

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



Διάβρωση Νανοδομημένων Μεταλλοκεραμικών Επικαλύψεων

Δημήτοης Ι. Σιούλας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA 2011

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΑΙΤΗΣΕΩΣ: 21/11/2006 **ΣΥΝΕΔΡΙΑΣΗ ΑΡΙΘΜ.:** 118/24.11.2006

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

1. ΛΕΚΑΤΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, Αναπλ. Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

MEAH:

2. ΜΑΤΙΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.
3. ΚΑΡΑΝΤΑΛΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, Λέκτορας του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΟΡΙΣΜΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ: 24.11.2006

ΟΝΟΜΑΤΑ ΜΕΛΩΝ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

1. ΛΕΚΑΤΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, Αναπλ. Καθηγήτρια του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

2. ΜΑΤΙΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

3. ΚΑΡΑΝΤΑΛΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, Λέκτορας του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

4. ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Καθηγητής του Τμ. Διαχ/σης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Παν/μίου Ιωαννίνων.

5. ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων. **6. ΠΑΙΠΕΤΗΣ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ,** Αναπλ. Καθηγήτης του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

7. ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Αναπλ. Καθηγήτης του Τ.Μ.Ε.Υ του Παν/μίου Ιωαννίνων.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΚΑΤΑΘΕΣΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: 13/07/2011 ΒΑΘΜΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΟΠΟΙΟ ΕΓΙΝΕ ΑΠΟΔΕΚΤΗ Η ΔΙΑΤΡΙΒΗ: Άριστα

ΠΡΟΕΔΡΟΣ Τ.Μ.Ε.Υ: Αναπλ. Καθηγήτης ΑΥΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

Η ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ

ΤΟΥΤΦΥΝΖΟΓΛΟΥ ΞΑΝΘΗ

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

Στη Μάρω, τη Βαγγελιώ και το Γιάννη

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής μου, αισθάνομαι πως θέλω να πω ένα μεγάλο Ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. **Λεκάτου Αγγελική**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Την ευχαριστώ θερμά, για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση και για όλα όσα μου μετέδωσε αυτά τα χρόνια. Είναι η άνθρωπος που με έμαθε να οργανώνομαι και να δουλεύω, για να αντιμετωπίζω τα συνεχή ερωτήματα που ανακύπτουν όταν κάποιος καταπιάνεται με την έρευνα. Το σημαντικότερο, όμως, ήταν η εμπιστοσύνη και η ενθάρρυνση της, παράγοντες οι οποίοι μου έδωσαν το σθένος να συνεχίσω και να ολοκληρώσω το διδακτορικό μου.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής, τον κ. Ματίκα Θεόδωρο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άψογη συνεργασία, τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια και τον κ. Καράντζαλη Αλέξανδρο Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη βοήθειά του και την υποστήριξή του, επιστημονική και ψυχολογική (σε μια σειρά από τομείς που είναι δύσκολο να απαριθμηθούν), για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσαν στη διδακτορική διατριβή μου. Τον κ. Χαραλαμπόπουλο Αντώνη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια και την προσπάθεια του για την κατοχύρωση των αποφοίτων του Τμήματος. Τον κ. Παναγιωτόπουλο Ιωάννη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις γνώσεις που μου μετέδωσε ως διδάσκων, τον κ. Παϊπέτη Αλκιβιάδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άψογη επιστημονική συνεργασία μας και, τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που δέχτηκε να μετέχει στην επταμελή επιτροπή μου και για το χρόνο που μου αφιέρωσε.

Η διατριβή αυτή δε θα είχε πραγματοποιηθεί χωρίς τον Δρ. Γριμανέλη Δημήτρη, Μεταλλουργό Μηχανικό στη Γεν. Δ/νση Στρατηγ. Δραστ. Ε & Α, Ε.Α.Β Α.Ε. Ο κ. Γριμανέλης συμβούλευε και επόπτευε σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των θερμικών ψεκασμών και φρόντισε για την επιστημονική καθοδήγηση μου κατά την παραμονή μου στην Ε.Α.Β. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να ευχαριστήσω την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Ε.Α.Β Α.Ε. για την παραχώρηση των εγκαταστάσεων της και των υλικών ψεκασμού και φυσικά για τη φιλοξενία που μου προσέφερε. Για την ολοκλήρωση της διατριβής μου με βοήθησαν, επίσης, ορισμένοι σημαντικοί άνθρωποι τους οποίους θέλω ευχαριστήσω. Αναφέρομαι στον κ. **Γεωργάτη Μανώλη**, Μεταλλουργό Μηχανικό, για την επιστημονική του βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και γιατί διπλά του διδάχτηκα την έννοια της λέξεως μηχανικός, τον **Δρ. Αναγνωστόπουλο Δημήτρη** για τη βοήθεια του στην ερμηνεία των φασμάτων XRD, αλλά και στην κατανόηση βασικών εννοιών της Επιστήμης Υλικών, και τον κ. **Κλεφτάκη Σπύρο**, Μεταλλουργό Μηχανικό, για την άψογη συνεργασία μας όλα τα χρόνια παραμονής μου στο εργαστήριο, διότι φρόντιζε για την αρμονική λειτουργία του.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τη **Δρ. Μπαϊκούση Μαρία** για το χρόνο που μου αφιέρωσε στη διεξαγωγή των μετρήσεων Raman, τη συνάδελφο **Μαρίνου Αμαλία** για τη φιλοξενία της στο Δημόκριτο κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων SEM καθώς και τον κ. **Πετρόπουλο Ηλία**, Μεταλλουργό Μηχανικό, για τη βοήθεια του στις μετρήσεις φθοράς στην ΕΚΕΠΥ. Είναι πολύ σημαντικό για μένα να ευχαριστήσω όλους τους συγκάτοικους μου στο Κτίριο Ε1, Ηρακλή, Κώστα, Βάσω, Αφροδίτη, Μαρία, Φούλη, Κώστα, Ελένη, Αποστόλη, Εντέλα,Αμαλία Αρτέμη, διότι η παρουσία τους μου έδινε όρεξη και κουράγιο, τις καλές αλλά και τις άσχημες στιγμές.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να πω και στην οικογένειά μου στα Ιωάννινα και ειδικότερα στη θεία μου Όλγα, η οποία από την πρώτη μέρα παραμονής μου εδώ, ήταν δίπλα μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Βαγγελιώ και Γιάννη και στην αδερφή μου Μάρω, στους οποίους και αφιερώνω την εργασία μου. Με στήριξαν οικονομικά, αλλά κυρίως ηθικά. Ήταν και είναι δίπλα μου δείχνοντας μου εμπιστοσύνη και δίνοντας μου κουράγιο. Με δίδαξαν να προσπαθώ, να σέβομαι και να μη σκύβω το κεφάλι. Τους ευχαριστώ για όλα.

> Ιωάννινα 2011 Σιούλας Ι. Δημήτρης

| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 1 |
|--|----------|
| Βιβλιογραφική Ανασκόπηση | 1 |
| 1.1. Εισαγωγή | 2 |
| 1.2. Νάνο-υλικά | 2 |
| 1.3. Τεχνική Θερμικού Ψεκασμού Φλόγας Υψηλής Ταχύτητας (HVOF: High V | 'elocity |
| Oxygen Fuel) | |
| 1.4. Σύνθεση νάνο-κρυσταλλικών πουδρών WC-Co | 5 |
| 1.5. Παραγωγή νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co | 7 |
| 1.6. Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού | |
| 1.7. Διάβρωση νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co | 12 |
| 1.8. Αντίσταση στη φθορά νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co | 18 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | |
| Πειοαματική Διαδικασία | 23 |
| 21.Υλικά | |
| 2.1 α. Υλικό υποστοώματος | 24 |
| 21.β. Πρώδρες ψεκασμού | 25 |
| 2.2.1.5. Πουορος φυκασμού | 27 |
| 2.2. $\Delta u_{s}u_{f}u_{f}$ (1) oppman 1 endown 1 | 29 |
| 2.3.1 Συσκεμές | 29 |
| 2.3.1 α Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης | 29 |
| 2.3.1.8. Histroolutig-11012001001411g | |
| 2.3.2 Aistorywin H) sytoomuu kou Meton π sou | |
| $2.3.2$ Δ is ζ_{1} ω_{1} ω_{2} ω_{3} | |
| $2.3.2.0$. Kurkikes notevolooovulikes notwoolis evutotioelevov entkuto ψ eov | |
| 2.3.2.9. Hotevolootutikes kui yunpuvikes nonwoels | 55 |
| 2.5.2. γ. Αλατούσεις Μημαμικών Ιδιοσήσου | |
| 2.4. Metpijoti Mij | 55 |
| 2.4.1. Metpilotic MikpookAlpotilita, kai $1 pagotilita, \dots, 2.4.2$ | 55 |
| $2.4.2.$ Methlocic avitoraolic of Ψ Θ | 33 |
| 2.5. Χαρακτηρισμος | |
| 2.5.1. Aupuktipiopos holoviov olappuojs kai težvikij AKD | |
| 2.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Ζαρωσής (SEM) | |
| $KE \Psi A A I O I I I I I I I I$ | |
| Αποτελεσματα Θερμικών Ψεκασμών ΗνΟΓ | 39 |
| 3.1. Εισαγωγη | 40 |
| 3.2. Χαρακτηρισμος μικροοομης κονεών τροφοροσιας | 40 |
| 3.2.0. WC-12C0 | 40 |
| 3.2.β. WC-10C0-4Cr | 41 |
| 3.3. Χαρακτηρισμός μικροδομής επικαλύψεων WC-12Co | 45 |
| 3.4. Χαρακτηρισμός μικροδομής επικαλύψεων WC-10Co-4Cr | 55 |
| 3.5. Ιδιότητες παραγόμενων επικαλύψεων | 62 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 | 67/ |
| Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψη | ις WC- |
| 12Co | 67 |
| 4.1.α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5 %κ.β NaCl | 68 |
| 4.1.β. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co | 73 |
| 4.1.γ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και Al 7075 T6 | 79 |
| 4.1.δ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και EHC | 82 |
| 4.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl | 84 |
| 4.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl | 87 |
| | |

| 4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) | 91 |
|--|-------|
| 4.4.1. Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις | 91 |
| 4.4.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις | 97 |
| 4.5. Μελέτη επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης | . 101 |
| 4.5.1. Μετά από Ποτενσιοστατικές πολώσεις | . 101 |
| 4.5.2. Μετά από κυκλική πόλωση | 105 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 | 109 |
| Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψης | WC- |
| 12Co | . 109 |
| 5.1.α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS | 110 |
| 5.1.β. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co | 114 |
| 5.1.γ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και Al 7075 T6 | 117 |
| 5.1.δ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και EHC | . 119 |
| 5.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS | . 121 |
| 5.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS | . 124 |
| 5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) | . 128 |
| 5.4.1. Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις | . 128 |
| 5 4 2 Ποτεντιοστατικές πολώσεις | 132 |
| 5.5. Μελέτη επιφαγειακών προϊόντων διάβρωσης | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 | 139 |
| Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψης | WC- |
| 10Co-4Cr | 139 |
| 6.1 α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτοολύτη 3.5% NaCl | 140 |
| 6.1.β. Σύγκοιση νανοκουσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr | 143 |
| 6.1 γ. Σύγκοιση γαγοκουσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr και Al 7075 T6 | 147 |
| 6 1 δ Σύγκοιση γαγοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr και EHC | 149 |
| 6 1 ε Σύγκοιση γαγοκρυσταλλικών επικάλυψέων WC-10Co-4Cr και WC-12Co | 151 |
| 6.2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτοολύτη $3.5%$ NaCl | 153 |
| 6.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτοολύτη 3.5% NaCl | 155 |
| 6.4 Ηλεκτοονική Μικοοσκοπία Σάρωσης (SEM) | 158 |
| 6 4 1 Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις | 158 |
| 6 4 2 Ποτενσιοστατικές πολώσεις | 163 |
| 6.5 Μελέτη επιφανειακών ποοϊόντων διάβοωσης | 167 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 | 169 |
| Αποτελέσματα Αλατονέφωσης | 169 |
| 7 Αποτελέστιατα Αλατονέφωσης | 170 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 | 183 |
| Αντίσταση σε ωθορά | 183 |
| 8.1 Νάνο-κουσταλλική και συμβατική επικάλυψη WC-12Co | 184 |
| 8.1.1 Αντίσταση σε φθορά χωρίς χρήση $\lambda_1 \pi a v \tau_1 \kappa_0$ μέσου | 184 |
| 8.1.2 Αντίσταση σε φθορά με χρήση λιπαντικού μέσου | 196 |
| 8.2 Νάνο-κουσταλλική και συμβατική επικάλυψη WC-10Co-4Cr | 201 |
| 8.2.1 Αντίσταση σε ωθορά με γρήση λιπαντικού μέσου | 201 |
| 8.3. Ηλεκτοολυτική επιγοωμίωση ΕΗC | 212 |
| 8.3.1 Αντίσταση σε φθορά χωρίς χρήση λιπαντικού μέσου | 212 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 | 219 |
| 9 Σωμπεράσματα | 220 |
| Πεοίληνμ | 225 |
| Abstract | |
| | , |

| Παράρτημα Ι | 229 |
|---|-------------------|
| Παράρτημα ΙΙ | 231 |
| Καμπύλες πόλωσης | 231 |
| Παράρτημα III | 233 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 239 |
| Καμπύλες πόλωσης Παράρτημα ΙΙΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 231 233 239 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1. Εισαγωγή

Τα υλικά με λεπτόκοκκη υφή έχει αναγνωριστεί ότι παρουσιάζουν αξιοσημείωτες και τεχνολογικά ελκυστικές ιδιότητες [1]. Από τις αρχές της δεκαετίας 90 είχε αναπτυχτεί το ενδιαφέρον για μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία αποτελούνται από υπερεκλεπτυσμένους κόκκους ή σωματίδια [2]. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι εφαρμογές των νάνο-κρυσταλλικών υλικών να ποικίλουν σε μια πληθώρα πεδίων, όπως η ηλεκτρονική, η κατάλυση, τα κεραμική, η μαγνητική αποθήκευση δεδομένων, τα δομικά εξαρτήματα κατασκευών [3] και οι επικαλύψεις [4, 5].

1.2. Νάνο-υλικά

Τα νάνο-υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε νάνο-κρυσταλλικά υλικά και νάνοσωματίδια. Τα πρώτα είναι πολυκρυσταλλικά υλικά με μέγεθος κόκκων στην κλίμακα των νανομέτρων (μικρότερα από 100 nm), ενώ τα τελευταία αναφέρονται σε πολύ λεπτά διασπαρμένα σωματίδια, των οποίων η διάμετρος είναι μικρότερη των 100 nm [3]. Ο Gleiter [6] αναφέρει πως ως νανοδομημένα υλικά (nanostructured materials) ορίζονται τα στερεά που αποτελούνται από δομικά στοιχεία, κυρίως κρυσταλλίτες, με χαρακτηριστικό μέγεθος, τουλάχιστον στη μια διεύθυνση, μερικών nm. Το σημαντικό, όμως, είναι πως καθώς μειώνεται το μέγεθος στην κλίμακα των νανομέτρων, τα υλικά εμφανίζουν ιδιόμορφες - ενδιαφέρουσες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, αυξάνεται η μηγανική αντογή, ενισγύεται η ικανότητα διαγύσεως, εμφανίζουν υψηλότερη ειδική θερμική και ηλεκτρική αντίσταση σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά, με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων [7]. Η συμπεριφορά αυτή είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νάνοκρυσταλλικών επικαλύψεων, με μέγεθος κόκκων στην κλίμακα των nm. Στο γεγονός αυτό συνέβαλε η ανάπτυξη της τεχνολογίας των επικαλύψεων και η διαθεσιμότητα ποικιλίας νάνο-πουδρών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νάνοκρυσταλλικών επικαλύψεων [3].

1.3. Τεχνική Θερμικού Ψεκασμού Φλόγας Υψηλής Ταχύτητας (HVOF: High Velocity Oxygen Fuel)

Η ανάπτυξη των νανοδομημένων υλικών καθώς και η αύξηση των απαιτήσεων της βιομηχανίας για τεχνολογικά προηγμένες επικαλύψεις, οι οποίες θα προστατεύουν το υπόστρωμα από τη διάβρωση και τη φθορά, [8] είχε ως αποτέλεσμα την εφαρμογή τεχνικών εναπόθεσης, όπως η HVOF, με χρήση νανοδομημένων πουδρών τροφοδοσίας για την παραγωγή νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων [5, 3, 9].

Ο James Browing ήταν αυτός που πατένταρε την τεχνική HVOF το 1983 [10]. Κατά τη διαδικασία της HVOF τεχνικής, οξυγόνο και καύσιμο αναμιγνύονται και αναφλέγονται όντος ενός θαλάμου καύσης, υπό υψηλή πίεση (μεγαλύτερη από 12 bar), για την παράγωγη υπερχητικής φλόγας. Τα σωματίδια της πούδρας εισάγονται αξονικά στη φλόγα και επιταχύνονται αποκτώντας ταχύτητα, κατευθυνόμενα προς το υπόστρωμα, 650-850 m/sec, έχοντας αποκτήσει θερμοκρασία πάνω από 2000 °C. Τα σωματίδια, τα οποία έχουν αποκτήσει υψηλή κινητική ενέργεια βρίσκονται σε τηγμένη ή/και μερικώς τηγμένη κατάσταση, προσκρούουν στο υπόστρωμα δημιουργώντας συνεκτικές επικαλύψεις με χαμηλό πορώδες (<1%). Το πάχος της επικάλυψης επιτυγχάνεται με επαναλαμβανόμενα περάσματα ψεκασμού [11, 8, 12, 13].

Η ταχύτητα των σωματιδίων ψεκασμού εξαρτάται από την πίεση στο θάλαμο καύσης, δηλαδή τη ροη των αερίων, και τη διάμετρο του συγκλίνων-αποκλίνων ακροφυσίου, ενώ η θερμοκρασία εξαρτάται από το λόγο οξυγόνου/καύσιμου [12, 14]. Συμφωνα, με τους Hearly et al. [15] μεταβάλλοντας το ρυθμό ροής και το λόγο οξυγόνου/καύσιμου και άρα την ταχύτητα και τη θερμοκρασία των σωματιδίων, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της ισχύς εξόδου P (kW) του όπλου HVOF, η οποία εκφράζεται από τον τύπο:

$P = \upsilon \gamma \Delta H_c$

όπου υ: ο ρυθμός ροής του καύσιμου (l/sec), γ: η στοιχειομετρική αναλογία καύσιμουοξυγόνου, ΔH_c: η θερμότητα από την καύση του καύσιμου.

Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται, απλοποιημένα, ο σχηματισμός της επικάλυψης όταν ένα μερικώς τηγμένο νάνο-σωματίδιο WC/Co προσκρούει στο υπόστρωμα. Δημιουργείται μια συνεκτική περιοχή χωρίς πόρους, αλλά και περιοχή στην οποία παρατηρείται πορώδες.



Εικόνα 1.1. Σχηματισμός επικάλυψης από nano WC/Co σωματίδια [1]

Η τεχνική HVOF εφαρμόζεται, ευρέως, για τον ψεκασμό μεταλλικεραμικών (cermets) WC-Co [14]. Το εύρος των συστάσεων που χρησιμοποιείται κυμαίνεται 88-86%WC, 6-13% Co και σε ορισμένες περιπτώσεις περιέχεται Cr σε ποσοστά 1.5-8% [8]. Η σκληρή φάση των καρβιδίων WC παρέχει υψηλή σκληρότητα και υψηλή αντίσταση στη φθορά, ενώ η μεταλλική μήτρα (Co, Ni, CoCr) παρέχει την απαραίτητη δυσθραυστότητα [16, 17]. Η προσθήκη Cr στη μεταλλική μήτρα βελτιώνει την αντίσταση ως προς τη διάβρωση των μεταλλικεραμικών WC [18-21].

Η τεχνική HVOF αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα μέθοδο αντικατάστασης της Ηλεκτρολυτικής Επιχρωμίωσης (EHC) [22-25]. Για την παραγωγή των EHC επικαλύψεων απαιτούνται δεξαμενές επιμετάλλωσης, οι οποίες περιέχουν υψηλές ποσότητες ιόντων Cr⁺⁶, τα οποία έχουν χαρακτηριστεί καρκινογόνα με βαθμό τοξικότητας υψηλότερο από το αρσενικό (As) ή το κάδμιο (Cd) [25, 14]. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα οι περιβαντολογικοί κανόνες, που θεσπίστηκαν τα τελευταία χρόνια, να απαιτούν τη σημαντική μείωση των εκπομπών του τοξικού Cr⁺⁶, το όποιο παράγεται κατά την εναπόθεση των EHC επικαλύψεων [26]. Ειδικά στην περίπτωση της αεροναυπηγικής βιομηχανίας, όπου χρησιμοποιείται ευρέως η επιχρωμίωση EHC (π.χ. στα συστήματα προσγείωσης όπου απαιτείται συνδυασμός αντίστασης στη φθορά και στη διάβρωση) [27] επικεντρώνονται οι έρευνες για τη χρήση της τεχνική HVOF [13, 28].

1.4. Σύνθεση νάνο-κρυσταλλικών πουδρών WC-Co

Η προετοιμασία νάνο-κρυσταλλικών πουδρών ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας αποτελεί το πρώτο βήμα για την παραγωγή νανοδομημένων επικαλύψεων. Μια σειρά από τεχνικές έχει αναπτυχθεί για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών, όπως η συμπύκνωση ατμών αερίων (gas condensation), η μηχανική κραματωση/άλεση, η κρυστάλλωση άμορφων κραμάτων, θερμοχημικές μέθοδοι, εναπόθεση ατμών, καθοδική ιοντοβολή, (sputtering), ηλεκτροεναπόθεση και sol-gel διαδικασίες [29]. Από αυτές τις τεχνικές μόνο η μηχανική άλεση [30] και οι θερμοχημικές μέθοδοι [31] έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων νάνο-κρυσταλλικών πουδρών WC-Co. Στην **Εικόνα 1.2** παρουσιάζεται η διατομή ενός σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας που χρησιμοποιείται για την παράγωγη νάνο-κρυσταλλικών υλικών. Όπου Α: ελατήριο, Β: εφαρμογή δύναμης (ημιτονοειδούς τύπου), C: υποδοχή για προ-φόρτωση του ελατήριο, D: τεφλόν, Ε: δοχείο, G: σφαίρες κρούσης, Ι: καπάκι δοχείου, L: είσοδος έξοδος αερίων (κενού, αδρανούς ή αντιδρώντος αερίου), Η: άξονας ταλάντωσης [32].



Εικόνα 1.2. Διατομή σφαιρόμυλου υψηλής ενέργειας [32].

Κατά τη διάρκεια της μηχανικής άλεσης, σκληρά σωματίδια WC-Co θραύονται επανειλημμένα από σφαίρες υψηλής ενέργειας. Τα θραύσματα WC εισέρχονται στη μήτρα Co και σχηματίζουν ένα νάνο-σύνθετο [4]. Στην Εικόνα 1.3 παρουσιάζεται φωτογραφία TEM πούδρας WC-12Co, η οποία έχει παραχθεί με μηχανική άλεση σε [H₃C(CH₂)₄CH₃] για 14 ώρες [30].



Εικόνα 1.3. Νανοδομημένη πούδρα WC-12Co [30]

Για να χρησιμοποιηθούν στους θερμικούς ψεκασμούς οι νάνο-σύνθετες πούδρες WC-Co συσσωματώνονται. Στην Εικόνα 1.4 παρουσιάζονται σφαιρικά συσσωματώματα νανοδομημένης πούδρας WC-18Co, έτοιμα να ψεκαστούν θερμικά σε νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις [33].



Εικόνα 1.4. Συσσωματωμένη νανοδομημένη WC-18Co πούδρα

Υπό αυτές τις συνθήκες, είναι σημαντικό να διατηρείται η νανοδομή της πρώτης ύλης μέσω των ποικίλων βημάτων στερεοποίησης και παράγωγης ώστε να παραχθεί το τελικό προϊόν, έχοντας την επιθυμητή νάνο-κρυσταλλική δομή. Η νανοδομή που αναπτύσσεται οφείλεται στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατεργασίας των συστατικών. Για παράδειγμα, μπορούν να συμβούν οι αντιδράσεις αποσύνθεσης, ενώ τα συστατικά αντιδρούν σχηματίζοντας νέες ενώσεις και νέες φάσεις μπορούν να κατακρημνιστούν. Η πρόκληση για τη παραγωγή νάνοκρυσταλλικών υλικών με in situ αντιδράσεις περιλαμβάνει το σωστό σχεδιασμό της χημικής σύστασης και της σύστασης φάσεων της πρώτης ύλης και στη συνέχεια τη ρύθμιση των παραμέτρων της διαδικασίας, κυρίως τη θερμοκρασία και το χρόνο για να ελεγχθεί η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη των νανοδομημένων φάσεων [34].

1.5. Παραγωγή νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co

Μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται, όπως προαναφέρθηκε, για την παραγωγή νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων είναι η τεχνική θερμικού ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας, HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) [34]. Η διαδικασία του ψεκασμού παραμένει η ιδία με τις συμβατικές πούδρες, αλλά παρατηρούνται διαφορές στην παραγόμενη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη.

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η αποσύνθεση/διάλυση των σωματιδίων WC. Οι συμβατικές πούδρες WC-Co δεν αποτελούνται μόνο από τα σωματίδια WC και την μήτρα Co, αλλά περιέχουν και ένα μεγάλο ποσοστό της φάσης W₂C και άμορφων/Co_xW_yC_z ενώσεων [**35-37**]. Η ευρεία κορυφή στο φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) είναι ενδεικτική της παρουσίας άμορφων/Co_xW_yC_z ενώσεων, ενώ το W₂C και το μεταλλικό W παράγουν διακριτές κορυφές στο φάσμα. Αυτά τα συστατικά είναι πολύ ψαθυρά και υποβαθμίζουν την αντοχή στην φθορά των συμβατικών επικαλύψεων WC-Co [**35-37**]. Στις νανοδομημένες πούδρες WC-Co, το ποσοστό των μη-WC/Co φάσεων μειώνεται σε σημαντικό βαθμό, με συνέπεια να παρατηρούνται μέσω των φασμάτων XRD μόνο τα συστατικά WC και Co.

Ωστόσο, στην περίπτωση των επικαλύψεων, αυτές οι δευτερογενείς φάσεις εξακολουθούν να παρατηρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές μπορούν, επίσης, να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια του θερμικού ψεκασμού [9, 38]. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της σκληρής φάσης WC στην πούδρα τροφοδοσίας, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους της αποσύνθεσης της

φάσης WC. Αυτό συμβαίνει, διότι η μείωση του μεγέθους των κόκκων αυξάνει τη δραστικότητα των καρβιδίων [4]. Για το λόγο αυτό έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σημαντικά ποσοστά ύπαρξης δευτερογενών φάσεων για τις νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις WC-Co [33, 39-41]

Ο μηχανισμός απανθράκωσης του WC σε W₂C και W, είναι αποτέλεσμα της απευθείας οξείδωσης της επιφάνειας του στερεού WC. Έτσι σχηματίζονται, δευτερογενείς φάσεις στην επιφάνεια του WC [4, 42]. Ωστόσο, με βάση την προσεχτική μελέτη με τη βοήθεια της τεχνικής TEM, οι Stewart et al [39] θεωρούν ότι κατά τη διάρκεια του θερμικού ψεκασμού, το συνδετικό υλικό, Co, τήκεται και τα σωματίδια WC διαλύονται στο εσωτερικό του. Σε αυτή την περίπτωση, η περιφέρεια των ημιτηγμένων σωματιδίων απανθρακώνεται εξαιτίας της οξείδωσης, οδηγώντας σε περαιτέρω διαλυτοποίηση των σωματίδιων WC αυτής της περιοχής. Η απότομη ψύξη των σωματιδίων κατά την διάρκεια της πρόσκρουσης τους στο υπόστρωμα έχει ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση του W₂C στην φάση του συνδετικού υλικού. Αυτοί είναι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί για το σχηματισμό δευτερογενών φάσεων κατά τον θερμικό ψεκασμό HVOF.

1.6. Επίδραση παραμέτρων ψεκασμού

Οι He et al. [30] μελέτησαν την ποσοτική σχέση μεταξύ των θερμοκρασιών των πουδρών ψεκασμού και της απόστασης ψεκασμού για συμβατικές και νανοδομημένες πούδρες WC-12Co, ως πρώτη ύλη. Βρέθηκε ότι η μέγιστη θερμοκρασία που αποκτά η νανοδομημένη πούδρα είναι της τάξης των 2622 K, ενώ αντίστοιχα η μεγίστη θερμοκρασία της συμβατικής είναι 2227 K. Έτσι συμπεραίνεται ότι θα πρέπει να ερευνηθεί η επίδραση των παραμέτρων της διαδικασίας, στην διάσπαση των σωματιδίων WC σε δευτερογενείς φάσεις. Σε άλλη τους έρευνα [43] επέλεξαν ως πρώτη ύλη τη νανοδομημένη πούδρα WC-18%Co. Εντός της μήτρας Co αποτελείται από κόκκους WC μεγέθους 200-500 nm και συσσωματώνεται σε σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται από 10 έως 56 μm. Η συσσωματωμένη πούδρα χωρίστηκε σε τρεις διαφορετικές κλίμακες, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (20, 32, 39 μm) με τη βοήθεια ενός κόσκινου. Μελετήθηκε η επίδραση μεγέθους των σωματιδίων, η σύσταση του καυσίμου και η αναλογία καυσίμου-οξυγόνου: (1) στην θερμοκρασία των σωματιδίων καθώς προσκρούουν στο υπόστρωμα (2) στο κλάσμα όγκου της φάσης W₂C και (3) στο πορώδες των επικαλύψεων. Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία του σωματιδίου αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθός του. Αύξηση στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων από 20 σε 39 μm έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας κατά 180 K. Η υψηλότερη θερμοκρασία σωματιδίου που παρατηρήθηκε ήταν 2290 K, η οποία προκλήθηκε από τη σύσταση προπυλενίου-οξυγόνου, με αναλογία 0.30/1.00. Η χαμηλότερη σωματιδιακή θερμοκρασία ήταν 1520 K, η οποία δημιουργήθηκε από τη σύσταση υδρογόνου-οξυγόνου με αναλογία 2.0. Η διάφορα αυτών των δυο θερμοκρασιών είναι 770 K.

Στην περίπτωση του ιδίου μεγέθους συσσωματωμένης πούδρας, όταν χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως αέριο καύσιμο, η υψηλότερη θερμοκρασία των σωματιδίων είναι οι 1840 K, η οποία είναι κατά 450 K μικρότερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία σωματιδίων που αναπτύχθηκε με την χρήση του προπυλενίου.

Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως αέριο καύσιμο, παρατηρήθηκε ότι καθώς ο λόγος υδρογόνου-οξυγόνου αυξάνεται, αυξάνεται και η θερμοκρασία των σωματιδίων. Η μέγιστη θερμοκρασία που μετρήθηκε για συγκεκριμένο τύπο πούδρας ήταν οι 1840 K, η οποία παράχθηκε με την χρήση αέριου υδρογόνου ως καύσιμο και με λόγο υδρογόνου-οξυγόνου 0.35. Χρησιμοποιώντας ως αέριο καύσιμο το προπυλένιο αρχικά αυξάνεται η θερμοκρασία των σωματιδίων, η οποία στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η αναλογία προπυλενίου-οξυγόνου Συνολικά, φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι η σύσταση της φλόγας επιδρά ισχυρότερα στον θερμικό ψεκασμό των σωματιδίων συγκρινόμενη με την επίδραση του λόγου καυσίμου-οξυγόνου και του μεγέθους συσσωματωμάτων.

Όσον αφορά το ποσοστό ύπαρξης δευτερογενών φάσεων αναφέρουν όλες οι παραγόμενες επικαλύψεις δεν εμφανίζουν την κορυφή περίθλασης της φάσης W, ενώ σε όλες παρατηρείται η φάση W₂C. Η ένταση της κορυφής της φάσης W₂C αυξάνεται, καθώς το μέγεθος των συσσωματωμάτων μειώνεται. Αυτό αποδίδεται στο ότι η μείωση του μεγέθους των συσσωματώματων, οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας των σωματιδίων κατά την διάρκεια του ψεκασμού. Επίσης, η αύξηση στην αναλογία υδρογόνου-οξυγόνου, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασία των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μεγαλύτερης έντασης κορυφές για την φάση W₂C. Στην περίπτωση ψεκασμού με χρήση προπυλενίου-οξυγόνου παρατηρήθηκε ότι ο βαθμός διάλυσης της φάσης WC κυμαίνεται στα ιδία επίπεδα, ανεξαρτήτως του αερίου που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο, παρόλο που η θερμοκρασία των σωματιδίων που ψεκαστήκαν έχοντας ως αέριο καύσιμο το

προπυλένιο, είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την θερμοκρασία των σωματιδίων που παράχθηκαν με αέριο καύσιμο το υδρογόνο.

Επιπρόσθετα, αναφέρουν [43] ότι το μέγεθος των συσσωματώματων, η σύσταση της φλόγας και ο λόγος καυσίμου-οξυγόνου επηρεάζουν τον σχηματισμό της άμορφης φάσης. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην άμορφη φάση (περίπου για 2θ=44°), και σημειώνεται με το βέλος στην Εικόνα 1.5, γίνεται ευρύτερη όταν το μέγεθος των συσσωματωμάτων μειώνεται ή ο λόγος υδρογόνου-οξυγόνου αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή αποτυπώνεται γραφικά στην Εικόνα 1.5.



Εικόνα 1.5. (α) Επίδραση μεγέθους συσσωματωμάτων LH62, 39μm MH62, 32 μm SH62 20 μm, στο φάσμα XRD (β) Επίδραση λόγου υδρογόνου-οξυγόνου MH45 H₂/O₂=2, MH62 H₂/O₂=2. 8, MH75 H₂/O₂= 3.5 στο φάσμα XRD (LH, MH, SH κωδικοί δειγμάτων) [43]

Ταυτόχρονα, αυτή η κορυφή μετατοπίζεται προς μικρότερες γωνίες περίθλασης, υποδεικνύοντας αύξηση της απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επίπεδων και της σταθεράς πλέγματος, με την αύξηση της θερμοκρασίας των σωματιδίων. Τα στοιχεία W και C, τα οποία παράγονται από την διαλυτοποίηση των σωματιδίων WC, διαλύονται στο πλέγμα του Co οδηγώντας σε αύξηση του μεσοδιαστήματος του κρυσταλλικού επίπεδου και των σταθερών πλέγματος. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός μιας ευρείας κορυφής αποδίδεται στην διάλυση μεγάλων ποσοτήτων W και C στον κρύσταλλο του Co.

Στην περίπτωση του προπυλενίου παρατηρήθηκε για κάθε αναλογία C₃H₆/O₂ ο σχηματισμός ξεκάθαρα ευρείας κορυφής. Ο σχηματισμός της ευρείας κορυφής εξαρτάται από την θερμοκρασία των σωματιδίων. Για τις επικαλύψεις που κατά τον ψεκασμό τους

χρησιμοποιείται ως αέριο καύσιμο το υδρογόνο, η πιο ξεκάθαρα ευρεία κορυφή σχηματίζεται με λόγο H2/O2= 3.5. Αυτό το δεδομένο υποδεικνύει ότι η ευρεία κορυφή πιθανόν να σχηματίζεται σε θερμοκρασίες κοντά στους 2000 Κ. Το προπυλένιο, για όλες τις αναλογίες, παράγει σωματιδιακές θερμοκρασίες υψηλότερες των 2000 Κ. Κατά συνέπεια, η ευρεία κορυφή ήταν παρούσα σε όλα τα φάσματα XRD για τις επικαλύψεις που ψεκάστηκαν με προπυλένιο. Οι Kear et al. [1] ψεκάζοντας με την τεχνική HVOF συμβατική πούδρα WC-15Co και νάνο-κρυσταλλική πούδρα WC-12Co αναφέρουν πως η δεύτερη υπόκεινται σε υψηλότερο βαθμό απανθράκωσης κατά τη διάρκεια του ψεκασμού. Θεωρούν πως η απανθράκωση επηρεάζεται κυρίως από την ενεργό επιφάνεια και τη μορφολογία των σωματιδίων της πούδρας τροφοδοσίας. Έτσι, η κελυφώδης δομή της νάνο-κρυσταλλικής πούδρας ενισχύει την απανθράκωση εξαιτίας της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας που προσφέρει και της καλύτερης διάχυσης της θερμότητας. Την επίδραση των παραμέτρων ψεκασμού, nano WC-12Co πούδρας με την τεχνική HVOF, μελετούν και οι Marple et al. [34]. Χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικούς συνδυασμούς HVOF όπλου ψεκασμού - καυσίμων, στους οποίους τα καύσιμα ήταν κηροζίνη, προπυλένιο και υδρογόνο. Ταυτόχρονα μετέβαλλαν και τις συνθήκες ψεκασμού (ρυθμός παροχής καυσίμου, οξυγόνου). Παρατήρησαν συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας των σωματιδίων και της ταχύτητάς τους. Αναφέρουν πως, για ένα δεδομένο σύστημα ψεκασμού, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων. Συνυπολογίζοντας τις θερμοκρασίες που δημιουργούνται από τους 3 συνδυασμούς όπλου-καυσίμου η θερμοκρασία των σωματιδίων αυξάνει με την εξής σειρά κηροζίνη < υδρογόνο < προπυλένιο. Ταυτόχρονα, όσο αυξάνει η θερμοκρασία και η ταχύτητα, αυξάνει και ο θρυμματισμός των σωματιδίων/σταγονιδίων, με αποτέλεσμα στη μείωση στου μεγέθους των σωματιδίων. Όσον αφορά το ποσοστό απανθράκωσης κατά τον ψεκασμό, οι ερευνητές αναφέρουν πως η χρήση προπυλενίου έχει ως αποτέλεσμα αύξηση των δευτερογενών φάσεων, σε σύγκριση με τη χρήση υδρογόνου. Παρόλο που και στις δυο περιπτώσεις καυσίμων παρατηρείται απανθράκωση, οι υψηλότερες θερμοκρασίες και η χαμηλότερη ταχύτητα των σωματιδίων για το προπυλένιο, συμβάλλουν στο σχηματισμό της φάσης W.

Οι παράμετροι ψεκασμού επιδρούν και στο πορώδες, το όποιο αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα των επικαλύψεων. Το πορώδες των επικαλύψεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται τα σωματίδια της πούδρας κατά τη διάρκεια του ψεκασμού. Χαμηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα υψηλό πορώδες [4, 9]. Σε

ανάλογα αποτελέσματα καταλήγουν και οι Marple et al. [34] και αναφέρουν πως για θερμοκρασίες 1850-1900 °C, το ποσοστό πορώδους των nano επικαλύψεων ήταν μικρότερο του 1%. Θεωρούν πως ο συνδυασμός της θερμοκρασίας και της ταχύτητας των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό, επηρεάζει την πυκνότητα της παραγόμενης επικάλυψης. Η επίτευξη υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής ταχύτητας διευκολύνει την παραμόρφωση των σωματιδίων/σταγονιδίων κατά την πρόσκρουση στο υπόστρωμα, έτσι ώστε τα στερεοποιούμενα τηγμένα σωματίδια να εναποτίθενται με τον καλύτερα δυνατό τρόπο στα προηγούμενα στρώματα ψεκασμού και να καλύπτουν τους πόρους και τις ατέλειες, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο συνεκτικές επικαλύψεις.

1.7. Διάβρωση νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co

Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού έχουν πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών [44]. Σε αυτές τις εφαρμογές απαιτείται να προστατεύουν οι επικαλύψεις το υπόστρωμα από διαβρωτικά περιβάλλοντα [45] αλλά και από ταυτόχρονη μηγανική καταπόνηση [46]. Συνολικά, η συμπεριφορά των θερμικών επικαλύψεων HVOF WC-Co είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη εξαιτίας της πολύπλοκης μικροδομής τους, στην οποία παρατηρούνται περιοχές που προάγουν την εξέλιξη του φαινόμενου της διάβρωσης, όπως τα όρια μεταξύ των στρωμάτων ψεκασμού, τα όρια μεταξύ των φάσεων, οι διεπιφάνειες των τηγμένων (splat) σωματιδίων, εγκλείσματα οξειδίων, περιοχές ανομοιογενούς διάλυσης των καρβιδίων στη μεταλλική μήτρα και φυσικά οι πόροι [39, 47-50, 18]. Σύμφωνα με τους Ashary et al. [51] το πορώδες, ειδικά το διασυνδεόμενο πορώδες κατά μήκος του πάχους της επικάλυψης, αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για τη συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς τη διάβρωση. Θεωρούν πως και στην περίπτωση που τα υλικά της επικάλυψης εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, αν υπάρχει πορώδες και ο ηλεκτρολύτης εισχωρήσει στο υπόστρωμα, αυτή θα καταρρεύσει. Στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι επιδεκτικό στην τοπική διάβρωση, τα αποτελέσματα θα είναι ακόμα πιο έντονα εξαιτίας του σχηματισμού οπών ή χαραγών. Ο αριθμός των πόρων, ο μέσος όρος του μεγέθους των πόρων, η χημική σύσταση του διαλύματος στο εσωτερικό αυτών (πιθανή μείωση του pH, acidification), η διείσδυση μέσω των πόρων και η εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό αυτών είναι παράγοντες που επηρεάζουν δημιουργία γαλβανικών κελίων και συνεπώς τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση [52].

Οι έρευνες για τη συμπεριφορά των νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co, ως προς τη διάβρωση τους, είναι ιδιαίτερα περιορισμένες. Πιο συγκεκριμένα, οι Basak et al. [53] μελετούν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση σε διάλυμα Hank, με pH 7.6 στους 23°C, νανοδομημένης επικάλυψης WC-12Co, σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα 304. Διεξήγαγαν κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Αναφέρουν πως η επικάλυψη δεν παρουσιάζει συμπεριφορά παθητικοποίησης και δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) που αναφέρουν είναι 700 mV (SCE).

Οι Guilemany et al. [40] συνέκριναν ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση νάνο-κρυσταλλική και συμβατική επικάλυψη HVOF WC-12, σε υπόστρωμα χάλυβα (UNS G41350). Οι αρχικές πούδρες που χρησιμοποίησαν ήταν η νανοδομημένη Infralloy S7412 (ίδια ακριβώς με την πούδρα της παρούσας μελέτης) και η συμβατική Amperit 518. Διεξήγαγαν πειράματα μέτρησης του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (E_{OC}), σε διάλυμα 3.4% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ο χρόνος παραμονής στον ηλεκτρολύτη, σε κατάσταση ισορροπίας, ήταν 18 ώρες. Ταυτόχρονα διεξήγαγαν πειράματα αλατονέφωσης, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117-90 [54]. Οι καμπύλες του δυναμικού E_{OC} συναρτήσει του χρόνου βύθισης στον ηλεκτρολύτη έδειξαν πως, και για τις δυο επικαλύψεις, το δυναμικού σταθεροποιείται μετά από 4 ώρες. Η τιμή του δυναμικού μετά την ολοκλήρωση των 18 ωρών είναι -390 mV και -720 mV (Ag/AgCl) για τη νάνοκρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη, αντίστοιχα. Οι ερευνητές θεωρούν πως η nano επικάλυψη παρέχει καλύτερη προστασία στο υπόστρωμα, διότι. ο ηλεκτρολύτης δεν έχει διεισδύσει μέχρι τη διεπιφάνεια επικάλυψης- υποστρώματος, σε αντίθεση με τη συμβατική επικάλυψη. Σε αυτήν την περίπτωση αναφέρουν πως καθώς η επικάλυψη είναι ευγενέστερη του υποστρώματος, όταν ο ηλεκτρολύτης φτάσει στο υπόστρωμα η επικάλυψη είναι πιθανό να αποκολληθεί [55, 56]. Αποδίδουν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση στο χαμηλότερο πορώδες της nano επικάλυψης (1.5±0.2%), σε σύγκριση με τη συμβατική (2.3±0.2%).

Η ανωτερότητα της nano επικάλυψης επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της αλατονέφωσης. Για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη τα πρώτα ίχνη τοπικής διάβρωσης εντοπίστηκαν μετά από 600 ώρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης, ενώ για τη συμβατική μετά από 130 ώρες [40].

Οι Saha et al. [57] συνέκριναν ως προς τη μηχανική διάβρωση λόγω εκτριβής (erosion-corrosion) μίκρο-κρυσταλλική/συμβατική και νάνο-κρυσταλλική WC-17Co HVOF επικάλυψη, σε υπόστρωμα χάλυβα AISI 1018. Χρησιμοποίησαν διάλυμα

3.5%NaCl, με pH=8 (πρόσθεσαν 0.001%NaHCO₃ για τη ρύθμισή του) και σωματίδια πυριτικής άμμου (silica sand), με μέση διάμετρο 100 μm. Οι μετρήσεις διεξάχθηκαν στη θερμοκρασία 37°C και η γωνία πρόσκρουσης διαλύματος/σωματιδίων στην επιφάνεια των δοκιμίων είναι 90°. Οι καμπύλες του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εμφανίζουν τη nano WC-17Co επικάλυψη ευγενέστερη, με το δυναμικό της να σταθεροποιείται στα -420 mV (SCE), έναντι της μίκρο-κρυσταλλικής που σταθεροποιείται -450 mV (SCE). Παρόλη τη μικρή διαφορά τους, οι ερευνητές θεωρούν πως η nano επικάλυψη προστατεύει καλύτερα το υπόστρωμα. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των επικαλύψεων, μετά από 4 ώρες διάβρωσης εκτριβής με ταχύτητα ροής 3 m/sec, εμφανίζουν την ιδία μορφή ενώ τα ρεύματα διάβρωσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, 0.3 mA/m² για τη nano και 0.44 mA/m² για τη συμβατική. Οι μετρήσεις της ηλεκτροχημικής εμπέδησης υποδηλώνουν πως η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει την καλύτερη προστασία, αλλά ο μηχανισμός φαίνεται να παραμένει ο ίδιος μεταξύ των επικαλύψεων, διότι το σχήμα των φασμάτων είναι αμετάβλητο για τις δυο επικαλυψεις. Οι ερευνητές θεωρούν πως αφού τα WC έχουν πολύ μικρό ρυθμό διάβρωσης, η φάση του Co είναι αυτή που αποτελεί την άνοδο. Συνεπώς, η διεπιφάνεια τους, αποτελεί κατάλληλη θέση για την έναρξη διάβρωσης ρωγμών ή/και τη δημιουργία μικρογαλβανικών κελίων [58]. Καθώς η μεταλλική μήτρα διαβρώνεται, περαιτέρω διάβρωση στη διεπιφάνεια των κόκκων WC και της μήτρας έχει ως αποτέλεσμα την αποκόλληση των καρβιδίων WC, από το συνδετικό υλικό. Επειδή, όμως, οι κόκκοι WC έχουν μεγαλύτερο μέγεθος στην περίπτωση της μίκρο-κρυσταλλικής επικάλυψης, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγαλύτερες κοιλότητες, να εμφανίζει υψηλότερη απώλεια βάρους και τελικά να υποβαθμίζεται η επικάλυψη.

Σε άλλη τους έρευνα οι Saha et al. [59] συγκρίνουν ως προς τη διάβρωση νάνοκρυσταλλική επικάλυψη HVOF WC-17Co και μίκρο-κρυσταλλική επικάλυψη/συμβατική WC-10Co-4Cr, σε υπόστρωμα χάλυβα AISI 1018. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε διάλυμα 3.5% NaCl, απουσία αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι καμπύλες του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εμφανίζουν τη nano WC-17Co επικάλυψη ευγενέστερη, με το δυναμικό της να σταθεροποιείται στα -550 mV (SCE), έναντι της μίκρο-κρυσταλλικής WC-10Co-4Cr που σταθεροποιείται -590 mV (SCE). Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των επικαλύψεων, εμφανίζουν την ιδία μορφή. Τα ρεύματα διάβρωσης είναι 6.08 x 10⁻⁶Ac/m² για τη nano και 1.5 x 10⁻⁵ A/cm² για τη συμβατική, ενώ το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) είναι -584 mV

(SCE) και -601 mV (SCE), αντίστοιχα. Οι ερευνητές αναφέρουν πως η nano επικάλυψη εμφανίζει πιο ομοιογενή και συμπαγή δομή, γι αυτό το λόγο μειώνεται το μικροπορώδες μεταξύ των φάσεων, το οποίο είναι απαραίτητο για τη δημιουργία μικρογαλβανικών κελιών, τα οποία αποτελούν τον κύριο μηχανισμό διάβρωσης των επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων εμπέδησης επιβεβαιώνουν τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες, εμφανίζοντας τη nano επικάλυψη να προστατεύει καλύτερα το υπόστρωμα.

Η βιβλιογραφία για τη μελέτη της διάβρωσης των HVOF επικαλύψεων περιορίζεται στις συμβατικές επικαλύψεις, ενώ ακόμα λιγότερες είναι οι μελέτες που αναφέρονται σε WC-Co επικαλύψεις, οι οποίες έχουν ψεκαστεί, κυρίως, σε υποστρώματα χαλύβων. Σημαντικοί παράγοντες για τη συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς τη διάβρωση αποτελούνε, κυρίως, η σύσταση της μήτρας, το πορώδες, το πάχος της επικάλυψης, η ποιότητα της (π.χ. ποσοστά φάσεων, οξειδίων, ρωγμών) κ.τ.λ.

Οι Cho et al. [19] μελέτησαν HVOF επικαλύψεις, διαφορετικής σύστασης μήτρας (WC-12Co, WC-10Co-4Cr, WC-20CrC-7Ni και WC-10Ni) ως προς τη διάβρωση τους σε αεριζόμενο διάλυμα 5% H₂SO₄ και αναφέρουν πως η χημική σύσταση της μήτρας και η παρουσία μικρορωγμών αποτελούν τους πιο κρίσιμους παράγοντες για τον καθορισμό της αντίστασης σε διάβρωση των μεταλλοκεραμικών WC HVOF επικαλύψεων. Η αντίσταση σε διάβρωση των επικαλύψεων που περιέχουν Cr είναι υψηλότερη, συγκρινόμενη αυτών χωρίς Cr. Συνδέουν το αποτέλεσμα αυτό με το σχηματισμό παθητικού φιλμ Cr, στη μορφή επιφανειακού οξειδίου, το οποίο καταστέλλει τη διάλυση του συνδετικού υλικού στο διάλυμα. Επίσης, αναφέρουν πως παρόλη την παρουσία Cr στην επικάλυψη WC-20CrC-7Ni, υπολείπεται ως προς την αντίσταση σε διάβρωση έναντι της WC-10Co-4Cr, εξαιτίας της ύπαρξης μικρορωγμών, οι οποίες λειτουργούν ως διαδρομές εισχώρησης του διαλύματος. Γενικά, παρατήρησαν γαλβανική διάβρωση μεταξύ των κόκκων WC και της μήτρας, αλλά και γενική διάβρωση της μήτρας, στις περιπτώσεις που δεν περιείχε Cr.

Οι Toma et al. [60] μελετώντας μεταλλοκεραμικές HVOF [93(WC-Cr₃C₂)-7Ni, 75(Cr₃C₂)-25NiCr, 83WC-17Co και 86WC-10Co-4Cr] επικαλύψεις, σε ηλεκτρολύτη 0.1M NaOH και 0.1M H₂SO₄, αναφέρουν πως η προσθήκη Cr βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση των WC επικαλύψεων, ενώ η επίδραση της μήτρας NiCr στη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση είναι ακόμα πιο θετική. Γενικά, η προσθήκη Cr στη μεταλλική μήτρα Co βελτιώνει την αντίσταση σε αλατούχα διαλύματα [50, 61, 60, 62], διότι αυξάνει την ικανότητα παθητικοποίησης [50, 60], αλλά και μειώνει τη δυνατότητα εμφάνισης

μικρογαλβανικής διάβρωσης στο ζεύγος WC/CoCr, σε σύγκριση με το ζεύγος WC/Co [50]. Η προσθήκη Ni στη μήτρα προκαλεί τη μείωση του ρυθμού διάβρωσης, σε σύγκριση με το Co [18], αλλά αυξάνει και την επιδεκτικότητα στην τοπική διάβρωση [63]. Σε άλλη έρευνα αναφέρεται πως η μήτρα Ni-Cr ευνοεί την επαναπαθητικοποίηση σε σύγκριση με τη μήτρα Co, ακόμα και όταν η επικάλυψη υποβάλλεται σε δοκιμή φθοράς [64], αλλά είναι πιο επιδεκτική στην διάβρωση οπών [65].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η προσθήκη Cr ή/και Ni στη μήτρα επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων. Η προσθήκη NiCr στο σύστημα WC-Co έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας και της αντίστασης σε φθορά των επικαλύψεων [66, 67]. Οι Bolleli et al. [68] συγκρίνουν συμβατικές επικαλύψεις HVOF WC-17Co και WC-10Co-4Cr ως προς την αντίσταση τους σε τριβή απόξεσης και ολίσθησης. Αναφέρουν πως η HVOF WC-17Co επικάλυψη υπερτερεί και στις δυο περιπτώσεις.

