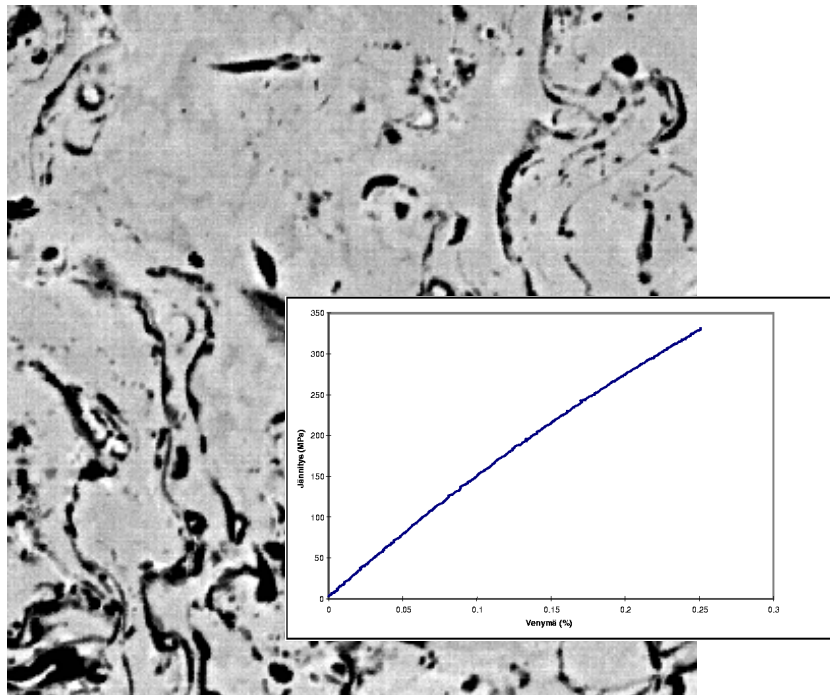


Kari Korpiola & Tommi Varis

Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet E , ν ja σ



Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet E , ν ja σ

Kari Korpiola ja Tommi Varis

VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-5632-1 (nid.)
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5633-X (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 2000

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Valmistustekniikka, Materiaali- ja konepajatekniikka, Metallimiehenkuja 2 - 4, PL 1703, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 463 118

VTT Tillverkningssteknik, Material- och verkstadsteknik, Metallmansgränden 2 - 4, PB 1703, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 463 118

VTT Manufacturing Technology, Materials and Manufacturing Technology,
Metallimiehenkuja 2 - 4, P.O.Box 1703, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 463 118

Toimitus Maini Manninen

Libella Painopalvelu Oy, Espoo 2000

Korpiola, Kari & Varis, Tommi. Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet E, v ja σ . Espoo 2000. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2012. 39 s.

Avainsanat thermally sprayed coatings, mechanical properties, surface finishing, surface treatment, ceramic coatings, residual stresses, modelling, adhesion, plasma sprayed coatings, microstructure

Tiivistelmä

Projektin tavoitteena oli määrittää termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia. Näiden ominaisuuksien tunteminen on tarpeellista pinnoitteissa esiintyvien jäännösjännitysten ja pinnoitteiden mekaanisen kestävyuden selvittämiseksi. Lisäksi materiaaliominaisuuksien tunteminen on tärkeää suunnittelun kannalta, kun tarkastellaan pinnoitteen soveltuvuutta ja käyttäytymistä osana yhdistelmärakennetta.

Projektin aikana määritettiin HVOF-ruiskutettujen NiCr(80/20)-, WC-Co6%Cr8%- ja Al_2O_3 -pinnoitteiden kimmomoduuli ja murtolujuus. Plasmaruiskutetuista pinnoitteista määritettiin kimmomoduuli ja murtolujuus $Al_2O_3+TiO_2$ - ja Cr_2O_3 -pinnoitteille. Lisäksi määritettiin NiCr(80/20)-pinnoitteen Poissonin vakio. Pinnoitteiden murtolujuuden ja kimmomoduulin havaittiin olevan 10 - 75 % vastaavien bulk-materiaalien arvoista, mikä johtuu oletettavasti pinnoitteiden epätäydellisestä pisaroiden välisestä kiinnittymisestä ja huokoisuudesta.

Pinnoitteisiin syntyvää jäännösjännitystilaa tarkasteltiin Tsuin ja Clynen esittämän analyttisen mallin sekä XRD-mittausten avulla. Analyttisen mallin ja XRD-mittausten välillä ei havaittu vastaavuutta. Kokeissa havaittiin myös, että pinnoitteisiin tuotu ulkoinen jännitys ei merkittävästi muuta pisaroiden sisäistä mikrojännitystilaa. Tarkastelun perusteella pinnoitteiden käyttäytymistä yhdistelmärakenteissa säätelevät pisaroiden väliset kontaktialueet eli makroskooppinen kimmomoduuli, kun taas pisaroiden sisäistä jännitystilaa kuvataan paremmin, kun käytetään bulk-materiaalin kimmomoduulia.

Alkusanat

Projektin tarkoituksena oli kehittää työkalu monimateriaaliliitoksiin syntyvien jäännösjännitysten mallintamiseksi. Osana projektia oli määrittää termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden materiaalivakioita, joita voidaan käyttää mallinnuksen lähtötietoina. Tässä julkaisussa käsitellään pinnoitusosiota.

Projekti toteutettiin VTT Valmistustekniikassa 1.1.1997 - 31.12.1999. Projektipäällikkönä toimi 1.1.1997 - 30.9.1997 tutkija Arto Kiiski ja hänen jälkeensä tutkija Antero Jokinen. Pinnoitusosion käytännön toteutuksesta vastasivat tutkijat Kari Korpiola ja Tommi Varis.

Projektin rahoittajina toimivat Tekes, Rauma Materials Technology, Valmet Oyj Mas-sankäsittely, Valmet Oyj Service, Fortum Power Heat ja VTT Valmistustekniikka. Stresstech Oy osallistui projektiin työsuorituksilla. Projektin johtoryhmään kuuluivat Markku Kemppainen (Fortum Power and Heat), Jari Liimatainen (Rauma Materials Technology), Lasse Suominen (Stresstech Oy), Marko Raitaniemi (Valmet Oy Hiomot) Juha Wahlroos (Valmet Oy Service), Sisko Sipilä (Tekes), Pentti Eklund (VTT Valmistustekniikka) Simo-Pekka Hannula (VTT Valmistustekniikka), Antero Jokinen (sihteeri, VTT Valmistustekniikka).

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Alkusanat.....	4
1. Johdanto.....	7
2. Kirjallisuustutkimus.....	8
2.1 Pinnoitteen rakenteesta.....	8
2.2 Pinnoitteeseen syntyvä jännitystila.....	10
2.2.1 Sammutusjännitykset.....	10
2.2.2 Erilaisten lämpölaajenemiskertoimien aiheuttamat jännitykset.....	12
2.2.3 “Shot peening” -efekti.....	14
2.2.4 Kokonaisjännitys.....	15
2.3 Jäännösjännitysten mallintaminen ja mittaaminen.....	15
2.3.1 Tsuin ja Clynen analyttinen malli.....	15
2.3.2 Jäännösjännitysten määrittämiseen käytettävät menetelmät.....	17
3. Kokeellinen osuus.....	19
3.1 Testattavat pinnoitteet ja valmistus.....	19
3.2 Mekaanisten ominaisuuksien määrittämiseksi käytetyt menetelmät.....	21
3.2.1 Vetokokeet.....	21
3.2.2 Taivutuskokeet.....	23
3.3 Veto- ja taivutuskokeiden tulokset ja tulosten tarkastelu.....	24
3.4 Jännitystilojen mittaustulokset ja tulosten tarkastelu.....	28
3.4.1 Pinnoitteista mitatut jännitystilat.....	29
3.4.2 Ulkoisen jännityksen lisäämisen vaikutus pinnoitteesta XRD- menetelmällä mitattuun mikrojännitystilaan.....	31
3.4.3 Analyttisen mallin ja XRD-mittauksien vastaavuus.....	32
4. Johtopäätökset.....	35
4.1 Materiaaliominaisuudet.....	35
4.2 Testausmenetelmien soveltuvuus pinnoitteiden testaamiselle.....	36
4.3 Pinnoitteessa esiintyvät jännitystilat.....	36
Lähdeluettelo.....	38

1. Johdanto

Termisesti ruiskutettuihin pinnoitteisiin syntyy valmistusprosessin aikana merkittäviä jäännösjännityksiä, joiden tunteminen on tärkeää pinnoitteiden valmistusprosessin optimoimiseksi, sopivien materiaaliparien (substraatti/pinnoite) valitsemiseksi ja pinnoitteiden käytön aikaisen kestävyuden arvioimiseksi. Pinnoitemateriaalien elastisten ominaisuuksien tunteminen on välttämätöntä jäännösjännityksien määrittämiseksi. Elastisten ominaisuuksien tunteminen on myös välttämätöntä suunniteltaessa rakenteita, joissa pinnoitemateriaalilla ja pohjamateriaalilla on erilaiset kimmomoduulit, jotta tiedetään minkälaisia jännitystiloja pinnoitteissa vallitsee kuormituksen aikana.

Projektin tavoitteena on määrittää termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia kuten lämpölaajenemiskerroin, kimmomoduli, murtolujuus ja Poissonin vakio. Materiaaliparametrien määrittämiseksi pyritään projektin kuluessa luomaan menetelmäkokonaisuus, jolla pinnoitteiden materiaaliparametreja voidaan standardin omaisesti määrittää. Mekaaniset ominaisuudet määritetään HVOF- tai plasmaruiskutetuille pinnoitteille. HVOF-menetelmällä (JetKote ja menetelmä X) ruiskutettavista pinnoitteista tutkitaan NiCr (80/20), WC-Co6%Cr8%, Al_2O_3 ja plasmaruiskutetusta pinnoitteista $Al_2O_3+TiO_2$ ja Cr_2O_3 . Projektin aikana selvitetään myös jäännösjännitysten laskentaa. Projektin tavoitteet on esitetty Taulukossa 1.

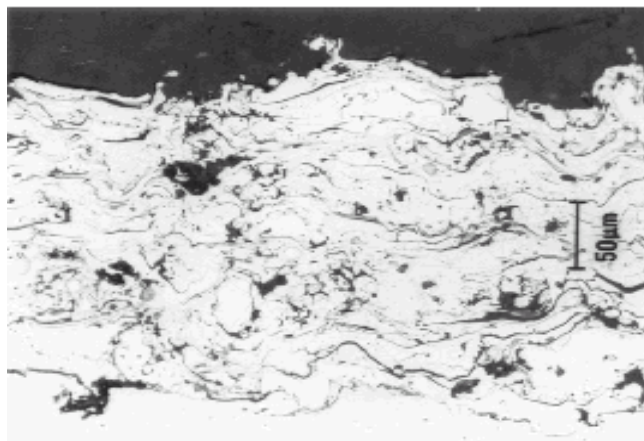
Taulukko 1. Projektin tavoitteet.

1. Määrittää termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden: <ul style="list-style-type: none">• NiCr• WC- 6Co8Cr• Cr_3C_2-NiCr• $Al_2O_3 + TiO_2$• Cr_2O_3 mekaanisia (E,v ja σ) ja fysikaalisia (α) ominaisuuksia
2. Luoda menetelmäkokonaisuus materiaaliparametrien (E,v ja σ) rutiininomaiselle määrittämiseksi eri testausmentelmillä.
3. Tarkastella pinnoitteen jännitystilan määrittämisen mahdollisuutta.

2. Kirjallisuustutkimus

2.1 Pinnoitteen rakenteesta

Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden rakenne poikkeaa valmistusprosessin luonteesta johtuen merkittävästi muilla menetelmillä valmistetuista vastaavan koostumuksen omaavista materiaaleista (Kuva 1). Valmistusprosessissa syntyvän rakenteen uskotaan vaikuttavan oleellisesti pinnoitteen käyttäytymiseen jännityksen alaisena. Termisesti ruiskutettujen pinnoitteiden erityispiirteitä ovat lamellimainen rakenne, huokoisuus ja metallisilla pinnoitteilla hapettuminen. Pinnoitteen mekaaniset ominaisuudet määräytyvät sen mukaan, miten voimakas on lamellien välinen kiinnittyminen toisiinsa eli lamellien välinen koheesio, mutta niihin vaikuttavat myös partikkelien välillä esiintyvät huokokset ja oksidit sekä sulamattomien partikkelien määrä rakenteessa [1]. Lamellien välinen kiinnittyminen ei ole termisesti ruiskutetuilla pinnoitteilla täydellistä, minkä oletetaan alentavan kimmomoduulia ja murtolujuutta. Esimerkiksi Al_2O_3 -pinnoitteille on esitetty kiinnittymisasteen olevan vain 24 - 36 % kokonaispinta-alasta [2, 3]. Metallisille pinnoitteille, kuten NiCr, taas on tyypillistä oksidikerrokset lamellien välissä, mikä pienentää lamellien välistä kiinnittymispinta-alaa. Osaltaan lamellien kiinnittymispinta-alaa pienentää myös lamellien välissä oleva karkea huokoisuus, joka syntyy kun ruiskutetut pisarat eivät pysty täyttämään pinnan epätasaisuuksia [4]. Termisesti ruiskutetuille pinnoitteille julkaisuista löydettyjä kimmomoduuli ja murtolujuusarvoja on esitetty seuraavan sivun taulukossa (Taulukko 2), josta huomataan pinnoitteiden kimmomoduulin ja murtolujuuden olevan huomattavasti pienempi kuin vastaavien bulk-materiaalien.



Kuva 1. Plasmaruiskutetun metallipinnoitteen tyypillinen mikrorakenne, jossa nähdään pisaroita ympäröivät hapettumistuotteet ja huokokset tummempana.

Taulukko 2. Pinnoitteiden kimmo- ja lujuusominaisuuksia kirjallisuuden mukaan.

