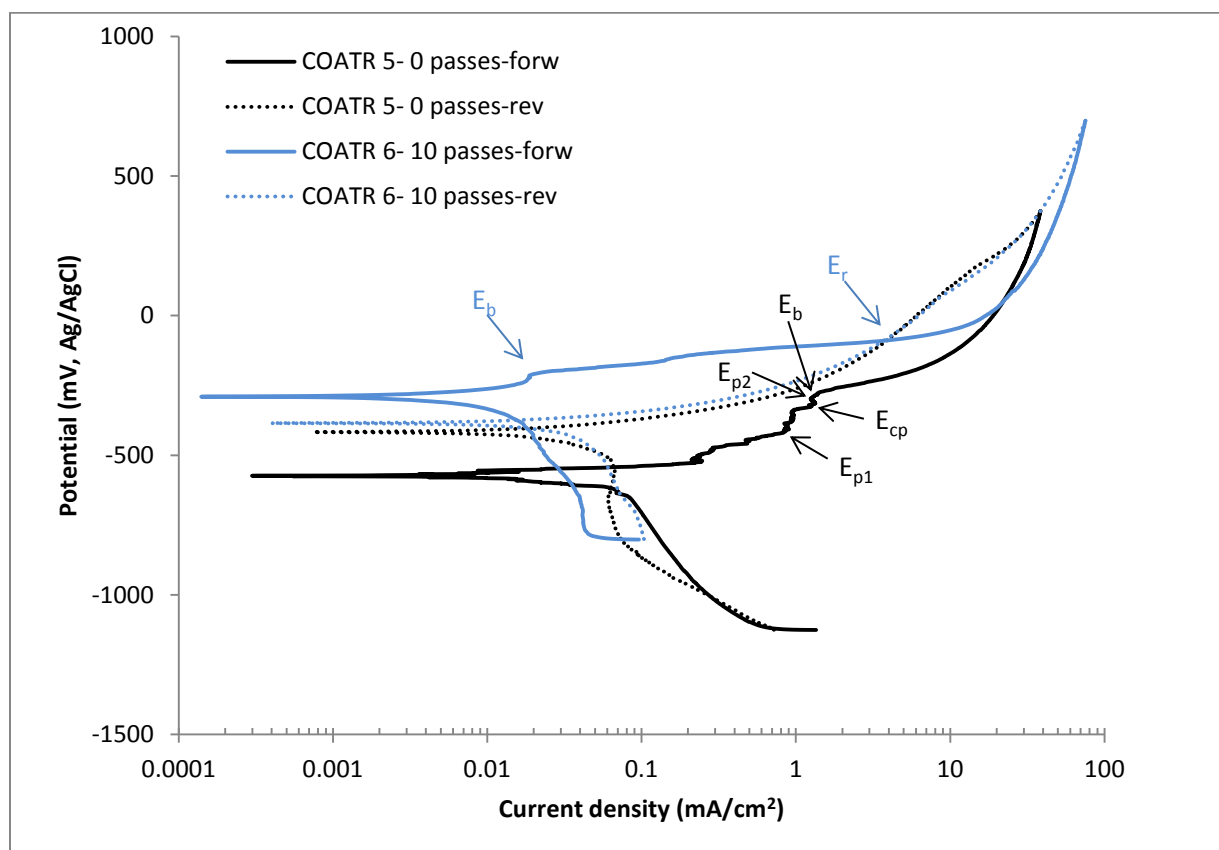
Η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό με 10 περάσματα του όπλου μεταβάλλει την συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς την διάβρωση, σε σχέση με την επικάλυψη χωρίς θερμική επεξεργασία, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (**Σχήμα V.32**). Στον **Πίνακα 5.9** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

Στην καμπύλη χωρίς θερμική επεξεργασία η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού, υποδηλώνοντας πως δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Η επιστροφή παραμένει στα αριστερά της ορθής σε όλο το μήκος της επιβεβαιώνοντας τον παραπάνω ισχυρισμό. Από την άλλη η ανοδική καμπύλη της επικάλυψης με θερμική επεξεργασία 10 περασμάτων παρουσιάζει ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με την επικάλυψη χωρίς θερμική επεξεργασία. Η επιστροφή της πραγματοποιείται αριστερά της ορθής αρχικά, υποδεικνύοντας πως δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών ενώ στα -54 mV η ανάστροφη καμπύλη τέμνει την ορθή και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού υποδεικνύοντας ότι η επικάλυψη είναι επιδεκτική στη διάβρωση οπών. Το ευγενέστερο  $E_{cor}$  στην περίπτωση των 10 περασμάτων (COATR 6) οφείλεται στο ότι κατά την κατάσταση ηρεμίας ή/και κατά την καθοδική πόλωση, η επικάλυψη υπέστη διάβρωση οπών. Το  $E_{cor}$  είναι ελαφρώς μικρότερο του  $E_b$ , όπως ακριβώς συμβαίνει με το Al και τα κράματά του σε αεριζόμενα διαλύματα αλογονιδίων. Το Al και τα κράματά του σε αυτά τα περιβάλλοντα συνήθως παρουσιάζουν δυναμικά διάβρωσης παρόμοια με τα δυναμικά οπών, καθώς η καθοδική αντίδραση αναγωγής οξυγόνου στις περιοχές των ελαττωμάτων (δηλαδή στις περιοχές όπου το αυθόρμητο παθητικό φιλμ είναι ασθενές) είναι ικανή να ανεβάσει το  $E_{cor}$  σε τιμές παραπλήσιες του  $E_{pit}$  [229].

Έτσι λοιπόν, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά της επικάλυψης των 0 περασμάτων (COATR 5) υποδεικνύει ότι η επικάλυψη περιέχει σημαντικό ποσοστό φάσης Al (το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα XRD, **Εικόνα III.69, Κεφάλαιο 3**). Οι περιοχές όπου το παθητικό φιλμ είναι ασθενές είναι τα όρια γύρω από τα στερεοποιημένα σωματίδια Al. Εκεί

το Al λειτουργεί ως άνοδος σε σχέση με τις γειτονικές του ενδομεταλλικές φάσεις ή τη φάση του Ni και διαβρώνεται δημιουργώντας οπές ή/και χαραγές.

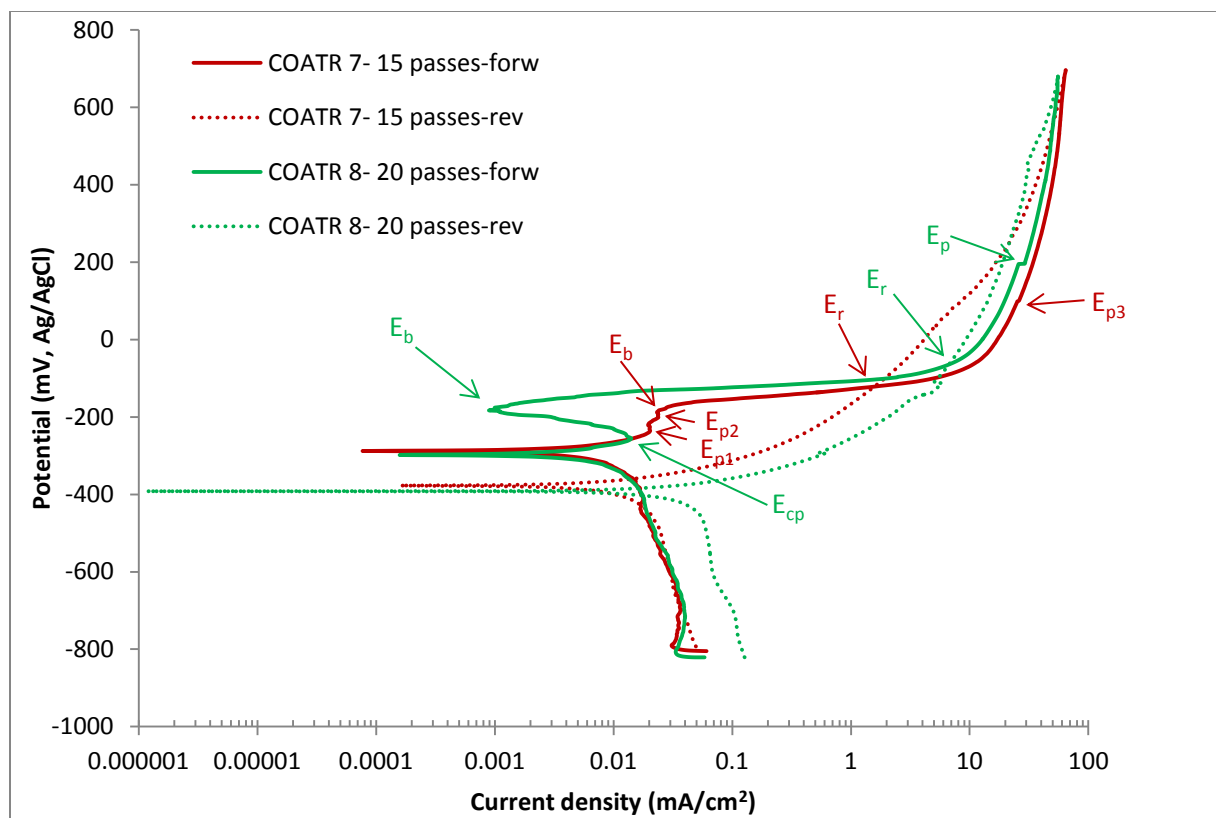
Η επικάλυψη χωρίς θερμική επεξεργασία εμφανίζει 2 ψευδοπαθητικές περιοχές συνεχόμενες  $[-422 \text{ mV} \text{ έως } -370 \text{ mV}]$  και  $[-322 \text{ mV} \text{ έως } -318 \text{ mV}]$ . Μετά το τέλος της πρώτης ψευδοπαθητικής περιοχής φαίνεται να διαλύεται το σχηματιζόμενο επιφανειακό φιλμ όμως επανασχηματίζεται και εμφανίζεται η δεύτερη ψευδοπαθητική περιοχή. Από την άλλη η επικάλυψη με θερμική επεξεργασία 10 περασμάτων του όπλου μετά τον θερμικό ψεκασμό εμφανίζει μόνο μία ψευδοπαθητική περιοχή  $[-242 \text{ mV} \text{ έως } -238 \text{ mV}]$ , ενώ δείχνει να διαλύεται αμέσως το σχηματιζόμενο φιλμ, εξαιτίας του μικρού εύρους της, καθιστώντας την τοπική διάβρωση ως κύρια μορφή διάβρωσης.



**Σχήμα V.32.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό από 0 (COATR 5) σε 10 περάσματα του όπλου (COATR 6), αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

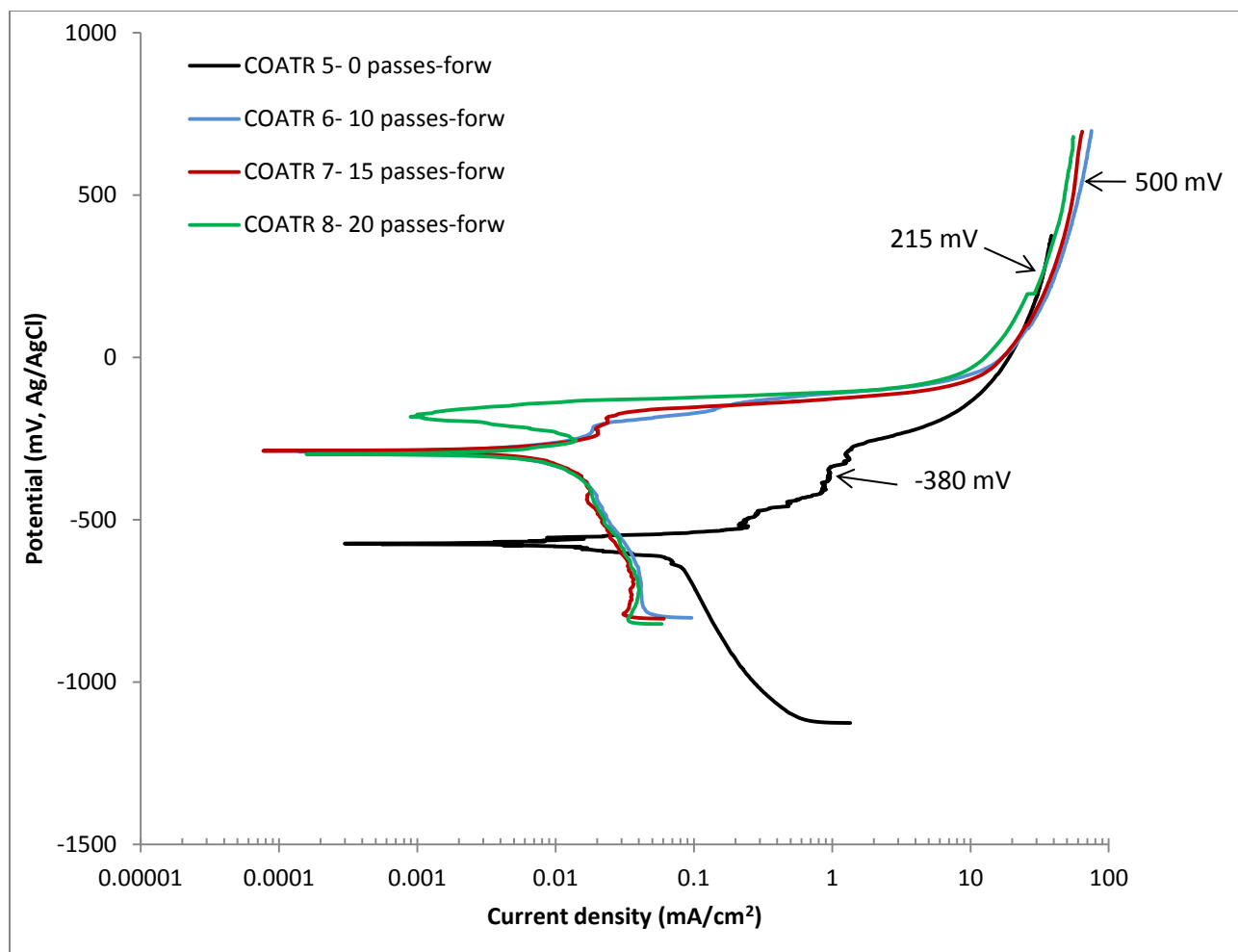
Αυξάνοντας τον αριθμό των περασμάτων από 10 (COATR 6) σε 15 (COATR 7) και στη συνέχεια σε 20 (COATR 8) περάσματα του όπλου φαίνεται πως οι επικαλύψεις παρουσιάζουν την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης καθώς και της επιστροφής σχεδόν ταυτίζονται. Η επιστροφή ενώ ξεκινάει αριστερά της ορθής, υποδηλώνοντας πως δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών, στη συνέχεια τέμνει την ορθή στα -100 mV στα 15 περάσματα και στα -85mV στα 20 περάσματα, δείχνοντας την αναδιάλυση των προϊόντων διάβρωσης.

Η επικάλυψη με θερμική επεξεργασία 15 περασμάτων (**Σχήμα V.33**) εμφανίζει 2 συνεχόμενες ψευδοπαθητικές περιοχές  $[-247 \text{ mV} \text{ έως } -238 \text{ mV}]$  και  $[-211 \text{ mV} \text{ έως } -205 \text{ mV}]$ , ενώ το σχηματιζόμενο φιλμ δείχνει πως διαλύεται μετά τα -205 mV και η διάβρωση της επικάλυψης συνεχίζεται ως διάβρωση οπών. Από την άλλη στην επικάλυψη με θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων (**Σχήμα V.33**) η καμπύλη της ορθής πόλωσης εμφανίζει μία απότομη πτώση της πυκνότητας ρεύματος στα -260 mV παραπέμποντας στην έναρξη σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης όμως στα -183 mV η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει και πάλι με ταχύ ρυθμό επιτρέποντας την διάβρωση της επιφάνειας μέσω σχηματισμού τοπικών μικρογαλβανικών κελιών. Μετά τα 180 mV ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος μειώνεται απότομα. Αυτό παραπέμπει σε δημιουργία προϊόντων διάβρωσης, όπως δείχνει η θετική υστέρηση.



**Σχήμα V.33.** Καμπύλες κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό από 15 (COATR 7) σε 20 (COATR 8) περάσματα του όπλου, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τις καμπύλες της ορθής πόλωσης (**Σχήμα V.34**) των 4 επικαλύψεων με αύξηση της θερμικής επεξεργασίας μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού, παρατηρείται πως οι επικαλύψεις με θερμική επεξεργασία 10, 15 και 20 περασμάτων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής πόλωσης των 3 επικαλύψεων (-291 mV για τα 10 περάσματα, -289 mV για τα 15 περάσματα και -298 mV για τα 20 περάσματα) καθώς και η τάξη μεγέθους των ρευμάτων διάβρωσης σε όλο το μήκος της καμπύλης είναι σχεδόν ίδια, με εξαίρεση μία πτώση της πυκνότητας ρεύματος στα -260 mV όπου μετά τα -188 mV ακολουθεί παρόμοια πορεία εξέλιξης με τις υπόλοιπες. Η επικάλυψη των 0 περασμάτων (COATR 5) δεν παρουσιάζει διάβρωση οπών και έτσι δικαιολογείται και το πολύ αρνητικότερο  $E_{cor}$ , όπως εξηγήθηκε σε προηγούμενη παράγραφο.



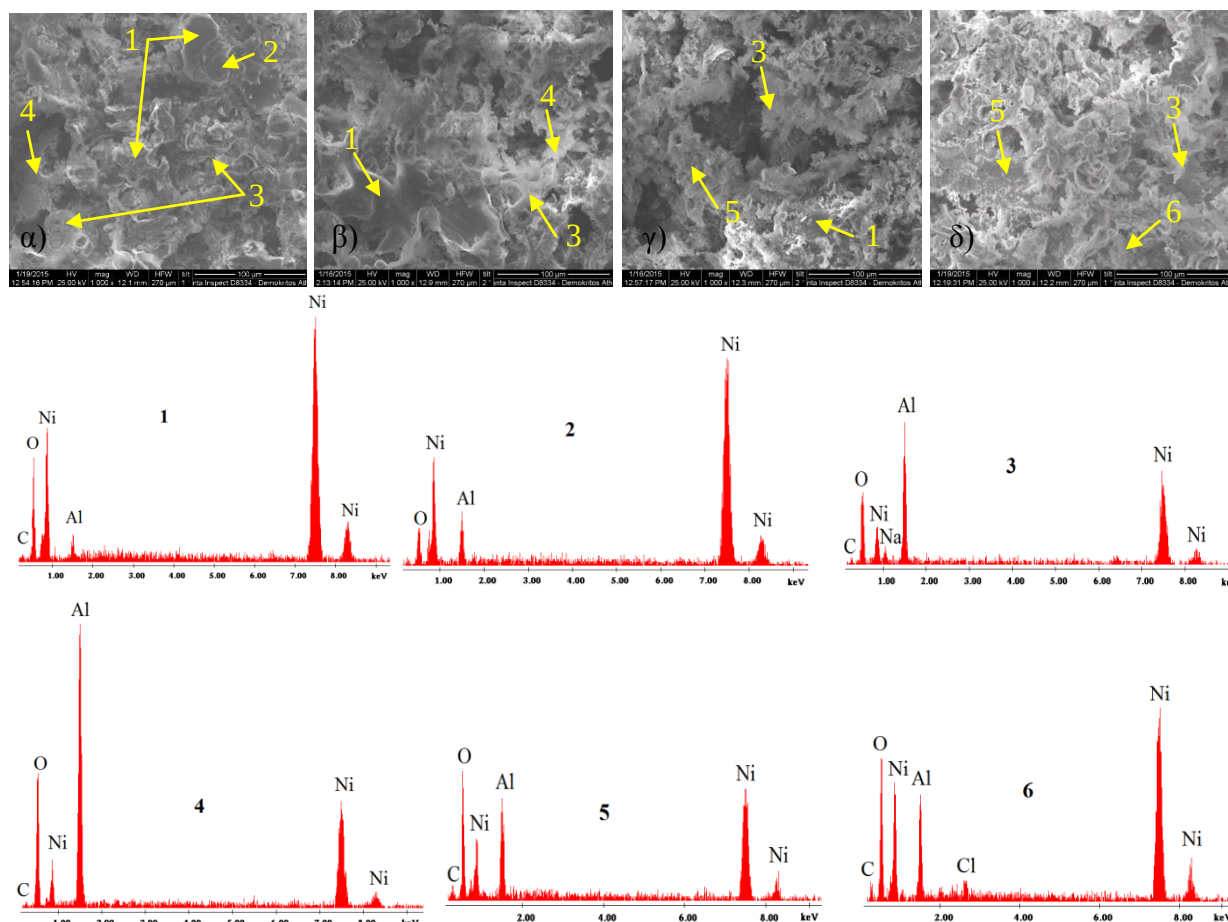
**Σχήμα V.34.** Καμπύλες ανοδικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al μεταβάλλοντας την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό, αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT (Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στις ψευδοπαθητικές περιοχές των καμπυλών, αντιστοιχούν στα δυναμικά όπου διενεργήθηκαν οι δοκιμές χρονοαμπερομετρίας (**Ενότητα V.5.2**)).

