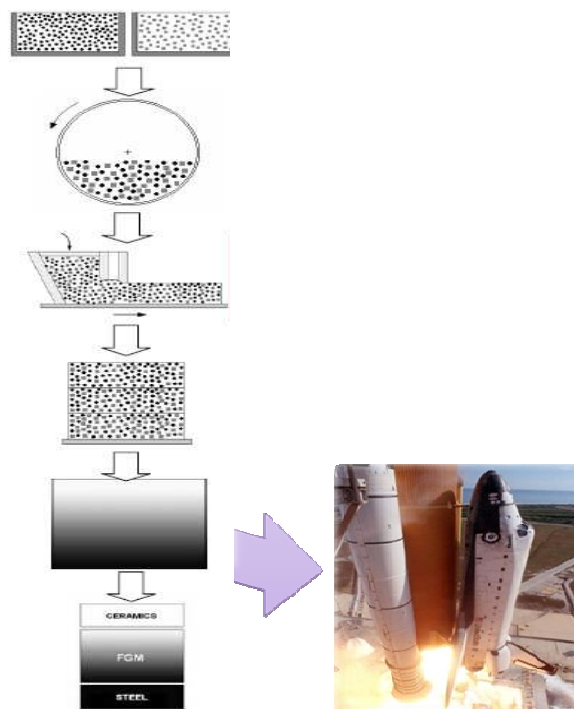




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ : ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (Εργαστηριακή Μονάδα Κεραμικών)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Παρασκευή σύνθετων κεραμικών με
βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες μέσω της
ανάμειξης νανακόνεων με συμβατικές κόνεις*



ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ι. ΜΑΜΑΛΗΣ
Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ

Επίβλεψη: Α. Τσετσέκου
Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2011

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: « *Παρασκευή σύνθετων κεραμικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες μέσω της ανάμειξης νανακόνεων με συμβατικές κόνεις* », πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ευκαιρία της ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω αυτούς με τους οποίους συνεργάστηκα και συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτέρως την Επίκουρο Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Αθηνά Τσετσέκου, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για τη συνεχή καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά της, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, με γόνιμες συμβουλές δείχνοντας παράλληλα εμπιστοσύνη στις δυνάμεις και στις ιδέες μου. Μέσα από τις συζητήσεις μας κατάφερε να διεγείρει ακόμα περισσότερο το ενδιαφέρον μου για την επιστήμη της Νανοτεχνολογίας. Οι γνώσεις και οι εμπειρίες που αποκόμισα από αυτή τη συνεργασία είναι πολλές και πολύτιμες. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Αγγελική Παπαβασιλείου, η οποία υποστήριξε αυτήν την προσπάθεια με δημιουργικές παρεμβάσεις, διαθέτοντας χρόνο και ενέργεια. Η συμβολή της ήταν καθοριστική στην εξέλιξη και περάτωση της διπλωματικής εργασίας επεμβαίνοντας καταλυτικά σε όποια και όσα προβλήματα παρουσιάστηκαν, επιδεικνύοντας εξαιρετική υπομονή και εμπιστοσύνη σε όλες μου τις προσπάθειες. Ακόμα, οι γόνιμες συζητήσεις πάνω σε θέματα που άπτονται του επιστημονικού ενδιαφέροντός της (και όχι μόνο) ήταν κρίσιμες σε πολλές φάσεις της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστίες οφείλω και σε όλους τους συναδέλφους και φίλους που στελεχώνουν την Εργαστηριακή μονάδα Κεραμικών και συγκεκριμένα την υποψήφια διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Δέσποινα Μπρασινίκα και την υποψήφια διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών

Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Ελένη Ρούσση. Σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας δημιούργησαν ένα ευχάριστο κλίμα και ένα άνετο περιβάλλον, μέσα στο οποίο μπόρεσα να εργαστώ και να επεκτείνω τις γνώσεις μου. Οι παρατηρήσεις, οι υποδείξεις και οι συμβουλές τους ήταν καθοριστικές για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας και η συμπαράστασή τους αμέριστη.

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των σύνθετων νανοκόνεων Al_2O_3 -Cu που παράχθηκαν, έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος MATRANS (Micro and Nanocrystalline Functionally Graded Materials for Transport Applications), αρ. συμβ.228869, κωδ. 63/1757, NMP2008-2.5.1.

Τις ευχαριστίες μου επίσης εκφράζω στην Επίκουρο Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Αθηνά Τσετσέκου, στην Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Ηλιάννα Χαλικιά και στον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Ευάγγελο Χροστοφόρου, οι οποίοι αποτελούν τα μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη διαρκή στήριξη που μου παρείχε καθώς και τους ανθρώπους του στενού μου περιβάλλοντος οι οποίοι με την αγάπη τους μου έδωσαν δύναμη και κουράγιο σε όλες τις δύσκολες στιγμές.

Μάμαλης Δημήτριος.

Ιούλιος 2011

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση, μελέτη και παρασκευή σύνθετων νανοκόνεων με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες για εφαρμογή σε προηγμένα υλικά. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός σύνθετων νανοκόνεων μήτρας χαλκού (Cu) και αλούμινας (γ - Al_2O_3) με σκοπό την παρασκευή σύνθετου μεταλλοκεραμικού υλικού (Al_2O_3 -Cu) διαβαθμισμένης δομής.

Απώτερος στόχος ήταν η χρησιμοποίηση αυτής της σκόνης για την παρασκευή υλικών διαβαθμισμένης δομής (functionally graded materials-FGM), των οποίων τόσο η σύνθεση όσο και η δομή βαθμιαία μεταβάλλεται σε σχέση με τον όγκο με συνέπεια την αλλαγή των ιδιοτήτων τους, προκειμένου να εκτελέσουν μια συγκεκριμένη λειτουργία (ή λειτουργίες). Έτσι, οι ιδιότητες των υλικών αυτών εξαρτώνται από τη χωρική θέση στη δομή. Η συνηθέστερη μορφή FGM συντίθεται βαθμιαία από κεραμικό σε μέταλλο. Σημαντικές εφαρμογές των FGMs κεραμικού-μετάλλου εντοπίζονται στους τομείς της αυτοκίνησης και της αεροδιαστημικής. Τα FGM με σύσταση Al_2O_3 -Cu, χρησιμοποιούνται για εφαρμογή στην αεροδιαστημική, η οποία εντοπίζεται στα συστήματα προώθησης και αποβολής καυσαερίων (thrusters of rockets), όπου απαιτούνται αυξημένες αντοχές στις υψηλές θερμοκρασίες, σε θερμικά σοκ, σε φθορά, οξείδωση και διάβρωση. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός σύνθετων νανοκόνεων μήτρας χαλκού (Cu) και αλούμινας (γ - Al_2O_3). Η παραγωγή της νανοκόνεως αλούμινας γ - Al_2O_3 έγινε με την τεχνική sol-gel, ενώ η αρχική σκόνη χαλκού (Cu) που χρησιμοποιήθηκε είχε παρασκευασθεί ηλεκτρολυτικά. Η συντιθέμενη νανοκόνις αλούμινας γ - Al_2O_3 και η κόνις ηλεκτρολυτικού χαλκού χρησιμοποιήθηκαν σαν πρώτες ύλες προκειμένου να παραχθούν οι σύνθετες νανοκόνεις.

Η μικροδομή της νανοκόνεως γ -αλούμινας που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο εξετάστηκε με τη βοήθεια της τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και της Ποροσιμετρίας αζώτου (N_2), μέθοδος BET.

Μετά από την παραγωγή, τον χαρακτηρισμό και την επιλογή των κατάλληλων αρχικών κόνεων (ηλεκτρολυτικός χαλκός δενδριτικής δομής και γ-αλούμινα παρασκευασμένα με την μέθοδο sol-gel), εφαρμόστηκε, υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση με πλανητικό σφαιρόμυλο, προκειμένου να λάβουμε τις σύνθετες νανοκόνεις $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικούς χρόνους άλεσης (5, 10, 15, 30, 60 και 90 min), σε συμβατικές ταχύτητες περιστροφής (300 και 400 rpm) αλλά και υψηλές ταχύτητες περιστροφής (500 - 1100 rpm) και οι αλεσμένες κόνεις εξετάστηκαν εκ νέου μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Χρησιμοποιήθηκαν αλεστικά μέσα ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 και 1.5 mm και λόγοι βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1, 5/1 και 3/1.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the synthesis and study of mechanical properties of advanced materials. Specifically we have synthesized and characterized the composite nanopowders $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ that are going to be used for the fabrication of functionally graded composite materials $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$.

A functionally graded material is a material which both its composition and structure gradually change over volume therefore changing the properties of the material in order to perform a certain function(s). Thus, material properties depend on the spatial position in the structure. The most familiar FGM is compositionally graded from a refractory ceramic to a metal. It can incorporate incompatible functions such as the heat, wear, and oxidation resistance of ceramics with the high toughness, high strength, machinability, and bonding capability of metals without severe internal thermal stress. Important applications of ceramic-metal FGMs are located in the areas of automotive and aerospace. In this work composite nanopowders of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, to be as feedstock for the preparation of FGMs, were synthesized and characterized.

The preparation of alumina powders which will serve as reinforcing phase in the copper matrix was made by the soft chemistry method, sol – gel. The Sol – gel method was preferred for the synthesis of alumina nanopowder due to the fact that it is cost effective and productive. Evaluation of the acquired alumina nanopowders was fully characterized. For this purpose properties of alumina nanopowders were examined by means of X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and N₂ adsorption method measurements.

After producing, characterizing and selecting the appropriate starting powders (electrolytic dendritic copper and γ -alumina by sol – gel), high energy ball milling was applied in order to obtain the composite powders Al₂O₃-Cu (for thruster application). Experiments with different milling time (5, 10, 15, 30, 60 and 90 min) and rotation speeds (300 and 400 rpm), as well as experiments with high rotation speeds (500 – 1100 rpm) were performed and milled powders were once more examined via scanning electron microscopy. Further, used in ball milling grinding, zirconia (ZrO₂) ball of two different diameters 10mm and 1.5mm was employed as grinding media in the milling procedure, and the weight ratios of the composite powder to that of grinding media, that were investigated were 10 / 1, 5 / 1 and 3 / 1.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1 Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών στην Ευρώπη

Εισαγωγή

Η Τεχνολογία των Υλικών αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την ανάπτυξη των βιομηχανιών στην Ευρώπη καθώς επηρεάζει την ανταγωνιστικότητα όχι μόνο των βιομηχανιών τεχνολογίας υλικών αλλά πρακτικά των βιομηχανιών όλων των τομέων.

Σήμερα ο κλάδος της τεχνολογίας των υλικών, που περιλαμβάνει την εξόρυξη, την επεξεργασία, την κατασκευή και την διάθεση των υλικών, αποτελεί έναν από τους κύριους εργοδότες και αντιπροσωπεύει το 1/5 του προϋπολογισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Όσον αφορά στον κλάδο των προηγμένων υλικών αναμένεται ότι θα απαιτήσει νέο προφίλ απασχόλησης λόγω της έντονης διερευνητικής φύσης του καθώς και ότι θα προσφέρει εργασία σε υψηλά εκπαιδευμένο προσωπικό. Επιπλέον, θα αποτελέσει βάση για την ανάπτυξη νέων επιχειρήσεων στον τομέα αυτό, στοχεύοντας σε υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης και σημαντικές πιθανότητες απασχόλησης. Τέλος, θα προωθήσει την μετάβαση των Ευρωπαϊκών βιομηχανιών τεχνολογίας υλικών από βιομηχανίες resource-intensive σε knowledge-intensive. Γενικά, η ανάπτυξη της τεχνολογίας των υλικών θα λειτουργήσει ως καταλύτης σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους, δημιουργώντας καινοτομίες στις βιομηχανίες επεξεργασίας, κατασκευής μηχανών, ενέργειας, μεταφορών και αεροναυπηγικής.[1]

Μάλιστα, η τεχνολογία των υλικών θεωρείται εδώ και δεκαετίες ως μία από τις mega-τεχνολογίες, μαζί με εκείνες της πληροφορικής και της βιοτεχνολογίας, που προβλέπεται να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην ανάπτυξη της βιομηχανίας, της κοινωνίας και της ευημερίας των πολιτών. Συγκεκριμένα, εφαρμογές που αφορούν στους ημιαγωγούς, υπερκράματα υψηλών θερμοκρασιών για μηχανές αεροσκαφών, τουρμπίνες αερίων και αεροναυπηγικά υλικά, έχουν αναγνωριστεί ως παράγοντες κλειδιά μείζονος τεχνολογικής σημασίας.[1]

Μέχρι τώρα οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Ιαπωνία κυριαρχούν στην τεχνολογική ανάπτυξη νέων υλικών. Είναι συνεπώς ιδιαίτερης σημασίας για την Ευρώπη η παραμονή της στην πρώτη γραμμή της τεχνολογικής εξέλιξης, αφού αυτό θα έχει καθοριστική επίδραση όχι μόνο στις βιομηχανίες υλικών αλλά και σε όλες τις Ευρωπαϊκές βιομηχανίες που εξαρτώνται από αυτά.[1]

1.2 Σύγχρονες τάσεις και απαιτήσεις

Η γενική τάση που επικρατεί στους περισσότερους μηχανολογικούς κλάδους κυρίως σε αυτούς υψηλής τεχνολογίας αφορά στην αναβάθμιση των υλικών από άποψη απόδοσης, ποιότητας και λειτουργικότητας. Συνεπώς, αποκτά ιδιαίτερη σημασία η ανάπτυξη νέων τεχνολογικών υλικών με προηγμένες ιδιότητες που να επιδεικνύουν αντοχή σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, πιέσεων και φορτίων.

Οι επιδόσεις και τα χαρακτηριστικά που πρέπει να επιδεικνύουν τα προηγμένα αυτά υλικά διαφέρουν ανάλογα με τους κλάδους βιομηχανίας που δύνανται να βρουν εφαρμογή. Στις βιομηχανίες μεταλλευτικής, αδρανών και δομικών υλικών, ανακύκλωσης και μεταλλουργίας ο έλεγχος της φθοράς και η μηχανική αξιοπιστία αποτελούν τους πιο σημαντικούς παράγοντες. Το κόστος για την επιδιόρθωση ή αντικατάσταση των φθαρμένων εξαρτημάτων αποτελεί το 40% του συνολικού. Σε άλλες, όπως οι βιομηχανίες χημικών και οι χαρτοβιομηχανίες η αντιδιαβρωτική προστασία και οι επιφανειακές ιδιότητες έχουν καθοριστική σημασία. Οι φυσικές ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα και υψηλή μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελούν τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά υλικών που χρησιμοποιούνται στα κοπτικά εργαλεία και σε εξαρτήματα μηχανών. Ενώ τέλος, στους τομείς μεταφορών και αεροναυπηγικής ο λόγος μηχανικής αντοχής – βάρους, ακαμψίας – βάρους και η αντίσταση σε φθορά και διάβρωση αποτελούν τα βασικότερα κριτήρια επιλογής των τεχνολογικών υλικών, δεδομένου και της τάσης των τελευταίων ετών για αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων αμόλυβδης βενζίνης ή αργού πετρελαίου από εναλλακτικά καύσιμα (βιο-καύσιμα) που αυξάνουν τους κινδύνους αστοχίας των υλικών λόγω φθοράς ή διάβρωσης.[1]

Πιο αναλυτικά, στο χώρο της βιομηχανίας μεταφορών οι απαιτήσεις αυξάνουν συνεχώς και αφορούν στην βελτίωση της ασφάλειας, στην άνεση κατά τη μετακίνηση των επιβατών καθώς και στην τήρηση των ολοένα και πιο αυστηρών περιβαλλοντικών νομοθεσιών. Στόχοι των κατασκευαστών αποτελούν η κατανάλωση λιγότερων καυσίμων, η τήρηση των χαμηλών ορίων εκπομπής των ρύπων, η επίτευξη υψηλών αποδόσεων αλλά και η ελαστικότητα στην παραγωγή. Όλα τα παραπάνω μπορούν να επιτευχθούν με την χρήση ελαφριών κραμάτων που συντελούν στην μείωση του βάρους των οχημάτων. Η ένταξη ελαφριών υλικών στο χώρο των μεταφορών εμφανίζει μεγάλο περιβαλλοντικό όφελος, αφού με τον τρόπο αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μείωση των επιβλαβών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μέχρι και 30 %.[1]

Εκτός από την χρήση ελαφριών υλικών επιπλέον παράγοντας που έχει σημαντικό οικονομικό και περιβαλλοντικό αντίκτυπο είναι η βελτιστοποίηση των αντικειμένων ως προς την αντοχή σε φθορά, την αντιτριβική και την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Υλικά με τέτοια χαρακτηριστικά συντελούν στην μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα και την ποιότητα παραγωγής, αυξάνουν την αξιοπιστία και την ασφάλεια και μειώνουν το συνολικό κόστος κυρίως λόγω αύξησης της διάρκειας ζωής και ελάττωσης των περιβαλλοντικών κινδύνων.

Έχει εκτιμηθεί ότι περίπου το μισό ποσό όλης της παραγόμενης ενέργειας καταναλώνεται στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες για την αντικατάσταση των φθαρμένων τμημάτων. Συγκεκριμένα, σε μία βιομηχανικά ανεπτυγμένη χώρα αυτό το κόστος ανέρχεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, για παράδειγμα στη Γερμανία φτάνει τα 16 με 20 δις € το χρόνο ενώ στη Φιλανδία τα 2,7 δις € (Survey on Tribology in Finland, VTT Manufacturing Technology, 1999). Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε αυτές αλλά και σε άλλες βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες έχουν αποδείξει ότι πολύ μεγάλο ποσοστό του ποσού αυτού μπορεί να εξοικονομηθεί με τη χρήση προηγμένων αντικειμένων με βελτιστοποιημένα τριβολογικά χαρακτηριστικά.[1]

Αντίστοιχα, τα ετήσια κόστη που αφορούν στην επίδραση της διάβρωσης τόσο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής όσο και στην Ευρώπη,

προσεγγίζουν το 3 % του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος, ενώ και σε αυτή την περίπτωση σύμφωνα με έρευνες το 70 % μπορεί να αποφευχθεί. Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής αξιολογείται ότι το ετήσιο ποσό που δαπανάται λόγω διάβρωσης των μετάλλων είναι κοντά στα 18 δις \$. Αξίζει να σημειωθεί ότι το συνολικό κόστος σε όλους τους υπόλοιπους τομείς της οικονομίας ανέρχεται στα 275 δις \$ ετησίως (Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, NACE International, 2003). Σε ορισμένες ωστόσο βιομηχανίες όπως στις βιομηχανίες χημικών, διύλισης πετρελαίου και χαρτοβιομηχανίες, τα αντίστοιχα κόστη λόγω ζημίας από διάβρωση ξεπερνούν κατά πολύ τα ποσά που προαναφέρθηκαν. Εκτός από το οικονομικό κόστος θα πρέπει να συμπεριληφθεί και το αντίκτυπο της διάβρωσης στον άνθρωπο και το περιβάλλον που αντιστοιχεί σε αυξημένη θνησιμότητα και εκτεταμένη οικολογική καταστροφή. [1]

1.3 Ταξινόμηση και ορισμός των προηγμένων υλικών

Όπως προαναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια συνεχώς αυξάνει η ζήτηση για τεχνολογικά υλικά με όσο το δυνατόν βελτιωμένες επιδόσεις, ικανά να ανταποκριθούν σε πληθώρα απαιτητικών και προηγμένων εφαρμογών ή να αποδίδουν εξίσου καλά κάτω από ακραίες συνθήκες λειτουργίας. Για το λόγο αυτό επιθυμούνται προηγμένα τεχνολογικά υλικά που να επιδεικνύουν ενισχυμένες ιδιότητες όπως υψηλή μηχανική αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, αυξημένη αντοχή σε φθορά, σε υψηλές θερμοκρασίες, σε θερμικούς αιφνιδιασμούς ή σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα καθώς και μειωμένο ειδικό βάρος.

Τα προηγμένα τεχνολογικά υλικά μπορούν να συνοψιστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Υλικά που χρησιμοποιούνται σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν ακραίες συνθήκες λειτουργίας. Χαρακτηρίζονται από μικρό ειδικό βάρος και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες όπως τα ελαφριά υλικά και οι λεπτές επικαλύψεις.
2. Πολύ-λειτουργικά υλικά με μεταβαλλόμενες ιδιότητες

3. Υβριδικά υλικά ή υλικά που αποτελούνται από πολλά συστατικά (multimaterials). Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται συστήματα που συνδυάζουν προηγμένα με συμβατικά υλικά.

Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στους ακόλουθους τομείς:

1. Αεροναυπηγικής
2. Αυτοκινητοβιομηχανίας και ναυτιλίας
3. Παραγωγής ενέργειας (τουρμπίνες αερίων, εξαρτήματα ανεμογεννητριών, φωτοβολταϊκών συστημάτων, κ.ά.)
4. Ηλεκτρονικής / μικροηλεκτρονικής
5. Βιοτεχνολογίας και Ιατρικής
6. Μηχανολογίας

Παρακάτω περιγράφονται πιο αναλυτικά τα πολύ-λειτουργικά υλικά με μεταβαλλόμενες ιδιότητες.[1]

1.3.1 Πολυλειτουργικά υλικά

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν εκείνα τα υλικά που επιδεικνύουν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες (υψηλή αντοχή, σκληρότητα, κ.ά.) ενώ παράλληλα χαρακτηρίζονται από χαμηλό ειδικό βάρος, υψηλή αντοχή σε φθορά, εξαιρετική απόδοση σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, υψηλή δυσθραυστότητα, αντοχή σε διάβρωση και θερμική οξείδωση, βιοσυμβατότητα για ιατρικές εφαρμογές, αντοχή σε κόπωση, κ.ά..

Πιο συγκεκριμένα η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει:

- 1. Υλικά διαβαθμισμένων ιδιοτήτων**
- 2. Σύνθετα υλικά μεταλλικής ή κεραμικής μήτρας.**
- 3. Προηγμένα Κράματα.**
- 4. Νανοδομημένα υλικά.**
- 5. Σύνθετα νανοδομημένα υλικά.**

Οι κατηγορίες των πολύ-λειτουργικών υλικών στα οποία απευθύνεται η κόνις που παράγεται στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής ή κεραμικής μήτρας και τα υλικά διαβαθμισμένων ιδιοτήτων.[1]

1.3.1.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής ή κεραμικής μήτρας

Συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνταν μέχρι σήμερα όπως χάλυβες, κράματα χαλκού, ελαφρά κράματα (Al, Ti, Mg) δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν στις σύγχρονες μηχανολογικές απαιτήσεις. Επιπλέον, η χρήση κεραμικών αντικειμένων σε μηχανολογικές εφαρμογές είναι περιορισμένη εξαιτίας της χαμηλής δυσθραυστότητας και φτωχής αντοχής σε θραύση (εφελκυστικές τάσεις). Η παρασκευή σύνθετων υλικών αποτελεί πλέον τον πιο αποτελεσματικό τρόπο ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών έχει αποτελέσει η επίδραση της ενσωμάτωσης όλκιμων φάσεων στην δυσθραυστότητα ψαθυρών υλικών. Η αύξηση της δυσθραυστότητας προκύπτει από ένα μηχανισμό γεφύρωσης των ρωγματώσεων σύμφωνα με τον οποίο η όλκιμη φάση αστοχεί μεταξύ των επιφανειών της ρωγμής και ο επερχόμενος επιμερισμός της ενέργειας λόγω πλαστικής παραμόρφωσης αυτής αποτελεί την κυριότερη παράμετρο που συνεισφέρει στη βελτίωση της δυσθραυστότητας. Τα όλκιμα εγκλείσματα μπορούν να είναι είτε μεμονωμένη φάση είτε διαδοχικές στρώσεις όπως συμβαίνει σε στρωματικά σύνθετα υλικά. Η αναλογία της μεταλλικής (όλκιμης) φάσης και οι ιδιότητές της όπως η ολκιμότητα, ενδοτράχυνση, καθώς και οι διεπιφανειακές ιδιότητες μεταξύ κεραμικής – μεταλλικής φάσης όπως η φύση του διεπιφανειακού δεσμού, επιδρούν σημαντικά στην δυσθραυστότητα του σύνθετου υλικού. Εκτός από την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, τα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα έχουν εκτενώς μελετηθεί λόγω της αντοχής που επιδεικνύουν σε έντονες θερμικές διαβαθμίσεις και σε ρωγματώσεις λόγω θερμικών τάσεων. Είναι γνωστό ότι όταν τα υλικά υπόκεινται σε σημαντικές θερμικές διαβαθμίσεις ή γρήγορες θερμοκρασιακές μεταβολές, όπως συμβαίνει σε θερμικά σοκ, αναπτύσσονται υψηλές θερμικές τάσεις που μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές και μόνιμες παραμορφώσεις στα όλκιμα υλικά ή ρωγμές στα ψαθυρά υλικά.[1]

Για παράδειγμα αναφέρεται η αλούμινα η οποία παρουσιάζει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ωστόσο, οι εφαρμογές της περιορίζονται από τη φτωχή δυσθραυστότητα και τη χαμηλή αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Προσπάθειες για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών εργασιών. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος βασίζεται στη διασπορά μικρών σωματιδίων. Σύνθετα υλικά όπως Al_2O_3/W , Al_2O_3/Ni , Al_2O_3/Cu και $Al_2O_3/Ni-Co$, όπου η μήτρα της αλούμινας ενισχύεται με μεταλλικά εγκλείσματα, βρέθηκε ότι επιδεικνύουν πολύ ανώτερες μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενα με μονολιθικές δομές αλούμινας.[1]

Επομένως, διαπιστώνεται ότι ο συνδυασμός σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας – μεταλλικής φάσης που να διατηρούν την νανοδομή τους μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα που θα επιδεικνύουν ιδιαίτερες μηχανικές, θερμικές, κ.ά. ιδιότητες, καθιστώντας τα, κατάλληλα σε πλήθος εφαρμογών που απαιτούνται προηγμένες επιδόσεις. Ωστόσο, παρά την δυνατότητα παραγωγής και διάθεσης μεγάλων ποσοτήτων νανοκόνεων στο εμπόριο, προκειμένου να επιτευχθεί η παρασκευή νανοδομημένων αντικειμένων θα πρέπει να ξεπεραστεί ένας σημαντικός αριθμός προβλημάτων και δυσκολιών που αφορούν κυρίως στην διαχείριση, στη μορφοποίηση και στη πυροσυσσωμάτωση των νανοκόνεων.[1]

1.3.1.2 Υλικά διαβαθμισμένων ιδιοτήτων

Τα υλικά αυτά είναι ανομοιογενή και χαρακτηρίζονται από μη γραμμική τρισδιάστατη κατανομή διαφορετικών φάσεων και ιδιοτήτων. Ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή υλικών τα οποία είναι στο μεγαλύτερο μέρος τους ομογενή, έχοντας ελεγχόμενη μικροδομή και έτσι, ελεγχόμενες θερμομηχανικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν διαβάθμιση στην σύσταση, στην δομή, στην κατανομή των διαφορετικών φάσεων, στο πορώδες και άρα στις ιδιότητες

τους όπως σκληρότητα, πυκνότητα, αντοχή, θερμική αγωγιμότητα, μέτρο ελαστικότητας, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων από τα αντίστοιχα ομοιογενή (ισοτροπικά) υλικά που αποτελούνται από ίδια ή παρόμοια συστατικά. Έτσι, μια ποικιλία από σύνθετα μετάλλων/κεραμικών και κεραμικών επιστρώσεων θερμικού φράγματος έχουν αναπτυχθεί σε μια προσπάθεια να επωφεληθούν από τις αντίστοιχες ευνοϊκές ιδιότητες αυτών των δύο μεγάλων ομάδων υλικών. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά, σε διάφορους θερμοκρασιακούς βαθμούς, η οξειδωση και η χαμηλή ανθεκτικότητα εξακολουθούν να αποτελούν πρόβλημα, ενώ τα μειονεκτήματα των κεραμικών επιστρώσεων φαίνεται να είναι οι φτωχοί διεπιφανειακοί δεσμοί σε σχέση με το υπόστρωμα (συνήθως μεταλλικό), οι υψηλές παραμένουσες/θερμικές τάσεις, η χαμηλή ανθεκτικότητα, και η επακόλουθη τάση προς την ρωγμάτωση και τον θρυμματισμό.[1]

Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή είναι εκείνοι της αεροδιαστημικής, ηλεκτρονικής, συστήματα τηλεπικοινωνιών, βιο-υλικών, κοπτικών εργαλείων, κ.ά..

1.4 Υλικά Διαβαθμισμένης Δομής (Functionally Graded Materials)

Εισαγωγή

Σήμερα, στους περισσότερους κλάδους εφαρμοσμένης μηχανικής, ειδικά σε κλάδους υψηλής τεχνολογίας (αυτοκινητοβιομηχανίες,αεροδιαστημική), υπάρχει μια επιτακτική τεχνολογική ανάγκη για την ανάπτυξη νέων προϊόντων με τις καλύτερες ιδιότητες και καινοτόμες λειτουργίες που μπορούν να αντισταθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δυνάμεις πίεσης, φορτία κόπωσης, βελτιωμένη αντοχή σε διάβρωση καθώς επίσης, και καλύτερες δυνατότητες ανακύκλωσης. Συγκεκριμένα, ένας συνδυασμός ακραίων περιβαλλοντικών

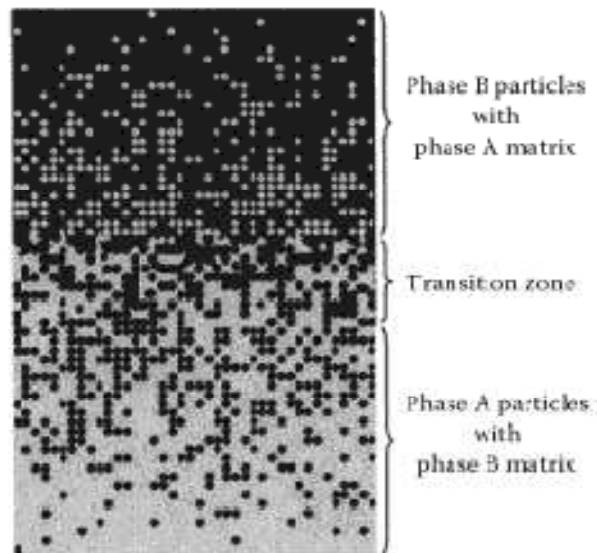
συνθηκών και σύνθετων θερμομηχανικών φορτώσεων απαιτεί προηγμένα υλικά με ποικίλες ιδιότητες στο πεδίο εφαρμογής τους. Ο μεγαλύτερος όγκος των εργασιών στον τομέα αυτό έχει γίνει στην επεξεργασία διαφόρων σύνθετων υλικών, κεραμικών, κραμάτων και επικαλύψεων. [2]

Τα συμβατικά υλικά όπως οι χάλυβες, τα κράματα χαλκού, τα ελαφριά κράματα (Al, Ti, Mg), ο χυτοσίδηρος ή ακόμα και τα μέταλλοκεραμικά σύνθετα υλικά αποτυγχάνουν συχνά να καλύψουν τέτοιες αυστηρές απαιτήσεις. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα μέταλλα και τα κράματα μετάλλων φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην οξείδωση, στον ερπυσμό, και γενικά να παρουσιάζουν απώλεια της δομικής τους ακεραιότητας. Το μειονέκτημα των κεραμικών, από την άλλη, ήταν πάντα η ευθραυστότητά τους.

Λύση για αυτά τα προβλήματα μπορεί να δοθεί μέσα από τα μέταλλο-κεραμικά -λειτουργικά διαβαθμισμένα υλικά (FGM) που προσφέρουν μια υπερμεγέθη τεχνολογική δυνατότητα στις εφαρμογές της μηχανικής. Διάφορες ασυμβίβαστες λειτουργίες των διαβαθμισμένων υλικών (FGM) όπως η θερμική αγωγιμότητα, η διάβρωση και η αντοχή φόρτισης έναντι της ανθεκτικότητας και της κατεργασιμότητας ενσωματώνονται όλα σε ένα ενιαίο πλαίσιο. Οι διαφορετικοί συνδυασμοί αυτών των φαινομενικά ασυμβίβαστων λειτουργιών μπορούν να πετύχουν και να φθάσουν σε νέα υλικά για τις εφαρμογές π.χ. στην αεροδιαστημική, τις αυτοκινητοβιομηχανίες, χημικές και βιομηχανίες πυρηνικών εγκαταστάσεων. Εξ'ορισμού τα FGMs απαιτούν αξιόλογες επιστημονικές δεξιότητες, πείρας και επεξεργασίας και είναι, επομένως, κατ'εξοχήν υλικά βασισμένα σε εξαιρετική γνώση. [2]

Τα μέταλλοκεραμικά FGMs χαρακτηρίζονται από ποικίλες ιδιότητες στο χώρο εξαιτίας της σύστασης, της μικροδομής, της μορφής ή/ και του μεγέθους τους (π.χ. αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες, σκληρότητα και αντοχή σε μια πλευρά του στοιχείου, ενώ δύναμη, ολκιμότητα και ανθεκτικότητα θλίψης στην άλλη πλευρά). Είναι δηλαδή σύνθετα υλικά που παράγονται σκοπίμως με χωρικές ανομοιομορφίες στην μικροδομή τους. Αντιμετωπίζοντας την μικροδομή ως μία μεταβλητή που εξαρτάται από τη θέση, διαφορετικά χαρακτηριστικά μπορούν να ενσωματωθούν σε ένα και μόνο συστατικό. Ένα τέτοιο συστατικό μπορεί να θεωρηθεί ένα ολοκληρωμένο υλικό σύστημα σε

επίπεδο μικροδομής, ικανό να επιτύχει βέλτιστη απόδοση σε μία συγκεκριμένη εφαρμογή.[2] Το FGM είναι λοιπόν, ένα υλικό του οποίου τόσο η σύνθεση όσο και η δομή του βαθμιαία μεταβάλλεται σε σχέση με τον όγκο με συνέπεια την αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού, προκειμένου να εκτελέσει μια συγκεκριμένη λειτουργία (ή λειτουργίες). Έτσι, οι ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από τη χωρική θέση στη δομή. [3]



Σχήμα 1.1. Απεικόνιση FGM με τα κλάσματα όγκου των φάσεων των συστατικών διαβαθμισμένα σε μία (κάθετη) διεύθυνση [3]

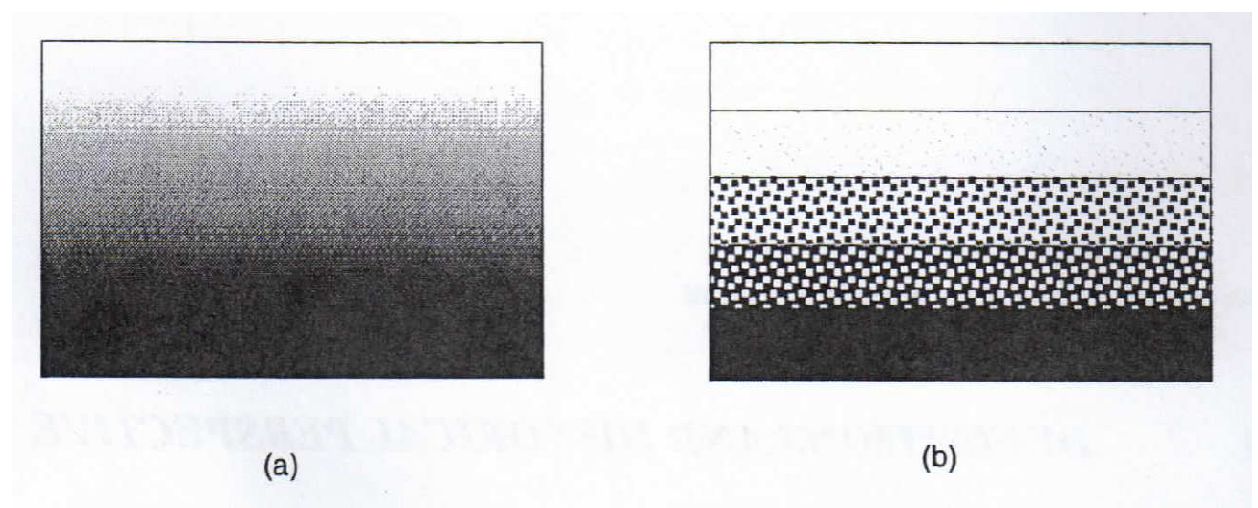
Η δομική μονάδα σε ένα FGM αναφέρεται σε ένα στοιχείο [4] ή σε ένα υλικό συστατικό [5, 6]. Είναι μια εννοιολογική μονάδα για την δόμηση ενός FGM που περιλαμβάνει διάφορες πτυχές της χημικής του σύστασης, της φυσικής του κατάστασης και της γεωμετρικής του διαμόρφωσης. Ο όρος **υλικό συστατικό**, πιθανότατα εκφράζει καλύτερα την συνολική ιδέα. Μερικά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα παρατίθενται στον πίνακα (1.1) .

Τα υλικά συστατικά μπορούν να παρομοιαστούν με βιολογικές μονάδες όπως τα κύτταρα και οι ιστοί. Για παράδειγμα, το μπαμπού, τα κελύφη, τα δόντια και τα κόκκαλα έχουν διαβαθμισμένες δομές που αποτελούνται από βιολογικά συστατικά.

Πίνακας 1.1 : Τα FGMs μπορούν να συντεθούν από διάφορα υλικά συστατικά.

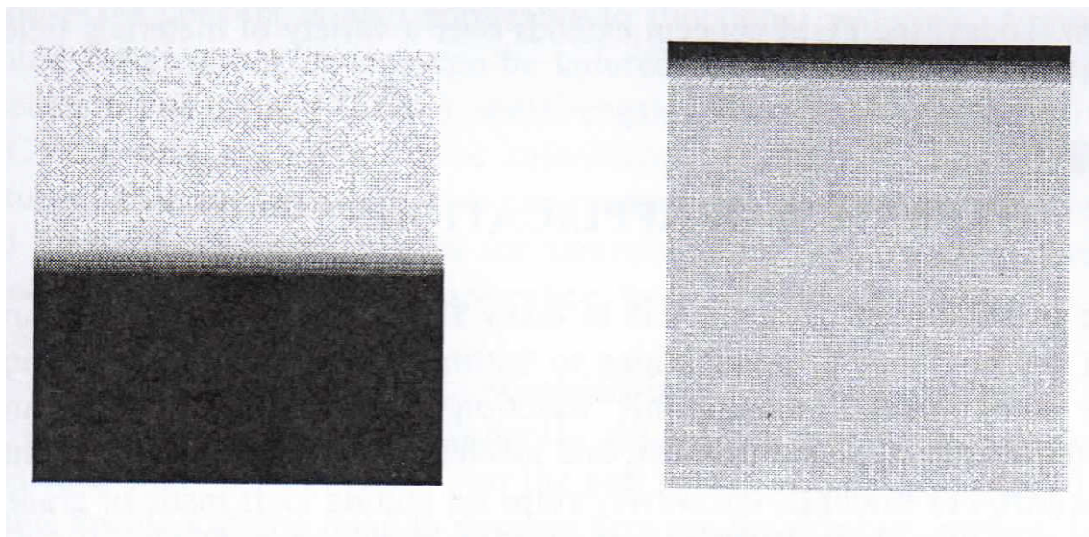
Χημικά	Ανόργανα, οργανικά, κεραμικά, μεταλλικά, πολυμερικά
Φυσικά	Ηλεκτρονικής κατάστασης, ιοντικής κατάστασης, κρυσταλλικής κατάστασης, διπολικής ροπής, μαγνητικής ροπής, ζώνης χάσματος, φράγματος
Γεωμετρικά	Κόκκος, ράβδος, βελόνα, ίνα, αιμοπετάλιο, στρώμα πόρων, υφή, προσανατολισμός
Βιολογικά	Σύμπλεγμα μακρομορίων, όργανο, κύτταρο, ιστός

Στην πιο απλή περίπτωση FGM, δύο διαφορετικά υλικά συστατικά αλλάζουν βαθμιαία από το ένα συστατικό στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2(a). Τα υλικά συστατικά μπορούν επίσης να μεταβάλλονται με μη συνεχή τρόπο όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2(b). Αυτού του είδους η δομή επίσης εκλαμβάνεται ως FGM. Η συνηθέστερη μορφή FGM συντίθεται βαθμιαία από σκληρό και πυρίμαχο κεραμικό σε μέταλλο. Τέτοιες δομές μπορούν να ενσωματώσουν ασυμβίβαστες λειτουργίες όπως την αντίσταση στην θερμότητα, την φθορά και την οξείδωση των κεραμικών με την υψηλή σκληρότητα, την υψηλή αντοχή, την κατεργασιμότητα και την δυνατότητα συγκόλλησης των μετάλλων χωρίς σοβαρές εσωτερικές θερμικές τάσεις.



Σχήμα 1.2. (a) Συνεχής και (b) σταδιακή διαβαθμισμένη δομή.

Οι πόροι είναι επίσης σημαντικά υλικά συστατικά των FGM. Μία βαθμιαία αύξηση στην κατανομή των πόρων από το εσωτερικό στην επιφάνεια μπορεί να προσδώσει πολλές ιδιότητες όπως αντοχή σε θερμικό/μηχανικό σοκ, θερμική μόνωση, καταλυτική απόδοση και χαλάρωση της θερμικής τάσης. Ακόμα και εάν η διαβάθμιση των υλικών συστατικών είναι περιορισμένη σε μία συγκεκριμένη τοποθεσία στο υλικό όπως η διεπιφάνεια, μία συναρμογή ή μία επιφάνεια όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3, το υλικό μπορεί να θεωρηθεί FGM διότι ενσωματώνει την έννοια του FGM. Αν και η έννοια αυτή μπορεί να επεκταθεί σε υλικά με λειτουργίες που είναι σχεδιασμένες να αλλάζουν σταδιακά με την πάροδο του χρόνου με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, αυτές οι χρονικά εξαρτώμενες λειτουργίες παράγονται στην πραγματικότητα προσαρμόζοντας την χωρική διαβάθμιση των υλικών συστατικών [7].

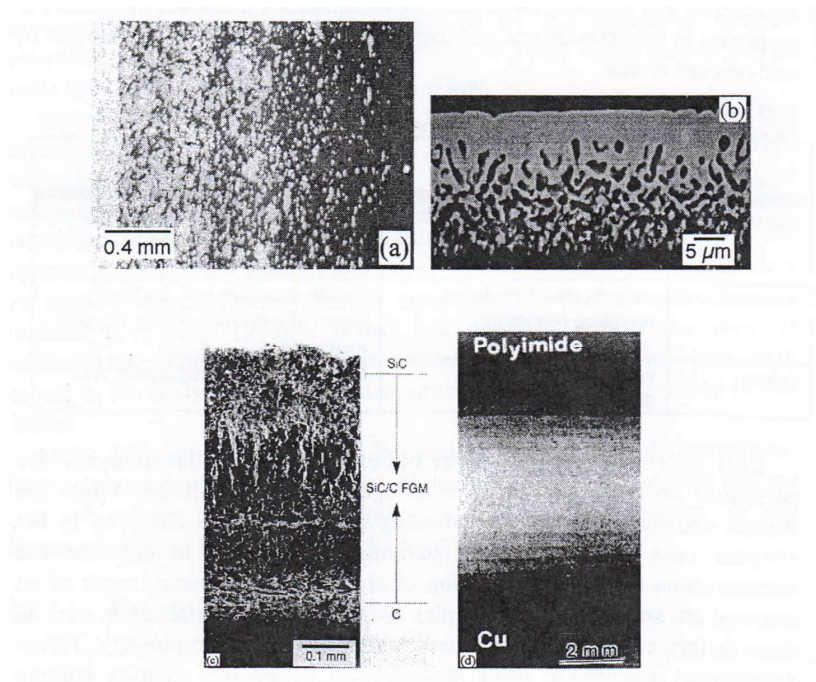


Σχήμα 1.3 Τοπικές διαβαθμισμένες δομές στον αρμό (a) και στην επιφάνεια (b).

