



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

**Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων
Μεταλλοκεραμικών Δομών μέσω
Κονιομεταλλουργίας**

Μεταπτυχιακή Εργασία
της

Νικολέτας Τσαμάνδουρα

Επιβλέπων Καθηγητής:
Δημήτριος Μανωλάκος

Αθήνα, Οκτώβριος 2020

Στη Μάνα μου, Μαρία

Copyright © Νικολέτα Τσαμάνδουρα, 2020
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Οι απόψεις και θέσεις που περιέχονται σε αυτήν την εργασία εκφράζουν τη συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Μεταλλικά σύνθετα αλουμινίου μήτρας (AMMCs) ενισχυμένα με κεραμικά σωματίδια που παρασκευάζονται με διεργασίες κονιομεταλλουργίας έχουν ευρέως μελετηθεί λόγω του χαμηλού κόστους παρασκευής τους. Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκε κράμα χρησιμοποιώντας μεταλλικές σκόρες Al και Ti. Σκόνη κράματος με σύνθεση Al-7%κ.β.Ti αναμείχθηκε με τρία διαφορετικά πρόσθετα: Καρβίδιο Τιτανίου (TiC), Ζirkονία σταθεροποιημένη με Ύττρια (ZrO_2 -8%κ.β. Y_2O_3) και νιφάδες Χαλκού (Cu) σε κατά βάρος αναλογίες (% κ.β.) 5, 10 και 15 για το καθένα. Τα δείγματα μέσω κονιομεταλλουργίας συμπίεστηκαν μονοαξονικά στα 190 MPa για να παραχθούν συμπυκνώματα σκόνης διαμέτρου 20 mm ακολουθούμενα από συμβατική πυροσυσσωμάτωση σε ατμόσφαιρα αέρα για 8 ώρες στους 530°C. Η μικροδομή των ληφθέντων σύνθετων ερευνήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Λέξεις-κλειδιά: Κράμα Αλουμινίου, Τιτάνιο, Κονιομεταλλουργία, Μεταλλικά Σύνθετα Υλικά με Μήτρα, Συμβατική Πυροσυσσωμάτωση, Καρβίδιο Τιτανίου, Ζirkονία σταθεροποιημένη με Ύττρια, Νιφάδες Χαλκού

Abstract

Ceramic particles-reinforced aluminium metal matrix composites (AMMCs) fabricated by powder metallurgy (P/M) processes have been extensively studied due to their low fabrication cost. In the present work, an alloy was prepared using Al and Ti metal powders. Alloy powder with Al-7 wt. %Ti composition was mixed with three different additives: Titanium Carbide (TiC), Ytria Stabilised Zirconia (ZrO_2 -8 wt. % Y_2O_3) and Copper (Cu) flakes in proportions by weight (wt. %) 5, 10 and 15 each. The samples were then compressed uniaxially at 190 MPa via powder metallurgy to make 20 mm diameter powder compacts followed by conventional sintering in an air atmosphere for 8 hours at 530°C. The microstructure of the composites was investigated by using scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Aluminium alloy, Titanium, Powder Metallurgy, Metal matrix composites, Conventional Sintering, Titanium carbide, Ytria Stabilised Zirconia, Copper flakes

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Περίληψη | 2 |
| Abstract | 4 |
| Περιεχόμενα | 5 |
| Κατάλογος Σχημάτων | 6 |
| Κατάλογος Πινάκων | 8 |
| 1 Εισαγωγή..... | 8 |
| 1.1 Σκοπός Εργασίας | 8 |
| 1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση | 10 |
| 2 Στοιχεία Θεωρίας | 11 |
| 2.1 Κράμα Αλουμινίου-Τιτανίου..... | 13 |
| 2.2 Ενισχυτικά Πρόσθετα | 16 |
| 2.2.1 Καρβίδιο Τιτανίου..... | 16 |
| 2.2.2 Ζιρκονία σταθεροποιημένη με Ύττρια..... | 19 |
| 2.2.3 Νιφάδες Χαλκού | 21 |
| 2.3 Πυροσυσσωμάτωση | 24 |
| 2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..... | 83 |
| 3 Κύριο Μέρος Εργασίας..... | 65 |
| 3.1 Πειραματική Διαδικασία | 84 |
| 3.2 Συμπεράσματα..... | 68 |
| Βιβλιογραφία..... | 83 |

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1.α: Διάγραμμα φάσεων Al–Ti.^[13]

Εικόνα 2.1.β: Ιδιότητες υψηλής θερμοκρασίας ορισμένων πειραματικών κραμάτων Al-Ti που παρασκευάστηκαν με μηχανική κραματοποίηση. (Πηγή: P.K. Mirchandani and R.C. Benn, 1988)

Εικόνα 2.2.1.α: Δομή TiC.

Εικόνα 2.2.2.α: Η κρυσταλλική δομή (YSZ) Ζιρκονίας σταθεροποιημένης με ύττρια.

Εικόνα 2.2.2.β: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Ζιρκονία-Ύττρια.

Εικόνα 2.2.3.α: Επίδραση θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και χρόνου στη συμπύκνωση συμπαγών σκόνης χαλκού. (Πηγή: R.I. Cable and T.K. Gupta, "Intermediate Stage Sintering", in Sintering and Related Phenomena, New York, Gordon and Breach, 1967)

Εικόνα 2.3.α: Μοντέλο πυροσυσσωμάτωσης δύο σφαιρών.^[1]

Εικόνα 2.3.β: Η δράση της πυροσυσσωμάτωσης είναι να απομακρύνει κοίλες και κυρτές επιφάνειες και να προχωρήσει προς επίπεδες επιφάνειες.^[1]

Εικόνα 2.3.γ. Ορισμός γωνίας επαφής ή διαβροχής βασισμένος σε μία σταγόνα που επικάθεται επίπεδα μία επιφάνεια ώστε οι κάθετες δυνάμεις να ισορροπούν.^[1]

Εικόνα 2.3.δ: Η διεδρική γωνία ορίζεται με βάση μία ενέργεια ορίου στερεού-στερεού κόκκου που τέμνει μια φάση υγρού ή ατμού.^[1]

Εικόνα 2.3.ε: Ο ορισμός της καμπυλότητας της επιφάνειας ως προς τις ακτίνες των δύο κάθετων τόξων που διέρχονται από ένα σημείο σε μια καμπύλη επιφάνεια.^[1]

Εικόνα 2.3.στ: Το μέγεθος των κόκκων απεικονίζεται ως συνάρτηση του πορώδους κατά τη διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης σκόνης χαλκού 8 μm για να δείξει πόσο γρήγορα εμφανίζεται η ανάπτυξη κόκκων καθώς οι πόροι αφαιρούνται με μία μείωση της επίδρασης καρφώματος στα όρια του κόκκου που επιβραδύνει την ανάπτυξη κόκκων σε υψηλότερα πορώδη.^[1]

Εικόνα 2.3.ζ: Το τετραδεκάεδρο είναι ένα πολύγωνο 14 πλευρών με 35 άκρα και 24 γωνίες που στοιβάζεται σε πλήρη πυκνότητα. Αποτελείται από έξι τετράγωνα και οκτώ εξάγωνα, και οι πόροι καταλαμβάνουν τις άκρες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης ενδιάμεσου σταδίου ή τις γωνίες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης τελικού σταδίου.^[1]

Εικόνα 2.3.η: Η εξέλιξη των πόρων στην πυροσυσσωμάτωση μικτού σιδήρου και αλουμινίου, δείχνοντας την αντίδραση γύρω από το σωματίδιο αλουμινίου για να σχηματίσει μια ενδιάμεση ένωση. Το διάγραμμα φάσης δείχνει ότι οι διαμεταλλικές φάσεις είναι πολύ σταθερές, επομένως η χημική αντίδραση κυριαρχούσε στην πυροσυσσωμάτωση.^[1]

Εικόνα 2.3.θ: Το κάρφωμα πόρων των ορίων των κόκκων είναι πιθανό εάν ο πόρος έχει διαφορετικές κλίσεις καμπυλότητας μπροστινής και οπίσθιας επιφάνειας που επιτρέπουν τη μεταφορά στον πόρο ώστε να επιτρέπεται η κίνηση με το όριο των κόκκων.^[1]

Εικόνα 2.3.ι: Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης του λαιμού πυροσυσσωμάτωσης που σχηματίστηκε μεταξύ σωματιδίων χαλκού 26 μm μετά την πυροσυσσωμάτωση στους 800°C.^[1]

Εικόνα 2.3.κ: Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης των πολυεδρικών κόκκων που σχετίζονται με την πυροσυσσωμάτωση.^[1]

Εικόνα 2.3.λ: Συγκεντρωτικές κατανομές μεγέθους κόκκων για διάφορα υγρής φάσης πυροσυσσωματωμένα υλικά που δείχνουν πώς οι κανονικοποιημένες κατανομές γίνονται αυτο-παρόμοιες όταν το μέγεθος κανονικοποιείται στο μέσο μέγεθος κόκκου, καθεμία ακολουθεί μια κατανομή Weibull με $M=2$.^[1]

Εικόνα 2.3.μ: Στερεοποίηση σκόνης - συγκόλληση στερεάς κατάστασης

Εικόνα 2.3.ν: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών πυροσυσσωμάτωσης για ένα σύστημα δύο σωματιδίων.^[1]

Εικόνα 2.3.ξ: Το σχήμα των πόρων και η σταθερότητα των πόρων καθορίζονται από τη διεδρική γωνία και τον αριθμό συντονισμού των πόρων. (α) Ο πόρος με τις κοίλες επιφάνειες θα συρρικνωθεί ενώ (β) ο πόρος με τις κυρτές επιφάνειες θα αναπτυχθεί (ή θα μετασταθεί).^[1]

Εικόνα 2.3.ο: Ιδανικά μοντέλα για τα τρία στάδια πυροσυσσωμάτωσης: (α) αρχικό στάδιο: δομή μοντέλου που αναπαρίστανται από σφαίρες σε επαπτομενική επαφή, (β) κοντά στο τέλος του αρχικού

στάδιου: οι σφαίρες έχουν αρχίσει να ενώνονται, (γ) ενδιάμεσο στάδιο: οι σκοτεινοί κόκκοι έχουν υιοθετήσει το σχήμα ενός τετραδεκάεδρου, που περικλείει κανάλια λευκού πόρου στις άκρες του κόκκου, (δ) τελικό στάδιο: οι πόροι είναι τετραεδρικοί εγκλεισμοί στις γωνίες όπου συναντώνται τέσσερα τετραδεκάεδρα. (Από τον Coble, 1961)^[1]

Εικόνα 2.3.π: Σχετική πυκνότητα έναντι θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης για τρεις σκόνες νικελίου με τα μέσα μεγέθη σωματιδίων που φαίνονται.^[1]

Εικόνα 2.3.ρ: Αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων για την κανονικοποιημένη ακτίνα λαιμού έναντι μειωμένου χρόνου για πυροσυσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων από την ταυτόχρονη εμφάνιση επιφανειακής διάχυσης και διάχυσης ορίου κόκκων. (Από τους Svoboda και Riedel, 1995)^[1]

Εικόνα 2.4.α: Διάταξη και λειτουργία SEM.

Εικόνα 2.4.β: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος.

Εικόνα 2.4.γ: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος.

Εικόνα 2.4.δ: a) Μικρογραφία SEM ενός δείγματος Al-Cu, b) και c) Απλοποιημένη απεικόνιση της αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας δέσμης ηλεκτρονίων με αλουμίνιο και χαλκό. Τα άτομα χαλκού (υψηλότερος Z) διασκορπίζουν περισσότερα ηλεκτρόνια πίσω στον ανιχνευτή από τα ελαφρύτερα άτομα αλουμινίου και επομένως εμφανίζονται πιο φωτεινά στην μικρογραφία SEM.

Εικόνα 3.1.α: Συσκευασίες κόνεων Al και Ti.

Εικόνα 3.1.β: Συσκευασίες πρόσθετων κόνεων.

Εικόνα 3.1.γ: Ανάμειξη σκονών σε συμβατικό τόννο.

Εικόνα 3.1.δ: Μηχανή γενικής δοκιμής Instron 4482.

Εικόνα 3.1.ε: Δοκίμια πριν την πυροσυσσωμάτωση.

Εικόνα 3.1.στ: Εργαστηριακός κλίβανος Thermawatt.

Εικόνα 3.1.ζ: Δοκίμια μετά την πυροσυσσωμάτωση στους 530°C.

Εικόνα 3.1.η: Οπτική εμφάνιση δοκιμίων.

Εικόνα 3.1.θ: Struers Pedemin-2 μηχανή.

Εικόνα 3.1.ι: Αδιάβροχα χαρτιά καρβιδίου πυριτίου FEPA P #800, #1200, #2000.

Εικόνα 3.2.α. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5%κ.β. TiC στους 530°C.

Εικόνα 3.2.β. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β. TiC στους 530°C.

Εικόνα 3.2.γ. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β. TiC στους 530°C.

Εικόνα 3.2.δ. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5%κ.β. YSZ στους 530°C.

Εικόνα 3.2.ε. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β. YSZ στους 530°C.

Εικόνα 3.2.στ. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β. YSZ στους 530°C.

Εικόνα 3.2.ζ. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5%κ.β. Cu στους 530°C.

Εικόνα 3.2.η. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β. Cu στους 530°C.

Εικόνα 3.2.θ. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β. Cu στους 530°C.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.2.1.α: Χημικές Ιδιότητες σκόνης TiC.

Πίνακας 2.2.2.α : Χαρακτηριστικά σκόνης Sulzer Metco 204NS YSZ.

Πίνακας 2.2.3.α : Χαρακτηριστικά σκόνης νιφάδων Cu.

Πίνακας 2.2.3.β: Τυπικές πιέσεις συμπύκνωσης και λόγοι συμπίεσης για προϊόντα σκόνης χαλκού.

Πίνακας 2.3.α: Κύριες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για τη θεωρητική ανάλυση της πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης.^[1]

Πίνακας 2.3.β: Φαινόμενες τιμές για τις σταθερές που εμφανίζονται στην Εξίσωση 2.18 και στην Εξίσωση 2.20 για το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.^[1]

Πίνακας 2.3.γ: Φαινόμενες τιμές για τις σταθερές που εμφανίζονται στην Εξίσωση 2.20 για το ενδιάμεσο και τελικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης με μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης.^[1]

Πίνακας 3.1.α: Σύσταση δοκιμίων.

Πίνακας 3.2.α: Μετρήσεις διαστάσεων δοκιμίων.

Πίνακας 3.2.β: Μετρήσεις μάζας (gr) δοκιμίων.

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός Εργασίας

Τα μεταλλικά σύνθετα μήτρας (MMCs) έχουν παρατηρηθεί ως πιθανά δομικά υλικά λόγω των ευνοϊκών μηχανικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή αντοχή και η ακαμψία. Μεταξύ αυτών, τα σύνθετα αλουμινίου μήτρας μπορούν να παραχθούν με τη χρήση συμβατικών μεθόδων παρασκευής υλικών, που οδηγούν σε πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην αεροδιαστημική, την άμυνα και σε επιλεγμένες εφαρμογές αυτοκινήτων. Ωστόσο, το σχετικά υψηλό κόστος παραγωγής για σύνθετα υλικά αλουμινίου πρέπει να αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. Επομένως, θα πρέπει να εφαρμόζονται μερικώς ή επιλεκτικά. Τα μερικώς ενισχυμένα συστατικά αποτελούνται από υβριδικά υλικά με μακροδιεπαφή, η οποία είναι η πιο κρίσιμη ζώνη στα μερικώς ενισχυμένα συστατικά, μεταξύ μη ενισχυμένου κράματος και σύνθετων υλικών.

Τα σωματίδια σύνθετων ενισχυμένου αλουμινίου παρασκευάζονται συμβατικά είτε με μηχανική ανάμιξη στοιχείων ή ενώσεων με σκόνη αλουμινίου (τεχνική κονιομεταλλουργίας) ή με άμεση εισαγωγή ενισχυτικών σωματιδίων στο τήγμα αλουμινίου (σε περίπτωση υγρής μεταλλουργίας). Για παράδειγμα, στην παραγωγή Al-TiC σύνθετων εφαρμόζονται τόσο μέθοδοι μεταλλουργίας με αρχικό πλέγμα αλουμινίου σε μορφή σκόνης όσο και μέθοδοι χύτευσης με αρχικό πλέγμα αλουμινίου σε μορφή τήγματος. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν σε *ex-situ* μεθόδους, όταν τα σωματίδια ενίσχυσης φτιάχνονται εκ των προτέρων, ξεχωριστά, εξωτερικά του πλέγματος και κατόπιν εισάγονται στο πλέγμα κατά τη διαδικασία παρασκευής του σύνθετου και σε *in-situ* μεθόδους, όταν τα σωματίδια ενίσχυσης συντίθενται με χημικές αντιδράσεις άμεσα στο πλέγμα κατά την παρασκευή του σύνθετου. Στην περίπτωση των *ex-situ* μεθόδων, η επιφάνεια των κόνων μολύνεται με οξείδια, υγρασία, προσροφούμενα αέρια που χειροτερεύουν τη διαβρεξιμότητα των κόνων με το πλέγμα και την προσκόλληση μεταξύ σωματιδίων και πλέγματος. Στην περίπτωση των *in-situ* μεθόδων, τα σωματίδια ενίσχυσης συντίθενται στο πλέγμα, έχουν καθαρή αμόλυνη επιφάνεια, η οποία είναι σημαντική για να διασφαλίσει δυνατή προσκόλληση με το πλέγμα, είναι θερμοδυναμικά σταθερά και δεν εμπλέκονται σε χημικές αντιδράσεις με το πλέγμα, μπορούν να έχουν ένα μικρότερο μέγεθος και περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή στο πλέγμα. Οι ενισχύσεις φάσεων *in-situ* κάνουν τις διεργασίες πιο σύντομες και μειώνουν το κόστος. Εξ αιτίας αυτών των πλεονεκτημάτων, οι *in-situ* μέθοδοι έχουν εντατικά αναπτυχθεί κι επί του παρόντος, υπάρχουν πολλές τέτοιες μέθοδοι όπως μηχανική κραματοποίηση, αντιδραστική θερμή συμπίεση, εξώθερμος διασκορπισμός, άμεση οξείδωση τήγματος, βοηθούμενη με ροή σύνθεση, αυτοδιαδιδόμενη υψηλής θερμοκρασίας σύνθεση (SHS) ή σύνθεση καύσης.

Για να σχεδιάσουμε ελαφριά κράματα υψηλής εντροπίας (HEAs), επιλέξαμε τα Al και Ti ως βασικά στοιχεία λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας. Η βασική ιδέα του σχεδιασμού νέων κραμάτων χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα δυαδικής φάσης είναι η εύρεση στοιχείων που αναμιγνύονται. Επομένως, η διαλυτότητα των Al και Ti πρέπει πρώτα να διερευνηθεί. Το αλουμίνιο (Al, 2.7 g/cm³) και το τιτάνιο (Ti, 4.5 g/cm³) είναι και τα δύο υλικά χαμηλής πυκνότητας σε σύγκριση με το χάλυβα (7.8 g/cm³) και διαθέτουν υψηλή ειδική αντοχή. Τα Al και Ti σχηματίζουν παθητικά στρώματα οξειδίου στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την καλή αντοχή στη διάβρωση. Μεταλλικά σύνθετα μήτρας ενισχυμένα με σωματίδια με βάση τα κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά λόγω των μοναδικών μηχανικών

τους ιδιοτήτων. Διαφορετικά σωματίδια όπως SiC, Al₂O₃, TiB₂, B₄C, TiC έχουν αναγνωρισθεί ως δυνητικές ενισχύσεις για κράματα αλουμινίου. Οι συγγραφείς θεωρούν ότι μεταξύ των προαναφερθέντων πρόσθετων, ένα από τα πιο ελκυστικά είναι το καρβίδιο τιτανίου λόγω της υψηλής σκληρότητάς του και του υψηλού μέτρου ελαστικότητας, της χαμηλής σχετικής πυκνότητας και καλής διαβρεξιμότητας των κραμάτων αλουμινίου. Επίσης, στο γενικό πλαίσιο των κατασκευαστικών ελαφρύνσεων στην αεροδιαστημική βιομηχανία, τα σύνθετα μεταλλικά πλέγματα (MMCs) έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των υψηλών ειδικών μηχανικών ιδιοτήτων τους (σε σχέση με την πυκνότητα) σε σύγκριση με τα υπάρχοντα μεταλλικά κράματα. Από τις ίνες ή τα σωματιδιακά υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση για σύνθετα υλικά με βάση το Ti, το καρβίδιο του τιτανίου (TiC) έχει διερευνηθεί ευρέως λόγω της εξαιρετικής χημικής συμβατότητάς του με τα κράματα μήτρας. Τα σύνθετα Ti-TiC μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορους τρόπους, αν και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η κλασική οδός μεταλλουργίας σκόνης. Η φύση της σύνδεσης στη διεπαφή μήτρας-ενίσχυσης και η ύπαρξη και έκταση οποιασδήποτε ζώνης αντίδρασης καθορίζουν, σε μεγάλο βαθμό, τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού.

Εκτός από το καρβίδιο τιτανίου εξετάζονται η σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία και οι νιφάδες χαλκού ως ενισχυτικές φάσεις σε κράμα Al-Ti. Σε αυτή την εργασία επομένως, οι στόχοι είναι να καθορίσουν κατά προτίμηση την επεξεργασία υλικών που αποτελούνται από κράμα Al-7%κ.β.Ti και τα σύνθετά του ενισχυμένα με σωματίδια TiC, ZrO₂-8%κ.β.Y₂O₃ και νιφάδες Cu με συμβατική μέθοδο κονιομεταλλουργίας και να διερευνήσουν τη μικροδομή και το μηχανικό χαρακτηριστικό των ληφθέντων υλικών.