Materiaali	Määrittäjä	Valmistusmenetelmä	Määrittäminen	E (GPa)	σ_{murto} (MPa)	$E_{\text{bulk}}/\sigma_{\text{bulk}}$ (GPa)/(MPa)
NiCr(80/20)	Kuroda, Clyne (1990)	Plasma	3-piste taivutus	95	-	210 / n.600
WC-6Co8Cr	Rybicki	HVOF	cantilever beam	180	-	524 / 2900
WC-12Co	Tucker (1974)	APS	free standing ring	152	380	
	Kauppinen (1997)	HVOF	ultraääni*	151 - 235	-	
Al ₂ O ₃ + 2%TiO ₂	Kauppinen (1997)	Plasma	ultraääni*	124 - 157	-	380 (α) / 400 246 (γ) / ?
Al ₂ O ₃	Moss, ym. (1972)	Plasma	?	15 - 28 (33 % α)	-	380 (α) / 400
	Shi, Qian, ym.(1988)	Plasma	?	60 - 90 (25-34% α)	-	246 (γ) / ?
	Kuroda,Clyne (1990)	Plasma	3-piste taivutus	40 - 65	-	
	Tucker (1974)	APS	free standing ring	39	33	
	Kawase (1990)	APS	4-piste taivutus	40	-	
Cr ₂ O ₃	Tronche (1986)	APS	ultraääni*	160 - 180	-	316 / ?
	Richad (1990)	APS	ultraääni*	138	-	
Cr ₃ C ₂ - 15%Ni5%Cr	Kauppinen (1997)	HVOF	ultraääni*	94 - 96	-	?
		HVOF	3-piste taivutus	53		

* Pinnoitteet mitattu niiden ollessa substraatin päällä.

Termisesti ruiskutettu pinnoite ei ole mikrotasolla homogeenista. Partikkelien kemiallisessa rakenteessa ja faasirakenteessa saattaa olla eroavaisuuksia. Nopeasta jäähtymisestä johtuen pisaroihin saattaa syntyä kiteisten faasien lisäksi myös amorfisia faaseja. Syötettävä jauhe koostuu useista erikokoisista partikkeleista, joiden lämpötila ruiskutuksen aikana on erilainen. Tämä aiheuttaa pinnoitteeseen yksittäisten partikkelien erilaisen hapettumisen ja mahdollisesti erilaisen faasirakenteen, koska eri kokoisten partikkelien lämpötilajakauma ei ole tasainen. Suurimmat partikkelit saattavat jäädä kokonaan sulamatta, jolloin ne lisäävät huokoisuutta. Pinnoite muodostuu nämä tekijät huomioonottaen rakenteeksi, jossa on vaihteleva määrä oksideja, huokosia ja erilaisia mikrorakenteita – pinnoite ei siis ole mikrotasolla homogeenista. [4]

Makrotasolla, kun tarkastellaan pinnoitetta kokonaisuutena, se on kuitenkin kemiallisesti suhteellisen homogeenista. Suuria muutoksia pinnoitteen koostumuksessa paksuussuunnassa ei ole havaittavissa, vaan pinnoite on tasalaatuista sisältäen sille tyypillisiä vikoja kuten huokosia, oksideita ja sulamattomia partikkeleita. [5]

Termisesti ruiskutetut pinnoitteet ovat myös anisotrooppisia. Niiden ominaisuudet ovat erilaisia pinnoitteen paksuussuunnassa kuin pituussuunnassa. Voidaan olettaa, että anisotrooppisuus johtuu pinnoitteen lamellimaisesta rakenteesta. Pinnoitteen paksuussuunnan ja pituussuunnan ominaisuuksia on mitattu erilaisilla materiaaleilla (AISI 316,

WC-20Cr7Ni, Cermet) ja on havaittu muun muassa lämmönjohtavuuden pinnoitteen paksuussuunnassa olevan 1 - 2,27 kertaa suuremman kuin pituussuunnassa ja kimmo-moduulin olevan kaksinkertainen pinnoitteen tason suunnassa paksuussuuntaan verrattuna. [6]

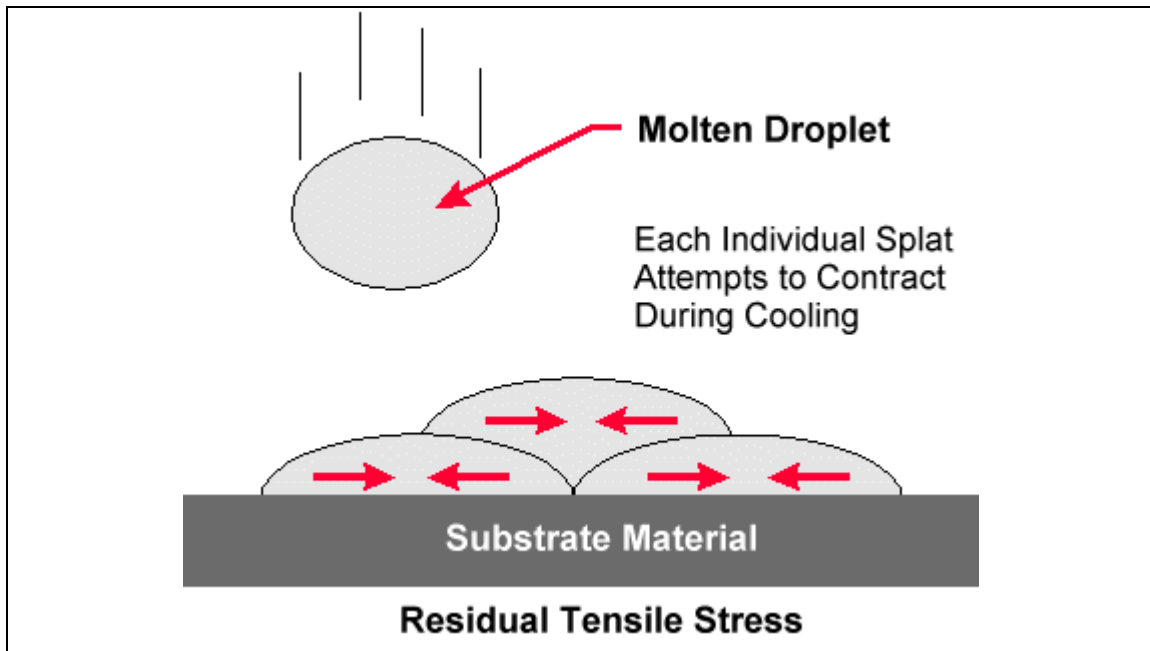
2.2 Pinnoitteeseen syntyvä jännitystila

Pinnoitteeseen syntyy jännityksiä pääosin kolmesta syystä:

1. **Sammutusjännitykset** syntyvät pisaroiden kutistuessa niiden jäähtyessä sulamislämpötilasta (tai maksimilämpötilasta) alustan lämpötilaan.
2. Pinnoitteen ja substraatin **lämpölaajenemiskertoimien ero**sta syntyy jännityksiä niiden jäähtyessä yhdessä huoneenlämpötilaan.
3. Pisaroiden iskeytyessä substraatille ne synnyttävät substraattiin puristusjännityskentän nk. "Shot peening" -efektin vaikutuksesta.

2.2.1 Sammutusjännitykset

Yhteenliittyneet substraatille iskeytyneet pisarat kutistuvat jäähtymisen vaikutuksesta, mutta sidosvoimat toisten pisaroiden tai substraatin välillä pyrkivät estämään sitä. Tällöin yksittäiseen pisaraan syntyy vetojännitys, jota kutsutaan sammutusjännitykseksi (quenching stress). Sammutusjännityksen syntymistä esittää Kuva 2.



Kuva 2. Sammutusjännitys syntyy pisaraan pisaroiden jäähtyessä.

Sammutusjännitys on mikrotason jännitystila, joka vaikuttaa vain hyvin pienellä alueella yksittäisen pisaran jännityskenttään, eikä yli koko rakenteen. Sammutusjännitys aiheuttaa aina vetojännitystilaa pisaraan. Sammutusjännitys on jakautunut makroskooppisesti tarkastellen lähes tasaisesti pinnoitteeseen, eikä se aiheuta pinnoite-substraattiparin merkittävää käyristymistä. [7, 8, 9]

Teoreettinen keskimääräinen maksimisammutusjännitys pinnoitteessa voidaan laskea, kun tunnetaan pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin α_c , kimmomoduuli E_c ja sulamislämpötila T_m sekä substraatin lämpötila T_s kaavalla (1) [10]:

$$\sigma_q = \alpha_c E_c (T_m - T_s). \quad (1)$$

Sammutusjännityksen arvot eri materiaaleilla ovat ruiskutusmateriaalista ja lämpötilasta riippuen välillä 10 - 320 MPa (mitattu sauvan käyristymää ruiskutuksen aikana). Suurimmat sammutusjännityksen arvot on mitattu NiCr(80/20):lle [7, 8]. Saadut tulokset ovat kuitenkin huomattavasti pienempiä kuin teoreettiset maksimisammutusjännitysten arvot samoille materiaaleille, jotka voivat olla 1 GPa:n luokkaa. Teoreettista maksimisammutusjännitystä pienempien sammutusjännitysarvojen esiintyminen johtuu käytännössä erilaisista relaksoitumisprosesseista pinnoitteen sisällä. [7, 8]

Oletetaan, että pisaroiden väliset sidokset ovat riittävän lujia pinnoitteen ja substraatin välillä ja pisarassa tapahtuva lämpötilan muutos ΔT on riittävän suuri. Tällöin jännitys pisaroiden välillä voi nousta jopa yli materiaalin (pisaroiden) myötölujuuden. Pinnoitteessa tapahtuu jännitysten relaksoituminen myötämällä, pisaroiden välisen liukumisen

avulla, mikrosäröilemällä tai virumalla, mikä estää jännitysten kasvun substraatin ja pinnoitteen tai pisaroiden välisellä rajapinnalla. Virumisen oletetaan ruiskutusprosessin aikana pinnoitteilla olevan vähäistä, koska virumisen kannalta riittävän korkea lämpötila vaikuttaa vain lyhyen aikaa. [7]

Ruiskutetun partikkelin jäähtyessä sammutusjännityksen arvo riippuu siitä, kuinka hyvin partikkeli on kiinnittynyt alla olevaan ja ympäröivään kerrokseen. Jos sidos on heikko, pisaroiden välillä tapahtuu liukumista ja lopullinen jännitys pisaran sisällä pienenee. Pisaroiden lämpötilan ja nopeuden ollessa riittävä syntyy tiheä ja hyvin kiinnittynyt pinnoite, jolloin sammutusjännitys kasvaa niin kauan kunnes jokin relaksoitumisprosessi alkaa toimia. Periaatteessa maksimisammutusjännitykset eivät voi nousta materiaalin myötölujuutta suuremmaksi, koska tällöin jokin relaksoitumisprosessi toimii aina. Eri pinnoitemateriaaleille määritettyjä sammutusjännitysten arvoja on esitetty jäljempänä (Taulukko 3). Käytännössä sammutusjännitysten suuruudet on määritettävä kokeellisesti mittaamalla pinnoite-substraattiparin taipumaa ruiskutuksen aikana, koska jännitysten relaksoitumisprosesseja on vaikea arvioida. [7]

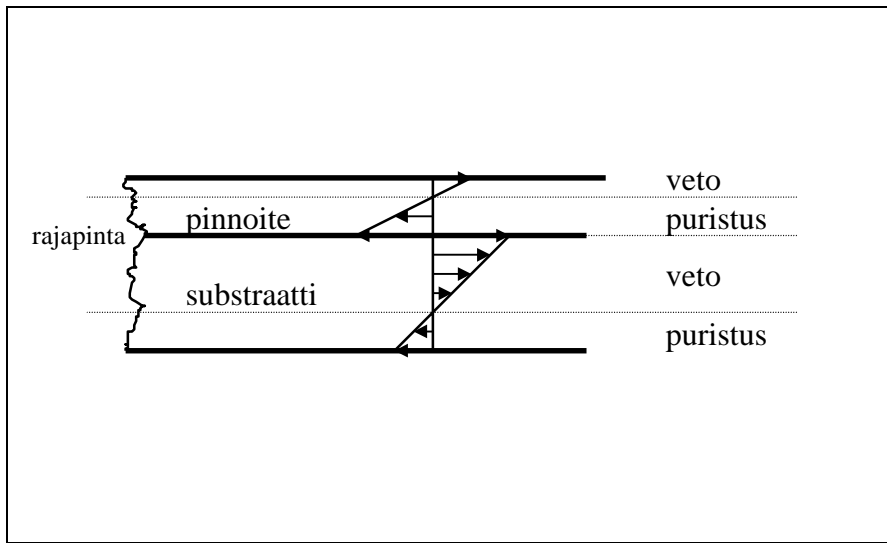
Taulukko 3. Pinnoitteille mitattuja sammutusjännitysten arvoja.

Materiaali	Lähde	Pinnoitusmenetelmä	Määrittäminen	Sammutusjännitys (MPa)
NiCr(80/20)	Kuroda,Clyne (1990)	plasma	taipuma ruiskutuksen aikana	110 320 (pinnoitus 500° C)
WC-6Co8Cr	-	-	-	-
Al2O3+TiO2	-	-	-	-
Al2O3	Kuroda,Clyne (1990)	plasma	taipuma ruiskutuksen aikana	10
Cr2O3	-	-	-	-

2.2.2 Erilaisten lämpölaajenemiskertoimien aiheuttamat jännitykset

Substraatilla ja ruiskutettavalla materiaalilla on usein erilainen lämpölaajenemiskerroin ja lisäksi ne voivat olla eri lämpötilassa ruiskutusprosessin aikana. Substraatin ja pinnoitteen jäähtyessä yhdessä supistuu toinen voimakkaammin kuin toinen, jolloin pinnoitteeseen syntyy vetojännitys, jos pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin on suurempi kuin substraatin ($\alpha_c > \alpha_s$) tai puristusjännitys, jos pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin

on pienempi kuin substraatin ($\alpha_c < \alpha_s$) . Syntyy jännitys jakaumaa, kun $\alpha_c < \alpha_s$, esittää Kuva 3. Substraatin ollessa ohut saa jännitys aikaan pinnoitteen käyrityksen. Jos erilaisista lämpölaajenemiskertoimista aiheutuvat jännitykset eivät nouse niin korkeiksi, että pinnoitteessa tapahtuu plastisoitumista, palautuu käyritymä eli jännitykset poistuvat, kun pinnoite erotetaan substraatista. Jännitykset voivat kuitenkin aiheuttaa pinnoitteeseen mikrosäröilyä tai pinnoitteen irtoamisen substraatista, jolloin pinnoitteeseen jää pysyviä jännityseroja. Alla on esitetty (Taulukko 4) eri materiaalien kirjallisuudessa esitettyjä lämpölaajenemiskertoimia. Taulukossa esitettyjen pinnoitteiden lämpölaajenemiskertoimien havaitaan olevan hieman pienempiä kuin vastaavien bulk-materiaalien. [7, 9]



Kuva 3. Pinnoitteen ja substraatin lämpölaajenemiskertoimien eroista aiheutuva jännitys jakauma, kun $\alpha_c < \alpha_s$.