Η πλέον ευρεία εφαρμογή της έννοιας των FGM που μελετάται περιλαμβάνει την συναρμολόγηση ανόμοιων υλικών (για παράδειγμα σύνδεση κεραμικού-μετάλλου), όπου αναπτύσσονται παραμένουσες τάσεις κατά την διάρκεια της ψύξης και έχουν σαν αποτέλεσμα την αστοχία των ιδιοτήτων κατά μήκος της διεπιφάνειας σύνδεσης. Αυτά τα FGMs συνήθως αποτελούνται από ένα παρεμβλλόμενο στρώμα μεταξύ του κεραμικού και του μετάλλου το οποίο

παρουσιάζει μια βαθμιαία μετάβαση στα σχετικά ποσά (κλάσματα όγκου) της πλούσιας κεραμικής φάσης και της πλούσιας μεταλλικής φάσης. Η χωρική μεταβολή του κλάσματος του όγκου βελτιστοποιείται προκειμένου να μειώσει τις θερμικές καταπονήσεις οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν την αστοχία της συνάρθρωσης κατά την κατασκευή του υλικού ή κατά την εφαρμογή του. Αν και αυτή είναι μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές για τα FGMs, η έννοια των FGMs μπορεί να επεκταθεί πολύ παραπέρα. Έχει προταθεί, κατά αρχήν, ότι μια χωρική διακύμανση σε κάθε μικροδομικό χαρακτηριστικό μπορεί να παραχθεί μέσω κατάλληλου χειρισμού του υλικού και των μεταβλητών επεξεργασίας. Άπειροι συνδυασμοί υλικών και μικροδομικών ρυθμίσεων, είναι συνεπώς δυνατοί. Είναι λοιπόν εύλογο να αναμένουμε ότι όλοι οι τύποι μικροδομών που είναι γνωστοί από την μελέτη των χωρικά ομοιόμορφων υλικών είναι σχετικοί στο πεδίο των FGMs.[8]

Τα FGMs μπορούν να παραχθούν από πολυάριθμες μεθόδους επεξεργασίας. Αναμφισβήτητα, τα FGMs που παράγονται από διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας θα παρουσιάσουν πάρα πολλές διαφορετικές μικροδομές. Προκειμένου να απεικονίσουμε το μεγάλο εύρος των πιθανοτήτων, παρατίθεται το σχήμα 1.4 στο οποίο απεικονίζονται πολλά παραδείγματα διαβαθμισμένων υλικών. Διαφορές συμβαίνουν και εξαιτίας άλλων παραγόντων πέραν της μεθόδου επεξεργασίας, αφού στο εσωτερικό ενός συγκεκριμένου διαβαθμισμένου υλικού, διαφορετικοί τύποι μικροδομής υφίστανται σε διαφορετικές θέσεις. Αυτού του επιπέδου η πολυπλοκότητα παρουσιάζει σημαντικές προκλήσεις για ποσοτικές αναλύσεις. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να θεσπιστεί ένα κοινό πλαίσιο για να περιγράψει και να αναλύσει τις μικροδομές των FGMs [9].



Σχήμα 1.4 Παραδείγματα διαφορετικών διαβαθμισμένων μικροδομών τα οποία έχουν παραχθεί από διαφορετικές μεθόδους (a) επεξεργασμένη σκόνη αλούμινα-νικέλιο ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$), (b) φυσικά εναποτιθέμενα μέσω ατμού άργυρος-πυρίτιο (Ag-Si), (c) χημικά εναποτεθειμένα μέσω ατμού καρβίδιο του πυριτίου-άνθρακας (SiC-C), (d) σύνθετο διαβαθμισμένο πολυιμιδίου-χαλκού.

1.5 Κεντρική ιδέα και στόχοι

Σήμερα, στους περισσότερους κλάδους εφαρμοσμένης μηχανικής, υπάρχει ανάγκη για την ανάπτυξη νέων προϊόντων με καλύτερες ιδιότητες για καινοτόμες λειτουργίες. Συγκεκριμένα στους τομείς της αεροδιαστημικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας λόγω των ακραίων συνθηκών λειτουργίας που επικρατούν, είναι επιτακτική η ανάγκη σχεδιασμού και επεξεργασίας νέων προηγμένων υλικών που θα επιδεικνύουν ανώτερες ιδιότητες και αυξημένες αντοχές. Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στην αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, σε δυνάμεις πίεσης, σε φορτία κόπωσης, βελτιωμένη αντοχή σε διάβρωση καθώς επίσης, και καλύτερες δυνατότητες ανακύκλωσης. Ένας συνδυασμός ακραίων περιβαλλοντικών συνθηκών και σύνθετων θερμομηχανικών φορτώσεων απαιτεί προηγμένα υλικά με ποικίλες ιδιότητες στο πεδίο εφαρμογής τους. Η ανωτέρω διάγνωση των τρεχουσών

τεχνολογικών απαιτήσεων στους αεροδιαστημικούς τομείς και στην αυτοκινητοβιομηχανία ήταν η αφετηρία για να παρασκευαστούν και να προταθούν FGMs που θα παρέχουν λύσεις στα παραπάνω προβλήματα.

Με την γενικότερη έννοια, ένα διαβαθμισμένο υλικό μπορεί να οριστεί ως ένα υλικό στο οποίο η μικροδομή παρουσιάζει μία χωρική κατανομή σε μία τουλάχιστον διάσταση. Τα FGMs αναφέρονται σε μία ειδική κατηγορία των διαβαθμισμένων υλικών στα οποία η μικροδομική κατανομή (και οι συναφείς κατανομές ιδιοτήτων ή λειτουργιών) έχουν σχεδιαστεί και σκοπίμως εισαχθεί στο υλικό για να βελτιώσουν την απόδοσή του σε μία συγκεκριμένη εφαρμογή ή κάτω από μία συγκεκριμένη ομάδα λειτουργικών απαιτήσεων.

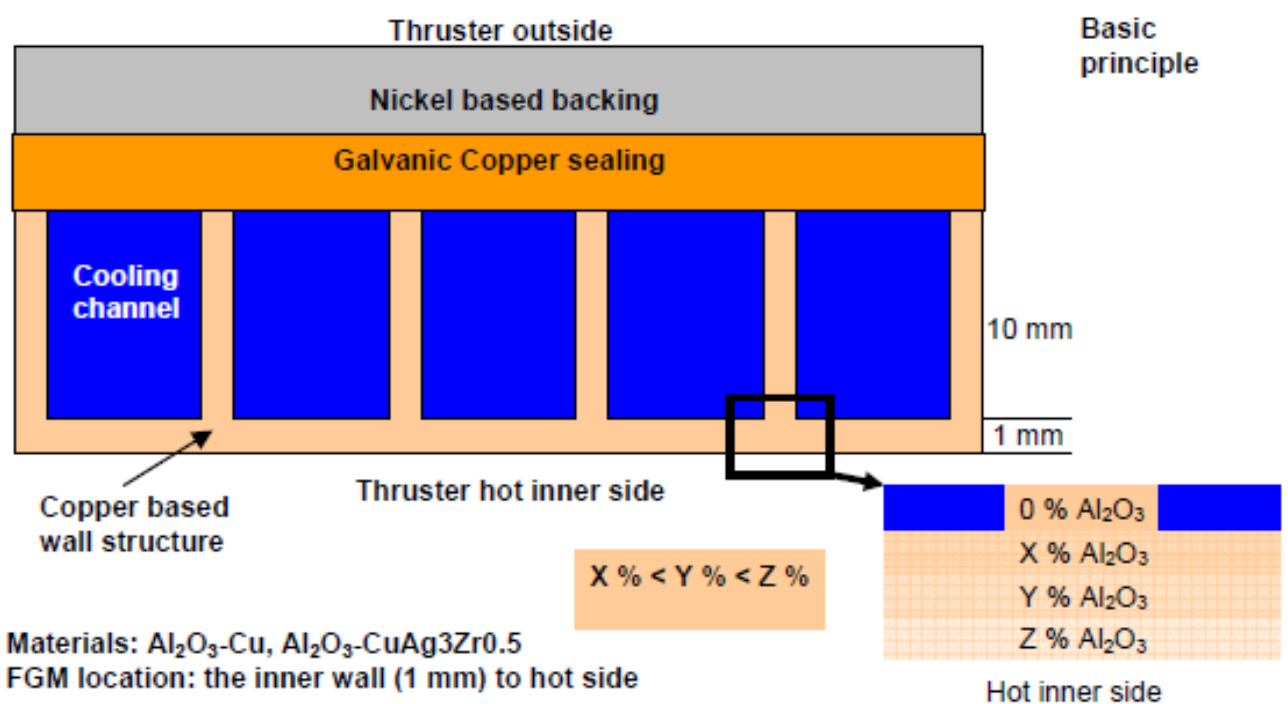
Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρασκευάζεται σύνθετη σκόνη χαλκού-αλούμινας που συνίσταται από μεταλλική μήτρα χαλκού με εγκλείσματα νάνο-σωματιδίων αλούμινας (Al_2O_3) τα οποία χρησιμεύουν ως φάση ενίσχυσης στο υλικό μας. Η σύνθετη αυτή σκόνη θα αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παρασκευή συγκεκριμένου λειτουργικά διαβαθμισμένου υλικού με εφαρμογή στην αεροδιαστημική. Συγκεκριμένα, τα προτεινόμενα FGMs αποτελούν εξαιρετικά υλικά για τους **προωθητές** καυσαερίων (**thrusters**).

1.6 Προωθητές καυσαερίων

Η κύρια εφαρμογή της συγκεκριμένης ομάδας λειτουργικά διαβαθμισμένων υλικών (FGMs) στον τομέα της αεροδιαστημικής, είναι οι προωθητές καυσαερίων των πυραύλων (thrusters of rockets). Το υλικό που χρησιμοποιείτο μέχρι τώρα για την βασική δομή των προωθητών είναι το κράμα **CuAg₃Zr_{0.5}**. Ο προωθητής αποτελείται από μια θερμή πλευρά – χαλκός (Cu) και από μια θερμή πλευρά – νικέλιο (Ni). Τα λεπτά κανάλια που υπάρχουν στην δομή των προωθητών χρησιμεύουν για τη μεταφορά καυσίμου, υγρού οξυγόνου και υδρογόνου που δρουν ως μέσο ψύξης. Η χρήση λεπτών επιστρώσεων δεν είναι επιθυμητή, διότι στη περίπτωση αυτή μπορεί να δημιουργηθεί τοπικά αστοχία του υλικού και κατά συνέπεια ρωγμάτωσή του, οδηγώντας στην τοπική υπερθέρμανση του υποκείμενου χαλκού (Cu). Το περίβλημα νικελίου που βρίσκεται στην ψυχρή πλευρά του

συστήματος παρέχει την αναγκαία μηχανική αντοχή για όλο το σύστημα αλλά παράλληλα παρεμποδίζει τη θερμική διαστολή της θερμής πλευράς του υλικού οδηγώντας στον κυριότερο καταστρεπτικό μηχανισμό του συστήματος κατά την διάρκεια κόπωσης χαμηλών κύκλων φόρτισης. Η ύπαρξη ρωγματώσεων, ατελειών, πόρων και κενών μέσα στο σύστημα πρέπει αυστηρώς να αποφεύγονται καθώς προκαλούν διαρροή καυσίμων και άρα πτώση της απόδοσης.

Η λύση στο ανωτέρω πρόβλημα επιτυγχάνεται μέσα από τα FGMs υλικά ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cu}$) με βαθμιαία μεταβαλλόμενο όγκο της αλουμίνας μέσα στην μήτρα του χαλκού(Cu), όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (1.5).



Σχήμα 1.5 Βασική αρχή της δομής προωθητών και της προτεινόμενης λύσης του FGM.

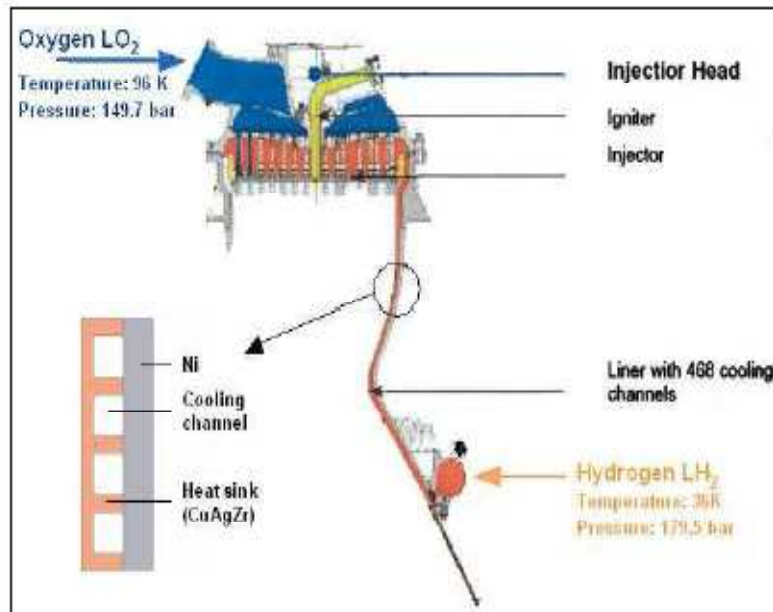
Το πλεονέκτημα της χρήσης των FGMs είναι ότι με τη διαβάθμιση της περιεκτικότητας σε αλούμινα (Al_2O_3) οι θερμικές τάσεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της διαφορετικής θερμικής διαστολής στο εσωτερικό τοίχωμα του

προωθητή ελαττώνονται σημαντικά ενώ παράλληλα βελτιώνονται διάφορες βασικές ιδιότητες. Επιπλέον, η χρήση της αλούμινας ως φάση ενίσχυσης παρουσιάζει το επιπλέον πλεονέκτημα να προσδίδει στο υλικό ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κραμάτων του χαλκού αλλά παράλληλα με υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας καθαρού χαλκού (Cu).

1.7 Συνθήκες λειτουργίας των προωθητών

Το συγκεκριμένο είδος προωθητών που χρησιμοποιείται ανήκει στην οικογένεια των κρυογόνων προωθητών που λειτουργούν με ένα μίγμα από υγρό οξυγόνο (LO_2) και υγρό υδρογόνο (LH_2) ως προωθητικά αέρια. Για να προστατευτούν τα τοιχώματα του θαλάμου του προωθητή από την θερμότητα καύσεως, το εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου ψύχεται με την βοήθεια της προώθησης υγρού υδρογόνου (LH_2), που διατρέχει στα ψυχρά κανάλια μέσα στο εσωτερικό υλικό του θαλάμου του προωθητή πριν φθάσει στο ακροφύσιο (εικόνα 1.1).

Στις συνθήκες λειτουργίας του προωθητή, η μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην θερμή και στην ψυχρή πλευρά προκαλεί τεράστιες θερμικές πιέσεις, οι οποίες τελικά δημιουργούν ρωγμές στο θερμαινόμενο υλικό, περιορίζοντας τον χρόνο ζωής του προωθητή. Για την εφαρμογή αυτή, το θερμαινόμενο υλικό παρουσιάζει εξαιρετική δομική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και σε συνδυασμό με την καλή θερμική αγωγιμότητα διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην εφαρμογή.



Εικόνα 1.1 Σχήμα λειτουργίας του θαλάμου του προωθητή.

Οι συνθήκες καύσης του υγρού οξυγόνου (LO₂) και του υγρού υδρογόνου (LH₂) μέσα στον θάλαμο του προωθητή είναι περίπου 3600°C και πίεση στα 120 bar. Στην θερμική ισορροπία η θερμοκρασία στην θερμή πλευρά είναι στους 550 °C και στην ψυχρή πλευρά του θερμαινόμενου υλικού στους 250 °C. Η πυκνότητα ροής της θερμότητας φθάνει στα 80MW/m² στην περιοχή με την μεγαλύτερη φόρτωση.

Κατά την διάρκεια ανάφλεξης του προωθητή, το υλικό θερμαίνεται από τους 250°C, θερμοκρασία του υγρού υδρογόνου (LH₂) σε κανονικές συνθήκες πίεσης, στους 550°C σε διάρκεια κλάσματος του δευτερολέπτου.

Τα διαβρωτικά μέσα, με τα οποία πρέπει η θερμαινόμενη επιφάνεια να αντισταθεί, είναι τα προωθητικά αέρια οξυγόνο (O₂) και υδρογόνο (H₂). Η σοβαρότερη αιτία καταστροφής που οφείλεται στην οξείδωση μέσα στο μίγμα των αερίων LO₂ / LH₂ των προωθητών είναι αυτό που ονομάζεται «blenching». Το «blenching» προκαλείται από την προσωρινή κυμαινόμενη αναλογία του οξειδωτικού οξυγόνου(O₂) και του αέριου υδρογόνου (H₂), το οποίο αλλάζει την συνθήκη λειτουργίας του υλικού από την οξείδωση, στη μείωσή της και την επαναφορά.

Τέλος, η μεγάλη ταχύτητα ροής των προϊόντων καύσης προκαλεί λείανση στην εσωτερική επιφάνεια του προωθητή.

1.8 Χρησιμοποιούμενα υλικά αυτήν την περίοδο (state of the art materials)

Το υλικό που χρησιμοποιείται μέχρι τώρα στους προωθητές είναι το κράμα **CuAg₃Zr_{0.5}**, οι προδιαγραφές του οποίου παρατίθενται στον πίνακα 1.2. Το συγκεκριμένο υλικό έχει σταδιακή διαβάθμιση των επιθυμητών ιδιοτήτων σε όλη την έκτασή του. Σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζει το υλικό **CuAg₃Zr_{0.5}**, για το λόγο αυτό χρήζει αντικατάστασης είναι ότι η ψυχρή πλευρά του θαλάμου του προωθητή είναι φτιαγμένη από CuAgZr, η οποία δεν είναι ικανή να αντέξει τα μηχανικά φορτία που εμφανίζονται, λόγω των ιδιοτήτων των υλικών και της κατασκευής των ψυχρών καναλιών. Κατά συνέπεια, η κατασκευή ενός στρώματος ενισχυμένου με ένα ανθεκτικό υλικό στην εξωτερική πλευρά του θαλάμου, έχει ως στόχο να αποκτήσει μηχανική σταθερότητα και δυνατότητα συγκόλλησης με βελτιωμένες τεχνικές. Για αυτό το λόγο το στρώμα από νικέλιο (Ni) είναι αυτό που θα χρησιμοποιηθεί στην συγκεκριμένη εφαρμογή.

Τα αίτια της αποτυχίας χρήσης αυτών των συστατικών:

- Παρεμποδίζουν την θερμική επέκταση του θερμού τοιχώματος, εξαιτίας του περιβάλλοντος υλικού από νικέλιο (Ni). Αυτό οδηγεί στην πλαστική παραμόρφωση και τελικά στην ρωγμάτωση του τοιχώματος του καναλιού με την δομή CuAgZr.
- Υποβάθμιση του υλικού λόγω της χημικής αντίδρασής του με το καύσιμο.

Πίνακας 1.2: Στοιχεία του υλικού αναφοράς.

Cu-alloy CuAg₃Zr_{0.5} (no graded systems)

Αντοχή τάνυσης στα RT/420°C > 260/150 MPa.

Παραγωγή δύναμης στα RT/420°C > 140/110 MPa.

Αντοχή στην πίεση A5 at RT/420°C > 30/40%.

Μείωση περιοχής > 40/50%.

Θερμική αγωγιμότητα > 300 W/mK.

Αποδεκτό μέγεθος ζημίας < 0.8 mm.

1.9 Επιθυμητές ιδιότητες – στόχοι του πολυστρωματικού υλικού

Στόχοι πολυστρωματικού υλικού:

- **Βελτιωμένη διάρκεια ζωής κατά 50%.**
- **Βελτιωμένη αντοχή σε διάβρωση, στο θερμό εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου του προωθητή, κατά 10%.**
- **Βελτιωμένη αντοχή σε οξείδωση, στο θερμό εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου, κατά 20 %.**
- **Βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες στο θερμό τοίχωμα του υλικού κατά 20%.**
- **Παραμονή της θερμικής αγωγιμότητας σε υψηλά επίπεδα >300W/mK στο θερμό τοίχωμα του υλικού συστήματος.**
- **Χαμηλότερη θερμική διαστολή σε σχέση με το τυποποιημένο υλικό αναφοράς: $\text{CuAg}_3\text{Zr}_{0.5}$, με στόχο τη μείωση των θερμομηχανικών πιέσεων.**

1.10 Συστατικά του λειτουργικά διαβαθμισμένου υλικού

Αλούμινα (Al_2O_3)

Η αλούμινα (Al_2O_3) είναι το πλέον αποτελεσματικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην οικογένεια των κεραμικών για μηχανολογικές εφαρμογές. Υπερισχύει κυρίως στο πεδίο υψηλής τεχνολογίας λόγω του ότι συνδυάζει χαμηλό κόστος με εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι κυριότερες φυσικοχημικές της ιδιότητες είναι: υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ωστόσο, οι εφαρμογές της περιορίζονται από τη φτωχή δυσθραυστότητα και τη χαμηλή αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. [11, 12].

Η αλούμινα κρυσταλλώνεται σε διαφορετικές φάσεις. Ο μετασχηματισμός της αλούμινας περιλαμβάνει μία σειρά μεταβολών μεταβατικών φάσεων όπως είναι η γ -, δ -, θ - Al_2O_3 , μέχρι να καταλήξει στην σταθερή φάση της α - Al_2O_3 . [11, 12] Αρχικά, η μετάβαση της γ -αλούμινας στη πολυμορφική μορφή της θ -αλούμινας συμβαίνει μέσω ενός μαρτενσιτικού μετασχηματισμού χωρίς να επέλθει πλήρης μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών. Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες, η θ -αλούμινα μεταβαίνει στην θερμοδυναμικά σταθερή φάση της α -αλούμινας μέσω ενός διαχυσιακού μετασχηματισμού που συνοδεύεται από φαινόμενα πυρήνωσης – ανακρυστάλλωσης. Ο τελικός αυτός μετασχηματισμός οδηγεί σε σκληροκοιδικές μικροδομές που εμφανίζουν ένα δίκτυο από πολύ μεγάλους πόρους [11, 12, 13].

Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό υλικό της σύγχρονης εφαρμοσμένης μηχανικής δεδομένου ότι χρησιμοποιείται ευρέως και στην καθαρή μορφή του και στα κράματα με άλλα μέταλλα. Στην καθαρή μορφή του ο χαλκός αποτελεί το σημαντικότερο υλικό στην ηλεκτρική βιομηχανία. Έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς επίσης, μπορεί εύκολα κατεργαστεί. Εξίσου σημαντικές ιδιότητες του χαλκού είναι η αντοχή σε υψηλή τάση, ελέγξιμες ιδιότητες στην ανόπτηση και γενικά έχει χρήση ως μέσο συγκόλλησης. Ο κραματωμένος χαλκός υπό μορφή ορείχαλκου και

μπρούτζου χρησιμοποιείται εκτενώς σε όλη την βιομηχανία εφαρμοσμένης μηχανικής, όπως κατασκευή αγωγών, μετασχηματιστών, γεννητριών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων κ.τ.λ. Οι παραπάνω ιδιότητες σε συνδυασμό με την ισχυρή αντιοξειδωτική δράση του χαλκού, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, καθώς και η μεγάλη αντοχή του μαζί με την αντίσταση στη κόπωση που παρουσιάζουν ο χαλκός και τα κράματά του, είναι τα χαρακτηριστικά που τον κάνουν ιδιαίτερα ελκυστικό για χρήση. [14, 15]

Τέλος, ο χαλκός κρυσταλλώνεται στο κυβικό ενδροκεντρωμένο σύστημα και είναι 100% ανακυκλώσιμος, χωρίς καμία απώλεια ποιότητας είτε σε πρωτογενή κατάσταση είτε ως συστατικό βιομηχανικού προϊόντος. Ο χαλκός είναι το τρίτο πιο ανακυκλωμένο μέταλλο μετά το σίδηρο (Fe) και το αλουμίνιο (Al). Εκτιμάται ότι το 80% του χαλκού που έχει εξορυχτεί ποτέ είναι ακόμα σε χρήση σήμερα.[14, 15,16]

1.11 Περιγραφή του τύπου και της θέσης της διαβάθμισης

Για την εφαρμογή αυτή υπάρχουν πολλές επιδεκτικές λύσεις π.χ. κεραμικά υλικά, αλλά τα περισσότερα από αυτά θα είχαν ως αποτέλεσμα βασικές αλλαγές στην υπάρχουσα δομή. Απόδειξη για αυτό αποτελεί η βελτιωμένη τεχνολογία ένωσης των υλικών, όπου πρωταρχικό ρόλο να παίζει η τεχνολογία των συγκολλήσεων.

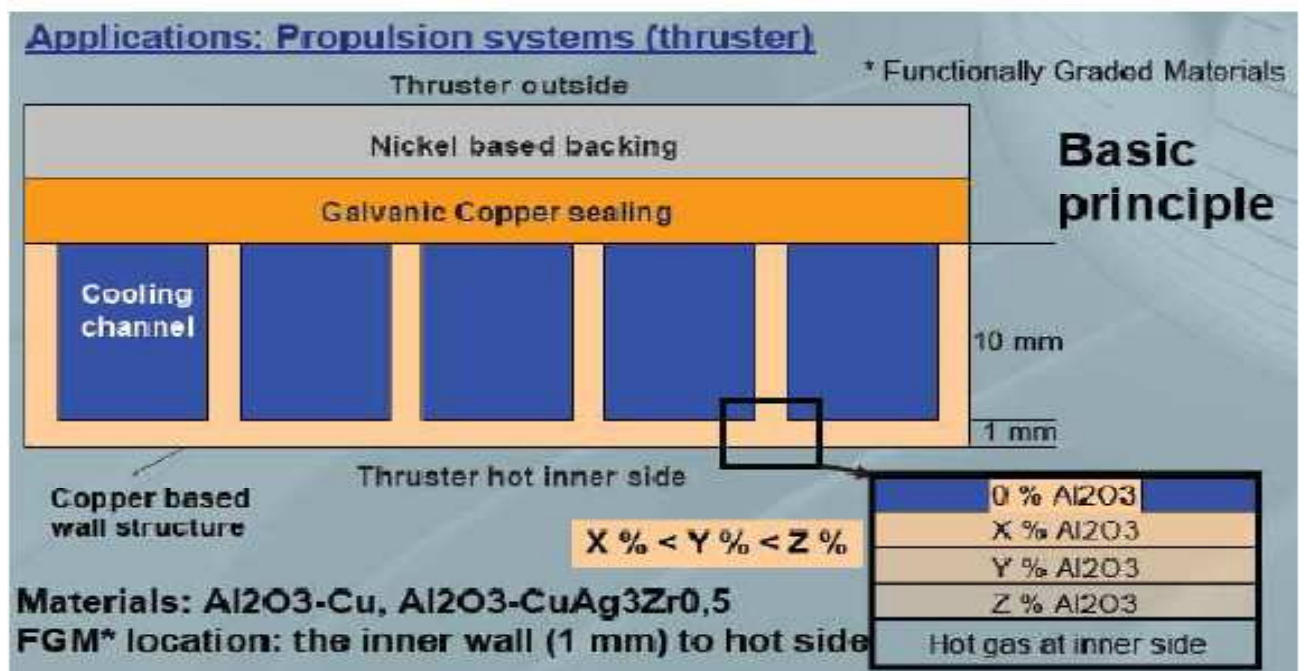
Για να υπάρξει η δυνατότητα της μελλοντικής χρήσης ενός τέτοιου υλικού, στόχος είναι η αντικατάσταση του υλικού που χρησιμοποιείτο μέχρι σήμερα με ένα υλικό, το οποίο να διαθέτει ίδιες σχεδόν ιδιότητες με αυτές που παρουσιάζει το τρέχον υλικό του προωθητή, αλλά να έχει ενισχυμένη αντοχή στην οξειδωση και επιπλέον τουλάχιστον **μια** από τις παρακάτω παραμέτρους :

- Υψηλή αντοχή έναντι θερμομηχανικών πιέσεων.
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα.
- Χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE).

Κάθε μια από τις παραπάνω παραμέτρους, μειώνει τα αίτια της μηχανικής αστοχίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται σε αυτή την εφαρμογή.

1. Υψηλή αντοχή έναντι θερμομηχανικών πιέσεων έχει ως αποτέλεσμα την παράταση του χρόνου ζωής.
2. Βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα μειώνει την θερμοκρασία του θερμού τοιχώματος, και η διαβάθμιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των θερμομηχανικών πιέσεων.
3. Ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής (CTE) μειώνει και αυτός τις πιέσεις.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις εκτιμήσεις, ένα σύστημα διαβαθμισμένου υλικού μπορεί να έχει πλεονεκτήματα στην πλευρά του θερμού τοιχώματος του θαλάμου, εάν η μέγιστη περιεκτικότητα σε νάνο σωματίδια αλούμινας (Al_2O_3) βρίσκεται στην εσωτερική θερμή πλευρά του τοιχώματος, με σταδιακή μείωση της διαβάθμισης του υλικού προς την πλευρά των καναλιών ψύξης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (1.2).



Εικόνα 1.2 Σχηματική παράσταση της εφαρμογής στους προωθητές.

Η φάση ενίσχυσης της νανοαλούμινας (Al_2O_3) αναμένεται να συμβάλει στην βελτίωση της θερμομηχανικής κόπωσης καθώς και στη μείωση της θερμικής διαστολής. Εκτιμάται ότι το στρώμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε

νάνο- Al_2O_3 που είναι τοποθετημένο στην εσωτερική πλευρά του προωθητή όπου επικρατούν οι υψηλές θερμοκρασίες συντελεί στην ενίσχυση της αντοχής σε φθορά (βελτίωση του χρόνου ζωής).

Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στην περιεκτικότητα της Al_2O_3 , η οποία δεν θα πρέπει να υπερβαίνει ένα συγκεκριμένο όριο διότι υψηλή περιεκτικότητα συνεπάγεται και μείωση της ολκιμότητας του συστήματος. Επιπλέον, όπως έχει διαπιστωθεί και στην περίπτωση ενίσχυσης με νανοσωματίδια κραμάτων μαγνησίου (Mg) και αλουμινίου (Al), υπάρχει υψηλή επικινδυνότητα συσσωμάτωσης των νάνο-σωματιδίων όταν η συγκέντρωσή τους αυξάνει άνω του 10 κ.ο. %. Επομένως όλες οι προαναφερθείσες παράμετροι θα πρέπει να ληφθούν υπόψη προκειμένου να επιλεγεί η μέγιστη περιεκτικότητα νανοσωματιδίων αλούμινας (Al_2O_3).

Επί παραδείγματι, μια τυπική διαβάθμιση που θα έχει το λειτουργικά διαβαθμισμένο υλικό θα κυμαίνεται μεταξύ 2 / 4 / 6 vol % (X / Ψ / Z) μέχρι 3 / 6 / 10 κ.ο.%, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.3.

1.12 Μέθοδοι παρασκευής των σύνθετων κόνεων

Σύνθεση κεραμικών κόνεων με υγρές χημικές μεθόδους για την παρασκευή νανোসωματιδίων αλούμινας (Al_2O_3)

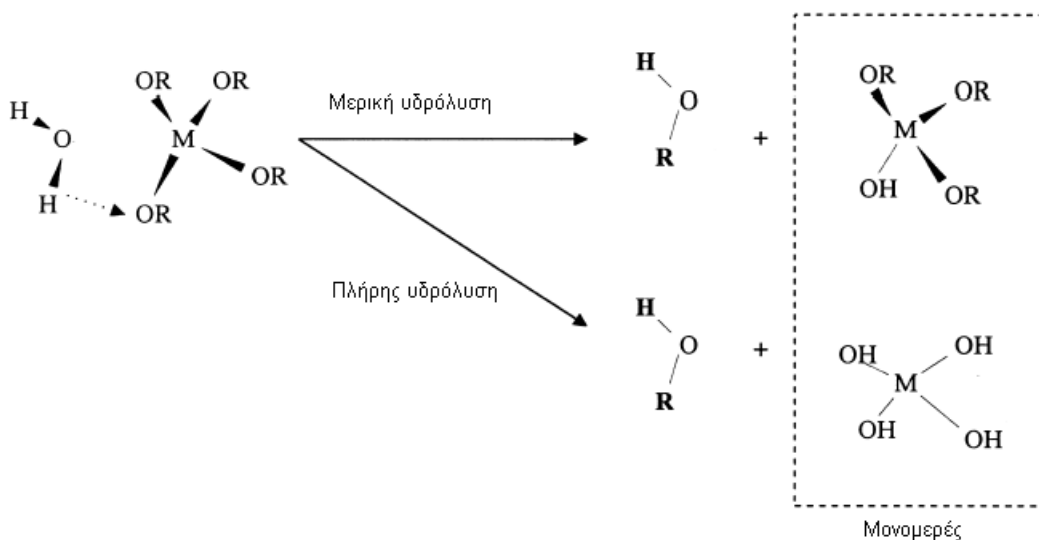
Οι υγρές χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται με σκοπό την παραγωγή σύνθετων νάνο-κόνεων με ελεγχόμενα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ως νανουλικά αναφέρονται σωματίδια με μέγεθος κάτω από 100 nm. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας και ιδιαίτερη μορφολογία. Μεγάλη ειδική επιφάνεια συνεπάγεται και μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων σε διεπιφάνειες και όρια κόκκων, που οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής ενεργότητας. Οι εξαιρετικές καταλυτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νανουλικών λόγω του μικρού τους μεγέθους τα καθιστά απαραίτητο κομμάτι της σύγχρονης τεχνολογίας.

1.12.1 Μέθοδος Λύματος – Πηκτής (Sol-Gel)

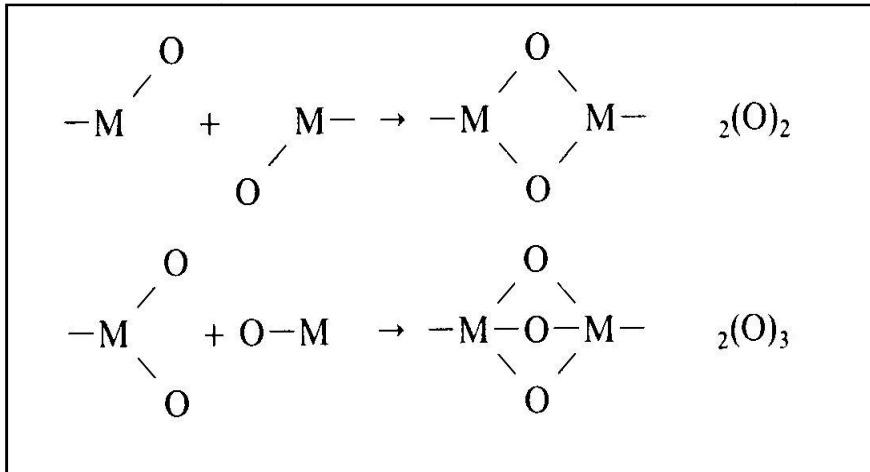
Η μέθοδος της διάλυσης - ζελατινοποίησης (SOLution - GELation) ανήκει στις υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης κεραμικών υλικών. Η τεχνική sol-gel αποτελεί μία από τις απλούστερες από ένα ευρύ φάσμα μεθόδων απόθεσης που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατασκευή νανοκεραμικών. Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι ότι χρησιμοποιούν ως πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική σκόνη. Τα κύρια πλεονεκτήματα της σύνθεσης στην υγρή φάση είναι η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας τρόπος "συμβατικής" ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να πετύχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα. Είναι μία ήπια χημική μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον και παρουσιάζει χαμηλό κόστος. Η διαδικασία αυτή μπορεί να παράγει πάρα πολύ μικρού μεγέθους ή σφαιρικού σχήματος σκόνη που περιέχει μικροπόρους. Ο όρος «sol-gel» αποδίδεται σε όλες τις διεργασίες κατά τις οποίες ένα διάλυμα ή αλλιώς «sol» (κυρίως κολλοειδές) μετατρέπεται σε μία άκαμπτη πορώδη μάζα, δηλαδή μία γέλη ή αλλιώς πήκτωμα (gel).[11, 12, 13]

Αρχή της μεθόδου

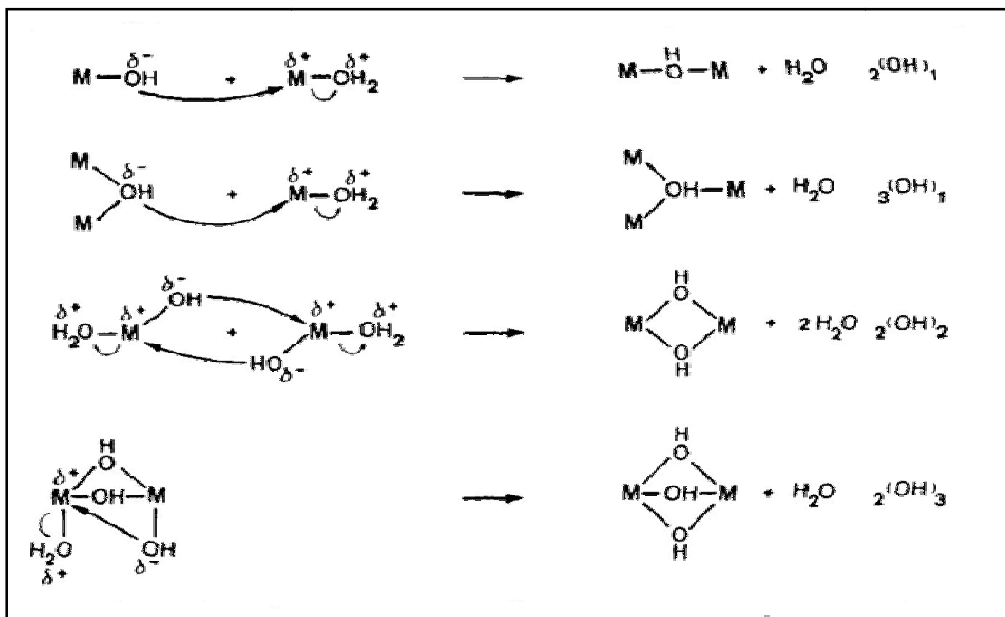
Η σύνθεση κεραμικών υλικών μέσω πηκτώματος (Sol – Gel) περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) και την υδρόλυση του παραγόμενου διαλύματος παρουσία καταλύτη (οξύ ή βάση), σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και pH. Οι πρόδρομες ενώσεις διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην διαδικασία sol-gel επηρεάζοντας άμεσα το πορώδες, τον δείκτη διάθλασης, τη σκληρότητα και άλλες μηχανικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων που εναποτίθενται. Συνήθως, η πρόδρομος ένωση υποβάλλεται σε μία σειρά από υδρολύσεις και αντιδράσεις πολυμερισμού για να σχηματίσει το κolloειδές αιώρημα που αποκαλείται «sol». Στην διαδικασία sol-gel, οι πρόδρομες ενώσεις (precursors) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του «sol» είναι συνήθως ανόργανα άλατα μετάλλων ή οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως μεταλλικά αλκοξειδία. Τα μεταλλικά αλκοξειδία αποτελούνται από μεταλλικά ή μεταλλοειδή άτομα που περιβάλλονται από οργανικό υποκαταστάτη (ligand). Οι σχηματικές αναπαραστάσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 1.6, 1.7, 1.8 δείχνουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού. Περαιτέρω επεξεργασία του «sol» απαιτείται για την παραγωγή υλικών σε διαφορετικές μορφές.[12, 13, 14, 15]



Σχήμα 1.6 Μηχανισμός υδρόλυσης αλκοξειδίων.[14]



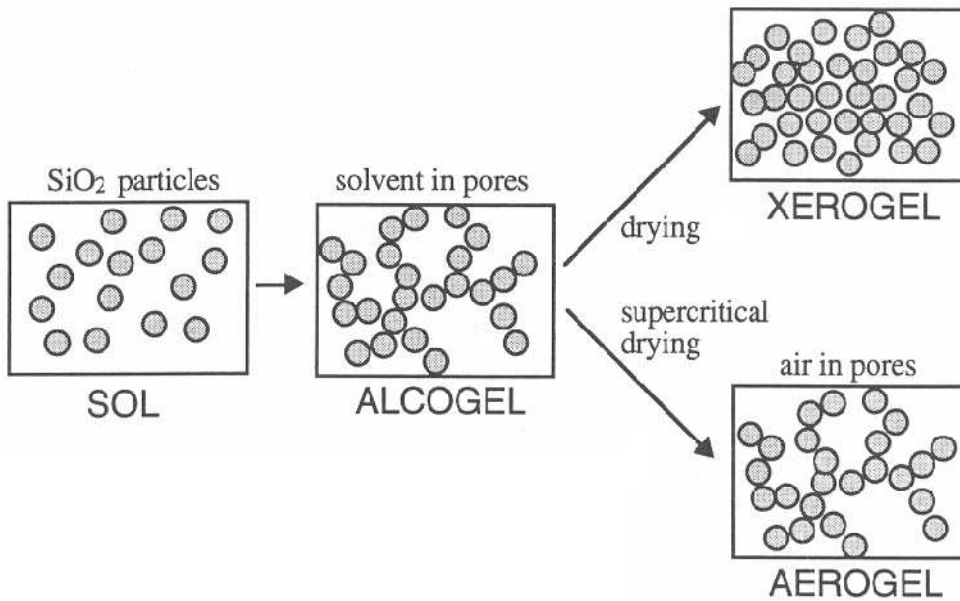
Σχήμα 1.7 Συμπύκνωση των υδροξειδίων του μετάλλου με δημιουργία γεφυρών οξυγόνου μεταξύ των ατόμων του μετάλλου.[15]



Σχήμα 1.8 Μηχανισμός δημιουργίας γεφυρών OH⁻ μεταξύ των ατόμων των μετάλλων.

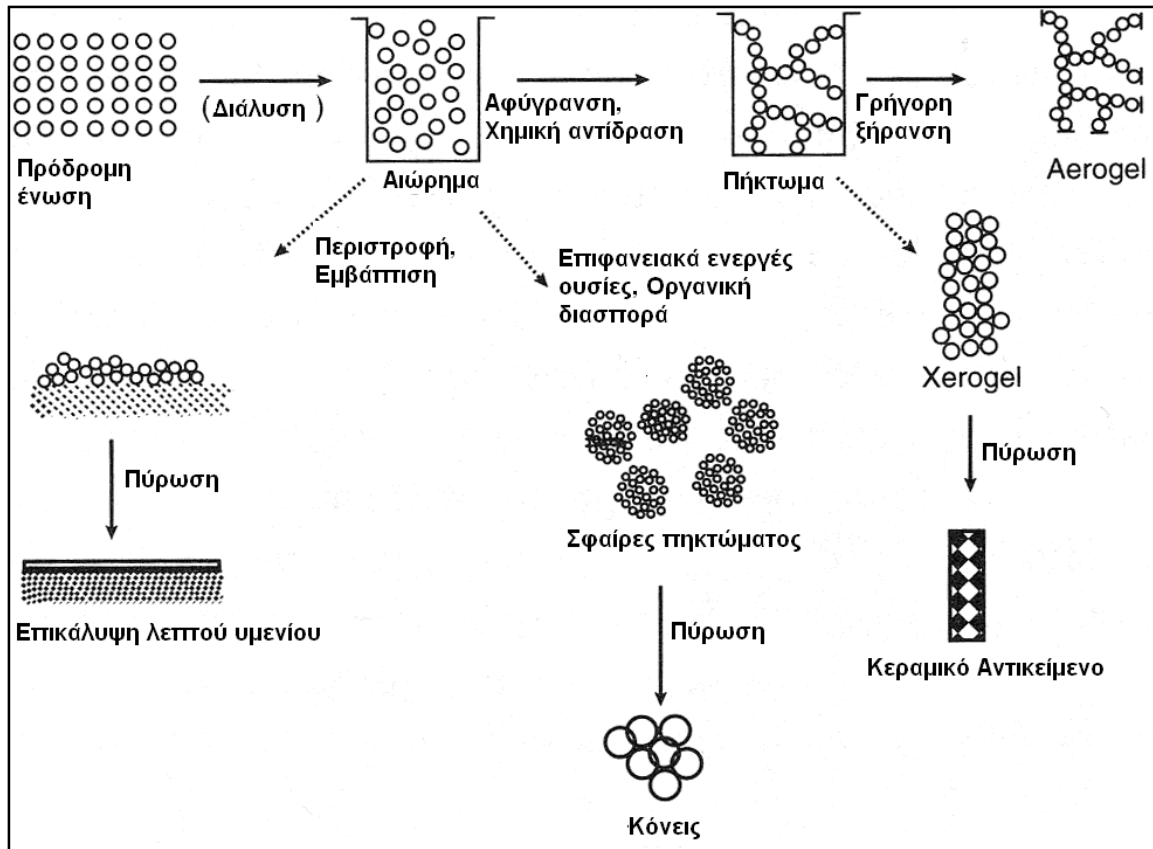
Μία γέλη (gel) σχηματίζεται είτε από την χύτευση του «sol» σε ένα καλούπι ή με απόθεση αυτού πάνω σε ένα υπόστρωμα. Περαιτέρω ξήρανση ή θερμική επεξεργασία πραγματοποιείται, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε δεδομένης εφαρμογής.[15]

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σιγά-σιγά στην δημιουργία ενός μεγαλομορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης και οδηγεί στην δημιουργία ενός πηκτώματος (gel), δηλαδή ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση. Αυτό το πήκτωμα κατά την έψηση μετασχηματίζεται στο τελικό κεραμικό προϊόν. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας κατά τη μετατροπή sol-gel ονομάζεται alcogel. Αφού τελειώσει η μετατροπή sol-gel, τότε ο διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί. Ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης του διαλύτη έχουμε διαφορετικά προϊόντα. Αν ο διαλύτης απομακρύνεται με κλασική ξήρανση, όπως για παράδειγμα εξάτμιση, το παραγόμενο προϊόν ονομάζεται xerogel (Σχήμα 1.9). Εάν η απομάκρυνσή του γίνεται με υπερκρίσιμη εκκένωση, χρησιμοποιώντας υψηλή θερμοκρασία, τότε το προϊόν ονομάζεται aerogel (Σχήμα 1.9). Σε αυτή τη περίπτωση το παραγόμενο aerogel έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα και πολύ καλές θερμικές μονωτικές ιδιότητες ιδιαίτερα αν τοποθετηθεί ανάμεσα σε πλάκες υάλου και εκκενωθεί. Τα xerogels είναι πιο πυκνά από τα aerogels, έχουν μεγάλες περιοχές επιφάνειας και είναι συχνά μικροπορώδη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα καταλυτών, ως ιοντικοί αγωγοί (εάν τους γίνει εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων) και ως πρόδρομα για ένα μεγάλο φάσμα γυαλιών, κεραμικών, επιστρωμάτων, φιλμ και ινών, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής.[13,14,16,17]



Σχήμα 1.9 Σχηματισμός alcogels, xerogels και aerogels.