Το πάχος της επικάλυψης, μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση της παραγόμενης επικάλυψης, διότι η αύξηση του πάχους της επικάλυψης, μπορεί να προκαλέσει καθυστέρηση της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα [69, 46]. Παρόλο, όμως, που η πιθανότητα δημιουργίας διασυνδεόμενου πορώδους μειώνεται με την αύξηση του πάχους, οι επικαλύψεις με αυξημένο πάχος είναι πιθανό να εμφανίζουν περισσότερες παραμένουσες τάσεις, οι οποίες προκαλούν διαστρωματικές ρωγμές [11, 65, 70] με αποτέλεσμα να μειώνεται αντίσταση στη διάβρωση [70].

Η ποιότητα των παραγόμενων επικαλύψεων επηρεάζει την αντίσταση σε διάβρωση. Συνεπώς, οι παράμετροι διεξαγωγής των ψεκασμών επηρεάζουν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός παροχής αερίων, ο ρυθμός τροφοδοσίας της πούδρας και η απόσταση ψεκασμού επηρεάζουν σημαντικές ιδιότητες των επικαλύψεων όπως το πορώδες [17]. Επίσης, οι Magnani et al. [71] μελετώντας HVOF WC-12Co επικάλυψη, σε υπόστρωμα Al7050-T7, ως προς την αντίσταση σε διάβρωση, σε διαλυμα3.5% NaCl, αναφέρουν πως αύξηση της παροχής O₂ κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση, διότι παράγεται περισσότερο ομοιογενής και συνεκτική επικάλυψη. Σε άλλη έρευνα οι Ishikawa et al. [12] βελτιώνουν τη διαδικασία της τεχνικής HVOF και μελετούν την επίδραση στη συμπεριφορά διάβρωσης της επικάλυψης WC-20Cr₃C₂-7Ni σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα SS400, σε διάλυμα τεχνητού θαλασσινού νερού (NaCl: 2.45%, MgCl: 1.11%, Na₂SO₄: 0.41%, CaCl₂: 0.15%, KCl: 0.07%). Εισάγουν ένα επιπλέον αέριο στο όπλο

ψεκασμού, λίγο πριν την έξοδο από το ακροφύσιο, το οποίο αυξάνει την ταχύτητα των σωματιδίων, μειώνει τη θερμοκρασία τους και άρα το βαθμό απανθράκωσης. Οι παραγόμενες επικαλύψεις με τη βελτιωμένη μέθοδο εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση συγκρινόμενες με τις επικαλύψεις της συμβατικής μεθόδου. Οι ερευνητές απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή στην πιο συνεκτική δομή (μικρότερο πορώδες) που παράγεται εξαιτίας της υψηλότερης ταχύτητας των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό.

Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να αναφερθεί ο μηχανισμός διάβρωσης των μεταλλοκεραμικών (cermets). Συνολικά, συμφωνά με τη βιβλιογραφία, η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των μεταλλοκεραμικών επικαλύψεων WC, αλλά και των μονολιθικων (bulk) κραμάτων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση τις διεργασίες που πραγματοποιούνται. Οι κατηγορίες που αναφέρουν είναι δυο:

(a) Διάβρωση της μήτρας και απελευθέρωση των σωματιδίων WC εξαιτίας της απώλειας της μήτρας που τα κρατά συνεκτικά [72, 73, 69, 74-76]

(β) Διάβρωση της μήτρας και των σωματιδίων WC, και επίσης απώλεια των καρβιδίων μέσω ηλεκτροχημικής διεργασίας [77-79].

Στην Εικόνα 1.6 παρουσιάζονται σχηματικά οι μηχανισμοί διάβρωσης (α) και (β) των μεταλλοκεραμικών (cermets) [76].



Εικόνα 1.6.α. Μηχανισμός διάβρωσης, διάλυση Co



Εικόνα 1.6.β. Μηχανισμός διάβρωσης, διάλυση Co και WC [76]

Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά τις μεταλλοκεραμικές επικαλύψεις HVOF, οι Monticelli et al. [69] μελέτησαν, ως προς τη διάβρωση με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου, επικαλύψεις HVOF WC-12Co και WC-17Co και αναφέρουν τη διάλυση του Co εξαιτίας της δημιουργίας γαλβανικού ζεύγους μεταξύ της φάσης WC και Co. Σε άλλη έρευνα οι Takeda et al. [79] μελετούν HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr. Διεξάγουν ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις σε διάλυμα Na₂SO₄, στους 50°C. Αναφέρουν οξείδωση και διάλυση της σκληρής φάσης WC των επικαλύψεων.

1.8. Αντίσταση στη φθορά νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co

Νάνο-κρυσταλλικές WC-Co πούδρες χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στους θερμικούς ψεκασμούς, για να βελτιώσουν το σύνολο των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγομένων επικαλύψεων [40]. Οι συνθήκες φθοράς είναι ιδιαίτερα βλαβερές και συναντιούνται συχνά στα υλικά που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγικές κατασκευές [80]. Οι Guilemany et al. [40, 81] μελέτησαν τη συμπεριφορά νανοδομημένης πούδρας WC-12Co, Infralloy S7412, η οποία είναι ταυτόσημη με την πούδρα που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη, και συμβατικής WC-12Co Amperit 518, σε υπόστρωμα χάλυβα (UNS G41350). Η αντίσταση σε φθορά, ως προς την τριβή ολίσθησης (sliding wear), της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης είναι υψηλότερη της αντίστοιχης συμβατικής, ενώ η αντίσταση ως προς τη φθορά απόξεσης (abrasion wear) ήταν σχεδόν η ίδια και για τις δυο επικαλύψεις. Μειωμένη αντίσταση ως προς τη φθορά απόξεσης νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co HVOF σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συμβατικές, αναφέρουν άλλοι ερευνητές [33, 82]. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια των κόκκων WC, των νανοδομημένων πουδρών, με αποτέλεσμα να παρατηρείται υψηλή διάλυση της φάσης αυτής κατά τον ψεκασμό [33, 81]. Επίσης, οι Dent et al. [82] μελετώντας nano HVOF WC-Co επικαλύψεις, με διαφορετική περιεκτικότητα σε Co (8, 10, 12, 15%Co), σε υπόστρωμα ανθρακούχου χάλυβα, αναφέρουν ότι η μείωση της περιεκτικότητας σε Co, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης σε φθορά απόξεσης, εξαιτίας του μεγαλυτέρου αριθμού σωματιδίων της σκληρής φάσης, ανά μονάδα εμβαδού. Η συμπεριφορά αυτή των νανοδομημένων HVOF WC-Co επικαλύψεων έχει παρατηρηθεί και για συμβατικές επικαλύψεις [83]. Συνολικά, το μέγεθος των σωματιδίων των καρβιδίων επηρεάζει την έκταση του φαινόμενου της απανθράκωσης κατά τον ψεκασμό και συνεπώς την αντίσταση σε φθορά απόξεσης [84]

Οσον αφόρα την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης στην περίπτωση της μελέτης των Guilemany et al. [40] η βελτιωμένη συμπεριφορά της nano WC-12Co HVOF επικάλυψης αποδίδεται στην υψηλότερη συνεκτικότητα των καρβιδίων WC και της μήτρας Co. Oι Liu et al. [85] μελέτησαν WC-18Co HVOF επικαλύψεις, σε υπόστρωμα μαλακού χάλυβα, παραγόμενες από νάνο-κρυσταλλικές πούδρες με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων (M.O. μεγέθους 20, 32, 48 μm), και ψεκασμένες με διαφορετικές παραμέτρους ψεκασμού (σύσταση καύσιμου), ως προς την αντίσταση του σε τριβή ολίσθησης. Παρατήρησαν πως η αντίσταση αυξάνει με την αύξηση της σκληρότητας, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και από τη σύσταση του καυσίμου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται για καύσιμο το H₂ μικρότερο ρυθμό φθοράς εμφανίζει η επικάλυψη με το μικρότερο μέσο όρο μεγέθους σωματιδίων (20 μm). Επιπλέον, αναφέρουν την ύπαρξη ρωγμών στις επικαλύψεις, οι οποίες υποβαθμίζουν την αντίσταση σε φθορά. Η ύπαρξη τους συνδέεται με τη σύσταση του καύσιμου και τη θερμοκρασία. Σημειώνουν ότι οι ρωγμές εμφανίζονται για τις πιο αναγωγικές συστάσεις και για τα δυο καύσιμα (H₂ και C₃H₆).

Οι Chen et al. [86] μελέτησαν νάνο-κρυσταλλική και συμβατική WC-17Co HVOF επικάλυψη (μέγεθος WC 50-500 nm και 600 nm αντίστοιχα) σε υπόστρωμα χάλυβα Q235 ως προς την τριβή ολίσθησης στη θερμοκρασία των 600°C. Αναφέρουν πως η νανοδομημένη επικάλυψη εμφανίζει βελτιωμένη αντίσταση στη φθορά συγκρινόμενη με τη συμβατική, εξαιτίας της νάνο-κρυσταλλικής δομής που αναπτύχτηκε, με αποτέλεσμα να

αναπτύσσονται περισσότερες διεπιφάνειες μεταξύ των φάσεων και περισσότερα όρια κόκκων.

Οι Qiao et al. [87] ψέκασαν με τη μέθοδο HVOF μια σειρά από επικαλύψεις WC-Co χρησιμοποιώντας διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων καρβιδίων νάνο-κρυσταλλικές πούδρες και διαφορετικές συνθήκες ψεκασμού, σε υπόστρωμα χάλυβα χαμηλού άνθρακα Q235. Ορισμένες πούδρες περιείχαν προσθετικό το όποιο επιβραδύνει την ανάπτυξη των κόκκων. Αναφέρουν πως η αντίσταση σε φθορά αυξάνεται με την αύξηση της σκληρότητας και μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού απανθράκωσης. Το φαινόμενο της απανθράκωσης επηρεάζει σε υψηλότερο βαθμό την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης, παρά την αντίσταση σε φθορά απόξεσης. Επιπλέον, οι επικαλύψεις που αναπτύχτηκαν από νάνο-κρυσταλλικές με το προσθετικό, εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στην τριβή ολίσθησης, ανεξάρτητη από του παραμέτρους ψεκασμού.

Οι Yang et al. [88] μελετώντας συμβατικές πούδρες WC-12Co με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων καρβιδίων (M.O. μεγέθους 0.82, 1.42, 2.82 μm), σε υπόστρωμα χάλυβα (JIS-SS400) ως προς την τριβή ολίσθησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (RT, 200, 300, 400 °C). Παρατήρησαν πως για συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο ρυθμός φθοράς αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων WC, ενώ για το ίδιο μέγεθος σωματιδίων ο ρυθμός φθοράς μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Απέδωσαν το φαινόμενο αυτό στο σχηματισμό ενός επιστρώματος (tribofilm), το όποιο στις υψηλές θερμοκρασίες είναι πιο πυκνό και πιο συνεκτικό με την επικάλυψη. Σε άλλη τους έρευνα [89], μελετώντας την επίδραση του μεγέθους των κόκκων καρβιδίων WC στη μικροδομή και στην αντίσταση σε τριβή ολίσθησης των παραγόμενων συμβατικών WC-12Co HVOF επικαλύψεων σε υπόστρωμα χάλυβα (JIS-SS400), αναφέρουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά.

Οι Yin et al. [80] συνέκριναν ως προς την αντίσταση τους σε τριβή ολίσθησης συμβατικές και νανοδομημένες HVOF επικαλύψεις WC-12Co, σε υπόστρωμα ανοξείδωτο χάλυβα 1Cr18Ni9Ti. Χρησιμοποίησαν ως ανταγωνιστικό υλικό σφαίρα Si₃N₄, η οποία διεξήγαγε παλινδρομική κίνηση στην επιφάνεια της επικάλυψης, υπό φορτίο 20 N, σε εύρος θερμοκρασιών 25-500 °C. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η παραγόμενη νάνοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση στην τριβή ολίσθησης, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, για όλο το εύρος θερμοκρασιών, έναντι της συμβατικής. Αποδίδουν τη συμπεριφορά αυτή στην πιο ομοιογενή και συνεκτική

μικροδομή της επικάλυψης, αλλά και στις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που εμφανίζει (μικροσκληρότητα, πορώδες και πρόσφυση).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν πως οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις υπολείπονται των συμβατικών ως προς την αντίσταση σε φθορά. Πιο συγκεκριμένα οι Qiao et al. [90] μελέτησαν εκτενώς ως προς τη διάβρωση τριβής και απόξεσης, μια σειρά επικαλύψεων HVOF WC-Co (40 διαφορετικές επικαλύψεις), οι οποίες παράχθηκαν από νανοδομημένες και συμβατικές πούδρες, σε υπόστρωμα χάλυβα. Αναφέρουν πως ο μέσος όρος των τιμών των ρυθμών φθοράς τριβής και απόξεσης ποικίλει σε ένα μεγάλο εύρος τιμών, χωρίς να υπερτερούν πάντα οι nano επικαλύψεις. Φαινόμενα, όπως το υψηλό ποσοστό απανθράκωσης ή/και το υψηλό πορώδες επηρεάζουν σημαντικά την αντίσταση σε τριβή. Θεωρούν πως για να αποδώσουν πλήρως τις δυνατότητες τους οι nano επικαλύψεις πρέπει να συνυπολογίζονται/βελτιστοποιούνται οι συνθήκες ψεκασμού. Οι Shipway et al. [41] συνέκριναν νάνο-κρυσταλλική και συμβατική επικάλυψη WC-12Co, σε υπόστρωμα χάλυβα, οι οποίες παράχθηκαν με διαφορετικές παραμέτρους ψεκασμού, ως προς την τριβή ολίσθησης υπό δυο διαφορετικά φορτία (19 και 35 Ν). Υπό και τις δυο συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, η νανοδομημένη επικάλυψη υπολείπεται έναντι της συμβατικής. Συνδέουν τη συμπεριφορά αυτή με το υψηλό ποσοστό κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό της φάσης WC, το οποίο είναι απαραίτητο για μια επικάλυψη με καλή αντίσταση στη φθορά.

Συνολικά, λοιπόν, οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις εμφανίζουν ποικιλόμορφη συμπεριφορά, ως προς την αντίσταση σε φθορά. ανάλογα με τη μέθοδο μέτρησης που χρησιμοποιείται και το είδος φθοράς που αξιολογείται αλλά και τις παραμέτρους ψεκασμού για την έκαστε παραγόμενη επικάλυψη, εξαιτίας της επίδρασης που έχουν στις παραγόμενες επικαλύψεις. Συνεπώς οι μηχανισμοί είναι σύνθετοι και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Ιδιαίτερα περιορισμένη είναι η βιβλιογραφία για τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co, ενώ πουθενά στη βιβλιογραφία δεν γίνεται αναφορά σε νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC/CoCr.

Επίσης, παρατηρείται πως το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών που αφορούν nano επικαλύψεις και τη συμπεριφορά τους ως προς τη φθορά και τη διάβρωση αναφέρεται σε υποστρώματα χάλυβα. Οι έρευνες που μελετούν τη συμπεριφορά των επικαλύψεων HVOF WC-Co σε υποστρώματα Al ως προς την αντίσταση σε φθορά [91, 92, 26] και σε

διάβρωση [93, 14, 70, 71] είναι πολύ περιορισμένες και αναφέρονται σε συμβατικές πούδρες τροφοδοσίας. Συνυπολογίζοντας την ευρεία χρήση του Al στην αεροναυπηγική βιομηχανία [94, 95], την ανάγκη για προστασία των κραμάτων Al, εξαιτίας του ότι εμφανίζουν χαμηλή αντίσταση σε διάβρωση και φθορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλές θερμοκρασίες [96, 97], καθώς και το ότι είναι απαραίτητο να αντικατασταθεί η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης με μεθόδους παράγωγης επικαλύψεων φιλικότερες προς το περιβάλλον, κρίνεται αναγκαίο να μελετηθεί η επιτυχής παράγωγη νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co και μηχανισμός διάβρωσης και φθοράς αυτών.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματική Διαδικασία

2.1.Υλικά

2.1.α. Υλικό υποστρώματος

Ως υπόστρωμα, για την εναπόθεση των συμβατικών και νανοδομημένων πουδρών WC-12Co και WC-10Co-4Cr, χρησιμοποιήθηκε το κράμα αλουμινίου (Al) 7075 T6. Στον **Πίνακα 2.1** που ακολουθεί παρουσιάζονται τα στοιχεία κραμάτωσης και οι περιεκτικότητες αυτών στο κράμα. Τα δοκίμια τους που χρησιμοποιήθηκαν στους ψεκασμούς είχαν διαστάσεις 70x40x3mm3. Ως T6 ορίζεται η θερμική επεξεργασία γήρανσης, η οποία περιλαμβάνει 3 στάδια (ομογενοποίηση, βαφή και επαναφορά). Χρησιμοποιείται εκτενώς στη σειρά κραμάτων Al 7075 [98, 99].

Στοιχείο Cr Si Ti Zn Other Al Cu Fe Mg Mn κραμάτωσης 1.2 0.18 2.10 5.1 %к. β. $0.15^{[*]}$ rest _ 0.50 -0.30 0.40 0.20 περιεκτικότητα 2.0 0.28 2.9 6.1 Αναφέρονται τα μέγιστα επιτρεπόμενα ποσά κραμάτωσης ή το επιτρεπτό εύρος των στοιχείων κραμάτωσης. [*] Το σύνολο των υπολοίπων κραματικών στοιχείων. Δεν προσμετρώνται στοιχεία που περιέχονται σε ποσοστό μικρότερο του 0.05 κ.β.%.

Πίνακας 2.1. Χημική σύσταση κράματος Al 7075 T6 (ονομαστική)

Η προετοιμασία των δοκιμίων υποστρώματος, για τη διαδικασία του ψεκασμού, περιλαμβάνει αρχικά την αμμοβολή τους. Η αμμοβολή εφαρμόζεται για την αυξηση της τραχυτητας της επιφάνειας των δοκιμίων, έτσι ώστε να βελτιωθεί η προσκόλληση των εναποτιθέμενων τηγμένων σωματιδίων. Η βελτίωση πραγματοποιείται μέσω της προσκόλλησης των σωματιδίων στις προεξέχουσες ανομοιομορφίες της επιφάνειας, αυξάνοντας έτσι τη μηχανική πρόσφυση επικάλυψης-υποστρώματος [100, 101]. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένα στάδιο καθαρισμού του υποστρώματος με ακετόνη και ειδικό απορροφητικό ύφασμα. Με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η απομάκρυνση ακαθαρσιών, λιπών αλλά και εμφυτευμένων σωματιδίων εξαιτίας της αμμοβολής από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η παρουσία αυτών υποβαθμίζει το βαθμό πρόσφυσης της επικάλυψης.

2.1.β. Πούδρες ψεκασμού

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 4 πούδρες ψεκασμού. Ο διαχωρισμός τους, (σύμφωνα με τους κατασκευαστές) βασίζεται στο μέγεθος των σωματιδίων που τις αποτελούν. Οι δυο από αυτές αποτελούνται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων ή υπομικροσωματιδίων και χαρακτηρίζονται ως νανοδομημένες, ενώ οι άλλες δυο αποτελούνται από σωματίδια-κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους και χαρακτηρίζονται ως συμβατικές. Η σύσταση των πουδρών είναι WC-12Co και WC-10Co-4Cr (για κάθε σύσταση χρησιμοποιήθηκε νανοδομημένη και συμβατική πούδρα αντιστοιχα, σύνολο 4). Τα στοιχεία των πουδρών, σύμφωνα με τους κατασκευαστές, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η μορφολογία αυτών, από εικόνες SEM.

| Πούδρα | Κοκκομετρία | Παρασκευαστής | Χημική Σύσταση | | |
|-------------------|-----------------|----------------|----------------|--|--|
| | (μm) | | (% к.β.) | | |
| | | | (ονομαστική) | | |
| Sulzer Metco 5812 | -53+5 | Sulzer Metco | Co: 12, C: 5, | | |
| Συμβατική | | | W: 82, | | |
| WC-12Co | | | άλλα: 1 | | |
| Sulzer Metco 5847 | -53+11 | Sulzer Metco | Co: 10, Cr:3, | | |
| Συμβατική | | | C: 5, W: 81, | | |
| WC-10Co-4Cr | | | άλλα: 1 | | |
| Infralloy S7412 | -45+5 | Inframat Corp. | Co: 12, | | |
| Νανοδομημένη | (WC 100-500 nm) | | WC: 88 | | |
| WC-12Co | | | | | |
| MBN T311 H | -45+22 | MBN | Co: 10, Cr:3, | | |
| Νανοδομημένη | | Nanomaterialia | C: 5, W: 81, | | |
| WC-10Co-4Cr | | Mechanomade | Al: 1 | | |

Πίνακα 2.2.. Στοιχεία πουδρών ψεκασμού



Εικόνα 2.1. Μορφολογία πουδρών (α) nano WC-12Co (β) conve WC-12Co (γ) nano WC-10Co-4Cr (δ) conve WC-10Co-4Cr

2.2. Διεξαγωγή Θερμικών Ψεκασμών Υψηλής Ταχύτητας (HVOF)

Οι θερμικοί ψεκασμοί HVOF διεξήχθησαν στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία, Ε.Α.Β. Α.Ε και πραγματοποιήθηκαν στο πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα Α-300S με όπλο τύπου DJ2600 Hybrid της Sulzer Metco. Το καύσιμο που χρησιμοποιεί το συγκεκριμένο σύστημα είναι το υδρογόνο (H₂). Η τυπική διάταξη που απαιτείται για τη διεξαγωγή του ψεκασμού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2**.



Εικόνα 2.2. Διάταξη ψεκασμού HVOF. 1) Οξυγόνο και καύσιμο 2) Πεπιεσμένος αέρας 3) Κονσόλα ελέγχου 4) Τροφοδότης πούδρας 5) Νερό ψύξης 6) Όπλο HVOF

Στον Πίνακα 2.3 και Πίνακα 2.4 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι παράμετροι ψεκασμού που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των επικαλύψεων HVOF. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν βασίζονται στις βέλτιστες συνθήκες, έτσι όπως αυτές προέκυψαν από τις ανάγκες της παραγωγικής διαδικασίας της Ε.Α.Β. Η νανοδομημένη πούδρα WC-10Co-4Cr δεν έχει ξαναψεκαστεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και ακολουθήθηκαν οι αλλαγές που προκύπτουν από τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ψεκασμού HVOF της νανοδομημένης πούδρας WC-12Co.

Επίσης, ο ψεκασμός πραγματοποιούταν σε στάδια, δηλαδή για κάθε πέρασμα του όπλου στην επιφάνεια του υποστρώματος, υπήρχε παύση και ψύξη του δοκιμίου με αέρα. Έτσι, επιτυγχάνονταν σταδιακή αύξηση της σκληρότητας της επιφάνειας που εναποτίθενται μετά από κάθε πέρασμα τα σωματίδια, με αποτέλεσμα την καλύτερη εναπόθεση τους. Η υψηλή θερμοκρασία και η υψηλή κινητική ενέργεια που διαθέτουν τα

τηγμένα σωματίδια κατά τον ψεκασμό, έχει ως αποτέλεσμα, όταν το υπόστρωμα είναι μαλακό, να παραμορφώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό το υπόστρωμα σε σύγκριση με τα σωματίδια και η παραγόμενη επικάλυψη να μην εμφανίζει καλές μηχανικές ιδιότητες [102]. Ψύχοντας, μετά από κάθε πέρασμα, εξασφαλίζεται η σταδιακή αύξηση της σκληρότητας διότι διεξάγεται σταδιακή εναπόθεση, όποτε μετά από κάθε πέρασμα τα τηγμένα σωματίδια προσκρούουν σε σκληρή επιφάνεια. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται πως με τη χρήση της λέξεως nano αναφερόμαστε στις νανοδομημένες επικαλύψεις και πούδρες, ενώ η χρήση της λέξεως conve αντιστοιχεί στις συμβατικές (conventional).

| Παράμετροι ψεκασμού | Nano WC-12Co | Conve WC-12Co |
|--------------------------------|--------------|---------------|
| ${ m H_2}$ (SLPM*, l/m) | 700 | 635 |
| O ₂ (SLPM*, I/m) | 214 | 214 |
| Air (SLPM*, I/m) | 450 | 344 |
| Φέρον αέριο Ν2 (SLPM*, Ι/m) | 30 | 18 |
| Απόσταση ψεκασμού (mm) | 200 | 230 |
| Ροη τροφοδοσίας (gr/min) | 30 | 38 |

Πίνακας 2.3. Παράμετροι ψεκασμού πούδρας WC-12Co

Πίνακας 2.4. Παράμετροι ψεκασμού πούδρας WC-10Co-4Cr

| Παράμετροι ψεκασμού | Nano WC-10Co-4Cr | Conve WC-10Co-4Cr |
|--------------------------------|------------------|-------------------|
| H ₂ ((SLPM*, I/m) | 700 | 635 |
| O ₂ (SLPM*, I/m) | 214 | 214 |
| Air (SLPM*, I/m) | 420 | 344 |
| Φέρον αέριο Ν2 (SLPM*, I/m) | 20 | 12.5 |
| Απόσταση ψεκασμού (mm) | 200 | 230 |
| Ροη τροφοδοσίας (gr/min) | 30 | 40 |

*SLPM= Standard Liters per Minute

2.3. Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

2.3.1. Συσκευές

2.3.1.α. Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης

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. Ένας γαλβανοστάτης ρυθμίζει αυτόματα το πολωμένο ρεύμα για τον έλεγχο του δυναμικού μεταξύ του ενεργού ηλεκτρόδιου (WE)-δείγματος και του ηλεκτρόδιου αναφοράς (RE). Ο γαλβανοστάτης καταγράφει την πυκνότητα του ρεύματος που περνάει μέσα από το σχηματιζόμενο κελί μεταβάλλοντας με σταθερό ρυθμό το δυναμικό. Δεδομένου ότι ο γαλβανοστάτης μπορεί να λειτουργεί και υπό καθεστώς εναλλασσόμενης παροχής ρεύματος, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο επιβάλλεται να είναι πολύ ευγενούς δυναμικού, ώστε να αποφευχθεί μόλυνση του ηλεκτρολύτη από τα ιόντα του Μⁿ⁺. Για αυτή τους την ιδιότητα επιλέγονται η πλατίνα ή ο γραφίτης ως υλικά των βοηθητικών ηλεκτρόδιων.

2.3.1.β. Ηλεκτρόδια

Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια ήταν όλα της εταιρείας Schott. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCI) σε κορεσμένο διάλυμα KCI. Συχνά, αναφέρεται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του καλομέλανα (SCE), εντούτοις το ηλεκτρόδιο του Ag/AgCI 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 ($E_{AgCI}=E_{SHE}+200$ mV).

Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter ή auxiliary electrode (AE)) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας, το οποίο αποτελεί τον συνήθη τύπο ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται στις πιο πολλές των μετρήσεων σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM G5-94 και G61-86 [103, 104]. Τα ηλεκτρόδια φυλάσσονταν σε δοχείο διαλύματος KCI συγκέντρωσης 3.0M. Ο λόγος ήταν η αποφυγή διαχύσεως KCI από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα. Η χρήση KCI σε συγκέντρωση 3.0M εξαλείφει αυτό

29

το πρόβλημα καθώς επιτυγχάνεται συγκέντρωση ίση με αυτή του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο. Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζονται τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη.



Εικόνα 2.3. (α). Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (ΑΕ), πλατίνας και (β). ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl)

2.3.2. Διεξαγωγή Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν με βάση τα πρότυπα της ASTM G5-94, G61-86 (Reapproved 1998), G71-81 (Reapproved 1998) [103-105]. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των τελικών δοκιμίων, έτοιμων, προς ηλεκτροχημικές μετρήσεις, με σειρά εφαρμογής, είναι:

- Υγρή κοπή αρχικών δοκιμίων σε μικρότερα, με εμβαδό επιφάνειας 1cm² περίπου.
- Επιφανειακή λείανση της επιφάνειας του δοκιμίου ώστε να απομακρυνθούν πιθανές ατέλειες και να μειωθεί η τραχύτητα του. Χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης 600, 800, 1000 grit.
- Κόλληση καλωδίου με την επιφάνεια του αλουμινίου με την βοήθεια του καλάι (Pb-60%Sn) και επιβεβαίωση της κόλλησης με την βοήθεια πολύμετρου, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί πως παρατηρείται διέλευση ρεύματος.

 Επάλειψη των εκτεθειμένων πλευρών του υποστρώματος και των ακμών του δοκιμίου με ρητίνη, έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη μόνο η επίπεδη επιφάνεια της επικάλυψης, στο κέντρο του δοκιμίου. Περαιτέρω επικάλυψη των δοκιμίων με μονωτικς ταινία από Teflon, (PTFEτετραπολυφθοροαιθυλένιο), αφήνοντας ακάλυπτη επιφάνεια 0,4-0,6 cm².

Η λείανση πραγματοποιήθηκε, διότι η πλειοψηφία των εφαρμογών των HVOF WC-Co επικαλύψεων απαιτεί το φινίρισμα της τελικής επιφάνειας εναπόθεσης, σύμφωνα με τις υποδείξεις της Ε.Α.Β Α.Ε. Με αυτόν τον τρόπο, θεωρείται πως το αποτέλεσμα της λείανσης προσομοιάζει καλύτερα τις συνθήκες λειτουργίας των επικαλύψεων. Ανάλογη διαδικασία λείανσης της επιφάνειας, πριν τη διεξαγωγή ποτενσιοστατικών και ποτενσιοδυναμικών πολώσεων αναφέρεται στις οδηγίες της ASTM [103, 104], ενώ για ΗVOF επικαλύψεις, στάδιο λείανσης εφαρμόζουν και άλλοι ερευνητές [45]

Αρχικά, για την αποτροπή επαφής του υποστρώματος με τον ηλεκτρολύτη, την προστασία από το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ του υποστρώματος και της επικάλυψης και την αποφυγή διάβρωσης τάσεων στις ακμές του δοκιμίου, χρησιμοποιήθηκε μόνο ταινία PTFE για την περιτύλιξη του δείγματος έκτος του 1cm² εκτεθειμένης επιφάνειας επικάλυψης. Η μελέτη των δειγμάτων έδειξε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν δυνατή η διείσδυση του ηλεκτρολύτη κάτω από την ταινία PTFE και στα πλαϊνά του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την διάβρωση αυτού. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις ο ηλεκτρολύτης είχε διεισδύσει σε σημεία κάτω από την ταινία, χωρίς ωστόσο να προχωρήσει προς το υπόστρωμα. Αυτό είχε ως συνέπεια να εμφανιστεί τοπική διάβρωση (crevice corrosion) στα όρια της ταινίας, εξαιτίας του διαφορικού αερισμού [106] και να επηρεαστούν οι καμπύλες πόλωσης.

Προκείμενου να αποφευχθούν τα παραπάνω φαινόμενα χρησιμοποιήθηκε σφραγιστής δυο συστατικών (sealer), δηλαδή ρητίνη Renlam CY219 και σκληρυντής Ren HY 5161, της εταιρίας Huntsman, προϊόν που χρησιμοποιείται στην μόνωση επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού. Το sealer απλώθηκε σε όλο το δοκίμιο και αφέθηκε ακάλυπτο μόνο το κεντρικό μέρος της επικάλυψης. Έτσι, δημιουργείται ένα λεπτό φιλμ στις ακμές του δοκιμίου, αποτρέποντας την εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης χαραγών (crevice corrosion) [107, 73].

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά, αεριζόμενα διαλύματα 3.5κ.β.% NaCl και DHS. Το διάλυμα DHS (Dilute Harrison solution)

προσομοιάζει το περιβάλλον της όξινης βροχής και αποτελείται από: 0.35 wt% (NH₄)₂SO₄ + 0.05 wt% NaCl. Επιλέχθηκε ως ηλεκτρολύτης, διότι προσομοιάζει τις συνθήκες, στις οποίες λειτουργούν τα αεροσκάφη και χρησιμοποιείται για τη μελέτη της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση επικαλυμμένων κραμάτων Al της αεροναυπηγικής βιομηχανίας [108-111] Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν με buffer solution στις τιμές 7 και 5 αντίστοιχα. Επιλέχθηκε τα διαλύματα να είναι αεριζόμενα, διότι με αυτόν τον τρόπο προσομοιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας [112]. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT).

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), στους δύο διαφορετικούς ηλεκτρολύτες :3.5% NaCl και DHS. Η διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού που δημιουργείται φαίνεται στην Εικόνα 2.4.

2.3.2.α. Κυκλικές ποτενσιοδυναμικες πολώσεις εναποτιθέμενων επικαλύψεων

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

- Χρόνος ισορροπίας ανοιχτού κυκλώματος: 6h
- Το αρχικό και το τελικό δυναμικό πόλωσης καθορίστη
καν στα $E_{\rm rest}{=}$ -1000,1200 mV και -1000, 2000 mV
- Ρυθμός σάρωσης 10mV/min

Οι πολώσεις πραγματοποιούνταν μετά την πραγματοποίηση ενός σταδίου ηρεμίας 6 ωρών του δείγματος μέσα στον ηλεκτρολύτη, για την σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης. Το στάδιο της ηρεμίας, είναι η καταγραφή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος που χαρακτηρίζουν το δείγμα σε έναν ηλεκτρολύτη, χωρίς κάποια επιβολή ρεύματος από τον γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη. Εφαρμόζεται πάντα πριν κάποια κυκλική πόλωση έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία ή τουλάχιστον μερική ισορροπία (quasi equilibrium) στην επιφάνεια του δείγματος. Η επιλογή δυο διαφορετικών τελικών δυναμικών έγινε για να μελετηθεί πιθανή μεταβολή της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση, ειδικά στην περίπτωση των υψηλών δυναμικών. Σε κάθε παρουσίαση καμπύλης αν δεν αναφέρεται το τελικό δυναμικό, τότε αντιστοιχεί στην τιμή των 1200 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 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 $E_{corr(rev)}$, δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση κατά την ανάστροφη πόλωση και το δυναμικό E_{cp} , στο οποίο παρατηρείται η μετάβαση προς μία παθητική ή ψευδοπαθητική περιοχή.

Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{corr} υπολογίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου Tafel [113]. 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, mA/cm²) αντιστοιχούσε σε δυναμικό E_{corr} -50mV και εκτεινόταν σε εύρος μιας τάξης μεγέθους. Η γραμμική προσομοίωση γινόταν αποδεκτή μόνο εφόσον ο συντελεστής γραμμικής απόκλισης ήταν μεγαλύτερος του 0.98 [25].

2.3.2.β. Ποτενσιοστατικές και γαλβανικές πολώσεις

διαδικασία Η ποτενσιοστατικής πόλωσης, ChronoAmperometry, της πραγματοποιείται για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του στρώματος παθητικοποιήσεως 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. Στην γαλβανική πόλωση ένα ζεύγος υλικών τοποθετείται στον ηλεκτρολύτη και παρακολουθείται η εξέλιξη της πυκνότητας ρεύματος, με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται η τάση για διάβρωση καθώς και το ποιο ηλεκτρόδιο αποτελεί την ΑΝΟΔΟ και την ΚΑΘΟΔΟ.

2.3.2.γ. Αλατονέφωση

Η διεξαγωγή των πειραμάτων αλατονέφωσης ακολουθεί το πρότυπο ASTM B117 [54]. Η συσκευή ηταν η Vötsch SC450. Τα δοκίμια προς διάβρωση τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις και γωνίες εντός του θαλάμου. Η συγκέντρωση του διαλύματος NaCl που ψεκάζεται εντός του θαλάμου βρίσκεται στο 5%. Η διαδικασία περιλαμβάνει την παραγωγή θερμού νέφους το οποίο διέρχεται από μια στήλη υγροποίησης που περιέχει απιονισμένο νερό. Ταυτόχρονα από μια δεξαμενή προσροφάται το διάλυμα NaCl, το οποίο αναμειγνύεται με το ζεστό αέρα στην έξοδο του ακροφύσιου ψεκασμού (θερμοκρασία περιβάλλοντος 32 °C). Η παραμονή εντός του θαλάμου κυμαίνεται από ημέρες έως και εβδομάδες και η επιθεώρηση της κατάστασης τους είναι συνήθως οπτική.



Εικόνα 2.4. Διάταξη ηλεκτροχημικού κελίου για ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές πολώσεις.

2.4. Μετρήσεις Μηχανικών Ιδιοτήτων

2.4.1. Μετρήσεις Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας

Ο υπολογισμός της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας των παραγόμενων ΗVOF επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε στην Ε.Α.Β. Α.Ε. Η μικροσκληρότητα μετρήθηκε στη συσκευή Micromet, σε καθετή τομή της επικάλυψης, η οποία είχε υποστεί λείανση και στίλβωση. Η τεχνική που εφαρμόστηκε ήταν η Vickers και το εφαρμοζόμενο φορτίο 300 g, (HV₃₀₀). Η τραχύτητα μετρήθηκε με τη συσκευή Mitutoyo Jultest 212, με την επιφάνεια των επικαλύψεων σε κατάσταση εναπόθεσης. Σε όλες τις περιπτώσεις διεξήχθησαν δέκα μετρήσεις ανά δοκίμιο. Το πορώδες των επικαλύψεων υπολογίστηκε με φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο, Leica 4000, με τη βοήθεια του ελευθέρου λογισμικού Image J. Για κάθε επικάλυψη, επιλέγονταν δέκα περιοχές, από φωτογραφίες ίδιας μεγέθυνσης.

2.4.2. Μετρήσεις αντίστασης σε Φθορά

Οι μετρήσεις αντίστασης σε φθορά (sliding wear resistance) διεξήχθησαν στην ΕΚΕΠΥ, στη συσκευή High Temperature Tribometer, pin on disk, CSEM. Η μορφολογία του ίχνους φθοράς (βάθος αποτυπώματος) καθοριζόταν με προφιλομέτρηση επαφής (Συσκευή Hommelmerke(Thyssen) Hommeltester Turbo).

Αρχικά, κόπηκαν, με υγρή κοπή, δοκίμια διαστάσεων 1.5 x 1.5 cm² και λειάνθηκαν μέχρι η τραχύτητα τους να γίνει Ra<1 μm. Στο Σχήμα 2.1. απεικονίζεται, απλοποιημένα, ο τρόπος επαφής του ανταγωνιστικού υλικού με το δοκίμιο και στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων για τις επικαλύψεις HVOF WC-12Co.



Σχήμα 2.1. Αναπαράσταση διάταξης τριβής ολίσθησης

Κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, η σχετική υγρασία του χώρου κυμαίνονταν περίπου 50%. Ο αριθμός των κύκλων (150.000) αντιστοιχεί σε απόσταση 8 km, και ο αριθμός των περιστροφών ήταν 494 rpm. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν χωρίς τη χρήση λιπαντικού μέσου.

| Ανταγωνιστικό Υλικό | Φορτίο (Nt) | Αριθμός Κύκλων | Διάμετρος Τανούς | Ταχύτητα Ολίσθησης | Θερμοκρασία |
|--------------------------------|----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|-------------|
| 1 MRO | (111) | KUNAUV | (mm) | (m/sec) | (0) |
| Al ₂ O ₃ | 10 | 150000 | 17 | 0.44 | RT |

Πινάκας 2.5. Παράμετροι μετρήσεων φθοράς HVOF WC-12Co

Η επικάλυψη EHC ξεκίνησε να μετράται υπό τις ίδιες συνθήκες με τις HVOF WC-12Co. Με την ολοκλήρωση των πρώτων 10000 κύκλων παρατηρήθηκε έντονο αποτύπωμα φθοράς και εκτιμήθηκε πως αν συνεχιστεί η διαδικασία μέχρι τους 150000 κύκλους θα έχει καταστραφεί, ολοσχερώς, η επικάλυψη και το υπόστρωμα. Αποφασίστηκε να ολοκληρωθεί στους 10000 κύκλους η μέτρηση, οι οποίοι αντιστοιχούν σε μια απόσταση 8 km.

Με την προφιλομετρία επαφής δεν κατέστη δυνατό να μετρηθεί το ίχνος φθοράς, εξαιτίας του ανεπαίσθητου βάθους. Αποφασίστηκε για τη συνέχιση των μετρήσεων να επιλεχθούν δυσμενέστερες συνθήκες, για να επιτευχτεί υψηλότερη φθορά των επικαλύψεων. Για το λόγο αυτό αυξήθηκε το εφαρμοζόμενο φορτίο στα 50 Nt και ο αριθμός των κύκλων στους 600000. Στον **Πίνακα 2.6** παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων για τις επικαλύψεις HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr με χρήση λιπαντικού μέσου. Σημειώνεται πως μετά την ολοκλήρωση κάθε 200000 κύκλων, σταματούσε η πειραματική διαδικασία και άλλαζε το σημείο επαφής της σφαίρας Al₂O₃ με το ίχνος. Αυτό πραγματοποιούνταν διότι και το ανταγωνιστικό υλικό φθείρεται, ειδικά όταν έρχεται σε επαφή με σκληρές επικαλύψεις, οπότε η επιφάνεια του γινεται επιπεδη και δεν προκαλεί έντονη φθορά στην επικάλυψη.

| Ανταγωνιστικό | Φορτίο | Αριθμός | Διάμετρος | Ταχύτητα | Θερμοκρασία |
|--------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|-------------|
| Υλικό | (Nt) | Κύκλων | Ίχνους | Ολίσθησης | (°C) |
| | | | (mm) | (m/sec) | |
| Al ₂ O ₃ | 50 | 600000 | 10 | 0.26 | RT |

Πινάκας 2.6. Παράμετροι μετρήσεων φθοράς HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr

Επειδή το φορτίο ήταν ιδιαίτερα υψηλό και δεν ξαναείχε εφαρμοστεί, επιλέχτηκε και η χρήση λιπαντικού μέσου. Χρησιμοποιήθηκε εμπορικό λαδί Shell Spirax 80W-90. Η παροχή γινόταν με σταγονόμετρο, κάθε φορά που η συσκευή πλησίαζε τις οριακές συνθήκες λειτουργίας της. Μια σταγόνα λαδί διαχέονταν στη επιφάνεια φθοράς. Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων, διεξάγονταν 10 μετρήσεις προφιλομετρίας σε διαφορετικά σημεία του ίχνους φθοράς. Στη συνέχεια, υπολογίζονταν το εμβαδό (E) του κάθε ίχνους φθοράς (με τη χρήση προφιλομετρίας) και με βάση το μέσο όρο (Ē), υπολογίζονται τα μεγέθη του ρυθμού/συντελεστή φθοράς [Wear rate (WR), m³/Nm] και της απώλειας όγκου του υλικού [Volume loss (ΔV), m³]. Ο όγκος απώλειας υλικού υπολογιζόταν με βάση τον τύπο: $\Delta V = \bar{E} * \pi *D$ (2.1) και ο συντελεστής φθοράς με τον τύπο: $WR=\bar{E} *\pi *D/S *F$ (2.2), όπου (D) η διάμετρος του ίχνους φθοράς, (S) η συνολικά διανυθείσα απόσταση και (F) το ασκούμενο φορτίο [114].

2.5. Χαρακτηρισμός

2.5.1. Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης και τεχνική XRD

Τα προϊόντα της διάβρωσης στην επιφάνεια των επικαλύψεων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία RAMAN. Το χρησιμοποιούμενο όργανο ήταν το Renishaw 1000, με πηγή laser 532nm, ισχύ 200 mW και ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο. Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή Bruker D8 Advance diffractometer. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu με $\lambda_{K\alpha}$ = 1,54 Å. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 20° έως 80°, με βήμα 0.02°.

2.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Δύο τύποι συσκευών SEM χρησιμοποιήθηκα για τη μελέτη της μικροδόμης των παραγόμενων επικαλύψεων και πουδρών: το FEI Inspect system (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος) και το JEOL JSM 5600 (Π. Ιωαννίνων). Οι παραπάνω συσκευές είναι εφοδιασμένες με ανιχνευτή EDS (Energy Dispersive Spectrometry) που επιτρέπει τη διεξαγωγή στοιχειακών και ποσοτικών αναλύσεων. Για καλύτερη παρατήρηση της μικροδομής και κατανόηση του μηχανισμού εναπόθεσης διεξήχθησαν μετρήσεις με την τεχνική FIB (Focus Ion Beam). Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή διπλής δέσμης (DualBeam) FEI Helios 600 (Imperial College London), το οποίο συνδυάζει μια δέσμη FIB ιόντων Ga (30keV) και δέσμη ηλεκτρονίων (e⁻) (SEM). Η τομή δημιουργήθηκε με δέσμη ιόντων ρεύματος 6.5 nA, ενώ η ακόλουθη στίλβωση (polishing) με αντίστοιχο ρεύμα 86 pA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποτελέσματα Θερμικών Ψεκασμών HVOF

3.1. Εισαγωγή

Στο παρόν **Κεφάλαιο 3** παρουσιάζονται τα αποτέλεσμα των θερμικών ψεκασμών HVOF για τις παραγόμενες νάνο-κρυσταλλικές και συμβατικές επικαλύψεις WC-12Co και WC-10C0-4Cr. 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. Μετρήθηκε, επίσης, η μικροσκληρότητα, η τραχύτητα και το πορώδες τον παραγόμενων επικαλύψεων.

3.2. Χαρακτηρισμός μικροδομής κόνεων τροφοδοσίας

3.2.a. WC-12Co

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η μορφολογία της νανοδομημένης (Εικόνα 3.1.α,β) και της συμβατικής (Εικόνα 3.1.γ,δ) πούδρας τροφοδοσίας WC-12Co. Όλες οι πούδρες είναι συσσωματωμένες και τα συσσωματώματα τους εμφανίζουν σφαιροειδή μορφολογία. Τα συσσωματωμένα σωματίδια, της νανοδομημένης και της συμβατικής WC-12Co πούδρας αντίστοιχα, εμφανίζουν πορώδες. Η σφαιρική μορφολογία συνδέεται με τη διαδικασία παραγωγής της πούδρας που περιλαμβάνει συσσωμάτωση, πυροσυσσωμάτωση κα τη διαδικασία της άλεσης που ακολουθεί και είναι, κυρίως, υπεύθυνη γι αυτό το αποτέλεσμα. [47, 115]. Το εσωτερικό πορώδες που εμφανίζουν οι δυο πούδρες ενισχύει τη διάδοση της θερμότητας στο εσωτερικό των σωματιδίων κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, με αποτέλεσμα να παράγεται μια πιο ομοιογενής επικάλυψη [71]. Βέβαια, η αύξηση της θερμοκρασίας των σωματιδίων είναι πιθανόν να αυξήσει και το βαθμό απανθράκωσης της παραγόμενης.

Ορισμένα σφαιρικά συσσωματώματα της νανοδομημένης και της συμβατικής πούδρας WC-12Co φαίνεται να είναι κατακερματισμένα, **Εικόνα 3.1.α,γ**. Σε υψηλότερες μεγεθύνσεις, **Εικόνα 3.1.β,δ**, παρατηρείται πως τα καρβίδια WC είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα και ενσωματωμένα στη μήτρα Co. Επίσης, διακρίνονται στην επιφάνεια των σφαιροειδών συσσωματωμάτων γωνιώδη καρβίδια WC. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη. Υπολογίζεται πως το μέγεθος των καρβιδίων κυμαίνεται σε μεγέθη μικρότερα των 500 nm, σε συμφωνία με αντίστοιχες παρατηρήσεις για νανοδομημένες πούδρες WC-Co [86, 40, 43].



Εικόνα 3.1. Μικροδομή WC-12Co πουδρών τροφοδοσίας (α),(β) νανοδομημένη (γ),(δ) συμβατική, (SEM)

3.2.β. WC-10Co-4Cr

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η μορφολογία της νανοδομημένης (Εικόνα 3.2.α,β) και της συμβατικής (Εικόνα 3.2.γ,δ) πούδρας τροφοδοσίας WC-10Co-4Cr. Η συμβατική πούδρα εμφανίζεται να είναι σφαιροειδούς μορφολογίας, με πορώδες, ενώ κάποια συσσωματώματα είναι κατακερματισμένα, παρόμοια με τις πούδρες WC-12Co. Τέτοιου είδους μορφολογία παρατηρείται και από άλλους ερευνητές [116, 117], για συμβατικές πούδρες τροφοδοσίας WC-10Co-4Cr Αντίθετα, η νανοδομημένη WC-10Co-4Cr εμφανίζει διαφορετική μορφολογία. Παρατηρείται πως τα συσσωματώματα είναι

ακανόνιστου σχήματος, με γωνιώδη μορφολογία, συμπαγή και χωρίς πόρους. Η μορφολογία αυτή είναι τυπική για συσσωματώματα, τα οποία έχουν παραχθεί με πυροσυσσωμάτωση και θραύση [39].



Εικόνα 3.2. Μικροδομή WC-10Co-4 Cr πουδρών τροφοδοσίας (α),(β) νανοδομημένη (γ),(δ) συμβατική (SEM)

Στο Σχήμα 3.1 και Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για τις συμβατικές και νανοδομημένες πούδρες WC-12Co και WC-10Co-4Cr, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.1. Φάσμα XRD συμβατικής και νανοδομημένης πούδρας WC-12Co



Σχήμα 3.2. Φάσμα XRD συμβατικής και νανοδομημένης πούδρας WC-10Co-Cr

Οι αρχικές φάσεις των πουδρών τροφοδοσίας WC-12Co δε φαίνεται να παρουσιάζουν διαφορές. Αποτελούνται από κρυσταλλικό (fcc) Co (N° 15-0806) και WC $(N^{\circ} 73-0471)$, σε συμφωνία με παρατηρήσεις άλλων μελετητών [40, 118] για αντίστοιχες συμβατικές και νανοδομημένες πούδρες. Στην περίπτωση των πουδρών WC-10Co-4Cr η νανοδομημένη επικάλυψη εμφανίζεται και αυτή να αποτελείται από (fcc) Co, (bcc) Cr (N° 06-0694)και WC, ενώ αντίθετα στη συμβατική πούδρα εντοπίζεται και κορυφή σύνθετου καρβιδίου Co_2W_4C (N° 06-0611). Την ύπαρξη αντίστοιχης καρβιδικής φάσης στην αρχική πούδρα τροφοδοσίας WC-10Co-4Cr (Sulzer Metco Diamalloy 5844), από την ίδια κατασκευάστρια εταιρία της συμβατικής πούδρας της παρούσας μελέτης, αναφέρουν και οι Magnani et al [70]. Οι Verdon et al. αναφέρουν πως η ύπαρξη αναλόγων καρβιδίων, συνήθως, προκύπτει κατά τα στάδια παραγωγής της πούδρας [47]. Επίσης, παρατηρείται, σε όλα τα διαγράμματα, η χαμηλότερη ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό Co, έναντι των κορυφών των καρβιδίων WC. Ο συντελεστής ατομικής δομής του Co είναι μικρότερος από το μισό του αντιστοίχου του W [119], έτσι η ένταση των κορυφών XRD του Co είναι αντίστοιχα μικρότερη από το μισό των κορυφών του W, ακόμα και όταν βρίσκονται σε ίσες ποσότητες [30]. Οι He et al. [30] μελετώντας τη σύνθεση νανοδομημένης WC-12Co, αναφέρουν πως η χαμηλότερη ένταση των κορυφών του Co μπορεί επιπλέον να αποδοθεί στο ότι η μήτρα Co αποτελείται από fcc Co, αλλά και μια δευτερογενή φάση, η οποία προκαλεί μείωση στο κλάσμα όγκου της κάθε φάσης. Ταυτόχρονα, η δευτερογενής φάση βρίσκεται στη μορφή λεπτών ραβδοειδών κρυστάλλων, τα οποία προάγουν τη διάχυση των κορυφών περίθλασης.