Taulukko 4. Pinnoitteiden ja bulk-materiaalien lämpölaajenemiskertoimia.

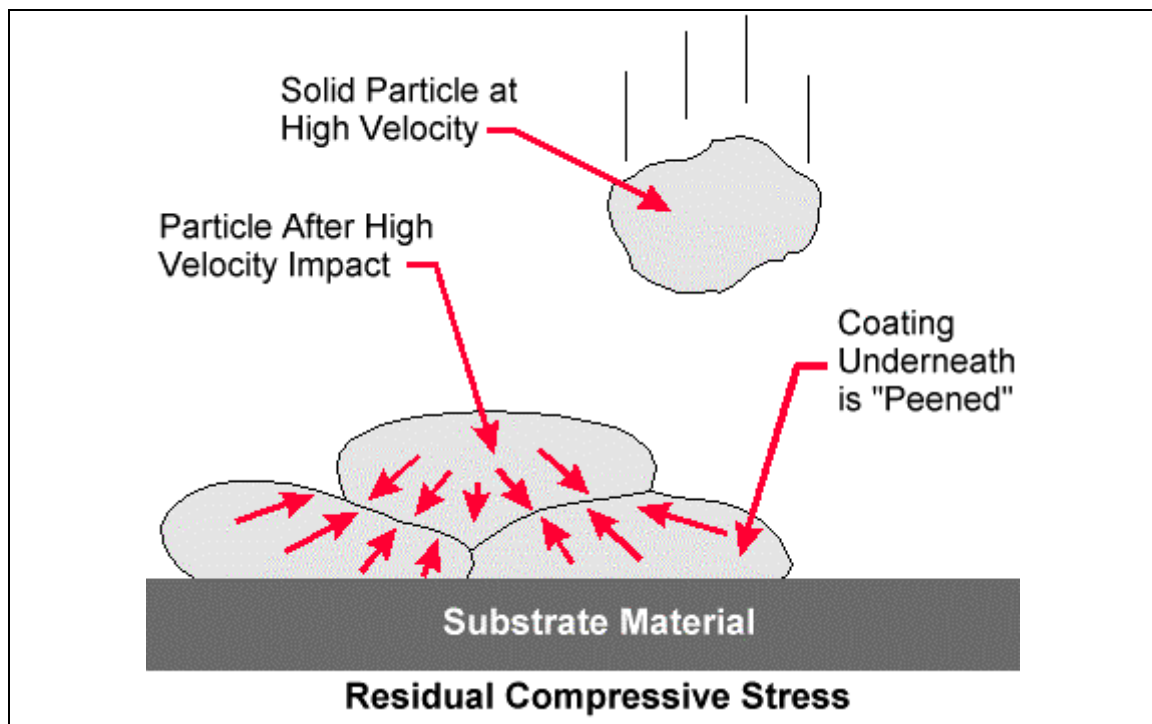
Materiaali	Lämpölaajenemiskerroin α_{pinnoite}	Lämpölaajenemiskerroin α_0
NiCr(80/20)	10 E-6	12 E-6
WC-CoCr	-	5 E-6
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	-	8 E-6
Al ₂ O ₃	6 E-6	8 E-6
Cr ₂ O ₃	-	-
Fe	-	12 E-6
Al	-	23 E-6

Pinnoitteeseen syntyvä keskimääräinen lämpölaajenemiskertoimien eroista syntyvä jännitys voidaan laskea, kun tunnetaan pinnoitteen ja substraatin lämpölaajenemiskertoimet α_c ja α_s , lämpötilaväli substraatin lämpötilasta huoneenlämpötilaan ($T_s - T_0$) sekä pinnoitteen kimmomoduuli E_c kaavalla (2) [7]:

$$\sigma_T = (\alpha_c - \alpha_s)(T_s - T_0) E_c \quad (2)$$

2.2.3 “Shot peening” -efekti

Sulamattomien tai osittain sulaneiden partikkelien iskeytyminen suurella nopeudella substraatille aiheuttaa alla olevaan kerrokseen puristusjännitystä. Tämä niinkutsuttu “shot peening” -efekti syntyy, kun sulamattomat partikkelit muokkaavat alla olevaa kerrosta. “Shot peening” -efektin aiheuttama puristusjännitystilän voimakkuus riippuu pinnalle iskeytyvien sulamattomien partikkelien määrästä. Suuret puristusjännitystilat heikentävät pinnoitteen kiinnipysyvyyttä substraattiin. “Shot peening” -jännitysten syntymisen periaatetta esittää Kuva 4. [11]



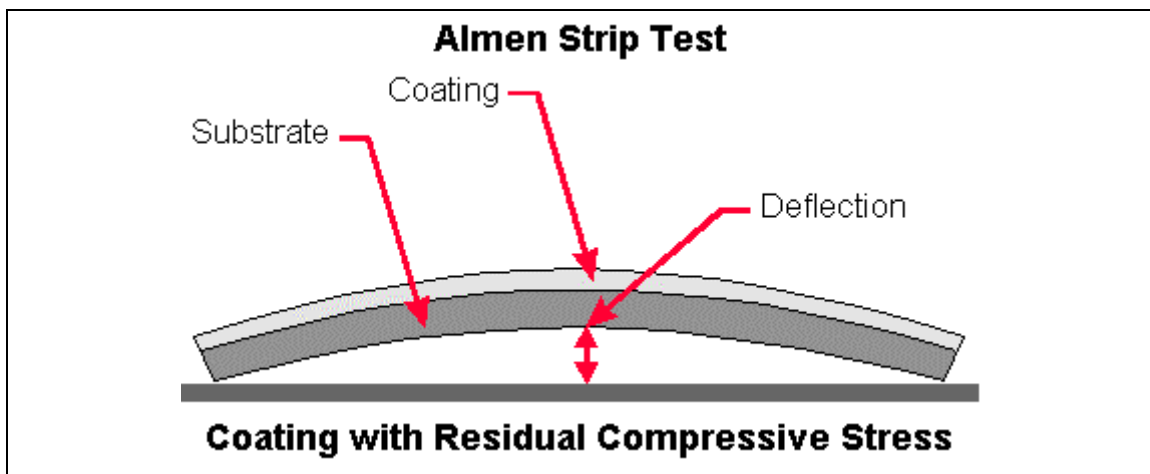
Kuva 4. “Shot peening” -efekti synnyttää puristusjännitystilän pinnoitteeseen.

2.2.4 Kokonaisjännitys

Pinnoitteen lopullinen jännitystilaa on sammutusjännitysten ja lämpölaajenemiskerrointen eroista aiheutuvien jännitysten summa. Pinnoitteen lämpölaajenemiskertoimen ollessa suurempi kuin substraatin ($\alpha_c > \alpha_s$) on pinnoitteen kokonaisjännitystilaa aina vetojännitystä. Kun taas pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin on pienempi kuin substraatin ($\alpha_c < \alpha_s$), voi kokonaisjännitystilaa olla joko vetoa tai puristusta [10]. Ruiskuttamalla pinnoite suhteellisen ohuelle ja kapealle substraatille voidaan pinnoitteen keskimääräistä jännitystilaa approksimoida kokeellisesti Stoneyn kaavalla (3) [12]:

$$\sigma = - [E_s t_s / 6 (1 - \nu_s) t_c] (1/r_a - 1/r_b), \quad (3)$$

missä E_s on substraattimateriaalin kimmomoduuli, t_s ja t_c substraatin ja pinnoitteen paksuudet, ν_s substraatin Poissonin vakio sekä r_a ja r_b ovat pinnoitetun ja pinnoittamattoman näytteen kaareutumissäteitä. Jos pinnoite on kappaleen jäähtyttyä kuperalla puolella (Kuva 5), on pinnoitteessa pinnoitteen ja substraatin rajapinnalla puristusjännitystilaa. Jos taas pinnoite on sauvan koveralla puolella, on pinnoite substraatin rajapinnalla vetojännitystilassa. [8]



Kuva 5. Pinnoite-substraattiparin taipuma, kun pinnoitteeseen on syntynyt puristusjännitys.

2.3 Jännösjännitysten mallintaminen ja mittaaminen

2.3.1 Tsuin ja Clynen analyyttinen malli

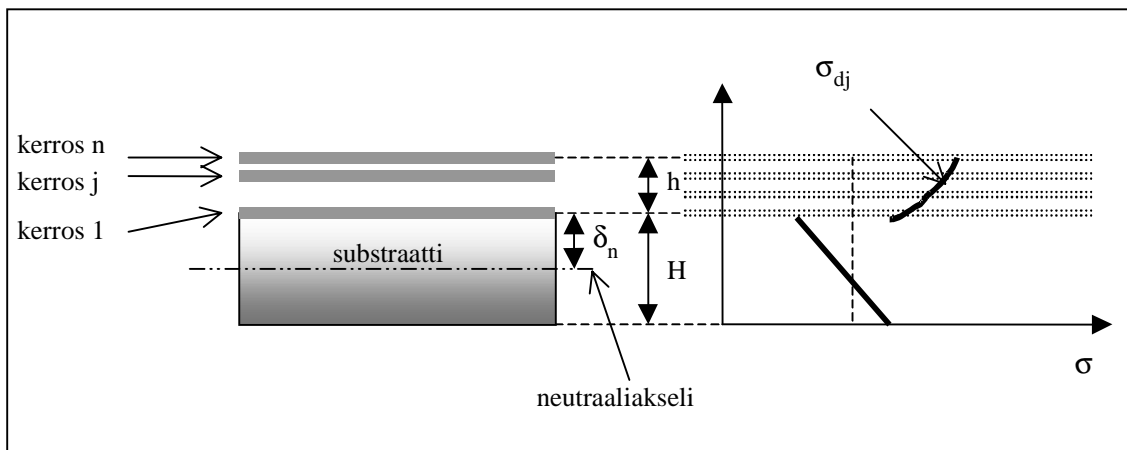
Pinnoitteiden jännitystilaa arvioimiseksi käytetään Tsuin ja Clynen analyyttistä mallia. Malli on kehitetty ennustamaan jännösjännityksiä kerroksittain valmistettaville pinnoitteille kuten termisesti ruiskutetut pinnoitteet. Mallissa otetaan huomioon yksittäisten

pinnoitekerrosten pinnoitteeseen synnyttävät sammutusjännitykset sekä pinnoitteen ja substraatin erilaisista lämpölaajenemiskertoimista aiheutuvat jännitykset. [13]

Pinnoitetta valmistettaessa ruiskutetut pisarat jäätyvät sulamislämpötilasta substraatin lämpötilaan ja niiden alla oleva kerros estää niiden kutistumisen. Tästä aiheutuu pisaroihin aina vetojännitystilaa, jota kutsutaan sammutusjännitykseksi. Koska pinnoitteen plastisoitumisen määrää ja näin ollen myös pinnoitteeseen syntyvää sammutusjännitystä on vaikea arvioida, on sammutusjännitysten suuruus määritettävä kokeellisesti. Sammutusjännitysten aiheuttama venymä alla olevaan substraattiin ja alla oleviin ruiskutuskerroksiin on jokaisella uudella pinnoitekerroksella sama. Mallissa uuden pinnoitekerroksen aiheuttama ”epäsopivuusvenymä” lisätään jokaisen pinnoitekerroksen jälkeen alla oleviin kerroksiin ja substraattiin. Yksittäisen pinnoitekerroksen sammutusjännityksen aiheuttama venymä lisätään aina ”muuttuneen” substraatin päälle. Mallissa määritetään jännitys, σ_{dj} , j:n:n pinnoitekerroksen keskellä ja se voidaan laskea ensimmäisen ja viimeisen pinnoitekerroksen välillä ($1 < j < n$) kaavalla (4) [13]:

$$\sigma_{dj} = \frac{F_j}{bw} - E_d(\kappa_j - \kappa_{j-1})((j - \frac{1}{2})w - \delta_j) + \sum_{i=j+1}^n \left(\frac{-E_d F_i}{b(HE_s + (i-1)wE_d)} - E_d(\kappa_i - \kappa_{i-1})((j - \frac{1}{2})w - \delta_i) \right) \quad (4)$$

Jokaisen uuden ruiskutuskerroksen pisaroiden kutistuma siis lisää substraatin puristusjännitystilaa ja pienentää alla olevien ruiskutuskerrosten vetojännitystilaa (Kuva 6). Vaikutus on sitä voimakkaampi, mitä suurempi on pinnoitteen sammutusjännitys. Pinnoitemateriaalien sammutusjännityksiä mitataan esim. mittaamalla pinnoitettavan liuskan taipumaa ruiskutuksen aikana, kun pinnoite jäähtyy substraatin lämpötilaan [13].



Kuva 6. Tsuin ja Clynen mallissa uudet pinnoitekerrokset pienentävät alla olevien kerrosten vetojännitystilaa.