Τέλος, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται από την εφαρμογή της μεθόδου σχετίζονται με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης-πολυμερισμού. Οι παράμετροι αυτοί αφορούν τη συγκέντρωση του διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και το χρόνο αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, την αναλογία H_2O/M (r), και τη θερμοκρασία έψησης.[16, 17]



Σχήμα 1.10 Σχηματική περιγραφή της μεθόδου Sol-Gel και των παραγόμενων προϊόντων της.[17]

1.13 Λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας (High-energy milling) για την παρασκευή σύνθετων κόνεων

Υπάρχουν γενικά δύο μέθοδοι με τις οποίες νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν με τη χρήση λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας: (i) απλή λειοτρίβηση και (ii) συνδυασμός χημείας και λειοτρίβησης (που αναφέρεται σαν μηχανοχημική λειοτρίβηση επεξεργασίας).[18] Πρωταρχική διεργασία σε αυτή την φάση είναι η λειοτρίβηση των πρώτων υλών για την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων τους, που συνήθως ακολουθείται από ταξινόμηση κατά μέγεθος. Σκοπός της κατάρτισης είναι η αποφυγή συσσωματώσεων που έχουν ενδεχόμενα σχηματισθεί, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της κόνεως και η ελάττωση του αριθμού των ανεπιθύμητων μεγάλων σωματιδίων με μέγεθος πάνω από ένα όριο και, κυρίως, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και η ενεργοποίησή της. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες είναι αυτοί που θα

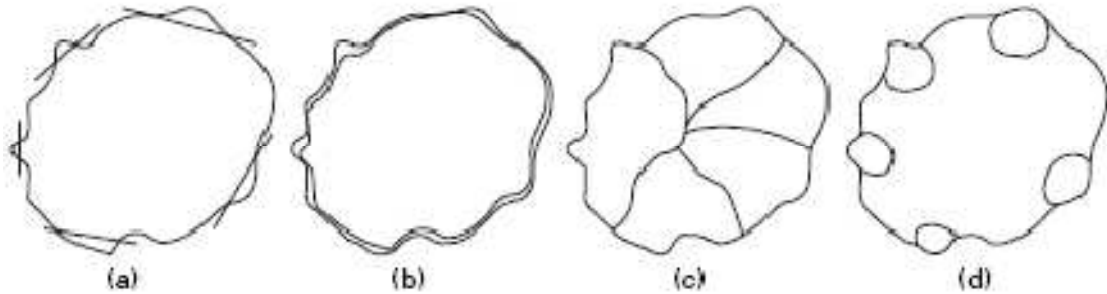
επηρεάσουν σημαντικά την ποιότητα του προϊόντος που θα ληφθεί κατά το στάδιο της έψησης. [18]

Έχει αποδειχθεί ότι για την παραγωγή προϊόντων υψηλών προδιαγραφών και σταθερής ποιότητας απαιτούνται λεπτόκοκκες πρώτες ύλες, με μέγεθος κόκκων που μπορεί να είναι και μικρότερο του 1μm.

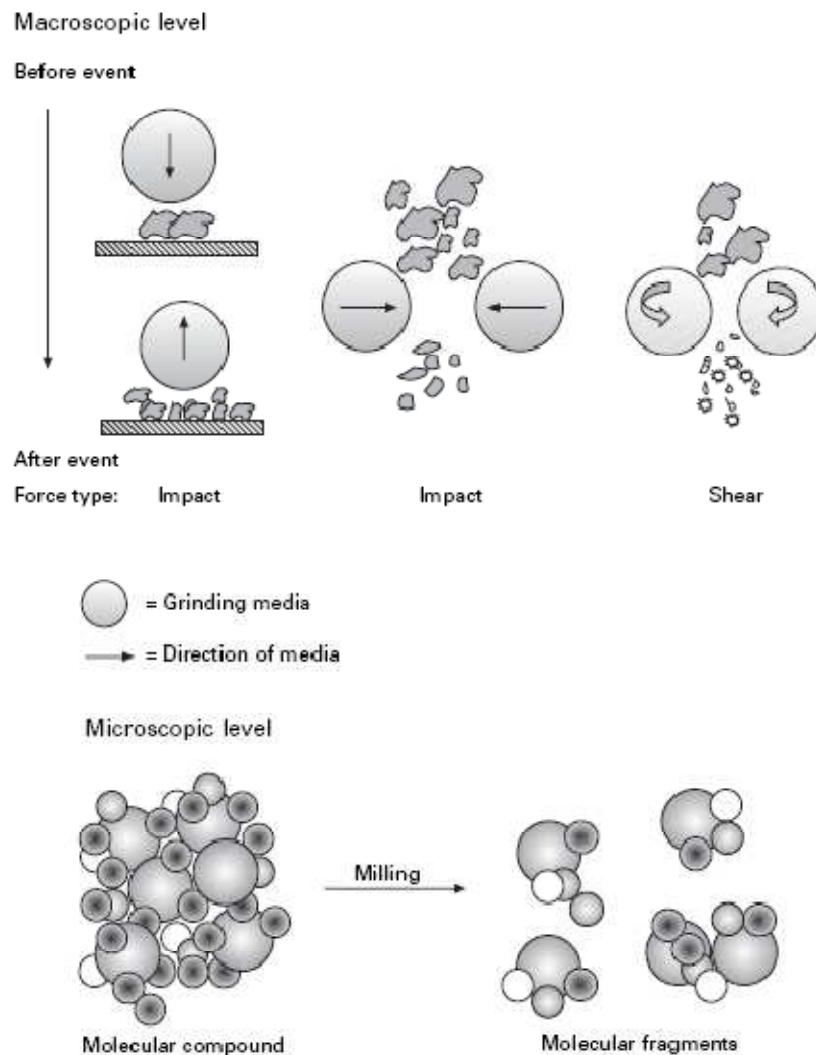
Αρχή της μεθόδου

Η αρχή της κατάρτησης επικεντρώνεται στην εφαρμογή φυσικών δυνάμεων στα υλικά, έτσι ώστε να προκληθεί θραύση σε μικρότερα μεγέθη. Οι δυνάμεις που απαιτούνται για την αποτελεσματική θραύση είναι συνήθως ένας συνδυασμός κρούσης και διάτμησης. Το υλικό εισάγεται σε έναν θάλαμο λειοτρίβησης, στον οποίο περιλαμβάνονται τα μέσα λειοτρίβησης. Λειοτρίβηση συμβαίνει όταν τα μέσα τίθενται σε κίνηση είτε με ανάδευση (χρησιμοποιώντας έναν δρομέα) ή με ανατάραξη/δόνηση του θαλάμου και έρχονται σε επαφή με το προς λειοτρίβηση υλικό, μεταδίδοντάς του κατά συνέπεια, ανάλογα με τις παραμέτρους λειοτρίβησης, είτε δυνάμεις κρούσης ή διατμητικές. Θραύση μπορεί να συμβεί μέσα από μια ποικιλία μηχανισμών που γενικά περιγράφονται ως τριβή, εκτριβή, κατακερματισμός, ή τεμαχισμός (chipping) και διαδραματίζονται τόσο σε μακροσκοπικό όσο και μικροσκοπικό επίπεδο [18]. Τα παραπάνω απεικονίζονται στα σχήματα (1.11) και (1.12). Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει ο θρυμματισμός εξαρτάται από το μέγεθος και την συχνότητα με την οποία οι δυνάμεις εφαρμόζονται. Η θραύση επηρεάζεται τόσο από εξωγενείς όσο και από ενδογενείς παράγοντες. Οι ενδογενείς παράγοντες αφορούν στις ιδιότητες των υλικών: σκληρότητα, πυκνότητα, μέγεθος, ενώ οι εξωγενείς παράγοντες προσδιορίζονται από το ποσό της ενέργειας που εισάγουν στο σύστημα και την αποδοτικότητα με την οποία η ενέργεια αυτή μεταφέρεται στην διαδικασία λειοτρίβησης. Η τελευταία καθορίζεται από μεταβλητές όπως η συχνότητα δόνησης (για μύλο που δεν χρησιμοποιεί δρομέα), η ταχύτητα του δρομέα (σε αναδευόμενο μύλο), ο σχεδιασμός του μύλου, το μέγεθος των λειοτριβικών μέσων και η ποσότητα αυτών που εισάγεται στον μύλο, η ποσότητα των προς λειοτρίβηση στερεών που εισάγεται στον μύλο (solids loading) και το εάν αυτή πραγματοποιείται σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον. Οι μεταβλητές αυτές υπαγορεύουν το είδος των

δυνάμεων που επικρατεί (δηλαδή διατμητικές ή κρούσης), οι οποίες με την σειρά τους υπαγορεύουν τον ρυθμό λειοτριβήσης και την αποτελεσματικότητα.[19, 20, 21, 22]



Σχήμα 1.11 Μηχανισμοί θραύσης: (α) τριβή, (β) εκτριβή, (γ) κατάτμηση, (δ) τεμαχισμός (chipping).



Σχήμα 1.12 Θραύση σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο.

Η λειοτριβήση γίνεται αρχικά με ξηρή και στη συνέχεια όσο μειώνεται το μέγεθος με υγρή λειοτριβήση σε ειδικούς σφαιρόμυλους (ball milling). Η υγρή λειοτριβήση γίνεται αφού παρασκευάσουμε ένα αιώρημα της σκόνης σε κατάλληλο υγρό συνήθως νερό με προσθήκη διασπορέα ή αποκροκιδωποιητή. Στο μίγμα προστίθενται η κατάλληλη ποσότητα από μπίλιες ενός σκληρού κεραμικού, συνήθως αλούμινας ή ζirkονίας.[23, 24] Οι σφαίρες οδηγούν στην παραγωγή πολύ ευρείας κατανομής μεγέθους κόκκων, λόγω της πολλαπλής κατάτμησης που υφίστανται οι κόκκοι του υλικού με την κίνηση των σφαιρών. Στόχος της όλης διεργασίας είναι να αποφευχθεί η μόλυνση του υλικού από τα αλεστικά μέσα ή τα τοιχώματα του σφαιρόμυλου. Για το λόγο αυτό συνήθως επιλέγονται ως αλεστικά μέσα σκληρά κεραμικά με σκληρότητα μεγαλύτερη από αυτήν του προς λειοτριβήση υλικού, ενώ τα εσωτερικά τοιχώματα του σφαιρόμυλου είναι επενδυμένα με ένα ανθεκτικό πλαστικό, αφού τυχόν μόλυνση με αυτό απομακρύνεται πλήρως κατά την έψηση. Οι δυνατότητες της απλής λειοτριβήσης σε σφαιρόμυλο για μείωση μεγέθους είναι περιορισμένες και συνήθως το κατώτερο όριο μεγέθους κόκκων το οποίο μπορεί να επιτευχθεί δεν είναι μικρότερο των 2μm. Πιο αποτελεσματική λειοτριβήση επιτυγχάνεται με εξελιγμένους σφαιρόμυλους δονητικής ή πλανητικής κίνησης ή και με τα πολύ υψηλής ενέργειας τριβεία (agitation mill).[24, 25, 26]

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι μία ποικιλία μύλων είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο και κυμαίνονται από περιστροφικούς, αναδευόμενους, δονούμενους, πλανητικούς και μύλους αναδευόμενων σφαιρών. Η παραγωγή νανοσωματιδίων με αυτήν την τεχνική περιορίζεται πολλές φορές από την ανάγκη για εκτεταμένους χρόνους λειοτριβήσης, από τις ιδιότητες του υλικού, θέματα μόλυνσης και από την ανομοιογενή κατανομή του μεγέθους των λαμβανόμενων κόνεων. Οι μέθοδοι τριβής επιτρέπουν την παραγωγή κραμάτων και σύνθετων υλικών που δεν μπορούν να συντεθούν με

συμβατικές μεθόδους χύτευσης. Τα είδη των νανοσωματιδίων που παράγονται από την τεχνική λειοτρίβησης με τριβή είναι συνήθως κράματα ή μονοφασικές κόνεις.[26,27,28,29]

1.14 Μορφοποίηση των πολυστρωματικών υλικών

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την μορφοποίηση των λειτουργικά διαβαθμισμένων υλικών(FGMs) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Μορφοποίηση των FGMs με κόνιο – μεταλλουργία.
2. Μορφοποίηση των FGMs με τεχνικές ψεκασμού.

1) Θερμή ισοστατική συμπίεση (Hot Isostating Pressing: HIP)

Η θερμή ισοστατική συμπίεση είναι διαδικασία βιομηχανικής επεξεργασίας που χρησιμοποιείται με σκοπό να μειώσει το πορώδες των μετάλλων και να επηρεάσει την πυκνότητα των κεραμικών υλικών.

Η θερμή ισοστατική συμπίεση είναι η μέθοδος ταυτόχρονης θέρμανσης και συμπίεσης, όπως συμβαίνει και στην απλή συμπίεση με τη διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση η θέρμανση γίνεται μέσα σε κλίβανο αυτόκλειστο και η συμπίεση γίνεται ισοστατικά, προς όλες τις κατευθύνσεις πίεσης, με την βοήθεια ενός αδρανούς αερίου. Οι πιέσεις που εφαρμόζονται σε αυτού του είδους την μορφοποίηση μπορεί να είναι πολύ υψηλές και να κυμαίνονται ανάμεσα στα 100 και στα 320 MPa, ενώ ταυτόχρονα το κεραμικό αντικείμενο βρίσκεται σε θερμοκρασία 2000°C ή και μεγαλύτερη. Γίνεται φανερό ότι η θερμή ισοστατική συμπίεση είναι μια τεχνική πολύ πιο αποτελεσματική από την απλή συμπίεση και εφαρμόζεται όταν πρόκειται να κατασκευάσουμε κεραμικά υλικά από υλικά που πυροσυσσωματώνονται πολύ δύσκολα, όπως τα καθαρά καρβίδια και τα νιτρίδια και βεβαίως όταν έχουμε ειδικές απαιτήσεις από τα προϊόντα μας, γιατί η θερμή ισοστατική συμπίεση είναι η μέθοδος που δίνει την βέλτιστη ποιότητα στα παραγόμενα αντικείμενα.[30, 31, 32]

Η πίεση εξασκείται ομοιόμορφα και κάθετα στο υλικό ισοστατικά προς όλες τις πλευρές με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου συνήθως αργού(Ar), λόγω χαμηλού κόστους και υψηλής διαθεσιμότητας. Το αέριο, πρέπει, όμως να

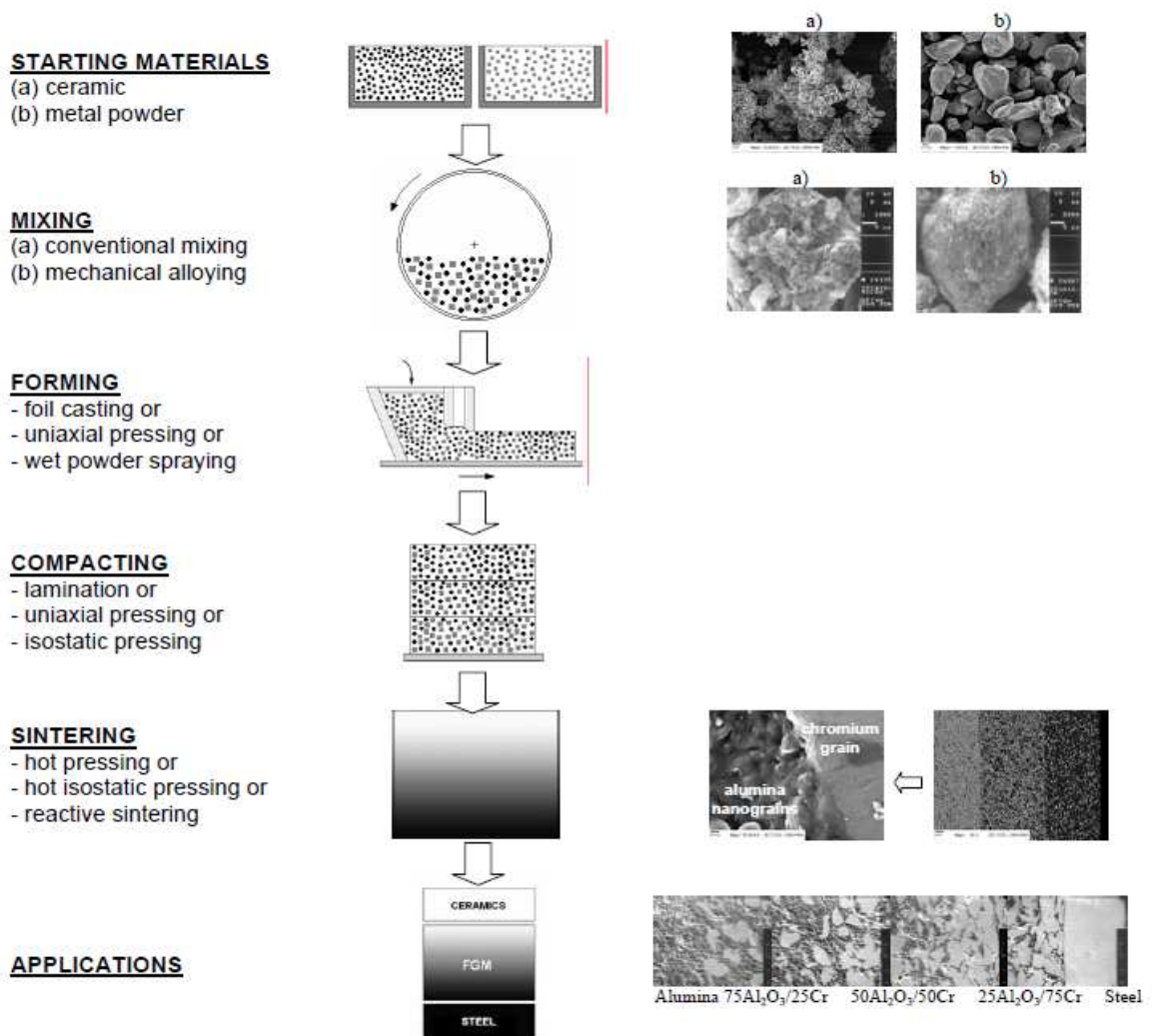
εμποδίζεται ώστε να μην εισχωρεί μέσα σε κενά και πόρους του υπό πυροσυσσωμάτωση σώματος και για αυτό συνήθως το κεραμικό πριν την έψησή του εγκιβωτίζεται μέσα σε μια μεταλλική, κεραμική ή γυάλινη επένδυση ή κάψα όπως ονομάζεται. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η αδιαπερατότητα του κεραμικού από το αέριο και αποφεύγονται τυχόν αντιδράσεις. Επιπρόσθετα, αέρια προϊόντα που παράγονται κατά την πυροσυσσωμάτωση, εγκλωβίζονται και δεν μπορούν να φύγουν. Αυτό είναι συνήθως επιθυμητό, για υλικά που διασπώνται σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες. Αν το παραγόμενο αέριο εμποδίζεται από το να διαφύγει, σε κάποια πίεση επέρχεται ισορροπία και η διάσπαση σταματά. Τα υλικά που θα επιλεγούν για την επένδυση της επιφάνειας του σώματος πρέπει να έχουν επαρκή αντοχή και δυνατότητα μορφοποίησης, για να μπορέσουν να αντέξουν τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης της μεθόδου και να μεταδίδουν την ισοστατική καταπόνηση στο δείγμα χωρίς να σπάζουν ή να επιτρέπουν την είσοδο αερίου μέσα στο δείγμα.[32, 33]

Παρόλα αυτά μπορεί πολλές φορές να είναι επιθυμητό να έρχεται το κεραμικό σε επαφή με το αέριο που εξασκεί (π.χ. για να γίνει μια επιθυμητή αντίδραση) και να μπορούν να διαφύγουν τα παραγόμενα αέρια. Σε αυτή την περίπτωση, το κεραμικό τοποθετείται μέσα στο θάλαμο της θερμής ισοστατικής πρέσσας προμορφοποιημένο.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για την παρασκευή πολύ πολύπλοκων σχημάτων, καθώς το αντικείμενο συμπιέζεται ομοιόμορφα και η πίεση ασκείται κατακόρυφα και με την ίδια έκταση σε κάθε προσιτό σημείο της επιφάνειας του σώματος. Σε ιδανικές συνθήκες στο σώμα δε παρουσιάζεται καμιά αλλαγή στο σχήμα, αλλά μόνο στο μέγεθός του. Η απουσία διατμητικών τάσεων στο δείγμα, αλλά και η απουσία τριβής σε κάθε είδους καλούπι και σε συνδυασμό με την κατά 5 έως 10 φορές μεγαλύτερη πίεση που ασκείται στο συμπύκνωμα σε σχέση με την μέθοδο της θερμής συμπίεσης, καθιστούν τη μέθοδο της θερμής ισοστατικής συμπίεσης πολύ σημαντική. Ακόμα πιο σημαντική από εμπορικής πλευράς είναι η δυνατότητα της μεθόδου για παρασκευή προϊόντων με εξαιρετικά καλά καθορισμένο αλλά και πολύπλοκο σχήμα. Η υψηλή πίεση του αερίου κάνει το προϊόν αρκετά άκαμπτο και απαθές σε εξωτερικές

επιδράσεις, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό για τα αρχικά στάδια του φαινομένου όπου οι δεσμοί ανάμεσα στα σωματίδια είναι ακόμα χαλαροί. Είναι, όπως αναφέρθηκε η μέθοδος που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων καθώς το παραγόμενο αντικείμενο είναι λεπτοκρυσταλλικής και πολύ ομοιογενούς δομής, με μεγάλη ιστροπία των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω της ισοστατικής συμπίεσης και κατά συνέπεια μεγάλη αξιοπιστία και μικρότερες διακυμάνσεις στις ιδιότητες. Παρέχει ακόμη το πλεονέκτημα παραγωγής κεραμικών πολύ υψηλής πυκνότητας με σημαντική ελάττωση των πρόσθετων που συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κεραμικά η πυροσυσσωματώση των οποίων είναι αρκετά δύσκολη.[32, 33, 34]

Ωστόσο, το υψηλό κόστος της μεθόδου εμποδίζει την εφαρμογή της για την μαζική παραγωγή κεραμικών προϊόντων, εφαρμόζεται όμως για την παραγωγή εξειδικευμένων αντικειμένων πολύ υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως ρότορες αεριοστροβίλων, πτερύγια, εξαρτήματα, σωλήνες, αγωγοί κ.τ.λ.



Σχήμα 1.13 Στάδια μορφοποίησης των FGMs με κόνιο-μεταλλουργία.

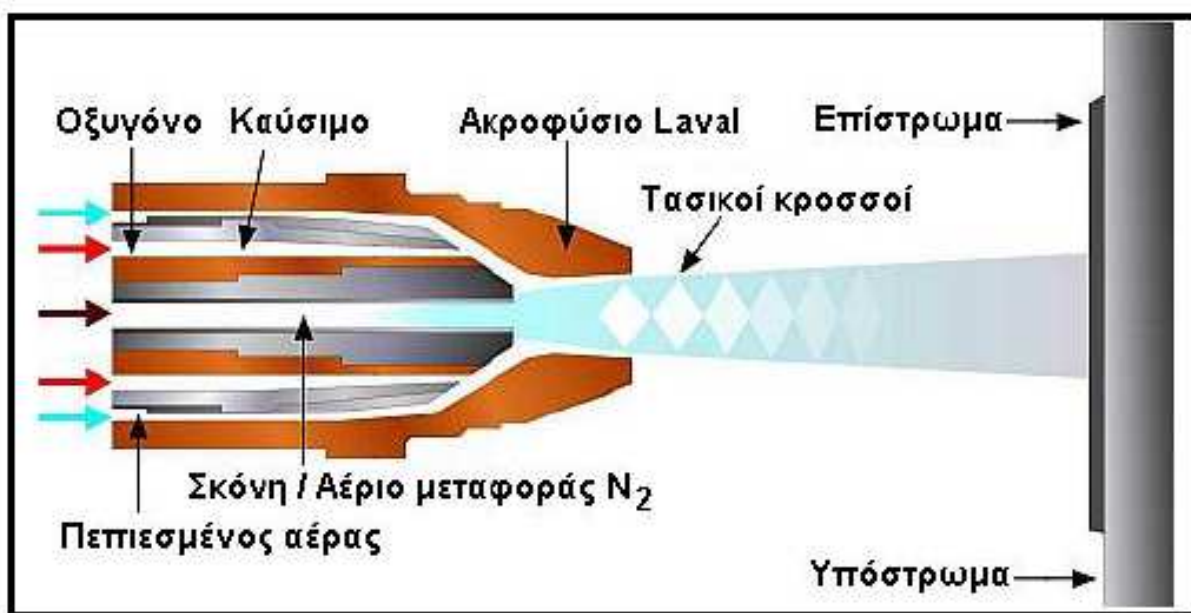
2) Οι τεχνικές ψεκασμού που θα χρησιμοποιηθούν με σκοπό την μορφοποίηση της νανο κόνεως, θα είναι οι ακόλουθες:

- **Ψεκασμός καύσιμου οξυγόνου υψηλής ταχύτητας (High Velocity Oxygen Fuel - HVOF)**
- **Ψυχρός ψεκασμός (Cold Spraying)**

A) Ψεκασμός καύσιμου οξυγόνου υψηλής ταχύτητας (HVOF)

Ο ψεκασμός υψηλής ταχύτητας με καύση οξυγόνου HVOF είναι σχετικά μια νέα σύγχρονη μέθοδος ψεκασμού. Επιτυγχάνονται με την μέθοδο αυτή υπερηχητικές ταχύτητες ψεκασμού (έως και 1100 m/s) με αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση στη θέρμανση, τήξη και πυκνή απόθεση του υλικού. Η

καύση γίνεται σε θάλαμο πολύ υψηλής πίεσης με έξοδο μικρής διαμέτρου για να δημιουργείται αέριο ρεύμα υπερηχητικής ταχύτητας. Οι επικαλύψεις είναι υψηλής ποιότητας με μεγάλη πυκνότητα, υψηλή σκληρότητα και καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Η θερμοκρασία ξεπερνά τους 3000 °C. Η μέθοδος είναι ιδανική για επικαλύψεις κεραμικών και ιδίως καρβιδίων. Ένα παράδειγμα όπλου ψεκασμού φαίνεται στο σχήμα 1.14.[34, 35, 36]



Σχήμα 1.14 Ψεκασμός με υψηλής ταχύτητας καύση με οξυγόνο.[36]

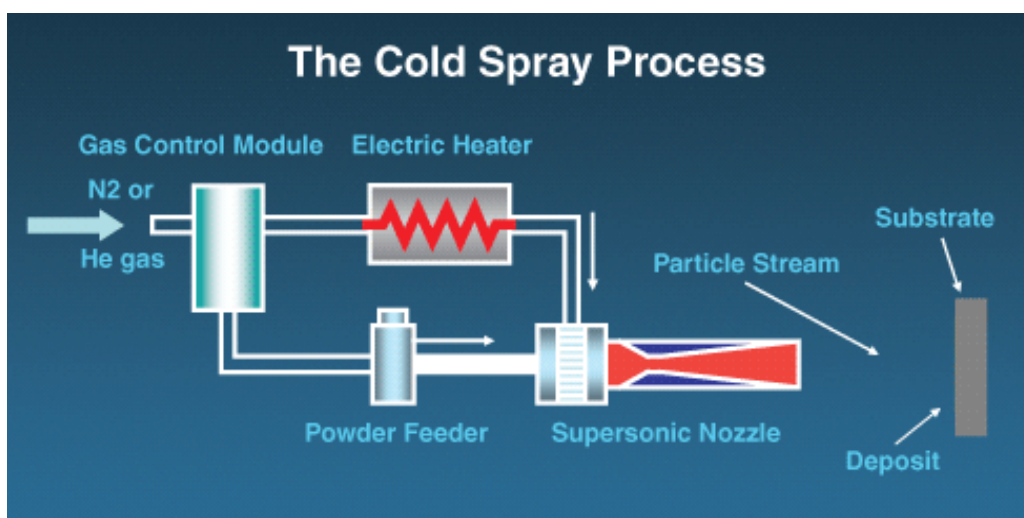
B) Ψυχρός ψεκασμός (Cold Spraying)

Η μέθοδος του ψυχρού ψεκασμού είναι το επόμενο βήμα προόδου στην ανάπτυξη διεργασιών επίστρωσης υψηλής κινητικής ενέργειας. Όπως και με τις άλλες μεθόδους θερμού ψεκασμού, ακολουθεί την τάση αύξησης της ταχύτητας των σωματιδίων ψεκασμού και την μείωση της θερμοκρασίας των σωματιδίων σε σχέση με τις άλλες διεργασίες HVOF/HVAF, αλλά σε πιο ακραία επίπεδα λειτουργίας.[37]

Η μέθοδος του ψυχρού ψεκασμού, βασικά, χρησιμοποιεί την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υψηλής πίεσης συμπιεσμένο αέριο προωθώντας τα λεπτά σωματίδια της σκόνης σε πολύ υψηλές ταχύτητες 500 – 1500 m/s. Το συμπιεσμένο αέριο, συνήθως ήλιο (He), τροφοδοτείται μέσω μιας μονάδας θέρμανσης (electric heater) στο electro gun όπου το αέριο βγαίνει μέσω ενός

ειδικά σχεδιασμένου ακροφυσίου σε πολύ υψηλή ταχύτητα. Το συμπιεσμένο αέριο, επίσης, παρέχεται μέσω ενός τροφοδότη κόνεως υψηλής πίεσης με σκοπό να εισαγάγει την σκόνη του υλικού μέσα στο υψηλής ταχύτητας αέριο. Τα σωματίδια της κόνεως επιταχύνονται και θερμαίνονται ελεγχόμενα σε μια ορισμένη ταχύτητα και θερμοκρασία, και καθώς προσκρούουν σε ένα υπόστρωμα παραμορφώνονται και συνδέονται προκειμένου να διαμορφώσουν ένα επίστρωμα. Όπως και με τις άλλες διεργασίες μια λεπτή ισορροπία μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων, της πυκνότητας, της θερμοκρασίας και της ταχύτητας είναι σημαντικά κριτήρια για να πετύχουμε το επιθυμητό επίστρωμα. Η διαδικασία σύνδεσης στηρίζεται στην απαραίτητη ενέργεια που παρέχεται για να προκαλέσει πλαστική παραμόρφωση των σωματιδίων και του υποστρώματος.[37, 38, 39]

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι οι επιστρώσεις, προς το παρόν, περιορίζονται σε όλκιμα υλικά όπως το αλουμίνιο, ο ανοξείδωτος χάλυβας, ο χαλκός, το τιτάνιο και διάφορα κράματα. Σκληρά και εύθραυστα υλικά όπως τα κεραμικά, δεν μπορούν να ψεκαστούν στην καθαρή τους μορφή, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν ως σύνθετα υλικά με όλκιμη μητρική φάση. Τα υλικά υποστρώματος περιορίζονται σε εκείνα που μπορούν να αντέξουν την επιθετική δράση των σωματιδίων του ψεκασμού. Τα μαλακά και εύθρυπτα υποστρώματα θα διαβρωθούν παρά θα επικαλυφθούν.[38,39]



Σχήμα 1.15 Σχηματική παράσταση της μεθόδου του ψυχρού ψεκασμού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία έγιναν συγκεκριμένα πειράματα με σκοπό την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό σύνθετων νάνο-κόνεων βάσης (μήτρας) χαλκού (Cu) και νάνο-εγκλείσματα γ-αλούμινας (Al_2O_3). Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των σύνθετων νάνο-κόνεων Al_2O_3 -Cu έγιναν στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος MATRANS (Micro and Nanocrystalline Functionally Graded Materials for Transport Applications), αρ. συμβ.228869, κωδ. 63/1757, NMP2008-2.5.1. Η παραγωγή της νανοκόνεως αλούμινας γ- Al_2O_3 γίνεται με χημική μέθοδο και συγκεκριμένα με την τεχνική λύματος - πηκτής (sol-gel). Η συντιθέμενη νανοκόνις γ-αλούμινας (Al_2O_3) και η ποσότητα της κόνεως του ηλεκτρολυτικού χαλκού θα χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες προκειμένου να παραχθούν οι σύνθετες νανοκόνιες. Για την παραγωγή της (σύνθετης) κόνεως Al_2O_3 -Cu χρησιμοποιήθηκε λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας σε πλανητικό σφαιρόμυλο. Οι νανοκόνιες που παρήχθησαν με την τεχνική λύματος – πηκτής (sol-gel) θα χρησιμοποιηθούν ως φάσεις ενίσχυσης του υλικού μας. Μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της άλεσης και η επίδρασή τους στις ιδιότητες των σύνθετων νανοκόνεων. Στους παράγοντες αυτούς συμπεριλαμβάνονται η επιτάχυνση, ο χρόνος άλεσης, η διάμετρος των μέσων λείανσης και ο λόγος των μέσων λείανσης προς την σύνθετη σκόνη. Αναμένεται η ελατότητα της σκόνης χαλκού να συνεισφέρει στον σχηματισμό σωματιδίων κατάλληλου μεγέθους σε σχέση με τις παραμέτρους άλεσης. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων ελέγχθηκε με την προσθήκη κατάλληλων πρόσθετων (αποκροκιδωτές ή διασπορείς) είτε κατά την διάρκεια της υψηλής ενέργειας λειοτρίβησης σε πλανητικό σφαιρόμυλο (high energy ball milling) ή κατά την διάρκεια της επακόλουθης επεξεργασίας με υγρή άλεση. Οι σύνθετες κόνιες όπως επίσης και οι αρχικές κόνιες χαρακτηρίστηκαν πλήρως με βάση την μορφολογία, την ομοιογένεια και το μέγεθος κόκκων (μελέτες TEM), τη σύσταση φάσης και κρυσταλλώδους υφής και την ειδική τους επιφάνεια

(BET). Η μορφολογία και το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων εξετάστηκαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Παρασκευή σύνθετων νανοκόνων

2.1 Σύνθεση της νανοκόνεως γ-αλούμινας (Al_2O_3) με την μέθοδο Λύματος – Πηκτής

Η μέθοδος λύματος – πηκτής στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παρασκευή νανοσωματιδίων γ-αλούμινας Al_2O_3 τα οποία αποτέλεσαν εγκλείσματα στην μήτρα του χαλκού και προσέδωσαν επιθυμητές ενισχυμένες ιδιότητες στο υλικό μας. Η μέθοδος λύματος – πηκτής που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- **Προετοιμασία διαλύματος – Υδρόλυση πρόδρομου αντιδραστηρίου:**

Για την σύνθεση νανοκόνων Al_2O_3 χρησιμοποιούμε ως πρόδρομο αντιδραστήριο το ένυδρο νιτρικό αργίλιο $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aluminum Nitrate). Η ποσότητα του αντιδραστηρίου αναμιγνύεται με απιονισμένο νερό σε μοριακή αναλογία $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1:33$ και αναδεύεται ισχυρά για περίπου 15-20 min σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C.

- **Σχηματισμός πηκτώματος - Αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης:**

Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης υδρόλυσης ακολουθεί η προσθήκη του καταλύτη που σε αυτήν την περίπτωση είναι διάλυμα αμμωνίας NH_3 25%. Η μοριακή αναλογία που ακολουθείται είναι $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 = 1:3,2$ και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά για περίπου 30 min επίσης σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C.

- **Ξήρανση του πηκτώματος - Γήρανση:**

Το πήκτωμα που σχηματίζεται ξηραίνεται για 24h στους 100 °C. Κατά το διάστημα αυτό είναι δυνατόν να συμβαίνουν αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης που δεν είχαν λάβει χώρα πριν το σημείο ζελατινοποίησης. Παρατηρείται επίσης συρρίκνωση του όγκου του πηκτώματος.

- **Θερμική κατεργασία του πηκτώματος - Σχηματισμός τελικού προϊόντος:**

Το τελευταίο στάδιο της μεθόδου είναι η θερμική κατεργασία του πηκτώματος η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Η θερμική κατεργασία του πηκτώματος αλούμινας στους 600 °C για 2 h οδηγεί στο σχηματισμό γ-αλούμινας Al_2O_3 .

2. 1.2 Αρχική κόνις χαλκού (Cu)

Ως αρχική σκόνη χαλκού (Cu) χρησιμοποιήθηκε σκόνη που έχει παραχθεί με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης (8 kg), χαρακτηρίζεται από δενδριτική δομή και έχει χημική σύσταση που συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1

Cu %	Pb %	Fe %	O₂ %	SO₄²⁻
99.5	0.05 – 0.1	0.02	0.3	0.01

2.1.3 Παρασκευή της σύνθετης κόνεως χαλκού(Cu) – γ-αλούμινας(Al_2O_3) με την μέθοδο λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας

Η μέθοδος λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας εφαρμόστηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τη παραγωγή σύνθετων κόνεων χαλκού – αλούμινας με περιεκτικότητες σε γ-αλούμινα 2, 5 και 10% κ.ό. που εν συνεχεία θα αποτελέσουν πρώτη ύλη για τη παρασκευή του FGM που θα χρησιμοποιηθεί στους προωθητές των αεροσκαφών. Στην εικόνα (2.1) που ακολουθεί παρουσιάζεται η συσκευή του πλανητικού μύλου λειοτρίβησης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική μας διαδικασία. Χρησιμοποιήθηκαν δοχεία άλεσης καρβιδίου του πυριτίου με εσωτερικά τοιχώματα ζirkονίας.

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή της σύνθετης νανοκόνης χαλκού – αλούμινας χρησιμοποιήθηκαν οι κόνεις της νανοαλούμινας που παρασκευάστηκε με την μέθοδο λύματος – πηκτής και του ηλεκτρολυτικού χαλκού. Στόχος είναι η ανάκτηση σύνθετης κόνης υψηλής ποιότητας που να χαρακτηρίζεται δηλαδή από ομοιόμορφη διασπορά της φάσης ενίσχυσης (γ-αλούμινα) στην μεταλλική μήτρα (χαλκός) και κατάλληλης μορφολογίας, σφαιρικού σχήματος και μεγέθους κόκκου που κυμαίνεται μεταξύ $45\pm 10\mu m$. Η επίτευξη υψηλής διασποράς της γ-αλούμινας θα οδηγήσει στην παρασκευή τελικού προϊόντος υψηλών επιδόσεων, ενώ το σφαιρικό σχήμα και η κοκκομετρία ($45\pm 10\mu m$) αποτελούν προδιαγραφές προκειμένου να καταστεί δυνατή η παρασκευή υλικών διαβαθμισμένης δομής με τις τεχνικές ψεκασμού και ισοστατικής συμπίεσης.

Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, εκπονήθηκαν πειράματα με διαφορετικές παραμέτρους όπως χρόνους άλεσης (1, 5, 10, 15, 30, 60 και 90 min), ταχύτητες περιστροφής (από 300 έως 1100 rpm), αναλογία βάρους αλεστικών μέσων/σκόνης (10/1, 5/1 και 3/1) και διάμετρος αλεστικών μέσων (10 και 1.5 mm), καθώς και πειράματα συνδυαστικά που περιλάμβαναν δύο διαδοχικές λειοτριβήσεις. Όλες οι διαφορετικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 2.20. Ως αλεστικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν σφαίρες ζirkονίας προκειμένου να αποφευχθεί μόλυνση του υλικού (σύνθετη σκόνη) λόγω απόξεσης υλικού από τα τοιχώματα του δοχείου άλεσης ή των αλεστικών μέσων αντίστοιχα. Αξίζει να τονιστεί ότι

κατά την διάρκεια των πειραμάτων προστέθηκε μικρή ποσότητα (5-6 σταγόνες) διασπορέα αμμωνιακού άλατος του πολυμεθακρυλικού οξέος (NH₄-PMA – με την εμπορική ονομασία Darvan C) για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων μεταξύ των σωματιδίων της σκόνης.

Πίνακας 2.2 Μελέτη των παραμέτρων λειοτρίβησης.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗΣ						
Κωδ./Δείγματος	Αναλογία: Σφαίρες / Σκόνη (%)	Διάμετρος σφαιρών (mm)	Ταχύτητα περιστροφής (rpm)		Χρόνος (min)	
			1°	2°	1°	2°
1	10/1	10	—	300	5	—
2	10/1	10	—	300	10	—
3	10/1	10	—	300	15	—
4	10/1	10	—	300	30	—
5	10/1	10	—	300	60	—
6	10/1	10	—	300	90	—
7	10/1	10	—	400	5	—
8	10/1	10	—	400	10	—
9	10/1	10	—	400	15	—
10	10/1	10	500	—	1	—
11	10/1	10	600	—	1	—
12	10/1	10	700	—	1	—
13	10/1	10	800	—	1	—
14	10/1	10	850	—	1	—
15	10/1	10	900	—	1	—
16	10/1	10	1000	—	1	—
17	10/1	10	1100	—	1	—
18	10/1	10	700	300	1	30
19	10/1	10	700	400	1	30

20	10/1	10	900	300	1	30
21	10/1	10	1100	300	1	30
22	10/1	1.5	700	300	1	30
23	5/1	1.5	700	300	1	30
24	5/1	1.5	900	300	1	30
25	5/1	1.5	900	300	5	30
26	5/1	1.5	900	300	1	60
27	3/1	1.5	900	300	1	30

Τέλος, πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας, η κόνις της γ -αλούμινας Al_2O_3 υπέστη μία προπεξεργασία που περιλάμβανε λειοτρίβηση σε ήπιες συνθήκες, 300 rpm για 15 min με αλεστικά μέσα σφαίρες ζirkονίας διαμέτρου 5 mm. Το στάδιο αυτό θεωρήθηκε απαραίτητο για την διάσπαση των συσσωματωμάτων μεταξύ των σωματιδίων της αλούμινας που δημιουργήθηκαν κατά την θερμική κατεργασία στους 600 °C.



(a)



(β)



(γ)

Εικόνα 2.1(α), (β), (γ): Πλανητικός μύλος λειοτρίβησης.

2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού των νανοκόνεων

Οι αναλύσεις που γίνονται στις κόνεις περιλαμβάνουν χημικές αναλύσεις, ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ, μορφολογικές παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μετρήσεις του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων με ποροσιμετρία αζώτου (N_2) και ακόμη προσδιορισμός της κοκκομετρικής κατανομής τους.

2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων – Χ (XRD)

Για την ανάκτηση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων – Χ (XRD) χρησιμοποιείται η συσκευή Siemens D5000 ακτινοβολίας Κα χαλκού (μέσο μήκος κύματος = 1.54056 \AA). Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την λήψη των διαγραμμάτων περίθλασης ήταν: τάση = 40 kV, ένταση ρεύματος = 30 mA και βήμα = 0.02° .

Αρχή λειτουργίας

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ενεργειακή μορφή η οποία διαδίδεται στο χώρο και μπορεί να αλληλεπιδράσει με άτομα και να μεταβάλλει την ενεργειακή τους κατάσταση. Η ακτινοβολία αποτελείται από δύο ορθογώνια κύματα, που έχουν ίδια συχνότητα και ίδιο μήκος κύματος. Το ένα κύμα είναι ένα παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το άλλο ένα παλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Στο κενό η ταχύτητα διάδοσης του κύματος είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός c . Το μήκος κύματος λ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητα του ν συνδέονται με τη σχέση $c = \lambda \cdot \nu$.

Η παραγωγή ακτίνων-Χ σε εργαστηριακές συσκευές γίνεται από συμβατικές πηγές που ονομάζονται λυχνίες ακτίνων-Χ. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην παραγωγή ηλεκτρονίων με θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων και επιτάχυνσή τους σε κενό. Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο και παράγουν τις ακτίνες-Χ.

