



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:

**ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ  
ΜΕ CNTs: ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΜΕ  
ΧΡΗΣΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**

**Νατάσα Παού**

**Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.**

**Επιβλέπων Καθηγητής: Κ.Α. Χαριτίδης**

**ΑΘΗΝΑ 2014**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:**

**ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ  
CNTs: ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**

**ΠΑΟΥ ΝΑΤΑΣΑ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Ιωάννης Ράπτης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Πολύκαρπος Πίσσης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ 2014**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Μελέτη Φαινομένου Μεγέθους κατά την Νανοδιείσδυση Συνθέτων Μεταλλικής Μήτρας με CNTs» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών (Ε.Μ.Π.) στην Εργαστηριακή Μονάδα Προηγμένων Σύνθετων Νανοϋλικών & Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab) του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών. Με την ολοκλήρωση της Μεταπτυχιακής αυτής εργασίας νιώθω την υποχρέωση να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στα άτομα που συνέβαλαν στην εκπόνηση της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη για την ανάθεση της εργασίας αυτής και κυρίως για τη χρήσιμη καθοδήγηση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλονται στον υποψήφιο Διδάκτορα Δημήτρη Δραγατογιάννη για την συνεχή υποστήριξη, καθοδήγηση, υπομονή και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Αμαλία Σκαρμούτσου, τον φίλο και συμφοιτητή μου Σπύρο Σκιαδά καθώς και τις φίλες μου Άννα-Μαρία, Ελένη και Βίκυ για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφεραν τον τελευταίο αυτό χρόνο. Ενώ δεν θα μπορούσα να παραλείψω και τις φίλες μου Παυλίνα, Άννα και Ειρήνη που αν και μακριά ήταν πάντα δίπλα μου.

Με την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών που σηματοδοτεί η συγγραφή της παρούσας εργασίας, θέλω να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες στην οικογένεια μου για την στήριξη τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου, την αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση και αγάπη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς την βοήθεια και την αγάπη τους η ολοκλήρωση των σπουδών μου θα ήταν ανέφικτη.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λόγω των εξαιρετικών τους μηχανικών ιδιοτήτων οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) θεωρούνται από τα πιο υποσχόμενα υλικά για την ενίσχυση μεταλλικών μητρών. Αν και αρκετές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για την ενσωμάτωση των CNTs στις μεταλλικές μήτρες, η ομοιόμορφη διασπορά τους σε αυτές εξακολουθεί να αποτελεί στις μέρες μας πρόκληση. Πρόσφατα μία καινοτόμα τεχνική συγκόλλησης στερεάς κατάστασης, η Συγκόλλησης δια Τριβής με Ανάδευση (FSW-Friction Stir Welding) έχει αποδειχθεί ότι είναι μία αποτελεσματική μέθοδος ενσωμάτωσης σωματιδίων ενίσχυσης σε μεταλλικές μήτρες.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα και τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (με καρβοξυλομάδες -COOH) στις μηχανικές ιδιότητες της ζώνης συγκόλλησης ανόμοιων κραμάτων αλουμινίου τα οποία συγκολλήθηκαν με την μέθοδο της Συγκόλλησης δια Τριβής με Ανάδευση.

Μελετήθηκε η επίδραση των περασμάτων και της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου FSW στην ενσωμάτωση των CNTs στην ζώνη συγκόλλησης των δοκιμίων και μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης επιλέχθηκαν τα βέλτιστα δοκίμια. Ακολούθησε μελέτη της μικροδομής των βέλτιστων δοκιμίων με οπτική μικροσκοπία. Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες με δοκιμές μικροσκληρότητας και νανοδιείσδυσης. Από τα πειράματα νανοδιείσδυσης εξήχθησαν καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, το μέτρο ελαστικότητας,  $E$ , η σκληρότητα,  $H$ , και η πλαστικότητα.

**Σημαντικό κομμάτι της εργασίας αυτής αποτέλεσε η παρουσίαση ενός μοντέλου για τον υπολογισμό της σκληρότητας λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του Φαινομένου Μεγέθους (ISE – Indentation Size Effect).** Το Φαινόμενο Μεγέθους αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα φαινόμενα στον τομέα της μηχανικής των υλικών σύμφωνα με το οποίο όταν οι διαστάσεις των υλικών προσεγγίζουν τις μικρότερες κλίμακες (μίκρο και νανομέτρων) παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας κατά τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης. Το ISE παρατηρήθηκε και κατά τα πειράματα νανοδιείσδυσης των δοκιμίων μας. Ένας παράγοντας που συμβάλει στην εμφάνιση του ISE στα πειράματα νανοδιείσδυσης είναι και ο λανθασμένος εντοπισμός του μηδενικού σημείου επαφής (zero point) δηλαδή του σημείου όπου ο εντυπωτής έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος.

**Για τη μελέτη του φαινομένου αυτού αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στα πειραματικά μας αποτελέσματα ένα μοντέλο το οποίο μπορεί να μειώσει τα σφάλματα στις τιμές της σκληρότητας και να προσδιορίσει με αξιοπιστία το ISE που προκύπτει από τον εσφαλμένο εντοπισμό του μηδενικού σημείου επαφής.** Το μοντέλο αυτό βασίζεται στον νόμο του Bernhardt ο οποίος χρησιμοποιείται για την περιγραφή των καμπυλών φόρτισης που προκύπτουν από την μέθοδο της νανοδιείσδυσης. Το σημαντικό χαρακτηριστικό του μοντέλου αυτού είναι η ταυτόχρονη στατιστική επεξεργασία των καμπυλών φόρτισης, των οποίων οι θέσεις καθορίζονται από ένα συγκεκριμένο ορισμό του σφάλματος του «πρώτου σημείου επαφής»,  $\Delta h_{ci}$ , που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ

**των μεμονωμένων πειραματικών καμπυλών i και της προσομοιωμένης καμπύλης με την χρήση του νόμου του Bernhardt.**

Τέλος τα αποτελέσματα του προτεινόμενου μοντέλου συγκρίνονται με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή τριών ενδιάμεσων μοντέλων, τα οποία αναπτύχθηκαν με σκοπό την εκτίμηση της αξιοπιστίας τους μοντέλου μας, καθώς επίσης και με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την μέθοδο Oliver & Pharr (νανοσκληρότητα) και την μέθοδο Vickers (μικροσκληρότητα) σε μία προσπάθεια συσχέτισης της νάνο- και μικροκλίμακας.

## ABSTRACT

Given the exceptional mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs), they are considered one of the most promising reinforcing materials for metal matrix composite production. Although different production techniques have been successfully applied to incorporate CNTs to metal, obtaining a uniform distribution is still a challenge even though a great deal of research has aimed at addressing this issue. Recently, friction stir welding (FSW) has been applied to disperse CNTs into alloy plates in order to fabricate metal matrix composites, however achieving a uniform distribution along with a high concentration of CNT material has yet to be demonstrated.

The aim of this work was to study the effect of modified (with carboxyl groups -COOH) and unmodified carbon nanotubes (CNTs) on the microstructure and mechanical properties of the weld zone of aluminum alloys AA5083-H111 and AA6082-T6 produced by friction stir welding (FSW). The CNTs distribution in the weld zone under various fabrication conditions was examined using optical microscopy and the optimal specimens were selected. Furthermore, microindentation tests were conducted along with thorough analysis of nanomechanical properties such as nanohardness, H, elastic modulus, E, and plasticity.

**The present work is focused on the quantification of the errors affecting hardness and the identification of indentation size effects (ISE) due to an incorrect detection of the first indenter-sample contact in nanoindentation.** The indentation size effect is one of several size effects on strength for which “smaller is stronger” and through use of geometrically self similar indenters such as cones and pyramids, the size effect is manifested as an increase in hardness with decreasing depth of penetration and becomes important at depth of less than approximately 1 $\mu$ m. One possible factor of the appearance of ISE is the inaccurate determination of zero point, or the point at which the indenter first makes contact with surface.

**A treatment method is proposed to accurately determine by nanoindentation, the macrohardness and the indentation size effect.** The quantification of the errors due to the incorrect detection of the zero point is made through the comparison of the results given by usual data treatment methods with our methodology which is based on two innovative concepts. The first one consists in marking off the curves thanks to the gap existing between their actual shape and a chosen behavior law to predict the instrumented indentation curve. **The chosen behavior is Bernhardt’s law which takes into account the indentation size effects in the description of load versus indentation depth curve. The second innovative concept of our method lies in the use of the curves for calculation of the set of mechanical parameters. Our method is based on the treatment of all the curves as a whole i.e. the mechanical properties are determined by minimizing a function that deals with all the curves.** This concept differs from usual data treatment methods as they use only one curve to calculate a set of mechanical parameters and then the results given by different curves are gathered and averaged.

In order to check the validity of the hypotheses of the chosen model, intermediary pretreatments were built. In the end the results of these models were compared with the results from Oliver Pharr method (nanohardness) and Vickers method (microhardness).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
1 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	1
1.1 ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	2
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	4
1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	6
1.3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	6
1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	9
1.5 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΗΤΡΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ .....	11
1.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	14
2 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΔΙΑ ΤΡΙΒΗΣ ΜΕ ΑΝΑΔΕΥΣΗ (Friction Stir Welding ) .....	17
2.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ .....	17
2.2 ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΕΡΓΑΛΕΙΟΥ .....	18
2.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ .....	19
2.4 ΡΟΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	20
2.5 ΜΕΤΑΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ – ΕΞΕΛΛΙΞΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ.....	21
2.5.1 ΖΩΝΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ή ΠΥΡΗΝΑΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ .....	22
2.5.1.1 ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ.....	24
2.6 ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΜΕ FSW .....	26
2.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	27
3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	28
3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	30
3.1.1 ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟ ΣΥΝΟΡΑ ΚΟΚΚΩΝ .....	31
3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ FSW .....	32
3.2.1 PINNING EFFECT .....	33
3.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	35
4 ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	36
4.1 ΜΕΘΟΔΟΣ OLIVER-PHARR ΓΙΑ ΕΝΤΥΠΩΤΕΣ ΑΞΟΝΙΚΗΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ.....	38
4.1.1 ΠΛΗΡΩΣ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ.....	38
4.1.2 ΕΛΑΣΤΟΠΛΑΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ .....	41
4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ OLIVER-PHARR ΓΙΑ ΕΝΤΥΠΩΤΕΣ ΜΗ ΑΞΟΝΙΚΗΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ.....	42
4.3 ΔΙΟΡΘΩΣΕΙΣ-ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ OLIVER-PHARR.....	44

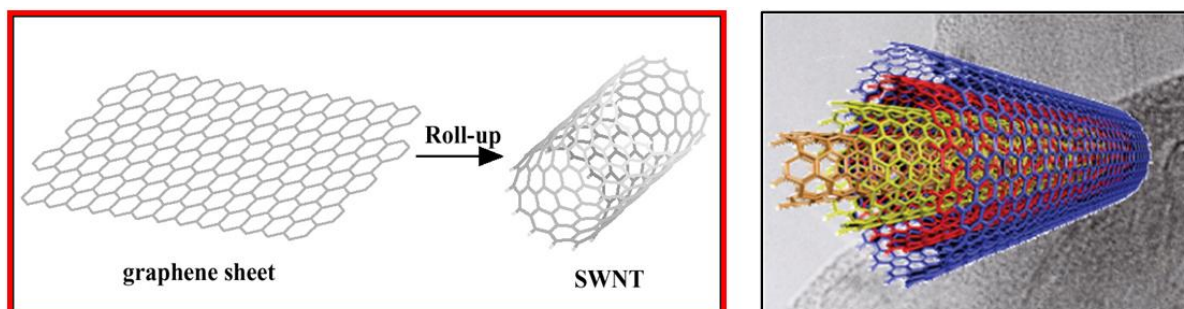


4.3.1	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΠΑΦΗΣ – ΚΑΜΠΥΛΟΤΗΤΑ ΑΚΙΔΑΣ.....	44
4.4	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΥΣ-INDENTATION SIZE EFFECT (ISE) .....	46
4.4.1	INDENTATION SIZE EFFECT - ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ .....	48
4.4.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	51
4.4.3	ΠΡΩΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΕΠΑΦΗΣ ή ΣΗΜΕΙΟ ΜΗΔΕΝ (Zero Point) .....	52
4.5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	53
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	57
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	57
5.2	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	57
5.2.1	ΜΗΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....	57
5.2.2	ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ-NΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	58
5.3	ΕΥΡΕΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ FSW ΓΙΑ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ CNTs ΣΤΙΣ ΜΗΤΡΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ .....	59
5.3.1	ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ .....	59
5.3.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ .....	66
5.3.3	ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	69
5.4	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (ISE).....	75
5.4.1	ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ BERNHARDT ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	76
5.4.2	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ .....	77
5.4.3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ $\Delta h_c$ .....	80
5.4.4	ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ BOOTSTRAP.....	80
5.4.5	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	81
5.5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	91
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	92
7	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	95

## 1 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs - Carbon Nanotubes) από το 1991, όπου και έγινε η πρώτη επίσημη αναφορά σε αυτούς από τον Ijima και τους συνεργάτες του, έχουν προκαλέσει ένα μεγάλο κύμα ενδιαφέροντος και δραστηριοτήτων στις περισσότερες περιοχές της επιστήμης και της μηχανικής λόγω των χημικών, φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι ιδιαίτσες ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, αποτέλεσμα της δομής τους, καθιστούν τα υλικά αυτά ιδανικά για ένα τεράστιο πλήθος εφαρμογών και ως εκ τούτου συγκέντρωσαν πολύ γρήγορα μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον που συνεχίζεται μέχρι σήμερα. Κατά την τελευταία δεκαετία, πολυάριθμες απόπειρες και προσπάθειες έχουν γίνει από ερευνητές για αξιοποίηση των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων των CNTs προς ανάπτυξη σύνθετων υλικών ενισχυμένων με CNTs. Πολυμερή, κεραμικά αλλά και μέταλλα έχουν δοκιμαστεί ως μήτρες, με την μεγαλύτερη επιτυχία να παρατηρείται στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερικών μητρών και τη λειτουργικοποίησή τους.

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ευρέως πλέον γνωστό ότι έχει αποδοθεί στον Ijima (1991) παρά το γεγονός ότι αρκετοί άλλοι ερευνητές είχαν συνθέσει δομές άνθρακα παρόμοιες με αυτές που είχε παρατηρήσει ο Ijima το 1991. Όπως στην περίπτωση των Redushkevich et al. (1952), του Bacon (1960) και των Oberlin et al. (1976) οι οποίοι είχαν συνθέσει νηματοειδή σωλήνες άνθρακα. Οι Oberlin et al. συγκεκριμένα, είχαν παράξει κοίλους σωλήνες άνθρακα με διαμέτρους που κυμαίνονταν μεταξύ 2 και 50 nm με την αποσύνθεση ενός μίγματος βενζολίου και υδρογόνου, η δομή αυτή είχε περιγραφεί από τους Oberlin et al. ως «στροβιλοειδής στοιβες στρωμάτων άνθρακα, παράλληλες προς τον άξονα της ίνας και διατεταγμένες σε ομόκεντρα φύλλα όπως οι δακτύλιοι του κορμού ενός δέντρου». Παρά όμως το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν συντεθεί νωρίτερα, χρειάστηκε η ιδιοφυΐα του Ijima για να συνειδητοποιήσει ο επιστημονικός κόσμος ότι αυτές οι δομές αποτελούνταν από πολλαπλούς σωλήνες (MWCNTs), χωρίς συγκόλληση, τοποθετημένους με ένα ομόκεντρο τρόπο, σε αντίθεση με ότι πρότειναν οι υπόλοιποι μέχρι εκείνη την στιγμή ερευνητές. Σταθμός, λοιπόν, στην κατεύθυνση αυτή αποτέλεσε η εργασία του Ijima το 1991 ο οποίος στην προσπάθειά του να παρασκευάσει φουλερένια παρατήρησε τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα που περιείχαν τουλάχιστον δύο στρώματα με εξωτερική διάμετρο 3-30 nm. Δύο χρόνια αργότερα ο ίδιος ερευνητής σύνθεσε για πρώτη φορά μονοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) (σχήμα 1-1).



Σχήμα 1-1: (α) Μονοστρωματικοί (SWCNTs) και (β) Πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) [3]

## 1.1 ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η δομή των CNTs είναι σαφώς διακριτή σε σχέση με τις υπόλοιπες γνωστές μέχρι σήμερα μορφές ινών (fibers) και νημάτων (filaments) άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα γραφενίου τυλιγμένα σε μορφή κυλίνδρου (σχήμα 1-1α). Οι CNTs συναντώνται με διαφορετικές μορφές και διαστάσεις με αποτέλεσμα να εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες κατά περίπτωση. Συγκεκριμένα οι CNTs εμφανίζονται είτε ως μεμονωμένοι κύλινδροι (SWCNTs – Single Wall Carbon Nanotubes) είτε ως δύο ή περισσότεροι ομόκεντροι κύλινδροι (MWCNTs – Multi-Wall Carbon Nanotubes) με τις διαστάσεις τους να κυμαίνονται σε ένα ευρύ φάσμα.

Αναλυτικότερα, οι SWCNTs μπορούν να θεωρηθούν σαν κοίλοι κύλινδροι που απαρτίζονται από ένα μόνο γραφιτικό τοίχωμα και παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα. Οι SWCNTs έχουν συνήθως διάμετρο 0.4 – 3nm και μήκος από μερικές δεκάδες νανόμετρα μέχρι μερικά χιλιοστά. Οι MWCNTs αποτελούνται από ομόκεντρους κοίλους γραφιτικούς κυλίνδρους διαφορετικών διαμέτρων. Οι αποστάσεις μεταξύ των διαδοχικών γραφιτικών τοιχωμάτων κυμαίνονται μεταξύ 0.3-0.4 nm. Οι εξωτερικές διαμέτροι των MWCNTs είναι μεταξύ 5 και 100 nm ενώ το μήκος τους είναι δυνατόν να αγγίξει και τα μερικά μm [6].

Η δομή ενός SWCNT μπορεί να προκύψει εάν θεωρήσουμε πως ένα τέλειο γραφιτικό φύλλο περιελίσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε δύο ισοδύναμα σημεία του εξαγωνικού του πλέγματος (π.χ. η αρχή και το τέλος του πλεγματού ανύσματος C) να συμπέσουν. Σημειώνεται πως το τέλειο γραφιτικό φύλλο θεωρείται πως αποτελείται αποκλειστικά από εξάγωνα άνθρακα. Η μορφή που θα αποκτήσει ο νανοσωλήνας εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο περιελίσσεται το φύλλο γραφίτη και μπορεί να περιγραφεί με την βοήθεια των ακέραιων αριθμών (n,m). Οι ακέραιοι αυτοί αριθμοί καθορίζουν το διάνυσμα χειρομορφίας ‘chiral vector’:

$$\hat{C} = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (1.1)$$

Όπου  $a = |\hat{a}_1| = |\hat{a}_2| \approx 2.49 \text{ \AA}$  τα μοναδιαία διανύσματα στο εξαγωνικό πλέγμα γραφενίου δύο διαστάσεων (σχήματα 1-2 και 1-3). Εύκολα αποδεικνύεται ότι η περιφέρεια του νανοσωλήνα υπολογίζεται από την σχέση:

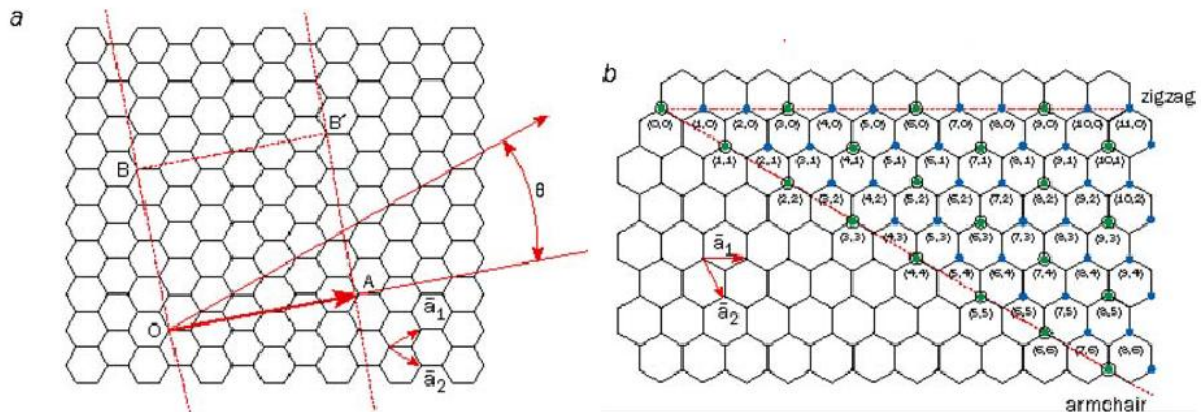
$$C = |\hat{C}| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

Και άρα η διάμετρος υπολογίζεται από την σχέση:

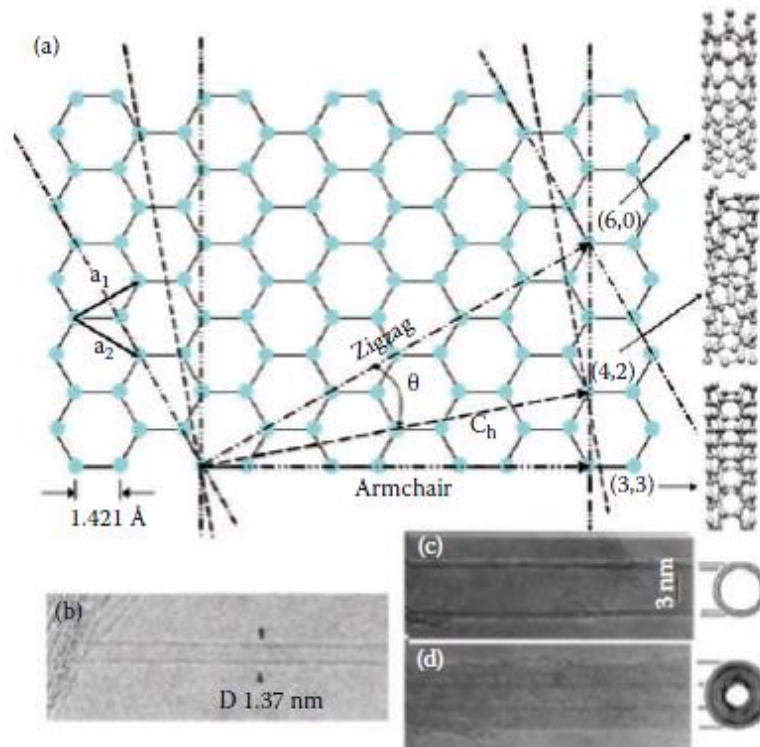
$$D = a(\sqrt{n^2 + m^2 + nm})/\pi \quad (1.3)$$

Μία επιμέρους ταξινόμηση των CNTs σε τρία είδη είναι δυνατή με βάση τους δείκτες n και m. Οι νανοσωλήνες τύπου ‘armchair’ μορφοποιούνται όταν  $n = m$  (n,n) και η χειρική γωνία είναι  $30^\circ$ . Οι τύπου ‘zig-zag’ νανοσωλήνες μορφοποιούνται όταν, είτε η τιμή n είτε η

τιμή  $m$  είναι μηδέν  $(n,0)$  και η χειρική γωνία είναι  $0^\circ$ . Οι υπόλοιποι νανοσωλήνες στους οποίους η χειρική γωνία είναι μεταξύ  $0^\circ$  και  $30^\circ$  είναι γνωστοί ως νανοσωλήνες τύπου 'chiral'. Στα σχήματα 1-2 και 1-3 παρουσιάζονται οι βασικές αρχές μορφοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα από φύλλο γραφενίου καθώς και οι τρεις τύποι νανοσωλήνων άνθρακα που μπορούν να σχηματιστούν [4, 5, 7].



Σχήμα 1-2: Βασικές αρχές μορφοποίησης νανοσωλήνων άνθρακα από φύλλο γραφενίου[4]



Σχήμα 1-3: (a) Σχηματισμός SWCNT με το τόλγμα ενός φύλλου γραφενίου κατά μήκος διαφορετικών χειρόμορφων διανυσμάτων ( $C_h$ ) και οι προκύπτουσες μορφές των SWCNTs και (b), (c) και (d) εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης που παρουσιάζουν SWCNT, CNT διπλού στρώματος και εφτά στρώματος αντίστοιχα [7].

## 1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα συνδέονται άμεσα με εκείνες του γραφενίου. Οι ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα προέρχονται από τα ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία καταλαμβάνουν ένα 2s και τρία 2p τροχιακά. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των s και p τροχιακών είναι μικρή σε σύγκριση με τις ενέργειες σύζευξης των ατόμων (interatomic binding energies) και ως εκ τούτου είναι δυνατόν να υπάρξει υβριδισμός ή ανάμιξη του σ και π χαρακτήρα. Ο Υβριδισμός ενός s και ενός n-p τροχιακού επισημαίνεται σαν sp<sup>n</sup> και συνοδεύεται από την εμφάνιση και των τριών τύπων (sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>). Το διαμάντι εμφανίζει sp<sup>3</sup> υβριδισμό ενώ οι επίπεδες (planar) δομές όπως ο γραφίτης και οι ημιεπίπεδες όπως οι νανοσωλήνες εμφανίζουν sp<sup>2</sup> υβριδισμό.

Λόγω της ενιαίας ατομικής τους δομής, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές, θερμικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες άλλες λιγότερο και άλλες περισσότερο εξαρτώνται από την χειρομορφία τους. Συγκεκριμένα, η χειρομορφία του νανοσωλήνα άνθρακα έχει ισχυρό αντίκτυπο στις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Παρόλο που οι SWCNTs έχουν δομή παρόμοια με ενός φύλλου γραφενίου, το οποίο θεωρείται ημιαγώγιμο υλικό με μηδενικό χάσμα, έχει αποδειχθεί ότι οι SWCNTs μπορεί να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγώγιμοι: οι νανοσωλήνες τύπου ‘armchair’ είναι μεταλλικού χαρακτήρα, οι τύπου ‘zig-zag’ και οι νανοσωλήνες με  $n - m = 3k$ , όπου k:ακέραιος αριθμός, έχουν ημιαγώγιμο χαρακτήρα μικρού χάσματος, ενώ όλοι οι υπόλοιποι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγοί μεγάλου χάσματος. Από κβαντικής άποψης οι CNTs εμφανίζουν τοπικά συγκέντρωση ηλεκτρονίων (electron localization) που προκαλείται μεταξύ άλλων από ατέλειες στην δομή τους. Έτσι οι νανοσωλήνες που εμφανίζουν μεταλλικό χαρακτήρα, επιτρέπουν την διέλευση του ρεύματος βαλλιστικά χωρίς την ταυτόχρονη εκπομπή θερμότητας. Επιπλέον οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των μέχρι σήμερα γνωστών υλικών, ενώ μπορούν να λειτουργήσουν άριστα και σαν εκπομπείς πεδίου [5].

Η χημική δραστηριότητα ενός CNT, σε σύγκριση με ένα φύλλο γραφενίου, αυξάνεται λόγω της καμπυλότητας της επιφάνειας του νανοσωλήνα άνθρακα, καθώς η δραστηριότητα σχετίζεται άμεσα με την αναντιστοιχία του p-τροχιακού που προκαλείται από την αυξημένη καμπυλότητα της επιφάνειας του νανοσωλήνα άνθρακα. Καθώς τα πλευρικά τοιχώματα και το άκρο του CNT έχουν διαφορετική καμπυλότητα δεν έχουμε ίδια χημική δραστηριότητα σε όλο το μήκος του νανοσωλήνα άνθρακα. Για τον ίδιο λόγο, μία μικρότερη διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε αυξημένη δραστηριότητα. Η χημική δραστηριότητα, όπως θα αναφερθεί και στην συνέχεια, μπορεί να αυξηθεί μετά από χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα προσθέτοντας ενεργές ομάδες στην επιφάνεια τους, ενώ επίσης εξαρτάται και από την καθαρότητα τους [4].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα συγκαταλέγονται μεταξύ των υλικών με την μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και σκληρότητα λόγω των δεσμών C-C, των ισχυρότερων δεσμών που συναντώνται στην φύση. Κατά την αξονική τους διεύθυνση η τιμή του μέτρου ελαστικότητας

υπολογίζεται πως βρίσκεται στην τάξη των TPa ενώ παρουσιάζουν και μεγάλη ολκιμότητα, μπορούν δηλαδή να καμφθούν χωρίς να αστοχήσουν [6].

Στους πίνακες 1-1 και 1-2 που ακολουθούν παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές τιμές των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των CNTs σύμφωνα με την βιβλιογραφία.

**Πίνακας 1-1: Φυσικές ιδιότητες υλικών με βάση τον άνθρακα [7]**

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ					
Ιδιότητα	Γραφίτης	Διαμάντι	Ίνες Άνθρακα	SWCNT	MWCNT
Ειδική Θερμοχωρητικότητα (300K), J/kgK	710 [14]	486 [14]	-	650 [15]	480 [16]
Θερμική Αγωγιμότητα (RT), W/Mk	165 [17]	3320 [18]	1900 [19]	6600 για ένα μόνο SWCNT [18], 35 W/mK (disordered mat) [20], 200 (aligned mat) [21]	3000 για ένα MWCNT [22], 2.5 (bulk CNT sample) [23]
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	900-1700 S/cm [17]	Μονωτής	24 S/cm [24]	Resistivity of single rope $< 10^{-4}$ ohms cm Current densities up to $4 \times 10^7$ A/cm <sup>2</sup> [25, 26]	1850 S/cm with current density of $10^7$ A/cm <sup>2</sup> [27]
Μαγνητική Αγωγιμότητα, emu/g	$-30 \times 10^{-6}$ όταν το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο με τον άξονα z [28]	$-4.9 \times 10^{-7}$ [28]	-	$-10.65 \times 10^{-6}$ για δέσμη νανοςωλήνων και μαγνητικό πεδίο παράλληλο προς τον άξονα της δέσμης [29]	17.7 για MWCNTs που περιείχαν Fe, 1.1 για καθαρούς MWCNTs [27]

**Πίνακας 1-2: Πειραματικές Τιμές Μηχανικών Ιδιοτήτων CNTs [7]**

Πειραματικές Τιμές Μηχανικών Ιδιοτήτων CNTs		
Μέθοδος	Αποτελέσματα	Αναφορά
Μέτρηση του εύρους τω θερμικών δονήσεων των MWCNTs σε TEM	E = 0.4 – 4.15 TPa Avg.=1.8 TPa	[30]
Μέτρηση του εύρους τω θερμικών δονήσεων των SWCNTs σε TEM	E = 1.3 – 0.4/+0.6 TPa	[31]
AFM (MWCNT) καμπύλες Φορτίου-μετατόπισης	E = 1.28 ± 0.59 TPa	[32]
Raman spectra (MWCNT)	E = 2.8 – 3.6 TPa for SWNT and 1.7 - 2.4 for CNT	[33]
Frequency of electromechanical resonances	E = 0.1 – 1 TPa for CNT	[34]
Δοκιμή σε κάμψη (MWCNT)	E = 870 GPa for arc CNT and 27GPa for CVD CNT	[35]
Δοκιμή σε κάμψη (SWNT ropes)	E = 1 TPa	[36]
Δοκιμή εφελκυσμού MWCNT σε SEM	E = 270 – 950 Gpa Strength=11-63 Gpa	[37]
Δοκιμή εφελκυσμού SWNT ropes σε SEM	E = 320-1470 Gpa Strength = 13 -52 Gpa	[38]

### 1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Προκειμένου να αξιοποιηθούν πλήρως οι τεχνολογικές δυνατότητες των CNTs θα πρέπει να παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και με συγκεκριμένες ιδιότητες. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων ανάπτυξης CNTs που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, οι τρεις πιο διαδεδομένες παραμένουν η ηλεκτρική εκκένωση τόξου ( Electric Arc-Discharge), η εξάχνωση με laser (laser ablation) και η χημική εναπόθεση με ατμό (Chemical Vapor Deposition-CVD). Ο ακριβής μηχανισμός ανάπτυξης αν και δεν είναι απολύτως γνωστός φαίνεται να είναι παρόμοιος και στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις.

Οι δύο πρώτες μέθοδοι βασίζονται στην εξάτμιση στερεού άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες και ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα τους αποτελεί ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα που παράγουν. Παρόλα αυτά το τελικό προϊόν που λαμβάνετε έχει σχετικά μικρή καθαρότητα καθότι, παράλληλα με τους νανοσωλήνες άνθρακα παράγονται φουλερένια και άμορφος άνθρακα, καθιστώντας τον καθαρισμό των CNTs ένα αναπόφευκτο στάδιο της διαδικασίας παραγωγής.

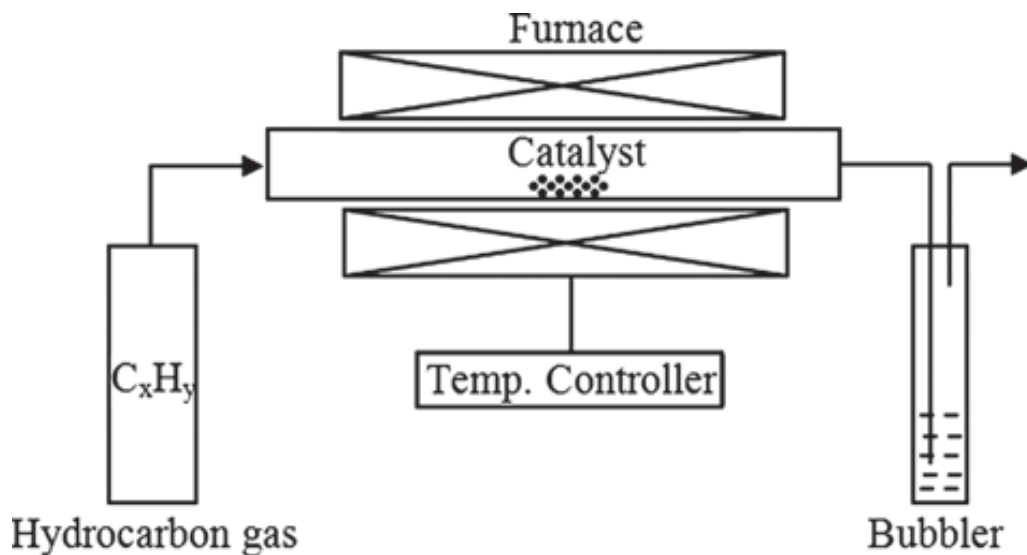
#### 1.3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition ή CVD) αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης CNTs, κατά την οποία ένας επιλεγμένος υδρογονάνθρακας σε αέρια μορφή αποσυντίθεται καταλυτικά παρουσία επιλεγμένου μεταλλικού καταλύτη.

Σε σχέση με τις προηγούμενες δύο μεθόδους σύνθεσης CNTs (ηλεκτρική εκκένωση τόξου, εξάχνωση με laser) η CVD είναι πιο απλή και πιο οικονομική τεχνική που λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις προσφέροντας καλύτερο έλεγχο των πειραματικών παραμέτρων. Επιπλέον επιτρέπει την χρήση πλήθους διαφορετικών ειδών αερίων σε διαφορετικές καταστάσεις (στερεά, υγρά ή αέρια) επιτρέποντας την χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων, τα οποία με την σειρά τους καθιστούν δυνατή την ανάπτυξη CNTs σε ένα εύρος μορφών (σκόνη, λεπτά υμένα, προσανατολισμένοι CNTs, διακλαδισμένα δίκτυα CNTs, ευθείς CNTs, CNTs με την μορφή σπείρων). Η CVD χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νηματιδίων άνθρακα από το 1959 και παρέχει την δυνατότητα να ελεγχθούν και να προσαρμοσθούν πολλαπλές δομικές παράμετροι των συντιθέμενων CNTs όπως η διάμετρος, το μήκος και η διευθέτηση τους.

Γενικά η διαδικασία ανάπτυξης των CNTs περιλαμβάνει την διέλευση ατμών υδρογονανθράκων (τυπικά για 15-60 min) διαμέσου ενός σωληνοειδούς φούρνου παρουσία καταλύτη σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία (600-1200°C) ώστε οι υδρογονάνθρακες να αποσυντεθούν καταλυτικά (σχήμα 1-4). Οι CNTs αναπτύσσονται πάνω στον καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα και συλλέγονται μετά την ψύξη του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση που η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση (π.χ. βενζόλιο, αλκοόλη) το υγρό προ-θερμαίνεται και διοχετεύεται στον φούρνο με την βοήθεια κάποιου αδρανούς αερίου. Όταν η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε στερεά κατάσταση (π.χ. ναφθαλίνη) η εξάχνωση της είναι δυνατόν να επιτευχθεί σε ένα δευτερεύοντα φούρνο σε χαμηλότερη θερμοκρασία πριν την διοχέτευση του στο κυρίως φούρνο. Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε μορφή (στερεή, υγρή, αέρια) και μπορεί είτε να είναι εξ

αρχής κατάλληλα τοποθετημένος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είτε να διοχετευθεί σε αυτόν κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η πυρόλυση των ατμών καταλύτη στην κατάλληλη θερμοκρασία απελευθερώνει μεταλλικά σωματίδια *in situ*. Εναλλακτικά ο καταλύτης ακινητοποιημένος σε κατάλληλο υπόστρωμα τοποθετείται εντός του φούρνου και θερμαίνεται μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία ώστε να καταλύσει την ανάπτυξη των CNTs.

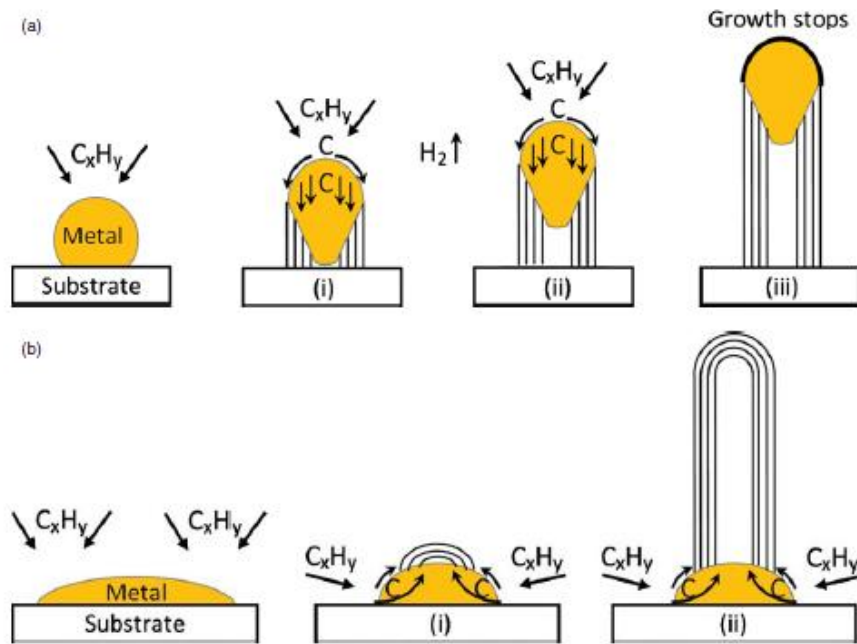


Σχήμα 1-4: Σχηματική Διάταξη Χημικής Εναπόθεσης με Ατμό [1].

Αν και ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως, θεωρείται πως τα καταλυτικά αποσυντιθέμενα άτομα άνθρακα διαλύονται στα μεταλλικά σωματίδια και αφού επέλθει κορεσμός καθιζάνουν αρχικά με την μορφή θόλου φουλερενίων (fullerence dome) ενώ στην συνέχεια αναπτύσσονται σχηματίζοντας CNTs χωρίς ελεύθερους δεσμούς (και ως εκ τούτου με την ελάχιστη δυνατή ενέργεια). Η διάσπαση των υδρογονανθράκων είναι μία εξώθερμη διεργασία κατά την οποία θερμότητα απελευθερώνεται προς την ζώνη έκθεσης του μετάλλου ενώ η κρυστάλλωση του άνθρακα είναι μία ενδόθερμη διεργασία κατά την οποία θερμότητα απορροφάται από την ζώνη καθίζησης του μετάλλου. Αυτή η θερμική διεργασία διατηρεί την διαδικασία σύνθεσης των CNTs ενεργή.

Όταν η αλληλεπίδραση υποστρώματος καταλύτη είναι ασθενής (το μέταλλο δημιουργεί οξεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), ο καταλύτης ανυψώνεται καθώς συμπαρασύρεται από τον αναπτυσσόμενο νανοσωλήνα και συνεχίζει να συμβάλει στην ανάπτυξη του νανοσωλήνα από την κορυφή του (ανάπτυξη γνωστή και ως "tip-growth model", Σχήμα 1-5a). Όταν η αλληλεπίδραση καταλύτη υποστρώματος είναι ισχυρή (το μέταλλο δημιουργεί αμβλεία γωνία επαφής με το υπόστρωμα), οι CNTs αναπτύσσονται με το μεταλλικό σωματίδιο σταθεροποιημένο στην βάση τους (ανάπτυξη γνωστή και ως "base growth model", Σχήμα 1-5b).





Σχήμα 1-5: Μηχανισμός ανάπτυξης CNTs (a) tip-growth model, (b) base-growth model

Οι τρεις κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη των CNTs με την μέθοδο CVD είναι το είδος του υδρογονάνθρακα, ο καταλύτης και η θερμοκρασία πυρόλυσης. Χαμηλές θερμοκρασίες CVD (600-900°C) καταλήγουν στον σχηματισμό MWCNTs ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες (900-1200°C) ευνοούν την ανάπτυξη SWCNTs. Αυτό υποδεικνύει ότι οι SWCNTs έχουν υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού πιθανότατα λόγω της μικρότερης διαμέτρου τους που οδηγεί σε υψηλότερη καμπυλότητα και υψηλή ενέργεια παραμόρφωσης. Επίσης σε γενικές γραμμές όταν το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη είναι μερικά nm τότε ευνοείται η ανάπτυξη SWCNTs ενώ όταν τα σωματίδια είναι μερικές δεκάδες nm τότε ευνοείται η ανάπτυξη MWCNTs.