3.3. Χαρακτηρισμός μικροδομής επικαλύψεων WC-12Co

Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM της τομής των παραγόμενων νάνο-κρυσταλλικών και συμβατικών επικαλύψεων παρουσιάζονται στις εικόνες **3.3** έως **3.7**. Συνολικά, από τη μελέτη των **Εικόνων 3.3** έως **3.5** παρατηρείται πως και οι δυο επικάλυψες, παρουσιάζουν συνεκτική δομή και δεν εμφανίζονται διακριτά σημεία ύπαρξης πόρων. Στη περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης είναι διακριτά και τα στρώματα ψεκασμού, **Εικόνα 3.5**, τα οποία προκαλούνται από τα αλλεπάλληλα σαρώματα του όπλου HVOF στην επιφάνεια του υποστρώματος, σε αντίθεση με τη νάνο-κρυσταλλική όπου δεν μπορούν να εντοπιστούν **Εικόνα 3.4**.



Εικόνα 3.3. Τομή nano WC-12Co, σε κατάσταση εναπόθεσης



Εικόνα 3.4. Τομή nano WC-12Co, σε κατάσταση εναπόθεσης



Εικόνα 3.5. Τομή conve WC-12Co, σε κατάσταση εναπόθεσης

Η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος παρατηρείται πως είναι ιδιαίτερα ακανόνιστη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή ταχύτητα των σωματιδίων, που αποτελούν την επικάλυψη, κατά την κρούση τους στο σχετικά μαλακό υπόστρωμα Al. Παρόλα αυτά, η πλαστική παραμόρφωση που παρατηρείται κατά το ψεκασμό, ενισχύει τη μηχανική πρόσφυση και την προσκόλληση της επικάλυψης με το υπόστρωμα [26]. Επιπλέον, παρατηρείται και μεταλλουργική συνεκτικότητα, σε περιορισμένες περιοχές, της διεπιφανειας. Μετρήσεις EDS, Εικόνα 3.6.γ, στη διεπιφάνεια nano WC-12Co/Al ανίχνευσαν ποσοστά Al, εξαιτίας του φαινόμενου της διάχυσης κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 3.6.Τομή διεπιφάνειας επικάλυψης-Al 7075 (α) nano, (β) conve, (γ) μεγέθυνση (α)

Από τη σύγκριση των εικόνων **3.7.α έως 3.7.δ** συμπεραίνεται πως η νάνοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co εμφανίζει πιο συνεκτική και ομοιόμορφη δομή. Τα καρβίδια WC είναι καλύτερα κατανεμημένα στο σύνολο της μεταλλικής μήτρας Co, με αποτέλεσμα να είναι δυσδιάκριτες φυλλοειδείς ζώνες, (lamellar) (Εικόνα **3.7.**γ), σε αντίθεση με τη συμβατική επικάλυψη (Εικόνα **3.7.δ**).



Εικόνα 3.7. Τομή (α)(γ) nano, (β)(δ) conve WC-12Co επικαλύψεων

Κατά τη διάρκεια του ψεκασμού η θερμότητα διαδίδεται στο εσωτερικό των εκλεπτυσμένων σωματιδίων της nano WC-12Co πούδρας πιο γρήγορα, με αποτέλεσμα να υπόκεινται σε μεγαλύτερο βαθμό τήξης, συμβάλλοντας με αυτόν το τρόπο στη δημιουργία συνεκτικής επικάλυψης με χαμηλό πορώδες και καλές μηχανικές ιδιότητες [120, 121, 80, 122]. Αντίθετα, στη συμβατική πούδρα, η μέση θερμοκρασία των σωματιδίων είναι χαμηλότερη εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους, με αποτέλεσμα να τήκονται σε μικρότερο βαθμό, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερη ανομοιομορφία της μικροδομής και υψηλότερο πορώδες για την παραγόμενη επικάλυψη [40]. Η παραπάνω παρατήρηση ενισχύεται από την ύπαρξη μικρορωγμής (Εικόνα 3.7.β, πράσινο βέλος) και πόρων (Εικόνα 3.7.β, κόκκινο βέλος) στην τομή της συμβατικής επικάλυψης.

Στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης EDS από ενδεικτικές περιοχές των δυο επικαλύψεων.



Εικόνα 3.8. Στοιχειακή ανάλυση EDS (α)(β) nano, (γ)(δ) conve WC-12Co επικαλύψεων, των σημείων (*) μήτρα nano, (•) καρβίδια nano (+),(•) μήτρα συμβατικής.

Οι ανοιχτές άσπρες περιοχές αντιστοιχούν στη σκληρή φάση των καρβιδίων, Εικόνα 3.7.γ, Εικόνα 3.8.β. Η στοιχειακή ανάλυση της μήτρας, για νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη, έδειξε πως αποτελείται από Co και είναι εμπλουτισμένη με ποσοστά W και C, χωρίς όμως να παρατηρούνται διακυμάνσεις για μετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές, Εικόνα 3.7.γ, Εικόνα 3.8.α. Εμφανίζει, λοιπόν, ομοιομορφία η μεταλλική μήτρα της νάνοκρυσταλλικής επικάλυψης ως προς τη σύσταση της. Αντιθέτως, διεξάγοντας μετρήσεις EDS σε σημεία διαφορετικής απόχρωσης, Εικόνα 3.7.δ, Εικόνα 3.8.γ,δ, στη μήτρα της συμβατικής επικάλυψης, παρατηρείται πως αυτή εμφανίζει περιοχές διαφορετικής περιεκτικότητας (σκουρόγρωμες και ανοιχτόγρωμες περιοχές). Κατά τη διάρκεια του ψεκασμού το Co τήκεται, ακολουθούμενο από περιφερειακή διάλυση ορισμένων κόκκων καρβιδίων WC, στο υγρό μέταλλο. Η διάλυση αυτή προωθείται και από την απομάκρυνση του C από το τήγμα, εξαιτίας της οξείδωσης στη φλόγα ψεκασμού. Από την πρόσκρουση και την επακόλουθη ψύξη, W2C και W (επιπλέον του WC) κατακρημνίζονται από το τήγμα μαζί με τα υπολείμματα αυτού, σχηματίζοντας άμορφη μήτρα, η οποία περιέχει W, C και Co [33], όπως φαίνεται και από την ανάλυση XRD που ακολουθεί. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της μήτρας και την υψηλότερη συνεκτικότητα των καρβιδίων [121]. Επίσης, το W εμφανίζεται πιο ανοιχτόχρωμο και από τα WC, εξαιτίας του υψηλού ατομικού αριθμού του [90].

Η ύπαρξη πιο ανοιχτόχρωμης μήτρας, χωρίς περιοχές διαφορετική απόχρωσης είναι εμφανής, Εικόνα 3.7, για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη σε σύγκριση με τη συμβατική. Ο υψηλότερος βαθμός τήξης, στην οποία υπόκεινται τα σωματίδια WC της νανοδομημένης πούδρας κατά τον ψεκασμό, έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διάλυση του W, στη φάση του συνδετικού υλικού της νάνο-επικάλυψης, σε σύγκριση με την αντίστοιχη συμβατική [33, 123]. Για το λόγο αυτό η άμορφη μήτρα της νάνοκρυσταλλικής επικάλυψης είναι πιο ομοιογενής και δεν εμφανίζονται σκουρόχρωμες περιοχές, φτωχότερες σε W. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Guilemany et al. [40] μελετώντας την ιδία ακριβώς νανοδομημένη πούδρα (Infralloy S7412) που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή, ψεκάζοντας με την τεχνική HVOF και συγκρίνοντας την με την αντίστοιχη συμβατική.

Επίσης, πρέπει να συνυπολογιστεί, ότι όσο διαρκεί η άλεση κατά την παραγωγή της πούδρας, σωματίδια καρβιδίων θρυμματίζονται και ενσωματώνονται στη φάση του συνδετικού υλικού. Έτσι, η συνδετική φάση συνδυάζεται με τα θραύσματα των σωματιδίων καρβιδίων προς το σχηματισμό ενός νάνο-σύνθετου. Εντελώς καθαρή

50

κρυσταλλική φάση συνδετικού υλικού Co συναντάται σπάνια στην πούδρα. Το γεγονός αυτό μειώνει αποτελεσματικά την περιεκτικότητα σε Co στη συνδετική φάση των νάνοκρυσταλλικών επικαλύψεων και είναι επιπλέον λόγος για τον οποίο λαμβάνουμε μετρήσεις EDS μήτρας εμπλουτισμένης με W, **Εικόνα 3.8.α,γ,δ**.

Επίσης, δείγμα της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co προετοιμάστηκε σε dualbeam FIB/SEM για λεπτομερή απεικόνιση της δομής και των κόκκων. Αντιπροσωπευτικές εικόνες της τομής παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.9.α, 3.9.β και 3.9.γ. Στην Εικόνα 3.9.α παρουσιάζεται η εποπτική μορφολογία της τομής που δημιουργείται και στο εσωτερικό των πρασίνων κύκλων εντοπίζονται οι περιοχές που παρουσιάζονται σε μεγέθυνση στην Εικόνα 3.9.β, 3.9.γ.Παρατηρείται πως το μέγεθος των καρβιδίων είναι γενικά μικρότερο από 500 nm. Οι περιοχές στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων είναι πόροι που έχουν προκληθεί κατά την εναπόθεση της επικάλυψης. Τα μπλε βέλη υποδεικνύουν την ύπαρξη πιο ανοιχτόχρωμων περιοχών, γύρω από τα σωματίδια των καρβιδίων, οι οποίες οφείλονται στο σχηματισμό της δευτερογενούς φάσης W₂C λόγω απανθράκωσης κατά τον ψεκασμό ή/και στο W που διαλύεται στη μεταλλική μήτρα, εξαιτίας διάλυσης λόγω τήξης ή/και απανθράκωσης κατά τον ψεκασμό [124],



Εικόνα 3.9.α. Τομή nano WC-12Co επικάλυψης με την τεχνική FIB



Εικόνα 3.9.α, β, γ. Τομή nano WC-12Co επικάλυψης σε διαφορετικές περιοχές της

Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με τους Stewart et al [39], οι οποίοι αναφέρουν πως η φάση W₂C, στις επικαλύψεις HVOF, βρίσκεται συχνά να περιβάλλει τα καρβίδια. Επίσης, κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, η θερμοκρασία των σωματιδίων της πούδρας αυξάνει, αποκτά μία μεγίστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται καθώς πλησιάζει προς το υπόστρωμα [125]. Έτσι προάγεται η στερεοποίηση κατά την «πτήση» των κρυσταλλιτών W, πριν τα σταγονίδια προσκρούσουν στο υπόστρωμα και πριν από την ακαριαία στερεοποίηση του υγρού μέρους των σταγονιδίων σε νάνο-κρυσταλλική μήτρα και εμφανίζεται το W στην περιοχή των κόκκων καρβιδίων. Ο μηχανισμός της απανθράκωσης παρουσιάζεται στη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών X (XRD) που ακολουθεί.

Στο **Σχήμα 3.3** παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη συμβατική και τη νάνο-κρυσταλλική HVOF WC-12Co επικάλυψη αντίστοιχα.



Σχήμα 3.3. Φάσμα XRD συμβατικής και νάνο-κρυσταλλικής HVOF WC-12Co επικάλυψης, σε κατάσταση εναπόθεσης

Από τη σύγκριση των φασμάτων παρατηρείται πως δεν υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στις φάσεις των παραγόμενων επικαλύψεων και επιπλέον δεν παρατηρείται η

ύπαρξη κορυφής κρυσταλλικού Co. Αντιθέτως, παρατηρείται μια ευρεία κορυφή, η οποία κυμαίνεται σε γωνίες 2 θ 37 -47°. Η ύπαρξη αυτής της περιοχής συνδέεται με την παρουσία άμορφης ή νάνο-κρυσταλλικής φάσης στην επικάλυψη [40, 39]. Η φάση αυτή περιέχει κυρίως Co και W και αντιστοιχεί στη μήτρα. Το γεγονός ότι το Co ανιχνεύεται στο φάσμα της πούδρας αλλά όχι της επικάλυψης υποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του Co βρίσκεται στη νάνο-κρυσταλλική συνδετική φάση [47]. Η δημιουργία της συνδέεται με το ότι τα πλήρως τηγμένα σωματίδια (splats) ψύχονται ακαριαία, εμποδίζοντας την ανάπτυξη των κρυστάλλων και έτσι δεν αναπτύσσεται κρυσταλλική δομή ή σχηματίζονται νάνοκρύσταλλοι [25]. Κατά τη διάρκεια του HVOF ψεκασμού τα σωματίδια της πούδρας επιταχύνονται και θερμαίνονται κατά την παραμονή τους στη φλόγα. Αυτά τήκονται εκτός από ένα ποσοστό των καρβιδίων. Η επικάλυψη οικοδομείται από τη συσσώρευση των προσκρουόμενων σταγονιδίων, τα οποία πλαταίνουν εξαιτίας της επιτάχυνσης και της ακαριαίας ψύξης, σχηματίζοντας τα λεγόμενα splats. Καθώς τα σταγονίδια προσκρούουν στο υπόστρωμα, το πλήρως τηγμένο κλάσμα σχηματίζει κατά την στερεοποίησή του, τη νάνο-κρυσταλλική συνδετική φάση, εξαιτίας της ακαριαίας ψύξης, ενώ οι κόκκοι καρβιδίων που δεν έχουν τηχθεί ή έχουν τηχθεί μερικώς παραμένουν στην επικάλυψη [47].

Από τα διαγράμματα XRD του σχήματος **3.3** φαίνεται πως και οι δυο επικαλύψεις υπέστησαν απανθράκωση. Ωστόσο, η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη φαίνεται να έχει υποστεί υψηλότερο βαθμό απανθράκωσης, διότι οι κορυφές της φάσης W_2C ((N° 79-0743) εμφανίζονται καλύτερα σχηματισμένες, με μεγαλύτερη ένταση, ενώ ταυτόχρονα εντοπίζεται και η κορυφή του (bcc) W (N° 04-0806) [**43**, **33**, **41**]. Δυο μηχανισμοί για τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται έχουν προταθεί [**123**] :

$$2WC \rightarrow W_2C + C \tag{3.1}$$

$$W_2 C \rightarrow 2W + C \tag{3.2}$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \qquad (3.3)$$

και

$$2WC + O_2 \rightarrow 2W + 2CO \quad (3.4)$$
$$4WC + O_2 \rightarrow 2W_2C + 2CO \quad (3.5)$$

Εκτός από την απευθείας οξείδωση του στερεού WC

(3.4), που περιγράφτηκε παραπάνω και περιλαμβάνει κυρίως τους κόκκους WC στη διεπιφάνεια αερίου/σωματιδίων, οι Stewart et al. [39] προτείνουν και ένα διαφορετικό μηχανισμό. Κατά τη διάρκεια της τήξης του Co, τα καρβίδια WC διαβρέχονται από το

τηγμένο μέταλλο (το καθαρό Co στους 1768 K) και αποφεύγεται η απευθείας επαφή τους με τη φλόγα. Τα καρβίδια, όμως, που βρίσκονται μέσα στο τήγμα, ξεκινούν να διαλύονται και όσο αυξάνει η θερμοκρασία συνεχίζεται η διάλυση τους.

Η παρουσία της φάσης W₂C μπορεί να υποβαθμίσει την επικάλυψη διότι είναι ψαθυρή ενώ η ύπαρξη αμορφίας βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση των επικαλύψεων [71]. Το μεγαλύτερο ποσοστό απανθράκωσης στην οποία υπόκεινται η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη, σε σχέση με τη συμβατική, συνδέεται με τον υψηλότερο λόγο της ενεργής επιφάνειας των καρβιδίων στην αρχική πούδρα [39, 83, 37], με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες και να διαλύονται πιο γρήγορα τα σωματίδια καρβιδίων WC στην τηγμένη φάση του συνδετικού υλικού.

3.4. Χαρακτηρισμός μικροδομής επικαλύψεων WC-10Co-4Cr



Εικόνα 3.10. Τομή nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης, σε κατάσταση εναπόθεσης



Εικόνα 3.11.Τομή conve WC-10Co-Cr επικάλυψης, σε κατάσταση εναπόθεσης

Στην Εικόνα 3.10 και στην Εικόνα 3.11 παρουσιάζεται η εποπτική τομή της νάνοκρυσταλλικής επικάλυψης και της συμβατικής HVOF WC-10Co-4Cr επικάλυψης, αντίστοιχα. Οι δυο επικαλύψεις παρουσιάζουν συνεκτική δομή, και δε διακρίνονται ρωγμές κατά μήκος των επικαλύψεων. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει κάποια διακριτά σημεία πορώδους (ενδεικτικά κόκκινα βέλη). Παρόμοια με τις επικαλύψεις WC-12Co, έτσι και οι WC-10Co-4Cr επικαλύψεις εμφανίζουν υψηλή πρόσφυση με το υπόστρωμα Al 7075. Τα σωματίδια WC-Co4Cr προσκρούουν και παραμορφώνουν το μαλακό υπόστρωμα Al 7075, διεισδύοντας στο εσωτερικό της επιφανείας [91]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των χαρακτηριστικών «όρεων» στη διεπιφάνεια επικάλυψης-Al, Εικόνα 3.12.α,β. Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρουν οι Villalobos et al. [26] ψεκάζοντας με την τεχνική HVOF συμβατική πούδρα WC-10Co-4Cr.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται και μεταλλουργική διάχυση, σε περιορισμένες περιοχές, της διεπιφάνειας. Μετρήσεις EDS, **Εικόνα 3.12.**γ, στη διεπιφάνεια nano WC-10Co-4Cr/Al7075 ανίχνευσαν υψηλές συγκεντρώσεις Al, Σημείο (•), ενώ προς το εσωτερικό της επικάλυψης η διάχυση έχει περιοριστεί, Σημείο (+).



Από τη σύγκριση των εικόνων **3.13.***a* έως **3.13.δ** συμπεραίνεται πως η νάνοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζει πιο συνεκτική και ομοιόμορφη δομή. Τα καρβίδια WC είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στο σύνολο της μεταλλικής μήτρας Co.



Εικόνα 3.13. Τομή (α)(γ) nano, (β)(δ) conve WC-10Co-4Cr

Συνολικά, όμως, και οι δυο επικαλύψεις παρουσιάζουν περιοχές ανομοιογένειας στη δομή τους. Οι επικαλύψεις εμφανίζουν φυλλοειδή δομή (lamellae), με τις φυλλοειδείς περιοχές να είναι παράλληλες προς το υπόστρωμα Al 7075. Η δομή αυτή είναι χαρακτηριστική τέτοιου είδους επικαλύψεων [26]. Είναι χαρακτηριστική η ύπαρξη εγκλεισμάτων οξειδίων από τις φωτογραφίες SEM. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [25] τα
οξείδια εντοπίζονται ως φυλλοειδείς μαύρες ζώνες που βρίσκονται στα όρια των τηγμένων περιοχών. Η υψηλή συγγένεια του O2 με στοιχεία, όπως το Cr, που βρίσκονται στα τηγμένα σωματίδια είναι ο κύριος λόγος για την οξείδωσή τους κατά τον ψεκασμό. Τα βέλη υποδεικνύουν την παρουσία εγκλεισμάτων οξειδίων. Επίσης, φαίνεται από τις εικόνες πως οι ακμές των καρβιδίων έχουν στρογγυλοποιηθεί. Έχει αναφερθεί, ότι επικαλύψεις WC-10Co-4Cr αποτελούνται από σωματίδια καρβιδίων WC, τα οποία έχουν στρογγυλοποιηθεί εξαιτίας των διεργασιών οξείδωσης και διάχυσης υψηλών θερμοκρασιών [114, 126]. Η ύπαρξη των οξειδίων επιβεβαιώνεται από μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης EDS στις περιοχές αυτές. Στην Εικόνα 3.14.α η στοιχειακή ανάλυση των σημείων που υποδεικνύουν τα κόκκινα βέλη, αποδεικνύει το σχηματισμό οξειδίων του Cr, ενώ στην Εικόνα 3.14.β ανιχνεύεται η ύπαρξη οξειδίων του Al, τα οποία εντοπίζονται εντός των κόκκινων κύκλων. Το Al βρίσκεται σε μικρό ποσοστό στην αρχική δομή της πούδρας, σύμφωνα με τον κατασκευαστή. Σε συμφωνία, με τη συμπεριφορά της συμβατικής WC-12Co επικάλυψης, η αντίστοιχη συμβατική WC-10Co-4Cr επικάλυψη, εμφανίζει στη μήτρα της, περιοχές διαφορετικής σύστασης (σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες περιοχές), Εικόνα 3.14.δ και Εικόνα 3.14.γ, δ.



Εικόνα 3.14. Στοιχειακή ανάλυση EDS Εικόνας 3.13, nano (α) κόκκινα βέλη (β)κόκκινοι κύκλοι, (γ)(δ) conve WC-10Co-4Cr των σημείων (+), (•)

Στην **Εικόνα 3.15** φαίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τα σχηματιζόμενα οξείδια κατά τον θερμικό ψεκασμό HVOF.



Εικόνα 6. Τομή nano επικάλυψης WC-10Co-4Cr, όπου τα οξείδια σημειώνονται με βέλη ή με κύκλο

Στο **Σχήμα 3.4** παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη συμβατική και τη νάνο-κρυσταλλική HVOF WC-10Co-4Cr επικάλυψη αντίστοιχα.



Σχήμα 3.4. Φάσμα XRD συμβατικής και νάνο-κρυσταλλικής HVOF WC-10Co-4Cr επικάλυψης, σε κατάσταση εναπόθεσης

Από το Σχήμα 3.4 φαίνεται πως, όμοια με την επικάλυψη WC-12Co, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις φάσεις που εχουν ανιχνευτει στις παραγόμενες επικαλύψεις WC-10Co-4Cr. Η κρυσταλλική φάση της μεταλλικής μήτρας, η οποία εντοπίζεται αρχικά στην πούδρα τροφοδοσίας, έχει αντικατασταθεί από άμορφη ή νάνοκρυσταλλική φάση [40, 39, 114, 127]. Ο εντοπισμός κορυφών που αντιστοιχούν στη φάση W₂C, επιβεβαιώνει ότι απανθράκωση που έχει χώρα κατά το ψεκασμό [114, 128, 100]. Από τη σύγκριση των φασμάτων, παρατηρείται πως στην περίπτωση της νάνοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-Cr δεν παρατηρείται η κορυφή του W, ενώ και οι υπόλοιπες κορυφές και δεν εύκολα διακριτές, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά της conve WC-10Co-4Cr και της nano WC-12Co. Συμπεραίνεται πως η νάνο-κρυσταλλική HVOF WC-10Co-4Cr επικάλυψη, έχει υποστεί μικρότερο ποσοστό απανθράκωσης. Το γεγονός

αυτό συνδέεται με τη μορφολογία της αρχικής πούδρας τροφοδοσίας. Ο σχηματισμός του W2C εξαρτάται, κυρίως, από το βαθμό θέρμανσης της αρχικής πούδρας [129]. Η νανοδομημένη πούδρα WC-10Co-Cr εμφανίζει συμπαγή δομή συσσωματωμάτων, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες πούδρες που εμφανίζουν δομή κελύφους, το οποίο παρουσιάζει πορώδες, Εικόνα 3.1 και 3.2. Η κελυφώδης μορφολογία συμβάλλει στην ταχεία θέρμανση των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να ενισχύει το φαινόμενο της απανθράκωσης [41]. Οι Qiao et al. [90] θεωρούν ότι η συγκεκριμένη μορφολογία είναι υπεύθυνη για τα υψηλή ποσοστά απανθράκωσης που παρατηρούνται και υποστηρίζουν πως αν οι νανοδομημένες πούδρες παράγονται σε συμπαγή συσσωματώματα, ίσως είναι πιθανόν να εναποτίθενται αυτές οι πούδρες με συνθήκες που θα αποφεύγεται η απανθράκωση. Αντίθετα, όμως με την παραπάνω έρευνα, οι Yang et al. [89] παρατήρησαν αύξηση του ποσοστού απανθράκωσης κατά τη διάρκεια του ψεκασμού HVOF συμβατικών πουδρών WC-Co, με την ίδια μορφολογία, αλλά με διαφορετικό μέγεθος καρβιδίων. Αναφέρουν πως καθώς το μέγεθος των κόκκων των καρβιδίων στις πούδρες μειώνεται από 10 σε 1.5 μm, αυξάνει το κλάσμα όγκου των καρβιδίων στην πούδρα και άρα η ενεργή επιφάνεια αυτών. Έτσι, αυξάνει και το ποσοστό απανθράκωσης.

Συνολικά, συνυπολογίζοντας και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, συμπεραίνεται πως όλες οι πούδρες υφίστανται απανθράκωση, ανεξάρτητα από τη μορφολογία τους, διότι στη διάλυση των καρβιδίων σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το κλάσμα όγκου των καρβιδίων στα σωματίδια της πούδρας. Βέβαια, η συμπαγής μορφολογία που εμφανίζει η nano WC-10Co-Cr συμβάλλει στη μείωση του ποσοστού απανθράκωσης.

3.5. Ιδιότητες παραγόμενων επικαλύψεων

Στον Πινάκα 3.1 και στον Πινάκα 3.2 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές ιδιότητες των παραγόμενων HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr, αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τα μεγέθη των πινάκων παρατηρείται πως οι νάνο –κρυσταλλικές επικαλύψεις υπερτερούν ως προς τη μικροσκληρότητα και την τραχύτητα.

Σύμφωνα με την εξίσωση Hall-Petch $H(d)=H_0+k_0\cdot d-1/2$, όπου d το μέγεθος των κόκκων και H_0 , k_0 πειραματικές σταθερές, η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων αυξάνει, καθώς μειώνεται το μέγεθος των κόκκων των καρβιδίων WC, διότι παρεμποδίζεται η διάδοση των διαταραχών [130]. Έτσι, τα υψηλά ποσοστά σε νανοδομημένους κόκκους WC πιθανόν να παρέχουν υψηλή μικροσκληρότητα και υψηλή αντίσταση στη φθορά. Φυσικά, το ποσοστό απανθράκωσης θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, στην περίπτωση των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού [40].

| Ιδιότητες | m WC-12Co | n WC-12Co | |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|--|
| Πορώδες (%) | 0.74 ± 0.11 | 0.55 ± 0.18 | |
| Μικροσκληρότητα(HV _{0.3}) | 1157 ± 67 | 1284 ± 81 | |
| Τραχύτητα (μm) | 2.96 ± 0.20 | 4.26 ± 0.35 | |

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες επικαλύψεων WC-12Co

| Πίνακας 3.2: Χαρακτηρισ | τικές ιδιότητες | επικαλύψεων | WC-10Co-4Cr |
|-------------------------|-----------------|-------------|-------------|
|-------------------------|-----------------|-------------|-------------|

| Ιδιότητες | m WC-10Co- 4Cr | n WC-12Co- 4Cr |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Πορώδες (%) | 0.68 ± 0.08 | 0.93 ± 0.28 |
| Μικροσκληρότητα(HV _{0.3}) | 1252 ± 93 | 1353 ± 58 |
| Τραχύτητα (μm) | 3.01±0.3 | 3.7±0.25 |

Επίσης, οι Bouaricha et al. [131] αναφέρουν πως η μικροσκληρότητα συσχετίζεται στενά με το ποσοστό πορώδους της επικάλυψης και την υποβάθμιση που υφίσταται η φάση των καρβιδίων κατά των ψεκασμό. Επισημαίνουν πως υψηλά ποσοστά άμορφης/νάνο-κρυσταλλικής φάσης καθιστούν σκληρότερη την επικάλυψη και αυξάνεται η συνεκτικότητα μεταξύ των σωματιδίων WC και της μήτρας. Το υψηλότερο πορώδες μπορεί να προκαλέσει μείωση της σκληρότητας, καθώς η στερεά περιοχή που φέρει το βάρος του φορτίου μειώνεται [132]. Επίσης, τα σχηματιζόμενα οξείδια μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων είναι πιθανόν να μειώσουν τη σκληρότητα των εναποτιθέμενων επικαλύψεων λόγω της πρόκλησης τοπικής αποφλοίωσης από την αδύναμη διεπιφάνεια οξειδίου-μέταλλου, λόγω του φέροντος φορτίου [133]. Στην παρούσα μελέτη το πορώδες και η ύπαρξη οξειδίων (η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζει το υψηλότερο πορώδες και στη μικροδομή της παρατηρούνται οξείδια) φαίνεται να μην επηρεάζουν τη σκληρότητα, καθώς οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις έχουν υψηλότερη σκληρότητα, με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται πως το μικρότερο μέγεθος, η πιο ομοιόμορφη κατανομή των καρβιδίων WC και η σκλήρυνση στερεού διαλύματος της μήτρας, εξαιτίας της διάλυσης W και C είναι οι κύριοι παράγοντες που ελέγχουν τη σκληρότητα της επικάλυψης, σε συμφωνία με τη μελέτη των Guilemany et al. [81].

Το υψηλότερο πορώδες που παρουσιάζει η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr συνδέεται με τη μορφολογία της αρχικής πούδρας τροφοδοσίας. Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή συνεκτικής επικάλυψης με χαμηλό πορώδες είναι το ποσοστό τήξης των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό. Αν το ποσοστό τήξης δεν είναι αρκετά μεγάλο, τα σωματίδια αναπηδούν καθώς προσκρούουν στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα η ποιότητα της εναπόθεσης να είναι χαμηλή και να παράγονται επικαλύψεις με υψηλό πορώδες [40, 134, 135]. Επίσης, η υψηλή πυκνότητα των συσσωματωμάτων μειώνει τη μεγίστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά τον θερμικό ψεκασμό HVOF [129]. Συνεπώς, επειδή η νάνοδομημένη πούδρα WC-10Co-4Cr εμφανίζει συμπαγή δομή, πιθανόν να μην τήκεται επαρκώς, συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες πούδρες, κατά τον ψεκασμό και να εμφανίζει το ελαφρώς υψηλότερο πορώδες.

Το σημαντικό, όμως, είναι πως συνολικά οι επικαλύψεις εμφανίζουν χαμηλό πορώδες, (ποσοστο<1%), και χαρακτηρίζονται ως συμπαγείς-πυκνές και καλής ποιότητας [127]. Οι Guilemany et al. [40] αναφέρουν πορώδες $1.5\% \pm 0.2$ για την παραγόμενη νάνοκρυσταλλική επικάλυψη, χρησιμοποιώντας την ίδια ακριβώς πούδρα (Infralloy S7412). Στην περίπτωση των συμβατικών επικαλύψεων HVOF WC-10Co-4Cr (με όπλο DJ 2600, ίδιο με την παρούσα μελέτη), οι Zhao et al. [17] αναφέρουν πορώδες το οποίο κυμαίνεται σε εύρος τιμών 0.2-4%, εξαιτίας της μεταβολής των παραμέτρων ψεκασμού. Όσον αφορά τις τιμές μικροσκληρότητας των παραγόμενων επικαλύψεων WC-12Co κυμαίνονται στο ίδιο εύρος τιμών, και ελαφρώς υψηλότερες, με αντίστοιχες συμβατικές και νάνοκρυσταλλικές επικαλύψεις που έχουν μετρηθεί με τον ίδιο τρόπο (HV₃₀₀) [40, 41, 30, 82]. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και στην περίπτωση των παραγόμενων επικαλύψεων WC-10Co-4Cr [136, 17, 127].

Συνολικά, συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις που πρόεκυψαν από τη μελέτη των παραγομένων επικαλύψεων συμπεραίνεται πως παράχθηκαν πολύ καλής ποιότητας επικαλύψεις. Όλες χαρακτηρίζονται από χαμηλό πορώδες και υψηλή σκληρότητα. Οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις εμφανίζονται πιο ομοιόμορφες και συνεκτικές ως προς τη μικρόσωμη, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας. Όλες υποφέρουν από απανθράκωση κατά τον ψεκασμό. Ο μηχανισμός που περιγράφει συνολικά την εναπόθεση των επικαλύψεων και την ανάπτυξη της μικροδομής περιλαμβάνει : (i) τήξη του Co κατά τον ψεκασμό, (ii) διάλυση του WC στο τηγμένο μέταλλο, (iii) απευθείας οξείδωση της περιφέρειας των σωματιδίων WC, με αποτέλεσμα την περαιτέρω διάλυση τους τοπικά και την απώλεια C (iv) ακαριαία ψύξη των σωματιδίων κατά την πρόσκρουση

64

στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφης συνδετικής φάσης και σχηματισμό W_2C , W, ανάλογα με το βαθμό της απανθράκωσης που υπόκεινται οι εκάστωτε πούδρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψης WC-12Co



4.1.α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5 %κ.β NaCl

Σχήμα 4.1. Καμπύλη πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στο Σχήμα 4.1 παρατίθεται τυπική καμπύλη πόλωσης της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. 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, +200mV), ενώ στον Πίνακα 4.1 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη που προκύπτουν από τη μελέτη της κυκλικής πόλωσης.

| n WC | C-12Co | Τιμή |
|------------------------|-----------------------|----------------|
| E _(corr) | (mV) | -535 |
| E _{(corr)rev} | (mV) | -649 |
| E _{rp} | (mV) | 1196 |
| E _{cp1} | (mV) | -26 kai 63 |
| E _{cp2} | (mV) | 1130 |
| E _{b1} | (mV) | 590 |
| E _{b2} | (mV) | 821 |
| E _{b3} | (mV) | 1337 |
| i _p | (mA/cm ²) | 0.04, 0.1, 0.3 |
| i _{corr} | (mA/cm ²) | 0.001 |
| Διάβρα | οση οπών | NAI |

Πίνακας 4.1: Μεγέθη καμπύλης πόλωσης n WC-12Co, δ. 3.5% NaCl, RT

Αρχικά παρατηρείται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης (διακεκομμένη γραμμή) λαμβάνει υψηλότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης (συνεχής γραμμή), για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Συνεπώς, θεωρείται πως η επιφάνεια είναι ενεργή [25]. «Οπτικά» βρίσκεται δεξιά της καμπύλης της ορθής πόλωσης. Η εμφάνιση διάβρωσης οπών ενισχύεται από το γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης (E_{corr} rev) είναι μικρότερο (λιγότερο ευγενές) από το δυναμικό διάβρωσης διάβρωσης (E_{corr}).

Επιπλέον, εντοπίζονται 3 ψευδοπαθητικές περιοχές με εύρος $E_{p1}-E_{b1}=|153-561|$ mV, $E_{p2}-E_{b2}=|728-803|$ mV, $E_{p3}-E_{b3}=|1279-1333|$ mV. Χαρακτηρίζονται ως ψευδοπαθητικές, διότι αντιστοιχούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Μια τυπική παθητική περιοχή εμφανίζει πυκνότητα ρεύματος της τάξης των ~10 μA/cm² [19].

Η ενεργή περιοχή αντιστοιχεί ανάμεσα στα δυναμικά στα δυναμικά E_{corr} - E_{cp1} . Στη συνέχεια ακολουθεί η πρώτη ψευδοπαθητική περιοχή E_{p1} - E_{b1} . Οι δυο αυτές περιοχές οφείλονται στην οξείδωση του Co και του W [19, 77]. Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που σημειώνονται στο Σχήμα 4.1 και συζητούνται σύμφωνα με τις ερευνητικές προσπάθειες της βιβλιογραφίας, πιστοποιούνται μέσω συμπληρωματικών τεχνικών χαρακτηρισμού στην παράγραφο 4.4.2.

Πιο συγκεκριμένα, η ενεργός περιοχή οφείλεται στη διάλυση του κοβαλτίου (Co) της μήτρας [93], διότι στο σχηματιζόμενο γαλβανικό κελί Co και WC,το Co λειτουργεί ως άνοδος και το WC ως κάθοδος. Συμφωνά με το διάγραμμα Pourbaix του Co σε pH περίπου ίσο με 7, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το Co οξειδώνεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{2}$$

η οποία αποτελεί και την ανοδική αντίδραση. Η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή οξυγόνου, καθώς στο διάλυμα υπήρχε διαλυμένο οξυγόνο:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Οι Hochstrasser et al. [137] μελετώντας κράμα WC-Co, διεξάγοντας ποτεσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5% NaCl με pH = 6.5, αναφέρουν πως το WC εμφανίζει ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης συγκρινόμενο με το Co. Συνεπώς, θα υπάρξει γαλβανική διάβρωση μεταξύ των 2 φάσεων, με την ανοδική αντίδραση να διεξάγεται στο Co και την καθοδική στο WC. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα τοπικά, αλλά εκτείνονται σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Ανάλογη συμπεριφορά αναφέρουν οι J.E. Cho et al. [19] μελετώντας HVOF συμβατικές μεταλλοκεραμικές επικαλύψεις WC-Co, WC-C0-Cr, WC-Ni, WC-CrC-Ni σε διάλυμα 5%κ.β H₂SO₄. Σε όλες τις περιπτώσεις τα καρβίδια WC λειτουργούν ως κάθοδος, ενώ το συνδετικό υλικό της μήτρας αποτελεί την άνοδο με αποτέλεσμα να διαβρώνεται. Επιπλέον, αναφέρουν πως τα σωματίδια WC καταλαμβάνουν περίπου το 70-90% της επικάλυψης. Έτσι, συνυπολογίζοντας την επίδραση του λόγου επιφανειών μεταξύ μεγάλης καθόδου και μικρής ανόδου είναι πιθανό να εμφανιστούν σοβαρά φαινόμενα μικρογαλβανικής διάβρωσης

Μετά την ενεργό περιοχή παρατηρείται μείωση της πυκνότητας του ρεύματος, $Ecp_1 = -26 \text{ mV}$, με αύξηση του δυναμικού και στη συνέχεια σταθεροποίηση του σε μια τιμή περίπου στα 0.05 mA/cm² έως το δυναμικο $E_{b1} = 590 \text{ mV}$. Η περιοχή χαρακτηρίζεται ως η πρώτη ψευδοπαθητική περιοχή με εύρος $E_{\rho 1}$ - $E_{b1} = | 153-561 | \text{ mV}$. Οι A.M. Human et al., [73] μελετώντας κράματα Co(W,C) σε 1N H₂SO₄ με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, αποδίδουν την μείωση της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή αυτή στο σχηματισμό μεικτού οξειδίου CoWO₄, συμφωνά με την αντίδραση:

$$Co + W + 4H2O \rightarrow CoWO_4 + 8H^+ + 8e^-$$

Η πυκνότητα ρεύματος που εντοπίζεται η παθητική περιοχή είναι περίπου στα 50 mA/cm², πολύ υψηλότερη του αντίστοιχου ρεύματος για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co, συνεπώς συμπεραίνουμε πως πρέπει να επικρατεί διαφορετικός μηχανισμός. Σύμφωνα με τους Sutthiruangwong et al. [138] διεξάγοντας κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε μονολιθικά μεταλλοκεραμικά, σε διαλύματα 1N HCl και H₂SO₄, συνδύασαν την ύπαρξη ψευδοπαθητικής περιοχής με την επιμήκυνση της διαδρομής διάχυσης του Co. Θεώρησαν πως μετά τη διάλυση του μεταλλικού Co εξαιτίας της ανοδικής πόλωσης, τα ιόντα Co⁺² διαχέονται προς την επιφάνεια, διαμέσου του εναπομείναντος πορώδους ιστού των σωματιδίων WC. Η διάχυση των ιόντων Co²⁺ διαμέσου του εναπομείναντος ιστού WC είναι πιο αργή συγκρινόμενη σε σχέση με την ελεύθερη διάχυση. Ο περιορισμός στην κίνηση των ιόντων Co²⁺ προκαλεί μείωση στη ροη ρεύματος και συνεπώς την εμφάνιση της ψευδοπαθητικής περιοχής. Οι Lekatou et al. [93] μελέτησαν HVOF διστρωματικές επικαλύψεις WC-17Co/Ni-5Al με συνολικό πάχος 260 μm, σε ηλεκτρολύτη 0.5M H₂SO₄. Οι κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις έδειξαν ψευδοπαθητική περιοχή αποδόθηκε στην οξείδωση του W, προς σταθερά οξείδια, το οποίο είναι διαλυμένο στη φάση της μήτρας Co.

Στο δυναμικό E_{b1} = 590 mV παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχεί στην 1^η μεταπαθητική περιοχή (transpassive region). Η αύξηση του ρεύματος πιθανόν να συνδέεται με τη κατάρρευση των παραγόμενων προϊόντων διάβρωσης κατά την πρώτη ψευδοπαθητικοποίηση και την περαιτέρω οξείδωση του W.

Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη ψευδοπαθητική περιοχή με μικρότερο εύρος $E_{p2}-E_{b2}=$ | 728-803 | mV. Οι Lekatou et al. **[93]** αποδίδουν τη δεύτερη ψευδοπαθητική περιοχή στην οξείδωση του W της καρβιδικής φάσης. Το W συνδέεται με τη μήτρα με μεταλλικό δεσμό, ο οποίος είναι ασθενέστερος από τον ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό της καρβιδικής φάσης. Συνεπώς, η οξείδωση του W της μήτρας προηγείται της οξείδωσης του W των καρβιδίων, οδηγώντας στην πρώτη ψευδοπαθητική περιοχή. Ακολουθεί η δεύτερη μεταπαθητική περιοχή, η οποία εκτείνεται από το δυναμικό $E_{b2}=821$ mV έως το δυναμικό $E_{cp2}=1130$ mV.

Μετά το τέλος της μεταπαθητικής διάλυσης παρατηρείται η τρίτη ψευδοπαθητική περιοχή με εύρος $E_{\rho 3}$ - $E_{b 3}$ = | 1279-1333 | mV. Η τελευταία περιοχή μείωσης της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρείται στο **Σχήμα 1** οφείλεται στο σχηματισμό σταθερών προϊόντων, τα οποία προκλήθηκαν από την οξείδωση του Co [93], αλλά και στην οξείδωση των σκληρών κεραμικών φάσεων των καρβιδίων WC και την μετατροπή τους σε WO₃ [138]. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τη μελέτη του διαγράμματος Pourbaix για το Co. Σε περιοχές τιμών pH κοντά στο 7 και σε δυναμικά υψηλότερα των 1000 mV, σχηματίζεται ως προϊόν το CoO₂ (Παράρτημα III). Επιπλέον, η ύπαρξη

σταθερών προϊόντων διάβρωσης ενισχύεται και από το γεγονός ότι για τα υψηλά δυναμικά παρατηρούνται μικρότερες πυκνότητες ρεύματος της αναστροφής πόλωσης, συγκρινόμενα με την ορθή πόλωση. Συνεπώς, τα παραγόμενα οξείδια λειτουργούν προστατευτικά ως προς τη διάβρωση οπών. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε υψηλά δυναμικά E_{b3}≥ 1337 mV οφείλεται στις αντιδράσεις έκλυσης O₂.

Όσον αφορά τα θερμοδυναμικά μεγέθη, αν και δεν μπορεί να αποτιμηθεί με αξιοπιστία η συμπεριφορά διάβρωσης με βάση αυτά λόγω κινητικών παραγόντων ή της ύπαρξης του τυχαίου παράγοντα στο φαινόμενο της τοπικής διάβρωσης σε χλωριούχα περιβάλλοντα [25], παρατηρείται μια προσέγγιση των τιμών των μεγεθών του Πίνακα 1 με τις αντίστοιχες τιμές μελετών άλλων ερευνητών τόσο σε μεταλλοκεραμικές επικαλύψεις HVOF WC-Co [19], αλλά και σε αντίστοιχα σύνθετα κράματα Co-15WC [139] συνυπολογίζοντας πάντα τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, όπως ο ρυθμός σάρωσης, το εύρος σάρωσης κτλ. Γενικά, η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των HVOF επικαλύψεων είναι σύνθετη, εξαιτίας της ιδιαίτερης πολυφασικής δομής τους, η οποία περιλαμβάνει πόρους, διεπιφάνειες τηγμένων σωματιδίων (splat), εγκλείσματα οξειδίων και στην περίπτωση των μεταλλοκεραμικών επικαλύψεων καρβιδίων και περιοχές μερικής ή ολικής διάλυσης άνθρακα στη μεταλλική μήτρα, καθώς και σημεία σύνδεσης σωματιδίων καρβιδίων [18, 58, 140]. Η μήτρα δεν αποτελείται από καθαρό Co, αλλά περιέχει και ποσοστά διαλυμένου W. Η παρουσία W στη μήτρα αυξάνει την αντίσταση σε διάβρωση [73]. Η ανομοιογενής σύσταση της μήτρας, οι διαφορετικές φάσεις WC και Co και η επαφή με το υπόστρωμα, είναι στοιχειά που λειτουργούν συνεργιστικά και προκαλούν φαινόμενα μίκρο- και μάκρο- γαλβανικής διάβρωσης τόσο των επικαλύψεων όσο και του υποστρώματος.

4.1.β. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co



Σύγκριση conve, nano WC-12Co cyclic 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 4.2. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στο Σχήμα 4.2 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και τη συμβατική (κόκκινο χρώμα) επικάλυψη WC-12Co, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 4.2 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Στα συγκεκριμένα δείγματα επιλέχτηκε δυναμικό επιστροφής (+1000mV) μικρότερο από αυτό που αντιστοιχεί στο Σχήμα 4.1 (+2000 mV). 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 [14].

Στην περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης 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 (-182 mV έως 463 mV) η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Στην τιμή δυναμικού (-182

mV) 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. Για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co οι πυκνότητες ρεύματος της ανάστροφης πόλωσης αντιστοιχούν σε μικρότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού, με αποτέλεσμα η επικάλυψη να είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών, εκτός από την περιοχή που αντιστοιχεί σε εύρος δυναμικών |-107 έως 35| mV. Η περιοχή αυτή αντιστοιχεί στην ψευδοπαθητική περιοχή, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης τα οποία προστατεύουν αρχικά, αλλά στη συνέχεια καταρρέουν, καθιστώντας και πάλι τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co επιδεκτική στην τοπική διάβρωση. Επίσης, και στην περίπτωση της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης το δυναμικό της ανάστροφης πόλωσης είναι χαμηλότερο (λιγότερο ευγενές) συγκρινόμενο με το δυναμικό της ορθής πόλωσης. Η τιμή των δυναμικών της ανάστροφης πόλωσης (E_{(corr)rev}) και για τις δυο επικαλύψεις πλησιάζει τη τιμή δυναμικού ορθής πόλωσης (Ecorr = -793 mV), (AgCl) που εμφανίζει το Al 7075 σε διάλυμα 0.05M NaCl με pH=8 [141]. Πιθανόν το φαινόμενο αυτό να συνδέεται με τη διείσδυση του ηλεκτρολύτη μέχρι τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος.

| Ma | εγέθη | Nano WC-12Co | Conve WC-12Co |
|------------------------|-----------------------|--------------|----------------------|
| E _(corr) | (mV) | -525 | -509 |
| E _{(corr)rev} | (mV) | -753 | -662 |
| E _{rp} | (mV) | 40 | |
| E _{cp1} | (mV) | -55 | 11 |
| E _{cp2} | (mV) | 54 | |
| E _{b1} | (mV) | -17 | 376 |
| E _{b2} | (mV) | 202 | |
| E _{b3} | (mV) | 302 | |
| i _p | (mA/cm ²) | 0.6 και 0.5 | 0.7 |
| i _{corr} | (mA/cm ²) | 0.007 | 0.01 |
| Διάβρ | ωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 4.2: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Γενικά, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), το δυναμικό διάβρωσης ($E_{(corr)}$) 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 [107].

Οι δυο επικαλύψεις WC-12Co νανοκρυσταλλική (μαύρη γραμμή) και συμβατική (κόκκινη γραμμή) παρουσιάζουν ευκρινή ψευδοπαθητική συμπεριφορά.. Για τη συμβατική επικάλυψη WC-12Co ξεκινά να εμφανίζεται στο Σχήμα 4.2 στο δυναμικό E_p = 135 mV έως το δυναμικό E_{b1} = 376 mV. Η καμπύλη πόλωσης της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co (μαύρη γραμμή) εμφανίζει 3 μικρότερες ψευδοπαθητικές περιοχές με εύρος E_{p1} = 22 mV έως E_{cp2} = 54 mV, E_{p2} = 100 mV έως E_{b2} = 202 mV και E_{p3} = 230 mV έως E_{b3} = 302 mV αντίστοιχα. Το ενιαίο και λίγο μεγαλύτερο εύρος που εμφανίζεται στην περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης WC-12Co πιθανόν σχετίζεται με καλύτερη αντίσταση στην τοπική διάβρωση, όπως φαίνεται και από την καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης, η οποία για υψηλές τιμές δυναμικού, παράλληλα της ψευδοπαθητικής περιοχής, αντιστοιχεί σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής

Συγκρίνοντας τη μορφή των δυο καμπυλών πόλωσης, παρατηρούμε πως παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Οι Wang et al. [142] συγκρίνοντας ηλεκτραποτιθέμενες νανοκρυσταλλικές και συμβατικές επικαλύψεις Co με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, σε διάλυμα 10% NaOH και σε 10% HCl, παρατήρησαν πλήρη ομοιότητα ως προς τη μορφή των καμπυλών πόλωσης των 2 επικαλύψεων. Επίσης, οι. Kim et al. [143] μελέτησαν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση ηλεκραποτιθέμενου νανοκρυσταλλικού Co (M.O. μεγέθους κόκκων 13-15 nm) σε διάλυμα 0.25M Na₂SO₄ με pH = 6.5 και το συνέκριναν με το αντίστοιχο συμβατικό πολυκρυσταλλικό Co, στο ίδιο διάλυμα. Παρατήρησαν πως η συνολική μορφή της καμπύλης ανοδικής πόλωσης για το νανοκρυσταλλικό Co ήταν παρόμοια με αυτήν του πολυκρυσταλλικού Co. Η ομοιότητα περιελάμβανε τις ίδιες τιμές E_{corr} καθώς και την έλλειψη καθαρής παθητικοποίησης. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη νανοκρυσταλλικότητα. Μεγαλύτερη ταύτιση αναφέρουν οι Jung

et al. [144], οι όποιοι μελέτησαν νανοκρυσταλλικό (nano) και συμβατικό (micro) Co διάλυμα 0.1M H₂SO₄ απουσία αέρα στους 20°C με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις.

Μελετώντας τα μεγέθη του Πίνακα 4.2 παρατηρείται πως η ανωτερότητα της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co έγκειται, κυρίως, στο κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (icorr), ενώ σχηματικά η καμπύλη της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης (μαύρη γραμμή) βρίσκεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σχέση με τη συμβατική επικάλυψη (κόκκινη γραμμή), δηλαδή αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο μεγαλύτερο μέρος της. Το παράδοξο είναι ότι η παθητική περιοχή της «νάνο» καμπύλης είναι μετατοπισμένη σε μικρότερα ρεύματα σε σχέση με την παθητική της συμβατικής. Επίσης, η «νάνο» παρουσιάζει τοπική διάβρωση σε αυτήν την περιοχή, ενώ η συμβατική όχι. Παρατηρώντας τη μορφή της καμπύλης της παθητικής περιοχής για τη «νάνο», φαίνεται, μετά τις δύο πρώτες μικρές παθητικές περιοχές, μια μικρή και συνεχής αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με την αύξηση του δυναμικού. Υποδεικνύεται, λοιπόν, παράλληλη δράση ενεργής διάλυσης, η οποία επικρατεί της παθητικής διεργασίας. Ως συνέπεια, δεν προστατεύεται από την τοπική διάβρωση, όπως δείχνει ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης στην περιοχή αυτή. Αντίθετα, οι δύο πρώτες παθητικές περιοχές προστατεύουν ικανοποιητικά από την τοπική διάβρωση, (θετικός βρόγχος υστέρησης).

Οι μικρότερες τιμές ρευμάτων που παρατηρούνται για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co, σε συνδυασμό με το χαμηλότερο δυναμικό έναρξης παθητικής περιοχής (E_{p1} = 22 mV), οδηγούν στο συμπέρασμα πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη παθητικοποιείται πιο εύκολα και εμφανίζει καλύτερη αντίσταση στη γενική διάβρωση. Η βελτίωση της συμπεριφοράς παθητικοποίησης της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης συνδέεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων καρβιδίων που συνεπάγεται μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καρβιδίων και συνεπώς, παθητικού φιλμ.. Η πιο ομοιογενής και ομοιόμορφη κατανομή των καρβιδίων WC στην επιφάνεια της νανοκρυσταλλικής

Ανάλογη συμπεριφορά αναφέρουν οι Wang et al. [142] κατά τη σύγκριση νανοκρυσταλλικών και συμβατικών ηλεκτραποτιθέμενων επικαλύψεων Co με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, σε διάλυμα 3.5% NaCl και 10% NaOH.