Οι χαρακτηριστικές γραμμές ακτίνων-Χ παράγονται κατά τον ιονισμό των ατόμων από τη μετάπτωση ηλεκτρονίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στοιβάδες. Ο ιονισμός των ατόμων επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό τους με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας και εκδίωξη ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες. Με την παρουσία στη λυχνία ηλεκτρικού πεδίου μερικών δεκάδων χιλιάδων Volts, ώστε να ισχύει

$$e \cdot V = E_{\text{ιον}}$$

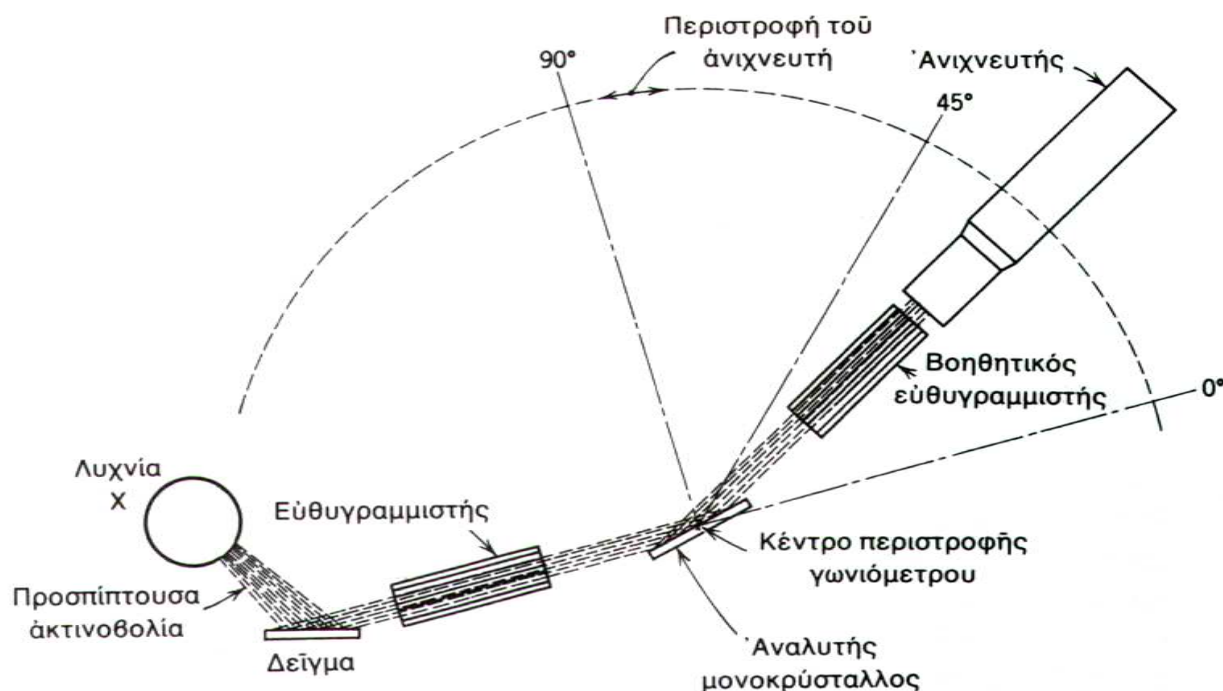
όπου e : το φορτίο του ηλεκτρονίου,

V : το δυναμικό και

$E_{\text{ιον}}$: η ενέργεια ιονισμού,

επιτυγχάνεται η απαιτούμενη κινητική ενέργεια. Η ενέργεια $h\nu$ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι όση και η διαφορά ενέργειας των στοιβάδων μεταξύ των οποίων μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο. Για το λόγο αυτό οι

παραγόμενες ακτίνες-Χ έχουν συγκεκριμένα μήκη κύματος που είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο.



Σχήμα 2.1 Η βασική γεωμετρική διάταξη ενός φασματομέτρου ακτίνων-Χ.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα υλικά, κυρίως τα κρυσταλλικά. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων-Χ και των κρυστάλλων βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης. Οι ακτίνες-Χ έχουν αξιοποιηθεί στη μελέτη της ύλης σε οποιαδήποτε μορφή, αλλά κυρίως στη μελέτη κρυσταλλικών στερεών. Κύριο χαρακτηριστικό των κρυστάλλων είναι η περιοδική τους ανάπτυξη. Μετά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-Χ στην κρυσταλλική επιφάνεια, αυτή σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα του πρώτου επιπέδου, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο επίπεδο και η διαδικασία συνεχίζεται με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής (Σχήμα 2.2). Η γεωμετρική θέση της περιθλώμενης δέσμης σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη καθορίζεται από το νόμο του Bragg, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

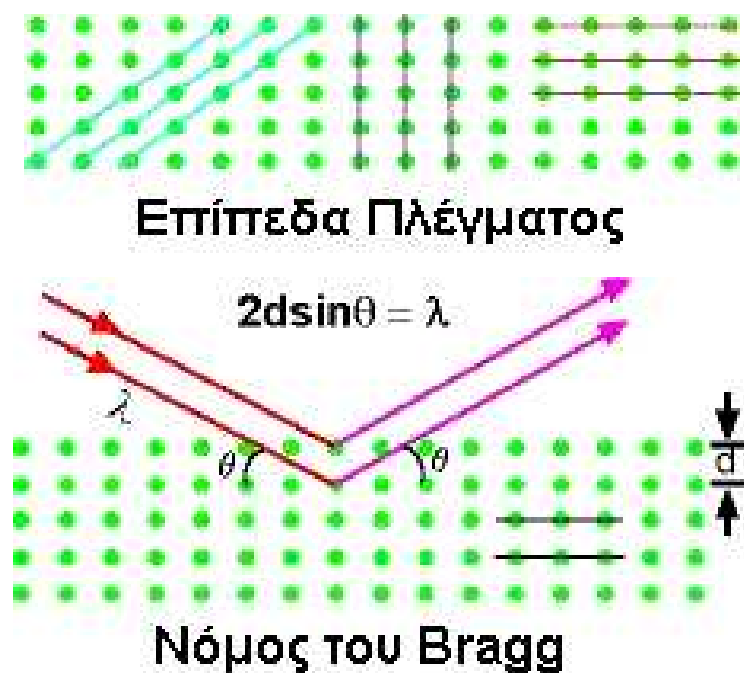
εξίσωση)

όπου n : η τάξη της αρμονικής,

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

d : η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων μιας οικογένειας κρυσταλλογραφικών επιπέδων και

θ : η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο



Σχήμα 2.2. Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο.

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X αξιοποιείται στην ταυτοποίηση ενώσεων και στο χαρακτηρισμό της δομής κρυσταλλικών υλικών. [40,41]

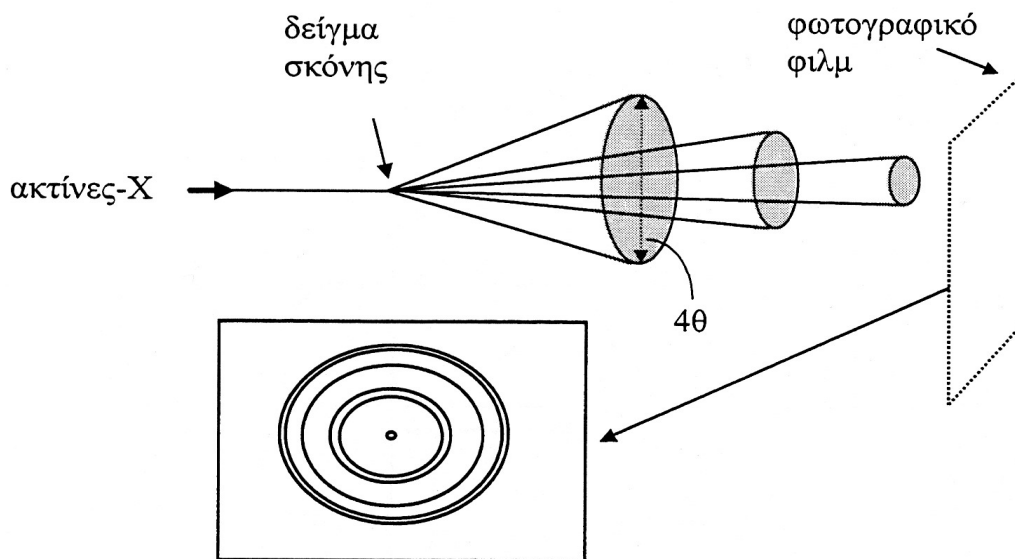
Τα φαινόμενα περίθλασης χρησιμοποιούνται με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Ευρεία χρήση μονοκρυστάλλων γνωστής γεωμετρίας, που αποτελούν το στοιχείο του μονοχρωμάτορα στα φασματοόμετρα ακτίνων X.
- Τα διαγράμματα περίθλασης που δίνει μια κρυσταλλική ουσία είναι ίσως ο πιο θετικός τρόπος ταυτοποίησης.

- Για την κρυσταλλογραφία, τα διαγράμματα περίθλασης που παίρνουμε από ένα μεγάλο αριθμό διευθύνσεων, μπορούν να ερμηνευθούν για να δώσουν έναν ακριβή και λεπτομερή τρισδιάστατο χάρτη των ατόμων που αποτελούν τον κρύσταλλο.

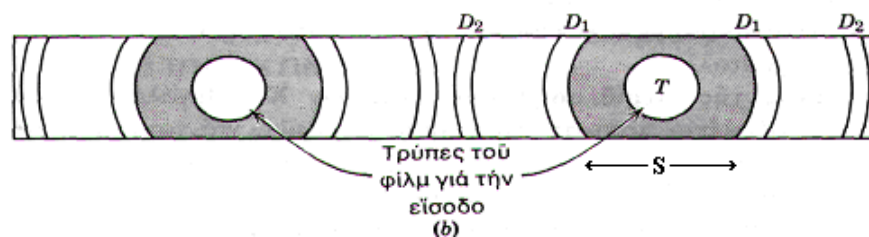
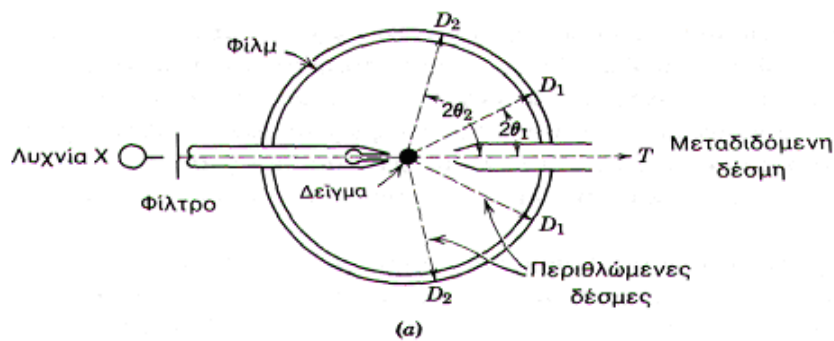
Περίθλαση Ακτινών-Χ δειγμάτων κόνης

Μεγάλοι κρύσταλλοι ενός δείγματος δεν είναι πάντοτε διαθέσιμοι. Ευτυχώς, για ταυτοποιήσεις ρουτίνας αυτό δεν είναι αναγκαίο, είναι δε προτιμότερο να τρίβουμε το δείγμα σε λεπτή σκόνη (200 με 300 mesh). Ένα υλικό σε μορφή λεπτόκοκκης κόνης περιέχει ένα μεγάλο αριθμό από μικρούς κρυστάλλους (μικροκρυσταλλίτες) που έχουν τυχαίο προσανατολισμό μεταξύ τους. Αν σε ένα δείγμα το υλικό αυτό προσπέσει ακτινοβολία-Χ, μπορεί να παρατηρηθεί ενισχυτική συμβολή για εκείνα τα επίπεδα των κρυσταλλιτών του δείγματος που είναι έτσι προσανατολισμένα ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg. Οι περιθλώμενες δέσμες θα σχηματίζουν γωνία 2θ με την προσπίπτουσα και επειδή οι κρυσταλλίτες έχουν τυχαίο προσανατολισμό στο χώρο, οι ανακλάσεις θα δημιουργούν διάφορες κωνικές επιφάνειες με γωνίες 4θ (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Κώνοι ακτινοβολίας, που παράγονται σε ένα πείραμα περιθλάσεως ακτίνων-Χ, όπου το δείγμα είναι σε μορφή κόνης. Οι περιθλώμενες δέσμες καταγράφονται σε φωτογραφικό φιλμ ως ομόκεντροι κύκλοι.

Εάν τοποθετηθεί κατακόρυφα ένα φωτογραφικό φιλμ, θα καταγραφεί ένα διαμόρφωμα που αποτελείται από ομόκεντρους κύκλους. Στην πράξη χρησιμοποιείται ένα φωτογραφικό φιλμ σε κυλινδρική μορφή που τοποθετείται περιμετρικά του δείγματος όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 (α)Σχηματικό διάγραμμα κάμερας κόνης Debye-Scherrer,(b) το φιλμ μετά την εμφάνιση D1, D2 και T η θέση μέτρησης στο φιλμ.

Το φιλμ έχει μία οπή για την είσοδο και μία για την έξοδο των ακτίνων-Χ, το δε δείγμα τοποθετείται στο κέντρο και περιστρέφεται. Αυτή η μέθοδος καταγραφής ήταν η αρχικά χρησιμοποιούμενη στην κρυσταλλογραφία και ονομάζεται μέθοδος Debye- Scherrer. Οι κώνοι που σχηματίζονται από την ανάκλαση των ακτίνων-Χ στο δείγμα ανιχνεύονται στο φωτογραφικό φιλμ. Εκεί καταγράφονται για κάθε έναν κώνο, δύο τόξα τα οποία είναι συμμετρικά ως προς τις δύο οπές του φιλμ (Σχήμα 2.4(b)).

Αντί για το φωτογραφικό φιλμ, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ένας ανιχνευτής (Geiger counter) που περιστρέφεται και είναι συνδεδεμένος με ένα καταγραφικό μηχάνημα.

Η μέθοδος αυτή (μέθοδος περιθλασίμετρου, diffractometry) είναι η χρησιμοποιούμενη σήμερα και δίνει τη δυνατότητα καταγραφής του διαμορφώματος περίθλασης ως ένα σύνολο κορυφών (peaks). Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στην ανάκλαση από συγκεκριμένη ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων και βρίσκεται ως προς τον άξονα x σε μία ορισμένη γωνία Bragg θ . Από το διάγραμμα που προκύπτει μπορούμε εύκολα να προσδιορίσουμε τις θέσεις αλλά και τις εντάσεις των διαφόρων ανακλάσεων, πράγμα που διευκολύνει την κρυσταλλογραφική ανάλυση του δείγματος. Κάθε κρυσταλλική φάση έχει ένα χαρακτηριστικό περιθλασίγραμμα κόνης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση και ταυτοποίηση στη μελέτη δομής ενός υλικού. Πάντως η κρυσταλλογραφική ανάλυση δειγμάτων σκόνης είναι δύσκολη καθώς δεν γνωρίζουμε ποια από τα επίπεδα hkl είναι υπεύθυνα για κάθε ανάκλαση που λαμβάνουμε, ιδιαίτερα σε πολύπλοκα συστήματα χαμηλής συμμετρίας.

Προσδιορισμός της Κρυσταλλικής Δομής

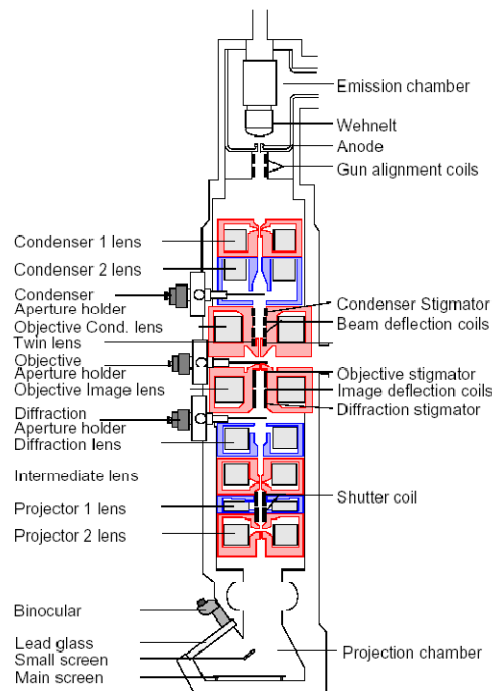
Για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής απαιτούνται μονοκρύσταλλοι (τουλάχιστον λίγα δέκατα του mm), επειδή πρέπει να γνωρίζουμε τον προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιπέδων ως προς τη διεύθυνση της δέσμης των ακτινών X . Ο κρύσταλλος τοποθετείται σε μια γωνιομετρική κεφαλή με ένα μηχανισμό δύο κάθετων τόξων που προσανατολίζουν τον κρύσταλλο σε οποιαδήποτε κατεύθυνση. Διαγράμματα περίθλασης λαμβάνονται από χιλιάδες προσανατολισμούς. Από αυτά τα δεδομένα ο κρυσταλλογράφος μπορεί να πάρει τρισδιάστατους χάρτες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για διάφορες τομές του κρυστάλλου. [41 – 45]

2.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή FEI CM20 TEM εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων – Χ (EDAX) που φέρει αναλυτή με υπέρλεπτο παράθυρο και ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για στοιχειακή χαρτογράφηση. Το εύρος της περιοχής που καλύπτει η σημειακή ανάλυση κυμαίνονταν μεταξύ 20–50 nm. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση εικόνων TEM περιλάμβανε την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας σκόνης του καταλυτικού φορέα σε περίπου 5 mL αιθανόλης και χρήση λουτρού υπερήχων για την καλύτερη διασπορά της. Μία σταγόνα αυτού του διαλύματος αποτέθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα αποτελούμενο από πλέγμα χαλκού με επίστρωση άνθρακα.

Αρχή λειτουργίας

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζονται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM).

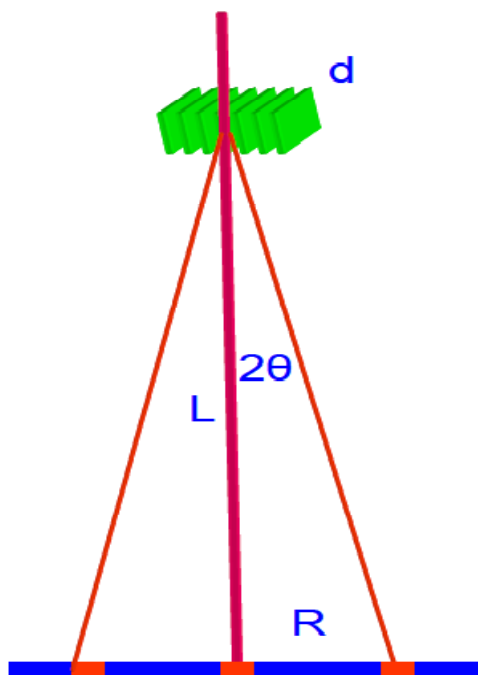


Σχήμα 2.5 TEM

Αποτελείται από ένα electron gun, το οποίο είναι υπεύθυνο για την παραγωγή της δέσμης των ηλεκτρονίων που επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως

παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους $\sim 100\text{nm}$. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για τα κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.



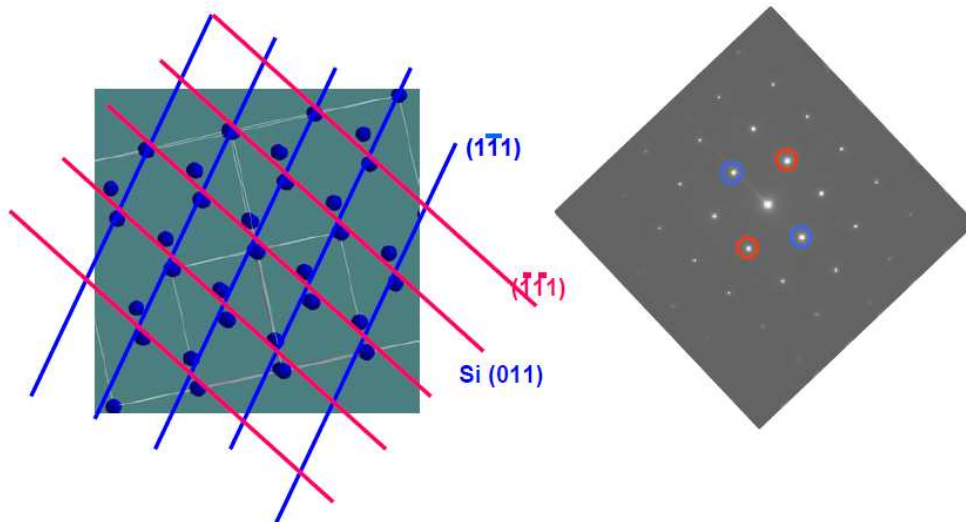
Σχήμα 2.6 Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM.

Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία 2θ και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση R από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ

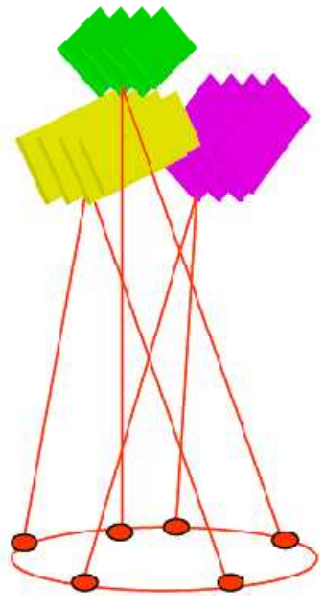
μικρή ($\sim \text{mrad}$) και κατά συνέπεια $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$, οπότε η σχέση $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\lambda} = 2 \mathbf{d} \cdot \sin\theta$ γίνεται:

$$\mathbf{R} \mathbf{d} = \boldsymbol{\lambda} \mathbf{L} \quad (2.2 \text{ εξίσωση})$$

Γνωρίζοντας το μήκος \mathbf{L} , το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων $\boldsymbol{\lambda}$ και μετρώντας την απόσταση \mathbf{R} από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση \mathbf{d} των επιπέδων του υλικού. Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου Si, όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση $[011]$ και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων $\{1-11\}$ και $(-1-11)$ του Si. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8.

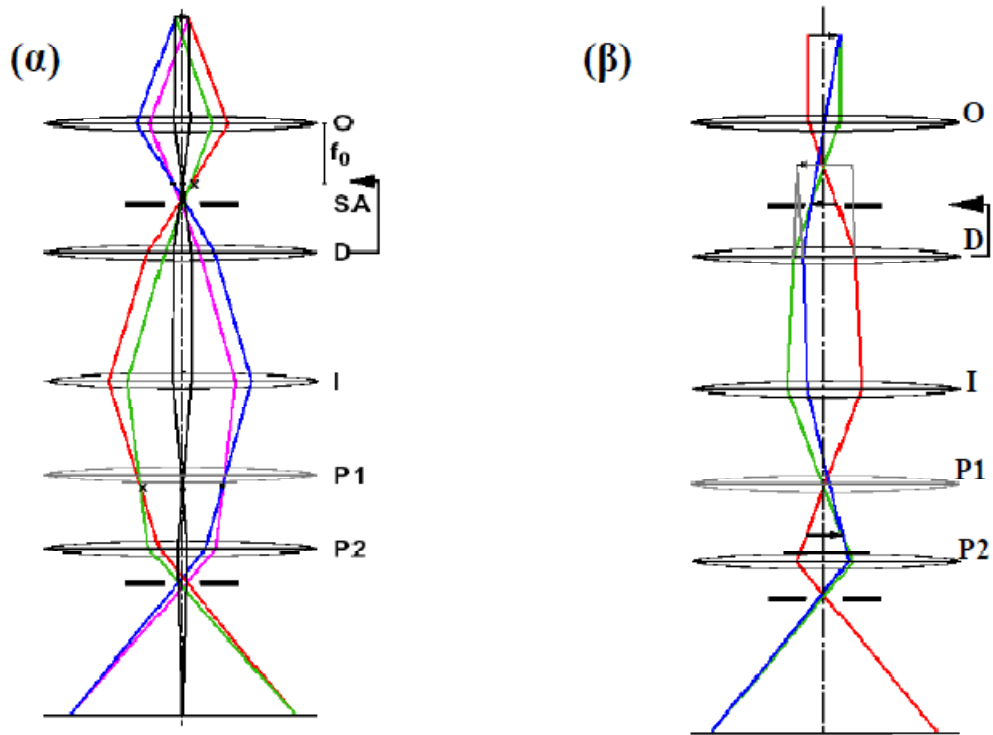


Σχήμα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2.8 Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό.

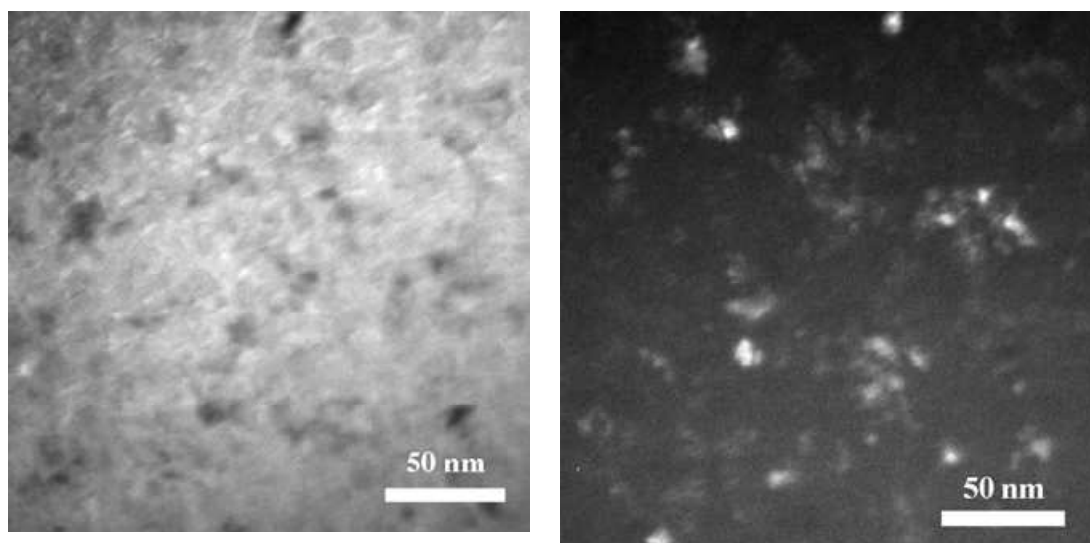
Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9(α). Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9(β). Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας.



Σχήμα 2.9 Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης και (β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM.

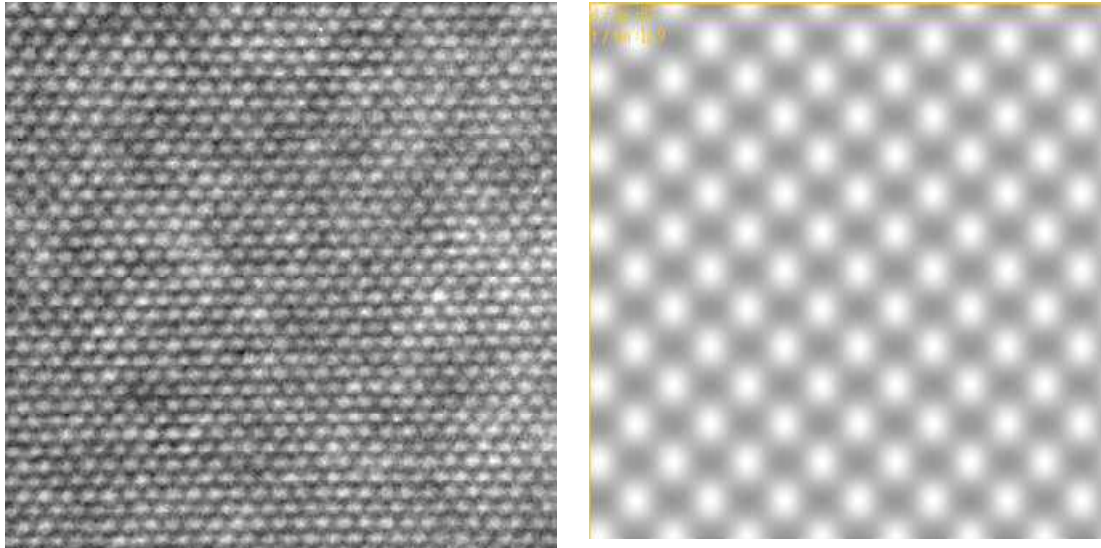
Το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Στην εικόνα 2.2(α) παρουσιάζεται μια εικόνα του φωτεινού πεδίου ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος Si. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία

ονομάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης, εικόνα 2.2(β).



Εικόνα 2.2 εικόνα (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου πολυκρυσταλλικού Si.

Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm. Εάν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες στις οποίες το κοντράστ οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM). Στην εικόνα 2.3(α) παρουσιάζεται μία εικόνα HREM του Si στην διεύθυνση (110). Η εικόνα αυτή δίνει πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων του Si στην διεύθυνση αυτή. Με την βοήθεια προσομοιώσεων είναι δυνατή η ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3(β) και κατά συνέπεια η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών. [46 - 52]



Εικόνα 2.3 (α) Εικόνα HRTEM του Si στην διεύθυνση (110). (β) Προσομοίωση της εικόνας και θέση των ατόμων Si σε αυτή τη διεύθυνση.

2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM)

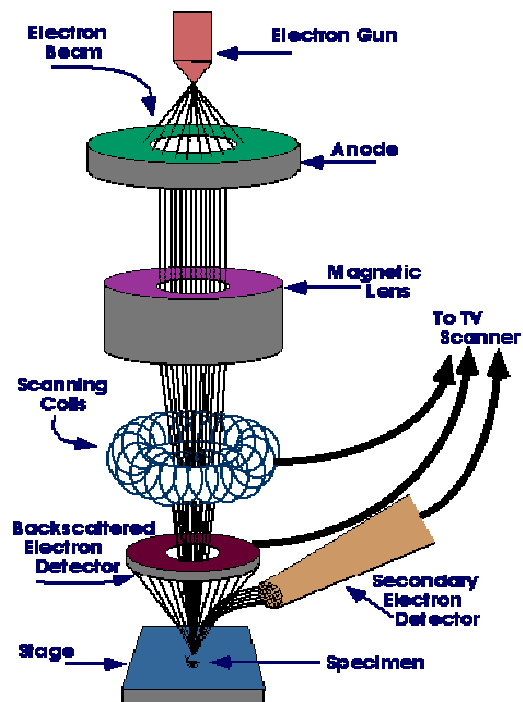
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV εξοπλισμένη με αναλυτή ακτίνων – X διαχεόμενης ενέργειας EDS (OXFORD INCA ENERGY 250 Premium Resolution 10mm²/133eV, LN₂).

Αρχή λειτουργίας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Σε ένα SEM μικροσκόπιο [53-61] καθώς το δείγμα σαρώνεται το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

1. Ένα electron gun.
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης.
3. Ένα σύστημα κενού.

Στο σχήμα που ακολουθεί, φαίνεται αναλυτικά η διάταξη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.



Σχήμα 2.10 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.



Εικόνα 2.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Hitachi SU-70 Schottky.

Το electron gun παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζεται πάνω σε ένα μικρό σημείο στο εξεταζόμενο δείγμα - στόχο (target). Η αρχή λειτουργίας του

μικροσκοπίου έχει ως ακολούθως. Ένα νήμα βολφραμίου (tungsten filament) στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500K και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια, ενώ παράλληλα τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου από αυτές. Αυτό ο τύπος ονομάζεται θερμιονικός εκπομπός (thermionic emitter). Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Σπανιότερα χρησιμοποιείται εκπομπός πεδίου (field emitter) όπου τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαφύγουν από πολύ λεπτή ακίδα καθώς αυτή βρίσκεται σε διαφορά δυναμικού αρκετά μεγάλη ώστε να ηλεκτρόνια να διαφύγουν του υλικού μέσω του φαινομένου σήραγγας.

Επιστρέφοντας στον πρώτο τύπο μικροσκοπίου, το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού V μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV .

Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

- Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο).
 - Το σχήμα της διατομής της ακτίνας (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό).
 - Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο)
- [53 -58]

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα 10^{-6} mmHg.

Καθώς η εξερχόμενη από το electron gun δέσμη δεν είναι παράλληλη, ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων. Τότε έχουμε έναν φακό συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το

μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η σύγκλιση, θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί εδώ, ότι δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί. Διασπορά της ενέργειας των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα και διαφορετικό σημείο εστίασης αυτών των ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χρωματική εκτροπή (chromatic aberration).

Επιπλέον, καθώς το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρότερο σε μεγάλες αποστάσεις από τον κεντρικό άξονα τα ηλεκτρόνια δέχονται μεγαλύτερη δύναμη από αυτό με αποτέλεσμα να εστιάζονται σε μικρότερες αποστάσεις. Τότε έχουμε σφάλμα σφαιρικής εκτροπής (spherical aberration).

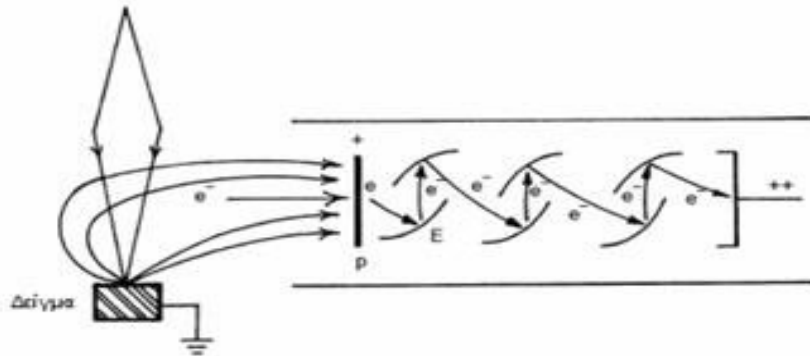
Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται.

Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται και από χαρακτηριστικά του ανιχνευτή:

- Την ευαισθησία του (όσο υψηλότερη τόσο το καλύτερο).
- Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα).

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Κατά τη διάρκειά της, ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοσή του σε καθοδικό σωλήνα, όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού, η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης, τόσο περισσότερο όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορεί να επιτευχθεί ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως ήδη αναφέρθηκε, καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο

δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, όπου παράγονται, είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.



Σχήμα 2.11 Συλλογή και ενίσχυση δευτερευόντων ηλεκτρονίων.

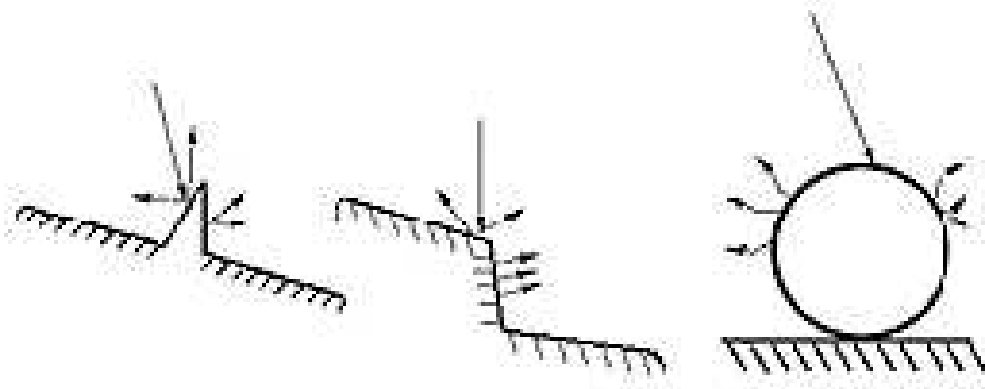
Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις που παράγονται είναι τυχαίες, πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα, η πλάκα **p** του σχήματος, υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωσή τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα **E** του σχήματος και παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm, φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή. Οι ακτίνες X τέλος, έχοντας ενέργειες χαρακτηριστικές των ατομικών ειδών, ανιχνεύονται δίνοντας πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Ένας τρόπος ανίχνευσης στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των παλμών όπου δημιουργούνται καθώς τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν σε επαφή **p-n** δημιουργώντας έτσι ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Η μέθοδος

αυτή ονομάζεται φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (energy dispersive x-ray spectrometry, EDX).[53-61]

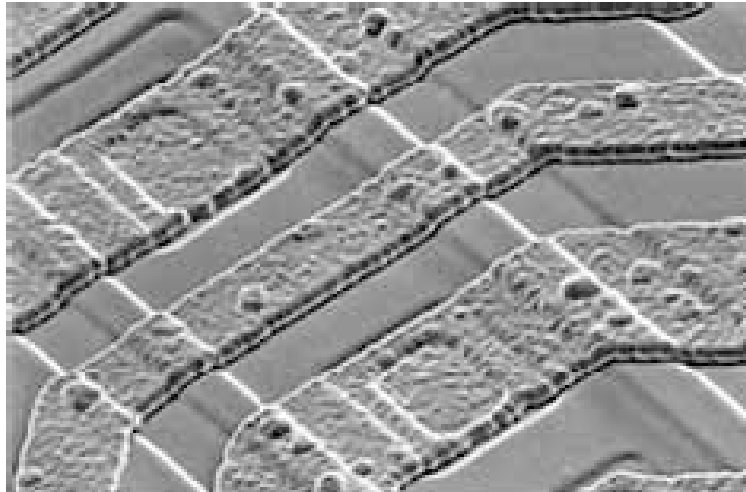
Τέλος, θα εξεταστεί στο τι πληροφορίες παίρνουμε από τα διαφορετικά σήματα που χρησιμοποιούμε συνήθως σε ένα SEM.

Στο σχήμα 2.12 φαίνεται ότι λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μία εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.



Σχήμα 2.12 Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος.

Στην εικόνα (2.5) παρουσιάζεται η εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος στην οποία φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του σχεδίου.



Εικόνα 2.5 εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ολοκληρωμένου κυκλώματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια όπως είδαμε προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από το Z του υλικού. Κατά συνέπεια μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6 εικόνα (α) δευτερογενών και (β) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

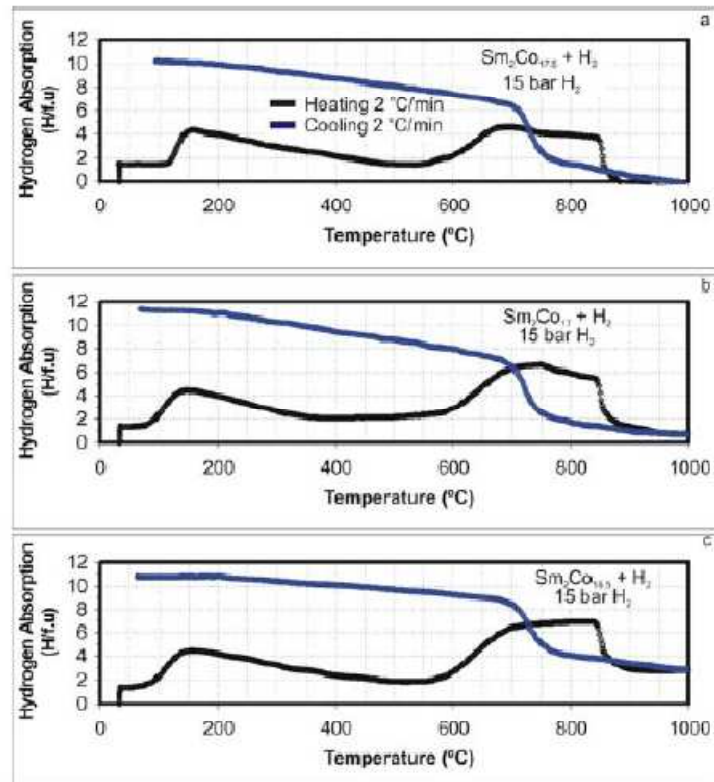
2.2.4 Ποροσιμετρία Αζώτου (N₂)

Η μελέτη της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής των παραχθέντων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φυσικής ρόφησης αζώτου, N₂ σε θερμοκρασία -196 °C, με την χρήση της συσκευής Quantachrome Nova 1200. Πριν την ανάκτηση των μετρήσεων προηγήθηκε απαέρωση των δειγμάτων για 1 h στους 250 °C.

Αρχή λειτουργίας της ποροσιμετρίας αζώτου N₂.

Κατά αυτήν τη μέθοδο το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο δειγματοφορέα και απαεριώνεται με τη δημιουργία υψηλού κενού. Στη συνέχεια ο δειγματοφορέας που φέρει το δείγμα εμβαπτίζεται μέσα σε υγρό άζωτο, ώστε η όλη μέτρηση να γίνει στη θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K ή -196°C. Ακολουθεί η διοχέτευση στο δείγμα γνωστού ογκομετρημένου υπό κανονικές συνθήκες όγκου αερίου και μετράται η τιμή της πίεσης στο δειγματοφορέα. Καθώς το αέριο διεισδύει στο εσωτερικό των πόρων του υλικού η πίεση στο δειγματοφορέα μειώνεται μέχρι που ισορροπεί σε κάποια τιμή η οποία καταγράφεται από το όργανο. Από την μεταβολή της πίεσης, το όργανο υπολογίζει τον όγκο του αζώτου υπό κανονικές συνθήκες που εισήλθε στο υλικό. Εν συνεχεία, διοχετεύεται εκ νέου ίσος όγκος με τον προηγούμενο και επαναλαμβάνεται η καταγραφή της πίεσης ισορροπίας. Η σταδιακή διοχέτευση αερίου αζώτου συνεχίζεται έως ότου η πίεση ισορροπίας γίνει περίπου ίση με την ατμοσφαιρική και καταγράφονται όλες οι ενδιάμεσες τιμές των πιέσεων ισορροπίας. Το πείραμα δηλαδή διεξάγεται συνεχώς υπό κενό μέχρι η πίεση να φθάσει την ατμοσφαιρική, δηλαδή σε σχετικές πιέσεις P/P₀ από 0 έως 1. Ακολουθεί, με τον ίδιο τρόπο, σταδιακή εκρόφηση του αερίου από τους πόρους και καταγραφή των πιέσεων ισορροπίας.

Το πειρατικό αποτέλεσμα είναι ένα διάγραμμα που εκφράζει τον όγκο του αζώτου που εισήλθε στους πόρους του υλικού ως προς τη σχετική πίεση ισορροπίας, το οποίο εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης κατά την εκρόφηση (σχήμα 2.12), καθώς υπάρχει υστέρηση στην έξοδο του αερίου στις μεγάλες πιέσεις.



Σχήμα 2.12: τυπικό διάγραμμα απορρόφησης / εκρόφησης υδρογόνου (H_2).

Τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την διάρκεια του πειράματος είναι κατά αρχήν μονομοριακή προσρόφηση ενός στρώματος στην επιφάνεια των πόρων. Αυτό συμβαίνει μέχρι το σημείο B που σημειώνεται στο διάγραμμα, που αντιστοιχεί στην καμπή της καμπύλης προσρόφησης. Ακολουθεί στη συνέχεια πολυστρωματική προσρόφηση μέχρι περίπου σχετική πίεση 0,4. Σε μεγαλύτερες όμως πιέσεις αρχίζει να συμβαίνει ένα άλλο φαινόμενο που είναι η τριχοειδής συμπύκνωση του αζώτου μέσα στους πόρους. Γνωρίζουμε από την φυσικοχημεία ότι η τάση των ατμών ενός αερίου πάνω από μια κοίλη επιφάνεια ενός τριχοειδούς είναι μικρότερη από την τάση των ατμών πάνω από μια επίπεδη επιφάνεια και είναι τόσο μικρότερη όσο μικρότερη είναι η ακτίνα καμπυλότητας της επιφάνειας. Συνεπώς, το άζωτο μέσα στους πόρους του υλικού θα συμπυκνώνεται σε πίεση μικρότερη από την ατμοσφαιρική. Πρέπει, εδώ να τονίσουμε ότι το πείραμα διεξάγεται στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου, δηλαδή στη θερμοκρασία που το άζωτο βρίσκεται στην υγρή κατάσταση όταν η πίεση είναι 1 atm. Συνεπώς, το αέριο που εισάγεται στο δειγματοφόρο παραμένει σε αέρια κατάσταση και αναμένεται να συμπυκνωθεί όταν η πίεση γίνει 1 atm. Όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, μέσα στους πόρους του υλικού η συμπύκνωση γίνεται σε χαμηλότερη πίεση που

εξαρτάται από την ακτίνα των πόρου. Επομένως, από μια πίεση και πάνω θα έχουμε συμπύκνωση του αζώτου μέσα σε κάποιους πόρους, οπότε αυτοί θα γεμίζουν πλήρως, ενώ στους μεγαλύτερους συνεχίζεται η προσρόφηση μέχρι να έλθει η σειρά τους να γεμίσουν όταν η πίεση πάρει την κατάλληλη τιμή. Κατά το αντίθετο φαινόμενο της απόσυρσης του αζώτου από την δομή, αρχικά γίνεται τριχοειδής εξάτμιση καθώς κατεβάζουμε την πίεση και στη συνέχεια σε χαμηλές πιέσεις γίνεται η εκρόφηση. Η τριχοειδής εξάτμιση παρουσιάζει υστέρηση που οφείλεται στις αλληλοσυνδέσεις των πόρων. Αυτό, συμβαίνει, γιατί κατά αυτήν γίνεται τριχοειδής εξάτμιση του αζώτου πρώτα από τους μεγάλους πόρους. Αν όμως η δίοδος κλείνεται από μικρότερους πόρους τότε η εξάτμιση θα καθυστερήσει.