**Πίνακας 5.9** Ηλεκτροχημικά μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

| Δοκίμιο | Θερμική επεξεργασία επικάλυψης, περάσματα του όπλου | $E_{cor}$ (mV) | $E_{corr(rev)}$ (mV) | $E_{cp}$ (mV) | $E_p$ (mV)                           | $E_b$ (mV) | $E_r$ (mV) | $i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )                 | $i_{cor}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση οπών |
|---------|-----------------------------------------------------|----------------|----------------------|---------------|--------------------------------------|------------|------------|---------------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| COATR 5 | 0                                                   | -574 (±78)     | -416 (±82)           | -328 (±21)    | -422 (±51)<br>-322 (±39)             | -247 (±39) | -          | 0.85 (±0.4)<br>1.2 (±0.8)                   | 0.0054 (±0.0026)                | OXI           |
| COATR 6 | 10                                                  | -291 (±65)     | -383 (±68)           | -             | -                                    | -238 (±45) | -69 (±11)  | 0.016 (±0.008)                              | -                               | NAI           |
| COATR 7 | 15                                                  | -289 (±48)     | -376 (±56)           | -             | -247 (±42)<br>-211 (±44)<br>78 (±26) | -205 (±68) | -105 (±29) | 0.018 (±0.009)<br>0.021 (±0.011)<br>23 (±6) | -                               | NAI           |
| COATR 8 | 20                                                  | -298 (±53)     | -391 (±69)           | -260 (±16)    | 173 (±19)                            | -188 (±44) | -34 (±13)  | 24 (±8)                                     | -                               | NAI           |

Επομένως θα μπορούσε να ειπωθεί πως η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού, επιτρέπει την διάβρωση οπών στην επιφάνεια των επικαλύψεων.

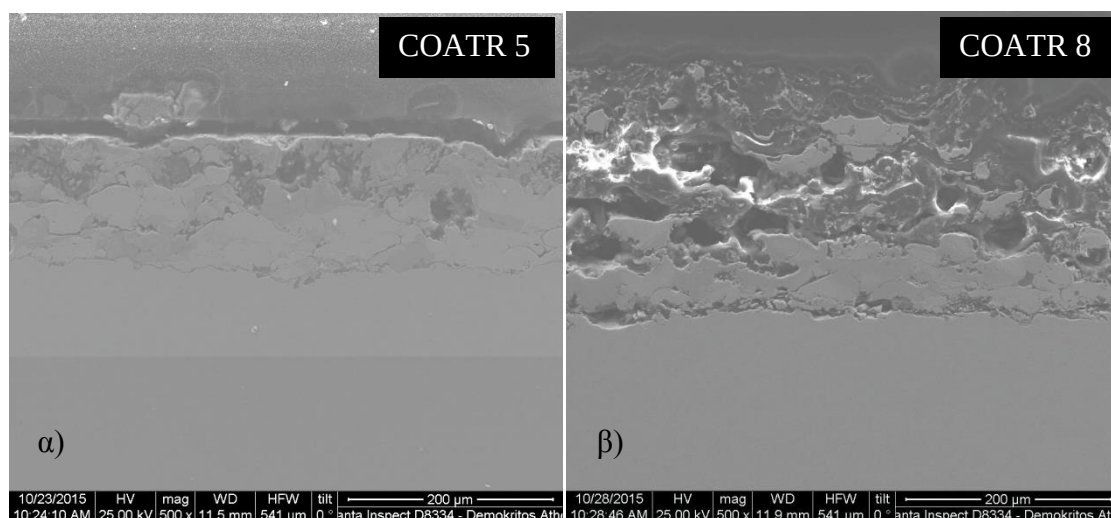
Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών (**Σχήμα V.35**) επιβεβαιώνουν πως η θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό αυξάνει την δημιουργία οπών κατά την κυκλική πόλωση. Η ανάλυση EDAX δείχνει επίσης πως οξειδώνονται όλες οι σχηματιζόμενες ενδομεταλλικές φάσεις της επικάλυψης (σημεία 3, 5 και 6) για θερμική επεξεργασία 15 περασμάτων και πάνω.



**Σχήμα V.35** Μορφολογία (SEM) των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις, μεταβάλλοντας την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό από α) 0, β) 10, γ) 15 και σε δ) 20 περάσματα του όπλου και ανάλυση EDAX των σημείων 1-6.

Σύμφωνα με τη σύγκριση των εικόνων (**Σχήμα V.36**) η επικάλυψη COATR 8 (**Σχήμα V.36 β**), η οποία έχει υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων, εμφανίζει υποδεέστερη συμπεριφορά σε σύγκριση με την COATR 5 (**Σχήμα V.36 α**), η οποία δεν έχει υποστεί θερμική επεξεργασία. Συνεπώς και σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται η ιδιαίτερα δραστική επίδραση του πορώδους στη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των παραγόμενων επικαλύψεων, καθώς η επικάλυψη COATR 5 εμφανίζει 4% πορώδες, ενώ η COATR 8 εμφανίζει 6% πορώδες (**Πίνακας 3.15, Ενότητα ΙΙΙ.9.3**)





**Σχήμα V.36** Μορφολογία (SEM) των κάθετων τομών των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις συναρτήσει της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό: α) 0 και β) 20 περάσματα του όπλου.

### V.5.2 Σύγκριση των ποτενσιοστατικών πολώσεων

Στον **Πίνακα 5.10** παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από τις κυκλικές πολώσεις (**Σχήματα V.32 & V.33**) και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Στην επικάλυψη COATR 5 χωρίς θερμική επεξεργασία της επικάλυψης επιλέχθηκαν 2 τιμές δυναμικού, η πρώτη στα -380 mV που αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> ψευδοπαθητική περιοχή και η δεύτερη στα 215 mV λίγο πριν την επιστροφή. Στις υπόλοιπες κυκλικές πολώσεις των επικαλύψεων με θερμική επεξεργασία μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού, οι τιμές δυναμικού αντιστοιχούν σε δυναμικά λίγο πριν την επιστροφή. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της μείωσης του ρυθμού της πυκνότητας ρεύματος και να μπορέσει να γίνει σύγκριση με την επικάλυψη COATR 5 και να φανεί αν υπάρχει σημαντικός σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης.

**Πίνακας 5.10** Δοκιμές χρονοαμπερομετρίας: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ.  
3.5%κ.β. NaCl, RT

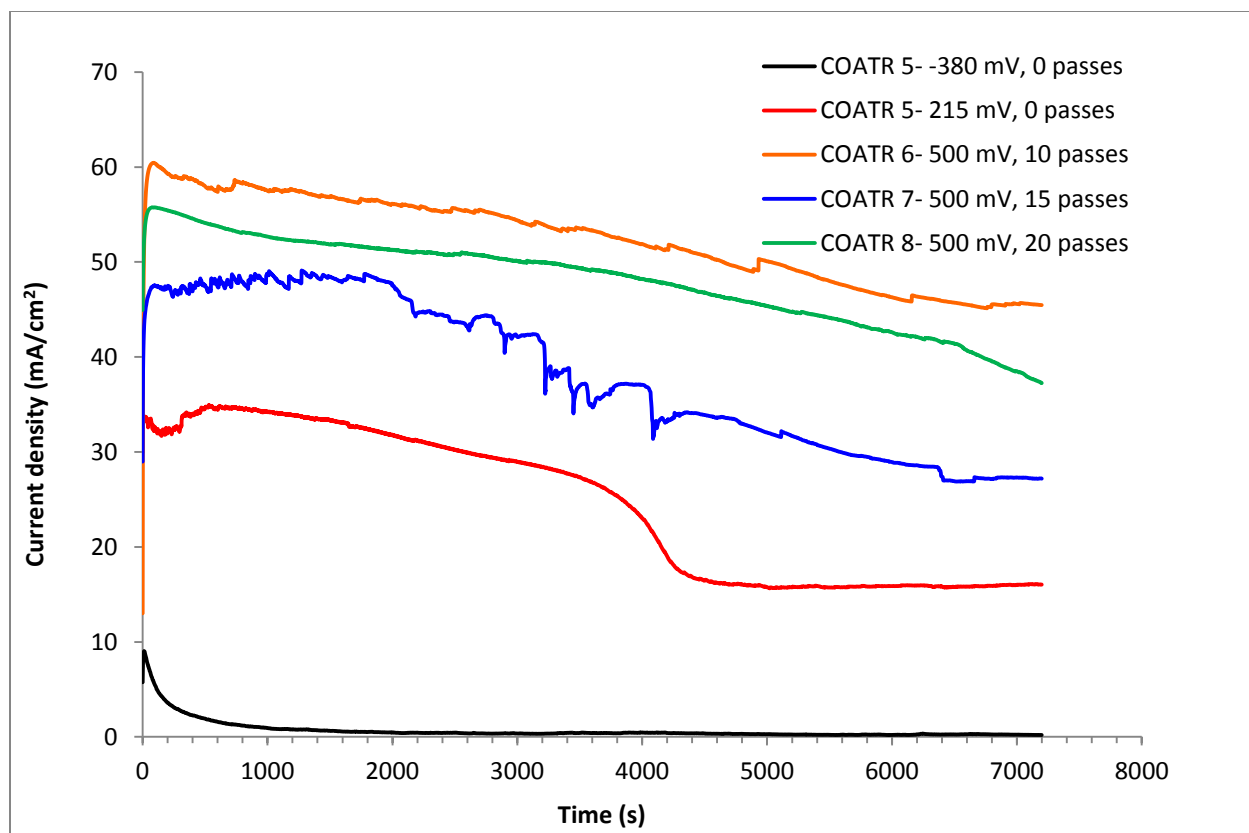
| Επικάλυψη             | Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|---------------|------------------------------------------|
| COATR 5/ 0 περάσματα  | -380          | 0.25                                     |
|                       | 215           | 16                                       |
| COATR 6/ 10 περάσματα | 500           | 45.5                                     |
| COATR 7/ 15 περάσματα | 500           | 27.3                                     |
| COATR 8/ 20 περάσματα | 500           | 37.7                                     |

Οι καμπύλες  $i-t$  (**Σχήμα V.37**) που αντιστοιχούν σε περιοχή λίγο πριν την επιστροφή, κατά την έναρξη αυξάνονται ακαριαία, εξαιτίας της ενεργού διάλυσης, και στη συνέχεια παρατηρείται σταδιακή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος γεγονός που παραπέμπει σε σχηματισμό προστατευτικού φιλμ.

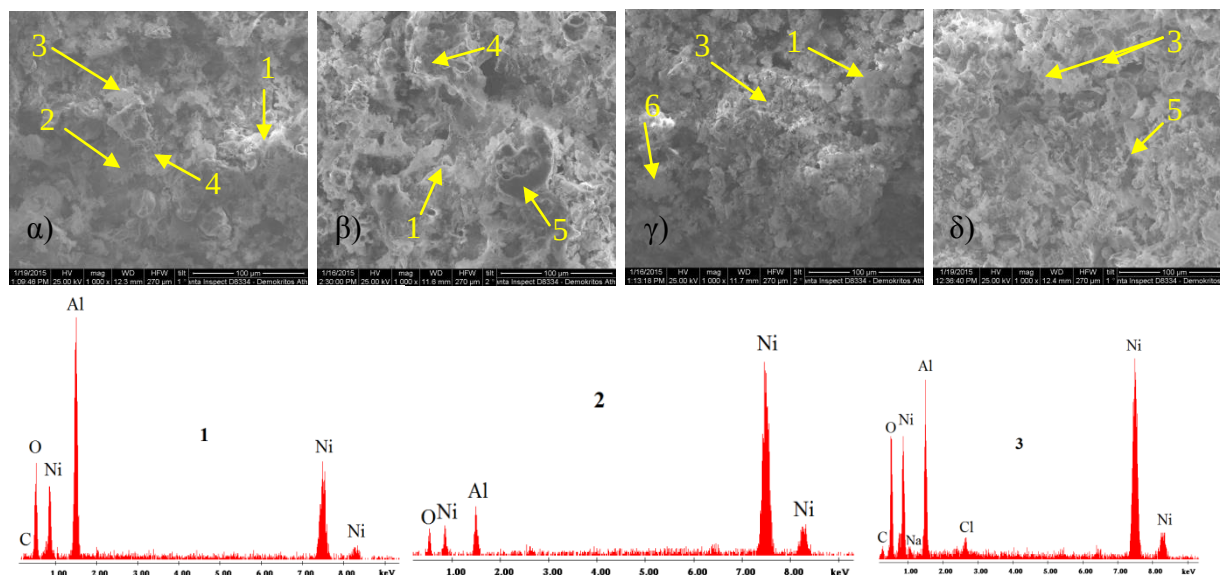
Η συνεχής μείωση της πυκνότητας του ρεύματος συνδέεται πιθανώς με την αύξηση του πάχους του σχηματιζόμενου επιστρώματος εμποδίζοντας τις αντιδράσεις διάλυσης και ανάπτυξης οπών. Η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος στις επικαλύψεις με θερμική επεξεργασία 10 και 15 περασμάτων πραγματοποιείται μετά τα 6500 s δείχνοντας ότι πιθανόν υπερσχύουν οι αντιδράσεις επαναπαθητικοποίησης, ενώ για τα 20 περάσματα υπάρχει συνεχόμενη πτώση της πυκνότητας του ρεύματος που δείχνει περαιτέρω σχηματισμό προϊόντων. Βέβαια οι τιμές των ρευμάτων σε όλες τις επικαλύψεις παραμένουν σε υψηλά επίπεδα δείχνοντας πως πρόκειται για μία ψευδοπαθητική κατάσταση.

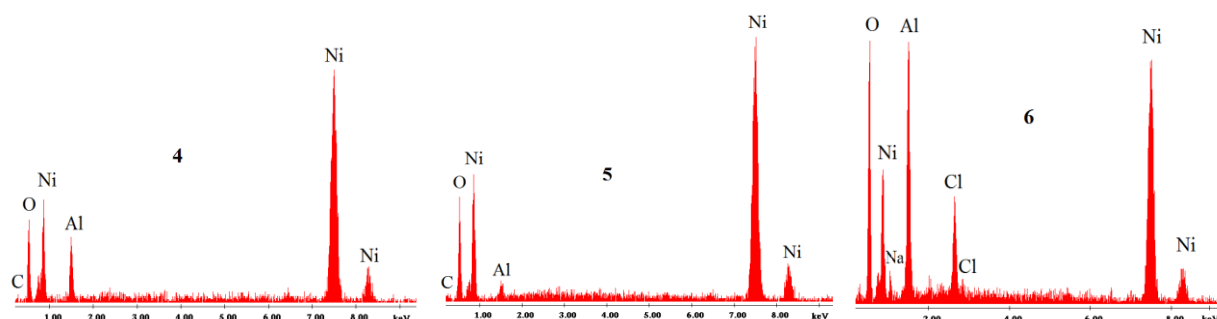
Για την επικάλυψη χωρίς θερμική επεξεργασία στα 215 mV (δυναμικό πριν την επιστροφή) η σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος πραγματοποιείται στα 4500s. Τέλος στην ίδια επικάλυψη η τιμή δυναμικού που αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> ψευδοπαθητική περιοχή λίγο πριν το Eb (-380 mV) η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος ξεκινάει από τα 2000s και οι τιμές των ρευμάτων παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά η τιμή 0.25 mA/cm<sup>2</sup> είναι αυξημένη και δεν ανήκει σε καθαρή παθητική περιοχή. Οι καμπύλες  $i-t$  επιβεβαιώνουν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση της επικάλυψης COATR 5 των 0 περασμάτων (χαμηλότερα ρεύματα, καμπύλες με μηδενικές διακυμάνσεις).

Με βάση τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των επιφανειών των επικαλύψεων (**Σχήμα V.38**) και την στοιχειακή ανάλυση EDAX επιβεβαιώνεται πως οξειδώνονται όλες οι σχηματιζόμενες ενδομεταλλικές φάσεις της επικάλυψης (σημεία 1, 3, 4, 5 και 6).



Σχήμα V.37 Ποτενσιοστατικές πολώσεις των 4 επικαλύψεων (με θερμική επεξεργασία 0- COATR 5, 10- COATR 6, 15- COATR 7 και 20- COATR 8 περάσματα του όπλου)





**Σχήμα V.38** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις ποτενσιοστατικές πολώσεις στην ενεργό περιοχή λίγο πριν την επιστροφή της καμπύλης, μεταβάλλοντας την θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό από α) 0, β) 10, γ) 15 και σε δ) 20 περάσματα του όπλου και ανάλυση EDAX των σημείων 1-6.

#### **V.6 Σύγκριση των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων της παραγόμενης επικάλυψης με την μέθοδο CAFSY και με την συμβατική μέθοδο**

Η συγκριτική μελέτη των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων μεταξύ της συμβατικής μεθόδου θερμικού ψεκασμού φλόγας (Flame Spraying, FS) χρησιμοποιώντας την εμπορική πούδρα της Sulzer Metco 450P και της μεθόδου CAFSY που αναλύθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια μελετάται στην ενότητα αυτή. Η επικάλυψη Ni-Al της μεθόδου CAFSY που χρησιμοποιήθηκε εδώ είναι η SUBTEM 4 (**Πίνακας 2.4, Κεφάλαιο 2**). Οι συνθήκες ψεκασμού της συγκεκριμένης επικάλυψης καθώς και της συμβατικής δίνονται στον **Πίνακας 5.11**. Η επιλογή της συγκεκριμένης επικάλυψης πραγματοποιήθηκε εξαιτίας των εξαιρετικών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της (**Πίνακας 5.12**) και της καλής συμπεριφοράς της ως προς την διάβρωση (**Ενότητα V.4.1**).

**Πίνακας 5.11** Συνθήκες ψεκασμού των επικαλύψεων με την μέθοδο CAFSY και με την συμβατική FS.

| Σειρές δειγμάτων | Σύσταση μείγματος Ni+Al, wt% | Μέγεθος κόκκων Al, $\mu\text{m}$ | Απόσταση ψεκασμού, cm (inch) | Λόγος αερίων φλόγας $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ | Παροχή αέρα (psi/l/h) | Προθέρμανση υποστρώματος | Θερμική επεξεργασία επικάλυψης, περάσματα του όπλου | Ψύξη υποστρώματος |
|------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|
| SUBTEM 4 (CAFSY) | 65.1Ni<br>34.9Al             | 75-100                           | 11.4 (4.5)                   | 1.52                                                  | 10                    | 600°C                    | όχι                                                 | όχι               |
| 450P (FS)        | Ni - 5Al                     | 45-90                            | 16.5 (6.5)                   | 1.56                                                  | 10                    | όχι                      | όχι                                                 | όχι               |

**Πίνακας 5.12** Χαρακτηριστικές ιδιότητες των επικαλύψεων

| Επικάλυψη                    | Πορώδες, % | Αντοχή πρόσφυσης, MPa | Επιφανειακή Τραχύτητα, $\mu\text{m}$ |
|------------------------------|------------|-----------------------|--------------------------------------|
| CAFSY<br>(65.1%Ni + 34.9%Al) | 2±0.8      | 49±1                  | 7.0±1.2                              |
| METCO<br>(450P-Ni-4.5Al)     | 4.3±0.5    | 49.5±2                | 5.8±0.8                              |

Συγκρίνοντας τις ποτενσιοδυναμικές πολώσεις των επικαλύψεων Ni-Al (**Σχήμα V.39**) φαίνεται πως η συμβατική επικάλυψη εμφανίζει ευγενέστερη συμπεριφορά από την επικάλυψη Ni-Al με την μέθοδο CAFSY, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης της συμβατικής επικάλυψης καθώς και τα δυναμικά σε όλο το μήκος της ορθής πόλωσης είναι ευγενέστερα από τα αντίστοιχα της επικάλυψης Ni-Al με την μέθοδο CAFSY. Στον **Πίνακα 5.13** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

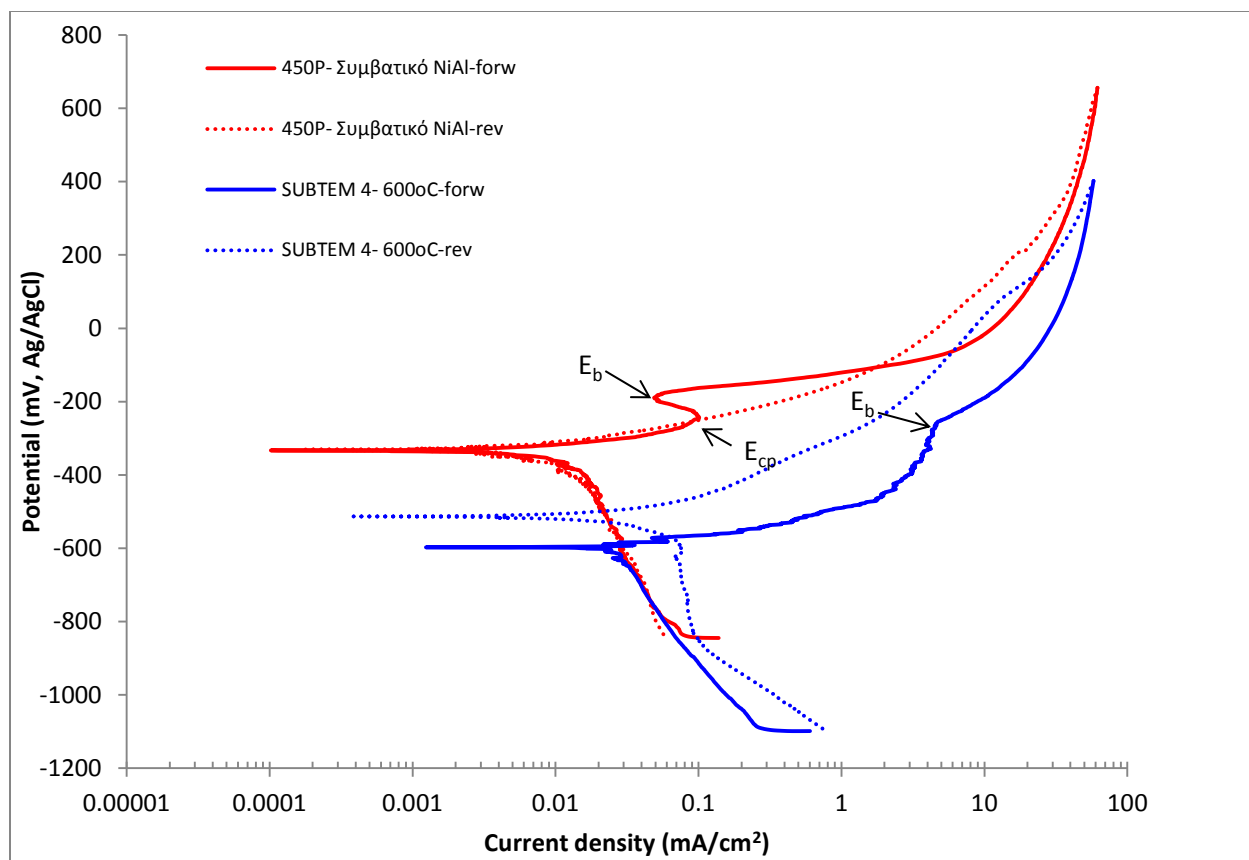
Στις καμπύλες αυτές (**Σχήμα V.39**) η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού, υποδηλώνοντας πως δεν είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Στο δυναμικό -94mV για την συμβατική επικάλυψη, η ανάστροφη καμπύλη τέμνει την ορθή και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να γίνονται επιδεκτικές στη διάβρωση οπών. Στη συνέχεια όμως το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης ταυτίζεται με το αντίστοιχο της ορθής, γεγονός που δηλώνει πως επικρατεί η γενική διάβρωση στην επιφάνεια της επικάλυψης (ο θετικός βρόχος υστέρησης που σχηματίζεται είναι μικρού εμβαδού δείχνοντας πιθανότατα πως η επικάλυψη είναι μερικώς επιδεκτική σε διάβρωση οπών).