Η βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς την παθητικοποίηση συνδέεται με το ότι, αφού αυτή ξεκινά αρχικά στις ατέλειες της επιφάνειας του κρυσταλλικού πλέγματος και τα νανοκρυσταλλικά υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα ορίων κόκκων και

76

διαταραχών στο εσωτερικό των κόκκων [145], συνεπώς, η υψηλή αναλογία ορίων κόκκων θα παρέχει αυξημένο αριθμό ενεργών θέσεων, στις οποίες γρήγορα θα ξεκινήσει να παράγεται ένα συνεχόμενο και προστατευτικό φιλμ [146]. Στις θερμικές επικαλύψεις HVOF το φαινόμενο αυτό ενισχύεται και από την ύπαρξη των διεπιφανειών μεταξύ της μεταλλικής μήτρας Co και των καρβιδίων WC καθώς και από το ότι η νανοκρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα καρβιδίων και πιο ομοιόμορφη κατανομή. Έτσι, τα σχηματιζόμενα παθητικά φιλμ αυξάνουν τη δυσκολία των ιόντων ή των ηλεκτρόνιων να μεταφερθούν στην επιφάνεια και να συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [142], με αποτέλεσμα η νανοκρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά παθητικοποίησης.

Επιπλέον, η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co εμφανίζει ελαφρώς μικρότερο πορώδες συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική, **Πίνακας 3.1**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό των επικαλύψεων και την καθυστέρηση της έναρξης του φαινόμενο της διάβρωσης της μεταλλικής μήτρας Co. Oi J. Kawakita et al. **[147]** μελετώντας επικαλύψεις HVOF HastelloyC και SUS316L κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η αντίσταση πόλωσης μειώνεται με την αύξηση του πορώδους, διότι αυξάνει η επιφάνεια του υποστρώματος που εκτίθεται προς διάβρωση μέσω των συνεκτικών πόρων της επικάλυψης.

Δημιουργείται το ερώτημα, ότι αφού το παθητικό φιλμ είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένο στη «νάνο» επικάλυψη, οδηγώντας σε χαμηλότερα ρεύματα, για πιο λόγο η αναστροφή πόλωση στα υψηλά δυναμικά δίνει υψηλότερα ρεύματα. Η απάντηση σε αυτό βρίσκεται αν θεωρηθεί ότι πραγματοποιούνται δυο παράλληλες διεργασίες, ενεργής και παθητικής διάβρωσης, όπως προαναφέρθηκε: σύμφωνα με τους Wang et al. [142] η υψηλή πυκνότητα των ορίων κόκκων σε μια νάνο-επικάλυψη, ευνοεί το σχηματισμό παθητικού φιλμ σε ένα περιβάλλον. Παράλληλα, σε άλλο περιβάλλον, μειωμένου pH, η υψηλή πυκνότητα των ορίων κόκκων μπορεί να δώσει περισσότερες ενεργές θέσεις για επιλεκτική διάβρωση. Η πολύπλοκη μικροδομή των μεταλλοκεραμικών επικαλύψεων και η ισχυρή παρουσία πιθανών θέσεων έναρξης τοπικής διάβρωσης, όπως διεπιφάνειες ή ελαττώματα δομής, οδηγεί σε περιοχές χαμηλού pH λόγω υδρολύσεων. Η πυκνότητα αυτών αυξάνει με την αύξηση του δυναμικού και έτσι εξηγείται και η αντίστοιχη αύξηση του δυναμικό και έτσι εξηγείται και η αντίστοιχη αύξηση του υψηλό όλωση, η πυκνότητα των ενεργών θέσεων παραμένει σταθερή και ίδια με αυτή στο υψηλό δυναμικό. Συνεπώς, είναι μεγαλύτερη από την πυκνότητα των ενεργών θέσεων στο

ίδιο δυναμικό κατά την ορθή πόλωση. Έτσι, η συνισταμένη πυκνότητα ρεύματος κατά την αναστροφή πόλωση να είναι μεγαλύτερη από τη συνισταμένη κατά την ορθή πόλωση στα αντίστοιχα δυναμικά. Στην περίπτωση των συμβατικών επικαλύψεων το παθητικό φιλμ δεν έχει μεν καλύψει τόσες επιφάνειες, όπως στις νάνο, όμως είναι αρκετά σταθερό ώστε να τις προστατεύει κατά την επιστροφή. Οι μη καλυμμένες επιφάνειες πιθανόν αντιστοιχούν σε επιφάνειες καρβιδίων, οι οποίες διαβρώνονται αργότερα από το συνδετικό κράμα και δεν αποτελούν επιλεκτική θέση για τοπική διάβρωση.

Στην περίπτωση, όμως, που το παθητικό φιλμ καταρρέει ή δε σχηματίζεται καθόλου, η μείωση του μεγέθους των κόκκων οδηγεί σε αύξηση των ορίων κόκκων και των τριπλών σημείων διασταύρωσης τα οποία λειτουργούν ως ενεργές θέσεις για την έναρξη του φαινόμενου της διάβρωσης, κυρίως σε χλωριούχα περιβάλλοντα [142]. Έτσι εξηγείται το ότι η νανοκρυσταλλική επικάλυψη παρουσιάζει πιο γρήγορα την παθητική περιοχή, αλλά και το ότι εμφανίζεται πιο επιδεκτική στη διάβρωση οπών μετά την κατάρρευση του παθητικού φιλμ κατά την ανάστροφη πόλωση.

4.1.γ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και Al 7075 T6



Σύγκριση nano WC-12Co και Al, cyclic 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 4.3. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-12Co και υποστρώματος Al 7075 T6, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Το υπόστρωμα Al 7075 Τ6 υποβλήθηκε σε κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στο Σχήμα 4.3 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co (μαύρο χρώμα) και για το υπόστρωμα Al 7075 T6 (μπλε χρώμα). Στον Πίνακα 4.3 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.

Το υπόστρωμα Al φαίνεται στα υψηλότερα ανοδικά δυναμικά να μην είναι επιδεκτικό στη διάβρωση οπών, διότι η ανάστροφη καμπύλη πόλωσης λαμβάνει τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Στην τιμή δυναμικού (-248 mV) πιθανόν να καταρρέει το προστατευτικό φιλμ προϊόντων διάβρωσης και η πυκνότητα ρεύματος ξεκινά να λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής 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 (E_{(corr)rev}) είναι αρκετά χαμηλότερο (λιγότερο ευγενές) συγκρινόμενο με το δυναμικό της ορθής πόλωσης (E_(corr)). Όμως, η σχεδόν παράλληλη με τον άξονα ΄χχ (πυκνότητα ρεύματος mA/cm²) αύξηση της τιμής της πυκνότητα ρεύματος του υποστρώματος Al 7075 Τ6 υποδηλώνει πως ο κύριος μηγανισμός διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών (pitting corrosion). Τα δυναμικά $E_{(corr)}$ και E_b είναι σχεδόν τα ίδια και ελάχιστη αύξηση του δυναμικού σε τιμές μεγαλύτερες του E_(corr) θα έχει ως αποτέλεσμα την έναρξη ή την επιτάχυνση του σχηματισμού οπών με ακαριαία αύξηση της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.3 (μπλε γραμμή). Ανάλογη συμπεριφορά παρατήρησαν οι Bereket et al. μελετώντας Al 7075 με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 0.05M NaCl, απουσία αέρα, με pH=7 [141], καθώς και οι Mansfeld et al. οι όποιοι μελέτησαν το κράμα Al 7075 T6 σε αεριζόμενο διάλυμα 0.5M NaCl [148]. Το ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ισοδυναμεί με το δυναμικό οπών και όχι και όχι με το δυναμικό διάβρωσης, ενισχύεται από προηγούμενη μέτρηση στο ίδιο κράμα, αλλά διαφορετικής θερμικής κατεργασίας (T7),η οποία έδειξε αρχική γενική διάβρωση με $E_{(corr)}$ = -656 mV και E_{pit} = -645 mV [14].

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | Al 7075 T6 |
|---|----------------|--------------------------|
| E _(corr) (mV) | -535 | -623 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -649 | -950 |
| E _{rp} (mV) | 1196 | |
| E _{cp1} (mV) | -26 kai 63 | |
| E _{cp2} (mV) | 1130 | |
| E _{b1} (mV) | 590 | -623 (E _{pit}) |
| E _{b2} (mV) | 821 | |
| E _{b3} (mV) | 1337 | |
| i _p (mA/cm ²) | 0.04, 0.1, 0.3 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.001 | |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 4.3: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Η τιμή του δυναμικού οπών ταιριάζει απόλυτα με την τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.3.** Επομένως συμπεραίνεται ότι το Al υπέστη διάβρωση οπών κατά την παραμονή σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος στο διάλυμα 3.5% NaCl.

Η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co υπερτερεί ως προς όλα τα μεγέθη του Πίνακα 4.3 και σχηματικά παρατηρείται πως το σύνολο της κυκλικής καμπύλης πόλωσης της νάνο-επικάλυψης είναι μετατοπισμένο προς μικρότερες τιμές ρεύματος (τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους) και προς ευγενέστερα δυναμικά (τουλάχιστον 100 mV), σε σχέση με την καμπύλη του υποστρώματος Al,. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co λειτουργεί προστατευτικά για το υλικό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, προσδίδοντας ανοδική προστασία. Όμως, επειδή το υπόστρωμα είναι ανοδικότερο της επικάλυψης, σε περίπτωση που τα χλωροϊόντα διεισδύουν μέσω της επικάλυψης στο υπόστρωμα, η διάβρωση του θα επιταχυνθεί (γαλβανική διάβρωση).

Η διάταξη αυτή του συστήματος είναι επιδεκτική σε αποκόλληση της επικάλυψης από το υπόστρωμα, σε περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα [40]. Παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά διαπιστώθηκε και σε συμβατική επικάλυψη WC-17Co σε Al7075 T7 [14].



4.1.δ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και EHC

Σύγκριση nano WC-12Co και EHC cyclic 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 4.4. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-12Co και επικάλυψης EHC, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στο Σχήμα 4.4 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και για την επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) (πράσινο χρώμα), σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 4.4 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Η επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) υπερτερεί ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Εμφανίζει πολύ μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (icorr) και πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης (E_(corr)). Ανάλογη συμπεριφορά παρατήρησαν οι Bolelli et. al. [45] μελετώντας και συγκρίνοντας την επικάλυψη EHC με επικαλύψεις HVOF, διαφορετικής σύστασης, όπως (WC-12Co)-33Ni-9Cr-3.5Fe-2Si-2Bo.5C. Οι ποτενσιοδυναμικές πολώσεις διεξήχθησαν σε διάλυμα 0.1M HCL, σε θερμοκρασία δωματίου. Η καμπύλη πόλωσης της ηλεκτρολυτικής επιγρωμίωσης (EHC) δεν παρουσιάζει εμφανή παθητική περιογή. Βεβαία, εμφανίζεται περιοχή με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού στο εύρος 379878 mV, όπου το φιλμ των οξειδίων προστατεύει απόλυτα έναντι της τοπικής διάβρωσης. Επίσης, στα κατωτέρα ανοδικά δυναμικά η επικάλυψη είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών, διότι η ανάστροφη πόλωση (διακεκομμένη γραμμή) λαμβάνει υψηλότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης (συνεχής γραμμή), για τις ίδιες τιμές δυναμικού.

Θα αναμενόταν η ΕΗC επικάλυψη να μην είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών, εξαιτίας της ικανότητας του του χρωμίου (Cr) να παθητικοποιείται εύκολα και να σχηματίζει ένα παθητικό προστατευτικό φιλμ [149, 150]. Όμως, το οξείδιο είναι σταθερό μόνο σε περιβάλλοντα με μικρή συγκέντρωση Cl. Ο σχηματισμός οπών συνδέεται με την ύπαρξη των ιόντων Cl⁻. Αυτά αλλάζουν χημικά και αφαιρούν τοπικά το παθητικό φιλμ οξειδίων της επικάλυψης EHC, προωθώντας το σχηματισμό οπών. Επιπλέον, η υψηλή κινητικότητα τους, τους επιτρέπει να διεισδύσουν εύκολα στο πορώδες και στις πιθανές μικρορωγμές της επικάλυψης, τα οποία είναι σημεία όπου ξεκινά η διάβρωση [151].

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | ЕНС |
|---|----------------|--------|
| E _(corr) (mV) | -535 | -433 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -649 | -533 |
| E _{rp} (mV) | 1196 | 890 |
| E _{cp1} (mV) | -26 | -185 |
| E _{cp2} (mV) | 1130 | |
| E _{b1} (mV) | 590 | -80 |
| E _{b2} (mV) | 821 | -218 |
| E _{b3} (mV) | 1337 | 950 |
| i _p (mA/cm ²) | 0.04, 0.1, 0.3 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.001 | 0.0005 |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 4.4: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Η παρουσία προστατευτικού φιλμ στο εύρος δυναμικών 380-880 mV μπορεί να εξηγηθεί με το σχηματισμό παχέων φιλμ ένυδρων οξειδίων (π.χ. Cr(OH)₄), τα οποία προβλέπονται και από το διάγραμμα Pourbaix στο σύστημα Cr-H2O. Αυτά προστατεύουν λόγω πάχους και αμορφίας. Επειδή, όμως, είναι ασταθή, αναδιαλύονται σε δυναμικά >878 mV. Ηλεκτροχημική μελέτη ανοξείδωτου φερριτικού χάλυβα έδειξε προστασία έναντι της

διάβρωσης οπών σε υψηλά δυναμικά της τάξης των 1000 mV, λόγω σχηματισμού παχέων ένυδρων φιλμ οξειδίων του Cr.

4.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl

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, για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Η προετοιμασία των δοκιμίων, περιελάμβανε λείανση μέχρι χαρτί 1000 grit και κάλυψη πλαϊνών πλευρών με ρητίνη (sealer) και Teflon (PTFE).



Σχήμα 4.5.Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-12Co, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν από την κυκλική πόλωση (Σχήμα 4.1)και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Η επιλογή των τιμών των δυναμικών αντιπροσωπεύει το εύρος της πρώτης διακριτής ψευδοπαθητικής περιοχής, καθώς και το ελάχιστο εύρος της

δεύτερης ψευδοπαθητικής περιοχής. Τα 200 mV αντιστοιχούν στην αρχή της ψευδοπαθητικοποιήσεως, τα 300 mV, 400 mV, 450 mV κατά μήκος της πρώτης διακριτής ψευδοπαθητικής περιοχής και τα 780 στη δεύτερη ψευδοπαθητική περιοχή. Το δυναμικό στα -500 mV αντιστοιχεί στην ενεργό περιοχή (active).

| nano WC-12Co, 3.5%κ.β. NaCl, RT | | |
|---------------------------------|--|--|
| Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²) | |
| -500 (active) | 0.03 | |
| 200 | 0.025 | |
| 300 | 0.44 | |
| 400 | 0.65 | |
| 450 | 0.32 | |
| 780 | 0.8 | |

Πίνακας 4.5: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ. 3.5% κ.β. NaCl, RT



Σχήμα 4.6. Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-12Co, active περιοχή, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Σε όλες τις περιπτώσεις η καμπύλη i-t,αυξάνεται ακαριαία εξαιτίας της ενεργού διάλυσης, στη συνεχεία μειώνεται απότομα για μερικά δευτερόλεπτα υποδηλώνοντας το σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου. Μελέτη με την τεχνική XRD σε κράμα WC-Co, μετά από ποτενσιοστατική πόλωση σε 1M NaOH, έδειξε το σχηματισμό φιλμ υδροξειδίου του Co [152]. Η ψευδοπαθητικότητα, πιθανόν, οφείλεται στο σχηματισμό αυτού του επιστρώματος. Η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται, εξαιτίας της υψηλότερης του αντίστασης, αλλά στη συνέχεια, επειδή αυτό είναι ασταθές, καταρρέει και παρατηρείται η αυξομείωση των τιμών της πυκνότητα ρεύματος [153]. Επιπλέον, παρατηρείται πως οι καμπύλες αντιστοιχούν σε υψηλότερες τιμές από αυτές της ενεργής περιοχής. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την ψευδοπαθητική συμπεριφορά που αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.1.α. Επίσης παρατηρείται σταδιακή αύξηση της πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού, εκτός από το δυναμικό των 450 mV. Σύμφωνα με τους Yoshimori Miyata et al. [154] η ένταση και η πυκνότητα διακυμάνσεων του ρεύματος, η ανάπτυξη των οπών και ο ρυθμός των επαναπαθητικοποίησης αυτών αυξάνονται με την αύξηση του δυναμικού. Οι διακυμάνσεις του ρεύματος είναι κατά αύξουσα σειρά δυναμικού 200<300<400<780 mV, σύμφωνα με το Σχήμα 2.1. Πρόκειται για παράλληλες διαδικασίες, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση υπερισχύουν οι αντιδράσεις διάλυσης και η ανάπτυξη οπών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα **4.1**. δυναμικό 450 Αντίθετα για το mV υπερισχύουν οι αντιδράσεις επαναπαθητικοποίησης, γι αυτό και στο Σχήμα 4.1 η περιοχή αυτή είναι πλήρως ευθεία [κάθετη στον άξονα 'χχ (Δυναμικό)], δηλαδή δεν παρουσιάζει την παραμικρή διακύμανση.

4.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl

Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι γαλβανικές πολώσεις, δηλαδή η πυκνότητα των γαλβανικών ρευμάτων συναρτήσει του χρόνου για τα ακόλουθα γαλβανικά ζεύγη, αντίστοιχα: nano / conve WC12Co, nano-WC12Co / EHC, nano-WC12Co / Al 7075 T6. Τα προς μελέτη δείγματα υπέστησαν λείανση (μέχρι 1000 grit) και οι άκρες τους προστατεύτηκαν με χρήση ρητίνης (sealer) και Teflon (PTFE). Το WE1 αντιστοιχεί πάντα στη nano-WC12Co επικάλυψη. Η ύπαρξη αρνητικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE2 (ΑΝΟΔΟΣ), ενώ ύπαρξη θετικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE1 (ΑΝΟΔΟΣ). Η γαλβανική πόλωση διήρκησε 24 ώρες.



Σχήμα 4.7. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano / conve WC12Co, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Κεφάλαιο 4



Σχήμα 4.8. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC12Co/ EHC, 3.5% κ.β. NaCl, RT



Σχήμα 4.9. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC12Co/ Al, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Στον Πίνακα 4.6 παρατίθενται οι πυκνότητες ρεύματος των γαλβανικών ζευγών μετά το πέρας των 24 ωρών και την πιθανή σταθεροποίηση τους καθώς και πιο δοκίμιο αποτελεί την ΑΝΟΔΟ. Οι τιμές των ρευμάτων αναφέρονται κατά απόλυτη τιμή, διότι η χρήση του πρόσημου εξυπηρετεί μονό τον προσδιορισμό της ΑΝΟΔΟΥ και της ΚΑΘΟΔΟΥ στο ζεύγος.

| ΖΕΥΓΟΣ | Current density | ΑΝΟΔΟΣ |
|-----------------------|-----------------------|--------------|
| | (mA/cm ²) | |
| nano / conve WC12Co | 0.003 | conve WC12Co |
| nano-WC12Co / EHC | 0.004 | nano-WC12Co |
| nano-WC12Co / Al 7075 | 0.01 | Al 7075 |

Πίνακας 4.6: Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²), 24h

Η συμπεριφορά που παρατηρείται από τη μελέτη των γαλβανικών πολώσεων, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Η επικάλυψη που υστερούσε ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση στις αντίστοιχες συγκρίσεις (Σχήμα 4.2, 4.3, 4.4), σύμφωνα με τις ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, αποτελεί και την ΑΝΟΔΟ κατά τη διάρκεια των γαλβανικών μετρήσεων. Κατά τη σύγκριση των επικαλύψεων nano, conve WC-12Co και nano WC-12Co, EHC που παρουσίαζαν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, με ελαφρά ανωτερότητα της nano και της EHC αντίστοιχα, παρατηρούνται χαμηλά γαλβανικά ρεύματα, γεγονός που υποδηλώνει μικρή τάση για ενεργή συμπεριφορά και διάβρωση. Αντίθετα, το γαλβανικό ζεύγος nano-WC12Co / Al 7075 T6 εμφανίζει υψηλοτέρα ρεύματα, υποδηλώνοντας ταχύτερη διαδικασία διάβρωσης και επιβεβαιώνει την ανωτερότητα της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης έναντι του Al. Οι Manfeld et al. [155] μελετώντας γαλβανικά ρεύματα για ζεύγη Al 7075 301, με κράματα ss 301, 304L, A268, PH13-8Mo, steel 4130, Inconel 718, Haynes 188 and Ti-6AI-V σε αεριζόμενο 3.5%κ.β. NaCl για 24h,, παρατήρησε πως σε όλες τις περιπτώσεις το Al 7075 αποτελούσε την ΑΝΟΔΟ και τα γαλβανικά ρεύματα ήταν περίπου 0.025-0.030 mA/cm². Οι Monticelli et al. [69] ερευνώντας γαλβανικά ζεύγη HVOF επικαλύψεων WC-12Co και WC-17Co με γάλυβα (Uni EN 10011) σε αεριζόμενο διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl, RT, αναφέρουν πως ο χάλυβας αποτελεί την ΑΝΟΔΟ και τα ρεύματα σταθεροποιούνται περίπου στα 0.035 mA/cm^2 μετά από 6-8 ώρες.

Η απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (απόλυτη τιμή) που εμφανίζεται για τα ζεύγη nano / conve WC12Co, nano-WC12Co / EHC, περίπου στις 10 και 18 ώρες αντίστοιχα πιθανόν να συνδέεται με την κατάρρευση ενός παθητικού επιστρώματος χαμηλής αγωγιμότητας και τη δημιουργία νέων προϊόντων περισσότερο αγώγιμων με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Για το ζεύγος nano WC-12Co / Al 7075 T6, η μείωση της πυκνότητας ρεύματος μέχρι τα 20000 sec, υποδηλώνει παθητικοποίηση των δυο ηλεκτρόδιων. Οι διακυμάνσεις του ρεύματος μέχρι τα 19000 sec υποδεικνύουν εναπόθεση ασταθών προϊόντων, τα οποία μετά τα 20000 sec σταθεροποιούνται. Σε περίπτωση που τα ιόντα Cl⁻, στο σύστημα nano/Al, εισχωρήσουν μέχρι το υπόστρωμα θα πραγματοποιηθεί γαλβανική διάβρωση του Al. Οι διακυμάνσεις στις τιμές της πυκνότητας ρεύματος, κυρίως για τα γαλβανικά ζεύγη , nano-WC12Co / EHC και nano-WC12Co / Al 7075 T6, πιθανόν να συνδέονται με την κινητικότητα των ιόντων Cl⁻. Η ιοντική διάμετρος τους κυμαίνεται στα 0.36 nm, με αποτέλεσμα να μπορούν να εισχωρήσουν στις ατέλειες του παθητικού φιλμ με ευκολία προκαλώντας τοπικής μορφής διάβρωση [**156, 151**].

4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται φωτογραφίες δοκιμίων nano WC-12Co επικάλυψης ύστερα από ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, RT, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Πάρθηκαν φωτογραφίες τόσο από την επιφάνεια όσο και από τομές δειγμάτων για τη μελέτη της επίδραση της διάβρωσης

4.4.1. Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις



Εικόνα 4.1. Ανέπαφο δοκίμιο νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η εποπτική εικόνα της τομής ανέπαφου δοκιμίου της nano WC-12Co επικάλυψης για την ευκολότερη σύγκριση της επίδρασης του φαινόμενου της διάβρωσης στα δοκίμια που υπέστησαν ποτενσιοστατικές και ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl, RT.



Εικόνα 4.2. Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co,κυκλική πόλωση 3.5%κ.β. NaCl, RT



Εικόνα 4.3. Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co,κυκλική πόλωση 3.5% κ.β. NaCl,

Στην Εικόνα 4.2 και Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται η εποπτική εικόνα της ίδιας περιοχής, τομής διαβρωμένου δοκιμίου της nano WC-12Co επικάλυψης, μετά το τέλος κυκλικής πόλωσης σε ηλεκτρολύτη 3.5%κ.β. NaCl, RT. Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM των υπό εξέταση δοκιμιών διακρίνεται καθαρά ότι κατά τη διάρκεια της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, η επικάλυψη υποφέρει από διάβρωση από την διεπιφάνεια προς το εσωτερικό. Οι περιοχές στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων αποτελούν χαρακτηριστικές περιοχές που έχει εξελιχθεί το φαινόμενο της διάβρωσης. Τα κόκκινα βέλη υποδεικνύουν κάποιες πιθανές διαδρομές της εξέλιξης του φαινόμενου



Εικόνα 4.4. Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co,κυκλική πόλωση 3.5%κ.β. NaCl, RT

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζονται διαδρομές ηλεκτρολύτη στη νάνο-επικάλυψη, μετά το τέλος κυκλικής πόλωσης σε δ/μα 3.5% κ.β. NaCl, RT. Παρατηρείται διάβρωση κατά μήκος των ορίων των δύο τελευταίων στρωμάτων ψεκασμού. Η διάβρωση έχει ξεκινήσει από ατέλεια της επιφάνειας π.χ. πορώδες ή αποκολλημένο καρβίδιο.



Εικόνα 4.5. (α)Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co, **(β)** Λεπτομέρεια της (α), κυκλική πόλωση, 3.5%κ.β. NaCl, RT και φάσματα EDX των σημείων 1, 2


Εικόνα 4.6. Επιφάνεια (α) ανέπαφο (β) διαβρωμένο δοκιμίου nano WC-12Co, κυκλική πόλωση, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται περιοχή στο εσωτερικό της επικάλυψης, μετά το τέλος κυκλικής πόλωσης σε ηλεκτρολύτη 3.5% κ.β. NaCl, RT, οπού έχει εξελιχθεί το φαινόμενο της διάβρωσης μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων εναπόθεσης (άλλες περιοχές όπου αποτελούν ενεργά σημεία για την εξέλιξη του φαινόμενου της διάβρωσης είναι τα οξείδια, οι διασυνδεδεμένοι πόροι και οι τομές των κόκκων των καρβιδίων) [14]. Στην Εικόνα 4.6 συγκρίνεται η ανέπαφη (α) επιφάνεια της nano WC-12Co επικάλυψης μετά από λείανση και η αντίστοιχη επιφάνεια μετά την κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση (β).

Μετρήσεις σημειακής στοιχειακής ανάλυσης EDX σε καρβίδια και εναπομείνασα μήτρα παράπλευρα της χαραγής, έδειξαν την παρουσία προϊόντων διάβρωσης στη μήτρα, (Εικόνα 1.5.5). Θα πρέπει, βέβαια, να σημειωθεί ότι το μικρό μέγεθος της συνδετικής φάσης, μπορεί να οδηγήσει την ανάλυση σε κάποια σφάλματα, λόγω της επίδρασης των γειτονικών φάσεων. Οι Monticelli et al. [157] ερευνώντας HVOF επικαλύψεις WC-12Co σε αεριζόμενο διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl, RT, με ουδέτερο pH, αναφέρουν πως τα προϊόντα διάβρωσης είναι πλούσια σε οξείδια του Co, των οποίων η προοδευτική συσσώρευση εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση. Στη εναπομείνασα συνδετική φάση (περιοχή 1), η ανάλυση δείχνει την παρουσία οξυγόνου (O2), (Φάσμα 1), γεγονός που υποδηλώνει την οξείδωση της μήτρας.. Επίσης, μετρήσεις στα καρβίδια (WC), (περιοχή 2), υποδηλώνουν πως δεν έχουν οξειδωθεί. Από τις Εικόνες 4.2-4.5 Είναι διακριτά ορατό το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ της σκληρής φάσης των καρβιδίων και της μήτρας, περιοχές σε κόκκινο κύκλο, όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.1.α. Στο διάλυμα NaCl το WC είναι πολύ ευγενέστερο και εμφανίζει μικρότερο ρυθμό διάβρωσης σε σύγκριση με το καθαρό Co. Έτσι, επιλεκτική διάλυση αυτού αναμένεται στο ουδέτερο περιβάλλον του ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετα, η γαλβανική διάβρωση μεταξύ του Co της μήτρας και των WC, πιθανόν αυξάνει το ρυθμό διάλυσης του πρώτου [139]. Το αποτέλεσμα είναι η διάβρωση της μήτρας γύρω από τα καρβίδια, τα οποία μένουν εκτεθειμένα και πιθανόν να αποκολληθούν [46] [50].

4.4.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις

Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 400 mV. Η Εικόνα 4.7. (α) αντιστοιχεί σε τομή της εκτεθειμένης στον ηλεκτρολύτη επιφάνειας, ενώ η (β) αποτελεί μεγέθυνση της διεπιφάνειας. Στοιχειακή ανάλυση διεξήχθητε σε συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες συμβολίζονται με (+) και αντιστοιχούν στη μεταλλική μήτρα, ενώ με (*) αντιστοιχούν στα καρβίδια της διεπιφάνειας



Εικόνα 4.7 . (α)Τομή nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 400mV, δ. NaCl, RT (β) Μεγέθυνση της (α) και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+) μήτρα, (*) καρβίδια

Στην Εικόνα 4.7 η επικάλυψη εμφανίζει περιοχές, όπου έχει εξελιχτεί το φαινόμενο της διάβρωσης, το οποίο πιθανόν να ξεκίνησε από τις ατέλειες στην επιφάνεια (κόκκινο βέλος). Η μεταλλική μήτρα είναι οξειδωμένη, σημεία (+), ενώ τα καρβίδια δεν

εμφανίζονται οξειδωμένα, σημεία (*), διότι δεν ανιχνεύεται O₂ στο φάσμα EDX. Στην Εικόνα 4.8 παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης nano WC-12Co. Η διαβρωμένη επιφάνεια φαίνεται να έχει καλυφτεί με ένα νεφελώδες φιλμ. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση αυτό αποτελείται από W, Co, και O₂.



Εικόνα 4.8. Επιφάνεια nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 400mV, δ. 3.5% NaCl, RT και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+)

Στην Εικόνα 4.9.α παρουσιάζεται η τομή της επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 780 mV. Στην Εικόνα 4.9.β, μεγέθυνση της Εικόνας 4.9.α, φαίνεται ο περιορισμένος σχηματισμός οπής (κόκκινο βέλος), η οποία όμως έχει καλυφτεί από οξειδωμένο φιλμ το όποιο αποτελείται από W, Co, και O₂. Το φάσμα EDX των καρβιδίων αποκαλύπτει πως πλέον αυτά έχουν οξειδωθεί.



Εικόνα 4.9. (α)Τομή nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 780mV, δ. NaCl, RT (β) Μεγέθυνση της (α) και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+) μήτρα , (*) καρβιδια

Στην Εικόνα 4.10 παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 780 mV. Η επιφάνεια και σε αυτό το δυναμικό φαίνεται να καλύπτεται σχεδόν σε όλο το εμβαδόν της από με ένα νεφελώδες επίστρωμα, το όποιο και αυτό αποτελείται από W, Co, και O₂.



Εικόνα 4.10. Επιφάνεια nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 780mV, δ. 3.5% NaCl, RT και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+)

Συνολικά, λοιπόν, παρατηρείται πως η πρώτη παθητική περιοχή οφείλεται στην οξείδωση του W που βρίσκεται διαλυμένο στη μεταλλική μήτρα Co. Η δεύτερη ψευδοπαθητική περιοχή οφείλεται στην οξείδωση του W της καρβιδικής φάσης. Οι Lekatou et al. [93] αναφέρουν πως τα άτομα W, στη φάση της μήτρας, συνδέονται με μεταλλικό δεσμό, ο οποίος είναι ασθενέστερος από τον ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό της καρβιδικής φάσης. Συνεπώς, η οξείδωση του W της μήτρας προηγείται της οξείδωσης του W των καρβιδίων. Η κάλυψη των διαβρωμένων επιφανειών με το οξειδωμένο επίστρωμα συμφωνεί με τη μελέτη άλλων ερευνητών για HVOF WC-17Co επικαλύψεις, μετά από

ποτενσιοστικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5% NaCL [14]. Ταυτόχρονα, η μελέτη με την τεχνική RAMAN, ακολουθεί στην επόμενη παράγραφο, έδειξε το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης Co και W, στην επιφάνεια, των δοκιμίων μετά από ποτενσιοστικές πολώσεις. Στην Εικόνα 4.9.β και Εικόνα 4.7.β,στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων, παρουσιάζονται χαρακτηριστικές περιοχές όπου έχει εξελιχτεί το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ των καρβιδίων και της μήτρας, με αποτέλεσμα να διαλύεται το συνδετικό υλικό γύρω από τη σκληρή κεραμική φάση.

4.5. Μελέτη επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης

Σε αυτήν την παράγραφο παρουσιάζεται η μελέτη των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων κυκλικής ποτενσιοδυναμικής και ποτενσιοστατικής πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co σε αεριζόμενο διάλυμα ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT). Για την ταυτοποίηση των κορυφών που προέκυψαν από τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκαν φάσματα καθαρών οξείδιων των κραματικών στοιχείων. Διεξήχθησαν μετρήσεις σε σκόνες CoO, Co₃O₄, Co(OH)₂, WO₃, WO₂, CrO₃, Cr₂O₃. Τα λαμβανόμενα φάσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα ΙΙΙ.

4.5.1. Μετά από Ποτενσιοστατικές πολώσεις

Το φάσμα του Σχήματος 4.10 αντιπροσωπεύει δοκίμιο το όποιο έχει υποστεί ποτενσιοστατική πόλωση υπό σταθερή τάση 200 mV, για 2 ώρες. Το δυναμικό αυτό αντιστοιχεί στην αρχή της ψευδοπαθητικής περιοχής. Αρχικά, θα πρέπει να σημειωθεί πως η χαμηλή ποιότητα των ληφθέντων φασμάτων είναι αναμενόμενη, διότι τα λεπτά επιφανειακά φιλμ έχουν εναποτεθεί σε WC-Co, του οποίου η ηλεκτρονιακή δομή είναι μεταλλικής φύσης [158]. Τα πυρίμαχα καρβίδια συνδυάζουν τις φυσικές ιδιότητες των κεραμικών με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μέταλλων[159]

Η μικρής έντασης κορυφή στη περιοχή των 440 cm⁻¹ συνδέεται με την ύπαρξη Co(OH)₂. Η κορυφή αυτή είναι και η μόνη που ανιχνεύτηκε στο φάσμα αναφοράς σκόνης Co(OH)₂, Παράρτημα III..Οι Melendres et al. [160] αναφέρουν ανάλογη κορυφή μελετώντας τα ανοδικά φιλμ διάβρωσης του κοβαλτίου (Co) σε 0.05M NaOH. Επισης, οι Nan et al. [161] αποδίδουν μία μικρής έντασης ευρεία κορυφή στα 430 cm⁻¹ στο σχηματισμό Co(OH)₂, ενώ τη μικρή μετατόπιση προς μικρότερους κυματάριθμους,

συγκρινόμενη με τη μελέτη των Melendres et al. [160], τη συνδέουν με τη διαφορετική φύση της επιφάνειας

Ot 3 επόμενες κορυφές στα 485, 525 και 690 cm⁻¹ αποδίδονται στην ύπαρξη Co₃O₄ στο σχηματιζόμενο φιλμ. Το φάσμα Raman της κόνεως Co₃O₄ εμφανίζει μικρής έντασης οξείες κορυφές στα 485 και 524 cm⁻¹ και μία υψηλής έντασης κορυφή στα 693 cm⁻¹. Επιπλέον οι Tang et al. [162] μελετώντας οξείδια του Co, αναφέρουν πως το Co₃O₄ με δομή σπινελίου εμφανίζει κορυφές στα 482, 519 και 690 cm⁻¹. Ot Hadjiev et al. [163] μελετώντας το φάσμα Raman για μονοκρυσταλλικό Co₃O₄ αναφέρουν κορυφές στους κυματάριθμους 482.4, 521.6 και 691.0 cm⁻¹. Ot Liu et al. [164] μελετώντας την καθοδική εναπόθεση οξειδίων Co₃O₄ σε υδατικά διαλύματα, για χρήση σε μπαταριές, αναφέρουν πως το φάσμα του νανοδομημένου Co₃O₄ εμφανίζει δυο ισχυρές κορυφές στα 467 και στα 670 cm⁻¹, συνοδευόμενες από μια ευρεία στα 512 cm⁻¹, ενώ εμφανίζει δυο κορυφές μικρότερης έντασης στα 482 και 692 cm⁻¹. Οι δυο τελευταίες αποδίδονται στο σχηματισμό μικρο- κρυσταλλικού Co₃O₄, ενώ οι πρώτες που δεν έχουν παρατηρηθεί ξανά συνδέονται με το νανοδομημένο Co₃O₄.

Η ευρεία κορυφή που εντοπίζεται 790 cm⁻¹ και η οξεία στα 804 cm⁻¹, που τη συνοδεύει, συνδέονται πιθανόν με την ταυτόχρονη ύπαρξη WO₃•1/3H₂O και WO₃. Το φάσμα Raman της κόνεως WO₃ εμφανίζει μια οξεία κορυφή υψηλής έντασης στους 808 κυματάριθμους (cm⁻¹), Παράρτημα III. Oι Bittencourt et al. [165] μελετώντας φίλμ WO₃ αναφέρουν πως το φάσμα Raman του σχηματιζόμενου φίλμ παρουσιάζει κορυφή στα 807 cm⁻¹ και τη συνδέουν με τις δονήσεις O-W-O. Επίσης, οι Senthil et al. [166] αναφέρουν πως η κορυφή στα 808 cm⁻¹ του φάσματος Raman νανοράβδων (nanorods) WO₃, ταιριάζει ακριβώς με την αντίστοιχη του θεμελιώδους μονοκλινούς WO₃. Πιο συγκεκριμένα, τη συνδέουν με τις δονήσεις έκτασης του δεσμού W⁺⁶-O. Ανάλογη κορυφή αναφέρουν οι Shigesato et al. [167] και την αποδίδουν στις δονήσεις έκτασης W-O της κρυσταλλικής φάσης. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί και με τη μελέτη του φάσματος Raman για το κρυσταλλικό WO₃ σε θερμοκρασίες από -180 °C έως 290 °C και σε θερμοκρασία δωματίου [168].



Σχήμα 4.10 Φάσμα Raman, επιφάνεια, nano WC-12Co, 3.5% NaCl, RT, 200 mV

Η ύπαρξη του ένυδρου WO₃ επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των Shiyanovskaya et al. [169], οι οποίοι αναφέρουν την ύπαρξη κορυφής στους 790 κυματάριθμους (cm⁻¹) για το φάσμα Raman του ένυδρου κρυσταλλικού φιλμ WO₃•1/3H₂O. Η δομή του WO₃•1/3H₂O είναι παρόμοια του εξαγωνικού WO₃. Συγκεκριμένα, συνδέουν την κορυφή με της δονήσεις έκτασης του δεσμού O-W-O στα οκτάεδρα WO₆.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman σε υψηλότερα δυναμικά κατά μήκος της ψευδοπαθητικής περιοχής. Το φάσμα με το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στο δυναμικό των 300 mV ενώ με το κόκκινο χρώμα στο δυναμικό των 400 mV.

Για το φάσμα των 300 mV, μικρή κορυφή (a) στα 334 cm⁻¹ συνδέεται με την ύπαρξη WO₃ και πιο συγκεκριμένα οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού O-W-O [170]. Στη συνεχεία, η κορυφή στα 520 cm⁻¹ συνδέεται με το σχηματισμό Co₃O₄ [163, 162, 164], ενώ η ευρεία κορυφή στα 597 cm⁻¹ συνδέεται με την ύπαρξη άμορφου CoO [171, 172]. Για το φάσμα των 400 mV η μικρή οξεία κορυφή στα 488 cm⁻¹ υποδηλώνει την παρουσία Co₃O₄. Ανάλογη κορυφή για το Co₃O₄ αναφέρουν οι Gallant et al. [173] στα 485 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Co-O. Οι κορυφές στα 821 και 930 cm⁻¹ συνδέονται με την ύπαρξη WO₃ και ένυδρου WO₃. Οι Bittencourt et al. [165]

διεξάγοντας μετρήσεις Raman σε φιλμ WO₃ αναφέρουν πως το φάσμα εμφανίζει κορυφή περίπου στα 800 cm⁻¹και συνοδεύεται από κορυφή μικρότερης έντασης στα 950 cm⁻¹. Η πρώτη συνδέεται με τις δονήσεις O-W-O και η δεύτερη με τις δονήσεις έκτασης του ένυδρου WO₃• χ H₂O.

Οι ευρείες, άλλα και οι οξείες, κορυφές που εμφανίζονται, για τα φάσματα των 300 και 400 mV, από τα 1050 cm⁻¹ μέχρι περίπου τα 1600 cm⁻¹ και στα 2800 με 2900 cm⁻¹ συνδέονται με την ύπαρξη C στην επικάλυψη. Οι Oblonsky et al. [174] αναφέρουν μια ανάλογη περιοχή κορυφών (825-1430 cm⁻¹), με μετρήσεις SERS RAMAN, καθώς και στους κυματάριθμους 1600-1620 cm⁻¹και 2800-2900 cm⁻¹. Συνυπολογίζοντας ότι το φάσμα Raman του άμορφου γραφίτη εμφανίζει 2 ευρείες κορυφές στα 1350 και 1550 cm⁻¹ [175], το CO₂ στο νερό εμφανίζει 2 ίσης έντασης κορυφές στα 1274 και 1383 cm⁻¹ [176], καθώς και το ότι οι κορυφές στα 2800-2900 cm⁻¹ συνδέονται με τις δονήσεις τάσης C-H, κορεσμένων υδρογονανθράκων, οι οποίοι δημιουργούνται εξαιτίας του προσροφημένου C [174], αποδίδουν τις κορυφές στην παρουσία C στη μορφή CO₂ ή άμορφου γραφίτη ή κορεσμένων υδρογονανθράκων. Η κορυφή στα 3060 cm⁻¹ του φάσματος Raman για το δυναμικό των 400 mV συνδέεται με την ύπαρξη ης υδροξυλομάδας στο φιλμ [177].



Σχήμα 4.11. Φάσμα Raman, επιφάνεια, nano WC-12Co, 3.5% NaCl, RT, 300 και 400 mV

Η ανίχνευση άνθρακα (C) στην επιφάνεια των εκτεθειμένων στον ηλεκτρολύτη επικαλύψεων πιθανόν να συνδέεται με τη διαδικασία ψεκασμού HVOF. Κατά τη διάρκεια του ψεκασμού άτομα C συσσωματώνονται και διαλύονται στο πλέγμα βολφραμίου (W) και στο πλέγμα κοβαλτίου (Co) [14].

4.5.2. Μετά από κυκλική πόλωση

Στο Σχήμα 4.12 που ακολουθεί αποτυπώνεται το φάσμα RAMAN της επιφάνειας της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση σε αεριζόμενο διάλυμα ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT).



Σχήμα 4.12. Φάσμα Raman, επιφάνεια, nano WC-12Co, 3.5% NaCl, RT, κυκλική πόλωση

Στο Σχήμα 4.12 διακρίνονται τρεις ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης. Η πρώτη στα 415 cm⁻¹ υποδηλώνει την ύπαρξη ένυδρου WO3. Οι Shiyanovskaya et al. [169] αναφέρουν κορυφή στα 416 cm⁻¹ για το φάσμα RAMAN του WO₃•1/3H₂O, η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού O-W-O. Η επόμενη ευρεία κορυφή στα 490 cm⁻¹ (b) συνδέεται με την ύπαρξη Co₃O₄ [162-164]. Η επόμενη ευρεία κορυφή στα 595

cm⁻¹ που συνοδεύεται από μία μικρή οξεία κορυφή στα 610 cm⁻¹, συνδέεται με την ταυτόχρονη ύπαρξη άμορφου CoO και Co₃O₄. Οι Tyczkowski et. al [**172**] αναφέρουν μια ευρεία κορυφή με κέντρο στα 597 cm⁻¹ που συνοδεύεται από μια οξεία κορυφή στα 609.4 cm⁻¹. Η πρώτη αποδίδεται στην παρουσία της άμορφης φάσης CoO_x και η δεύτερη στο κρυσταλλικό Co₃O₄.

Παρατηρείται μεγάλη δυσκολία στον εντοπισμό των κορυφών που προέκυψαν από τα φάσματα Raman, διότι οι κορυφές είναι ευρείες και πολύ χαμηλής έντασης. Η ευρύτητα των κορυφών στα φάσματα Raman συνδέεται πιθανότατα με την αμορφία ή το νάνοκρυσταλλικό χαρακτήρα του σχηματιζόμενου φιλμ [174]. Οι Bittentcourt et.al. [165] αναφέρουν πως η μείωση του εύρους των κορυφών φιλμ WO₃ μετά από ανόπτηση στους 450°C, εκφράζει την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Επίσης, οι Shigesato et al. [167] αναφέρουν πως το φάσμα Raman του άμορφου WO3 είναι διαφορετικό από αυτό του κρυσταλλικου WO₃. Εμφανίζει μια επιπλέον κορυφή στα 960 cm⁻¹ και μια ευρεία κορυφή στα 600-900 cm⁻¹. Oι Salije et. al. [168] αναφέρουν πως οι μετασχηματισμοί φάσεων αλλάζουν το φάσμα Raman του κρυσταλλικού WO₃. Η κορυφή στα 807 cm⁻¹ δεν μετατοπίζεται ως προς τη θέση, αλλά γίνεται περισσότερο οξεία όταν αυξάνει η κρυσταλλικότητα Γι αυτό είναι και η μόνη που εντοπίζεται και ευκολότερα στην περίπτωση των νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-12Co. Γενικά, όταν τα μικροσωματίδια μετατρέπονται σε νάνο-σωματίδια, η αυξημένη επιφάνεια και τα αυξημένα όρια κόκκων καθίστανται όλο και περισσότερο ένα σημαντικός παράγοντας ο όποιος διαδραματίζει βαθμιαία κρίσιμο ρολό στο χημικό δεσμό και τη δομή, με αποτέλεσμα να αλλάζει τα χαρακτηριστικά [164]. Στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co η παρουσία νανοκρυσταλλικών φιλμ οξειδίων/υδροξειδίων πιθανόν να εξηγείται με βάση το ότι η κατανομή των καρβιδίων είναι τόσο πυκνή, ώστε η συνδετική φάση συχνά καταλαμβάνει ζώνες των υπο-μικρών. Το φιλμ των οξειδίων/υδροξειδίων σχηματίζεται επιλεκτικά (τουλάχιστον στα πρώτα στάδια της διάβρωσης) στην επιφάνεια της συνδετικής φάσης που όπως προαναφέρθηκε είναι πιο επιδεκτική στη διάβρωση από τα σωματίδια των καρβιδίων. Οι υπο-μικρές διαστάσεις των ενεργών επιφανειών παρεμποδίζουν την ανάπτυξη μικροκρυσταλλικών φιλμ, τα οποία είναι ευκολότερα διακριτά με την τεχνική Raman.

Γενικά, τα φάσματα Raman στην επιφάνεια δοκιμίων μετά από ποτενσιοδυναμική και ποτενσιοστατική πόλωση (Σχήμα 4.10-4.12) και οι αντίστοιχες εικόνες SEM (Εικόνα 4.8 και 4.10) υποδεικνύουν το σχηματισμό μιας εξαιρετικά πολύπλοκης μεικτής δομής,

106

οξειδίων και υδροξειδίων του W και του Co, άμορφων και κρυσταλλικών. Οι κύριες φάσεις που παρατηρούνται είναι Co₃O₄ και WO₃. Πιθανόν να δημιουργούνται μεικτά οξείδια, εξαιτίας και της διάλυσης του W στη μεταλλική μήτρα Co. Oι Human et al. [73] μελετώντας μονολιθικά κράματα Co(W,C) σε 1N H₂SO₄ με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, αναφέρουν το σχηματισμό μεικτού οξειδίου CoWO₄, σύμφωνα με την αντίδραση:

$Co + W + 4H2O \rightarrow CoWO_4 + 8H^+ + 8e^-$

Η πολυπλοκότητα των προϊόντων διάβρωσης πιθανόν να συνδέεται με την ετερογενή μικροδομή που εμφανίζουν οι μεταλλοκεραμικές επικαλύψεις HVOF. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα διαφορετικές διεργασίες διάβρωσης, εξαιτίας των πολλών φάσεων, με συνέπεια το φιλμ να μην είναι ενιαίο και να δημιουργούνται μεικτά προϊόντα διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψης WC-12Co

5.1.α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS

Στο Σχήμα 5.1. παρατίθεται η καμπύλη πόλωσης της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co σε ηλεκτρολύτη DHS, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Το pH του ρυθμίζεται σε τιμές περίπου 5-5.5. Όλες οι τιμές δυναμικού έχουν μετρηθεί ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag\AgCl (σε κορεσμένο δ/μα KCl 3M, +200mV).



cyclic nano WC-12Co, DHS, RT

Σχήμα 5.1. Καμπύλη πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, DHS, RT

Στον Πίνακα 5.1 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη που προκύπτουν από τη μελέτη της κυκλικής πόλωσης. Το διάλυμα DHS (dilute Harrison solution) προσομοιάζει τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, στις οποίες λειτουργούν τα αεροσκάφη [108]. Αποτελεί τον ηλεκτρολύτη για να μελετηθεί η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση κραμάτων αλουμινίου (Al), στα οποία έχουν εφαρμοστεί διάφοροι τύποι επικαλύψεων για να χρησιμοποιηθούν στην αεροναυπηγική [111] [178]. Στο συγκεκριμένο δείγμα επιλέχτηκε εύρος σάρωσης δυναμικού (-1000, +1200 mV).

Αρχικά παρατηρείται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης (διακεκομμένη γραμμή) λαμβάνει χαμηλότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης (συνεχής γραμμή), για τις ίδιες τιμές δυναμικού. «Οπτικά» βρίσκεται αριστερά της καμπύλης της ορθής πόλωσης. Η προστασία από τη διάβρωση οπών ενισχύεται από το γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης (E_{corr rev}) είναι υψηλότερο (περισσότερο ευγενές) από το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης (E_{corr}).

| | | ••• |
|-------------------------|-----------------------|-----------|
| n WC-12Co | | Τιμή |
| E _(corr) | (mV) | -402 |
| E _(corr) rev | (mV) | -315 |
| E _{cp} | (mV) | 86 |
| E _b | (mV) | 750-800 |
| i _p | (mA/cm^2) | 0.29-0.14 |
| i _{corr} | (mA/cm ²) | 0.011 |
| Διάβρωση οπών | | OXI |

Πίνακας 5.1: Μεγέθη καμπύλης πόλωσης n WC-12Co, δ. DHS, RT

Η ενεργή περιοχή βρίσκεται ανάμεσα στα δυναμικά στα δυναμικά Ecorr- Ecp. Στην περιοχή αυτή παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με αύξηση του δυναμικού. Η ενεργή διάλυση της ανοδικής καμπύλης συνδέεται με την επιλεκτική διάλυση του κοβαλτίου (Co). Το Co είναι λιγότερο ευγενές από το WC [69], με αποτέλεσμα η διάλυση του Co στα γαλβανικά ζεύγη να είναι πιο έντονη σε σύγκριση με τη διάλυση του απλού Co, ενώ ταυτόχρονα τα WC προστατεύονται καθοδικά από το Co [69]. Η διάβρωση του Co μπορεί να ξεκινήσει από τη διεπιφάνεια WC/Co [140] και ειδικότερα εκεί που η τομή δυο καρβιδίων σχηματίζει οξεία γωνία στη μήτρα, πιθανόν εξαιτίας των υψηλών εφελκυστικών τάσεων που προκλήθηκαν από την αποτυχημένη θερμική συγκόλληση κατά τη διάρκεια του ψεκασμού [140]. Επίσης, μπορεί να ξεκινήσει στις διεπιφάνειες των τηγμένων σωματιδίων (splats) [93], διότι αυτές είναι περιοχές εμπλουτισμένες σε hcp Co (ε-Co), το οποίο έχει λιγότερη αντίσταση στη διάβρωση από το Co και επειδή εκεί συγκεντρώνονται τάσεις [179], αλλά και να ξεκινήσει στη διεπιφάνεια μεταξύ των "φτωχών" σε W περιοχών της μήτρας (hep Co) και των "πλούσιων" σε W (fee Co) περιοχών της μήτρας [93, 14]Οι Jung et al [180] διεξάγοντας ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε ηλεκτραποτιθέμενο Co σε διάλυμα (απουσία O₂) 0.5M Na₂SO₄ με pH=5, 7, 10, 13

αναφέρουν ότι το Co γίνεται ασταθές και σχηματίζει ιόντα Co^{2+} σε ανοδικά δυναμικά πάνω από -695 mV (SCE), σε ελαφρώς όξινα και ουδέτερα διαλύματα.