Η CVD είναι ίσως η ιδανική μέθοδος για την ανάπτυξη προσανατολισμένων (aligned) CNTs σε συγκεκριμένα υποστρώματα για εξειδικευμένες εφαρμογές κάτι που δεν είναι εφικτό με τις εναλλακτικές μεθόδους σύνθεσης. Οι πιο συνηθισμένες πρώτες ύλες άνθρακα που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι το μεθάνιο (methane), το αιθυλένιο (ethylene), το ακετυλένιο (acetylene), το βενζόλιο (benzene), το ξυλένιο (xylene) και το μονοξείδιο του άνθρακα (carbon monoxide). Αρχικά ο Endo και οι συνεργάτες του ανέφεραν την ανάπτυξη CNTs από την πυρόλυση του βενζολίου στους 1100°C, ενώ ο Jose-Yacamán και οι συνεργάτες του κατάφεραν να συνθέσουν ελικοειδής MWCNTs στους 700°C χρησιμοποιώντας ακετυλένιο. Και στις δύο περιπτώσεις νανοσωματίδια Fe χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες. Αργότερα η σύνθεση MWCNTs κατέστη δυνατή χρησιμοποιώντας αιθυλένιο, μεθάνιο και άλλους αέριους υδρογονάνθρακες. SWCNTs παρήχθησαν για πρώτη φορά από τον Dai και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας μονοξείδιο του άνθρακα ενώ αργότερα η σύνθεση τους επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας ακετυλένιο και μεθάνιο

Τα στοιχεία μετάβασης (Fe, Co, Ni) είναι οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την ανάπτυξη CNTs καθότι το διάγραμμα φάσης του άνθρακα και αυτών των μετάλλων προβλέπει υψηλή διαλυτότητα του πρώτου σε αυτά τα στοιχεία σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας στον σχηματισμό των CNTs σύμφωνα με τον μηχανισμό που περιγράφηκε πιο πάνω. Στερεές οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σαν καταλύτες, καθώς απελευθερώνουν μεταλλικά σωματίδια *in situ* τα οποία οδηγούν στην καταλυτική ανάπτυξη των CNTs. Το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την διάμετρο του νανοσωλήνα. Έτσι ελέγχοντας την διάμετρο του σωματιδίου είναι δυνατόν να ελεγχθεί και η διάμετρος του νανοσωλήνα. Λεπτά υμένα από καταλύτες εναποτιθέμενα σε διάφορα υποστρώματα έχουν επίσης αποδειχθεί αποτελεσματικά στην ανάπτυξη ομοιογενών CNTs. επιπλέον, η μορφολογία και οι δομικές παράμετροι του υποστρώματος επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ποσότητα και την ποιότητα των παραγόμενων CNTs.

#### **1.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

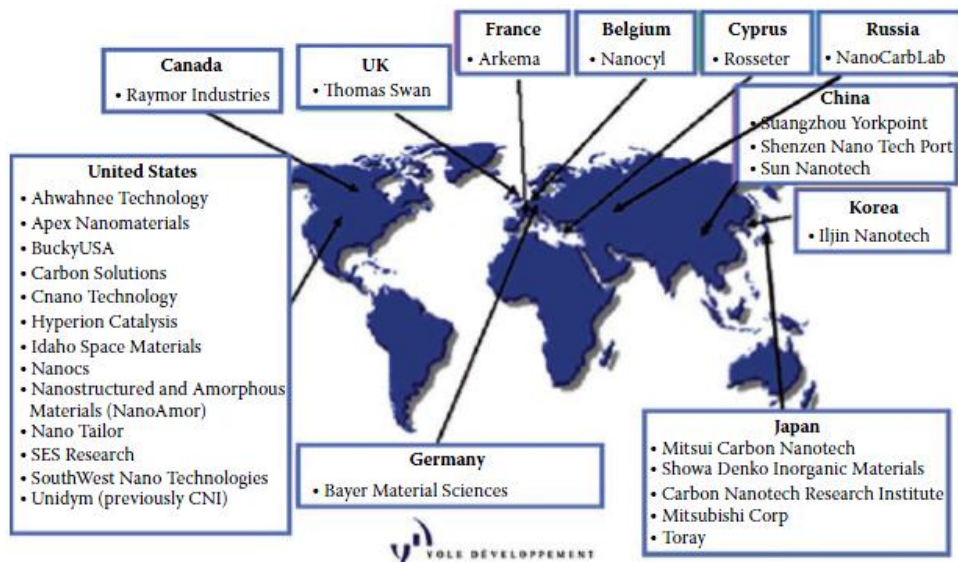
Λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προκαλέσει ένα μεγάλο κύμα ενδιαφέροντος και δραστηριοτήτων στους περισσότερους τομείς της επιστήμης και της μηχανικής. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την μελέτη της χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα ως μέσω ενίσχυσης πολυμερικών, κεραμικών και μεταλλικών μητρών. Η αρχική ιδέα για την χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα σε μήτρες ήταν για να αντικαταστήσουν τις ίνες γραφίτη, καθώς η ποσότητα CNTs που θα χρειαζόταν για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος (ενίσχυση μήτρας) θα ήταν μικρότερη. Για την ακρίβεια, μία από τις πρώτες εφαρμογές των CNTs ήταν η αντικατάσταση των αγωγών μεταφοράς καυσίμων στα αυτοκίνητα οι οποίοι αρχικά ήταν κατασκευασμένοι από μαύρο άνθρακα. Ο κύριος λόγος για τον οποίο η πλειονότητα των ερευνητών ασχολήθηκε κυρίως με πολυμερικές μήτρες μπορεί να αποδοθεί στην ευκολία της πολυμερικής διεργασίας, η οποία μπορεί να γίνει σε μικρές τάσεις και χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις μεταλλικές και κεραμικές μήτρες.

Παρόλο που έχουν γίνει αρκετές έρευνες γύρω από πολυμερικές μήτρες, η βιβλιογραφία όσο αφορά τις κεραμικές και τις μεταλλικές μήτρες είναι περιορισμένη. Αυτό οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες όπως για παράδειγμα το γεγονός ότι οι διεργασίες κατασκευής σύνθετων μεταλλικών μητρών, στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σύγκριση με τις πολυμερικές μήτρες. Ως αποτέλεσμα η κατασκευή του σύνθετου πρέπει να γίνει κάτω από αυστηρές συνθήκες απομόνωσης, σε αδρανή ατμόσφαιρα ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του. Επίσης οι νανοσωλήνες μπορεί να αντιδράσουν με το μέταλλο, οδηγώντας στην δημιουργία καρβιδίων και άρα να χάσουν τις πολύ καλές ιδιότητες τους και να οδηγήσουν σε επιδείνωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος παρά βελτίωσής τους. Ένα ακόμη πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η συσσωμάτωση των CNTs και η δυσκολία ομοιόμορφης κατανομής τους στην μήτρα. Ενώ τέλος υπάρχει περιορισμένος αριθμός κατάλληλων τεχνικών σύνθεσης των εν λόγω σύνθετων υλικών. Βέβαια, το ενδιαφέρον των ερευνητών για ενίσχυση μεταλλικών μητρών

με CNTs έχει ξεκινήσει να αυξάνεται σταδιακά τα τελευταία χρόνια, παρόλο που παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε σύγκριση με τις έρευνες που γίνονται για ενίσχυση πολυμερικών μητρών. Αυτό οφείλεται στην πρωτοφανή αύξηση της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας που παρατηρήθηκε από κάποιους ερευνητές όσο αφορά τις έρευνες που πραγματοποιήσαν στην ενίσχυση μεταλλικών μητρών με νανοσωλήνες άνθρακα [7].

Υπάρχουν αρκετές προκλήσεις κατά την διεργασία κατασκευής μεταλλικών μητρών ενισχυμένων με CNTs. Με διαφορά το πιο σημαντικό πρόβλημα που έχουν να αντιμετωπίσουν οι ερευνητές είναι η ανομοιομορφή κατανομή των νανοσωλήνων στην μεταλλική μήτρα. Οι CNTs λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, που φτάνει τα 200 m<sup>2</sup>/g, και των δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους τείνουν να συσσωματώνονται γεγονός το οποίο οδηγεί στην μείωση των τελικών μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων των συνθέτων. Η καλή διασπορά των CNTs είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική αύξηση και ομοιογένεια των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Τα συσσωματώματα έχουν μικρότερη αντοχή, μεγαλύτερο πορώδες και δρουν ως ασυνέχειες. Η δεύτερη μεγάλη πρόκληση που έχουν να αντιμετωπίσουν είναι η εξασφάλιση της δομής και της χημικής σταθερότητας των νανοσωλήνων στην μεταλλική μήτρα. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και των τάσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία κατασκευής των μεταλλικών μητρών με τις συμβατικές μεθόδους, οι CNTs μπορεί να πάθουν ζημιά ή να εξαφανισθούν πλήρως λόγω χημικών αντιδράσεων.

Οι προηγούμενες έρευνες για τα σύνθετα μεταλλικών μητρών/CNTs περιορίζονταν σε μικρά δείγματα εργαστηρίου λόγω του υψηλού κόστους των νανοσωλήνων άνθρακα. Στις αρχές τις δεκαετίας του 90', το κόστος των μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs) ανερχόταν στα \$1000/g. Από τότε αρκετές εταιρίες ξεκίνησαν να συνθέτουν CNTs με αποτέλεσμα να μειωθεί αισθητά το κόστος τους. Το σχήμα 1-6 παρουσιάζει κάποιες εταιρίες σε παγκόσμια κλίμακα οι οποίες παράγουν και προμηθεύουν νανοσωλήνες άνθρακα. Η τιμή των CNTs εξαρτάται από τις προδιαγραφές τους, το επιθυμητό επίπεδο καθαρότητας τους καθώς επίσης και από την ποσότητα τους. Οι SWCNTs έχουν αρκετά υψηλή τιμή καθώς είναι δύσκολο να κατασκευαστούν και να καθαριστούν (purify). Στις μέρες μας κάποιος μπορεί να αποκτήσει SWCNTs για \$25000 - \$50000 per pound και MWCNTs για \$600-\$3000 per pound. Αυτές οι τιμές εξακολουθούν να είναι υψηλές σε σύγκριση με τις τιμές των ινών άνθρακα, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ \$10-\$100 per pound ανάλογα με το είδος τους. Εάν αναλογιστούμε το χαμηλό ποσοστό των CNTs που απαιτούνται καθώς και τις όλο και πιο μειωμένες τιμές τους, οι CNTs πιθανότητα στο μέλλον θα αντικαταστήσουν σε αρκετές εφαρμογές τις ίνες άνθρακα καθώς και τον μαύρο άνθρακα [7].



Σχήμα 1-6: Σχηματικό διάγραμμα εταιριών οι οποίες παράγουν και προμηθεύουν νανοσωλήνες άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα

## 1.5 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΗΤΡΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

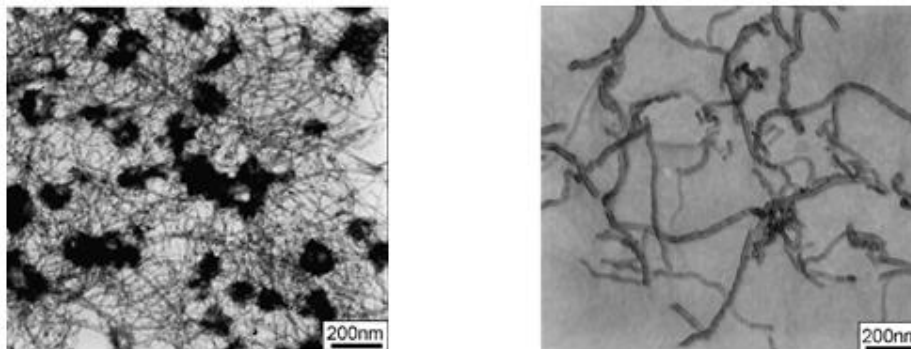
Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η χρήση των CNTs σε μεταλλικές μήτρες παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από την κακή τους διασπορά, καθώς λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και των ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους τείνουν να συσσωματώνονται. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες, για την αποφυγή του φαινομένου αυτού, οι CNTs πριν την ενσωμάτωσή τους στις εκάστοτε μεταλλικές μήτρες διασκορπίζονται πρώτα (με ή χωρίς την σκόνη της εκάστοτε μεταλλικής μήτρας) σε διαλύματα αιθανόλης ή αλκοόλης με την χρήση υπερήχων έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συσσωμάτωσή τους [9,10,11,12].

Σε ένα πιο μικρό αριθμό μελετών έγιναν αναφορές για λειτουργικοποίηση (ή τροποποίηση) των CNTs με οξύ πριν την εισαγωγή τους σε μεταλλικές μήτρες. Η λειτουργικοποίηση είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα και έτσι να ευνοηθεί η καλύτερη διασπορά τους στις εκάστοτε μήτρες. Κατά την λειτουργικοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα λειτουργικές ομάδες (συνήθως OH και COOH) εισάγονται στην επιφάνειά τους. Η παρουσία των διαφόρων λειτουργικών ομάδων μειώνει την ισχύ των δυνάμεων van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους οι CNTs παρεμποδίζοντας έτσι την συσσωμάτωσή τους ευνοώντας την καλύτερη συνάφεια τους με το μητρικό υλικό. Επίσης καλό θα ήταν να τονισθεί ότι η επεξεργασία με οξύ σε αρκετές περιπτώσεις οδήγησε στην αύξηση της καθαρότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. [9,10,13].

Οι Deng et al. για παράδειγμα κατασκεύασαν σύνθετα CNTs/2024Al. Επεξεργάστηκαν MWCNTs με νιτρικό οξύ (68%) με αναρροή για 10h στους 120°C και στην συνέχεια τοποθέτησαν τους νανοσωλήνες σε διάλυμα αιθανόλης (το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και με αλκοόλη) για να διατηρήσουν την καλή διασπορά τους. Ακολούθως σκόνη 2024Al τοποθετήθηκε στο διάλυμα CNTs-αιθανόλης και ακολούθησε ομοιόμορφη διασπορά των σκονών με μηχανική ανάδευση σε αναδευτήρα υπερήχων για 30min. Το μίγμα σκονών

ξηράνθηκε σε φούρνο στους 120°C και ακολούθησε άλεση με ball milling για 10min. Τέλος μέσω της cold isostatic pressing μεθόδου και τεχνικών hot extraction παρασκευάστηκε το τελικό σύνθετο υλικό [9,10].

Κατά την επεξεργασία με νιτρικό οξύ αρκετές ενεργές ομάδες (C=O και –OH) εισήχθησαν στην επιφάνεια των CNTs .Οι μετρήσεις TEM και EDAX που πραγματοποιήσαν οι Deng et. al στους CNTs πριν και μετά την επεξεργασία με νιτρικό οξύ (σχήμα 1-7) έδειξαν ότι οι μη επεξεργασμένοι CNTs ήταν μπερδεμένοι μεταξύ τους, η διάμετρος τους κυμαινόταν μεταξύ 20 και 40 nm και το μήκος τους από μερικές εκατοντάδες νανόμετρα μέχρι μερικά μικρόμετρα και οι περισσότεροι από αυτούς διέθεταν κάποιες ατέλειες και προσμίξεις (La και Na). Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ακαθαρσίες επηρεάζουν σημαντικά την διασπορά των CNTs η επεξεργασία με νιτρικό οξύ ήταν απαραίτητη ώστε να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες και να μειωθεί η aspect ratio τους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την επεξεργασία με οξύ έδειξαν μια ομοιομορφία στην κατανομή των CNTs, παράλληλα η επιφάνεια τους ήταν αρκετά καθαρή και η aspect ratio τους είχε ελαφρώς μειωθεί (σχήμα 1-7b). Από τις εικόνες SEM που ακολούθησαν ήταν εμφανές η ομοιόμορφη κατανομή των επεξεργασμένων CNTs στην επιφάνεια της σκόνης 2024Al, ενώ δεν παρατηρήθηκε καθόλου συσσωμάτωση των CNTs [9,10].



Σχήμα 1-7: Εικόνες TEM (a) CNTs πριν την επεξεργασία με οξύ (b) CNTs μετά την επεξεργασία με οξύ [10].

Οι Singhal et al. πραγματοποίησαν τροποποίηση των MWCNTs πριν την εισαγωγή τους σε μήτρες αλουμινίου. Συγκεκριμένα η τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή αμινομάδων στην επιφάνεια των CNTs με την τεχνική ball milling παρουσία  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Στην συνέχεια σκόνη fCNTs και σκόνη Al τοποθετήθηκαν σε διάλυμα αιθανόλης και επεξεργάστηκαν με υπερήχους για 3h. Ακολούθησε επεξεργασία με ball milling και powder metallurgy process για την τελική παρασκευή του σύνθετου [13].

Οι μετρήσεις FTIR έδειξαν την προσκόλληση αμινομάδων στην επιφάνεια των CNTs. Κατά την διεργασία παρασκευής του σύνθετου υλικού προκλήθηκαν ορισμένες ατέλειες στους νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και σπάσιμο ορισμένων δεσμών C-C. Τα ελαττώματα αυτά επέτρεψαν στις αμινομάδες να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τους σπασμένους δεσμούς άνθρακα στην επιφάνεια των CNTs. Κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια των CNTs είχε προσροφηθεί αέρια αμμωνία  $\text{NH}_3$ , ενώ επίσης παρατηρήθηκε και η προσρόφηση κάποιων άλλων αμινομάδων όπως  $\text{CH}_4\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$  και  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ . Η παρουσία αυτών των λειτουργικών ομάδων βελτίωσε την διασπορά των fCNTs στην σκόνη Al σε σύγκριση με την διασπορά που παρατηρήθηκε με την χρήση μη τροποποιημένων CNTs, ενώ

επίσης ο συνδυασμός της τροποποίησης των CNTs με την τεχνική ball milling οδήγησε σε μία εξαιρετική διασπορά των CNTs στην μήτρα αλουμινίου [13].

Η παρουσία, λοιπόν, λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των CNTs έχει αποδειχτεί ότι μειώνει τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των CNTs με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η συσσωμάτωση τους και να επιτρέπεται η καλύτερη προσκόλληση των CNTs στις εκάστοτε μεταλλικές μήτρες. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι όταν η ενσωμάτωση των τροποποιημένων CNTs σε μεταλλικές μήτρες γίνεται με μία κατάλληλη τεχνική όπως είναι η FSW, που θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο, ή η ball milling οδηγούμαστε σε μια εξαιρετικά ομοιόμορφη διασπορά των CNTs στις μήτρες με αποτέλεσμα να αξιοποιούνται στο μέγιστο οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες τους [13].

Οι CNTs σίγουρα διαθέτουν τα χαρακτηριστικά για την δημιουργία ίσως των ισχυρότερων σύνθετων που έχει συναντήσει μέχρι σήμερα η ανθρωπότητα. Ήδη, αρκετοί ερευνητές καθώς και βιομηχανίες έχουν προβλέψει πιθανές εφαρμογές των σύνθετων μεταλλικών μητρών/CNTs βασιζόμενοι στις εξαιρετικές μηχανικές και λειτουργικές ιδιότητες των CNTs. Μεγάλο μέρος της έρευνας βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που προαναφέρθηκαν καθώς και για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των σύνθετων αυτών.

## 1.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χαριτίδης Κ. Α., *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές*. Εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα 2007.
2. Mukul Kumar, Yoshinori Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 10, 3739–3758, 2010.
3. Giuseppe Ferro, Jean-Marc Tulliani, Simone Musso, “Carbon nanotubes cement composites”, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 18 (2011) 34-44; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.18.04.
4. Mauro Giorcelli, ‘Growth and characterization of carbon nanotubes by CVD system’ PhD Thesis, Politecnico di Torino.
5. Jian Yang, ‘Carbon nanotubes as reinforcements and interface modifiers in metal matrix composites’ Thesis, Ecole Polytechnique Federale de lausanne, 2004.
6. Anna Moisala, ‘Studies on synthesis of single-walled carbon nanotubes by gas phase chemical vapour deposition’, Thesis, University of Helsinki, 2006
7. Arvind Agarwal, Srinivasa Rao Bakshi, Debrupa Lahiri, ‘Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites’
8. Growth and characterization of Carbon Nanotubes by CVD system. Thesis
9. Chunfeng Deng, XueXi Zhang, Dezun Wang, Qiang Lin, Aibin Li, “Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites” *Materials Letters* 61 (2007) 1725–1728
10. C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, A.B. Li “Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites” *Materials Science and Engineering A* 444 (2007) 138–145
11. A.M.K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher, S. Lanka “Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites” *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2237–2241
12. R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni “Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites” *Scripta Materialia* 53 (2005) 1159–1163
13. Carbon nanotubes: Amino functionalization and its application in the fabrication of Al-matrix composites, “S.K. Singhal, Renu Pasricha, Mamta Jangra, Rajiv Chahal, Satish Teotia, R.B. Mathur” *Powder Technology* 215-216 (2012) 254–263
14. FactSage 5.2, GTT Technologies, Kaiserstr. 100, 52134 Herzogenrath, Germany, 2003
15. Hone, J., Batlogg, B., Benes, J., Johnson, A. T., and J. E. Fisher. 2000. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes. *Science* 289: 1730–1733.
16. Yi, W., Lu, L., Zhang, D. L., Pan, Z. W., and S. S. Xie. 1999. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 59: 9015–9018.
17. Buechler, R. A. 1944. Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures. *J. Appl. Phys.* 15: 452–454.
18. Berber, S., Kwon, Y. K., and D. Tomanek. 2000. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Letts.* 84: 4613–4616.

19. Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., and J. E. Fisher. 2002. Carbon nanotube composites for thermal management. *Appl. Phys. Letts.* 80: 2767–2769.
20. Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., and A. Zettl. 1999. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* 59: 2514–2516.
21. Hone, J., Llaguno, M. C., Nemes, N. M., Johnson, A. T., Fischer, J. E., Walters, D. A., Casavant, M. J., Schmidt, J., and R. E. Smalley. 2000. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotubes films. *Appl. Phys. Letts.* 77: 666–668.
22. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., and P. L. McEuen. 2001. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Letts.* 87: 215502(1–4).
23. Qin, C., Shi, X., Bai, S. Q., Chen, L. D., and L. J. Wang. 2006. High temperature thermal and electrical properties of bulk carbon nanotube prepared by SPS. *Mater. Sci. Eng. A.* 420: 208–211.
24. Imai, J., and K. Kaneko. 1992. Electrical conductivity of a single micrographitic carbon fiber with a high surface area under various atmospheres. *Langmuir* 8:1695–1697.
25. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., and R. E. Smalley. 1996. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 273: 483–487.
26. Dai, H., Javey, A., Pop, E., Mann, D., Kim, W., and Y. Lu. 2006. Electrical transport properties and field effect transistors of carbon nanotubes. *NANO: Brief Reports and Reviews* 1: 1–4.
27. Ando, Y., Zhao, X., Shimoyama, H., Sakai, G., and K. Kaneto. 1999. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. *Int. J. Inorg. Mater.* 1: 77–82.
28. Issi, J. P., Langer, L., Heremans, J., and C. H. Olk. 1995. Electronic properties of carbon nanotubes: Experimental results. *Carbon.* 33: 941–948.
29. Wang, X. K., Lin, X. W., Song, S. N., Dravid, V. P., Ketterson, J. P., and R. P. H. Chang. 1995. Properties of buckytubes and derivatives. *Carbon.* 33: 949–958.
30. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and J. M. Gibson. 1996. *Nature* 381: 678–680.
31. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., and M. M. J. Treacy. 1998. *Phys. Rev. B.* 58: 14013–14019.
32. Wong, E. W., Sheehan, P. E., and C. M. Lieber. 1997. *Science* 277: 1971–1974.
33. Lourie, O., and H. D. Wagner. 1998. *J. Mater. Res.* 13: 2418–2422.
34. Poncharal, P., Wang, Z. L., Ugarte, D., and W. A. de Heer. 1999. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science* 283: 1513–1516.
35. Salvetat, J. P., Kulik, A. J., Bonard, J. -M., Briggs, G. A. D., Stockli, T., Metenier, K., Bonnamy, S., Beguin, F., Burnham, N. A., and L. Forro. 1999. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 11: 161–165.
36. Salvetat, J. P., Briggs, G. A. D., Bonard, J. M., Bacsá, R. R., and A. J. Kulik. 1999. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.* 82: 944–947.



37. Yu, M. F., Laurie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., and R. S. Ruoff. 2000. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes. *Science* 287: 637–640.
38. Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S., and R. S. Ruoff. 2000. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.* 84: 5552–5555.
39. Anna Moisala, 2006, Thesis “Studies on synthesis of SingleWalled Carbon Nanotubes by Gas Phase Chemical Vapor Deposition”.

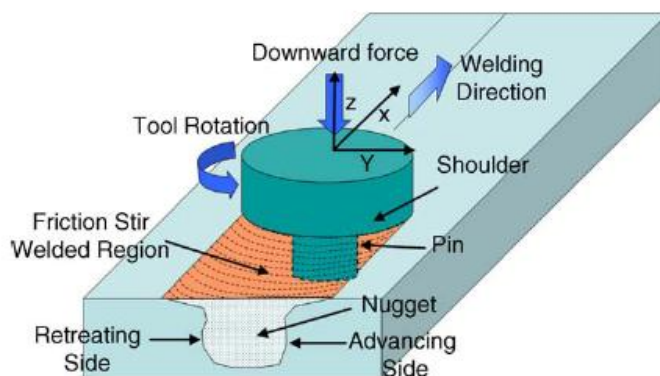
## 2 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΔΙΑ ΤΡΙΒΗΣ ΜΕ ΑΝΑΔΕΥΣΗ (Friction Stir Welding )

### 2.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η συγκόλληση δια τριβής με ανάδευση (Friction Stir Welding- FSW) είναι μια σχετικά νέα μέθοδος συγκόλλησης κραμάτων η οποία ανακαλύφθηκε από το Ινστιτούτο Συγκόλλησης (The Welding Institute - TWI) του Cambridge της Μεγάλης Βρετανίας το 1991. Η FSW είναι μία διεργασία στερεάς κατάστασης κατά την οποία το μέταλλο δεν λιώνει αλλά αντιθέτως ενώνει τα μέταλλα μέσω πλαστικής παραμόρφωσης, ενώ παράλληλα προκαλεί αλλαγές στην μικροδομή των κραμάτων ενισχύοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η τεχνική αυτή είναι ενεργειακά αποδοτική, φιλική προς το περιβάλλον και ευέλικτη. Συνήθως χρησιμοποιείται για την συγκόλληση υψηλής αντοχής μεταλλικών κραμάτων για αεροναυπηγικές εφαρμογές και άλλων μεταλλικών κραμάτων τα οποία είναι δύσκολο να συγκολληθούν με τις συμβατικές τεχνικές συγκόλλησης [1,4].

Η αρχή λειτουργίας της FSW είναι αρκετά απλή. Ένα περιστρεφόμενο εργαλείο το οποίο αποτελείται από ένα “πέιρο” (pin) και ένα “περιαυχένιο” (shoulder) εισάγεται στις επαπτόμενες ακμές των φύλλων ή πλακών που πρέπει να συγκολληθούν και ταξιδεύει κατά μήκος της γραμμής ένωσης τους (Σχήμα 2-1). Το εργαλείο εξυπηρετεί δύο κυρίως διεργασίες: (α) τοπική θέρμανση του υλικού και (β) ανάδευση του υλικού προς δημιουργία της συγκόλλησης. Η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω τριβής μεταξύ του εργαλείου και του υλικού και στην συνέχεια από την πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Η τοπική θέρμανση μαλακώνει το υλικό γύρω από το πέιρο και ο συνδυασμός της περιστροφής και μετακίνησης του εργαλείου οδηγεί στην μετακίνηση του υλικού από το μπροστινό μέρος του πείρου στο πίσω. Ως αποτέλεσμα αυτή η διεργασία συγκόλλησης πραγματοποιείται στην στερεή κατάσταση.

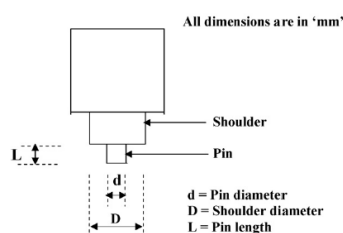
Σύμφωνα με το σχήμα 2-1, όπου το εργαλείο FSW αναπαριστάται να περιστρέφεται αριστερόστροφα, είναι δυνατόν να διακρίνουμε δύο διαφορετικές περιοχές ροής του υλικού, την «προωθούμενη πλευρά» (Advancing side) και την «υποχωρούσα πλευρά» (Retreating side). Η προωθούμενη πλευρά είναι η πλευρά στην οποία διεύθυνση περιστροφής του εργαλείου είναι ίδια με την διεύθυνση κίνησης του εργαλείου ενώ η υποχωρούσα πλευρά αντιπροσωπεύει την πλευρά στην οποία η διεύθυνση περιστροφής είναι αντίθετη από την διεύθυνση κίνησης του εργαλείου FSW. Λόγω των αρκετών γεωμετρικών χαρακτηριστικών του εργαλείου, η κίνηση του υλικού μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκη. Κατά την διάρκεια της διεργασίας FSW, το υλικό υπόκειται σε έντονη πλαστική παραμόρφωση σε αυξημένη θερμοκρασία, οδηγώντας στην δημιουργία ομοιόμορφων ανακρυσταλλωμένων κόκκων. Η ομοιόμορφη αυτή δομή που επιτυγχάνεται με την FSW έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία καλών μηχανικών ιδιοτήτων. Η FSW θεωρείται η πιο σημαντική ανακάλυψη την τελευταία δεκαετία στον τομέα της συγκόλλησης κραμάτων ενώ είναι μια «πράσινη» διεργασία λόγω της ενεργειακής της απόδοσης, της φιλικότητας της προς το περιβάλλον και της ευελιξίας της. [4,5,12].



Σχήμα 2-1: Σχηματικό Διάγραμμα FSW [4]

## 2.2 ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΕΡΓΑΛΕΙΟΥ

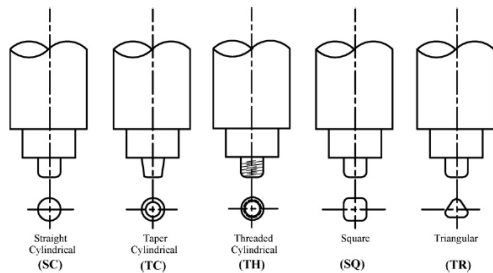
Η γεωμετρία του εργαλείου είναι η πιο σημαντική παράμετρος για την πορεία της διεργασίας FSW. Κατά την διάρκεια της διεργασίας έχουμε περίπλοκες μετακινήσεις του υλικού και πλαστική παραμόρφωση. Η γεωμετρία του εργαλείου παίζει σημαντικό ρόλο στην ροή του υλικού και ως εκ τούτου καθορίζει την ταχύτητα με την οποία θα ταξιδέψει το εργαλείο κατά μήκος της γραμμής ένωσης των δύο υλικών, ένα εργαλείο FSW αποτελείται από ένα πείρο και ένα περιανυχνίο όπως φαίνεται στο σχήμα 2-2. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω το εργαλείο αυτό εκτελεί δύο κυρίως διεργασίες (α) στοχοθετημένη θέρμανση και (β) ροή-μετακίνηση του υλικού. Στο αρχικό στάδιο εισαγωγής του εργαλείου στο υλικό, η θερμότητα παράγεται κυρίως από την τριβή μεταξύ του πείρου και του υλικού. Κάποια επιπλέον θερμότητα προκύπτει από την παραμόρφωση του υλικού. Ανάλογα με τη γεωμετρία του πείρου και του περιανυχνίου αναπτύσσονται διαφορετικά ποσά θερμότητας, γι' αυτό και η γεωμετρία τους παίζει τόσο σημαντικό ρόλο, ενώ τα υπόλοιπα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά δεν είναι τόσο κρίσιμα. Επίσης ο όγκος του υλικού που θερμαίνεται εξαρτάται από την διάμετρο του περιανυχνίου. Γι' αυτό ακριβώς τον λόγο η σχέση περιανυχνίου/πείρου θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζει την απαραίτητη θερμότητα πλαστικοποίησης του όγκου του υλικού που αναδύεται από το πείρο. Σε αντίθετη περίπτωση αναμένεται η εμφάνιση ατελειών στη συγκόλληση.



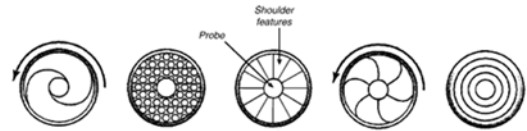
Σχήμα 2-2: Διαστάσεις εργαλείου FSW [8]

Η δεύτερη διεργασία του εργαλείου είναι η ανάδευση και η μετακίνηση του υλικού. Η ομοιομορφία της μικροδομής και των ιδιοτήτων καθώς και τα φορτία της διεργασίας διέπονται από την γεωμετρία του εργαλείου. Σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού στην γεωμετρία του εργαλείου είναι βελτίωση της ροής του πλαστικοποιημένου υλικού γύρω από τον πείρο.

Η πιο συνηθισμένη μορφή που έχει ο πείρος είναι η κοχλιωτή. Στο Σχήμα 2-3 παρουσιάζονται κάποιες μορφές πείρου όπως είναι η κυλινδρική χωρίς σπείρωμα, κυλινδρική με σπείρωμα, τετραγωνική και τριγωνική [8].



Σχήμα 2-3: Διάφορες μορφές πείρου [8]



Σχήμα 2-4: Διαφορετικοί τύποι περιαιχενίου [4]

Εκτός από την γεωμετρία του πείρου, σημαντικό ρόλο παίζει και η γεωμετρία του περιαιχενίου. Η επιλογή κατάλληλου πείρου και περιαιχενίου εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών που πρόκειται να κατεργαστούν. Στο Σχήμα 2-4 παρουσιάζονται κάποιοι τύποι περιαιχενίου, οι οποίοι βελτιώνουν την πρόσφυση του περιαιχενίου του εργαλείου με τα προς συγκόλληση μέταλλα εγκλωβίζοντας το αναδευόμενο υλικό λόγω της ανομοιόμορφης επιφάνειάς τους [4].

## 2.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ

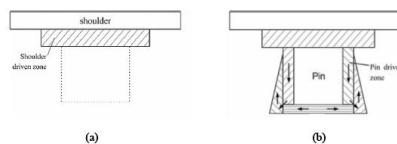
Στην διεργασία FSW σημαντικό ρόλο παίζει: ο ρυθμός περιστροφής του εργαλείου ( $\omega$ , rpm), η φορά περιστροφής (δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα) και η ταχύτητα με την οποία ταξιδεύει το εργαλείο ( $v$ , mm/min) κατά μήκος της γραμμής ένωσης των κραμάτων. Η περιστροφή του εργαλείου οδηγεί στην ανάδευση και ανάμιξη του υλικού γύρω από τον πείρο ενώ η μετακίνηση του εργαλείου μετακινεί το αναδευόμενο υλικό από το μπροστινό μέρος του πείρου προς τα πίσω και έτσι ολοκληρώνεται η διεργασία της συγκόλλησης. Υψηλότεροι ρυθμοί περιστροφής του εργαλείου οδηγούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω παραγωγής περισσότερης θερμότητας δια τριβής και ως αποτέλεσμα έχουμε πιο έντονη ανάδευση και ανάμιξη του υλικού.

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος της διεργασίας είναι η γωνία κλίσης του εργαλείου σε σχέση με την επιφάνεια του υπό επεξεργασία υλικού. Μία κατάλληλη κλίση του άξονα του εργαλείου προς την κατεύθυνση κίνησης, εξασφαλίζει ότι το περιαιχένιο συγκρατεί το αναδευόμενο υλικό και το μεταφέρει αποδοτικά από το μπροστινό προς το πίσω μέρος του πείρου. Το βάθος διείσδυσης του πείρου στο υλικό είναι μία εξίσου σημαντική παράμετρος για την παραγωγή συγκολλήσεων χωρίς ατέλειες. Τα βάθος διείσδυσης του πείρου συνδέεται με το ύψος του. Όταν το βάθος διείσδυσης είναι πολύ μικρό, το περιαιχένιο δε βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του τεμαχίου. Έτσι το περιστρεφόμενο εργαλείο αδυνατεί να μετακινήσει το αναδευόμενο υλικό αποδοτικά προς το πίσω μέρος του πείρου με αποτέλεσμα την δημιουργία συγκολλήσεων με ατέλειες όπως είναι τα εσωτερικά και επιφανειακά κενά. Όταν το βάθος διείσδυσης είναι πολύ μεγάλο, το περιαιχένιο εισχωρεί στο υπό επεξεργασία υλικό με αποτέλεσμα την δημιουργία γρεζιού (flash). Στην περίπτωση αυτή παράγεται μία σημαντικά κοίλη συγκόλληση, γεγονός το οποίο οδηγεί στην λέπτυνση του υλικού [4].

Κάποιες φορές απαιτείται προθέρμανση ή ψύξη του υλικού. Όταν έχουμε υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως το τιτάνιο και ο χάλυβας, ή υλικά με υψηλή αγωγιμότητα, όπως είναι ο χαλκός, η θερμότητα που παράγεται από την τριβή και ανάδευση του υλικού μπορεί να μην επαρκεί για να έχουμε πλαστική παραμόρφωση, οπότε με κάποιο τρόπο πρέπει να προσδοθεί επιπλέον θερμότητα. Στην περίπτωση υλικών με χαμηλότερο σημείο τήξης, όπως το αλουμίνιο και το μαγνήσιο, ίσως χρειαστεί να εφαρμοστεί ψύξη προκειμένου να μειωθεί η υπερβολική αύξηση των ανακρυσταλλωμένων κόκκων και η διάλυση των κατακρημνισμάτων που προσδίδουν σκληρότητα μέσα και γύρω από τη ζώνη ανάδευσης [1,4,10].

## 2.4 ΡΟΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

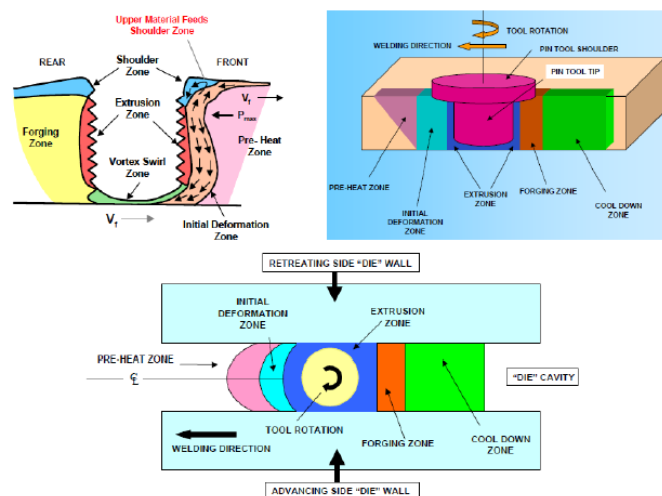
Η ροή του υλικού κατά την διάρκεια της FSW είναι μία αρκετά περίπλοκη και σύνθετη διεργασία η οποία εξαρτάται από την γεωμετρία του εργαλείου, τις λειτουργικές παραμέτρους καθώς και από το προς επεξεργασία υλικό. Είναι λοιπόν πρακτικά αναγκαίο να κατανοήσουμε τα χαρακτηριστικά της ροής του υλικού για τον βέλτιστο σχεδιασμό του εργαλείου FSW καθώς και για την δημιουργία συγκολλήσεων υψηλής απόδοσης. Αρκετές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση της ροής του υλικού όπως είναι η χρήση ιχνηθέτη (tracer technique by marker) και η συγκόλληση ανόμοιων κραμάτων (welding of dissimilar/metals), ενώ επιπρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί και κάποιες υπολογιστικές μέθοδοι (Finite Element Model, Computational Fluid Dynamics) για την μοντελοποίηση της ροής του υλικού [4]. Η ροή του υλικού γύρω από το εργαλείο δεν είναι συμμετρική, σε ίσες αποστάσεις από τον άξονα συμμετρίας της συγκόλλησης παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ της υποχωρούσας και της προωθημένης πλευράς. Σύμφωνα με αρκετούς συγγραφείς η ροή του πλαστικοποιημένου υλικού πραγματοποιείται στην περιοχή γύρω από το εργαλείο, το οποίο μετακινεί το μεγαλύτερο μέρος του αναδευόμενου υλικού στο πίσω μέρος του εργαλείου. Η εναπόθεση του υλικού γίνεται κατά στρώματα (layer by layer) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μίας ζώνης κλιμακωτής δομής (onion ring structure) η οποία ονομάζεται πυρήνας συγκόλλησης (weld nugget) [4,10]. Όσο αφορά την επίδραση του εργαλείου στην ροή του υλικού στην βιβλιογραφία αναφέρονται συνήθως δύο είδη ροών: (α) ροή που οφείλεται στο περιαιχένιο (shoulder-driven flows) και (β) ροή που οφείλεται στον πείρο (pin-driven flow) (Σχήμα 2-5).



Σχήμα 2-5: Ροή υλικού που οφείλεται (α) στο περιαιχένιο (b) στον πείρο

Σύμφωνα με τον Arbegast κατά την συγκόλληση με FSW η προκύπτουσα μικροδομή και τα χαρακτηριστικά της ροής στην περιοχή της συγκόλλησης είναι αρκετά παρόμοια με αυτά που προκύπτουν με τις τυπικές διεργασίες διέλασης και σφυρηλάτησης του αλουμινίου (extrusion and forging). Έτσι η διεργασία FSW μπορεί να διαχωριστεί σε πέντε ζώνες κατεργασίας: (α) ζώνη προθέρμανσης (preheat), (β) ζώνη αρχικής παραμόρφωσης (initial deformation), (γ) ζώνη διέλασης του υλικού (extrusion), (δ) ζώνη σφυρηλάτησης (forging) και (ε) ζώνη μεταθέρμανσης/ψύξης (post heat/cool down) (Σχήμα 2-6). Στην ζώνη

προθέρμανσης μπροστά από τον πείρο, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται οφείλονται στην τριβή ανάμεσα στο εργαλείο και στο υπό επεξεργασία υλικό ενώ η αδιαβατική θέρμανση οφείλεται στην παραμόρφωση του υλικού. Οι θερμικές ιδιότητες του υλικού καθώς και η ταχύτητα του εργαλείου είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν περισσότερο τον βαθμό θέρμανσης της ζώνης αυτής. Καθώς το εργαλείο κινείται κατά μήκος της γραμμής ένωσης των δύο κραμάτων, μία αρχική ζώνη παραμόρφωσης σχηματίζεται όταν το υλικό θερμανθεί πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία. Στη ζώνη αυτή το υλικό πιέζεται τόσο προς τα επάνω, στην ζώνη του περιαιχηνίου, όσο και προς τα κάτω στην ζώνη διέλασης. Ένα μικρό ποσοστό του υλικού εγκλωβίζεται στην ζώνη στροβιλισμού (swirl zone) κάτω από το πείρο όπου επικρατούν μοτίβα τυρβώδους ροής. Στην ζώνη διέλασης το υλικό κινείται γύρω από τον πείρο από το μπροστινό μέρος του προς το πίσω. Μία κρίσιμη ισόθερμη (critical isotherm) σε κάθε πλευρά του εργαλείου καθορίζει το πλάτος της ζώνης διέλασης όπου οι τιμές της τάσης και της θερμοκρασίας είναι ανεπαρκείς για να επιτρέψουν τη ροή του υλικού. Μετά την ζώνη διέλασης ακολουθεί η ζώνη σφυρηλάτησης όπου το υλικό από το μπροστινό μέρος του εργαλείου ωθείται προς την κοιλότητα η οποία δημιουργείται λόγω υδροστατικών πιέσεων από την μετακίνηση του εργαλείου. Το περιαιχηνίο βοηθά στην διατήρηση του υλικού στην κοιλότητα ενώ παράλληλα ασκεί μία κάθετη δύναμη σφυρηλάτησης. Υλικό από τη ζώνη του περιαιχηνίου μεταφέρεται από την υποχωρούσα πλευρά προς την προωθούμενη. Πίσω από την ζώνη σφυρηλάτησης υπάρχει η ζώνη μεταθέρμανσης/ψύξης όπου το υλικό ψύχεται κάτω από παθητικές ή εξαναγκασμένες συνθήκες [4,10].