Από την άλλη στην επικάλυψη, με την μέθοδο CAFSY, η επιστροφή πραγματοποιείται αριστερά της ορθής και δεν την τέμνει σε κανένα σημείο γεγονός που δείχνει πως η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Αυτό σημαίνει πως το προστατευτικό φιλμ που έχει δημιουργηθεί στην εκτεθειμένη επιφάνεια δεν διαλύεται και συνεχίζει να προστατεύει την επικάλυψη εμποδίζοντας την δημιουργία οπών. Είναι φανερό εξάλλου πως το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης είναι ευγενέστερο από το αντίστοιχο της ορθής.

Στην συμβατική επικάλυψη η καμπύλη της ορθής πόλωσης εμφανίζει μία απότομη πτώση της πυκνότητας ρεύματος στα -246 mV παραπέμποντας στην έναρξη σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης όμως στα -202 mV η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει και πάλι με ταχύ ρυθμό επιτρέποντας την διάβρωση της επιφάνειας κανονικά. Δεν εμφανίζει ψευδοπαθητική περιοχή, όμως μετά τα 200 mV ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος μειώνεται απότομα. Αυτό παραπέμπει σε δημιουργία προϊόντων διάβρωσης υψηλής αγωγιμότητας.

Η επικάλυψη Ni-Al με την μέθοδο CAFSY παρουσιάζει μία ψευδοπαθητική περιοχή ([-383mV έως -283mV], όπου εμφανίζεται σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης τα οποία τείνουν να προστατεύουν αρχικά, αλλά στη συνέχεια, καθιστούν και πάλι την επικάλυψη επιδεκτική στην τοπική διάβρωση. Η μεταβολή τιμή της πυκνότητας του ρεύματος αυξάνει με πολύ αργό ρυθμό μετά την ψευδοπαθητική περιοχή δείχνοντας πως ίσως δεν υπάρχει πλήρη κατάρρευση του σχηματιζόμενου προστατευτικού φιλμ.

Η παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> και NiAl<sub>3</sub> καθώς και των αρχικών στοιχείων Ni και Al στην παραγόμενη επικάλυψη με την μέθοδο CAFSY επιτρέπει την δημιουργία μικρογαλβανικών κελιών μεταξύ τους αυξάνοντας το ρεύμα διάβρωσης κατά την πόλωση σε σύγκριση με την συμβατική επικάλυψη που αποτελείται μόνο από Ni και NiO.



**Σχήμα V.39.** Σύγκριση των καμπυλών κυκλικών πολώσεων των επικαλύψεων Ni-Al ψεκασμένες με τη συμβατική μέθοδο και με την μέθοδο CAFSY , αεριζόμενο 3.5 % κ.β. NaCl, RT

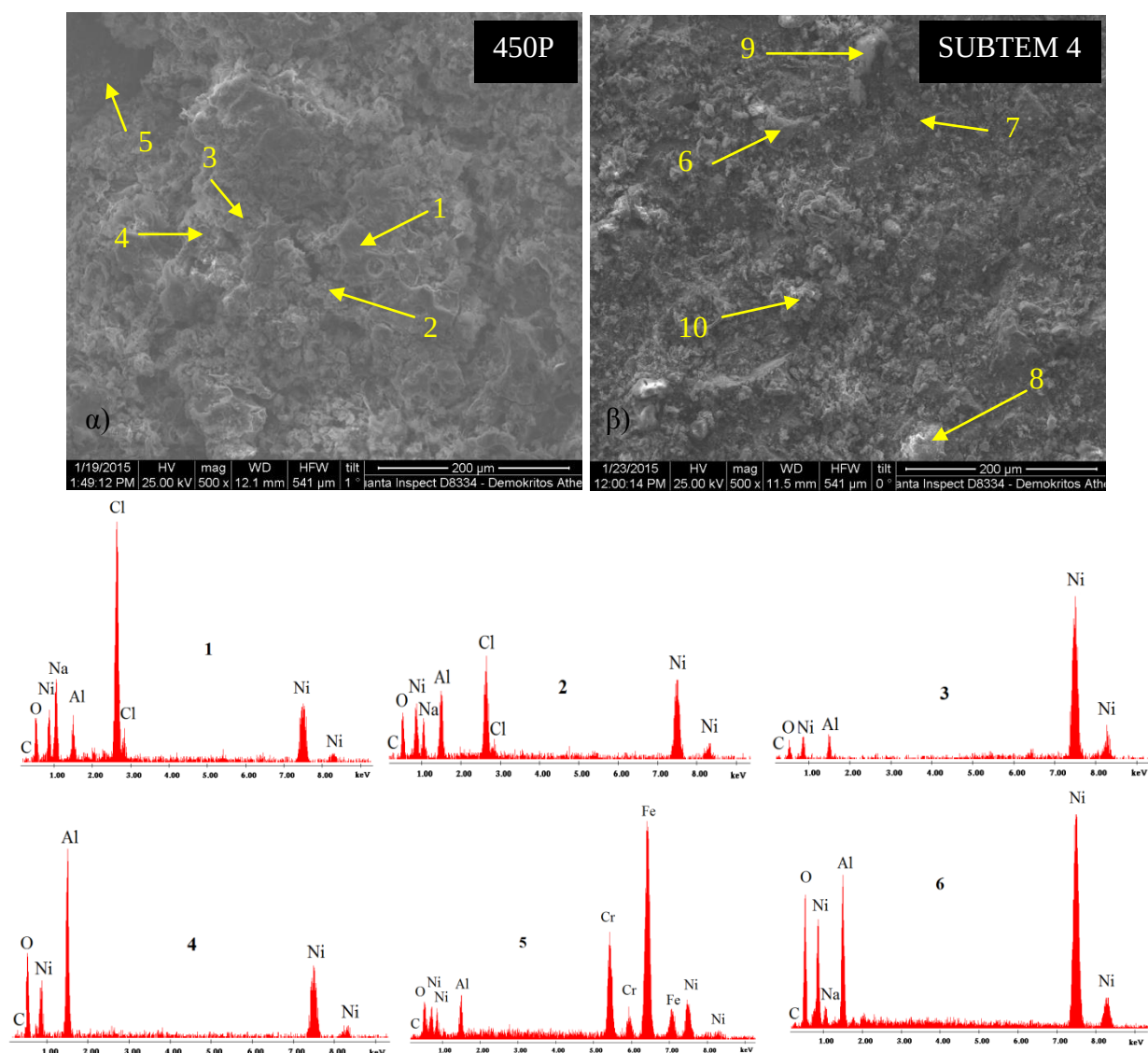
**Πίνακας 5.13** Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

| Δοκίμιο  | Προθέρμανση υποστρώματος, °C | $E_{cor}$ (mV) | $E_{corr(rev)}$ (mV) | $E_{cp}$ (mV) | $E_p$ (mV)    | $E_b$ (mV)    | $i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $i_{cor}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | Διάβρωση οπών  |
|----------|------------------------------|----------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|
| 450P     | 200°C                        | -333<br>(±101) | -333<br>(±111)       | -246<br>(±59) | -             | -202<br>(±71) | -                           | 0.012<br>(±0.008)               | NAI<br>(μικρή) |
| SUBTEM 4 | 600°C                        | -598<br>(±88)  | -514<br>(±94)        | -             | -383<br>(±62) | -283<br>(±34) | 3 (±1)                      | 0.022<br>(±0.012)               | OXI            |

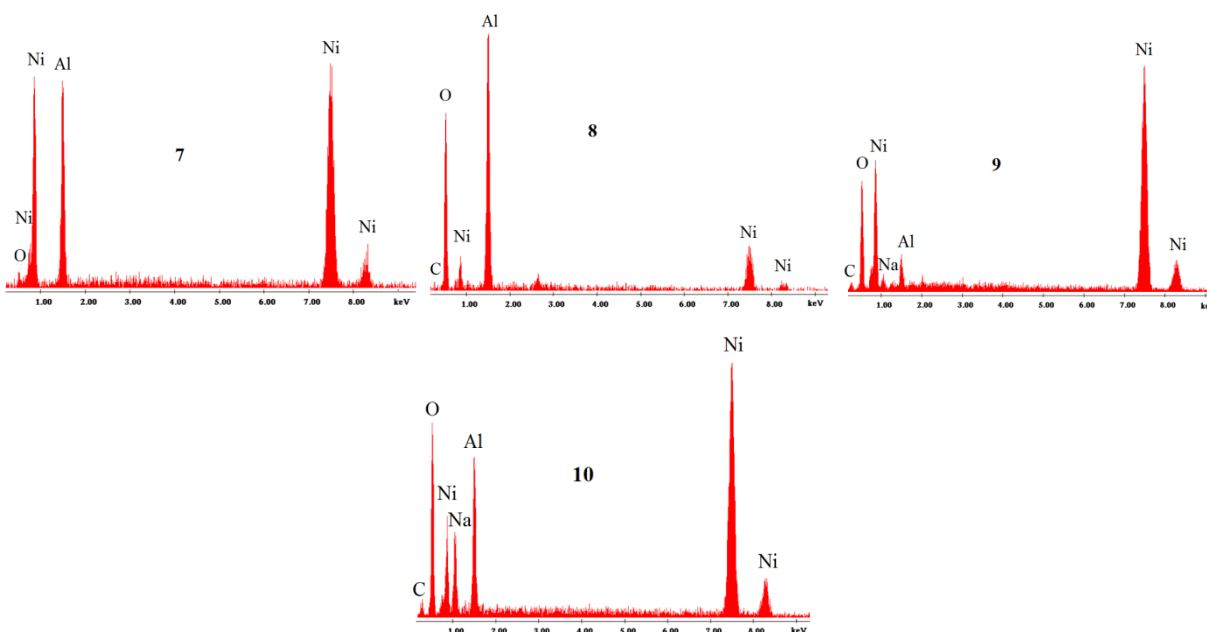
Στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (**Σχήμα V.40**) των επιφανειών των παραπάνω επικαλύψεων παρατηρείται πως η επικάλυψη ψεκασμένη με την συμβατική μέθοδο εμφανίζει οπές γεγονός που αποδεικνύεται και από την καμπύλη της κυκλικής πόλωσης, ενώ η επικάλυψη με την μέθοδο CAFSY παρουσιάζει μία ομαλή, χωρίς οπές, επιφάνεια. Η στοιχειακή

ανάλυση EDAX δείχνει πως η επικάλυψη της CAFSY είναι οξειδωμένη σχεδόν σε όλη την επιφάνειά της (**Σχήμα V.40**, σημεία 6-10), δηλαδή παρουσιάζει ένα ομοιόμορφο σχηματιζόμενο επιφανειακό φιλμ που φαίνεται ότι δεν διαλύεται και συνεχίζει να προστατεύει την επιφάνεια από την διάβρωση οπών. Η συμβατική επικάλυψη εμφανίζει παρουσία χλωριώντων στην επιφάνεια του δείγματος (**Σχήμα V.40**, σημεία 1-2) επιβεβαιώνοντας πως είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών.

Για την βελτίωση της διάβρωσης οπών θα πρέπει η επικάλυψη να αποφύγει την προσρόφηση των ανιόντων ( $\text{Cl}^-$ ) και να καθυστερήσει την διάλυση του σχηματιζόμενου προστατευτικού φιλμ της παθητικοποίησης που έχει σχηματιστεί. [162]







**Σχήμα V.40** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM των επιφανειών των επικαλύψεων Ni-Al μετά τις κυκλικές πολώσεις, μεταβάλλοντας την μέθοδο ψεκασμού α) με τη συμβατική μέθοδο (450P) και β) με την μέθοδο CAFSY (SUBTEM 4) και ανάλυση EDAX των σημείων 1-10.

### V.7 Μηχανισμός διάβρωσης στην επικάλυψη Ni-Al της μεθόδου CAFSY

Σύμφωνα με τις ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές μετρήσεις των παραπάνω μετρήσεων φαίνεται πως η συμπεριφορά των επικαλύψεων Ni-Al ως προς τη διάβρωση είναι παρόμοια σε πολλές περιπτώσεις μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού. Ένας πιθανός μηχανισμός διάβρωσης μπορεί να αποδοθεί από την μελέτη της κάθετης τομής της επικάλυψης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται μία επικάλυψη Ni-Al μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα -380 mV (**Ενότητα V.5.2, Σχήμα V.37**, μαύρη καμπύλη, COATR 5/ 0 περάσματα). Αυτή η τιμή δυναμικού αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> ψευδοπαθητική περιοχή λίγο πριν το Eb. Η συμπεριφορά της επικάλυψης φαίνεται πως είναι παθητική καθώς η σταθεροποίηση της πυκνότητας του ρεύματος ξεκινάει από τα 2000 s και οι τιμές των ρευμάτων παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά η τιμή 0.25 mA/cm<sup>2</sup> είναι αυξημένη και δεν ανήκει σε πραγματικά παθητική περιοχή. Η επιλογή της συγκεκριμένης επικάλυψης πραγματοποιήθηκε διότι ήταν η μοναδική επιλογή. Όλες οι υπόλοιπες επικαλύψεις κατά την

διάρκεια της υγρής κοπής, εξαιτίας της παρουσίας πολλών φάσεων μέσα στην επικάλυψη, μετά τις πολώσεις αποκολλήθηκαν ή απομακρύνθηκαν από το υπόστρωμα. Αυτό σημαίνει πως ενώ κατά την μελέτη των επιφανειών των επικαλύψεων φαίνεται να μην έχει αποκολληθεί η επικάλυψη, παρόλα αυτά η πίεση του νερού σε συνδυασμό με τον τροχό κοπής την απομάκρυνε. Έτσι θεωρείται ότι η επικάλυψη μετά τις πολώσεις δεν παραμένει σταθερή. Παρά το γεγονός ότι υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τις ενδομεταλλικές ενώσεις NiAl, που οφείλεται κατά κύριο λόγο για τις εφαρμογές της σε υψηλές θερμοκρασίες, αυτές διαθέτουν επίσης και ορισμένες ιδιότητες που την καθιστούν ένα καλό υποψήφιο για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας. Η αντίσταση στη διάβρωση της NiAl οφείλεται στην ικανότητα να σχηματίζει ένα πυκνό προστατευτικό στρώμα  $Al_2O_3$ . Ωστόσο, η NiAl είναι πολύ εύθραυστη σε θερμοκρασία δωματίου και έχει φτωχές ιδιότητες ερπυσμού σε σχέση με πιο συμβατικά κράματα [162].

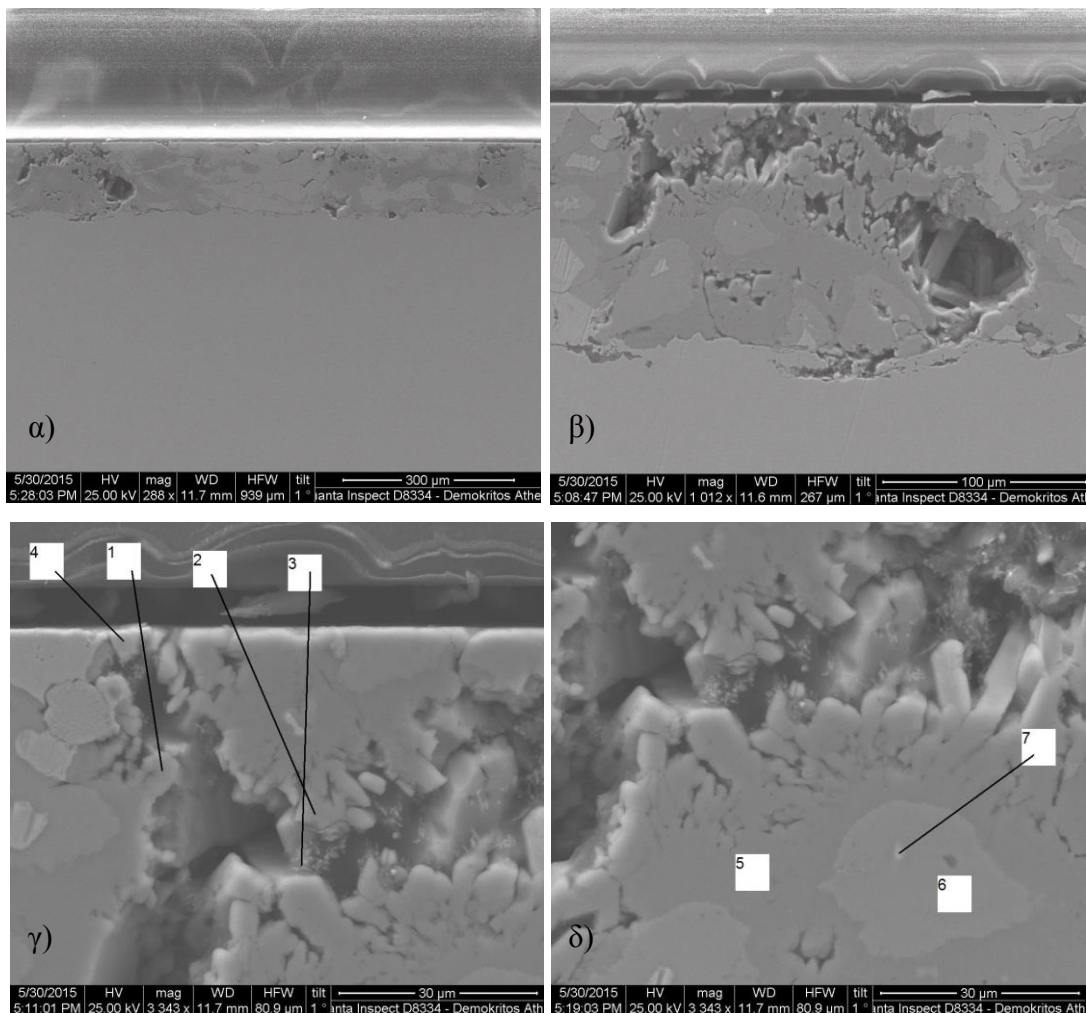
Η κάθε φάση της επικάλυψης παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά ως προς την διάβρωση. Μελετώντας λοιπόν μία κάθετη τομή μίας επικάλυψης Ni-Al με ηλεκτρονική μικροσκοπία και στοιχειακή ανάλυση EDAX (**Σχήμα V.41**) με σύσταση μείγματος Ni+Al: 65.1%Ni-34.9%Al, μέγεθος κόκκων Al 75-100μm, λειοτρίβηση του αρχικού μίγματος της πούδρας για 10 min, απόσταση ψεκασμού 11.4cm (4.5inch), λόγος αερίων φλόγας  $O_2/C_2H_2 = 1.56$  και θερμοκρασία υποστρώματος 450°C, μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα -380mV (**Ενότητα V.5.2, Σχήμα V.37**, μαύρη καμπύλη) φαίνεται πως η διάβρωση διαδίδεται μέσω των φάσεων που περιέχουν υψηλό ποσοστό Al (**Σχήμα V.41**, σημεία 1-3).

Η εικόνα **V.41α** δείχνει μία γενική εικόνα της κάθετης τομής και φαίνεται ξεκάθαρα πως η επικάλυψη παρουσιάζει πιο έντονα σημεία διάβρωσης. Η διάδοση των οπών πραγματοποιείται μέσω των σκουρόχρωμων φάσεων στην επικάλυψη, όπως φαίνεται εντονότερα και στην εικόνα **V.41β**. Παρατηρείται πως οι ανοιχτόχρωμες φάσεις προστατεύονται κατά την ποτενσιοστατική πόλωση. Η στοιχειακή ανάλυση EDAX (**Σχήμα V.41γ**, σημεία 1-3) στην εικόνα **V.37γ** δείχνει πως οι σκουρόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στην ενδομεταλλική ένωση  $NiAl_3$ , ενώ η λευκή περιοχή (**Σχήμα V.41γ**, σημείο 4) αντιστοιχεί στο Ni.