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η συμβατική πυροσυσσωμάτωση ως τεχνική κονιομεταλλουργίας (P/M) είναι μία οικονομικά αποδοτική μέθοδος για καθαρό σχήμα ή σχεδόν καθαρή κατασκευή σχήματος σύνθετων μερών αλουμινίου. Η πρώτη σημαντική προσπάθεια κατασκευής εξαρτημάτων P/M με σκόνη αλουμινίου ως ένα σημαντικό συστατικό χρονολογείται από τη δεκαετία του 1930 (Howe, 1942), μετά την εφεύρεση των κραμάτων μόνιμου μαγνήτη Al-Ni-Fe (ALNICO) του Δρ. Tokushichi Mishima του Τόκιο Imperial University το 1931 (Cullity, Graham, 2008). Έγιναν συστηματικές δοκιμές να πυροσυσσωματωθούν αλουμίνιο και κράματά του στον αέρα, το κενό και την αμμωνία τη δεκαετία του 1940 (Kempf, 1940; Bickerdike, 1947; Goetzel, 1950), όπου δέκα διαφορετικά δυαδικά συστήματα Al-X (X=Mg, Zn, Cu, Fe, Ni, Si, Pb, Sn, Ti και C) και διάφοροι συνδυασμοί τους πυροσυσσωματώθηκαν. Το υλικό SAP, που δηλώνει «Sinter-Aluminium-Pulver» (πυροσυσσωματωμένη σκόνη αλουμινίου), είναι μια σχετική εξέλιξη που αποκαλύφθηκε το 1949 (Irmann, 1949). Το όνομα είναι παραπλανητικό καθώς το SAP είναι στην πραγματικότητα ένα ενισχυμένο με διασπορά σύνθετο Al-Al₂O₃ κατασκευασμένο από σκόνη αλουμινίου (Irmann, 1952; Grant et al., 1967; Blakeslee, 1971). Περιέχοντας Al₂O₃ έως 21% κ.ό. το SAP κατασκευάστηκε με εξώθηση ή συμπίεση εξαιρετικά λεπτών νιφάδων αλουμινίου (<1 μm) στους 500-600°C (Irmann, 1952). Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξειδία προέρχεται από το λεπτό μέγεθος σωματιδίων. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε οξείδιο ενός σωματιδίου αλουμινίου με διάμετρο 100 nm είναι περίπου 20 % κ.ό. (Irmann, 1952). Λόγω των εξαιρετικών αποτελεσμάτων ενίσχυσης της διασποράς οξειδίου (ODS), τα σύνθετικά απλά (Al και O) SAP υλικά ήταν ανώτερα από οποιοδήποτε άλλο υλικό αλουμινίου σε θερμοκρασίες πάνω από 200°C, συμπεριλαμβανομένων ακόμη και αυτών που έχουν σκληρυνθεί με κατακρήμνιση (Blakeslee, 1971). Η προσέγγιση ODS-SAP συνεχίζεται ακόμα με σκόνη αλουμινίου μεγέθους μικρόμετρου (<10 μm) (Balog et al., 2009). Οι προσπάθειες για να αναπτυχθεί η κονιομεταλλουργία αλουμινίου με πυροσυσσωμάτωση συνεχίστηκαν στις δεκαετίες του 1950 και του 1960. Ως αποτέλεσμα, τα αυτολιπαινόμενα ρουλεμάν αλουμινίου P/M με πορώδες 18-20% αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1960 (Storchheim, 1962; Kobrin, 1964; Lyle, 1967). Η διαδικασία παραγωγής περιελάμβανε ψυχρή συμπίεση στα 70-140 MPa (5-10 tsi) και πυροσυσσωμάτωση στους 600°C για 10-30 λεπτά, ακολουθούμενη από εμποτισμό και διαστασιοποίηση (Lyle, 1967). Η πυκνότητα πυροσυσσωμάτωσης μειώθηκε στο εύρος 1.89 έως 2.11 gcm⁻³ (Lyle, 1967). Η Clevelan και Graphite Bronze δημιούργησε ένα τμήμα κονιομεταλλουργίας στη Βόρεια Καρολίνα για να φτιάξει ρουλεμάν από πυροσυσσωματωμένο αλουμίνιο στη δεκαετία του 1960 για μερικά χρόνια (Pease, West, 2002). Πριν από αυτό, το τμήμα Amplex της Chrysler Corporation ανέπτυξε ένα αυτολιπαινόμενο κράμα κονιοποιημένου αλουμινίου που φέρει ίση απόδοση με τα αυτολιπαινόμενα ορειχάλκινα έδρανα κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου (Clauser, 1946). Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους και των δυσκολιών που συνεπάγεται η παραγωγή τους, δεν ήταν ανταγωνιστικές. Η μεμβράνη οξειδίου σε κάθε σωματίδιο σκόνης αλουμινίου είναι ένα πρωταρχικό πλεονέκτημα σε αυτήν την εφαρμογή, καθώς αντιστέκεται στη δράση της επικάλυψης από τον άξονα έτσι ώστε οι περισσότεροι πόροι να μπορούν να διατηρηθούν ανοιχτοί για αυτολίπανση (Kobrin, 1964). Το άλλο πλεονέκτημα των εδράνων αλουμινίου P/M είναι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα του αλουμινίου, η οποία βοηθά στην αποφυγή υπερβολικής θέρμανσης και συνεπώς μειώνει την πιθανότητα υποβάθμισης λιπαντικού.

Οι πρώτες μεγάλες δοκιμές πυροσυσσωμάτωσης τιτανίου έγιναν από τον Kroll, ο οποίος πυροσυσσωμάτωσε δεκατέσσερα δυαδικά κράματα τιτανίου σε αργόν σε πίεση υδραργύρου 50 mm (0.066 atm) χρησιμοποιώντας δείγματα κατασκευασμένα από στοιχειακές σκόνες και πιέστηκαν στα 207 MPa (Kroll, 1937). Η επακόλουθη έρευνα του Dean σχετικά με την πυροσυσσωμάτωση του τιτανίου εν κενώ (1024 torr ή 1022 Pa) αποτελεί σημαντικό ορόσημο στην ιστορία του πυροσυσσωματωμένου Τι κονιομεταλλουργίας (Dean et al., 1946). Τα πράσινα μέρη ψυχρής συμπίεσης τιτανίου συνήθως πυροσυσσωματώνονται υπό κενό σε πιέσεις της τάξης των 1022 Pa που χρησιμοποιούνται λόγω της χημικής συγγένειας του τιτανίου με οξυγόνο, άζωτο, άνθρακα και υδρογόνο (Friedman, 1970; Eloff, 1984, Donachie, 2000). Για σπόγγους από τη διαδικασία Kroll, η πυροσυσσωμάτωση υπό κενό είναι περαιτέρω απαραίτητη επειδή απομακρύνει το υδρογόνο που απορροφάται κατά τη διάρκεια της έκπλυσης και αποστάζει το εναπομένον μαγνήσιο (Dean et al., 1946). Σημαντική έξοδος αερίων συμβαίνει συχνά κατά τη θέρμανση σε έναν κύκλο πυροσυσσωμάτωσης των σπόγγων. Η απώλεια υδρογόνου, μαγνησίου και πιθανώς άλλων πτητικών προκαλεί μείωση του συνολικού βάρους. Το υδρογόνο μπορεί να απομακρυνθεί αποτελεσματικά σε θερμοκρασία άνω των 600°C. Η ενδεδειγμένη απομάκρυνση των πτητικών από τη σκόνη είναι σημαντική για την επακόλουθη πυροσυσσωμάτωση. Το ήλιο υψηλής καθαρότητας αξιολογήθηκε ως ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης για τιτάνιο, αλλά βρέθηκε ότι η χρήση ηλίου δεν επέτρεπε την απομάκρυνση ακαθαρσιών όπως το υδρογόνο και το μαγνήσιο (Dean et al., 1946). Η πυροσυσσωμάτωση με αργό, η οποία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Kroll (1937), θέτει παρόμοιο πρόβλημα με την απομάκρυνση των πτητικών. Ωστόσο, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό λόγω της ευκολίας λειτουργίας και των οικονομικών παραμέτρων σε σύγκριση με την εγκατάσταση ενός κλιβάνου υψηλής θερμοκρασίας υψηλού κενού. Για να εξασφαλιστεί επαρκής προστασία έναντι της οξειδωσης, το καθαρό αργό του εμπορίου πρέπει να καθαριστεί πριν εισέλθει στη ζώνη πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό μπορεί να γίνει επιτρέποντας στο αργό να περάσει πάνω από θερμαινόμενα σιπ τιτανίου (800-1000°C) ή να περάσει από ένα ξεχωριστό σωλήνα με σπόγγο τιτανίου προθερμασμένο σε παρόμοια θερμοκρασία (Arensburger et al., 1968). Η πυροσυσσωμάτωση αργού είναι πιθανό να είναι πιο οικονομική και παραγωγική για την πυροσυσσωμάτωση μεγάλων φύλλων και μερών τιτανίου από την πυροσυσσωμάτωση κενού, επειδή οι μεγάλοι κλιβανοί κενού είναι συνήθως δύσκολο να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες από άποψη παραγωγής λόγω διαρροής οξυγόνου και αζώτου από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Παρ' όλα αυτά, προτιμάται η πυροσυσσωμάτωση κενού για κονιομεταλλουργία Τι. Παρόμοια με άλλες μεταλλικές σκόνες, τα σωματίδια σκόνης τιτανίου τυλίγονται με μια μεμβράνη οξειδίου, η οποία εκτιμάται ότι είναι περίπου 10 nm στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι μόνιμες μεμβράνες οξειδίου απενεργοποιούν την πυροσυσσωμάτωση μεταλλικών σκονών. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις περισσότερες άλλες σκόνες μετάλλων, οι μεμβράνες οξειδίου στις σκόνες τιτανίου μπορούν να διαχέονται στο μέταλλο τιτανίου σε χαμηλή θερμοκρασία (Bickerdike, Sutcliffe, 1951). Οι πρώτες εργασίες έδειξαν ότι το φιλμ οξειδίου σε σκόνη τιτανίου εξαφανίζεται περίπου στους 550°C στην α φάση (Bickerdike, Sutcliffe, 1951). Μεταγενέστερη εργασία των Watanabe και Horikoshi (1976) αποκάλυψε ότι χρειάζονται περίπου 60 λεπτά για να εξαφανιστεί η μεμβράνη οξειδίου στις επιφάνειες των χαλαρών σκονών τιτανίου στους 1000°C (φάση β). Ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου σε τιτάνιο είναι μερικές τάξεις μεγέθους ταχύτερος από ό,τι στο TiO₂ και στις δύο περιοχές α και β (Watanabe, Horikoshi, 1976). Η εξαφάνιση του φιλμ οξειδίου μπορεί έτσι να συμβεί και στις δύο περιοχές. Το προφίλ σκληρότητας δείχνει ότι η πυροσυσσωμάτωση φαίνεται να αρχίζει να αναπτύσσεται από περίπου 700°C. Διλατομετρικές μελέτες για την πυροσυσσωμάτωση

δειγμάτων τιτανίου από σκόρες στο εύρος μεγέθους 3-45 μm και συμπιεσμένα στα 300 MPa επιβεβαίωσαν ότι η πυροσυσσωμάτωση αρχίζει να αναπτύσσεται από περίπου 700-800°C στην περιοχή μετά από 60 λεπτά συγκράτησης (Panigrahi et al., 2005; Panigrahi, 2007). Είναι σαφές ότι οι μεμβράνες οξειδίου μπορούν να θεωρηθούν ότι έχουν μικρή επίδραση στην πορεία της πυροσυσσωμάτωσης του τιτανίου και δεν χρειάζεται να αναχθούν μέσω της χρήσης μιας ατμόσφαιρας αναγωγής ή ενός στοιχείου αναστολής (Eloff, 1984).

Οι Chianeh V.A., Hossein H.R., Nofar M. (2009), μελέτησαν τα χαρακτηριστικά μικροδομής και τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου Al-Al₃Ti που παρασκευάζεται μέσω in-situ κονιομεταλλουργίας και πιο πρόσφατα, οι M. Sivaraj, S. Muthuraman, N. Selvakumar & S. Rajkumar (2018) ερεύνησαν μέσω κονιομεταλλουργίας σύνθετα αλουμινίου μήτρας με ενίσχυση 0, 5, 10 και 15 % κ.ό. TiC. Η σκληρότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα των σύνθετων ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων TiC.

Οι Hanzheng Guo, Thorsten J. M. Bayer, Jing Guo, Amanda Baker και Clive A. Randall (2019) μελέτησαν τη ψυχρή διεργασία πυροσυσσωμάτωσης (CSP), για να παρασκευάσουν κεραμικά ενισχυμένα με νανοσωματίδια ζirkονίας (8Y-YSZ) σε χαμηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης. Επίσης, οι Çitak E. και Boyraz T. (2014) χαρακτήρισαν τη μικροδομή και τις θερμομηχανικές ιδιότητες των κεραμικών τιτανικού αλουμινίου/YSZ με διαφορετικά ποσοστά Al₂TiO₅. Στη βιβλιογραφία, οι Wei et al. (2011) παρασκεύασαν σύνθετα υλικά ZrO₂-Al₂TiO₅ με υψηλή αντοχή κάμψης και καλή αντίσταση διαστολής σε θερμικό σοκ χρησιμοποιώντας σκόρες μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (Y-PSZ) επικαλυμμένες με Al₂TiO₅ με μέθοδο κατακρήμνισης. Οι Shimada et al. (1997) βρήκαν ότι τιτανικό αλουμίνιο ενισχυμένο με 3% mol σταθεροποιημένη ζirkονία με υπτρία επιτυγχάνει έναν μικρό συντελεστή διαστολής 2×10^{-6} και μία υψηλή αντοχή των 100MPa.

Οι Jagannath Mohapatra, Subhakanta Nayak και Manas Mohan Mahapatra (2019) μελέτησαν τις μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες των μεταλλικών σύνθετων μήτρας Al-4.5%Cu/5%TiC για ελαφριές κατασκευές.

2 Στοιχεία Θεωρίας

2.1 Κράμα Αλουμινίου-Τιτανίου

Τα κράματα Al-Ti χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορα πεδία λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Μία από τις μεθόδους παραγωγής τους είναι η μέθοδος πυρσοσσωμάτωσης. Λόγω της πλούσιας περιεκτικότητάς του στον φλοιό της γης και της χαμηλής πυκνότητας, το Al χρησιμοποιείται ευρέως. Ωστόσο, εάν οι κόκκοι Al και κράματος Al είναι πολύ μεγάλοι, οι μηχανικές τους ιδιότητες θα επηρεαστούν. Η βελτίωση του κόκκου είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη βελτίωση της ποιότητας του Al και κράματος Al. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι η προσθήκη ενός ραφιναριστή κόκκων στο Al. Μπορούν να προστεθούν τα ακόλουθα στοιχεία, όπως Ti, Zr, V, B και Cr. Το Ti είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία. Ο Rosenhain ανακάλυψε ότι το Ti προστέθηκε στο Al τη δεκαετία του 1930, και το αποτέλεσμα του εξευγενισμού των κόκκων ήταν προφανές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ραφιναριστής κόκκων για μελέτη. Οι περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες χρησιμοποιούν Ti για να βελτιώσουν τους κόκκους, ειδικά στον τομέα της χύτευσης κράματος Al. Σχεδόν το 100% του κράματος εξευγενίζεται μέσω της κραματοποίησης Ti και Al. Η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης και σπάνιων μετάλλων όπως Ti, Mn ή Cr σε Al μειώνει την πιθανότητα διάβρωσης στο μέσο ιόντων χλωρίου. Η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας στοιχείου Ti στο κράμα Al μπορεί να βελτιώσει αποτελεσματικά την ισχύ, την αντοχή στη φθορά, τη δυνατότητα κατεργασίας, τη δυνατότητα χύτευσης και τη θερμική αγωγιμότητα του κράματος Al και να μειώσει τον συντελεστή διαστολής του. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής ηλεκτροαρνητικότητας των Al και Ti, είναι δύσκολο να ηλεκτρολυθεί σε υδατικό διάλυμα, το οποίο είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας που περιορίζει την ανάπτυξη του κράματος Al-Ti.

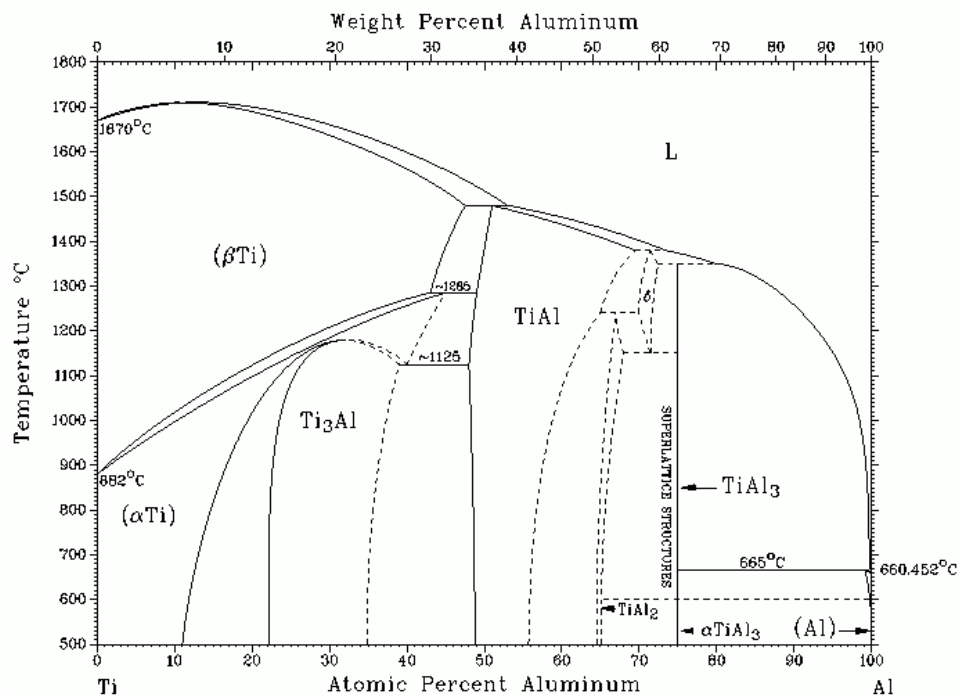
Το κράμα Al-Ti έχει πολλές εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλότερη ειδική αντοχή, καλύτερη αντοχή στην οξειδωση, αντοχή στη διάβρωση και βιοσυμβατότητα. Χρησιμοποιείται ευρέως στην αεροδιαστημική, σε αυτοκίνητα και ηλεκτρονικά προϊόντα κι άλλα πεδία. Παρακάτω παρατίθενται οι κύριες εφαρμογές^[2] του κράματος Al-Ti:

- εφαρμογή στην αεροδιαστημική: λόγω της χαμηλής πυκνότητας, της υψηλής ειδικής αντοχής, της καλής αντοχής στη φθορά και της καλής αντοχής στη διάβρωση, το κράμα Al-Ti έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια για τη μείωση του βάρους του αεροδιαστημικού εξοπλισμού (αεροσκάφη, αεροπλανοφόρα, διαστημόπλοια κ.λπ.) και τον βαθμό εξωτερικής διάβρωσης. Η χρήση κράματος Al-Ti στην πτερωτή του αεροσκάφους μειώνει το βάρος του κατά 20% και βελτιώνει την αντοχή στη φθορά και την αντοχή στη διάβρωση της πτερωτής.
- εφαρμογή σε αυτοκίνητα: με τη βελτίωση του οικονομικού επιπέδου, η ζήτηση και οι απαιτήσεις των ανθρώπων για αυτοκίνητα αυξάνονται επίσης όλο και περισσότερο. Το κράμα Al-Ti μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση του βάρους των υποστρωμάτων αυτοκινήτων για την επίτευξη αποτελεσμάτων εξοικονόμησης ενέργειας και μείωσης εκπομπών. Οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Ιαπωνία έχουν επενδύσει για να μελετήσουν την εφαρμογή ελαφρών υλικών στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας. Ένα από τα υλικά της πλήρους αυτοκινήτου είναι το κράμα Al-8Ti. Με τη συνεχή ανάπτυξη του ανθρώπινου οικονομικού επιπέδου, οι απαιτήσεις για την αντοχή στην ερπυσμό των υλικών κόμβου αυτοκινήτων αυξάνονται επίσης συνεχώς. Είναι δυνατή η προσθήκη διαφορετικών περιεχομένων στοιχείων κράματος Sr και Sb στο κράμα Al-8Ti για βελτίωση της αντίστασης

ερπυσμού των τροχών του αυτοκινήτου. Το κράμα Al-Ti υψηλής αντανάκλασης χρησιμοποιείται επίσης σε κάτοπτρα οπισθοπορείας.

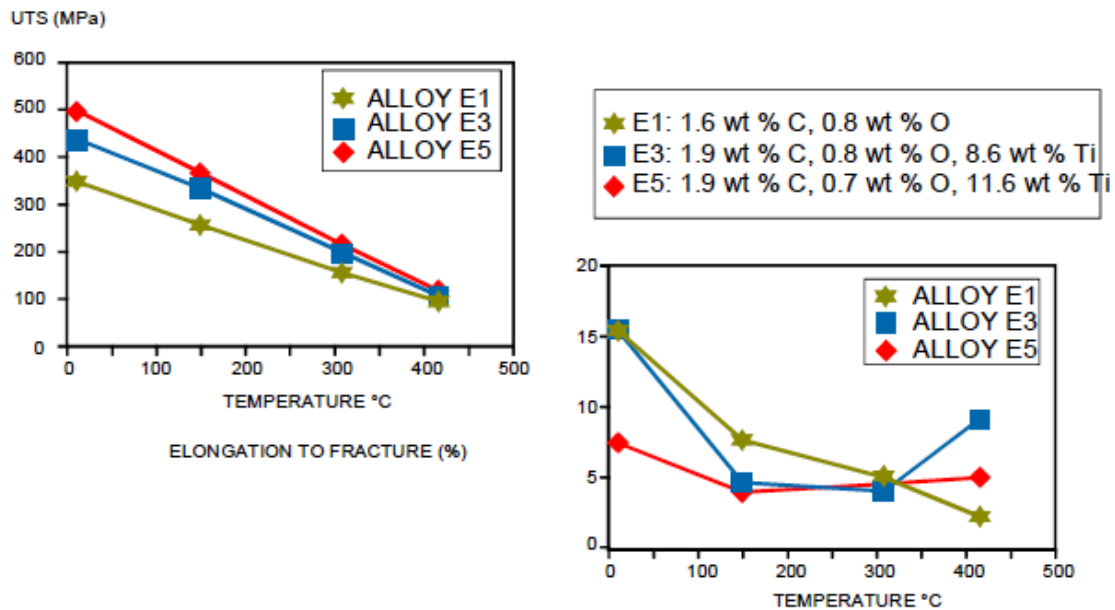
- εφαρμογή σε ηλεκτρονικά προϊόντα: τα τελευταία χρόνια, το κράμα Al-Ti εφαρμόζεται σταδιακά στον τομέα των ηλεκτρονικών προϊόντων. Το κράμα Al-Ti μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό περιβλήματος κινητού τηλεφώνου κι επίσης να χρησιμοποιηθεί από την IBM για το περίβλημα φορητών υπολογιστών. Με τη συνεχή ανάπτυξη της οικονομίας, αυξάνεται επίσης η ζήτηση των ανθρώπων για κινητά τηλέφωνα και υπολογιστές. Σήμερα, ένα άτομο έχει ένα κινητό τηλέφωνο, έναν υπολογιστή ή πολλά κινητά τηλέφωνα, πολλούς υπολογιστές. Ως εκ τούτου, το κράμα Al-Ti χρησιμοποιείται επίσης σε ηλεκτρονικά προϊόντα που θα γίνει μια κατεύθυνση ανάπτυξης που δεν μπορεί να αγνοηθεί.
- εφαρμογή στον ιατρικό τομέα: το κράμα Al-Ti έχει πλεονεκτήματα όπως χαμηλή πυκνότητα, μη τοξικότητα και καλή βιοσυμβατότητα και χρησιμοποιούνται ευρέως στον ιατρικό τομέα. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή ανθρώπινων οστών ή τεχνητών άκρων, παρέχοντας περισσότερες δυνατότητες για όσους το χρειάζονται. Σήμερα, έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με την αντοχή στη διάβρωση του κράματος Al-Ti ως ανθρώπινα οστά.

Η Εικόνα 2.1.α δείχνει το διάγραμμα φάσεων Al-Ti. Είναι πολύπλοκο και υπάρχουν πολυάριθμες ενδιάμεσες ταξινομημένες φάσεις. Ωστόσο, β -Ti (BCC φάση) και α -Ti (HCP φάση) εμφανίζονται στην πλούσια σε τιτάνιο περιοχή ως ένα στερεό διάλυμα. Αυτές οι περιοχές στερεού διαλύματος, εντός ορισμένου εύρους θερμοκρασίας και σύνθεσης, υποδηλώνουν την πιθανότητα σχηματισμού ενός μοναδικού στερεού διαλύματος. Άρα, τα ελαφριά στοιχεία, Al και Ti, μπορούν να είναι τα βασικά στοιχεία για ελαφριά κράματα υψηλής εντροπίας. Το μείγμα μεταλλικών κόνεων Al και Ti, που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία έχει περιεκτικότητα 7% κ.β. σε τιτάνιο και η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των ενισχυμένων σύνθετων είναι κάτω από τη θερμοκρασία τήξης (660.452°C) του αργιλίου (Al). Επομένως αναμένεται σχηματισμός διαμεταλλικού συστατικού αTiAl_3 .



Εικόνα 2.1.α: Διάγραμμα φάσεων Al-Ti. [13]

Επειδή αναγνωρίζεται γενικά ότι η παρουσία σκληρών, υψηλών σημείων τήξης φάσεων μπορεί να συνεισφέρει στην ελαστικότητα και υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή των κραμάτων αλουμινίου, κράματα Al-Ti που περιέχουν έως και 35% κ.ό. διασπειροειδή $TiAl_3$ υπομικρού μεγέθους έχουν παρασκευασθεί. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.β, τα κράματα Al-Ti παρουσιάζουν πολύ ελκυστικούς συνδυασμούς αυξημένης θερμοκρασιακής αντοχής, μέτρου ελαστικότητας και ολκιμότητας. Έχει βρεθεί περαιτέρω ότι αυτά τα κράματα παρουσιάζουν καλή σταθερότητα μικροδομής μετά από έκθεση 500 hrs στους 510°C.