Σχήμα 2-6: Ζώνες κατεργασίας FSW (Arbegast, 2007)

## 2.5 ΜΕΤΑΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ - ΕΞΕΛΛΙΞΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ

Κατά την διάρκεια των διεργασιών FSW/FSP έχουμε έντονη πλαστική παραμόρφωση και αύξηση της θερμοκρασίας μέσα και γύρω από την ζώνη ανάδευση. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές της μικροδομής του κράματος όπως είναι η αλλαγή του μεγέθους και της μορφολογίας των ορίων των κόκκων, η διάλυση των κατακρημνισμάτων, καθώς και αλλαγή στην τελική υφή του κράματος (texture development). Η κατανόηση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων βοηθά στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας και τον έλεγχο της μικροδομής και των ιδιοτήτων των συγκολλήσεων [4,5,12].

Με βάση τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των κόκκων και των κατακρημνισμάτων μπορούμε να διακρίνουμε τρεις διαφορετικές ζώνες Σχήμα 2-7 [4,9]:

- Την ζώνη ανάδευσης (stirred zone) ή πυρήνα συγκόλλησης (weld nugget)
- Την θερμομηχανικά επηρεασμένη ζώνη (thermo-mechanically effected zone –TMAZ)
- Την θερμικά επηρεασμένη ζώνη (heat effected zone-HAZ)

Οι αλλαγές της μικροδομής που παρατηρούνται στις διάφορες ζώνες επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του συγκολλημένου μετάλλου.



Σχήμα 2-7: Μικρογραφία κάθετης τομής της FSW [9]

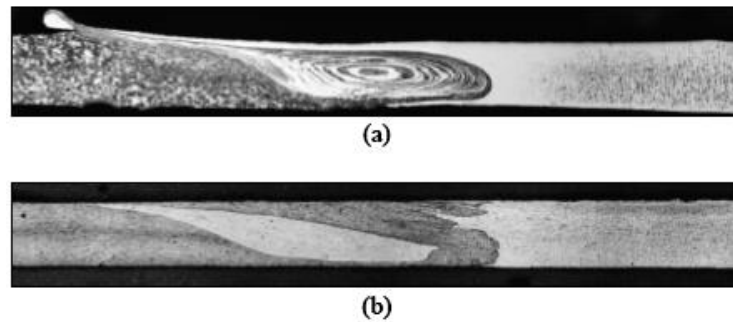
### 2.5.1 ΖΩΝΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ή ΠΥΡΗΝΑΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ

Η έντονη πλαστική παραμόρφωση καθώς και η θερμότητα που προκύπτει κατά την διεργασία FSW οδηγεί στην δημιουργία ανακρυσταλλωμένης λεπτόκοκκης μικροδομής μέσα στην ζώνη ανάδευσης. Η περιοχή αυτή συνήθως αναφέρεται και ως πυρήνας συγκόλλησης ή δυναμικά ανακρυσταλλωμένη ζώνη (dynamically recrystallized zone-DXZ). Στο εσωτερικό των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, συνήθως παρατηρείται μικρή πυκνότητα παραμορφώσεων. Παρόλα αυτά κάποιοι ερευνητές έκαναν αναφορά για παρουσία υψηλής πυκνότητας υπό-κόκκων (sub-boundaries) και παραμορφώσεων στο εσωτερικό των ανακρυσταλλωμένων κόκκων.

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της ζώνης ανάδευσης είναι ο σχηματισμός δακτυλίων (onion ring structure), κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Σύμφωνα με τους Leal et al., στην περίπτωση ανόμοιων υλικών συγκόλλησης ο σχηματισμός των δακτυλίων μπορεί να αποδοθεί στον συνδυασμό των δύο τρόπων μεταφοράς του πλαστικοποιημένου υλικού, δηλαδή, μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση της ροής του υλικού που οφείλεται (α) στο περιαιχένιο και (β) στον πείρο. Η αλληλεπίδραση των δύο αυτών διαφορετικών ροών οδηγεί στην εναπόθεση του μετακινούμενου υλικού πίσω από το εργαλείο σε μορφή πολλών στρωμάτων (layer by layer). Στην περίπτωση συγκόλλησης ομοίων κραμάτων, σύμφωνα με τους Kuman και Kailas, ο σχηματισμός των δακτυλίων οφείλεται στην διαφορά του βαθμού παραμόρφωσης εντός των στιβάδων ή στην διαφορά της αποθηκευμένης ενέργειας μεταξύ των στρωμάτων κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή στην συγκέντρωση και το μέγεθος των ιζημάτων.

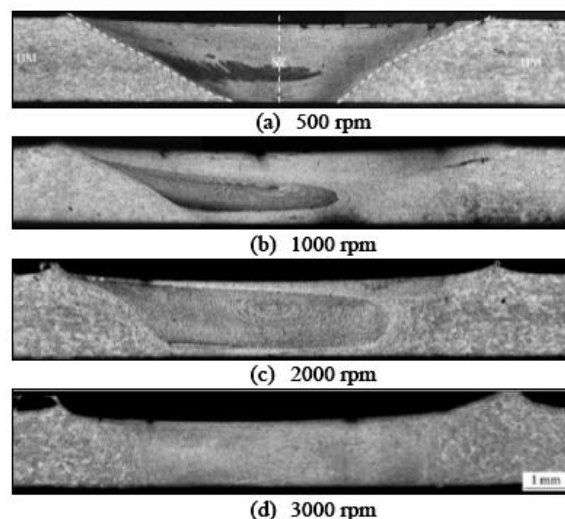
Ωστόσο, δεδομένου ότι οι ροές του υλικού που οφείλονται είτε στο περιαιχένιο είτε στον πείρο εξαρτώνται από την γεωμετρία του εργαλείου, δεν παρατηρείται πάντα σχηματισμός

δακτυλίων. Οι Leal et al. χρησιμοποιώντας διαφορετικές γεωμετρίες εργαλείου και παρατηρώντας την διατομή των συγκολλήσεων παρατήρησαν ότι ο σχηματισμός δακτυλίων ήταν εμφανής μόνο όταν χρησιμοποίησαν κωνικό περιανυχένιο (Σχήμα 2-8) [9].



Σχήμα 2-8: Πυρήνας συγκόλλησης διαφορετικών συγκολλήσεων χρησιμοποιώντας (a) κωνικό και (b) scrolled περιανυχένιο

Επίσης οι Kwon et al. ανέφεραν ότι η δομή δακτυλίων διευρύνεται με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου FSW ενώ σχεδόν εξαφανίζεται σε πολύ υψηλές ταχύτητες περιστροφής όπως φαίνεται στην Σχήμα 2-9 [9].



Σχήμα 2-9: Μορφολογία πυρήνα συγκόλλησης σε διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής [9].

Οι λειτουργικές παράμετροι, η γεωμετρία του εργαλείου, η θερμοκρασία του υπό επεξεργασία υλικού καθώς και η θερμική αγωγιμότητα του υλικού επηρεάζουν την τελική μορφή του πυρήνα συγκόλλησης (nugget weld). Γενικά, ο πυρήνας συγκόλλησης μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο τύπους (α) πυρήνας συγκόλλησης τύπου «λεκάνης» (basin-shaped) ο οποίος πλαταίνει κοντά στην επάνω επιφάνεια και (β) πυρήνας ελλειπτικού σχήματος (elliptical nugget). Οι Sato et al. παρατήρησαν τον σχηματισμό πυρήνα συγκόλλησης τύπου «λεκάνης» όταν εφάρμοσαν την τεχνική FSW σε πλάκες αλουμινίου 6063Al-T5. Υποστήριξαν ότι ο σχηματισμός αυτός οφείλεται στην πλαστική παραμόρφωση και την υπερβολική θερμότητα διά τριβής που υφίσταται η επάνω επιφάνεια λόγω της επαφής της με το περιανυχένιο του εργαλείου κατά την διάρκεια της διεργασίας FSW. Από την άλλη μεριά οι Rhodes et al. και Mahoney et al. παρατήρησαν πυρήνα συγκόλλησης ελλειπτικής μορφής στην περίπτωση κραμάτων 7075Al-T651. Επίσης παρατηρήθηκε ότι για μικρές ταχύτητες



περιστροφής του πείρου, 300-500 rpm, οδηγούμαστε σε σχηματισμό «λεκάνης», ενώ στην περίπτωση ταχυτήτων της τάξεως των 700 rpm και πάνω έχουμε σχηματισμό ελλειπτικής δομής πυρήνα [4].

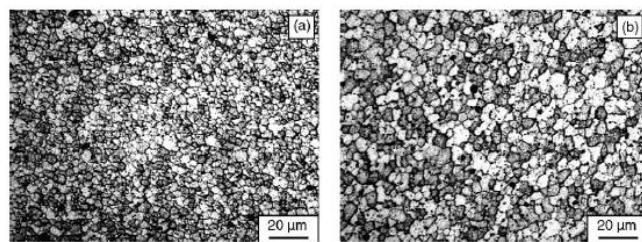
Οι Reynolds et al. με την σειρά τους μελέτησαν την σχέση μεταξύ του μεγέθους του πυρήνα συγκόλλησης και του μεγέθους του πείρου. Ανάφεραν ότι ζώνη συγκόλλησης ήταν ελαφρός μεγαλύτερη από το μέγεθος του πείρου, ενώ επίσης διαπιστώθηκε ότι καθώς η διάμετρος του πείρου αυξάνεται ο πυρήνα συγκόλλησης αποκτά ένα πιο στρογγυλεμένο σχήμα με μεγίστη διάμετρο στη μέση της συγκόλλησης [4].

#### 2.5.1.1 ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η δυναμική ανακρυστάλλωση που πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της διεργασίας FSW έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτών και ισομεγεθών κόκκων στην ζώνη συγκόλλησης. Οι λειτουργικές παράμετροι, η γεωμετρία του εργαλείου συγκόλλησης, το είδος του υπό επεξεργασία υλικού και η θερμοκρασία του, η κάθετη δύναμη και η ψύξη διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στο μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων.

Πρόσφατα οι Li et al., Ma et al., Sato et al. και Kwon et al. μελέτησαν την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην μικροδομή των επεξεργασμένων με FSW κραμάτων αλουμινίου. Παρατήρησαν ότι το μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων μπορεί να μειωθεί εάν μειώσουν τον ρυθμό περιστροφής και κρατήσουν σταθερή την εγκάρσια ταχύτητα κίνησης του εργαλείου FSW ή με την μείωση του λόγου ρυθμός περιστροφής/εγκάρσια ταχύτητα του εργαλείου.

Στον Σχήμα 2-10 παρουσιάζεται η οπτική μικρογραφία κραμάτων αλουμινίου 7075Al-T651 τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με την μέθοδο FSP κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η μείωση του λόγου ρυθμός περιστροφής/εγκάρσια ταχύτητα του εργαλείου από 400 rpm/102 mm/min σε 350 rpm/152 mm/min οδήγησε στην μείωση του μεγέθους των ανακρυσταλλωμένων κόκκων από 7.5 σε 3.8  $\mu\text{m}$ .

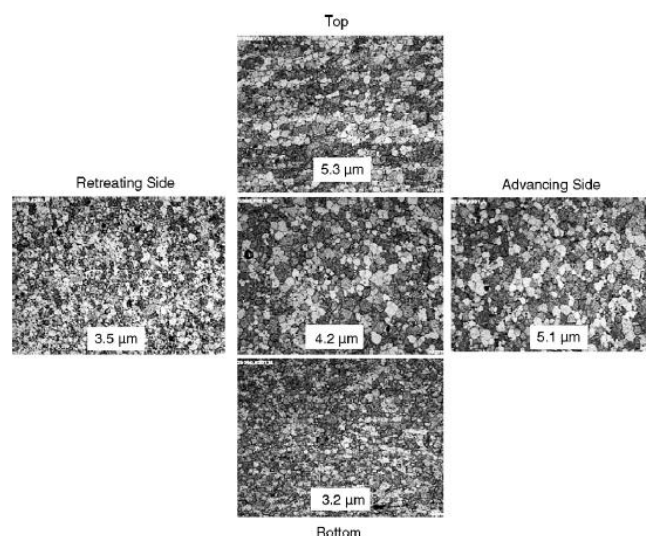


Σχήμα 2-10: Επίδραση παραμέτρων FSP στο μέγεθος των κόκκων στην ζώνη συγκόλλησης (nugget zone) σε κράτα αλουμινίου 7075Al-T651. (a) 350 rpm, 152 mm/min και (b) 102 mm/min

Ο υψηλότερος ρυθμός περιστροφής του εργαλείου ή η υψηλότερη αναλογία του ρυθμού περιστροφής/ εγκάρσιας ταχύτητας του εργαλείου FSW/FSP οδηγεί σε αύξηση του βαθμού παραμόρφωσης καθώς και της θερμοκρασίας. Η αύξηση του βαθμού παραμόρφωσης οδηγεί στην μείωση στο μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων σύμφωνα με τις βασικές αρχές ανακρυστάλλωσης. Από την άλλη μεριά η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αξιοσημείωτη ανάπτυξη χονδροειδών κόκκων. Πρόσφατες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε επεξεργασμένα με FSP κράματα αλουμινίου 7050Al έδειξαν ότι το μέγεθος των κόκκων

μετά την ανακρυστάλλωση ήταν της τάξεως των 25-100 nm. Έπειτα από θέρμανση για 1-4 min στους 350-450 °C όμως, το μέγεθος των κόκκων αυτών αυξήθηκε στα 2-5 μm. Ως εκ τούτου, η διακύμανση του μεγέθους των ανακρυσταλλωμένων κόκκων σε συνάρτηση με την ταχύτητα περιστροφής ή την ταχύτητα πρόωσης στην περίπτωση της FSW στα κράματα αλουμινίου εξαρτάται από το ποιος είναι ο κυρίαρχος παράγοντας. Έρευνες που έγιναν σε κράματα αλουμινίου 1050Al και 7075Al-T651 έπειτα από επεξεργασία με FSP έδειξαν ότι η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά το θερμικό κύκλο της FSP είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων. Έτσι, το μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων κατά την FSW κραμάτων αλουμινίου γενικά αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής ή του λόγου ταχύτητας περιστροφής/ταχύτητα κίνησης.

Το μέγεθος των κόκκων τείνει να αυξηθεί στην κοντά στην κορυφή της ζώνης ανάδευσης και μειώνεται καθώς απομακρυνόμαστε από το κέντρο της ζώνης προς κάθε πλευρά. Αυτό οφείλεται στη διαφοροποίηση του θερμοκρασιακού προφίλ και των συνθηκών απαγωγής της θερμότητας που υφίστανται στη ζώνη ανάδευσης. Συγκεκριμένα, επειδή το κάτω μέρος των τεμαχίων βρίσκεται σε επαφή με τη βάση υποστήριξης, η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στη ζώνη ανάδευσης είναι μικρότερη και ο θερμικός κύκλος μικρότερος σε σχέση με την κορυφή της ζώνης ανάδευσης. Ο συνδυασμός της μικρότερης θερμοκρασίας και του συντομότερου χρόνου διάλυσης στο κάτω μέρος της ζώνης ανάδευσης επιβραδύνουν αποτελεσματικά την ανάπτυξη των κόκκων καταλήγοντας σε μικρότερους ανακρυσταλλωμένους κόκκους. Οι Mahoney et al. ανέφεραν μία διαφοροποίηση στο μέγεθος των κόκκων από τα πάνω προς τα κάτω και από την προωθούσα προς την υποχωρούσα πλευρά. Στο σχήμα παρατηρούνται οι διαφοροποιήσεις αυτές στην μικροδομή της ζώνης ανάδευσης του κράματος AA7050. Στο κάτω μέρος της συγκόλλησης ο μέσος όρος διαμέτρου των κόκκων είναι 3,2 μm, στην κορυφή 5,3 μm, στην υποχωρούσα πλευρά 3,5 μm και στην προωθούμενη πλευρά 5,1 μm. [4]



Σχήμα 2-11: Κατανομή του μεγέθους των κόκκων σε διάφορες περιοχές του πυρήνα συγκόλλησης κράματος 7050Al

## 2.6 ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΜΕ FSW

Η μέθοδος FSW εκτός από την δυνατότητα ομοιογενοποίησης της μικροδομής ετερογενών υλικών έχει αποδειχθεί ότι είναι μία αποτελεσματική μέθοδος ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων ενίσχυσης σε μεταλλικές μήτρες.

Οι Johannes et al. και οι Morisada et al. για παράδειγμα κατασκεύασαν σύνθετα CNTs/κράμα αλουμινίου με την μέθοδο FSW εισάγοντας αρχικά τους CNTs στις υπάρχουσες οπές και αυλακώσεις του κράματος πριν αυτό υποβληθεί σε επεξεργασία με FSW. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους η σκληρότητα των κραμάτων αλουμινίου αυξήθηκε σημαντικά όπως επίσης και η αντοχή τους σε εφελκυσμό [2].

Οι Morisada et al. μελέτησαν επίσης την επίδραση του ρυθμού κίνησης του εργαλείου στην διασπορά πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) σε κράμα μαγνησίου (AZ31), το οποίο θεωρείται ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά για την μείωση του βάρους των οχημάτων. Το σύνθετο MWCNTs/AZ31 κατασκευάστηκε με την μέθοδο FSW χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς ρυθμούς κίνησης του εργαλείου (25, 50 και 100 mm/min) και στην συνέχεια ακολούθησε μελέτη των μηχανικών του ιδιοτήτων. Καλύτερη διασπορά των MWCNTs παρατηρήθηκε για ρυθμό κίνησης 25 mm/min καθώς δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα, ενώ η ταχύτητα κίνησης 100mm/min αποδείχθηκε ότι ήταν πολύ γρήγορη για την παραγωγή αρκετής ροής θερμότητας και την δημιουργία ενός κατάλληλου ιξώδους στην μήτρα AZ31 για την διασπορά των MWCNTs. Η εισαγωγή των CNTs στην μήτρα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας από 55 Hv σε 78 Hv ενώ επίσης παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του μεγέθους των κόκκων της μήτρας AZ31 [3].

Οι Mishra et al. με την σειρά τους κατασκεύασαν σύνθετα SiC/Al διασκορπίζοντας τα σωματίδια SiC με την μέθοδο FSP. Μέσω οπτικής μικροσκοπίας παρατηρήθηκε ότι τα σωματίδια SiC κατανεμήθηκαν αρκετά καλά στην μήτρα Al ενώ επίσης διαπίστωσαν πως ο δεσμός μεταξύ μήτρας και σωματιδίων ήταν αρκετά ισχυρός. Με την προσθήκη των σωματιδίων SiC οι μετρήσεις μικροσκληρότητας έδειξαν πως η τιμή της σκληρότητας της μήτρας αλουμινίου σχεδόν διπλασιάστηκε, συγκεκριμένα από 85HV αυξήθηκε σε 173HV [2,14].

Τέλος οι Liu et al. χρησιμοποίησαν διαφορετικές ποσότητες CNTs, 1wt.% (1.5 vol.%) και 3 wt.% (4.5 vol.%), για την ενίσχυση του κράματος Al-Cu-Mg (2009Al). Αρχικά οι CNTs διασκορπίστηκαν στην επιφάνεια του κράματος με την συμβατική μέθοδο Powder metallurgy (PM) και ακολούθησε επεξεργασία με FSW για να βελτιωθεί η διασπορά των CNTs στο κράμα αλουμινίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια καλή διασπορά των CNTs στην μήτρα, ενώ η ομοιομορφία της κατανομής τους αυξανόταν με τον αριθμό των περασμάτων του FSW [3].

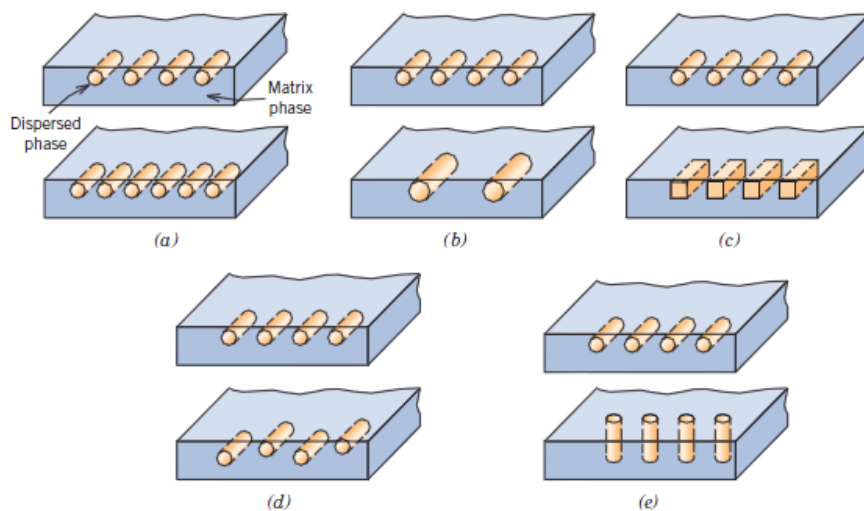
## 2.7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Heath Edward Misak, "The distribution and flow of nickel powder and carbon nanotubes mixed in an aluminum material via friction stir welding", 2008, Thesis.
2. Y. Morisata, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi, "MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing" *Materials Science and Engineering* 419 (2006) 344-348
3. Z.Y. Liu, B.L. Xiao, W.G. Wang, Z.Y. Ma "Singly dispersed carbon nanotubes/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing" *CARBON* 50 (2012) 194-199
4. R.S. Misra, Z.Y. Ma "Friction stir welding and processing" *Materials Science and Engineering R* 50 (2005) 1-78
5. C.A. Charitidis, D.A. Dragatogiannis, E.P.Koumoulos, I.A. Kartsonakis. "Residual stress and deformation mechanism of friction stir welded aluminum alloys by nanoindentation". *Material Science and Engineering A* 540 (2012) 226-234.
6. Costas A. Charitidis, Dimitrios A. Dragatogiannis, (2013) "Finite element analysis, stress-strain distribution and size effects rise during nanoindentation of welded aluminum alloy" *International Journal of Structural Integrity*, Vol. a Iss: 1, pp. 78-90
7. B.T. Gibsona, D.H. Lammlein, T.J. Prater, W.R. Longhurst, C.D. Cox, M.C. Ballun, K.J. Dharmaraj, G.E. Cook, A.M. Strauss, "Friction stir welding: Process, automation, and control", *Journal of Manufacturing Processes* (2013)
8. K. Elangovan, V. Balasubramanian, "Influences of tool pin profile and welding speed on the formation of friction stir processing zone in AA2219 aluminium alloy", *Journal of materials processing technology* 200 (2008) 163-175
9. Carlos Miguel Almeida Leitao. PhD Thesis. (2013) "Influence of base material plastic behavior and process parameters on friction stir weldability"
10. R.M. Leal, C. Leitao, A. Loureiro, D.M. Rodrigues, P.Vilaca, "Material flow in heterogeneous friction stir welding of thin aluminium sheets: Effect of shoulder geometry", *Material science and engineering A* 498 (2008) 384-391
11. Βάϊα Α. Αντωνακη. 2012. Μεταπτυχιακή εργασία ΕΜΠ «Χαρακτηρισμός προηγμένων δομών παραγομένων με χρήση της κατεργασίας δια τριβής με ανάδευση (FSP)»
12. E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, N.M. Daniolos. D.I. Pantelis. "Nanomechanical properties of friction stir welded AA6082-T6 aluminum alloy. *Material Science and Engineering B* 176 (2011) 1585-1589.
13. Mohsen Bahrami, Kamran Dehghani, Mohammad Kazem Besharati Givi. "A novel approach to develop aluminum matrix nano-composite employing friction stir welding technique". *Materials and Design* 53 (2014) 217-225
14. R.S. Mishra, Z.Y. Ma, I. Charit. "Friction stir processing: a novel technique for fabrication composite". *Material Science and Engineering A* 341 (2003) 307-310.

### 3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

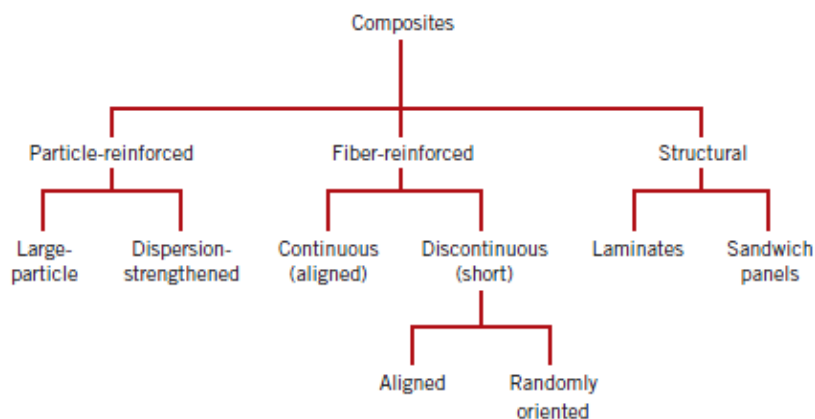
Πολλές από τις σύγχρονες τεχνολογίες απαιτούν υλικά με ιδιαίτερους συνδυασμούς ιδιοτήτων οι οποίες δεν μπορούν ικανοποιηθούν από τα συμβατικά κράματα μετάλλων, τα κεραμικά και τα πολυμερή υλικά. Για τον λόγο αυτό οι επιστήμονες και οι μηχανικοί οδηγήθηκαν στον σχεδιασμό των σύνθετων υλικών συνδυάζοντας με επιδεξιότητα διάφορα μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή για να δημιουργήσουν μια νέα γενιά υλικών. Τα περισσότερα σύνθετα υλικά έχουν δημιουργηθεί για τη βελτίωση ενός συνόλου μηχανικών χαρακτηριστικών όπως η αντοχή σε κάμψη, η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως σύνθετο υλικό λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί ένα πολυφασικό υλικό το οποίο παρασκευάζεται τεχνητά και του οποίου οι συνιστώσες φάσεις του είναι χημικά ανόμοιες και διαχωρίζονται με διακριτή επιφάνεια.

Τα περισσότερα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο μόνο φάσεις. Η μία από αυτές, η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει την άλλη φάση, αναφέρεται ως μήτρα (matrix), ενώ η άλλη φάση ονομάζεται διασπαρμένη φάση (dispersed phase) ή μέσο ενίσχυσης. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξαρτώνται από τις ιδιότητες των φάσεων τους, του ποσοστού της κάθε φάσης καθώς και από την γεωμετρία της διασπαρμένης φάσης, δηλαδή, από το σχήμα των σωματιδίων, το μέγεθος τους, την κατανομή και τον προσανατολισμό τους όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 3-1.



Σχήμα 3-1: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων γεωμετρικών και χωρικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των σύνθετων (a) συγκέντρωση, (b) μέγεθος, (c) σχήμα, (d) κατανομή και (e) προσανατολισμός [1].

Ένα απλό σχεδιάγραμμα για την ταξινόμηση των σύνθετων υλικών παρουσιάζεται στο σχήμα 3-2 και αποτελείται από 3 κυρίως ομάδες: Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με σωματίδια (particle-reinforced composites), σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες (fiber-reinforced composites) και δομικά σύνθετα υλικά (structural composites).



Σχήμα 3-2: Σχηματική ταξινόμηση των διάφορων ειδών των σύνθετων υλικών [1]

Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με σωματίδια υποδιαιρούνται στα σύνθετα υλικά ενίσχυσης με μεγάλου μεγέθους σωματίδια (large particle) και σε εκείνα της ενίσχυσης με διασπορά (dispersion-strengthened). Η διάκριση μεταξύ αυτών γίνεται με βάση το ενισχυτικό υλικό ή το μηχανισμό ενίσχυσης. Ο όρος “μεγάλου μεγέθους” χρησιμοποιείται για να υποδείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίου και μήτρας δεν μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική του συνεχούς μέσου. Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα υλικά, η φάση ενίσχυσης είναι σκληρότερη και δυσκαμπτότερη από τη μήτρα. Τα σωματίδια ενίσχυσης τείνουν να εμποδίζουν την κίνηση της μητρικής φάσης στην περιοχή γειτονικά του κάθε σωματιδίου. Στην ουσία, η μήτρα μεταφέρει μέρος της ασκούμενης σε αυτήν τάσης στα σωματίδια τα οποία φέρουν, κατά επέκταση, με τη σειρά τους ένα μέρος του φορτίου. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού στη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του σωματιδίου.

Στην περίπτωση της ενίσχυσης με διασπορά τα σωματίδια είναι συνήθως πολύ μικρότερα και έχουν διαμέτρους μεταξύ 10 και 100nm. Η διεσπαρμένη φάση μπορεί να είναι μεταλλική ή μη μεταλλική: συνήθως χρησιμοποιούνται οξειδία υλικών ενώ ο μηχανισμός ενίσχυσης έχει να κάνει με την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και των διαταραχών εντός της μήτρας. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίου και μήτρας οι οποίες επιφέρουν ενίσχυση λαμβάνουν χώρα σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Ο μηχανισμός ενίσχυσης είναι παρόμοιος με εκείνον της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση και ενώ η μήτρα φέρει το μεγαλύτερο μέρος του εφαρμοζόμενου φορτίου, τα διεσπαρμένα σωματίδια παρεμποδίζουν τη κίνηση των διαταραχών. Έτσι, η πλαστική παραμόρφωση περιορίζεται ούτως ώστε το όριο διαρροής (yield strength), η αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength) όπως επίσης και η σκληρότητα να βελτιώνονται.

Το φαινόμενο ενίσχυσης με διασπορά δεν είναι τόσο ισχυρό όπως είναι η σκλήρυνση με κατακρήμνιση, ωστόσο η ενίσχυση διατηρείται ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες και για μεγάλες χρονικές περιόδους διότι τα διεσπαρμένα σωματίδια έχουν έτσι, επιλεγθεί ώστε να μην αντιδρούν με τη μητρική φάση. Στα κράματα τα οποία έχουν σκληρυνθεί με κατακρήμνιση η αύξηση της αντοχής μπορεί να εκλείψει κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας λόγω ανάπτυξης ή διάλυσης της φάσης κατακρήμνισης [1].

### 3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η έννοια της ισχυροποίησης, σκλήρυνσης μετάλλων και κραμάτων δίνεται για να εκφράσουμε την αύξηση του ορίου διαρροής  $\sigma_y$  και κατά συνέπεια της σκληρότητας, που την συνοδεύει, προκειμένου να δημιουργηθούν υλικά στιβαρότερα και ανθεκτικότερα. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι κατέχουν μια ενδογενή αντοχή προερχόμενη από τους υπάρχοντες χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων, οι οποίοι θραύονται και επανασχηματίζονται, καθώς οι διαταραχές μετακινούνται εντός τους κρυσταλλικού πλέγματος.

Οι διαταραχές κάτω από την επίδραση εξωτερικής διατμητικής τάσης ολισθαίνουν επάνω σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα, τα οποία ονομάζονται επίπεδα ολίσθησης, με αποτέλεσμα την παραγωγή πλαστικής παραμόρφωσης στο υλικό. Η κρίσιμη τιμή της διατμητικής τάσης στην οποία ξεκινάει η ολίσθηση των διαταραχών είναι το όριο διαρροής μονοκρυστάλλου σε διάτμηση,  $\tau_0$ , το οποίο σχετίζεται άμεσα με το όριο διαρροής πολυκρυσταλλικού υλικού σε εφελκυσμό,  $\sigma_y$ , μέγεθος που καθορίζεται εύκολα πειραματικά μέσω της δοκιμής εφελκυσμού.

Η αντοχή των μεταλλικών υλικών, δηλαδή η αντίσταση που προβάλλουν στην πλαστική παραμόρφωση, εξαρτάται άμεσα από την δυνατότητα μετακίνησης των διαταραχών. Εάν για οποιοδήποτε λόγο περιορισθεί ή εμποδιστεί η κίνηση των διαταραχών, το μέταλλο ή κράμα καθίσταται σκληρότερο και στιβαρότερο, αλλά λιγότερο όλκιμο. Παρεμπόδιση στην ολίσθηση διαταραχών μπορούν να προβάλλουν διάφορα στοιχεία της μικροδομής του υλικού, όπως το κρυσταλλικό πλέγμα (πλεγματική αντίσταση), άλλες διαταραχές (κινητές ή ακίνητες), άτομα κραματικών στοιχείων (αντικατάστασης ή παρεμβολής), τα σύνορα κόκκων, καθώς και σωματίδια δευτερευουσών φάσεων. Καθένα από τα παραπάνω στοιχεία προβάλλει μία συγκεκριμένη ειδική αντίσταση στην ολίσθηση των διαταραχών και συνιστά έναν ξεχωριστό μηχανισμό ισχυροποίησης των μεταλλικών υλικών.

Οι βασικότεροι μηχανισμοί ισχυροποίησης των μεταλλικών υλικών είναι οι παρακάτω:

1. Η πλεγματική αντίσταση, που οφείλεται στην αντίσταση που προβάλλει το ίδιο το κρυσταλλικό πλέγμα στην ολίσθηση διαταραχών μέσα σε αυτό. Οδηγεί σε εξάρτηση του ορίου διαρροής από την πυκνότητα του επιπέδου και της διεύθυνσης ολίσθησης.
2. Η εργοσκλήρυνση, που οφείλεται στη ραγδαία αύξηση της πυκνότητας των διαταραχών και στην αλληλεπίδραση μεταξύ τους με την αύξηση της πλαστικής παραμόρφωσης. Οδηγεί σε εξάρτηση του ορίου διαρροής από το ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης που έχει υποστεί το υλικό
3. Η ισχυροποίηση στερεού διαλύματος, που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των διαταραχών με άτομα παρεμβολής ή αντικατάστασης. Οδηγεί σε εξάρτηση του ορίου διαρροής από την περιεκτικότητα του κράματος στα διάφορα κραματικά στοιχεία.
4. Η ισχυροποίηση από σύνορα κόκκων, που οφείλεται στην αντίσταση που προβάλλουν τα σύνορα των κόκκων στην ολίσθηση των διαταραχών. Οδηγεί σε εξάρτηση του ορίου διαρροής από το μέγεθος των κόκκων και τον προσανατολισμό τους.

5. Ισχυροποίηση από κατακρήμνιση λόγω γήρανσης και διασπορά δευτερευουσών φάσεων, που οφείλεται στην αντίσταση που προβάλλουν σωματίδια άλλων φάσεων, τα οποία σχηματίζονται είτε από κατακρήμνιση, είτε από διασπορά. Οδηγεί σε εξάρτηση του ορίου διαρροής από το κλάσμα όγκου και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων των δευτερευουσών φάσεων.

Σε οποιοδήποτε κραματικό σύστημα είναι δυνατόν να λειτουργεί ένας ή περισσότεροι από τους παραπάνω μηχανισμούς ισχυροποίησης. Η σύγχρονη φιλοσοφία στο σχεδιασμό κραμάτων (alloy design) είναι η ταυτόχρονη χρήση διαφόρων μηχανισμών ισχυροποίησης για τη διαμόρφωση της συνολικής αντοχής του κράματος [1].

### 3.1.1 ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟ ΣΥΝΟΡΑ ΚΟΚΚΩΝ

Το μέγεθος των κόκκων ή η μέση διάμετρος των κόκκων, σε πολυκρυσταλλικό μέταλλο επιδρά στις μηχανικές του ιδιότητες. Γειτονικοί, εφραπτόμενοι ο ένας του άλλου, κόκκοι έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς και κατ' ανάγκη κοινά περατωτικά όρια σχήμα 3-3.



Σχήμα 3-3: Σχηματική αναπαράσταση της μετακίνησης μίας διαταραχής διαμέσου περατωτικού ορίου δύο κόκκων, διαφορετικών προσανατολισμών. Τα επίπεδα ολίσθησης παρουσιάζουν ασυνέχεια και αλλάζουν διεύθυνση εκατέρωθεν του περατωτικού ορίου, το οποίο επενεργεί ως εμπόδιο στη μετακίνηση της διαταραχής [2]

Κατά τη διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης, η διεύθυνση της μετακίνησης του επιπέδου ολίσθησης ή της διαταραχής πραγματοποιείται διαμέσου των κοινών αυτών περατωτικών ορίων, από τον κόκκο Α προς τον κόκκο Β σχήμα. Το κοινό όριο των κόκκων επενεργεί ως εμπόδιο στη μετακίνηση της διαταραχής για δύο λόγους:

- Η δυσκολία στη μετακίνηση της διαταραχής είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο εντονότερη είναι η διαφορά του προσανατολισμού των δύο γειτονικών κόκκων
- Όσο εντονότερη είναι η αταξία δομής εντός της περιοχής των περατωτικών ορίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ασυνέχεια των επιπέδων ολίσθησης και, κατ' επέκταση, η δυσκολία μετακίνησης της διαταραχής.

Το γεγονός αυτό οδηγεί σε εξάρτηση του (μακροσκοπικού) ορίου διαρροής  $\sigma_y$  από το μέγεθος των κόκκων, αφού ένα λεπτόκοκκο υλικό (δηλαδή με πολλούς και μικρούς σε μέγεθος κόκκους) περιέχει περισσότερα σύνορα.

Η σχέση μεταξύ ορίου διαρροής και μεγέθους κόκκων, γνωστή ως σχέση Hall - Petch, έχει ως εξής:

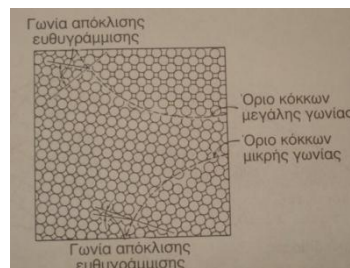
$$\sigma_y = \sigma_0 + k \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (3.1)$$



όπου  $d$  η μέση διάμετρος (μέγεθος) των κόκκων,  $k_0$  παράμετρος η τιμή της οποίας εξαρτάται από το υλικό και  $\sigma_0$  η πλεγματική αντίσταση ή το όριο διαρροής μονοκρυστάλλου. Η σχέση Hall - Petch ακολουθείται από μέταλλα της δομής bcc, όπως είναι ο σίδηρος και οι χάλυβες.

Ένα λεπτόκοκκο υλικό είναι σκληρότερο, στιβαρότερο και ανθεκτικότερο από κάποιο άλλο χονδρόκοκκο, ίδιας χημικής σύστασης, δεδομένου ότι το πρώτο παρουσιάζει μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια ορίων κόκκων, που παρεμβάλλουν μεγαλύτερα εμπόδια στην μετακίνηση των διαταραχών. Στα μέταλλα της δομής fcc (όπως το Al) και hcp, η τιμή του  $k_0$  είναι μικρή, κατά συνέπεια, οι μηχανικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται ελαφρά συναρτήσει του μεγέθους των κόκκων.

Μεγάλη σημασία έχει, επίσης, η τιμή της γωνίας απόκλισης ευθυγράμμισης μεταξύ κόκκων, η οποία ορίζεται γραφικά στο σχήμα 3-4. Τα όρια των κόκκων μεγάλης γωνίας δε διασχίζονται εύκολα υφιστάμενες διαταραχές, κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης. Ωστόσο, συχνά μία συγκέντρωση τάσεων μπροστά από ένα επίπεδο ολίσθησης κάποιου κόκκου ενεργοποιεί το μηχανισμό παραγωγής νέων διαταραχών εντός του γειτονικού κόκκου.



Σχήμα 3-4: Σχηματική αναπαράσταση της γωνίας απόκλισης ευθυγράμμισης για μικρής και μεγάλης γωνίας όρια κόκκων [2]

Τα όρια των κόκκων μικρής γωνίας δεν συμβάλλουν αποτελεσματικά στην παρεμπόδιση της μετακίνησης των διαταραχών, λόγω της μικρής τους απόκλισης από την ευθυγράμμιση των διευθύνσεων των επιπέδων ολίσθησης [2].

### 3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΙΣΧΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ FSW

Κατά την διεργασία της FSW το υλικό υποβάλλεται σε σημαντική πλαστική παραμόρφωση το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτών κόκκων. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως δυναμική ανακρυστάλλωση (Dynamic Recrystallization-DRX). Κατά καιρούς έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για την περιγραφή της διεργασίας αυτής, με τους πιο σημαντικούς από αυτούς να είναι: (α) η “ασυνεχής δυναμική ανακρυστάλλωση” (discontinuous dynamic recrystallization- DDRX), (β) η “συνεχής δυναμική ανακρυστάλλωση” (continuous dynamic recrystallization-CDRX) και (γ) η “γεωμετρικά δυναμική ανακρυστάλλωση” (geometric dynamic recrystallization-GDRX).

Η DDRX χαρακτηρίζεται από την δημιουργία-πυρήνωση (nucleation) νέων κόκκων στα όρια των παλιών κόκκων υψηλής γωνιάς και στην παράλληλη μετανάστευση των ορίων τους. Το Αλουμίνιο και τα κράματα του συνήθως δεν υπόκεινται σε DDRX λόγω του υψηλού βαθμού ανάκαμψης τους που οφείλεται στην υψηλή αποθηκευμένη ενέργεια τους. Συνήθως ο μηχανισμός αυτός παρουσιάζεται σε κράματα με παρουσία μεγάλων δευτέρων φάσεων (>0.6 $\mu$ m).