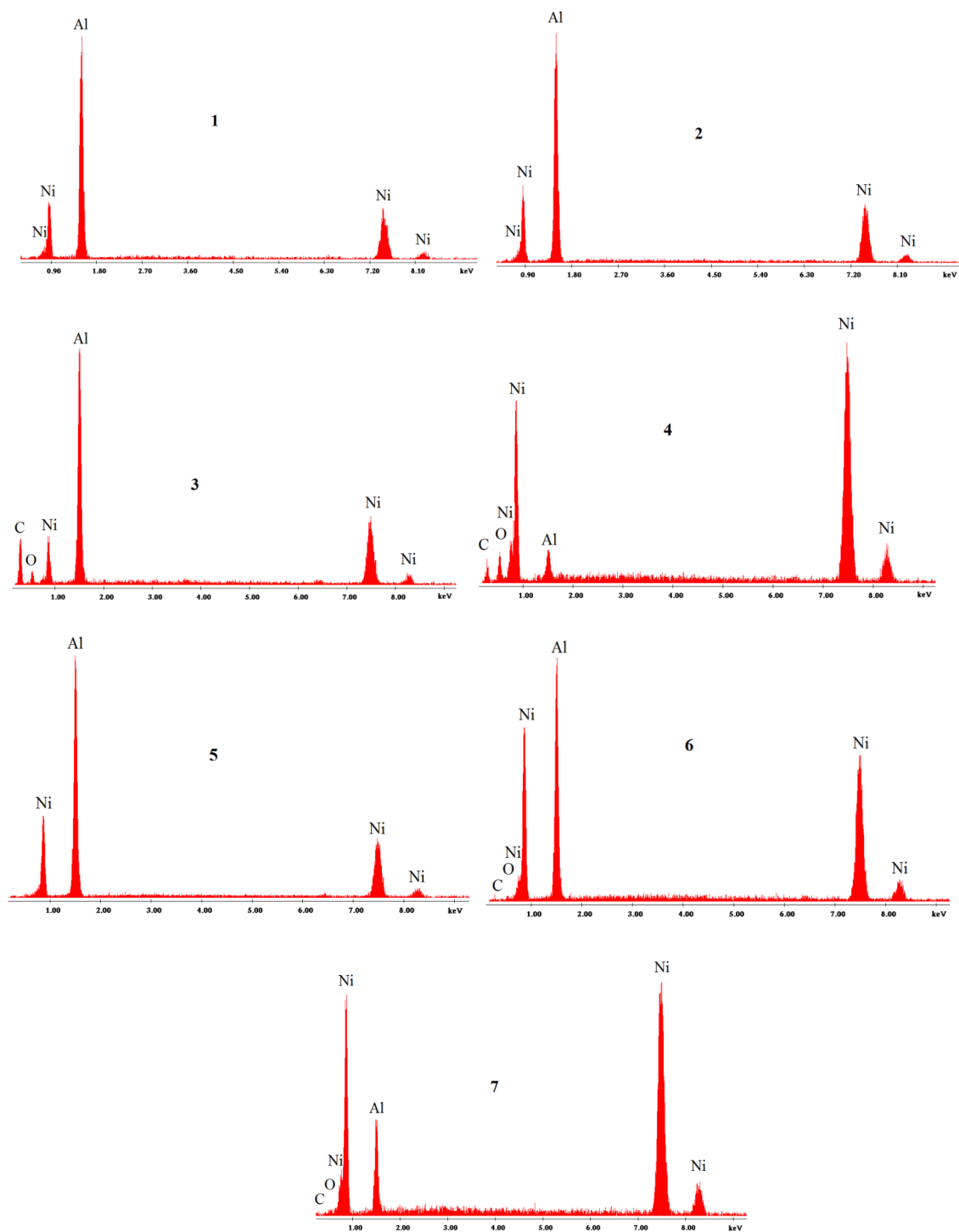
Έτσι λοιπόν, φαίνεται πως το Ni προστατεύεται παρουσία της φάσης  $NiAl_3$ , η οποία οξειδώνεται πρώτη και πιθανότατα το σχηματιζόμενο φιλμ δεν είναι ικανό να περιορίσει την περαιτέρω διείσδυση του ηλεκτρολύτη προς το εσωτερικό της επικάλυψης. Καθώς κατά την απομάκρυνση από την σχηματιζόμενη οπή παρατηρούνται οι ενώσεις  $Ni_2Al_3$  (**Σχήμα V.41δ**, σημείο 5), NiAl (**Σχήμα V.41δ**, σημείο 6) και  $Ni_3Al$  (**Σχήμα V.41δ**, σημείο 7). Θα μπορούσε να

ειπωθεί πως μετά την ένωση  $\text{NiAl}_3$  η επόμενη ένωση που θα είναι ικανή να οξειδωθεί είναι η  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  αφού περιέχει το αμέσως μετά της  $\text{NiAl}_3$  υψηλότερο ποσοστό Al. Οι Moon et al. [230] έδειξαν ότι οι επικαλύψεις  $\text{NiAl}$  παρουσιάζουν χαμηλότερη ταχύτητα διάβρωσης από την αντίστοιχη της  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  σε διάλυμα ανθρακικού καυσίμου (molten carbonate fuel cell, MCFC). Είναι γνωστό πως σε αεριζόμενα διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου, όπως του  $\text{Cl}^-$  που είναι το πιο κοινό, το αλουμίνιο είναι ευπαθές σε διάβρωση οπών. [212]

Για πυκνότητες ρεύματος κάτω από  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  σε εύρος δυναμικού από  $-400$  έως  $-200 \text{ mV}$  σε ανοιχτό κύκλωμα  $0.5 \text{ mol/L NaCl}$  η ένωση  $\text{NiAl}$  μπορεί να αυτοπαθητικοποιείται [231]. Οι ενώσεις αυτές και πάλι προστατεύονται κατά την ποτενσιοστατική πόλωση στα  $-380 \text{ mV}$  αφού φαίνεται χαρακτηριστικά ότι η οπή διαδίδεται γύρω από αυτές κατά μήκος της φάσης  $\text{NiAl}_3$ .



## Κεφάλαιο 5



**Σχήμα V.41** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM της κάθετης τομής της επικάλυψης Ni-Al με σύσταση μείγματος Ni+Al 65.1%Ni-34.9%Al, μέγεθος κόκκων Al 75-100μm, λειοτρίβηση του αρχικού μίγματος της πούδρας 10 min, απόσταση ψεκασμού 11.4cm (4.5inch), λόγος αερίων φλόγας O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.56 και θερμοκρασία υποστρώματος 450°C μετά από ποτενσιοστατική πόλωση και ανάλυση EDAX των σημείων 1-7.

## ΜΕΡΟΣ Γ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική εργασία παρασκευάστηκαν επικαλύψεις κραμάτων Ni-Al με διαφορετική χημική σύσταση για τη σύνθεση ενδομεταλλικών ενώσεων κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού φλόγας ασετυλίνης-οξυγόνου. Κατά την διαδικασία, αυτή η σύνθεση των κραμάτων γίνεται εν πτήση κατά την διάρκεια του θερμικού ψεκασμού μέσα σε ελάχιστο χρόνο. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται CAFSY (Combustion-Assisted Flame Spraying) και συνδυάζει 2 διαφορετικές μεθόδους, την αυτοπροωθούμενη σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών (SHS- Self propagating High temperature Synthesis) και τον θερμικό ψεκασμό φλόγας (FS- Flame Spraying). Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις των προηγούμενων κεφαλαίων, συμπεραίνεται ότι:

- Είναι η πρώτη φορά που γίνεται σύνθεση εν πτήση σε φλόγα οξυγόνου-ασετυλίνης. Μέχρι σήμερα έχει πραγματοποιηθεί σύνθεση εν πτήση μόνο σε θερμικό ψεκασμό πλάσματος εξαιτίας της υψηλής του θερμοκρασίας.
- Οι πούδρες που χρησιμοποιούνται είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων (<20  $\mu\text{m}$ ). Επιλέγονται συνήθως πούδρες με μικρή κοκκομετρία ώστε να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για την αντίδραση μεταξύ τους. Εκτός από αυτό συνήθως οι πούδρες συσσωματώνονται (<70  $\mu\text{m}$ ) ώστε τα διαφορετικά σωματίδια να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Η μικρή κοκκομετρία της πούδρας, η μέθοδος της δημιουργίας συσσωματωμάτων καθώς και η μέθοδος του θερμικού ψεκασμού πλάσματος αυξάνουν σημαντικά το κόστος παραγωγής μίας σύνθετης επικάλυψης.
- Από την άλλη η μέθοδος ψεκασμού φλόγας είναι μία οικονομική και φορητή μέθοδος σύνθεσης υλικών χρησιμοποιώντας καθαρές συμβατικές πούδρες (με κοκκομετρία 40-250 $\mu\text{m}$ ). Εδώ γίνεται η πρώτη προσπάθεια για σύνθεση εν πτήση της ενδομεταλλικής ένωσης Ni-Al χρησιμοποιώντας καθαρές συμβατικές πούδρες Ni και Al. Η επιλογή του συστήματος Ni-Al έγινε διότι οι ενδομεταλλικές ενώσεις Ni-Al (και κυρίως οι NiAl και Ni<sub>3</sub>Al) χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία ως συνδετικό μέσο μεταξύ του υποστρώματος και της τελικής επικάλυψης καθώς και για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη αυτή ανοίγει τον δρόμο για την σύνθεση και άλλων υλικών με την μέθοδο CAFSY με την προϋπόθεση ότι μπορούν να αντιδράσουν εξώθερμα.

### Ιδιότητες επικαλύψεων με τη μέθοδο CAFSY (επίδραση συνθηκών προετοιμασίας, θερμικού ψεκασμού και κατεργασίας μετά τον θερμικό ψεκασμό)

- **Επίδραση συνδετικού μέσου:** Η δημιουργία συσσωματωμάτων είτε με τη χρήση του PVA ως συνδετικού μέσου είτε με λειοτρίβηση μειώνει την ικανότητα των σωματιδίων να τηχθούν πλήρως στον περιορισμένο χρόνο που παραμένουν μέσα στη φλόγα εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους τους και του προστατευτικού επιστρώματος του συνδετικού μέσου (PVA), με αποτέλεσμα τα σωματίδια να προσκρούουν στο υπόστρωμα σε ημιτετηγμένη μορφή, δημιουργώντας μεγαλύτερα κενά μεταξύ των splat. Επιπλέον, η ταχεία στερεοποίηση φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα να μην προλάβουν τα ημιτετηγμένα σωματίδια να γεμίσουν τα κενά της υποκείμενης δομής, οδηγώντας σε υψηλότερο πορώδες. Η χρήση του PVA δεν ενδείκνυται ως συνδετικό μέσο για την παραγωγή ενδομεταλλικών επικαλύψεων κατά την διαδικασία CAFSY.
- **Επίδραση χρόνου λειοτρίβησης:** Για χρόνους λειοτρίβησης 0 και 10 min οι ιδιότητες των επικαλύψεων όπως το πορώδες και η αντοχή πρόσφυσης, μπορούν να βελτιωθούν μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του θερμικού ψεκασμού, ενώ μετά τα 20 min υπάρχει απότομη μείωση της φάσης NiAl στην παραγόμενη επικάλυψη. Προτιμάται ο χρόνος λειοτρίβησης των 10 min εξαιτίας του μικρότερου πορώδους (~3.%, έναντι 4.5 για την επικάλυψη χωρίς λειοτρίβηση της αρχικής πούδρας) και της υψηλότερης αντοχής πρόσφυσης (~43 MPa, έναντι ~35MPa χωρίς λειοτρίβηση πούδρας).
- **Επίδραση μεγέθους κόκκων της αρχικής κόνεως Al:** Μεταβάλλοντας την κοκκομετρία πούδρας του Al, οι τιμές των ιδιοτήτων των επικαλύψεων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και τα ποσοστά των φάσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al εμφανίζονται σχεδόν σταθερά. Η κύρια μελέτη πραγματοποιήθηκε με κοκκομετρικό μέγεθος Al 75-100 μm εξαιτίας της εξάχνωσης του Al σε πιο λεπτόκοκκη πούδρα.
- **Επίδραση συγκέντρωσης Ni:** Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα, η χρήση του PVA εμποδίζει την δημιουργία των ενδομεταλλικών ενώσεων Ni και Ni<sub>3</sub>Al διότι μειώνει τον χρόνο αντίδρασης του αρχικού μίγματος μέσα στην φλόγα. Στην περίπτωση της συγκέντρωσης του Ni σε ποσοστό 42.1% η μεγάλη παρουσία του Al που τήκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπει την έναρξη των



αντιδράσεων νωρίτερα, αφού εξαιτίας της έντονης παρουσίας του μέσα στο αρχικό μίγμα, βρίσκεται σε επαφή με τα σωματίδια του Ni με αποτέλεσμα να αυξάνουν τα ποσοστά των τελικά παραγόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al. Δεν είναι δυνατόν, λοιπόν, να υπολογιστεί η επιθυμητή συγκέντρωση του Ni στο αρχικό μίγμα, για την παραγωγή ενδομεταλλικών φάσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al, στην περίπτωση της χρήσης του PVA.

- **Επίδραση συγκέντρωσης Ni:** Η μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου στο αρχικό μίγμα στην περίπτωση όπου οι επικαλύψεις υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία μετά τον θερμικό ψεκασμό δείχνει πως στην κάθε αναλογία μεταξύ των Ni και Al παρουσιάζει μέγιστο ποσοστό η σχηματιζόμενη ένωση που αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση 86.8 %wt.Ni όπου το χαμηλό ποσοστό του Al (μέρους του οποίου επιπλέον εξαχνώνεται) δεν επιτρέπει τον σχηματισμό της ένωσης Ni<sub>3</sub>Al. Η αναλογία 65.1 %Ni-Al εμφανίζει μέγιστο ποσοστό στον σχηματισμό των ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al ενώ εμφανίζει χαμηλό πορώδες και καλή αντοχή πρόσφυσης. Επομένως είναι η ιδανικότερη αναλογία για την μελέτη των περαιτέρω συνθηκών του θερμικού ψεκασμού.
- **Επίδραση παροχής αέρα:** Η χρήση αέρα είναι απαραίτητη κατά τον ψεκασμό αφού οδηγεί σε υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης και μεγαλύτερο συνολικό ποσοστό επικαλύψεων παρόλο που δεν επηρεάζει το πορώδες της παραγόμενης επικάλυψης.
- **Επίδραση απόστασης ψεκασμού:** Η βέλτιστη απόσταση ψεκασμού είναι 4.5 inch (11.4 cm). Η απόσταση ψεκασμού δεν δείχνει να επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό των σχηματιζόμενων ενδομεταλλικών ενώσεων. Στην περίπτωση της απόστασης 4.5 inch η επικάλυψη εμφανίζει χαμηλό πορώδες (όχι το χαμηλότερο που αντιστοιχεί στην απόσταση 2.5 inch) και τη μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης (42±2 MPa).
- **Επίδραση λόγου αερίων:** Μεταβάλλοντας την θερμοκρασία της φλόγας, δηλαδή αλλάζοντας την αναλογία O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (παραμένοντας όμως σε υψηλές θερμοκρασίες διότι είναι απαραίτητη για τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων), η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει αισθητά τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων ούτε και τις ιδιότητες της σχηματιζόμενης επικάλυψης. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και μικρότερη θερμοκρασία αρκεί να δινόταν η δυνατότητα τα σωματίδια να παραμείνουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στη φλόγα.

Όμως, ο θερμικός ψεκασμός δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητική παραμονή των σωματιδίων στην φλόγα όσο και αν μειωθεί ο ρυθμός τροφοδοσίας της πούδρας. Επιπλέον δεν μπορεί ο ρυθμός αυτός να είναι πολύ χαμηλός διότι τα σωματίδια θα είναι απομακρυσμένα το ένα από το άλλο και δεν θα μπορούν να έρχονται σε επαφή. Η περίσσεια οξυγόνου μέσα στη φλόγα προωθεί τη δημιουργία οξειδίων στην επικάλυψη, που δεν είναι επιθυμητή από την άποψη του πορώδους και της επιφανειακής τραχύτητας κυρίως. Με βάση τα παραπάνω, τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων (χαμηλό πορώδες, υψηλή αντοχή πρόσφυσης και ενδιάμεση επιφανειακή τραχύτητα) τον έδωσε ο λόγος  $O_2/C_2H_2=1.56$ .

- **Επίδραση θερμοκρασίας υποστρώματος:** Μεταβάλλοντας την θερμοκρασία υποστρώματος πριν τον θερμικό ψεκασμό, φαίνεται πως το χαμηλό πορώδες και η υψηλή αντοχή πρόσφυσης της επικάλυψης Ni-Al (αρχικό μίγμα: 65.1%Ni + 34.9%Al, 100/D-10) καθιστά την θερμοκρασία του υποστρώματος στους 450 °C ιδανική θερμοκρασία προθέρμανσης για απόσταση ψεκασμού 4.5 inch και λόγο αερίων  $O_2/C_2H_2=1.52$ .
- Στην περίπτωση που έχει εφαρμοστεί θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας της επικάλυψης οι αντιδράσεις συνεχίζονται και μετά την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος στους 450 °C βοηθάει στον σχηματισμό περισσότερων ενδομεταλλικών ενώσεων όμως μειώνεται η αντοχή πρόσφυσης. Το τελευταίο πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη θυλάκων παραμένου Al περιβαλλόμενων από επίστρωμα  $Al_2O_3$ .
- **Επίδραση θερμικής κατεργασίας της επικάλυψης:** Μεταβάλλοντας τη θερμική επεξεργασία της επικάλυψης με την αύξηση των περασμάτων του θερμικού όπλου, η χρήση της λεπτόκοκκης πούδρας του Al με κοκκομετρία 5-90  $\mu m$  δεν είναι αποδεκτή για τη συγκεκριμένη μέθοδο (εξαιτίας της εξάχνωσης του Al). Η μη αποδοχή έγκειται στο ότι το πορώδες των επικαλύψεων είναι πολύ μεγάλο ενώ η αντοχή πρόσφυσης βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα. Το μέγεθος των κόκκων του Al στα επίπεδα 75-100  $\mu m$  βοηθά στην παραγωγή επαλύψεων με καλή συνοχή σχετικά χαμηλό πορώδες και υψηλή αντοχή πρόσφυσης. Σε αυτή την περίπτωση, η θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων του όπλου είναι η βέλτιστη (έναντι 0, 10 και 15 περασμάτων), διότι

αυξάνουν τα ποσοστά των ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al (με ταυτόχρονη μείωση της αρχικής ένωσης NiAl<sub>3</sub>), ενώ η αντοχή πρόσφυσης παραμένει υψηλή ακόμη και με την αύξηση του πορώδους. Τέλος η θερμική επεξεργασία μειώνει και την επιφανειακή τραχύτητα.

- **Επίδραση υλικού υποστρώματος:** Η χρήση Al 7075/T6 ως υπόστρωμα για την μέθοδο CAFSY είναι εφικτή, παρόλο που δεν ευνοούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια του δείγματος κατά τον θερμικό ψεκασμό και μειώνεται ο σχηματισμός των ενδομεταλλικών ενώσεων, εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας του και του χαμηλού σημείου τήξεως του Al (δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί υψηλή προθέρμανση του υποστρώματος αλλά ούτε και θερμική επεξεργασία με πολλά περάσματα του όπλου). Για τον ίδιο λόγο η συγκεκριμένη επικάλυψη εμφανίζει υψηλότερο πορώδες και περισσότερα πλήρως στερεοποιημένα και ημιτετηγμένα σωματίδια. Παρόλο που οι ιδιότητες της συγκεκριμένης επικάλυψης στο υπόστρωμα Al δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα, είναι εφικτό να σχηματιστεί επικάλυψη ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl και Ni<sub>3</sub>Al με την μέθοδο CAFSY σε υπόστρωμα Al, όμως η μελέτη του ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο.
- Συγκρίνοντας τις παραγόμενες επικαλύψεις Ni-Al με τη μέθοδο CAFSY και με τη συμβατική μέθοδο του θερμικού ψεκασμού (χρησιμοποιώντας προ-κραματοποιημένες πούδρες), οι επικαλύψεις που παράγονται με τη μέθοδο CAFSY έχουν χαμηλότερο πορώδες και μεγαλύτερη αντοχή πρόσφυσης από τις αντίστοιχες του συμβατικού θερμικού ψεκασμού που χρησιμοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία.

### Αντίσταση στην αέρια αμμοβολή

- Η χρήση PVA ως συνδετικού μέσου μειώνει τον ρυθμό φθοράς
- Η λειοτρίβηση της πούδρας σε μύλο μεσαίας ενέργειας, δηλαδή η συσσωμάτωση της πούδρας με μηχανική άλεση αυξάνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή σε σχέση με τη χειρονακτική άλεση. Ο χρόνος λειοτρίβησης δεν επηρεάζει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή.
- Το πορώδες διαδραματίζει μεγαλύτερο ρόλο στην αντίσταση σε φθορά από ότι η αντοχή πρόσφυσης για μικρό χρόνο έκθεσης στο μέσον πρόσκρουσης.