Sammutusjännityksien lisäksi pinnoitteeseen ja substraattiin syntyy erilaisista lämpölaajenemiskertoimista johtuen jännitys, kun pinnoite ja substraatti yhdessä jäähtyvät pinnoituslämpötilasta huoneen lämpötilaan. Tsuin ja Clynen mallissa nämä lisätään sammutusjännityksien aiheuttamiin jännityksiin. Erilaisista lämpölaajenemiskertoimista syntyvä jännitys lasketaan kaavalla (5) [13]:

$$\sigma_d = \frac{F_{(CTE)}}{bh} - E_d (\kappa_c - \kappa_n) \left((j - \frac{1}{2} w) - \delta \right), \text{ jossa} \quad (5)$$

$$F_{(CTE)} = (\alpha_s - \alpha_c) \Delta T \left(\frac{E_d E_s h H}{E_d h + E_s H} \right) b \quad (6)$$

Jännitysten vaikutuksesta pinnoite ja substraatti käyristyvät, jos pinnoite on ruiskutettu suhteellisen ohuen substraatin päälle. Mallissa otetaan huomioon myös tämän käyristymisen (κ) vaikutukset jännityksiin.

Tarkemmin malli on kuvattu alkuperäisessä lähteessään. Mallin lähtötietoina tarvitaan seuraavia parametreja:

- pinnoitteen sammutusjännitys (σ_q)
- pinnoitteen kimmomoduuli (E_c)
- substraatin kimmomoduuli (E_s)
- pinnoitteen Poissonin vakio (ν_c)
- substraatin Poissonin vakio (ν_s)
- pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin (α_c)
- substraatin lämpölaajenemiskerroin (α_s)
- pinnoitteen paksuus (h)
- substraatin paksuus (H)
- pinnoitteen ja substraatin leveys (b)
- pinnoituslämpötila (T)
- yhden pinnoitekerroksen paksuus (w).

2.3.2 Jännösjännitysten määrittämiseen käytettävät menetelmät

Jännösjännityksiä voidaan mitata useilla, joko ainetta rikkovilla tai ainetta rikkomat-
tomilla menetelmillä. Tällaisia ovat:

- "almen strip"
- röntgendiffraktio
- ultraääneen perustuva menetelmä

- Barkhausen-menetelmä (Barkhausen Noise)
- reiän poraus (Hole Drilling)
- kerroksen poisto (Layer Removal).

"Almen strip" -menetelmä perustuu ohuen levyn jännityksistä aiheutuvan taipuman tai käyristymisen mittaamiseen.

Röntgendiffraktiomenetelmä on ainetta rikkomaton testausmenetelmä, jossa mitataan atomien hilatasojen välisiä siirtymiä. Vertaamalla jännittämättömän rakenteen hilatasojen välistä etäisyyttä jännitetyn rakenteen hilatasojen väliseen etäisyyteen saadaan jännitystilaa aiheuttama elastinen venymä, josta jännitystila voidaan laskea. Menetelmä perustuu Braggin lakiin ja sitä kautta lähetetyn ja heijastuneen röntgensäteiden väliseen kulmaan. Jäännösjännitystasoa laskettaessa on tiedettävä materiaalin kimmomoduuli ja Poissonin vakio, jotta atomitasojen venymät on muunnettavissa jännityksiksi.

Ultraäänen avulla tapahtuva jännitystilaa määrittäminen perustuu äänen nopeuden muuttumiseen jännitystilaa muuttuessa. Ongelmana on, että materiaalin valmistuksesta aiheutuvat materiaalin tyypilliset ominaisuudet vaikuttavat äänen nopeuteen, jolloin materiaalin jännitystasoa ei voida määrittää.

Barkhausen-menetelmää voidaan soveltaa ferromagneettisten aineiden jäännösjännitysten mittaamiseen. Menetelmällä voidaan määrittää vain jännitystilojen eroja, ei absoluuttisia jännitysarvoja.

Reiänporausmenetelmässä jäännösjännityksiä sisältävään materiaaliin porataan pieniä reikiä. Muutos reikien ympärille kiinnitettyjen venymäliuskojen venymässä reikien porauksen vaikutuksesta kertoo jäännösjännitystilaa materiaalin pinnalla reiän läheisyydessä.

Kerroksen poistomenetelmässä poistetaan ohuita kerroksia näytteen pinnasta, jolloin näytepalkin tai levyn kaareutumisen muutos ilmaisee näytteestä vapautuneen jännityksen suuruuden. Menetelmässä vaaditaan venymäliuskan kiinnittämistä testipalkin sille pinnalle, josta materiaalia ei poisteta.

3. Kokeellinen osuus

Pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet määritettiin substraatilta irrotetuille pinnoitteille. Pinnoitteen irrotuksen tarkoituksena oli minimoida substraatin vaikutus tuloksiin. Pinnoitteen ollessa substraatin päällä substraatin kimmoiset ominaisuudet dominoivat yhdistelmäarakenteen mekaanista käyttäytymistä. Pinnoitteiden käyttäytymistä kuormituksen alaisena on tarkasteltava näin ollen vapailta pinnoitteilla. Erityisesti Poissonin vakion määrittämiseksi on vapaiden pinnoitteiden käyttö välttämätöntä. Mekaanisten ominaisuuksien määrittämiseksi käytettiin vetokoetta ja taivutuskoetta, joita sovellettiin sen mukaan, kuinka näytteen valmistaminen oli mahdollista. Vetokoesauvat voitiin valmistaa "sitkeille" materiaaleille: NiCr ja WC-CoCr. Taivutuskokeet taas tehtiin "hauraille" keraamipinnoitteille. Menetelmät eroavat toisistaan siinä mielessä, että vetokoella pinnoitteeseen aiheutettu jännitystila on puhtaasti vetojännitystila, kun taas taivutuskokeessa jännitys on pinnoitteen toisella pinnalla puristusjännitystila ja toisella pinnalla vetojännitystila.

3.1 Testattavat pinnoitteet ja valmistus

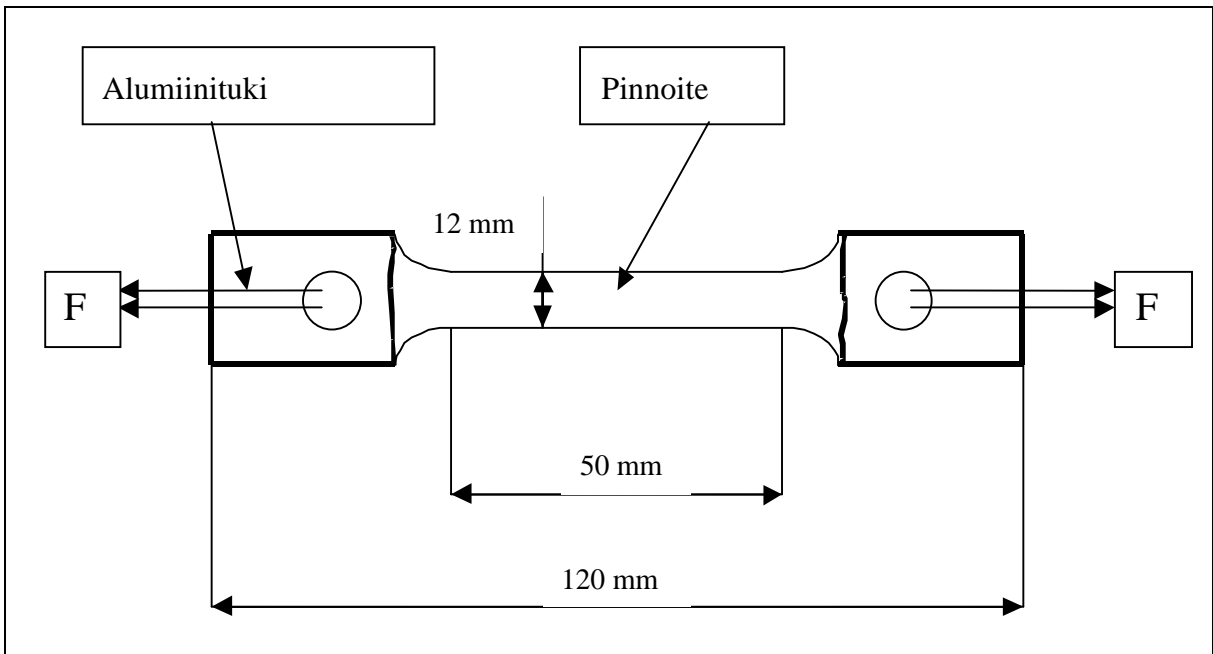
Pinnoitteet, joiden ominaisuuksia määritettiin, olivat NiCr(80/20), WC-8%Co6%Cr, Al₂O₃+TiO₂, Al₂O₃ ja Cr₂O₃. Pinnoitteet olivat joko HVOF- tai plasmaruiskutettuja pinnoitteita. Pinnoitus tapahtui näytteen pyörittimessä, joka on halkaisijaltaan noin 1,2 m. Ruiskun pyyhkäisy tapahtui kohtisuoraan näytteen pituusakselia vasten. Pinnoitteita valmistettiin vähintään kahta eri paksuutta kutakin materiaalia. Tarkemmin ruiskutetut pinnoitteet, ruiskutusmenetelmät, ruiskutusparametrit, pinnoitteen paksuudet ja pinnoitteista määritetyt ominaisuudet on esitetty ohessa (Taulukko 5).

Pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet määritettiin pinnoitteista, jotka oli irrotettu substraatista. Näin ollen näytteiden valmistus piti sisällään pinnoitteen ruiskuttamisen, näytteen hiomisen mittaansa ja substraatin poistamisen.

Vetokoetta käytettiin NiCr(80/20) ja WC-8Co6Cr kimmomoduulin ja vetomurtolujuuden määrittämiseksi. Vetokoesauvat valmistettiin ruiskuttamalla pinnoite ASTM E111-82 standardin mukaisen vetosauvan muotoisen alumiinisubstraatin päälle. Alumiinisubstraattit valmistettiin levytyökeskuksessa lyömällä, jonka jälkeen reunat viimeisteltiin jyrsimällä. Substraatin muotoja ja mittoja esittää Kuva 7. Ruiskutuksen jälkeen näytteen reunat hiottiin ja alumiinisubstraatti syövytettiin pois vetosauvan keskiosasta käyttämällä 30-prosenttista NaOH-liuosta, jonka pH oli 12. Liuoksen lämpötila oli 60 °C. Sauvan molempiin päihin jätettiin syövytyksessä alumiinisubstraattia tueksi, jotta sauvan päät kestävät vedossa.

Taulukko 5. Projektin aikana valmistetut pinnoitteet ja niille määritetyt ominaisuudet.

Pinnoite- materiaali	Ruiskutus- menetelmä	Ruiskutus- parametrit	Pinnoitteen paksuudet	Määritetty ominaisuus
NiCr(80/20)	HVOF (Menetelmä X)	Ei tiedossa	0,27 mm 0,175 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m, \nu$
NiCr(80/20)	HVOF (Jet Kote)	H2 = 770 l/min O2 = 400 l/min N2 = 33 l/min	0,28 mm 0,31 mm 0,43 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$
WC-6%Co8%Cr	HVOF (Menetelmä X)	Ei tiedossa	0,27 mm 0,36 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$
WC-6%Co8%Cr	HVOF (Jet Kote)	H2 = 575 l/min O2 = 240 l/min N2 = 20 l/min	0,27 mm 0,35 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Plasma	Ei tiedossa	0,63 mm 0,75 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$
Al ₂ O ₃	HVOF (HV 2000)	H2 = 615 l/min O2 = 275 l/min N2 = 28 l/min	0,27 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$
Cr ₂ O ₃	Plasma	Ei tiedossa	0,55 mm 0,73 mm	$E_{veto}, E_{taiv}, \sigma_m$



Kuva 7. Vetokokeissa käytetty vetosauva.

Al_2O_3 -, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ - ja Cr_2O_3 -pinnoitteiden materiaalivakioiden määrittämiseen käytettiin taivutuskoetta. Pinnoitteiden hauraudesta johtuen ei vetosauvojen valmistaminen ja testaaminen ollut mahdollista. Koska Al_2O_3 -pinnoitteet eivät kestäneet NaOH-syövytystä, ei pinnoitteita voitu irrottaa samalla tavalla kuin metallisia pinnoitteita. Sen sijaan näytteet ruiskutettiin Fe-substraatin päälle, jonka mitat olivat 100 x 10 x 10 mm. Ruiskuttamisen jälkeen pinnoitteet hiottiin lopullisiin mittoihinsa. Pinnoitteet irrotettiin ruostuttamalla substraatin ja pinnoitteen rajapinta suolahappopohjaisella liuoksella. Syövytteen koostumus oli 1 l vettä, 1 ml väkevää HCl:a, 100 ml pirtua, 20 g KCl:a, 15 g MgCl:a ja 3 tippaa saippuaa.

3.2 Mekaanisten ominaisuuksien määrittämiseksi käytetyt menetelmät

3.2.1 Vetokokeet

Vetokokeiden avulla määritettiin kimmomoduuli (E) murtolujuus (σ) Poissonin vakio (ν) NiCr(80/20)- ja WC-CoCr-pinnoitteille sauvoista, jotka koostuivat pelkästä pinnoitteesta. Materiaaliominaisuudet määritettiin pinnoitteen tason suuntaisesti.