Ο μηχανισμός CDRX έχει μελετηθεί ευρέως στην περίπτωση των εμπορικών υπερπλαστικών κραμάτων αλουμινίου και των διαφασικών ανοξειδωτων χαλύβων. Κατά την διάρκεια της CDRX οι κόκκοι περιστρέφονται επιτυχάνοντας μία υψηλή γωνία προσανατολισμού με μικρή μετατόπιση των ορίων τους. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη υποκόκκων και την περιστροφική ολίσθηση του πλέγματος.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι τρεις πιο πάνω μηχανισμοί έχουν προταθεί εξίσου για την περιγραφή του φαινομένου της δυναμικής ανακρυστάλλωσης στην ζώνη συγκόλλησης των κραμάτων αλουμινίου που έχουν επεξεργαστεί με FSW. Οι Jata και Semiatin ήταν οι πρώτοι που πρότειναν την CDRX ως τον κύριο μηχανισμό πυρήνωσης κατά την διάρκεια της διεργασίας FSW. Ισχυρίστηκαν ότι τα όρια κόκκων μικρής γωνιάς στο μητρικό υλικό αντικαθίστανται από όρια κόκκων υψηλής γωνιάς στην περιοχή πυρήνωσης μέσω της συνεχούς περιστροφής τους κατά την διάρκεια της διεργασίας FSW. Επίσης σύμφωνα με το μοντέλο τους η ολίσθηση των διαταραχών προκαλεί την σταδιακή περιστροφή των γειτονικών υποκόκκων. Παρόμοια, οι Heinz και Skrotzki, πρότειναν την CDRX ως τον κυρίαρχο μηχανισμό ανακρυστάλλωσης κατά τις διεργασίες FSW/FSP. Υποστήριξαν ότι οι πιέσεις που δημιουργούνται κατά την διεργασία FSW προκαλούν την σταδιακή περιστροφή των υποκόκκων με μικρή μετανάστευση των ορίων τους. Η διεργασία περιστροφής των υποκόκκων σταδιακά μετατρέπει τα όρια τους σε υψηλής γωνιάς όρια κόκκων.

Πρόσφατα οι Su et al. διενήργησαν μια λεπτομερή έρευνα της μικροδομής του κράματος 7050Al-T651 μετά την επεξεργασία του με FSW. Βασιζόμενοι στην παρατήρηση της μικροδομής του κράματος, πρότειναν ότι η δυναμική ανακρυστάλλωση στην ζώνη πυρήνωσης μπορεί να θεωρηθεί ως CDRX στο πλαίσιο της δυναμικής ανάκαμψης. Η ανάπτυξη των υποκόκκων που συνδέεται με την απορρόφηση των διαταραχών στα όρια των κόκκων αποτελεί τον μηχανισμό CDRX. Η επαναλαμβανόμενη απορρόφηση των διαταραχών στα όρια των υποκόκκων αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό για την αύξηση του αποπροσανατολισμού μεταξύ των γειτονικών υποκόκκων κατά την διάρκεια της CDRX.

Με την σειρά της η DDRX έχει επίσης προταθεί ως ο κύριος μηχανισμός δυναμικής ανακρυστάλλωσης κατά την επεξεργασία κραμάτων αλουμινίου με την FSW βασιζόμενη σε πρόσφατες πειραματικές μελέτες. Οι Su et al. ανέφεραν την δημιουργία ανακρυσταλλωμένων κόκκων μεγέθους  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  όταν επεξεργάστηκαν το κράμα 7075Al με FSP. Οι Rhodes et al. παρατήρησαν την δημιουργία ανακρυσταλλωμένων κόκκων μεγέθους 25-100nm μετά την επεξεργασία του κράματος 7050Al-T56 με FSP. Αυτοί οι ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι ήταν σημαντικά μικρότεροι από ότι οι προϋπάρχοντες υποκόκκοι στο μητρικό υλικό, κατά κύριο λόγο είχαν υψηλή γωνία ορίων και ήταν σχετικά ελεύθεροι από διαταραχές. Τόσο οι Su et al. όσο και οι Rhodes et al. πρότειναν ότι ο μηχανισμός DDRX ήταν υπεύθυνος για την εξέλιξη της νανοδομής αυτής [3].

### 3.2.1 PINNING EFFECT

Στην περίπτωση της FSW απουσία σωματιδίων ενίσχυσης ο κυρίαρχος παράγοντας στον καθορισμό το μεγέθους των κόκκων είναι η θερμότητα που παράγεται κατά την διεργασία. Ωστόσο στην περίπτωση της FSW με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα οι συνθήκες αλλάζουν. Από την μία οι υψηλότερες θερμοκρασίες που σχετίζονται με την αύξηση της

ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου ή της ελάττωσης της ταχύτητας πρόωσης του εργαλείου προωθούν την «μετανάστευση» των ορίων των κόκκων και διευκολύνουν την ανάπτυξη τους. Από την άλλη πλευρά τα σωματίδια ενίσχυσης λειτουργούν ως εμπόδια στα όρια των κόκκων εμποδίζοντας την ανάπτυξη των κόκκων και περιορίζοντας την μετακίνηση τους. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό και ως «pinning effect».

Επιπλέον τα ενισχυτικά νανοσωματίδια είναι δυνατόν να διαλύσουν τους αρχικούς κόκκους του μητρικού υλικού. Σύμφωνα με τους Bermouz et al., κατά την διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης, οι κόκκοι σπάνε με αποτέλεσμα την δημιουργία αρκετών άσχημα προσανατολισμένων (misoriented) ορίων κόκκων μικρής-γωνίας. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένας μεγαλύτερος αριθμός θέσεων πυρήνωσης. Παράλληλα κατά την διάρκεια της δυναμικής ανακρυστάλλωσης, τα όρια κόκκων μικρής-γωνίας μετατρέπονται σε όρια κόκκων μεγάλης γωνίας με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η δημιουργία νέων κόκκων σε προνομακές θέσεις. Πέρα από αυτό, η παρουσία των ενισχυτικών σωματιδίων αυξάνει της θέσεις για ανακρυστάλλωση. Όσο περισσότεροι είναι οι ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι τόσο πιο λεπτόκοκκη γίνεται η τελική δομή του υλικού [4].

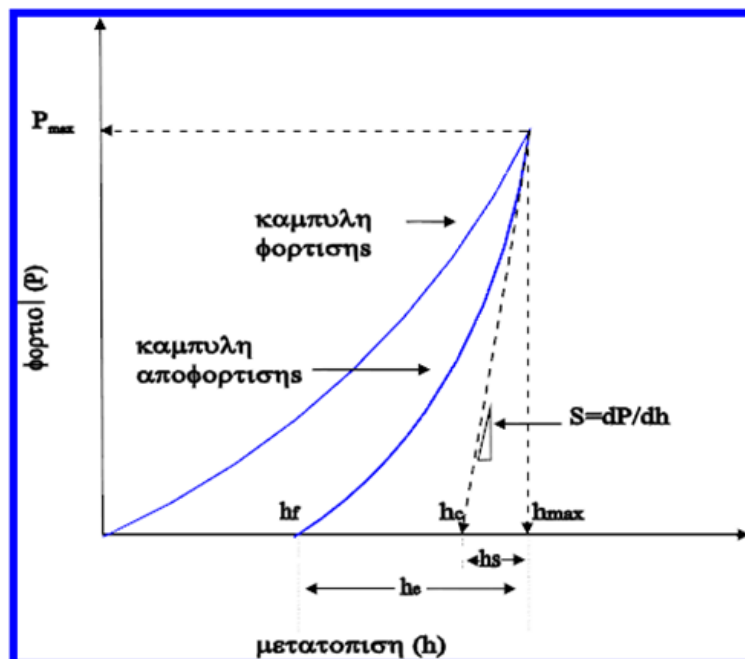
### 3.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. T. Kermanidis, Post Graduate Lecture Notes “Mechanical Behavior of Composite Materials”, Mechanical and Industrial Engineering Department, University of Thessaly, 2007, ch.VI, p. 120-138.
2. Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής “Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών” 2η Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008, Σελ.527-552.
3. R.S. Misra, Z.Y. Ma “Friction stir welding and processing” Materials Science and Engineering R 50 (2005) 1-78
4. Mohsen Bahrami, Kamran Dehghani, Mohammad Kazem Besharati Givi “A novel approach to develop aluminum matrix nano-composite employing friction stir welding technique” Materials and Design 53 (2014) 217–225

## 4 NANΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι παραδοσιακές τεχνικές μέτρησης της σκληρότητας (Vickers, Knoop, Brinell και Rockwell) βασίζονται σε συγκεκριμένους κανόνες διεξαγωγής των μετρήσεων. Εκτός από την Rockwell όλες οι υπόλοιπες ορίζουν την σκληρότητα ως το λόγο φορτίου  $F$  που εφαρμόζεται προς την επιφάνεια του αποτυπώματος  $A$ . Η επιφάνεια του αποτυπώματος συνήθως υπολογίζεται μέσω οπτικής μικροσκοπίας ενώ η τιμή της σκληρότητας που προκύπτει βασίζεται στο αποτύπωμα που προκύπτει. Παρόλο που η δύναμη μπορεί να μετρηθεί με καλή ακρίβεια το μειονέκτημα που προκύπτει έγκειται στο ποσοστό ακριβούς μέτρησης της επιφάνειας του αποτυπώματος.

Μια νέα τεχνική βασισμένη στην ανίχνευση του βάθους διείδυσης του εντυπωτή (ή εγχάρακτη) αναπτύχθηκε προκειμένου να υπολογίζονται με μεγάλη ακρίβεια οι τιμές σκληρότητας και οι μηχανικές ιδιότητες υλικών όπου ο υπολογισμός της επιφάνειας του αποτυπώματος είναι δύσκολος. Η νανοδιείδυση ή νανοσκληρομέτρηση (nanoindentation) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στη συνεχή εφαρμογή φορτίου στο δείγμα, μέσω ενός εγχάρακτη (indenter), με ταυτόχρονη καταγραφή της μετατόπισης που προκαλείται από αυτό. Από την ανάλυση των καμπύλων φόρτισης-μετατόπισης μπορούν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες όπως είναι η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και η ακαμψία [1,2,3,4].



Σχήμα 4-1: Καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα Νανοσκληρομέτρησης

Στις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης διακρίνονται τα πιο κάτω κρίσιμα μεγέθη:

- $h_{\max}$  : Μέγιστο βάθος διείδυσης της ακίδας του εγχαράκτη
- $P_{\max}$  : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- $h_f$  : Τελικό παραμένον βάθος διείδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- $h_c$  : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας διείδυσης μετά την αποφόρτιση
- $h_e$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- $h_s$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος χωρίς επαφή με την ακίδα

Η ακαμψία  $S$  (Stiffness) του υλικού υπολογίζεται από την σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (4.1)$$

δηλαδή από την κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης αποφόρτισης (σχήμα 4-1). Η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο της ελαστικότητας  $E$  όσο και η σκληρότητα  $H$  (Hardness) των υλικών η οποία δίνεται από την σχέση 4.2:

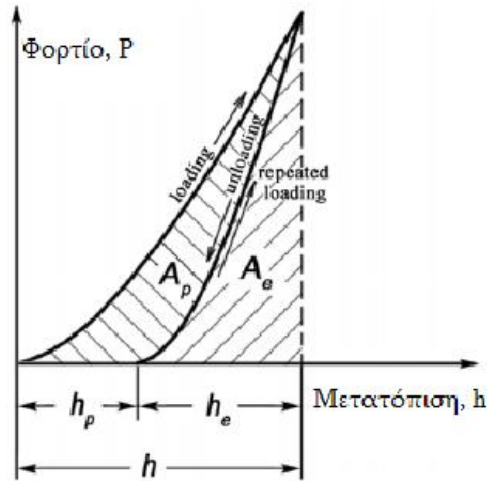
$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (4.2)$$

όπου  $A$ : η επιφάνεια επαφής.

Η πλαστικότητα εκφράζεται από το εμβαδό που περικλείει η καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης και αντιπροσωπεύει το ποσό της ενέργειας που παραμένει στο προς μέτρηση υλικό μετά την διαδικασία της νανοσκληρομέτρησης. Η πλαστικότητα σχετίζεται με το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το συνολικό έργο που δαπανάται σε έναν κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης (σχήμα 4-2):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad (4.3)$$

Η επιφάνεια που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας υπολογίζεται από το βάθος επαφής. Παρόλα αυτά το πλεονέκτημα της μη άμεσης μέτρησης της επιφάνειας δημιουργεί νέα προβλήματα. Ο ευκολότερος τρόπος για να προσδιοριστεί η επιφάνεια είναι να υποθεθεί ότι η ακίδα του εντυπωτή έχει ιδανικό σχήμα και να υπολογιστεί από το μέγιστο βάθος διείδυσης βάση της ιδανικής γεωμετρίας. Όμως οι αποκλίσεις της ακίδας από την ιδανική γεωμετρία είναι σημαντικές και γίνονται σημαντικότερες με την μείωση του βάθους διείδυσης. Επιπλέον η υπολογιζόμενη επιφάνεια επαφής, σε αντίθεση με τον παραδοσιακό ορισμό της σκληρότητας είναι συνάρτηση τόσο των πλαστικών όσο και των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού, κάτι που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην ανάλυση των δεδομένων.

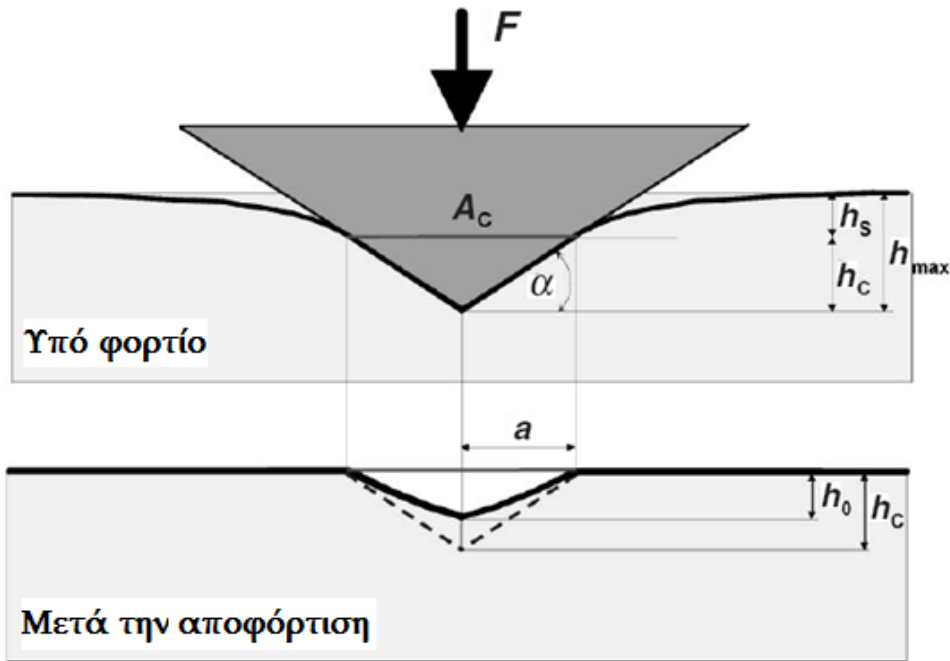


Σχήμα 4-2: Υπολογισμός του έργου πλαστικής και ελαστικής παραμόρφωσης

Πλέον η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Oliver και Pharr, οι οποίοι στηρίχθηκαν στις μελέτες των Doerner και Nix. Η μέθοδος Oliver και Pharr έχει καθιερωθεί από το 1992 και ενσωματώθηκε στο πρότυπο ISO 14577:2002 για τις νανοσκληρομετρήσεις. [2]

#### 4.1 ΜΕΘΟΔΟΣ OLIVER-PHARR ΓΙΑ ΕΝΤΥΠΩΤΕΣ ΑΞΟΝΙΚΗΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ

##### 4.1.1 ΠΛΗΡΩΣ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ



Σχήμα 4-3: Νανοδείσδυση με κωνικό ή πυραμιδικό εντυπωτή κατά τη μέγιστη φόρτιση (πάνω) και μετά την αποφόρτιση (κάτω) με βάση το μοντέλο Oliver - Pharr

Στο σχήμα 4-3 παρουσιάζεται η νανοδείσδυση με κωνικό ή πυραμιδικό εγχαρακτή κατά τη μέγιστη φόρτιση και στην συνέχεια την αποφόρτιση με βάση το μοντέλο Oliver-Pharr.

Μέσω της μετατόπισης της επιφάνειας του δείγματος κατά την διείσδυση,  $h$ , μπορεί να υπολογιστεί η παραμόρφωση (deformation) του δείγματος. Για τον υπολογισμό της μέγιστης μετατόπισης της επιφάνειας του δείγματος,  $h_{max}$ , πρέπει να συνυπολογιστεί και η παραμόρφωση του εντυπωτή. Θεωρώντας άκαμπτο εντυπωτή (rigid indenter), η μέγιστη μετατόπιση θα εξαρτάται από την ελαστική και την πλαστική μετατόπιση και θα προκύπτει από το άθροισμα τους. Για να επανακτήσουμε τη συμβατότητα της παραδοσιακής σκληρότητας με αυτή που μετρήθηκε από το πείραμα νανοδιείσδυσης, πρέπει να προσδιοριστεί η επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση. Για να γίνει αυτό θα πρέπει αρχικά να γίνουν κάποιες παραδοχές [1,2,3]:

- Η επιφάνεια επαφής υπό μέγιστη φόρτιση και η επιφάνεια αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση είναι ίσες. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ελαστική αποκατάσταση στο επίπεδο επαφής ( $h_c = h_0$ ) και η διάμετρος του αποτυπώματος δεν αλλάζει με την αφαίρεση του φορτίου.
- Οι πλαστικές και ελαστικές παραμορφώσεις δεν επηρεάζονται μεταξύ τους. Η ελαστική παραμόρφωση είναι ίδια πάνω από την περιοχή επαφής ανεξαρτήτως πλαστικής παραμόρφωσης. Το μέτρο Young είναι το ίδιο τόσο για τις παραμορφωμένες και μη περιοχές του υλικού.
- Η τραχύτητα της επιφάνειας, τα φαινόμενα συσσώρευσης (pile – up effects) ή μη αναστρέψιμης (πλαστικής) βύθισης (sink-in effects) θεωρούνται αμελητέα.
- Ο εντυπωτής είναι άκαμπτος

Με γνωστό το σχήμα της ακίδας του εντυπωτή, σύμφωνα με την πρώτη παραδοχή, η παραμένουσα επιφάνεια του αποτυπώματος μπορεί να υπολογιστεί από το βάθος διείσδυσης του εντυπωτή υπό μέγιστο φορτίο,  $h_c$ , με την προϋπόθεση ότι μπορούμε να υπολογίσουμε την παραμόρφωση πάνω από την περιοχή επαφής,  $h_s$  [3,7,9].

Ο Sneddon χρησιμοποίησε τα μοντέλα των Hertz και Boussinesq για να εξαγάγει μία γενικευμένη σχέση μεταξύ του φορτίου  $P$  και της μετατόπισης  $h$  για άκαμπτο εντυπωτή με αξονική συμμετρία που ωθείται σε ένα ελαστικό υλικό προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό ελαστικής παραμόρφωσης του υλικού. Ο μόνος περιορισμός που έθεσε ήταν ο εντυπωτής να περιγράφεται ως στερεό εκ περιστροφής μίας ομαλής συνάρτησης.

Βασική παραδοχή στη θεώρηση του Sneddon είναι ότι η περιοχή επαφής είναι αρκετά μικρή σε σχέση με τις διαστάσεις των υλικών, ώστε οι τάσεις που αναπτύσσονται στην περιοχή αυτή να μην εξαρτώνται ισχυρά από το ακριβές σχήμα των σωμάτων ή των τρόπων που στηρίζονται (elastic half-spaces). Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτουν οι γενικευμένες σχέσεις του Sneddon για κύλινδρο ακτίνας  $a$  και κώνο γωνίας  $\varphi$  αντίστοιχα [23,24]:

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} h \quad (4.4)$$

$$P = \frac{4\mu \cot\varphi}{\pi(1-\nu)} h^2 \quad (4.5)$$

όπου,

$\mu$ : το μέτρο διάτμησης (shear modulus)

$\nu$ : ο λόγος Poisson



Για τον προσδιορισμό του λόγου της ελαστικής παραμόρφωσης πάνω από την περιοχή επαφής προς τη συνολική ελαστική παραμόρφωση χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες αναλυτικές σχέσεις του Sheddon. Για κώνο [1,7]:

$$w(r) = \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{\alpha} \right) \alpha \tan \alpha, r \leq \alpha \quad (4.6)$$

$$w(x) = \frac{-2h}{\pi\alpha} \left( \alpha \sin^{-1} \left( \frac{a}{\rho} \right) - r + \sqrt{r^2 - \alpha^2} \right), r > \alpha \quad (4.7)$$

όπου,

r: η αξονική θέση (r=0 στο κέντρο επαφής)

α: η ακτίνα της επαφής

Από την πιο πάνω εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{h_s}{h_{max,e}} = 1 - 2\pi \quad (4.8)$$

Άρα για ένα οποιοδήποτε στερεό εκ περιστροφής για το οποίο είναι γνωστές οι αναλυτικές σχέσεις από τη θεωρία ελαστικής επαφής και άρα ο λόγος  $h_s/h_{max,e}$ , το βάθος επαφής μπορεί να υπολογιστεί από την πιο κάτω σχέση λαμβάνοντας υπόψη ότι  $h_{max} = h_{max,e} + h_0$ :

$$h_c = h_{max,e} (1 - X) + Xh_0 \quad (4.9)$$

Θεωρώντας ότι είναι γνωστή η συνάρτηση επαφής  $A_c = f(h_c)$ , η σκληρότητα υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (4.10)$$

Με προσαρμογή των δεδομένων της καμπύλης αποφόρτισης μπορεί να προσδιοριστεί η ακαμψία, S (stiffness). Η πρώτη παράγωγος  $dP / dh$  στο  $h_{max}$  καλείται ακαμψία της επαφής (contact stiffness, S). Οι Oliver και Pharr έδειξαν ότι διαφορίζοντας τις αναλυτικές σχέσεις φορτίου-μετατόπισης του Sneddon για εντυπωτές με σχήμα στερεού εκ περιστροφής μπορεί να προσδιοριστεί το μέτρο ελαστικότητας, εάν είναι γνωστή η επιφάνεια επαφής μέσω της σχέσης [25]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (4.11)$$

Η εξαγωγή της πιο πάνω σχέσης βασίστηκε στην παραδοχή ότι ο εντυπωτής είναι άκαμπτος. Στην πραγματικότητα όμως, ο εντυπωτής παραμορφώνεται ελαστικά. Η ενσωμάτωση της παραμόρφωσης του εντυπωτή στο μοντέλο γίνεται με βάση τη γενική σχέση από τη θεωρία της ελαστικότητας, που δίνει το λόγο των παραμορφώσεων στην διεύθυνση εφαρμογής της δύναμης δύο σωμάτων αυθαίρετου σχήματος των οποίων η επιφάνεια επαφής είναι κάθετη στη διεύθυνση δύναμης [1]:

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{(1 - \nu_i^2) E_s}{(1 - \nu_s^2) E_i} \quad (4.12)$$

όπου,

$\nu$ : ο λόγος Poisson

$E$ : το μέτρο Young

$i, s$ : δείκτες για τον εντυπωτή και το δείγμα αντίστοιχα

Με βάση αυτή τη σχέση ορίζεται το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας  $E_r$  (reduced modulus) [3,4]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad (4.13)$$

και η εξίσωση 11 τροποποιείται αντίστοιχα [3,5]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E_r \quad (4.14)$$

Οι Oliver και Pharr πρότειναν τη χρησιμοποίηση του παράγοντα  $\varepsilon$  για τον προσδιορισμό του βάθους διείδυσης. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι για εντυπωτές με σχέση φορτίου – μετατόπισης του τύπου  $P = \alpha h^m$ , όπως κωνικοί ή κυλινδρικοί [7]:

$$\frac{P}{S} = \frac{P}{\left(\frac{dP}{dh}\right)} = \frac{\alpha h^m}{\alpha m h^{m-1}} = \frac{h}{m} \quad (4.15)$$

Η σχέση 15 αφορά μόνο τις ελαστικές παραμορφώσεις άρα:

$$\frac{P_{max}}{S_{max}} = \frac{h_{max,e}}{m} \quad (4.16)$$

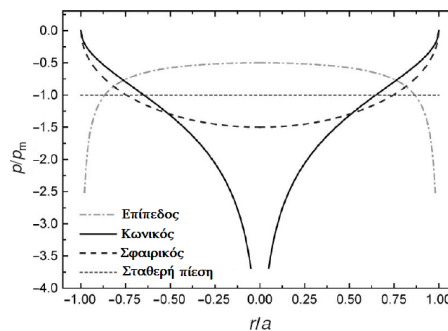
Ορίζοντας τον παράγοντα  $\varepsilon$  ως [7]:

$$\varepsilon = m \left( \frac{h_s}{h_{max,e}} \right) \quad (4.17)$$

προκύπτει η σχέση:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_{max}} \quad (4.18)$$

#### 4.1.2 ΕΛΑΣΤΟΠΛΑΣΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ



Σχήμα 4-4: Κατανομή της πίεσης ( $p_m$ ) στην περιοχή της επαφής ακτίνας  $a$  για πλήρως ελαστική επαφή

Στο πιο πάνω σχήμα 4-4 παρουσιάζεται η κατανομή της πίεσης στην περιοχή της επαφής για διάφορες γεωμετρίες εγχαρακτών. Για κωνικό εντυπωτή, προκύπτει ότι η πίεση στο κέντρο της επαφής γίνεται άπειρη. Το ίδιο ισχύει στα άκρα της επαφής για επίπεδο εντυπωτή. Κανένα υλικό δεν μπορεί να αντισταθεί σε τέτοια πίεση, και προκαλείται πλαστική ροή που μειώνει την πίεση σημαντικά. Οι Oliver και Pharr έχουν δείξει ότι η καμπύλη αποφόρτισης για ελαστοπλαστικές διεισδύσεις μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση της μορφής [1,7,26]:

$$P = K(h - h_0)^m \quad (4.19)$$

Για εντυπωτές γεωμετρίας Berkovich οι πειραματικές τιμές που βρέθηκαν για τον εκθέτη  $m$  είναι 1,2-1,6 ενώ η καλύτερη τιμή για τον παράγοντα  $\varepsilon$  ήταν 0,75 ( $m=1,5$ ). Ο εκθέτης  $m$  αντιστοιχεί σε σφαιρικό εντυπωτή και όχι σε πυραμιδικό ( $m=2$ ). Ο λόγος είναι η αλλαγή της κατανομής της πίεσης λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης. Παρότι χρησιμοποιήθηκε πυραμιδικός εντυπωτής, η κατανομή της πίεσης προσεγγίζει αυτή ενός σφαιρικού εντυπωτή. Συνεπώς η ελαστοπλαστική θεώρηση απαιτεί τροποποίηση του παράγοντα  $\varepsilon$  για τον υπολογισμό του πραγματικού βάθους επαφής από την εξίσωση 18. Το πρότυπο ISO 14577 προτείνει τιμή 0,75 για διεισδύσεις σε Vickers και Berkovich, όμως αυτή είναι μία προσέγγιση και ανάλογα με το υλικό οι αποκλίσεις μπορεί να είναι σημαντικές. Οι Woigard et al. πρότειναν μία συνάρτηση υπολογισμού του  $\varepsilon$  που εξαρτάται μόνο από τον εκθέτη της πιο κάτω σχέσης [28,29]:

$$\varepsilon(m) = m \left[ 1 - \frac{2(m-1)\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)} \right] \quad (4.20)$$

## 4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ OLIVER-PHARR ΓΙΑ ΕΝΤΥΠΩΤΕΣ ΜΗ ΑΞΟΝΙΚΗΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ

Στα πειράματα νανοδιείσδυσης συνήθως χρησιμοποιούνται εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας. Ενώ αρχικά χρησιμοποιήθηκε πολύ ο εγχάρακτης τύπου Vickers (τετραγωνική πυραμίδα), πλέον επικρατεί η χρήση εντυπωτή τύπου Berkovich (τριγωνική πυραμίδα) λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας κατασκευής της αιχμηρής ακίδας. Επιπλέον, η Berkovich έχει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διείσδυσης με τη Vickers καθιστώντας έτσι τα αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [1-5].

Η ισχύς της μεθόδου Oliver-Pharr για εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας δεν έχει αποδειχθεί μαθηματικά. Παρόλα αυτά έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες προσαρμογής της μέσω κλασικών μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης και πιο πρόσφατα πεπερασμένων στοιχείων (FEM), για πλήρως ελαστική επαφή. Από τις πρώτες και πιο γνωστές μελέτες, ήταν αυτή του King, ο οποίος κατέληξε μέσω αριθμητικής ανάλυσης στην προσαρμογή της σχέσης 14 μέσω μίας σταθεράς  $\beta$  εξαρτώμενης από τη γεωμετρία του εντυπωτή [30]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{A_c} E_T \quad (4.21)$$

όπου,

$\beta = 1.000$  για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.034$  για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.012$  για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Ο Bilodaeu με την σειρά του, χρησιμοποιώντας μία παρόμοια ανάλυση βρήκε μία προσεγγιστική λύση για πυραμιδικούς εντυπωτές. Οι Vlassak και Nix ακολουθώντας μία παρόμοια μέθοδο με αυτήν του Kingg, αλλά με ανισοτροπική θεώρηση του δείγματος, βρήκαν ότι το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται με τριγωνικό εντυπωτή είναι 5-6 % υψηλότερο από το αντίστοιχο για εντυπωτές με αξονική συμμετρία και μεταβάλλεται ελάχιστα με τον προσανατολισμό του εγχαράκτη στο επίπεδο διεύθυνσης. Οι Giannakopoulos et al. σύγκριναν τα αποτελέσματα για την ακαμψία μέσω μίας πολύ ακριβούς FE ανάλυσης για Berkovich με αυτά της εξίσωσης 20 του King και βρήκαν ότι η απόκλιση κυμαίνεται μέχρι 5%. Οι Gao και Wu απέδειξαν ότι η ακαμψία επαφής ενός στρωματικού υλικού δεν εξαρτάται ισχυρά από το σχήμα της κάθετης τομής του εντυπωτή, εάν αυτό δεν αποκλίνει από κύκλο. Ο Hendrix έχει προσδιορίσει την τιμή του  $\beta$  θεωρώντας σταθερό προφίλ πίεσης επαφής για τριγωνική και τετραγωνική επαφή [35].

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η μικρότερη διόρθωση προκύπτει από τη θεώρηση σταθερής πίεσης του Hendrix. Όπως, όμως, προαναφέρθηκε οι άπειρες πιέσεις στην ακίδα θα μειωθούν από την πλαστική παραμόρφωση, άρα αυτή είναι η πιθανότερη κατανομή της πίεσης. Για αυτό το λόγο, στο πρότυπο ISO 14577 προτείνεται να μη χρησιμοποιείται διόρθωση για Berkovich εντυπωτές ( $\beta=1$ ). Στην πραγματικότητα, είναι πιθανές οι αποκλίσεις από την τιμή 1 για υλικά υψηλής ελαστικότητας με μικρή πλαστική ζώνη όμως το σφάλμα που υπεισέρχεται είναι μικρότερο του 5%.

**Πίνακας 4.1:** Τιμές του διορθωτικού παράγοντα μη αξονικής συμμετρίας για τριγωνικό σχήμα κάθετης τομής εντυπωτή [30-36]

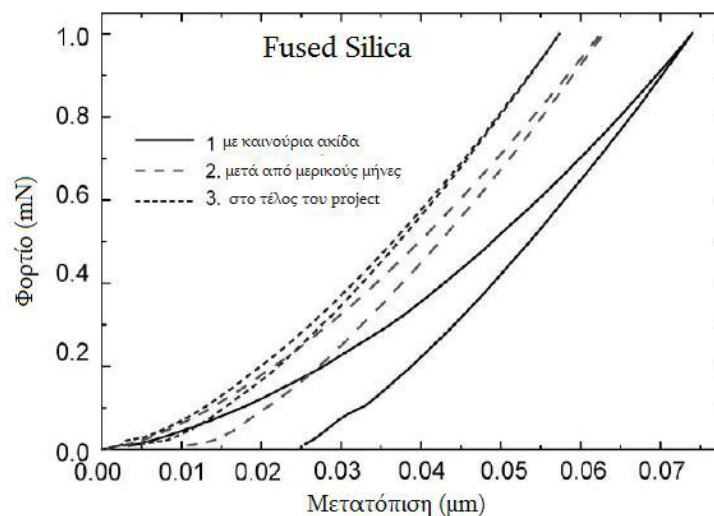
Μέθοδος	Τιμή $\beta$	Εντυπωτές
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1,0340	Flat Punch (επίπεδος)
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1,0550	Πυραμιδικός (Berkovich)
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1,1360	Πυραμιδικός (Berkovich)
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1,1410	Πυραμιδικός
Αναλυτικά, Ελαστική Ανισοτροπική θεώρηση	1,0580	Flat Punch (επίπεδος)
Σταθερή πίεση στην περιοχή επαφής	1,0226	-

## 4.3 ΔΙΟΡΘΩΣΕΙΣ-ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ OLIVER-PHARR

### 4.3.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΠΑΦΗΣ – ΚΑΜΠΥΛΟΤΗΤΑ ΑΚΙΔΑΣ

Για τον υπολογισμό τιμών των νανομηχανικών ιδιοτήτων με το μοντέλο Oliver-Pharr είναι σημαντικός ο υπολογισμός της ακριβούς τιμής της επιφάνειας επαφής της ακίδας με το προς εξέταση υλικό. Ιδανικά, η επιφάνεια επαφής υπολογίζεται μέσω των γεωμετρικών σχέσεων που ισχύουν για κάθε σχήμα εντυπωτή. Παρόλα αυτά κανένας εντυπωτής δεν μπορεί να παρασκευαστεί με ιδανικό αιχμηρό άκρο. Οι περισσότεροι εντυπωτές διαθέτουν καμπυλότητα ακίδας 50 nm έως και μερικές εκατοντάδες nm. Το πρότυπο ISO 14577 θέτει τα 200 nm ως άνω όριο για μετρήσεις στη νανοκλίμακα. Η καμπυλότητα της ακίδας αυξάνεται κατά τη χρήση του εντυπωτή λόγω φθοράς.

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων υπολογισμού της συνάρτησης της επιφάνειας: α) Άμεση μέτρηση μέσω AFM και β) έμμεση μέτρηση υπολογίζοντας τη συνάρτηση  $A_c = f(h_c)$  μέσω διεισδύσεων σε ισοτροπικό υλικό γνωστού μέτρου ελαστικότητας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η δεύτερη μέθοδος και συγκεκριμένα αυτή των Oliver και Pharr. Πρόσφατα, προτάθηκε από τον Oliver και βελτιώθηκε από τους Troyon et al. μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας που δεν απαιτεί τον υπολογισμό της επιφάνειας επαφής. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ακαμψία τόσο από την καμπύλη φόρτισης όσο και από την καμπύλη αποφόρτισης (two-slope method) [1,7,37,38].



Σχήμα 4-5: Επίδραση της φθοράς (αύξηση της καμπυλότητας) της ακίδας του εντυπωτή [1]

Η καμπυλότητα της ακίδας έχει συσχετιστεί με τη μετάβαση από την πλήρως ελαστική στην ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Όσο πιο αιχμηρή είναι η άκρη της ακίδας τόσο πιο γρήγορα, σε μικρότερα φορτία, θα εμφανιστεί η μετάβαση. Το φαινόμενο αποδίδεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση τάσεων, η οποία ευνοεί την έναρξη της πλαστικής παραμόρφωσης [5,39].

#### 4.3.2 ΑΚΤΙΝΙΚΗ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ

Η διάμετρος επαφής θεωρείται προσεγγιστικά ότι δεν αλλάζει μετά την αποφόρτιση. Αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά ακριβής για μαλακά υλικά. Για υλικά με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας η ελαστική επαναφορά μπορεί να συνοδεύεται από σημαντική αλλαγή στην ακτίνα επαφής.



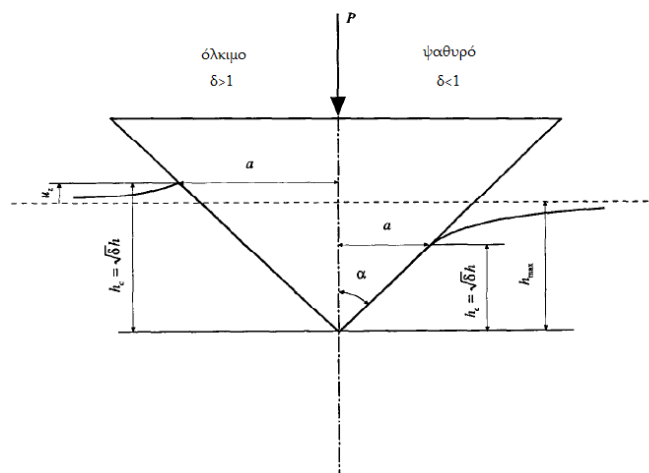
Σχήμα 4-6: Μεταβολή της επιφάνειας επαφής μετά την αποφόρτιση

Για εντυπωτές με αξονική συμμετρία η ακτινική παραμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά με βάση τις σχέσεις από τη θεωρία ελαστικότητας. Οι Bolshakov et al. έδειξαν ότι χρειάζεται μια διόρθωση στην εξίσωση 4-18 καθώς το σχήμα της επιφάνειας επαφής σε κάθετη τομή ως προς την επιφάνεια του δείγματος δεν είναι γραμμικό, αλλά τοξοειδές. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο για αιχμηρούς εντυπωτές και εξαρτάται από τον λόγο Poisson του υλικού. Οι Hay et al. πρότειναν ένα διορθωτικό παράγοντα  $\gamma$  για την εξίσωση 4-17 που είναι συνάρτηση της γωνίας του κεντρικού άξονα και του λόγου Poisson του υλικού. Ωστόσο ο λόγος Poisson στις περισσότερες περιπτώσεις νανοδεισδύσεων δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων ή αν είναι, η ακρίβεια του είναι αμφίβολη. Για να ισχύει η διόρθωση αυτή ο παράγοντας  $\gamma$  θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τον προσδιορισμό της συνάρτησης  $A_c = f(h_c)$  (area function method). Σε περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η διόρθωση το μέγεθος του σφάλματος θα εξαρτάται από τη διαφορά του λόγου Poisson του μετρούμενου δείγματος και του προτύπου υλικού που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνάρτησης επιφάνειας επαφής [1,3,40,41].

#### 4.3.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ (Pile-Up Effects)

Στη μέθοδο Oliver–Pharr για τον προσδιορισμό του βάθους επαφής συνυπολογίζεται η ελαστική βύθιση της επιφάνειας γύρω από την περιοχή επαφής (sink-in), αλλά το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η συσσώρευση υλικού (pileup) δεν λαμβάνεται υπόψη. Όπως φαίνεται από το σχήμα 7, στην περίπτωση της συσσώρευσης υλικού, το βάθος επαφής είναι μεγαλύτερο από το μέγιστο βάθος που μετράται, οδηγώντας σε σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι Marx και Balke περιέγραψαν το φαινόμενο φορμαλιστικά με τον παράγοντα  $\delta$  [42]:.

$$h_c = \sqrt{\delta} h_{\max}, \quad \delta < 1: \text{sink-in}, \quad \delta > 1: \text{pile-up} \quad (4.22)$$



Σχήμα 4-7: Επίδραση των φαινομένων βύθισης και συσσώρευσης στο βάθος επαφής [42]

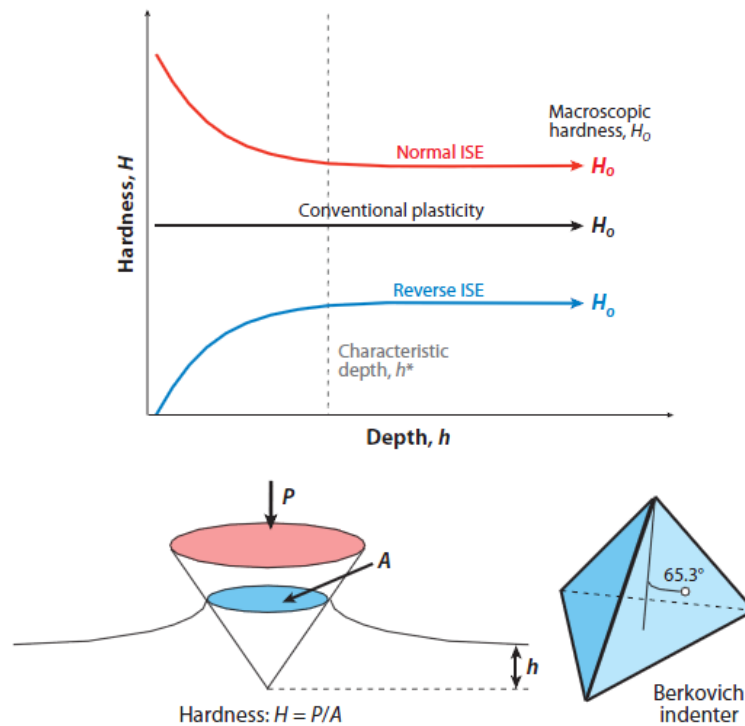
Το φαινόμενο της συσσώρευσης αναμένεται να είναι σημαντικό σε μαλακά, όλκιμα υλικά. Σε σκληρά, ψαθυρά υλικά η βύθιση είναι η επικρατούσα συμπεριφορά. Πρόσφατα οι Oliver και Pharr μελέτησαν την αξιοπιστία της μεθόδου τους σε σχέση με τα φαινόμενα συσσώρευσης, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο το λόγο  $h_f / h_{macro}$ . Βρήκαν ότι η μέθοδος προβλέπει με πολύ ακρίβεια τις ιδιότητες για υλικά με  $h_f/h_{macro} < 0.7$  και για υλικά που ενδοτραχύνονται κατά την νανοδιείσδυση. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου τα φαινόμενα συσσώρευσης γίνονται σημαντικά και η ακρίβεια μειώνεται. Ειδικά για νανοδιεισδύσεις με Berkovich, ο Larsson μέσω υπολογισμών FE βρήκε ότι η παραμόρφωση που προκαλείται τείνει να δίνει συσσωρεύσεις στα μέσα των πλευρών και βυθίσεις στις γωνίες, οπότε αλληλοαναιρούνται συνολικά.

#### 4.4 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΥΣ-INDENTATION SIZE EFFECT (ISE)

Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον των ερευνητών όσον αφορά τα φαινόμενα παραμόρφωσης στην μικρο και νάνο-κλίμακα έχει αυξηθεί σημαντικά. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι οι νέες τεχνολογίες απαιτούν την κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών στις μικρές κλίμακες, ενώ επίσης οι νέες τεχνικές απεικόνισης και χαρακτηρισμού πλέον επιτρέπουν την μελέτη των φυσικών αυτών φαινομένων σε όλο και μικρότερες κλίμακες μεγέθους. Στον τομέα της μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών, ένα από τα πιο ενδιαφέροντα φαινόμενα κλίμακας αποτελεί η αύξηση της αντοχής ή της σκληρότητας που συνήθως παρατηρείται όταν το μέγεθος του δοκιμίου μειώνεται σε διαστάσεις μικρο και νάνο-μέτρων. Αυτή η εξάρτηση της αντοχής από τις κλίμακες μεγέθους οφείλεται σε μοναδικά φαινόμενα παραμόρφωσης τα οποία παρατηρούνται μόνο όταν οι διαστάσεις του δείγματος προσεγγίζουν τις διαστάσεις των κενών χώρων μεταξύ των διαταραχών (average dislocation spacing) και όταν η πλαστική παραμόρφωση ελέγχεται από ένα περιορισμένο αριθμό ατελειών [46].