Στη συνέχεια παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ρεύματος και η επικάλυψη εισέρχεται στην πρώτη ψευδοπαθητική περιοχή με εύρος $E_{cp}-E_b=$ | 86-354 | mV. Χαρακτηρίζεται ως ψευδοπαθητική, διότι αντιστοιγεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος [19], επιπλέον δεν εμφανίζει τη μορφή κλασσικής παθητικής περιοχής, όπου δηλαδή το ρεύμα μειώνεται και στη συνεχεία διατηρείται σταθερό με την αύξηση του δυναμικού για κάποιο χρονικό διάστημα [181]. Στα χαμηλά ανοδικά δυναμικά η ψευδοπαθητικότητα συνδέεται με την οξείδωση του W, το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στη μεταλλική μήτρα Co [19] [72] [78, 140, 182], ενώ σε υψηλοτέρα ανοδικά δυναμικά συσχετίζεται με την οξείδωση του W και του C της φάσης των καρβιδίων [140, 182, 183]. Οι Bozzini et al. [112] μελετώντας το κράμα $CoW_{0.013}C_{0.001}$, το οποίο προσομοιάζει τη μήτρα των κραμάτων WC-Co, σε αεριζόμενο διάλυμα 0.1M H₂SO₄, σε θερμοκρασία δωματίου, αναφέρουν πως το κράμα εμφανίζει ψευδοπαθητική περιοχή για δυναμικά πάνω από περίπου 100 mV (AgCl) και η οποία εξαιτίας των υψηλών ρευμάτων που εμφανίζει είναι στην ουσία επιβραδυνόμενη ενεργή διάβρωση που εξελισσόταν δια μέσου ενός πορώδους φιλμ μη αρκετά προστατευτικών προϊόντων διάβρωσης "πλούσια" σε W. Oι Takeda et al. [79] μελετώντας συμβατικές επικαλύψεις HVOF WC-12Co με ανοδικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα Na_2SO_4 , (χωρίς παρουσία O), με pH= 6.5, στους 50°C, επισημαίνουν την ύπαρξη ψευδοπαθητικής περιοχής, η οποία ξεκινά περίπου στα 140 mV (AgCl) και αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος $10A/m^2$. Επίσης, εμφανίζουν το θερμοδυναμικό μέγεθος E_{corr} περίπου στα -540 mV (AgCl), το οποίο βρίσκεται 60 mV χαμηλοτερα από την τιμή της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, της εργασιας αυτης, $E_{corr} = -402 \text{ mV}$ (Πίνακας 5.1), συνυπολογίζοντας πως η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει συνήθως τα θερμοδυναμικά μεγέθη [184, 185].

Η ύπαρξη, της έστω και αυτής της ψευδοπαθητικής περιοχής, έχει ως αποτέλεσμα τη μη επιδεκτικότητα της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης σε διάβρωση οπών, όπως προαναφέρθηκε. Οι H.Jung et. al. [180] αναφέρουν πως το Co σε όξινο διάλυμα 0.5M Na₂SO₄ με pH=5 διαβρώνεται ομοιόμορφα χωρίς το σχηματισμό οπών. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια ελαφριά αύξηση του ρεύματος. Οι μετρούμενες τιμές, όμως, εξακολουθούν να είναι μικρότερες του i_{cp} και η επικάλυψη να μην είναι επιδεκτική σε τοπική διάβρωση. Η μη επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση και η συνεχής αύξηση ρεύματος μπορούν να αποδοθούν σε μεταπαθητική διάλυση. Η τελευταία όμως

112

παρατηρείται σε υψηλότερες υπερτάσεις. Συνεπώς, υποδεικνύεται η ύπαρξη δεύτερου ψευδοπαθητικού σταδίου (p₂), με διαφορετικό μηχανισμό από το πρώτο (p₁). Εάν πράγματι υφίσταται δεύτερη ψευδοπαθητικοποίηση θα επιβεβαιωθεί με τη διενέργεια ποτενσιοστατικών πολώσεων στη συγκεκριμένη υπέρταση, η οποία περιγράφεται στον τομέα **5.2**

Στη συνέχεια, και για δυναμικά υψηλότερα του E_b , παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με αύξηση του δυναμικού, η οποία οφείλεται στη μεταπαθητική διάλυση.

5.1.β. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co

Στο Σχήμα 5.2. συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και τη συμβατική (κόκκινο χρώμα) επικάλυψη WC-12Co, σε ηλεκτρολύτη DHS, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 5.2 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών



Σχήμα 5.2. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-12Co, DHS, RT

Συγκρίνοντας τη μορφή των καμπυλών (Σχήμα 5.2) και τα μεγέθη του Πίνακα 5.2, παρατηρείται πως παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Η συμβατική επικάλυψη εμφανίζει και αυτή ψευδοπαθητική συμπεριφορά. Επίσης, δεν είναι και αυτή

επιδεκτική σε διάβρωση οπών, διότι η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης (διακεκομμένη γραμμή) λαμβάνει χαμηλότερες τιμές ρεύματος από τις αντίστοιχες τιμές της ορθής πόλωσης (συνεχής γραμμή), για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Τα υψηλότερα δυναμικά της ανάστροφης πόλωσης για τις δυο επικαλύψεις (**E**_{(corr)rev}) υποδηλώνουν πως δεν έχει διεισδύσει ο ηλεκτρολύτης ως το υπόστρωμα Al, όπως παρατηρήθηκε για την περίπτωση του διαλύματος 3.5% NaCl.

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | Conve WC-12Co |
|---|--------------|---------------|
| E _(corr) (mV) | -402 | -392 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -315 | -356 |
| E _{cp} (mV) | 86 | 110 |
| E _b (mV) | 600 | 750 |
| i _p (mA/cm ²) | 0.29-0.14 | 0.12-0.09 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.011 | 0.013 |
| Διάβρωση οπών | OXI | OXI |

Πίνακας 5.2: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. DHS, RT

Η αντίσταση στη διάβρωση των παραγόμενων από θερμικό ψεκασμό επικαλύψεων καθορίζεται κυρίως από τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση της μεταλλικής μήτρας, η οποία παρέχει δυσθραυστότητ και πρόσφυση [186]. Οι Kim et al. [143] μελέτησαν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση ηλεκραποτιθέμενου νανοκρυσταλλικού Co (M.O. μεγέθους κόκκων 13-15 nm) σε διάλυμα 0.25M Na₂SO₄, με pH = 6.5, απουσία O₂ και το συνέκριναν με το αντίστοιχο συμβατικό πολυκρυσταλλικό Co, στο ίδιο διάλυμα. Παρατήρησαν πως η συνολική μορφή της καμπύλης ανοδικής πόλωσης για το νανοκρυσταλλικό Co ήταν παρόμοια με αυτήν του πολυκρυσταλλικού Co. Η ομοιότητα περιελάμβανε τις ίδιες τιμές E_{corr} καθώς και την έλλειψη καθαρής παθητικοποίησης. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη νανοκρυσταλλικό Co, με μέγεθος κόκκων 67 με 50 nm, και πολυκρυσταλλικό Co με μέγεθος κόκκων της τάξης των 100μm, με ανοδικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 0.25M Na₂SO₄ με pH = 10.5, απουσία O₂, σε θερμοκρασία δωματίου. Αναφέρουν πως τα δυο υλικά εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά

ως προς τη μορφή των καμπύλων, ενώ σχεδόν συμπίπτει το δυναμικό διάβρωσης $E_{(corr)}$, $(E_{(corr) nano} = -574 \text{ mV} \text{ kal } E_{(corr) conve} = -547 \text{ mV}$)

Η διαφορά που παρατηρείται στο Σχήμα 2.2 είναι πως η συμβατική επικάλυψη παρουσιάζει χαμηλότερα ψευδοπαθητικά ρεύματα υποδεικνύοντας σταθερότερα προϊόντα οξείδωσης., ενώ ταυτόχρονα η νάνο παρουσιάζει μεγαλύτερο θετικό βρόγχο υστέρησης υποδεικνύοντας μεγαλύτερη αντίσταση στην τοπική διάβρωση. Προηγούμενη μελέτη [93] έδειξε ότι οι μετρούμενες πυκνότητες ρευμάτων στις περιοχές μείωσης αυτών, είναι το αποτέλεσμα περισσότερων από μια διεργασιών που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Αυτές είναι οι παθητικές διεργασίες, όπως ο σχηματισμός συμπαγούς επιφανειακού φιλμ οξειδίων, το οποίο παρεμποδίζει τη ροή ρεύματος προς τη μήτρα, οι ψευδοπαθητικές διεργασίες, όπως ο περιορισμός της διάχυσης ιόντων Co⁺² από τα εσωτερικά στρώματα προς την επιφάνεια μέσω των ατελειών του φιλμ οξειδίων και τέλος οι ενεργές διεργασίες που προκαλούνται από την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη στη μεταλλική μήτρα.

Στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης η ύπαρξη μεγαλύτερης πυκνότητας ορίων κόκκων [142], στα οποία σύμφωνα με τους Li et al. [188] τα ηλεκτρόνια είναι πιο ενεργά και συμμετέχουν πιο έντονα στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Έτσι, λόγω της ύπαρξης των πολλών ενεργών θέσεων, στην περίπτωση των νάνο-επικαλύψεων η συνιστώσα του ενεργού ρεύματος έχει μεγαλύτερη τιμή από τη συνιστώσα του ενεργού ρεύματος της συμβατικής επικάλυψης, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται υψηλότερες τιμές συνισταμένου ρεύματος. Όταν όμως σχηματιστεί το παθητικό επίστρωμα, η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει πιο ομοιόμορφη κατανομή του παθητικού φιλμ, λόγω πυκνής και ομοιόμορφης διασποράς των καρβιδίων, και γι αυτό φαίνεται να παρέχει υψηλότερη προστασία ως προς την τοπική διάβρωση.

116

5.1.γ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και Al 7075 T6

Το υπόστρωμα Al 7075 Τ6 υποβλήθηκε σε κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε. σε ηλεκτρολύτη DHS, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στο Σχήμα 5.3 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co (μαύρο χρώμα) και για το υπόστρωμα Al 7075 T6 (μπλε χρώμα), Στον Πίνακα 5.3 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.



Σύγκριση nano WC-12Co και Al, cyclic, DHS, RT

Σχήμα 5.3. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-12Co και υποστρώματος Al 7075 T6, DHS, RT

Στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη DHS παρατηρείται ίδια συμπεριφορά του Al 7075 T6 με τον ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl. Το δυναμικό διάβρωσης E_(corr) ταυτίζεται με το δυναμικό αποκοπής E_b, υποδηλώνει πως ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών (pitting corrosion) [148, 141]. Στην ενεργή περιοχή δεν εξελίσσεται ως διεργασία η γενική διάβρωση, αλλά κατευθείαν ξεκινά ο σχηματισμός οπών.

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | Al 7075 T6 |
|---|--------------|------------------------------|
| E _(corr) (mV) | -467 | -527 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -488 | -844 |
| E _{cp} (mV) | 92 | |
| E _b (mV) | 414 | -527(≡ E _(corr)) |
| i _p (mA/cm ²) | 0.29-0.20 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.002 | |
| Διάβρωση οπών | OXI | NAI |

Πίνακας 5.3: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. DHS, RT

Οι Battocchi et al. [108] διεξάγοντας ποτενσιοδυναμικές πολώσεις για το Al 7075 σε DHS, αναφέρουν παρόμοια μορφή καμπύλης καθώς και σχηματισμό μικρών οπών στην επιφάνεια του δείγματος. Συγκρίνοντας τα μεγέθη του Πίνακα 5.3, παρατηρείται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co υπερτερεί ως προς όλα, ενώ ταυτόχρονα το σύνολο της κυκλικής καμπύλης πόλωσης της νάνο-επικάλυψης είναι μετατοπισμένο προς μικρότερες τιμές ρεύματος, σε σχέση με την καμπύλη του υποστρώματος Al. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co λειτουργεί προστατευτικά (ανοδική προστασία) για το υλικό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα.

Τέλος, σημειώνεται πως παρόλο που η καμπύλη πόλωσης της νανο WC-12Co είναι διαφορετική από αυτήν του **Σχήματος 5.1** υποδεικνύεται η ύπαρξη δύο πιθανών ψευδοπαθητικών περιοχών p₁ και p₂, οι οποίες διερευνούνται στον τομέα **2.2** καθώς και το ότι οι μετρήσεις εμφανίζουν καλή επαναληψιμότητα.

118

5.1.δ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co και EHC

Στο Σχήμα 5.4. συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και για την επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) (πράσινο χρώμα), σε ηλεκτρολύτη DHS, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 5.4 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Στα συγκεκριμένα δείγματα επιλέχτηκε δυναμικό επιστροφής (+1500 mV). Η επιλογή αυτή έγινε για να παρατηρηθεί η συμπεριφορά των δυο επικαλύψεων σε υψηλά δυναμικά..



Σύγκριση nano WC-12Co και EHC, cyclic, DHS, RT

Σχήμα 5.4. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-12Co και επικάλυψης EHC, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

| Μεγ | νέθη | Nano WC-12Co | EHC |
|------------------------|-----------------------|--------------|--------|
| E _(corr) | (mV) | -467 | -408 |
| E _{(corr)rev} | (mV) | -488 | -390 |
| E _{rp} | (mV) | | |
| E _{cp1} | (mV) | 86 | |
| E _{cp2} | (mV) | | |
| E _b | (mV) | 800 | 820 |
| i _p | (mA/cm ²) | 0.3-0.2 | |
| i _{corr} | (mA/cm ²) | 0.002 | 0.0005 |
| Διάβρα | οση οπών | OXI | NAI |

Πίνακας 5.4: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. DHS, RT

Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co εμφανίζει ψευδοπαθητική συμπεριφορά και δεν είναι επιδεκτική στη διάβρωση οπών. Η ΕΗC χαρακτηρίζεται από ενεργή διάλυση. Η επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) φαίνεται να υπερτερεί αλλά όχι σημαντικά ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση, διότι εμφανίζει μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}) και ελάχιστα πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης ($E_{(corr)}$). Το σημαντικό που παρατηρείται είναι πως και στην περίπτωση του διαλύματος DHS, η ΕΗC επικάλυψη είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Η ύπαρξη ιόντων Cl καθώς και η μείωση του pH πιθανόν να συνδέονται με το αποτέλεσμα αυτό. Σύμφωνα με τους Malik et al. [189] η μείωση του pH, η συγκέντρωση Cl⁻ και η στατικότητα είναι παράγοντες που συμβάλλουν στην εμφάνιση διάβρωσης οπών, ακόμα και στην περίπτωση των ανοξείδωτων χαλύβων 316L. Επιπλέον, η ύπαρξη ιόντων όπως SO_4^{-} , $S_2O_3^{-}$, ClO_4^{-} λειτουργεί συνεργιστικά για το σχηματισμό οπών. Επιδεκτικότητα στη διάβρωση οπών για επικαλύψεις EHC αναφέρουν και οι Bolelli et al. [25] σε διάλυμα 0.1M HCl, μετά από ποτενσιοδυναμικές κυκλικές πολώσεις.

5.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι ποτενσιοστατικές πολώσεις για τη νάνοκρυσταλλική επικάλυψη σε διάλυμα DHS, σε θερμοκρασία δωματίου. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων.



potentiostatic nano WC-12Co, DHS, RT

Σχήμα 5.5.Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-12Co, DHS, RT

Η επιλογή των τιμών των δυναμικών αντιπροσωπεύει το εύρος διακριτής ψευδοπαθητικής περιοχής. Τα 100 mV αντιστοιχούν στην αρχή της ψευδοπαθητικοποιήσεως, τα 250 mV, 350 mV, κατά μήκος ψευδοπαθητικής περιοχής, ενώ τα 450 mV αντιστοιχούν στην περιοχή που ξεκινά η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό στα -350 mV αντιστοιχεί στην ενεργό περιοχή (active), **Σχήμα 5.6**.

| nano WC-12Co, δ. DHS, RT | | | |
|--------------------------|--|--|--|
| Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²) | | |
| -350 (active) | 0.009 | | |
| 100 | 0.06 | | |
| 250 | 0.02 | | |
| 350 | 0.03 | | |
| 450 | 0.005 | | |

Πίνακας 5.5: Δυναμικά και πυκνότητες ρεύματος σε δ. DHS, RT





Σχήμα 5.6. Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-12Co active περιοχή, 450 mV DHS, RT

Σε όλα τα δυναμικά η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται απότομα και στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση στον τομέα 2.1, ότι η ψευδοπαθητικοποίηση συμβαίνει σε δυο στάδια: p1(86-354 mV) και p2(354-Eb mV) Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με το ότι είναι πιθανό να σχηματίζεται ένα επιφανειακό επίστρωμα, το οποίο αρχικά αυξάνει το πάχος του και στη συνέχεια τείνει να διατηρηθεί

σταθερό [14, 190]. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούνται έντονες διακυμάνσεις της τιμής της πυκνότητας ρεύματος, μέγρι περίπου τα 4000 sec. Οι διακυμάνσεις αυτές συνδέονται με το σχηματισμό και την επαναπαθητικοποίηση οπών στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ το εμβαδό αυτών των διακυμάνσεων, πχ στα 100 mV συνδέεται με το μέγεθος και τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων οπών [191]. Παρατηρείται στο Σχήμα 5.5 πως στην αρχή της παθητικοποίησης οι διακυμάνσεις είναι έντονες και εμφανίζουν μεγάλο εμβαδό, στη συνέχεια; όμως, μειώνεται και η ένταση τους και το εμβαδό αυτών. Αυτό υποδηλώνει πως οι σχηματιζόμενες οπές επαναπαθητικοποιούνται από τα προϊόντα διάβρωσης, με αποτέλεσμα σε όλα τα δυναμικά να παρατηρείται παθητικοποίηση. Στο Σχήμα 5.6. παρατηρείται πως το ρεύμα που αντιστοιχεί στο δυναμικό των 450 mV, σταθεροποιείται σε χαμηλότερες τιμές από αυτές της ενεργής διάβρωσης (active -350 mV). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως έχει επιτευχθεί πραγματική παθητικοποίηση, πιθανόν εξαιτίας της αύξησης του πάχους του παθητικού φιλμ [93]. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική στη διάβρωση οπών, σύμφωνα με την κυκλική πόλωση Σχήμα 5.1. Στο στάδιο p2 ο λόγος της ενεργής επιφάνειας/προς την παθητική επιφάνεια είναι πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο λόγο στο p1 στάδιο, αφου στο p2 πραγματοποιείται παθητικοποίηση και της επιφάνειας των καρβιδίων [14, 183, 182]. Αυτό επιβεβαιώνεται και στον τομέα SEM. Έτσι εξηγούνται και οι μικρότερες διακυμάνσεις στην καμπύλη των 450 mV, σε σύγκριση με τις καμπύλες στα δυναμικά του p1. Το εμβαδόν των οπών σε σχέση με την παθητική επιφάνεια στα δοκίμια που πολώθηκαν σε δυναμικά p2 είναι πολύ μικρότερο από το εμβαδόν των οπών σε σχέση με την παθητική επιφάνεια στα δοκίμια που πολώθηκαν σε δυναμικά p1.

5.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη DHS

Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι γαλβανικές πολώσεις, δηλαδή η καταγραφή της πυκνότητας των γαλβανικών ρευμάτων συναρτήσει του χρόνου για τα ακόλουθα γαλβανικά ζεύγη, αντίστοιχα: nano / conve WC12Co, nano-WC12Co / EHC, nano-WC12Co / Al 7075 T6. Η καταγραφή αρνητικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE2, λειτουργώντας ως (ΑΝΟΔΟΣ), ενώ ύπαρξη θετικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE1, λειτουργώντας ως (ΑΝΟΔΟΣ).



24h galvanic nano and conve WC-12Co, DHS, RT

Σχήμα 5.7. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano / conve WC12Co, DHS, RT



Σχήμα 5.8. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC12Co/ EHC, DHS, RT



Σχήμα 5.9. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC12Co/ Al, 3.5% DHS, RT

Στον Πίνακα 5.6 παρατίθενται οι πυκνότητες ρεύματος των γαλβανικών ζευγών μετά το πέρας των 24 ωρών μέτρησης καθώς και ποιο δοκίμιο αποτελεί την ΑΝΟΔΟ. Οι τιμές των ρευμάτων αναφέρονται κατά απόλυτη τιμή, διότι η χρήση του πρόσημου εξυπηρετεί μόνο τον προσδιορισμό της ΑΝΟΔΟΥ και της ΚΑΘΟΔΟΥ στο ζεύγος.

| ΖΕΥΓΟΣ | Current density | ΑΝΟΔΟΣ |
|-----------------------|-----------------------|-------------|
| | (mA/cm ²) | |
| nano / conve WC12Co | 0.005 | nano WC12Co |
| nano-WC12Co / EHC | 0.004 | EHC |
| nano-WC12Co / Al 7075 | 0.0025 | Al 7075 |

Πίνακας 5.6: Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²), 24h

Τα αποτελέσματα των γαλβανικών metrhsevn συμφωνούν με τις παρατηρήσεις που πρόεκυψαν από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες. Στην περίπτωση του γαλβανικού ζεύγους nano WC12Co / conve WC12Co, την άνοδο αποτελεί η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη. Η σύγκριση της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δυο επικαλύψεων έδειξε παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, με τη συμβατική επικάλυψη να εμφανίζει χαμηλότερη ψευδοπαθητική πυκνότητα ρεύματος και ελαφρώς ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης, Σχήμα 5.2.

Στην περίπτωση του ζεύγους nano-WC12Co / EHC η επιδεκτικότητα στην τοπική διάβρωση που εμφανίζει η EHC την καθιστά να λειτουργεί ως άνοδος. Στο Σχήμα 5.3.η αρχική (t< 3200 sec) πυκνότητα ρεύματος είναι πάρα πολύ μικρή, ενώ η μορφή της καμπύλης είναι ευθεία, χωρίς διακυμάνσεις. Αυτό υποδηλώνει αργή διαδικασία διάβρωσης [14]. Στη συνέχεια, όμως η ακαριαία αυξηση προς πολύ μεγαλύτερες τιμές (απόλυτα μεγέθη) πιθανόν να συνδέεται με το σχηματισμό οπών στην επιφάνεια της EHC επικάλυψης, σε συμφωνία με το Σχήμα 5.4. Ακολούθως, το ρεύμα τείνει να σταθεροποιηθεί, ταυτόχρονα όμως παρατηρούνται αξιοσημείωτες αυξομειώσεις της τιμής αυτού, που προκαλούνται από το σχηματισμό και επαναδιάλυση των προϊόντων διάβρωσης στις οπές της επικάλυψης EHC.

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και για το ζεύγος nano-WC12Co / Al 7075. Αμέσως, παρατηρείται αύξηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος, που πιθανόν αποδίδεται στην ενεργή διάλυση του Al7075 .Στη συνέχεια, το ρεύμα μειώνεται (κατά απόλυτη τιμή), πιθανόν λόγω του σχηματισμού οξειδίων και υδροξειδίων του Al **[70]**. Η μείωση αυτή

126

φτάνει μέχρι την τιμή μηδέν, όπου και διατηρείται για 3000 sec. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει πως, σε αυτό το χρονικό διάστημα, δεν παρατηρούνται ηλεκτροχημικές διεργασίες και επέρχεται ισορροπία μεταξύ των στοιχείων του ζεύγους. Στη συνέχεια παρατηρείται και πάλι αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (κατά' απόλυτη τιμή),πιθανόν εξαιτίας της κατάρρευσης του παθητικού φιλμ, οπότε συνεχίζεται η ενεργή διάβρωση του Al 7075.

Γενικά, και στις τρεις περιπτώσεις οι τιμές των μετρουμένων ρευμάτων είναι μικρές, συγκριμένες με άλλη μελέτη [14] για αντίστοιχα υλικά, υποδηλώνοντας χαμηλή τάση για γαλβανική διάβρωση. Το σημαντικότερο είναι πως το ζεύγος νάνο-επικάλυψη και υπόστρωμα Al7075 παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τάση για γαλβανική διάβρωση. Τέλος, για το σύστημα nano-WC12Co / Al 7075, σε περίπτωση που τα επιθετικά ανιόντα του ηλεκτρολύτη φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, η διάβρωση του κράματος θα επιταχυνθεί καθώς το υπόστρωμα είναι ανοδικότερο από την επικάλυψη του. Αυτού του τύπου οι επικαλύψεις είναι επιδεκτικές σε αποκόλληση από το υπόστρωμα τους, σε περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης αποκτήσει πρόσβαση στη διεπιφάνεια [40]. Επιπλέον, οι L. Reclaru et al [192] εκτελώντας γαλβανικές πολώσεις για το ζεύγος κραμάτων REX 734/ CoCr σε διάλυμα 9g/l NaCl, απουσία O₂, στους 37°C, αναφέρουν γαλβανικά ρεύματα της τάξης των 7 μΑ/cm², τα οποία πλησιάζουν παρά πολύ τις μετρηθείσες τιμές της συγκεκριμένης μελέτης. Οι ερευνητές αναφέρουν πως η γαλβανική διάβρωση είναι αμελητέα και τα υλικά ικανά να χρησιμοποιηθούν ως ορθοπεδικά εμφυτεύματα.

5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

5.4.1. Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Στις Εικόνες 5.1 και 5.2 παρουσιάζεται τομή δοκιμίου της nano WC-12Co επικάλυψης μετά από ποτενιοδυναμική κυκλική πόλωση σε διάλυμα DHS, RT. Συγκρίνοντας τις εικόνες με την εικόνα του ανέπαφου δοκιμίου (Εικόνα 4.1), είναι ξεκάθαρα τα αποτελέσματα του φαινόμενου της διάβρωσης. Όπως και στην περίπτωση του διαλύματος 3.5% NaCl, η διάβρωση ξεκινά από ατέλειες ή πόρους της επιφάνειας και προχώρα προς το εσωτερικό της επικάλυψης. Στην Εικόνα 5.2 τα κόκκινα βέλη αποτυπώνουν πιθανές διαδρομές διείσδυσης του ηλεκτρολύτη και εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης, ενώ οι κόκκινοι κύκλοι υποδεικνύουν ενδεικτικές περιοχές γαλβανικής διάβρωσης, δηλαδή ανοδική διάλυση της συνδετικής φάσης Co(W,C) στο γαλβανικό ζεύγος WC/12Co, η οποία έχει ως τελική συνέπεια την απομάκρυνση της. Στην Εικόνα 5.3 παρουσιάζεται η επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου μετά την κυκλική πόλωση.



Εικόνα 5.1 Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co,κυκλική πόλωση, δ. DHS, RT



Εικόνα 5.2 Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co, κυκλική πόλωση, δ. DHS, RT



Εικόνα 5.3 Επιφάνεια διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co, κυκλική πόλωση, δ. DHS, RT





Εικόνα 5.4 Επιφάνεια διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-12Co,κυκλική πόλωση, δ. DHS, RT και στοιχειακή ανάλυση (+)
Συνολικά, μετά την κυκλική πόλωση, παρατηρούνται περιοχές με γαλβανική διάβρωση μεταξύ της φάσης των καρβιδίων WC και της μήτρας Co (Εικόνα 5.2). Η διάβρωση εξελίσσεται κατά μήκος των ορίων μεταξύ δυο διαδοχικά εναποτιθέμενων στρώσεων και προχώρα προς το εσωτερικό της επικάλυψης μέσω ατελειών κάθετων στην επιφάνεια της επικάλυψης (π.χ. διασυνδεόμενο πορώδες) ή απλά διαλύοντας τη μήτρα Co(W,C)H διάλυση της μήτρας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνεκτικότητας της επικάλυψης και έτσι τα καρβίδια είναι δυνατόν να απομακρυνθούν [14]. Η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζεται οξειδωμένη (Εικόνα 5.4) όπως αποδεικνύει η στοιχειακή ανάλυση EDS στα σημεία με τον κόκκινο σταυρό. Το αποτέλεσμα της στοιχειακής ανάλυσης υποδηλώνει το σχηματισμό μεικτών οξειδίων του Co και του W. Ανάλογη συμπεριφορά αναφέρουν οι Takeda et. al. [79] για την επικάλυψη HVOF WC-12Co. Μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση σε Na₂SO₄ αναφέρουν το σχηματισμό οξειδίων και υδροξειδίων του W και του Co.

5.4.2. Ποτεντιοστατικές πολώσεις

Στην Εικόνα 5.5. παρουσιάζεται η τομή της νάνο-επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 100 mV, σε μικρότερη (α) και μεγαλύτερη (β) μεγέθυνση. Η υπέρταση των 100 mV αντιστοιχεί στην έναρξη της ψευδοπαθητικοποίησης. Στοιχειακή ανάλυση διεξήχθητε σε συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες συμβολίζονται με (+) και αντιστοιχούν στη μεταλλική μήτρα, ενώ με (*) αντιστοιχούν στα καρβίδια της διεπιφάνειας. Η επικάλυψη δεν έχει εμφανή ίχνη διάβρωσης, απλά παρατηρείται ο σχηματισμός κάποιων πιθανών σημείων έναρξης διάβρωσης (κόκκινο βέλος). Τα σωματίδια WC φαίνεται πως δεν έχουν οξειδωθεί αφού δεν εντοπίζεται Ο₂ στη στοιχειακή ανάλυση, Εικόνα 5.5 (*). Αντιθέτως, η μεταλλική μήτρα εμφανίζεται οξείδωση του Co και ίσως του W της μήτρας. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από τη μελέτη της επιφάνειας της επικάλυψης Εικόνα 5.6. Τα σωματίδια των καρβιδίων εμφανίζονται να μην περιέχουν Ο₂. Αντίθετα, οι νεφελώδεις περιοχές της μήτρας εμφανίζονται οξειδωμένες με ένα φιλμ το οποίο αποτελείται από Co, W, και Ο



Εικόνα 5.5. (α)Τομή nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 100mV, δ. DHS, RT (β) Μεγέθυνση της (α) και στοιχειακή ανάλυση σημείων: (+)επιφανειακής συνδετικής φάσης, (*) επιφανειακών σωματιδίων WC



Εικόνα 5.6. Επιφάνεια nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 100mV, δ. DHS, RT και στοιχειακή ανάλυση σημείων: (+)συνδετική φάση, (*)σωματίδια WC

Στην Εικόνα 5.7. παρουσιάζεται η συμπεριφορά της επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 350 mV (έναρξη δεύτερης ψευδοπαθητικής περιοχής). Πλέον, η επικάλυψη παρουσιάζει πιο έντονα σημεία διάβρωσης. Έχουν αυξηθεί τα σημεία στα οποία παρατηρούνται οπές. Το σχηματιζόμενο φιλμ δεν είναι ικανό να περιορίσει την περαιτέρω διείσδυση του ηλεκτρολύτη προς το εσωτερικό της επικάλυψης. Οι Takeda et al. [79] παρατηρούν το σχηματισμό λεπτών φιλμ οξειδίων και υδροξειδίων του W και του Co σε HVOF WC-12Co επικαλύψεις, μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση σε Na₂SO₄, αλλά θεωρούν πως τα φιλμ αυτά δεν είναι ικανά να περιορίσουν τη διάβρωση. Οι Lekatou et al. [93] μελετώντας επικαλύψεις HVOF WC-17Co, με κυκλικές πολώσεις, σε αεριζόμενο διάλυμα 0.5M H₂SO₄ αναφέρουν πως τα ένυδρα οξείδια που σχηματίζονται κατά την ψευδοπαθητικοποίηση είναι ασταθή και εμφανίζουν υψηλό πορώδες.



Εικόνα 5.7. (α)Τομή nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 350mV, δ. DHS, RT (β) Μεγέθυνση της (α) και στοιχειακή ανάλυση σημείων: (+) συνδετική φάση Co(W,C), (*) σωματίδια WC





Εικόνα 5.8. Επιφάνεια nano WC-12Co ποτενσιοστατική πόλωση, 350mV, δ. DHS, RT και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+) συνδετική φάση Co(W,C), (*)σωματίδια WC

Στην Εικόνα 5.8 παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης μετά την ποτενσιοστατική πόλωση καθώς και οι στοιχειακές αναλύσεις συγκεκριμένων σημείων αυτής. Από την Εικόνα 5.7. και Εικόνα 5.8. φαίνεται πως και τα καρβίδια έχουν πλέον οξειδωθεί. Οι νεφελώδεις περιοχές εξακολουθούν να υπάρχουν, υποδηλώνοντας το σχηματισμό μεικτού φιλμ, όπως παρατηρείται στα φάσματα της στοιχειακής ανάλυσης. Συνεπώς, στην πρώτη φάση της παθητικοποίησης (p₁) οξειδώνεται το Co και το W της μήτρας και στη συνέχεια (p₂) ακολουθεί η οξείδωση του W των καρβιδίων. Τα άτομα του

W στη φάση της μήτρας συνδέονται με μεταλλικό δεσμό, ο οποίος είναι πιο ασθενής από τον ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό της καρβιδικής φάσης [93]. Έτσι προηγείται η οξείδωση του W της μήτρας και ακολουθεί η οξείδωση του W στην καρβιδική φάση.

Τα πολύ υψηλά ποσοστά C στις οξειδωμένες δομές μπορούν να αποδοθούν: (α) στην οξείδωση του WC σύμφωνα με τις αντιδράσεις[14]:

$$WC_{(S)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow WO_{3(s)} + C_{(s)}$$
$$\Delta G^{o} = -725.6 \text{ kJ/mol}$$
$$WC_{(s)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow WO_{3(s)} + C_{(s)} + 3H_{2(g)}$$
$$\Delta G^{o} = -14.3 \text{ kJ/mol}$$

(β) Οι Warren et al. [193] πιθανολογούν ότι η έκθεση των WC στο νερό μπορεί να οδηγήσει τα επιφανειακά άτομα W σε ατελή δεσμό. Τα τελευταία οξειδώνονται εύκολα σε WO₃ το οποίο γίνεται στη συνεχεία ένυδρο. Όταν όλα τα χαλαρά συνδεδεμένα άτομα W έχουν οξειδωθεί, το εξωτερικό στρώμα θα αποτελείται μόνο από άτομα C. Αυτά ίσως σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα C στο δεύτερο στρώμα, οδηγώντας σε πολύ σταθερές επιφανειακές δομές.

(γ) Εξαιτίας των υψηλών ποσοστών οξυγόνου, των πλούσιων σε C, επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, ανακύπτει η πιθανότητα για το σχηματισμό ένυδρου CO₂. Οι Bozzini et al. [183] βασιζόμενοι σε μετρήσεις FT-IR, αναφέρουν ότι ένυδρο CO₂ σχηματίζεται στο ίδιο δυναμικό, στο οποίο οξειδώνεται το W κατά την έκθεση των καρβιδίων σε ελαφρά όξινα θειούχα διαλύματα.

5.5. Μελέτη επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης

Για τη μελέτη των επιφανειακών φιλμ διεξήχθησαν μετρήσεις RAMAN σε επιφανειακά σημεία των δοκιμίων, τα οποία είχαν υποστεί ποτενσιοστατικές πολώσεις κατά μήκος της ψευδοπαθητικής περιοχής και μετά το τέλος αυτής, δηλαδή για τα δυναμικά 100 mV, 200 mV, 350 mV, 450 mV, καθώς και σε δοκίμιο μετά από κυκλική πόλωση. Σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός των 450 mV, δεν εντοπίστηκε κορυφή στο φάσμα RAMAN. Το γεγονός αυτό πιθανόν να συνδέεται με το υψηλό ποσοστό αμορφίας των σγηματιζόμενων οξειδίων και ένυδρων οξειδίων, με αποτέλεσμα να γαμηλώνει πολύ η ένταση των σχηματιζόμενων κορυφών [194]. Επίσης, συνυπολογίζοντας την πολύπλοκη, ετερογενή μικροδομή των επικαλύψεων είναι πιθανό το σχηματιζόμενο φιλμ να μην είναι ομοιόμορφο, διότι δεν έχει αναπτυχτεί σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης, όπως δείχνει και η Εικόνα 5.8. Επιπλέον, εάν το πάχος του φιλμ είναι πολύ μικρό/υπομικροσκοπικό ή της τάξης μερικών μm, υπάρχει επίδραση από την υποκείμενη επιφάνεια, η οποία έχει ισχυρό μεταλλικό χαρακτήρα λόγω του Co, αλλά και λόγω των καρβιδίων. Τα πυρίμαχα συνδυάζουν καρβίδια τις φυσικές ιδιότητες των κεραμικών και τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων [159], με αποτέλεσμα το σύνθετο WC-Co να μην παρουσιάζει κορυφές Raman [93].

Oi Takeda et al [79] μ ελετώντας HVOF WC-12Co επικαλύψεις, μ ε ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε Na₂SO₄, στους 50°C, αναφέρουν πως μετά από βύθιση στον ηλεκτρολύτη δημιουργούνται οξείδια του τύπου WO₃ και CoO. To WO₃ διαλύεται και μετατρέπεται σε WO₄⁻², το οποίο επικάθεται στην επιφάνεια, διότι δε διαλύεται εύκολα στο νερό. Το Co διαλύεται προς Co⁺², το οποίο αντιδρά με το νερό και παράγει ξανά CoO. Αυτό επικάθεται ξανά στην επιφάνεια της επικάλυψης. Οι συνεχόμενες διαλύσεις και επικαθίσεις έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο επίστρωμα να μην είναι ομοιόμορφο, αλλά να είναι ένα πορώδες σύμπλεγμα από νήσους. Παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν οι επιφάνειες των διαβρωμένων επικαλύψεων μετά από κυκλική πόλωση (**Εικόνα 5.4**) ή μετά από ποτενσιοστατική πόλωση (**Εικονα 5.6, 5.8**)

Σε συνδυασμό με το ότι η τεχνική RAMAN που χρησιμοποιήθηκε, παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης επιφάνειας μέγιστης διαμέτρου 2-3 μm και με την ύπαρξη αμορφίας, καθίσταται δύσκολη η ανίχνευση των προϊόντων διάβρωσης. Στο Σχήμα 5.7. παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN της επιφάνειας της nano WC-12Co, μετά από

137

ποτενσιοστατική πόλωση σε διάλυμα DHS, υπό σταθερή τάση 450 mV. Στο φάσμα είναι ορατές δύο κορυφές.



Σχήμα 5.7. Φάσμα Raman, επιφάνεια, nano WC-12Co, DHS, RT, 450 mV

Οι κορυφές στα 789 και 965 cm⁻¹ συνδέονται με την ύπαρξη WO₃•χH₂O. Οι Lekatou et. al. [93] μελετώντας μικροκρυσταλλική HVOF επικάλυψη WC-17Co, σε διάλυμα 0.5M H₂SO₄, αναφέρουν πως στο δεύτερο ψευδοπαθητικό στάδιο, όπου παρατηρείται οξείδωση της φάσης των καρβιδίων, συμβαίνει ανάπτυξη ένυδρων επιστρωμάτων WO₃•χH₂O. Συνεπώς, το φάσμα RAMAN εμφανίζει πιο έντονες τις κορυφές ένυδρων επιστρωμάτων WO₃•χH₂O. Είναι γνωστό δε, ότι το καθαρό W σε όξινα διαλύματα σχηματίζει διστρωματικό φιλμ το οποίο αποτελείται από ένα εσωτερικό συμπαγές επίστρωμα οξειδίου και από ένα εξωτερικό λιγότερο συνεκτικό επίστρωμα υδροξειδίου [195]. Το επίστρωμα αυτό προστατεύει την επικάλυψη, όπως αποδεικνύεται από την πραγματική παθητικοποίηση που παρατηρείται στο Σχήμα 5.5, αλλά και από το ότι η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Αποτελέσματα Μελέτης Συμπεριφοράς Διάβρωσης Νανοκρυσταλλικής Επικάλυψης WC-10Co-4Cr

6.1.α. Κυκλικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl

Στο Σχήμα 6.1. παρατίθεται η καμπύλη πόλωσης της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-Cr σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Το αρχικό pH του ρυθμίζεται σε τιμές περίπου 7-7.5. Όλες οι τιμές δυναμικού έχουν μετρηθεί ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag\AgCl (σε κορεσμένο δ/μα KCl 3M, +200mV). ενώ στον Πίνακα 6.1 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη που προκύπτουν από τη μελέτη της κυκλικής πόλωσης.



cyclic nano WC-10Co-4Cr, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 6.1. Καμπύλη πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr η επιστροφή πραγματοποιείται, στα υψηλά δυναμικά, σε τιμές ρεύματος χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Σε αυτήν τη μικρή περιοχή δυναμικών (481 mV έως 227 mV) η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική σε διάβρωση οπών. Στην περιορισμένη αυτή περιοχή διακρίνεται και σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της αύξησης του δυναμικού. Αντιστοιχεί, όμως, σε πολύ υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος και για αυτό χαρακτηρίζεται ως ψευδοπαθητική [19]. Στην τιμή δυναμικού (227 mV) 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 καθίσταται 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.

| n WC-10Co-4Cr | Τιμή |
|---|-------|
| E _(corr) (mV) | -598 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 |
| E _{rp} (mV) | |
| E _{cp1} (mV) | |
| E _{cp2} (mV) | |
| E _{b1} (mV) | -357 |
| E _{b2} (mV) | |
| E _{b3} (mV) | |
| i _p (mA/cm ²) | 2.1 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 |
| Διάβρωση οπών | NAI |

Πίνακας 6.1: Μεγέθη καμπύλης πόλωσης n WC-10Co-4Cr, δ. 3.5% NaCl, RT

Η μορφή της καμπύλης παρουσιάζει ηλεκτροχημική συμπεριφορά η οποία δε χαρακτηρίζεται ως αποκλειστικά ενεργή, αλλά ούτε και εμφανίζει ευρεία παθητικοποίηση, απλά παρατηρείται μια μικρού εύρους περιοχή όπου το ρεύμα διατηρείται σταθερό συναρτήσει της αύξησης του δυναμικού. Ανάλογη συμπεριφορά αναφέρουν οι Bolleli et. al. [25] μελετώντας επικάλυψη HVOF WC-10Co-4Cr με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα HCl, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι καμπύλες πόλωσης της επικάλυψης δεν εμφανίζουν διάστημα παθητικοποίησης, αλλά κατά την ανοδική πόλωση η πυκνότητα ρεύματος λάμβανειει μια μέγιστη τιμή («κορεσμένο» ρεύμα), μετά την οποία η

αύξηση του δυναμικού δεν προκαλεί περαιτέρω μεταβολή του ρεύματος. Τέτοια διαγράμματα είναι χαρακτηριστικά διεργασιών όπου ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός δεν ελέγχεται από το ρυθμό διάβρωσης, αλλά είναι χαρακτηριστικά της διεργασίας διάχυσης. Σύμφωνα με τους μελετητές, το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί, υποθέτοντας ότι κατά το ενεργό στάδιο η μήτρα διαβρώνεται ομοιόμορφα, ενώ ανέπαφα σωματίδια καρβιδίων προεξέχουν από την επιφάνεια και ίσως προϊόντα διάβρωσης συσσωρεύονται. Όταν η επιφάνεια της επικάλυψης αποτελείται, κυρίως, από καρβίδια που προεξέχουν και η μεταλλική φάση έχει καλυφτεί από προϊόντα διάβρωσης, η διαδικασία διάβρωσης ελέγχεται από τη διάχυση.

Η παρουσία Cr στη μεταλλική μήτρα θα αναμενόταν να βελτιώσει τη δυνατότητα παθητικοποίησης [196, 197]. Όμως, η εκτεταμένη οξείδωση των επικαλύψεων κατά τον ψεκασμό, πιθανόν, δεσμεύει το διαθέσιμο Cr προς το σχηματισμό οξειδίων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα, προς το σχηματισμό ενός ενιαίου παθητικού φιλμ [198] και έτσι να παρατηρείται η έλλειψη ευρείας παθητικής περιοχής.

6.1.β. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr

Στο Σχήμα 6.2 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και τη συμβατική (κόκκινο χρώμα) επικάλυψη WC-10Co-Cr, σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 6.2 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.





Σχήμα 6.2. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νανοκρυσταλλικής και συμβατικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Συγκρίνοντας τη μορφή των δυο καμπυλών πόλωσης, παρατηρείται πως παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, σε συμφωνία με τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες για τις HVOF WC-12Co επικαλύψεις, υπό τις ίδιες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η συμβατική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζεται και αυτή επιδεκτική στη διάβρωση οπών, διότι η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει κατά την ανάστροφη πόλωση υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές της ανοδικής πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού. Εξαιρείται μια πολύ μικρή περιοχή με εύρος δυναμικού |475-

375| mV. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει και η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr, αλλά για λίγο μεγαλύτερο εύρος δυναμικού. Επίσης, και στην περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης, δεν παρατηρείται διακριτή περιοχή παθητικοποίησης.

Συνολικά, παρατηρείται πως η νάνο-κρυσταλλικότητα δεν επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρογημική συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση και για την επικάλυψη HVOF WC-10Co-4Cr, σε αντιστοιχία με τις επικαλύψεις HVOF WC-12Co. Οι Saha et al. [199] μελέτησαν νάνο-κρυσταλλική WC-17Co συμβατική μίκρο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr, σε διάλυμα 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου. Η μορφή των παραγόμενων καμπυλών ταιριάζει με τις καμπύλες πόλωσης του Σχήματος 6.2. Δεν εμφανίζουν παθητικοποίηση και σχεδόν ταυτίζονται. Τα θερμοδυναμικό μέγεθος E_(corr) σχεδόν ταυτίζεται για τις δυο επικαλύψεις (-601 mV για τη μίκρο-κρυσταλλική και -584 mV για τη νάνο-κρυσταλλική). Το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} της nano WC-17Co είναι 6.08 10^{-6} A/cm^2 και της συμβατικής WC-10Co-4Cr 1.5 10⁻⁵ A/cm^2 . Η ταύτιση του $E_{(corr)}$ και η διαφορά σχεδόν κατά μια τάξη μεγέθους φαίνονται και στον Πίνακα 6.2 για τη nano WC-10Co-Cr και τη συμβατική WC-10Co-Cr HVOF επικάλυψη. Επίσης, ως προς τα μεγέθη $E_{(corr)}$, και i_{corr} παρατηρείται σχεδόν ταύτιση με τη μελέτη των Magnani et. al., [70] οι οποίοι μελέτησαν με ποτενσιοδυναμική πόλωση, σε αεριζόμενο διάλυμα 3.5% NaCl, στους 25°C, HVOF επικάλυψη WC-10Co-4Cr. Αναφέρουν τιμή δυναμικού για το $E_{(corr)}$ περίπου στα -500 mV (AgCl) και τιμή ρεύματος διάβρωσης 1.4 10^{-6} A/cm². Οι δυο αυτές τιμές προσεγγίζουν τις αντίστοιχες τιμές της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1, αποτέλεσμα που ενισχύει την υπόθεση πως η νάνοκρυσταλλική και η συμβατική επικάλυψη εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτρογημική συμπεριφορά.

| Μεγέθη | Nano WC-10Co-4Cr | Conve WC-10Co-Cr |
|---|------------------|------------------|
| E _(corr) (mV) | -598 | -569 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -803 |
| E _{rp} (mV) | | |
| E _{cp1} (mV) | | |
| E _{cp2} (mV) | | |
| E _{b1} (mV) | -357 | -274 |
| E _{b2} (mV) | | -7 |
| E _{b3} (mV) | | |
| i _p (mA/cm ²) | 2.1 | 2.6 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 | 0.016 |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 6.2: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Η ανωτερότητα της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr έγκειται στο κατά μια τάξη μικρότερο ρεύμα διάβρωσης που παρατηρείται, αλλά και στο ότι για τα δυναμικά που δεν εντοπίζεται περαιτέρω αύξηση του ρεύματος συναρτήσει της αύξησης του δυναμικού, δηλαδή στη ψευδοπαθητική περιοχή, η καμπύλη της nano WC-10Co-Cr επικάλυψης βρίσκεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά, σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων των νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων τα οποία σχηματίζουν συνεκτικά προστατευτικά προϊόντα σε αντίθεση με τις συμβατικές επικαλύψεις όπου το φιλμ δεν είναι τόσο συνεκτικό [200, 201]. Μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων αυξάνει η διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων διάβρωσης, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ταχύτερα τα προϊόντα διάβρωσης. Επιπλέον, η nano WC-10Co-Cr επικάλυψη εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα διεπιφανειών μεταξύ της μεταλλικής μήτρας Co-Cr και των καρβιδίων WC, εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα καρβιδίων και τέλος πιο ομοιόμορφη κατανομή. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα να αναπτύστων, η έστω και μικρή, ψευδοπαθητικοποίηση και να αντιστοιχεί σε μικρότερες πυκνότητες ρευμάτων.

Το ενθαρρυντικό στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr είναι πως ενώ παρουσιάζει υψηλότερο πορώδες συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική παρουσιάζει παρόμοια, οριακά βελτιωμένη (**i**corr), συμπεριφορά διάβρωσης.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό πορώδους συνδέεται άμεσα με τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των επικαλύψεων. Οι Barletta et al. [92] μελετώντας επικαλύψεις HVOF WC-10Co-4Cr με διαφορετικά ποσοστά πορώδους, αναφέρουν πως η επικάλυψη με το υψηλότερο ποσοστό εμφανίζει τη γειρότερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα εκτελώντας μετρήσεις του δυναμικού ανοιγτού κυκλώματος (OCP), σε διάλυμα 3.5% NaCl, για χρονικό διάστημα 1 εβδομάδας, παρατηρούν πως το δυναμικό της επικάλυψης με το υψηλότερο πορώδες μετά από 70 ώρες βύθισης, ταυτίζεται με αυτό του υποστρώματος Al. Επίσης, οι Zois et al. [202] ψεκάζοντας άμορφη πούδρα FeCrMoWBCSi με την τεχνική HVOF μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ψεκασμού και συγκεκριμένα την αναλογία οξυγόνου/καυσίμου, αναφέρουν πως την καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση εμφανίζει η παραγόμενη επικάλυψη με το χαμηλότερο πορώδες και το υψηλότερο ποσοστό αμορφίας Η ύπαρξη πορώδους αυξάνει την πιθανότητα σχηματισμού διασυνδεόμενων διαδρομών μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας της επικάλυψης και της διεπιφάνειας με το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντίσταση στη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό της επικάλυψης και να παρατηρείται ανοδική διάλυση αυτής αλλά και του υποστρώματος.

6.1.γ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr και Al 7075 T6

Στο Σχήμα 6.3 συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co -4Cr(μαύρο χρώμα) και για το υπόστρωμα Al 7075 T6 (μπλε χρώμα), Στον Πίνακα 6.3 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.





Σχήμα 6.3. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-10Co-4Cr και υποστρώματος Al 7075 T6, 3.5% NaCl, RT

Στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, συγκρινόμενη με το υλικό του υποστρώματος Al 7075 T6, σε διάλυμα 3.5% NaCl, RT, παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά με τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co, Σχήμα 4.3. Όπως προαναφέρθηκε, ο μηχανισμός που κυριαρχεί στη διάβρωση του Al είναι ο απευθείας σχηματισμός οπών [141, 148].

| Μεγέθη | Nano WC-10Co-4Cr | Al 7075 T6 |
|---|------------------|----------------------------|
| E _(corr) (mV) | -598 | -623 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -950 |
| E _{b1} (mV) | -357 | $-623 (\equiv E_{(corr)})$ |
| i _p (mA/cm ²) | 2.1 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 | |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 6.3: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Συγκρίνοντας τα μεγέθη του Πίνακα 6.3 παρατηρείται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr υπερτερεί ως προς όλα, ενώ ταυτόχρονα το σύνολο της κυκλικής καμπύλης πόλωσης της νάνο-επικάλυψης είναι μετατοπισμένο προς μικρότερες τιμές ρεύματος, σε σχέση με την καμπύλη του υποστρώματος Al. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως η νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr λειτουργεί προστατευτικά για το υλικό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα, προσφέροντας ανοδική προστασία, μέχρι τη στιγμή που τα χλωροϊόντα θα διεισδύσουν μέσω της επικάλυψης στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να επιταχυνθεί το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης, όπως και στην περίπτωση συμβατικής επικάλυψης HVOF WC-17Co, σε Al 7075 T7 [14].