Vetokokeessa kuormitetaan päistään kiinnitettyä vetosauvaa aksiaalisesti suunnatulla voimalla F ja lisätään voimaa hitaasti mahdollisimman tasaisesti (staattisesti), kunnes koesauva murtuu. Sauvaan syntyvä jännitystila on yksiaksaalinen ja sen voidaan olettaa jakautuvan tasaisesti koko poikkipinnalle, jonka pinta-ala on A_0 . Tästä saamme niin kutsutun nimellisjännityksen:

$$\sigma_{nim} = F / A_0. \quad (7)$$

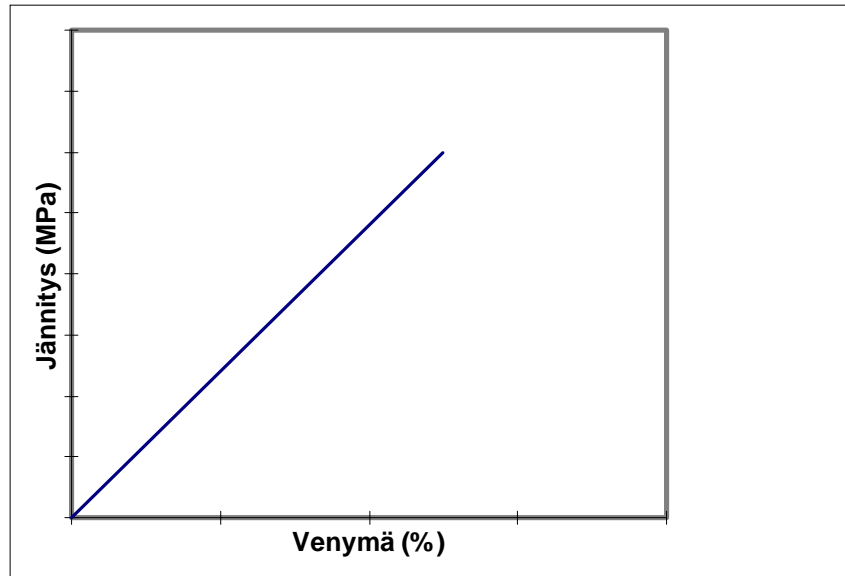
Voiman vaikuttaessa vetosauvaan siihen syntyy pituussuuntainen venymä, jota mitataan joko mekaanisilla antureilla tai venymäliuskojen avulla. Venymän voidaan olettaa jakautuvan tasaisesti koko mittavälille L_0 , jolloin venymäksi saadaan:

$$\epsilon_{nim} = \Delta L / L_0. \quad (8)$$

Materiaalin murtolujuus σ_M on jännitys-venymäkäyrän maksimijännityksen arvo, joka saadaan jakamalla maksimivoima F_{max} sauvan katkeamiskohdan pinta-alalla A_0 . Haurilla materiaaleilla ei tapahdu kuroutumista, jolloin murtopinta-ala on sama kuin sauvan alkuperäinen pinta-ala A_0 .

Jännityksen ja venymän riippuvuutta toisistaan kuvataan yleisesti Hooken lailla, $\sigma = E\epsilon$, jossa E on kimmomoduuli, ϵ on venymä ja σ on sauvassa vallitseva jännitystila. Kim-

momoduuli on materiaalivakio, joka riippuu atomien välisten voimien luonteesta tietyllä materiaalilla. Lain sisältö on, että pienillä venymän arvoilla jännitys on lineaarisesti riippuvainen venymästä ja näiden suhde ($\sigma_{nim}/\epsilon_{nim}$) on kimmomoduuli, joka on veto-koetuloksista piirretyn jännitys-venymäkäyrän kulmakerroin. Hooken lain mukaista täysin lineaaris-elastisen materiaalin jännitys-venymäkäyrää esittää Kuva 8. Tyypillisesti bulk-materiaalit käyttäytyvät myötörajaan asti Hooken lain mukaisesti lineaarisesti, jolloin niille määritetty kimmomoduuli on yksiselitteinen.



Kuva 8. Täysin lineaaris-elastisen materiaalin jännitys-venymäkäyrä.

Vetokoneena käytettiin Instron model 1185 yleisaineenkoetuskonetta, joka on kalibroitu 50 - 2000 N:n alueella tarkkuusluokkaan 1. Venymäanturina käytettiin Instronin kaksipuolista hienovenymäanturia, jonka tarkkuusluokka on 1. Hienovenymäanturin mittaväli oli 20 mm. Poissonin vakion määrittämiseen käytettiin Kyowan (KFG-2-120-D16-11L1M2S) x-y-venymäliuskoja, joiden mittaväli oli 2 mm.

Vetonopeus vetokokeissa oli 0,5 mm/min lukuun ottamatta venymäliuskamittauksia, joissa käytettiin vetonopeutta 0,2 mm/min. Vetokokeesta tallennettiin kuormitusvoima F (N) sekä venymä ϵ_y (%) monikanavaohjelman avulla kimmomoduulin määrittämistä varten. Poissonin vakion määrittämiseksi tallennettiin sauvan molemmille puolille (1 ja 2) kiinnitettyjen venymäliuskojen venymät ϵ_{y1} , ϵ_{y2} , ϵ_{x1} ja ϵ_{x2} , joissa y on sauvan pituus-suunta ja x on poikittaissuunta, sekä voima F . Veto suoritettiin murtumaan asti murto-
lujuuden ja murtovenymän määrittämiseksi. Sauvan pinta-alan laskemiseksi mitattiin sauvan paksuudet Coatest 1000 paksuusmittarilla sekä leveys työntömitalla.

3.2.2 Taivutuskokeet

Taivutuskokeet tehtiin NiCr(80/20)- ja WC-CoCr-pinnoitteiden lisäksi $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ - ja Cr_2O_3 -pinnoitteille. Taivutuskokeissa käytettiin sekä kolmipiste- että nelipistetäivutusta, joiden avulla taivutuskimmomoduuli ja taivutusmurtolujuus voidaan määrittää. Kolmipistetäivutuksessa kimmomoduuli määritetään kaavalla (9):

$$E_{3-p,b} = \frac{L^3 \Delta P}{4bh^3 \Delta \delta} \quad (9)$$

ja murtolujuus kaavalla (10):

$$\sigma_{3-p,b} = \frac{3P_p L}{2bh^2} \text{ ja} \quad (10)$$

nelipistetäivutuksessa kimmomoduuli määritetään kaavalla (11):

$$E_{4-p,b} = \frac{a(3L^2 - 4a^2)\Delta P}{4bh^3 \Delta \delta} \quad (11)$$

ja murtolujuus kaavalla (12):

$$\sigma_{4-p,b} = \frac{3P_p a}{bh^2}, \quad (12)$$

joissa

L = tukien väli

P = voima

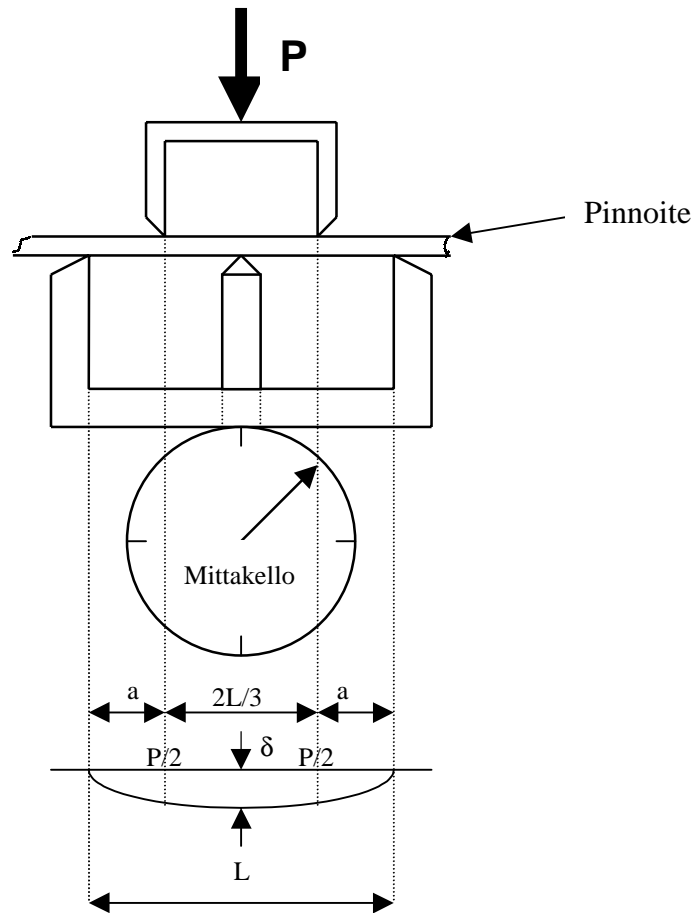
b = sauvan leveys

h = sauvan paksuus

δ = siirtymä

a = tuen ja taivutuskohdan välinen etäisyys.

Taivutuskokeissa käytettiin laitetta (Kuva 9), jonka mittaväli L oli noin 40 mm. Voima ΔP aikaansaatiin asettamalla massaltaan 20, 50 ja 100 g:n punnuksia kiskon päälle. Siirtymä δ mitattiin digitaalisella siirtymäanturilla. Sauvojen paksuudet ja leveydet mitattiin samoin kuin edellä.



Kuva 9. Taivutuskokeissa käytetty laite.

3.3 Veto- ja taivutuskokeiden tulokset ja tulosten tarkastelu

Pinnoitteiden veto ja taivutuskokeista saatiin projektin kuluessa tietoa materiaaliominaisuuksista, joita ei aiemmin ole ollut saatavissa. Esimerkiksi pinnoitteen tason suuntaisesta murtolujuudesta ei kirjallisuudessa ole esitetty tietoa. Murtolujuus on tärkeää tietää suunniteltaessa yhdistelmä rakenteita vaihtokuormitukseen. Tuloksia tarkasteltaessa on kuitenkin huomattava, että pinnoitteille määritetyt materiaaliominaisuudet ovat voimakkaasti riippuvaisia sekä ruiskutusmenetelmästä että käytetyistä ruiskutusparametreista. On myös huomattava, että pinnoitteiden paksuus vaikutti määritettyihin kimmomoduuli arvoihin merkittävästi. Esimerkiksi NiCr-pinnoitteilla paksuuden kasvattaminen 0,31 mm:stä 0,43 mm:iin nosti vetokimmomoduulia noin 20 %:lla. Myös muilla pinnoitteilla havaittiin samansuuntainen paksuuden vaikutus.

Veto- ja taivutuskokeissa määritetyt tulokset ja bulk-vertailuarvot on koottu oheiseen taulukkoon (Taulukko 6), jossa havaitaan pinnoitemateriaalien merkittävästi alemmat kimmomoduulin ja murtolujuuden arvot kuin bulk-materiaaleilla. NiCr(80/20)-pinnoitteelle saatu Poissonin vakio 0,255 sen sijaan oli lähes sama kuin bulk-materiaalin

Poissonin vakio (0,27). Taulukko 7 havainnollistaa pinnoitteiden prosentuaaliset osuudet vastaavien bulk-materiaalien kimmomoduuli- ja murtolujuusarvoista.

Taulukko 6. Pinnoitteille eri menetelmillä määritettyjä arvoja bulk-materiaaleihin verrattuna.

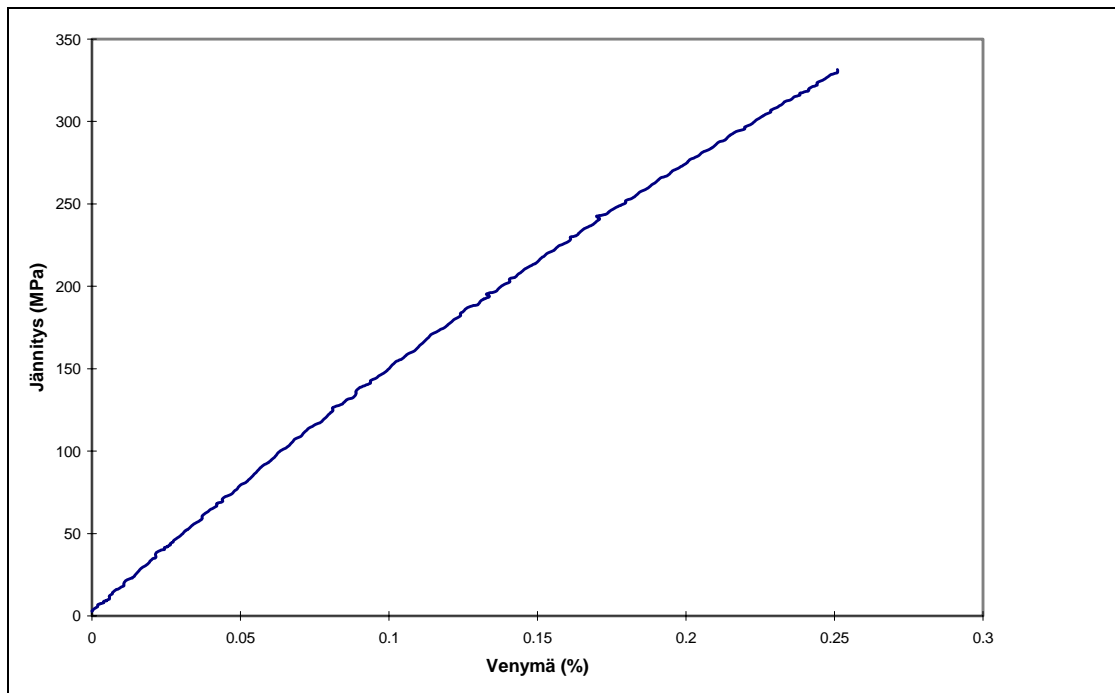
Pinnoite	Paksuus (mm)	Taivutuskoe				Vetokoe			Bulk-materiaali		
		Jännitys pinnalla (MPa)				Murtolujuus (MPa)	Menetelmä	Kimmomoduuli (GPa)	Murtolujuus (MPa)	Poissonin vakio	Kimmomoduuli (GPa)
Valmet Al ₂ O ₃ +TiO ₂	0,7	0...6 63,9	0...13 53,8	0...24 40,9	53	3-piste					
Valmet Al ₂ O ₃ +TiO ₂	0,6	5...8 45,3	5...10 40,5	5...15 35,7							
VTT Al ₂ O ₃	0,27	0...16 92,3	0...40 122,6	40...80 69,1	149	3-piste				370	300 - 400
Valmet Cr ₂ O ₃	0,5	6...9 78,7	6...14 74,3	6...21 70,8	66	4-piste					
Valmet Cr ₂ O ₃	0,7	4...5 80,6	4...8 81,8	4...12 78,2	69	4-piste					
Valmet WC-CoCr	0,27	0...70 141	70...115 145,9	115...160 158,2	316	3-piste	166,7	104		524	2900
Valmet WC-CoCr (1)	0,27	27...38 223	38...54 206,9	54...81 190,7							
Valmet WC-CoCr	0,36	66...140 189,9	140...290 169,9		328	3-piste	187,4	132			
Valmet WC-CoCr	0,36	16...22 241,8	22...32 234	32...48 224,5							
VTT WC-CoCr	0,27	77...127 184,5	127...174 163,2	127...260 159,9		3-piste	182,1	83			
VTT WC-CoCr	0,35	70...155 210,6				3-piste	207,4	82			
Valmet NiCr	0,18	0...165 163,9	165...275 159,9		3-piste	143,3	289			214	550 - 700
Valmet NiCr	0,18	64...90 229,5	90...128 199,4								
Valmet NiCr	0,28	70...120 188,1	120...160 164,6		3-piste	154,3	329,9				
Valmet NiCr	0,28	29...40 218	40...58 212,6	58...87 198,6	4-piste						
VTT NiCr 7	0,43	17...39 161,4	39...55 153,9	55...95 167,2		3-piste	154,7	289,3			
NiCr 2	0,3	35...75 113,2	75...110 116,9	110...180 113,2		3-piste	116,8	310,7			
NiCr 6	0,31	0...35 121,2	35...70 121	0...70 120,1	70...140	3-piste	131,6	310,5	0,255		
NiCr 6	0,31	23...32 121,5	32...46 126,7	46...69 122							

Taulukko 7. Pinnoitteiden kimmomoduuli ja murtolujuus bulk-materiaaleihin verrattuna.