- Το κοκκομετρικό μέγεθος της πούδρας Al δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Αύξηση του ποσοστού Ni3Al και αύξηση του ποσοστού του Al, αυξάνει την αντίσταση σε αέρια αμμοβολή.
- Η συγκέντρωση της πούδρας με 65.1 %κ.β. Ni αυξάνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες συστάσεις (42.1%, 59.3%, 86.8%), εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού της ενδομεταλλικής ένωσης NiAl, που ως γνωστό παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα και υψηλό μέτρο ελαστικότητας.
- Η παροχή αέρα κατά τον θερμικό ψεκασμό μειώνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή, καθώς αυξάνεται το πορώδες της επικάλυψης.
- Η απόσταση ψεκασμού επηρεάζει και αυτή την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Για θερμοκρασία υποστρώματος 200 °C, η απόσταση ψεκασμού 2.5 inch οδηγεί στην υψηλότερη αντίσταση εξαιτίας του χαμηλού πορώδους της σχηματιζόμενης επικάλυψης. Για θερμοκρασία υποστρώματος 750 °C, η αύξηση της απόστασης ψεκασμού αυξάνει ταυτόχρονα και την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος σε συνδυασμό με την μηχανική άλεση των 10 min μειώνουν το σχηματιζόμενο πορώδες της επικάλυψης.
- Η θερμοκρασία της φλόγας, δηλαδή ο λόγος των αερίων O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, δεν επηρεάζει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή.
- Χρησιμοποιώντας λόγο αερίων O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1.52 σε απόσταση ψεκασμού 4.5 inch, η ιδανική θερμοκρασία υποστρώματος για υψηλή αντίσταση στην αέρια αμμοβολή είναι στους 450 °C (απώλεια βάρους ~2mg), αφού το πορώδες είναι εξαιρετικά μειωμένο (~1%). Αντιθέτως στην περίπτωση που χρησιμοποιείται θερμική επεξεργασία της επικάλυψης μετά το πέρας του θερμικού ψεκασμού μειώνεται κατακόρυφα η αντίσταση στην αέρια αμμοβολή (απώλεια βάρους ~16 mg).
- Η αύξηση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης μετά τον θερμικό ψεκασμό μειώνει την αντίσταση στην αέρια αμμοβολή και στα 2 διαφορετικά μίγματα που μελετήθηκαν (Al:5-90 μm και Al:75-100 μm), διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες ψεκασμού.
- Αλλάζοντας το υλικό του υποστρώματος από 304 S.S σε Al-7075/T6, φαίνεται πως αυξάνεται η αντίσταση στην αέρια αμμοβολή. Η έντονη παρουσία του Al στην επικάλυψη, εξαιτίας της fcc δομής του και της ολκιμότητάς του, του επιτρέπει να

παραμορφώνεται χωρίς να αποκολλάται από την επικάλυψη (Μειωμένη παρουσία ενδομεταλλικών ενώσεων που οφείλεται στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα του Al μειώνοντας την θερμοκρασία του υποστρώματος εξαιτίας της μεταφοράς της θερμότητας προς τη βάση στήριξης, ώστε να μην ευνοούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια του δείγματος κατά τον θερμικό ψεκασμό μειώνοντας τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων στην παραγόμενη επικάλυψη).

- Η επικάλυψη παραγόμενη με τη μέθοδο CAFSY εμφανίζει υψηλή αντίσταση στην αέρια αμμοβολή και μάλιστα σε σύγκριση με την επικάλυψη παραγόμενη με τον συμβατικό ψεκασμό φλόγας. Ο κύριος λόγος είναι ότι οι επικαλύψεις με την μέθοδο CAFSY παρουσιάζουν χαμηλότερο πορώδες και υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης.
- Οι μικρο-μηχανισμοί μηχανικής παραμόρφωσης και φθοράς με αέρια αμμοβολή των επικαλύψεων Ni-Al βρέθηκαν να ανήκουν σε δύο κύριες κατηγορίες ανεξάρτητα από τις συνθήκες ψεκασμού. Ο πρώτος μηχανισμός που παρατηρήθηκε είναι η σταδιακή πλαστική παραμόρφωση και αφαίρεση υλικού επικάλυψης μετά από ακραία παραμόρφωση των όλκιμων φάσεων. Κύριο λόγο στη δράση του μηχανισμού αυτού έχουν οι μαλακές φάσεις Al και Ni που βρίσκονται σε σχετικά υψηλά ποσοστά στις επικαλύψεις (επικαλύψεις που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία μετά τον ψεκασμό). Ο δεύτερος μηχανισμός που παρατηρήθηκε αφορά τις επικαλύψεις με ελάχιστο ή μηδενικό ποσοστό ελεύθερου Al στην παραγόμενη επικάλυψη (επικαλύψεις που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία μετά τον ψεκασμό). Κατά τον μηχανισμό, αυτό η επικάλυψη εμφανίζει οριζόντιες ρωγματώσεις.

### **Συμπεριφορά σε διάβρωση, 3.5%NaCl, RT**

- Η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των επικαλύψεων με θερμικό ψεκασμό είναι σύνθετη, εξαιτίας της ιδιαίτερης πολυφασικής δομής τους, η οποία περιλαμβάνει πόρους, διεπιφάνειες τηγμένων σωματιδίων (splat), εγκλείσματα οξειδίων και στην συγκεκριμένη περίπτωση πολλές φάσεις όπου κάθε ενδομεταλλική ένωση αντιδρά διαφορετικά κάτω από τις ίδιες συνθήκες διάβρωσης. Η ανομοιογενής σύσταση της μήτρας, οι διαφορετικές φάσεις  $Ni_xAl_y$ ,

η παρουσία (ή η απουσία σε ορισμένες περιπτώσεις) οξειδίων NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η επαφή με το υπόστρωμα, είναι στοιχεία που λειτουργούν συνεργιστικά και προκαλούν φαινόμενα μικρο- και μακρο- γαλβανικής διάβρωσης τόσο των επικαλύψεων όσο και του υποστρώματος. Τα όρια των splats και τα όρια των φάσεων των οξειδίων αποτελούν ζώνες συγκέντρωσης τάσεων και επιλεκτικής διάβρωσης.

- Οι επικαλύψεις με συστάσεις 42.1%, 59.3 %, 65.1 %, και 86.8 %Ni είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών και παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά υποδεικνύοντας παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης. Οι επικαλύψεις με μεγαλύτερη έκταση ενδομεταλλικών ενώσεων επιδεικνύουν μεγαλύτερη αντίσταση στη γενική διάβρωση από άποψη θερμοδυναμικής τάσης και κινητικής.
- Ο λόγος των αερίων O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> κατά τον ψεκασμό (δηλ. η μεταβολή της θερμοκρασίας της φλόγας) φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την συμπεριφορά των επικαλύψεων στην ανοδική πόλωση. Οι επικαλύψεις με λόγο αερίων 1.05, 1.52, 1.56 και 2.51 είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών. Η ταχύτερη κινητική διάβρωσης αντιστοιχεί στον μικρότερο λόγο αερίων λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας άτηκτων σωματιδίων και προώθησης γαλβανικής διάβρωσης με τις παρακείμενες ενδομεταλλικές φάσεις ή splats Al.
- Μεταβάλλοντας την απόσταση ψεκασμού από 2.5 σε 4.5 και τέλος σε 6.5 Inch, οι επικαλύψεις εμφανίζουν την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά και είναι επιδεκτικές σε διάβρωση οπών, ενώ η επικάλυψη με την μικρότερη απόσταση 1.5 inch δεν είναι επιδεκτική. Στην απόσταση αυτή η φλόγα έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα αυξάνοντας την θερμοκρασία του ίδιου αλλά και της επικάλυψης κατά τον ψεκασμό, ενισχύοντας την σύνθεση των ενδομεταλλικών ενώσεων.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος μειώνει την επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών της επικάλυψης. Η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος πάνω από τους 200 °C οδηγεί σε σημαντική μείωση του πορώδους. Η επικάλυψη όμως που παράχθηκε με προθέρμανση υποστρώματος στους 450 °C παρουσιάζει ελάχιστο πορώδες 1 %. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι το σημαντικά μεγαλύτερο πάχος είναι υπεύθυνο για την επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση.

Αύξηση του πάχους των επικαλύψεων οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας ελαττωμάτων στο εσωτερικό των επικαλύψεων που ευνοούν τοπικές μορφές διάβρωσης.

- Η αύξηση της θερμικής επεξεργασίας της επικάλυψης με το όπλο του θερμικού ψεκασμού αυξάνει την επιδεκτικότητα των επικαλύψεων στην τοπική διάβρωση οπών.
- Κατά τις δοκιμές χρονοαμπερομετρίας, η εφαρμοζόμενη υπέρταση επηρεάζει περισσότερο την αγωγιμότητα των ψευδοπαθητικών επιστρωμάτων από ότι η σύσταση των επικαλύψεων.
- Η σύσταση των φάσεων των επικαλύψεων και η παρουσία άτηκτων σωματιδίων έχουν μεγαλύτερο ρόλο στη γενική διάβρωση από άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά.
- Η τοπική διάβρωση επηρεάζεται πιο πολύ από μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως όρια splats, όρια άτηκτων σωματιδίων κ.λ.π.
- Στο εσωτερικό της επικάλυψης η τοπική διάβρωση έχει τη μορφή διάβρωσης χαραγών (όρια splats, όρια άτηκτων σωματιδίων, όρια διαδοχικών περασμάτων του όπλου).
- Το πορώδες δεν έχει τόσο σημαντικό ρόλο στην πρόοδο της διάβρωσης, καθώς διακόπτεται από δομές της επικάλυψης, όπως όρια splats, όρια φάσεων κ.λ.π. Οποσδήποτε το επιφανειακό πορώδες έχει πρωτεύοντα ρόλο στην έναρξη της διάβρωσης. Το πολύ υψηλό πορώδες όμως (>5%) ευνοεί την τοπική διάβρωση στο εσωτερικό της επικάλυψης (περιπτώσεις SUBTEM 1, COATR 6, COATR 8).
- Σε καμμία επικάλυψη εκτός ίσως από αυτήν με θερμική επεξεργασία 20 περασμάτων, η διάβρωση δεν έφτασε στη διεπιφάνεια με το μεταλλικό υπόστρωμα.
- Τέλος, συγκρίνοντας μία επικάλυψη της μεθόδου CAFSY με μία της συμβατικής μεθόδου θερμικού ψεκασμού φλόγας (με την χρήση της εμπορικής πούδρας Metco 450P), παρατηρήθηκε πως η συμβατική επικάλυψη παρόλο που εμφανίζει ευγενέστερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση επιπλέον παρουσιάζει μικρή επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών, κάτι που δεν παρουσιάζει η επικάλυψη της CAFSY.

- Ένας πιθανός μηχανισμός τοπικής διάβρωσης δείχνει πως η δημιουργία οπών κατά την κυκλική πόλωση εξελίσσεται μέσω των φάσεων Al (σε αεριζόμενα διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου, όπως του  $\text{Cl}^-$  που είναι το πιο κοινό, το αλουμίνιο είναι ευπαθές σε διάβρωση οπών) και  $\text{NiAl}_3$ . Ξεκινάει από την φάση του Al και διαδίδεται διαδοχικά μέσω της φάσης  $\text{NiAl}_3$  αρχικά και στη συνέχεια μέσω της  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Οι φάσεις του Ni και της  $\text{Ni}_3\text{Al}$  προστατεύονται παρουσία της φάσης  $\text{NiAl}_3$ . Η ακολουθία αυτή συμβαίνει σε περιοχές υψηλής επιδεκτικότητας σε τοπική διάβρωση όπως πόροι, όρια splats, όρια διαδοχικών επιστρώσεων, όρια άτηκτων σωματιδίων κ.λ.π.

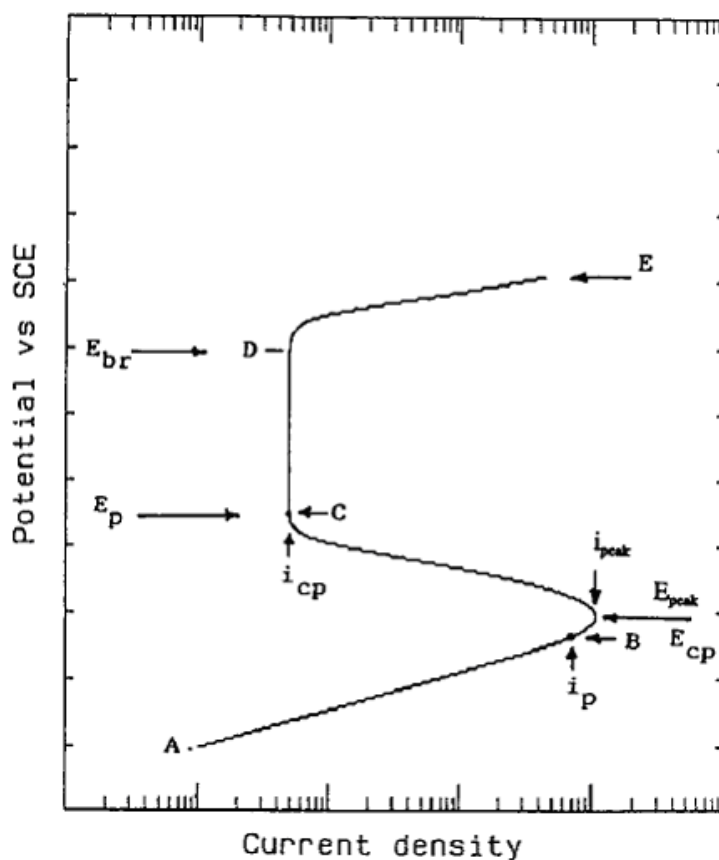
Η παρούσα εργασία ανοίγει μία νέα κατεύθυνση στην παραγωγή της επιστήμης των επικαλύψεων με θερμικό ψεκασμό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επικαλύψεις διαφορετικής σύνθεσης, όπως για παράδειγμα Cu-Al, η οποία είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανία. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις με ευρεία διακύμανση στην συγκέντρωση του αρχικού μίγματος πούδρας, που είναι πολύ φθηνότερες από τις παραδοσιακές και επίσης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων ανάλογα με τη ζήτηση.



## Παράρτημα Ι

## Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνάρτηση με το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος  $\text{Log} i = f(V)$ . Από τις καμπύλες αυτές εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα τόσο για τον μηχανισμό διαβρώσεως, όσο και για την κινητική της. Μέσω μιας συσκευής (γαλβανοστάτης) μεταβάλλεται ελεγχόμενα η πυκνότητα του ρεύματος με αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού και απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα. Στο **Σχήμα Π.6** παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη πόλωσης (ανοδική πόλωση). Όλες οι καμπύλες πόλωσης δεν έχουν απαραίτητα τη δεδομένη μορφή. Στη συγκεκριμένη εμφανίζεται περιοχή δυναμικού παθητικοποίησης, ενώ γενικά η παθητικοποίηση εμφανίζεται μόνο κάτω υπό ορισμένες συνθήκες και όχι σε όλα τα υλικά.



**Σχήμα Π.6.** Τυπικό διάγραμμα πόλωσης

Περιγράφονται τα σημαντικότερα σημεία που παρατηρούνται σε μια τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης:

**A.** Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος  $E_o$  ή  $E_{corr}$  Το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα τείνει στο μηδέν, καθώς οι ταχύτητες ανοδικών αντιδράσεων ισούνται των καθοδικών. Το ελάχιστο ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα οφείλεται στο γεγονός ότι ο ποτενσιοστάτης απαιτείται να παρέχει κάποια ποσότητα έτσι ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος πόλωσης.

**AB(ευθεία).** Ενεργός περιοχή. Σε αυτή την περιοχή κυριαρχεί η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση:



**E<sub>cp</sub>.** Το δυναμικό στο σημείο αυτό ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης. Δυναμικά υψηλότερα του δυναμικού παθητικοποίησης οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος.

**E<sub>cp</sub> (ευθεία).** Περιοχή που παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του δυναμικού.

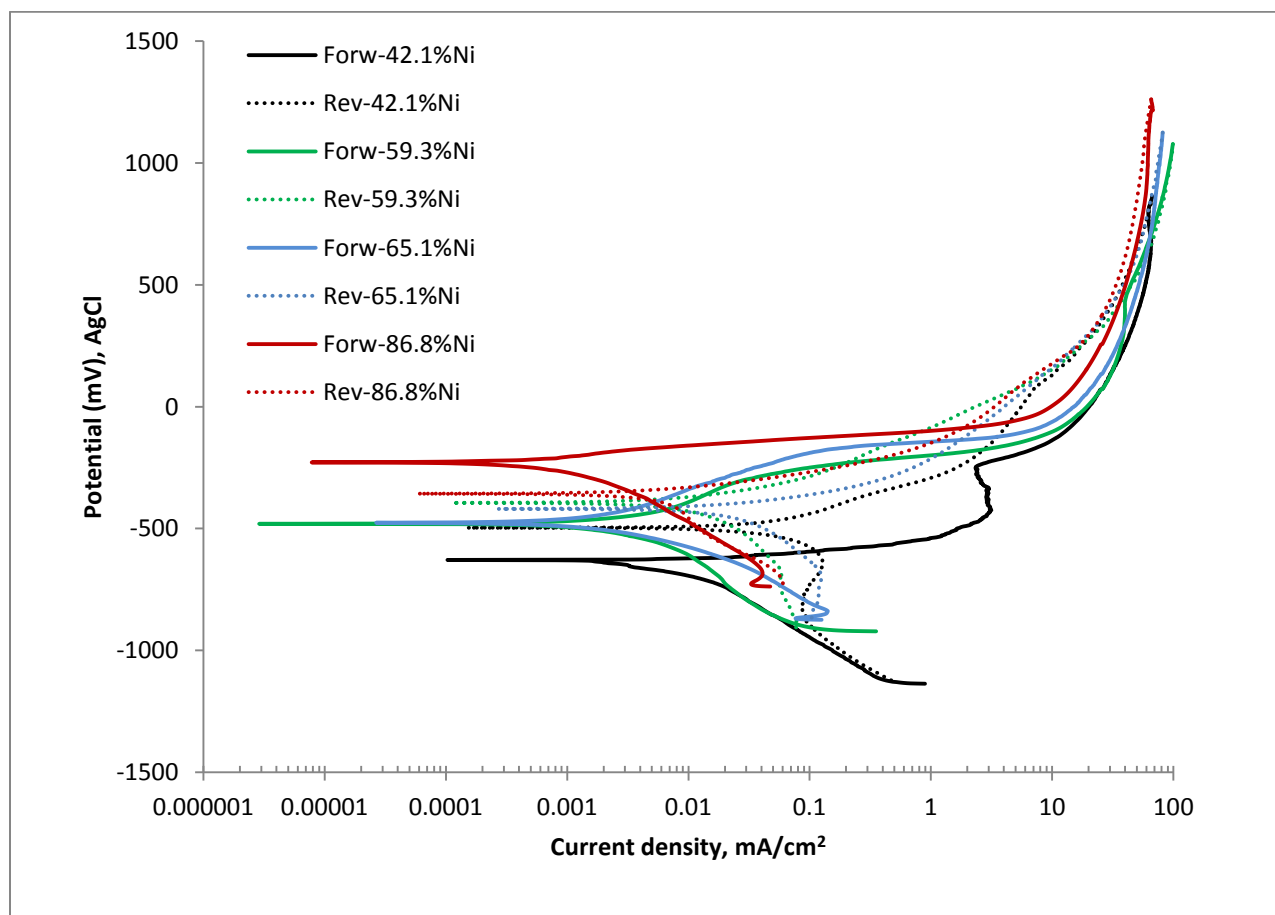
**C(E<sub>p</sub>).** Στην περιοχή αυτή παρατηρείται η σταθεροποίηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος σε μια ορισμένη τιμή  $i_p$  (passive current) για ένα εύρος δυναμικού. Η περιοχή αυτή δυναμικών ονομάζεται παθητική περιοχή.

**D(E<sub>br</sub>).** Στο σημείο D το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η αύξηση ορίζεται ως δυναμικό αποκοπής ή breakaway potential.