6.1.δ. Σύγκριση νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr και EHC

Στο Σχήμα 6.4. συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τη νανοκρυσταλλική (μαύρο χρώμα) και για την επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) (πράσινο χρώμα), σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Πίνακα 6.4 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.



Σχήμα 6.4. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικάλυψης WC-10Co-4Cr και επικάλυψης EHC, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

| Μεγέθη | Nano WC-10Co-4Cr | EHC |
|---|------------------|--------|
| E _(corr) (mV) | -598 | -433 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -533 |
| E _{rp} (mV) | | 890 |
| E _{cp1} (mV) | | -185 |
| E_{cp2} (mV) | | |
| E _{b1} (mV) | -357 | -80 |
| E _{b2} (mV) | | -218 |
| E _{b3} (mV) | | 950 |
| i _p (mA/cm ²) | 2.1 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 | 0.0005 |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 3.4: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Η συμπεριφορά της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, συγκρινόμενη με την ηλεκτρολυτική επιχρωμίωση EHC, ταυτίζεται με τα αποτελέσματα για τη nano WC-12Co επικάλυψη, όπου παρατηρήθηκε υπεροχή της EHC. Από τη σύγκριση των μεγεθών του Πίνακα 3.4 φαίνεται πως η επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC) υπερτερεί ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Εμφανίζει μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}) και πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης ($E_{(corr)}$), έναντι της επικάλυψης WC-10Co-4Cr.

6.1.ε. Σύγκριση νανοκρυσταλλικών επικάλυψέων WC-10Co-4Cr και WC-12Co

Στην παράγραφο αυτή συγκρίνονται οι κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις των δύο παραγόμενων νανοκρυσταλλικών επικαλύψεων WC-12Co και WC-10Co-4Cr, σε διάλυμα 3.5% NaC, 1 σε θερμοκρασία δωματίου (RT), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, Σχήμα 6.5. Στον Πίνακα 6.5 συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών



Σχήμα 6.5. Σύγκριση καμπύλων πόλωσης νάνο επικαλύψεων WC-10Co-4Cr και WC-12Co, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

Στο Σχήμα 6.5 η κόκκινη καμπύλη πόλωσης αντιστοιχεί στη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr και η μαύρη στη νανοκρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co. Από τη σύγκριση των καμπυλών και των μεγεθών του Πίνακα 6.5, συμπεραίνεται πως η nano WC-12Co επικάλυψη υπερτερεί, ελαφρώς, ως προς την αντίσταση σε διάβρωση.

Εμφανίζει ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης, $E_{(corr)}$, και το σύνολο του ανοδικού τμήματος της καμπύλης πόλωσης είναι μετατοπισμένο προς μικρότερες τιμές ρεύματος. Βέβαια, παρατηρείται πως οι δυο επικαλύψεις παρουσιάζουν την ίδια τάξη μεγέθους ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} . Επισης, το δυναμικό $E_{(corr)rev}$ των δυο επικαλύψεων ταυτίζεται και πλησιάζει την τιμή δυναμικού ορθής πόλωσης (E_{corr} = -793 mV), (AgCl) που εμφανίζει το Al 7075 σε διάλυμα 0.05M NaCl με pH=8 [141]. Το γεγονός αυτό, πιθανόν, να οφείλεται στη διείσδυση του ηλεκτρολύτη μέχρι το υπόστρωμα Al 7075 και για τις δυο επικαλύψεις.

| Μεγέθη | Nano WC-10Co-4Cr | nano WC-12Co- |
|---|------------------|---------------|
| E _(corr) (mV) | -598 | -525 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -753 |
| E _{rp} (mV) | | 40 |
| E _{cp1} (mV) | | -55 |
| E _{cp2} (mV) | | 54 |
| E _{b1} (mV) | -357 | -17 |
| E _{b2} (mV) | | 202 |
| E _{b3} (mV) | | 302 |
| i _p (mA/cm ²) | 2.1 | 0.6 και 0.5 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 | 0.007 |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 6.5: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Θα αναμενόταν η nano επικάλυψη WC-10Co-4Cr να παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση, εξαιτίας της προσθήκης Cr στη μεταλλική μήτρα, στο οποίο οφείλεται ο σχηματισμός παθητικού φιλμ που επιβραδύνει τη διάλυση της μήτρας [18, 19]. Όμως, η εκτεταμένη οξείδωση των επικαλύψεων κατά τον ψεκασμό, πιθανόν, δεσμεύει το διαθέσιμο Cr προς το σχηματισμό οξειδίων, όπως αποδεικνύει η παρουσία οξειδίων του Cr στη μικροδομή της επικάλυψης, Εικόνα 3.13-3.14, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα σχηματισμού παθητικού φιλμ. Επίσης, η έντονη παρουσία ζωνών οξειδίων στη μικροδομή της επικάλυψης WC-10Co-4Cr, μειώνει την αντίσταση της σε διάβρωση, διότι οι περιοχές αυτές αποτελούν σημεία έναρξης του φαινόμενου της διάβρωσης [25]. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως η nano WC-10Co-4Cr επικάλυψη εμφανίζει υψηλότερο πορώδες, συγκρινόμενη με τη nano WC-12Co, Πινάκας 3.1-3.2. Το πορώδες, ειδικά το διασυνδεόμενο πορώδες κατά μήκος του πάχους της επικάλυψης, αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για τη συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς τη διάβρωση, ενώ ακόμη και στην περίπτωση που τα υλικά της επικάλυψης εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, αν υπάρχει πορώδες και ο ηλεκτρολύτης εισχωρήσει στο υπόστρωμα, αυτή θα καταρρεύσει [51]. Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, εξηγείται γιατί η nano επικάλυψη WC-10Co-4Cr δεν εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση.

6.2. Ποτενσιοστατικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl

Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται οι ποτενσιοστατικές πολώσεις για τη νάνοκρυσταλλική επικάλυψη σε διάλυμα 3.5% NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου. Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα δυναμικά που επιλέχθηκαν και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων.



potentiostatic nano WC-10Co-4Cr, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 6.6. Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-10Co-4Cr, 3.5% NaCl, RT

Η επιλογή των τιμών αντιπροσωπεύει δυναμικά πλησίον και κατά μήκος της ψευδοπαθητικής περιοχής. Τα 200 mV αντιστοιχούν στην αρχή της ψευδοπαθητικοποιήσεως, τα 300 mV, 400 mV, κατά μήκος ψευδοπαθητικής περιοχης, Τα δυναμικά στα -300 και -420 mV αντιστοιχούν στην ενεργό περιοχή (active), **Σχήμα 3.6**.



potentiostatic nano WC-10Co-4Cr, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 6.7. Ποτενσιοστατική μέτρηση nano WC-10Co-4Cr active περιοχή, 3.5% NaCl, RT

| Πίνακας 6.6: | Δυναμικά κα | α πυκνότητες ρεύματος | σε δ. NaCl, RT |
|--------------|-------------|-----------------------|----------------|
|--------------|-------------|-----------------------|----------------|

| nano WC-12Co, δ. DHS, RT | | |
|--------------------------|--|--|
| Δυναμικό (mV) | Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²) | |
| -300 (active) | 0.01 | |
| -420 (active) | 0.00002 | |
| 200 | 0.2 | |
| 300 | 0.3 | |
| 400 | 1.8 | |

Στο Σχήμα 6.7 παρατηρείται αρχικά ακαριαία αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, στη συνέχεια πτώση αυτού και τελική σταθεροποίηση του. Η αρχική αύξηση του ρεύματος οφείλεται στην ύπαρξη πολλών ενεργών θέσεων [203], από τις οποίες ξεκινά το φαινόμενο της διάβρωσης, ενώ η πτώση του ρεύματος οφείλεται στο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης, τα οποία περιορίζουν την εξέλιξη της διάβρωσης [204] ή/και στη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας προς διάβρωση. Επιπλέον, παρατηρείται πως για καμία τιμή δυναμικού, οι τιμές ρεύματος δεν αντιστοιχούν σε χαμηλότερες τιμές από αυτές της ενεργής περιοχής. Αντίθετα, εμφανίζονται σημαντικά υψηλότερες, επιβεβαιώνοντας τον προσδιορισμό της περιοχής ως ψευδοπαθητική.

6.3. Γαλβανικές πολώσεις σε ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl

Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι γαλβανικές πολώσεις, δηλαδή η πυκνότητα των γαλβανικών ρευμάτων συναρτήσει του χρόνου για τα ακόλουθα γαλβανικά ζεύγη, αντίστοιχα: nano / conve WC10Co4Cr, nano-WC10Co4Cr / EHC, nano-WC10Co4Cr / Al 7075 T6. Η ύπαρξη αρνητικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE2 (ANOΔOΣ), ενώ ύπαρξη θετικών γαλβανικών ρευμάτων σημαίνει πως διαβρώνεται το WE1 (ΑΝΟΔΟΣ).



24h galvanic nano and conve WC-10Co-4Cr, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 6.8. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano / conve WC10Co4Cr, 3.5%κ.β. NaCl, RT

Κεφάλαιο 6



Σχήμα 6.9. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC10Co4Cr/ EHC, 3.5% κ.β. NaCl, RT



Σχήμα 6.10. Γαλβανική πόλωση ζεύγους nano WC10Co4Cr/ Al, 3.5% DHS, RT

Στον Πίνακα 6.7 παρατίθενται οι πυκνότητες ρεύματος των γαλβανικών ζευγών μετά το πέρας των 24 ωρών μέτρησης, καθώς και ποιο δοκίμιο αποτελεί την ΑΝΟΔΟ. Οι τιμές των ρευμάτων αναφέρονται κατά απόλυτη τιμή, διότι η χρήση του πρόσημου εξυπηρετεί μόνο τον προσδιορισμό της ΑΝΟΔΟΥ και της ΚΑΘΟΔΟΥ στο ζεύγος.

| ΖΕΥΓΟΣ | Current density | ΑΝΟΔΟΣ |
|------------------------|-----------------------|-----------------|
| | (mA/cm ²) | |
| nano / conve WC10Co4Cr | 0.007 | conve WC10Co4Cr |
| nano-WC10Co4Cr / EHC | 0.0001 | nano-WC10Co4Cr |
| nano-WC10Co4Cr / Al | 0.006 | Al 7075 |
| 7075 | | |

Πίνακας 6.7: Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²), 24h

Η συμπεριφορά που παρατηρείται από τη μελέτη των γαλβανικών μετρήσεων, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες. Στην περίπτωση του γαλβανικού ζεύγους nano / conve WC10Co4Cr, την άνοδο αποτελεί η συμβατική επικάλυψη. Η σύγκριση της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δυο επικαλύψεων έδειξε παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, με τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη να εμφανίζει χαμηλότερη ψευδοπαθητική πυκνότητα ρεύματος και χαμηλότερο ρεύμα διάβρωσης (icorr), Σχήμα 6.2.

Στην περίπτωση του ζεύγους nano-WC10Co4Cr / EHC η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη λειτουργεί ως άνοδος. Η απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος (t<4000 sec) οφείλεται στην έναρξη του φαινόμενου της διάβρωσης, το οποίο όμως φαίνεται, στη συνέχεια, να περιορίζεται καθώς παρατηρείται συνεχιζόμενη μείωση της πυκνότητας ρεύματος, κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Όμοια, στο ζεύγος nano-WC10Co4Cr / Al 7075 παρατηρείται ακαριαία αύξηση του ρεύματος, στη συνέχεια μείωση (κατά απόλυτη τιμή) και σταθεροποίηση του, πιθανόν εξαιτίας του σχηματισμού οξειδίων και υδροξειδίων του Al [70]. Γενικά, και στις τρεις περιπτώσεις, οι τιμές των μετρουμένων ρευμάτων είναι μικρές, συγκρινόμενες με άλλες μελέτες [14] [205] υποδηλώνοντας χαμηλή τάση για γαλβανική διάβρωση.

6.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται φωτογραφίες δοκιμίων nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης ύστερα από ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, RT, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Πάρθηκαν φωτογραφίες τόσο από την επιφάνεια όσο και από τομές δειγμάτων για τη μελέτη της επίδραση της διάβρωσης

6.4.1. Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζεται η εποπτική εικόνα της τομής ανέπαφου δοκιμίου της nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης για την ευκολότερη σύγκριση της επίδρασης του φαινόμενου της διάβρωσης στα δοκίμια που υπέστησαν ποτενσιοστατικές και ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl, RT.



Εικόνα 6.1. Ανέπαφο δοκίμιο νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-Cr

Στην Εικόνα 6.2, Εικόνα 6.3 και Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, η εικόνα της ίδιας περιοχής, τομής διαβρωμένου δοκιμίου της nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης, μετά το τέλος κυκλικής πόλωσης σε ηλεκτρολύτη 3.5% κ.β. NaCl, RT. Συγκρίνοντας τις εικόνες, του διαβρωμένου δοκιμίου με αυτήν του ανέπαφου, παρατηρείται πως η επίδραση του φαινομένου της διάβρωσης δεν είναι τόσο εμφανής, όσο στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, όπου τα αποτελέσματα της διάβρωσης ήταν διακριτά σε όλο το πλήθος των μεγεθύνσεων, Εικόνα 4.2-4.3. Επιπλέον, και στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr το υπόστρωμα Al 7075 φαίνεται να προστατεύεται από την εξέλιξη του φαινόμενου της διάβρωσης.



Εικόνα 6.2 Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-10Co-Cr, κυκλική πόλωση 3.5%
κ.β. NaCl, RT



4/8/2011 HV mag WD HFW tilt — 100 μm — 100 μm — 1:59:27 PM 25.00 kV 800 x 11.1 mm 338 μm 1° anta Inspect D8334 - Demokritos Athe Εικόνα 6.3 Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-10Co-Cr, κυκλική πόλωση 3.5%κ.β. NaCl, RT



NaCl, RT

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, Εικόνα 6.5, της τομής διαβρωμένου δοκιμίου της επικάλυψης nano WC-10Co-Cr, εντοπίζονται περιορισμένες περιοχές οπου έχει εξελιχθεί το φαινόμενο της διάβρωσης. Οι πιο εκτενείς βρίσκονται στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων.



Εικόνα 6.5 Τομή διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-10Co-Cr,κυκλική πόλωση 3.5%κ.β. NaCl, RT

Η πολυπλοκότητα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των HVOF WC-10Co-Cr επικαλύψεων ανακύπτει από την πολυφασική μικρόδομή της προς διάβρωσης επικάλυψης [58]. Η παρουσία οξειδίων και φυλλόμορφων (lamellar) περιοχών επιβαρύνει τη συμπεριφορά της επικάλυψης. Οι περιοχές αυτές είναι ιδιαίτερα κρίσιμες για την αντίσταση σε διάβρωση που εμφανίζουν οι θερμικές επικαλύψεις. Αρχικά, οι ατέλειες, εξαιτίας του πορώδους ή/και της ελλιπούς συνοχής μεταξύ των φυλλόμορφων περιοχών, μπορεί να αποτελέσουν επιλεκτικά σημεία έναρξης του φαινόμενου της διάβρωσης. Η διάχυση του O₂ σε αυτές τις ατέλειες είναι πολύ μικρότερη από αυτή των μικρών ιόντων Cl⁻, έτσι εμποδίζεται η παθητικοποίηση και αυτό-καταλυτικές διεργασίες, όμοιες με εκείνες που πραγματοποιούνται κατά τη διάβρωση οπών, μπορεί να ενεργοποιηθούν [206-209]. Επιπλέον, τα εγκλείσματα οξειδίων κατά μήκος των φυλλόμορφων περιοχών (τα οποία εμφανίζονται κατά ψεκασμό ή αμέσως μετά την πρόσκρουση των σωματιδίων)

στερούν τις επικαλύψεις από τα στοιχεία που οξειδώνονται πιο εύκολα, όπως το Cr. Η μείωση αυτή ίσως ευνοεί περαιτέρω την έναρξη της επιλεκτικής διάβρωσης, όμοια με τη διάβρωση οπών [210, 211]. Στην Εικόνα 6.5 παρατηρείται η εξέλιξη του φαινόμενου της διάβρωσης στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων, κατά μήκος των φυλλόμορφων περιοχών. Η μεταλλική μήτρα Co-Cr διαβρώνεται στη διεπιφάνεια με τα καρβίδια WC. Ο μηχανισμός αυτός συμφωνεί με τις παρατηρήσεις άλλων ερευνητών, οι οποίοι μελέτησαν συμβατικές HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεις [50, 58, 212, 213, 76]. Η επιφάνεια της επικάλυψης μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.6.





Εικόνα 6.6.Επιφάνεια διαβρωμένου δοκιμίου nano WC-10Co-4Cr,κυκλική πόλωση, δ. 3.5% NaCl, RT και στοιχειακή ανάλυση (+)

Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι οξειδωμένη (Εικόνα 6.6) όπως αποδεικνύει η στοιχειακή ανάλυση EDS στα σημεία με τον κόκκινο σταυρό. Οι νεφελώδεις αυτές περιοχές που εντοπίζονται στην επιφάνεια του διαβρωμένου δοκιμίου αποτελούνται από Co, Cr, W, C και O. Δηλαδή, παρατηρείται, παρόμοια με την περίπτωση της νάνοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co, σχηματισμός μεικτών οξειδίων.

6.4.2.Ποτενσιοστατικές πολώσεις

Στην Εικόνα 6.7. παρουσιάζεται η τομή της νάνο-επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 200 mV, σε μικρότερη (α) και μεγαλύτερη (β) μεγέθυνση.



Εικόνα 6.7. (α)Τομή nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση, 200mV, δ. 3.5% NaCl, RT (β) Μεγέθυνση της (α) και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+) μήτρα, (*)καρβίδια επιφάνειας

Στοιχειακή ανάλυση διεξήχθηκε σε συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες συμβολίζονται με (+) και αντιστοιχούν στη μεταλλική μήτρα, ενώ με (*) αντιστοιχούν στα καρβίδια της επιφάνειας. Η επικάλυψη έχει υποστεί εμφανή ίχνη διάβρωσης, κατά μήκος των φυλλόμορφων (lamellar) ζωνών, στη διεπιφάνεια καρβιδίων και μεταλλικής μήτρας (κόκκινα βέλη). Τα επιφανειακά σωματίδια WC φαίνεται πως δεν έχουν οξειδωθεί αφού δεν εντοπίζεται Ο₂ στη στοιχειακή ανάλυση, **Εικόνα 6.7. (*)**. Αντιθέτως, η μεταλλική μήτρα εμφανίζεται οξειδωμένη, **Εικόνα 6.7. (+)**. Φαίνεται πως μέχρι το δυναμικό των 200 mV εξελίσσεται μόνο το φαινόμενο της οξείδωσης του Co, Cr και ίσως του W της μήτρας.

Στην Εικόνα 6.8. παρουσιάζεται η μικροδομή της επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση στα 400 mV. Τα σημεία που συμβολίζονται με (*) αντιστοιχούν στη φάση των καρβιδίων.





Από τις μετρήσεις της στοιχειακής ανάλυσης παρατηρείται πως στο δυναμικό των 400 mV, η φάση των καρβιδίων έχει πλέον οξειδωθεί, καθώς ανιχνεύεται O₂ στο φάσμα, **Εικόνα 6.8.** Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από τη μελέτη της επιφάνειας της επικάλυψης, **Εικόνα 6.9**. Τα καρβίδια εμφανίζονται να περιέχουν O₂, ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται οι νεφελώδεις περιοχές, όπως και στην περίπτωση του δοκιμίου μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση, οι οποίες εμφανίζονται οξειδωμένες και συνίστανται από ένα φιλμ το όποιο αποτελείται από Co, Cr, W, και O



Εικόνα 6.9. Επιφάνεια nano WC-10Co-4Cr επικάλυψης μετά από ποτενσιοστατική πόλωση, 400 mV, δ.3.5% NaCl, RT και στοιχειακή ανάλυση σημείων (+) μήτρα, (*) καρβίδια

Στην περίπτωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, σε αναλογία με τις παρατηρήσεις για τη νάνο-κρυσταλλική WC-12Co επικάλυψη, συμπεραίνεται πως η οξείδωση των στοιχείων της μήτρας, προηγείται της οξείδωσης της φάσης των καρβιδίων. Η διάβρωση της μήτρας και η επακόλουθη απελευθέρωση της σκληρής φάσης των καρβιδίων θεωρούνταν ως ο κυρίως μηχανισμός της διάβρωσης των WC μεταλλοκεραμικών (cermets) υλικών, αν και πρόσφατα συνυπολογίζεται και η διάβρωση της σκληρής φάσης WC για την πλήρη κατανόηση της διεργασίας διάβρωσης που πραγματοποιείται [76] [214]. Οι Souza et al. [76] μελέτησαν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση συμβατικής επικάλυψης HVOF WC-10Co-4Cr, με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, σε διάλυμα 3.5% NaCl, σε θερμοκρασίες 18, 50 και 90 °C. Για να κατανοήσουν το μηχανισμό διάβρωσης και να εντοπίσουν μετασχηματισμούς φάσεων στην επιφάνεια, διεξήγαγαν αναλύσεις XPS, η οποία παρέχει πληροφορίες για τα ανώτερα 10 nm της επιφάνειας, σε δείγματα τα οποία υπέστησαν ανοδική πόλωση, η οποία τερματίστηκε σε διαφορετικά δυναμικά. Τα δυναμικά που επιλέχτηκαν ήταν 0 και 800 mV (SCE).

Αναφέρουν πως στο δυναμικό των 0 mV ανιχνεύονται οξείδια του Co, υποδεικνύοντας το σχηματισμό αδυνάμου παθητικού επιστρώματος. Η XPS ανάλυση για το W στο δυναμικό 0 mV δείχνει πως οι κορυφές για τη φάση WC είναι πολύ πιο έντονες σε σύγκριση με αυτές του WO₃. Σε κατάσταση εναπόθεσης, ανάλυση XPS της επιφανείας δείχνει ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα, δηλαδή ανιχνεύονται ποσοστά WO₃. Αντίθετα, όμως, στο δυναμικό των 800 mV οι κορυφές που αντιστοιχούν στο WO₃ είναι εντονότερες από αυτές της φάσης WC. Συνεπώς, το WO₃ δεν υπάρχει μόνο στην επιφάνεια της επικάλυψης σε κατάσταση εναπόθεσης, αλλά σχηματίζεται και μετά από ανοδική πόλωση, σύμφωνα με την ανάλυση XPS. Η οξείδωση του WC είναι θερμοδυναμικά πιθανή, όπως υπολογίζεται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs για δυο διαφορετικές αντιδράσεις [76, 215]:

WC_(s) + 5/2O_{2 (g)} → WO_{3(s)} + CO_{2 (g)}
$$\Delta G^{\circ} = -1120 \text{ kJ/mol}$$

WC + 5H₂0 → "WO₃" + CO₂ 10H⁺ + 10e⁻ $\Delta G^{\circ} = -1335 \text{ kJ/mol}$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, και συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, συμπεραίνεται πως η διάβρωση της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης είναι ιδιαίτερα περίπλοκη εξαιτίας της μικροδομής της, ενώ παρατηρείται πως οξειδώνεται και η φάση WC μετά την οξείδωση της μήτρας CoCr, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co.

166
6.5 Μελέτη επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης

Για τη μελέτη των επιφανειακών φιλμ διεξήχθησαν μετρήσεις RAMAN σε επιφανειακά σημεία των δοκιμίων, τα οποία είχαν υποστεί ποτενσιοστατικές και κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Τα δυναμικά στα οποία πολώθηκαν τα δοκίμια ήταν 200, 300, 400 mV. Οι δυο τελευταίες τιμές δυναμικού, αντιστοιχούν στην περιοχή που παρατηρείται σταθεροποίηση του ρεύματος συναρτήσει της αύξησης δυναμικού και χαρακτηρίζεται ως ψευδοπαθητική περιοχή. Σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός των 400 mV, δεν εντοπίστηκε κορυφή στο φάσμα RAMAN. Όπως προαναφέρθηκε η δυσκολία στον εντοπισμό των κορυφών RAMAN των πιθανών προϊόντων διάβρωσης συνδέεται με το υψηλό ποσοστό αμορφίας των σχηματιζόμενων οξειδίων και ένυδρων οξειδίων, με αποτέλεσμα να χαμηλώνει πολύ η ένταση των σχηματιζόμενων κορυφών [194], τον ανομοιόμορφο σχηματισμό αυτών των προϊόντων τα οποία δεν καλύπτουν όλη την επιφάνεια αλλά σχηματίζονται τοπικά, Εικόνα 6.9, καθώς και το ότι το πάχος του φιλμ είναι πολύ μικρό/υπομικροσκοπικό, και έτσι να παρατηρείται επίδραση από την υποκείμενη επιφάνεια, η οποία έχει ισχυρό μεταλλικό χαρακτήρα ή λόγω του Co, αλλά και λόγω των καρβιδίων που παρουσιάζουν ηλεκτρονιακές ιδιότητες μέταλλων, με αποτέλεσμα το WC-Co να μην παρουσιάζει κορυφές RAMAN [93].

OI Takeda et al. [79] μελετώντας HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεις, με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε Na₂SO₄, στους 50°C, αναφέρουν πως μετά από βύθιση στον ηλεκτρολύτη, το παθητικό φιλμ που σχηματίζεται είναι πορώδες και δεν καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια, αλλά δημιουργείται υπό τη μορφή «νήσων». OI Kuzmin et al. [216] μελέτησαν άμορφα και νάνο-κρυσταλλικά φιλμ οξειδίων W, τα οποία εναποτέθηκαν με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής, συνεχούς ρεύματος (dc magnetron cosputtering), με την τεχνική RAMAN. Αναφέρουν πως το φάσμα RAMAN των φιλμ, σε κατάσταση εναπόθεσης, αποτελείται από δυο αδύναμες, χαμηλής έντασης, ευρείες κορυφές, οι οποίες είναι τυπικές για το a-WO₃. Η δομή αυτού αποτελείται κυρίως από παραμορφωμένες οκταεδρικές ομάδες [WO₆], οι οποίες ενώνονται σε γωνίες. [217] Επίσης, οι Baserga et al. [218] αναφέρουν πως τα οξείδια W εμφανίζουν δυο ευρείες κορυφές στο φάσμα RAMAN. Η πρώτη βρίσκεται στην περιοχή των 100-500 cm⁻¹ και συνδέεται με τις δονήσεις κάμψης του δεσμού Ο-W-O, ενώ η δεύτερη βρίσκεται στην περιοχή των 600-1000 cm⁻¹ και οφείλεται δονήσεις εκτασης του δεσμού W-O.

Συνεπώς, φαίνεται και από τις μελέτες άλλων ερευνητών πως τα σχηματιζόμενα οξείδια είναι πιθανόν να παρουσιάζουν ευρείες χαμηλής έντασης κορυφές και να καθίσταται δύσκολος ο εντοπισμός τους.

Στο Σχήμα 6.11. παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN της επιφάνειας της nano WC-10Co-4Cr, μετά από ποτενσιοστατική πόλωση σε διάλυμα 3.5% NaCl, υπό σταθερή τάση 400 mV. Στο φάσμα είναι ορατές 2 κορυφές.



Σχήμα 6.11. Φάσμα Raman, επιφάνεια, nano WC-10Co-Cr, 3.5% NaCl, RT, 400 mV

Η κορυφή στους 812 cm⁻¹ κυματάριθμους συνδέεται με την ύπαρξη κρυσταλλικού WO₃ [167, 219, 220] και οφείλονται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Ο-W-Ο των γεφυρωμένων οξυγόνων [221]. Η κορυφή στους 670 cm⁻¹ κυματάριθμους οφείλεται στο σχηματισμό CoO [161]. Ο σχηματισμός μεικτών φιλμ οξειδίων συμφωνεί με τις παρατηρήσεις που προκύπτουν από την Εικόνα 3.4.9, στην οποία μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης ανέδειξαν το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης που αποτελούνται από Co, Cr, W, και Ο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Αποτελέσματα Αλατονέφωσης

7. Αποτελέσματα Αλατονέφωσης

Η αλατονέφωση είναι μια επιταχυνόμενη δοκιμή διάβρωσης. Τα προς μελέτη δοκίμια εκτίθενται στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Έτσι, τα αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν και να αξιολογείται η αντίσταση των δοκιμίων σε διάβρωση στο συγκεκριμένο περιβάλλον [222]. Η διαδικασία πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117 [54]. Τα δοκίμια είναι εκτεθειμένα σε νέφος άλατος, το οποίο παράγεται από υδατικό διάλυμα με 5% χλωριούχο νάτριο (NaCl). Το pH του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ τιμών 7 - 7,5. Η θερμοκρασία του θαλάμου διατηρείται στους 35 °C και η πίεση στα 0,9 bar. Ελήφθησαν φωτογραφίες πριν και κατά την διάρκεια παραμονής των δοκιμίων στον θάλαμο αλατονέφωσης, ώστε να καταγραφούν οι αλλοιώσεις που υπέστησαν οι επικαλύψεις. Μετά την έκθεση στο νέφος NaCl, οι επιφάνειες των δοκιμίων απομακρύνονταν και καθαρίζονταν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B537-70, διότι τα προϊόντα διάβρωσης συσσωρεύονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων, κάνοντας την επιφάνεια να φαίνεται περισσότερο διαβρωμένη από ότι είναι πραγματικά [222].

Στις εικόνες που ακολουθούν επιλέχθηκε να παρουσιαστεί η επιφάνεια κάθε επικάλυψης μετά από 15, 30, 45 ημέρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης, καθώς και η ανέπαφη επιφάνεια. Στην Εικόνα 7.1 παρουσιάζεται η επιφάνεια της nano WC-12Co, στην Εικόνα 7.2 η επιφάνεια της conve WC-12Co, στην Εικόνα 7.3 η επιφάνεια της nano WC-10Co-4Cr και στην Εικόνα 7.4 η επιφάνεια της conve WC-10Co-4Cr. Οι άκρες των δοκιμίων καθώς και η πλευρά τους χωρίς επικάλυψη καλύφθηκαν με κατάλληλη κολλά δυο συστατικών για να αποφευχθεί η έκθεση τους στο νέφος NaCl. Αν η ακάλυπτη επιφάνεια Al 7075 έρθει σε επαφή με το νέφος, θα διαβρωθεί τάχιστα, με άμεσο αποτέλεσμα την υποβάθμιση της επικάλυψης. Οι άκρες των δοκιμίων αποτελούν σημεία έναρξης σχηματισμού οπών η οποίες στη συνεχεία επεκτείνονται σε όλη την επιφάνεια [222].



Εικόνα 7.1. Επιφάνεια επικάλυψης nano WC-12Co (α) ανέπαφη (β) 15 (γ) 30 (δ) 45 ημέρες παραμονής

Κεφάλαιο 7



Εικόνα 7.2. Επιφάνεια επικάλυψης conve WC-12Co (α) ανέπαφη (β) 15 (γ) 30 (δ) 45 ημέρες παραμονής



Εικόνα 7.3. Επιφάνεια επικάλυψης nano WC-10Co–Cr (α) ανέπαφη (β) 15 (γ) 30 (δ) 45 ημέρες παραμονής



Εικόνα 7.4. Επιφάνεια επικάλυψης conve WC-10Co–Cr (α) ανέπαφη (β) 15 (γ) 30 (δ) 45 ημέρες παραμονής

Από μελέτη των εικόνων 7.1-7.4 εξάγεται το συμπέρασμα πως σε γενικές γραμμές οι επικαλύψεις εμφάνισαν καλή συμπεριφορά κατά την παραμονή τους στο θάλαμο αλατονέφωσης. Για κάθε επικάλυψη δεν είναι ορατά με γυμνό μάτι, ίχνη τοπικής διάβρωσης, όπως οπές και ρωγματώσεις. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι η συμβατική WC-10C0-4Cr παρουσίασε κάποια κόκκινα σημειακά ίχνη ενδεικτικά ένυδρων οξειδίων Al. Συνεπώς, η επίδραση της αλατονέφωσης δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την επιφάνεια των επικαλύψεων. Επίσης, παρατηρείται μεταβολή στο χρώμα της επιφάνειας των επικαλύψεων, το οποίο σταδιακά εξελίσσεται σε πιο σκούρο. Για παράδειγμα, το δοκίμιο της παραγόμενης νανοδομημένης επικάλυψης WC-12Co, την πέμπτη ημέρα παραμονής του, παρουσίασε, στο μέσο της επιφάνειας, το σχηματισμός μιας κηλίδας πιο σκούρου χρώματος. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στην οξείδωση του Co [222].

Οι Lekatou et al. [14] αναφέρουν πως επικαλύψεις HVOF WC-17Co με συνδετική επίστρωση Ni-5Al σε υπόστρωμα Al 7075, δεν εμφανίζουν σημάδια διάβρωσης μετά από παραμονή για 49 ημέρες στο θάλαμο αλατονέφωσης. Επιπλέον, οι Natishan et al [222] ψέκασαν με την τεχνική HVOF πούδρα WC-17Co, σε Al 7075 και μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε θάλαμο αλατονέφωσης. Τα δοκίμια παρέμειναν εκτεθειμένα στον θάλαμο αλατονέφωσης για 1000 ώρες (περίπου 42 ημέρες). Αναφέρουν πως η επικάλυψη WC-17Co δεν εμφανίζει, πουθενά στην επιφάνεια της, οπές ή φυσαλίδες μετά την παραμονή της, απλά παρατηρούνται κάποιες ατέλειες πάνω στην επικάλυψη, π.χ. μικρές περιοχές που παρουσιάζουν ελαφρώς πιο ανοιχτό χρώμα.. Συνολικά αξιολογούν τη μέση τιμή της αντιδιαβρωτικής προστασίας, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B537-70, με 10. Οι Guilemany et al. [40] συνέκριναν νάνο-κρυσταλλική πούδρα WC-12Co Infralloy S7412, η οποία είναι ταυτόσημη με την πούδρα που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη, και συμβατική WC-12Co Amperit 518. Παρατήρησαν ότι η νανοδομημένη επικάλυψη, έχοντας εναποτεθεί σε υπόστρωμα χάλυβα UNS G41350, παρέμεινε στον θάλαμο αλατονέφωσης 600 ώρες (25 ημέρες) μέχρι να εμφανιστούν τα πρώτα σημάδια διάβρωσης οπών. Αντίστοιχα η συμβατική επικάλυψη παρέμεινε στο θάλαμο αλατονέφωσης μόλις 130 ώρες (περίπου 6 ημέρες) μέχρι να εμφανίσει οπές. Οι Voorwald et al. [62] μελετώντας επικαλύψεις HP/HVOF WC-10Co-4Cr με πάχος 100 μm, 150 μm και 200 μm σε υπόστρωμα χάλυβα AISI 4340 αναφέρουν ότι δεν παρατηρήθηκαν προϊόντα διάβρωσης σε καμία από τρεις επικαλύψεις. Οι Nascimento et al. [223] μελέτησαν HP/HVOF WC-12Co, πάγους 100μm, επικάλυψη με τη μέθοδο της

αλατονέφωσης. Αναφέρουν ότι η επικάλυψη δεν προστάτεψε αρκετά το υπόστρωμα στο περιβάλλον του νέφους άλατος, μετά από παραμονή για 72h. Απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή στην ύπαρξη πορώδους και οξειδίων, τα οποία υποβαθμίζουν τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση. Επίσης, αναφέρουν πως περιοχές με μικρότερο πάχος επικάλυψης είναι πιο ευάλωτες στο νέφος άλατος, λόγω μικρότερης διαδρομής του ηλεκτρολύτη μέσα από οδούς, όπως ρωγμές διασυνδεόμενο πορώδες κ.τ.λ.

Για την περαιτέρω μελέτη των δοκιμίων που υπέστησαν δοκιμή αλατονέφωσης, εξαιτίας της πολύ καλής συμπεριφοράς τους, εξετάστηκε η τομή των δυο νάνοκρυσταλλικών επικαλύψεων με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM.



Εικόνα 7.5. Τομή nano WC-12Co, 45 ημέρες παραμονής







Εικόνα 7.8. Τομή nano WC-10Co-4Cr, 45 ημέρες παραμονής

Στην Εικόνα 7.5 και στην Εικόνα 7.6 παρουσιάζεται η τομή της nano WC-12Co επικάλυψης, ενώ στην Εικόνα 7.7 και Εικόνα 7.8 η τομή της nano WC-10Co -4Cr επικάλυψης, μετά από 45 ημέρες παραμονή στο θάλαμο αλατονέφωσης. Η διαστρωματική ρωγμή που παρατηρείται για τη nano WC-10Co -4Cr επικάλυψη, οφείλεται στη διαδικασία ψεκασμού. Η ύπαρξη δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά της επικάλυψης όπως αποδεικνύεται, πιθανόν λόγω του ότι η διαστρωματική ρωγμή βρίσκεται σε τέτοιο βάθος όπου δεν έχει προλάβει να φτάσει ο ηλεκτρολύτης. Πάντως, διακρίνεται δίοδος ηλεκτρολύτη, η οποία φτάνει μέχρι περίπου 10 μm άνω της διαστρωματικής ρωγμής. Από τη μελέτη των εικόνων 7.5-7.8 επιβεβαιώνεται η προηγούμενη παρατήρηση, ότι δηλαδή οι επικαλύψεις εμφανίζουν καλή συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση σε περιβάλλον αλατονέφωσης. Οι εικόνες SEM της τομής των επικαλύψεων, μετά την ολοκλήρωση της αλατονέφωσης, παρουσιάζονται συγκρίσιμες με τις εικόνες της τομής μετά από κυκλική πόλωση σε διάλυμα 3.5% NaCl. Εμφανίζονται περιοχές όπου έχει εξελιχθεί το φαινόμενο της διάβρωσης (κόκκινοι κύκλοι), οπου έχει διαβρωθεί η μεταλλική μήτρα Co στην περιφέρεια των καρβιδίων WC. Αυτές οι περιοχές είναι περιορισμένες και έχουν πολύ μικρή έκταση και για τις δυο νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις, αλλά φαίνεται πως για τη nano WC-10Co4Cr ο αριθμός των περιοχών είναι μεγαλύτερος Σύμφωνα με τις εικόνες **7.5-7.8** η εξέλιξη της διάβρωσης έχει περιοριστεί στις επικαλύψεις και πιο συγκεκριμένα στα ανώτερα επιστρώματα τους, Εικόνα **7.6** και Εικόνα **7.8**. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το υπόστρωμα Al 7075 να έχει παραμείνει ανέπαφο.

Στην Εικόνα 7.9 φαίνεται η τομή δείγματος Al 7075 T6, μετά από 45 ημέρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης. Η επιφάνεια είχε επικαλυφτεί με εποξική κολλά 2 συστατικών κατάλληλη για μέταλλα, όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος. Από την εικόνα είναι διακριτή η εξέλιξη του φαινομένου της περικρυσταλλικής διάβρωση (κόκκινο βέλος), η οποία οδηγεί στην κατάρρευση του Al 7075 T6.



Εικόνα 7.9. Τομή Al 7075 Τ6, 45 ημέρες παραμονής

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε δοκίμια μετά από δοκιμή αλατονέφωσης και η σύγκριση τους με τις αντίστοιχες πολώσεις σε δοκίμια, τα οποία δεν έχουν εκτεθεί στο θάλαμο αλατονέφωσης, έτσι ώστε να ποσοτικοποιηθούν οι επιδράσεις της δόκιμης αλατονέφωσης. Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται η σύγκριση των καμπυλών πόλωσης για την επικάλυψη nano WC-12Co και στο Σχήμα 7.2 η σύγκριση των καμπυλών πόλωσης για την επικάλυψη nano WC-10Co-4Cr. Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις επικαλύψεις που έχουν παραμείνει για 45 ημέρες στο θάλαμο

αλατονέφωσης. Σημειώνεται πως οι επικαλύψεις αυτές δεν έχουν υποστεί λείανση, σύμφωνα με τις οδηγίες της Ε.Α.Β, απλά έχει τοποθετηθεί ρητίνη και teflon στις άκρες τους, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.



Σύγκριση nano WC-12Co και nano salt spray, cyclic, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 7.1. Σύγκριση καμπυλών πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co πριν και μετά από παραμονή στο θάλαμο αλατονέφωσης, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

| Μεγέθη | nano WC-12Co | nano WC-12Co salt spray |
|---|--------------|----------------------------|
| E _(corr) (mV) | -525 | -711 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -711 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.007 | 0.002 |
| Διάβρωση οπών | NAI | NAI |

Πίνακας 7.1: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT



Σύγκριση nano WC-10Co-4Cr και nano salt spray, cyclic, 3.5% NaCl, RT

Σχήμα 7.2. Σύγκριση καμπυλών πόλωσης νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr πριν και μετά από παραμονή στο θάλαμο αλατονέφωσης, 3.5 % κ.β. NaCl, RT

| Μεγέθη | | nano WC-10Co-4Cr | nano WC-10Co-4Cr |
|-------------------------|----------------------|------------------|------------------|
| | | | salt spray |
| E _(corr) | (mV) | -598 | -500 |
| E _(corr) rev | (mV) | -753 | -753 |
| i _{corr} (n | nA/cm ²) | 0.006 | 0.9 |
| Διάβρωση οπών | | NAI | NAI |

Πίνακας 7.2: Μεγέθη καμπυλών πόλωσης, δ. 3.5% NaCl, RT

Στην περίπτωση της επικάλυψης nano WC-12Co, φαίνεται από το Σχήμα 7.1 και Πίνακα 7.1 πως η παραμονή στο θάλαμο αλατονέφωσης, για 45 ημέρες, δεν υποβαθμίζει σημαντικά την επικάλυψη ως προς την αντίσταση της σε διάβρωση. Το ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} , είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Παρατηρείται πτώση του δυναμικού διάβρωσης $E_{(corr)}$, για το δοκίμιο της αλατονέφωσης, προς λιγότερο ευγενή δυναμικά, πλησιάζοντας του τιμή δυναμικού ορθής πόλωσης (E_{corr} = -793 mV), (AgCl) που εμφανίζει το Al 7075 σε διάλυμα 0.05M NaCl με pH=8 [141]. Η διάβρωση που υπέστει η επικάλυψη κατά την παραμονή της στο θάλαμο αλατονέφωσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των «διαδρομών» για τον ηλεκτρολύτη να διεισδύσει προς το υπόστρωμα πιο γρήγορα και γι αυτό παρατηρείται η πτώση του δυναμικού $E_{(corr)}$. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με τις παρατηρήσεις που πρόεκυψαν από τη μελέτη των εικόνων 7.5-7.6 του δοκιμίου nano WC-12Co, οι οποίες δε δείχνουν εκτεταμένη διάβρωση.

Στην περίπτωση της επικάλυψης nano WC-12Co, φαίνεται από το Σχήμα 7.2 και Πίνακα 7.2 πως η παραμονή στο θάλαμο αλατονέφωσης, για 45 ημέρες, έχει επιβαρύνει περισσότερο την επικάλυψη. Το ρεύμα διάβρωσης του δοκιμίου που υπέστη αλατονεφωση είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο, γεγονός που υποδηλώνει την υποβάθμιση της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση. Ακόμη η καμπύλη στο αρχικό στάδιο της ανοδικής πόλωσης παρουσιάζει μικρή κλίση ως προς τον οριζόντιο άξονα, υποδεικνύοντας ότι ήδη το δοκίμιο μετά την αλατονέφωση έχει υποστεί τοπική διάβρωση (πιθανον υπό τη μορφή χαραγών κατά μήκος των ορίων των οξειδώσεων και διαδοχικών επιστρώσεων).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Αντίσταση σε φθορά

8.1. Νάνο-κρυσταλλική και συμβατική επικάλυψη WC-12Co

8.1.1 Αντίσταση σε φθορά χωρίς χρήση λιπαντικού μέσου

Η αντίσταση σε φθορά των επικαλύψεων αποτελεί ένα κύριο μέγεθος για την αξιολόγηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι ιδιότητες ως προς τη φθορά κόνεων WC-Co, οι οποίες αποτελούνται από νανοδομημένους κόκκους WC (20-200 nm) εμφανίζονται να είναι βελτιωμένες ως προς την αντίσταση σε φθορά απόξεσης (abrasion wear) και την αντίσταση σε φθορά ολίσθησης (sliding wear), σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συμβατικές [224-226, 82, 34, 227, 130]

Στις εικόνες **8.1-8.4** που ακολουθούν παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-12Co, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, σύμφωνα με τις συνθήκες που παρουσιάζονται στο πειραματικό μέρος. Πιο συγκεκριμένα στην **Εικόνα 8.1** έως **Εικόνα 8.4** παρουσιάζεται η σύγκριση φωτογραφιών, εναλλάξ, της επιφάνειας του αποτυπώματος φθοράς για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-12Co, στις αντίστοιχες μεγεθύνσεις. Τα κόκκινα βέλη στην **Εικόνα 8.1** και στην **Εικόνα 8.2** προσδιορίζουν κατά προσέγγιση το πλάτος του ίχνους φθοράς για την κάθε επικάλυψη.

Από τη σύγκριση των εικόνων προκύπτει πως και οι δυο επικαλύψεις εμφανίζουν εξαιρετική συμπεριφορά ως προς τη φθορά ολίσθησης καθώς δεν εμφανίζουν ιδιαίτερα διακριτό αποτύπωμα φθοράς, ενώ δεν εμφανίζονται εκτενείς περιοχές όπου έχουν απομακρυνθεί καρβίδια WC. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την αδυναμία μέτρησης με τη μέθοδο της προφιλομετρίας, της μεταβολής της τραχύτητας της επιφάνειας, μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης φθοράς, πιθανόν διότι ήταν εκτός της ευαισθησίας του οργάνου μέτρησης. Έτσι, κατέστη αδύνατο να ποσοτικοποιηθεί το ποσοστό απώλειας του υλικού, εξαιτίας της πολύ μικρής ποσότητας υλικού που απομακρύνθηκε.

Οι Magnani et al.[71] μελέτησαν συμβατική πυροσυσσωματομένη πούδρα WC-12Co με μέγεθος σωματιδίων -45+15μm από την οποία προέκυψαν HVOF επικαλύψεις, μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ψεκασμού σε υπόστρωμα Al 7050 T7. Οι παραγόμενες επικαλύψεις μετρήθηκαν ως προς την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης, υπό φορτίο 15 N, για απόσταση 1000 m, στους 25°C. Οι ερευνητές αναφέρουν πως δεν υπάρχουν ίχνη φθοράς για όλες τις επικαλύψεις και ήταν αδύνατο να υπολογισθεί ο όγκος απώλειας του

υλικού, με χρήση της προφιλομετρίας. Έτσι, υποθέτουν πως η απώλεια μάζας του υλικού της επικάλυψης είναι κοντά στο 0.

Συγκρίνοντας τα ίχνη φθοράς της νάνο-κρυσταλλικής και της συμβατικής επικάλυψης διακρίνεται μια μικρή ανωτερότητα της nano WC-12Co. Το ίχνος φθοράς της συμβατικής επικάλυψης εμφανίζεται πιο έντονο σε όλο το μήκος του, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο της νάνο-κρυσταλλικής, το οποίο είναι πιο δύσκολα διακριτό. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις της επιφανείας φθοράς καθίστανται πιο διακριτά τα αποτελέσματα της τριβής ολίσθησης και οι διαφορές μεταξύ των δυο επικαλύψεων.

Συγκρίνοντας το πλάτος του αποτυπώματος της τριβής ολίσθησης παρατηρείται πως αυτό της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης είναι μικρότερο σε μέγεθος. Αν και αυτό το αποτέλεσμα δεν ποσοτικοποιεί την αντίσταση σε φθορά των επικαλύψεων, δείχνει μια τάση και συμφωνεί με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών που μελέτησαν την αντίσταση σε φθορά νάνο-κρυσταλλικών επικαλύψεων WC-Co [40, 87].



Εικόνα 8.1. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.2. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co



Εικόνα 8.3. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.4. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co

Στην Εικόνα 8.5 και στην Εικόνα 8.6 φαίνεται το ίχνος φθοράς της νάνοκρυσταλλικής και της συμβατικής επικάλυψης, αντίστοιχα, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Σύμφωνα, με τις εικόνες, τα αποτελέσματα της τριβής ολίσθησης είναι πιο διακριτά για τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-12Co. Οι γραμμές που διακρίνονται στην επιφάνεια της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης προκλήθηκαν από τη λείανση της επιφάνειας του δοκιμίου για να μειωθεί η τραχύτητα του, κατά την προετοιμασία του για τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Στην nano επικάλυψη τα σημάδια φθοράς δεν είναι ομοιόμορφα σε όλο το μήκος του αποτυπώματος της τροχιάς, αλλά παρουσιάζονται τοπικά, σε περιορισμένα σημεία, και έχουν πολύ μικρή έκταση, (Εικόνα 8.5, κόκκινος κύκλος). Αντίθετα, στη συμβατική επικάλυψη οι περιοχές αυτές είναι πιο πυκνές, μεγαλύτερες σε μέγεθος και εμφανίζονται συχνότερα, (Εικόνα 8.6, κόκκινος κύκλος).

Στην Εικόνα 8.7 και Εικόνα 8.8 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η μορφολογία του ίχνους φθοράς, το οποίο αντιστοιχεί σε περιοχές στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη, αντίστοιχα. Συμφωνα με τους Magnani et al. [71] η απώλεια υλικού προέρχεται, κυρίως, από τη μήτρα Co, στην έναρξη των μετρήσεων εξαιτίας του φαινόμενου της απόξεσης που λαμβάνει χώρα . Η διαδικασία απόξεσης αναγνωρίζεται από τις εκδορές που σχηματίζονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων, όπως παρατηρείται καθαρά στην Εικόνα 8.7 και στην Εικόνα 8.8, στο εσωτερικό των κόκκινων κύκλων (ενδεικτικές περιοχές). Η απομάκρυνση του συνδετικού μέσου (μεταλλική μήτρα) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πρόσφυσης των σωματιδίων WC. Τα καρβίδια πλέον αποκολλώνται κατά τη διάρκεια της τριβής ολίσθησης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σωματίδια θραυσμάτων. Το κόκκινο βέλος στην Εικόνα 8.8 δείχνει ενδεικτικά συσσωμάτωμα καρβιδίου που αναμένεται να αποκολληθεί. Τα θραύσματα αυτά συνενώνονται με το υλικό του ανταγωνιστικού σώματος (counter body Al₂O₃). Σε ορισμένες περιπτώσεις τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα αυτά παραμένουν στη διεπιφάνεια της Al₂O₃ και δοκιμίου, ενώ σε άλλες απομακρύνονται εξαιτίας της φυγόκεντρου δύναμης [71]. Στην Εικόνα 8.9 παρουσιάζεται περιοχή θραύσματος το οποίο έχει παραμείνει μεταξύ της επιφάνειας φθοράς της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης και του ανταγωνιστικού υλικού της Al₂O₃. Η στοιχειακή ανάλυση αποδεικνύει την ταυτόχρονη ύπαρξη Al και των υπολοίπων στοιχείων της επικάλυψης. Από τη φωτογραφία φαίνεται καθαρά πως τα θραύσματα έχουν αποκτήσει ρηγματώσεις κατά την τριβή ολίσθησης και έχουν οξειδωθεί (Το φάσμα EDS αποκαλύπτει υψηλά ποσοστά O₂). Το γεγονός αυτό έχει

ως αποτέλεσμα την καλύτερη συμπεριφορά έναντι της τριβής ολίσθησης, εξαιτίας των λιπαντικών οξειδίων CoO και WO₃ που σχηματίζονται [228].