Εικόνα 2.1.β: Ιδιότητες υψηλής θερμοκρασίας ορισμένων πειραματικών κραμάτων Al-Ti που παρασκευάστηκαν με μηχανική κραματοποίηση. (Πηγή: P.K. Mirchandani and R.C. Benn, 1988)

2.2 Ενισχυτικά Πρόσθετα

2.2.1 Καρβίδιο Τιτανίου

Το καρβίδιο τιτανίου είναι μία δυαδική χημική ένωση και ένα εξαιρετικά σκληρό πυρίμαχο κεραμικό υλικό. Είναι το μοναδικό καρβίδιο στο σύστημα τιτάνιο-άνθρακα κι ένα από τα σημαντικά συστατικά των τιμμεντοειδών καρβιδίων που χρησιμοποιούνται για εργαλεία κοπής. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια του καρβιδίου τιτανίου έχουν μεγάλη επιφάνεια και είναι αποτελεσματικά όσον αφορά τις ιδιότητες και τις εφαρμογές. Ένα νανοσωματίδιο είναι ένα σωματίδιο του οποίου το μέγεθος είναι μικρότερο από 100 νανόμετρα. Ένα νανόμετρο είναι το ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου. Το καρβίδιο τιτανίου καταλαμβάνει μια ιδιαίτερη θέση μεταξύ των ενώσεων του μετάλλου μετάβασης του περιοδικού συστήματος χημικών στοιχείων. Διακρίνεται από την ειδική σκληρότητα, θερμική αντίσταση και αντοχή, η οποία καθορίζει την ευρεία χρήση του ως βάση για σκληρά κράματα που δεν περιέχουν βολφράμιο. Ο χημικός τύπος αυτής της ουσίας είναι TiC κι εξωτερικά, είναι μια γκρι σκόνη.

Η παραγωγή του ξεκίνησε τη δεκαετία του 20, όταν εταιρείες που ασχολούνταν με την παραγωγή λαμπτήρων πυρακτώσεως αναζητούσαν μια εναλλακτική λύση για την ακριβή τεχνολογία παραγωγής νημάτων βολφραμίου. Ως αποτέλεσμα, εφευρέθηκε μια μέθοδος παραγωγής καρβιδίου τιτανίου. Αυτή η τεχνολογία ήταν λιγότερο ακριβή, καθώς η πρώτη ύλη, το διοξείδιο του τιτανίου, ήταν φθηνότερη. Το 1980, αναπτύχθηκε η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης της σκόνης υπό την επίδραση ομοιόμορφης συμπίεσης. Αυτό βελτίωσε την ποιότητα του υλικού. Οι σκόνες πυροσυσσωματωμένου καρβιδίου χρησιμοποιούνται επί του παρόντος σε τεχνολογικούς τομείς όπου απαιτείται υψηλή αντίσταση στη θερμοκρασία, τη φθορά και την οξειδωση. Τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου εμφανίζονται ως ανοιχτή καφέ έως σκούρα καφέ ή μαύρη κοκκώδης ουσία. Στην καθαρή της μορφή, όταν δεν αναμιγνύεται με άλλες ουσίες είναι ολισθηρή στην αφή. Τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό, πολύ σταθερά παρουσία οξέων και οξειδωτικών, αλλά διαλυτά σε μίγματα νιτρικού οξέος και υδροφθορικού οξέος. Σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ($>1000^{\circ}C$), αντιδρά με τον αέρα, σχηματίζοντας TiO και TiN . Τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου διαθέτουν υψηλή καθαρότητα, υψηλή αντοχή στη φθορά, κατανομή μεγέθους σωματιδίων στενής εμβέλειας και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Επίσης αυτά είναι πολύ σκληρά που, όταν συνδυάζονται με τις λιπαντικές του ιδιότητες, το καθιστούν μία ελκυστική ουσία για επίστρωση τρυπανιών. Εάν ένα κομμάτι εργαλείου δεν περιέχει βολφράμιο, μπορεί να κατασκευαστεί με νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου σε κεραμομεταλλική μήτρα νικελίου-κοβαλτίου. Αυτό θα βελτιώσει την ταχύτητα κοπής του εργαλείου, καθώς θα ενισχύσει την ακρίβεια του εργαλείου και την ομαλότητα του τεμαχίου εργασίας. Λόγω της εξαιρετικά υψηλής σκληρότητας του TiC , ειδικά στον τομέα του μεταλλικού σχηματισμού παχιών φύλλων, έχουν παρατηρηθεί σημαντικές βελτιώσεις. Η τεχνολογία χημικής επίστρωσης ατμού (CVD) διασφαλίζει την υψηλότερη αντοχή πρόσφυσης και απόθεμα φθοράς για εργαλεία που δεν είναι πολύ κρίσιμα όσον αφορά την ακρίβεια των διαστάσεων. Μετά την επίστρωση, ένα σπιλπνό σπιλβωτικό των λειτουργικών επιφανειών εξασφαλίζει επιφάνειες που μειώνουν την τριβή και προωθούν τη μεμβράνη.

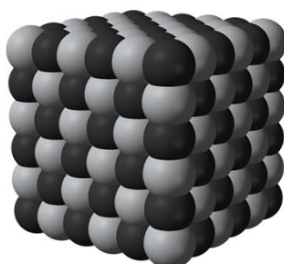
Λόγω της υψηλής σκληρότητάς του, είναι ανθεκτικό στη φθορά που το καθιστά μια καλή επιλογή για εργαλεία κοπής όπως μήτρες, διατρητικά και μύλους. Από τα άλλα φυσικά καρβίδια, το καρβίδιο του τιτανίου είναι σημαντικό λόγω της εγγενούς του αντοχής. Η δύναμη έρχεται λόγω της διάταξης των μορίων του στερεού. Το δυναμικό των νανοσωματιδίων του καρβιδίου του τιτανίου ως λιπαντικό έχει δοκιμαστεί (σε μικροσκοπική κλίμακα

χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης) για σύγκριση των ιδιοτήτων τριβής του με εκείνες του νιτριδίου του τιτανίου και του χλωραιθενίου. Τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου είχαν τις χαμηλότερες αποκρίσεις τριβής. Οι λιπαντικές του ιδιότητες ήταν ανώτερες από εκείνες άλλων ουσιών ανεξάρτητα από το σχήμα και τη σύνθεση των άκρων που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές. Οι άλλες ουσίες έδειξαν επίσης ισχυρή εξάρτηση από τη σύνθεση της αντίθετης επιφάνειας, την οποία δεν διέθετε καρβίδιο του τιτανίου. Τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου είναι πολύ σταθερά. Το σημείο βρασμού του TiC είναι 4820 βαθμούς Κελσίου. Το σημείο τήξης του είναι 3140 βαθμούς Κελσίου. Όσον αφορά τα στοιχεία, ο άνθρακας, το βολφράμιο και το ρήνιο έχουν υψηλότερα σημεία τήξης από το καρβίδιο του τιτανίου. Το μοριακό βάρος του είναι 59.91 g/mol.

| | | | |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Μοριακός Τύπος: | TiC | Ειδικό Βάρος/ Πυκνότητα: | 4.93 g/cm³ |
| Μοριακό Βάρος (g/mol): | 59.91 | Φυσική μορφή: | 2 Μicron σκόνη |
| Σημείο Τήξης: | 3140°C | Διαλυτότητα: | Αδιάλυτο στο νερό |
| Σημείο Ζέσεως: | 4820°C | Αποθήκευση & Ευαισθησία: | Θερμοκρασίες Περιβάλλοντος |

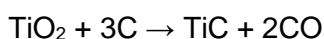
Πίνακας 2.2.1.α: Χημικές Ιδιότητες σκόνης TiC.

Η υγρασία θα επηρεάσει την απόδοση της διάχυσης και τις ιδιότητες, επομένως, αυτό το προϊόν πρέπει να σφραγίζεται σε κενό και να αποθηκεύεται σε δροσερό και στεγνό δωμάτιο και δεν πρέπει να εκτίθεται στον αέρα. Επιπλέον, το προϊόν πρέπει να αποφεύγεται υπό τάση. Το καρβίδιο του τιτανίου κρυσταλλώνεται με μια εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC), με σταθερά πλέγματος $a=432.8$ pm. Αυτή η δομή είναι παρόμοια με αυτήν του χλωριούχου νατρίου. Επίσης TiN και ZrN κρυσταλλώνονται με την ίδια δομή. Είναι συχνά μια μη-στοιχειομετρική ένωση, αλλά λαμβάνονται πολύ ομοιογενή δείγματα μεταξύ TiC 0.5 και TiC 0.98, όπου μέρος των θέσεων του ατόμου άνθρακα είναι κενό. Για αυτά τα χαρακτηριστικά, το TiC ταξινομείται ως παρενθετικό μεταλλικό καρβίδιο.

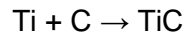


Εικόνα 2.2.1.α: Δομή TiC.

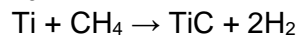
Το καρβίδιο τιτανίου μπορεί να συντεθεί τοποθετώντας σωματίδια τιτανίου, διοξείδιο τιτανίου ή ένα άλας τιτανίου, σε άνθρακα και θερμαίνοντάς το σε υψηλές θερμοκρασίες, πυρολύοντας τον άνθρακα και επικαλύπτοντας τα σωματίδια με άνθρακα. Αυτά τα σωματίδια στη συνέχεια θερμαίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα για την παραγωγή καρβιδίου τιτανίου. Το καρβίδιο τιτανίου στη συνέχεια μετατρέπεται σε νανοσωματίδια. Το καρβίδιο του τιτανίου παρασκευάζεται στην πραγματικότητα με διάφορους τρόπους. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη σύνθεση είναι η αντίδραση διοξειδίου του τιτανίου με άνθρακα στους 2000 ° C σε ατμόσφαιρα υδρογόνου:



Διαφορετικά, μπορεί να παραχθεί με άμεση σύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ξεκινώντας από τα στοιχεία σε μορφή σκόνης:



ή χρησιμοποιώντας αέριο μεθάνιο ως πηγή άνθρακα:

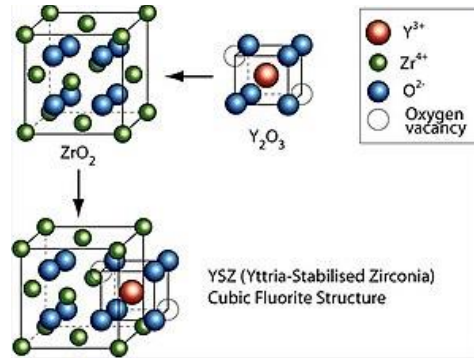


Το καρβίδιο τιτανίου έχει μια σειρά ιδιοτήτων που έχουν εξασφαλίσει τη ζήτησή του στη βιομηχανία για πολλά χρόνια. Οι κύριες περιλαμβάνουν υψηλή σκληρότητα, αντίσταση στη φωτιά, υψηλό σημείο τήξης, υψηλή αντοχή στην τριβή και καλή θερμική αγωγιμότητα. Χάρη σε αυτές τις ιδιότητες, χρησιμοποιείται για επίστρωση στην κατασκευή διαφόρων τύπων οργάνων, συμπεριλαμβανομένων τρυπανιών υψηλής ταχύτητας. Αυτό συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών παραγωγής στη βιομηχανία μετάλλων, στη βιομηχανία άνθρακα και σε άλλες βιομηχανίες. Παρακάτω παρατίθενται οι κύριες εφαρμογές των νανοσωματιδίων καρβιδίου τιτανίου:

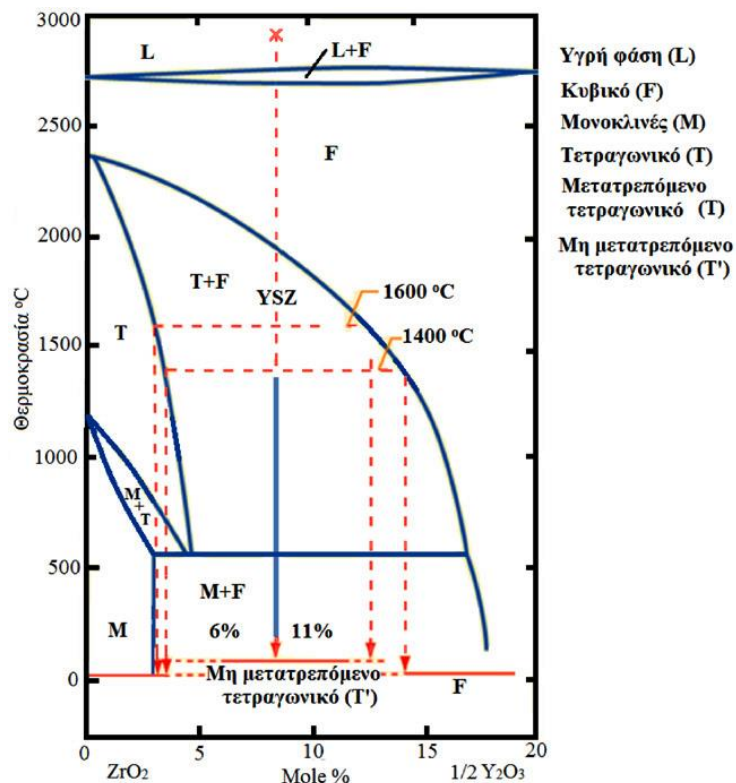
- τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου είναι τα πιο σκληρά από τα μεταβατικά καρβίδια μετάλλων, αλλά είναι πολύ εύθραυστα για να χρησιμοποιηθούν καθαρά. Προστίθενται σε ποσοστά 5-30% (κατά βάρος) σε τσιμεντοειδή καρβίδια με βάση το βολφράμιο για αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης στα εργαλεία κοπής υψηλής θερμοκρασίας.
- τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα κράματος.
- τα νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κεραμομεταλλικών υλικών.
- τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου έχουν γίνει η βάση σύγχρονων υλικών υψηλής σκληρότητας, ανθεκτικών στη θερμότητα ηλεκτροδίων βιομηχανικών λαμπτήρων τόξου, ανθεκτικού στη φθορά εξοπλισμού διάτρησης και ειδικών εργαλείων. Σε μορφή σκόνης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στον γραφίτη και ως υποκατάστατο του γραφίτη.
- τα νανοσωματίδια καρβιδίου τιτανίου χρησιμοποιούνται για ανθεκτική στην τριβή επιφανειακή επίστρωση μεταλλικών τμημάτων, όπως κομμάτια εργαλείων.
- το TiC χρησιμοποιείται τέλος στη γενική κατασκευή εργαλείων και στη χημική βιομηχανία ως βασικό συστατικό του πυροσυσσωματωμένου υλικού φερρωτιτανίου.

2.2.2 Ζιρκονία σταθεροποιημένη με Ύττρια

Η σταθεροποιημένη με υτρία ζιρκονία (YSZ) είναι ένα κεραμικό στο οποίο η κυβική κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του ζιρκονίου καθίσταται σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου με προσθήκη οξειδίου του υτρίου. Η σταθεροποίηση της κυβικής μορφής της ζιρκονίας σε ευρύτερο φάσμα θερμοκρασιών επιτυγχάνεται με υποκατάσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα ορισμένων ιόντων ζιρκονίου (Zr^{4+}) με ελαφρώς μεγαλύτερα ιόντα όπως του υτρίου (Y^{3+}).



Εικόνα 2.2.2.α: Η κρυσταλλική δομή (YSZ) Ζιρκονίας σταθεροποιημένης με ύττρια.



Εικόνα 2.2.2.β: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Ζιρκονία-Ύττρια.

Η ζιρκονία εμφανίζει πολυμορφική συμπεριφορά και κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα: το μονοκλινές, το τετραγωνικό και το κυβικό, μετασχηματιζόμενη από το ένα στο άλλο ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στην Εικ. 2.2.2.β δίνεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος ζιρκονίας-υτρίας. Η μονοκλινής φάση (M)

είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου και, μέχρι τους 1170°C μετασχηματίζεται στην τετραγωνική φάση (T), ενώ πάνω από τους 2680°C μετασχηματίζεται στην κυβική (F). Οι μετατροπές των φάσεων συνοδεύονται και από αντίστοιχες μεταβολές του όγκου του υλικού. Έτσι, ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή φάση, όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται κάτω από τους 1100°C, συνοδεύεται από μια αύξηση του όγκου κατά 3-5%. Η ιδιότητα αυτή προσδίδει στη ζirkονία υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές. Με την προσθήκη οξειδίων CaO, MgO, Y₂O₃ που σταθεροποιούν το πλέγμα της ζirkονίας, είναι δυνατό να ελεγχθεί ο μετασχηματισμός των φάσεων και να λαμβάνονται κατ' αυτόν τον τρόπο πολυφασικά υλικά σε θερμοκρασία δωματίου (μονοκλινή ή και τετραγωνική φάση διασκορπισμένη σε κυβικό πλέγμα). Προσθήκη 2-3% mol οξειδίου του υτρίου (Y₂O₃) οδηγεί στη δημιουργία μιας μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας που απαρτίζεται από λεπτόκοκκους κρυστάλλους τετραγωνικής ζirkονίας. Κατά τη διάδοση μιας ρωγμής στη μάζα του υλικού αυτού γύρω από την κορυφή της ρωγμής, συμβαίνει μετασχηματισμός των κρυστάλλων από το κυβικό σύστημα στο μονοκλινές. Κατά την ψύξη λαμβάνει χώρα η μετατροπή της τετραγωνικής φάσης της καθαρής ζirkονίας σε μονοκλινή, διαδικασία που αρχίζει στους 1200°C και συνεχίζεται για ένα θερμοκρασιακό εύρος 600°C μέχρι την ολοκλήρωση του μετασχηματισμού. Με τη χρήση σταθεροποιητικών οξειδίων, όπως το Y₂O₃ η θερμοκρασία μετασχηματισμού κατεβαίνει στους 565°C όπου και εμφανίζεται ευτηκτοειδές σημείο σε περιεκτικότητα 3.5mol% Y₂O₃, δηλαδή περίπου 5.2-6%κ.β.

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιούμε τη Metco 204NS ύττρια ζirkονία. Πρόκειται για μια σφαιρική, ελεύθερης ροής, μερικώς σταθεροποιημένη με 7-8% ύττρια, σκόνη ζirkονίας που κατασκευάζεται από τη Metco. Κατά τη διεργασία παραγωγής, η ζirkονία και η ύττρια αντιδρούν σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα κεραμικού που έχει κυβική και τετραγωνική δομή με μικρές ποσότητες της μονοκλινικής φάσης. Η Metco 204NS παρέχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές θρυμματισμένες γωνιακές ή ξηρού ψεκάσμου σύνθετες σκόνες, όπως: εξαιρετική ρευστότητα, χημική ομοιογένεια, δομική σταθερότητα, υψηλή καθαρότητα λόγω απουσίας μόλυνσης από εργασίες σύνθλιψης και ομοιόμορφη τήξη σωματιδίων. Η Metco 204NS παράγει επιχρίσματα θερμικού φράγματος εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας ανθεκτικά σε θερμικές πιέσεις και καταπονήσεις. Το συστατικό σταθεροποίησης της 7-8% υτρίας τείνει να παραμένει περισσότερο σε στερεό διάλυμα σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν μεταναστεύει από αυτήν τη δομή για να σχηματίσει την καταστροφική μονοκλινική φάση.

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------------------------|--|
| Μοριακός Τύπος: | O₅Y₂Zr | Σημείο Τήξης: | 2480°C |
| Τυπική Σύνθεση: | ZrO₂ 92% Y₂O₃ 8% | Τυπικό Εύρος Μεγέθους: | -140 mesh +10 microns - 106 +10 microns |
| Μοριακό Βάρος (g/mol): | 349.03 | Ειδικό Βάρος/ Πυκνότητα: | 5.40 g/cm³ |

Πίνακας 2.2.2.α : Χαρακτηριστικά σκόνης Sulzer Metco 204NS YSZ.

Οι βασικότερες εφαρμογές της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια είναι: α) στην οδοντοτεχνία και στην κοσμηματοποιία β) ως πυρίμαχο στους κινητήρες αερίωθησης (jet engines) γ) ως επίστρωση για προστασία από την θερμική καταπόνηση σε αεροστροβίλους (thermal barrier coating–TBC) και δ) ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψελίδες καυσίμου (solid oxide fuel cell-SOFC) λόγω της αυξανόμενης με τη θερμοκρασία ιοντικής του αγωγιμότητάς. Η ιοντική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και παίρνει τη μέγιστη τιμή της για περιεκτικότητα 8% υτρίας σε ζirkονία.

2.2.3 Νιφάδες Χαλκού

Τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του χαλκού, τα οποία ισχύουν επίσης για εξαρτήματα χαλκού κονιομεταλλουργίας, είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η ολκιμότητα και η αντοχή στη διάβρωση. Πολλές εφαρμογές χαλκού και εξαρτημάτων κράματος χαλκού κονιομεταλλουργίας βασίζονται σε αυτά τα χαρακτηριστικά. Η σκόνη χαλκού με καθαρότητα άνω του 99% χαλκό διατίθεται στο εμπόριο και τα μέρη που παράγονται από αυτές τις σκόνες έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα από 80% έως 95% IACS όπως συμπιέζονται και πυροσυσσωματώνονται. Υψηλότερη αγωγιμότητα, πλησιάζοντας 100% IACS μπορεί να επιτευχθεί με περαιτέρω συμπύκνωση. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σημαίνει επίσης υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Έτσι, τα μέρη χαλκού κονιομεταλλουργίας έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα για την παραγωγή ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών εξαρτημάτων, όπου η ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό.

Ο χαλκός είναι ένα πολύ όλκιμο και εύπλαστο μέταλλο. Μέρη που παράγονται από σκόνες χαλκού και κράματος χαλκού έχουν επίσης εξαιρετική ολκιμότητα. Η επιμήκυνση των συμπιεσμένων και πυροσυσσωματωμένων εξαρτημάτων χαλκού κονιομεταλλουργίας, ορείχαλκου και αργύρου κυμαίνεται έως και 35% σε μία ίντσα. Ο χαλκός και τα κράματα βάσης χαλκού είναι ανθεκτικά σε μεγάλη ποικιλία διαβρωτικών περιβάλλοντων. Τα εξαρτήματα κονιομεταλλουργίας που παράγονται από χαλκό, μπρούντζο, ορείχαλκο, νικέλιο ασήμι και χαλκό-νικέλιο έχουν ιδιότητες αντοχής στη διάβρωση ουσιαστικά ισοδύναμες με εκείνες των επεξεργασμένων ή χυτών ομολόγων τους. Οι εφαρμογές αυτών των υλικών κονιομεταλλουργίας βασίζονται σε έναν συνδυασμό ιδιοτήτων και όχι σε μία μοναδική. Τα ακόλουθα ιστορικά περιπτώσεων δείχνουν ότι η επιλογή βασίζεται όχι μόνο στην αγωγιμότητα, την ολκιμότητα και την αντοχή στη διάβρωση, αλλά και στην αντοχή, στην ικανότητα συγκράτησης στενών ανοχών και στη μείωση του κόστους.

| | | | |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Μοριακός Τύπος: | Cu | Ειδικό Βάρος/ Πυκνότητα: | 8.92 g/cm³ |
| Μοριακό Βάρος (g/mol): | 63.54 | Μέγεθος Πλέγματος: | -325 mesh 10% max +325 mesh |
| Σημείο Τήξης: | 1083°C | Μέγεθος Σωματιδίων: | APS 8-11 micron (FSSS) |
| Σημείο Ζέσεως: | 2580°C | Αποθήκευση & Ευαισθησία: | Θερμοκρασίες Περιβάλλοντος |

Πίνακας 2.2.3.α : Χαρακτηριστικά σκόνης νιφάδων Cu.