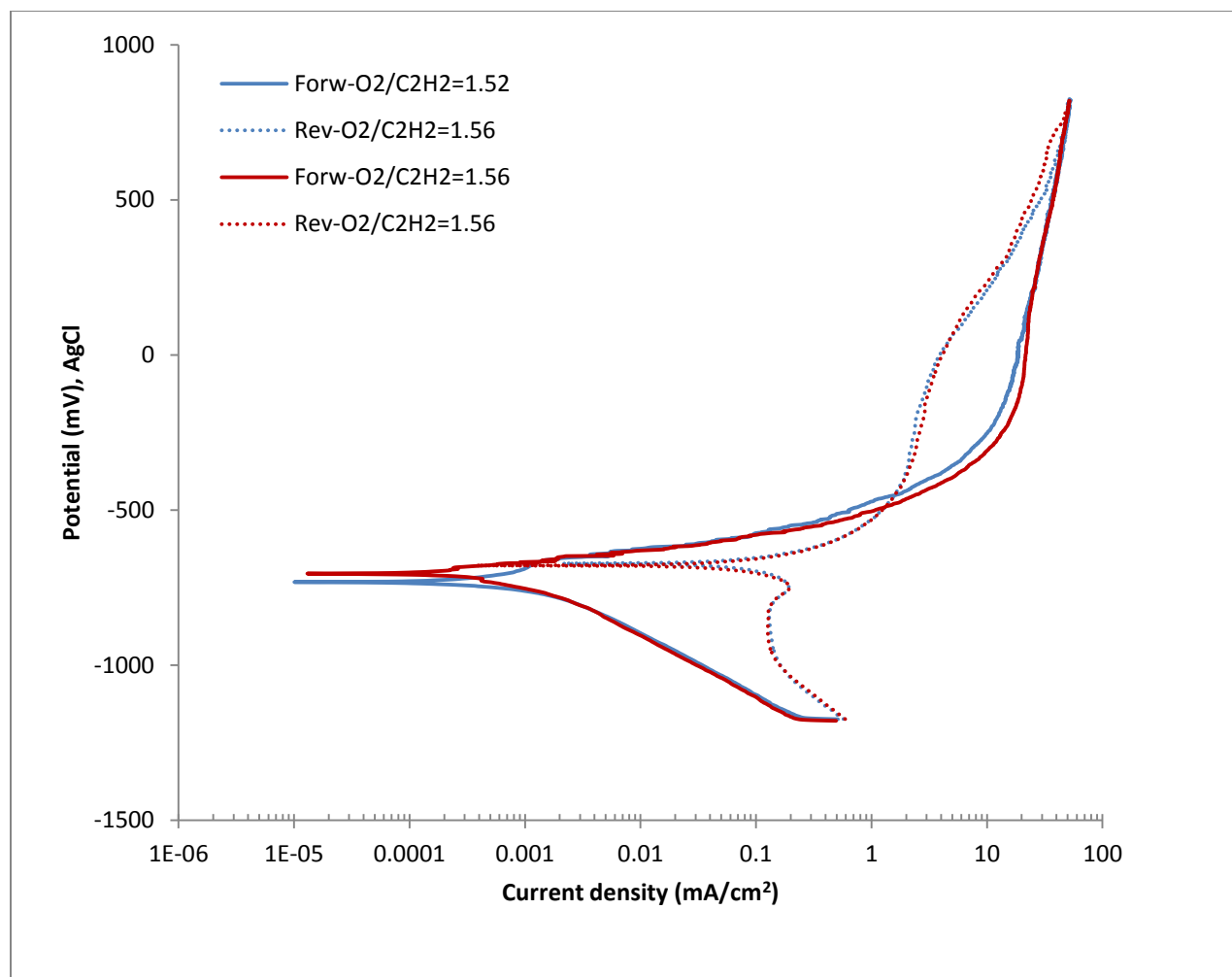
**E.** Το ρεύμα αυξάνει απότομα με αύξηση του δυναμικού. Ονομάζεται μεταπαθητική περιοχή ή transpassive περιοχή. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως διάβρωση οπών, και όχι γενικής διάβρωσης που παρατηρούνται στην περιοχή AB.

## Παράρτημα ΙΙ

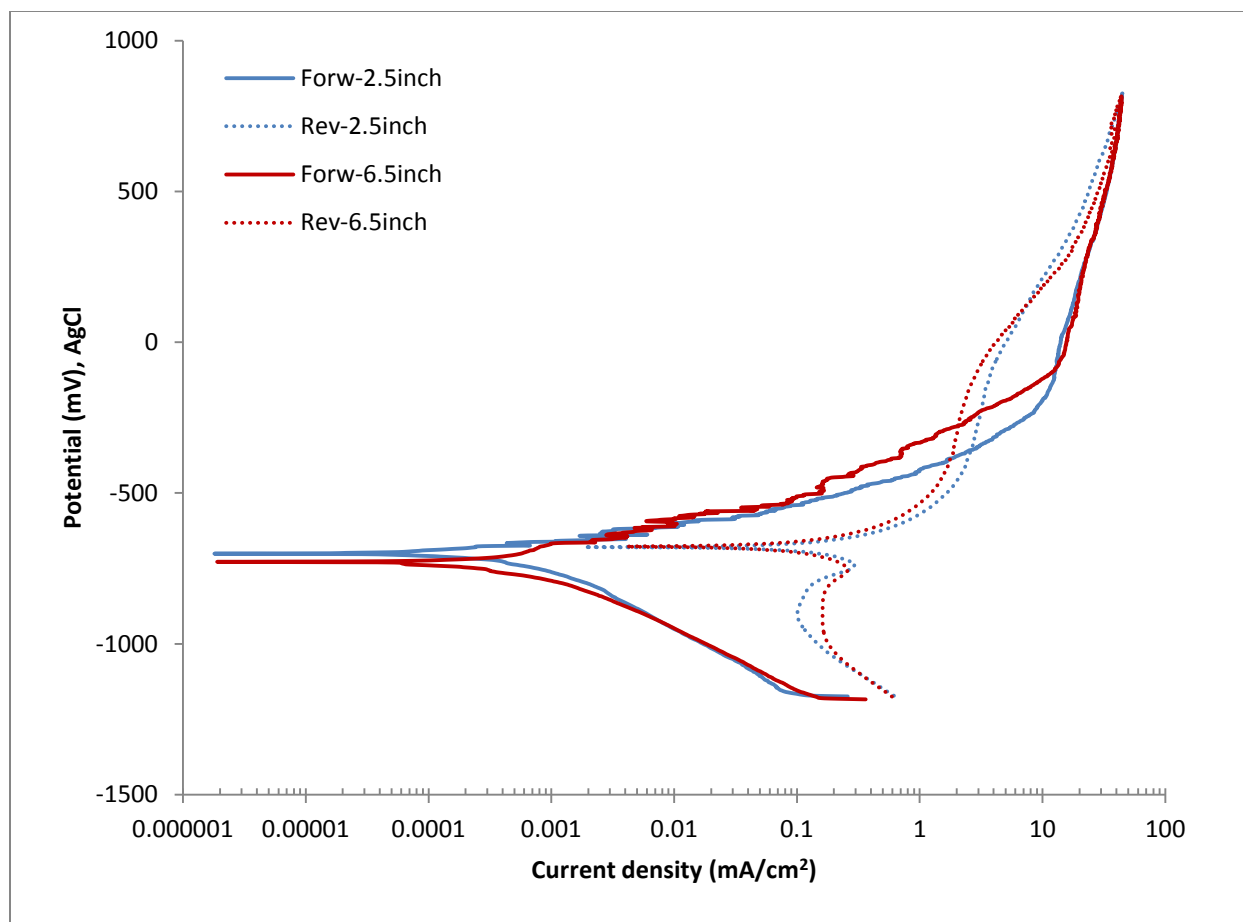
Μετά το πέρας των παρακάτω ποτενσιοδυναμικών πολώσεων η επικάλυψη ήταν σαθρή και απομακρύνθηκε κατά το ξέπλυμα του δείγματος με απεσταγμένο νερό. Επομένως είναι αδύνατη η μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών.



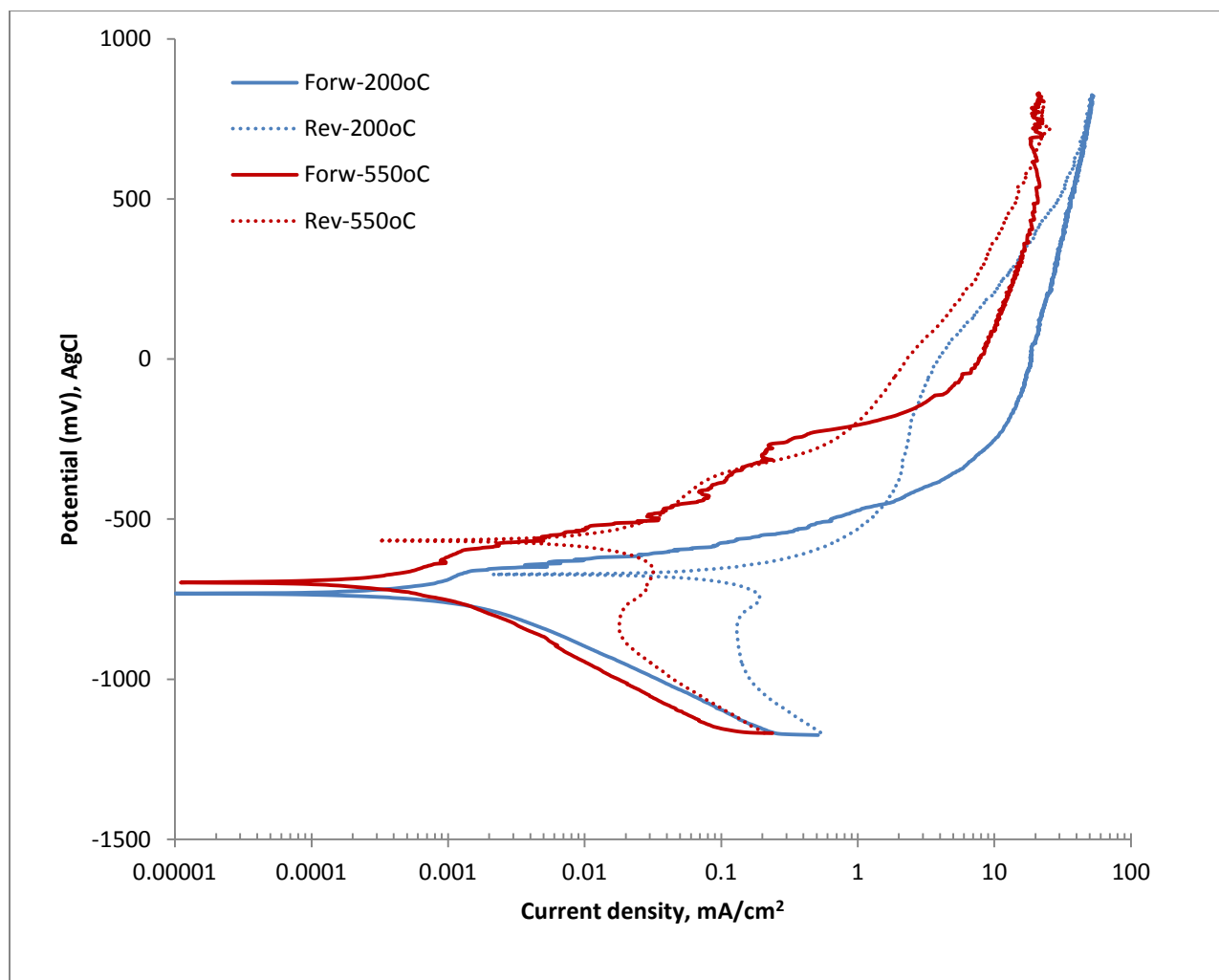
**Σχήμα Π.1.** Διαγράμματα πολώσεων ( $E_{rest} = -500, +1500\text{mV}$ ) με την μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni στο αρχικό μίγμα της πούδρας



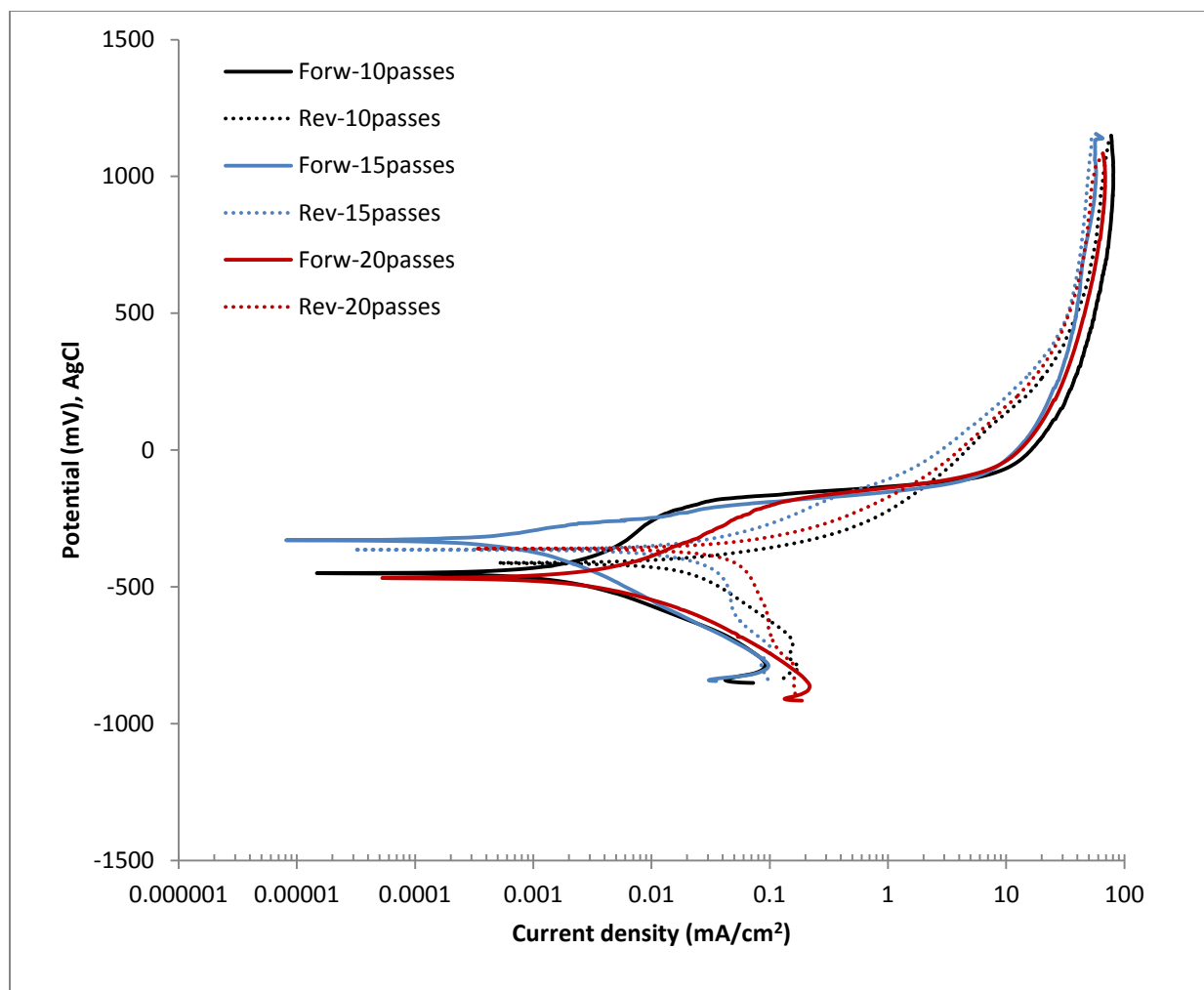
**Σχήμα Π.2.** Διαγράμματα πολώσεων ( $E_{rest} = -500, +1500\text{mV}$ ) με την μεταβολή του λόγου των αερίων  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ .



**Σχήμα Π.3.** Διαγράμματα πολώσεων ( $E_{\text{rest}} = -500, +1500 \text{ mV}$ ) με την μεταβολή της απόστασης ψεκασμού



**Σχήμα Π.4.** Διαγράμματα πολώσεων ( $E_{rest} = -500, +1500\text{mV}$ ) με την μεταβολή της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά τον ψεκασμό.



**Σχήμα Π.5.** Διαγράμματα πολώσεων ( $E_{rest} = -500, +1500\text{mV}$ ) με την μεταβολή της θερμικής επεξεργασίας των περασμάτων του όπλου





## Βιβλιογραφία - Αναφορές

1. G. K. Dey, R. Tewari, P. Roa, S. L. Wadekar, P. Mukhopadhyay, Precipitation hardening in nickel copper alloy monel K500. *Metall. Trans. A24*, 1993 2709–2719
2. Georg Frommeyer, Ralf Rablbauer, High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies, *steel research int.* 79 (2008) No. 7
3. Y. Terada, K. Ohkubo, K. Nakagawa, T. Mohri, T. Suzuki, Thermal conductivity of B2-type aluminides and titanides, *Intermetallics*, Volume 3, Issue 5, 1995, Pages 347–355
4. Noebe, R.D., Bowman, R.R. and Nathal, M.V., 1996, “The Physical and mechanical metallurgy of NiAl. Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds”, (Eds) Stoloff, N.S., Sikka, V.K., Chapman & Hall, New York, Chap. 7, pp. 212–296
5. H. J. Grabke, Oxidation of NiAl and FeAl, *Intermetallics*, 7 (1999), 1153-1158
6. R. Rablbauer, G. Frommeyer, F. Stein, Determination of the constitution of the quasi-binary eutectic NiAl-Re system by DTA and microstructural investigations, *Mater. Sci. Eng.*, A343 (2003), 301-307
7. Lahrman D F, Field R D, Darolia R, 1991, The effect of strain rate on the mechanical properties of single NiAl, in high temperature ordered intermetallic alloys IV. *Mater. Res. Symp. Proc.* 213-603
8. Field R D, Lahrman D F, Darolia R, 1991b, The effect of alloying on slip systems in {001} oriented NiAl single crystals. *Acta. Metall. Mater.* 39: 2961–2969
9. Pope D P, Ezz S S, Mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al and nickel-base alloys with high volume fraction of  $\gamma'$ . *Int. Met. Rev.*, 23, 1984, 136–167
10. Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V, Review of the physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *Int. Mater. Rev.*, 38, 1993, 193–232
11. Levit V I, Bul I A, Hu J, Kaufmann M J, High tensile elongation of  $\beta$ -NiAl single crystals at 293 K. *Scr. Mater.* 34, 1996, 1925–1930
12. Darolia R, Lahrman D, Field R, The effect of iron, gallium and molybdenum on the room temperature tensile ductility of NiAl. *Scr. Metall. Mater.*, 26, 1992, 1007–1012
13. G K DEY, Physical metallurgy of nickel aluminides, *Sadhana Vol.* 28, Parts 1 & 2, February/April 2003, pp. 247–262
14. Joseph R. Davis, Nickel, Cobalt and Their Alloys, *ASM Specialty Handbook*, ASM International, 2000, printed in USA
15. K. Ganesh Kumar, Sivarao, T. Joseph Sahaya Anand, A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni3Al) as an Alternative Automotive Body Material, *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol:* 11 No: 01, 2011
16. Hussey TS, Koczak MJ, Smith RW, Kalidindi SR, Synthesis of nickel aluminides by vacuum plasma spraying and exothermic in-situ reactions. *Mater Sci Eng*, 1997, A229, 137–146

17. A. Makino, Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process, *Progress in Energy and Combustion Science*, 27 (2001), p.1–74
18. Merzhanov A.G. , Borovinskaya I.P., A new class of combustion processes. *Combust. Sci. And Technol.*, 1975, v.10, N 5-6, p.195-201,
19. <http://www.ism.ac.ru/news/prospect.pdf>
20. A.G. Merzhanov, Combustion Processes that Synthesise Materials, *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 222-241
21. Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, Tanu Mimani, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 507–512
22. A.G. Merzhanov, Structural aspects of the flame propagation theory, *Pure & Appl. Chem.*, vol.62 (1990), No5, p. 861-875
23. A. P. Aldushin and S. G. Kasparyan, "Effect of heat loss on combustion wave stability", *Combustion Explosion and Shock Waves*, vol. 17, pp. 177-180, 1981
24. <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>
25. Arvind Varma, Jean-Pascal Lebrat, Combustion Synthesis of Advanced Materials, *Chemical Engineering Science*, 1992, vol 47, No . 9-11, pp. 2179-2194
26. N. I. Kidin, I. A. Filimonov, Self-Propagating High-Temperature Synthesis as a Means of Obtaining Composites Under Conditions of Joule Energy Dissipation, *Mechanics of Composite Materials*, November–December, 1990, Volume 26, Issue 6, pp 812-818
27. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "Self-propagating high-temperature synthesis in the chemistry and technology of refractory compounds," *Zh. Vsesoyuz. Khim. O-va im. D. I. Mendeleeva*, 24, No. 3, 223-227 (1979)
28. A. G. Merzhanov, "Theory of gasless combustion," Preprint Division Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR, Chernogolovka (1973)
29. I. A. Filimonov, "Effect of radiative heat transfer on the combustion wave propagation in a model of a heterogeneous system," *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol.34, no. 3, pp. 311-318, 1989
30. J. J. Moore and H. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters," *Progress in Materials Science*, vol. 39, pp. 243-273, 1995
31. A. G. Merzhanov, History and Recent Developments in SHS, *Ceramics International* 21 (1995) 371-379
32. Guanghua Liu, Jiangtao Li, Kexin Chen, Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 39 (2013) 90–102
33. Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 44–50
34. C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee, Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14 (2010) 53–68

35. Zuhair A. Munir, Umberto Anselmi-Tamburini, Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, *Materials Science Reports* 3 (1989) 277-365
36. G. Xanthopoulou, G. Vekinis, An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis *Advances in Environmental Research* 5 (2001) 117-128
37. Merzhanov A.G., Self-propagating high-temperature synthesis. In: *Fizicheskaya Khimia. Sovremennye Problemy (Physical Chemistry, Modern Problems)* /Ed. Ya.M. Kolotyrlkin. Moscow: Khimiya, 1983, p.5-45
38. B. Manley, J.B. Holt, Z.A. Munir, in: *Materials Science Research*, Vol. 16. Sintering and Heterogeneous Catalysis, eds. S.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent (Plenum Press, New York, 1984) p. 303
39. J.C. Toniolo, M.D.Lima, A.S.Takimi, C.P.Bergmann, Synthesis of alumina powder by the glycine-nitrate combustion process, *Materials Research Bulletin*, 40(2005), p.561-571.
40. John J. Moore, H. J. Feng, Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling, *Progress in Materials Science* Vol. 39, pp. 275-316. 1995
41. Tomohiro Akiyama, Hiromichi Isogai, Jun-Tohiro Yagi, Reaction rate of combustion synthesis of an intermetallic compound, *Powder Technology* 95 (1998 ) 175-181
42. Naiborodenko, Y. S., Itin, V. I., and Savitskii, K. V., Exothermic effects during sintering of a mixture of nickel and aluminium powders. *Sov. Phys. J.*, 11, 19, 1968
43. Naiborodenko, Y. S., Itin, V. I., and Savitskii, K. V., Reactions at phase boundaries and their effects on the sintering process-I. Exothermic effects in powder sintering. *Sov. Powd. Metall.*, 7, 562, 1970
44. Naiborodenko, Y. S., Lavrenchuk, G. V., and Filatov, V. M., Self-propagating high-temperature synthesis of aluminides. *Sov. Powd. Metall.*, 21, 909, 1982
45. Naiborodenko, Y. S., and Itin, V. I., Gasless combustion of mixtures of metal powders: I Mechanism and details. *Combust. Explos. Shock Waves*, 11, 293, 1975
46. Naiborodenko, Y. S., and Itin, V. I., Gasless combustion of mixtures of metal powders: II Effect of mixture composition on the combustion rate and the phase composition of the products. *Combust. Explos. Shock Waves*, 11, 626, 1975
47. Maslov V. M., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G., Problem of the mechanism of gasless combustion. *Combust. Explos. Shock Waves*, 12, 631, 1976
48. Maslov V. M., Borovinskaya I. P., Ziatdinov M. K., Combustion of the systems niobium-aluminium and niobium-germanium. *Combust. Explos. Shock Waves*, 15, 41, 1979
49. Itin V. I., Bratchikov A. D., and Postnikova L. N., Use of combustion and thermal explosion for the synthesis of intermetallic compounds and their alloys. *Sov. Powd. Metall.*, 19, 315, 1980