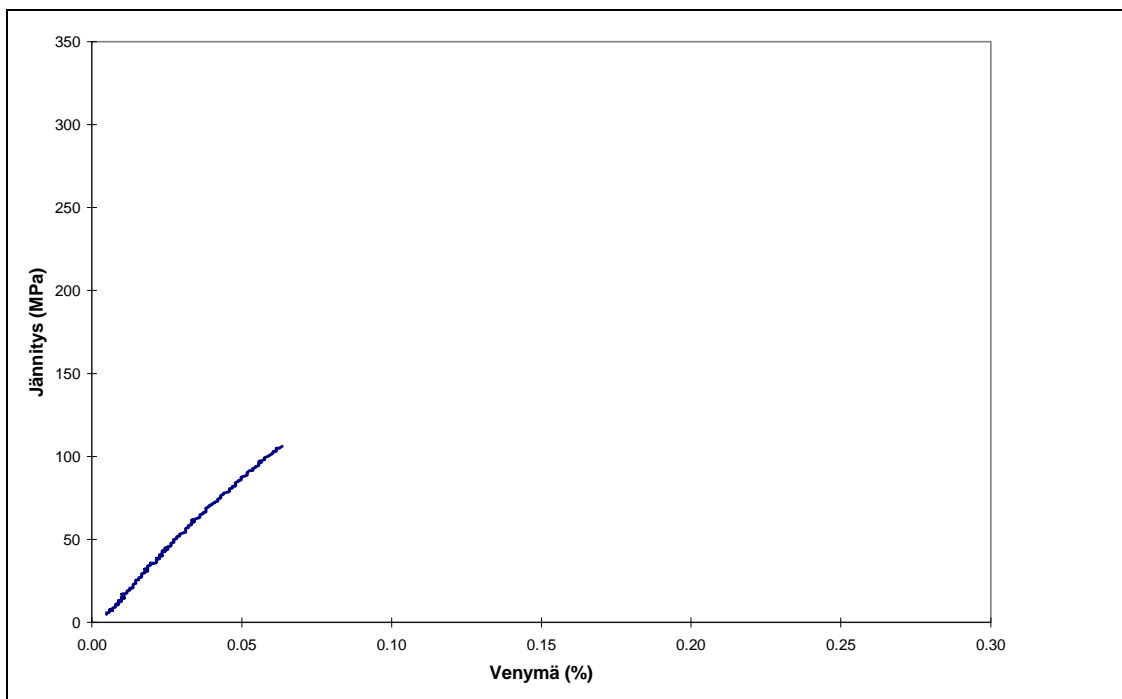
Materiaali	Kimmomoduuli	Murtolujuus
NiCr(80/20)	$E_{\text{pinnoite}} = 55 - 75 \% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{veto,pinnoite}} = 40 - 55 \% \sigma_{\text{bulk}}$
WC-CoCr	$E_{\text{pinnoite}} = 30 - 40 \% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv,pinnoite}} = 10 \% \sigma_{\text{bulk}}$
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	$E_{\text{pinnoite}} = 10 - 20 \% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv,pinnoite}} = 10 - 20 \% \sigma_{\text{bulk}}$
Al ₂ O ₃	$E_{\text{pinnoite}} = 20 - 30 \% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv,pinnoite}} = 35 - 50 \% \sigma_{\text{bulk}}$
Cr ₂ O ₃	$E_{\text{pinnoite}} = 20 - 25 \% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv,pinnoite}} = 20 - 30 \% \sigma_{\text{bulk}}$

Tarkasteltaessa vetokokeista saatua tyypillistä NiCr-pinnoitteen (Kuva 10) ja WC-CoCr-pinnoitteen (Kuva 11) jännitys-venymäkäyrää havaitaan pinnoitemateriaalien epälineaarinen jännitys-venymäkäyttäytyminen. Näiden pinnoitteiden kimmomoduuli siis pienenee venymän ja jännitystason kasvaessa. Tällainen käyttäytyminen voi johtua

materiaalin luontaisesta epälineaarista elastisuudesta tai palautumattomien muodonmuutosten syntymisestä.

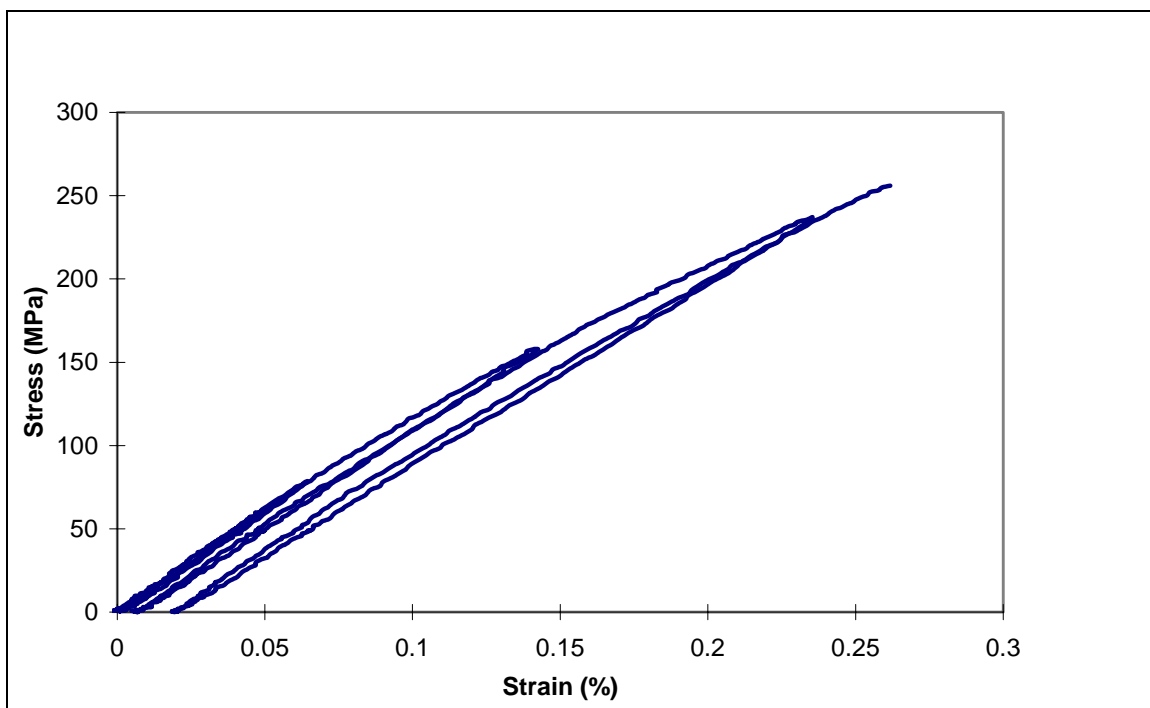


Kuva 10. HVOF-menetelmällä valmistetun (menetelmä X) NiCr(80/20)-pinnoitteen tyypillinen jännitys-venymäkäyrä.



Kuva 11. HVOF-ruiskutetun (menetelmä X) WC-CoCr-pinnoitteen tyypillinen jännitys-venymäkäyrä.

Materiaaliin kuormitettaessa syntyvä pysyvä venymä voidaan helposti todeta vetokokeella kuormittamalla sauva ensin tietylle jännitystasolle ja palauttamalla sitten jännitys noltaan. Jos kuormituksen poistovaihe ei palaa samaa reittiä kuin kuormitusvaihe ja materiaaliin jää pysyvä venymä kuormituksen poiston jälkeen, materiaalissa on tapahtunut pysyviä muodonmuutoksia, jotka aiheuttavat jännitys-venymäkäyrän epälineaarisuuden. Jos taas kuormituksen poistovaihe palaa samaa reittiä kuin kuormitusvaihe, on materiaali luonteeltaan epälineaarisesti elastinen, mikä voi johtua esimerkiksi rakenteessa olevien huokosien avautumisesta. NiCr(80/20):lle tehty jännitys ja jännityksen palautus käyrästä (Kuva 12) nähdään materiaaliin syntynyt pysyvä venymä, mutta uudelleen kuormituksessa materiaali käyttäytyy jälleen epälineaarisesti. Tällainen hystereesi-ilmiö on tyypillistä juuri huukoille materiaaleille. Jännitys-venymäkäyrän epälineaarisuus on siis vain osittain palautumattomien efektien vaikutusta.



Kuva 12. NiCr-pinnoitteella havaittiin pysyvä venymä, kun jännitys palautettiin noltaan.

Makroskooppisella tasolla ei pinnoitteiden kimmomoduuli näytä määräytyvän bulk-materiaalien tapaan atomitason sidosvoimien säätelyinä vaan pikemminkin kimmomoduuli saattaa olla huokoisuuden ja pisaroiden välisten kontaktipinta-alojen ja kontaktialueiden välisen taipuman kontrolloima. Näin ollen pinnoitteen rakenne dominoi kimmomoduulin suuruutta eivätkä faasiosuudet tai atomien väliset sidosvoimat.

Jännitys-venymäkäyristä havaitaan NiCr(80/20)- ja WC-CoCr-pinnoitteiden murtuvan hauraasti eikä plastista venymää nähdä. Pinnoitteet poikkeavat vastaavista bulk-materiaaleista, joiden jännitys-venymäkäyttäytymiselle on tyypillistä suuri plastinen venymä. Pinnoitteiden ulkoisen jännityksen kestävyys ei näin ollen nouse tasolle, jossa

pisaroiden sisäinen rakenne myötäisi. Pinnoitteiden murtuminen tapahtuukin oletettavasti pisaroiden välisten kontaktien petettyä. Pinnoitteiden matala murtolujuus bulk-materiaaleihin verrattuna voi johtua pienestä pisaroiden välisestä kontaktipinta-alasta. Toisaalta pinnoitteet ovat korkeassa sisäisessä jännitystilassa jo ennen ulkoisen kuormituksen tuomista rakenteeseen, mikä saattaa osaltaan pienentää materiaalin ulkoisen jännityksen kestävyyttä.

Pinnoitteen tason suuntaisesti määritetyt murtolujuusarvot ovat korkeampia kuin pinnoitteen tasoa kohtisuoraan määritetyt tartuntalujuusarvot. Pinnoitteiden tartuntalujuudet vaihtelevat välillä 30 - 80 MPa, kun taas tason suuntaiset murtolujuudet vaihtelevat välillä 60 - 310 MPa. Esim. NiCr(80/20)-pinnoitteen tason suuntainen murtolujuus on noin kuusinkertainen paksuussuuntaiseen tartuntalujuuteen verrattuna. Taivutuskokeiden tulokset on esitetty erilaisilla taivutuskuormilla ja näytteen pinnan jännitystilalla Taulukossa 6. Tuloksista havaitaan kaikkien pinnoitemateriaalien käyttäytyvän epälineaaraisesti myös taivutuksessa. Pinnoitteille määritetty kimmomoduuli pienenee, kun sauvan taipumaa lisätään. Pinnoitteiden taivutuskokeella määritetyn kimmomoduulin havaitaan lisäksi olevan suurempi kuin vetokokeella määritetyn.

Homogeeniset materiaalit käyttäytyvät Hooken lain mukaisesti sekä veto- että puristusjännitystilassa. Pinnoitteilla sen sijaan ei havaittu vetokuormituksessa lineaarista jännityksen ja venymän riippuvuutta, joten pinnoitteille ei voida määrittää yksiselitteistä kimmomoduulia vetotilassa. Vetokokeiden kimmomoduuli on määritetty NiCr(80/20)-pinnoitteille jännitysvälillä 30 - 70 MPa ja WC-CoCr-pinnoitteille jännitysväliltä 20 - 50 MPa. Pinnoitteiden kimmomoduulin pieneneminen vetojännityksen lisääntyessä voidaan olettaa aiheutuvan pinnoitteessa olevien vikojen, säröjen ja huokosten, avautumisesta. Vikojen avautuminen ehkä helpottaa venymän suhteellista kasvamista jännitystilan kasvaessa. Näin ollen voidaan tehdä oletus, että puristusjännitystilassa kimmomoduuli on suurempi ja lähempänä vastaavan bulk-materiaalin kimmomoduulia, koska viat eivät puristustilassa pääse avautumaan. Tätä tukee havainto, että taivutuskokeella määritetty kimmomoduuli on yleensä suurempi kuin vetokokeella määritetty. Taivutuskokeessa pinnoitteen jännitystila on sekä puristusta että vetoa kun taas vetokokeessa jännitystila on pelkästään vetojännitystila.

3.4 Jännitystilojen mittaustulokset ja tulosten tarkastelu

Jännitystilan röntgen-mittauksien tavoitteena oli selvittää:

1. Voidaanko pinnoitteiden jännitystilaa mitata ja millaisia jännitystiloja pinnoitteessa käytännössä esiintyy?

2. Kuinka ulkoisen jännityksen lisääminen mekaanisesti taivuttamalla muuttaa pinnoitteesta mitattavaa mikrojännitystilaa?
3. Voidaanko mikrotasolla esiintyviä sammutusjännityksiä mitata?
4. Vastaako röntgenmenetelmällä näytteen pinnalta mitattu jännitystila Tsuin ja Clynen analyttisen mallin antamaa näytteen pinnan jännitystilaa?