Η κοκκώδης σκόνη χαλκού μπορεί να παραχθεί με διάφορες μεθόδους όπως ψεκασμό, ηλεκτρόλυση, υδρομεταλλουργία και μείωση της στερεάς κατάστασης. Κάθε μέθοδος δίνει μια σκόνη που έχει ορισμένα εγγενή χαρακτηριστικά. Η προκραματική σκόνη μπορεί επίσης να παραχθεί με πυροσυσσωμάτωση ενός μίγματος και άλεση για να ληφθεί σκόνη με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Οι περισσότερες σκόνες κράματος παράγονται με ψεκασμό. Οι προαναμεμιγμένες σκόνες είναι μίγματα της επιθυμητής σύνθεσης, με ή χωρίς λιπαντικό, το οποίο θα σχηματίσει το κράμα κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Οι σκόνες κράματος διατίθενται στο εμπόριο σε διάφορα υλικά. Περιλαμβάνουν ορείχαλκους που κυμαίνονται από 95Cu-5Zn έως 60Cu-40Zn, αργίλια νικελίου, χάλκινα κασσίτερου, χάλκινα αλουμινίου και μπρούντζια βηρυλλίου. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οποιοδήποτε κράμα χαλκού μπορεί να παραχθεί σε μορφή σκόνης.

Παραγωγή σκόνης νιφάδων

Οι σκόνες που έχουν κοκκώδη μορφή χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή εξαρτημάτων κονιομεταλλουργίας. Οι σκόνες νιφάδων χρησιμοποιούνται για άλλους σκοπούς. Αν και η καθαρή σκόνη χαλκού παράγεται σε μορφή νιφάδων, οι περισσότερες σκόνες νιφάδων παράγονται από κράματα χαλκού με ψευδάργυρο και αλουμίνιο. Ειδικά χρώματα παράγονται τροποποιώντας τα βασικά κράματα με κασσίτερο ή νικέλιο. Το κράμα κονιοποιείται με ψεκασμό ή τήκεται για να παράξει πιτσιλίσματα και τα σωματίδια φορτώνονται σε σφαιρομύλους με ένα λιπαντικό όπως στεατικό οξύ και μειώνεται στην επιθυμητή λεπτότητα. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η διαδικασία πάστας Hall που περιλαμβάνει άλεση με σφαίρες σε ορυκτές ουσίες ή τροποποίηση Hametag της άλεσης σφαιρών μπορεί να εφαρμοστεί. Μετά την άλεση, προστίθεται επιπλέον λιπαντικό και η σκόνη γυαλίζεται σε τύμπανα και αποθηκεύεται για την ανάπτυξη κατάλληλων ιδιοτήτων φύλλου. Διαφορετικά υλικά απαιτούν διαφορετικές πιέσεις συμπίεσης. Τα καθαρά εξαρτήματα κονιομεταλλουργίας χαλκού παράγονται με σχετικά χαμηλές πιέσεις. Συνιστάται μια αρχική πίεση συμπίεσης 34-40 ksi (234-276 MPa) για λεπτές τομές, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν υψηλότερες πιέσεις για βαρύτερα τμήματα. Ο στόχος είναι να επιτραπεί η διαφυγή αερίων και υδρατμών που σχηματίζονται από την εσωτερική μείωση των οξειδίων κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Οι πιέσεις συμπίεσης που είναι πολύ υψηλές θα αποτρέψουν τη σωστή πυροσυσσωμάτωση του κέντρου του συμπαγούς και θα μειώσουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντοχή. Οι συνιστώμενες πιέσεις και αναλογίες συμπίεσης για ορισμένα συμπυκνώματα χαλκού και κράματος χαλκού δίνονται στον Πίνακα 2.2.3.β.

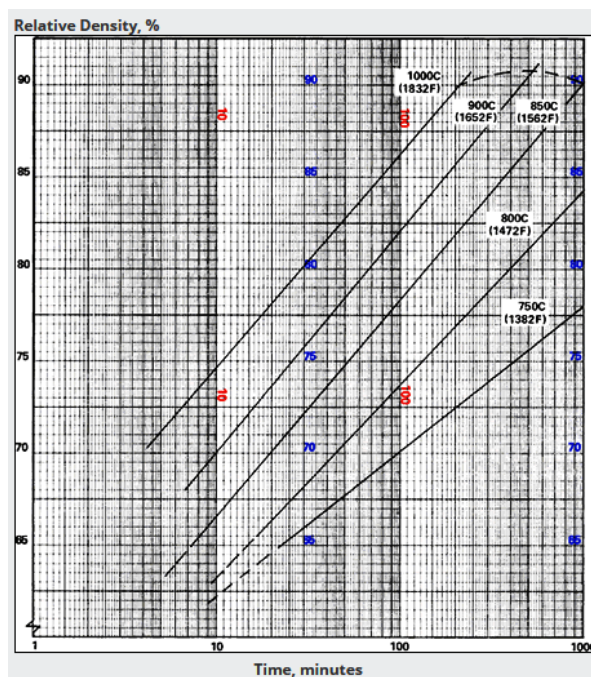
| Compacting Pressure | | | |
|-------------------------|-------------|---------|-------------------|
| Typical P/M Part | tons/sq. in | MPa | Compression Ratio |
| Brass Parts | 30-50 | 414-690 | 2.4-2.6:1 |
| Bronze Bearings | 15-20 | 207-276 | 2.5-2.7:1 |
| Copper-Graphite Brushes | 25-30 | 345-414 | 2.0-3.0:1 |
| Copper Parts | 15-18 | 207-248 | 2.6-2.8:1 |

Πίνακας 2.2.3.β: Τυπικές πιέσεις συμπίεσης και λόγοι συμπίεσης για προϊόντα σκόνης χαλκού.

Αν και οι κύριες εφαρμογές των κόνεων χαλκού και κράματος χαλκού είναι σε δομικά συστατικά, σημαντικές ποσότητες των κόνεων χρησιμοποιούνται σε μη δομικές εφαρμογές. Καθώς τα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτών των σκονών για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μη μεταλλικών υλικών γίνονται πιο εμφανή, νέες εφαρμογές συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Σήμερα, οι σκόνες χαλκού και κράματος χαλκού χρησιμοποιούνται σε χρώματα, επιστρώσεις και μελάνια, συνδυασμούς πλαστικών-μετάλλων, συγκολλητικές πάστες και σε μια ποικιλία άλλων εφαρμογών. Οι χρωστικές ουσίες κατασκευάζονται από νιφάδες χαλκού, σκόνη κράματος χαλκού-ψευδάργυρου ή χαλκού-ψευδάργυρου-αλουμίνιου σε σφαιρομύλους. Τα χρώματα κυμαίνονται από χαλκοκόκκινο έως ροζ σε διάφορες αποχρώσεις χρυσού. Επιπρόσθετες χρωματικές τροποποιήσεις μπορούν να επιτευχθούν προσθέτοντας στοιχεία όπως νικέλιο ή κασσίτερο στα κράματα ή με θέρμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι χρωστικές κράματος είναι γενικά γνωστές ως "χρυσός ορείχαλκος".

Για να παραχθεί μια πολύ μεταλλική λάμψη σε μια επιφάνεια, οι νιφάδες πρέπει να επιπλέουν στην επιφάνεια της μεμβράνης και να προσανατολίζονται για να σχηματίζουν μια συνεχή μεταλλική μεμβράνη, ένα φαινόμενο γνωστό ως φυλλοποίηση. Η κάλυψη της

επικάλυψης και της στιλπνότητας εξαρτάται γενικά από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων. Οι ιδιότητες της φυλλοποίησης εξαρτώνται από τη σύνθεση του βασικού υλικού. Το μεταλλικό επικαλυμμένο χαρτί, για παράδειγμα, παράγεται εφαρμόζοντας σκόνη νιφάδας σε λεπτή μεμβράνη σε χαρτί που επικαλύπτεται συνήθως με επίστρωση καζεΐνης ή πυροξυλίνης. Αυτό το χαρτί χρησιμοποιείται για μενού, ευχετήριες κάρτες, ετικέτες, συσκευασία κουτιού και άλλα έντυπα κομμάτια. Η χάλκινη σκόνη χρησιμοποιείται επίσης σε μεταξοτυπία για εφαρμογή σχεδίων σε χαρτί, γυαλί, ύφασμα ή δέρμα, σε θερμή επισφράγιση, μια διαδικασία μεταφοράς με κύλινδρο νιφάδων για την παραγωγή σφραγισμένων ή ανάγλυφων εντυπώσεων και σε χρώματα. Η σκόνη χαλκού και το οξειδίο του χαλκού χρησιμοποιούνται στη σύνθεση χρωμάτων βινυλίου για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές για την πρόληψη ή καθυστέρηση της ρύπανσης μεταλλικών πλοίων και σημαντήρων από θαλάσσιους οργανισμούς. Το εποξειδικό χρώμα γεμάτο χαλκό χρησιμοποιείται σε παρόμοιες εφαρμογές. Τα πιστόλια επιμετάλλωσης τροφοδοτούνται με σκόνη χαλκού ή μπρούντζου για να σχηματίσουν μια ανθεκτική στη διάβρωση επίστρωση στο τεμάχιο εργασίας. Μια πρόσφατη εξέλιξη είναι η χρήση σκόνης χαλκού και κασσίτερου για την παραγωγή επικαλύψεων με ψεκασμό πλάσματος. Επιπλέον, η χρήση σκονών χαλκού και κράματος χαλκού σε συνδυασμό με διάφορα πλαστικά αυξάνεται σημαντικά. Χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα χάλκινης σκόνης με ρητίνες βινυλίου για πλακάκια δαπέδου και τοίχου. Παρόμοια σκόνη προστίθεται σε ακετύλια ή νάιλον για την παραγωγή θερμικά ή ηλεκτρικά αγωγίμων καλουπιών που μπορούν να επικαλυφθούν αν είναι επιθυμητό. Αυτά τα χάλκινα χρησιμοποιούνται επίσης με πολυαιθυλένιο, στυρόλιο και άλλα πλαστικά σε εφαρμογές εξώθησης και χύτευσης με έγχυση για διακοσμητικά εφέ. Οι σκόνες χαλκού και κράματος χαλκού σε μορφή πάστας χρησιμοποιούνται ως μέταλλα πλήρωσης για χαλκοσυγκόλληση εξαρτημάτων χάλυβα και κράματος χαλκού. Η σκόνη χαλκού λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, χρησιμοποιείται στην προετοιμασία ορισμένων τυπωμένων κυκλωμάτων για χρήση σε εφαρμογές ραδιοφώνου και τηλεόρασης κι επίσης ως καταλύτης σε διάφορες χημικές εργασίες.



Εικόνα 2.2.3.α: Επίδραση θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης και χρόνου στη συμπίκνωση συμπαγών σκόνης χαλκού. (Πηγή: R.I. Cable and T.K. Gupta, "Intermediate Stage Sintering", in Sintering and Related Phenomena, New York, Gordon and Breach, 1967)

2.3 Πυροσυσσωμάτωση

Ανάμειξη των συστατικών - Λίπανση

Οι σκόνες αναμιγνύονται με προσθήκη λιπαντικών και συνδετικών. Η κανονική ανάμειξη των συστατικών του κράματος με μορφή κόνεων είναι ουσιώδης γιατί με αυτήν επιτυγχάνεται η ομοιογένεια του προϊόντος της κονιομεταλλουργίας. Κατά την ανάμειξη προστίθεται στο μίγμα λιπαντικό, όπως παραφίνη, γλυκερίνη ή κάτι παρόμοιο, για να ελαττώσει τη τριβή μεταξύ των τοιχωμάτων της μήτρας κατά την συμπίεση. Η τριβή αυτή είναι πολύ ισχυρή, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται υψηλές ταχύτητες συμπίεσεως. Σε αντίθεση με τη λίπανση της σκόνης, η λίπανση τοιχώματος έχει αποδειχθεί αποδεκτή και αποτελεσματική στη μείωση τόσο της φθοράς της μήτρας όσο και της εξωθητικής δύναμης και επομένως χρησιμοποιείται συνήθως (Minabe, Endoh, 1989; Panigrahi et al., 2005; Chen, Zhou, 2007 · Low et al., 2009). Τα τοιχώματα της μήτρας μπορούν να λιπαίνονται ελαφρώς με τυπικά λιπαντικά κονιομεταλλουργίας εμπορικού βαθμού όπως ψευδάργυρο και στεατικό λίθιο και Acrawax (Robinson, Paul, 2001). Στη συμπύκνωση μεταλλικών σκονών όπως το αλουμίνιο και το σίδηρο, η εσωτερική λίπανση είναι μια σημαντική πτυχή της συμπίεσης σκόνης. Το αλουμίνιο, είναι γνωστό για τα σοβαρά του χαρακτηριστικά προσκολλησεως και συγκράτησης έναντι του χάλυβα. Αυτό μειώνει τους ρυθμούς παραγωγής και ήταν ένα σημαντικό τεχνικό εμπόδιο στην εισαγωγή αλουμινίου P/M. Για να αποφευχθεί η παρεμβολή στη μετέπειτα πυροσυσσωμάτωση, το λιπαντικό πρέπει να είναι χαμηλό τόσο σε υγρασία όσο και σε περιεκτικότητα σε τέφρα και αδρανές σε σκόνη αλουμινίου στη θερμοκρασία de-lube (Dudas, Dean, 1969a, 1969b). Παρόλα αυτά, η χρήση λιπαντικού θα πρέπει να περιοριστεί στο ελάχιστο, το οποίο εξαρτάται από το μέγεθος και την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων αλουμινίου, καθώς και από το μέγεθος και τη γεωμετρία των ανταλλακτικών (Schaffer, 2000). Η εργασία στην Alcoa® διαπίστωσε ότι οργανικά λιπαρά οξέα ή κεριά όπως το αιθυλενο διστεαραμίδιο (Acrawax C) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εσωτερικά λιπαντικά για αλουμίνιο P/M. Συγκεκριμένα, το Acrawax C αφήνει λίγη τέφρα στις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης για αλουμίνιο, η υγρασία και τα πτητικά του είναι 0.08% στους 105°C (Dudas, Dean, 1969a, 1969b). Το λιπαντικό συνήθως προαναμιγνύεται με τη σκόνη αλουμινίου με προσθήκη 1.2 ή 1.5% κ.β. Καταβλήθηκαν προσπάθειες για την ανάπτυξη εναλλακτικών λιπαντικών (Lefebvre, Thomas, 1999; Schaffer, Hall, 2002), αλλά προς το παρόν το Acrawax C εξακολουθεί να είναι το πρώτο λιπαντικό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πυροσυσσωμάτωσης. Η ενδελεχής αφαίρεση του λιπαντικού πριν από την πυροσυσσωμάτωση είναι σημαντική. Η κατεργασία de-lube εμφανίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες στην περιοχή 343-427°C (650-800°F) για 15-20 λεπτά (Dudas, Thompson, 1971). Παρά τις ανησυχίες για τη χρήση εσωτερικών λιπαντικών, έχει βρεθεί ότι η υπερβολική τριβή κατά τη συμπίεση σκόνης τιτανίου οδηγεί σε ανομοιογενή πράσινη πυκνότητα, αυξημένες δυνάμεις εξώθησης και μειωμένη διάρκεια ζωής της μήτρας (Hong et al., 2008; Hovanski et al., 2009). Μια εκτίμηση της επίδρασης της λίπανσης στη ψυχρή συμπίεση μιας σκόνης τιτανίου επιβεβαιώνει ότι η λίπανση έχει μία ευδιάκριτη επίδραση τόσο στις ιδιότητες τριβής της σκόνης όσο και στην ικανότητα επίτευξης των επιθυμητών πράσινων πυκνοτήτων (Hovanski et al., 2009).

Ψυχρή συμπύκνωση – Συμπίεση - Σχηματισμός πράσινου σχήματος

Διατίθεται μία ποικιλία τρόπων επεξεργασίας για την στερεοποίηση της σκόνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις πραγματοποιείται ψυχρή συμπύκνωση ακολουθούμενη από θερμή στερεοποίηση. Η ψυχρή συμπύκνωση είναι το πρώτο βήμα στη διαμόρφωση χαλαρών σκονών σε προϊόν επιθυμητής μορφής και επαρκούς αντοχής. Αυτό γίνεται κυρίως με μονοκατευθυντική συμπίεση σε μήτρα ή σε μικρότερο βαθμό με ψυχρή ισοστατική πίεση (CIP). Σε πρώτο στάδιο τα σωματίδια αναδιατάσσονται οδηγώντας σε καλύτερο στοίβαγμα. Η αύξηση της πίεσης παρέχει καλύτερο στοίβαγμα και μείωση του πορώδους. Σε υψηλή πίεση τα μεμονωμένα σωματίδια παραμορφώνονται και μερική ψυχρή συγκόλληση συμβαίνει μεταξύ των σωματιδίων που δίνει δύναμη στο πράσινο συμπαγές. Λόγω της τριβής των τοιχωμάτων, η συμπύκνωση του συμπαγούς δεν είναι ομοιόμορφη. Το πρόβλημα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί χρησιμοποιώντας λιπαντικά και εφαρμόζοντας ένα φορτίο από πάνω και κάτω ταυτόχρονα. Ο σχεδιασμός των καλουπιών είναι πολύ σημαντικός, διότι πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το πράσινο προϊόν πρέπει να εξαχθεί μετά τη συμπύκνωση. Αυτό περιορίζει τη γεωμετρία που μπορεί να ληφθεί με μονοκατευθυντική συμπίεση. Η συμπίεση, ως φάση της κονιομεταλλουργίας βασίζεται στην εξής αρχή: αν μεταλλική σκόνη υποστεί αρκετά υψηλή πίεση, τότε και στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ακόμη γίνεται σύνδεση των τεμαχιδίων της σκόνης μεταξύ τους με ψυχρή συγκόλληση, ώστε να δημιουργηθεί συμπαγής μάζα. Ο βαθμός της συνδέσεως των τεμαχιδίων εξαρτάται από την επιβαλλόμενη πίεση, από την καθαρότητα της επιφάνειας των τεμαχιδίων και από το μέγεθος και το σχήμα τους. Μετά την αφαίρεση της πιέσεως παραμένουν ορισμένες κοιλότητες στο τεμάχιο, οι οποίες του προσδίδουν πορώδες ορισμένου βαθμού. Αυτό το πορώδες είναι ωφέλιμο σε ορισμένες εφαρμογές, όπως στην περίπτωση των αυτολιπανόμενων εδράνων ολίσθησεως και των μεταλλικών φίλτρων.

Οι μέθοδοι για τη συμπίεση σκόνης αλουμινίου είναι ουσιαστικά πανομοιότυπες με αυτές που χρησιμοποιούνται για άλλα υλικά P/M. Η συμπίεση πραγματοποιείται σε κλειστές χαλύβδινες μήτρες σε τυποποιημένες πρέσες. Ένα εξαιρετικό χαρακτηριστικό της σκόνης αλουμινίου είναι η εξαιρετική συμπιεστότητά του. Για παράδειγμα, διασκορπισμένη με αέρα σκόνη αλουμινίου μπορεί να συμπιεστεί σε 90% θεωρητική πυκνότητα στα 165 MPa, ενώ απαιτούνται πιέσεις που υπερβαίνουν τα 700 MPa για την επίτευξη παρόμοιας πυκνότητας για σκόνη σιδήρου (Dudas, Dean, 1969a, 1969b). Αυτό επιτρέπει τη χρήση μικρότερων πιεστηρίων και βοηθά στην ελαχιστοποίηση της φθοράς μήτρας και διατρητικού (Generous, 1980). Τα χαρακτηριστικά συμπίεσης ενός μίγματος σκόνης (για την παρασκευή κραμάτων μέσω ενός ανάμεικτου στοιχειακά τρόπου) καθορίζονται, γενικά, από τη βασική σκόνη αλουμινίου, αλλά μπορεί επίσης να επηρεαστούν από τη μορφή κόνεων των στοιχείων του κράματος. Σε μία υψηλή δοκιμή διάτρησης και μήτρας Cr-C χάλυβα, η διαμετρική φθορά που ανιχνεύτηκε πάνω από 40,000 πράσινων συμπυκνωμάτων αλουμινίου δεν ήταν μεγαλύτερη από 12.7 μm (Dudas, Dean, 1969a). Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι η θραύση εργαλείων είναι λιγότερο πιθανό να είναι πρόβλημα όταν είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί σχεδιασμός εύθραυστων εργαλείων, όπως διατρητικά λεπτού τοιχώματος ή μικρές ράβδοι πυρήνα για περίπλοκα σχέδια (Generous, 1980). Από την άλλη πλευρά, η υψηλή πράσινη πυκνότητα που λαμβάνεται εξασφαλίζει καλή πράσινη αντοχή, η οποία βοηθά στην εξαγωγή των σύνθετων πράσινων σχημάτων από την κοιλότητα του καλουπιού και τον επακόλουθο χειρισμό τους πριν από την πυροσυσσωμάτωση (Generous, 1980). Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ζωτικής σημασίας για την καθαρή ικανότητα του αλουμινίου κονιομεταλλουργίας.

Το τιάνιο υψηλής καθαρότητας στην πιο όλικμη κατάσταση είναι παρόμοιο με τον ανοπτημένο χαλκό όσον αφορά τη σκληρότητα, μέτρο, επιμήκυνση και απόλυτη αντοχή σε

εφελκυσμό. Στη μορφή σκόνης, η μικροσκληρότητα της σκόνης τιτανίου ποικίλλει σε ευρεία κλίμακα ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε ακαθαρσίες, η οποία καθορίζεται από τη διαδικασία κατασκευής και το μέγεθος σωματιδίων (Arensburger et al., 1968). Κατά συνέπεια, ο λόγος συμπίεσης της σκόνης τιτανίου ποικίλλει, αλλά γενικά η σκόνη τιτανίου CP συμπιέζεται καλά (Dean et al., 1946, Bunshah et al., 1956, Ivasishin et al., 2002). Η συμπύκνωση σκόνης τιτανίου μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας τυπικές πρέσες σε κλειστές χαλύβδινες μήτρες. Η συμπύκνωση σκόνης Ti με ψυχρή συμπίεση είναι ουσιαστικά παρόμοια με τη συμπύκνωση άλλων μεταλλικών σκονών. Η υψηλή πράσινη πυκνότητα που λαμβάνεται από σκόνη τιτανίου ή μίγματα σκονών σε πιέσεις <700 MPa με ψυχρή συμπίεση εξασφαλίζει καλή πράσινη αντοχή, η οποία είναι απαραίτητη για την ασφαλή και ταχεία εκβολή πράσινων σχημάτων από διάφορες κοιλότητες μήτρας και τον επακόλουθο χειρισμό τους πριν από την πυροσυσσωμάτωση. Δεδομένου ότι το κέρδος στην πράσινη πυκνότητα με πιέσεις άνω των 700 MPa δεν φαίνεται να αντισταθμίζει τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση τέτοιων υψηλών πιέσεων (Dean et al., 1946), σκόνες τιτανίου ή μίγματα σκόνης συνήθως πιέζονται σε χαμηλότερες πιέσεις. Ωστόσο, για να επιτευχθεί υψηλή πράσινη πυκνότητα, ενδέχεται να χρειαστεί να χρησιμοποιηθούν πιέσεις > 700 MPa όταν συμπιέζονται σκόνες TiH₂ ή προκραματοποιημένες σκόνες. Για παράδειγμα, μίγματα σκόνης Ti-6Al-4V μπορούν να επιτύχουν μια πράσινη πυκνότητα 84% της θεωρητικής στα 413 MPa (30 tsi) ενώ για να επιτευχθεί μια ισοδύναμη πράσινη πυκνότητα χρησιμοποιώντας προκραματοποιημένες σκόνες, απαιτούνται πιέσεις 965 MPa (70 tsi), που αφορά τη τάση διαρροής του Ti-6Al-4V (Abkowitz et al., 1971). Υπάρχει ένα μεγάλο σώμα πειραματικών δεδομένων στη βιβλιογραφία που ασχολείται με την επίδραση του μεγέθους σωματιδίων και της κατανομής μεγέθους σωματιδίων στην πράσινη πυκνότητα. Ωστόσο, επειδή η περιεκτικότητα σε οξυγόνο και άλλα επίπεδα ακαθαρσίας δεν προσδιορίζονται πάντα, δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί η καθαρή επίδραση από το μέγεθος των σωματιδίων.

Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης

Μετά τη φάση της συμπίεσεως, το συμπύκνωμα υφίσταται πυροσυσσωμάτωση. Η πυροσυσσωμάτωση αφορά στη θέρμανση του συμπιέσματος σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένο χρόνο ανάλογα με τα συστατικά του κονιομεταλλουργικού κράματος. Όταν ένα συμπύκνωμα σκόνης θερμαίνεται σε προστατευτική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης του κύριου συστατικού, λαμβάνει χώρα πυκνότητα της σκόνης εξαλείφοντας τους πόρους και σχηματίζεται ένα πυροσυσσωματωμένο προϊόν αυξημένης μηχανικής αντοχής. Σε μικροσκοπική κλίμακα, η συνοχή λαμβάνει χώρα καθώς σχηματίζονται λαιμοί και αναπτύσσονται στα σημεία επαφής των σωματιδίων. Η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι συνήθως περίπου 600°C. Η κινητήρια δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η μείωση της επιφανειακής ενέργειας της σκόνης και είναι μάλλον μικρή. Για να αυξηθεί αυτή η κινητήρια δύναμη, η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη αντιδραστικών στοιχείων ή με επιπρόσθετα συστατικά που γίνονται υγρά στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης). Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης κατά την πυροσυσσωμάτωση (πίεση πυροσυσσωμάτωσης). Η αποτελεσματικότητα μιας διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία, το χρόνο, τις ιδιότητες της προστατευτικής ατμόσφαιρας, την πυκνότητα του συμπαγούς, το μέγεθος των σωματιδίων και το σχήμα των σωματιδίων.

Με την πυροσυσσωμάτωση επιτυγχάνεται ισχυρότερη σύνδεση των τεμαχιδίων του συμπιέσματος σε σχέση με τη συμπίεση, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνεται το πορώδες του και αυξάνεται το ειδικό του βάρος. Οι κλίβανοι πυροσυσσωμάτωσης είναι συνήθως ηλεκτρικοί. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθούν και κλίβανοι πετρελαίου ή αερίου. Σε περιπτώσεις μεγάλου αριθμού τεμαχίων για πυροσυσσωμάτωση ενδείκνυται η χρησιμοποίηση κλιβάνων μεταφορικής ταινίας. Επίσης, απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας του κλιβάνου. Επειδή η σύνδεση των τεμαχιδίων της σκόνης μεταξύ τους εμποδίζεται από τυχόν ξένες ουσίες που επικάθηνται στην επιφάνεια τους, όπως οξείδια, πρέπει να καταβάλλεται κάθε προσπάθεια αποφυγής δημιουργίας τους. Γι'αυτόν τον λόγο, ο κλίβανος πρέπει να είναι στεγανός και να δημιουργείται μέσα σ'αυτόν προστατευτική αναγωγική ατμόσφαιρα υδρογόνου ή μονοξειδίου του άνθρακα. Η αναγωγική αυτή ατμόσφαιρα δεν επιτρέπει τη διατήρηση ή τον σχηματισμό οξειδίων στην επιφάνεια των τεμαχιδίων της σκόνης. Το κράμα που προκύπτει μετά την πυροσυσσωμάτωση, έχει μηχανικές ιδιότητες που πλησιάζουν τις ιδιότητες του αντίστοιχου συμπαγούς κράματος, που προκύπτει με τήξη των συστατικών του.^[4]

Θερμοδυναμική της πυροσυσσωμάτωσης

Τα σωματίδια συνδέονται μεταξύ τους όταν θερμαίνονται με τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης που είναι ένας συνδυασμός διαφόρων συμβάντων ατομικού επιπέδου που περιλαμβάνουν διάχυση, ερπυσμό, ιξώδη ροή, πλαστική ροή και εξάτμιση. Σημαντική ενίσχυση εμφανίζεται σε συμπυκνώματα σκόνης λόγω πυροσυσσωμάτωσης. Η πυροσυσσωμάτωση καταναλώνει επιφανειακή ενέργεια για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ αυτών των σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια έχουν περισσότερη επιφανειακή ενέργεια και πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τα μεγάλα σωματίδια. Δεδομένου ότι η ατομική κίνηση αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η πυροσυσσωμάτωση επιταχύνεται από υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση βρίσκεται στην επιφάνεια, τις διεπιφανειακές ενέργειες και τις κλίσεις καμπυλότητας στο σύστημα σωματιδίων. Η πραγματική ατομική κίνηση γίνεται από διάφορους μηχανισμούς μεταφοράς με ταυτόχρονες αλλαγές στη μικροδομή.

Η πυροσυσσωμάτωση ενεργεί για τη σύνδεση των σωματιδίων σε ισχυρά, χρήσιμα σχήματα. Χρησιμοποιείται για την πυροδότηση κεραμικών δοχείων και για την κατασκευή σύνθετων, υψηλής απόδοσης σχημάτων, όπως ιατρικά εμφυτεύματα. Η πυροσυσσωμάτωση είναι μη αναστρέψιμη δεδομένου ότι τα σωματίδια εγκαταλείπουν την επιφανειακή ενέργεια που σχετίζεται με μικρά σωματίδια για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ αυτών των σωματιδίων. Πριν από την πυροσυσσωμάτωση τα σωματίδια ρέουν εύκολα ενώ μετά την πυροσυσσωμάτωση τα σωματίδια συνδέονται σε ένα στερεό σώμα. Από θερμοδυναμική άποψη, η συγκόλληση του πυροσυσσωματώματος οδηγείται από τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας. Τα μικρά σωματίδια έχουν περισσότερη επιφανειακή ενέργεια και πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τα μεγάλα σωματίδια. Δεδομένου ότι η ατομική κίνηση αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η πυροσυσσωμάτωση επιταχύνεται από υψηλές θερμοκρασίες. Η κινητήρια δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση προέρχεται από την υψηλή επιφανειακή ενέργεια και την καμπύλη επιφάνεια που ενυπάρχει σε μια σκόνη. Το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης αντιστοιχεί στην ανάπτυξη του λαιμού μεταξύ των σωματιδίων που έρχονται σε επαφή όπου οι κλίσεις καμπυλότητας συνήθως υπαγορεύουν τη συμπεριφορά πυροσυσσωμάτωσης. Το ενδιάμεσο στάδιο αντιστοιχεί στη στρογγυλοποίηση των πόρων και στην έναρξη της ανάπτυξης των κόκκων. Κατά τη διάρκεια

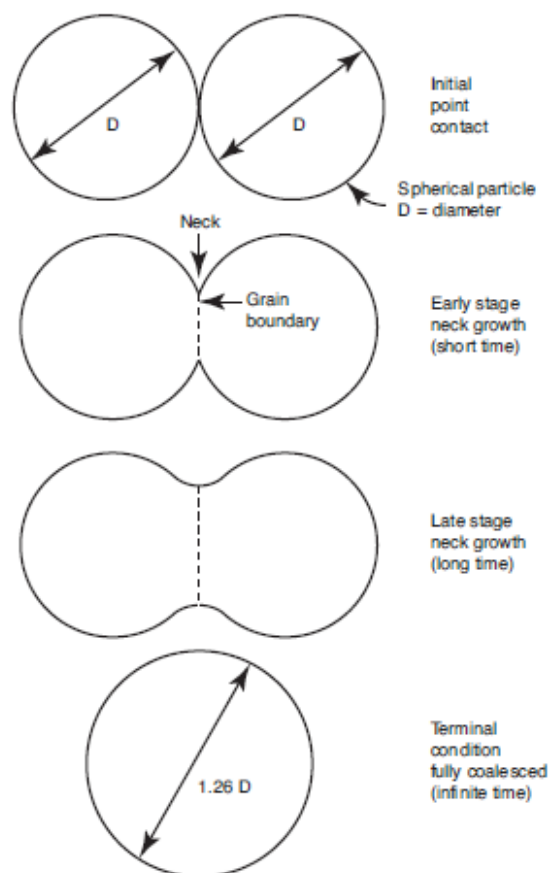
του ενδιάμεσου σταδίου οι πόροι παραμένουν αλληλένδετοι, επομένως το συστατικό δεν είναι ερμητικό. Η πυροσυσσωμάτωση τελικού σταδίου συμβαίνει όταν οι πόροι καταρρέουν σε κλειστές σφαίρες, δίνοντας μειωμένο εμπόδιο στην ανάπτυξη των κόκκων. Συνήθως το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης ξεκινά όταν το συστατικό είναι περισσότερο από 92% πυκνό. Και στα τρία στάδια, τα άτομα κινούνται από διάφορους μηχανισμούς μεταφοράς για να δημιουργήσουν τις αλλαγές της μικροδομής, συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής διάχυσης και της διάχυσης των ορίων των κόκκων. Τα μοντέλα πυροσυσσωμάτωσης περιλαμβάνουν παραμέτρους όπως μέγεθος σωματιδίων και επιφάνεια, θερμοκρασία, χρόνο, πράσινη πυκνότητα, πίεση και ατμόσφαιρα. Περαιτέρω, η προσθήκη υγρού διαβροχής προκαλεί ταχύτερη πυροσυσσωμάτωση. Κατά συνέπεια, η περισσότερη πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται με μια υγρή φάση που υπάρχει κατά τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης.

Η πυροσυσσωμάτωση είναι ουσιαστικά ένα μονόδρομο γεγονός. Μόλις ξεκινήσει η πυροσυσσωμάτωση, η επιφανειακή ενέργεια καταναλώνεται μέσω σύνδεσης σωματιδίων, με αποτέλεσμα την αυξημένη αντοχή του συμπαγούς και συχνά τη διαστατική αλλαγή. Κατά συνέπεια, ο ορισμός της πυροσυσσωμάτωσης έχει ως εξής: «Η πυροσυσσωμάτωση είναι μια θερμική επεξεργασία για τη σύνδεση σωματιδίων σε μια συνεκτική, κυρίως στερεή δομή μέσω συμβάντων μαζικής μεταφοράς που προκύπτουν συχνά σε ατομική κλίμακα».

Η σύνδεση οδηγεί σε βελτιωμένη ισχύ και χαμηλότερη ενέργεια συστήματος. Η σύνδεση μεταξύ σωματιδίων είναι εμφανής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης όσον αφορά τους νέους σχηματισμένους λαιμούς στερεού μεταξύ των σωματιδίων που βρίσκονται σε επαφή. Οι λαιμοί αναπτύσσονται μεταξύ των σφαιρών σε επαφή, παρέχοντας αντοχή και ακαμψία. Η πυροσυσσωμάτωση μεγαλύτερης διάρκειας δίνει μεγαλύτερο λαιμό και συνήθως περισσότερη ισχύ. Η εμφάνιση των λαιμών ενδιάμεσα καθοδηγείται από τη θερμοδυναμική του συστήματος, ενώ ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα άτομα σε ένα υλικό όπως ο ορείχαλκος δεν είναι αισθητά κινητά, έτσι τα σωματίδια δεν πυροσυσσωματώνονται. Ωστόσο, όταν θερμαίνονται σε θερμοκρασία κοντά στο εύρος τήξης, τα άτομα είναι πολύ κινητά. Η ατομική κίνηση αυξάνεται με τη θερμοκρασία και τελικά αυτή η κίνηση προκαλεί σύνδεση που μειώνει τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Οι ενεργειακές αλλαγές στην πυροσυσσωμάτωση είναι συνήθως μικρές, οπότε ο ρυθμός αλλαγής κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι αργός. Στην περίπτωση της σκόνης ορείχαλκου 26 μm, η οποία έχει μία επιφανειακή ενέργεια στερεού-ατμού 1.7 J/m², η επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα μάζας που αποθηκεύεται ως περίσσεια είναι περίπου 50 J/kg. Αλλά δεν μπορεί να καταναλωθεί όλη αυτή η ενέργεια κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, δεδομένου ότι η δομή συνήθως αποτυγχάνει να πυροσυσσωματωθεί σε πλήρη πυκνότητα και εμφανίζονται άλλες διεπαφές, όπως όρια κόκκων, τα οποία προσθέτουν ενέργεια στο σύστημα. Η συνολική επιφανειακή ενέργεια αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, έτσι με σκόνης νανοκλίμακας μικρότερες από 0.1 μm υπάρχει μεγάλη κινητήρια δύναμη για πυροσυσσωμάτωση, που σημαίνει ταχύτερη πυροσυσσωμάτωση ή χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Τα πρώιμα μοντέλα πυροσυσσωμάτωσης συνειδητοποίησαν ότι μια σφαίρα επικολλημένη σε μια επίπεδη πλάκα παρουσίαζε μια μεγάλη διαφορά ενέργειας, καθώς η σφαίρα έχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια και συνεπώς περισσότερη επιφανειακή ενέργεια. Κατά συνέπεια, οι πρώιμες μελέτες πυροσυσσωμάτωσης μέτρησαν το μέγεθος του λαιμού μεταξύ σφαιρών και πλακών, κι εν συνεχεία μεταξύ σφαιρών επαφής. Το μοντέλο δύο σφαιρών θεωρεί δύο ίσου μεγέθους σφαίρες σε σημείο επαφής που στη συνέχεια συνενώνονται για να σχηματίσουν μια μοναδική μεγαλύτερη σφαίρα με διάμετρο 1.26 φορές τη διάμετρο της αρχικής σφαίρας. Ο

ρυθμός συνένωσης σωματιδίων κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τα υλικά, το μέγεθος των σωματιδίων και διάφορους παράγοντες διεργασίας. Τα μικρά σωματίδια είναι πιο ενεργητικά, οπότε πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα. Έτσι, η θερμοδυναμική της πυροσυσσωμάτωσης δείχνει τη σημασία των μικρότερων σκονών, ενώ η κινητική της πυροσυσσωμάτωσης τονίζει τη σημασία της θερμοκρασίας. Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε στάδια, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.3.α.

Χωρίς συμπίεση ένα μοντέλο συστήματος σκόνης ξεκινά με πυκνότητα συσκευασίας 64%, την πυκνή τυχαία συσκευασία. Στο αρχικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης, ο λαιμός μεταξύ των σωματιδίων μεγαλώνει στο σημείο όπου το μέγεθος του λαιμού είναι μικρότερο από το ένα τρίτο του μεγέθους των σωματιδίων. Συχνά υπάρχει μικρή διαστατική αλλαγή, έτσι στο μέγιστο 3% γραμμική συρρίκνωση φαίνεται στο αρχικό στάδιο. Για χαλαρές σφαίρες, αυτό αντιστοιχεί γενικά σε μία πυκνότητα κάτω του 70% της θεωρητικής. Η πυροσυσσωμάτωση ενδιάμεσου σταδίου υποδηλώνει ότι οι λαιμοί είναι μεγαλύτεροι από το ένα τρίτο του μεγέθους των σωματιδίων, αλλά μικρότεροι από το μισό του μεγέθους των σωματιδίων. Για ένα σύστημα που συμπυκνώνεται, αυτό αντιστοιχεί σε εύρος πυκνότητας από 70% έως 92% για σφαίρες. Κατά τη διάρκεια του ενδιάμεσου σταδίου οι πόροι έχουν σωληνοειδή χαρακτήρα και συνδέονται (ανοιχτοί) στην εξωτερική επιφάνεια. Το πυροσυσσωματωμένο σώμα δεν είναι ερμητικό, έτσι αέριο μπορεί να περάσει μέσα ή έξω κατά τη διάρκεια της πυροδόησης. Η τελική φάση πυροσυσσωμάτωσης αντιστοιχεί στην εξάλειψη του τελευταίου 8% πορώδους, όπου οι πόροι δεν είναι πλέον ανοιχτοί στην εξωτερική επιφάνεια. Οι απομονωμένοι πόροι, που σχετίζονται με τη τελική φάση πυροσυσσωμάτωσης, γεμίζουν με την ατμόσφαιρα της διεργασίας.



Εικόνα 2.3.α: Μοντέλο πυροσυσσωμάτωσης δύο σφαιρών.^[1]

Επιφανειακή ενέργεια^[1]

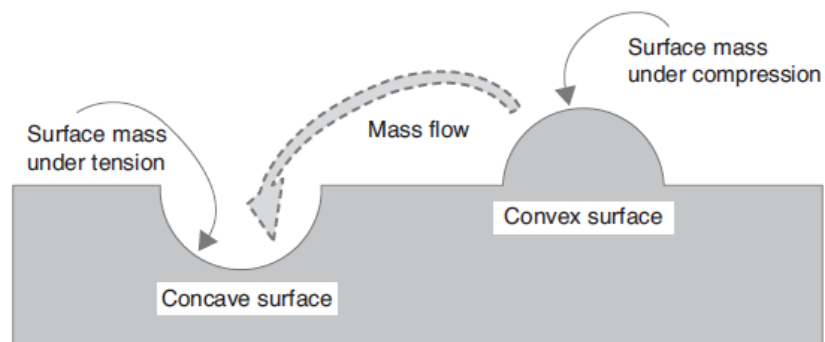
Η επιφανειακή ενέργεια είναι η θερμοδυναμική αιτία πυροσυσσωμάτωσης. Δημιουργείται ένα μοντέλο επιφάνειας ξεκινώντας με έναν ιδανικό κρύσταλλο, όπου κάθε ατομικό είδος καταλαμβάνει συγκεκριμένες, επαναλαμβανόμενες θέσεις. Μεταξύ των ατόμων είναι δεσμοί, που αντιπροσωπεύονται από γραμμές. Εάν χρησιμοποιήθηκαν ψαλίδια για την αποκοπή αυτών των ατομικών δεσμών, τότε η προκύπτουσα επιφάνεια θα αποτελεείτο από σπασμένους δεσμούς. Αυτοί οι δεσμοί παρέχουν την ατομική αλληλεπίδραση υπεύθυνη για την επιφανειακή ενέργεια. Η επιφανειακή ενέργεια σχετίζεται με την πυκνότητα των σπασμένων δεσμών (δεσμοί ανά μονάδα επιφάνειας), οπότε ποικίλλει ανάλογα με τον κρυσταλλικό προσανατολισμό. Επίσης, δεδομένου ότι η ισχυρότερη σύνδεση συνδέεται με μία υψηλότερη θερμοκρασία τήξης, η επιφανειακή ενέργεια είναι υψηλότερη για υλικά υψηλής θερμοκρασίας τήξης. Ένα ατομικό μοντέλο για το όριο των κόκκων θα ήταν παρόμοιο, όπου οι σπασμένοι ατομικοί δεσμοί από τα δύο κρυσταλλικά πλέγματα ταιριάζουν μόνο εν μέρει. Ορισμένοι αποπροσανατολισμοί οδηγούν σε περισσότερο διαταραγμένο δέσιμο και υψηλές ενέργειες στα όρια των κόκκων, ενώ άλλοι αποπροσανατολισμοί οδηγούν σε μικρότερη διάσπαση και χαμηλότερη ενέργεια ορίου κόκκων. Έτσι, ανάλογα με τον αποπροσανατολισμό μεταξύ των δύο κρυστάλλων, η ενέργεια ορίου κόκκων μπορεί να είναι υψηλή (πολύ διαταραγμένη σύνδεση) ή χαμηλή (καλή αντιστοίχιση δεσμών). Επίσης, ορισμένοι προσανατολισμοί κόκκων έχουν υψηλότερη ενέργεια από άλλους, οπότε οι κόκκοι σε επαφή περιστρέφονται ή αναδιατάσσονται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης για να μειωθεί η ενέργεια τους στα όρια κόκκων. Σε μια δομή πυροσυσσωμάτωσης που αποτελείται από στερεά σωματίδια και πόρους, είναι δυνατή μια ποικιλία διαμορφώσεων ορίου κόκκων μεταξύ των τυχαία συγκεντρωμένων σωματιδίων. Επιπλέον, μια σειρά επιφανειακών ενεργειών στερεού-ατμού προέρχεται από το εύρος των κρυσταλλικών επιφανειακών προσανατολισμών. Με ένα υγρό, ο κατάλογος των επιφανειακών ενεργειών αυξάνεται ώστε να περιλαμβάνει συνδυασμούς ορίων κόκκων, στερεού-ατμού, υγρού-ατμού και στερεού-υγρού. Όλα αυτά είναι κατανοητές ιδιότητες και δεν είναι μοναδικής τιμής. Αντί να ασχολούνται με αυτό το επίπεδο λεπτομέρειας, τα μοντέλα πυροσυσσωμάτωσης βασίζονται σε μέσες τιμές που αντικατοπτρίζουν τα εκατομμύρια διαφορετικών συνδυασμών. Για πολλά μηχανολογικά υλικά, η μέση επιφανειακή ενέργεια στερεού-ατμού κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2 J/m², ενώ οι ενέργειες στα όρια των κόκκων είναι ακόμη χαμηλότερες. Για ένα μονοφασικό στερεό, η πυροσυσσωμάτωση είναι αργή καθώς η απελευθέρωση ενέργειας κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι χαμηλή. Παρόμοια με άλλες χημικές αντιδράσεις, καθώς η επιφανειακή ενέργεια καταναλώνεται, τότε η κινητήρια δύναμη για συνεχιζόμενη πυροσυσσωμάτωση μειώνεται και η διεργασία συνεχώς επιβραδύνεται.