Βασιζόμενη στα παραπάνω και με συλλογισμούς που στηρίζονται στη γεωμετρία των πόρων, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που υπολογίζουν την κατανομή πόρων από πειραματικά δεδομένα.[62 – 66]

2.2.5 Ανάλυση κοκκομετρικής κατανομής με LASER

Ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής κατανομής στην περίπτωση λεπτόκοκκων κόνεων γίνεται με την βοήθεια μιας ειδικής συσκευής που προσδιορίζει την κοκκομετρική κατανομή της κόνεως από την σκέδαση που προκαλεί το πολύ αραιό αιώρημά της, σε μια ακτίνα laser. Ο αναλυτής μεγέθους κόκκων με σκέδαση με laser καθίσταται ικανός να μετρήσει μεγέθη μεταξύ 0.05 μm και 3.000 μm , επομένως είναι ιδιαίτερα κατάλληλος για όλους τους τύπους ορυκτών κόνεων, καθώς, και για τα πολυμερή υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

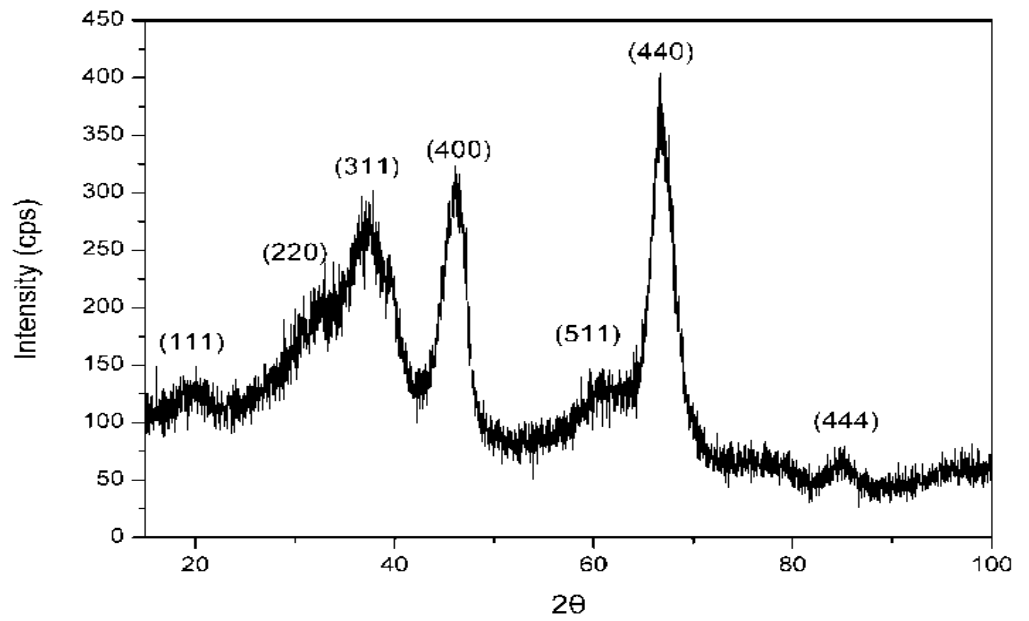
3.1 Χαρακτηρισμός αρχικής κόνεως γ-αλούμινας (Al_2O_3)

Η μικροδομή των παραγόμενων νάνο-κόνεων γ-αλούμινας εξετάστηκε με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), ενώ η ειδική επιφάνεια της σκόνης μετρήθηκε με την μέθοδο ποροσιμετρίας αζώτου N_2 (BET). Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.1, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD, εμφανίζονται όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στα χαρακτηριστικά πλεγματικά επίπεδα της γ-αλούμινας Al_2O_3 (JCPDS No 29-0063). Η χαμηλή ένταση και η διεύρυνση των κορυφών είναι ενδεικτικά της φύσης της νανοδομής.

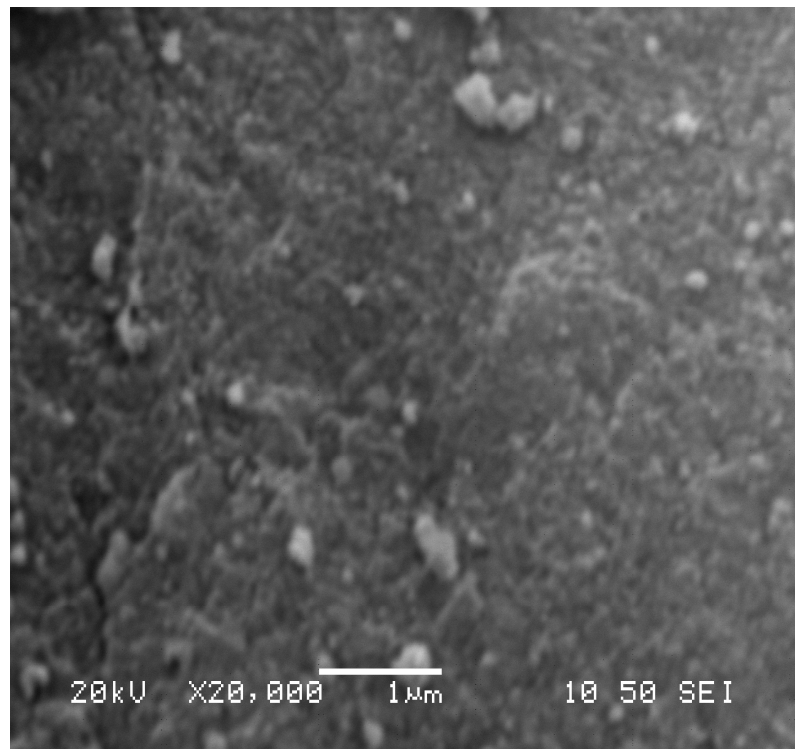
Αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω από την απεικόνιση της μικροδομής με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) (εικόνα 3.1) που αποδεικνύουν το σχήμα ράβδου των σωματιδίων της αλούμινας Al_2O_3 και με διάμετρο περίπου στα 7 nm.

Ανάλογα, οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) εμφανίζουν εξαιρετικά ομοιογενή μικροδομή συσσωματωμένων νάνο-σωματιδίων (εικόνα 3.2).

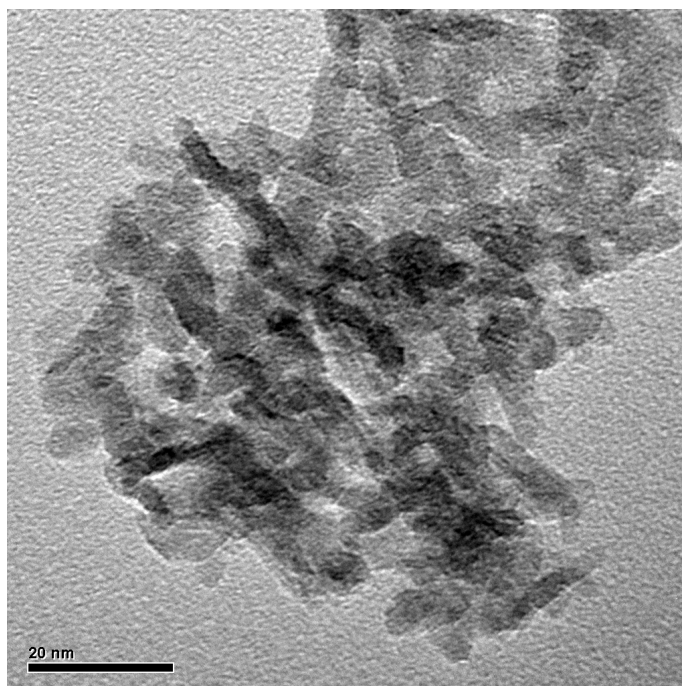
Τέλος, μετρήσεις απορρόφησης αζώτου N_2 έδειξαν ότι η κόνις γ-αλούμινας Al_2O_3 διαθέτει μία πολύ υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξης των $174 \text{ m}^2/\text{g}$, συνολικό όγκο πόρων περίπου $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Στα σχήματα 3.3-3.5 παρουσιάζονται οι ισόθερμες κατανομές αζώτου στους $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, αθροιστικές και διαφορικές κατανομές μεγέθους πόρων (PSD).



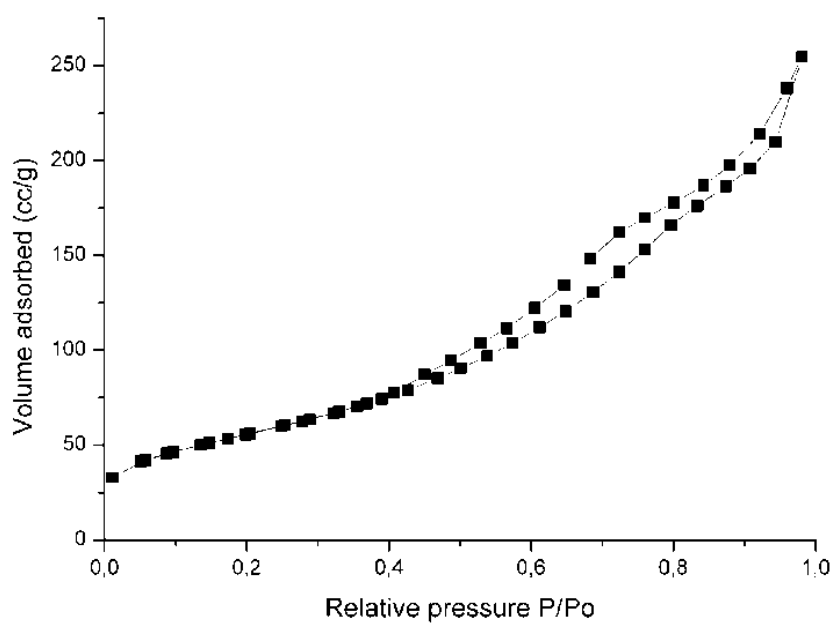
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα XRD το οποίο αποκαλύπτει τα χαρακτηριστικά κρυσταλλικά επίπεδα της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS No 29-0063).



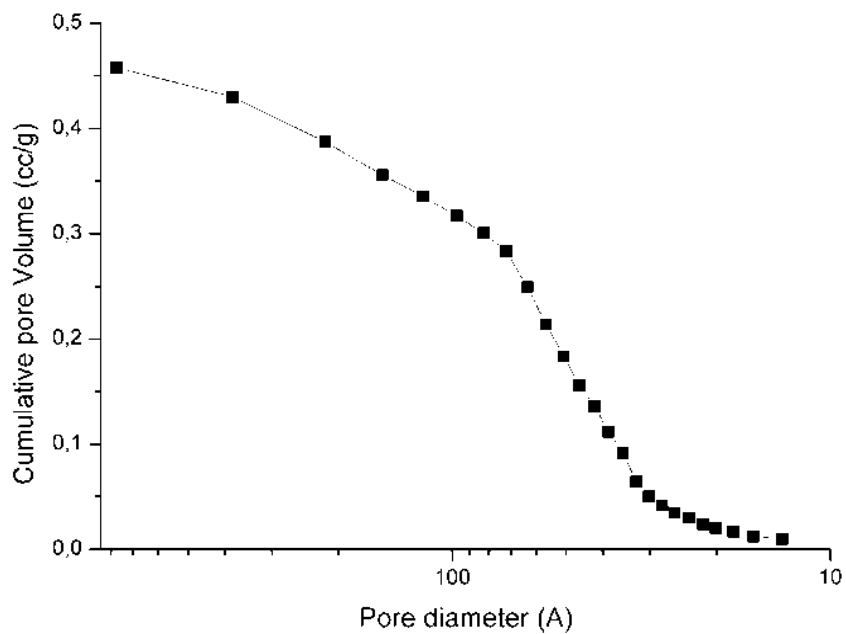
Εικόνα 3.1: Εικόνα SEM της μικροδομής νανοκόνεως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην οποία εμφανίζεται υψηλός βαθμός συσσωμάτωσης.



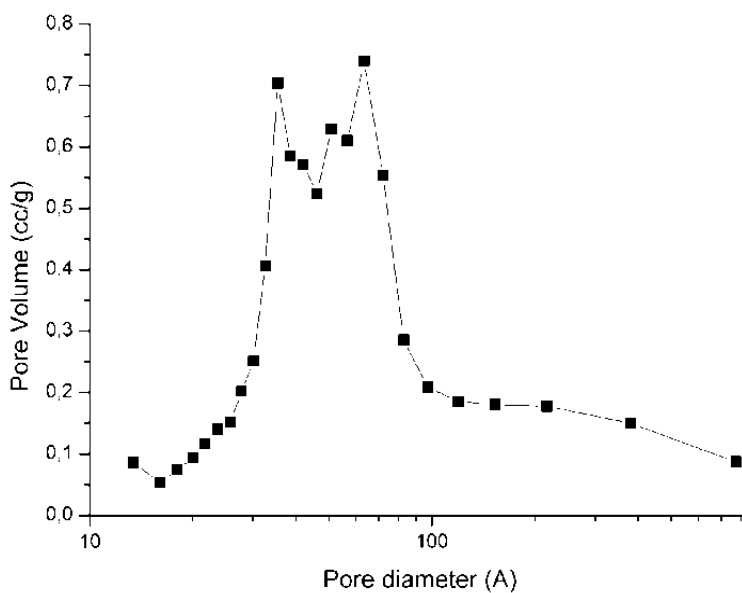
Εικόνα 3.2: Εικόνα TEM της μικροδομής νανοκόνεως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ από την οποία προκύπτει μέγεθος κρυσταλλιτών στα 7 nm.



Σχήμα 3.2: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης της κόνεως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



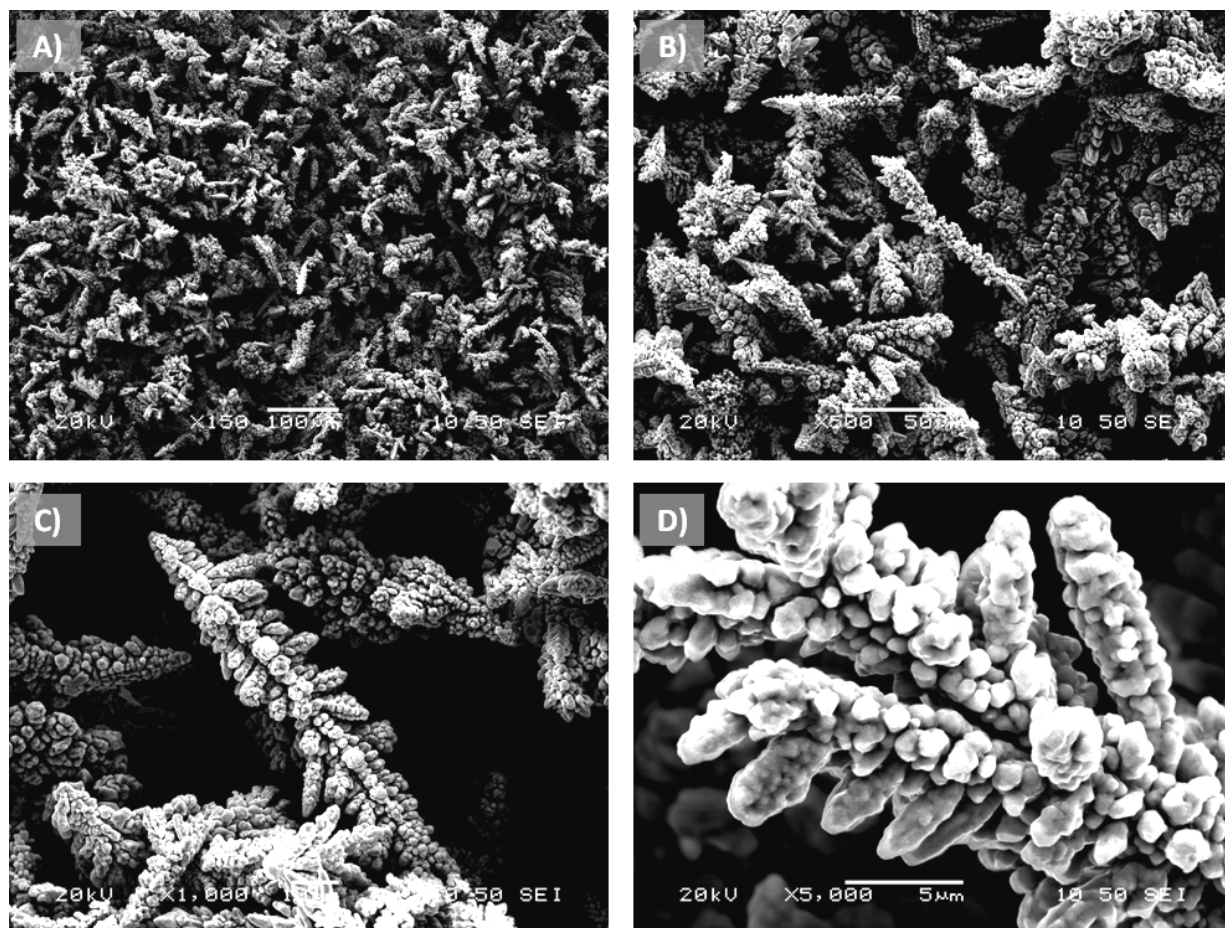
Σχήμα 3.3: Αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων της κόνεως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



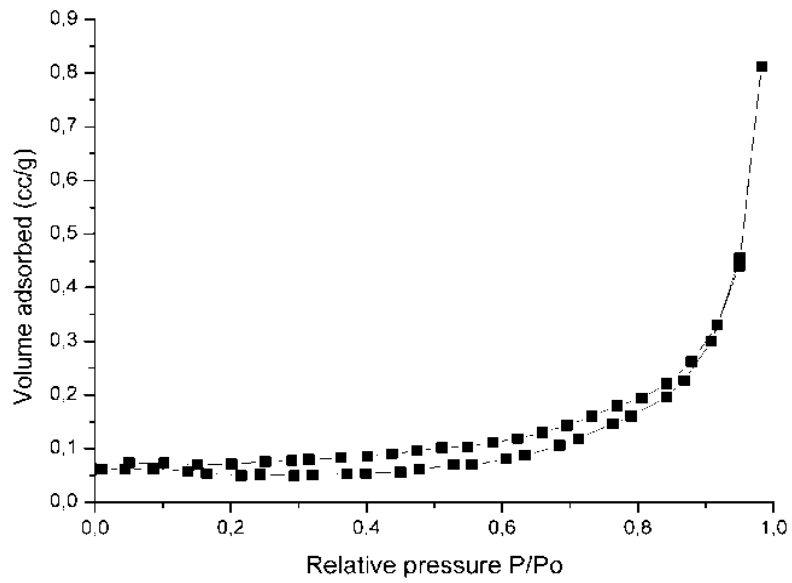
Σχήμα 3.4 Διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων ($dV - d\log D$) της κόνεως $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Χαρακτηρισμός αρχικής κόνεως χαλκού (Cu)

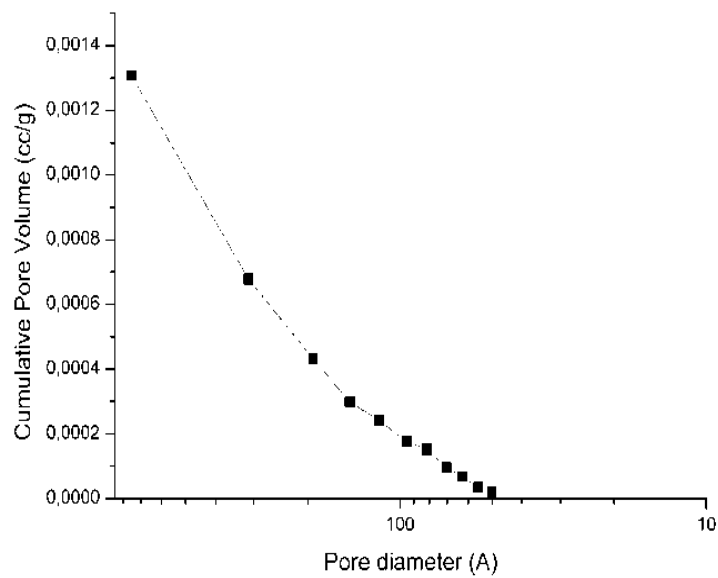
Η μικροδομή της κόνεως του χαλκού (Cu) εξετάστηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Όπως παρατηρείται στην εικόνα 3.3, σωματίδια δενδρικού σχήματος και διαστάσεων περίπου 60 μm μπορούν να διακριθούν. Μετρήσεις απορρόφησης αζώτου N₂ αποκάλυψαν μία πολύ μικρή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξης των 0.24 m²/g, συνολικό όγκο πόρων περίπου 0.0013 cm³/g και μία μέση ακτίνα πόρων κοντά στα 213 Å. Τα χαρακτηριστικά της δομής των πόρων της κόνεως αυτής αποκαλύπτονται στα ακόλουθα σχήματα (σχήματα 3.5, 3.6, 3.7), τα οποία περιλαμβάνουν τις ισόθερμες καμπύλες αζώτου στους -196 °C και τις αθροιστικές και διαφορικές κατανομές μεγέθους πόρων (PSD).



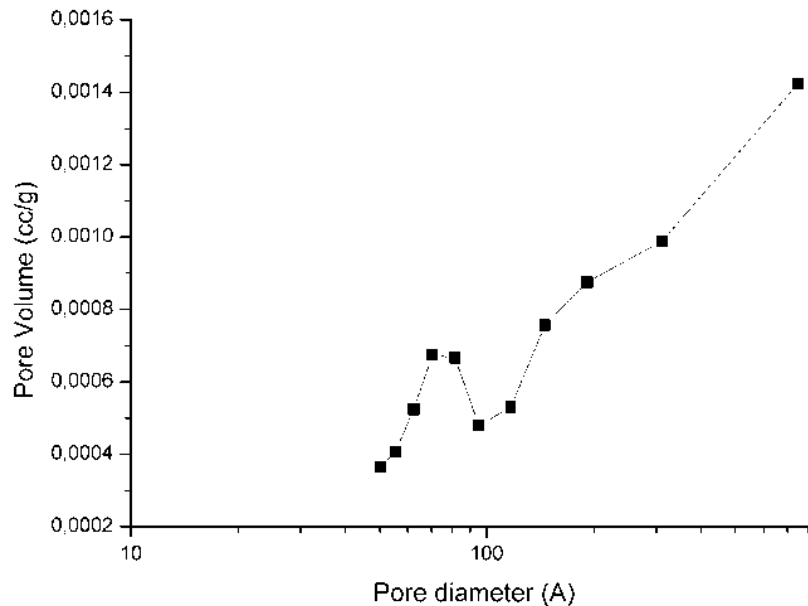
Εικόνα 3.3: Χαλκός δενδρικής δομής.



Σχήμα 3.5: Ισόθερμη ρόφησης-εκρόφησης της αρχική κόνωσης χαλκού (Cu).



Σχήμα 3.6: Αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων αρχικής κόνωσης χαλκού Cu.



Σχήμα 3.7: Διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων (dV – dlogD) αρχικής κόνεως χαλκού Cu.

3.3 Χαρακτηρισμός σύνθετων κόνεων μήτρας χαλκού(Cu) με εγκλεισμάτα νάνοσωματιδίων γ-αλούμινας(Al_2O_3) με τη μέθοδο λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας

Η μέθοδος λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας εφαρμόζεται στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τη παραγωγή της σύνθετης κόνεως χαλκού (Cu) – γ-αλούμινας (Al_2O_3) που εν συνεχεία θα αποτελέσει την πρώτη ύλη για τη παρασκευή του FGM που θα χρησιμοποιηθεί στην συγκεκριμένη εφαρμογή στους προωθητές των αεροσκαφών (thrusters of rockets).

Μετά από την παραγωγή, τον χαρακτηρισμό και την επιλογή των κατάλληλων αρχικών κόνεων, ηλεκτρολυτικός χαλκός (Cu) δενδριτικής δομής και γ-αλούμινα (Al_2O_3) παρασκευασμένη με την μέθοδο λήματος-πηκτής (sol-gel), υπέστη υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση σε πλανητικό σφαιρόμυλο προκειμένου να λάβουμε τις σύνθετες κόνεις για την παρασκευή του υλικού διαβαθμισμένης δομής.

Η επίδραση συγκεκριμένων παραμέτρων όπως η ταχύτητα περιστροφής, χρόνος άλεσης, διάμετρος των αλεστικών μέσων και αναλογία βάρους αλεστικών μέσων/σκόνης, στις τελικές ιδιότητες των σύνθετων νάνο-κόνεων

ερευνήθηκε εκτενώς προκειμένου να παραχθεί κόνις αυξημένης ομοιογένειας (υψηλή διασπορά της φάσης ενίσχυσης της γ-αλούμινας) με τα επιθυμητά μορφολογικά χαρακτηριστικά: μέγεθος κόκκου > 10 μ m και σφαιρικό σχήμα, ώστε να εμφανίζει ικανοποιητική ρεολογική συμπεριφορά. Η μορφολογία και το μέγεθος των παραχθέντων σύνθετων κόνεων εξετάστηκαν με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της ανάλυσης μεγέθους κόκκων Laser.

Πειράματα με διαφορετικούς χρόνους άλεσης (1, 5, 10, 15, 30, 60 και 90 min) και ταχύτητες περιστροφής (από 300 rpm έως 1100 rpm) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου οι κόνεις που υπέστησαν λειοτρίβηση να εξεταστούν εκ νέου μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Αλεστικά μέσα ζirkονίας (ZrO₂) διαμέτρου 1.5 mm & 10 mm και λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 3/1, 5/1 και 10/1, χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 3.5. Ο χρησιμοποιηθείς πλανητικός σφαιρόμυλος.

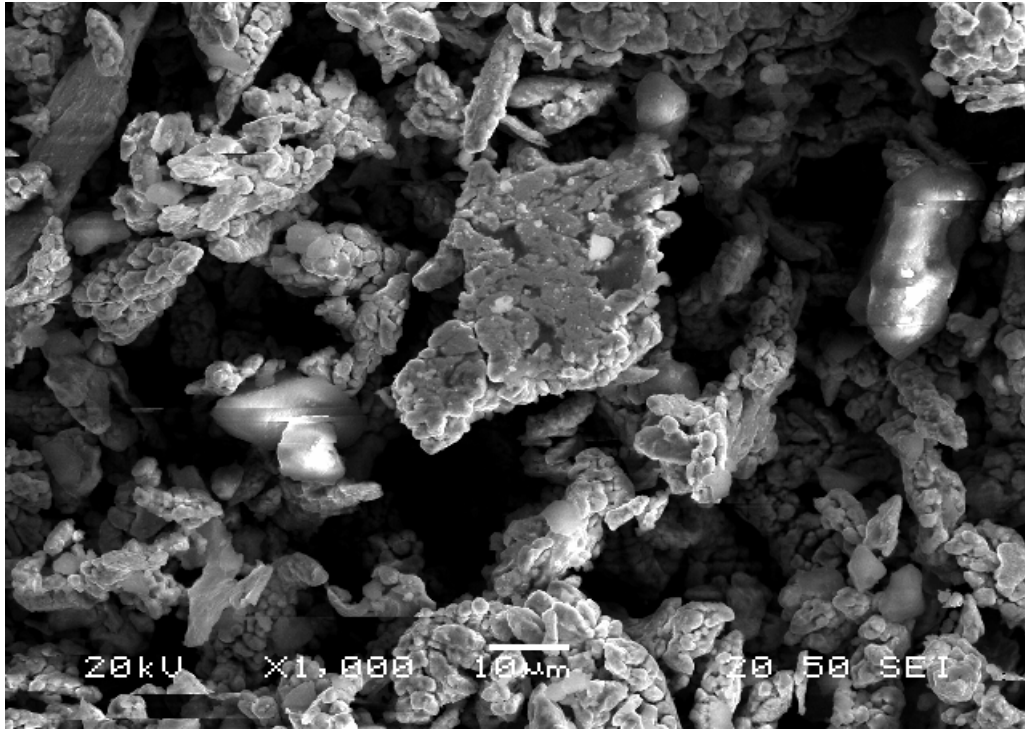
3.3.1 Διερεύνηση των πειραματικών παραμέτρων της σύνθετης κόνεως χαλκού (Cu) / 10% κ.β. γ-αλούμινας (Al₂O₃)

I) Λειοτρίβηση σε συμβατικές ταχύτητες περιστροφής

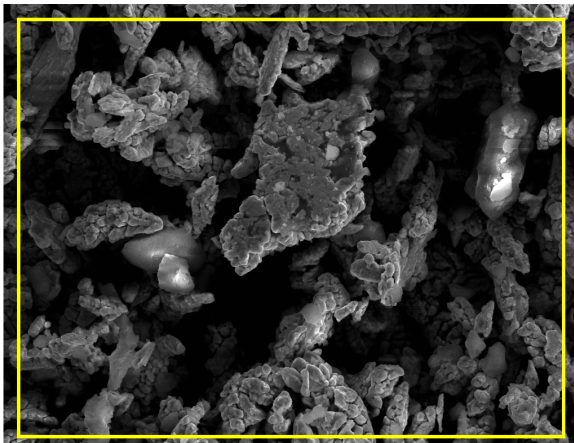
Αρχικά παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν σύνθετες κόνεις με λειοτρίβηση σε συμβατικές ταχύτητες περιστροφής στα 300 rpm και 400 rpm, για χρόνους 5, 10, 15, 30, 60, 90 min.

Στις εικόνες 3.6 – 3.12 παρατίθενται οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα που υπέστησαν λειοτρίβηση στις εξής συνθήκες: συμβατική ταχύτητα στα **300** rpm, για χρόνους 5, 10, 15 min, διάμετρος σφαιρών ζirkονίας (ZrO₂) 10 mm και λόγος βάρους της σύνθετης σκόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1.

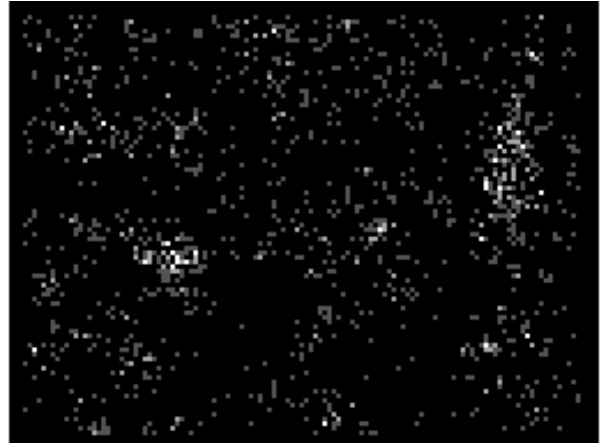
Το συμπέρασμα που προκύπτει από την μελέτη των εικόνων είναι ότι για χρόνους άλεσης 5, 10, 15 min σε ταχύτητα 300 rpm λαμβάνονται ευδιάκριτα συσσωματώματα της αλούμινας (Al₂O₃), επομένως δεν επιτυγχάνεται καλή διασπορά της φάσης ενίσχυσης, ενώ για χρόνους άλεσης 30 min και πάνω (εικόνες 3.9 – 3.11) επιτεύχθηκε ικανοποιητική διασπορά της αλούμινας (Al₂O₃). Το γεγονός ότι εμφανίζονται συσσωματώματα γ-αλούμινας (Al₂O₃) επιβεβαιώνεται και από την στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) των εικόνων SEM (εικόνες 3.6 – 3.8).



Εικόνα 3.6: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 1 (5 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10 \text{ nm}$ και αναλογία 10/1).

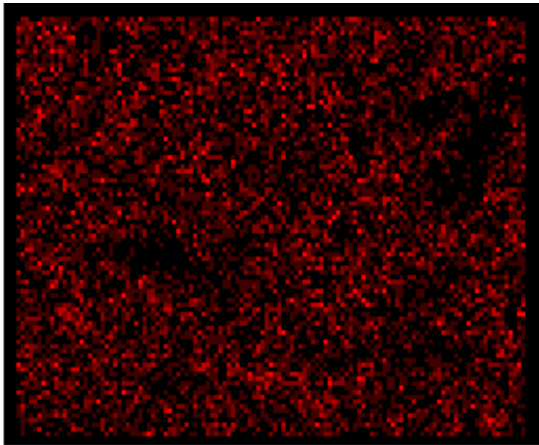


Electron Image 1

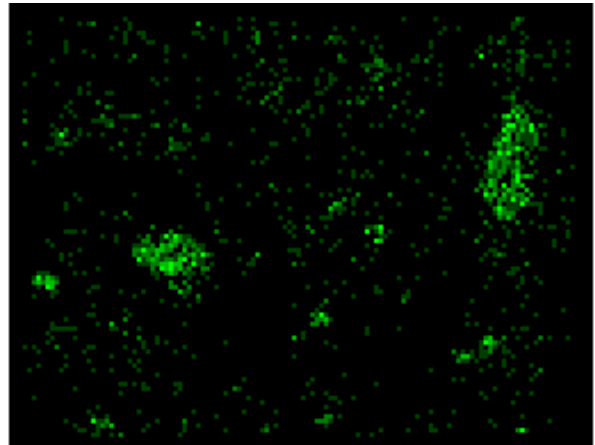


O Ka1

Εικόνα 3.6: Στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 1 (5 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10 \text{ nm}$ και αναλογία 10/1).

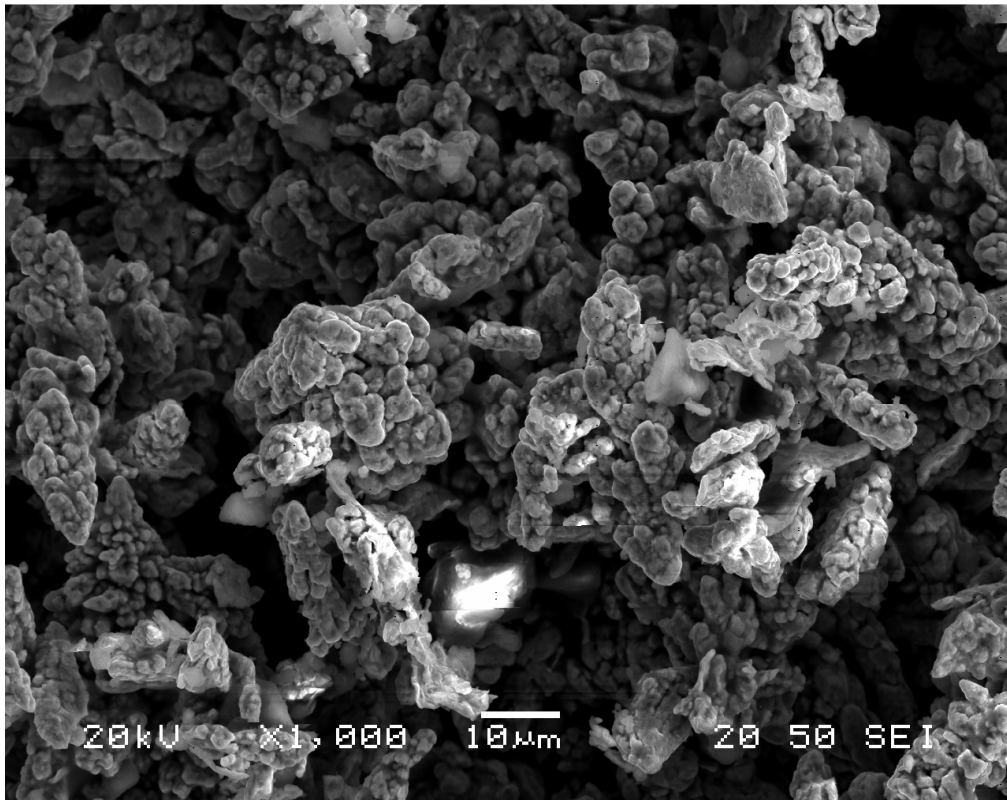


Cu Ka1

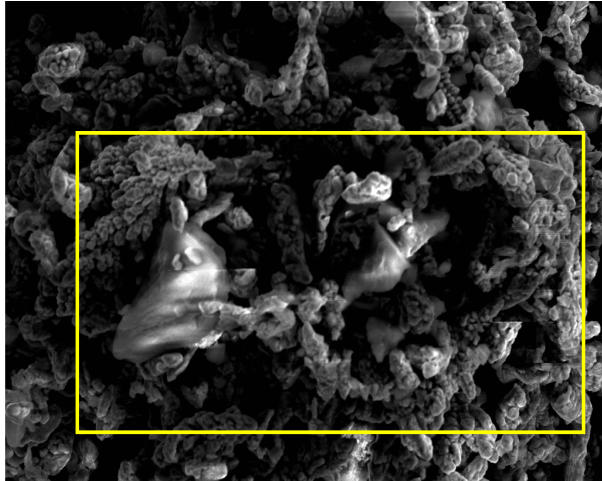


Al Ka1

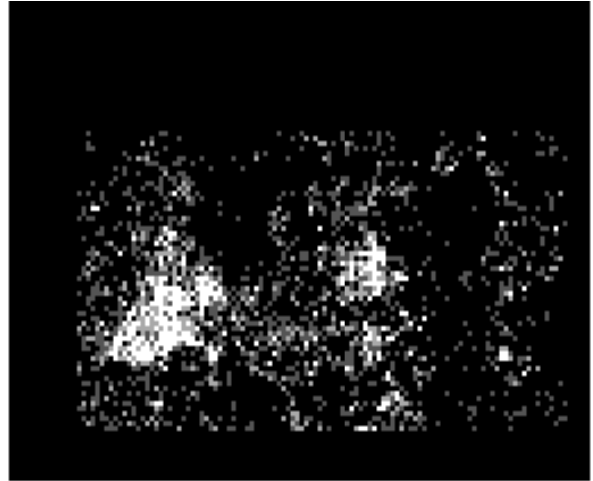
Εικόνα 3.6: Στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 1 (5 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



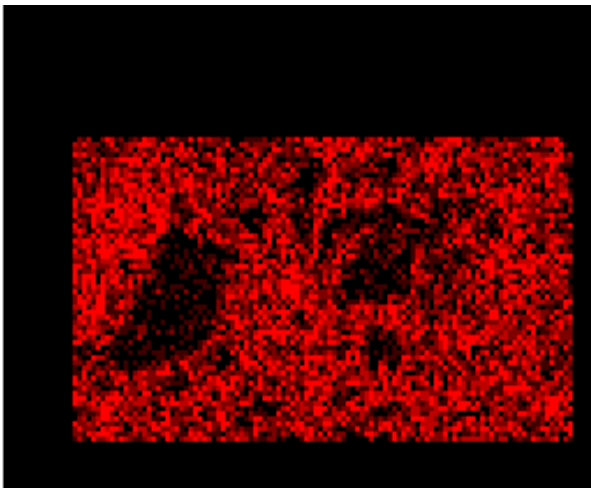
Εικόνα 3.7: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 2 (10 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



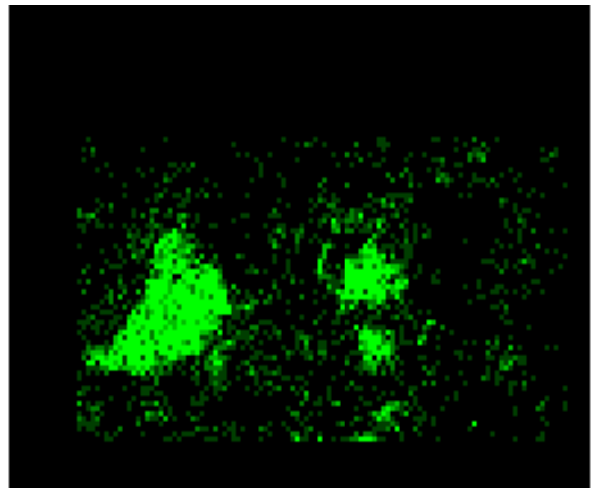
Electron Image 1



O Ka1

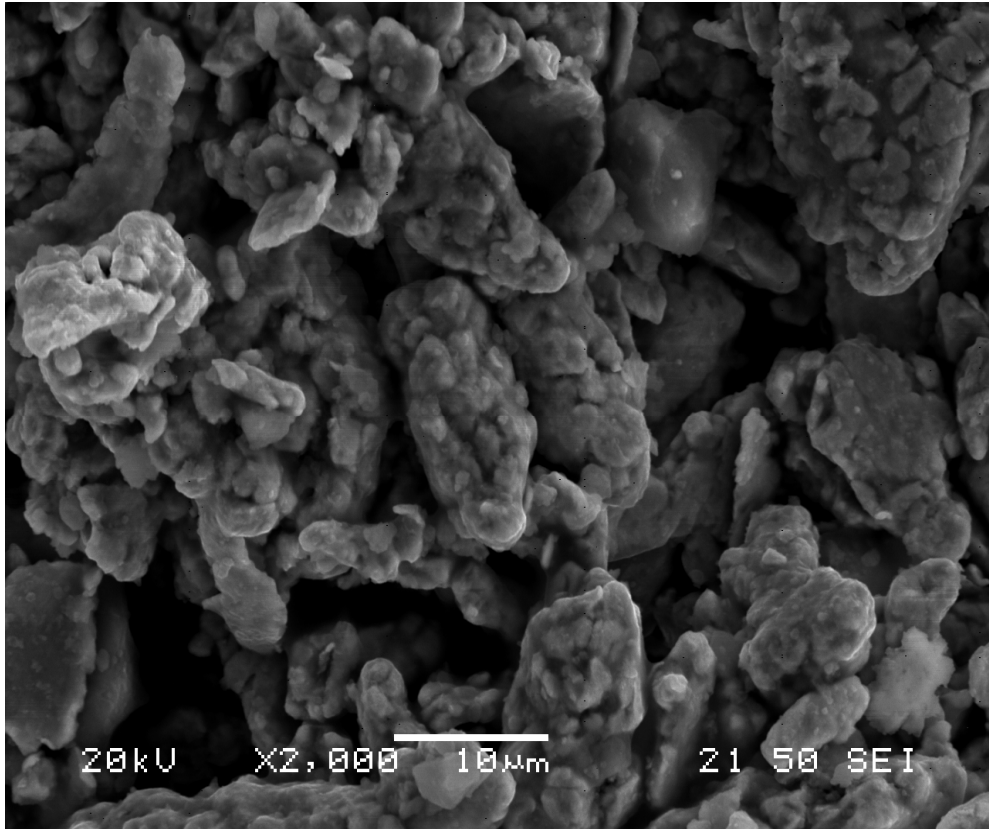


Cu Ka1

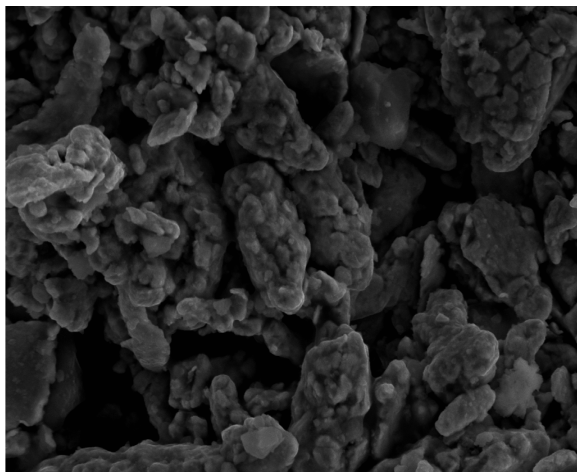


Al Ka1

Εικόνα 3.7: Στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 2 (μετά από 10 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



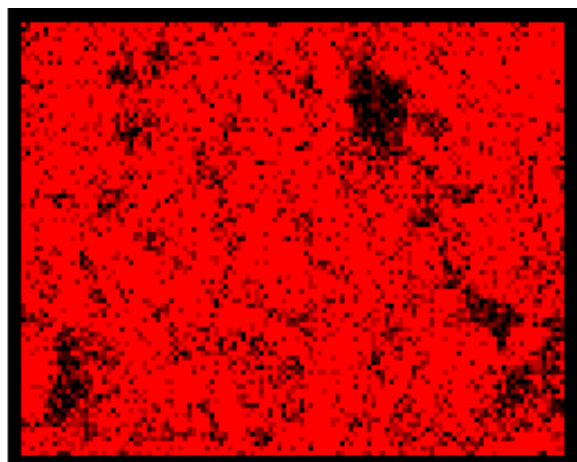
Εικόνα 3.8: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 3 (15 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