Παράλληλα με την εξέλιξη του παραπάνω φαινόμενου, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και ένα λίγο διαφορετικός μηγανισμός, ο οποίος πιθανόν να επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συμπεριφορά σε φθορά, καθώς σύμφωνα με τις εικόνες 8.1 έως 8.9, η απόξεση είναι περιορισμένη, ειδικά για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης τριβής ολίσθησης αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες συμβάλλουν στο σχηματισμό οξειδίων στην επιφάνεια της επικάλυψης [229]. Όπως προαναφέρθηκε τα οξείδια Co και W εμφανίζουν καλές λιπαντικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός των παραπάνω φαινομένων οδηγεί στην ελάχιστη απώλεια υλικού για τις δυο επικαλύψεις. Η οξείδωση της επιφάνειας της επικάλυψης φαίνεται Εικόνα 8.10, όπου η στοιχειακή ανάλυση ανέδειξε την παρουσία O2 στην επιφάνεια της nano WC-12Co επικάλυψης. Συνολικά, παρατηρείται κάποια περιορισμένη συγκόλληση μεταξύ του ανταγωνιστικού υλικού και σωματιδίων της επικάλυψης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οξειδωμένα συσσωματώματα που διασπείρονται στην επιφάνεια του ίχνους φθοράς, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται και συνολική οξείδωση της επιφάνειας της επικάλυψης. Το στρώμα οξειδίων που σχηματίζεται λειτουργεί ως λιπαντικό μέσο και περιορίζει τα αποτελέσματα της φθοράς.



Εικόνα 8.5. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.6. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co



Εικόνα 8.7. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.8. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co



Εικόνα 8.9. Μορφολογία θραύσματος φθοράς, nano WC-12Co και στοιχειακή ανάλυση της περιοχής στο εσωτερικό του μαύρου ορθογωνίου



Εικόνα 8.10. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co και στοιχειακή ανάλυση της περιοχής στο εσωτερικό του μαύρου ορθογωνίου

Η επιβεβαίωση των παραπάνω εικόνων, όπου παρατηρείται εμφανώς μικρότερη φθορά στην επιφάνεια της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης σε σύγκριση με την αντίστοιχη συμβατική, πραγματοποιείται και μέσω των μετρούμενων συντελεστών τριβής (friction coefficient). Στο Σχήμα 5.1.1 παρουσιάζεται η σύγκριση των συντελεστών τριβής για τις 2 επικαλύψεις, συναρτήσει του αριθμού περιστροφών. Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται οι τιμές στις οποίες σταθεροποιήθηκαν οι συντελεστές τριβής.



Σχήμα 8.1. Συντελεστές τριβής για τη nano και τη conve HVOF WC-12

| | • |
|----------------|------------------------|
| HVOF επικάλυψη | Συντελεστής τριβής (μ) |
| Nano WC-12Co | 0.38 |
| Conve WC-12Co | 0.43 |

Πίνακας 8.1

Από το Σχήμα 8.1 παρατηρείται πως ο συντελεστής τριβής της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης είναι μικρότερος για όλο το διάστημα της μέτρησης. Αυτό υποδηλώνει μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά [40]. Αρχικά οι συντελεστές εμφανίζουν ακαριαία αύξηση της τιμής τους (Το χρονικό διάστημα αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως running in step [229]), ενώ στη συνέχεια μειώνονται και τελικώς σταθεροποιούνται. Ο αρχικά υψηλός συντελεστής τριβής οφείλεται στο ότι στα πρώτα στάδια κύλισης, παρατηρείται έντονος ρυθμός φθοράς, διότι δεν έχουν σχηματιστεί τα επιφανειακά οξείδια τα οποία χρησιμεύουν ως στερεά λιπαντικά για να μειώσουν τις διατμητικές τάσεις [230]. Στη συνέχεια σχηματίζονται τα οξειδωμένα θραύσματα, τα οποία εισχωρούν στις κοιλότητες ανάμεσα στην επικάλυψη και στην επιφάνεια του ανταγωνιστικού υλικού. Ταυτόχρονα, αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες και σχηματίζονται οξείδια στην επιφάνεια της επικάλυψης. Έτσι, μειώνεται και τελικά σταθεροποιείται ο συντελεστής τριβής.

Στη νανοκρυσταλλική επικάλυψη, εξαιτίας της καλύτερης κατανομής των καρβιδίων, επιτυγχάνεται πιο ομοιόμορφη οξείδωση με αποτέλεσμα πιο ομοιόμορφη κατανομή των λιπαντικών οξειδίων. Επιπλέον, τα περισσότερα όρια κόκκων οδηγούν σε περισσότερες ενεργές θέσεις για οξείδωση και, συνεπώς, μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσηςλίπανσης. Έτσι εξηγείται ο μικρότερος συντελεστής τριβής και τα λιγότερα εμφανή ίχνη φθοράς της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούν οι Guilemany et al. [40] συγκρίνοντας νάνοκρυσταλλική πούδρα WC-12Co Infralloy S7412, η οποία είναι ταυτόσημη με την πούδρα που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη, και συμβατική WC-12Co Amperit 518. Ο συντελεστής τριβής της HVOF nano WC-12Co είναι μικρότερος της αντίστοιχης συμβατικής για τις ίδιες συνθήκες τριβής ολίσθησης. Επίσης, οι Zhao et al. [122] μελέτησαν νάνο-κρυσταλλικές και συμβατικές επικαλύψεις WC-12Co που κατασκευάστηκαν με την τεχνική πλάσματος (Air Plasma). Εξέτασαν την αντίσταση του σε τριβή ολίσθησης (ανταγωνιστικό υλικό Si₃N₄, με φορτίο 5N) σε θερμοκρασίες μεταξύ 20-400 °C. Αναφέρουν πως η nano WC-12Co επικάλυψη, εμφανίζει σχετικά μικρότερο συντελεστή τριβής για όλο το εύρος των θερμοκρασιών.

8.1.2. Αντίσταση σε φθορά με χρήση λιπαντικού μέσου

Η αδυναμία υπολογισμού του ρυθμού φθοράς και του όγκου απώλειας υλικού μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, με τη χρήση προφιλομετρίας, είχε ως αποτέλεσμα την επιλογή νέων εντονότερων συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων.

Οι Shipway et al. [231] μελέτησαν νάνο-κρυσταλλικές και συμβατικές HVOF WC-12Co επικαλύψεις ως προς τη συμπεριφορά τους σε τριβή ολίσθησης. Χρησιμοποίησαν ως ανταγωνιστικό υλικό σφαίρα Al₂O₃, υπό φορτίο 19 και 35 N, με ταχύτητα ολίσθησης 0.5 m/s και με διάμετρο αποτυπώματος 28 mm. Μετά την ολοκληρώση των μετρήσεων αναφέρουν πως η nano WC-12Co εμφανίζει το μεγαλύτερο ρυθμό φθοράς και για τα δυο επιβαλλόμενα φορτία.

Έτσι, επιλέχθηκε να αυξηθεί το φορτίο που ασκείται κατά τη διάρκεια της μέτρησης, με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού κύκλων, δηλαδή τη συνολική απόσταση που διένυσε η σφαίρα Al₂O₃. Επιλέχθηκε φορτίο 50N, το οποίο ήταν το μέγιστο φορτίο που μπορούσε να εφαρμοστεί στη συσκευή και μονό με τη χρήση λιπαντικού μέσου (Shell Spirax 80W-90). Ο αριθμός κύκλων ήταν 600000 ή 19 km για να ολοκληρωθεί η εφαρμογή των πιο ακραίων συνθηκών σε σχέση με τις συνθήκες που εφαρμόζονται στη βιβλιογραφία.

Η μορφολογία του αποτυπώματος φθοράς για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.11 και στην Εικόνα 8.13, ενώ για τη συμβατική στην Εικόνα 8.12 και Εικόνα 8.14, αντίστοιχα. Από την παρατήρηση των εικόνων είναι φανερό πως η επιβολή μεγαλύτερου φορτίου και η αύξηση του αριθμού κύκλων δεν επηρέασαν τη συμπεριφορά ως προς τη φθορά των επικαλύψεων. Οι δυο επικαλύψεις εμφανίζουν διακριτά ίχνη φθοράς, με κατά προσέγγιση παρόμοιο μέγεθος. Τα κόκκινα βέλη προσδιορίζουν το μέγεθος του αποτυπώματος για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη στην Εικόνα 8.11 και στην Εικόνα 8.12, αντίστοιχα.

Συνολικά, παρατηρείται περιορισμένη διάλυση του συνδετικού μέσου της μήτρας, η οποία ακολουθείται από την απομάκρυνση των καρβιδίων WC. Το φαινόμενο αυτό εντοπίζεται σε περιοχές μικρής έκτασης και για το λόγο αυτό συμπεραίνεται πως η συνεκτικότητα της μήτρας είναι υψηλή, προσφέροντας πρόσφυση στη φάση των καρβιδίων, παρέχοντας τους τη δυνατότητα να λειτουργούν ως μέσο αντίστασης έναντι της φθοράς [231]. Όπως και στην περίπτωση της Παραγράφου 8.1.1 οι περιοχές που παρατηρείται απόξεση της επιφανείας της συμβατικής επικάλυψης είναι ελαφρώς περισσότερες. Οι Harvey et al. [232] αναφέρουν πως υψηλά ποσοστά WC είναι ενδεικτικά

μιας επικάλυψης με καλή συμπεριφορά ως προς τη φθορά. Συνεπώς, αφού η νάνοκρυσταλλική HVOF WC-12Co επικάλυψη εμφανίζει πιο ομοιογενή και ομοιόμορφη κατανομή των καρβιδίων, θα παρουσιάζει και ελαφρώς υψηλότερη αντίσταση στην τριβή ολίσθησης.



Εικόνα 8.11. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.12. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co



Εικόνα 8.13. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co



Εικόνα 8.14. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-12Co



Εικόνα 8.15. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-12Co, περιοχή απόξεσης, και στοιχειακή ανάλυση της περιοχής (*)

Στην Εικόνα 8.15 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση τοπική περιοχή που έχει απομακρυνθεί η μήτρα Co μαζί με καρβίδια WC, με αποτέλεσμα να εκτίθεται νέα ανέπαφη επιφάνεια προς επαφή με το ανταγωνιστικό σώμα.. Τα κόκκινα βέλη σημειώνουν μια περιοχή, η οποία πιθανόν στη συνεχεία να αποκολληθεί. Παρατηρείται ρηγμάτωση της μήτρας, υπό την πίεση των τάσεων του φορτίου. Είναι δύσκολο να προσδιοριστεί το κατά πόσον η διάδοση των ρωγμών πραγματοποιείται στα όρια κόκκων των καρβιδίων εξαιτίας της ιδιαίτερα εκλεπτυσμένης μικροδομής [226]. Η τοπική ρηγμάτωση της μήτρας έχει ως

αποτέλεσμα την απώλεια της συνεκτικότητα μεταξύ αυτής και των καρβιδίων. Επίσης, διακρίνεται και ρωγμή η οποία διαπερνά ένα καρβίδιο. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με τα συμπεράσματα άλλων μελετητών για ίδιες σύστασης επικαλύψεις, νάνοκρυσταλλικές και συμβατικές [89]. Οι Sanchez et al. [124] μελετώντας νάνο-κρυσταλλικές και συμβατικές Plasma WC-Co επικαλύψεις, ως προς την τριβή ολίσθησης, με ανταγωνιστικό υλικό Al₂O₃, υπό φορτία 20 και 50 Ν. Για τις συμβατικές επικαλύψεις αναφέρουν πως ο ρυθμός φθοράς αυξάνεται με την αύξηση του φορτιού, ενώ για τις νάνοκρυσταλλικές δεν μεταβάλλεται αισθητά.. Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, εξάγεται το συμπέρασμα πως η αύξηση του φορτίου και του αριθμού κύκλων δεν επηρέασε τη συμπεριφορά ως προς τη φθορά της νάνο-κρυσταλλικής και της συμβατικής επικάλυψης WC-12Co.

Συνολικά, από τη μελέτη της συμπεριφοράς ως προς την τριβή ολίσθησης της νάνο-κρυσταλλικής και της συμβατικής επικάλυψης WC-12Co, συμπεραίνεται ότι όταν οι δυο επιφάνειες έρχονται σε επαφή στην αρχή της διαδικασίας, η μαλακή, ελατή μήτρα Co υφίσταται παραμόρφωση. Το παραμορφωμένο Co εξωθείται από την τάση που προκαλείται από τη συμπίεση της σφαίρας Al₂O₃. Ακολουθεί απομάκρυνση των καρβιδίων WC, διότι χάνεται η πρόσφυση της μήτρας με αποτέλεσμα να σχηματίζονται θραύσματα φθοράς . Με βάση το μηχανισμό αυτό, μείωση της μέσης ελεύθερης περιοχής συνδετικού υλικού, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού φθοράς [233, 234]. Έτσι, ο ρυθμός φθοράς μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων των καρβιδίων [89], διότι αυτό μεταφράζεται σε μεγαλύτερο αριθμό σκληρών σωματιδίων καρβιδίων ανά μονάδα εμβαδού της εκτεθειμένης επιφάνειας [82], όπως παρατηρείται για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη.

Επιπλέον, στη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη υπάρχουν σωματίδια στην περιοχή των nano και sub-micro διαστάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο μέσος όρος της διαμέτρου των κόκκων. Έτσι, η πηγή των διαταραχών, υπό την πίεση του φορτίου, βρίσκεται κοντά στα όρια των κόκκων, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούνται οι διαταραχές και να μειώνεται η συγκέντρωση τάσεων. Συνεπώς, όσο πιο εκλεπτυσμένοι είναι οι κόκκοι τόσο καλύτερα αντιμετωπίζουν την παραμόρφωση [118, 86]. Ως εκ τούτου η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη εμφανίζει καλύτερη αντίσταση στη διάδοση των ρωγμών [86] και γι αυτό εμφανίζει λιγότερα και μικρότερα σε μέγεθος ίχνη φθοράς.

Η βελτιωμένη συμπεριφορά της nano-WC-12Co ως προς την τριβή ολίσθησης, πιθανόν να οφείλεται και στην υψηλότερη μικροσκληρότητα που παρουσιάζει. Οι Qiao et

al [90] μελέτησαν την αντίσταση σε φθορά ολίσθησης, διαφορετικών ως προς τη σύσταση, νάνο-κρυσταλλικών και συμβατικών επικαλύψεων WC-Co. Χρησιμοποίησαν σφαίρα Si₃N₄, υπό φορτίο 9.8N. Η ταχύτητα ολίσθησης ήταν 30 mm/s και η απόσταση ολίσθησης ήταν 10 km και 20 km. Οι μελετητές αναφέρουν πως αντίσταση στη φθορά αυξάνει γραμμικά με την σκληρότητα. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να ειπωθεί πως για δεδομένη σκληρότητα, άλλοι παράγοντες όπως το μέγεθος των κόκκων που προαναφέρθηκε, το ποσοστό W₂C, η περιεκτικότητα σε μεταλλικού W και Co, τροποποιούν την αντίσταση σε φθορά ολίσθησης [87, 90].

8.2. Νάνο-κρυσταλλική και συμβατική επικάλυψη WC-10Co-4Cr

8.2.1. Αντίσταση σε φθορά με χρήση λιπαντικού μέσου

Η προσθήκη Cr στη μήτρα Co βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση των μεταλλοκεραμικών WC-Co. Επομένως, η καλή συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση σε συνδυασμό με τις καλές αντιτριβικές ιδιότητες καθιστά τις επικαλύψεις HVOF WC-10Co-Cr ιδανικές υποψήφιες για εφαρμογές όπου απαιτείται συνδυασμός υψηλής αντίστασης σε διάβρωση και φθορά [136].

Στη συγκεκριμένη παράγραφο παρουσιάζεται η συμπεριφορά ως προς την φθορά ολίσθησης για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-10Co-Cr, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, σύμφωνα με τις συνθήκες που παρουσιάζονται στο πειραματικό μέρος. Στην Εικόνα 8.16 έως Εικόνα 8.19 παρουσιάζεται η σύγκριση φωτογραφιών, εναλλάξ, της επιφάνειας του αποτυπώματος φθοράς για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-12Co, στις αντίστοιχες μεγεθύνσεις. Τα κόκκινα βέλη στην Εικόνα 8.16 και στην Εικόνα 8.17 προσδιορίζουν κατά προσέγγιση το πλάτος του ίχνους φθοράς για την κάθε επικάλυψη.

Από τη σύγκριση των εικόνων φαίνεται πως οι επικαλύψεις WC-10Co-4Cr,νάνοκρυσταλλική και συμβατική, εμφανίζουν, διακριτά ίχνη φθοράς στην επιφάνεια τους. Τα ίχνη αυτά εντοπίζονται στο μεγαλύτερο εύρος του αποτυπώματος φθοράς και για τις δυο HVOF επικαλύψεις. Από την **Εικόνα 8.16** έως **Εικόνα 8.19** συμπεραίνεται, οπτικά, πως η νάνο-κρυσταλλική και η συμβατική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την τριβή ολίσθησης, υπό τις συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων.

Το πλάτος του αποτυπώματος φθοράς φαίνεται να είναι ίδιο και για τις δυο επικαλύψεις, ενώ κατά προσέγγιση κυμαίνεται στα 500 μm. Απαιτούνται μεγαλύτερες μεγεθύνσεις της επιφανείας φθοράς για να καθιστούν διακριτές οι διαφορές μεταξύ των δυο επικαλύψεων.



Εικόνα 8.16. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-10Co-4Cr


Εικόνα 8.17. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-10Co-4Cr



Εικόνα 8.18. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-10Co-4Cr



Εικόνα 8.19. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-10Co-4Cr

Στην Εικόνα 8.20 και Εικόνα 8.21 παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς σε μεγαλύτερη μεγέθυνση για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη HVOF WC-10Co-4Cr, αντίστοιχα. Η παρατήρηση των εικόνων οδηγεί στο συμπέρασμα πως και στην περίπτωση της HVOF WC-10Co-4Cr, ο μηχανισμός φθοράς των μελετώμενων δειγμάτων συνδέεται αρχικά με την επιλεκτική της μήτρας Co-Cr σε ορισμένες περιοχές. Η διάλυση της μεταλλικής μήτρας οφείλεται στο ότι η σφαίρα Al₂O₃ εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα σε σύγκριση με τη μήτρα [235]. Ακολούθως μειώνεται η συνεκτικότητα-πρόσφυση των καρβιδίων WC, εξαιτίας της απώλειας της μήτρας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποκολλώνται τα καρβίδια και να απομακρύνονται από την επιφάνεια της επικάλυψης δημιουργώντας οπές και εκθέτοντας νέες επιφάνειες προς επαφή με το ανταγωνιστικό σώμα Al₂O₃.

Η σύγκριση των εικόνων **8.20** και **8.21** παρατηρείται πως στην περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης η διάλυση της μήτρας είναι πιο έντονη και οι περιοχές στις οποίες εξελίσσεται εμφανίζουν αυξημένο εμβαδόν. Η συμπεριφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνονται ολόκληρα συσσωματώματα καρβιδίων. Αντίθετα, στη νάνο-κρυσταλλική

επικάλυψη οι περιοχές αυτές εμφανίζονται πιο τοπικά με μικρότερο εμβαδόν. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η συνεκτικότητα των σωματιδίων καρβιδίων WC και της μεταλλικής μήτρας της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης είναι ισχυρότερη, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη της συμβατικής επικάλυψης [40].Επιπλέον, τα καρβίδια της nano WC-10Co-4Cr είναι μικρότερα σε μέγεθος, με αποτέλεσμα η αποκόλληση τους να αποκαλύπτει μικρότερο εμβαδό νέων περιοχών υλικού. Έτσι, μειώνεται το μέγεθος του φαινόμενου της αποκόλλησης των καρβιδίων και λαμβάνουμε ως συνολικό αποτέλεσμα τις επιφάνειες που αντιστοιχούν στις εικόνες 8.20-8.21. Για τη συμβατική επικάλυψη, Εικόνα 8.21, τα κόκκινα βέλη προσδιορίζουν ενδεικτικά σημεία όπου έχουν αποκολληθεί μήτρα και καρβίδια, ενώ στο εσωτερικό κου κόκκινου κύκλου εντοπίζεται περιοχή που πιθανόν θα αποκολληθεί, εξαιτίας της απώλειας του συνδετικού υλικού στην περιφέρεια της. Στη συνέχεια, αυτές οι απεμπλουτισμένες από υλικό επικάλυψης περιοχές καλύπτονται με ένα ψαθυρό στρώμα οξειδίου, το οποίο αποκτά ρηγματώσεις, εξαιτίας του εφαρμοζόμενου φορτίου [81]. Η ύπαρξη του οξειδίου οφείλεται στη συγκόλληση μεταξύ θραυσμάτων της σφαίρας Al₂O₃ και της επικάλυψης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οξειδωμένα συσσωματώματα που διασπείρονται στην επιφάνεια του ίχνους φθοράς και καλύπτουν τις δημιουργημένους κρατήρες. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται από την Εικόνα 8.20 και Εικόνα 8.22. Στην πρώτη παρατηρείται η εκτεταμένη επικάλυψη των κρατήρων από τα οξείδια, ενώ στη δεύτερη εντοπίζεται οξείδιο το οποίο έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση εξαιτίας του εφαρμοζόμενου φορτίου. Το κόκκινο βέλος δείχνει τη σχηματιζόμενη ρωγμή, στο σχηματιζόμενο ψαθυρό οξείδιο.



Εικόνα 8.20. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-10Co-4Cr



Εικόνα 8.21. Μορφολογία ίχνους φθοράς, conve WC-10Co-4Cr



Εικόνα 8.22. Μορφολογία ίχνους φθοράς, nano WC-10Co-4Cr και στοιχειακή ανάλυση των περιοχών (*) και (+)

Μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης στην λιγότερο φθαρμένη επιφάνεια του ίχνους (Εικόνα 8.22, περιοχές με το σύμβολο +) δεν εντόπισαν την ύπαρξη O₂. Συμπεραίνεται,, λοιπόν, πως δεν παρατηρείται γενικευμένη οξείδωση της επιφανείας των καρβιδίων. Έτσι δεν σχηματίζεται το προστατευτικό φιλμ (tribo-film).Το γεγονός αυτό οφείλεται, πιθανόν, στην χρήση λιπαντικού μέσου, το οποίο συμβάλλει στη μείωση εμφάνισης υψηλών θερμοκρασιών. Συνολικά, λοιπόν, ο μηχανισμός φθοράς περιλαμβάνει την αφαίρεση της συνδετικής φάσης, η οποία ακολουθείται από την απομάκρυνση της φάσης των καρβιδίων.

Κεφάλαιο 8

σχηματιζόμενους κρατήρες, καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο της συγκόλλησης σωματιδίων του υλικού της επικάλυψης και του υλικού του ανταγωνιστικού σώματος (adhesion wear).

Σε ανάλογες παρατηρήσεις ως προς το μηχανισμό, αλλά με μεγαλύτερα ίχνη φθοράς, κατέληξαν οι Jacobs et al. [114] μελετώντας HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεις. Διεξήγαγαν μετρήσεις φθοράς ως προς την τριβή ολίσθησης υπό φορτίο 49N, με γραμμική ταχύτητα 0.49 m/s και χωρίς λίπανση. Η διάμετρος του αποτυπώματος φθοράς κυμαινόταν μεταξύ 28 και 45 mm, με αποτέλεσμα η ταχύτητα περιστροφής να βρίσκεται μεταξύ 313 και 194 rpm,αντίστοιχα. Το ανταγωνιστικό υλικό ήταν Al₂O₃. Αναφέρουν σοβαρή φθορά της επιφάνειας, με επακόλουθη συσσώρευση των μεταφερόμενων θραυσμάτων στα σχηματιζόμενα κοιλώματα και στους πόρους.

Η παρόμοια συμπεριφορά που εμφανίζουν, οπτικά, οι δύο επικαλύψεις, συγκρίνοντας τις τροχιές φθοράς τους, αλλά και η πολύ καλή συμπεριφορά τους ως προς την τριβή ολίσθησης, επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα υπολογισμού του όγκου φθοράς (volume loss) και του ρυθμού φθοράς (wear rate). Στο **Σχήμα 8.2** και στο **Σχήμα 8.3** παρουσιάζεται η σύγκριση των δυο μεγεθών για τις παραγόμενες επικαλύψεις. Παρατηρείται πως ο όγκος φθοράς και ο ρυθμός φθοράς είναι ελαφρώς μικρότερος για τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη φθορά, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική, σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που εξηχθησαν από την παρατήρηση των εικόνων **8.16-8.22.** Οι σχηματιζόμενοι κρατήρες στην περίπτωση της συμβατικής επικάλυψης είναι μεγαλύτεροι σε εμβαδόν, **Εικόνα 8.21**, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται μεγαλύτερος όγκος υλικού μήτρας και καρβιδίων. Έτσι, λαμβάνονται ως αποτέλεσμα οι μεγαλύτερες τιμές για τα μεγέθη απώλειας όγκου και ρυθμού φθοράς.

Οι Kumari et al. [127] μελέτησαν ως προς την τριβή απόξεσης επικαλύψεις HVOF WC-10Co-4Cr, με διαφορετικό μέγεθος κόκκων των καρβιδίων WC. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν πως η εκλέπτυνση του μεγέθους των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μέσης ελεύθερης επιφανείας του συνδετικού υλικού. Όσο μικρότερη είναι αυτή η επιφάνεια, τόσο αυξάνει η αντίσταση σε φθορά απόξεσης, διότι ο μηχανισμός φθοράς κυριαρχείται από την απομάκρυνση του συνδετικού υλικού και ακολουθείται από αποκόλληση των κόκκων WC. Συνεπώς, και στην περίπτωση των επικαλύψεων HVOF WC-10Co-4Cr, της συγκεκριμένης μελέτης, η περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή και το εκλεπτυσμένο μέγεθος των καρβιδίων WC, συμβάλλουν στη μεγαλύτερη συνεκτικότητα

καρβιδίων και μήτρας, με αποτέλεσμα την ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη φθορά τριβής.

Επίσης, οι Bolleli et al. [91] μελετώντας επικαλύψεις HVOF WC-10Co-4Cr αναφέρουν πως καθώς βελτιώνεται η μικροσκληρότητα (Vickers microhardness 1N) των παραγόμενων επικαλύψεων, μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός φθοράς. Στην Παράγραφο 3.5, ΠΙΝΑΚΑΣ, 3.2 φαίνεται πως η nano WC-10Co-4Cr εμφανίζει υψηλότερη σκληρότητα, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική. Σύμφωνα, με τα παραπάνω εξηγείται η μικρή ανωτερότητα της νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης.



Σχήμα 8.2. Απώλεια όγκου υλικού για τη nano και conve HVOF WC-10Co-4Cr

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα μεγέθη που προκύπτουν από Σχήμα 8.2 και Σχήμα 8.3 είναι ιδιαίτερα μικρά, και για τις δυο επικαλύψεις, αποδεικνύοντας την εξαιρετική συμπεριφορά των επικαλύψεων, συνυπολογίζοντας τις ακραίες συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων. Οι Jacobs et al. [114] μελετώντας HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεις. Διεξήγαγαν μετρήσεις φθοράς ως προς την τριβή ολίσθησης υπό φορτίο 49N, με γραμμική ταχύτητα 0.49 m/s και χωρίς λίπανση. Η διάμετρος του αποτυπώματος

Κεφάλαιο 8

φθοράς κυμαινόταν μεταξύ 28 και 45 mm, με αποτέλεσμα η ταχύτητα περιστροφής να βρίσκεται μεταξύ 313 και 194 rpm, αντίστοιχα. Το ανταγωνιστικό υλικό ήταν Al₂O₃, ενώ διανύθηκαν 20.000 κύκλοι. Ο μέγιστος ρυθμός φθοράς που μετρήθηκε ήταν 0.71 \cdot 10⁻⁶ mm/cycle N και ο ελάχιστος 0.14 \cdot 10⁻⁶mm/cycle N, ανάλογα με τη διάμετρο που επιλέχθηκε. Επίσης, οι Bolleli et al. [91] διεξήγαγαν μετρήσεις τριβής ολίσθησης σε HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεις, υπό φορτίο 10N, με ταχύτητα ολίσθησης 0.2 m/s, για 5000 m, στους 21°C και ανταγωνιστικό υλικό WC-Co. Αναφέρουν ότι αυτές οι πολύ έντονες συνθήκες που επέλεξαν, ήταν αποτέλεσμα προκαταρκτικών μετρήσεων, έτσι ώστε να παραχθεί ένα ανιχνεύσιμο ίχνος φθορές στην επιφάνεια των παραγόμενων επικαλύψεων. Η επικάλυψη με τη καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει ρυθμό φθοράς 10⁻⁸ mm³/Nm.



Σχήμα 8.3. Ρυθμός φθοράς υλικού για τη nano και conve HVOF WC-10Co-4Cr

| | Nano WC-10Co-4Cr | Conve WC-10Co-4Cr |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Volume loss (m ³) | 3.10-11 | 3.37 · 10 ⁻¹¹ |
| Wear rate (m ³ /Nm) | $3.17 \cdot 10^{-17}$ | $3.59 \cdot 10^{-17}$ |
| Μ.Ο. Εμβαδού Ē (μm²) | 949 ± 239 | 1073 ± 246 |

Πίνακας 8.2

Ο όγκος απώλειας υλικού υπολογιζόταν με βάση τον τύπο (\mathbf{E}) $\mathbf{x}(\boldsymbol{\pi})\mathbf{x}(\mathbf{D})$ και ο συντελεστής φθοράς με βάση τον τύπο (\mathbf{E}) $\mathbf{x}(\boldsymbol{\pi})\mathbf{x}(\mathbf{D})/(\mathbf{S})\mathbf{x}(\mathbf{F})$, όπου (\mathbf{E}) ο μέσος όρος του εμβαδού του ίχνους φθοράς, (D) η διάμετρος του ίχνους φθοράς, (S) η συνολικά διανυθείσα απόσταση και (F) το ασκούμενο φορτίο

Συγκρίνοντας, τις παραπάνω τιμές, με τις αντίστοιχες, που προέκυψαν για τη νάνοκρυσταλλική και τη συμβατική HVOF WC-10Co-4Cr, παρατηρείται ομοιότητα, η οποία έχει ιδιαίτερη αξία, διότι οι επικαλύψεις της παρούσας μελέτης εκτίθηκαν σε πολύ πιο ακραίες συνθήκες (φορτίο 50N, 600000 κύκλοι ή 19000 m). Σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός φθοράς των προς μελέτη επικαλύψεων είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Οι τιμές που υπολογίσθηκαν για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη είναι χαμηλότερες των αντιπροσωπευτικών τιμών που αντιστοιχούν σε ένα πολύ ήπιο σύστημα φθοράς, αν συγκριθούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, συνυπολογίζοντας κεραμικές επικαλύψεις [89, 88, 236] ή bulk κεραμικά. Ειδικά για τα τελευταία, ήπια φθορά θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε ρυθμούς φθοράς μικρότερους από 10⁻⁶ mm³/Nm [237]. Συνεπώς, αποδεικνύεται η εξαιρετική συμπεριφορά των επικαλύψεων ως προς την τριβή ολίσθησης.

8.3. Ηλεκτρολυτική επιχρωμίωση ΕΗC

8.3.1. Αντίσταση σε φθορά χωρίς χρήση λιπαντικού μέσου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της αντίστασης σε τριβή ολίσθησης η περίπτωση της επικάλυψης EHC. Οι παράμετροι των πειραματικών μετρήσεων (φορτίο, διάμετρος αποτυπώματος, ταχύτητα ολίσθησης,) ήταν ακριβώς ίδιοι με τις παραμέτρους που εφαρμοστήκαν για τη νάνο-κρυσταλλική και τη συμβατική επικάλυψη WC-12Co, χωρίς τη χρήση λιπαντικού μέσου. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της μέτρησης, παρατηρούνταν έντονος ρυθμός φθοράς της επικάλυψης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα μετά την ολοκλήρωση των 10000 κύκλων να διακοπεί η μέτρηση, διότι ήταν φανερό πως μέχρι την ολοκλήρωση των 150000 κύκλων, η επικάλυψη θα είχε καταστραφεί ολοσχερώς και θα υπήρχε επαφή και φθορά του υποστρώματος.



Εικόνα 8.23. Μορφολογία ίχνους φθοράς, ΕΗC

Στην **Εικόνα 8.23** παρουσιάζεται η γενική κάτοψη του αποτυπώματος φθοράς. Τα βέλη προσδιορίζουν κατά προσέγγιση το μέγεθος του. Εύκολα διακρίνεται, ότι το πλάτος

του αποτυπώματος είναι αρκετά μεγαλύτερο, από αυτά που παρατηρηθήκαν για τις επικαλύψεις HVOF, Εικόνα 8.1, Εικόνα 8.2, Εικόνα 8.16, Εικόνα 8.17. Στην Εικόνα 8.24 και Εικόνα 8.25 παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς μετά την ολοκλήρωση των 10.000 κύκλων, σε υψηλότερη μεγέθυνση. Στην επιφάνεια του αποτυπώματος είναι διακριτά τα αποτελέσματα της τριβής ολίσθησης. Ο μηχανισμός που κυριαρχεί στη φθορά της επικάλυψης EHC φαίνεται να είναι η πλαστική παραμόρφωση της επικάλυψης [68], η οποία οδηγεί στάδια στην αποφλοίωση της [238]. Στην Εικόνα 8.26 διακρίνονται πολλαπλές περιοχές οι οποίες έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση. Ενδεικτικά, σημειώνονται ορισμένες κόκκινο βέλος. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται συνυπολογίζοντας το ότι η επικάλυψη EHC εμφανίζει μικρότερη σκληρότητα από την Al₂O₃ (HV≈ 20.6 GPa) [239] καθώς και την εξαιρετική πλαστικότητα τους. Στην Εικόνα 8.26 παρουσιάζεται σε υψηλότερη ανάλυση η περιοχή σε κόκκινο κύκλο της εικόνας 8.25. Αποτελεί χαρακτηριστική περιοχή η οποία αποφλοιώνεται κατά στρώματα. Τα βέλη υποδεικνύουν τα διαφορετική επίπεδα απόξεσης. Αυτά μπορεί να απομακρυνθούν συνολικά ή και σε στάδια.



Εικόνα 8.24. Μορφολογία ίχνους φθοράς, ΕΗC



Εικόνα 8.25. Μορφολογία ίχνους φθοράς, ΕΗC



Εικόνα 8.26. Μορφολογία ίχνους φθοράς, ΕΗC

Επιπλέον, μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης του αποτυπώματος δεν έδειξαν εκτεταμένο σχηματισμό επιφανειακού επιστρώματος. Απλά εντοπίστηκαν ορισμένες περιοχές όπου είχαν σχηματιστεί οξείδια. Τα οξείδια αυτά αποτελούνταν από πλαστικά παραμορφωμένη επιχρωμίωση, με ενσωματωμένα θραύσματα αλούμινας. Πιθανόν το αρχικά σχηματιζόμενο φιλμ να είναι αρκετά ψαθυρό και εξαιτίας των τάσεων να απομακρύνεται εν μέρει, με αποτέλεσμα να μην είναι ομοιογενές και να αδυνατεί να καλύψει όλη την επιφάνεια του ίχνους. Ανάλογη συμπεριφορά για την επικάλυψη EHC αναφέρουν και οι Bolelli et al. [68]. Στην Εικόνα 8.27 απεικονίζεται η μορφολογία σχηματισμένου επιστρώματος οξειδίου, καθώς και η στοιχειακή ανάλυση της περιοχής στο εσωτερικό του μαύρου τετραγώνου. Η περιοχή αυτή αποτελεί μεγέθυνση της περιοχής στο εσωτερικό του πρασίνου τετραγώνου από την Εικόνα 8.25.



Κεφάλαιο 8



Εικόνα 8.27. Μορφολογία οξειδίου και στοιχειακή ανάλυση της περιοχής στο εσωτερικό του μαύρου ορθογωνίου

Τα αποτελέσματα των εικόνων ενισχύονται από τη καμπύλη του συντελεστή τριβής για την επικάλυψη EHC, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.4 και από το συντελεστή φθοράς που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.5, Πίνακας 8.3.

Ο συντελεστής τριβής για την επικάλυψη EHC είναι υψηλότερος, συγκρινόμενος με τους συντελεστές των nano και conve HVOF WC-12Co επικαλύψεων, με αποτέλεσμα να υπολογίζεται στο Σχήμα 8.5 συντελεστής φθοράς για την EHC, ενώ για τις HVOF δεν κατέστει δυνατό να υπολογιστεί. Στην περίπτωση των nano και conve HVOF WC-10Co-4Cr επικαλύψεων που μετρήθηκε ο συντελεστής φθοράς, υπό υψηλότερο φορτίο και μεγαλύτερη συνολικά διανυθείσα απόσταση, με λίπανση, εξακολουθεί να είναι κατά 4 τάξεις μεγέθους μικρότερος. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και την επιλογή για την παύση της μέτρησης με την ολοκλήρωση των 10000 κύκλων. Συνολικά, αποδεικνύεται πως οι επικαλύψεις HVOF υπερέχουν σε κάθε περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης EHC.



Σχήμα 8.4. Σύγκριση συντελεστών τριβής nano, conve WC-12Co HVOF και EHC επικαλύψεων

| Πίνακας 8.3 | | |
|--------------------------------|------------------------|--|
| | EHC | |
| Wear rate (m ³ /Nm) | $7.354 \cdot 10^{-13}$ | |
| Μ.Ο. Εμβαδού Ē (μm²) | 93957 ± 18494 | |



Σχήμα 8.5. Συντελεστής φθοράς, ΕΗC επικάλυψη

Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις που εξήχθησαν από τις μετρήσεις φθοράς των νάνο-κρυσταλλικών και συμβατικών HVOF επικαλύψεων (WC-12Co και WC-10Co-4Cr) παρατηρείται πως οι νανοδομημένες επικαλύψεις υπερτερούν των συμβατικών ως προς την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης, υπό τις ίδιες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με την πιο συνεκτική και ομοιογενή μικροδομή των νάνο επικαλύψεων καθώς και με την υψηλότερη μικροσκληρότητά τους. Συγκρινόμενες με την επιχρωμίωση EHC και οι δυο επικαλύψεις υπερτερούν εντυπωσιακά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Κεφάλαιο 9

9. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική εργασία παράχθηκαν συμβατικές και νάνοκρυσταλλικές επικαλύψεις WC-12Co (%κ.β.) και WC-10Co-4Cr (%κ.β.), σε υπόστρωμα Al 7075, με την τεχνική θερμικού ψεκασμού HVOF. Οι παραγόμενες επικαλύψεις χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή και βασικές ιδιότητες επικαλύψεων, ενώ μελετήθηκε, η συμπεριφορά τους ως προς τη διάβρωση και η συμπεριφορά τους ως προς τη φθορά, μέσω της τριβής ολίσθησης. Ο όρος νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις αναφέρεται σε επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από νανοδομημένες πούδρες και όχι απαραίτητα σε πραγματικά νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις. Λόγω της τήξης κατά τον ψεκασμό πιο ορθός είναι όρος επικαλύψεις μεικτής νάνο-μίκρο δομής. Στη διεθνή βιβλιογραφία ο καταχρηστικός όρος νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις έχει επικρατήσει και γι αυτό χρησιμοποιείται και στη διατριβή αυτή. Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις των προηγούμενων κεφαλαίων, συμπεραίνεται ότι:

Πούδρα τροφοδοσίας WC-12Co

- Παράχθηκαν καλής ποιότητας επικαλύψεις, συμβατικές και νάνο-κρυσταλλικές.
 Συνολικά, εμφανίζουν χαμηλό πορώδες (<1%), συνεκτική δομή και υψηλή μικροσκληρότητα.
- Οι επικαλύψεις εμφανίζουν μηχανική και μεταλλουργική πρόσφυση με το υπόστρωμα Al 7075 T6.
- 3. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη παρουσιάζει πιο συνεκτική και ομοιόμορφη δομή από τη συμβατική. Τα σωματίδια των καρβιδίων είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα Co(W,C).
- 4. Εμφανίζει μικρότερο πορώδες και υψηλότερη μικροσκληρότητα, συγκρινόμενη με τη συμβατική, λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας της φάσης των καρβιδίων.
- 5. Οι δυο επικαλύψεις έχουν υποστεί απανθράκωση κατά τον ψεκασμό, με αποτέλεσμα τον εντοπισμό δευτερευουσών φάσεων, W₂C στη συμβατική επικάλυψη και W₂C και W στη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη.
- 6. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη έχει υποστεί υψηλότερο βαθμό απανθράκωσης, εξαιτίας του μικρότερου μεγέθους (μεγαλύτερη ενεργή ειδική επιφάνεια) των σωματιδίων της νανοδομημένης πούδρας.

Πούδρα τροφοδοσίας WC-10Co-4Cr

- Παράχθηκαν καλής ποιότητας επικαλύψεις, συμβατικές και νάνο-κρυσταλλικές.
 Συνολικά, εμφανίζουν χαμηλό πορώδες (<1%), συνεκτική δομή και υψηλή μικροσκληρότητα.
- Οι επικαλύψεις εμφανίζουν μηχανική και μεταλλουργική πρόσφυση με το υπόστρωμα Al 7075 T6
- 3. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη παρουσιάζει πιο συνεκτική και ομοιόμορφη δομή, σε σχέση με την αντίστοιχη συμβατική Τα καρβίδια είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα CoCr(W,C)
- 4. Η nano WC-10Co-4Cr επικάλυψη εμφανίζει πιο ανομοιογενή δομή συγκρινόμενη με τη nano WC-12Co επικάλυψη. Χαρακτηρίζεται από φυλλοειδή δομή (έντονα όρια μεταξύ διαδοχικών επιστρώσεων όπου εντοπίζονται οξείδια Cr και Al, τα οποία παράχθηκαν κατά τον ψεκασμό).
- 5. Η nano WC-10Co-4Cr επικάλυψη εμφανίζει το υψηλότερο πορώδες συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό τήξης των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό, εξαιτίας της συμπαγούς μορφολογίας αυτών.
- 6. Οι δυο επικαλύψεις έχουν υποστεί απανθράκωση κατά τον ψεκασμό. Η nano WC-10Co-4Cr δεν έχει υποστεί μεγαλύτερη απανθράκωση από την αντίστοιχη συμβατική (σε αντίθεση με τη nano WC-12Co), εξαιτίας της σχετικά κλειστής μορφολογίας της αρχικής πούδρας τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία των σωματιδίων.
- 7. Η nano WC-10Co-4Cr επικάλυψη παρουσιάζει υψηλότερη μικροσκληρότητα, συγκρινόμενη με τη συμβατική, λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας της φάσης των καρβιδίων.

Συμπεριφορά σε διάβρωση νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co

- Η επικάλυψη είναι επιδεκτική στην τοπικήδιάβρωση οπών σε διάλυμα 3.5% NaCl, RT
- Η επικάλυψη δεν είναι επιδεκτική στην τοπική διάβρωση οπών σε διάλυμα DHS, RT
- 3. Κατά την ανοδική πόλωση, και στους δυο ηλεκτρολύτες, η διάβρωση της επικάλυψης ξεκινά με την ενεργή διάλυση του Co, η οποία προωθειται από τον σχηματισμο μικρογαλβανικών κελιών μεταξύ μητρας και καρβιδίων.

Κεφάλαιο 9

- 4. Ακολουθεί ψευδοπαθητικοποίηση που οφείλεται στην ταυτόχρονη δράση ενεργών, παθητικών και ψευδοπαθητικών διεργασιών, όπου επικρατούν οι δυο τελευταίες (παθητικοποίηση WC και Co, περιορισμός διάχυσης Co⁺² από τον σκελετό του συστήματος WC).
- 5. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co εμφανίζει παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με την αντίστοιχη συμβατική επικάλυψη, αναφορικά με κρίσιμα ηλεκτροχημικά μεγέθη και μορφή καμπυλών πόλωσης, παραπέμποντας σε παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης.
- 6. Η ανωτερότητα της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co έγκειται, κυρίως, στο κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}), στην περίπτωση του διαλύματος 3.5% NaCl και στο μεγαλύτερο θετικό βρόγχο υστέρησης υποδεικνύοντας μεγαλύτερη αντίσταση στην τοπική διάβρωση, στην περίπτωση του διαλύματος DHS.
- 7. Η επικάλυψη ΕΗC εμφανίζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση, συγκρινόμενη με τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co, στους δυο ηλεκτρολύτες. Η ανωτερότητά της έγκειται, κυρίως, στο κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}). Σημειώνεται, όμως, πως η ΕΗC επικάλυψη είναι επιδεκτική στην τοπική διάβρωση και στα δυο διαλύματα (3.5% NaCl και DHS), ενώ η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co μόνο στο 3.5% NaCl.
- 8. Οι επικαλύψεις HVOF WC-12Co, nano και συμβατικές, εμφανίζουν καλή συμπεριφορά, μετά από την παραμονή τους για 45 ήμερες στο θάλαμο αλατονέφωσης. Στην επιφάνειά τους δεν είναι ορατά ίχνη τοπικής διάβρωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαίωσε ποτενσιοδυναμική πόλωση στο δοκίμιο της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co που υπέστη αλατονέφωση, το οποίο φυσικά έδειξε ελαφριά ηλεκτροχημική υποβάθμιση, σε σχέση με το ανέπαφο δοκίμιο.

Συμπςριφορά σε διάβρωση νάνο-κρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr

- Η επικάλυψη είναι επιδεκτική στην τοπική διάβρωση οπών σε διάλυμα 3.5% NaCl, RT.
- Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr δεν εμφανίζει ψευδοπαθητική συμπεριφορά, κυρίως λόγω υψηλής οξείδωσης του Cr κατά τον ψεκασμό.

- 3. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζει παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με την αντίστοιχη συμβατική επικάλυψη, υποδεικνύοντας παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης.
- 4. Η ανωτερότητα της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-10Co-4Cr, ως προς την αντίστοιχη συμβατική, έγκειται, κυρίως, στο κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}), παρόλο το υψηλότερο πορώδες της.
- 5. Η επικάλυψη ΕΗC εμφανίζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη γενική διάβρωση, συγκρινόμενη με τη νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr Η ανωτερότητα της έγκειται, κυρίως, στο κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}).
- 6. Η μεταλλική μήτρα CoCr, αλλά και τα καρβίδια WC οξειδώνονται.
- 7. Σχηματίζονται μίκρο-γαλβανικά κελιά μεταξύ της μήτρας και της φάσης των καρβιδίων, οδηγώντας σε ενεργή διάλυση της μήτρας. Το φαινόμενο αυτό εντοπίζεται κυρίως στις φυλλόμορφες ζώνες και στις περιοχές οξειδίων.
- 8. Μετά από 45 ημέρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης, η επιφάνεια της συμβατικής επικάλυψης εμφανίζει κόκκινα σημειακά ίχνη. Αντίθετα, η νάνοκρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr δεν εμφανίζει ίχνη διάβρωσης. Όμως, ποτενσιοδυναμική πόλωση στο δοκίμιο της nano WC-10Co-4Cr που υπέστει αλατονέφωση, υπέδειξε υποβάθμιση της επικάλυψης.
- 9. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζεται να μην υπερτερεί της νανοκρυσταλλικής επικάλυψης WC-12Co ως προς την αντίσταση σε διάβρωση, κυρίως λόγω μεγαλύτερου πορώδους και οξειδώσεων που υποβαθμίζουν οποιαδήποτε θετική επίδραση του Cr.
- 10. Φαίνεται ότι η παρουσία νάνο-δομής βελτιώνει ελαφρά μόνο τη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των θερμικών επικαλύψεων HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr, σε σχέση με τη μικροδομή. (Πιθανοί λόγοι: (1) αρκετό μέρος της μικροδομης παραμένει (2) η νάνο WC-12Co παρουσιάζει υψηλή απανθράκωση και άρα εμφανίζει περισσότερες φάσεις (3) η νάνο WC-10Co 4Cr έχει αυξημένο πορώδες και παρουσία πολλών οξειδίων.

<u>Αντίσταση σε φθορά τριβής ολίσθησης</u>

- Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-12Co εμφανίζει υψηλότερη αντίσταση στη τριβή ολίσθησης συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική επικάλυψη, υπό φορτίο 10 N, χωρίς χρήση λιπαντικού μέσου, αλλά και υπό φορτίο 50 N με χρήση λιπαντικού μέσου.
- 2. Η νάνο-κρυσταλλική επικάλυψη WC-10Co-4Cr εμφανίζει υψηλότερη αντίσταση στη τριβή ολίσθησης, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβατική επικάλυψη, υπό φορτίο 50 N, με χρήση λιπαντικού μέσου. Εμφανίζει μικρότερο ρυθμό φθοράς και μικρότερη απώλεια όγκου.
- **3.** Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην πιο συνεκτική δομή και στην καλύτερη κατανομή των καρβιδίων, για τις νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις.
- **4.** Οι επικαλύψεις HVOF WC-12Co και WC-10Co-4Cr υπερτερούν σημαντικά της EHC, ως προς την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης.

Περίληψη

Ο θερμικός ψεκασμός HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα τεχνική για την αντικατάσταση της ηλεκτρολυτικής επιχρωμίωσης (EHC). Συνίσταται σε υπερηχητική φλόγα υψηλής θερμοκρασίας (> 3000 °C), που προκαλείται από καύση υψηλής πίεσης (5-10 bar) αερίου ή υγρού καυσίμου με οξυγόνο. Έτσι παράγονται επικαλύψεις με συμπαγή δομή, λίγες εναπομείνασες τάσεις και μικρή οξείδωση.

Οι μεταλλο-κεραμικές επικαλύψεις WC-Co έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών, εξαιτίας των εξαιρετικών τριβολογικών ιδιοτήτων και της καλής αντίστασης σε διάβρωση. Οι νανο-επικαλύψεις αναμένεται να εμφανίζουν βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες, συγκρινόμενες με τις συμβατικές, εξαιτίας του μειωμένου μεγέθους των κόκκων. Στην περίπτωση των τριβολογικών ιδιοτήτων, οι HVOF νάνο WC-Co εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό φθοράς από τις αντίστοιχες συμβατικές, λόγω μεγαλύτερης αποσύνθεσης των νάνοκόνεων κατά τον ψεκασμό, που οδηγεί στη μείωση της ενεργής επιφάνειας των καρβιδίων και στο σχηματισμό ψαθυρής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όμως, οι νάνο- WC-Co εμφανίζουν καλύτερη αντίσταση σε φθορά λόγω ομοιογενούς μικροδομής και πολύ υψηλότερης μικροσκληρότητας.

Όσον αφορά τη διάβρωση των HVOF WC-Co επικαλύψεων, οι έρευνες επικεντρώνονται στις συμβατικές. Η συμπεριφορά τους είναι πολύπλοκη, εξαιτίας της μικροδομής τους (όρια στρωμάτων απόθεσης, όρια φάσεων, όρια splats, ανομοιόμορφη διάλυση καρβιδίων στη μεταλλική μήτρα, πορώδες και εγκλείσματα οξειδίων).

Στην παρούσα διδακτορική εργασία παράχθηκαν συμβατικές και νάνοκρυσταλλικές επικαλύψεις WC-12Co (%κ.β.) και WC-10Co-4Cr (%κ.β.), σε υπόστρωμα Al 7075 T6, με την τεχνική θερμικού ψεκασμού HVOF. Οι παραγόμενες επικαλύψεις χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή και βασικές ιδιότητες επικαλύψεων, ενώ μελετήθηκε η συμπεριφορά τους ως προς τη διάβρωση και η συμπεριφορά τους ως προς τη φθορά, μέσω της τριβής ολίσθησης.

Συνολικά, παράχθηκαν καλής ποιότητας επικαλύψεις, συμβατικές και νάνοκρυσταλλικές, οι οποίες εμφανίζουν χαμηλό πορώδες (<1%), συνεκτική δομή και υψηλή μικροσκληρότητα. Οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις παρουσιάζουν πιο συνεκτική και ομοιόμορφη δομή συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες συμβατικές. Τα σωματίδια των

Περίληψη

καρβιδίων είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα. Επίσης, όλες οι επικαλύψεις έχουν υποστεί απανθράκωση κατά τον ψεκασμό, με αποτέλεσμα τον εντοπισμό δευτερευουσών φάσεων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάβρωσης έδειξαν πως οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με τις αντίστοιχες συμβατικές επικαλύψεις, αναφορικά με κρίσιμα ηλεκτροχημικά μεγέθη και τη μορφή καμπυλών πόλωσης, παραπέμποντας σε παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης. Όσον αφορά τις μετρήσεις ως προς την αντίσταση σε τριβή ολίσθησης οι νάνο-κρυσταλλικές επικαλύψεις εμφανίζουν υψηλότερη αντίσταση συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες συμβατικές επικαλύψεις, για το σύνολο των συνθηκών διεξαγωγής των μετρήσεων.