Πίεση πυροσυσσωμάτωσης^[1]

Η τριχοειδής πίεση που προκύπτει από την επιφανειακή ενέργεια δρα για να μετακινήσει τις επιφάνειες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Ο λαιμός μεταξύ των σωματιδίων που έρχονται σε επαφή συνδέεται με μια μεγάλη αλλαγή στην καμπυλότητα σε απόσταση. Μια κοίλη επιφάνεια δρα για να τραβηχτεί σε μια επίπεδη επιφάνεια. Στην επιφάνεια της σφαίρας μακριά από το λαιμό, η καμπυλότητα είναι κυρτή με αντίθετη καμπυλότητα. Η εξίσωση Laplace δίνει την πίεση σ που σχετίζεται με μια καμπύλη επιφάνεια ως,

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [2.1]$$

όπου γ είναι η ενέργεια που σχετίζεται με την καμπύλη επιφάνεια (για παράδειγμα, επιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού, στερεού-ατμού ή υγρού-ατμού) και τα R_1 και R_2 είναι οι ακτίνες καμπυλότητας της επιφάνειας. Για μια σφαίρα, και οι δύο ακτίνες είναι ίδιες και ίσες με την ακτίνα της σφαίρας έτσι η πίεση είναι ομοιόμορφη, αλλά κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης οι δύο ακτίνες ποικίλλουν ανάλογα με τη θέση στη μικροδομή και συχνά είναι αντίθετες στο σημείο. Αυτό είναι εμφανές με την επιφάνεια της σέλας που φαίνεται στο λαιμό πυροσυσσωμάτωσης. Η μικροδομή πυροσυσσωμάτωσης αποτελείται από ένα μίγμα κυρτών και κοίλων επιφανειών, και η μετάβαση από τάση σε συμπίεση συμβαίνει σε αποστάσεις μικρότερες από το μέγεθος των σωματιδίων. Η φυσική τάση είναι να αφαιρεθούν οι κλίσεις κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Επειδή η πίεση στην περιοχή του λαιμού είναι διαφορετική από τη γειτονική περιοχή, η κλίση καμπυλότητας δίνει θερμοδυναμική κλίση που οδηγεί τη ροή μάζας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Η ατομική κίνηση πραγματοποιείται για την αφαίρεση της κλίσης. Όταν θερμαίνεται εκεί όπου συμβαίνει ατομική κίνηση, τα άτομα ρέουν φυσικά από την κυρτή προς κοίλες επιφάνειες. Η κίνηση του ατόμου είναι ταχύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μικρά σωματίδια έχουν μεγάλες κλίσεις. Κατά συνέπεια, τα σωματίδια πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα όταν είναι μικρά και θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως σκιαγραφείται στην Εικόνα 2.3.β, μια κοίλη στερεή επιφάνεια τείνει να γεμίζει και μια κυρτή επιφάνεια τείνει να ισιώνει. Σε ένα συμπαγές σκόνης που αποτελείται από ένα μίγμα πόρων και σωματιδίων, η πυροσυσσωμάτωση δρα για να αφαιρέσει τις κλίσεις καμπυλότητας, δηλαδή για να εξομαλύνει τους πόρους. Τα κυρτά σωματίδια αντιπροσωπεύουν πηγές μάζας και οι πόροι



Εικόνα 2.3.β: Η δράση της πυροσυσσωμάτωσης είναι να απομακρύνει κοίλες και κυρτές επιφάνειες και να προχωρήσει προς επίπεδες επιφάνειες.^[1]

αντιπροσωπεύουν νεροχύτες που γεμίζουν χρησιμοποιώντας μάζα από τις κυρτές περιοχές. Από τη στιγμιαία γεωμετρία πόρων-κόκκων είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση αυτών των παραμέτρων και η εκτίμηση της τάσης πυροσυσσωμάτωσης και η διασπορά της με την πάροδο του χρόνου. Όπως με πολλές αντιδράσεις, η πυροσυσσωμάτωση πηγαίνει πιο αργά καθώς εξελίσσεται, απλώς και μόνο επειδή η δράση της πυροσυσσωμάτωσης είναι να αφαιρέσει τις κλίσεις. Στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, η επιφάνεια της σέλας που σχηματίζεται μεταξύ των σωματιδίων έχει έντονη καμπυλότητα στη ρίζα. Υποθέτοντας ιστροπική επιφανειακή ενέργεια και σφαιρικά σωματίδια, τότε για ένα μικρό μέγεθος λαιμού μια αντικατάσταση στην Εξίσωση 2.1 δίνει την πίεση πυροσυσσωμάτωσης σ ως εξής:

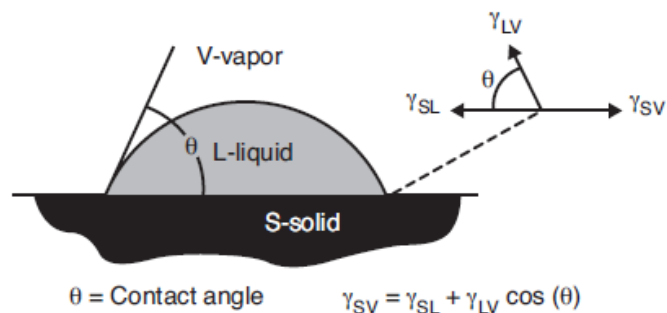
$$\sigma = \gamma_{SV} \left[-\frac{2}{X} + \frac{4(D-X)}{X^2} \right] \quad [2.2]$$

όπου X είναι η διάμετρος του λαιμού, D είναι η διάμετρος σωματιδίων (σφαίρα) και γ_{SV} είναι η επιφανειακή ενέργεια στερεού-ατμού. Αυτή η σχέση ισχύει όταν $X/D < 0.3$ στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Αυτή η πίεση προκαλεί το δέσιμο των σωματιδίων ως ένα φυσικό μέρος της πυροσυσσωμάτωσης. Αν και η επιφανειακή ενέργεια καταναλώνεται καθώς ο λαιμός μεγαλώνει, δεν διατίθεται όλη η επιφανειακή ενέργεια για πυροσυσσωμάτωση. Για ένα κρυσταλλικό στερεό, σχεδόν κάθε επαφή σωματιδίων σχηματίζει ένα όριο κόκκων. Τα όρια των κόκκων είναι ελαττωματικές περιοχές με υψηλή ατομική κινητικότητα. Για τις περισσότερες ανόργανες σκόνες, η διάχυση κατά μήκος του ορίου των κόκκων αποδεικνύεται ότι είναι ένας κυρίαρχος μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης. Καθώς ο λαιμός μεγαλώνει για να αφαιρέσει την επιφανειακή ενέργεια, το όριο των κόκκων μεγαλώνει και προσθέτει διεπιφανειακή ενέργεια, έτσι η πυροσυσσωμάτωση συνεχίζεται μόνο εφόσον ο ρυθμός εξουδετέρωσης της επιφανειακής ενέργειας υπερβαίνει τον ρυθμό εξόντωσης των ορίων των κόκκων. Η θερμότητα διεγείρει την ατομική κίνηση που επιτρέπει στην πυροσυσσωμάτωση να προχωρήσει.

Οι περισσότερες διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης ενεργοποιούνται θερμικά, πράγμα που σημαίνει ότι η ενέργεια εισόδου είναι απαραίτητη για τη ροή της μάζας. Για παράδειγμα, η πυροσυσσωμάτωση με διάχυση εξαρτάται από την ενέργεια για τη δημιουργία μιας κενής θέσης και την ενέργεια για τη μετακίνηση ενός ατόμου σε αυτήν την κενή θέση. Ο πληθυσμός των κενών ατομικών τοποθεσιών και ο αριθμός των ατόμων με επαρκή ενέργεια για να μετακινηθούν σε αυτούς τους ισότοπους ποικίλλουν ανάλογα με τη σχέση θερμοκρασίας του Arrhenius. Η σχέση Arrhenius καθορίζει την πιθανότητα ότι ένα άτομο έχει αρκετή ενέργεια για να κινηθεί, όπως καθορίζεται από την ενέργεια ενεργοποίησης Q . Για παράδειγμα, ο συντελεστής διάχυσης όγκου D_V καθορίζεται από την ατομική συχνότητα δόνησης D_0 , την απόλυτη θερμοκρασία T , την παγκόσμια σταθερά αερίου R και την ενέργεια ενεργοποίησης Q , η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για την πρόκληση ατομικής διάχυσης μέσω ανταλλαγής κενών θέσεων,

$$D_V = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [2.3]$$

Η πυροσυσσωμάτωση είναι ταχύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω του αυξημένου αριθμού ενεργών ατόμων και των διαθέσιμων τοποθεσιών. Έτσι, η θερμοκρασία είναι μια κυρίαρχη παράμετρος στον καθορισμό ενός κύκλου πυροσυσσωμάτωσης. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες περιλαμβάνουν το μέγεθος των σωματιδίων, την εφαρμοζόμενη πίεση, το σχηματισμό υγρής φάσης, τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης, τον ρυθμό θέρμανσης και την ατμόσφαιρα διεργασίας. Μια άλλη σημαντική πηγή πίεσης πυροσυσσωμάτωσης προέρχεται από τα υγρά διαβροχής. Περίπου το 80% όλων των πυροσυσσωματώσεων συμβαίνει με μια υγρή ή υαλώδη φάση. Το υγρό αναγκάζει τη σκόνη να συσσωματωθεί, καθώς σημαντική τριχοειδής τάση δημιουργείται από ένα υγρό διαβροχής. Η διαβροχή αναφέρεται σε ένα υγρό που απλώνεται σε μια επιφάνεια. Στηριζόμαστε κυρίως στη γωνία επαφής για τη μέτρηση της διαβροχής.

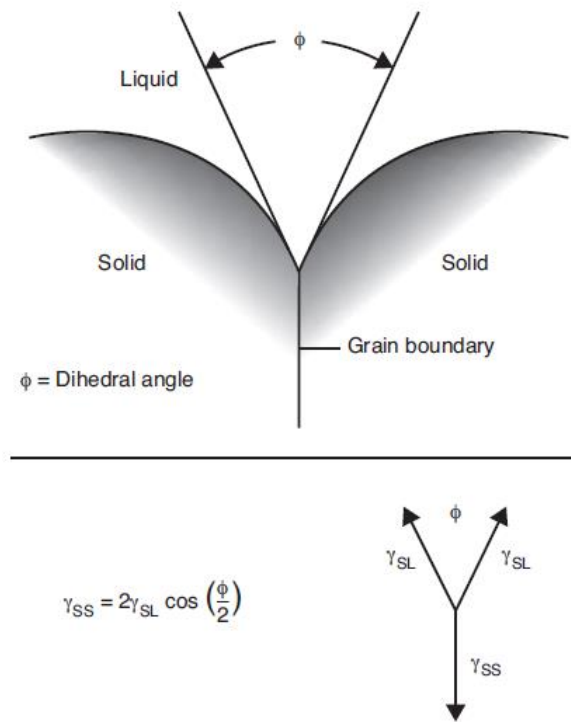


Εικόνα 2.3.γ. Ορισμός γωνίας επαφής ή διαβροχής βασισμένος σε μία σταγόνα που επικάθεται επίπεδα μία επιφάνεια ώστε οι κάθετες δυνάμεις να ισορροπούν.^[1]

Επίσης γνωστή ως γωνία διαβροχής, η γωνία επαφής σχηματίζεται στη διασταύρωση φάσεων υγρού, στερεού και ατμού. Όταν αγνοείται η βαρύτητα, η γωνία επαφής θ ορίζεται από την οριζόντια ισορροπία των επιφανειακών ενεργειών, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.3.γ. Η γενική συναίνεση είναι η μέτρηση της γωνίας επαφής σε μια επιφάνεια κάθετη προς τον φορέα βαρύτητας. Στη συνέχεια, αγνοώντας τη βαρύτητα η οριζόντια λύση είναι γνωστή ως εξίσωση του Young,

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad [2.4]$$

όπου το γ_{SV} είναι η επιφανειακή ενέργεια στερεού-ατμού, το γ_{SL} είναι η ενέργεια στερεού-υγρού και το γ_{LV} είναι η επιφανειακή ενέργεια υγρού-ατμού. Τα υγρά διαβροχής συνδέονται με γωνίες επαφής κοντά στο μηδέν και τα υγρά μη διαβροχής συνδέονται με γωνίες επαφής άνω των 90° . Κατά τη διάρκεια της εξάπλωσης ή της απόσυρσης ενός υγρού σε μια στερεή επιφάνεια, η επαφή δεν είναι σε ισορροπία. Επιπλέον, υπάρχουν διάφορες διορθώσεις για την επίδραση της τραχύτητας της επιφάνειας, καθώς οι στερεές επιφάνειες με λεπτή υφή θα προκαλέσουν διαβροχή παρόλο που η γωνία επαφής προβλέπει μη διαβροχή. Τέλος, η διεδρική γωνία περιγράφει τη δομή ορίου κόκκων. Η γωνία που σχηματίζεται από ένα όριο κόκκων όπου τέμνεται με ένα άλλο στερεό, πόρο ή υγρό κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης περιγράφεται από μια θερμοδυναμική ισορροπία που ονομάζεται διεδρική γωνία.



Εικόνα 2.3.δ: Η διεδρική γωνία ορίζεται με βάση μία ενέργεια ορίου στερεού-στερεού κόκκου που τέμνει μια φάση υγρού ή ατμού.^[1]

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3.δ, καθορίζεται από ένα ισοζύγιο κάθετης επιφανειακής ενέργειας. Για την περίπτωση ενός ορίου κόκκων σε επαφή με ένα υγρό κατά την πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης, η διανυσματική ισορροπία δίνει,

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad [2.5]$$

όπου το γ_{SS} είναι η στερεού-στερεού διεπιφανειακή ενέργεια (ενέργεια ορίου κόκκων) και το γ_{SL} είναι η στερεού-υγρού διεπιφανειακή ενέργεια. Εναλλακτικά,

$$\phi = 2\arccos\left(\frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}}\right) \quad [2.6]$$

Στην περίπτωση ενός ορίου κόκκων σε επαφή με την ελεύθερη επιφάνεια, σχηματίζεται μια θερμική αυλάκωση και η διεδρική γωνία καθορίζεται από την επιφανειακή ενέργεια στερεού-ατμού γ_{sv} . Σε υλικά που διατηρούνται σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα, η διεδρική γωνία είναι εμφανής σε όλες τις επιφάνειες και τα εκτεθειμένα όρια κόκκων. Η αυλάκωση των ορίων των κόκκων σε μια ελεύθερη επιφάνεια είναι μια αντανάκλαση της διεδρικής γωνίας. Δεδομένου ότι ο διαχωρισμός αλλάζει τα όρια των κόκκων και τις επιφανειακές ενέργειες, η διεδρική γωνία εμφανίζει μια χρονική εξάρτηση που σχετίζεται με τη διάχυση των ειδών προς ή από τα όρια των κόκκων και τις ελεύθερες επιφάνειες.

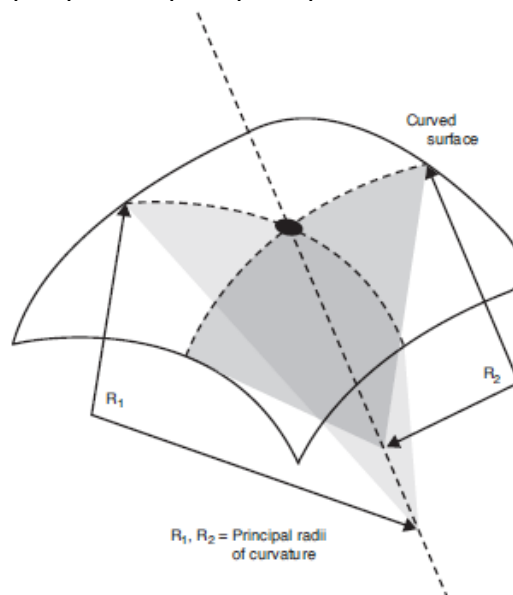
Ατομικές αλλαγές στην πυροσυσσωμάτωση^[1]

Η επιφανειακή τάση που σχετίζεται με μια καμπύλη επιφάνεια δίνει μια συγκέντρωση κενής θέσης σε μη ισορροπία. Μια επίπεδη επιφάνεια χωρίς τάση βρίσκεται σε ισορροπία. Στην πυροσυσσωμάτωση, η καμπυλότητα μικροδομών οδηγεί τη ροή μάζας λαμβάνοντας τόσο την κοίλη όσο και την κυρτή επιφάνεια προς μια επίπεδη κατάσταση. Η μάζα από την κυρτή επιφάνεια κινείται για να γεμίσει την κοιλότητα. Η συγκέντρωση κενών C κάτω από μια καμπύλη επιφάνεια εξαρτάται από την τοπική καμπυλότητα,

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\gamma \Omega}{kT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad [2.7]$$

όπου C_0 είναι η συγκέντρωση ισορροπίας κενών θέσεων που σχετίζεται με μια επίπεδη επιφάνεια στην ίδια θερμοκρασία, γ είναι η επιφανειακή ενέργεια (είτε στερεού-υγρού είτε στερεού-ατμού), Ω είναι ο ατομικός όγκος, k είναι η σταθερά του Boltzmann και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Η συγκέντρωση ισορροπίας αυξάνεται κατά τη θέρμανση.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.ε, δύο κάθετα τόξα περνούν σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας. Αυτά τα τόξα έχουν ακτίνες καμπυλότητας που ορίζονται ως R_1 και R_2 . Όσο πιο έντονα καμπύλη η επιφάνεια, τόσο μικρότερα είναι τα R_1 και R_2 και η απόκλιση από την ισορροπία. Για κοίλη επιφάνεια, η συγκέντρωση κενών θέσεων είναι υψηλότερη από την ισορροπία και για μια κυρτή επιφάνεια είναι χαμηλότερη. Έτσι, η ατομική ροή είναι από περιοχές έλλειψης κενών – κυρτή, προς περιοχές περίσσειας κενών - κοίλη. Όταν μια ακτίνα καμπυλότητας βρίσκεται μέσα στο στερεό, θεωρείται αρνητική ενώ μια ακτίνα που βρίσκεται έξω από το στερεό είναι θετική. Μία κοίλη επιφάνεια είναι μια πηγή κενών που λειτουργεί με μία αντίθετη ροή ατόμων για να γεμίσει την κοιλότητα. Η ατομική κίνηση (διάχυση όγκου) εξαρτάται από την ατομική ανταλλαγή με γειτονικές κενές θέσεις. Για να προκύψει διάχυση, ένα άτομο πρέπει να έχει επαρκή ενέργεια Q_B για να σπάσει τους υπάρχοντες δεσμούς με γειτονικά άτομα και στη συνέχεια, πρόσθετη ενέργεια για να ανταλλάξει τη θέση του με μια γειτονική κενή θέση.



Εικόνα 2.3.ε: Ο ορισμός της καμπυλότητας της επιφάνειας ως προς τις ακτίνες των δύο κάθετων τόξων που διέρχονται από ένα σημείο σε μια καμπύλη επιφάνεια.^[1]

Η πιθανότητα κενής γειτονικής ατομικής θέσης εξαρτάται από την ενέργεια σχηματισμού κενών Q_N . Με άλλα λόγια, η διάχυση του όγκου απαιτεί τόσο το σχηματισμό κενής θέσης όσο και την παροχή επαρκούς ενέργειας για να απελευθερωθεί ένα άτομο έτσι ώστε να μπορεί να μεταβεί στην κενή θέση. Ως προσέγγιση του ρυθμού ατομικής διάχυσης, η εξίσωση Arrhenius δίνει τον σχετικό αριθμό ενεργών ατόμων N_A σε σύγκριση με τον συνολικό αριθμό ατόμων N_0 ως εξής:

$$N_A = N_0 \exp\left(-\frac{Q_B+Q_N}{RT}\right) \quad [2.8]$$

όπου R είναι η σταθερά αερίου και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Συνήθως, ο ρυθμός ατομικής διάχυσης ορίζεται ως η διαχυτότητα, η οποία εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους συμπεριλαμβανομένης της συχνότητας ατομικής δόνησης, της κρυσταλλικής τάξης, της παραμέτρου πλέγματος και παρόμοιων παραγόντων. Η προκύπτουσα μορφή για τον συντελεστή διάχυσης είναι μια εξίσωση Arrhenius που δόθηκε νωρίτερα ως Εξίσωση 2.3. Η ενέργεια ενεργοποίησης Q είναι το άθροισμα Q_N+Q_B . Διαδοχικά, για μια δεδομένη κρυσταλλική δομή και οι δύο ενέργειες ενεργοποίησης μπορούν να εξορθολογιστούν στον αριθμό των ατομικών δεσμών που πρέπει να σπάσουν για να σχηματίσουν μια κενή θέση και τον αριθμό των ατομικών δεσμών που πρέπει να σπάσουν για να μετακινήσουν ένα άτομο. Πολλά εγχειρίδια συλλέγουν δεδομένα διάχυσης δεδομένων ως D_0 και Q , γεγονός που επιτρέπει τον υπολογισμό του D σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Παρόμοια με τη δημιουργία και τον αφανισμό κενών θέσεων σε ελεύθερες επιφάνειες, τα όρια των κόκκων είναι σημαντικά για την πυροσυσσωμάτωση. Η διάχυση στα όρια των κόκκων υφίσταται ταχεία αύξηση με μέτρια αύξηση της θερμοκρασίας. Περαιτέρω, οι ακαθαρσίες διαχωρίζονται κατά προτίμηση στα όρια κόκκων, έτσι συχνά η γρήγορη διάχυση που παρατηρείται κατά μήκος των ορίων κόκκων είναι μία αντανάκλαση των διαχωρισμένων προσμείξεων. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες οι ακαθαρσίες είναι πιο διαλυτές στα υλικά που πυροσυσσωμάτωσης, οπότε υπάρχει μικρότερη επίδραση. Αλλά σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ο διαχωρισμός είναι πιο σοβαρός και οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στους ρυθμούς πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό ισχύει σε συστήματα όπως το βολφράμιο ντοπαρισμένο με νικέλιο, όπου χαμηλές συγκεντρώσεις νικελίου εμπλουτισμένες στο βολφράμιο μειώνουν σημαντικά τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Διαβαθμίσεις μικροδομής^[1]

Υπάρχει μια φυσική συγγένεια μεταξύ των πόρων και των ορίων των κόκκων. Λόγω της επιφανειακής ενέργειας στερεού-ατμού, ένας πόρος συμβάλλει στην επιφανειακή ενέργεια. Ταυτόχρονα, ένα όριο κόκκων έχει ενέργεια ορίου κόκκων. Εάν ο πόρος κάθετα στο όριο των κόκκων, τότε η ενέργεια διαμόρφωσης είναι χαμηλότερη, ο συνδυασμός πόρου - ορίου στηρίζεται αποτελεσματικά. Έτσι, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να προσκολληθεί ένας πόρος σε ένα όριο κόκκων, ακόμη και κατά την ανάπτυξη των κόκκων. Ωστόσο, η πυροσυσσωμάτωση λειτουργεί για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας και αυτό συνήθως σημαίνει μείωση της ενέργειας ορίου κόκκων μέσω αύξησης του μεγέθους των κόκκων. Έτσι, υπάρχει μια δυναμική όπου οι πόροι είναι προσκολλημένοι στα όρια των κόκκων, ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι κόκκοι για τη μείωση της οριακής περιοχής των κόκκων. Οι κινητοί πόροι παραμένουν με τα κινούμενα όρια των κόκκων και η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται σε πλήρη πυκνότητα. Από την άλλη πλευρά, εάν οι πόροι και τα όρια των κόκκων διαχωρίζονται, τότε προκύπτει ένα πορώδες πυροσυσσωματωμένο σώμα. Είναι ουσιαστικά

αδύνατο να συρρικνωθεί ένας πόρος που αφαιρείται από το όριο των κόκκων. Σε υψηλές πυκνότητες πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι συνδέονται κυρίως με τους μεγαλύτερους κόκκους. Στο τελικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης η σχέση μεταξύ μεγέθους κόκκου G , διαμέτρου πόρων d_p και κλασματικού πορώδους ε δίνεται ως:

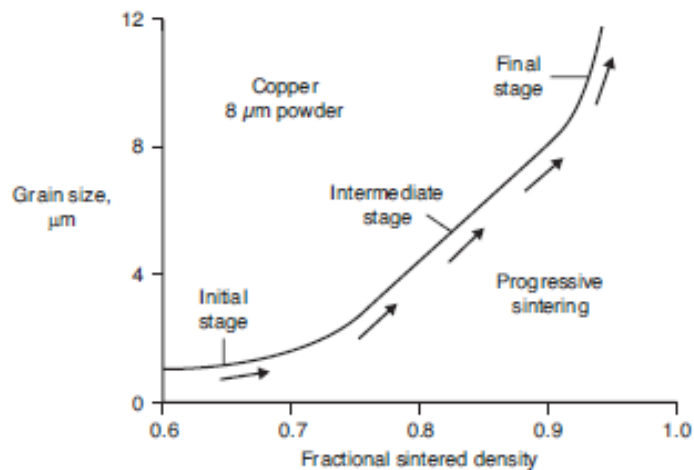
$$\frac{G}{d_p} = \frac{K}{R\varepsilon} \quad [2.9]$$

όπου το R εκφράζει την αναλογία των προσκολλημένων πόρων προς τους τυχαία τοποθετημένους πόρους και K είναι μια γεωμετρική σταθερά. Οι τιμές του R κυμαίνονται από 1.7 έως 5.7 για διάφορα υλικά πυροσυσσωμάτωσης. Ο βαθμός επαφής ορίου – πόρου παραμένει ουσιαστικά σταθερός κατά το μεγαλύτερο μέρος του κύκλου πυροσυσσωμάτωσης. Κατά συνέπεια, το μέγεθος των κόκκων ακολουθεί το πορώδες κατά την πυροσυσσωμάτωση. Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται, το πορώδες μειώνεται και το μέγεθος των πόρων αρχικά μειώνεται, αλλά αργά στην πυροσυσσωμάτωση μπορεί να αυξηθεί. Στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι καρφώνονται στα όρια των κόκκων για να επιβραδύνουν την ανάπτυξη των κόκκων. Εάν ένα όριο κόκκων ήταν να κινηθεί τότε πρέπει να σύρει τον πόρο και αυτό είναι ένα αργό γεγονός. Στο ενδιάμεσο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι είναι μικρότεροι αλλά βρίσκονται στις άκρες του κόκκων. Η επιφάνεια του πόρου μειώνεται ενώ το μέγεθος του κόκκου διευρύνεται, κάνοντας ουσιαστικά τη διάμετρο του πόρου μικρότερη και το μήκος του πόρου μεγαλύτερο. Κατά συνέπεια, παρατηρείται μια θεμελιώδης σχέση όπου το μέγεθος του κόκκου και το εμβαδόν επιφάνειας στερεού-ατμού ανά μονάδα όγκου S_V ακολουθεί το τετράγωνο του πορώδους ε και το μέγεθος κόκκου G ακολουθεί το αντίστροφο του εμβαδού της εναπομείνουσας επιφάνειας:

$$G \approx \frac{1}{S_V} \approx \frac{1}{\varepsilon^2} \quad [2.10]$$

Φυσικά αυτό προβλέπει ένα άπειρο μέγεθος κόκκων σε πλήρη πυκνότητα. Η τελική κατάσταση στην πυροσυσσωμάτωση είναι ένας μοναδικός κρύσταλλος ή ένας κόκκος, οπότε αυτό δεν είναι υπερβολικά λανθασμένο. Καθώς το πορώδες μειώνει το εμβαδόν της επιφάνειας του πόρου που καθυστερεί τη μείωση ανάπτυξης των κόκκων, έτσι η ανάπτυξη των κόκκων προκύπτει με μειωμένη παρεμπόδιση. Έτσι, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται ταχέως καθώς προσεγγίζεται η πλήρης πυκνότητα.