Pinnoitteiden jännitystilan mittaamiseen käytettiin röntgendiffraktio-menetelmää, jossa mitataan materiaalin hilatasojen välisiä etäisyyksiä. Mittaukset suoritettiin Stresstech Oy:llä projektin aikana valmistetuista NiCr(80/20)-, WC-CoCr-, Al₂O₃+TiO₂-, Al₂O₃- ja Cr₂O₃-pinnoitteista. Mittauksissa käytetyt mittaussparametrit on esitetty alla (Taulukko 8). Röntgenmittauksissa mitataan venymää ϵ ja saatu jännitystila on likimain suoraan $\sigma = \epsilon E$. Siis käytetty kimmomoduuli vaikuttaa suoraan määritettyyn jännitysarvoon.

Taulukko 8. Röntgenmittauksissa käytetyt mittaussparametrit.

	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiCr	WC-CoCr
Radiation	TiK α	TiK α	CrK α	CrK α
2 θ	158°(124)	148°(300)	132°	132°(200)
Spot size	Ø 3 mm	Ø 3 mm	Ø 3 mm	Ø 3 mm
Exp. Time	30 s	30 s	30 s	30 s
Kimmomoduuli	100 GPa	100 GPa	150 GPa	150 GPa
Poissonin kerroin	0,3	0,3	0,3	0,3

3.4.1 Pinnoitteista mitatut jännitystilat

Mittauksista saatu XRD-heijastuspiikki oli selväpiirteinen, joten kaikille pinnoitteille oli mitattavissa jännitystila.

Pinnoitteista mitattiin aluksi jännitystilat (Taulukko 9) kolmessa erilaisessa tilassa pinnoitteen pinnalta:

1. Substraatilta irrotetuista pinnoitteista
2. Fe- ja Al-substraattien päällä olevista pinnoitteista
3. Hehkutetuista pinnoitteista (1 150 °C, 1 h).

Hehkutuksessa pyrittiin vapauttamaan pinnoitteiden sisäinen jännitystila ja toteamaan se XRD-mittauksin. Tulokset osoittavat pinnoitteen jännitystilan nollassa. Hehkutuksen aiheuttama jännitystilan vapautuminen havaitaan (Taulukko 9) muilla pinnoitteilla paitsi Cr₂O₃-pinnoitteella, jolla havaittavaa jännitystilan muutosta ei esiintynyt liian alhaisen hehkutuslämpötilan vuoksi. Vapaiden pinnoitteiden jännitystason oletetaan edustavan pinnoitteiden sammutusjännityksiä, koska substraatin vaikutukset on irrottamalla poistettu.

Al-substraatin selvästi pinnoitteita suuremmasta lämpölaajenemiskertoimesta johtuen olisi oletettavaa, että esim. Al-substraatin päälle pinnoitetut Al₂O₃-pinnoitteet olisivat puristusjännitystilassa. Mittauksien mukaan kuitenkin sekä Fe-substraatin että Al-substraatin päälle pinnoitettujen pinnoitteiden jännitykset olivat vain marginaalisesti pienempiä kuin vapaiden pinnoitteiden jännitystilat.

Taulukko 9. Pinnoitteiden pinnan jännitystilat XRD-menetelmällä mitattuna (-= puristus, + = veto).

Pinnoite (Ruiskutusmenetelmä)	XRD (Hehkutettu*) (MPa)		XRD (Vapaa) (MPa)		XRD (Fe-alusta) (MPa)		XRD (Al-alusta) (MPa)	
	akselin suunta	poikittainen	akselin suunta	poikittainen	akselin suunta	poikittainen	akselin suunta	poikittainen
NiCr (Menetelmä X)			84,6±29	85,7±31				
NiCr (JetKote)	-40,0±29	20,0±35	58,9±39	82,4±28			128,4±23	90,5±30
WC- CoCr (Menetelmä X)			WC 80,3±32 CoCr -133±42	WC 65,1±28 CoCr -119±70				
WC-CoCr (JetKote)	WC -10,5±36 CoCr -1,8±58	WC -9,7±28 CoCr 4,6±31	WC 51,2±35 CoCr 10,3±57	WC 53,8±29 CoCr -7,0±49			WC 66,6±36 CoCr 10,3±46	WC 43,6±30 CoCr 18,5±43
Al ₂ O ₃ (Miller)	-5,0±4	-10,5±3	79,2±6	78,6±6	64,9±10	57,3±9	60,9±4	52,1±6
Al ₂ O ₃ +TiO ₂ (Plasma)	-4,2±9	-15,0±5	86,6±4	86,5±7	87,0±7	87,9±3	66,9±11	83,9±6
Cr ₂ O ₃ (Plasma)	-12,3±13	-4,8±7	-11,8±13	-4,6±7	-8,1±9	-1,8±9	-19,5±15	-3,7±9

*1 150 °C, 1 h.

3.4.2 Ulkoisen jännityksen lisäämisen vaikutus pinnoitteesta XRD-menetelmällä mitattuun mikrojännitystilaan

Pinnoitteisiin lisättiin ulkoinen jännitystila nelipistetaivutuksella. Taivutuksen aiheuttama jännitystila pinnoitteen pinnalla voidaan laskea, joten XRD-mittauksilla voidaan tarkastella pinnoitteeseen lisätyn ulkoisen kuormituksen vaikutusta pinnoitteen mikrojännitystilaan (Taulukko 10). Havaitaan, että pinnoitteen pinnan taivuttamalla aikaansaadun ulkoisen jännityksen ja XRD-mittauksilla saadun jännitystilan välillä ei ole vastaavuutta. Vaikka sekä Al₂O₃-pinnoitteeseen että NiCr-pinnoitteeseen tuotiin noin 80 MPa:n ulkoinen puristusjännitystila, se ei näkynyt pinnoitteen XRD-mittauksissa merkittävänä jännitystilan pienenemisenä. Al₂O₃-pinnoitteen korkean vetojännitystilan pieneneminen näkyi XRD-mittauksissa vasta kun pinnoite taivutettiin rikki ennen mittausta. NiCr-pinnoitteella taivutusjännitystilan ja XRD-jännitystilan välillä ei havaittu selvää vastaavuutta.

Taulukko 10. XRD ja mekaanisen taivutuksen vastaavuus.

Pinnoite	Kuorma	Taivutus $\Delta\sigma_{\text{taiv}}$ (MPa)	Röntgen σ_{XRD} (MPa)
Al ₂ O ₃	0	0	0
	1	-20	-19,6
	2	-40	-18,0
	3	-60	-26,2
	4	-80	-19,7
	0	0	-11,7
	näyte rikottu	-	-38,1
NiCr	0	0	0
	1	-40	+21,2
	2	-80	-33,8
	0	0	-22,5

Sitä, miksi pinnoitteen taivutuksesta aiheutunut pinnan jännitystilan muuttaminen ei siirry pisaran sisältä mitattuun jännitystilaan, ei tiedetä. Voidaan kuitenkin esittää oletuksia, miksi pinnoiterakenne käyttäytyy näin. Pisaran sisällä vallitsevat mikrojännitykset, jotka XRD-menetelmällä mitataan, riippuvat pisaran hilatasojen välisestä etäisyy-

destä. Pisanan sisäinen hilarakenne voidaan olettaa olevan samanlainen kuin bulk-materiaaleilla, jolloin pisaroiden jännitystilän määrittämiseen olisi käytettävä bulk-materiaalien kimmomoduulin arvoja. Tällöin pisanan sisäiset jännitystilat olisivat huomattavasti korkeampia kuin aiemmin esitetyt (Taulukko 9).

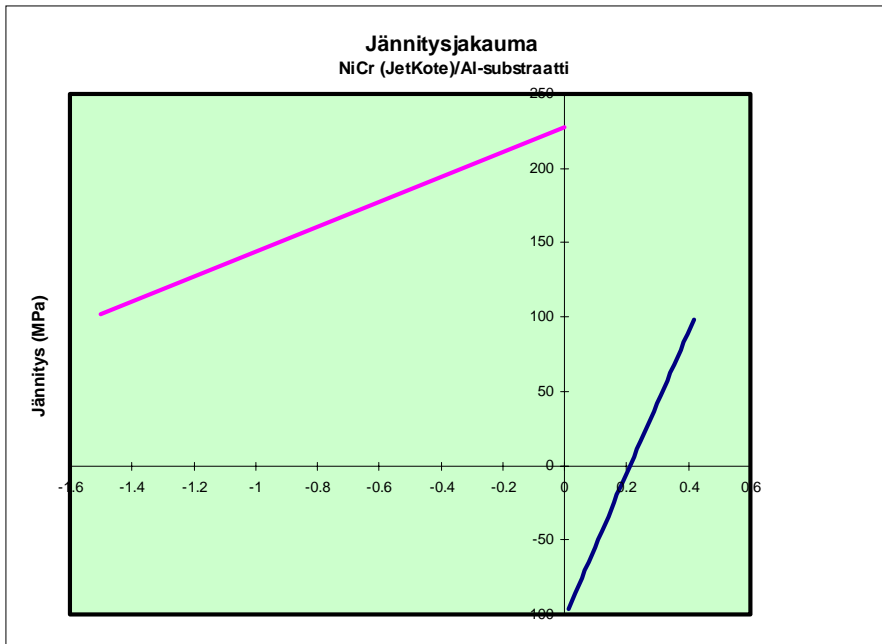
Esimerkiksi Al_2O_3 -pinnoitteesta XRD-menetelmällä mitatut pisaroiden jännitystilat olisivat noin 300 MPa, jos käytettäisiin bulk-materiaalin kimmomoduulia. Kun rakennetta kuormitetaan ulkoisella kuormalla, ei jännitystilän lisäystä pisanan sisällä havaita, koska pinnoitteessa olevat viat sallivat pinnoitteen venymisen ilman että jännitykset siirtyvät pisaraan. Pinnoitteessa tapahtuu huokosten avautumista, taipumista kontaktipisteiden välillä ja pisaroiden säröilyä, mistä syystä pinnoitteelle mitataan matalia kimmomoduuleja bulk-materiaaleihin verrattuna (esim. Al_2O_3 -pinnoitteelle noin 50 MPa).

3.4.3 Analyttisen mallin ja XRD-mittauksien vastaavuus

Kuva 13, Kuva 14 ja Kuva 15 esittävät Tsuin ja Clynen mallin mukaisia jännitysjakauksia Al_2O_3 -, WC-CoCr- ja NiCr-pinnoitteelle, jotka on pinnoitettu Al-substraatin päälle. Lähtötietoina on käytetty joko projektin kuluessa määritettyjä materiaaliparametreja tai lähteistä saatuja arvoja (Taulukko 11).

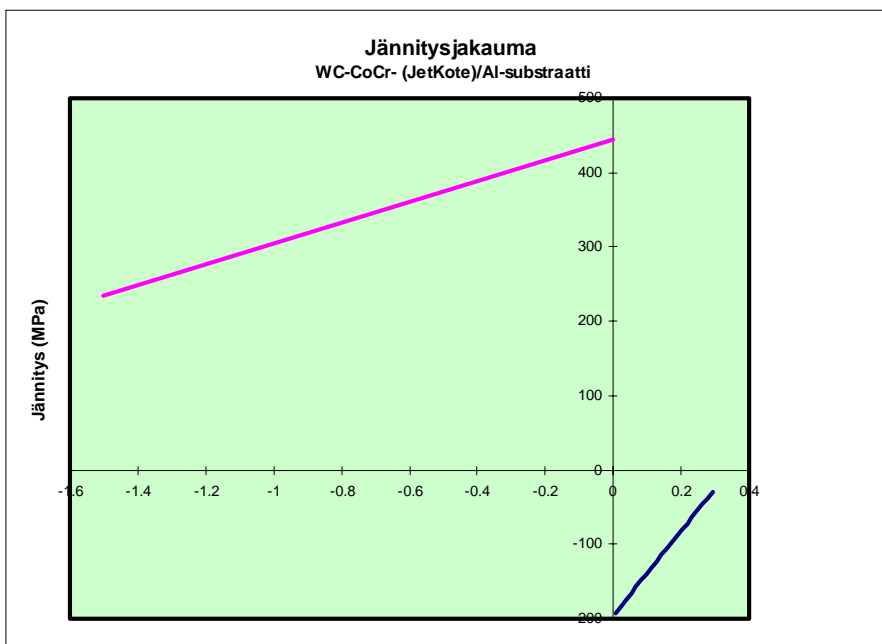
Taulukko 11. Analyttisessä mallinnuksessa käytetyt lukuarvot.