Για παρόμοιους λόγους το φαινόμενο αυτό, της εξάρτησης της συμπεριφοράς των υλικών από την κλίμακα μεγέθους εμφανίζεται και στις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης όταν το μέγεθος του αποτυπώματος τις ακίδας είναι μικρό, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του “Indentation Size Effect” (ISE). Το ISE συνήθως παρατηρείται σε υλικά τα οποία έχουν

υποστεί νανοδιείσδυση με ακίδες παρόμοιου γεωμετρικού σχήματος (self-similar geometry) όπως είναι οι πυραμιδοειδής και οι κωνικές (σχήμα 4-8). Υποθέτοντας ότι η πλαστικότητα περιγράφεται από την κλασική συνεχή θεωρία, σύμφωνα με την οποία δεν υφίσταται καμία εγγενής κλίμακα μήκους, και σημειώνοντας ότι δεν υπάρχει καμία κλίμακα μήκους για γεωμετρικά όμοιες ακίδες νανοσκληρομέτρησης, η σκληρότητα,  $H$ , η οποία ορίζεται ως ο λόγος του εφαρμοζόμενου φορτίου προς την επιφάνεια του αποτυπώματος του εντυπωτή, θα έπρεπε να ήταν ανεξάρτητη από το βάθος της διείσδυσης,  $h$ . Παρόλα αυτά έχουν υπάρξει πολλές αναφορές για σημαντικές διακυμάνσεις της σκληρότητας σε σχέση με το βάθος, κυρίως σε βάθη μικρότερα των μερικών μικρομέτρων. Δύο διαφορετικοί τύποι επίδρασης έχουν αναφερθεί. Στο πιο συχνά παρατηρούμενο - normal ISE - η σκληρότητα αυξάνεται σε μικρά βάθη οδηγώντας στην γνωστή έκφραση “smaller is stronger”. Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί ότι η σκληρότητα μειώνεται σε μικρότερα βάθη - the reverse ISE (σχήμα 4-8).

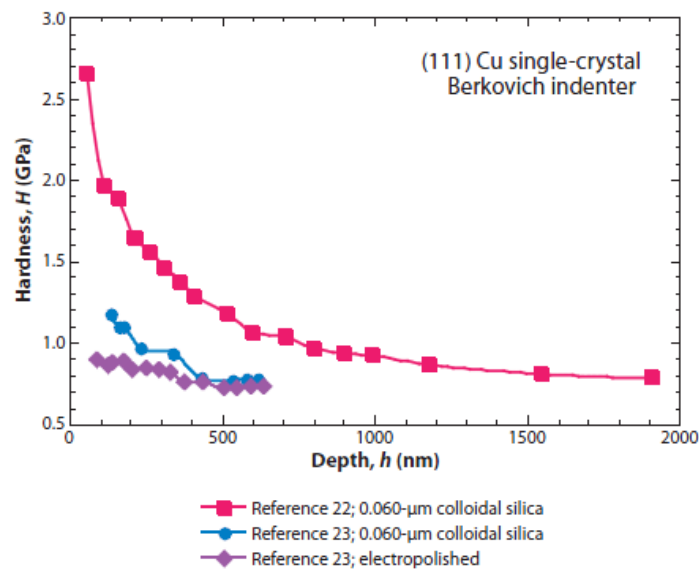


Σχήμα 4-8: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του indentation size effect (ISE) για γεωμετρικά πανομοιότυπες ακίδες όπως είναι οι πυραμιδοειδής και οι κωνικές. Συνήθως η σκληρότητα,  $H$ , αυξάνεται σε μικρά βάθη (normal ISE), αλλά έχει επίσης γίνει αναφορά για μείωση της σκληρότητας σε μικρά βάθη (the reverse ISE). Σύμφωνα με την συνεχή πλαστική θεωρία η σκληρότητα θα έπρεπε να ήταν ανεξάρτητη από το βάθος [46].

Ένα κλασικό παράδειγμα της μελέτης του ISE με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης αποτελεί η μελέτη των McElhane et al.. Στο σχήμα 4-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους τα οποία διεξήχθησαν σε προσεκτικά προετοιμασμένο κρύσταλλο (111) Cu με την χρήση ακίδας τύπου Berkovich. Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο σχήμα 4-9 επιδεικνύουν την κλασική συμπεριφορά του ISE, πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία σημαντική αύξηση στη σκληρότητα σε βάθη κάτω των μερικών μικρομέτρων. Παρόμοια αύξηση της σκληρότητας έχει παρατηρηθεί σε πολλές άλλες μελέτες με την αύξηση αυτή τυπικά να παρατηρείται σε βάθη τις τάξεως του  $1\mu\text{m}$  [47].



Οι Liu & Ngan με την σειρά τους πραγματοποίησαν πειράματα σε μονοκρυσταλλους (111) Cu για να αποδείξουν την σημασία της σωστής προετοιμασίας της επιφάνειας του δείγματος στην εμφάνιση του ISE (σχήμα 4-9). Συγκεκριμένα στην πρώτη σειρά μετρήσεων τους, το ISE μετρήθηκε για ένα κρύσταλλο ο οποίος προετοιμάστηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στα πειράματα των McElhaney et al (τυπική λείανση, 20 λεπτά στίλβωσης με 0.06 μm colloidal silica). Διαδικασίες όπως αυτές χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή υψηλής ποιότητας, σχεδόν χωρίς φθορά επιφάνειας. Ωστόσο είναι σαφές από το σχήμα 4-9 ότι τα δεδομένα στις δύο μελέτες είναι αρκετά διαφορετικά. Το ISE όπως μετρήθηκε από τους Liu & Ngan ήταν σημαντικά μικρότερο. Αν και ο ακριβής λόγος για την διαφορά αυτή δεν είναι σαφής, υπέθεσαν ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στην αρχική δομή των διαταραχών στον κρύσταλλο (δηλαδή πως ο κρύσταλλος προετοιμάστηκε και ανοπτήθηκε) ή/και στις διαφορές που μπορεί να προκλήθηκαν κατά την διάρκεια της λείανσης. Σε ένα άλλο σύνολο πειραματικών μετρήσεων, που επίσης παρουσιάζονται στο σχήμα 4-9, οι Liu & Ngan παρατήρησαν ότι η προετοιμασία της επιφάνειας με ηλεκτροστίλβωση μείωσε το μέγεθος του ISE ακόμη περισσότερο. Όποια, λοιπόν, και αν είναι η πραγματική προέλευση των διαφορών αυτών, η σωστή προετοιμασία της επιφάνειας είναι εξαιρετικά σημαντική για την μείωση του μεγέθους του ISE [48].



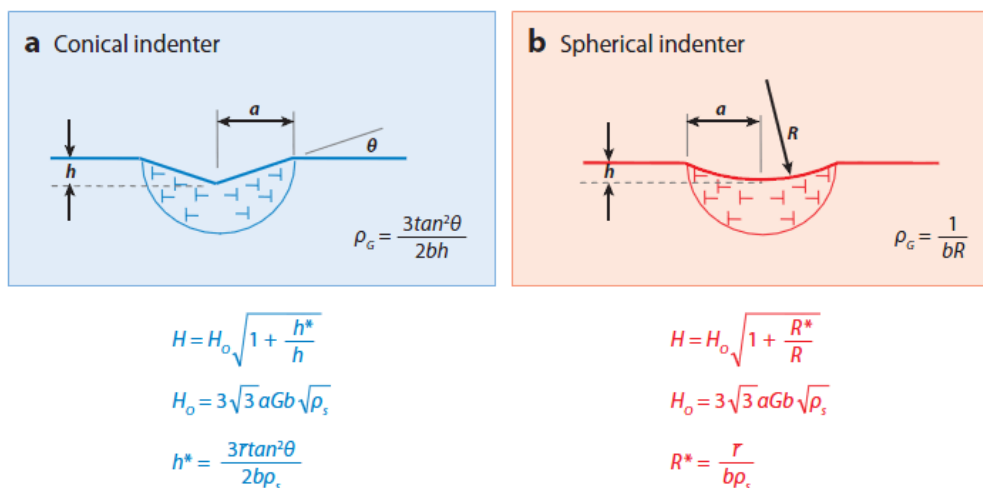
**Σχήμα 4-9 :** Δεδομένα Indentation size effect (ISE) για κρύσταλλο (111) Cu τα οποία εξάχθηκαν από πειράματα νανοσκληρομέτρησης. Τα δεδομένα των McElhaney et al. [47] χρησιμοποιούνται συχνά για σκοπούς μοντελοποίησης. Τα δεδομένα των Liu & Ngan [48] υποδεικνύουν ότι το μέγεθος του ISE είναι πολύ ευαίσθητο στην προετοιμασία της επιφάνειας. Όλα τα πειράματα που παρουσιάζονται στο πιο πάνω σχήμα διεξήχθησαν με ακίδα Berkovich

#### 4.4.1 INDENTATION SIZE EFFECT - ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Πειραματικές παρατηρήσεις, όπως αυτές του σχήματος 4-9, οδήγησαν σε μία εντατικοποίηση της ερευνητικής δραστηριότητας, τόσο σε πειραματικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο, για την περαιτέρω κατανόηση του ISE. Η εμφάνιση του ISE στις πρώιμες μελέτες και συγκεκριμένα όσο αφορά τα μέταλλα, αποδιδόταν είτε σε προβλήματα κατά την προετοιμασία του δείγματος, συγκεκριμένα, στην σκλήρυνση των επιφανειακών στρωμάτων λόγω στίλβωσης ή/και στην εμφάνιση σκληρών επιφανειακών οξειδίων, είτε στην άμβλυνση της άκρης του εντυπωτή. Παρόλα αυτά, προσεγμένες μελέτες σε ευγενή μέταλλα με

προσεκτικά προετοιμασμένες επιφάνειες οδήγησε ορισμένους ερευνητές στο να προτείνουν ότι το ISE είναι πιο θεμελιώδες από αυτές τις εξηγήσεις και ενδεχομένως αυτό να προκαλείται από τον περιορισμένο αριθμό των διαταραχών που υπάρχουν σε μικρούς παραμορφωμένους όγκους υλικού. Τα μοντέλα που προτάθηκαν διαχρονικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο τύπους. Σε μοντέλα τα οποία βασίζονται στην μηχανική [49-54] δηλαδή την περιγραφή των μηχανισμών σκλήρυνσης μέσω των διαταραχών, και σε μοντέλα που βασίζονται στην θεωρία της συνεχούς πλαστικότητας [55-59].

Παρά το γεγονός ότι αρκετά μοντέλα μηχανικής έχουν προταθεί για την περιγραφή του ISE, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων αποτελεί αυτό που ανέπτυξαν οι Nix και Gao. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4-10, το μοντέλο αυτό βασίζεται στις γεωμετρικά απαραίτητες διαταραχές (geometrically necessary dislocations - GND), διαταραχές οι οποίες πρέπει να είναι παρόντες κοντά στο σημείο ναοδιείσδυσης για να “φιλοξενήσουν” τον όγκο του υλικού που μετατοπίζεται από τον εντυπωτή κατά την διάρκεια της ναοδιείσδυσης. Στο μοντέλο των Nix και Gao ο εντυπωτής θεωρείται ότι είναι ένας άκαμπος κώνος του οποίου η γεωμετρία ορίζεται από την γωνία,  $\theta$ , μεταξύ του εντυπωτή και της μη παραμορφωμένης επιφάνειας του δείγματος (σχήμα 4-10α).



Σχήμα 4-10: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Nix-Gao για (a) για κωνικό εντυπωτή και (b) η επέκτασή του σε σφαιρικό εντυπωτή. Και στα δύο σενάρια, οι γεωμετρικά απαραίτητες διαταραχές (GNDs) θεωρείται ότι βρίσκονται σε μία περιοχή με μορφή ημισφαιρίου κάτω από τον εντυπωτή, του οποίου η ακτίνα είναι ίση με την ακτίνα επαφής,  $a$ , του αποτύπωματος του εντυπωτή. Για κωνικούς εντυπωτές η πυκνότητα των GNDs είναι αντιστρόφως ανάλογη του βάθους διείσδυσης,  $h$ , και για σφαιρικούς είναι ανεξάρτητη από το βάθος αλλά αντιστρόφως ανάλογη προς την ακτίνα,  $R$ , του εντυπωτή.

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται το μοντέλο αυτό είναι η ύπαρξη των GNDs, εκτός από τις συνηθισμένες στατιστικά διαταραχές (statistically stored dislocations - SSDs) που παράγονται κατά την διάρκεια της ομοιόμορφης παραμόρφωσης των υλικών. Η ύπαρξη των GNDs προκαλεί περεταίρω σκλήρυνση η οποία αυξάνεται όσο το αποτύπωμα του εντυπωτή γίνεται μικρότερο. Μαθηματικά αυτό υλοποιείται από την παραδοχή ότι η τάση ροής (flow stress),  $\sigma$ , σχετίζεται με την συνολική πυκνότητα των διαταραχών,  $\rho_T$ , μέσα από την σχέση του Taylor:

$$\sigma = \sqrt{3} \alpha G b \sqrt{\rho_T} \quad (4.23)$$

όπου  $a$  ο παράγοντας Taylor,  $G$  το μέτρο διάτμησης και  $b$  το διάνυσμα Burger. Στην συνέχεια η πιο πάνω σχέση συνδυάζεται με την σχέση Tabor:

$$H = 3\sigma \quad (4.24)$$

έτσι ώστε να συσχετιστεί η σκληρότητα,  $H$ , με την ροή τάσης,  $\sigma$ . Επιπλέον γίνονται δύο βασικές παραδοχές (α) η συνολική πυκνότητα των διαταραχών δίνεται από το απλό μαθηματικό άθροισμα του γεωμετρικά απαραίτητου μέρους,  $\rho_G$ , και του στατιστικά αποθηκευμένου μέρους,  $\rho_S$ , έτσι  $\rho_T = \rho_G + \rho_S$  και (β) οι GNDs περιορίζονται εντός όγκου σχήματος ημισφαιρίου (σχήμα 4-10α), όπου η ακτίνα του όγκου αυτού είναι ίση με την ακτίνα επαφής,  $a$ , που αφήνει ο εντυπωτής στην επιφάνεια. Μέσα από τη γεωμετρία οδηγούμαστε στην σχέση:

$$\rho_G = (3 \tan^2 \theta) / (2bh) \quad (4.25)$$

Η πιο πάνω σχέση είναι αρκετά σημαντική καθώς περιέχει τη απαραίτητη φυσική του ISE. Δηλαδή η σκληρότητα αυξάνει σε μικρά βάθη καθώς η πυκνότητα των GNDs είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το βάθος και αυξάνει δραματικά και χωρίς όρια όταν το αποτύπωμα είναι μικρό. Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις οδηγούμαστε στην σχέση 4.26:

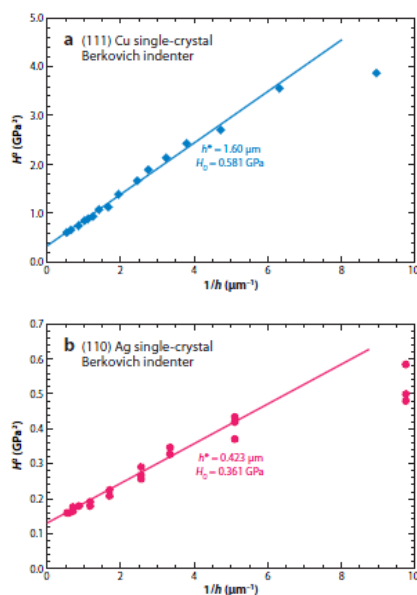
$$H = H_0 \sqrt{1 + h^*/h} \quad (4.26)$$

όπου  $H_0 = 3\sqrt{3}Gb\sqrt{\rho_S}$ , αντιπροσωπεύει την μακροσκοπική σκληρότητα, δηλ. την σκληρότητα η οποία προσεγγίζεται ασυμπτωτικά σε μεγάλα βάθη, και  $h = (3 \tan^2 \theta) / (2b\rho_S)$  είναι το χαρακτηριστικό βάθος κάτω από το οποίο η επιπλέον σκλήρυνση γίνεται αισθητή. Το χαρακτηριστικό βάθος εξαρτάται τόσο από τις παραμέτρους των υλικών ( $b$  και  $\rho_S$ ) όσο και από την γεωμετρική παράμετρο  $\theta$ . Κάποιοι άλλοι ερευνητές τροποποίησαν την σχέση που δίνει την συνολική πυκνότητα των διαταραχών συμπεριλαμβάνοντας τον παράγοντα Nye,  $\tilde{r}$ , ο οποίος εισήχθη για πρώτη φορά από τους Arsenlis & Parks. Έτσι η σχέση τροποποιείται στην  $\rho_T = \tilde{r}\rho_G + \rho_S$  και η τιμή της τείνει στο 1.9 για κρυστάλλους FCC. Με την εισαγωγή του παράγοντα Nye, το χαρακτηριστικό βάθος ισούται με  $h^* = (3 \tilde{r} \tan^2 \theta) / (2b\rho_S)$ .

Η πρωταρχική δοκιμή του μοντέλου Nix-Gao ήταν να συγκρίνει τα θεωρητικά με τα πειραματικά δεδομένα με βάση τη σχέση:

$$H^2 = H_0^2 (1 + h^*/h) \quad (4.27)$$

Από την οποία συνεπάγεται ότι το γράφημα  $H^2$  προς  $1/h$  θα πρέπει να είναι γραμμικό με σημείο τομής με τον άξονα  $y$  το  $H_0^2$  και κλίση ανάλογη του  $h^*$ . Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται ένα τέτοιο γράφημα για τα δεδομένα του κρυστάλλου Cu των McElhane et al. και του Ag των Ma & Clarke, και οι δύο σειρές δεδομένων πάρθηκαν με εντυπωτή Berkovich. Παρατηρείται μία αξιοσημείωτη γραμμικότητα των δεδομένων σε όλο το μήκος των γραφημάτων εκτός από τα μικρά βάθη (μεγάλο  $1/h$ ). Και στις δύο περιπτώσεις το χαρακτηριστικό βάθος είναι τάξεως του 1  $\mu\text{m}$  πράγμα που υποδηλώνει ότι το ISE γίνεται σημαντικό σε βάθη περίπου 1  $\mu\text{m}$  και μικρότερων.



Σχήμα 4-11: Γράφημα  $H^2$  προς  $1/h$  για (α) δεδομένα (111) Cu των McElhaney et al. και (β) δεδομένα (110) Ag των Ma & Clarke. Η ακίδα και στις δύο περιπτώσεις ήταν τύπου Berkovich

#### 4.4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η σωστή προετοιμασία των δειγμάτων είναι ιδιαίτερης σημασίας για να παρθούν σωστά πειραματικά δεδομένα για το ISE. Υπάρχουν τρία βασικά σημεία που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος: (α) η επιφανειακή ρύπανση, π.χ. οξειδία, λεπτά οργανικά στρώματα, (β) η μηχανική φθορά της επιφάνειας κατά την προετοιμασία και (γ) η τραχύτητα της επιφάνειας.

Αρχικά οι επιφανειακοί ρύποι επηρεάζουν την ποιότητα των δεδομένων με προφανείς τρόπους. Εάν υπάρχει ένα λεπτό στρώμα πάνω στην επιφάνεια του δείγματος με διαφορετική σκληρότητα από αυτή του συνολικού όγκου του δείγματος π.χ. ένα λεπτό επιφανειακό οξείδιο, τότε σίγουρα θα υπάρξει διακύμανση της σκληρότητας με το βάθος. Στην πράξη, τέτοιου είδους στρώματα, μερικών δεκάδων νανομέτρων εμφανίζονται πολύ συχνά και μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τις μετρήσεις σκληρότητας. Για τον λόγο αυτό τα πειράματα θα πρέπει να εκτελούνται σε υλικά τα οποία δεν είναι επιρρεπή σε μολύνσεις και οξείδωση. Ο σωστός καθαρισμός είναι επίσης αρκετά σημαντικός καθώς τυχόν οργανικά υπολείμματα μπορεί να επηρεάσουν τα τελικά αποτελέσματα.

Δεύτερον, όπως απεικονίζεται και από τα δεδομένα του Cu στο σχήμα 4-9, οι μηχανικές φθορές που μπορεί να προκληθούν κατά την διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος είναι ένας παράγοντας που συχνά παραβλέπεται κατά την μέτρηση της σκληρότητας. Η προετοιμασία επιφανειών οι οποίες είναι απαλλαγμένες από μηχανικές φθορές απαιτεί περισσότερο από ένα απλό φινίρισμα της επιφάνειας. Κατά την διάρκεια των διαδοχικών βημάτων λείανσης και στίλβωσης η ζημία που τυχόν έχει προκληθεί από προηγούμενα στάδια θα πρέπει να αφαιρεθεί επαρκώς. Εάν όχι, μπορεί να υπάρξει μία αύξηση στη σκληρότητα σε μικρά βάθη λόγω των σκληρών στρωμάτων της επιφάνειας. Η ηλεκτροστίλβωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποτρέψει πολλά από αυτά τα προβλήματα, με την προϋπόθεση ότι δεν μεταβάλλει την χημική σύσταση της επιφάνειας.

Τέλος, μπορεί η τραχύτητα της επιφάνειας να είναι ένα θέμα το οποίο συχνά παραβλέπεται, αλλά είναι ιδιαίτερης σημασίας για την απόκτηση μετρήσεων με ακρίβεια. Στις μετρήσεις της σκληρότητας με οποιαδήποτε μέθοδο, σε οποιαδήποτε κλίμακα, ακριβείς και σημαντικές μετρήσεις μπορούν να γίνουν μόνο στο όριο όπου το βάθος διείσδυσης είναι μεγάλο σε σχέση με την τραχύτητα της επιφάνειας. Οι μέθοδοι της νανοσκληρομέτρησης παρουσιάζουν μία επιπλέον δυσκολία δεδομένου ότι οι διαδικασίες για τον υπολογισμό της επιφάνειας επαφής που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας στηρίζεται στην παραδοχή ότι η επιφάνεια είναι τελείως επίπεδη. Όταν η επιφάνεια είναι επίπεδη, το γνωστό σχήμα του εντυπωτή, όπως περιγράφεται από την εξίσωση της επιφάνειας του σε συνδυασμό με το μετρούμενο βάθος και την ακαμψία επαφής (contact stiffness), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της επιφάνειας επαφής και τέλος της σκληρότητας. Ωστόσο όταν η επιφάνεια του δείγματος είναι τραχιά στην κλίμακα των διαστάσεων επαφής, η επιφάνεια επαφής που προσδιορίζεται με αυτό τον τρόπο πιθανότατα θα είναι σημαντικά εσφαλμένη. Τέτοια αποτελέσματα συνήθως εμφανίζουν αύξηση στην διασπορά των δεδομένων με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητο να παρθούν αρκετές μετρήσεις για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των δεδομένων [46].

#### **4.4.3 ΠΡΩΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΕΠΑΦΗΣ ή ΣΗΜΕΙΟ ΜΗΔΕΝ (Zero Point)**

Εκτός από τα προαναφερθέντα προβλήματα, υπάρχουν και μερικά ειδικά θέματα στις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης που συχνά παραβλέπονται και μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές ανακρίβειες στην μέτρηση της σκληρότητας σε μικρά βάθη. Ένα από αυτά είναι και ο ακριβής προσδιορισμός του πρώτου σημείου επαφής ή σημείο μηδέν (zero point), δηλαδή το σημείο όπου ο εντυπωτής έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τον σωστό προσδιορισμό του σημείου μηδέν, με τις περισσότερες να βασίζονται σε αλλαγές της μετρούμενης ακαμψίας,  $S$ , όταν ο εντυπωτής έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Παρόλα αυτά επειδή ορισμένο πεπερασμένο βάθος διείσδυσης είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί αυτή η κατάσταση, υπάρχει πάντα κάποια αβεβαιότητα για την ακριβή θέση του σημείου μηδέν. Ως αποτέλεσμα, το σχετικό σφάλμα στην μέτρηση του βάθους αυξάνεται συστηματικά καθώς το μέγεθος του αποτυπώματος μειώνεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του ISE. Σαφώς όταν απαιτούνται ακριβείς τιμές σκληρότητας σε μικρά βάθη θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον σωστό εντοπισμό του πρώτου σημείου επαφής ή τουλάχιστον οι ερευνητές θα πρέπει να εκτιμήσουν πόσο μεγάλο μπορεί να είναι το σφάλμα αυτό και θα πρέπει να το ενσωματώσουν στα τελικά αποτελέσματα της σκληρότητας [46].

## 4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chudoba T., Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation, in Book Nanostructured Coatings, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, pp.216-260(2006).
2. Χαριτίδης Κ.Α., Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, σσ.107-142(2007).
3. Bhushan B. (Ed.), Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction, Springer, Berlin,(2005).
4. Hay J.L. and Pharr G.M., Instrumented Indentation Testing, in Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation,
5. Poon B., A Critical Appraisal of Nanoindentation with Application to Elastic-Plastic and Soft Materials, PhD Thesis, California Institute of Technology, California,(2009).
6. Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, (2000).
7. Oliver W. C. and Pharr G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Vol.7, pp.1564–1583(1992).
8. Elias P. Koumoulos, Costas A. Charitidis, Nikolaos M. Daniolos, Dimitrios I Pantelis “Determination of onset of plasticity (yielding) and comparison of local mechanical properties of friction stir welded aluminum alloys using the micro- and nano-indentation techniques”.
9. Doerner M. F. and Nix W. D., A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments, Journal of Materials Research, Vol.1, pp. 601–609(1986).
10. Field J.S. and Swain M.V., A Simple Predictive Model for Spherical Indentation, Journal of Materials Research, Vol. 8, No. 2, pp. 297–306(1993).
11. Field J.S. and Swain M.V., Determining the Mechanical Properties of Small Volumes of Material from Submicron Spherical Indentations, Journal of Materials Research, Vol. 10, No. 1, pp. 101–112(1995).
12. Swain M.V., Mechanical Property Characterization of Small Volumes of Brittle Materials with Spherical Tipped Indenters, Materials Science and Engineering A, Vol. 253, pp. 160–166(1998).
13. Loubet J.-L., Lucas B.N., and Oliver W.C., Some Measurements of Viscoelastic Properties with the Help of Nanoindentation, NIST Special Publication 896: International Workshop on Instrumented Indentation, pp. 31–34(1995).
14. Lucas B.N., Rosenmayer C.T., and Oliver W.C, Mechanical Characterization of Sub-Micro Polytetrafluoroethylene (PTFE) Thin Films, in Thin Films—Stresses and Mechanical Properties VII, MRS Symposium Proc., Vol. 505, Materials Research Society, pp. 97–102(1998).
15. Mayo M.J. and Nix W.D., A Microindentation Study of Superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38wt%Pb, Acta Metallurgica, Vol. 36, No. 8, pp. 2183–2192(1988).
16. Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., and Nix W.D., Mechanical Properties of Nanophase TiO<sub>2</sub> as Determined by Nanoindentation, Journal of Materials Research, Vol. 5, No. 5, pp. 1073–1082(1990).

17. Raman V. and Berriche R., An Investigation of Creep Processes in Tin and Aluminum Using Depth-Sensing Indentation Technique, *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 3, pp. 627–638(1992).
18. Poisl W.H., Oliver W.C., and Fabes B.D., The Relation between Indentation and Uniaxial Creep in Amorphous Selenium, *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 8, pp. 2024–2032(1995).
19. Lucas B.N. and Oliver W.C., Indentation Power-Law Creep of High-Purity Indium, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, pp. 601–610(1999).
20. Lawn B. R., Evans A.G., and Marshall D.B., Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/ Radial Crack System, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9-10, pp. 574-581.
21. Ostohic P. and McPherson R., A Review of indentation Fracture Theory: its Development, Principles and Limitations, *International Journal of Fracture*, Vol.33, pp.297-312(1987).
22. Anstis G.R. et al., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements and II: Strength Method, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.64, No 9, pp. 533-543(1981).
23. Sneddon I.N., The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile, *International Journal of Engineering Science*, Vol.3, 1965, pp. 47-57.
24. Johnson K.L., *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 11-104(1985).
25. Pharr G. M., Oliver W. C., and Brotzen F. R., On the generality of the relationship between contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, *Journal of Materials Research*, Vol.7, pp. 613–618(1992).
26. Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., An explanation for the shape of nanoindentation unloading curves based on finite element simulation, Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, MA (United States), 28 Nov - 9 Dec 1.
27. Bhattacharya A. K. and Nix W. D., Finite element analysis of cone indentation, *International Journal of Solids Structure*, Vol.27, pp. 1047–1058(1991).
28. Woigard J., Dargenton J.-C., An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.12, pp.2455-2458(1996).
29. Martin M., Troyon M., Fundamental relations used in nanoindentation: Critical examination based on experimental measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.17, p.2227(2002).
30. King R. B., Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, *International Journal of Solids Structure*, Vol.23, No 12, pp.1657–1664(1987).
31. Bilodeau G. G., Regular pyramid punch problem, *Journal of Applied Mechanics*, Vol.59, pp. 519–523(1992).
32. Vlassak J.J. and Nix W.D., Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.42, p. 1223(1994).
33. Giannakopoulos A.E., Larsson P.L., Soderlund E., et al., Analysis of Berkovich Indentation, *International Journal of Solids Structure*, Vol.33, pp.221-248(1996).
34. Gao H. and Wu T.W., A note on the elastic contact stiffness of a layered medium, *Journal of Materials Research*, Vol.8, pp. 3229–3233(1993).
35. Hendrix M. T., The use of shape correction factors for elastic indentation measurements, *Journal of Materials Research*, Vol.10, pp. 255–258(1995).

36. Strader J.H. et al., An experimental evaluation of the constant relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation, *Philosophical Magazine*, Vol.86, No.33, pp.5285-5298.
37. Oliver W.C., Alternative Technique for Analyzing Instrumented Indentation Data, *Journal of Materials Research*, Vol.16, p.3202(2001).
38. Gong J., Miao H., Peng Z., Analysis of the nanoindentation data measured with a Berkovich indenter for brittle materials: effect of the residual contact stress, *Acta Materialia*, Vol.52, pp.785-793(2004).
39. Tsui T.Y., Oliver W.C, Pharr G.M., Indenter geometry effects on the measurements of mechanical properties by nanoindentation with sharp indenters, *Materials Research Society (MRS) Symposium Proceedings*, San Francisco, CA (United States), p.147(1997).
40. Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., Inaccuracies in Sneddon's solution for elastic indentation by a rigid cone and their implications for nanoindentation data analysis, *Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)*, San Francisco, CA (United States)(1996).
41. Hay J.C. and Pharr G.M., Critical issues in measuring the mechanical properties of hard films on soft substrates by nanoindentation techniques, *Fall meeting of the Materials Research Society*, Boston, MA (United States)(1997).
42. Marx V. and Balke H., A Critical Investigation of the Unloading Behavior of Sharp Indentation, *Acta Metallurgica*, Vol.45, No.9, pp.3791-3800(1997).
43. Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M., Finite element studies of the influence of pile-up on the analysis of nanoindentation data, *Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)*, San Francisco, CA (United States)(1996).
44. Milman Y.V., Galanov B.A., Chugunova S.I., Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.41, No.9, pp. 2523-2532(1993).
45. Milman Y.V., Plasticity Characteristic Obtained by Indentation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.41, p.074013(2008).
46. George M. Pharr, Erik G. Herbert, Yanfei Gao. 2010. The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. 40:271–92
47. McElhaney KW, Vlassak JJ, Nix WD. 1998. Determination of indenter tip geometry and indentation/contact area for depth-sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 13:1300–6
48. Liu Y, Ngan AHW. 2001. Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation. *Scr. Mater.* 44:237–41
49. NixWD, GaoH. 1998. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 46:411–25
50. Huang Y, Qu S, Hwang KC, Li M, Gao H. 2004. A conventional theory of mechanism-based strain gradient plasticity. *Int. J. Plast.* 20:753–82
51. GaoH, Huang Y, NixWD, Hutchinson JW. 1999. Mechanism-based strain gradient plasticity. I. Theory. *J. Mech. Phys. Solids* 47:1239–63
52. Huang Y, Gao H, Nix WD, Hutchinson JW. 1999. Mechanism-based strain gradient plasticity. II. Analysis. *J. Mech. Phys. Solids* 48:99–128
53. Bassani JL. 2001. Incompatibility and a simple gradient theory of plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 49:1983–96
54. Evers LP, Parks DM, Brekelmans WAM, Geers MGD. 2002. Crystal plasticity model with enhanced hardening by geometrically necessary dislocation accumulation. *J. Mech. Phys. Solids* 50:2403–24



55. Fleck NA, Muller GM, Ashby MF, Hutchinson JW. 1994. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metall. Mater.* 42:475–87
56. Fleck NA, Hutchinson JW. 2001. A reformulation of strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 49:2245–71
57. Gudmundson P. 2004. A unified treatment of strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 52:1379–406
58. Fleck NA, Hutchinson JW. 1993. A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 41:1825–57
59. Gurtin ME. 2002. A gradient theory of single-crystal viscoplasticity that accounts for geometrically necessary dislocations. *J. Mech. Phys. Solids* 50:5–32
60. Αριστέα Η. Μιμηγιάννη. 2011. Μεταπτυχιακή εργασία ΕΜΠ «Νανομηχανικές Ιδιότητες Πυριτίου»
61. Βάια Α. Αντωνάκη. 2012. Μεταπτυχιακή εργασία ΕΜΠ «Χαρακτηρισμός Προηγμένων Δομών Παραγομένων με Χρήση της Κατεργασίας Δια Τριβής Με Ανάδευση (FSP).

## 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα στην μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες της ζώνης συγκόλλησης ανόμοιων κραμάτων αλουμινίου.

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε συγκόλληση δια Τριβής με ανάδευση των ανόμοιων κραμάτων αλουμινίου AA5083-H111 και AA6082-T6 με χρήση τροποποιημένων με καρβοξυλομάδες (fCNTs) και μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) ως υλικά ενίσχυσης. Μελετήθηκε η επίδραση των περασμάτων και της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου FSW στην ενσωμάτωση των CNTs στην ζώνη συγκόλλησης των δοκιμίων και μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης επιλέχθηκαν τα βέλτιστα δοκίμια. Ακολούθησε μελέτη της μικροδομής των βέλτιστων δοκιμίων με οπτική μικροσκοπία και μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες με δοκιμές μικροσκληρότητας και νανοδιείσδυσης. Από τα πειράματα νανοδιείσδυσης εξήχθησαν καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, το μέτρο ελαστικότητας, E, η σκληρότητα, H, και η πλαστικότητα.

**Το σημαντικότερο κομμάτι της εργασίας αυτής αποτέλεσε η παρουσίαση ενός μοντέλου για τον υπολογισμό της σκληρότητας λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του ISE.** Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στην ταυτόχρονη στατιστική επεξεργασία των καμπυλών που λαμβάνονται με την μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης και προσδιορίζει με αξιοπιστία το ISE που προκύπτει από τον εσφαλμένο εντοπισμό της πρώτης επαφής του εντυπωτή με το δείγμα. Για την στατιστική επεξεργασία των δεδομένων και την εφαρμογή του μοντέλου χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα “SPSS Statistics 20” της IBM.

### 5.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

#### 5.2.1 ΜΗΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο υλικά βάσης (dissimilar welding), ένα θερμικά κατεργάσιμο (AA6082-T6) και ένα μη θερμικά κατεργάσιμο (AA5083-H111) κράμα αλουμινίου διαστάσεων 200x100x3 mm<sup>3</sup>.

Το κράμα AA6082-T6 έχει ως κύρια κραματικά στοιχεία το Μαγνήσιο (Mg) και το Πυρίτιο (Si) ενώ ο όρος T6 δηλώνει ότι το κράμα έχει υποστεί διαλυτοποίηση, υπερβαφή και τεχνητή γήρανση. Η σκλήρυνση της δομής του οφείλεται στο σχηματισμό και στην κατανομή της ένωσης Mg<sub>2</sub>Si εντός του υλικού, στην οποία, συνήθως, μετέχει το σύνολο της μάζας των στοιχείων Mg και Si. Το κράμα αυτό παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην διάβρωση, εξαιρετική διελασιμότητα και ενδείκνυται για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων όπως είναι η βιομηχανία της αεροναυπηγικής. Το κράμα AA5083-H111 έχει ως κύρια προσθήκη το Μαγνήσιο (Mg) ενώ ο όρος H111 δηλώνει ότι το κράμα έχει υποστεί ενδοτράχυνη. Τα κράματα τις σειρές AA5xxx διαθέτουν μέση έως υψηλή αντοχή, παρουσιάζουν καλή συγκολλησιμότητα και υψηλή αντοχή στο θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον. Χρησιμοποιούνται κυρίως στις βιομηχανίες μεταφοράς καθώς και για στρατιωτικές εφαρμογές. Η χημική σύσταση καθώς και οι βασικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των δύο πιο πάνω κραμάτων παρουσιάζονται στους πίνακες 5.1 και 5.2 αντίστοιχα.

**Πίνακας 5.1: Χημική Σύσταση κραμάτων AA5083-H111 και 446082-T6**

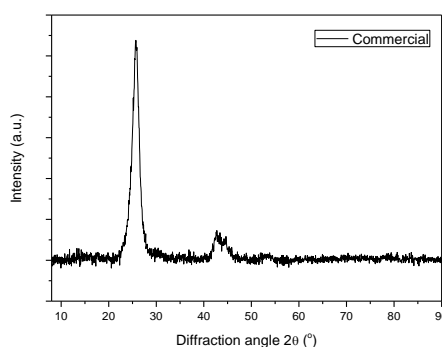
Χημική Σύσταση AA5083-H111		Χημική Σύσταση AA6082 - T6	
Στοιχείο	Σύσταση (% κ.β.)	Στοιχείο	Σύσταση (% κ.β.)
Al	93.63	Al	97.67
Cr	0.14	Cr	-
Cu	0.26	Cu	-
Fe	0.22	Fe	0.34
Mg	4.95	Mg	0.56
Mn	0.61	Mn	0.30
Si	-	Si	1.13
Ti	-	Ti	-
Zn	0.20	Zn	-

**Πίνακας 5.2: Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες κραμάτων AA5083-H111 και AA6082-T6**

ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ AA5083-H111		ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ AA6082 - T6	
ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Πυκνότητα	2650 kg/m <sup>3</sup>	Πυκνότητα	2700 kg/m <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	591-638 °C	Σημείο τήξης	555 °C
Μέτρο ελαστικότητας	71,7 GPa	Μέτρο ελαστικότητας	71,7 GPa
Θερμική αγωγιμότητα	117 W/mK	Θερμική αγωγιμότητα	180 W/mK
Ηλεκτρική αντίσταση	5,9 x 10 <sup>-6</sup> Ωm	Ηλεκτρική αντίσταση	0.38 x 10 <sup>-6</sup> Ωm
Αντοχή σε εφελκυσμό	228 Mpa	Αντοχή σε εφελκυσμό	340 Typical Mpa
Σκληρότητα κατά Vickers	85 HV0.3	Σκληρότητα κατά Vickers	110 HV0.3
Poisson Ratio	0.33	Poisson Ratio	0.33

### 5.2.2 ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ-ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ως υλικά ενίσχυσης στις μήτρες αλουμινίου χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά παρασκευασμένοι νανοσωλήνες άνθρακα της εταιρίας NanoThinX. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) και τροποποιημένοι με καρβοξυλομάδες (-COOH) MWCNTs. Οι MWCNTs είχαν παραχθεί με τη μέθοδο καταλυτικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (catalytical chemical vapor deposition, CCVD). Οι διαμέτροι των νανοσωλήνων άνθρακα (97% καθαρότητας) κυμαίνονταν μεταξύ 15 και 35 nm και το μήκος τους ήταν μεγαλύτερο των 10μm. Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα X- Ray Diffraction (XRD) για τους CNTs. Το διάγραμμα XRD βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [13]. Η κορυφή περίθλασης που εμφανίζεται σε γωνία 25.3° (2θ) υποδεικνύει την παρουσία άνθρακα (κρυσταλλικό επίπεδο 002) και είναι χαρακτηριστική για τους CNTs. Η μικρή κορυφή που εμφανίζεται σε γωνία 44.5° υποδεικνύει την παρουσία των καταλυτικών σωματιδίων Fe.



**Σχήμα 5-1: Διάγραμμα XRD**

### 5.3 ΕΥΡΕΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ FSW ΓΙΑ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ CNTs ΣΤΙΣ ΜΗΤΡΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Για την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού παραμέτρων της διεργασίας FSW για την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα στην ζώνη συγκόλλησης των κραμάτων αλουμινίου AA5083-H111 και AA6082-T6 πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων η οποία παρουσιάζεται στον πίνακα 5.3. Συγκεκριμένα διερευνήθηκε η επίδραση των περασμάτων και της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου καθώς από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι οι συγκεκριμένοι παράμετροι επηρεάζουν περισσότερο την διασπορά των ενισχυτικών σωματιδίων στις μεταλλικές μήτρες.