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3.στ, η μειούμενη επιφανειακή ενέργεια που σχετίζεται με τους πόρους μειώνει την αγκύρωση στα όρια κόκκων, οπότε υπάρχει μικρή αντίσταση σε μια ταχεία αύξηση του μεγέθους των κόκκων καθώς προσεγγίζεται η πλήρης πυκνότητα. Τυπικά η υποτιθέμενη γεωμετρία κόκκων κατά το τελευταίο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης είναι τετραδεκάεδρο, ένα πολύεδρο 14 πλευρών που αποτελείται από τετράγωνα κι εξάγωνα. Η Εικόνα 2.3.ζ δείχνει ένα σκίτσο αυτού του σχήματος κόκκων. Στο ενδιάμεσο στάδιο πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι υπάρχουν ως σωλήνες στις άκρες των κόκκων και στο τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι είναι σφαίρες τοποθετημένες στις γωνίες του κόκκων. Κατά τη διάρκεια του ενδιάμεσου σταδίου πυροσυσσωμάτωσης οι πόροι σχηματίζουν ένα σωληνοειδές δίκτυο που συνδέεται με τα όρια των κόκκων.

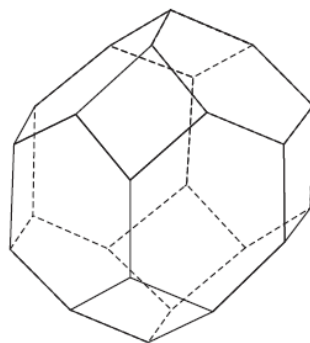


Εικόνα 2.3.στ: Το μέγεθος των κόκκων απεικονίζεται ως συνάρτηση του πορώδους κατά τη διάρκεια πυροσυσσωμάτωσης σκόνης χαλκού 8 μm για να δείξει πόσο γρήγορα εμφανίζεται η ανάπτυξη κόκκων καθώς οι πόροι αφαιρούνται με μία μείωση της επίδρασης καρφώματος στα όρια του κόκκου που επιβραδύνει την ανάπτυξη κόκκων σε υψηλότερα πορώδη.^[1]

Καθώς συμβαίνει η συμπύκνωση οι πόροι συρρικνώνονται ενώ ταυτόχρονη ανάπτυξη κόκκων εκτείνει τους πόρους. Καθώς αυτό συνεχίζεται, τελικά οι επιμήκεις και λεπυσομένοι πόροι αποτραβούνται σε κλειστούς σφαιρικούς πόρους, μια διαδικασία που ονομάζεται κλείσιμο πόρων. Με βάση τη μείωση της ενέργειας, ένας υπολογισμός της αστάθειας ενός κυλινδρικού πόρου μήκους l και διαμέτρου d_p δίνει την κρίσιμη συνθήκη για το κλείσιμο σε ξεχωριστούς πόρους ως εξής:

$$l \geq d_p \pi \quad [2.11]$$

Για έναν κυλινδρικό πόρο που καταλαμβάνει τις άκρες των τετραδεκαεδρικών κόκκων, αυτή η αστάθεια εμφανίζεται σε πορώδες περίπου 8%. Στην πραγματικότητα, λόγω των κατανομών σε αρχικά μεγέθη σωματιδίων, η αστάθεια που προκαλεί το κλείσιμο πόρων προκύπτει σε ένα ευρύ φάσμα πυκνότητας από 85 έως 95% και η τελική φάση πυροσυσσωμάτωσης συμβαίνει με ταχεία ανάπτυξη κόκκων και αργή συμπύκνωση από εκείνο το σημείο.

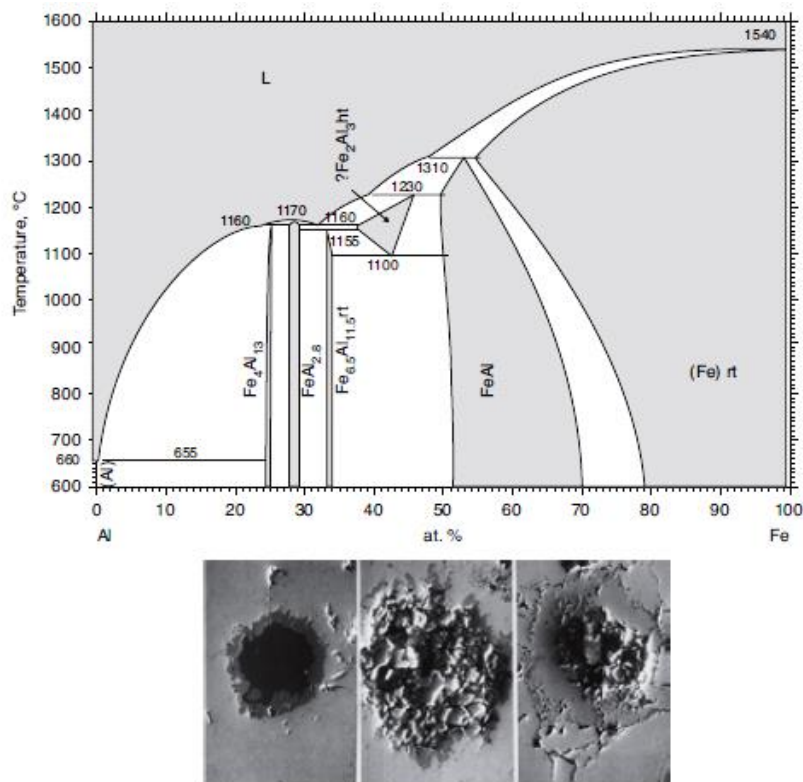


Εικόνα 2.3.ζ: Το τετραδεκάεδρο είναι ένα πολύγωνο 14 πλευρών με 36 άκρα και 24 γωνίες που στοιβάζεται σε πλήρη πυκνότητα. Αποτελείται από έξι τετράγωνα και οκτώ εξαγωνα, και οι πόροι καταλαμβάνουν τις άκρες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης ενδιάμεσου σταδίου ή τις γωνίες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης τελικού σταδίου.^[1]

Χημικές βαθμίδες και βαθμίδες πίεσης^[1]

Η πυροσυσσωμάτωση είναι μια διεργασία όπου καταναλώνεται ενέργεια και το υλικό είναι χαλαρό. Εάν η σκόνη έχει αλεσθεί και έχει αποθηκεύσει ενέργεια παραμόρφωσης, τότε η απελευθέρωση αυτής της παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης αυξάνει τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης. Πράγματι, οι θερμικές καταπονήσεις από την ταχεία θέρμανση θα βελτιώσουν τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης, αλλά συχνά καταστρέφουν το συστατικό. Οι μετασχηματισμοί φάσης είναι ένας άλλος τρόπος συμπερίληψης των καταπονήσεων για αλλαγή του ρυθμού πυροσυσσωμάτωσης. Η προσθήκη ενέργειας στο υλικό αυξάνει τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης, έτσι η ακτινοβολία και τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία έχουν ευεργετικά αποτελέσματα. Οι χημικές βαθμίδες είναι σημαντικές για τη μίξη της σκόνης πυροσυσσωμάτωσης. Για παράδειγμα, οι μικτές σκόνες συμπιέζονται και θερμαίνονται για να σχηματίσουν ένα κράμα όπως ο ορείχαλκος ή ο ανοξείδωτος χάλυβας. Πιο συνηθισμένος είναι ο σχηματισμός χάλυβα με χρήση μικτού σιδήρου και σκόνης γραφίτη. Κατά τη διάρκεια του κύκλου πυροσυσσωμάτωσης ο άνθρακας μετατρέπεται σε διάλυμα.

Η πυροσυσσωμάτωση μικτής σκόνης προδιατίθεται από τη θερμοδυναμική του διαγράμματος φάσης. Εάν παράγεται διαμεταλλικό, συνήθως περιλαμβάνει εξώθερμη αντίδραση, όπως NiTi, MoSi₂ ή Ni₃Al. Ορισμένες αντιδράσεις είναι τόσο δυνατές που το σύστημα αυτοθερμαίνεται μόλις ξεκινήσει. Τα διαγράμματα φάσης είναι απεικονίσεις ισορροπίας των φάσεων που σχηματίζονται έναντι της θερμοκρασίας και της σύστασης, αλλά οι μικτές σκόνες δεν είναι απαραίτητα σε ισορροπία κατά τη θέρμανση.



Εικόνα 2.3.η: Η εξέλιξη των πόρων στην πυροσυσσωμάτωση μικτού σιδήρου και αλουμινίου, δείχνοντας την αντίδραση γύρω από το σωματίδιο αλουμινίου για να σχηματίσει μια ενδιάμεση ένωση. Το διάγραμμα φάσης δείχνει ότι οι διαμεταλλικές φάσεις είναι πολύ σταθερές, επομένως η χημική αντίδραση κυριαρχεί στην πυροσυσσωμάτωση.^[1]

Η τάση αντίδρασης, διογκώνεται, συμπυκνώνεται ή αλλιώς αλλάζει ίχνη στο διάγραμμα φάσης. Για παράδειγμα, το σύστημα σιδήρου-αλουμινίου δείχνει τη διαλυτότητα του αλουμινίου σε σίδηρο, αλλά όχι την αντίστροφη διαλυτότητα. Έτσι, κατά τη θέρμανση το αλουμίνιο λιώνει και διαχέεται στο σίδηρο, αφήνοντας έναν πόρο πίσω στα προηγούμενα μεγέθη σωματιδίων αλουμινίου.

Η Εικόνα 2.3.η είναι το διάγραμμα φάσης Fe-Al και οι προκύπτουσες μικροδομές κάτω από το διάγραμμα φάσης δείχνουν εικόνες που λαμβάνονται κατά τη θέρμανση καθώς ο πυρήνας του σωματιδίου αλουμινίου πρώτα λιώνει και μετά διαχέεται έξω για να δημιουργήσει έναν πόρο, δίνοντας συμπαγή διόγκωση. Άλλα χαρακτηριστικά μεγάλης σημασίας για την πυροσυσσωμάτωση μπορούν να εντοπιστούν από τα διαγράμματα φάσης. Αυτά περιλαμβάνουν διαλυτότητα, διάλυση και σχηματισμό υγρής φάσης. Ένα από τα πιο δύσκολα έργα της πυροσυσσωμάτωσης είναι η διαχείριση αντιδραστικών συστημάτων, ειδικά όταν σχηματίζεται μια μεταβατική φάση. Χαλκός-κασσίτερος είναι το πιο γνωστό από αυτά, όπου κατά τη θέρμανση ο κασσίτερος λιώνει, σχηματίζει διαμεταλλικές ενώσεις και οι ενώσεις στη συνέχεια λιώνουν ή διαλύονται. Παρόλο που είναι περίπλοκο, αυτό το σύστημα είναι θεμελιώδες για έδρανα πυροσυσσωματωμένου ορείχαλκου χωρίς λάδι και ο έλεγχος των φαινομένων είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή λειτουργία.

Θερμοδυναμική, στάδια και μηχανισμοί ροής μάζας^[1]

Οι μηχανισμοί μεταφοράς λένε πώς ρέει η μάζα για να μειώσει την ενέργεια του συστήματος κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Υπάρχουν δύο κατηγορίες μηχανισμών πυροσυσσωμάτωσης: επιφανειακή μεταφορά και χύδη μεταφορά. Καθένας αποτελείται από πολλά ατομικά γεγονότα που συμβάλλουν στη σύνδεση. Οι πόροι είναι μεγάλες συσσωρεύσεις κενών θέσεων, οπότε οι μηχανισμοί πυροσυσσωμάτωσης περιγράφουν την κίνηση κενών και αφανισμό κατά τη θέρμανση. Τα κενά και τα άτομα κινούνται κατά μήκος των επιφανειών των σωματιδίων (επιφανειακή διάχυση), διαμέσου πόρων (εξάτμιση-συμπύκνωση), κατά μήκος των ορίων κόκκων (διάχυση ορίου κόκκων) και μέσω του πλέγματος (ιξώδης ροή ή διάχυση όγκου). Επίσης, οι κενές θέσεις ζευγαρώνουν με παρεκτοπίσεις μέσω πλαστικής ροής και αναρρίχησης παρεκτόπισης. Οι διεργασίες επιφανειακής μεταφοράς δίνουν ανάπτυξη λαιμού χωρίς αλλαγή στην απόσταση των σωματιδίων (χωρίς συρρίκνωση ή συμπύκνωση) αφού η ροή μάζας ξεκινά και τερματίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τα άτομα αναδιατάσσονται, αλλά δεν πραγματοποιείται εξάλειψη κενών θέσεων. Η επιφανειακή διάχυση και η εξάτμιση-συμπύκνωση συνεισφέρουν στην ελεγχόμενη από την επιφανειακή μεταφορά πυροσυσσωμάτωση. Η επιφανειακή διάχυση κυριαρχεί στην πυροσυσσωμάτωση χαμηλής θερμοκρασίας πολλών μετάλλων και κεραμικών, ενώ η εξάτμιση-συμπύκνωση είναι ενεργή όταν η πίεση ατμών είναι υψηλή. Οι διαδικασίες μαζικής μεταφοράς προάγουν την ανάπτυξη λαιμού και τη συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Για να προκύψει συμπύκνωση, η μάζα πρέπει να προέρχεται από το εσωτερικό των σωματιδίων με εναπόθεση στο λαιμό. Ο αφανισμός των κενών θέσεων πραγματοποιείται στο όριο των κόκκων με περιστροφή και αναδιάταξη σωματιδίων. Οι μηχανισμοί μαζικής μεταφοράς περιλαμβάνουν διάχυση όγκου, διάχυση ορίου κόκκων, αναρρίχηση παρεκτόπισης, πλαστική ροή και ιξώδη ροή. Η πλαστική ροή είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της περιόδου θέρμανσης, ειδικά για συμπιεσμένες σκόνες όπου η αρχική πυκνότητα παρεκτόπισης είναι υψηλή. Χωρίς ταχεία θέρμανση, οι παραμορφώσεις επιφανειακής τάσης είναι γενικά ανεπαρκείς για τη δημιουργία νέων παρεκτοπίσεων και οι παρεκτοπίσεις εξαφανίζονται μόλις τέμνουν ένα όριο κόκκων ή μια ελεύθερη επιφάνεια.

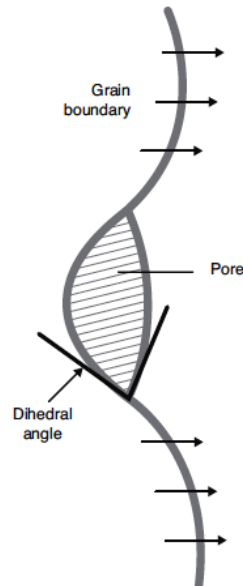
Έτσι, ο ρόλος της πλαστικής ροής μειώνεται καθώς οι παρεκτοπίσεις υφίστανται ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, άμορφα υλικά, όπως γυαλιά και πολυμερή, πυροσυσσωματώνονται με ιξώδη ροή, όπου τα σωματίδια συνενώνονται με ρυθμό που εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και το ιξώδες του υλικού. Μια μορφή ιξώδους ροής είναι επίσης δυνατή για μέταλλα με υγρές φάσεις στα όρια των κόκκων. Η διάχυση στα όρια κόκκων είναι αρκετά σημαντική για τη συμπύκνωση των περισσότερων κρυσταλλικών υλικών και φαίνεται να κυριαρχεί στη συμπύκνωση πολλών συνηθισμένων συστημάτων. Η διάχυση του όγκου είναι πιο ενεργή σε συνεργασία με την αναρρίχηση παρεκτόπισης. Σε σχέση με τη θερμοκρασία τήξης, οι διαδικασίες μεταφοράς χύδην κυριαρχούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και οι διαδικασίες επιφανειακής μεταφοράς κυριαρχούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο δεσμός πυροσυσσωμάτωσης μεταξύ των σωματιδίων που έρχονται σε επαφή είναι η κρίσιμη περιοχή. Είναι το σημείο όπου τα άτομα εναποτίθενται για να μειώσουν την επιφανειακή ενέργεια. Γενικά, όλες οι βασικές μετρήσεις της πυροσυσσωμάτωσης σχετίζονται με τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν την ανάπτυξη του λαιμού και αλλάζουν τους πόρους και κόκκους. Τα μοντέλα για την πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης έχουν υποδιαιρέσει τις επεξεργασίες σε συγκεκριμένους συνδυασμούς του σταδίου πυροσυσσωμάτωσης και του μηχανισμού μεταφοράς μάζας, όπως επιφανειακή διάχυση κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης αρχικού σταδίου ή διάχυση ορίου κόκκων κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης ενδιάμεσου σταδίου. Άμορφα υλικά παρουσιάζουν ένα μειωμένο ιξώδες (αυξημένη ροή) καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Κάτω από τη δράση μιας εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης ένα ιξώδες υλικό ρέει. Τόσο τα γυαλιά όσο και τα πολυμερή συμπυκνώνονται με ιξώδη ροή. Όσο χαμηλότερο είναι το ιξώδες τόσο πιο γρήγορη είναι η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, έτσι η θερμοκρασία είναι βασική παράμετρος ελέγχου. Εάν εφαρμόζεται εξωτερική πίεση, τότε ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης αυξάνεται ανάλογα με την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση. Η κατάσταση πυροσυσσωμάτωσης δύο σωματιδίων είναι διαφορετική για τα άμορφα υλικά σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά στερεά, καθώς τα άμορφα υλικά δεν έχουν όρια κόκκων. Καθώς συμβαίνει ανάπτυξη του λαιμού, τα άμορφα υλικά φτάνουν σε αναλογία μεγέθους λαιμού περίπου $X/D=2/3$ όπου σταματά συχνά η πυροσυσσωμάτωση. Στις περισσότερες περιπτώσεις η σκόνη συμπυκνώνεται πλήρως από αυτό το σημείο. Πολλά πρώιμα μοντέλα πυροσυσσωμάτωσης συσχετίζουν την ιξώδη ροή με ερπυσμό και διαδικασίες διάχυσης όγκου. Η σχέση Stokes - Einstein συσχετίζει τον συντελεστή διάχυσης όγκου με ένα ενεργό ιξώδες αποτελεσματικά, έτσι μια τέτοια ιδέα είναι ευρέως αποδεκτή. Η μεταφορά ατμών κατά τη πυροσυσσωμάτωση οδηγεί στην επανατοποθέτηση ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, χωρίς συμπύκνωση. Η εξάτμιση πραγματοποιείται κατά προτίμηση από μια κυρτή επιφάνεια και η μεταφορά πραγματοποιείται κατά μήκος των πόρων για την απόθεση μάζας σε μια κοντινή κυρτή επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση εμβαδού της επιφάνειας καθώς οι δεσμοί αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων σε επαφή, αλλά δεν υπάρχει καμία αλλαγή στην απόσταση μεταξύ των κέντρων των σωματιδίων. Το κλάσμα ατόμων σε επιφανειακές θέσεις μειώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς οι κοίλες επιφάνειες γεμίζουν χρησιμοποιώντας μάζα από τις κυρτές επιφάνειες. Η πίεση ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία, ακολουθώντας τη συμπεριφορά Arrhenius. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες δίνουν υψηλότερη πίεση ατμών και περισσότερη μεταφορά φάσης ατμών κατά τη πυροσυσσωμάτωση. Επειδή η τάση ατμών αλλάζει με την καμπυλότητα της επιφάνειας, η απόθεση συμβαίνει στους κοίλους λαιμούς μεταξύ σωματιδίων όπου η τάση ατμών είναι ελαφρώς κάτω από την ισορροπία. Υλικά με μία μεγάλη πυροσυσσωματική συνεισφορά από εξάτμιση - συμπύκνωση περιλαμβάνουν τα NaCl , PbO , TiO_2 , H_2O , Si_3N_4 , BN και ZrO_2 . Όλα

αυτά τα συστήματα εμφανίζουν απώλεια βάρους κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις, η ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης προκαλεί μεταφορά ατμού, ακόμη και όταν η τάση ατμών του υλικού που πυροσυσσωματώνεται είναι χαμηλή. Χημικά είδη στην ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης (υδρογόνο, νερό, οξυγόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, χλώριο και φθόριο ως παραδείγματα) ξεκινούν σημαντική μεταφορά φάσης ατμού, τόσο για μέταλλα όσο και για κεραμικά. Η συμπύκνωση υπό κενό σταματά τη μεταφορά ατμού. Ανεξάρτητα από τον μηχανισμό μεταφοράς, όταν το μέγεθος του λαιμού φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία που υπαγορεύεται από τη διεδρική γωνία στερεού - ατμού, η περαιτέρω ανάπτυξη λαιμού συμβαίνει μόνο εάν υπάρχει ανάπτυξη κόκκων. Η ανάπτυξη λαιμού συμβαίνει έως ότου η επιφανειακή ενέργεια, η διεδρική γωνία και η ενέργεια ορίου κόκκων επιτύχουν ισορροπία. Από εδώ και πέρα, η ανάπτυξη του λαιμού ακολουθεί την ανάπτυξη κόκκων και γενικά και οι δύο αυξάνονται με την κυβική ρίζα του χρόνου. Στο τελικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης, οι κλειστοί πόροι παραμορφώνονται από τη μετανάστευση πόρων, καθώς οι πόροι προσπαθούν να παραμείνουν σε κινούμενα όρια κόκκων. Όπως απεικονίζεται στην Εικ. 2.3.θ, ένας συνδυασμός μεταναστευτικού πόρου-ορίου οδηγεί σε διαφορετική καμπυλότητα μεταξύ των εμπρόσθιων και καθυστερημένων όψεων. Η αντίστοιχη κλίση τάσης ατμών επιτρέπει στον πόρο να κινείται με το όριο του κόκκου. Η μάζα εξατμίζεται από την επιφάνεια χαμηλότερης καμπυλότητας και εναποτίθεται στην επιφάνεια υψηλότερης καμπυλότητας. Η συμπύκνωση τελικού σταδίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ελαχιστοποιημένη ανάπτυξη των κόκκων και τη σύνδεση των πόρων στα όρια κόκκων. Η μεταφορά ατμού παρέχει ένα από τα μέσα για αυτήν τη διεργασία. Οι επιφάνειες των κρυσταλλικών στερεών συνήθως δεν είναι λείες, αλλά αποτελούνται από ατέλειες που περιλαμβάνουν προεξοχές, ελαττώματα, κενά και άτομα. Η επιφανειακή διάχυση περιλαμβάνει την κίνηση ατόμων μεταξύ των επιφανειακών ατελειών. Ο πληθυσμός των τοποθεσιών και η κίνηση μεταξύ των τοποθεσιών ενεργοποιούνται θερμικά, πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή διάχυση. Δευτερεύουσα προσοχή δίνεται στον κρυσταλλικό προσανατολισμό, καθώς ορισμένοι προσανατολισμοί ευνοούν τη διάχυση. Ένα τυπικό συμβάν επιφανειακής διάχυσης περιλαμβάνει τρία βήματα που μπορεί να ελέγχουν τον ρυθμό. Το πρώτο είναι να σπάσει ένα άτομο μακριά από τους υπάρχοντες δεσμούς, συνήθως σε επιφανειακό ελάττωμα. Ο πληθυσμός των ελαττωμάτων εξαρτάται τόσο από τον επιφανειακό προσανατολισμό όσο και από τη θερμοκρασία.