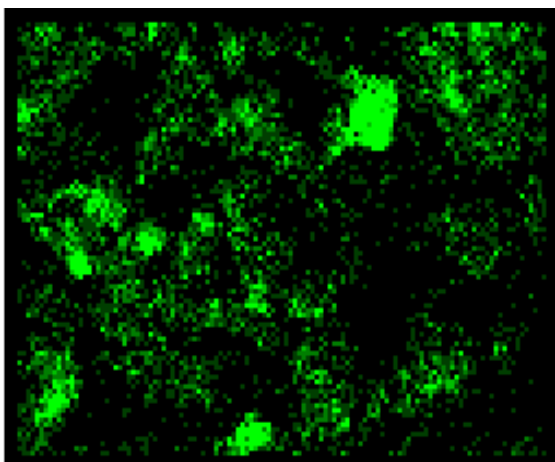
Electron Image 1



O Ka1



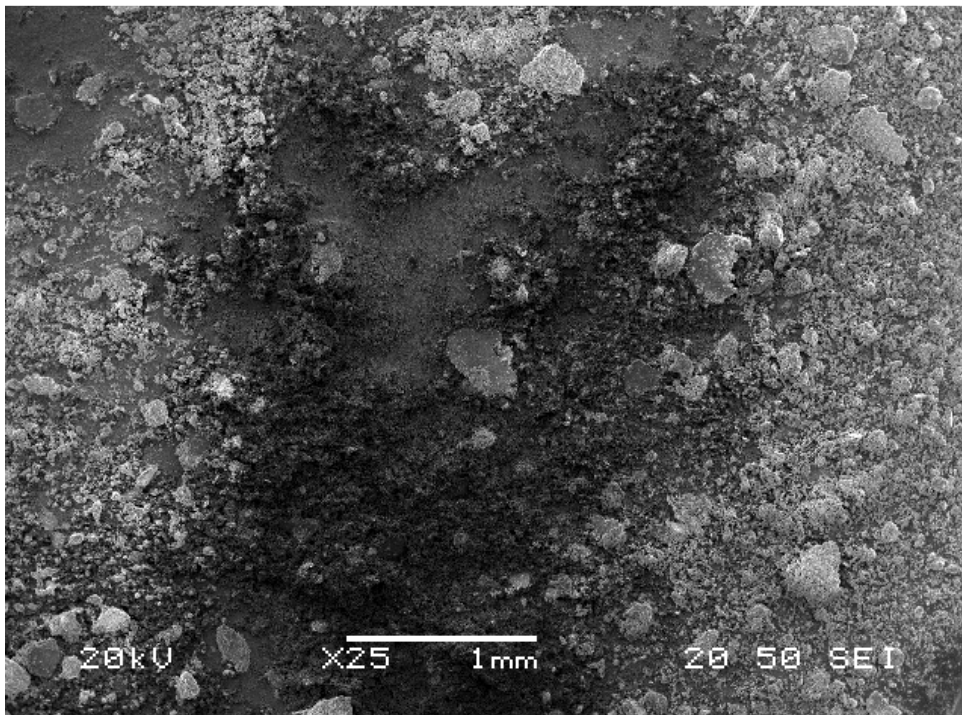
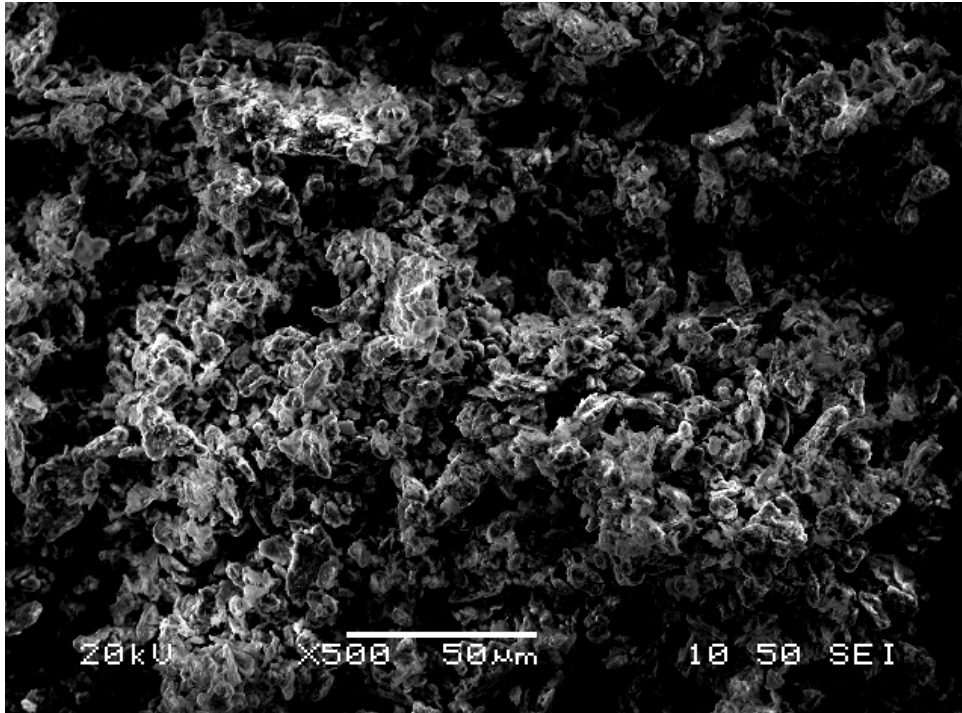
Cu Ka1



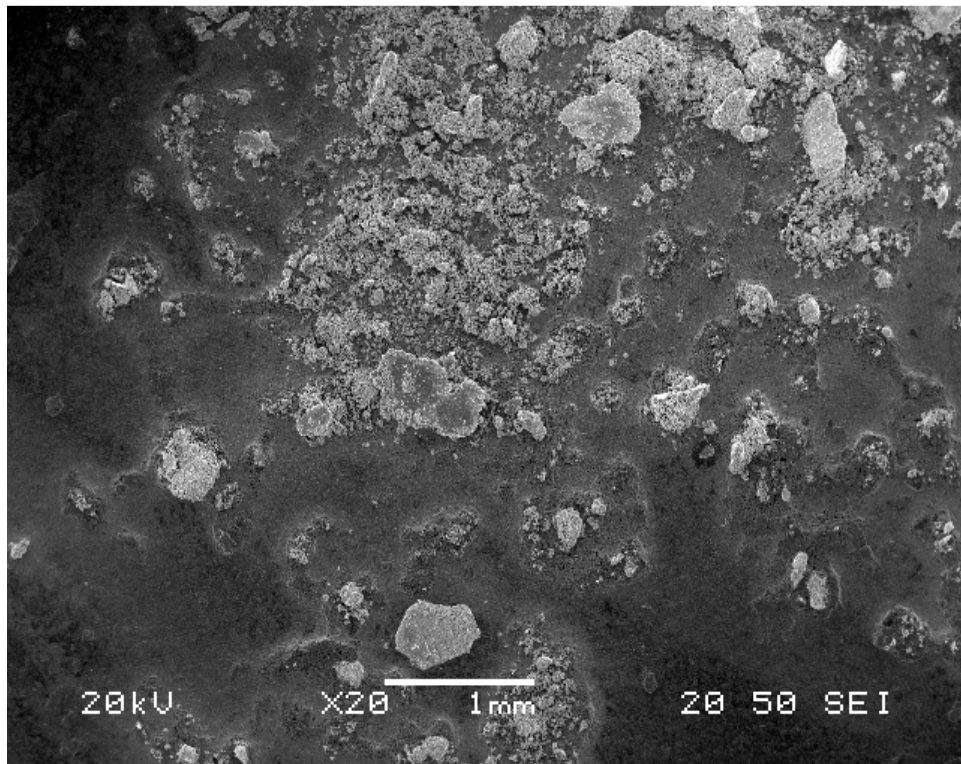
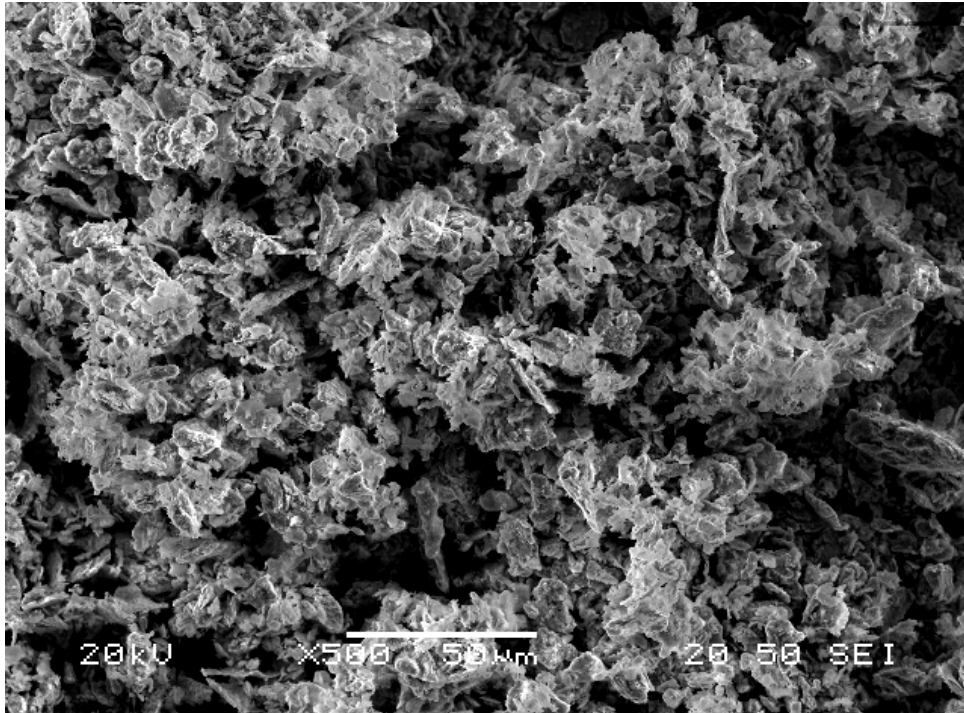
Al Ka1

Εικόνα 3.8: Στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 3 (15 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

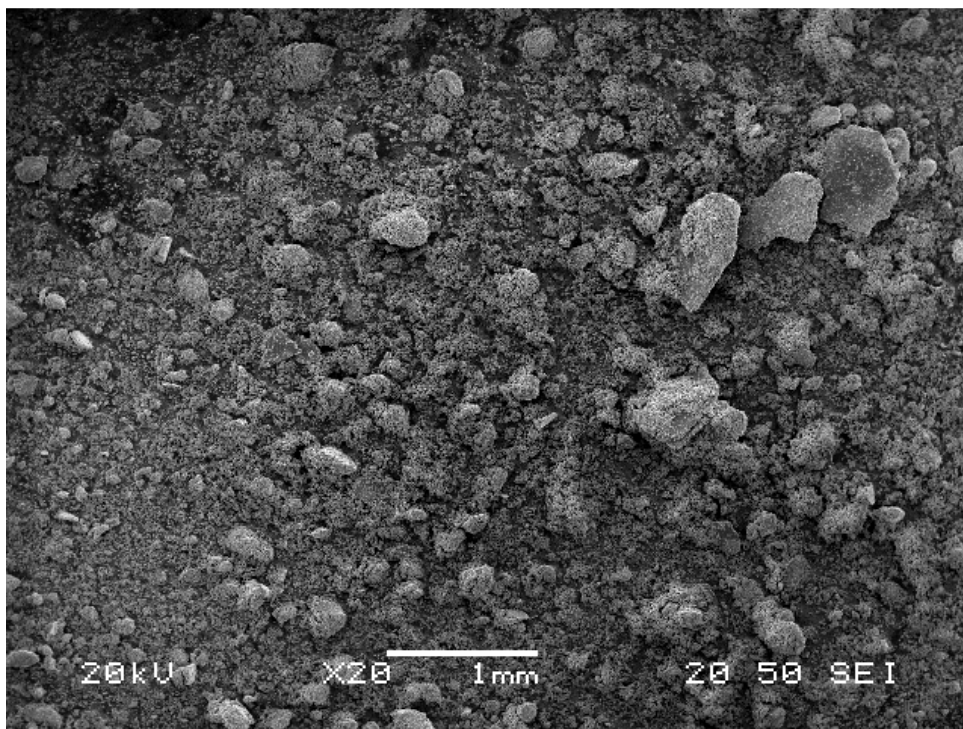
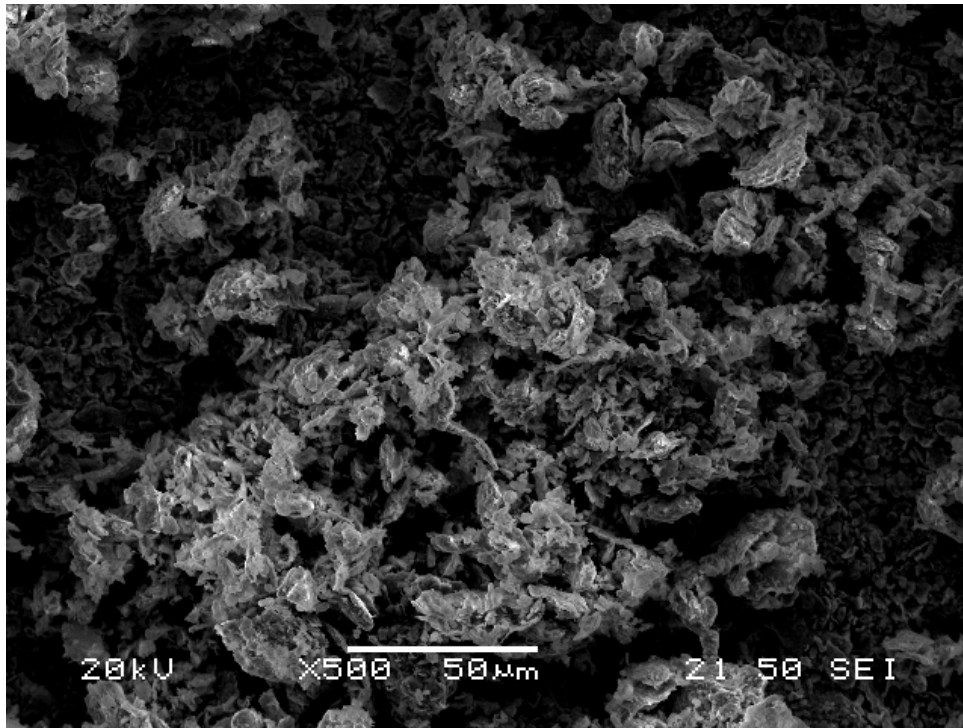
Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες 3.9 – 3.11 από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), που αποκαλύπτουν την μορφολογία σύνθετου υλικού που έχει λειοτριβηθεί για συμβατική ταχύτητα περιστροφής στα 300rpm, για χρόνους 30, 60 και 90 min, χρησιμοποιώντας σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) με διάμετρο 10 mm και λόγο βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1.



Εικόνα 3.9: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 4 (30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

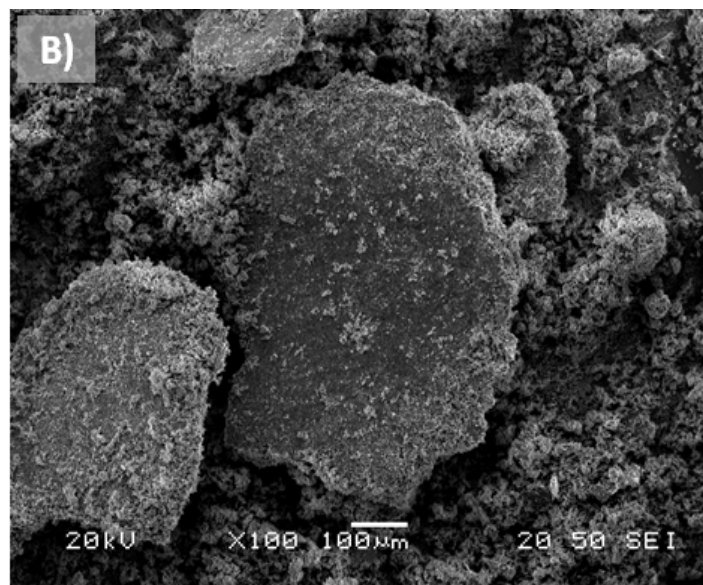
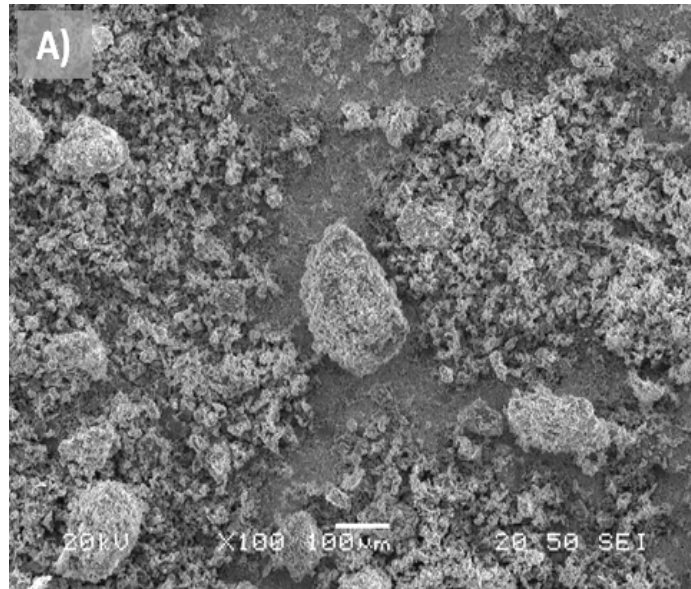


Εικόνα 3.10: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 5 (60 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



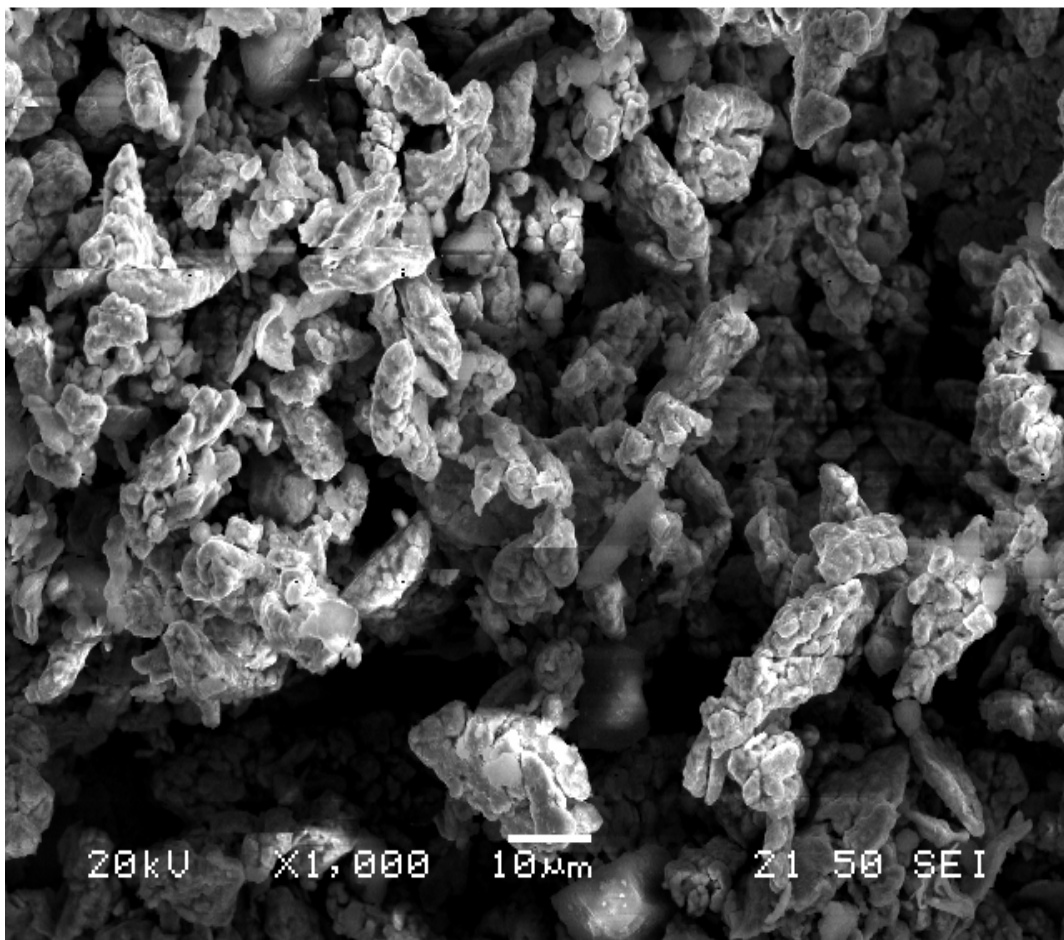
Εικόνα 3.11: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 6 (90 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι, στην περίπτωση που ο χρόνος περιστροφής της σύνθετης κόνης αυξήθηκε από 60 min (εικόνα 3.12 a) σε 90 min (εικόνα 3.12 b) παρατηρήθηκε αύξηση στο μέγεθος των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων και περισσότερη ανομοιογένεια στο υλικό.

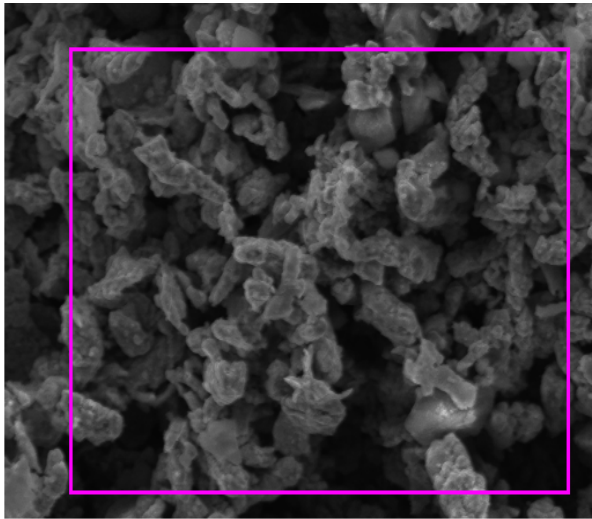


Εικόνα 3.12: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των σύνθετων κόνων μετά από (A) 60 min και (B) 90 min χρόνου άλεσης στις 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1 αντίστοιχα.

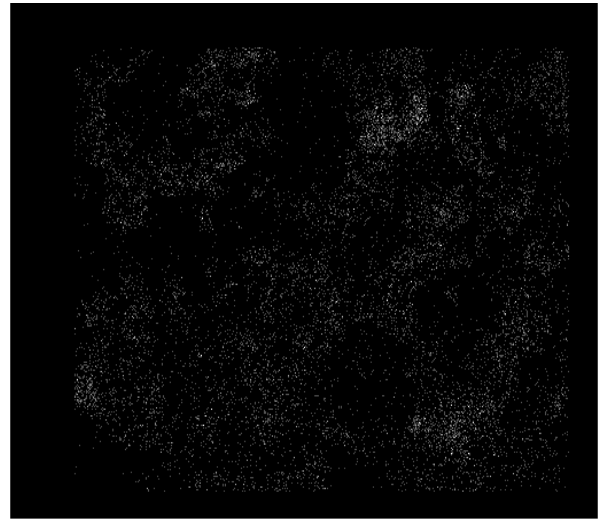
Οι παρακάτω εικόνες 3.13 – 3.15 από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), αποκαλύπτουν την μορφολογία σύνθετου υλικού που έχει λειοτριβηθεί για συμβατική ταχύτητα περιστροφής στα **400** rpm, για χρόνους 5, 10 και 15 min, με σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 mm, χρησιμοποιώντας λόγο βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1.



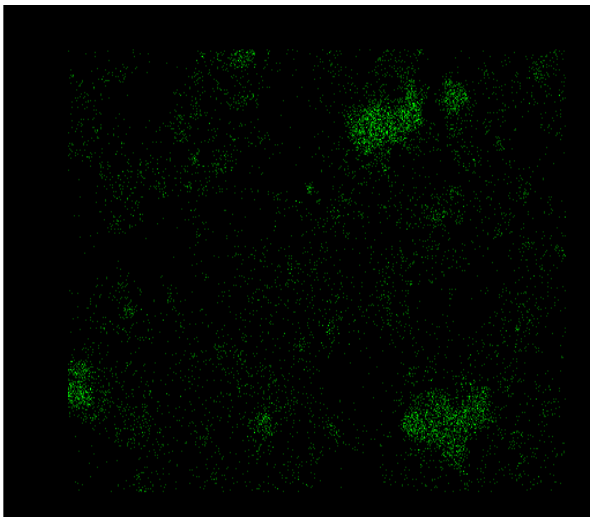
Εικόνα 3.13: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 7 (5 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



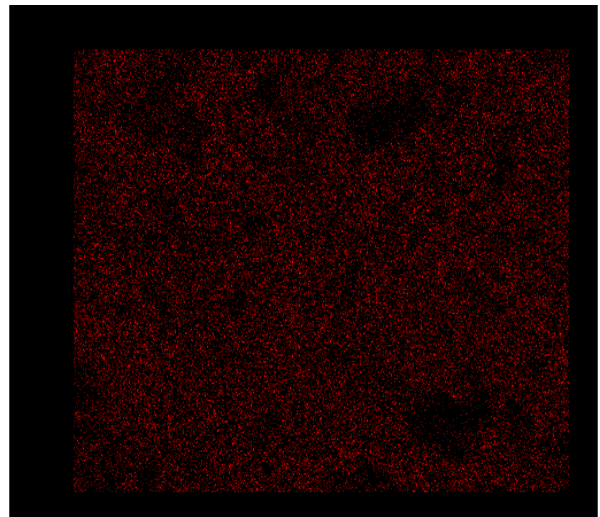
Electron Image 1



O Ka1

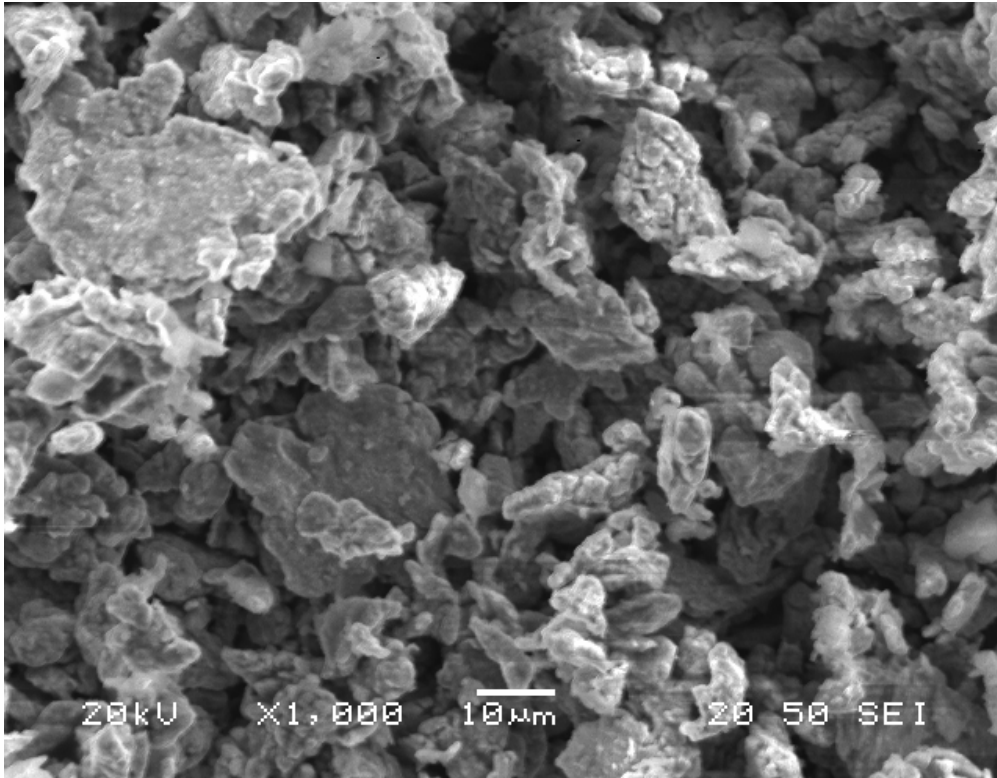


Al Ka1

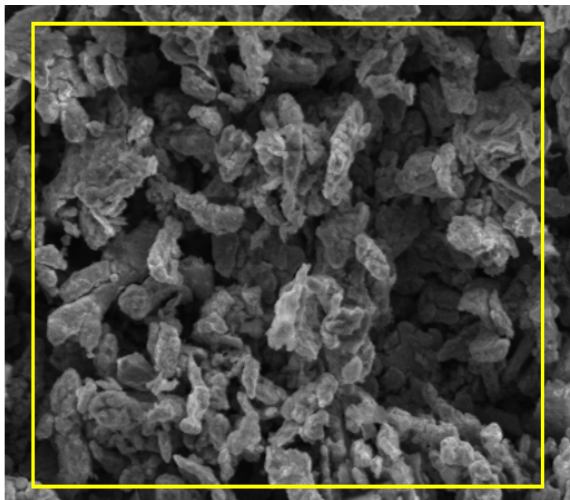


Cu Ka1

Εικόνα 3.13: Στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) του δείγματος 7 (5 μm στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.14: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 8 (10 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

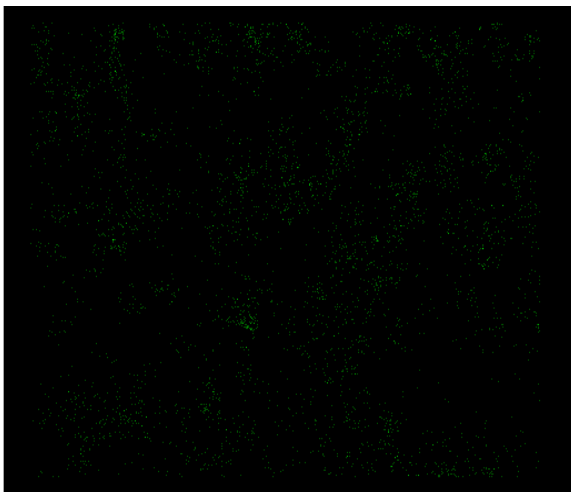


Electron Image 1

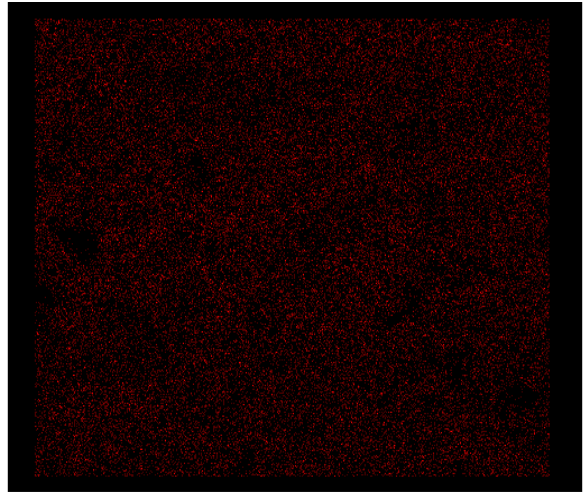


O Ka1

Εικόνα 3.14: Στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) του δείγματος 8 (10 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

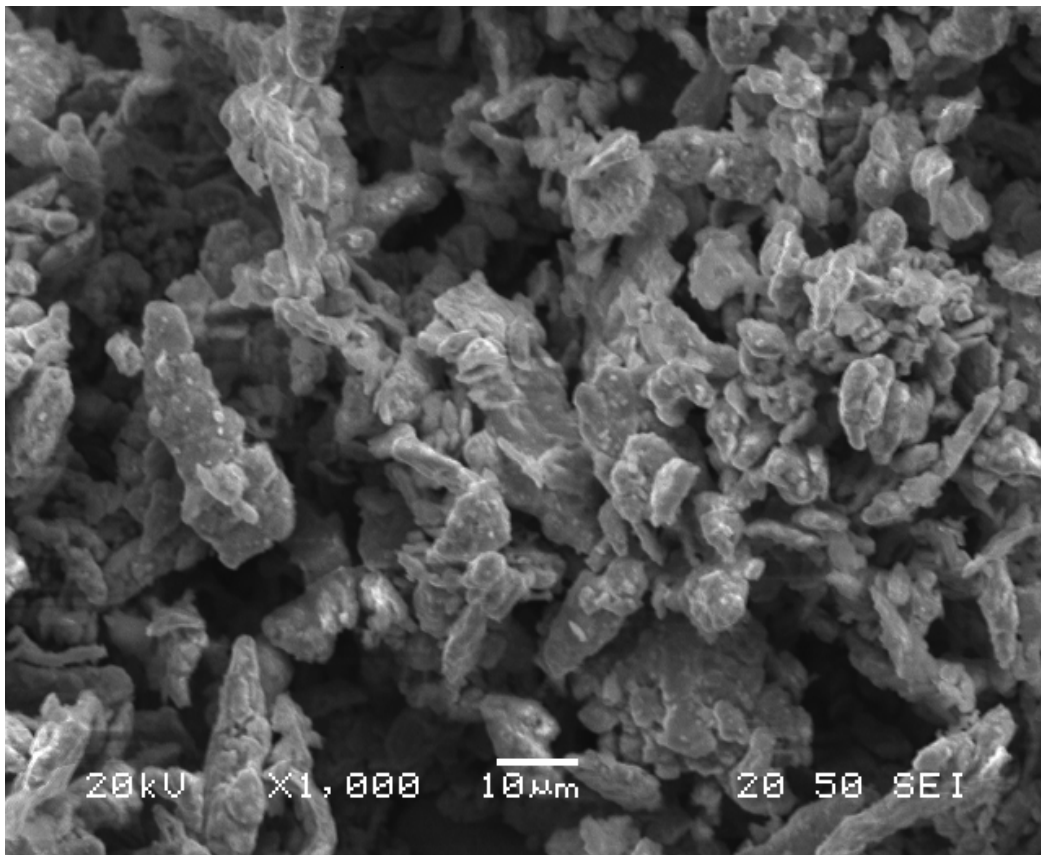


Al Ka1

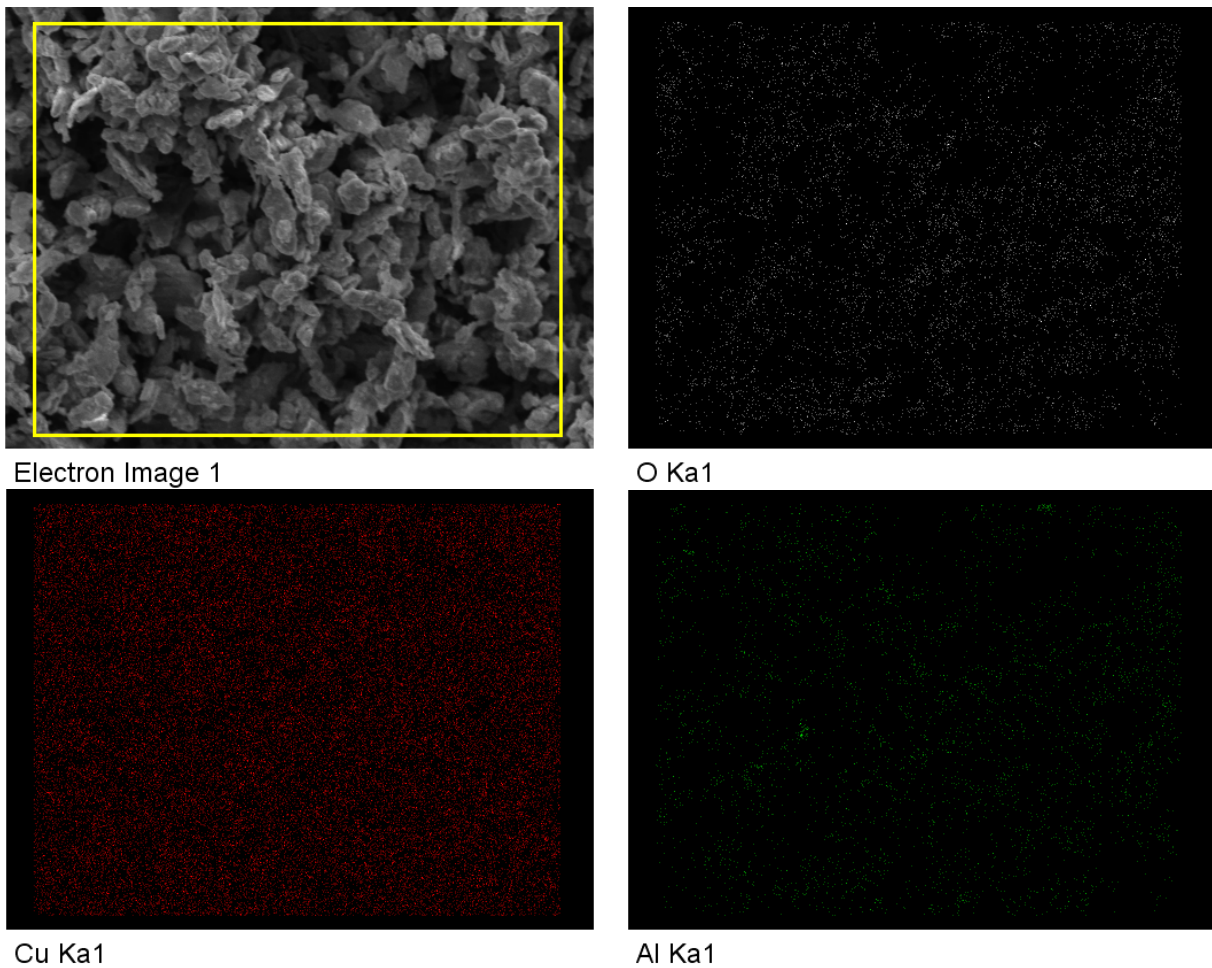


Cu Ka1

Εικόνα 3.14: Στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) του δείγματος 8 (10 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.15: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 9 (15 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

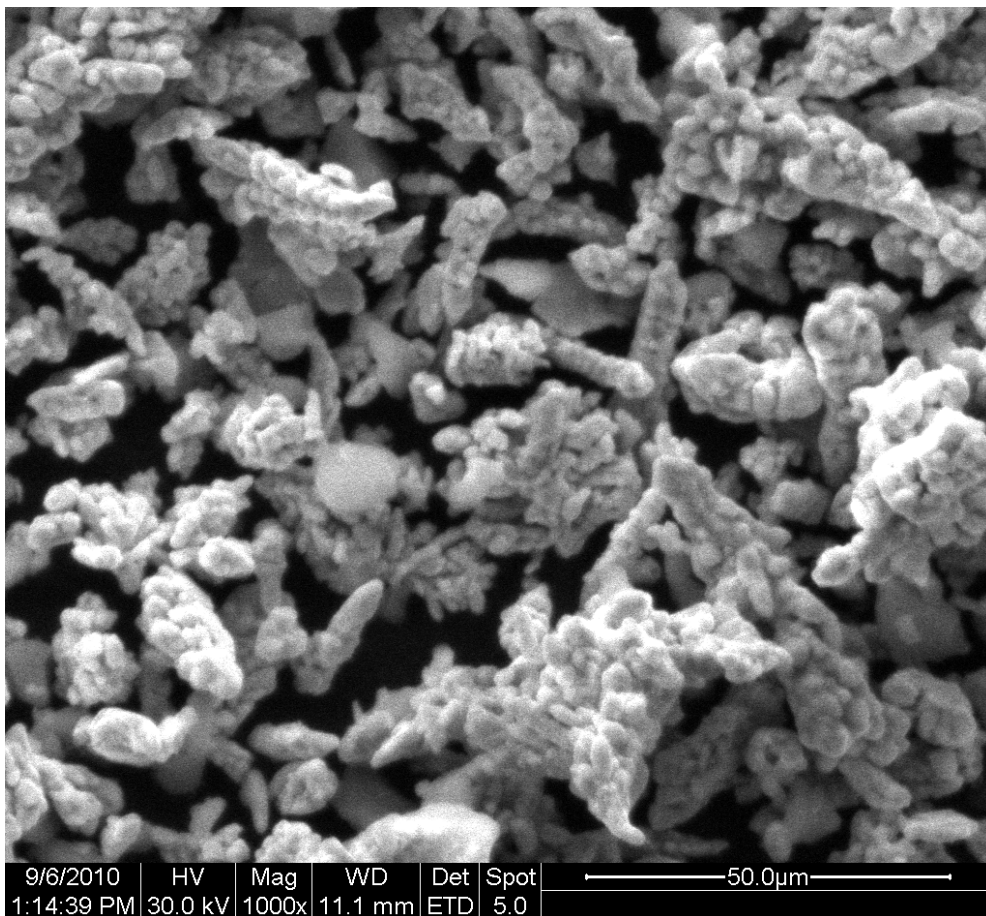


Εικόνα 3.15: Στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) του δείγματος 9 (15 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

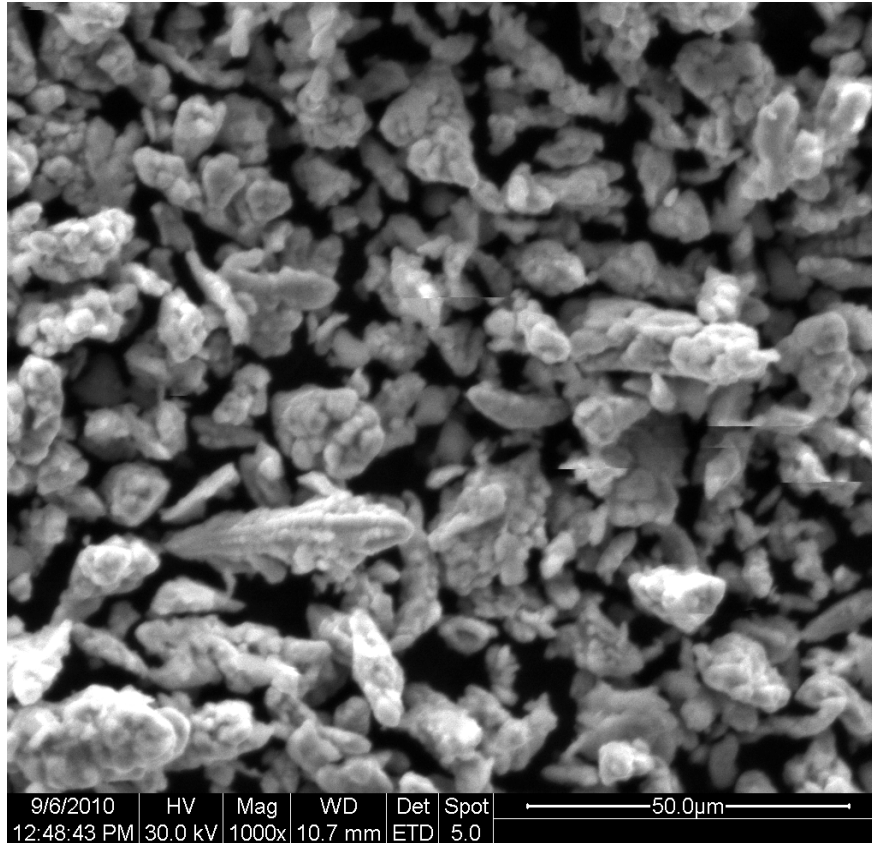
Στην περίπτωση των κόνεων που αλέστηκαν στα 400 rpm για χρόνους 5, 10 ,15 min το συμπέρασμα που προκύπτει από τις εικόνες SEM (3.13 - 3.15) είναι ότι ο χρόνος άλεσης για 15 min ήταν αρκετός για να επιτευχθεί ομοιογενής κατανομή της νανοκόνεως γ -(Al_2O_3) αλούμινας στην μήτρα του ηλεκτρολυτικού χαλκού (Cu). Τα παραπάνω φαίνονται, επίσης, και από τις αντίστοιχες εικόνες (3.13 - 3.15) στοιχειακής χαρτογράφησης (elemental mapping).

II) Λειοτριβηση υψηλής ενέργειας

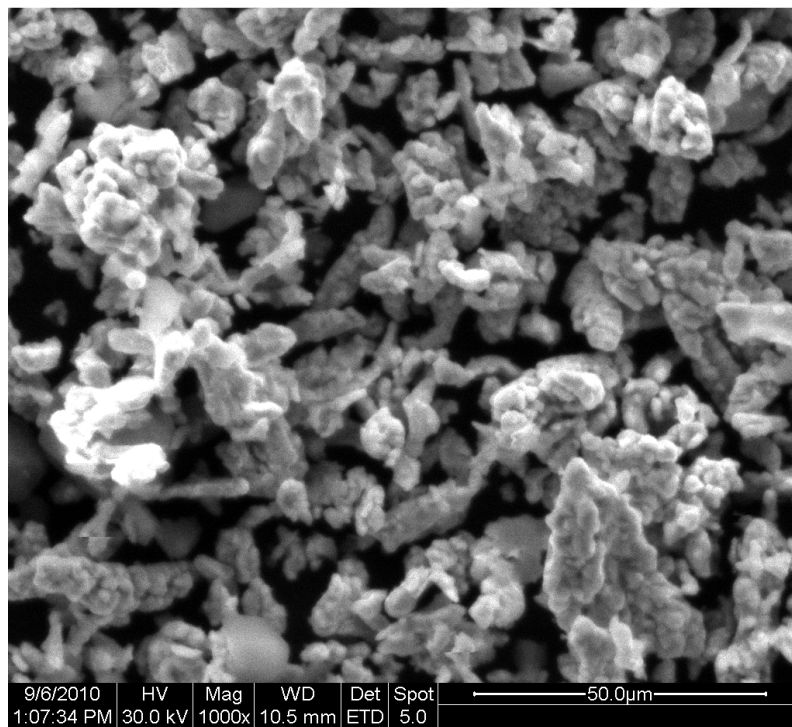
Επίσης, εκτελέστηκαν πειράματα λειοτριβησης υψηλής ενέργειας με ταχύτητες περιστροφής (500, 600, 700, 800, 900, 1000 και 1100 rpm) και σε μικρούς χρόνους άλεσης (1 και 5 min). Αρχικά παρατίθενται οι εικόνες 3.16 – 3.21 από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για όλες τις σύνθετες κόνεις που επεξεργάστηκαν σε συνθήκες για ταχύτητες περιστροφής > 500 rpm, για χρόνους **1 min**, με σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και χρησιμοποιώντας λόγο βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσω 10/1.