**Πίνακας 5.3: Πειράματα βελτιστοποίησης διεργασίας FSW**

(α/α)	Περάσματα (mm)	Ταχύτητα περιστροφής (rpm)	Ταχύτητα Πρόωσης (mm/min)	Διάμετρος περιαυχηνίου (mm)	Υψος πείρου (mm)	Διάμετρος πείρου (mm)	Σχήμα πείρου	Γωνία εργαλείου	Βάθος διύοδησης εργαλείου (mm)
1	3 of the same direction	750	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
2	2 of the opposite direction	750	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
3	2 of the opposite direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
4	3 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
5	4 of the same direction	750	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
6	1	750	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
7	2 of the same direction	750	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
8	2 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
9	1	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
10 (without CNTs)	3 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50

#### 5.3.1 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

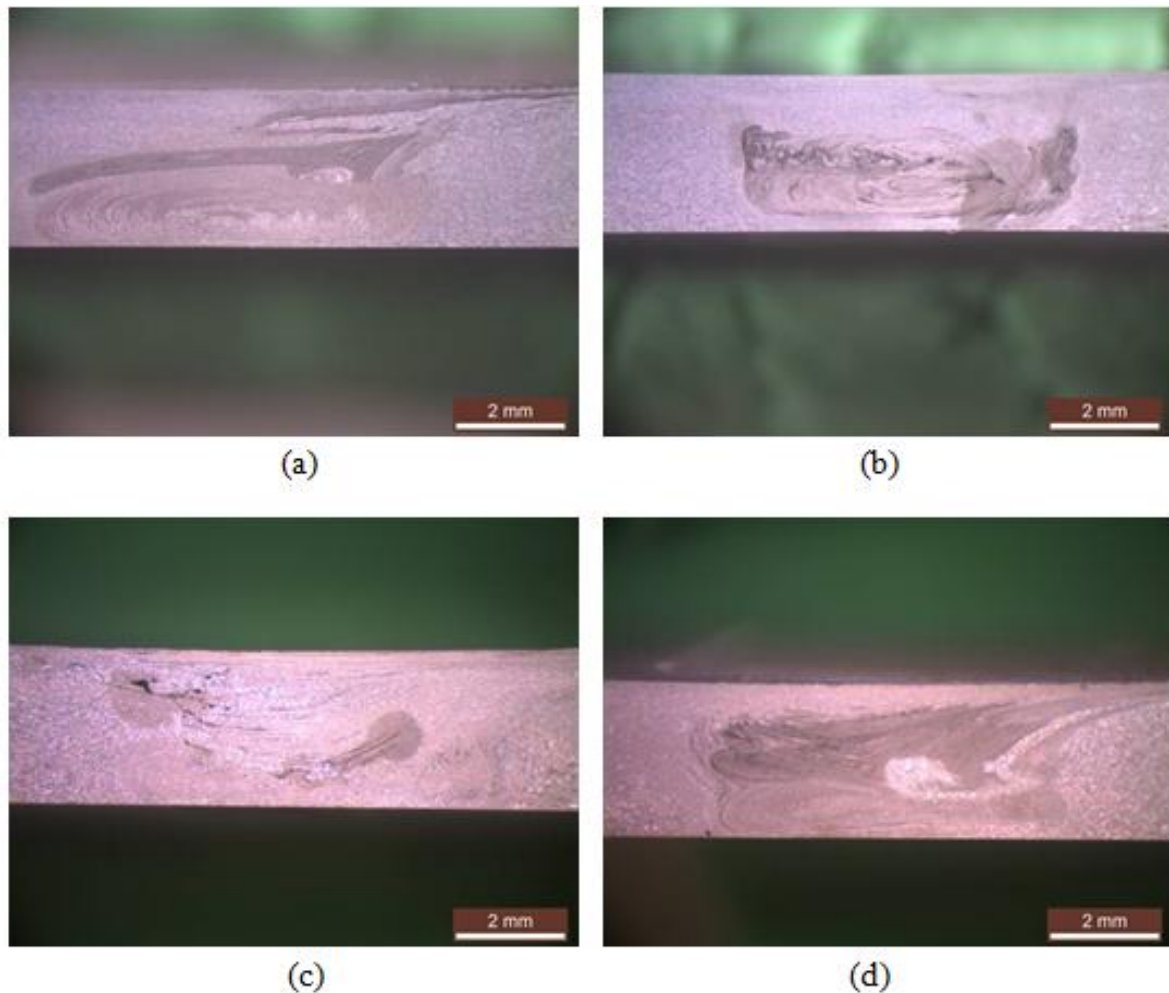
Για την μακροσκοπική παρατήρηση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το στερεοσκόπιο LEICA MZ6. Στα Σχήματα 5-2 και 5-3 παρουσιάζονται μακροσκοπικά οι ζώνες ανάδευσης για τα όλα δοκίμια με τους νανοσωλήνες άνθρακα εκτός από το δοκίμιο του πειράματος 5. Η ύπαρξη ατελειών, οι οποίες ήταν εμφανείς ακόμη και με γυμνό μάτι, στο δοκίμιο 5 είχε ως αποτέλεσμα την απευθείας απόρριψη του συνδυασμού των συγκεκριμένων παραμέτρων ως βέλτιστες.

Για τον έλεγχο της επίδρασης του αριθμού των περασμάτων του εργαλείου FSW έγινε σύγκριση των δοκιμών 1 και 4 (3 περάσματα εργαλείου FSW στην ίδια κατεύθυνση) με τα δοκίμια 7 και 8 (2 περάσματα εργαλείου FSW στην ίδια κατεύθυνση) αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις όπου η συγκόλληση πραγματοποιήθηκε με 3 περάσματα ήταν εμφανής η καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην μεταλλική μήτρα καθώς και η εμφάνιση λιγότερων συσσωματωμάτων. Η εφαρμογή 4 περασμάτων (δοκίμιο 5) οδήγησε σε συγκόλληση με τεράστια «tunnel defects» με αποτέλεσμα, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, να μην εξεταστεί περαιτέρω το δοκίμιο αυτό.

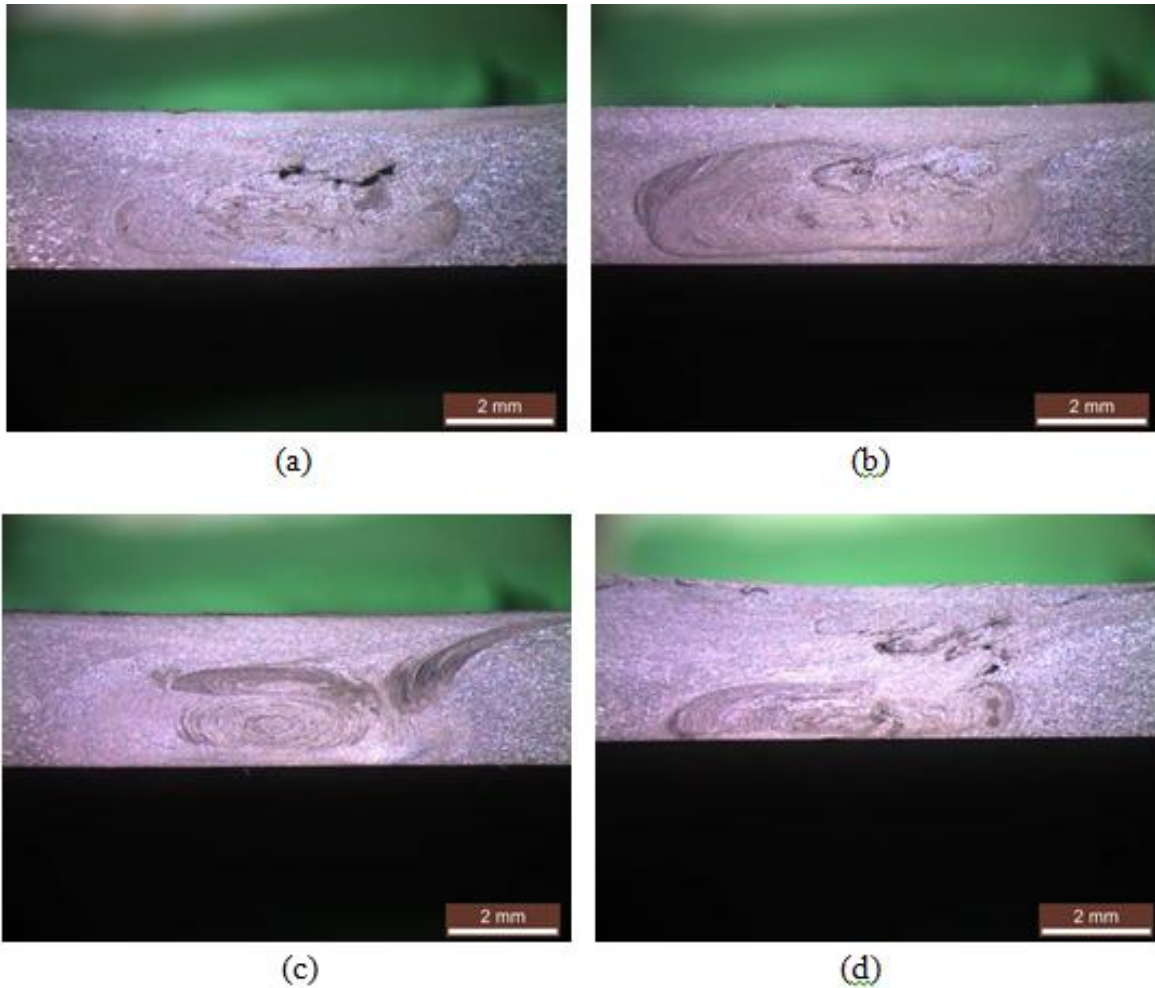
Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες των δοκιμών 1 και 4, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της εφαρμογής τριών περασμάτων στην ίδια κατεύθυνση η αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου οδηγεί σε πιο ομοιογενή κατανομή των CNTs αποτελούμενη από

ένα λεπτότερο “βραχίονα ροής” (thinner flow arm) καθώς και την διασπορά των CNTs σε ένα μεγαλύτερο εύρος περιοχής.

Η εφαρμογή 2 περασμάτων αντίθετης διεύθυνσης δημιούργησε μία ανομοιομορφία στην διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα (δοκίμια 2 και 3). Όπως παρατηρείται και από τις αντίστοιχες μακροσκοπικές φωτογραφίες των δύο δοκιμίων υπάρχει έντονη συσσωμάτωση των CNTs ενώ επίσης το εύρος της περιοχής στην οποία διασκορπίζονται οι CNTs είναι πολύ μικρό. Επιπλέον στην περίπτωση των 2 περασμάτων του εργαλείου FSW αντίθετης διεύθυνσης και με ταχύτητα περιστροφής 1180 rpm, εμφανίστηκαν ατέλειες στην υποχωρούσα πλευρά κοντά στην επιφάνεια του περιαιχενίου (δοκίμιο 3).



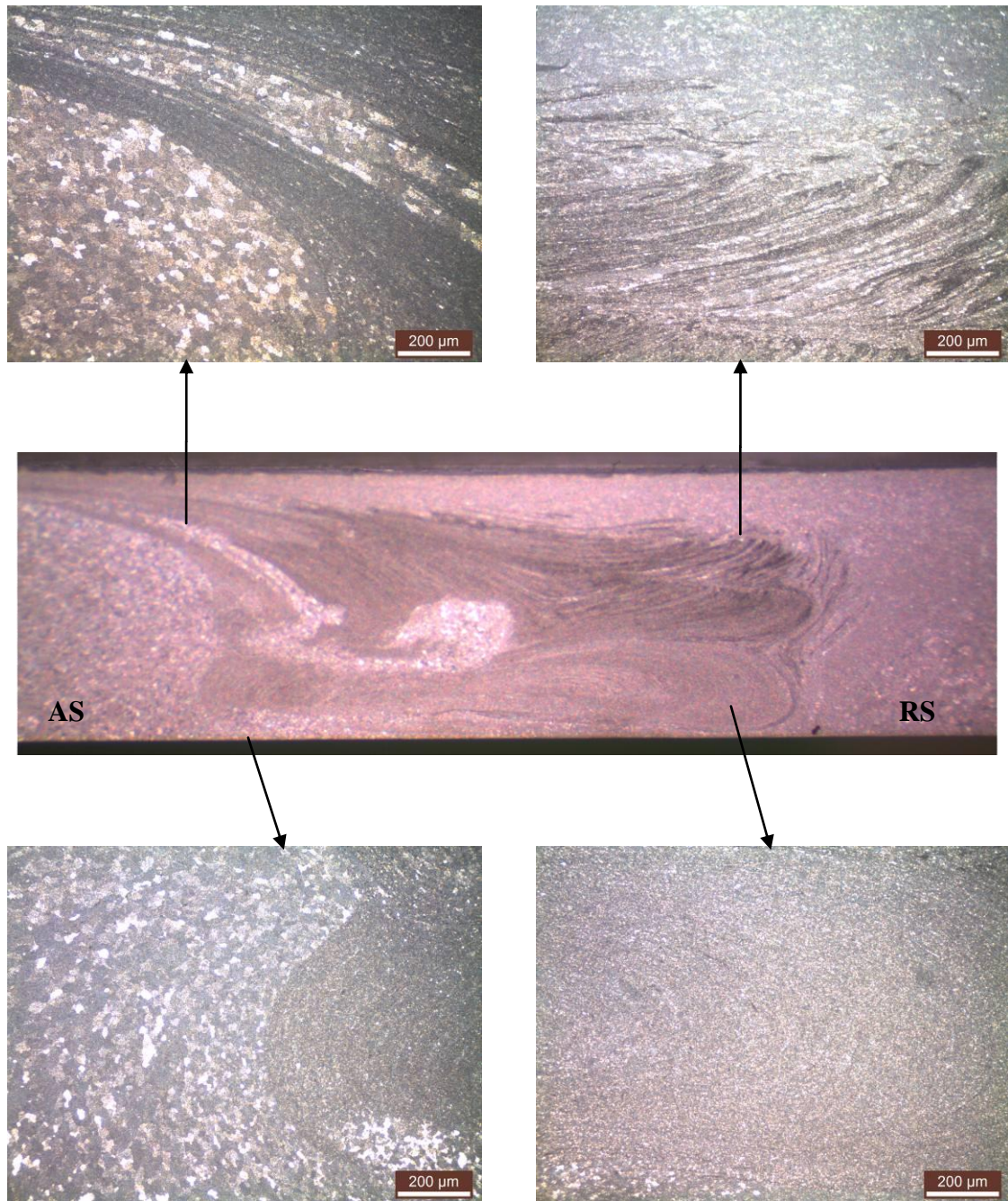
Σχήμα 5-2: (a) Δοκίμιο 1, (b) Δοκίμιο 2, (c) Δοκίμιο 3 και (d) Δοκίμιο 4



Σχήμα 5-3: (a) Δοκίμιο 6, (b) Δοκίμιο 7, (c) Δοκίμιο 8 και (d) Δοκίμιο 9

Η διερεύνηση των συνθηκών συγκόλλησης με τριβή υπό ανάδευση των κραμάτων αλουμινίου 5083-H111 και 6082-T6 έδειξε ότι **η βέλτιστη συγκόλληση προέκυψε με 3 περάσματα FSW στην ίδια κατεύθυνση και ταχύτητα περιστροφής του εργαλείου 1180 rpm (δοκίμιο 4)**. Το δοκίμιο 4 εμφανίζει την πιο ομοιόμορφη μακροδομή, υπάρχει μία πολύ καλή διασπορά των CNTs σε όλο το μήκος της ζώνης ανάδευσης, παρουσιάζονται ελάχιστα συσσωματώματα ενώ δεν παρατηρούνται κάποιες ατέλειες.

Στο σχήμα 5-4 παρουσιάζεται η μικροδομή του δοκιμίου 4 για διάφορες περιοχές της ζώνης συγκόλλησης. Για την μικροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο LEICA DM ILM. Όπως παρατηρείται από το σχήμα η ζώνη συγκόλλησης είναι πλούσια σε νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ υπάρχει μία απολύτως ικανοποιητική διασπορά τους στην μήτρα αλουμινίου. Επίσης στη ζώνη αυτή, το μέγεθος των κόκκων έχει μειωθεί αισθητά με το μέσο μέγεθος τους να κυμαίνεται γύρω στα ~6μm.



*Σχήμα 5-4: Μικρογραφίες διαφόρων περιοχών της ζώνης ανάδευσης του δοκιμίου 4 (CNTs)*

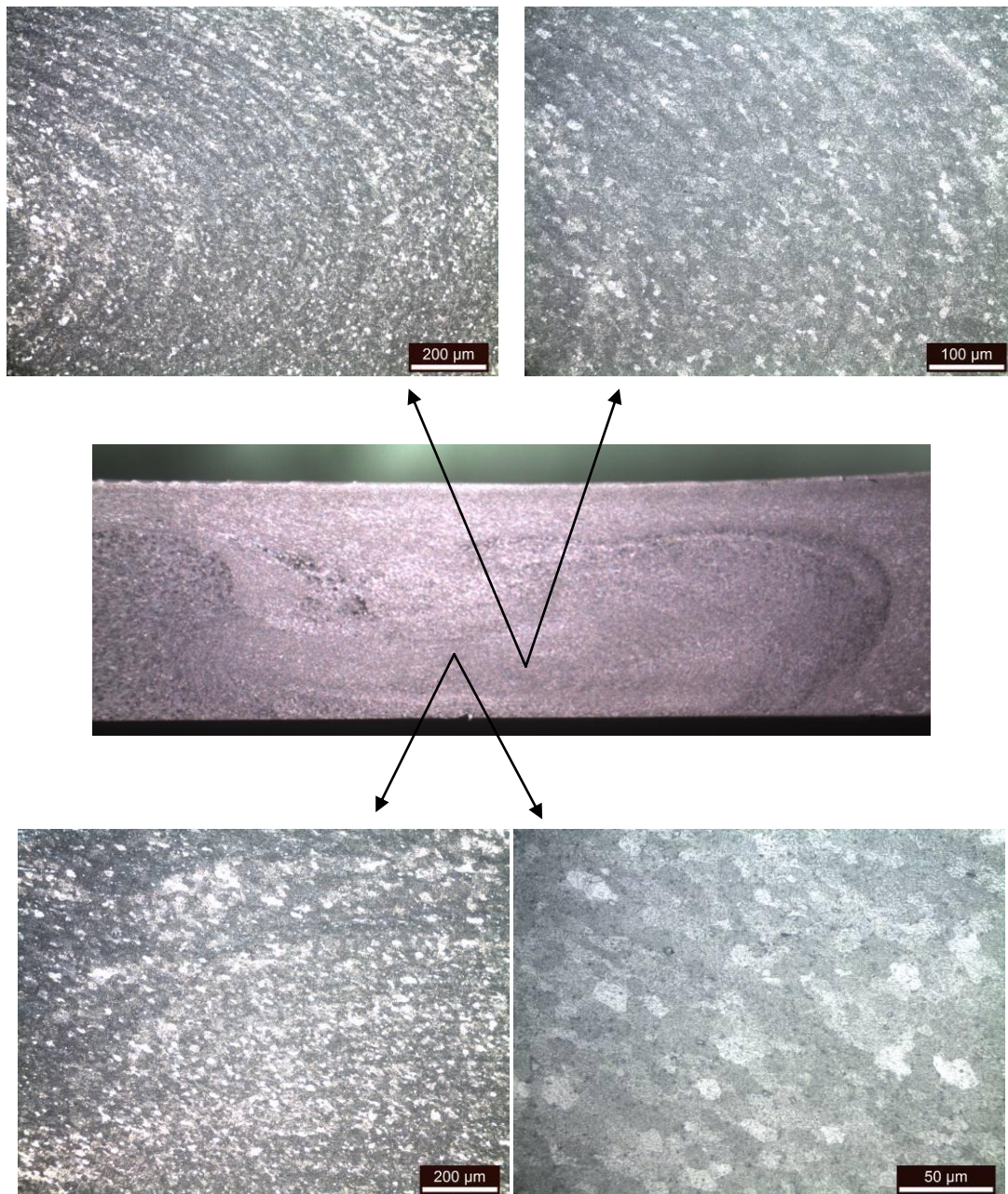
Εφόσον οι παράμετροι του δοκιμίου 4 επιλέχθηκαν ως βέλτιστες, ακολούθησε η κατασκευή των δοκιμίων με αριθμό 10 (απουσία CNTs) και 11 (fCNTs) (πίνακας 5.4). Τα δύο δοκίμια κατασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκόλλησης με το δοκίμιο 4 έτσι ώστε να μπορέσει να μελετηθεί η επίδραση τόσο των CNTs όσο και των fCNTs στην μικροδομή καθώς και στις μηχανικές ιδιότητες των συγκολλημένων κραμάτων αλουμινίου.

Στο σχήμα 5-5 παρουσιάζεται η μικροδομή διαφόρων περιοχών της ζώνης ανάδευσης του δοκιμίου 10. Παρατηρείται μία αρκετά καλή ανάμιξη των δύο κραμάτων με την ζώνη ανάδευσης να χαρακτηρίζεται από κόκκους μεγέθους ~13μm. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων στην ζώνη ανάδευσης απουσία ενισχυτικών σωματιδίων σε σύγκριση με τις

υπόλοιπες περιοχές του δοκιμίου οφείλεται στο φαινόμενο της δυναμικής ανακρυστάλλωσης, η οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία λαμβάνει χώρα κατά την διεργασία FSW

Πίνακας 5.4

(α/α)	Περάσματα (mm)	Ταχύτητα περιστροφής (rpm)	Ταχύτητα Πρόωσης (mm/min)	Διάμετρος περιαιχενίου (mm)	Ύψος πείρου (mm)	Διάμετρος πείρου (mm)	Σχήμα πείρου	Γωνία εργαλείου	Βάθος διύσθησης εργαλείου (mm)
4	3 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
10 (without CNTs)	3 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50
11 (with FCNTs)	3 of the same direction	1180	85	23	3	6	cylindrical threaded	3	2.50

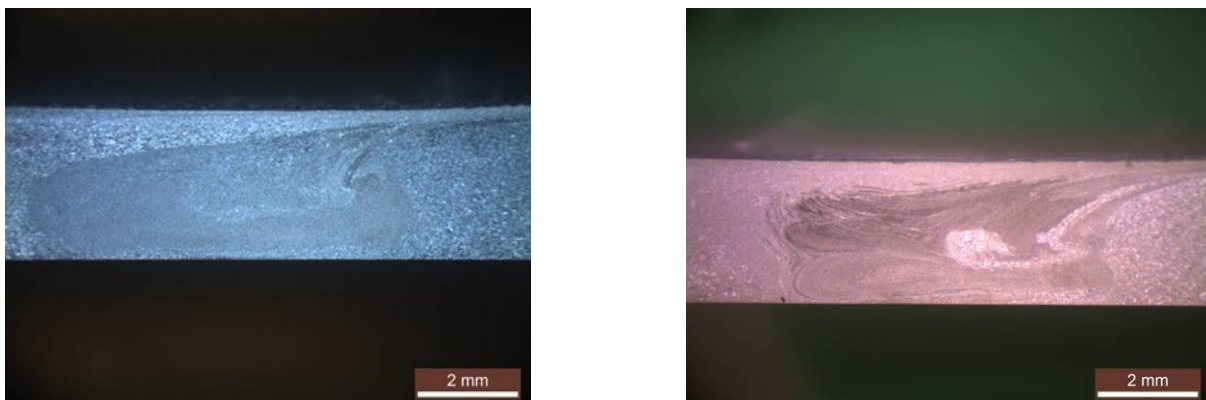


Σχήμα 5-5: Μικρογραφίες διαφόρων περιοχών της ζώνης ανάδευσης του δοκιμίου 10 (απουσία CNTs)



Παρόλο που το μέγεθος των κόκκων στην ζώνη ανάδευσης του δοκιμίου 10 μειώθηκε μετά την εφαρμογή των περασμάτων του εργαλείου, ο μέσος όρος του μεγέθους των κόκκων του ήταν μεγαλύτερος από αυτόν του δοκιμίου 4. Η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων σε περιοχές πλούσιες σε σωματίδια είναι το αποτέλεσμα του «pinning effect» που προκαλούν οι νανοσωλήνες άνθρακα στην ζώνη ανάδευσης και που εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων μετά την δυναμική ανακρυστάλλωση καθώς οι CNTs λειτουργούν ως εμπόδια στα όρια των κόκκων εμποδίζοντας την ανάπτυξη τους και περιορίζοντας την μετακίνηση τους. Επιπλέον τα ενισχυτικά νανοσωματίδια είναι δυνατόν να διαλύσουν τους αρχικούς κόκκους του μητρικού υλικού. Σύμφωνα με τους Bermouz et al., κατά την διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης, οι κόκκοι σπάνε με αποτέλεσμα την δημιουργία αρκετών άσχημα προσανατολισμένων (misoriented) ορίων κόκκων μικρής-γωνίας. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένας μεγαλύτερος αριθμός θέσεων πυρήνωσης. Παράλληλα κατά την διάρκεια της δυναμικής ανακρυστάλλωσης, τα όρια κόκκων μικρής-γωνίας μετατρέπονται σε όρια κόκκων μεγάλης γωνίας με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η δημιουργία νέων κόκκων σε προνομιακές θέσεις. Επίσης η παρουσία των ενισχυτικών σωματιδίων αυξάνει τις θέσεις για ανακρυστάλλωση. Όσο περισσότεροι είναι οι ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι τόσο πιο λεπτόκοκκη γίνεται η τελική δομή του υλικού.

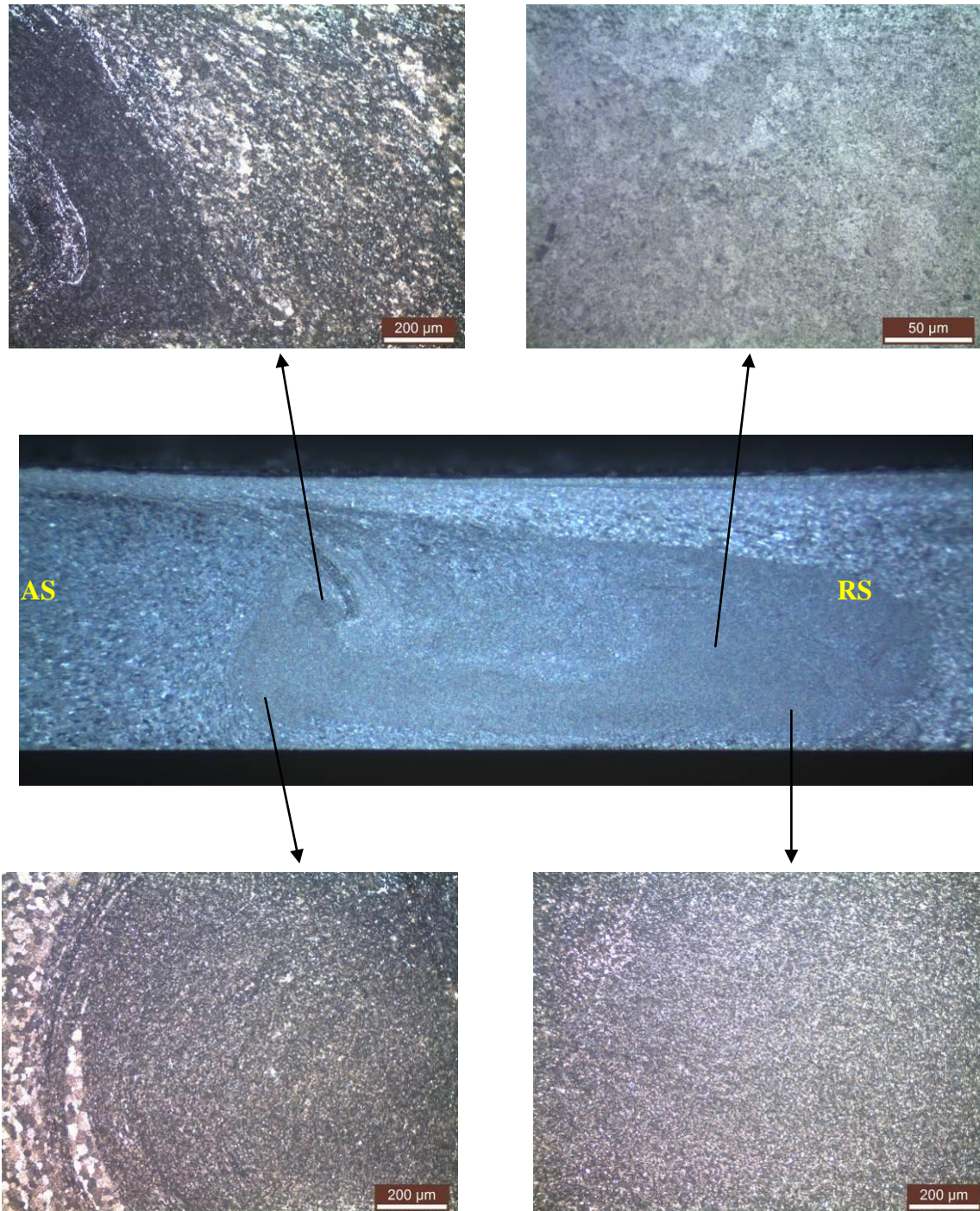
Στα Σχήματα 5-6α και 5-6β παρουσιάζονται μακροσκοπικά οι ζώνες ανάδευσης για τα δοκίμια με τους fCNTs και τους CNTs αντίστοιχα. Η εμφάνιση συσσωματωμάτων στην περίπτωση των fCNTs είναι μικρότερη με αποτέλεσμα η διασπορά των fCNTs στο κράμα αλουμινίου να είναι ελαφρώς καλύτερη από ότι των CNTs. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες που είναι προσδεμένες στην επιφάνεια των fCNTs και οι οποίες μειώνουν την ισχύ των δυνάμεων van der Waals μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι παρεμποδίζεται η συσσωμάτωσή τους και ευνοείται η καλύτερη συνάφεια μεταξύ των fCNTs και της μεταλλικής μήτρας με άμεσο αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των CNTs σε αυτή.



Σχήμα 5-6: (α) Δοκίμιο 11 με fCNTs και (β) Δοκίμιο 4 με CNTs

Για την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων γίνεται σύγκριση των μικροδομών των δύο πιο πάνω δοκιμίων. Όπως είδαμε και πιο πριν στο σχήμα 5-4 παρουσιάζεται η μικροδομή της ζώνης ανάδευσης του ενισχυμένου με CNTs δοκιμίου ενώ στο σχήμα 5-7 παρουσιάζεται η μικροδομή διαφόρων περιοχών της ζώνης ανάδευσης του δοκιμίου με τους fCNTs. Και στις δύο περιπτώσεις οι κόκκοι της ζώνης συγκόλλησης έχουν πολύ μικρότερο μέγεθος τόσο από τους κόκκους του μητρικού υλικού, όσο και από τους κόκκους της θερμικά και της

θερμομηχανικά επηρεασμένης ζώνης, λόγω της δυναμικής ανακρυστάλλωσης και του «rinning effect». Η ζώνη ανάδευσης με τους fCNTs αποτελείται από ισομεγέθης κόκκους ~8μm συγκρίσιμου δηλαδή μεγέθους με το μέγεθος των κόκκων στην περίπτωση χρήσης μη τροποποιημένων CNTs ~6μm και αρκετά μικρότερου από την περίπτωση του δοκιμίου χωρίς CNTs ~13μm. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων τόσο στην περίπτωση των CNTs όσο και στην περίπτωση των fCNTs οφείλεται στο «rinning effect» όπως αναφέρθηκε και πιο πριν.

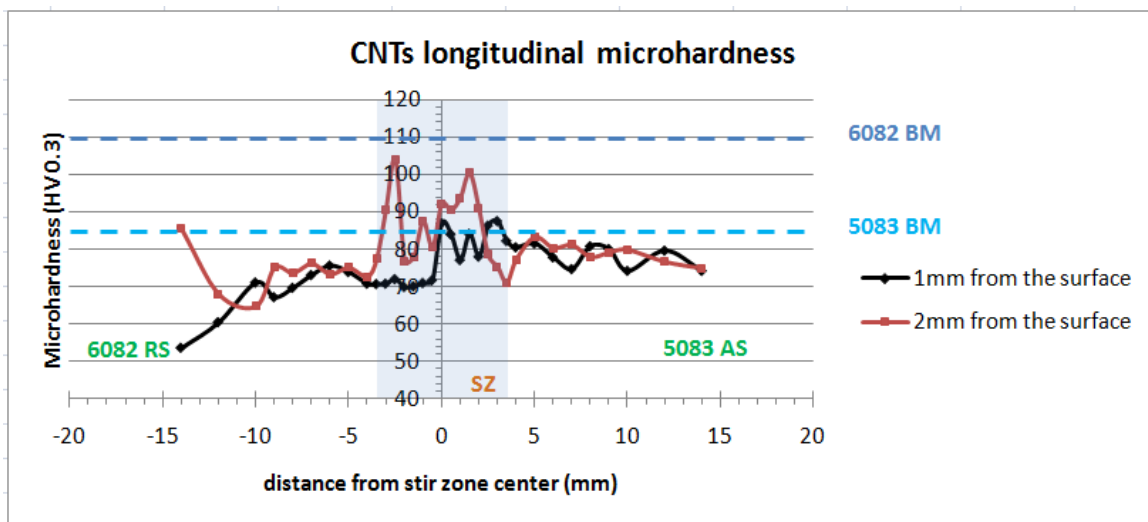


Σχήμα 5-7: Μικρογραφίες διαφόρων περιοχών της ζώνης ανάδευσης του δοκιμίου 11 με fCNTs

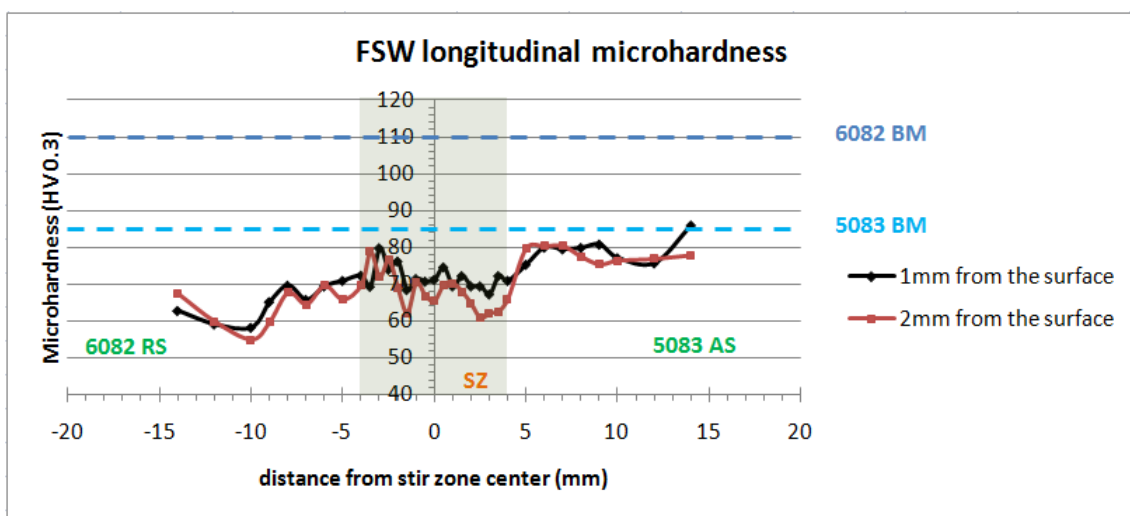
### 5.3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ

Τα δοκίμια 4, 10 και 11 προετοιμάστηκαν στην συνέχεια για μετρήσεις μικροσκληρότητας προκειμένου να παρατηρηθεί η επιρροή των νανοσωλήνων άνθρακα στην κατανομή της μικροσκληρότητας. Η μικροσκληρομέτρηση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με το μικροσκληρόμετρο Wolpert Wilson Instruments Model 402MVD με την μέθοδο Vickers. Η μέση τιμή της μικροσκληρότητας για τα μητρικά υλικά ήταν  $110\text{ HV}0.3$  για το κράμα AA6082-T6 και  $85\text{ HV}0.3$  για το κράμα AA5083-H111 (τιμές αναφοράς).

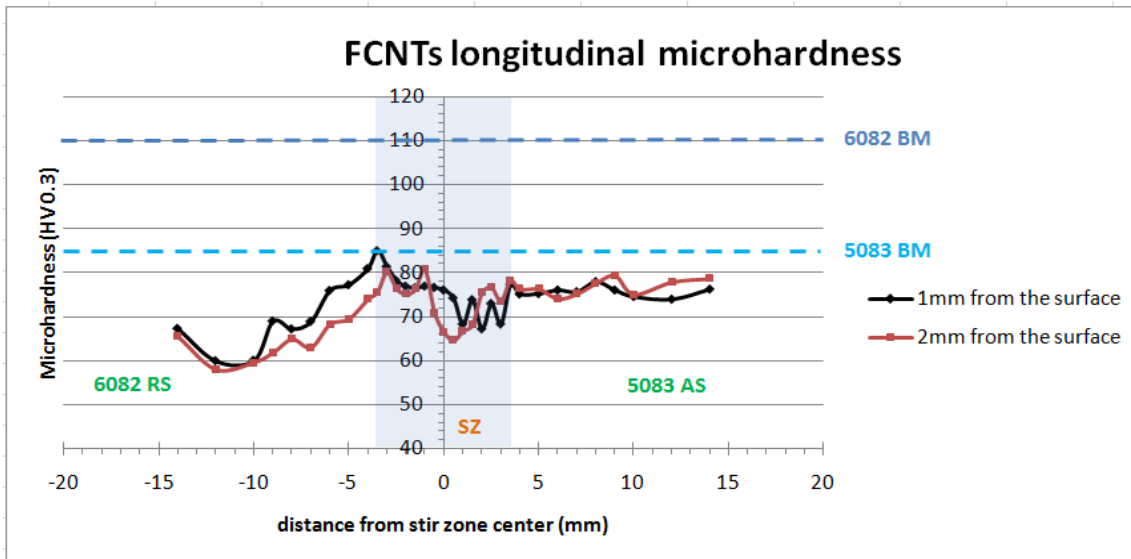
Οι τιμές μικροσκληρότητας μετρήθηκαν τόσο στην εγκάρσια όσο και στην διαμήκη διεύθυνση του άξονα αναφοράς. Η διαμήκης κατανομή της μικροσκληρότητας μετρήθηκε σε απόσταση 1 και 2 mm από την επιφάνεια ενώ η εγκάρσια κατανομή της μικροσκληρότητας μετρήθηκε στο κέντρο της ζώνης ανάδευσης. Η διαμήκης κατανομή της μικροσκληρότητας των δοκιμίων 4, 10 και 11 παρουσιάζεται στα διαγράμματα 5-1, 5-2 και 5-3 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5-1: Διαμήκης κατανομή μικροσκληρότητας δοκιμίου 4 (παρουσία CNTs)



Διάγραμμα 5-2: Διαμήκης κατανομή μικροσκληρότητας δοκιμίου 10 (απουσία CNTs)



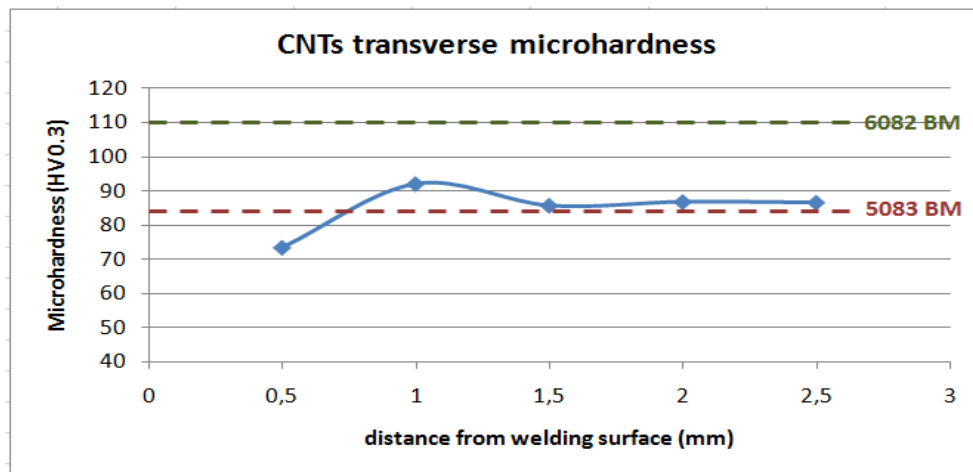
Διάγραμμα 5-3: Διαμήκης κατανομή της μικροσκληρότητας δοκιμίου 11 (παρουσία fCNTs)

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι παρόλη τη μείωση του μεγέθους των κόκκων της ζώνης ανάδευσης σε σχέση με τα μέταλλα βάσης, η σκληρότητα των κατεργασμένων δοκιμίων, παρουσία fCNTs και απουσία αυτών, παρουσιάζει μείωση σε σχέση με την τιμή σκληρότητας και των δύο μετάλλων βάσης. Στην περίπτωση παρουσίας CNTs η σκληρότητα είναι μεν μεγαλύτερη από το μέταλλο βάσης AA5083-H111 αλλά μικρότερη από το μέταλλο βάσης AA6082-T6. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται εάν θυμηθούμε (υποκεφάλαιο 5.2.1) ότι οι υψηλές τιμές μικροσκληρότητας του μητρικού μετάλλου AA6082-T6 οφείλονται στην ύπαρξη κατακρημνισμάτων τύπου  $Mg_2Si$ . Με την άνοδο λοιπόν της θερμοκρασίας στις ζώνες της συγκόλλησης, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των κατακρημνισμάτων διαλυτοποιείται κι έτσι παρατηρείται πτώση στις τιμές της μικροσκληρότητας του δοκιμίου. Οι χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας παρουσιάζονται στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και κυρίως από την πλευρά του κράματος AA6082-T6 (~65-70 παρουσία CNTs, ~55-60 απουσία CNTs, ~60 παρουσία fCNTs), ενώ οι υψηλότερες στον πυρήνα συγκόλλησης (~90 παρουσία CNTs, ~69 απουσία CNTs, ~79 παρουσία fCNTs). Η μερική ανάκαμψη της μικροσκληρότητας του πυρήνα συγκόλλησης οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κόκκων του.

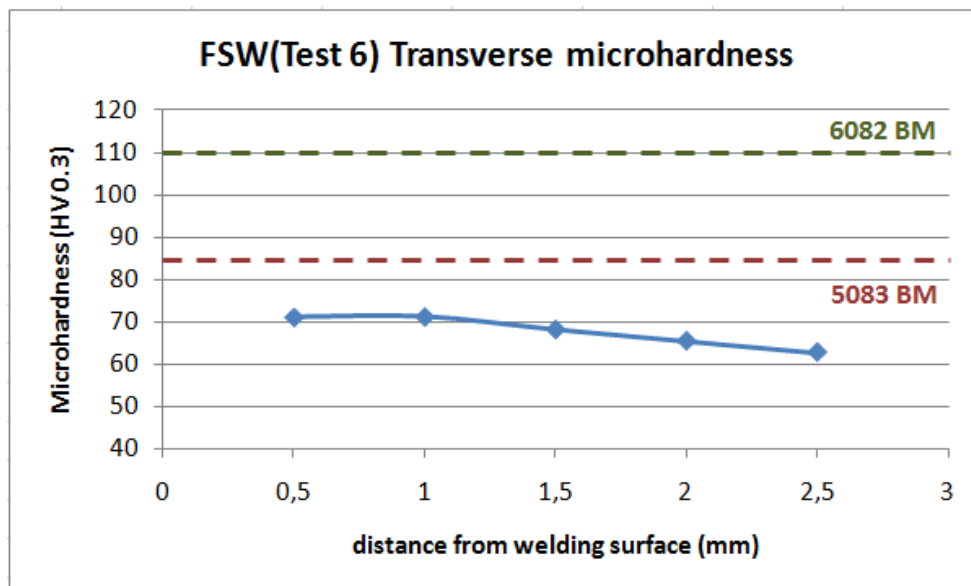
Στο διάγραμμα 5-1 παρατηρείται διακύμανση στην κατανομή της μικροσκληρότητας μεταξύ των αποστάσεων 1mm και 2mm από την επιφάνεια. Οι χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας παρατηρήθηκαν σε απόσταση 1mm από την επιφάνεια, κυρίως στην υποχωρούσα πλευρά λόγω της δημιουργίας του «βραχίονα ροής» ο οποίος και περιέχει μεγαλύτερους κόκκους από την ζώνη ανάδευσης. Στις υπόλοιπες ζώνες ανάδευσης (θερμομηχανικά επηρεασμένη ζώνη, θερμικά επηρεασμένη ζώνη) η κατανομή της μικροσκληρότητας ήταν σχεδόν η ίδια και στα δύο βάθη, με εξαίρεση την θερμομηχανικά επηρεασμένη ζώνη του κράματος AA6082-T6 η οποία εκτείνεται σε μεγαλύτερη απόσταση λόγω της επίδρασης της ανόπτησης που λαμβάνει χώρα.