50. K. A. Philpot, Z. A. Munir and I.B. Holt, An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion. *J. Mater. Sci.*, 22,159, 1987
51. Lebrat, J.-P., Varma, A., Self-propagating high-temperature synthesis of Ni<sub>3</sub>Al. *Combust. Sci. Tech.*, 88,211, 1992
52. Lebrat, J.-P., Varma, A., and Miller, A. E., Combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al and Ni-Al-matrix composites, *Metall. Trans. A*, 23A, 69, 1992
53. Lebrat, J.-P., Varma, A., and McGinn, P. J., Mechanistic studies in combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al-matrix composites. *J. Mater. Res.*, 9, 1184, 1994
54. Rogachev, A. S., Varma, A., and Merzhanov, A. G., The mechanism of self-propagating hightemperature synthesis of nickel aluminides, Part I: Formation of the product microstructure in a combustion wave. *Int. J. SHS*, 2,25, 1993
55. Wenning, L. A., Lebrat, J.-P., and Varma, A., Some observations on unstable self-propagating hightemperature synthesis of nickel aluminides. *J. Mater. Syn. Proc.*, 2, 125, 1994
56. Alman, D. E., Reaction synthesis of Ni-36.8 wt% Al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 13,483, 1994
57. Kuroki, H., and Yamaguchi, K., Combustion synthesis of TiAl intermetallic compounds and dimensional changes of mixed powder compacts during sintering. *Proceedings of the First US Japanese Workshop on Combustion Synthesis*, Tokyo, Japan, 23, 1990
58. Kaieda, Y., Nakamura, M., Otaguchi, M., and Oguro, N., Combustion synthesis of TiAl intermetallic compounds, *Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis*, Tokyo, Japan, 207, 1990
59. Ho-Yi, L., Hong-Yu, Y., Shu-Xia, M., and Sheng, Y., Combustion synthesis of titanium aluminides, *Int. J. SHS*, 1,447, 1992
60. Lee, W.-C., Hsu, K. C., and Chung, S.-L., Combustion synthesis of Ti-Al intermetallic materials, *Int. J. SHS*, 4,95, 1995
61. Hahn, Y.-D., and Song, I.-H., Microstructural characteristics of titanium aluminides synthesized by using the wave propagation mode. *Int. J. SHS*, 4,293, 1995
62. O. Ozdemir, S. Zeytin, C. Bindal, A study on NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis, *Vacuum* 84 (2010) 430–437
63. C. Curfs, X. Turrillas, G.B.M. Vaughan, A.E. Terry, A. Kvick, M.A. Rodríguez, Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study, *Intermetallics* 15 (2007) 1163e1171
64. Hong-zhi CUI, Na WEI, Liang-liang ZENG, Xiao-bin WANG, Hua-jie TANG, Microstructure and formation mechanism of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compounds fabricated by reaction synthesis, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1639\_1645
65. X. Zhu, T. Zhang, D. Marchant, V. Morris, The structure and properties of NiAl formed by SHS using induction heating, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 1251–1260

66. A. Biswas, S.K. Roy, Comparison between the microstructural evolutions of two modes of SHS of NiAl: key to a common reaction mechanism, *Acta Materialia* 52 (2004) 257–270
67. Atsushi Makino, D. Ichikawa, A. Matsumoto, T. Kanda, T. Watanabe, Spontaneous ignition temperature for the compacted mixture of Ni–Al system: Experiment, theory, and comparisons, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 2197–2204
68. A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Nepapushev, A.S. Mukasyan, Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 600–605
69. Lu Y, Hirohashi M. Thermal behavior during combustion synthesis on intermetallic compound of Ni–Al system, *Journal of Materials Science Letters* 1999, 18, 395–398
70. Biswas A, Roy SK, Gurumurthy KR, Prabhu N, Banerjee S. A, Study of self propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode. *Acta Materialia* 2002, 50, 757–773
71. Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Arvind Varma, Mechanisms of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3357–3367
72. Bhaumik SK, Divakar C, Rangaraj L, Singh AK. Reaction sintering of NiAl and TiB<sub>2</sub>-NiAl composites under pressure. *Materials Science and Engineering, A*, 1998, 257, 341–348
73. Alman DE. Reactive sintering, powder Metal Tech. and Application. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 516–521
74. Seung-Hurn Lee, Jong-Hyun Lee, Yong-Ho Lee, Dong Hyuk Shin, Yong-Seog Kim, Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics, *Materials Science and Engineering A* 281 (2000) 275–285
75. Ping Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, Adiabatic temperature of combustion synthesis of Al-Ni systems, *Materials Science and Engineering A* 357 (2003) 248–257
76. C. Zanutti, P. Giuliani, F. Maglia, Combustion synthesis of Co–Al and Ni–Al systems under reduced gravity, *Intermetallics* 14 (2006) 213–219
77. O. Ozdemir, S. Zeytin, C. Bindal, Characterization of two-phase nickel aluminides produced by pressure-assisted combustion synthesis, *Vacuum* 82, 2008, 311–315
78. O. Ozdemir, S. Zeytin, C. Bindal, Tribological properties of Ni<sub>3</sub>Al produced by pressure-assisted volume combustion synthesis, *Tribology International* 53 (2012) 22–27
79. O. Ozdemir, S. Zeytin, C. Bindal, Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted volume combustion synthesis, *Wear* 265 (2008) 979–985
80. C.L. Yeh, W.Y. Sung, Combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound in self-propagating mode, *Journal of Alloys and Compounds* 384 (2004) 181–191

81. S.O. Moussa, A. Sherif El-Gizawy, M. Samy El-Shall, Reactive processing of nanostructured nickel aluminide intermetallics starting from elemental nanopowders, *Intermetallics* 15 (2007) 1057-1065
82. A. Hibino, S. Matsuoka, M. Kiuchi, Synthesis and sintering of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound by combustion synthesis process, *Journal of Materials Processing Technology*, 112 (2001) 127-135
83. L.Y. Sheng, W. Zhang, J.T. Guo, Z.S. Wang, V.E. Ovcharenko, L.Z. Zhou, H.Q. Ye, Microstructure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion, *Intermetallics* 17 (2009) 572–577
84. C.L. Yeh, W.Y. Sung, Combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al by SHS with boron additions, *Journal of Alloys and Compounds* 390 (2005) 74–81
85. J.T. Guo, L.Y. Sheng, Y. Xie, Z.X. Zhang, V.E. Ovcharenko, H.Q. Ye, Microstructure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al-1B alloys fabricated by SHS/HE, *Intermetallics* 19 (2011) 137-142
86. Tetsuro Kimata, Keisuke Uenishi, Akira Ikenaga, Kojiro F. Kobayashi, Enhanced densification of combustion synthesized Ni–Al intermetallic compound by Si addition, *Intermetallics* 11 (2003) 947–952
87. L. Thiers, A. S. Mukasyan, and A. Varma, Thermal Explosion in Ni-Al System: Influence of Reaction Medium Microstructure, *COMBUSTION AND FLAME* 131:198–209 (2002)
88. Zhu HX, Abbaschian R, Reactive processing of nickel–aluminide intermetallic compound, *J Mater Sci* 2003, 38, 3861–3870
89. Bradford SA. Fundamentals of Corrosion in Gases. ASM Handbook, Corrosion, vol. 13, 1988. 61–76
90. Smialek JL, Advances in the oxidation resistance of high-temperature turbine materials, *Surface and Interface Analyses*, 2001, 31, 582–592
91. Cao G, Geng L, Zheng Z, Naka M., The oxidation of nanocrystalline Ni<sub>3</sub>Al fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Intermetallics* 2007, 15, 1672–1677
92. H.X. Dong, Y. Jiang, Y.H. He, M. Song, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, C.T. Liu, P.K. Liaw, Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 907–913
93. R.M. Marin-Ayral, M.C. Dumez, J.C. Tedenac, Influence of high gas pressure on combustion synthesis of the solid–solid reaction of NiAl compound, *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 233–243
94. Yuri Kopit, The ability of systems based on Ni, Al and Ti to be synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), *Intermetallics* 9 (2001) 387–393
95. Mohamed Andasmas, Thierry Chauveau, Nicolas Fagnon, Dominique Vrel, Synthesis of NiAl intermetallics from cold-extruded samples, *Intermetallics* 32 (2013) 137-144

96. Han-Young Lee, Jung-Kyun Roe, Akira Ikenaga, Sliding wear properties for Ni–Al based intermetallic compound layer coated on ductile cast iron by combustion synthesis, *Wear* 260 (2006) 83–89
97. Peiqing La, Mingwu Bai, Qunji Xue, Weimin Liu, A study of Ni<sub>3</sub>Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route, *Surface and Coatings Technology* 113 (1999) 44–51
98. C. Sierra, A.J. Vazquez, NiAl coating on carbon steel with an intermediate Ni gradient layer, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4383 – 4388
99. C. Sanchez Bautista, A. Ferriere, G.P. Rodriguez, M. Lopez-Almodovar, A. Barba, C. Sierra, A.J. Vazquez, NiAl intermetallic coatings elaborated by a solar assisted SHS process, *Intermetallics* 14 (2006) 1270-1275
100. R.W. Rice, W.J. McDonough, Intrinsic Volume Changes of Self-propagating Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985), C-122
101. G.P. Cammarota, A. Casagrande, G. Poli, P. Veronesi, Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Effect of annealing on microstructural and mechanical properties, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1429–1437
102. I. Boromei, A. Casagrande, F. Tarterini, G. Poli, P. Veronesi, R. Rosa, Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Oxidation behaviour in the 750–900 °C range, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1793–1799
103. Roberto Rosa, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Giorgio Poli, Angelo Casagrande, Single step combustion synthesis of  $\beta$ -NiAl-coated  $\gamma$ -TiAl by microwave ignition and subsequent annealing, *Surface & Coatings Technology* 232 (2013) 666–673
104. Seong-Cheol Jang, Byung Yong Lee, Suk Woo Nam, Hyung Chul Ham, Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Seong-Geun Oh, New method for low temperature fabrication of Ni-Al alloy powder for molten carbonate fuel cell applications, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 12259-12265
105. A.M. Baghdasaryan, M.A. Hobosyan, H.L. Khachatryan, O.M. Niazryan, S.L. Kharatyan, L.H. Sloyan, Y.G. Grigoryan, The role of chemical activation on the combustion and phase formation laws in the Ni–Al-promoter system, *Chemical Engineering Journal* 188 (2012) 210– 215
106. Y.M. Zhou, F.L. Zhang, C.Y. Wang, Effect of Ni–Al SHS reaction on diamond grit for fabrication of diamond tool material, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 416–423
107. F.L. Zhang, Z.F. Yang, Y.M. Zhou, C.Y. Wang, H.P. Huang, Fabrication of grinding tool material by the SHS of Ni–Al/diamond/dilute, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011) 344–350
108. H. Erdem C, Amurlu, Filippo Maglia, Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB<sub>2</sub> or TiB<sub>2</sub> reinforced Ni–Al composite powder, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 721–725

109. Ali Akbar Shokati, Nader Parvin, Mohammad Shokati, Combustion synthesis of NiAl matrix composite powder reinforced by TiB<sub>2</sub> and TiN particulates from Ni–Al–Ti–BN reaction system, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 637–643
110. X. Zhu, T. Zhang, D. Marchant, V. Morris, Combustion synthesis of TiC–NiAl composite by induction heating, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 2781–2790
111. K. Morsi, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, *Materials Science and Engineering A* 299 (2001) 1–15
112. Lech Pawlowski, ‘The science and engineering of thermal spray coatings’, John Wiley and sons, 1995
113. ASM International, ‘Handbook of thermal spray technology’, ASM Thermal Spray Technology, 2004
114. [http://www.ofic.co.jp/en/r\\_and\\_d/thermalspraying/pdf/flame\\_spraying.pdf](http://www.ofic.co.jp/en/r_and_d/thermalspraying/pdf/flame_spraying.pdf)
115. [http://www.ofic.co.jp/en/r\\_and\\_d/thermalspraying/](http://www.ofic.co.jp/en/r_and_d/thermalspraying/)
116. Metals, ceramics, polymers, composites – Engineer’s resource’, [www.azom.com](http://www.azom.com), 2002
117. [www.gordonengland.co.uk](http://www.gordonengland.co.uk)
118. Y.N. Wu, P.L. Ke, Q.M. Wang, C. Sun, F.H. Wang, High temperature properties of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying, *Corrosion Science* 46 (2004) 2925–2935
119. R. McPherson and P. Cheang, Microstructural Analysis of Ni–Al Plasma Sprayed Coatings, *Proceedings of Twelfth International Thermal Spray Conference*, London, The Welding Institute, P17,1-10, 1989
120. K.A. Khor and N.L. Loh, Hot Isostatic Pressing of Plasma Sprayed Ni–Base Alloys, *Journal of Thermal Spray Technology*, V. 3, No. 1, 57-62, 1994
121. J. Svantesson and J. Wigren, A Study of Ni–5wt.N Al Coatings Produced from Different Feedstock Powder, *Journal of Thermal Spray Technology*, V. 1, No. 1, 65-69, 1992
122. S. Sampath, H. Herman and S. Rangaswamy, Ni–Al Re-evaluated, *Thermal Spray-Advances in Coating Technology*, National Thermal Spray Conference, Orlando, D.L. Houck (ed.), ASM International, 47-53, 1987
123. A. Geibel, L. Froyen, L. Delaey and K.U. Leuven, Plasma Spray Forming: An Alternate Route for Manufacturing Free-Standing Components, *Journal of Thermal Spray Technology*, V. 5, No. 4, 19-429, 1996
124. S. Kozerski, The Oxide Reduction in the Plasma Sprayed Ni–Al Layers, *Advances in Thermal Spraying*, Eleventh International Thermal Spray Conference, Montreal, Pergamon Press, 845 -8 5 2, 1986
125. C.T. Liu, C.L. White and J.A. Horton, Effect of Boron on Grain Boundaries in Ni–Al, *Acta Metallurgica*, v. 33, No. 2, 213-229, 1985
126. S. Zhu, Q. Bi, M. Niu, J. Yang, W. Liu, Tribological behavior of NiAl matrix composites with addition of oxides at high temperatures, *Wear* 274–275 (2012) 423–434



127. Y. Wang, W. Chen, Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 18–28
128. Y. Wang, W. Chen, L. Wang, Micro-indentation and erosion properties of thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, *Wear* 254 (2003) 350–355
129. Y. Wang, Y. Yang, M.F. Yan, Microstructures, hardness and erosion behavior of thermal sprayed and heat treated NiAl coatings with different ceria, *Wear* 263 (2007) 371–378
130. Y. Wang, Z. Wang, Y. Yang, W. Chen, The effects of ceria on the mechanical properties and thermal shock resistance of thermal sprayed NiAl intermetallic coatings, *Intermetallics* 16 (2008) 682–688
131. Buqian Wang, Seong W. Lee, Erosion–corrosion behaviour of HVOF NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic-ceramic coating, *Wear* 239, 2000, 83–90
132. B. Movahedi, Microstructural evolutions of nickel-aluminide nanocomposites during powder synthesis and thermal spray processes, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 871–878
133. B. Movahedi, Fracture toughness and wear behavior of NiAl-based nanocomposite HVOF coatings, *Surface & Coatings Technology* 235 (2013) 212–219
134. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T.D. Xiao, P.R. Strutt, The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 1–8
135. A. Mashreghi, M.M. Moshksar, Annealing behavior of mechanically alloyed nanocrystalline NiAl intermetallic under oxidizing and non-oxidizing conditions, *J. Alloys Comp.* 484 (2009) 957–960
136. M.H. Enayati, F. Karimzadeh, S.Z. Anvari, Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, *J. Mater. Process. Technol.* 200 (2008) 312–315
137. J. Joardar, S.K. Pabi, B.S. Murty, Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, *J. Alloys Comp.* 429 (2007) 204–210
138. Y. Yu, J. Zhou, J. Chen, H. Zhou, C. Guo, L. Wang, L. Yang, Preparation microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings, *Wear* 274–275 (2012) 298–305
139. S. Deshpande, S. Sampath, H. Zhang, Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings –case study for Ni–Al, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5395–5406
140. J.A. Hearley, J.A. Little, A.J. Sturgeon, The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 210–218
141. J.A. Hearley, J.A. Little, A.J. Sturgeon, The erosion behavior of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying, *Wear* 233 (1999) 328–333
142. W. Hu, M. Li, M. Fukumoto, Preparation and properties of HVOF NiAl nanostructured coatings, *Mater. Sci. Eng. A* 478 (2008) 1–8

143. M.H. Enayati, F. Karimzadeh, M. Tavoosi, B. Movahedi, A. Tahvilian, Nanocrystalline NiAl coating prepared by HVOF thermal spraying, *J.Therm.Spray Technol.* 20 (2011) 440–446
144. Qiang Zhang, Chang-Jiu Li, Xiu-Ru Wang, Zhi-Liang Ren, Cheng-Xin Li, and Guan-Jun Yang, Formation of NiAl Intermetallic Compound by Cold Spraying of Ball-Milled Ni/Al Alloy Powder Through Postannealing Treatment, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 17(5-6) Mid-December 2008, 715-720
145. S.C. Deevi, V.K. Sikka, C.J. Swindeman, and R.D. Seals, Reactive Spraying of Nickel-Aluminide Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 6(3) September 1997, 335-344
146. Timothy S. Hussey, Michael J. Koczak, Ronald W. Smith, Surya R. Kalidindi, Synthesis of nickel aluminides by vacuum plasma spraying and exothermic in-situ reactions, *Materials Science and Engineering A229* (1997) 137-146
147. Yin, Z.J.& Tao, S.Y.& Zhou, X.M.& Ding, C.X., "Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al composite coatings deposited by plasma spraying", *Appl Surf Sci*, vol. 254, 6, 2008, p.1636-1643
148. Lin Zhu, Jining He, Dianran Yan, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, Xiangzhi Li, Hanlin Liao, Atmospheric reactive plasma sprayed Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite coating and its property evaluation, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10282– 10288
149. Lei Wang, Dianran Yan, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, Xueguang Chen, Nanostructured ceramic composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders, *Ceramics International* 39 (2013) 2437–2442
150. Yong Yang, Dianran Yan, Yanchun Dong, Lei Wang, Xueguang Chen, Jianxin Zhang, Jining He, Xiangzhi Li, In situ nanostructured ceramic matrix composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) L90–L94
151. Lei Wang, Dianran Yan, Yong Yang, Yanchun Dong, Xueguang Chen, Jianxin Zhang, Structure and properties of nanostructured ceramic matrix composite coatings prepared in-situ by reactive plasma spraying micro-sized Al–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, *Ceramics International* 40(2014)6481–6486
152. W.R. Feng, D.R. Yan, J.N. He, X.Z. Li, Y.C. Dong, Reactive plasma sprayed TiN coating and its tribological properties, *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005), 204–213
153. Lisong Xiao, Dianran Yan, Jining He, Lin Zhu, Yanchun Dong, Jianxin Zhang, Xiangzhi Li, Nanostructured TiN coating prepared by reactive plasma spraying in atmosphere, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7535–7539
154. Radu Alexandru Rosu, Viorel-Aurel Serban, Alexandra Ioana Bucur, Utu Dragos, Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3871– 3876
155. M. Yamada, Y. Kouzaki, T. Yasui and M. Fukumoto, Fabrication of iron nitride coatings by reactive RF plasma spraying, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 1745–1751 (2006)