Abstract

High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) thermal spraying constitutes one of the most efficient processes for coating deposition. The combination of high particle velocities (greater than 500 m/s) and low flame temperatures (lower than 3000 °C) lead to adherent coatings with lower porosity and higher wear resistance than other thermal spray processes.

Cermet coatings are often used on metals when high surface hardness and wear resistance are demanded. The most commonly applied HVOF cermet coatings are the WC-Co coatings, because of their excellent wear resistance. The carbide phase provides the hardmetal coating with high hardness and wear resistance, whereas the metal binder phase (Co, Ni, Co-Cr, etc.) provides the coating with toughness.

Nanostructured coatings are expected to exhibit improved surface properties in comparison to the conventional coatings, owing to their reduced grain size. Thus, WC-Co nano coatings present higher hardness and fracture toughness than the respective conventional coatings.

In many applications of cermet coatings, corrosive environments are involved. The HVOF cermet coatings exhibit complicated corrosion behaviour due to their complex microstructure that involves various corrosion cell inducers, such as interlayer boundaries, phase boundaries, splat interfaces, pores, oxide inclusions and non-uniform carbide dissolution into the metal matrix. Very few works have investigated the corrosion performance of cermet coatings made of nanostructured powders.

In the present effort conventional and nanocrystalline WC-12%Co and WC-10%Co-4%Cr coatings on Al 7075 T6 substrate were produced by HVOF thermal spray technique. The developed coatings were characterized as far as their macrostructure and the fundamental coating properties are concerned. The corrosion and the sliding wear behavior was also investigated.

The produced coatings (conventional and nanocrystalline) are of high quality, low porosity, solid microstructure and high microhardness. The nanocrystalline coatings show more solid and uniform microstructure compared to the corresponding conventional ones, with the carbide reinforcing particles being more uniformly distributed with in the metallic matrix.

Abstract

The corrosion test results showed that the nanocrystalline coatings appear similarly, to the corresponding conventional once, electrochemical behavior as far as the crucial electrochemical parameters and the shape of the polarization curves are concerned referring to similarly corrosion mechanism.

As far as the sliding wear resistance measurements are concerned the nanocrystalline coatings show higher resistance compared to the corresponding conventional once for the range of experimental conditions adopted in the present effort.

Παράρτημα Ι

Πίνακας 1: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη nano WC-12Co, δ. 3.5% NaCl, RT

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | M.O. |
|---|--------------|--------------------|
| E _(corr) (mV) | -525 | -579 ± 53 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -656 ± 85 - |
| E _{cp} (mV) | -55 | -35 ± 11 |
| E _b (mV) | 590 | 646 ± 44 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.007 | 0.006 ± 0.005 |
| Διάβρωση οπών | NAI | 100% των μετρήσεων |

Πίνακας 2: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη συμβατική WC-12Co, δ. 3.5% NaCl, RT

| Μεγέθη | conve WC-12Co | M.O. |
|---|---------------|--------------------|
| E _(corr) (mV) | -509 | -554 ± 74 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -662 | 650 ± 87 |
| E _{cp} (mV) | 12 | |
| E _b (mV) | 376 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.01 | 0.016 ± 0.011 |
| Διάβρωση οπών | NAI | 100% των μετρήσεων |

Πίνακας 3: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη nano WC-12Co, δ.DHS, RT

| Μεγέθη | Nano WC-12Co | M.O. |
|---|--------------|-------------------|
| E _(corr) (mV) | -402 | -479 ± 82 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -315 | -543 ±178 |
| E _{cp} (mV) | 86 | -74 ± 18 |
| E _b (mV) | 600 | -765 ± 21 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.011 | 0.005 ± 0.004 |
| Διάβρωση οπών | OXI | ΟΧΙ το 70% των |
| | | πειραμάτων |

| Μεγέθη | conve WC-12Co | M.O. |
|---|---------------|-------------------|
| E _(corr) (mV) | -392 | -443 ± 51 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -356 | -529 ± 177 |
| E _{cp} (mV) | 110 | -62 ± 34 |
| E _b (mV) | 750 | -665 ± 84 |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.013 | 0.006 ± 0.004 |
| Διάβρωση οπών | OXI | ΟΧΙ το 50% των |
| | | πειραμάτων |

Πίνακας 4: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη συμβατική WC-12Co, δ.DHS, RT

Πίνακας 5: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη nano WC-10Co-4Cr, δ. 3.5% NaCl, RT

| Μεγέθη | Nano WC-10Co-4Cr | M.O. |
|---|------------------|-----------------|
| E _(corr) (mV) | -598 | -580 ± 75 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -753 | -754 ± 45 |
| E _{cp} (mV) | | |
| E _b (mV) | -357 | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.006 | 0.02 ± 0.03 |
| Διάβρωση οπών | NAI | ΝΑΙ 100% των |
| | | πειραμάτων |

Πίνακας 6: Μέσος όρος μεγεθών καμπυλών πόλωσης για τη συμβατική WC-10Co-4Cr, δ. 3.5% NaCl, RT

| Μεγέθη | conve WC-10Co-4Cr | M.O. |
|---|-------------------|------------------|
| E _(corr) (mV) | -569 | -576 ± 10 |
| E _{(corr)rev} (mV) | -803 | -785 ± 25 |
| E _{cp} (mV) | | |
| E _b (mV) | | |
| i _{corr} (mA/cm ²) | 0.016 | 0.02 ± 0.014 |
| Διάβρωση οπών | NAI | ΝΑΙ 100% των |
| | | πειραμάτων |

Παράρτημα ΙΙ

Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνάρτηση με το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος Logi=f(V). Από τις καμπύλες αυτές εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα τόσο για τον μηχανισμό διαβρώσεως, όσο και για την κινητική της. Μέσω μιας συσκευή (γαλβανοστάτης) μεταβάλλεται ελεγχόμενα η πυκνότητα του ρεύματος με αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού και απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα. Στο σχήμα .Π. 1 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.1. Τυπικό διάγραμμα πόλωσης

Περιγράφονται τα σημαντικότερα σημεία που παρατηρούνται σε μια τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης:

Α. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E° 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.

ΑΒ(ευθεία). Ενεργός περιοχή. Σε αυτή την περιοχή κυριαρχεί η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση:

$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Ecp. Το δυναμικό στο σημείο αυτό ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης Δυναμικά υψηλότερα του δυναμικού παθητικοποίησης οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος.

Ecp (ευθεία) Περιοχή που παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του δυναμικού.

C(Ep). 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(Ebr). Στο σημείο D το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η αύξηση ορίζεται ως δυναμικό αποκοπής ή breakaway potential.

Ε. 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 III

Στο Παράρτημα ΙΙΙ παρουσιάζονται τα φάσματα των σκονών καθαρών οξειδίων, που πραγματοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και τα διαγράμματα Pourbaix των στοιχείων Co, W και Cr.











Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Co-H2O, 25° C




ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. B. Kear, R. Sadangi, M. Jain, R. Yao, Z. Kalman, G. Skandan and W. Mayo, *Thermal sprayed nanostructured WC/Co hardcoatings*, Journal of Thermal Spray Technology 9 (2000), no. 3, 399-406.
- 2. R. W. Siegel, *Synthesis and properties of nanophase materials*, Materials Science and Engineering: A 168 (1993), no. 2, 189-197.
- **3.** S. C. Tjong and H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, Materials Science and Engineering R: Reports 45 (2004), no. 1-2.
- 4. J. He and J. M. Schoenung, *A review on nanostructured WC-Co coatings*, Surface and Coatings Technology 157 (2002), no. 1, 72-79.
- **5.** R. Lima and B. Marple, *Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review*, Journal of Thermal Spray Technology 16 (2007), no. 1, 40-63.
- 6. H. Gleiter, *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*, Nanostructured Materials 6 (1995), no. 1-4, 3-14.
- 7. ---, *Nanocrystalline materials*, Progress in Materials Science 33 (1989), no. 4, 223-315.
- 8. R. J. K. Wood, *Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010), no. 1, 82-94.
- **9.** J. He and J. M. Schoenung, *Nanostructured coatings*, Materials Science and Engineering A 336 (2002), no. 1-2, 274-319.
- **10.** J. Browing, vol. USpatent 4416421, 1983.
- **11.** J. Stokes and L. Looney, *HVOF system definition to maximise the thickness of formed components*, Surface and Coatings Technology 148 (2001), no. 1, 18-24.
- 12. Y. Ishikawa, J. Kawakita, S. Kuroda, S. Osawa, T. Itsukaichi, Y. Sakamoto and M. Takaya, *Evaluation of corrosion and wear resistance of hard cermet coatings sprayed by using an improved HVOF process*, Journal of Thermal Spray Technology 14 (2005), no. 3, 384-390.
- **13.** J. A. Picas, A. Forn and G. Matthôus, *HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves*, Wear 261 (2006), no. 5-6, 477-484.
- 14. 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.
- **15.** J. A. Hearley, J. A. Little and A. J. Sturgeon, *The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel nial intermetallic coatings*, Surface and Coatings Technology 123 (2000), no. 2-3, 210-218.
- **16.** E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, N. F. Ak Azem, I. Ozdemir and A. Turk, *Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOFf sprayed WCbased cermet coatings for a roller cylinder*, Surface and Coatings Technology 200 (2006), no. 14-15, 4320-4328.
- 17. L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, R. Dicks and E. Lugscheider, *Influence of spray* parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr, Wear 257 (2004), no. 1-2, 41-46.

- **18.** V. A. D. Souza and A. Neville, *Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr)*, Materials Science and Engineering: A 352 (2003), no. 1-2, 202-211.
- **19.** 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.
- **20.** A. K. Maiti, N. Mukhopadhyay and R. Raman, *Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance*, Surface and Coatings Technology 201 (2007), no. 18, 7781-7788.
- **21.** J. K. N. Murthy and B. Venkataraman, *Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and Cr3C2-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes*, Surface and Coatings Technology 200 (2006), no. 8, 2642-2652.
- **22.** A. Ibrahim and C. C. Berndt, *Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating*, Materials Science and Engineering: A 456 (2007), no. 1-2, 114-119.
- **23.** A. Wank, B. Wielage, H. Pokhmurska, E. Friesen and G. Reisel, *Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions*, Surface and Coatings Technology 201 (2006), no. 5, 1975-1980.
- 24. D. W. Wheeler and R. J. K. Wood, *Erosion of hard surface coatings for use in offshore gate valves*, Wear 258 (2005), no. 1-4, 526-536.
- **25.** G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi and T. Manfredini, *Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement*, Corrosion Science 48 (2006), no. 11, 3375-3397.
- 26. C. J. Villalobos-Gutiurez, G. E. Gedler-Chacon, J. G. La Barbera-Sosa, A. Pipeiro, M. H. Staia, J. Lesage, D. Chicot, G. Mesmacque and E. S. Puchi-Cabrera, *Fatigue* and corrosion fatigue behavior of an AA6063-T6 aluminum alloy coated with a WC-10Co-4Cr alloy deposited by HVOF thermal spraying, Surface and Coatings Technology 202 (2008), no. 18, 4572-4577.
- 27. H. Mindivan, *Wear behavior of plasma and HVOF sprayed WC-12Co* + 6% *etfe coatings on AA2024-T6 aluminum alloy*, Surface and Coatings Technology 204 (2010), no. 12-13, 1870-1874.
- **28.** A. Savarimuthu, H. Taber, I. Megat, J. Shadley, E. Rybicki, W. Cornell, W. Emery, D. Somerville and J. Nuse, *Sliding wear behavior of tungsten carbide thermal spray coatings for replacement of chromium electroplate in aircraft applications*, Journal of Thermal Spray Technology 10 (2001), no. 3, 502-510.
- **29.** C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials*, International Materials Reviews 40 (1995), no. 2, 41-64.
- **30.** J. He, M. Ice, E. Lavernia and S. Dallek, *Synthesis of nanostructured WC-12 %Co coating using mechanical milling and high velocity oxygen fuel thermal spraying*, Metallurgical and Materials Transactions A 31 (2000), no. 2, 541-553.
- **31.** B. H. Kear and L. E. McCandlish, *Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials*, Nanostructured Materials 3 (1993), no. 1-6, 19-30.
- **32.** D. Basset, P. Matteazzi and F. Miani, *Measuring the impact velocities of balls in high energy mills*, Materials Science and Engineering A 174 (1994), no. 1, 71-74.
- **33.** D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCartney, *Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings*, Wear 225-229 (1999), no. Part 2, 789-798.

- **34.** B. R. Marple, J. Voyer, J. F. Bisson and C. Moreau, *Thermal spraying of nanostructured cermet coatings*, Journal of Materials Processing Technology 117 (2001), no. 3, 418-423.
- **35.** J. Nerz, B. Kushner and A. Rotolico, *Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 1 (1992), no. 2, 147-152.
- **36.** A. Karimi, C. Verdon and G. Barbezat, *Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC---CoCcr) coatings*, Surface and Coatings Technology 57 (1993), no. 1, 81-89.
- **37.** H. de Villiers Lovelock, *Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature*, Journal of Thermal Spray Technology 7 (1998), no. 3, 357-373.
- **38.** Z. Ban and L. Shaw, *Characterization of thermal sprayed nanostructured wc-co coatings derived from nanocrystalline wc-18wt.%Co powders*, Journal of Thermal Spray Technology 12 (2003), no. 1, 112-119.
- **39.** D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCartney, *Microstructural evolution in thermally sprayed wc-co coatings: Comparison between nanocomposite and conventional starting powders*, Acta Materialia 48 (2000), no. 7, 1593-1604.
- **40.** J. M. Guilemany, S. Dosta and J. R. Miguel, *The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders*, Surface and Coatings Technology 201 (2006), no. 3-4, 1180-1190.
- **41.** P. H. Shipway, D. G. McCartney and T. Sudaprasert, *Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings*, Wear 259 (2005), no. 7-12, 820-827.
- **42.** P. Arato, L. Bartha, R. Porat, S. Berger and A. Rosen, *Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals*, Nanostructured Materials 10 (1998), no. 2, 245-255.
- **43.** J. He, E. Lavernia, Y. Liu, Y. Qiao and T. Fischer, *Near-nanostructured WC-18 % Co coatings with low amounts of non-wc carbide phase: Part i. Synthesis and characterization*, Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002), no. 1, 145-157.
- **44.** J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, ASM International , p. 169, Materials Park, OH, USA, 2004.
- **45.** G. Bolelli, L. Lusvarghi and R. Giovanardi, *A comparison between the corrosion resistances of some hvof-sprayed metal alloy coatings*, Surface and Coatings Technology 202 (2008), no. 19, 4793-4809.
- **46.** C. Godoy, M. M. Lima, M. M. R. Castro and J. C. Avelar-Batista, *Structural changes in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co coatings for improved corrosion resistance*, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004), 1-6.
- **47.** C. Verdon, A. Karimi and J. L. Martin, *A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures*, Materials Science and Engineering A 246 (1998), no. 1-2, 11-24.
- **48.** I. Grimberg, K. Soifer, B. Bouaifi, U. Draugelates and B. Z. Weiss, *Tungsten* carbide coatings deposited by high-velocity oxy-fuel spraying on a metallized polymeric substrate, Surface and Coatings Technology 90 (1997), no. 1-2, 82-90.
- **49.** J. M. Guilemany, J. Nutting, J. R. Miguel and Z. Dong, *Microstructure characterization of wc-ni coatings obtained by HVOF thermal spraying*, Scripta Metallurgica et Materiala 33 (1995), no. 1, 55-61.

- **50.** J. Perry, T. Hodgkiess and A. Neville, *A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co hvof thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM)*, Journal of Thermal Spray Technology 11 (2002), no. 4, 536-541.
- **51.** A. A. Ashary and R. C. Tucker Jr, *Corrosion characteristics of several thermal spray cermet-coating/alloy systems*, Surface and Coatings Technology 49 (1991), no. 1-3, 78-82.
- **52.** A. Collazo, X. R. Novoa and C. Purez, *Corrosion behaviour of cermet coatings in artificial seawater*, Electrochimica Acta 44 (1999), no. 24, 4289-4296.
- **53.** A. K. Basak, P. Matteazzi, M. Vardavoulias and J. P. Celis, *Corrosion-wear behaviour of thermal sprayed nanostructured FeCu/WC-Co coatings*, Wear 261 (2006), no. 9, 1042-1050.
- **54.** ASTM, *B117-97*.
- 55. P. H. Suegama, C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, J. Fernández, J. Delgado and J. M. Guilemany, *Electrochemical behaviour of thermally sprayed cr<sub>3</sub>c<sub>2</sub>-nicr coatings in 0.5 m h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> media*, Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002), no. 11, 1287-1295.
- **56.** Part, P. L. Cabot, J. FernΓ[^]ndez and J. M. Guilemany, "Electrochemical corrosion of cermet coatings in artificial marine water," *Materials Science Forum*, vol. 289-292, 1998, pp. 667-678.
- **57.** G. C. Saha, T. I. Khan and G. A. Zhang, *Erosion-corrosion resistance of microcrystalline and near-nanocrystalline wc-17co high velocity oxy-fuel thermal spray coatings*, Corrosion Science 53 (2011), no. 6, 2106-2114.
- **58.** J. M. Perry, A. Neville, V. A. Wilson and T. Hodgkiess, *Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr hvof coating in static and liquid-solid impingement saline environments*, Surface and Coatings Technology 137 (2001), no. 1, 43-51.
- **59.** G. Saha and T. Khan, *The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline WC-17Co high velocity oxy-fuel sprayed coatings on steel substrate*, Metallurgical and Materials Transactions A 41 (2010), no. 11, 3000-3009.
- **60.** D. Toma, W. Brandl and G. Marginean, *Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings*, Surface and Coatings Technology 138 (2001), no. 2-3, 149-158.
- **61.** A. Dwars, W. Kochanowski, B. Schramm and F. Sehr, *Application of thermally sprayed coatings of the type WC/CoCr in reverse osmosis processes for seawater desalination*, Materials and Corrosion 59 (2008), no. 11, 870-877.
- **62.** H. J. C. Voorwald, R. C. Souza, W. L. Pigatin and M. O. H. Cioffi, *Evaluation of WC-17Co and WC-10co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength ofAISIi 4340 steel*, Surface and Coatings Technology 190 (2005), no. 2-3, 155-164.
- **63.** A. Neville and T. Hodgkiess, *Corrosion behaviour and microstructure of two thermal spray coatings*, Surface Engineering 12 (1996), no. 4, 303-312.
- **64.** L. Fedrizzi, L. Valentinelli, S. Rossi and S. Segna, *Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings*, Corrosion Science 49 (2007), no. 7, 2781-2799.
- **65.** J. M. Guilemany, J. Fernαndez, J. Delgado, A. V. Benedetti and F. Climent, *Effects* of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr3C2-NiCr coatings, Surface and Coatings Technology 153 (2002), no. 2-3, 107-113.

- 66. M. M. Lima, C. Godoy, P. J. Modenesi, J. C. Avelar-Batista, A. Davison and A. Matthews, *Coating fracture toughness determined by vickers indentation: An important parameter in cavitation erosion resistance of WC-Co thermally sprayed coatings*, Surface and Coatings Technology 177-178 (2004), 489-496.
- 67. M. M. Lima, C. Godoy, J. C. Avelar-Batista and P. J. Modenesi, *Toughness evaluation of HVOF WC-Co coatings using non-linear regression analysis*, Materials Science and Engineering A 357 (2003), no. 1-2, 337-345.
- **68.** G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi and S. Riccς, *Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings*, Surface and Coatings Technology 200 (2006), no. 9, 2995-3009.
- **69.** C. Monticelli, A. Frignani and F. Zucchi, *Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution*, Corrosion Science 46 (2004), no. 5, 1225-1237.
- **70.** M. Magnani, P. c. H. Suegama, A. A. C. Recco, J. M. Guilemany, C. l. S. Fugivara and A. V. Benedetti, *WC-CoCr coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel* (*hvof*) flame on AA7050 aluminum alloy: Electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution, Materials Research 10 (2007), 377-385.
- 71. M. Magnani, P. H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C. S. Fugivara, J. M. Guilemany and A. V. Benedetti, *Influence of hvof parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7*, Surface and Coatings Technology 202 (2008), no. 19, 4746-4757.
- 72. A. M. Human and H. E. Exner, *Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals*, Materials Science and Engineering: A 209 (1996), no. 1-2, 180-191.
- **73.** A. M. Human, B. Roebuck and H. E. Exner, *Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid*, Materials Science and Engineering A 241 (1998), no. 1-2, 202-210.
- 74. A. r. Trueman, D. P. Schweinsberg and G. a. Hope, *A study of the effect of cobalt additions on the corrosion of tungsten carbide*[+45 degree rule]carbon steel metal matrixcomposites, Corrosion Science 41 (1999), no. 7, 1377-1389.
- **75.** E. J. Wentzel and C. Allen, *The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 15 (1997), no. 1-3, 81-87.
- **76.** V. Souza and A. Neville, *Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments*, Journal of Thermal Spray Technology 15 (2006), no. 1, 106-117.
- 77. H. Scholl, B. Hofman and A. Rauscher, *Anodic polarization of cemented carbides* of the type [(WC,M): M = Fe, Ni or Co] in sulphuric acid solution, Electrochimica Acta 37 (1992), no. 3, 447-452.
- **78.** W. J. Tomlinson and C. R. Linzell, *Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders*, Journal of Materials Science 23 (1988), no. 3, 914-918.
- **79.** Takeda, Mutsumi, Morihiro, Naoki, Ebara, Ryuichiro, Harada, Yoshio, W. Rongguang, Kido and Mitsuo, *Corrosion behavior of thermally sprayed WC coating in Na*₂SO₄ aqueous solution, vol. 43, Japan Institute of Metals, Sendai, JAPON, 2002.
- **80.** H. D. Z. B. Yin, D.L. Li, J.M. Chen, F.Y. Yan, *Microsliding wear behaviour of hvof sprayed conventional and nanostructured WC 12Co coatings at elevated temperatures*, Surface Engineering 26 (2010), 469-477.

- **81.** J. M. D. Guilemany, S.; Nin, J.; Miguel, J.R., *Study of the properties of WC-Co nanostructured coatings sprayed by high-velocity oxyfuel*, Journal of Thermal Spray Technology 14 (2005), 405-413.
- **82.** A. Dent, S. DePalo and S. Sampath, *Examination of the wear properties of HVOF sprayed nanostructured and conventional WC-Co cermets with different binder phase contents*, Journal of Thermal Spray Technology 11 (2002), no. 4, 551-558.
- **83.** S. Usmani, S. Sampath, D. L. Houck and D. Lee, *Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-Co coatings*, Tribology Transactions 40 (1997), no. 3, 470 478.
- **84.** P. Suresh Babu, B. Basu and G. Sundararajan, *Abrasive wear behavior of detonation sprayed WC-12Co coatings: Influence of decarburization and abrasive characteristics*, Wear 268 (2010), no. 11-12, 1387-1399.
- **85.** Y. Liu, Y. Qiao, T. Fischer, J. He and E. Lavernia, *Near-nanostructured WC-18 pct Co coatings with low amounts of non-WC carbide phase: Part ii. Hardness and resistance to sliding and abrasive wear*, Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002), no. 1, 159-164.
- **86.** G. G. Q. Chen H., Tu M. J., Liou, *Structure and wear behaviour of nanostructured and ultrafine HVOF spraying WC-17Co coatings*, Surface Engineering 25 (2009), 502-506.
- **87.** Y. Qiao, T. E. Fischer and A. Dent, *The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal- sprayed WC-Co coatings with very fine structures*, Surface and Coatings Technology 172 (2003), no. 1, 24-41.
- **88.** Q. Yang, T. Senda and A. Hirose, *Sliding wear behavior of WC-12% Co coatings at elevated temperatures*, Surface and Coatings Technology 200 (2006), no. 14-15, 4208-4212.
- **89.** Q. Yang, T. Senda and A. Ohmori, *Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings*, Wear 254 (2003), no. 1-2, 23-34.
- **90.** Y. Qiao, Y. Liu and T. Fischer, *Sliding and abrasive wear resistance of thermalsprayed WC-Co coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 10 (2001), no. 1, 118-125.
- **91.** G. Bolelli, L. Lusvarghi and M. Barletta, *Hvof-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties*, Wear 267 (2009), no. 5-8, 944-953.
- **92.** M. Barletta, G. Bolelli, B. Bonferroni and L. Lusvarghi, *Wear and corrosion behavior of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloys*, Journal of Thermal Spray Technology 19 (2009), no. 1, 358-367.
- **93.** A. Lekatou, E. Regoutas and A. E. Karantzalis, *Corrosion behaviour of cermetbased coatings with a bond coat in 0.5 M H2SO4*, Corrosion Science 50 (2008), no. 12, 3389-3400.
- **94.** E. A. Starke and J. T. Staley, *Application of modern aluminum alloys to aircraft*, Progress in Aerospace Sciences 32 (1996), no. 2-3, 131-172.
- **95.** R. L. Twite and G. P. Bierwagen, *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*, Progress in Organic Coatings 33 (1998), no. 2, 91-100.
- **96.** J. A. Picas, A. Forn, R. Rilla and E. Martvn, *Hvof thermal sprayed coatings on aluminium alloys and aluminium matrix composites*, Surface and Coatings Technology 200 (2005), no. 1-4, 1178-1181.

- **97.** M. Wenzelburger, M. Escribano and R. Gadow, *Modeling of thermally sprayed coatings on light metal substrates: layer growth and residual stress formation*, Surface and Coatings Technology 180-181 (2004), 429-435.
- **98.** 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.
- **99.** 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.
- 100. W. A. Gonzαlez-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.
- **101.** L. Pawlowski, *The science and enginnering of thermal spray coatings*, John Wiley & Sons, 1995.
- **102.** M. Parco, L. Zhao, J. Zwick, K. Bobzin and E. Lugscheider, *Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys*, Surface and Coatings Technology 201 (2006), no. 6, 3269-3274.
- 103. ASTM, G5-94 (reapproved 1999).
- **104.** ---, vol. G 61-86, G 61-86 Reapproved 1998.
- **105.** ---, G71-81 (reapproved 1998).
- **106.** M. G. Fontana, *Corrosion engineering*, McGraw-Hill International Editions, Third Edition 1988.
- **107.** G. Meng, Y. Li and F. Wang, *The corrosion behavior of Fe-10Cr nanocrystalline coating*, Electrochimica Acta 51 (2006), no. 20, 4277-4284.
- **108.** D. Battocchi, A. M. Simues, D. E. Tallman and G. P. Bierwagen, *Comparison OF testing solutions on the protection of Al-alloys using a Mg-rich primer*, Corrosion Science 48 (2006), no. 8, 2226-2240.
- **109.** G. Bierwagen, R. Brown, D. Battocchi and S. Hayes, *Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment*, Progress in Organic Coatings 67 (2010), no. 2, 195-208.
- **110.** ---, Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment, Progress in Organic Coatings 68 (2010), no. 1-2, 48-61.
- 111. D. E. Tallman, K. L. Levine, C. Siripirom, V. G. Gelling, G. P. Bierwagen and S. G. Croll, *Nanocomposite of polypyrrole and alumina nanoparticles as a coating filler for the corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3*, Applied Surface Science 254 (2008), no. 17, 5452-5459.
- **112.** G. P. D. G. a. C. M. B. Bozzini, *Electrochemical behaviour of alloy Co W0.013 C0.001 in acidic sulphate solutions*, Corrosion Engineering, Science and Technology 40 (2005), no. 2, 149-157.
- **113.** M. Stern and A. L. Geary, *Electrochemical polarization*, Journal of The Electrochemical Society 104 (1957), no. 1, 56-63.
- **114.** L. Jacobs, M. Hyland and M. De Bonte, *Study of the influence of microstructural properties on the sliding-wear behavior of HVOF and HVAF sprayed WC-cermet coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 8 (1999), no. 1, 125-132.
- **115.** B. H. Kear and G. Skandan, *Thermal spray processing of nanoscale materials : Davos, switzerland, august 4-8, 1997*, Nanostructured Materials 8 (1997), no. 6, 765-769.

- **116.** J. K. N. Murthy, D. S. Rao and B. Venkataraman, *Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by hvof and detonation gun spray processes*, Wear 249 (2001), no. 7, 592-600.
- **117.** S.-H. Zhang, T.-Y. Cho, J.-H. Yoon, W. Fang, K.-O. Song, M.-X. Li, Y.-K. Joo and C. G. Lee, *Characterization of microstructure and surface properties of hybrid coatings of WC-CoCr prepared by laser heat treatment and high velocity oxygen fuel spraying*, Materials Characterization 59 (2008), no. 10, 1412-1418.
- **118.** H. Chen, G. Gou, M. Tu and Y. Liu, *Research on the friction and wear behavior at elevated temperature of plasma-sprayed nanostructured WC-Co coatings*, Journal of Materials Engineering and Performance 19 (2010), no. 1, 1-6.
- **119.** B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- **120.** Q. Wang, Z. H. Chen and Z. X. Ding, *Performance of abrasive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF*, Tribology International 42 (2009), no. 7, 1046-1051.
- **121.** G. Skandan, R. Yao, B. H. Kear, Y. Qiao, L. Liu and T. E. Fischer, *Multimodal powders: A new class of feedstock material for thermal spraying of hard coatings*, Scripta Materialia 44 (2001), no. 8-9, 1699-1702.
- **122.** X.-Q. Zhao, H.-D. Zhou and J.-M. Chen, *Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12%Co coatings on stainless steel*, Materials Science and Engineering: A 431 (2006), no. 1-2, 290-297.
- J. Guilemany, J. de Paco, J. Miguel and J. Nutting, *Characterization of the* w<sub>2</sub>c phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC + 12 pct Co powder, Metallurgical and Materials Transactions A 30 (1999), no. 8, 1913-1921.
- 124. E. Sánchez, E. Bannier, M. Salvador, V. Bonache, J. García, J. Morgiel and J. Grzonka, *Microstructure and wear behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed WC-Co coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 19 (2010), no. 5, 964-974.
- **125.** V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, *Dynamic processes during high velocity oxyfuel spraying*, International Materials Reviews 41 (1996), no. 1, 13-32.
- **126.** L. Jacobs, M. Hyland and M. De Bonte, *Comparative study of wc-cermet coatings sprayed via the HVOF and the HVAF process*, Journal of Thermal Spray Technology 7 (1998), no. 2, 213-218.
- 127. K. Kumari, K. Anand, M. Bellacci and M. Giannozzi, *Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings*, Wear 268 (2010), no. 11-12, 1309-1319.
- **128.** G. Marginean and D. Utu, *Microstructure refinement and alloying of WC-CoCr coatings by electron beam treatment*, Surface and Coatings Technology 205 (2010), no. 7, 1985-1989.
- **129.** P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda and K. Shinoda, *Effects of carbide size and co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings*, Surface and Coatings Technology 202 (2007), no. 3, 509-521.
- **130.** S. Zhang, D. Sun, Y. Fu and H. Du, *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review*, Surface and Coatings Technology 167 (2003), no. 2-3, 113-119.
- **131.** B. M. S. Bouaricha, International Thermal Spray Conference3-87155-792-7, 2004, p.^pp.

- **132.** H. Luo, D. Goberman, L. Shaw and M. Gell, *Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al2O3-13wt.%TiO2 coatings*, Materials Science and Engineering A 346 (2003), no. 1-2, 237-245.
- **133.** A. P. Newbery and P. S. Grant, *Oxidation during electric arc spray forming of steel*, Journal of Materials Processing Technology 178 (2006), no. 1-3, 259-269.
- **134.** M. Li and P. D. Christofides, *Multi-scale modeling and analysis of an industrial Hvof thermal spray process*, Chemical Engineering Science 60 (2005), no. 13, 3649-3669.
- **135.** M. Li, D. Shi and P. D. Christofides, *Modeling and control of hvof thermal spray processing of Wc-Co coatings*, Powder Technology 156 (2005), no. 2-3, 177-194.
- **136.** A. Ghabchi, T. Varis, E. Turunen, T. Suhonen, X. Liu and S. P. Hannula, *Behavior* of *Hvof Wc-10co4cr coatings with different carbide size in fine and coarse particle abrasion*, Journal of Thermal Spray Technology 19 (2009), no. 1, 368-377.
- **137.** S. Hochstrasser, Y. Mueller, C. Latkoczy, S. Virtanen and P. Schmutz, *Analytical characterization of the corrosion mechanisms of Wc-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy*, Corrosion Science 49 (2007), no. 4, 2002-2020.
- **138.** S. Sutthiruangwong and G. Mori, *Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 21 (2003), no. 3-4, 135-145.
- **139.** B. Schnyder, C. Stossel-Sittig, R. Kotz, S. Hochstrasser-Kurz, S. Virtanen, C. Jaeggi, N. Eichenberger and H. Siegenthaler, *Investigation of the electrochemical behaviour of Wc-Co hardmetal with electrochemical and surface analytical methods*, Surface Science 566-568 (2004), no. Part 2, 1240-1245.
- **140.** A. M. Human and H. E. Exner, *The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of Wc based cemented carbides*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 15 (1997), no. 1-3, 65-71.
- **141.** G. Bereket and A. Yurt, *The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075*, Corrosion Science 43 (2001), no. 6, 1179-1195.
- **142.** L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L. Hu and J. Zhang, *Electrochemical* corrosion behavior of nanocrystalline co coatings explained by higher grain boundary density, Electrochimica Acta 52 (2007), no. 13, 4342-4350.
- **143.** S. H. Kim, K. T. Aust, U. Erb, F. Gonzalez and G. Palumbo, *A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt*, Scripta Materialia 48 (2003), no. 9, 1379-1384.
- 144. H. Jung and A. Alfantazi, *An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co-P alloy in 0.1 M H2so4 solution*, Electrochimica Acta 51 (2006), no. 8-9, 1806-1814.
- 145. H. A. Johansen, J. G. B. Adams and P. Van Rysselberghe, *Anodic oxidation of aluminum, chromium, hafnium, niobium, tantalum, titanium, vanadium, and zirconium at very low current densities*, Journal of The Electrochemical Society 104 (1957), no. 6, 339-346.
- 146. A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. B. Jiang, H. F. Xu, T. C. Lowe and Y. T. Zhu, *Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti*, Scripta Materialia 51 (2004), no. 3, 225-229.
- 147. J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima and T. Kodama, *Development of dense corrosion resistant coatings by an improved Hvof spraying process*, Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003), no. 4, 281-289.

- **148.** F. Mansfeld and J. C. S. Fernandes, *Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride*, Corrosion Science 34 (1993), no. 12, 2105-2108.
- **149.** M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrodeposition of aluminum-chromium alloys from Alcl3-bpc melt and its corrosion and high temperature oxidation behaviors*, Electrochimica Acta 42 (1997), no. 15, 2347-2354.
- **150.** E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K. J. Kurzydlowski and P. Schmutz, *Passivation of al-cr-fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1m H2so4 and 1m Naoh solutions*, Corrosion Science In Press, Accepted Manuscript (2011).
- **151.** W. Lu, Y. Wu, J. Zhang, S. Hong, J. Zhang and G. Li, *Microstructure and corrosion resistance of plasma sprayed Fe-based alloy coating as an alternative to hard chromium*, Journal of Thermal Spray Technology (2010), 1-8.
- **152.** F. J. J. Kellner, H. Hildebrand and S. Virtanen, *Effect of Wc grain size on the corrosion behavior of Wc-Co based hardmetals in alkaline solutions*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 27 (2009), no. 4, 806-812.
- **153.** R. Vidal and A. C. West, *High-rate dissolution of copper in cupric-sulfate electrolytes*, Electrochimica Acta 41 (1996), no. 15, 2417-2424.
- **154.** Y. Miyata, T. Handa and H. Takazawa, *An analysis of current fluctuations during passive film breakdown and repassivation in stainless alloys*, Corrosion Science 31 (1990), 465-470.
- **155.** F. Mansfeld and J. V. Kenkel, *Galvanic corrosion of A1 alloys -- ii. Effect of solution composition*, Corrosion Science 15 (1975), no. 3, 183-198.
- **156.** Z. Szklarska-Smialowska, *Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys*, Corrosion Science 33 (1992), no. 8, 1193-1202.
- **157.** C. Monticelli, A. Balbo and F. Zucchi, *Corrosion and tribocorrosion behaviour of cermet and cermet/nanoscale multilayer crn/nbn coatings*, Surface and Coatings Technology 204 (2010), no. 9-10, 1452-1460.
- **158.** W. S. Williams, *Electrical properties of hard materials*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 17 (1999), no. 1-3, 21-26.
- **159.** G. S. Upadhyaya, *Materials science of cemented carbides -- an overview*, Materials & Design 22 (2001), no. 6, 483-489.
- **160.** C. A. Melendres and S. Xu, *In situ laser Raman spectroscopic study of anodic corrosion films on nickel and cobalt*, Journal of The Electrochemical Society 131 (1984), no. 10, 2239-2243.
- **161.** J. Nan, Y. Yang and Z. Lin, *Raman spectroscopic study on the surface oxide layer of Ab5-type metal hydride electrodes*, Electrochimica Acta 46 (2001), no. 12, 1767-1772.
- **162.** C.-W. Tang, C.-B. Wang and S.-H. Chien, *Characterization of cobalt oxides studied by Ft-Ir, Raman, Tpr and Tg-Ms*, Thermochimica Acta 473 (2008), no. 1-2, 68-73.
- **163.** V. G. Hadjiev and et al., *The Raman spectra of Co 3 O 4*, Journal of Physics C: Solid State Physics 21 (1988), no. 7, L199.
- **164.** H.-C. Liu and S.-K. Yen, *Characterization of electrolytic Co3o4 thin films as anodes for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources 166 (2007), no. 2, 478-484.
- **165.** C. Bittencourt and et al., *The role of oxygen partial pressure and annealing temperature on the formation of* W = O *bonds in thin Wo 3 films*, Semiconductor Science and Technology 17 (2002), no. 6, 522.

- **166.** Y. Karuppanan Senthil and Kijung, *Growth and characterization of stoichiometric tungsten oxide nanorods by thermal evaporation and subsequent annealing*, Nanotechnology 18 (2007), no. 39, 395604.
- **167.** Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori and K. Matsuhiro, *Characterization of evaporated amorphous WO3 films by Raman and FTIR spectroscopies*, Applied Surface Science 33-34 (1988), 804-811.
- **168.** E. Salje, *Lattice dynamics of WO3*, Acta Crystallographica Section A 31 (1975), no. 3, 360-363.
- **169.** I. Shiyanovskaya, H. Ratajczak, J. Baran and M. Marchewka, *Fourier transform Raman study of electrochromic crystalline hydrate films WO3*·1/3(H2O), Journal of Molecular Structure 348 (1995), 99-102.
- **170.** T. Kubo and Y. Nishikitani, *Deposition temperature dependence of optical gap and coloration efficiency spectrum in electrochromic tungsten oxide films*, Journal of The Electrochemical Society 145 (1998), no. 5, 1729-1734.
- 171. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo and I. E. Wachs, *Combined Raman and IR study of Mo-V2O5/Al2O3(MO= MoO3, WO3, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 92 (1996), no. 17, 3259-3265.
- **172.** J. Tyczkowski, R. Kapica and J. Lojewska, *Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 515 (2007), no. 16, 6590-6595.
- **173.** D. Gallant, M. PΓ©zolet and S. p. Simard, *Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media*, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006), no. 13, 6871-6880.
- **174.** L. J. Oblonsky and T. M. Devine, *A surface enhanced Raman spectroscopic study* of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel, Corrosion Science 37 (1995), no. 1, 17-41.
- **175.** J. C. Tsang, J. E. Demuth, P. N. Sanda and J. R. Kirtley, *Enhanced Raman scattering from carbon layers on silver*, Chemical Physics Letters 76 (1980), no. 1, 54-57.
- **176.** G. R. Anderson, *The raman spectra of carbon dioxide in liquid water and waterd2*, The Journal of Physical Chemistry 81 (1977), no. 3, 273-276.
- 177. B. Orel, U. O. Krašovec, N. Grošelj, M. Kosec, G. Dražič and R. Reisfeld, Gasochromic behavior of sol-gel derived pd doped peroxopolytungstic acid (w-pta) nano-composite films, Journal of Sol-Gel Science and Technology 14 (1999), no. 3, 291-308.
- **178.** G. Bierwagen, R. Brown, D. Battocchi and S. Hayes, *Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment*, Progress in Organic Coatings 67, no. 2, 195-208.
- **179.** L. Prchlik and S. Sampath, *Effect of the microstructure of thermally sprayed coatings on friction and wear response under lubricated and dry sliding conditions*, Wear 262 (2007), no. 1-2, 11-23.
- **180.** H. Jung and A. Alfantazi, *Corrosion properties of electrodeposited cobalt in sulfate solutions containing chloride ions*, Electrochimica Acta 55 (2010), no. 3, 865-869.
- 181. Y. Y. Chen, L. B. Chou and H. C. Shih, *Effect of solution pH on the electrochemical polarization and stress corrosion cracking of alloy 690 in 5 M NaCl at room temperature*, Materials Science and Engineering A 396 (2005), no. 1-2, 129-137.

- **182.** B. Bozzini, G. P. De Gaudenzi, A. Fanigliulo and C. Mele, *Anodic behaviour of WC-Co type hardmetal*, Materials and Corrosion 54 (2003), no. 5, 295-303.
- **183.** B. Bozzini, G. P. De Gaudenzi and C. Mele, *An in-situ FT-IR investigation of the anodic behaviour of WC-Co hardmetal*, Materials and Corrosion 54 (2003), no. 9, 694-696.
- **184.** M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mδkelδ, T. Saario and G. Sundholm, *The mechanism of transpassive dissolution of Ni-Cr alloys in sulphate solutions*, Electrochimica Acta 45 (2000), no. 17, 2791-2802.
- **185.** R. M. Carranza and M. G. Alvarez, *The effect of temperature on the passive film properties and pitting behaviour of a Fe---Cr---Ni alloy*, Corrosion Science 38 (1996), no. 6, 909-925.
- **186.** A. Neville, An assessment of galvanic effects in thermal sprayed coating system, a united forum for science and technology advances, ASM Inter., Warrendale, USA, 1997.
- **187.** A. Aledresse and A. Alfantazi, *A study on the corrosion behavior of nanostructured electrodeposited cobalt*, Journal of Materials Science 39 (2004), no. 4, 1523-1526.
- **188.** W. Li and D. Y. Li, *Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces*, Applied Surface Science 240 (2005), no. 1-4, 388-395.
- **189.** A. U. Malik, P. C. Mayan Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Andijani and S. Ahmed, *The influence of ph and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316l steel in aqueous solutions*, Corrosion Science 33 (1992), no. 11, 1809-1827.
- **190.** J. W. Schultze, M. M. Lohrengel and D. Ross, *Nucleation and growth of anodic oxide films*, Electrochimica Acta 28 (1983), no. 7, 973-984.
- **191.** A. R. Trueman, *Determining the probability of stable pit initiation on aluminium alloys using potentiostatic electrochemical measurements*, Corrosion Science 47 (2005), no. 9, 2240-2256.
- **192.** L. Reclaru, R. Lerf, P. Y. Eschler, A. Blatter and J. M. Meyer, *Pitting, crevice and galvanic corrosion of rex stainless-steel/cocr orthopedic implant material*, Biomaterials 23 (2002), no. 16, 3479-3485.
- **193.** A. Warren, A. Nylund and I. Olefjord, *Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 14 (1996), no. 5-6, 345-353.
- **194.** T. Ohtsuka, J. Guo and N. Sato, *Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions*, Journal of The Electrochemical Society 133 (1986), no. 12, 2473-2476.
- **195.** A. D. Paola, F. D. Quarto and C. Sunseri, *Anodic oxide films on tungsten--i. The influence of anodizing parameters on charging curves and film composition*, Corrosion Science 20 (1980), no. 8-9, 1067-1078.
- **196.** E. McCafferty and E. McCafferty, "Passivity," *Introduction to corrosion science*, Springer New York, 2010, pp. 209-262.
- **197.** J. S. Kim, W. H. A. Peelen, K. Hemmes and R. C. Makkus, *Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels*, Corrosion Science 44 (2002), no. 4, 635-655.
- **198.** L. Zhao and E. Lugscheider, *Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings*, Surface and Coatings Technology 162 (2003), no. 1, 6-10.
- **199.** G. Saha and T. Khan, *The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline WC-17Co high velocity oxy-fuel sprayed*

coatings on steel substrate, Metallurgical and Materials Transactions A 41, no. 11, 3000-3009.

- **200.** A. Rahman, V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra and R. Ambardar, *Evaluation of high temperature oxidation behaviour of nanostructured Cr/Co–Al coatings*, Oxidation of Metals 74 (2010), no. 5, 341-358.
- **201.** S. Geng, F. Wang and S. Zhang, *High temperature oxidation behavior of a sputtered pure Ni nanocrystalline coating at 700-900* °*c*, Surface and Coatings Technology 167 (2003), no. 2-3, 212-216.
- **202.** D. Zois, A. Lekatou and M. Vardavoulias, *Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings*, Journal of Alloys and Compounds 504 (2010), no. Supplement 1, S283-S287.
- **203.** S. Guessasma, O. Elkedim, P. Nardin, R. Hamzaoui and T. Grosdidier, *Monte carlo simulation of uniform corrosion process under potentiostatic conditions*, Corrosion Science 49 (2007), no. 7, 2880-2904.
- **204.** D. Geana, A. A. el Miligy and W. J. Lorenz, *Galvanostatic and potentiostatic measurements on iron dissolution in the range between active and passive state*, Corrosion Science 14 (1974), no. 11-12, 657-663.
- **205.** T. S. T. Rogne, J. Berget, *Effect of composition and corrosion properties of the metallic matrix on the erosion-corrosion behavior of HVOF sprayed WC-coatings*, Corrosion Engineering, Science and Technology 98/paper No. 495 (1998).
- **206.** W.-M. Zhao, Y. Wang, L.-X. Dong, K.-Y. Wu and J. Xue, *Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF*, Surface and Coatings Technology 190 (2005), no. 2-3, 293-298.
- **207.** L. Gil, M. Prato and M. Staia, *Effect of post-heat treatment on the corrosion resistance of NiWCrBSi HVOF coatings in chloride solution*, Journal of Thermal Spray Technology 11 (2002), no. 1, 95-99.
- **208.** W.-M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K.-Y. Wu and J. Xue, *Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF*, Surface and Coatings Technology 183 (2004), no. 1, 118-125.
- **209.** J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima and T. Kodama, *Corrosion resistance of HVOF sprayed HastelloyC nickel base alloy in seawater*, Corrosion Science 45 (2003), no. 12, 2819-2835.
- **210.** D. Zhang, S. J. Harris and D. G. McCartney, *Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed inconel 625 coatings*, Materials Science and Engineering: A 344 (2003), no. 1-2, 45-56.
- **211.** M. P. Planche, B. Normand, H. Liao, G. Rannou and C. Coddet, *Influence of HVOF* spraying parameters on in-flight characteristics of Inconel 718 particles and correlation with the electrochemical behaviour of the coating, Surface and Coatings Technology 157 (2002), no. 2-3, 247-256.
- **212.** V. A. de Souza and A. Neville, *Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion-corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings*, Wear 255 (2003), no. 1-6, 146-156.
- **213.** V. A. D. Souza and A. Neville, *Corrosion and synergy in a WCCoCr HVOF thermal spray coating--understanding their role in erosion-corrosion degradation*, Wear 259 (2005), no. 1-6, 171-180.
- **214.** A. Lekatou, D. Zois and D. Grimanelis, *Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment*, Thin Solid Films 516 (2008), no. 16, 5700-5705.

- **215.** K. M. Andersson and L. Bergstrφm, *Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 18 (2000), no. 2-3, 121-129.
- **216.** A. Kuzmin, R. Kalendarev, A. Kursitis and J. Purans, *Confocal spectromicroscopy of amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films*, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007), no. 18-21, 1840-1843.
- **217.** A. Kuzmin and J. Purans, *X-ray absorption spectroscopy study of local structural changes in a-WO3 under colouration*, Journal of Physics: Condensed Matter 5 (1993), no. 15, 2333-2340.
- **218.** A. Baserga, V. Russo, F. Di Fonzo, A. Bailini, D. Cattaneo, C. S. Casari, A. Li Bassi and C. E. Bottani, *Nanostructured tungsten oxide with controlled properties: Synthesis and raman characterization*, Thin Solid Films 515 (2007), no. 16 SPEC. ISS., 6465-6469.
- **219.** H. Mohrbacher, B. Blanpain, J. P. Celts and J. R. Roos, *Raman spectroscopy on defective wear debris generated by contact vibrations*, Journal of Materials Science Letters 14 (1995), no. 4, 279-281.
- **220.** R. S. Lillard, G. S. Kanner and D. P. Butt, *The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions*, Journal of the Electrochemical Society 145 (1998), no. 8, 2718-2725.
- **221.** M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz, *Infrared and raman study of WO3 tungsten trioxides and WO3, xH2O tungsten trioxide tydrates,* Journal of Solid State Chemistry 67 (1987), no. 2, 235-247.
- **222.** P. M. Natishan, S. H. Lawrence, R. L. Foster, J. Lewis and B. D. Sartwell, *Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium*, Surface and Coatings Technology 130 (2000), no. 2-3, 218-223.
- **223.** M. P. Nascimento, R. C. Souza, I. M. Miguel, W. L. Pigatin and H. J. C. Voorwald, *Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on aisi 4340 high strength steel*, Surface and Coatings Technology 138 (2001), no. 2-3, 113-124.
- 224. K. Jia and T. E. Fischer, *Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides*, Wear 200 (1996), no. 1-2, 206-214.
- **225.** ---, *Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides*, Wear 203-204 (1997), 310-318.
- **226.** Y.-c. Zhu, K. Yukimura, C.-x. Ding and P.-y. Zhang, *Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying*, Thin Solid Films 388 (2001), no. 1-2, 277-282.
- **227.** H. Chen, X. Zhou and C. Ding, *Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003), no. 9, 1449-1455.
- **228.** J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaino and F. Climent, *Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying*, Surface and Coatings Technology 140 (2001), no. 2, 141-146.
- **229.** V. Fervel, B. Normand, H. Liao, C. Coddet, E. Bκche and R. Berjoan, *Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings*, Surface and Coatings Technology 111 (1999), no. 2-3, 255-262.
- **230.** S. O. Yilmaz, *Wear behavior of gas tungsten ARC deposited FeCrC, FeCrSi, and WCo coatings on AISI 1018 steel*, Surface and Coatings Technology 194 (2005), no. 2-3, 175-183.

- **231.** P. H. Shipway, D. G. McCartney and T. Sudaprasert, *Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings*, Wear 259, no. 7-12, 820-827.
- **232.** A. J. S. M.D.F. Harvey, F.J. Blunt, S.B. Dunkerton,, *Investigation into the relationship between fuel gas selection, wear performance and microstructure of HVOF sprayed WC–Co coatings*, , Thermal Spraying: Current Status and Future Trends, ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1995, 471-476
- **233.** S. F. Wayne, Baldoni,Buljan, *Abrasion and erosion of WC-Co with controlled microstructures* Tribology Transactions 33 (1990), no. 4, 611-617.
- **234.** J. Larsen-Basse and E. T. Koyanagi, *Abrasion of WC-Co alloys by quartz*, J Lubr Technol Trans ASME 101 (1979), no. 2, 208-211.
- **235.** V. Stoica, R. Ahmed, M. Golshan and S. Tobe, *Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed thermal spray ceramet coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 13 (2004), no. 1, 93-107.
- **236.** H. Du, C. Sun, W. Hua, T. Wang, J. Gong, X. Jiang and S. W. Lee, *Structure, mechanical and sliding wear properties of WC-Co/MoS2-Ni coatings by detonation gun spray*, Materials Science and Engineering: A 445-446 (2007), 122-134.
- **237.** K. Kato and K. Adachi, *Wear of advanced ceramics*, Wear 253 (2002), no. 11-12, 1097-1104.
- **238.** T. Sahraoui, S. Guessasma and N. E. Fenineche, *Friction moment prediction of HVOF coatings and electroplated hard chromium*, Materials Letters 62 (2008), no. 3, 473-477.
- **239.** W. D. Callister, *Materials science and engineering*, 2004.