Στα διαγράμματα 5-4, 5-5 και 5-6 που ακολουθούν παρουσιάζεται η εγκάρσια κατανομή της μικροσκληρότητας των δοκιμίων 4, 10 και 11 αντίστοιχα. Η μέση τιμή της εγκάρσιας κατανομής της μικροσκληρότητας του δοκιμίου παρουσία CNTs ήταν ελαφρώς υψηλότερη

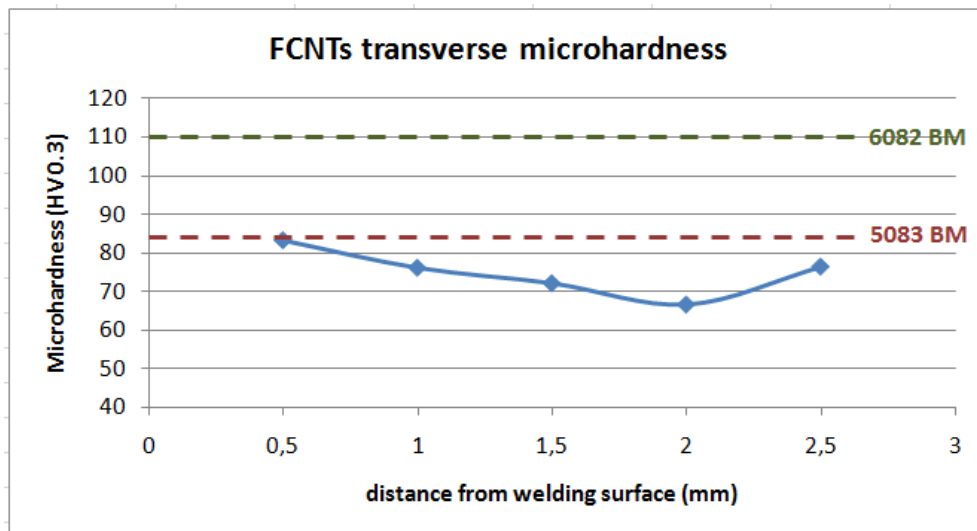
από αυτή του μητρικού υλικού AA5083-H111. Επίσης δεν υπάρχει σχεδόν καμία διαφορά μεταξύ των τιμών της μικροσκληρότητας και αυτό οφείλεται στην ομοιογενή κατανομή των CNTs στην ζώνη ανάδευσης. Στο δοκίμιο απουσία νανοσωλήνων άνθρακα, η μέση τιμή της εγκάρσιας κατανομής της μικροσκληρότητας ήταν κατά 21 HV0.3 χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου 4, ενώ του δοκιμίου με fCNTs μικρότερη κατά 10 HV0.3.



Διάγραμμα 5-4: Εγκάρσια κατανομή μικροσκληρότητας δοκιμίου 4 (παρουσία CNTs)



Διάγραμμα 5-5: : Εγκάρσια κατανομή μικροσκληρότητας δοκιμίου 10 (απουσία CNTs)



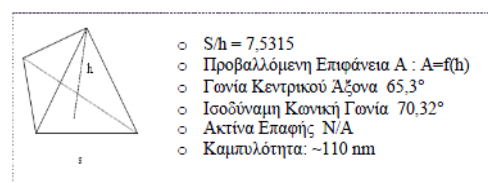
Διάγραμμα 5-6: Εγκάρσια κατανομή της μικροσκληρότητας δοκιμίου 11 (παρουσία fCNTs)

Οι υψηλότερες τιμές σκληρότητας που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο με τους νανοσωλήνες άνθρακα σε σύγκριση με το δοκίμιο απουσία αυτών οφείλονται κυρίως στο “pinning effect” που προκαλούν τα ενισχυτικά σωματίδια στην ζώνη ανάδευσης. Όπως περιγράφηκε και πιο πριν το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε μια πιο λεπτόκοκκη δομή της ζώνης ανάδευσης, όπως επιβεβαιώνεται και από τις μικρογραφίες, και σύμφωνα με την σχέση Hall-Petch, η σκληρότητα αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων.

### 5.3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

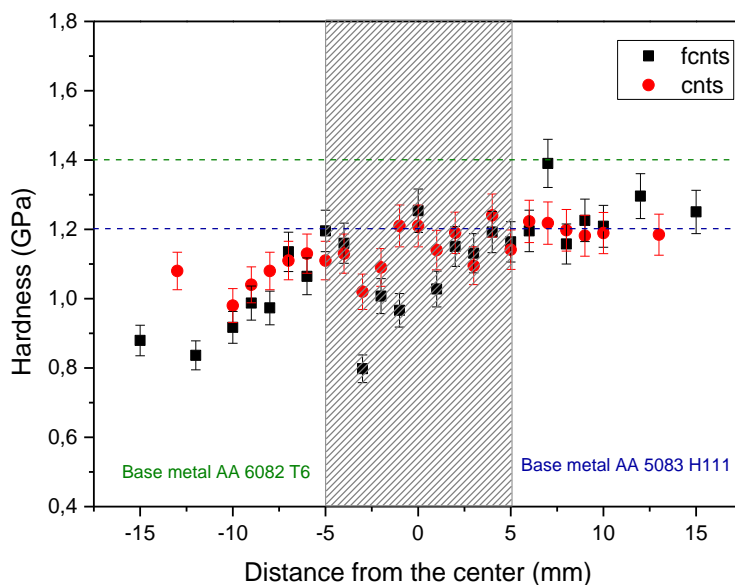
Για την εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης των CNTs και fCNTs στα δοκίμια αλουμινίου πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση τους με την μέθοδο της νανοδιείσδυσης.

Για μετρήσεις των νανομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη TriboLab® της Hysitron. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ακίδα τύπου Berkovich με ακτίνα καμπυλότητας ~120nm. Η ακίδα αυτή είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία πυραμίδας τριών επιπέδων. Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά τις οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 5-8. Οι τιμές σκληρότητας (H) και σύνθετου μέτρου ελαστικότητας ( $E_r$ ) εξάγονται από τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Oliver και Pharr.



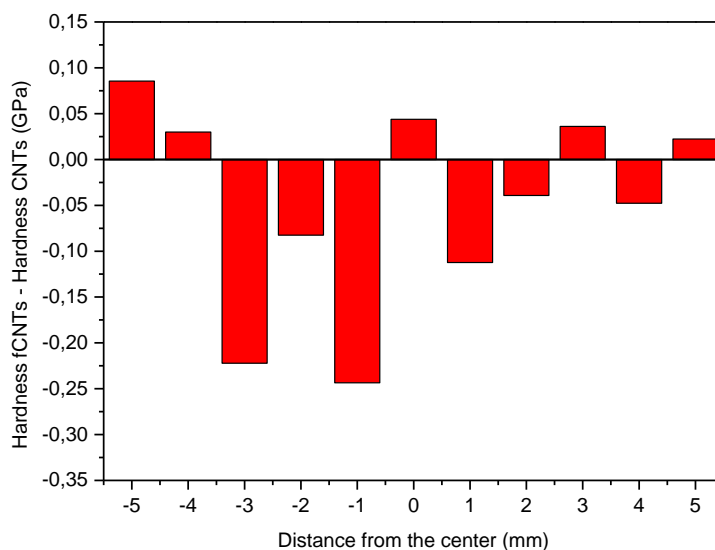
Σχήμα 5-8: Ακίδα γεωμετρίας Berkovich

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα νανοσκληρότητας όπως αυτά υπολογίστηκαν από την μέθοδο της νανοδιείσδυσης, κατά μήκος της διαμήκου διατομής των δοκιμίων 4 και 11, παρουσία CNTs και fCNTs αντίστοιχα (διάγραμμα 5-7) καθώς και μια πιο λεπτομερή ανάλυση στη ζώνη ανάδευσης με την βοήθεια ραβδογράμματος (διάγραμμα 5-8).



Διάγραμμα 5-7: Προφίλ νανοσκληρότητας της διαμήκουσ κατανομής συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs και fcCNTs

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5-1 , 5-2 ( $H_{micro}$ ) και 5-7 ( $H_{nano}$ ) παρατηρούμε μια παρόμοια τάση στην κατανομή νάνο και μικρο σκληρότητας. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5-7 δεν παρουσιάζεται σημαντική διαφορά στην νανοσκληρότητα των δύο δοκιμίων, εστιάζοντας όμως στην ζώνη ανάδευσης (διάγραμμα 5-8) εμφανίζονται ελαφρώς υψηλότερες τιμές σκληρότητας στην περίπτωση του δοκιμίου με τους CNTs. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλετε στο ελαφρώς μικρότερο μέγεθος των κόκκων της ζώνης ανάδευσης στην περίπτωση του δοκιμίου με τους CNTs [12].

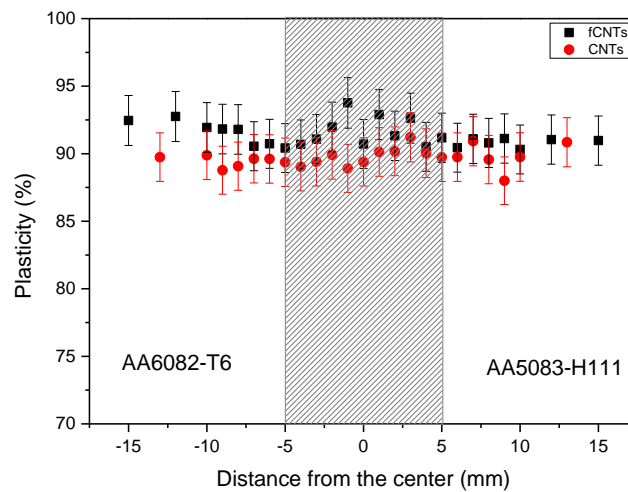


Διάγραμμα 5-8: Ραβδόγραμμα της διαφοράς της νανοσκληρότητας των fcCNTs και CNTs εστιαζόμενο στην ζώνη ανάδευσης

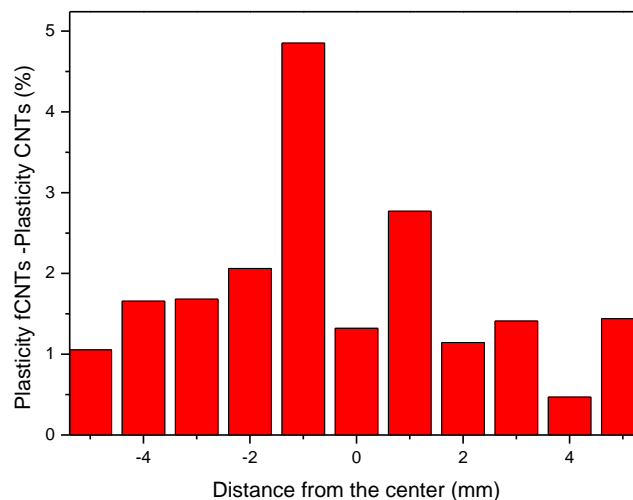
Για την εξαγωγή καλύτερων συμπερασμάτων για τα δύο δοκίμια υπολογίστηκε η % πλαστικότητας τους (Διαγράμματα 5-9 και 5-10). Η πλαστικότητα (Plasticity) εκφράζεται από το εμβαδό που περικλείει η καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης και είναι το ποσό της ενέργειας που παραμένει στο προς μέτρηση υλικό μετά την διαδικασία της νανοδιείσδυσης.

$$\% \text{ plasticity} = \frac{E_{total} - E_{unloading}}{E_{total}} \times 100 \quad (5.1)$$

όπου  $E_{total}$  το εμβαδό κάτω από την καμπύλη φόρτισης και  $E_{unloading}$  το εμβαδό κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης. Με άλλα λόγια η πλαστικότητα σχετίζεται με το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το συνολικό έργο που δαπανάται σε ένα κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης. Έτσι για κάθε καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης υπολογίστηκε το ποσοστό πλαστικότητας κατά μήκος της διαμήκου διατομής των δοκιμίων, με CNTs και fCNTs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5-9 και 5-10.



Διάγραμμα 5-9: Κατανομή πλαστικότητας της διαμήκου κατανομής συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs και fCNTs

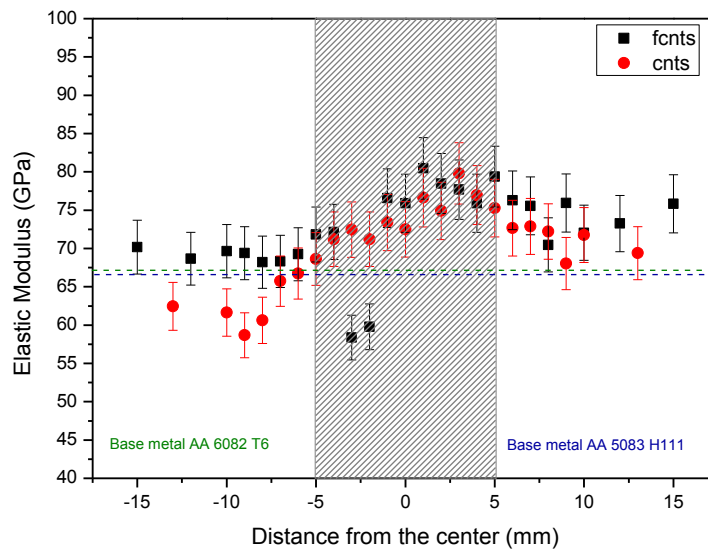


Διάγραμμα 5-10: Ραβδόγραμμα της διαφοράς της πλαστικότητας των fCNTs και CNTs εστιαζόμενο στην ζώνη ανάδευσης

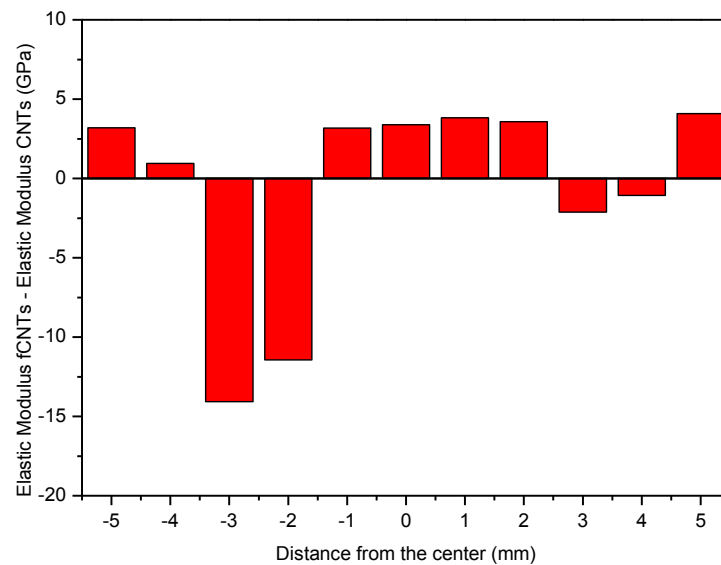


Τα δύο δοκίμια παρουσιάζουν μία παρόμοια τάση στην μεταβολή της πλαστικότητας με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στην ζώνη ανάδευσης. Είναι επίσης εμφανές ότι το δοκίμιο με τους fCNTs παρουσιάζει υψηλότερες τιμές πλαστικότητας σε σχέση με το δοκίμιο με τους CNTs κάτι που επιβεβαιώνετε εάν εστιάσουμε στην ζώνη ανάδευσης (διάγραμμα 5-10) .

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας κατά μήκος της διαμήκου διατομής των δύο δοκιμίων (διαγράμματα 5-11 και 5-12). Παρατηρείται μία παρόμοια συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας και της πλαστικότητας με τις υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται στην ζώνη ανάδευσης των δύο δοκιμίων.

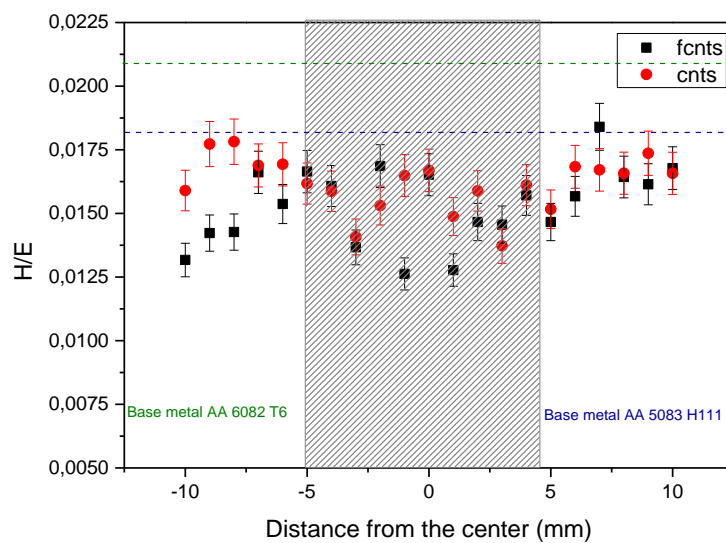


Διάγραμμα 5-11: Κατανομή του μέτρου ελαστικότητας της διαμήκου κατανομής συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs και fCNTs

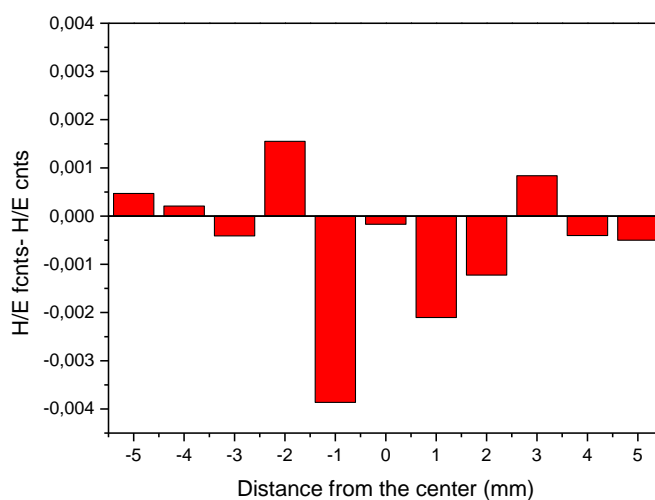


Διάγραμμα 5-12: Ραβδόγραμμα της διαφοράς του μέτρου ελαστικότητας των fCNTs και CNTs εστιαζόμενο στην ζώνη ανάδευσης

Ο λόγος της ναυοσκληρότητας προς το μέτρο ελαστικότητας,  $H/E$ , παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον στην τριβολογία. Παλαιότερα, οι υψηλές τιμές σκληρότητας αποτελούσαν ένδειξη υψηλής αντίστασης στη φθορά. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι η σκληρότητα ( $H$ ) δεν αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα για την αντοχή σε φθορά. Αρκετοί μελετητές ταξινομούν τα υλικά ανάλογα με τις τιμές του δείκτη  $H/E$  καθώς θεωρείται ως ο απαραίτητος παράγοντας για τον καθορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφοράς σε μία επιφάνεια επαφής, η οποία είναι σαφώς σημαντική για την αντοχή στη φθορά. Στο διάγραμμα 5-13 παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη  $H/E$  για τα δύο δοκίμια μας (CNTs, fCNTs). Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε το δοκίμιο με τους CNTs παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή στην φθορά από ότι το δοκίμιο με τους fCNTs.

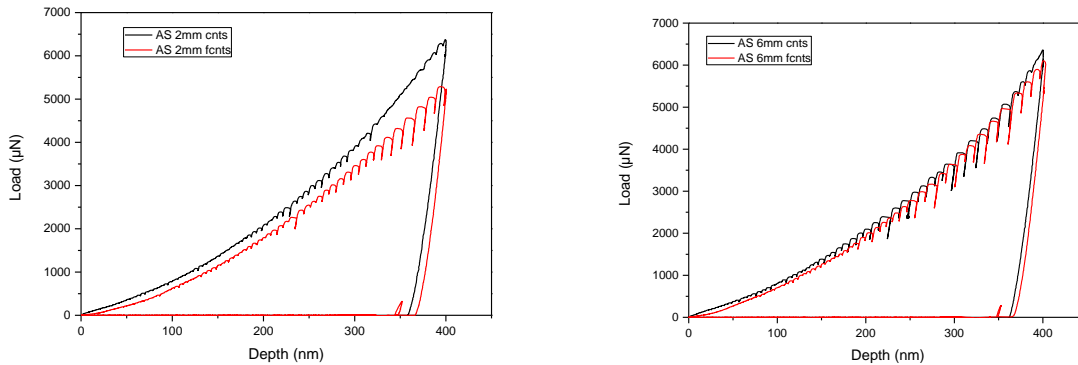


Διάγραμμα 5-13: Διάγραμμα κατανομής του λόγου  $H/E$  της διαμήκουσ διατομής συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs και fCNTs

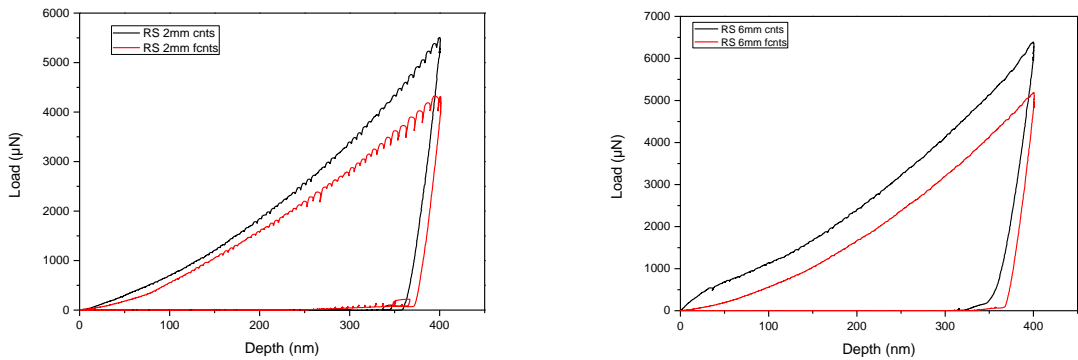


Διάγραμμα 5-14: Ραβδόγραμμα της διαφοράς του λόγου  $H/E$  των fCNTs και CNTs εστιαζόμενο στην ζώνη ανάδευσης

Στα διαγράμματα 5-15 και 5-16 παρουσιάζονται οι καμπύλες φορτίου-βάθους διείδυσης για τα δοκίμια με τους fCNTs και τους CNTs για τέσσερις διαφορετικές περιοχές των δοκιμίων. Συγκεκριμένα σε απόσταση 2mm και 6mm από το κέντρο του δοκιμίου τόσο από την υποχωρούσα όσο και από την προωθημένη πλευρά. Από τα διαγράμματα αυτά παρατηρούμε ότι για το δοκίμιο με παρουσία CNTs απαιτείται αρκετά υψηλότερο επιβαλλόμενο φορτίο για το ίδιο βάθος διείδυσης, γεγονός που επιβεβαιώνει την αυξημένη σκληρότητα που παρουσίασε το συγκεκριμένο δοκίμιο [1,2,15].



**Διάγραμμα 5-15: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για βάθος διείδυσης 400nm για τα δοκίμια παρουσία CNTs και fCNTs, σε απόσταση 2mm και 6mm από το κέντρο (προωθούμενη πλευρά 5083 H111)**



**Διάγραμμα 5-16: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για βάθος διείδυσης 400nm για τα δοκίμια παρουσία CNTs και fCNTs, σε απόσταση 2mm και 6mm από το κέντρο (υποχωρούσα πλευρά 6082 T6)**

## 5.4 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (ISE)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ένα μοντέλο για τον υπολογισμό της σκληρότητας λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του Φαινομένου Μεγέθους (ISE – Indentation Size Effect). Το Φαινόμενο Μεγέθους αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα φαινόμενα στον τομέα της μηχανικής των υλικών σύμφωνα με το οποίο όταν οι διαστάσεις των υλικών προσεγγίζουν τις μικρότερες κλίμακες (μίκρο και νάνο-μέτρων) παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας κατά τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης. Το ISE παρατηρήθηκε και κατά τα πειράματα νανοδιείσδυσης των δοκιμών μας ωθώντας μας προς μια εκτενέστερη μελέτη του φαινομένου αυτού και στην αναζήτηση μεθόδων για ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων που προκύπτουν από το ISE.

Η εμφάνιση του ISE στις πρώτες μελέτες και συγκεκριμένα όσον αφορά τα μέταλλα, αποδιδόταν είτε σε προβλήματα κατά την προετοιμασία του δείγματος, συγκεκριμένα, στην σκλήρυνση των επιφανειακών στρωμάτων λόγω στίλβωσης ή/και στην εμφάνιση σκληρών επιφανειακών οξειδίων, είτε στην άμβλυνση της άκρης του εντυπωτή. Παρόλα αυτά, προσεγμένες μελέτες σε ευγενή μέταλλα με προσεκτικά προετοιμασμένες επιφάνειες οδήγησε ορισμένους ερευνητές στο να προτείνουν ότι το ISE είναι πιο θεμελιώδες από αυτές τις εξηγήσεις και ενδεχομένως αυτό να προκαλείται από τον περιορισμένο αριθμό των διαταραχών που υπάρχουν σε μικρούς παραμορφωμένους όγκους υλικού (Gao and Huang, 2003).

Ένας πιθανός παράγοντας που ευθύνεται για την παρουσία του ISE είναι και ο λανθασμένος εντοπισμός του μηδενικού σημείου επαφής (zero point) δηλαδή του σημείου όπου ο εντυπωτής έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Ο προσδιορισμός του μηδενικού σημείου αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα στις μετρήσεις της σκληρότητας και κυρίως όσον αφορά τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης όπου οι μετρήσεις γίνονται σε πολύ μικρά βάθη. Ο λανθασμένος καθορισμός του μηδενικού σημείου επαφής οδηγεί σε σφάλμα το οποίο αποτυπώνεται στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης από τις οποίες στην συνέχεια υπολογίζονται όλες οι μηχανικές ιδιότητες του εκάστοτε δείγματος.

**Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, παρουσιάζεται ένα μοντέλο για τον υπολογισμό της σκληρότητας λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του ISE.** Το μοντέλο αυτό μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τα σφάλματα στις τιμές της σκληρότητας και να προσδιορίσει με αξιοπιστία το ISE που προκύπτει από τον εσφαλμένο εντοπισμό της πρώτης επαφής του εντυπωτή με το δείγμα (First Indenter – Sample Contact). Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του μοντέλου αυτού είναι η ταυτόχρονη στατιστική επεξεργασία για ένα μεγάλο σύνολο καμπυλών νανοδιείσδυσης, των οποίων οι θέσεις καθορίζονται από ένα συγκεκριμένο ορισμό του σφάλματος του «πρώτου σημείου επαφής» ( $\Delta h_{ci}$ ), που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ των μεμονωμένων πειραματικών καμπυλών  $i$  και της προσομοιωμένης καμπύλης με την χρήση του νόμου του Bernhardt (Bernhardt, '41) [5,7,9]. Προκειμένου να ελεγχθεί η εγκυρότητα των υποθέσεων του προτεινόμενου μοντέλου κατασκευάστηκαν «ενδιάμεσα» μοντέλα, διάφορες δηλαδή παραλλαγές του αρχικού μας μοντέλου. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού γίνεται σύγκριση των τιμών της σκληρότητας οι οποίες προέκυψαν από τα διάφορα μοντέλα που αναπτύχθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την μέθοδο Oliver-Pharr (νανοσκληρότητα) και την μέθοδο Vickers (μικροσκληρότητα) σε μία προσπάθεια συσχέτισης της νάνο- και μίκρο- κλίμακας.

#### 5.4.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ BERNHARDT ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για γεωμετρικά όμοιες ακίδες στη νανοδιείσδυση, οι καμπύλες φόρτισης συνήθως περιγράφονται με την χρήση μίας παραβολικής σχέσης γνωστής και ως νόμος του Kick's :

$$P = Ch^2 \quad (5.2)$$

όπου  $P$  το φορτίο,  $h$  το βάθος διείσδυσης και  $C$  μία σταθερά η οποία σχετίζεται με την γεωμετρία της ακίδας. Με την πάροδο του χρόνου όμως, σε αρκετές περιπτώσεις, το μοντέλο αυτό αποδείχθηκε ανεπαρκές για την περιγραφή των καμπυλών της νανοσκληρομέτρησης και συγκεκριμένα για την περιγραφή του αρχικού τμήματος των καμπυλών. Οι Zeng και Chiu, για παράδειγμα, διαπίστωσαν ότι ο νόμος του Kick's αδυνατούσε να περιγράψει το αρχικό τμήμα των καμπυλών για αρκετά υλικά, όπως είναι το αλουμίνιο και το Διοξείδιο του πυριτίου [5]. Νωρίτερα ο Bernhardt είχε επίσης παρατηρήσει την απόκλιση αυτή και πρότεινε την εισαγωγή ενός γραμμικού όρου στο μοντέλο του Kick's ο οποίος λαμβάνει υπόψη το ISE (μοντέλο του Bernhardt) (σχέση 5.3):

$$P = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 h \quad (5.3)$$

όπου  $\alpha_1$  και  $\alpha_2$  παράμετροι οι οποίοι σχετίζονται με την γεωμετρία της ακίδας και τις ιδιότητες του υλικού αντίστοιχα [8]. Ο γραμμικός αυτός όρος χρησιμοποιείται για την περιγραφή της εξάρτησης του φορτίου από το βάθος διείσδυσης στην αρχή των καμπυλών P-h. Το μοντέλο του Bernhardt μπορεί επίσης να εκφραστεί σαν συνάρτηση του βάθους επαφής ( $h_c$ ) όπως αυτό υπολογίζεται από τη μέθοδο Oliver Pharr:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (5.4)$$

όπου  $S$  η ακαμψία και  $\varepsilon$  μία γεωμετρική σταθερά ίση με 0.75 για ακίδα Berkovich.

Ως γνωστό η σκληρότητα ( $H$ ) ορίζεται ως:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (5.5)$$

όπου  $A_c$  η επιφάνεια επαφής. Στην περίπτωση ακίδας Berkovich η επιφάνεια επαφής ( $A_c$ ) μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας το βάθος επαφής από την σχέση:

$$A_c = 24.56h_c^2 \quad (5.6)$$

Έτσι η σχέση 5.5 γίνεται:

$$P = \alpha H h_c^2 \quad \text{με } \alpha=24.56 \quad (5.7)$$

Στην συνέχεια λαμβάνουμε υπόψη την πιθανότητα ύπαρξης του ISE με την χρήση του νόμου του Vingsbo:

$$H = H_0 + \frac{\beta}{h_c} \quad (5.8)$$

όπου  $H_0$  η μακροσκοπική σκληρότητα και  $\beta$  ο συντελεστής του ISE. Έτσι, λύνοντας την εξίσωση 5.7 ως προς  $H$  και αντικαθιστώντας στο νόμο του Vingsbo οδηγούμαστε στην πιο κάτω σχέση:

$$P = \alpha\{H_0 h_c^2 + \beta h_c\} \quad (5.9)$$

η οποία αποτελεί τον **νόμο του Bernhard** εκφρασμένο με το βάθος επαφής,  $h_c$ .

Υποθέτουμε στην συνέχεια ότι τα πειραματικά δεδομένα μας παρουσιάζουν μία απόκλιση  $\Delta h_c$  από το μοντέλο του Bernhard. Η απόκλιση αυτή θεωρούμε ότι οφείλεται στην λάθος ανίχνευση του μηδενικού σημείου επαφής του εντυπωτή με το δείγμα. Η προσθήκη της απόκλισης  $\Delta h_c$  στο βάθος επαφής  $h_c$  της εξίσωσης 5.9 δίνει την πιο κάτω σχέση:

$$P = \alpha\{H_0 (h_c + \Delta h_c)^2 + \beta(h_c + \Delta h_c)\} \quad (5.10)$$

Μετά από μία σειρά πράξεων οδηγούμαστε στην τελική μας σχέση η οποία παίρνει την μορφή :

$$P = \alpha\{H_0 h_c^2 + (2H_0 \Delta h_c + \beta)h_c + H_0 \Delta h_c^2 + \beta \Delta h_c\} \quad (5.11)$$

και η οποία αποτελεί την βάση μας για περαιτέρω επεξεργασία [4-11].

#### 5.4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Η ενότητα αυτή παρουσιάζει τα μοντέλα (μεθόδους) που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων νανοσκληρομέτρησης για τον προσδιορισμό της σκληρότητας,  $H$ , και του ISE του δοκιμίου μας.

Ως δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα νανοσκληρομέτρησης του υποκεφαλαίου 5.3.3 και συγκεκριμένα μόνο οι τιμές που πάρθηκαν από τη ζώνη συγκόλλησης του δοκιμίου 4, παρουσία δηλαδή νανοσωλήνων άνθρακα. Για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων σε κάθε σημείο μέτρησης πραγματοποιήθηκαν 10 πειράματα νανοδιείσδυσης (10 καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης για στατιστική επεξεργασία σε κάθε σημείο). Επίσης για τον υπολογισμό των παραμέτρων των καμπύλων νανοδιείσδυσης πραγματοποιήθηκαν δύο προ-επεξεργασίες: (α) από της πειραματικές καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης χρησιμοποιήθηκε μόνο το μέρος της φόρτισης και (β) από τα δεδομένα της νανοσκληρομέτρησης υπολογίστηκε το βάθος επαφής  $h_c$  με την χρήση της σχέσης (5.4) των Oliver και Pharr  $h_c = h - \varepsilon(P/S)$

Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν τέσσερις διαφορετικά μοντέλα για την επεξεργασία των δεδομένων μας:

- a. **Μοντέλο Α:** Αυτό αποτελεί το προτεινόμενο μοντέλο της μελέτης μας. Περιλαμβάνει την ταυτόχρονη επεξεργασία των καμπυλών νανοσκληρομέτρησης με τον νόμο του Bernhardt ( $\beta \neq 0$ ) και καθορισμό του πρώτου σημείου επαφής με χρήση του σφάλματος  $\Delta h_{ci}$ .

- b. **Μοντέλο Β:** Μεμονωμένη επεξεργασία των καμπυλών ναοσκληρομέτρησης με τον νόμο του Bernhardt ( $\beta \neq 0$ ) και καθορισμός του πρώτου σημείου επαφής με χρήση του σφάλματος  $\Delta h_{ci}$ .
- c. **Μοντέλο Γ:** Ταυτόχρονη επεξεργασία των καμπυλών ναοσκληρομέτρησης, δεν λαμβάνει υπόψη το ISE ( $\beta=0$ ) και δεν γίνεται καμία διόρθωση του πρώτους σημείου επαφής ( $\Delta h_{ci}=0$ ). Οι καμπύλες δηλαδή περιγράφονται από τον νόμο του Kick (σχέση 5.2).
- d. **Μοντέλο Δ:** Ταυτόχρονη επεξεργασία των καμπυλών ναοσκληρομέτρησης με τον νόμο του Bernhardt ( $\beta \neq 0$ ), δεν γίνεται καμία διόρθωση του πρώτους σημείου επαφής ( $\Delta h_{ci} = 0$ )

Οι τέσσερις πιο πάνω μέθοδοι επεξεργασίας συνοψίζονται στον πίνακα 5.5 ενώ ακολουθεί πιο λεπτομερής ανάλυση των μοντέλων στην συνέχεια.

Πίνακας 5.5: Μοντέλα επεξεργασίας δεδομένων ναοσκληρομέτρησης

Μοντέλο	Ταυτόχρονη / Μεμονωμένη επεξεργασία	ISE Consideration ( $\beta \neq 0$ )	Use of $\Delta h_c$
A	Ταυτόχρονη	yes	yes
B	Μεμονωμένη	yes	yes
Γ	Ταυτόχρονη	no	no
Δ	Ταυτόχρονη	yes	no

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του μοντέλου μας, «μοντέλο A» αποτελεί η ταυτόχρονη στατιστική επεξεργασία του συνόλου των καμπυλών που προκύπτουν με την μέθοδο της ναοσκληρομέτρησης. Για να μπορέσουμε, λοιπόν, να αποδείξουμε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μας γίνεται τόσο μεμονωμένη επεξεργασία των καμπυλών (Individual treatment), «μοντέλο B» όσο και ταυτόχρονη (Simultaneous treatment), «μοντέλο A».

### Μοντέλο B

Η μεμονωμένη επεξεργασία των καμπυλών φορτίου - βάθους διείδυσης (P-h) που θα παρουσιαστεί πρώτα σχετίζεται με τις συμβατικές μεθόδους ανάλυσης δεδομένων ναοσκληρομέτρησης. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει τον υπολογισμό ενός αριθμού μηχανικών παραμέτρων με την χρήση μίας μόνο καμπύλης P-h. Αυτό συνεπάγεται ότι για ένα αριθμό 10 καμπυλών παίρνουμε 10 σειρές παραμέτρων από τις οποίες στην συνέχεια υπολογίζεται η μέση τιμή κάθε μηχανικής παραμέτρου. Στην περίπτωση μας δηλαδή υπολογίζεται η σκληρότητα,  $H_0$ , και ο παράγοντας ISE,  $\beta$ , με την ελαχιστοποίηση της πιο κάτω σχέσης:

$$\min_{H_0, \beta} \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha \{H_0 h_{ci,j}^2 + (2H_0 \Delta h_{ci} + \beta) h_{ci,j} + H_0 \Delta h_{ci}^2 + \beta \Delta h_{ci}\}]^2 \quad (5.12)$$

όπου το  $j$  αναφέρεται σε ένα σημείο στην καμπύλη με αριθμό  $i$  και  $\Delta h_{c,i}$  η απόκλιση της καμπύλης  $i$  από τον νόμο του Bernhardt. Μετά την επίτευξη της ελαχιστοποίησης για όλες τις καμπύλες ξεχωριστά, οι μέσες τιμές της σκληρότητας και του παράγοντα ISE υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\bar{H}_o = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [H_{oi}] \quad (5.13)$$

$$\bar{\beta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\beta_{oi}] \quad (5.14)$$

### **Μοντέλο Α**

Η χρήση μίας μόνο καμπύλης για τον υπολογισμό δύο παραμέτρων μπορεί να επηρεάσει την αξιοπιστία της μεθόδου. Η υπόθεση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη μίας νέας μεθόδου η οποία επεξεργάζεται τις καμπύλες ταυτόχρονα, δηλαδή ως σύνολο και όχι μεμονωμένα. Έτσι η σκληρότητα,  $H_0$ , και ο παράγοντας ISE,  $\beta$ , υπολογίζονται με την βοήθεια της σχέσης 5.15 που παρουσιάζεται πιο κάτω.

$$\min_{H_0, \Delta h_1, \dots, \Delta h_n, \beta} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha \{H_0 h_{ci,j}^2 + (2H_0 \Delta h_{ci} + \beta) h_{ci,j} + H_0 \Delta h_{ci}^2 + \beta \Delta h_{ci}\}]^2 \quad (5.15)$$

### **Μοντέλο Γ**

Το μοντέλο Γ βασίζεται στην ταυτόχρονη επεξεργασία των καμπυλών ναοσκληρομέτρησης, δεν λαμβάνει όμως υπόψη το ISE ( $\beta=0$ ) και δεν γίνεται καμία διόρθωση του πρώτους σημείου επαφής ( $\Delta h_{ci} = 0$ ). Οι τιμές της σκληρότητας προκύπτουν άρα από την σχέση 5.16:

$$\min_{H_0, \beta} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha (H_0 h_{ci,j}^2)]^2 \quad (5.16)$$

Η οποία αποτελεί τον νόμο του Kick (σχέση 5.2).

### **Μοντέλο Δ**

Το μοντέλο Δ βασίζεται στην ταυτόχρονη επεξεργασία των καμπυλών ναοσκληρομέτρησης με τον νόμο του Bernhardt ( $\beta \neq 0$ ) αλλά δεν γίνεται καμία διόρθωση του πρώτους σημείου επαφής ( $\Delta h_{ci} = 0$ ). Οι τιμές της σκληρότητας και του ISE υπολογίζονται από την σχέση 5.17:

$$\min_{H_0, \beta} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha (H_0 h_{ci,j}^2 + \beta h_{ci,j})]^2 \quad (5.17)$$



### 5.4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ $\Delta h_c$

Πριν την εφαρμογή των πιο πάνω μοντέλων πρέπει αρχικά να γίνει υπολογισμός της απόκλισης  $\Delta h_c$  η οποία ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ των μεμονωμένων πειραματικών καμπυλών  $i$  και της προσομοιωμένης καμπύλης με την χρήση του νόμου του Bernhardt (εξίσωση 5.9). Αυτό επιτυγχάνεται σε δύο βήματα. Πρώτα υπολογίζεται η σκληρότητα,  $H_0$ , και ο παράγοντας ISE,  $\beta$ , με την ελαχιστοποίηση της σχέση 5.9:

$$\min_{H_{0i}, \beta_i} \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha(H_{0i}h_{cj}^2 + \beta_i h_{cj})]^2 \quad (5.18)$$

όπου το  $j$  αναφέρεται σε ένα σημείο στην καμπύλη με αριθμό  $i$ . Στην συνέχεια με γνωστές πλέον τις ιδανικές παραμέτρους  $H_0$  και  $\beta$  για κάθε καμπύλη (δηλ. όταν  $\Delta h_c=0$ ) ερχόμαστε και ελαχιστοποιούμε την σχέση 5.11 υπολογίζοντας έτσι την απόκλιση  $\Delta h_c$  κάθε μεμονωμένης καμπύλης από τον νόμο του Bernhardt.

$$\min_{\Delta h_{c,i}} \sum_{j=1}^{p_i} [P_{i,j} - \alpha\{H_{0,i}h_{cj}^2 + (2H_{0,i}\Delta h_{c,i} + \beta_i)h_{cj} + H_{0,i}\Delta h_{c,i}^2 + \beta_i\Delta h_{c,i}\}]^2 \quad (5.19)$$

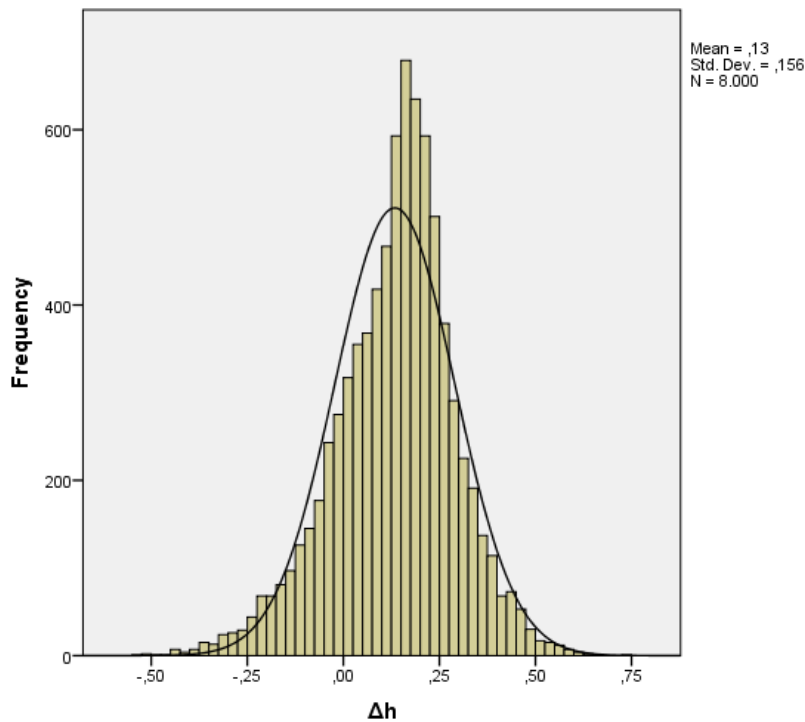
### 5.4.4 ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ BOOTSTRAP

Η ελαχιστοποίηση των πιο πάνω συναρτήσεων πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πρόγραμμα ανάλυσης δεδομένων “SPSS Statistics 20” της IBM με την εφαρμογή μη γραμμικής παλινδρόμησης. Ο υπολογισμός των παραμέτρων της μη γραμμικής παλινδρόμησης έγινε με την χρήση του αλγορίθμου «Sequential quadratic programming (SQP)» με μόνο περιορισμό  $H_0 > 0$ . Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων, εκτιμήθηκε με την μέθοδο αναδειγματοληψίας Bootstrap ( $N=1000$ ).