Pinnoite	σ_q (MPa)	E_c (GPa)	ν_c	α_c (E-6)	h_c (mm)	b (mm)	T (°C)
NiCr(80/20)	140	150	0,25	10	0,43	10	130
WC-CoCr	80	180	0,3	5	0,3	10	130
Al_2O_3	30	100	0,25	6	0,3	10	150
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	15	50	0,25	6	0,6	10	200
Cr_2O_3	20	70	0,3	8	0,7	10	200
Substraatti		E_s (GPa)	ν_s	α_s (E-6)	h_s (mm)		b
Al		70	0,34	24	1,5		10
Fe		210	0,3	12	10		10



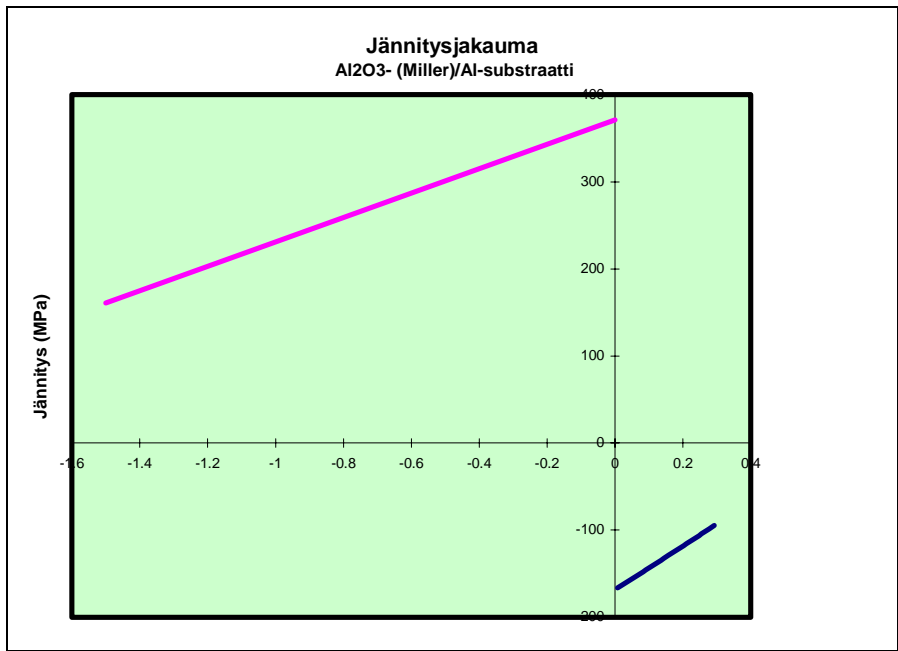
$\sigma_q = 140 \text{ MPa}$
 $b = 10 \text{ mm}$
 $h = 0,43 \text{ mm}$
 $H = 1,5 \text{ mm}$
 $E_c = 150 \text{ MPa}$
 $E_s = 70 \text{ MPa}$
 $\Delta\alpha = - 14\text{E-}6$
 $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$

Kuva 13. Tsuin ja Clynen mallin mukainen NiCr-pinnoitteen jännitys jakauma Al-substraatille ruiskutettuna. Substraatti on vasemmalla.



$\sigma_q = 80 \text{ MPa}$
 $b = 10 \text{ mm}$
 $h = 0,3 \text{ mm}$
 $H = 1,5 \text{ mm}$
 $E_c = 180 \text{ MPa}$
 $E_s = 70 \text{ MPa}$
 $\Delta\alpha = - 18\text{E-}6$
 $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$

Kuva 14. Tsuin ja Clynen mallin mukainen WC-CoCr-pinnoitteen jännitys jakauma Al-substraatille ruiskutettuna. Substraatti on vasemmalla.



$$\sigma_q = 30 \text{ MPa}$$

$$b = 10 \text{ mm}$$

$$h = 0,3 \text{ mm}$$

$$H = 1,5 \text{ mm}$$

$$E_c = 100 \text{ MPa}$$

$$E_s = 70 \text{ MPa}$$

$$\Delta\alpha = -18\text{E-}6$$

$$T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$$

Kuva 15. Tsuin ja Clynen mallin mukainen jännitys jakauma Al₂O₃-pinnoitteelle. Substraatti on vasemmalla.

Röntgendiffraktiomittausten antama pinnan jännitystilaa on erityisesti WC-CoCr- ja Al₂O₃-pinnoitteilla merkittävästi suurempi kuin analyttisellä mallilla saatu. Mallin mukaan tulisi 1,5 mm paksulle Al-substraatille valmistetun Al₂O₃-pinnoitteen pinnalla olla noin 90 MPa:n puristusjännitys, kun taas XRD-mittauksella saatu on noin 50 - 60 MPa:n (Taulukko 9) vetojännitys. Mallin antama pinnoitteen makroskooppinen jännitystilaa ei siis vastaa XRD-menetelmällä mitattua pisaroiden mikroskooppista jännitystilaa. Kuitenkin arvioitaessa pinnoitteen käyttäytymistä ja vaikutuksia rakenteeseen makroskooppisella tasolla on malli käyttökelpoinen. On kuitenkin huomattava, että pinnoitteessa saattaa olla mikrotasolla huomattavasti korkeampia jännitystilaa esim. pisaroiden kontaktipisteissä kuin analyttisen mallin mukaan saadaan. Tämän vuoksi analyttinen malli ei kuvaa lainkaan pinnoitteen mikrojännitystilaa. Analyttinen malli kuvaa sen sijaan sitä, miten pinnoite käyttäytyy makroskooppisesti yhdistelmä rakenteessa. Mallissa tarvittavan sammutusjännityksen määrittämiseen ei voida soveltaa XRD:llä mitattua arvoa, koska XRD-mittaus kuvaa pisaran jännitystilaa, eikä koko pinnoitteen. Mallissa käytettävä sammutusjännitys on mitattava esim. mittaamalla pinnoitteen käyttymää ruiskutuksen aikana.

4. Johtopäätökset

Pinnoitteiden veto- ja taivutuskokeista saatiin projektin kuluessa tietoa materiaaliominaisuuksista, joita ei aiemmin ole ollut saatavissa. Pinnoitteiden tason suuntaista murtolujuutta, joka on keskeinen suunnittelukriteeri, ei kirjallisuudessa ole aiemmin esitetty. Kimmomoduuli ja Poissonin vakio taas ovat välttämättömiä materiaaliparametreja määrittäessä pinnoitteessa vallitsevia jännityksiä tai pinnoitteiden käyttäytymistä yhdistelmämerkenteissa.

4.1 Materiaaliominaisuudet

Pinnoitteiden jäännösjännitystilän määrittämiseksi on tunnettava pinnoitteen materiaali-parametrit. Määritetyt kimmomoduuli- ja murtolujuusarvot poikkeavat merkittävästi muilla menetelmillä valmistettujen vastaavien materiaalien arvoista, eikä näin ollen samaa koostumusta olevien materiaalien taulukkoarvoja ole syytä käyttää pinnoitteiden makroskooppisen jännitystilän määrittämiseen. Pinnoitteiden murtolujuus ja kimmomoduuli- ja murtolujuusarvot ovat usein vain murto-osa bulk-materiaalien arvoista. Määritettyjen pinnoitemateriaalien kimmomoduulien ja murtolujuuksien prosentuaaliset osuudet vastaavien bulk-materiaalien taulukkoarvoista vaihtelevat materiaalista riippuen suhteellisen paljon (Taulukko 12).

Taulukko 12. Pinnoitteiden kimmomoduleja ja murtolujuuksia bulk-materiaaleihin verrattuna.

Materiaali	Kimmomoduuli	Murtolujuus
NiCr(80/20)	$E_{\text{pinnoite}} = 55 - 75\% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{veto, pinnoite}} = 40 - 55\% \sigma_{\text{bulk}}$
WC-CoCr	$E_{\text{pinnoite}} = 30 - 40\% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv, pinnoite}} = 10\% \sigma_{\text{bulk}}$
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	$E_{\text{pinnoite}} = 10 - 20\% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv, pinnoite}} = 10 - 20\% \sigma_{\text{bulk}}$
Al ₂ O ₃	$E_{\text{pinnoite}} = 20 - 30\% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv, pinnoite}} = 35 - 50\% \sigma_{\text{bulk}}$
Cr ₂ O ₃	$E_{\text{pinnoite}} = 20 - 25\% E_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{taiv, pinnoite}} = 20 - 30\% \sigma_{\text{bulk}}$

Veto- ja taivutuskokeiden perusteella havaittiin pinnoitteiden murtumisen tapahtuvan hauraasti, eikä metallisillakaan pinnoitteilla havaittu esiintyvän plastisuutta. Esimerkiksi metallisella NiCr(80/20)-pinnoitteella ei esiintynyt myötämistä samalla tapaa kuin sintatulla vastaavan koostumuksen omaavalla NiCr:lla. Tästä voidaan päätellä pinnoitteen murtuvan pisaroiden välisien sidoksien petettyä.

Kaikilla testatuilla pinnoitteilla havaittiin sekä taivutuskokeissa että vetokokeissa kimmomoduulin pienenevän jännitystilan kasvaessa. Materiaalit siis käyttäytyivät jännityksen alaisena epälineaaris-elastisesti, eikä metalleille tyypillistä lineaarista jännityksen ja venymän vastaavuutta esiintynyt pienilläkään jännityksillä. Tällainen käyttäytyminen voi johtua materiaalin luontaisesta epälineaarista elastisuudesta tai mikrosäröilystä jännityksen vaikutuksesta. Pinnoitteisiin havaittiin syntyvän pysyvää venymää jo suhteellisen alhaisilla jännitystasoilla, mutta säröjen syntyminen pinnoitteeseen jännityksen lisääntyessä ei ollut yksin epälineaarisen käyttäytymisen aiheuttaja. Lisäksi on mahdollista, että lamellien väliset kiinnittymättömät alueet avautuvat ja osaltaan aiheuttavat epälineaarista jännitys-venymäkäyttäytymistä.

Voimakkaasti pinnoitteiden kimmomoduuliin vaikuttavaksi tekijäksi havaittiin pinnoitteen paksuus. Pinnoitteen paksuutta kasvatettaessa lisääntyi myös pinnoitteen kimmomoduuli.

4.2 Testausmenetelmien soveltuvuus pinnoitteiden testaamiselle

Vetokokeen avulla voidaan määrittää pinnoitteen kimmomoduuli, murtolujuus ja Poissonin vakio. Menetelmä on kuitenkin sauvojen valmistuksen osalta suhteellisen työläs ja sitä voidaan soveltaa vain "sitkeille" pinnoitemateriaaleille kuten NiCr(80/20) ja WC-CoCr. Vetokokeen tuottama jännitystila koesauvaan on yksiakiaalinen, joten pinnoitteen tason suuntaisen pisaroiden välisen sidoslujuuden määrittämiseksi ja Poissonin vakion määrittämiseksi se on ainoa mahdollinen mekaaninen testausmenetelmä.

Taivutuskokeen avulla voidaan määrittää pinnoitteiden kimmomoduuli ja taivutusmurtolujuus. Menetelmää on suhteellisen helppo soveltaa kaikille pinnoitemateriaaleille. Taivuttamalla saatu jännitys jakauma pinnoitteeseen ei ole yksiakiaalinen, vaan jännitystila on sekä puristusta että vetoa. Näin ollen useilla materiaaleilla kimmomoduuliksi ja murtolujuudeksi ei saada samaa tulosta taivuttamalla ja vetämällä.

Röntgendiffraktion avulla voidaan määrittää vain pinnoitteen pisaroiden sisäinen mikrojännitystila.

4.3 Pinnoitteessa esiintyvät jännitystilat

Pinnoitteisiin lisätyn ulkoisen kuormituksen ei havaittu vaikuttavan merkittävästi pisaroiden tai lamellien röntgendiffraktiolla määritettyyn jännitystilaan. Tämä havaittiin sekä vertaamalla vapaiden pinnoitteiden XRD-jännitystiloja substraatin päällä olevien

pinnoitteiden jännitystiloihin että lisäämällä pinnoitteen pinnan puristusjännitystilaa taivuttamalla ja mittaamalla XRD:llä.

XRD-mittauksilla saatuun pisanan sisäiseen mikrojännitystilaan vaikuttaa merkittävästi se, mitä kimmomoduulia käytetään. Jos käytetään taivuttamalla tai vetämällä määritettyä pinnoitteen makroskooppista kimmomoduulia, saadaan pienempi mikrojännitystila pisanan sisältä kuin jos käytetään bulk-materiaalin kimmomoduulia. Esimerkiksi Al_2O_3 -pinnoitteelle määritettiin kimmomoduuliksi 40 - 80 MPa, kun bulk-materiaalin kimmomoduuli on noin 400 GPa. Käyttämällä pinnoitteen kimmomoduulia saadaan pisanan sisältä 5 - 10 kertaa pienempiä kimmomoduuleja kuin jos käytetään bulk-arvoa. Pisanan sisäistä jännitystilaa kuvataan ilmeisesti paremmin, kun käytetään bulk-materiaalin arvoja. Käsiteltäessä pinnoitetta yhdistelmä-rakenteen osana, esim. lämpökuormituksen tai jännitysten alaisissa rakenteissa, on ilmeisesti käytettävä makroskooppista kimmomoduulia.

Tsuin ja Clynen analyttisellä mallilla ei saada tietoa pinnoitteen mikrojännitystilasta, vaan se kertoo pinnoitteen käyttäytymisestä makroskooppisella tasolla yhdistelmä-rakenteessa.

Lähdeluettelo

1. Smith, R.W. A Lesson from Thermal Spray Technology - Equipment and Theory. ASM International, 1992.
2. McPherson, R. A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings. Surface and Coatings Technology, vol. 39/40, 1989. S. 173 - 181.
3. Li, C.H., Ohmori, A. & McPherson, R. The Relationship Between Microstructure and Young's modulus of Thermally Sprayed Ceramic Coatings. Journal of Materials Science, vol. 32, 1997. S. 997 - 1004.
4. Pawlowski, L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. 1995, John Wiley & Sons Ltd., England. 414 s.
5. Herman, H. Advances in Thermal Spray Technology. Advanced Materials & Processes, vol. 4, 1990. S. 41 - 48.
6. Nakahira, H., Tani, K., Miyajima, K. & Harada, Y. Anisotropy of Thermally Sprayed Coatings. Teoksessa: Berndt, C.C. (toim.) Thermal Spray: International Advances in Coating Technology. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, 28 May - 5 June, 1992. ASM International. S. 1011 - 1017.
7. Kuroda, S. & Clyne, T.W. The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings. Thin Solid Films, vol. 200, 1991. S. 49 - 66.
8. Kuroda, S., Fukushima, T. & Kitahara, S. Significance of Quenching Stress in Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings. Journal of Thermal Spray Technology, vol 1(4), December 1992. S. 325 - 332.
9. Clyne, T.W. & Gill, S.C. Residual Stresses in Thermally Sprayed Coatings and Their Effects on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. Journal of Thermal Spray Technology, vol 5(4), December 1996. S. 401 - 418.
10. Takeuchi, S, Ito, M. & Takeda, K. Modelling of Residual Stress in Plasma Sprayed Coatings: Effect of Substrate Temperature. Surface and Coatings Technology, vol. 31, 1990. S. 426 - 435.
11. <http://www.sulzermetco.com/techtalk/tip13.html>

12. Stoney, G.G. Proceedings of Royal Society, A 82. 1909, London. S. 172.
13. Tsui, Y.C. & Clyne, T.W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part I: Planar geometry. Thin Solid Films, vol. 306, 1997. S. 23 - 33.