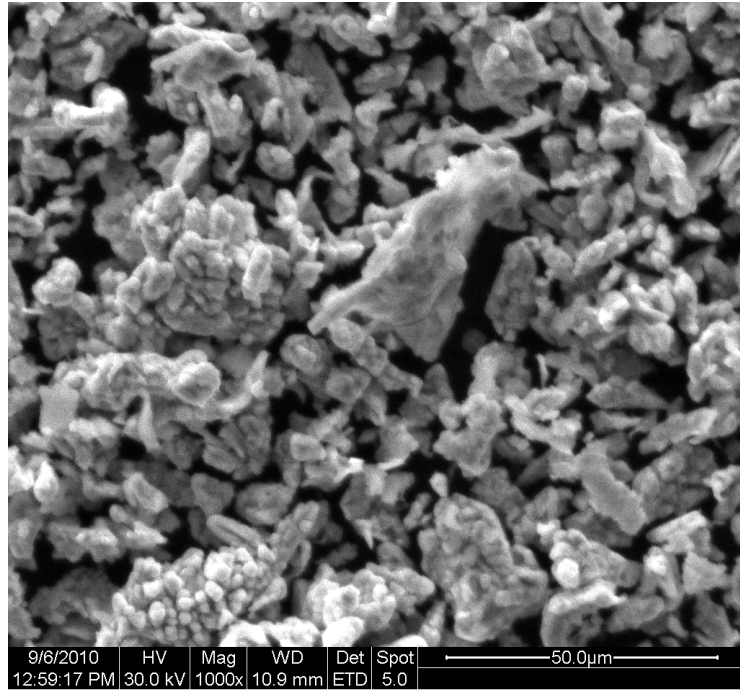
Εικόνα 3.16: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 11 (1 min στα 600 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



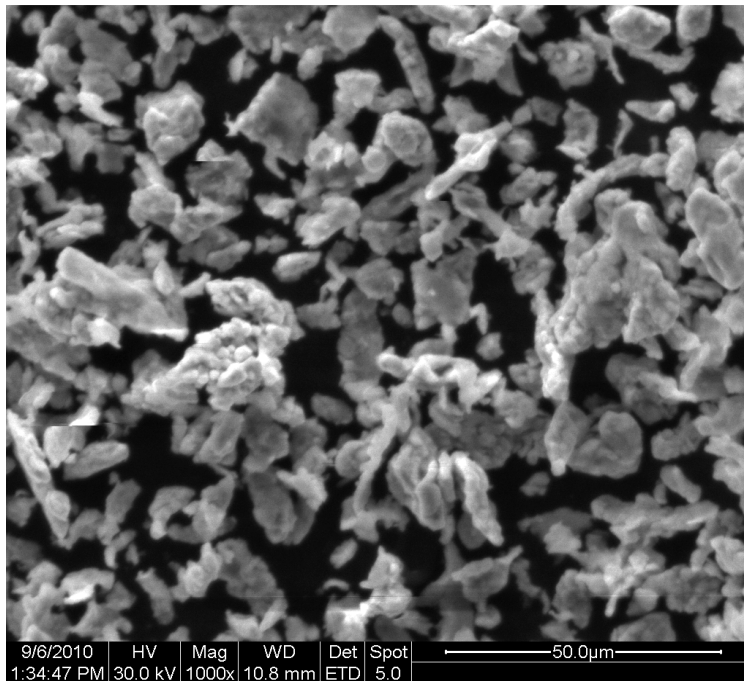
Εικόνα 3.17: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 12 (1 min στα 700 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



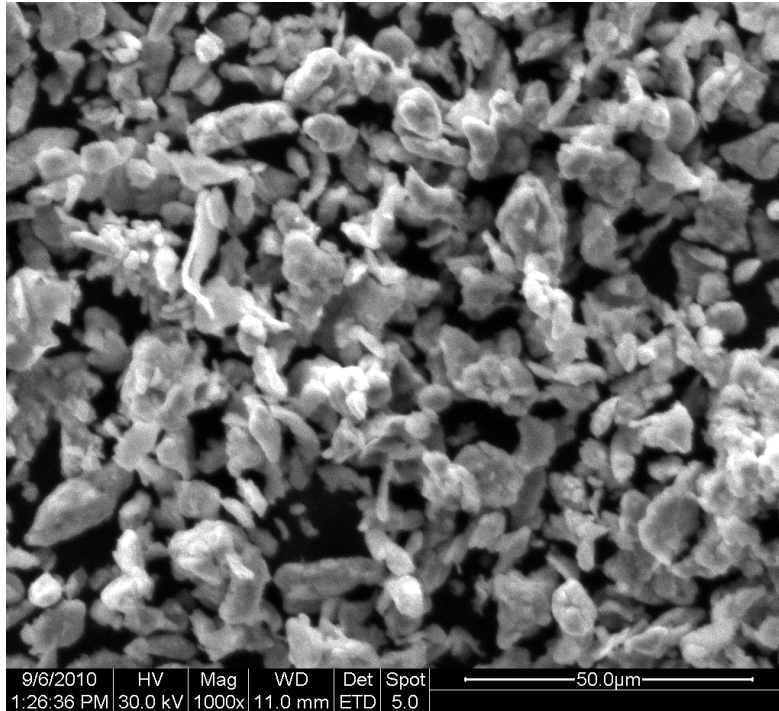
Εικόνα 3.18: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 13 (1 min στα 800 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.19: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 15 (1 min 900 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

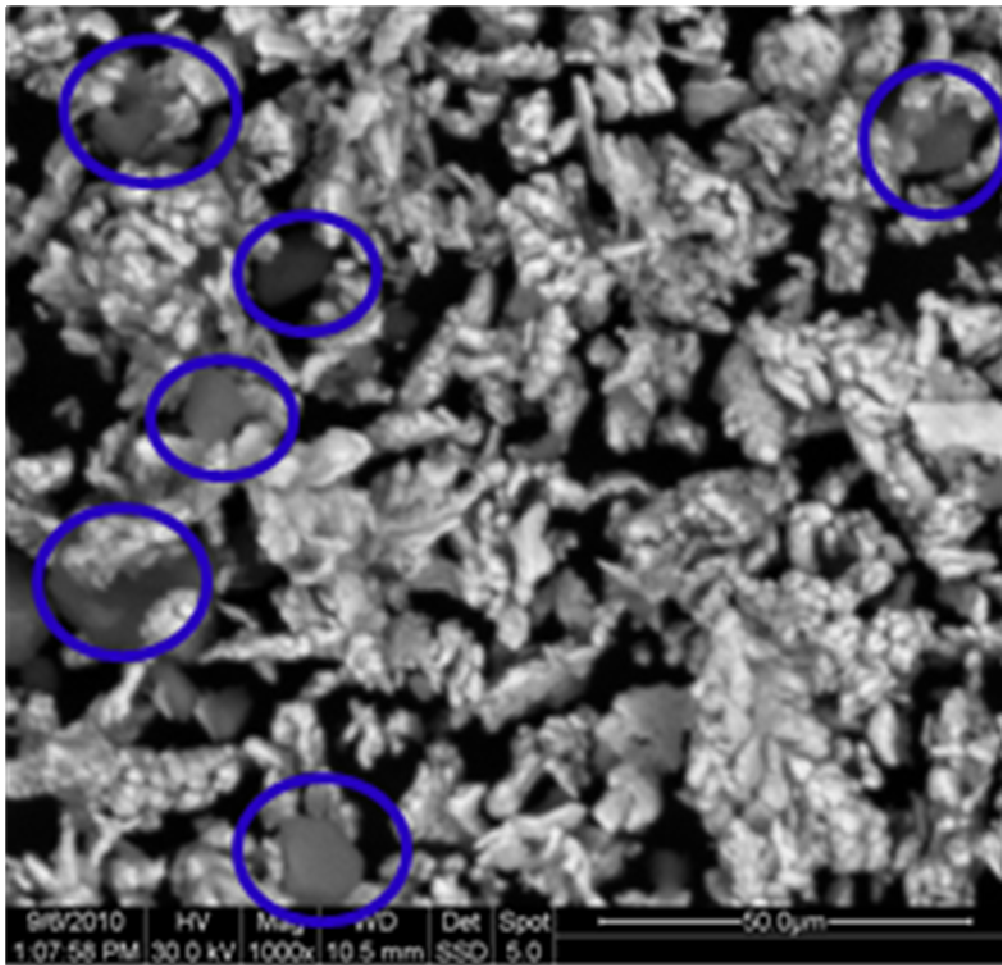


Εικόνα 3.20: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 16 (1 min στα 1000 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.21: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 17 (1 min στα 1100 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1).

Όπως προκύπτει από την παράθεση των εικόνων (3.16 – 3.21), η επεξεργασία σε αυτές τις υψηλές ταχύτητες περιστροφής είχε αισθητή επίδραση στην μορφολογία των σύνθετων κόνεων, ωστόσο τα σωματίδια διατηρούν την δένδριτική δομή της αρχικής κόνης χαλκού (Cu). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μικροί χρόνοι (1 min) λειοτρίβησης που εφαρμόστηκαν για αυτές τις ταχύτητες δεν επαρκούσαν όσον αφορά στην ικανοποιητική διασπορά της φάσης ενίσχυσης της γ-αλούμινας (Al_2O_3) στην μήτρα του χαλκού, όπως είναι προφανές στην εικόνα 3.22, δεδομένου ότι ισχυρά συσσωματώματα γ-αλούμινας (Al_2O_3) είναι ανιχνεύσιμα.

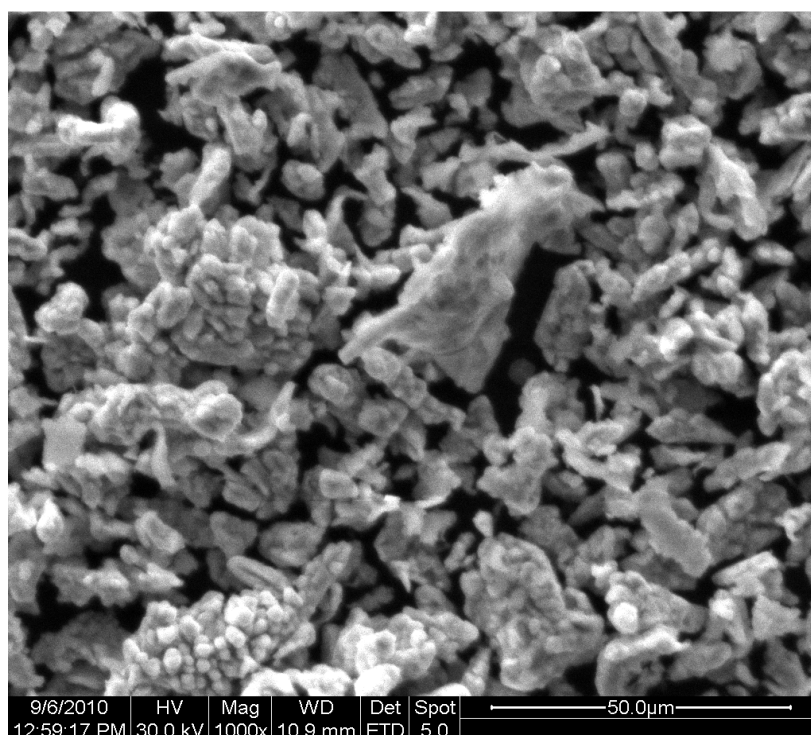


Εικόνα 3.22: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 13 (1 min στα 800 rpm με $d_{ZrO_2} = 10$ mm και αναλογία 10/1) .

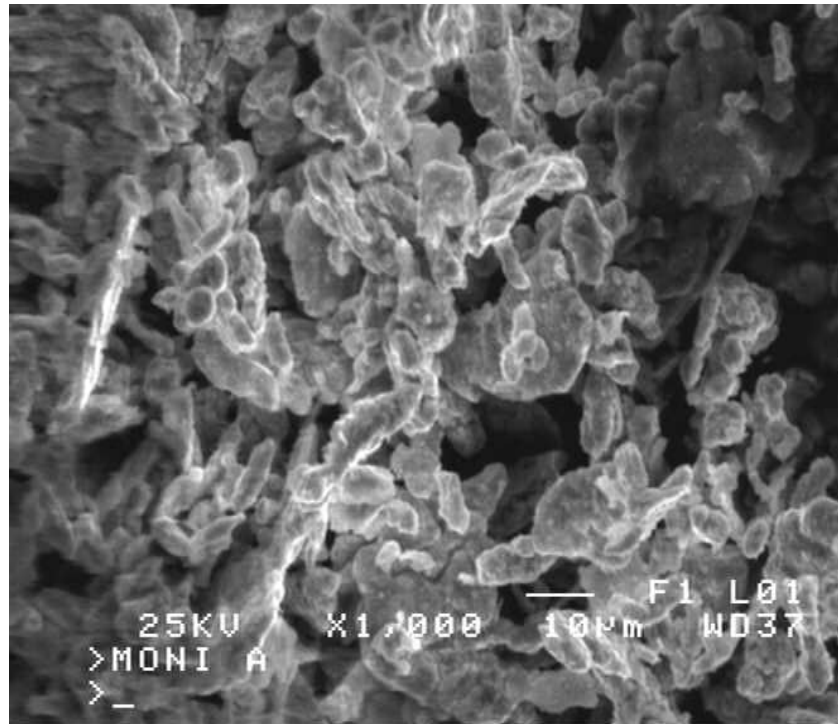
Ευδιάκριτα συσσωματώματα γ-αλουμίνας (Al_2O_3) παρατηρούνται για ταχύτητα περιστροφής στα 800 rpm, για χρόνο 1 min και με διάμετρο σφαιρών $d_{\text{ZrO}_2} = 10 \text{ mm}$.

Εν συνεχεία, παρουσιάζονται οι εικόνες 3.23(a) και 3.23(b), από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, για ταχύτητες περιστροφής στα 900 rpm, για χρόνους 1 min, λόγο βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1 για διάμετρο σφαιρών ζirkονίας (ZrO_2) 10 mm και για λόγο βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 5/1 για διάμετρο σφαιρών ζirkονίας (ZrO_2) 1.5mm.

Λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας εφαρμόστηκε στα δείγματα 15 & 24 για χρόνο 1 min στα 900 rpm, με διαφορετικές όμως διαμέτρους σφαιρών: $d_{\text{ZrO}_2} = 10 \text{ mm}$ και $d_{\text{ZrO}_2} = 1,5 \text{ mm}$.



Εικόνα 3.23(a): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 15 (1 min 900 rpm με $d_{\text{ZrO}_2} = 10 \text{ mm}$ και αναλογία 10/1).

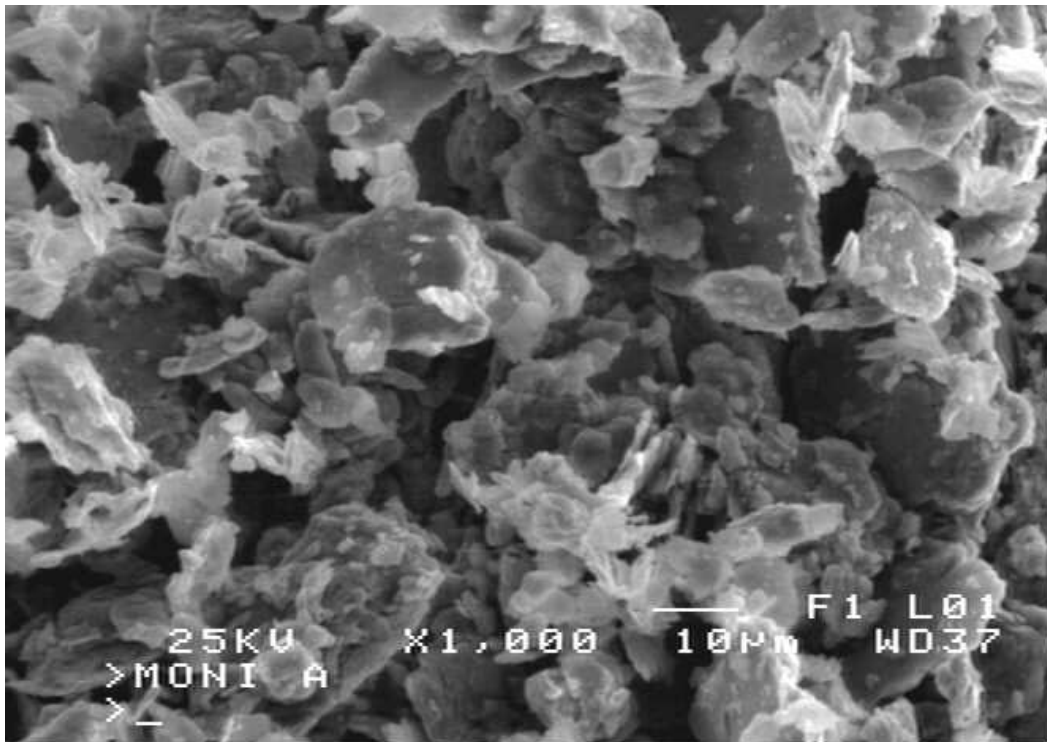


Εικόνα 3.23(a): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 24 (1 min στα 900 rpm με $d_{ZrO_2} = 1,5$ mm και αναλογία 5/1).

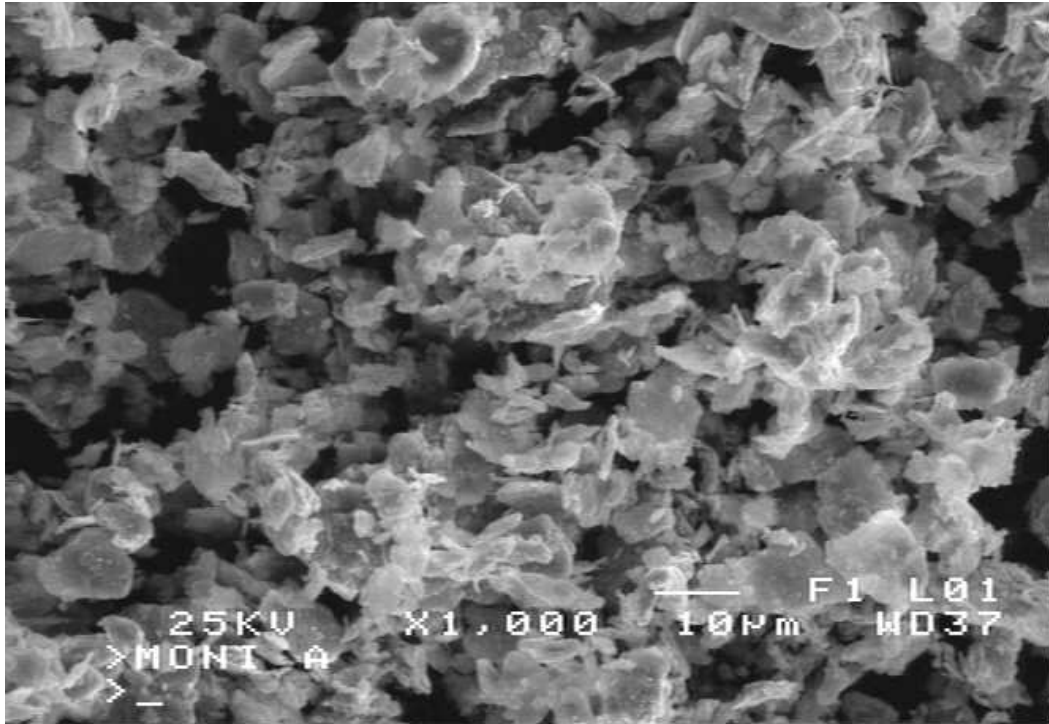
Από την παρατήρηση των παραπάνω εικόνων 3.23(a) και 3.23(b) γίνεται αντιληπτό, ότι η χρήση αλεστικών μέσων ζirkονίας (ZrO_2) μικρότερης διαμέτρου, έχει σημαντική επίδραση στην μορφολογία της σύνθετης σκόνης αφού πλέον παρατηρείται έντονη συσσωμάτωση της κόνης με σχήμα αισθητά διαφοροποιημένο από αυτό της αρχικής σκόνης του χαλκού που προσεγγίζει το σφαιρικό.

Επομένως, όπως τονίζεται και στην εικόνα SEM (3.23), η χρήση αλεστικών μέσων (σφαίρες ζirkονίας) με διάμετρο 10 mm οδηγεί μόνο στην εκλέπτυνση των κόκκων ενώ η αρχική δενδριτική δομή (του ηλεκτρολυτικού χαλκού) διατηρείται. Αντίθετα σφαίρες λειοτριβήσης με διάμετρο 1.5 mm προκαλούν ισχυρή πλαστική παραμόρφωση στη δομή του κόκκου, καθώς πλέον παρατηρούνται συσσωματώματα της σύνθετης σκόνης σφαιρικού σχήματος.

Παρακάτω παρουσιάζεται η εικόνα 3.24(a) και 3.24(b) από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του σύνθετου υλικού που έχει παρασκευαστεί στις εξής συνθήκες: ταχύτητες περιστροφής στα 900 rpm, για χρόνους 1 & 5 min, λόγος βάρους της σύνθετης κόλλας προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1 και διάμετρος σφαιρών ζirkονίας (ZrO_2) 1.5mm.



Εικόνα 3.24(a): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 24 (1 min στα 900 rpm με $d_{ZrO_2} = 1,5$ mm και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.24(b): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 25 (5 min στα 900 rpm με $d_{ZrO_2} = 1,5$ mm και αναλογία 10/1).

Από τις εικόνες 3.24(a) και 3.24(b) συμπεραίνουμε ότι σημαντική επίδραση στο σύνθετο υλικό έχει και ο χρόνος λειοτρίβησης, καθώς είναι εμφανές στην εικόνα 3.24 ότι αυξάνοντας τον χρόνο από 1 σε 5 min ανακτάται υλικό με λεπιδωτό σχήμα. Κάτι τέτοιο δεν είναι επιθυμητό διότι σύνθετη σκόνη που επιδεικνύει μορφολογία που αποκλίνει από την σφαιρική χαρακτηρίζεται από υποβαθμισμένη ρεολογία.

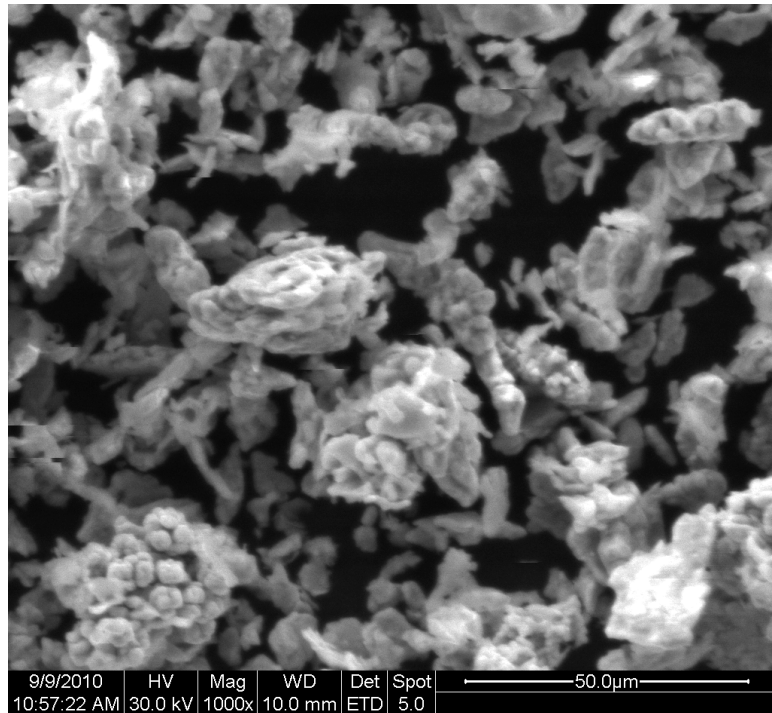
III) Λειοτριβηση δύο σταδίων

Τέλος, εξετάστηκε η σύνθετη κόνις Cu/ 10%.κ.β - γ-(Al₂O₃) που προέκυψε με συνδυασμό δύο σταδίων λειοτριβησης, σε υψηλές και συμβατικές ταχύτητες περιστροφής καθώς, επίσης, και για μικρούς και μεγάλους χρόνους άλεσης αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν οι εξής:

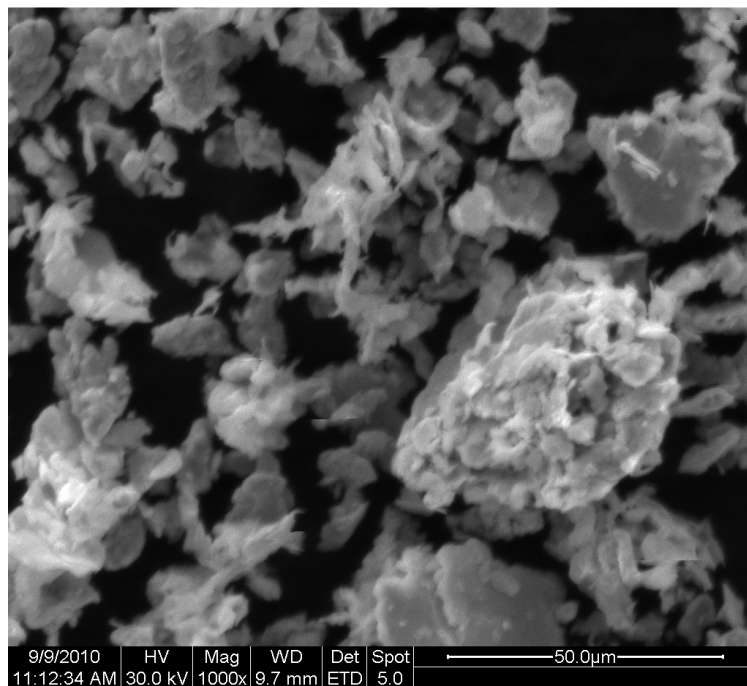
- i) 1 min 700 rpm και 30 min 300 rpm,
- ii) 1 min 700 rpm και 30 min 400 rpm,
- iii) 1 min 900 rpm και 30 min 300 rpm,
- iv) 5 min 900 rpm και 30 min 300 rpm,
- v) 1 min 900 rpm και 60 min 300 rpm και
- vi) 1 min 1100 rpm και 30 min 300 rpm,

για διαφορετική αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνις προς αυτό των αλεστικών μέσων (5/1 και 10/1) και για δυο διαφορετικές διαμέτρους των σφαιρών ζirkονίας 1.5 mm και 10 mm.

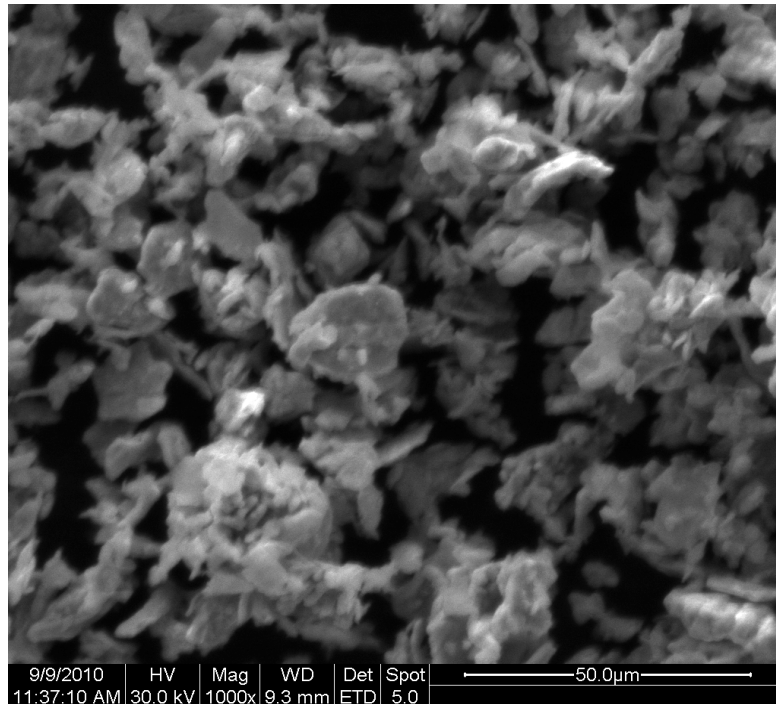
Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες που πήραμε από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (3.25 – 3.28) για τις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν παραπάνω για σφαίρες ζirkονίας (ZrO₂) διαμέτρου **10 mm** και για αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνις προς αυτό των αλεστικών μέσων **10/1**.



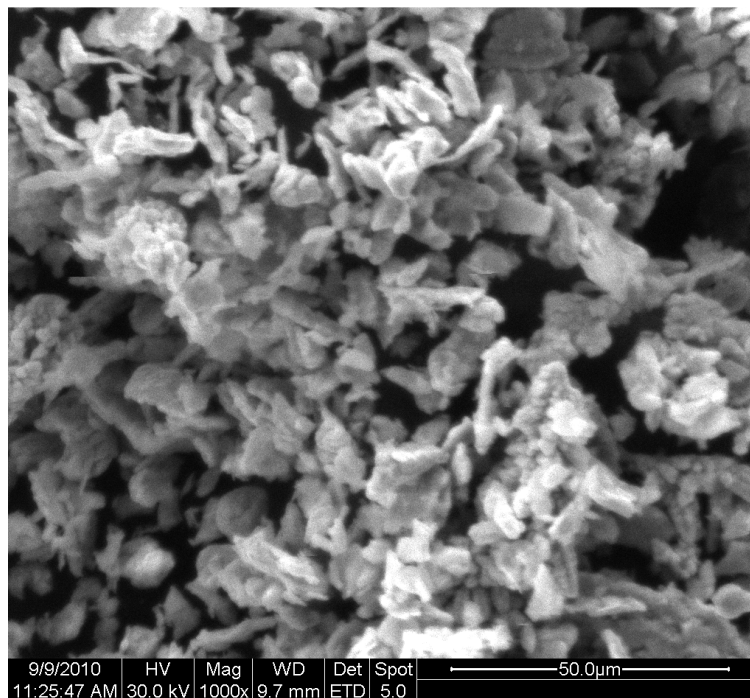
Εικόνα 3.25: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 18 (1 min στα 700 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.26: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 19 (1 min στα 700 rpm και 30 min στα 400 rpm με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).

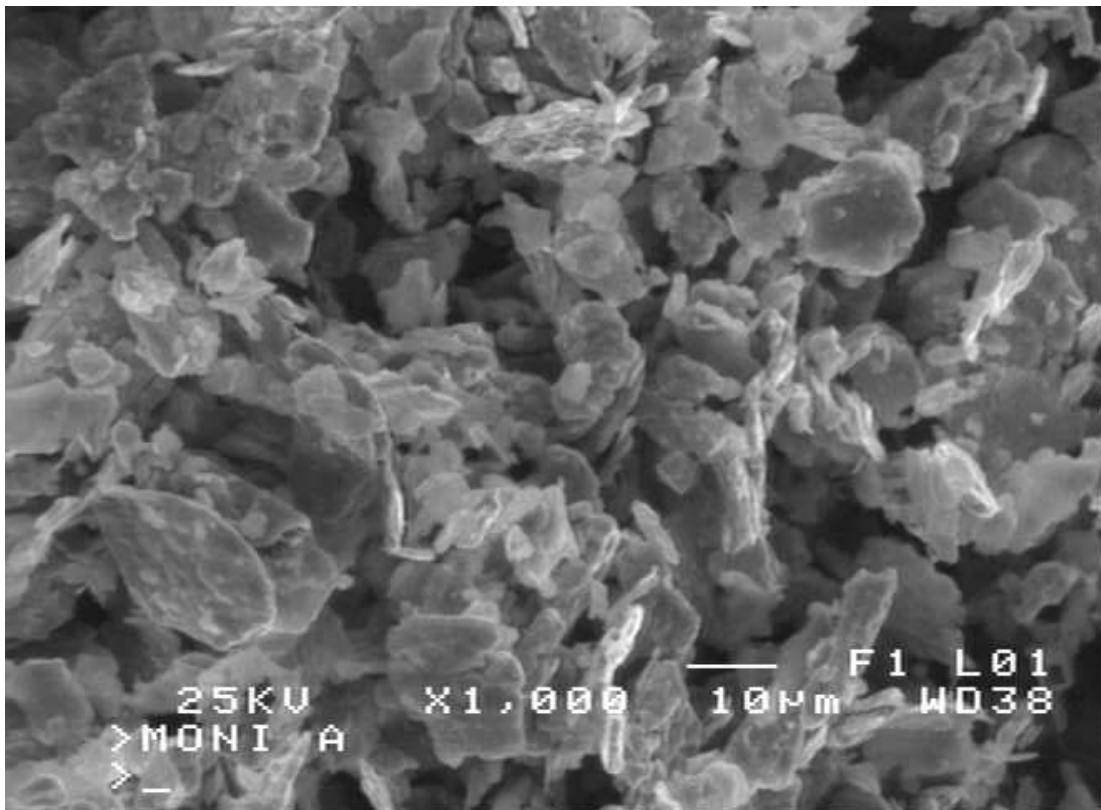


Εικόνα 3.27: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 20 (1 min στα 900 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).

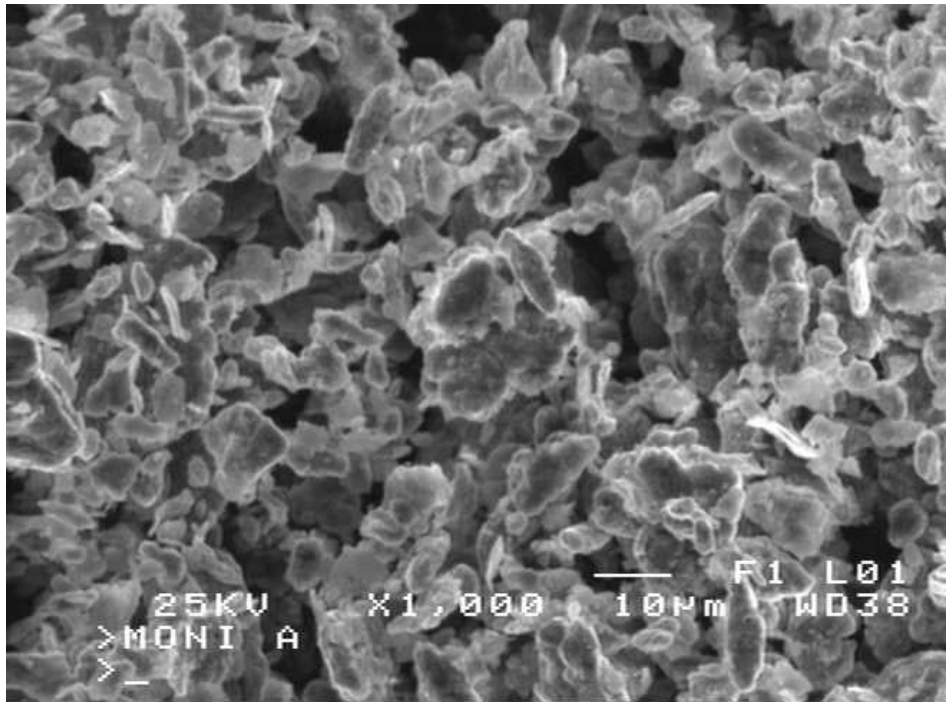


Εικόνα 3.28: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 21 (1 min στα 1100 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).

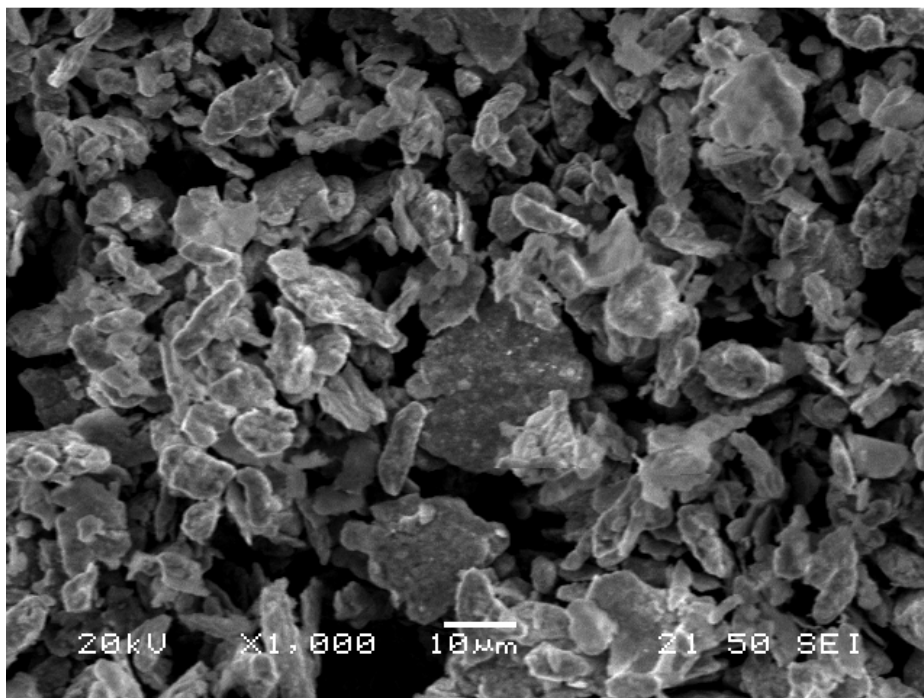
Επιπλέον παρουσιάζονται οι εικόνες (3.29 – 3.33) που πήραμε από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης για τις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν παραπάνω για σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου **1.5 mm** και για αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνης προς των αλεστικών μέσων **10/1** και **5/1**.



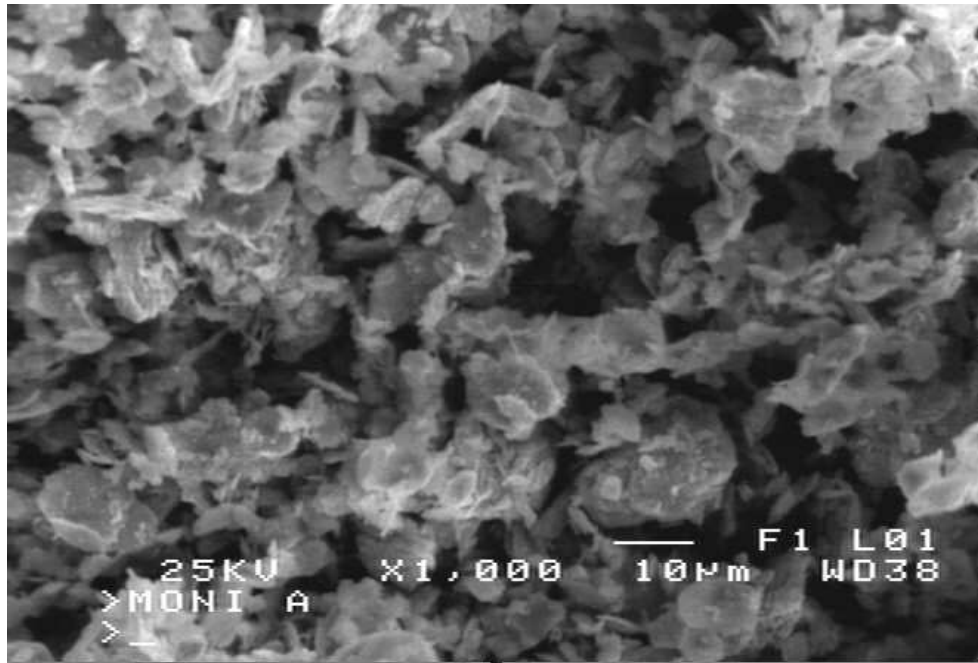
Εικόνα 3.29: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 22 (1 min στα 700 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 10/1).



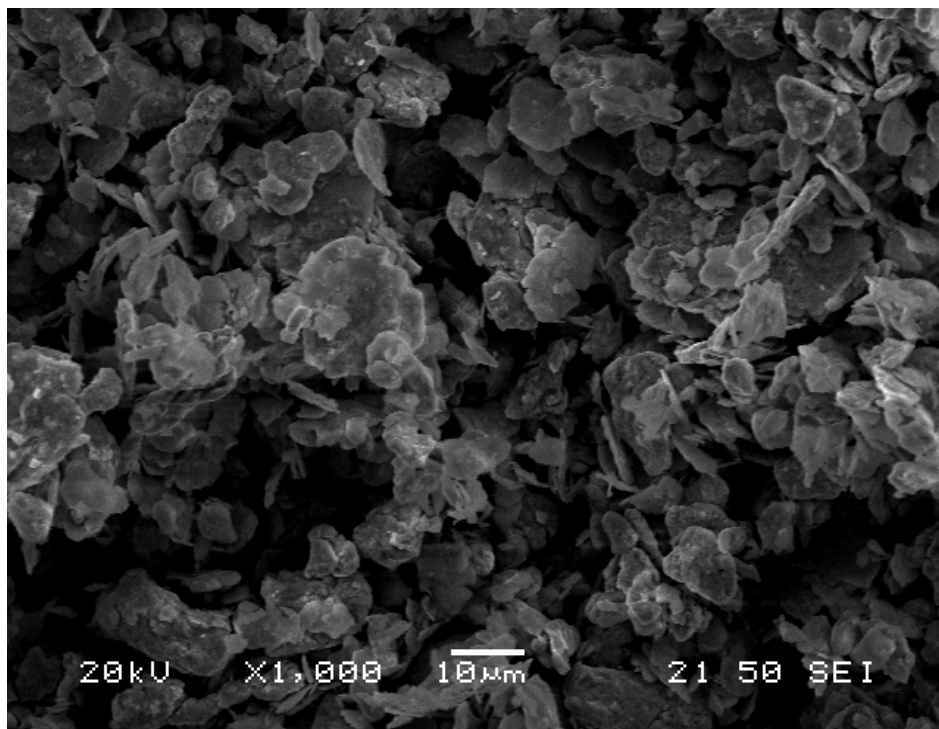
Εικόνα 3.30: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 23 (1 min στα 700 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1).



Εικόνα 3.31: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 24 (1 min στα 900 rpm και 30 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1).

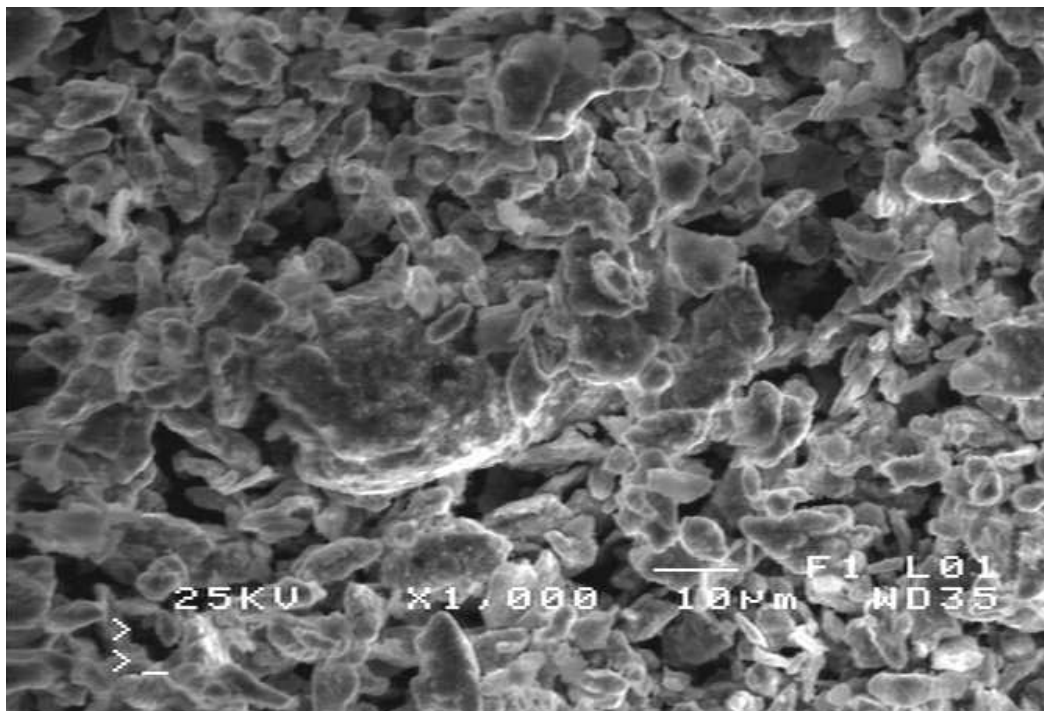


Εικόνα 3.32: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 25 (5 min στα 900 rpm και 30 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1).