Η μη παραμετρική μέθοδος bootstrap είναι μία τεχνική αναδειγματοληψίας η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για το υπολογισμό διαφόρων μέτρων ακρίβειας. Ο λόγος που καθιστά την bootstrap ιδιαίτερα δημοφιλή σήμερα στους στατιστικούς αναλυτές είναι ότι σε πολύπλοκα στατιστικά προβλήματα η παραδοσιακή προσέγγιση αδυνατεί να εφαρμοστεί και να τα αντιμετωπίσει. Γενικότερα χρησιμοποιείται όταν είναι δύσκολη η παραμετρική μοντελοποίηση αλλά και η θεωρητική αντιμετώπιση. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της μεροληψίας. Η βασική ιδέα της μεθόδου αυτής είναι ότι κάνει μέσω υπολογιστή ότι θα έκανε ένας πειραματιστής στην πράξη, εάν αυτό ήταν δυνατό, δηλαδή θα επαναλάμβανε αρκετές φορές το πείραμα και οι παρατηρήσεις θα εκχωρούνταν ξανά τυχαία και στη συνέχεια οι εκτιμήσεις θα επαναυπολογίζονταν. Οι εκχωρήσεις και οι υπολογισμοί αυτοί γίνονται χιλιάδες φορές και αντιμετωπίζονται ως διαρκώς επαναλαμβανόμενα πειράματα. Πιο συγκεκριμένα η μέθοδος bootstrap βασίζεται στη δημιουργία  $N$  νέων δειγμάτων με το ίδιο μέγεθος με το αρχικό δείγμα. Τα δείγματα αυτά δημιουργούνται με δειγματοληψία με επανάθεση από το αρχικό δείγμα. Η εκτιμήτρια της παραμέτρου που μας ενδιαφέρει υπολογίζεται για το κάθε ένα από τα  $N$  δείγματα bootstrap και παράγουν την κατανομή bootstrap της εκτιμήτριας. Στην περίπτωση μας η εκτίμηση των συντελεστών παλινδρόμησης πραγματοποιούνται με την μέθοδο bootstrap με την δημιουργία 1000 νέων δειγμάτων ( $N=1000$ ) για κάθε καμπύλη μέτρησης [14].

#### 5.4.5 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αρχικά παρουσιάζεται ενδεικτικά το διάγραμμα συχνοτήτων των αποκλίσεων  $\Delta h_c$  των καμπύλων νανοσκληρομέτρησης από τον νόμο του Bernhardt για το σημείο 0, όπως αυτές υπολογίστηκαν από την σχέση 5.19. Όπως μπορούμε να δούμε οι αποκλίσεις ακολουθούν μια σχεδόν κανονική κατανομή με μέση τιμή 0.13nm και τυπική απόκλιση 0.156nm. Παρόμοια κατανομή των  $\Delta h_c$  παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα σημεία της ζώνης ανάδευσης (από -5nm έως 5nm).



Διάγραμμα 5-17: Διάγραμμα συχνοτήτων των αποκλίσεων  $\Delta h_c$  των καμπύλων νανοσκληρομέτρησης από τον νόμο του Bernhardt για το σημείο 0

Οι τιμές της σκληρότητας,  $H_0$ , και του παράγοντα  $\beta$  (ISE) που υπολογίστηκαν με τα μοντέλα Α, Β, Γ και Δ συνοψίζονται στους πίνακες 5.6-5.11. Στους πίνακες αυτούς παρουσιάζονται παράλληλα το τυπικό σφάλμα (Std. Error), το διάστημα εμπιστοσύνης 95% (95% Confidence Interval) καθώς και το “95% Trimmed Range” των πιο πάνω παραμέτρων. Επίσης στον πίνακα 5.12 παρουσιάζονται και οι τιμές της σκληρότητας όπως αυτές υπολογίστηκαν από την μέθοδο Oliver-Pharr (νανοσκληρότητες) και την μέθοδο Vickers (μικροσκληρότητες).

Πίνακας 5.6: Υπολογισμός σκληρότητας,  $H_0$ , με την Μέθοδο Α

Distance from the center	Method A						
	mm	$H_0$ (Gpa)	Std Error	95% Confidence Interval		95% Trimmed Range	
				Lower Bound	Upper Bound	Lower Bound	Upper Bound
-5	1,013	0,003	1,005	1,021	1,004	1,02	
-4	0,978	0,005	0,968	0,987	0,966	0,987	
-3	0,967	0,005	0,961	0,974	0,961	0,972	
-2	0,963	0,005	0,953	0,974	0,95	0,979	
-1	1,098	0,002	1,091	1,102	1,091	1,102	
0	1,004	0,006	0,992	1,016	0,992	1,016	
1	0,929	0,004	0,92	0,937	0,919	0,937	
2	1,016	0,004	1,008	1,024	1,008	1,023	
3	0,888	0,003	0,881	0,895	0,881	0,894	
4	1,014	0,005	1,003	1,026	1,001	1,025	
5	1,111	0,005	1,098	1,124	1,092	1,127	

Πίνακας 5.7: Υπολογισμός παράγοντα  $\beta$  (ISE) με την Μέθοδο Α

Distance from the center	Method A						
	mm	$\beta$	Std Error	95% Confidence Interval		95% Trimmed Range	
				Lower Bound	Upper Bound	Lower Bound	Upper Bound
-5	208,224	0,754	206,47	209,978	206,6	210,319	
-4	213,854	1,067	211,667	216,041	211,207	216,01	
-3	216,335	1,036	214,756	217,915	215,073	218,046	
-2	206,026	1,208	203,638	208,414	202,217	208,466	
-1	224,73	0,627	223,499	225,96	223,494	225,985	
0	229,098	1,394	229,098	1,392	226,323	232,098	
1	240,501	0,988	238,617	242,385	238,467	242,097	
2	223,409	1,111	221,574	225,244	222,139	225,512	
3	197,776	0,801	196,191	199,36	196,321	199,341	
4	228,484	1,141	226,053	230,916	226,226	231,319	
5	217,197	1,282	214,225	220,169	213,79	221,656	

Πίνακας 5.8: Υπολογισμός σκληρότητας,  $H_0$ , με την Μέθοδο Β

Distance from the center (mm)	Method B			
	$H_0$ (Gpa)	Std Error	$\beta$	Std D.
-5	1,020	0,152	207,58	23,247
-4	0,990	0,122	212,27	17,786
-3	0,973	0,131	215,65	30,773
-2	0,974	0,088	204,2	34,892
-1	1,100	0,135	224,62	24,582
0	1,020	0,137	226,08	20,803
1	0,974	0,097	232,92	40,921
2	1,050	0,112	211,33	20,584
3	0,890	0,133	197,63	31,153
4	1,030	0,143	226,58	24,561
5	1,120	0,124	215,71	31,734

Πίνακας 5.9: Υπολογισμός σκληρότητας,  $H_0$ , με την Μέθοδο Γ

Distance from the center	Method C						
	mm	$H_0$ (Gpa)	Std Error	95% Confidence Interval		95% Trimmed Range	
				Lower Bound	Upper Bound	Lower Bound	Upper Bound
-5	1,72	0,006	1,717	1,724	1,718	1,724	
-4	1,702	0,007	1,696	1,708	1,699	1,706	
-3	1,703	0,006	1,699	1,707	1,699	1,707	
-2	1,66	0,008	1,656	1,664	1,657	1663	
-1	1,73	0,008	1,727	1,734	1,728	1,733	
0	1,782	0,007	1,776	1,788	1,777	1,786	
1	1,771	0,009	1,766	1,776	1,768	1,775	
2	1,767	0,007	1,761	1,772	1,761	1,771	
3	1,553	0,008	1,55	1,556	1,55	1,554	
4	1,788	0,009	1,784	1,793	1,785	1,791	
5	1,85	0,008	1,847	1,852	1,847	1,851	

Πίνακας 5.10: Υπολογισμός σκληρότητας,  $H_0$ , με την Μέθοδο Δ

Distance from the center	Method D						
	mm	$H_0$ (Gpa)	Std Error	95% Confidence Interval		95% Trimmed Range	
				Lower Bound	Upper Bound	Lower Bound	Upper Bound
-5	1,012	0,009	1,005	1,019	1,005	1,019	
-4	0,977	0,007	0,968	0,986	0,968	0,986	
-3	0,966	0,003	0,96	0,973	0,96	0,971	
-2	0,962	0,005	0,952	0,973	0,949	0,978	
-1	1,1	0,002	0,919	0,936	0,919	0,937	
0	1,004	0,006	0,99	1,017	0,992	1,015	
1	0,928	0,004	0,919	0,936	0,919	0,937	
2	1,02	0,004	1,012	1,028	1,011	1,026	
3	0,887	0,004	0,88	0,895	0,88	0,893	
4	1,013	0,005	1,002	1,024	0,99	1,023	
5	1,11	0,006	1,097	1,123	1,091	1,126	

Πίνακας 5.11: Υπολογισμός παράγοντα  $\beta$  (ISE) με την Μέθοδο Δ

Distance from the center	Method D						
	mm	$\beta$	Std Error	95% Confidence Interval		95% Trimmed Range	
				Lower Bound	Upper Bound	Lower Bound	Upper Bound
-5	209,087	0,782	207,604	210,569	207,522	210,587	
-4	214,74	1,067	212,646	216,834	212,653	216,839	
-3	217,109	0,776	215,523	218,696	215,839	218,829	
-2	206,84	1,171	204,445	209,236	203,014	209,284	
-1	224,803	0,68	239,296	243,03	239,133	242,756	
0	229,668	1,394	226,666	232,671	226,895	232,663	
1	241,163	0,913	239,296	243,03	239,133	242,756	
2	223,156	0,88	221,357	224,955	221,936	225,254	
3	196,617	0,774	197,033	200,201	197,155	200,186	
4	230,153	1,19	227,72	262,586	227,908	232,974	
5	218,35	1,453	215,378	221,321	214,957	222,805	

Πίνακας 5.12: Υπολογισμός σκληρότητας,  $H_0$ , με τις Μεθόδους Oliver-Pharr και Vickers

Distance from the center (mm)	Nanoindentation (Oliver-Pharr)	Microindentation (Vickers)
	$H_0$ (Gpa)	$H_0$ (Gpa)
-5	1,110	0,687
-4	1,130	0,687
-3	1,020	0,696
-2	1,090	0,687
-1	1,210	0,687
0	1,210	0,785
1	1,140	0,814
2	1,190	0,765
3	1,095	0,853
4	1,240	0,804
5	1,141	0,785

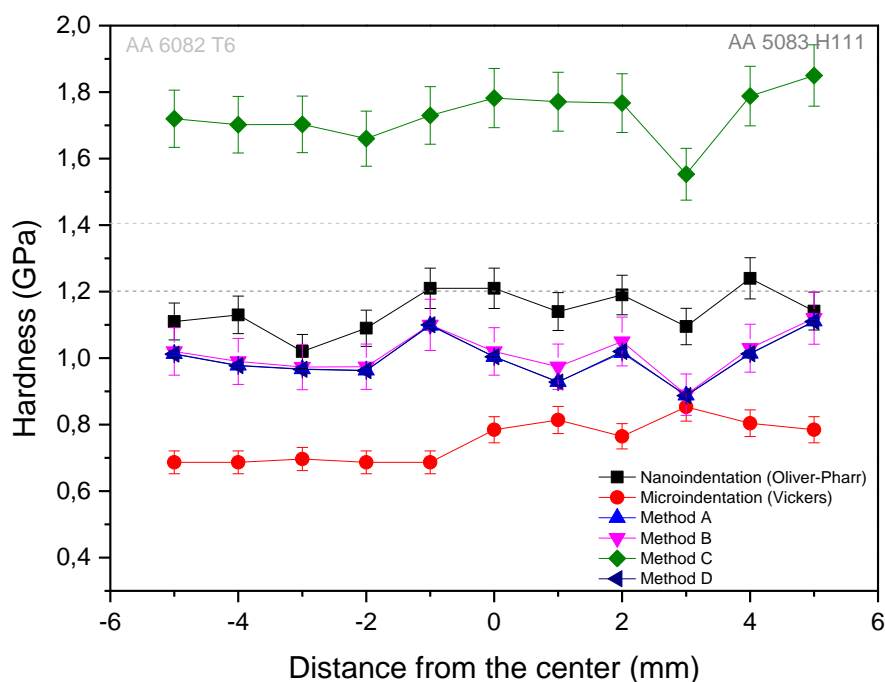
Για μία καλύτερη εικόνα των αποτελεσμάτων στους πίνακες 5.13 και 5.12 συνοψίζονται οι τιμές του παράγοντα  $\beta$  (ISE) και της σκληρότητας,  $H_0$ , ενώ μία καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων όσο αφορά τις τιμές της σκληρότητας μπορεί να γίνει παρατηρώντας το διάγραμμα 5-18, όπου εμφανίζεται η διακύμανση της σκληρότητας και για τις 6 μεθόδους.

Πίνακας 5.13: Τιμές παράγοντα  $\beta$  (ISE)

Distance from the center (mm)	Method A		Method B		Method D	
	$\beta$	Std Error	$\beta$	Std Error	$\beta$	Std Error
-5	208,224	0,754	207,58	23,247	209,087	0,782
-4	213,854	1,067	212,27	17,786	214,74	1,067
-3	216,335	1,036	215,65	30,773	217,109	0,776
-2	206,026	1,208	204,2	34,892	206,84	1,171
-1	224,73	0,627	224,62	24,582	224,803	0,68
0	229,098	1,394	226,08	20,803	229,668	1,394
1	240,501	0,988	232,92	40,921	241,163	0,913
2	223,409	1,111	211,33	20,584	223,156	0,88
3	197,776	0,801	197,63	31,153	196,617	0,774
4	228,484	1,141	226,58	24,561	230,153	1,19
5	217,197	1,282	215,71	31,734	218,35	1,453

Πίνακας 5.14: Τιμές σκληρότητας,  $H_0$ ,

Distance from the center (mm)	Nanoindentation (Oliver-Pharr)	Microindentation (Vickers)	Method A		Method B		Method C		Method D	
	$H_0$ (Gpa)	$H_0$ (Gpa)	$H_0$ (Gpa)	Std Error	$H_0$ (Gpa)	Std Error	$H_0$ (Gpa)	Std Error	$H_0$ (Gpa)	Std Error
-5	1,110	0,687	1,013	0,003	1,020	0,152	1,72	0,006	1,012	0,009
-4	1,130	0,687	0,978	0,005	0,990	0,122	1,702	0,007	0,977	0,007
-3	1,020	0,696	0,967	0,005	0,973	0,131	1,703	0,006	0,966	0,003
-2	1,090	0,687	0,963	0,005	0,974	0,088	1,66	0,008	0,962	0,005
-1	1,210	0,687	1,098	0,002	1,100	0,135	1,73	0,008	1,1	0,002
0	1,210	0,785	1,004	0,006	1,020	0,137	1,782	0,007	1,004	0,006
1	1,140	0,814	0,929	0,004	0,974	0,097	1,771	0,009	0,928	0,004
2	1,190	0,765	1,016	0,004	1,050	0,112	1,767	0,007	1,02	0,004
3	1,095	0,853	0,888	0,003	0,890	0,133	1,553	0,008	0,887	0,004
4	1,240	0,804	1,014	0,005	1,030	0,143	1,788	0,009	1,013	0,005
5	1,141	0,785	1,111	0,005	1,120	0,124	1,85	0,008	1,11	0,006

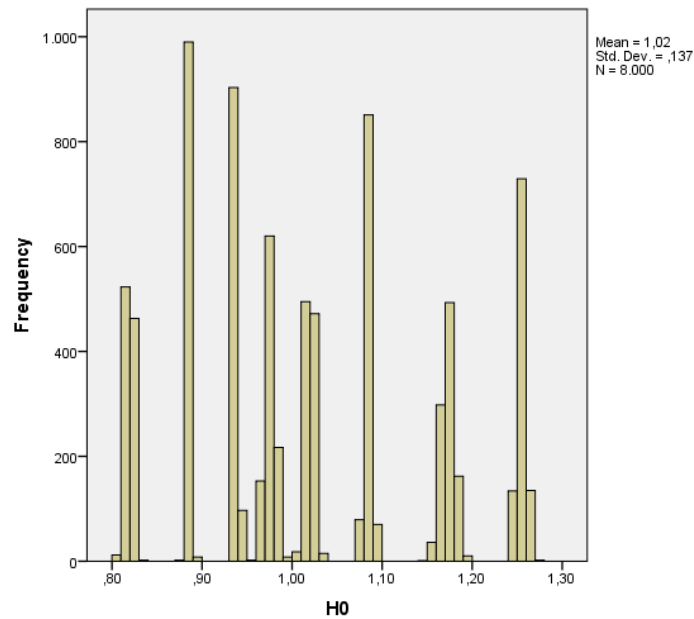


Διάγραμμα 5-18: Κατανομή της σκληρότητας της διαμήκουσ διατομής των συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs η οποία προέκυψε από τρεις διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας των δεδομένων (α) Oliver & Pharr (Νανοσκληρότητες), (β) Vickers (Μικροσκληρότητες) (γ) Μοντέλο Α, (δ) Μοντέλο Β, (ε) Μοντέλο Γ και (στ) Μοντέλο Δ.

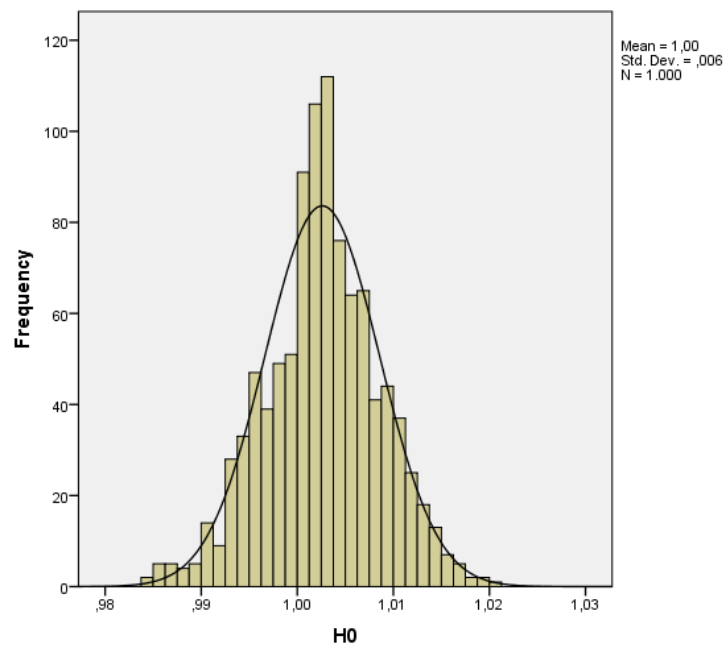
Οι τιμές της σκληρότητας στην περίπτωση της μεμονωμένης (μοντέλο Β) και της ταυτόχρονης (μοντέλο Α) επεξεργασίας των καμπυλών με χρήση του νόμου του Bernhardt αν και διαφέρουν μεταξύ τους είναι αρκετά παρόμοιες. Η ταυτόχρονη όμως επεξεργασία των καμπυλών εμφανίζει αρκετά χαμηλότερες τιμές τυπικής απόκλισης τόσο τις σκληρότητας όσο και του παράγοντα β πράγμα που υποδηλώνει την υψηλότερη αξιοπιστία της μεθόδου αυτής. Ειδικά όσο αφορά τον υπολογισμό του ISE (παράγοντας β) κατά την μεμονωμένη επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές τυπικής απόκλισης κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει στον εσφαλμένο υπολογισμό του φαινομένου αυτού.

Η καλύτερη αξιοπιστία του μοντέλου Α επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα συχνότητας της σκληρότητας για την μεμονωμένη και την ταυτόχρονη επεξεργασία των αποτελεσμάτων στο σημείο 0 (Διαγράμματα 5-19 και 5-20). Στην περίπτωση της ταυτόχρονης επεξεργασίας οι τιμές της σκληρότητας ακολουθούν μία σχεδόν κανονική κατανομή με το 95% διάστημα εμπιστοσύνης τους να περιορίζεται σε ένα μικρό εύρος τιμών, από 0.992-1.016 GPa, εν αντιθέσει με την περίπτωση της μεμονωμένης επεξεργασίας όπου οι τιμές της σκληρότητας κυμαίνονται σε ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών, 0.8-1.29 GPa. Η μικρή τιμή της τυπικής απόκλισης στην περίπτωση της ταυτόχρονης επεξεργασίας (0.006 GPa) υποδεικνύει ότι η μέθοδος αυτή επιτρέπει την μείωση των σφαλμάτων και παρέχει μία πιο αξιόπιστη εκτίμηση των παραμέτρων μας.





Διάγραμμα 5-19: Διαγράμματα συχνότητων της σκληρότητας για την μεμονωμένη επεξεργασία των αποτελεσμάτων στο σημείο 0 (ΜΕΘΟΔΟΣ Β)

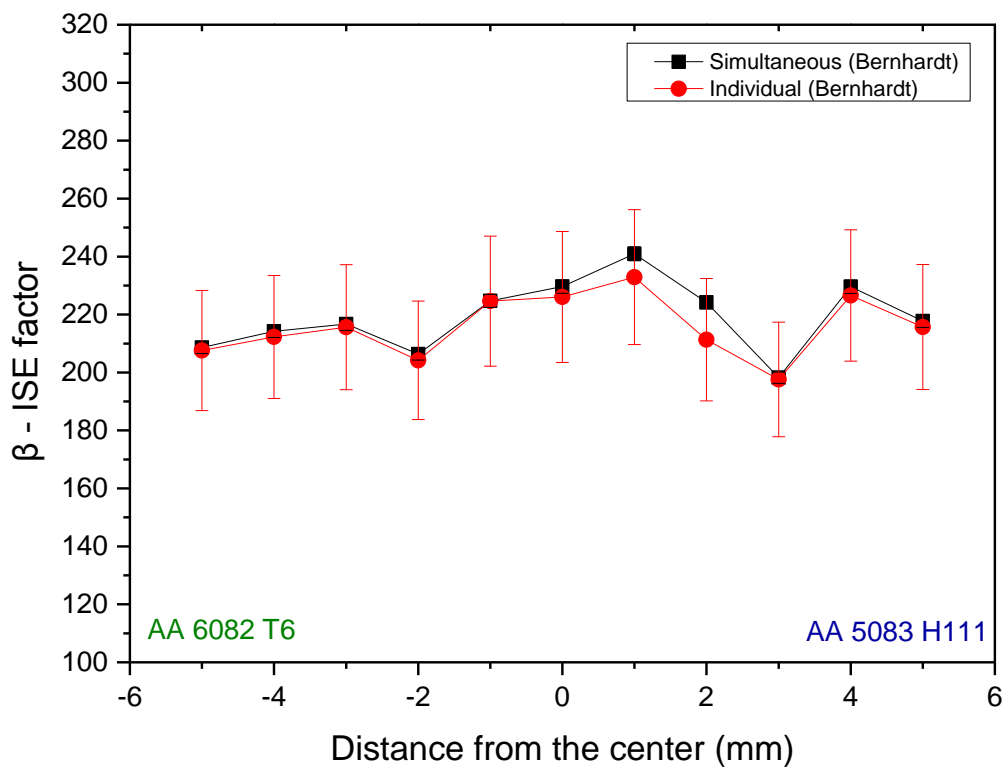


Διάγραμμα 5-20: Διαγράμματα συχνότητων της σκληρότητας για την ταυτόχρονη επεξεργασία των αποτελεσμάτων στο σημείο 0 (ΜΕΘΟΔΟΣ Α)

Οι τιμές της σκληρότητας που υπολογίστηκαν με το μοντέλο Γ, το οποίο αγνοεί το ISE, ήταν σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τις τιμές που έδωσαν τα υπόλοιπα μοντέλα. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση επεξεργασίας των αποτελεσμάτων με την μέθοδο Oliver & Pharr η οποία επίσης αγνοεί το ISE. Αγνοώντας άρα το Indentation Size Effect οδηγούμαστε σε υπερεκτίμηση των τιμών της σκληρότητας.

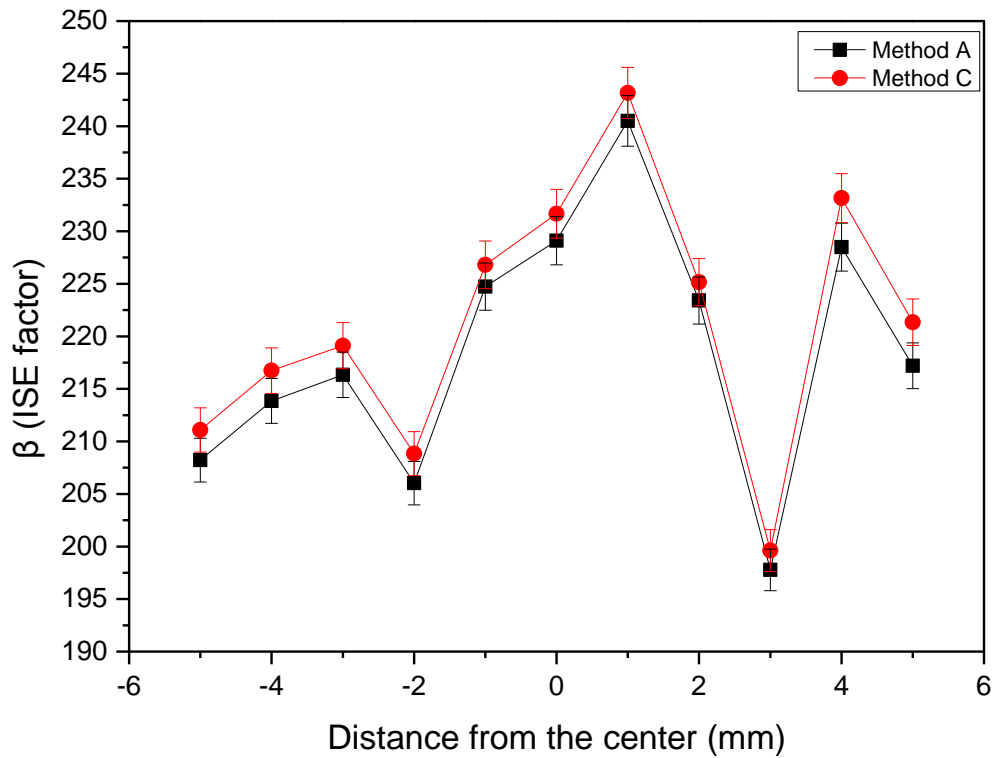
Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές της σκληρότητας που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Vickers είναι πιο κοντά με τις τιμές της σκληρότητας που υπολογίστηκαν με τα μοντέλα A και B, παρά με τις τιμές που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Oliver & Pharr. Να θυμίσουμε ότι στην περίπτωση των μοντέλων A και B και της μεθόδου Oliver & Pharr χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δεδομένα φορτίου-μετατόπισης τα οποία πάρθηκαν μετά από μετρήσεις νανοδιείσδυσης, ενώ στην περίπτωση της μεθόδου Vickers τα δεδομένα πάρθηκαν με μεθόδους μικροσκληρομέτρησης. Θα μπορούσαμε άρα να πούμε ότι κατά ένα τρόπο με την χρήση του νόμου του Bernhardt (μοντέλα A και B) μπορούμε να προσεγγίσουμε τις τιμές της μικροσκληρότητας χρησιμοποιώντας δεδομένα νανοκλίμακας. Με περαιτέρω έρευνα και βελτίωση του μοντέλου αυτού πιθανότατα θα μπορούσε να εξαχθεί μια ακριβέστερη σχέση μεταξύ της μικρο- και νανοσκληρότητας.

Στο διάγραμμα 5-20 παρουσιάζεται η διακύμανση του παράγοντα  $\beta$  (ISE) κατά μήκος του πυρήνα ανάδευσης του δοκιμίου μας όπως αυτός υπολογίστηκε από με τις μεθόδους A και B.



Διάγραμμα 5-21: Κατανομή του ISE της διαμήκου διατομής των συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs η οποία προέκυψε από (α) Μοντέλο A και (β) Μοντέλο B

Τέλος στο διάγραμμα 5-21 γίνεται σύγκριση των τιμών του παράγοντα  $\beta$  (ISE) που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους Α και Δ. Οι υψηλότερες τιμές του παράγοντα  $\beta$  που παρατηρούνται στην περίπτωση του μεθόδου Δ, παρά το γεγονός ότι και με τις δύο μεθόδους υπολογίστηκαν ίδιες τιμές σκληρότητας, επιβεβαιώνουν την θεωρία μας ότι ο λανθασμένος εντοπισμός της πρώτης επαφής του εντυπωτή με το δείγμα συμβάλει στην εμφάνιση του ISE. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των πειραμάτων μας ο λάθος εντοπισμός του zero point συμβάλει στην εμφάνιση του ISE σε ποσοστό περίπου 2%.



Διάγραμμα 5-22: Κατανομή του ISE της διαμήκου διατομής των συγκολλημένων κραμάτων 6082-T6 και 5083-H111 με προσθήκη CNTs η οποία προέκυψε από (α) Μοντέλο Α και (β) Μοντέλο Δ

## 5.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Elias P. Koumoulos, Costas A. Charitidis, Nikolaos M. Daniolos, Dimitrios I. Pantelis. 2013. “Determination of onset of plasticity (yielding) and comparison of local mechanical properties of friction stir welded aluminum alloys using the micro- and nano-indentation techniques. *International Journal of Structural Integrity* Vol.4, 143-158.
2. C.A. Charitidis, D.A. Dragatogiannis, E.P. Koumoulos, I.A. Kartsonakis. 2012. “Residual stress and deformation mechanism of friction stir welded aluminum alloys by nanoindentation”. *Material Science and Engineering A* 540, 226-234.
3. Costas A. Charitidis, Dimitrios A. Dragatogiannis. 2010. Finite element analysis, stress-strain distribution and size effect rise during nanoindentation of welded aluminum alloy. 2010. *International Journal of Structural Integrity*. vol4, 78-90.
4. Yang Xia, Maxence Bigerelle, Julie Marteau. 2014. “Effect of Surface Roughness in the Determination of the Mechanical”, *SCANNING* VOL. 36, 134–149
5. J. Marteau, P.-E. Mazeran, S. Bouvier and M. Bigerelle “Zero-Point Correction Method for Nanoindentation Tests to Accurately Quantify Hardness and Indentation Size Effect”, *strain, An International Journal for Experimental Mechanics*.
6. K. Zeng and C. Chiu. 2001. “An analysis of load-penetration curves from instrumented indentation”, *Acta mater* Vol. 49 3539–3551
7. M. Bigerelle, P.E. Mazeran, M. Rachik. 2007. “The first indenter-sample contact and the indentation size effect in nano-hardness measurement” *Materials Science and Engineering C* 27 1448–1451
8. J. Marteau, M.Bigerelle, Y.Xia, P.-E.Mazeran, S.Bouvier. 2013. “Quantification of first contact detection errors on hardness and indentation size effect measurements” *Tribology International* 59 154–162
9. Bernhardt E.O., On microhardness of solids at the limit of Kick’s similarity law. *Zeitschrift Fur Metallkunde* 1941;7:1564-83
10. Oliver WC, Pharr GM. 1992. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 7:1564–1583.
11. Oliver WC, Pharr GM. 2010. Nanoindentation in materials research: past, present, and future. *MRS Bull* 35:897–907.
12. Costas A. Charitidis, Dimitrios A. Dragatogiannis, Elias P. Koumoulos, (2013). “A study on time dependent properties of aluminum alloy by nanoindentation technique”. *International Journal of Structural Integrity*, Vol. 4 Iss: 1, pp.33-54.
13. Ngo Thi Thanh Tam, Nguyen Xuan Nghia. 2007. Analyzing the Purity of Carbon Nanotubes by Using Different Methods. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 52 No 5, pp. 1382-1385.
14. Κωνσταντίνος Φωκιανός & Χαράλαμπος Χαραλάμπους, «Εισαγωγή στην R” 2<sup>η</sup> Έκδοση Ιανουάριος 2010 Τμήμα Μαθηματικών & Στατιστικής Πανεπιστήμιο Κύπρου.
15. E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, N.M. Daniolos, D.I. Pantelis. 2011. “Nanomechanical properties of friction stir welded AA6082-T6 aluminum alloy”. *Material Science and Engineering B* 176. 1585-1589.

## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η επίδραση των τροποποιημένων (fCNTs) και μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) στις μηχανικές ιδιότητες της ζώνης συγκόλλησης των κραμάτων αλουμινίου AA5083-H111 και AA6082-T6. Η συγκόλληση των δύο κραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Συγκόλλησης δια Τριβής με Ανάδευση (FSW – Friction Stir Welding) και η εξαγωγή των μηχανικών τους ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με πειράματα μικροσκληρομέτρησης και νανοσκληρομέτρησης.

Στο πρώτο στάδιο της μεταπτυχιακής εργασίας διερευνήθηκε η επίδραση των περασμάτων και της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου FSW στην ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα στην ζώνης συγκόλλησης. Μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης επιλέχθηκαν τα βέλτιστα δοκίμια και ακολούθησε μελέτη της μικροδομής τους με οπτική μικροσκοπία καθώς και μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων όπως είναι το μέτρο ελαστικότητας, E, και η σκληρότητα, H. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτό το στάδιο της παρούσας μελέτης συνοψίζονται πιο κάτω:

- Η διερεύνηση των συνθηκών συγκόλλησης με τριβή υπό ανάδευση των κραμάτων αλουμινίου 5083-H111 και 6082-T6 έδειξε ότι η βέλτιστη συγκόλληση προέκυψε με 3 περάσματα FSW στην ίδια κατεύθυνση και ταχύτητα περιστροφής του εργαλείου 1180 rpm.
- **Η αύξηση του αριθμού των περασμάτων FSW και της ταχύτητας περιστροφής του εργαλείου προκάλεσε σημαντική μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων καθώς και καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην ζώνη ανάδευσης.**
- **Η προσθήκη τόσο των CNTs όσο και των fCNTs στην ζώνη ανάδευσης οδήγησε σε σημαντική μείωση του μεγέθους των κόκκων της ζώνης συγκόλλησης σε σχέση με τη μη προσθήκη.** Η μείωση αυτή αποδίδεται στον περιορισμό της ανάπτυξης των δυναμικά ανακρυσταλλωμένων κόκκων λόγω της παρουσίας των CNTs (pinning effect). Τα μικρότερα μεγέθη κόκκων παρατηρήθηκαν στο ενισχυμένο με CNTs δοκίμιο.
- Οι τιμές μικροσκληρότητας και νανοσκληρότητας που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο με τους CNTs ήταν ελαφρώς υψηλότερες σε σχέση με τις τιμές του ενισχυμένου με fCNTs δοκιμίου. Τόσο παρουσία CNTs όσο και fCNTs οι τιμές της σκληρότητας κυμαίνονταν σε ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα από τις τιμές των μητρικών υλικών. Ήταν όμως υψηλότερες σε σχέση με το δοκίμιο που υποβλήθηκε σε FSW απουσία ενισχυτικών σωματιδίων.
- Οι χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας παρουσιάστηκαν στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και κυρίως από την πλευρά του κράματος AA6082-T6 εξαιτίας της διαλυτοποίησης των κατακρημνισμάτων του, ενώ οι υψηλότερες στην ζώνη ανάδευσης η οποία και διαθέτει τα μικρότερα μεγέθη κόκκων.

- Η χρησιμοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα στα κράματα αλουμινίου επέφερε αύξηση στις τιμές της πλαστικότητας και του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με τα μητρικά υλικά, με τις υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται παρουσία fCNTs.

Στο τελικό κομμάτι της παρούσας μελέτης παρουσιάστηκε ένα μοντέλο (μοντέλο Α) για τον υπολογισμό της σκληρότητας λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του ISE. Το μοντέλο αυτό βασίζεται στον νόμο του Bernhardt (Bernhardt, '41) ο οποίος λαμβάνει υπόψη το ISE κατά την περιγραφή των καμπύλων φορτίου-μετατόπισης που λαμβάνονται με την μέθοδο της νανοδιείσδυσης. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του μοντέλου αυτού είναι η ταυτόχρονη στατιστική επεξεργασία για ένα μεγάλο σύνολο καμπυλών νανοσκληρομέτρησης, των οποίων οι θέσεις καθορίζονται από ένα συγκεκριμένο ορισμό του σφάλματος του «πρώτου σημείου επαφής» ( $\Delta h_{ci}$ ), που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ των μεμονωμένων πειραματικών καμπυλών  $i$  και της προσομοιωμένης καμπύλης με την χρήση του νόμου του Bernhardt.

Τα αποτελέσματα του μοντέλου μας στο τέλος συγκρίνονται με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή τριών ενδιάμεσων μοντέλων που αναπτύχθηκαν με σκοπό την εκτίμηση της αξιοπιστίας τους μοντέλου μας. Παράλληλα έγινε σύγκριση και με τα αποτελέσματα μας που προέκυψαν με την μέθοδο Oliver & Pharr και την μέθοδο Vickers. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου αυτού παρουσιάζονται πιο κάτω:

- Η τυπική απόκλιση της εκτιμώμενης σκληρότητας στην περίπτωση της ταυτόχρονης επεξεργασίας των δεδομένων με τον νόμο του Bernhardt ήταν αρκετά μικρή υποδεικνύοντας την αξιοπιστία του προτεινόμενου μοντέλου (μοντέλο Α).
- Η κατασκευή του μοντέλου μας επέτρεψε να αντιληφθούμε ότι ο προσδιορισμός του ISE δεν μπορεί να γίνει με την χρήση μόνο μίας καμπύλης νανοσκληρομέτρησης, καθώς στην περίπτωση αυτή το σφάλμα στον υπολογισμό της σκληρότητας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά. Για την αποφυγή της παρερμηνείας αυτής, οι καμπύλες θα πρέπει να επεξεργάζονται ταυτόχρονα (simultaneously) παρά να υπολογίζεται η μέση τιμή των αποτελεσμάτων από την μεμονωμένη επεξεργασία των καμπυλών.
- Με την χρησιμοποίηση της μεθόδου bootstrap για την επεξεργασία των δεδομένων επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της μεροληψίας, ενώ παράλληλα είναι δυνατή η εκτίμηση της αξιοπιστίας του μοντέλου μας.
- Οι τιμές της σκληρότητας που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Oliver & Pharr καθώς και με τον νόμο του Kick (μοντέλο Γ), στα οποία δεν λαμβάνεται υπόψη το ISE, ήταν σημαντικά υψηλότερες από τις τιμές που έδωσε το μοντέλο μας. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι αγνοώντας το Indentation Size Effect οδηγούμαστε σε υπερεκτίμηση της σκληρότητας του υλικού.

- **Συσχέτιση μικρο- και νάνο-κλίμακας.** Με χρήση του μοντέλου που παρουσιάστηκε μπορούν προσεγγιστικά να υπολογιστούν οι τιμές της μικροσκληρότητας χρησιμοποιώντας δεδομένα νανοκλίμακας.
- **Ο λανθασμένος προσδιορισμός της πρώτης επαφής του εντυπωτή με το δείγμα συμβάλει στην εμφάνιση του ISE σε ποσοστό 2%.**

## 7 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Από την στιγμή που κατά την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας δεν ήταν δυνατόν να εξεταστούν όλες οι επιστημονικές πτυχές του θέματος, προτείνονται πιο κάτω ορισμένα θέματα, που θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναυσμα για περαιτέρω έρευνα.

- Βελτιστοποίηση της μεθόδου FSW και εξαγωγή συμπερασμάτων με χρήση διαφόρων στατιστικών μοντέλων όπως είναι η μέθοδος Taguchi, Design of Experiments (DOE) και Response Surface Methodology.
- Τροποποίηση και καθαρισμός νανοσωλήνων άνθρακα στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις της σχολής για μελέτη της επίδρασης τους στις μηχανικές ιδιότητες των συγκολλημένων κραμάτων αλουμινίου με FSW. Η τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί μετά από επεξεργασία τους με νιτρικό ή θειικό οξύ ή και με συνδυασμό των πιο πάνω ενώ η ταυτόχρονη επεξεργασία τους με υπερήχους πιθανότατα θα ευνοήσει την καλή διασπορά τους.
- Μελέτη αρκετών παραλλαγών του μοντέλου μας για επιβεβαίωση της αξιοπιστίας του. Για παράδειγμα διαφορετικός τρόπος υπολογισμού του πρώτου σημείου επαφής του εντυπωτή με το δείγμα (πχ. πρώτο σημείο επαφής όταν  $P=0$  και όχι μέσο των αποκλίσεων  $\Delta h_c$ ).
- Μελέτη διαφορετικών παραγόντων που ευθύνονται για την εμφάνιση του ISE όπως είναι η επιφανειακή τραχύτητα των δοκιμίων και η εμφάνιση επιφανειακών στρωμάτων οξειδίου.