156. Binglin Zou, Shunyan Tao, Wenzhi Huang, Zuhair S. Khan, Xizhi Fan, Lijian Gu, Ying Wang, Jiaying Xu, Xiaolong Cai, Hongmei Ma, Xueqiang Cao, Synthesis and characterization of in situ TiC–TiB<sub>2</sub> composite coatings by reactive plasma spraying on a magnesium alloy, *Applied Surface Science* 264 (2013) 879– 885
157. C. Tekmen, Y. Tsunekawa, M. Okumiya, In-situ TiB<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed composite coatings by atmospheric plasma spraying: Influence of process parameters and in-flight particle characteristics, *Surf. Coat. Technol*, 203, (2009) 1649–1658
158. S.S. Buta and S. Prakash, Evaluation of the Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Ni<sub>3</sub>Al Coatings on Steel in Oxidation and Molten Salt Environments at 900 C°, *Surface and Coatings Technology*(2003), Vol.166, pp.89-100
159. C. Leyens, B.A. Pint, and I.G.Wright, Effect of Composition on the Oxidation and Hot Corrosion Resistance of Ni Al Doped with Precious Metals, *Surface and Coating Technology*, Vol.133-134, pp.15-22(2000)
160. Maragoudakis, N.E., Tsipa, S.D., Stergioudis, G., Omar, H., Tsipas, D.N.Boro-aluminide coatings for protection against high temperature steam oxidation(2003) *Journal of Corrosion Science and Engineering* Vol 6,7
161. C. Houngrinou, S. Chevalier, J.P. Larpin, Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals, *Appl. Surf. Sci.*, 236, 256-269 (2004)
162. J. Colín, S. Serna, B. Campillo, O. Florez and J.G. González-Rodríguez, Corrosion Performance of a Rapidly Solidified NiAl Intermetallic Macroalloyed with Fe in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 947 – 957
163. Min Qiao, Chungen Zhou, Hot corrosion behavior of Co modified NiAl coating on nickel base superalloys, *Corrosion Science* 63 (2012) 239–245
164. A. Albitzer, M.A. Espinosa-Medina, M. Casales and J.G. Gonzalez-Rodriguez, Corrosion performance of NiAl intermetallic with Mo, Ga and Fe in neutral and alkaline media, *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 1141–1145, 2004
165. [http://www.aksteel.com/pdf/markets\\_products/stainless/austenitic/304\\_304L\\_Data\\_Sheet.pdf](http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304L_Data_Sheet.pdf)
166. L. G. Taylor and D. A. Ryder, The fatigue and fracture toughness of laminated composites based on 7075-T6 aluminium alloy, *Composites* 7 (1976), no. 1, 27-33
167. J. K. Park, Influence of retrogression and reaging treatments on the strength and stress corrosion resistance of aluminium alloy 7075-T6, *Materials Science and Engineering: A* 103 (1988), no. 2, 223-231
168. [www.sweco.com/pdf/ScreenTable.pdf](http://www.sweco.com/pdf/ScreenTable.pdf)
169. W. A. Gonzalez-Hermosilla, D. Chicot, J. Lesage, J. G. La Barbera-Sosa, I. C. Gruescu, M. H. Staia and E. S. Puchi-Cabrera, Effect of substrate roughness on the fatigue behavior of a SAE 1045 steel coated with a WC-10Co-4Cr cermet, deposited by HVOF thermal spray, *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010), no. 24-25, 6551-6561
170. <http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Coating-Equipment/Thermal-Spray/Spray-Guns/Combustion-Powder-Guns/5P-II>

171. Christie M. Hassan, Nikolaos A. Peppas, Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Convectional Crosslinking or by Freezing/Twaing Methods, *Advances in Polymer Science*, vol.153, p. 37-65
172. Nikita Acharya, Bushra Fatima, Sunil Singh Chouhan and Sankar P. Sanyal, First Principles Study on Structural, Electronic, Elastic and Thermal Properties of Equiatomic MTi (M = Fe, Co, Ni), *Chemistry and Materials Research*, www.iiste.org , ISSN 2224-3224 (Print) ISSN 2225- 0956 (Online), Vol.3 No.8, 2013
173. ASTM, G5-94 (reapproved 1999), ASTM, vol. G 61-86, G 61-86 (reapproved 1998), ASTM, G71-81 (reapproved 1998)
174. M. Stern and A. L. Geary, *Electrochemical polarization*, Journal of The Electrochemical Society 104 (1957), no. 1, 56-63
175. G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvardi and T. Manfredini, Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement, *Corrosion Science* 48 (2006), no. 11, 3375-3397
176. A. Lekatou, D. Sioulas, A.E. Karantzalis, D. Grimanelis, A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC-Co powders HVOF-sprayed on Al7075, *Surface and Coatings Technology*, Volume 276, 25 August 2015, Pages 539–556
177. <http://terpconnect.umd.edu/~choi/MSDS/J.T.Baker/POLYVINYL%20ALCOHOL.htm>
178. P. Mossino, Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis *Ceramics International* 30 (2004) 311–332
179. R. Maric, K.'N. Ishihara, P. H. Shingu, Structural changes during low energy ball milling in the Al-Ni system, *Journal of Materials Science*, letter 15(1996), p. 1180-1183
180. Ping Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl, *Materials Science and Engineering A* 329-331 (2002) 57–68
181. Hee Y. Kim, Dong S. Chung, Soon H. Hong, Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites, *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 376–384
182. Rog G., Borchardt G., Wellen M., Lose W. J., Determination of the activities in the (Ni + Al) alloys in the temperature range 870 K to 920 K by a solid-state galvanic cell using a CaF<sub>2</sub> electrolyte, *Chem. Thermodyn.* 2003, 35, 261–268
183. G. Rog, A. Kozłowska-Rog , G. Borchardt , L. Dorrer, W. Loser, Determination of the standard Gibbs free energy of the intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al in the temperature range (820 to 920) K by a solid-state galvanic cell method, *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 97–100
184. S. Dong, P. Hou, H. Yang, G. Zou, Synthesis of Intermetallic NiAl by SHS reaction using coarse-grained nickel and ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion, *Intermetallics*, 10 (2002), 217-223
185. D. Zois, A. Lekatou, M. Vardavoulas, I. Panagiotopoulos, A. Vazdirvanidis, “Microstructural and mechanical property investigation of nanostructured and convectional

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by plasma spraying”, J. Thermal Spray Technology, 2008, 17(5-6), 887-894
186. [http://www.ofic.co.jp/en/r\\_and\\_d/thermalspraying/](http://www.ofic.co.jp/en/r_and_d/thermalspraying/)
  187. H.X. Dong, Y. Jiang, Y.H. He, M. Song, J. Zou, N.P. Xu, B.Y. Huang, C.T. Liu, P.K. Liaw, Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 907–913
  188. P.F. Pohil, A.F. Belyev, U.V.Frolov, V.S. Logachev, A.I. Korotkov, Combustion of metal powders in active medium, Published by Nauka, Moskow, 1972
  189. R.J. Fruehan, Y. Li, and G. Carkin, Mechanism and Rate of Reaction of Al<sub>2</sub>O, Al, and CO Vapors with Carbon, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 35B, August 2004, 617-623
  190. [http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208\\_08.pdf](http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_08.pdf)
  191. J.M. Leeds, "A Survey of the Porosity in Gold and Other Precious Metal Electrodeposits", Trans. Inst. of Metal Finishing, 47, 222 (1969)
  192. R.C. Sanwald, "The Characteristics of Small Gas Filled Voids in Electrodeposited Gold", Metallography, 4, 503 (1971)
  193. Hong-zhi CUI, Na WEI, Liang-liang ZENG, Xiao-bin WANG, Hua-jie TANG, Microstructure and formation mechanism of Ni–Al intermetallic compounds fabricated by reaction synthesis, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 1639–1645
  194. C. Curfs, X. Turrillas, G.B.M. Vaughan, A.E. Terry, A. Kvik, M.A. Rodríguez, Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study, Intermetallics 15 (2007) 1163-1171
  195. A. Marinou, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Lekatou, M. Vardavoulias, NiAl Composite Coatings by SHS-Activated Flame Spraying, European Workshop New Approaches to High Temperature Coatings, 15-17 October 2012, Lanzarote, Spain
  196. M.M. Javadi, H. Edris, M. Salehi, Plasma Sprayed NiAl Intermetallic Coating Produced with Mechanically Alloyed Powder, J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27(9), 816-820
  197. Tetsuro Kimata, Keisuke Uenishi, Akira Ikenaga, Kojiro F. Kobayashi, Enhanced densification of combustion synthesized Ni–Al intermetallic compound by Si addition, Intermetallics 11 (2003) 947–952
  198. Chemistry of Flame, G. Ksandopoulo, 1980, Moscow Chemistry, 256 pages
  199. [http://www.aga.com/international/web/lg/aga/like35agacom.nsf/repositorybyalias/broch\\_acetylene\\_uk/\\$file/AGA%20Acetylene%20Brochure%20UK.pdf](http://www.aga.com/international/web/lg/aga/like35agacom.nsf/repositorybyalias/broch_acetylene_uk/$file/AGA%20Acetylene%20Brochure%20UK.pdf)
  200. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9712/Kattner-9712.html>
  201. V.Y. Itin, U.S. Naiborodenco, High Temperature Synthesis Intermetallic Compounds, Tomsk University, Tomsk, 1989, pp. 1-212
  202. Muhammad Naveed, Aleksei Obrosof, Sabine Weiß, Investigation of the Wear Resistance Properties of Cr/CrN Multilayer Coatings against Sand Erosion, Conference Papers in Science, Volume 2015 (2015), Article ID 873543, 9 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/873543>

203. J.A. Hearley, J.A. Little, A.J. Sturgeon, The erosion behaviour of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying, *Wear* 233-235 (1999) 328-333
204. T. Christman, P. G. Shjzwmon, Erosion of a Strong Aluminum Alloy, *Wear*, 52 (1979) 57 – 70
205. Y. Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades*, ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, Copyright 2002, Printed in the USA
206. <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>
207. Buqian Wang, Seong W. Lee, Erosion–corrosion behaviour of HVOF NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic-ceramic coating, *Wear*, Volume 239, Issue 1, April 2000, Pages 83–90
208. J. Salik, D. Buckley, W. A. Brainard, The Effect of Mechanical Surface and Heat Treatments on the Erosion Resistance of 6061 Aluminum Alloy, *Wear*, 65 (1981) 351 – 358
209. A.P. Harsha, Deepak Kumar Bhaskar, Solid particle erosion behaviour of ferrous and non-ferrous materials and correlation of erosion data with erosion models, *Materials and Design* 29 (2008) 1745–1754
210. A. Lekatou, D. Zois, A. E. Karantzalis and D. Grimanelis, Electrochemical behaviour of cermet coatings with a bond coat on Al7075: Pseudopassivity, localized corrosion and galvanic effect considerations in a saline environment, *Corrosion Science* 52 (2010), no. 8, 2616-2635
211. K.V. Rybalka, L.A. Betetaeva, N.G. Bulkan'ko, A.D. Davydov, Electrochemical behavior and the rate of general corrosion of NiAl intermetallic compound in the unbuffered sodium chloride solutions, *Corrosion Science*, 53, 2011, 630-636
212. J. E. Cho, S. Y. Hwang and K. Y. Kim, Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), no. 8, 2653-2662
213. J. Panek, B. Bierska-Piech\*, M. Karolus, The corrosion resistance of zinc-nickel composite coatings, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol.5, i.2, 2011
214. [http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE\\_%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%81%CE%AC\\_%CF%84%CF%89%CE%BD\\_%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%AC%CE%BB%CE%BB%CF%89%CE%BD](http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%81%CE%AC_%CF%84%CF%89%CE%BD_%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%AC%CE%BB%CE%BB%CF%89%CE%BD)
215. E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, published by Springer, 2010, DOI 10.1007/978-1-4419-0455-3\_6
216. Davis J. R., *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*, Materials Park, OH: ASM International, 1999
217. N. L. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A.E. Hughes, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson, *Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview*,

- Property Space, Techniques and Developments, Chapter 2, 2013, Intech open access, <http://dx.doi.org/10.5772/53752>
218. Ph. Gimenez, J. J. Rameau, M. C. Reboul, Experimental pH potential diagram of aluminium for seawater, *Corrosion*, 37, 673-682, 1981
  219. Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, 2000 John Wiley & Sons, Inc., Chapter 7, Pourbaix Diagrams for Multielement Systems
  220. B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix Diagrams For Nickel at 25-300°C, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, pp. 969-980, 1997
  221. D. Schaeppers, H.-H. Strehblow, An XPS and ISS Investigation of passive layers on Fe-Al alloys, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 12, pp. 2193-2213, 1997
  222. S. Frangini, N.B. de Cristofaro, A. Mignone, J. Lascovich, R. Giorgi, A combined electrochemical and XPS study on the passivity of B2 iron aluminides in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1431–1442
  223. V. Shankar Rao, A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), pp. 4533–4542
  224. A. Lekatou, A.K. Sfikas, A.E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science* 63 (2012) 193–209
  225. A. Lekatou, A. Marinou, P. Patsalas, M.A. Karakassides, «Aqueous corrosion behaviour of Fe-Ni-B metal glasses», *J. Alloys & Compounds*, 2009, 483, 514-518
  226. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel and D. Ross, Nucleation and growth of anodic oxide films, *Electrochimica Acta* 28 (1983), no. 7, 973-984
  227. G. Meng, Y. Li and F. Wang, The corrosion behavior of Fe-10Cr nanocrystalline coating, *Electrochimica Acta* 51 (2006), no. 20, 4277-4284
  228. A. Lekatou, A.K. Sfikas, Ch. Petsas, A.E. Karantzalis, Al-Co alloys: Correlating Co content with microstructure + corrosion performance, *Materials Design*, in press
  229. E.E Stansbury, R.A. Buchanan, *Fundamental of Electrochemical Corrosion*, ASM Int (200), p. 297, 328
  230. Youngjoon Moon, Dokyol Lee, Corrosion resistance of 316L stainless steel with surface layer of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> or NiAl in molten carbonates, *Journal of Power Sources* 115 (2003) 1–11
  231. Huayi Yin, Tang Yu, Diyong Tang, Xuefeng Ruan, Hua Zhu, Dihua Wang, Electrochemical preparation of NiAl intermetallic compound from solid oxides in molten CaCl<sub>2</sub> and its corrosion behaviors in NaCl aqueous solution, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 465– 470

## Article

# Ni-Al and NiO-Al Composite Coatings by Combustion-Assisted Flame Spraying

Galina Xanthopoulou <sup>1,\*</sup>, Amalia Marinou <sup>1,2</sup>, George Vekinis <sup>1</sup>, Aggeliki Lekatou <sup>2</sup> and Michalis Vardavoulas <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Advanced Materials PPNM, NCSR “Demokritos”, Athens 15310, Greece; E-Mails: amarinou@ims.demokritos.gr (A.M.); gvekinis@ims.demokritos.gr (G.V.)

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Ioannina 45110, Greece; E-Mail: alekatou@cc.uoi.gr

<sup>3</sup> Pyrogenesis SA, Technological Park of Lavrion, Lavrion 19500, Greece; E-Mail: mvardavoulas@pyrogenesis-sa.gr

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: gxantho@ims.demokritos.gr; Tel.: +30-210-650-3348; Fax: +30-210-650-3377.

Received: 31 October 2013; in revised form: 9 April 2014 / Accepted: 10 April 2014 /

Published: 17 April 2014

---

**Abstract:** A new, cost-efficient and on-site-applicable thermal spraying process for depositing NiAl metallic overlay or bond-coat coatings for high temperature applications by synthesizing the desired intermetallic phases in-flight during oxy-acetylene flame spraying is presented. Base-metal powders were used for spraying and, by adjusting the spraying conditions, excellent NiAl-based coatings were achieved on various substrates, including mild steel, stainless steel and aluminium alloys. Expensive, pre-alloyed or agglomerated powders are avoided and the method is very promising for *in-situ* work and repairs. We call the new method “Combustion-Assisted Flame Spraying” (CAFSY) and its viability has been demonstrated at a pre-industrial level for coating metallic substrates. The NiAl-based coatings produced by CAFSY exhibit very high integrity with good adhesion, very low porosity, high surface hardness and high erosion resistance at a substantially lower cost than equivalent coatings using pre-prepared alloy powders.

**Keywords:** combustion-assisted flame spraying (CAFSY); combustion synthesis; flame spraying; intermetallic phases

---



## Synthesis and Heat Treatment of Sprayed High Temperature NiAl–Ni<sub>3</sub>Al Coatings by In Flight Combustion Synthesis (CAFSY)

A. Marinou<sup>a, b</sup>, G. Xanthopoulou<sup>a</sup>, G. Vekinis<sup>a</sup>, A. Lekatou<sup>b</sup>, and M. Vardavoulas<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Nanoscience and Nanotechnology, NCSR Demokritos, Athens, 15310 Greece

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110 Greece

<sup>c</sup>Pyrogenesis SA, Technological Park of Lavrion, Lavrion, 19500 Greece

e mail: a.marinou@inn.demokritos.gr

Received July 16,

2015

**Abstract**—Combustion Assisted Flame Spraying (CAFSY) of intermetallic coatings is a new, cost efficient and on site applicable thermal spraying process for applying Ni–Al intermetallic overlays or bond coats on metallic substrates for protection at high temperature. This is the synthesis of desired intermetallic phases in flight and in situ on the substrates during oxy acetylene thermal spraying, using only low cost base metal powders. By adjusting the spraying conditions (initial composition, spraying distance, substrate temperature, and flame temperature), excellent Ni–Al based coatings have been produced on various substrates, including mild steel, stainless steel, and aluminum alloys. In some cases, however, the intermetallic phases formed on the substrates during CAFSY have been found to be metastable or the nickel and aluminum powders have not reacted sufficiently. In such cases, post spraying heat treatments of the coatings allow the solid state combustion reactions to proceed to completion in the coating. In many cases, it was found that increasing the temperature and the duration of the heat treatment increased the amount of intermetallic compounds (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, NiAl<sub>3</sub>, and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) in the coating up to as much as 90 vol %. In particular, all remaining aluminum reacts completely by forming Ni–Al intermetallics in the coatings. In all cases, porosity of the coatings remains below 3% while adhesion strength increases and reaches 57 MPa. The CAFSY method is a special manifestation of combustion synthesis, along the lines of the well known SHS method. Without the need for expensive pre alloyed intermetallic powders, optimization of spraying conditions allows very fast, in flight reactions between component base metal powders to produce the required coating alloys when they reach the surface of the substrate. The actual mixture of the intermetallic phases of the coatings and their properties can be optimized for any industrial use by controlling spraying conditions and composition of powder mixtures.

**Keywords:** in flight combustion synthesis (CAFSY), flame spraying, intermetallics, thermal treatment

**DOI:** 10.3103/S106138621504007X

### INTRODUCTION

In most spray coating techniques, such as flame spraying, gases or plasma are the sources of thermal and kinetic energy that heats and promotes the particles to the substrate—as such they are more prevalent in industry, rather than in research. Flame spraying is a fairly common method of thermal spraying for various component repairs but not very widespread in research because of the existence of other methods of coating with very accurate control, even at high expense. Flame spraying (generally oxy acetylene is used as fuel, but hydrogen is sometime used when higher temperatures are desired) is a very economical method since it is easily portable and spraying can be performed by a single operator. There is a closed cooling circuit and does not need additional power.

The process of flame spraying is based on melting of the material that will form the coating by the heat generated by combustion of a fuel gas. The temperatures used in conventional flame spraying

can reach about 3200°C (in case of oxy acetylene flame) with a velocity of about 100 m/s. This is usually sufficient for materials with melting points up to about 2000°C which includes most intermetallic and many ceramic coatings. The consumable material and thus the coating may be ceramic, cermet, metal or even polymeric [1]. As raw material powders and wires or rods can be used, which are brought from the rear of the nozzle to the flame and accelerated towards the substrate to be coated by a carrier gas, usually compressed air [2].

The ratio of oxygen to oxy acetylene fuel may vary from 1 : 1 to 1.1 : 1, depending on the coating material and desired outlet temperature. The flow and pressure of the combustible gas and oxygen depend on the type of the gun used. Therefore, any material which melts or liquefies upon heating, while maintaining the structure and composition can be used as a spray [2].

Προς κάθε ενδιαφερόμενο

Από:  
ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ ΑΒΕΕ  
Δρ. Μιχάλης Βαρδαβούλιας

Λαύριο, 12-11-2015

#### ΒΕΒΑΙΩΣΗ

Η εταιρεία μας Πυρογένεσις ΑΒΕΕ εξειδικεύεται στην ανάπτυξη και εφαρμογή επικαλύψεων βιομηχανικών εξαρτημάτων καθώς και άλλων προϊόντων που παράγονται με τη μέθοδο του Θερμικού Ψεκασμού, είτε για προστασία νέων εξαρτημάτων, είτε για αναγόμωση παλαιών.

Επίσης, η εταιρεία δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη νέων υλικών και εφαρμογών επικαλύψεων, με ικανό αριθμό Ελληνικών και διεθνών συνεργασιών. Εξαιρετικά σημαντική είναι η συνεργασία μας με το ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», όπως και με άλλες ερευνητικές ομάδες σε διάφορα Ερευνητικά Κέντρα και Πανεπιστήμια στην Ελλάδα και σε χώρες του εξωτερικού.

Η μέθοδος CAFSY που ανέπτυξε και εξέλιξε η κα Αμαλία Μαρίνου για το PhD της, είναι μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα μέθοδος για βιομηχανικές εφαρμογές, αφού προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος και η δυνατότητα φορητότητας για επί-τόπου επισκευές. Η εταιρεία μας ήδη έχει αρχίσει να εφαρμόζει τη μέθοδο CAFSY στα πλαίσια των βιομηχανικών της εργασιών.

Στα πλαίσια της συνεργασίας με το Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δ», πραγματοποιήθηκαν πλήθος επικαλύψεων προς υποστήριξη της ερευνητικής Διδακτορικής εργασίας της κας Αμαλία Μαρίνου, και το τμήμα ETA της εταιρείας μας δραστηριοποιείται στην κατεύθυνση της μεθόδου CAFSY. Πιστεύουμε ότι η μέθοδος CAFSY ανοίγει νέους ορίζοντες στο θερμικό Ψεκασμό και έχει τη δυνατότητα να προσφέρει λύσεις σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Είμαστε στη διάθεσή σας για οποιαδήποτε περαιτέρω πληροφορία.

Με τιμή



Μιχάλης Βαρδαβούλιας  
Δ. Σύμβουλος ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ ΑΒΕΕ