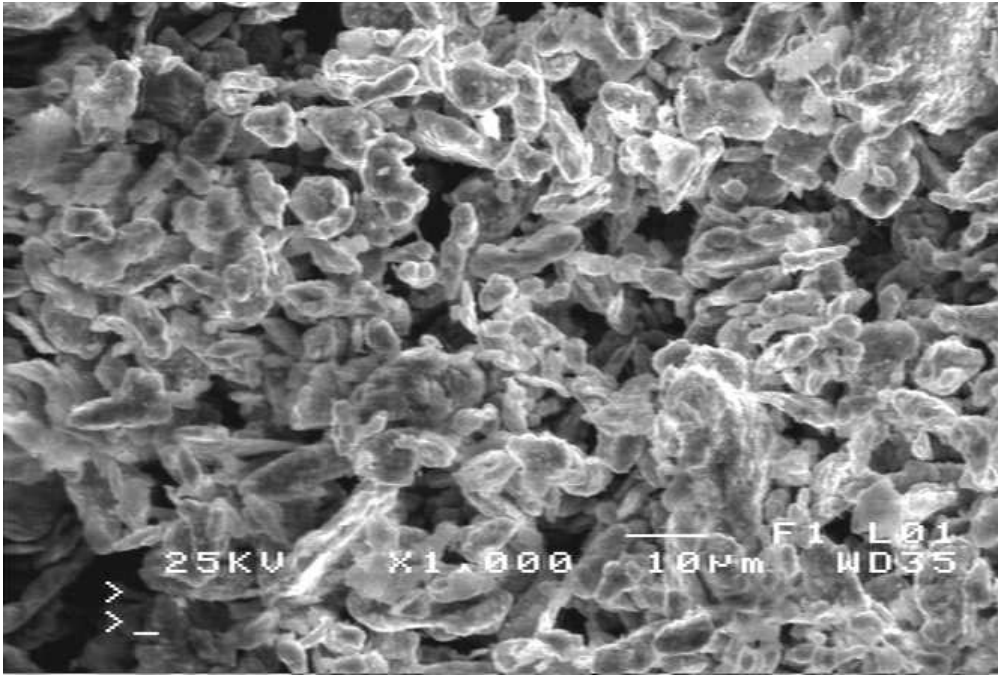


Εικόνα 3.33: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 26(1 min στα 900 rpm και 60 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1).

Παρακάτω παρουσιάζονται, επίσης, οι εικόνες 3.34(a) και 3.34(b) που πήραμε από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης για τις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν παραπάνω, για σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου **1.5** και για αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων **3/1**.



Εικόνα 3.34(a): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 27 (1 min στα 900 rpm και 30 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 3/1) .

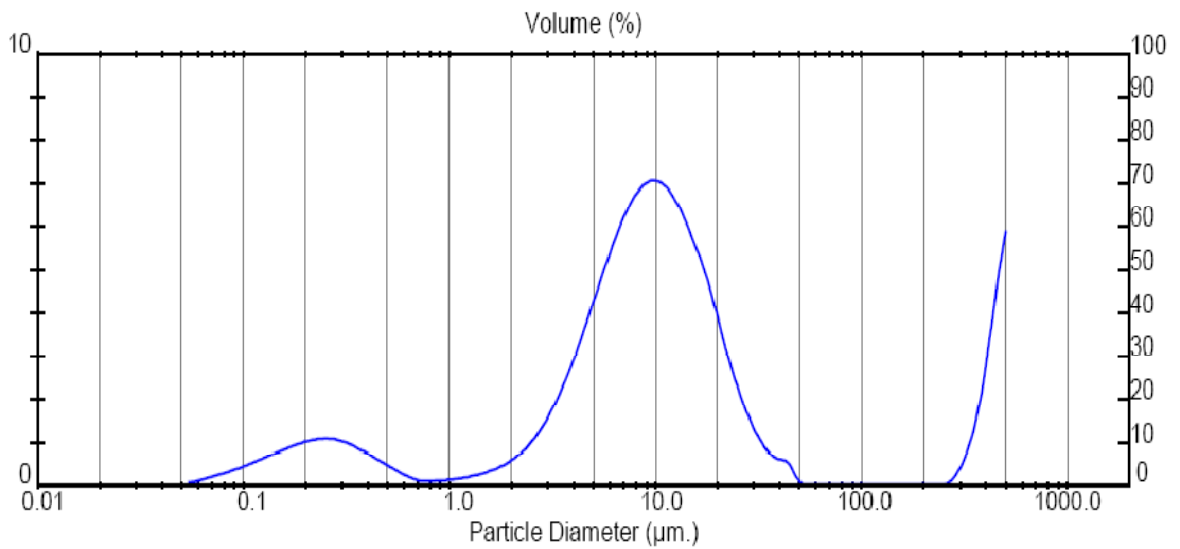


Εικόνα 3.34(b): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 27 (1 min στα 900 rpm και 30 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 3/1).

Ακόμα, η μέτρηση του μέσου μεγέθους των κόκκων του σύνθετου υλικού πραγματοποιήθηκε με την τεχνική Laser και ανακτήθηκαν οι μέσες τιμές (d_{50}) μεγέθους των κόκκων του υλικού για τα δείγματα:

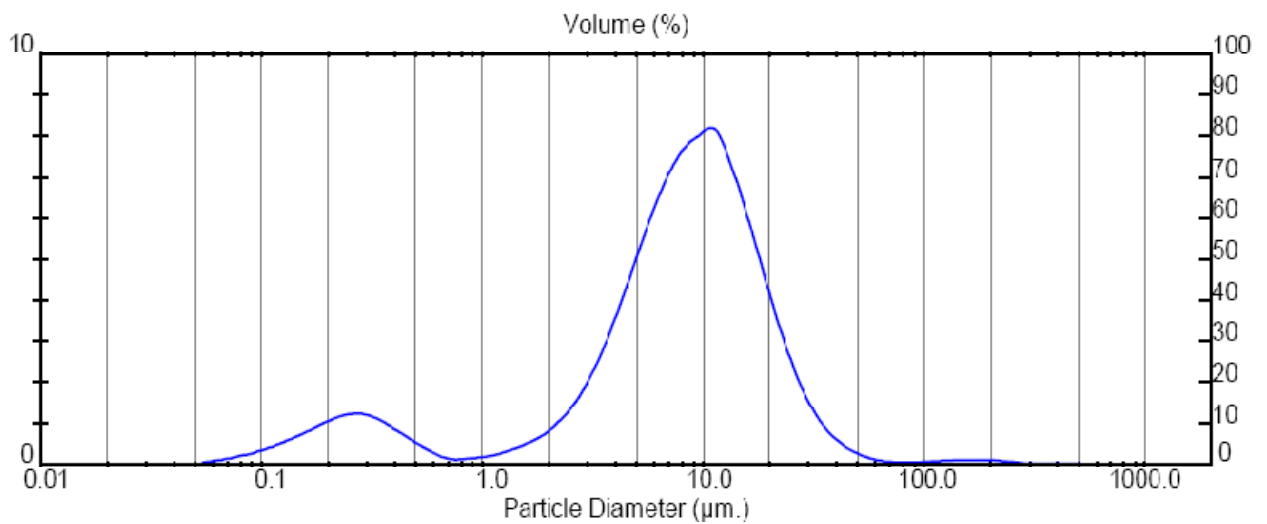
- **δείγμα 23:** 1 min στα 700 rpm και 30 min στα 300 rpm με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1.
- **δείγμα 24:** 900 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30min, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1
- **δείγμα 26:** 1 min στα 900 rpm και 60 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1

Οι αντίστοιχες κατανομές παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες 3.35 – 3.37 που πήραμε.



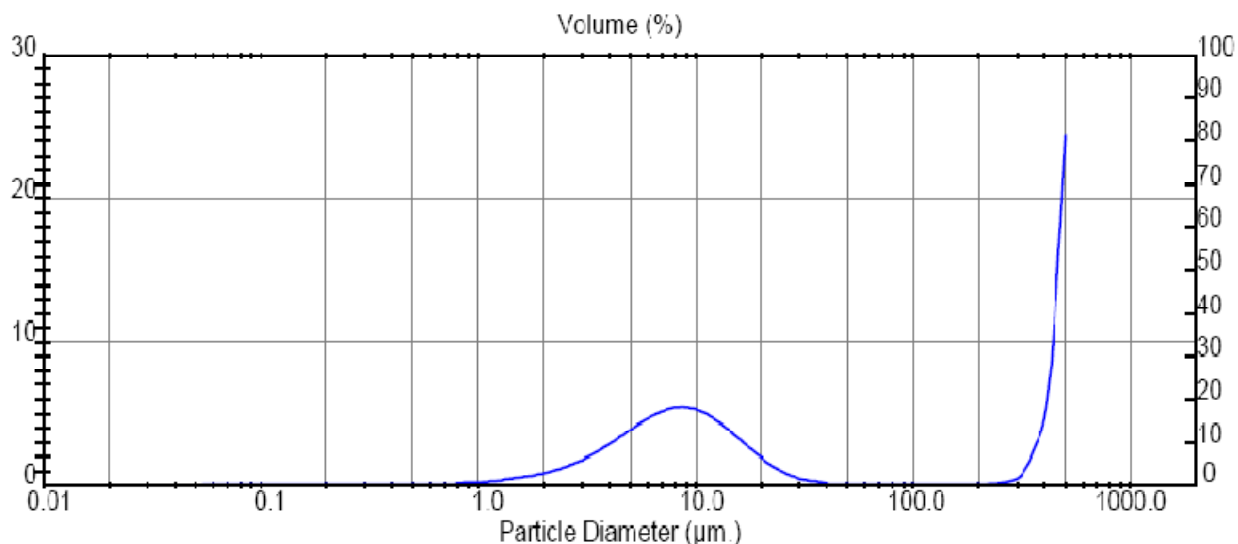
Εικόνα 3.35: Κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων για το δείγμα 23.

✓ **$d_{50} = 9.75 \mu\text{m}$**



Εικόνα 3.36: Κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων για το δείγμα 24.

✓ **$d_{50} = 8.41 \mu\text{m}$**

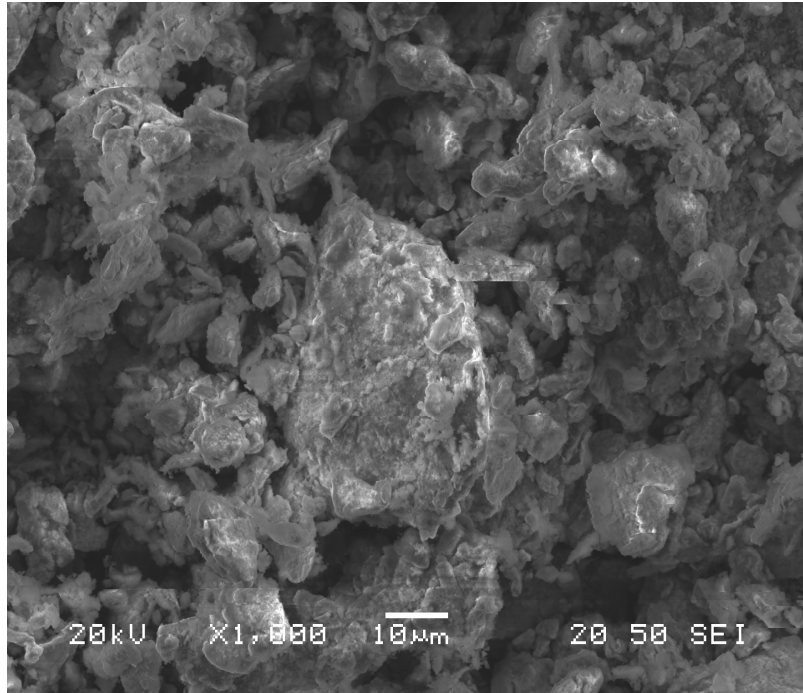


Εικόνα 3.37: Κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων για το δείγμα 26.

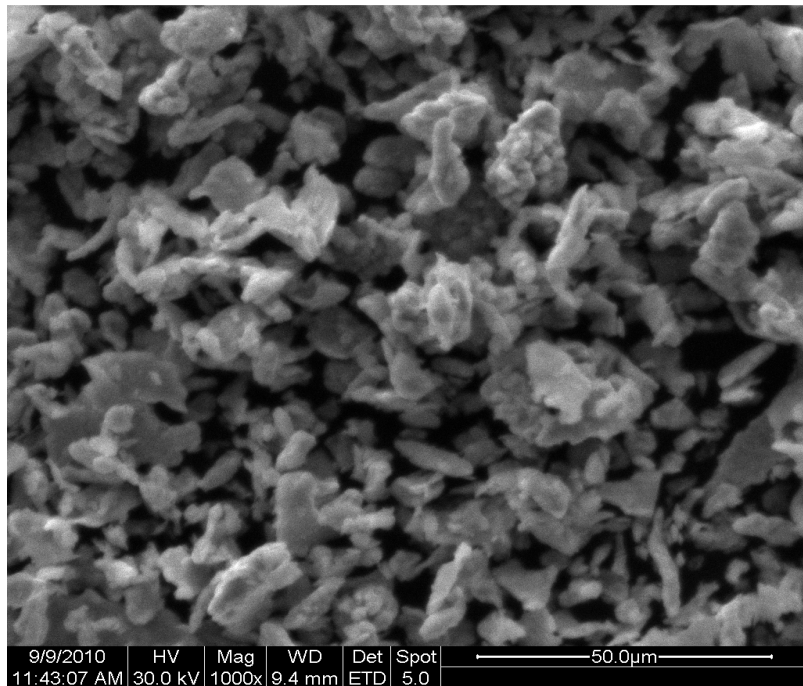
✓ **$d_{50} = 15.33 \mu\text{m}$**

Παρατίθενται στην συνέχεια δύο εικόνες 3.38(a) και 3.38(b), με σύνθετη σκόνη που έχει υποστεί λειοτρίβηση μόνο για 300 rpm και για χρόνο 30 min 3.38(a) και κόνις μετά από 2 στάδια λειοτρίβησης, σε υψηλή ταχύτητα περιστροφής 900 rpm για 1 min και συμβατική ταχύτητα περιστροφής στα 300 rpm για 30 min 3.38(b), για σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1.

Σε αυτή την περίπτωση, συμπεραίνεται, πως η επεξεργασία της σκόνης με ένα επιπλέον στάδιο σε υψηλή ταχύτητα λειοτρίβησης συντελεί στην δημιουργία υλικού αυξημένης ομοιογένειας καθώς διακρίνονται συσσωματώματα με πιο στενή κατανομή μεγέθους. Αντίθετα όπως παρατηρείται στην παρακάτω εικόνα (3.38(a)) το υλικό χαρακτηρίζεται από αυξημένη ανομοιογένεια, συγκεκριμένα εντοπίζονται συσσωματώματα με διαστάσεις κοντά στα 60 μm .



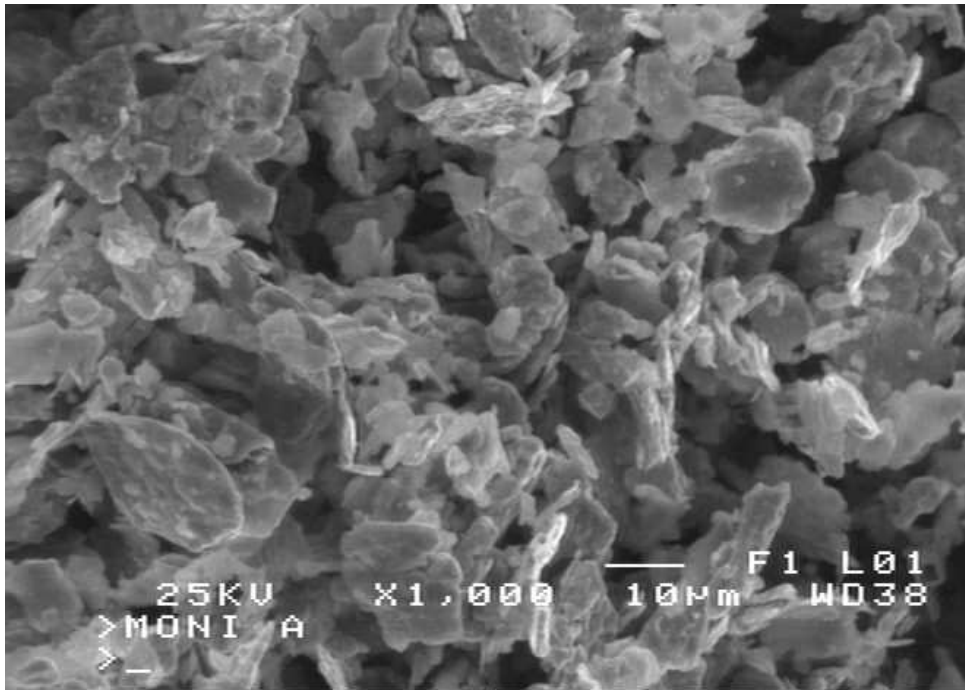
Εικόνα 3.38(a): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 1 (300 rpm για 30 min, με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).



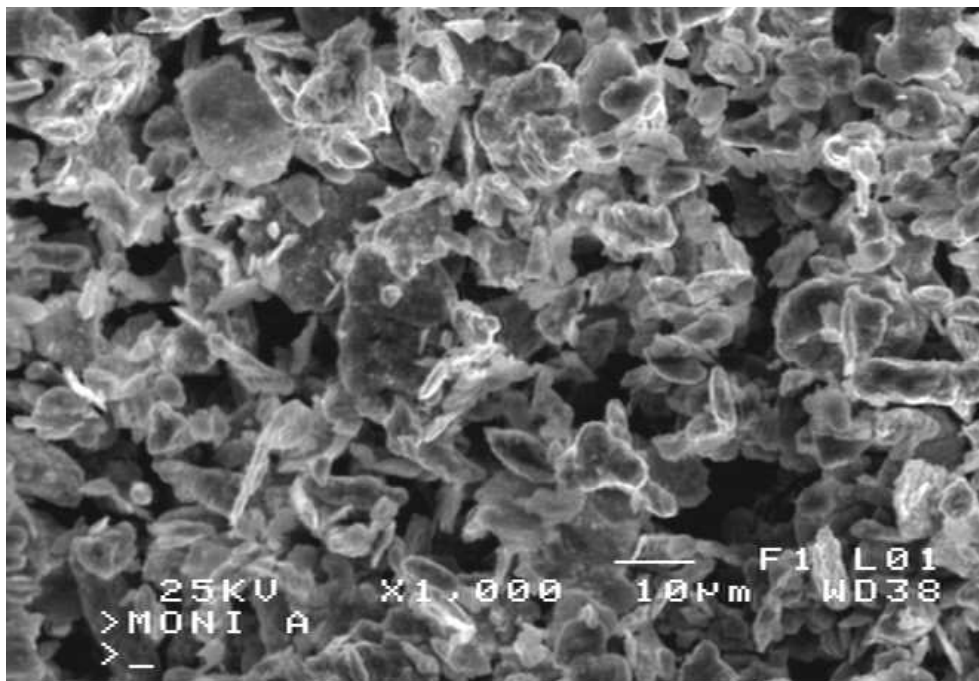
Εικόνα 3.38(b): Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 20 (900 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30 min, με $d_{ZrO_2} = 10\text{mm}$ και αναλογία 10/1).

Όπως παρατηρείται με την μηχανική επεξεργασία των δύο σταδίων (για μικρούς χρόνους σε υψηλές ταχύτητες και για μεγάλους χρόνους σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής) επιτυγχάνεται μείωση του μεγέθους των κόκκων, αφού το αρχικό μέγεθος του δένδριτικού ηλεκτρολυτικού χαλκού (Cu) κυμαινόταν στα 60 μm ενώ τώρα παρατηρείται δημιουργία συσσωματωμάτων με μέσο μέγεθος 10 ~ 15 μm, όπως επέδειξε και η τεχνική Laser παραπάνω. Επιπλέον, δημιουργούνται συσσωματώματα σύνθετης κόνεως με ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων της γ-αλούμινας (Al_2O_3) στην μεταλλική μήτρα του χαλκού (Cu) μέσω πλαστικής παραμόρφωσης, κατάτμησης και ψυχρής συγκόλλησης των σωματιδίων της κόνεως του χαλκού καθώς, επίσης, ανακτάται μια ομοιόμορφη διασπορά των νάνο-σωματιδίων της γ-αλούμινας (Al_2O_3) στη μήτρα του χαλκού (Cu).

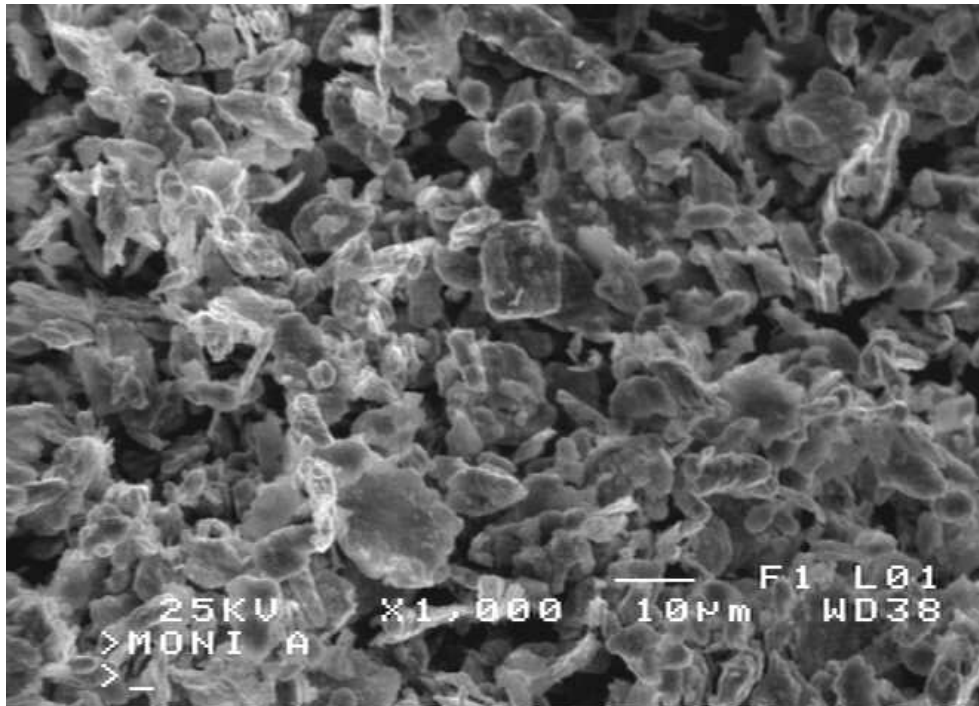
Επιπλέον παράμετρος που επιδρά στην μορφολογία της κόνης, είναι ο λόγος βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων. Παρακάτω ακολουθούν οι εικόνες (3.39 -3.42) από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, όπου κόνις λειοτριβημένη με ταχύτητες περιστροφής στα 700 rpm για 1 min και στα 300 rpm για χρόνο 30 min, με σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 1.5 μm και αναλογία 10/1 & 5/1. Επίσης, παρατίθεται σκόνη λειοτριβημένη στα 900 rpm για 1 min και στα 300 rpm για χρόνο 30 min με σφαίρες διαμέτρου 1.5 μm και με αναλογίες 5/1 και 3/1. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η μείωση του λόγου από 10/1 σε 5/1 έχει ως συνέπεια την αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων ενώ αντίθετα η μείωση από 5/1 σε 3/1 δεν επιφέρει σημαντική επίδραση στο μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων.



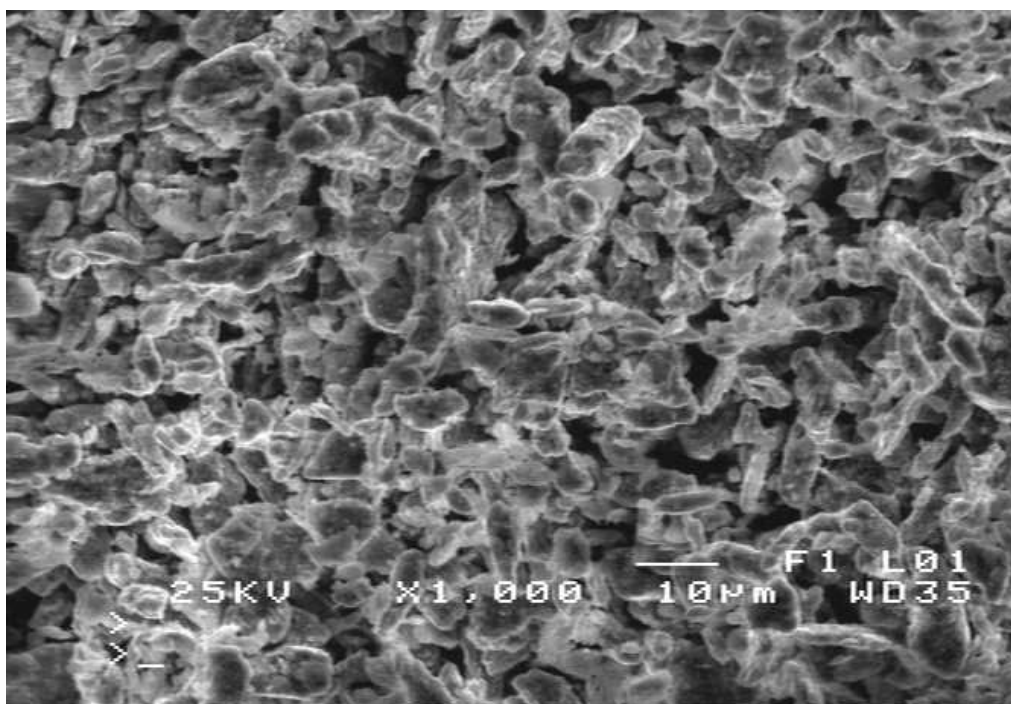
Εικόνα 3.39: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 22 (700 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30min, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 10/1).



Εικόνα 3.40: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 23 (700 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30min, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1)

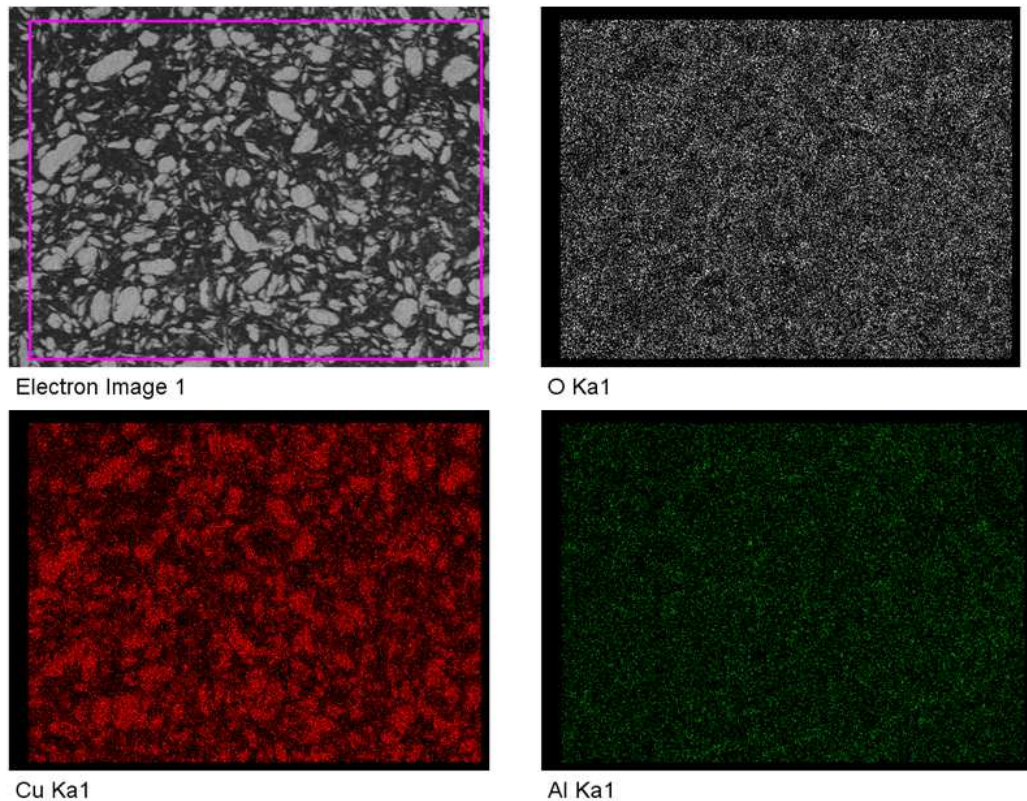


Εικόνα 3.41: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 24 (900 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30min, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1).



Εικόνα 3.42: Μικρογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για δείγμα 27 (900 rpm για 1 min και στα 300 rpm για 30min, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 3/1).

Τέλος αύξηση του χρόνου λειοτριβήσης από 30 σε 60 min κατά το δεύτερο στάδιο, για ταχύτητες περιστροφής στα 300 rpm, (υλικού που έχει λειοτριβηθεί αρχικά στα 900 rpm με σφαίρες 1.5 μm και αναλογία 5/1) οδηγεί στην δημιουργία υλικού με μεγαλύτερο μέσο μέγεθος συσσωματωμάτων, (που προσεγγίζει περισσότερο τις απαιτούμενες από την EADS προδιαγραφές), δηλαδή συσσωματώματα με μέσο μέγεθος κόκκων $d_{50} > 10$ μm. Αυτό φανερώνεται στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του δείγματος 26 (εικόνα 3.33), από την στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 26 (εικόνα 3.43) καθώς και από τις μετρήσεις κοκκομετρίας με την τεχνική Laser (εικόνα 3.37).



Εικόνα 3.43: Στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος 26 (1 min στα 900 rpm και 60 min στα 300 rpm, με $d_{ZrO_2} = 1.5\text{mm}$ και αναλογία 5/1) επιθυμητών ιδιοτήτων.

Ο λόγος που εφαρμόζεται και διερευνάται η μηχανική λειοτρίβηση της κόνης χαλκού (Cu) – αλούμινας (Al_2O_3) έγκειται, αρχικά στην δημιουργία σύνθετης σκόνης με αυξημένη ομοιογένεια της φάσης ενίσχυσης (γ-αλούμινας) στην μήτρα του ηλεκτρολυτικού χαλκού(Cu), για την ανάκτηση τελικού σύνθετου προϊόντος βελτιωμένων επιδόσεων.

Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας είναι η επίτευξη κόνεως με καλή ρεολογία για την διευκόλυνση των περαιτέρω σταδίων μορφοποίησης. Ως γνωστόν κόνεις που επιδεικνύουν σφαιρικό σχήμα, στενή κοκκομετρική κατανομή και ένα μέσο μέγεθος κόκκων κοντά στα 15 με 20 μm είναι οι καταλληλότερες για μορφοποίηση με τις τεχνικές της κονιομεταλλουργίας (HIP) και του ψεκασμού (Cold Spraying και HVOF)

Τέλος, μια βασική επίδραση της μηχανικής επεξεργασίας της σύνθετης κόνεως είναι η ενεργοποίησή της έτσι ώστε να προωθηθούν τα στάδια πυροσυσσωμάτωσης του μορφοποιημένου προϊόντος διαβαθμισμένης δομής.

Ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος περιορισμού της αύξησης του κόκκου κατά την διάρκεια της λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας είναι να μειώσουμε την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αρχική μείωση του μεγέθους του κόκκου, που ακολουθείται από πλαστική παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ ο υπερβολικός χρόνος άλεσης μπορεί τελικά να οδηγήσει σε αύξηση της επιφανειακής ενέργειας. Κάτω από αυτή την παραμόρφωση το κρυσταλλικό πλέγμα μετασχηματίζεται, διαταράσσεται ή και καταστρέφεται ολοκληρωτικά. Αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση και η αύξηση των διαταραχών στη δομή μπορούν να φέρουν το στερεό σε νάνο-κρυσταλλική δομή ή ακόμα και σε άμορφη δομή. Τελικά, ο στόχος είναι να αποφύγουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα μεγέθυνσης κρυσταλλιτών, με τελικό επακόλουθο να μην επιτυγχάνεται υψηλής πυκνότητας υλικό που είναι απαραίτητο για τις απαιτήσεις της εφαρμογής μας.

Οι συνθήκες λειοτριβήσεως που τελικά επιλέχθηκαν για την παραγωγή σύνθετης κόνεως και αποστάθηκαν στην EADS για μορφοποίηση με τις τεχνικές της κονιομεταλλουργίας (HIP) και του ψεκασμού (Gold Spraying & HVOF) και άρα την παρασκευή υλικού διαβαθμισμένης δομής ήταν οι εξής:

- ✓ **1 min σε ταχύτητα περιστροφής στα 900 rpm και 60 min σε συμβατική ταχύτητα περιστροφής 300 rpm, με σφαίρες ζirkονίας(ZrO_2) διαμέτρου 1.5 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνης προς αυτό των αλεστικών μέσων 5 / 1.**

Ο λόγος που επιλέχθηκαν ήταν ότι επιτεύχθηκε σύνθετη σκόνη σφαιρικής μορφολογίας, αυξημένης ομοιογένειας και υψηλής διασποράς της φάσης ενίσχυσης με συσσωματώματα μέσου μεγέθους κοντά στα 15 μm .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά το πέρας των πειραμάτων τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής θα μπορούσαν να συνοψιστούν στα εξής:

Συμβατικές ταχύτητες περιστροφής:

- ✓ Σε χρόνους άλεσης 5, 10, 15 min και ταχύτητα περιστροφής στα 300rpm, σφαίρες ζirkονίας(ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1, δεν επιτυγχάνεται καλή διασπορά της φάσης ενίσχυσης (αλούμινας) και λαμβάνονται ευδιάκριτα συσσωματώματα της αλούμινας. Αντίθετα για χρόνο από 30 min και πάνω επιτεύχθηκε ικανοποιητική διασπορά της φάσης ενίσχυσης.
- ✓ Από την άλλη, για χρόνους 60 και 90 min και για ταχύτητες περιστροφής στα 300 rpm, σφαίρες ζirkονίας(ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1, παρατηρήθηκε ότι από τα 60 min αυξάνοντας το χρόνο στα 90 min είχαμε αύξηση στο μέγεθος των συσσωματωμάτων και μεγάλη ανομοιογένεια στο υλικό. Επομένως, συμπεραίνεται ότι για χρόνους από 30 min μέχρι και τα 60 min επιτυγχάνεται ικανοποιητική διασπορά των νανοσωματιδίων αλούμινας.
- ✓ Για ταχύτητες περιστροφής στα 400 rpm, για χρόνους 5, 10, 15 min, σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1, φάνηκε ότι ο χρόνος άλεσης των 15 min ήταν αρκετός για την ομοιογενή κατανομή της νανοκόνεως αλούμινας (Al_2O_3) στη μήτρα του ηλεκτρολυτικού χαλκού (Cu).

Λειοτριβηση υψηλής ενέργειας:

- ✓ Σε υψηλότερες ταχύτητες περιστροφής (500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100), στα πειράματα λειοτριβησης υψηλής ενέργειας, για μικρούς χρόνους άλεσης (1 και 5 min), με σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 10 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 10/1, η επεξεργασία αυτή είχε αισθητή επίδραση στη μορφολογία των σύνθετων κόνεων, ωστόσο τα σωματίδια διατηρούν τη δενδριτική δομή της αρχικής κόνης χαλκού(Cu).
- ✓ Σημαντική επίδραση στο σύνθετο υλικό έχει ο χρόνος λειοτριβησης, ο οποίος όταν αυξάνεται από 1 σε 5 min ανακτάται υλικό με λεπιδωτό σχήμα, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό.

Λειοτριβηση δύο σταδίων (συνδυασμός συμβατικών και υψηλών ταχυτήτων λειοτριβησης) :

- ✓ Η επεξεργασία της κόνεως με ένα επιπλέον στάδιο σε υψηλή ταχύτητα λειοτριβησης συντελεί στην δημιουργία υλικού αυξημένης ομοιογένειας καθώς διακρίνονται συσσωματώματα με πιο στενή κατανομή μεγέθους.
- ✓ Η μηχανική επεξεργασία των δύο σταδίων, (μικροί χρόνοι σε υψηλές ταχύτητες περιστροφής και μεγάλοι χρόνοι σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής), έχει ως αποτέλεσμα μείωση του μεγέθους των κόκκων (από 60μm σε ~10μm).
- ✓ Επιπλέον, η μηχανική επεξεργασία των δύο σταδίων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων στην σύνθετη κόνι με ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων της αλούμινας (Al_2O_3) στην μεταλλική μήτρα του χαλκού μέσω πλαστικής παραμόρφωσης, κατάτμησης και ψυχρής συγκόλλησης των σωματιδίων της κόνεως του χαλκού.

Επίσης, ανακτάται μια ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων της αλούμινας (Al_2O_3) στη μήτρα του ηλεκτρολυτικού χαλκού (Cu).

✓ Τα στοιχεία παραγωγής της τελικής επιθυμητής σύνθετης κόνεως είναι:

1 min με ταχύτητα περιστροφής στα 900 rpm και 60 min με ταχύτητα περιστροφής στα 300 rpm, με σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) διαμέτρου 1.5 mm και αναλογία λόγου βάρους της σύνθετης κόνεως προς αυτό των αλεστικών μέσων 5/1.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] European Technology Platform for Advanced Engineering Materials and Technologies (EuMaT), members version 27, June 27, 2006.
- [2] Erdogan F., FRACTURE MECHANICS OF FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS , Composites Engineering, Vol. 5, No. 7, pp. 753-770, (1995).
- [3] Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B.H. Rabin, A. Kawasaki, Reneé G. Ford, FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS Design, Processing and Applications, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Boston/Dordrecht/London, Chapter 3, page 29 (1999).
- [4] Yin, H.M., Sun, L.Z., and Paulino, G.H., *Acta Mater.*, 52, 3535, 2004.
- [5] Hirai, T. (1996) Functional gradient material, in Processing of Ceramics, Part 2. (ed. R.J. Brook), Materials Science and Technology, 17B, 293-341, VCH Publishers, Weinheim.
- [6] Mortensen, A. and Suresh, S. (1995) Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part I "Processing", International Materials Reviews, 40(6), 239-265.
- [7] Mortensen. A. and Suresh, S. (1998) Fundamentals of Functionally Graded Materials, IOM Communications Ltd., London.
- [8] Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B.H. Rabin, A. Kawasaki, Reneé G. Ford, FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS Design, Processing and Applications, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Boston/Dordrecht/London, Chapter 1, page 1-3 (1999).
- [9] Hirai, T. (1996) Functional gradient materials in Materials Science and Technology, Vol. 17B, Processing of Ceramics, Part 2, (ed. R.J. Brook), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 293-341.
- [10] Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B.H. Rabin, A. Kawasaki, Reneé G. Ford, FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS Design, Processing and Applications, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Boston/Dordrecht/London, Chapter 3, page 30-31 (1999).

- [11] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών» 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008, Σελ.561-574
- [12] "Light alloys: Metallurgy of the light metals" Metallurgy & Materials Science, I.J.Polmear, Third edition
- [13] Weller T.M., Inorganic Material Chemistry, Oxford University Press, IBBN 0-19-855798-1
- [14] www.copperinfo.co.uk/alloys/copper
- [15] www.copper.org/.../properties/homepage
- [16] www.unr.edu/sb204/geology/props
- [17] Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications" Advanced Chemistry Texts, CRS PRESS, 2001, Vol. 4.
- [12] Brinker C J, Scherer G W, 1990, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing, Academic press, USA.
- [13] Pierre A C, 1998, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, USA.
- [14] Atashbar M Z, 1998, Ph.D. thesis, RMIT University, Australia.
- [15] Li Y, Galatsis K, Wlodarski W, Ghantasala M, Russo S, Gorman J, Santucci S, Passacantando M, J. Vac. Sci. Technol., 2001, A19(3), 904–909.
- [16] Cantalini C, Atashbar M Z, Li Y, Ghantasala M K, Santucci S, Wlodarski W, Passacantando M J, Vac. Sci. Technol., 1999, A17(4) 1873–1879.
- [17] Trinchi A, Kaciulis S, Pandolfi L, Ghantasala M K, Li Y, Wlodarski W, Viticoli S, Comini E, Sberveglieri G, Sensors and Actuators B (in press).
- [18] Determining granule strength as a function of moisture content. Verkoeijen, D., Meesters, G., Vercoulen, P. and Scarlett, B. Powder Technology. Vol. 124. Issue 3, April 2002, pp 195–200.
- [19] Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. Zhang. D. L. Progress in Materials Science 49 (2004) pp 537–560.
- [20] Morphology Control of materials and Nanoparticles Advanced Materials Processing and Characterisation edited by Waseda, Y. and Muramatsu, A. Springer. Materials Science, 2003.

- [21] Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities. Koch, C. C. Nanostructured Materials, 1997, Vol. 9, pp 13–22.
- [22] Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu. Hellstern, E., Fecht, H. J., Fu, Z. and Johnson, W. L. J. Appl. Physics. Vol. 65, Issue 1, Jan, 1989, pp 305–310.
- [23] Synthesis of Nanostructured Materials by Mechanical Milling: Problems and Opportunities. Koch, C. C. Nanostructured Materials, 1997, Vol. 9, pp 13–22.
- [24] Formation of Ni Fe₂O₄ nanoparticles by mechanochemical reaction. Huaming Yang et al. Materials Research Bulletin 39 (2004), pp 833–837.
- [25] Effects of high energy ball milling on ceramic oxides. Gaffet, E., Michel, D., Mazerolles, L. and Berthet, P. Materials Science Forum. Vols 235–238 (1997) pp 103–108.
- [26] Ball milled ZnO for varistor applications. Boily, S., et al. Materials Science Forum. Vols 235–238 (1997) pp 993–998.
- [27] F.H. Froes, O.N. Senkov, E.G. Baburaj, Mater. Sci. Eng. A **301** (2001) 44–53.
- [28] The Influence of Powder Particle Size on Properties of Cu-Al₂O₃ Composites, V. Rajkovic **1**, D. Bozic **1**, M. Popovic **2**, M. T. Jovanovic **1**
1 Institute of Nuclear Sciences “Vinca”, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
2 Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11020 Belgrade, Serbia
- [29] Synthesis and thermal stability of Cu-(2.5-10)vol.%Al₂O₃ nanocomposite powders by high energy mechanical milling
D L Zhang¹, A Mukhtar¹, C Kong², P Munroe²

1 Waikato Centre for Advanced Materials (WaiCAM), Department of Engineering, The University of Waikato, Hamilton, New Zealand

2 Electron Microscope Unit, The University of New South Wales, Sydney, Australia

- [30] en.wikipedia.org/.../Hot_isostatic_pressing
- [31] Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, M. H. Bocanegra-Bernal
Journal of Materials Science, 2004, Volume 39, Number 21, Pages 6399-6420.
- [32] <http://www.epsi-highpressure.com/hot-isostatic-presses.htm>
- [33] Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, M. H. Bocanegra-Bernal, Journal of Materials Science, 2004, Volume 39, Number 21, Pages 6399-6420.
- [34] <http://www.thermalspraydepot.com/Thermal-Spray-Equipment/HVOF/>.
- [35] <http://www.gordonengland.co.uk/hvof.htm>
- [36] <http://www.surfacemodificationsystems.com>
- [37] http://www.asminternational.org/pdf/spotlights/cold_spray.pdf.
- [38] An analysis of the cold spray process and its coatings T. Stoltenhoff, H. Kreye and H. J. Richter, Journal of Thermal Spray Technology, 2002, Volume 11, Number 4, Pages 542-550
- [39] Impact of high velocity cold spray particles, R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser and X. Jiang, et al. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, Volume 8, Number 4, Pages 559-564
- [40] Perkampus H.H., Encyclopedia of Spectroscopy, VCH, 1995, ISBN 3-527-29281-0.
- [41] Weller T.M., Inorganic Material Chemistry, Oxford University Press, I, BBN 0-19-855798-1.
- [42] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, Αθήνα 2006, Εκδόσεις ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, σελ. 269-275.
- [43] en.wikipedia.org/.../X-ray_scattering_tech.

- [44] <http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/>.
- [45] <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>.
- [46] Transmission Electron Microscopy, DB Williams and CB Carter, Plenum Press, New York, 1996.
- [47] Electron Diffraction Techniques, J.M. Cowley ed., IUCR, Oxford University Press, 1993
- [48] Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, RF Egerton Springer, New York, 2005
- [49] <http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/EMLinks.htm>
- [50] <http://www.matter.org.uk/tem/default.htm>
- [51] <http://www.uga.edu/caur/temindex.htm>
- [52] <http://www.edax.com/service/periodic.cfm>
- [53] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Αθήνα 1996
- [54] Gabor D: The Electron Microscope. Hulton Press, London (1945)
- [55] Smith KCA, Oatley, CW: The scanning electron microscope and its fields of application Br J Appl Phys 6, 391-399 (1955).
- [56] M. A. Poggi, E. D. Gadsby, L.A Bottomley, W. P. King, E. Oroudjev, H. Hansma. Scanning probe microscopy. Analytical Chemistry 76 (12), pp. 3429-3444
- [57] Oatley CW, Nixon WC, Pease RFW: Scanning electron microscopy. Adv Electronics Electron Phys 21, 181-247 (1965)
- [58] Bernard R, Davoine F: The scanning electron microscope. Ann Univ Lyon Sci Sect B[3] 10, 78-86 (1957).
- [59] Crewe, Albert V; Isaacson, M. & Johnson, D. (1969). "A Simple Scanning Electron Microscope". Rev. Sci. Inst. 40: 241-246.
- [60] Danilatos, G,D, "Foundations of environmental scanning electron microscopy". Advances in Electronics and Electron Physics 71: 109-250, (1988)
- [61] Atack D, Smith KCA: The scanning electron microscope - A new tool in fibre technology. Pulp Pap Mag Can 1, 245-251 (1956)
- [62] Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723.

- [63] IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.
- [64] IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1739.
- [65] <http://www.nigelworks.com/mdd/PDFs/NewClass.pdf>
- [66] Karl Daniel Hammond, Quantifying Defects in Zeolites and Zeolite Membranes, Dissertation, University of Massachusetts Amherst (2010), p. 47-64.