Μόλις αποσπαστεί, το άτομο κινείται με τυχαία κίνηση στην επιφάνεια, συνήθως ως γρήγορο βήμα. Τέλος, το άτομο πρέπει να επανασυνδεθεί σε μια διαθέσιμη τοποθεσία επιφανείας, πιθανώς και πάλι σε ένα ελάττωμα. Οι πληθυσμοί των τοποθεσιών και η ευκολία κίνησης καθορίζουν το ρυθμό επιφανειακής διάχυσης. Υπάρχει μια ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με το πιο αργό βήμα, γνωστή ως ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάχυσης, η οποία συχνά αλλάζει με τη θερμοκρασία.

Οι μεγάλης καμπυλότητας επιφάνειες και οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν τον πληθυσμό ελαττωματικών θέσεων, οδηγώντας σε περισσότερη επιφανειακή διάχυση. Η επιφανειακή διάχυση είναι ενεργή κατά τη θέρμανση στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Η ενέργεια ενεργοποίησης για επιφανειακή διάχυση είναι μικρότερη από αυτήν για άλλες διεργασίες μεταφοράς μάζας. Κατά συνέπεια, ξεκινά σε χαμηλή θερμοκρασία. Η επιφανειακή διάχυση επιβραδύνεται καθώς καταναλώνεται η ελαττωματική επιφανειακή δομή ή καθώς το διαθέσιμο εμβαδόν της επιφάνειας χάνεται από δεσμούς πυροσυσσωμάτωσης. Δεν προκαλεί συρρίκνωση. Για το λόγο αυτό, η επιφανειακή διάχυση λειτουργεί κατά της συμπύκνωσης και η ταχεία θέρμανση είναι ένα μέσο για την παράκαμψη του προβλήματος. Η επιφανειακή διάχυση είναι ένας αρχικός συντελεστής στην πυροσυσσωμάτωση σχεδόν όλων των υλικών. Το βόριο και πολλά ομοιοπολικά κεραμικά

όπως το SiC εμφανίζουν κυριαρχία επιφανειακής διάχυσης. Άλλα παραδείγματα περιλαμβάνουν πολύ μικρές σκόνες οξειδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες και μερικά μέταλλα όταν το μέγεθος σωματιδίων είναι μικρό.



Εικόνα 2.3.θ: Το κάρφωμα πόρων των ορίων των κόκκων είναι πιθανό εάν ο πόρος έχει διαφορετικές κλίσεις καμπυλότητας μπροστινής και οπίσθιας επιφάνειας που επιτρέπουν τη μεταφορά στον πόρο ώστε να επιτρέπεται η κίνηση με το όριο των κόκκων.^[1]

Η διάχυση του όγκου, ή η διάχυση του πλέγματος, περιλαμβάνει την κίνηση των κενών μέσω μιας κρυσταλλικής δομής. Ο ρυθμός διάχυσης όγκου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη σύνθεση και το μέγεθος των σωματιδίων. Στις ενώσεις, η θερμοκρασία και η στοιχειομετρία είναι οι παράμετροι ελέγχου. Υπάρχουν τρεις διαδρομές διάχυσης κενών στην πυροσυσσωμάτωση. Μια διαδρομή είναι από την επιφάνεια του λαιμού, μέσω του εσωτερικού των σωματιδίων, με επακόλουθη εμφάνιση στην επιφάνεια των σωματιδίων. Ένα καθαρό αποτέλεσμα είναι η εναπόθεση μάζας στην επιφάνεια του λαιμού. Αυτό μεταφέρεται αποτελεσματικά από μια επιφανειακή πηγή σε ένα επιφανειακό σημείο, οπότε δεν υπάρχει συμπύκνωση ή συρρίκνωση. Ονομάζεται πρόσφυση διάχυσης όγκου για να τη διακρίνει από τη διαδικασία συμπύκνωσης. Αν και αντιμετωπίζεται θεωρητικά, υπάρχουν λίγα στοιχεία για αυτό που συμβαίνει σε σημαντικά επίπεδα στους περισσότερους κύκλους πυροσυσσωμάτωσης. Η δεύτερη διαδρομή ονομάζεται συμπύκνωση διάχυσης όγκου και περιλαμβάνει ροή κενών στο όριο κόκκων μεταξύ σωματιδίων από την επιφάνεια του λαιμού. Αυτό παράγει συρρίκνωση και συμπύκνωση δεδομένου ότι ουσιαστικά ένα στρώμα ατόμων κινείται στην αντίθετη κατεύθυνση προς την επαφή μεταξύ των σωματιδίων, επιτρέποντας στα κέντρα να κάνουν περιστροφή ή ολίσθηση. Τα διασπειροειδή και τα όρια φάσης είναι άλλες διεπιφανειακές πηγές κενών που είναι σημαντικές για την πυροσυσσωμάτωση πολυφασικών υλικών. Τέλος, οι κενές θέσεις μπορούν να εκπέμπονται ή να εκμηδενίζονται από παρεκτοπίσεις, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται αναρρίχηση παρεκτοπίσεων. Περιλαμβάνει συνεταιριστική δράση και από τις παρεκτοπίσεις και τις κενές θέσεις. Αυτή η διεργασία συμβαίνει κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και είναι ιδιαίτερα ενεργή σε συμπιεσμένες σκόνες. Η διαδρομή κενής θέσης είναι στην αντίθετη διεύθυνση

προς την ατομική ροή σε κάθε περίπτωση. Για τις ενώσεις υπάρχει ένας επιπλέον παράγοντας πέραν της θερμοκρασίας που ελέγχει τον πληθυσμό κενών θέσεων, που είναι η στοιχειομετρία. Οι εκτός στοιχειομετρικές ιοντικές ενώσεις περιέχουν υπερβολικά κενές θέσεις για εξουδετέρωση του φορτίου. Η ροή λόγω διάχυσης όγκου είναι τότε η συνδυασμένη δράση των θερμικά επαγόμενων κενών και εκείνων που προκαλούνται από την απώλεια στοιχειομετρίας. Μια περίσσεια ιοντικών κενών θέσεων που σχετίζονται με τα αργά κινούμενα είδη επιταχύνει την πυροσυσσωμάτωση. Το στοιχειομετρικό αποτέλεσμα είναι προσβάσιμο μέσω της αρχικής σύνθεσης της ένωσης ή μέσω της ατμόσφαιρας διεργασίας ή με χημικές προσθήκες.

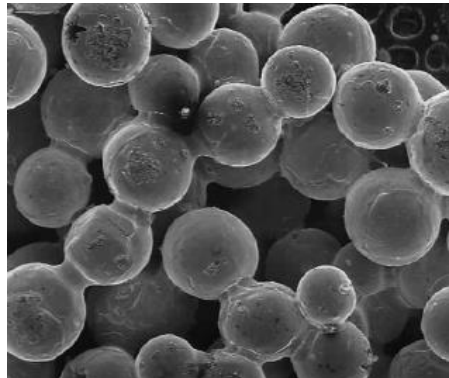
Για παράδειγμα, στην πυροσυσσωμάτωση UO_2 , ένα επίπεδο υπερστοιχειομετρικού οξυγόνου (2.02 άτομα οξυγόνου για κάθε άτομο ουρανίου), δίνει την υψηλότερη πυκνότητα πυροσυσσωμάτωσης. Η πυροσυσσωμάτωση σε αναγωγική ατμόσφαιρα μειώνει την περίσσεια οξυγόνου, με αποτέλεσμα καθυστερημένη πυροσυσσωμάτωση. Εναλλακτικά, η πυροσυσσωμάτωση σε άζωτο διατηρεί την περίσσεια οξυγόνου και μειώνει τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Παρόμοια αποτελέσματα είναι εμφανή σε άλλα ιοντικά υλικά, όπου μικρές αλλαγές στη σύνθεση οδηγούν σε μεγάλες αλλαγές συμπίκνωσης. Αργά στη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, οι εναπομείναντες πόροι υπάρχουν ως σχεδόν ομαλές, σφαιρικές συλλογές κενών θέσεων. Μια διαφορά μεγέθους μεταξύ γειτονικών πόρων οδηγεί σε κλίση συγκέντρωσης κενής θέσης. Κατά συνέπεια, οι μεγάλοι πόροι είναι νεροχύτες κενών και οι μικροί πόροι είναι πηγές κενών, οδηγώντας σε προοδευτική εκτράχυνση του μεγάλου πόρου και την τελική εξάλειψη του μικρού πόρου. Είναι σημαντικό να διατηρηθεί ο αφανισμός κενών θέσεων, όπως όρια κόκκων, για να αποφεύγεται αυτή η μορφή εκτράχυνσης πόρων κατά το τελευταίο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Έτσι, προσοχή στρέφεται προς τον έλεγχο της ανάπτυξης κόκκων και τη σύζευξη των πόρων με τα όρια κόκκων για την επίτευξη πλήρους συμπίκνωσης. Αν και η διάχυση όγκου είναι ενεργή στα περισσότερα υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες, συχνά δεν είναι η κυρίαρχη διεργασία μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, ειδικά για μικρές σκόνες. Η ενέργεια ενεργοποίησης για επιφανειακή διάχυση είναι συνήθως χαμηλότερη, και σε πολλές περιπτώσεις η διάχυση ορίου κόκκων έχει ενδιάμεση ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ διάχυσης επιφανείας και όγκου. Κατά συνέπεια, οι διεπιφανειακές διεργασίες διάχυσης (επιφανειακή και οριακή διάχυση) είναι γενικά πιο ενεργές. Εάν το υλικό έχει μικρό μέγεθος κόκκων ή μικρό μέγεθος σωματιδίων, τότε η αποτελεσματική μεταφορά μέσω διεπιφανειακών διαδρομών κυριαρχεί στην πυροσυσσωμάτωση. Η διάχυση όγκου είναι μια διαδικασία ελέγχου στην πυροσυσσωμάτωση στενά στοιχειομετρικών ενώσεων, όπως BeO , CaO , Cr_2O_3 , CuO , TiO_2 , UO_2 και Y_2O_3 . Η διάχυση στα όρια των κόκκων είναι σχετικά σημαντική για τη συμπίκνωση της πυροσυσσωμάτωσης των περισσότερων μετάλλων και πολλών ενώσεων. Τα όρια των κόκκων σχηματίζονται στον δεσμό πυροσυσσωμάτωσης μεταξύ των μεμονωμένων σωματιδίων λόγω των μη ευθυγραμμισμένων κρυστάλλων ως συλλογή επαναλαμβανόμενων βημάτων αποπροσανατολισμού. Ο ελαττωματικός χαρακτήρας του ορίου κόκκου επιτρέπει τη ροή μάζας κατά μήκος του ορίου με ενέργεια ενεργοποίησης που είναι συνήθως ενδιάμεση μεταξύ της επιφανειακής διάχυσης και της διάχυσης όγκου. Η καθαρή επίδραση εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων. Καθώς καταναλώνεται η επιφάνεια και η επιφανειακή διάχυση μειώνεται σημαντικά, η ταυτόχρονη εμφάνιση νέων ορίων κόκκων αυξάνει το ρόλο της διάχυσης στα όρια κόκκων. Όμως η ανάπτυξη κόκκων μειώνει τη σημασία της διάχυσης των ορίων των κόκκων. Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, η μεταφορά πραγματοποιείται επίσης μεταξύ πόρων μέσω του ορίου κόκκων, οδηγώντας σε εκτράχυνση των πόρων. Αυτό είναι πιο ενεργό, αργά στην πυροσυσσωμάτωση όταν το όριο κόκκων είναι ένας ανεπαρκής νεροχύτης κενών

θέσεων. Η συσσώρευση κενών θέσεων σε ένα όριο κόκκων απαιτεί κίνηση του ορίου, και αυτό αντιστέκεται από γείτονες σε επαφή. Η πυροσυσσωμάτωση ελεγχόμενη από τη διάχυση στα όρια των κόκκων είναι η πιο διαδεδομένη. Είναι καλά τεκμηριωμένο για μέταλλα, όπως Ni, W, Mo, Fe, Cu και διάφορα κράματα. Για ενώσεις, ένα διαχωριστικό ορίου κόκκων δρα συχνά για να επιταχύνει την πυροσυσσωμάτωση. Παραδείγματα αυτού είναι στο ZrO_2 με πρόσθετα Er_2O_3 , Ni_3Al με μικρές ποσότητες B και Al_2O_3 με πρόσθετα TiO_2 . Οι παρεκτοπίσεις παίζουν δύο ρόλους στην πυροσυσσωμάτωση: απορρόφηση κενών θέσεων (αναρρίχιση παρεκτόπισης) και γλίστρημα παρεκτόπισης (ολίσθηση). Οι παρεκτοπίσεις συμμετέχουν στην πυροσυσσωμάτωση κατά τη θέρμανση, ειδικά εάν οι σκόνες υποβλήθηκαν σε πλαστική παραμόρφωση κατά τη συμπίεση. Οι παρεκτοπίσεις αλληλεπιδρούν με κενές θέσεις κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας. Οι παρεκτοπίσεις ανεβαίνουν από την απορρόφηση κενών που εκπέμπονται από τους πόρους, οδηγώντας σε εκμηδένιση των κενών θέσεων και κίνηση μετατόπισης σε ένα νέο επίπεδο ολίσθησης. Σε αυτήν την περίπτωση, η συμπύκνωση με διάχυση όγκου δεν απαιτεί έναν αποτελεσματικό νεροχύτη κενού στο όριο κόκκων. Δυστυχώς, μια συνέπεια της ανύψωσης παρεκτόπισης είναι ότι ο πληθυσμός παρεκτοπίσεων μειώνεται, διακόπτοντας έτσι τη διεργασία. Η ροή παρεκτόπισης περιορίζεται στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης κοντά στην επιφάνεια λαιμού για μικρές σκόνες. Καθώς ο λαιμός πυροσυσσωμάτωσης μεγαλώνει, η διατμητική τάση μειώνεται κάτω από την τάση ροής και η διαδικασία καθίσταται ανενεργή. Οι συνεισφορές πλαστικής ροής στην πυροσυσσωμάτωση είναι παροδικές που ευνοούνται από ταχεία θέρμανση (πάνω από $10^\circ C/min$), μικρότερα σωματίδια (κάτω των $100 \mu m$) ή με συμπύκνωση υποβοηθούμενη από πίεση. Η κίνηση παρεκτόπισης μπορεί επίσης να προκληθεί από μετασχηματισμούς φάσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, αλλά αυτό περιορίζεται σε πολυμορφικά υλικά. Παρατηρήθηκε πλαστική ροή κατά την πυροσυσσωμάτωση για μια ποικιλία υλικών - Al_2O_3 , Ag, CaF_2 , CoO, Cu, Fe, MgO, NaCl, Ni, Pb, ThO_2 , Ti, W και Zn. Αλλά σε κάθε περίπτωση η συμβολή συνέβη κατά την εφαρμογή τάσης ή κατά τη θέρμανση και δεν διατηρήθηκε υπό ισοθερμικές συνθήκες. Υπάρχουν πολλές πιθανές διαδρομές μεταφοράς μάζας στην πυροσυσσωμάτωση. Οι δύο κύριες κατηγορίες είναι η επιφανειακή μεταφορά και η μεταφορά χυδών. Είναι η τελευταία που είναι υπεύθυνη για συμπύκνωση κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Και οι δύο συμβάλλουν στη σύνδεση. Η εξάτμιση - συμπύκνωση και η επιφανειακή διάχυση είναι οι συνηθισμένες διεργασίες επιφανειακής μεταφοράς. Υλικά με υψηλή πίεση ατμών ή εκείνα που σχηματίζουν πτητικά είδη αντιδρώντας με την ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης είναι υποψήφια για πυροσυσσωμάτωση ελεγχόμενη από εξάτμιση - συμπύκνωση. Η απώλεια βάρους (πέραν αυτής που συνήθως συναντάται με εξάτμιση επιφανειακών ρύπων) είναι ένδειξη εξάτμισης - συμπύκνωσης. Για τα περισσότερα υλικά, οι συνεισφορές μεταφοράς φάσης ατμού είναι μικρές και μπορούν να αγνοηθούν, αλλά για τις ενώσεις ενθαλπίας χαμηλής εξάχνωσης αυτό δεν ισχύει. Σε αντιδραστικές ατμόσφαιρες (συμπεριλαμβανομένου του υδρογόνου, του οξυγόνου, των αλογονιδίων και του νερού) μπορεί να δημιουργηθεί υψηλή πίεση ατμών για να διατηρηθεί η απώλεια επιφάνειας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, χωρίς συμπύκνωση. Η επιφανειακή διάχυση προκαλεί επίσης απώλεια επιφάνειας κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του λαιμού, αλλά αποτυγχάνει να προκαλέσει συρρίκνωση ή συμπύκνωση. Είναι ένας αρχικός συντελεστής στην πυροσυσσωμάτωση και στην εκτράχυνση της μικροδομής πολλών υλικών, ειδικά εκείνων με χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης λόγω επιφανειακής διάχυσης. Τα ομοιοπολικά κεραμικά εμφανίζουν πυροσυσσωμάτωση ελεγχόμενη από επιφανειακή διάχυση, οπότε είναι σύνηθες να προσθέτουμε ενισχυτικά ορίου κόκκων για να προκαλέσουμε την

πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης και να επιτευχθεί συμπύκνωση πυροσυσσωμάτωσης. Οι διεργασίες επιφανειακής μεταφοράς εμπλέκονται στην εξομάλυνση των πόρων και τη μετανάστευση κατά τα τελευταία στάδια της συμπύκνωσης πυροσυσσωμάτωσης.

Συσχέτιση μικροδομής με θερμοδυναμική πυροσυσσωμάτωσης^[1]

Η ατομική κίνηση κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης δεν είναι άμεσα ορατή, επομένως χρησιμοποιούνται διάφορες οθόνες, συχνά με βάση τη μικροδομή. Ωστόσο, μελέτες κατάφεραν να απεικονίσουν σωματίδια και λαιμούς κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Το μέγεθος του λαιμού και η αλλαγή του με το χρόνο ή τη θερμοκρασία είναι η πιο σημαντική πτυχή της πυροσυσσωμάτωσης. Η αναλογία μεγέθους λαιμού X/D , που ορίζεται ως η διάμετρος λαιμού X διαιρούμενη με τη διάμετρο των σωματιδίων D , είναι ο θεμελιώδης ελεγκτής, όπως φαίνεται στην Εικ. 2.3.1. Εάν η σκόνη είναι ακανόνιστη, συμπιεσμένη ή πολύ μακριά από την ιδανική, εξακολουθεί να ισχύει η αντίληψη. Από την αναλογία μεγέθους λαιμού προέρχονται πολλές άλλες μετρήσεις, μερικές από τις οποίες είναι πιο εύκολο να μετρηθούν. Το εμβαδόν της επιφάνειας μειώνεται ταχέως κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και παρακολουθείται με μια αδιάστατη παράμετρο $\Delta S/S_0$ (αλλαγή στην επιφάνεια που κανονικοποιείται στην αρχική επιφάνεια). Το εμβαδόν επιφάνειας μετριέται χρησιμοποιώντας μικροσκοπική ανάλυση, προσρόφηση αερίου ή τεχνικές διαπερατότητας αερίου. Επίσης παρακολουθείται βάσει ποσοτικής μικροσκοπίας. Σχετικοί με την επιφάνεια είναι παράμετροι όπως η θερμική αγωγιμότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η διαβρωτική συμπεριφορά, ακόμη και η καταλυτική ενεργητικότητα.



Εικόνα 2.3.1: Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης του λαιμού πυροσυσσωμάτωσης που σχηματίστηκε μεταξύ σωματιδίων χαλκού 26 μm μετά την πυροσυσσωμάτωση στους 800°C.^[1]

Πολλά συμπαγή σκόνης αλλάζουν διαστάσεις κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, καθώς και πυκνότητα, αντοχή, σκληρότητα και ελαστικό συντελεστή. Απλά πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας διακοπτόμενους κύκλους όπου το συστατικό ψύχεται και μετριέται για το μέγεθος ή την πυκνότητα. Προτιμάται περισσότερο η διλατομετρία, όπου το μέγεθος του δείγματος μετράται *in situ* κατά τη διάρκεια ενός κύκλου πυροδότησης. Ωστόσο, δεν δίνει όλη η ανάπτυξη του λαιμού διαστατική αλλαγή στην πυροσυσσωμάτωση και δεν σχετίζονται όλες οι διαστατικές αλλαγές με την ανάπτυξη του λαιμού. Έτσι, αν και είναι βολικό, η συρρίκνωση και η διαστατική αλλαγή πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή στην προσπάθεια αναγνώρισης του μηχανισμού πυροσυσσωμάτωσης. Με σχετικό τρόπο, χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες

για την παρακολούθηση της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης κι εμφανίζουν παρόμοιες αλλαγές με τη θερμοκρασία και το χρόνο. Η συρρίκνωση πυροσυσσωμάτωσης συνδυάζεται με τις αλλαγές πυκνότητας και την εξάλειψη των πόρων. Η συρρίκνωση, $\Delta L/L_0$, είναι η αλλαγή μήκους του συμπαγούς διαιρούμενη με την αρχική διάσταση. Λόγω της συρρίκνωσης, το συμπαγές συπυκνώνεται από την κλασματική πράσινη πυκνότητα ρ_G έως την κλασματική πυροσυσσωματωμένη πυκνότητα ρ_S σύμφωνα με τη σχέση,

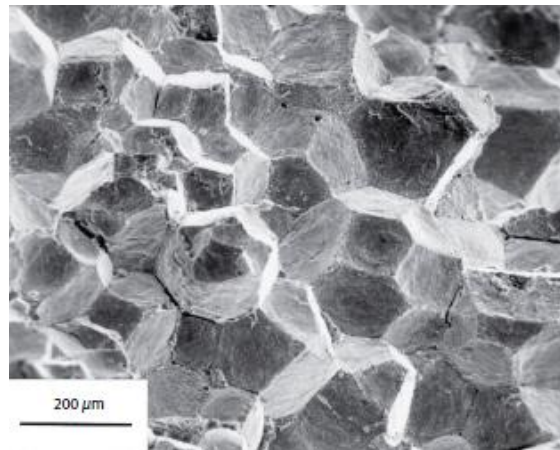
$$\rho_S = \frac{\rho_G}{(1 - \frac{\Delta L}{L_0})^3} \quad [2.12]$$

Αυτή είναι μια εξίσωση διατήρησης μάζας που δεν προϋποθέτει απώλεια μάζας. Στην πραγματικότητα, τα συμπυκνώματα σκόνης συνήθως έχουν προσμίξεις και πολυμερή που καίγονται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, οπότε η πράσινη πυκνότητα πρέπει να διορθωθεί για τέτοια απώλεια μάζας. Οι υψηλές πράσινες πυκνότητες έχουν ως αποτέλεσμα υψηλές τελικές πυκνότητες, ακόμη και με μικρές συρρικνώσεις πυροσυσσωμάτωσης. Δεν οδηγούν όλες οι μορφές πυροσυσσωμάτωσης σε συμπύκνωση και ορισμένες οδηγούν σε διόγκωση. Το τελευταίο ισχύει ιδιαίτερα για τα αντιδραστικά συστήματα όπου δύο σκόνες υφίστανται διάλυση ή διαλυτοποίηση κατά τη θέρμανση. Το πορώδες είναι ο υπόλοιπος κενός χώρος. Για φίλτρα το τελικό πορώδες μπορεί να είναι 25% και σε ορισμένα διασταλμένα υλικά, όπως αφρώδες αλουμίνιο, το πορώδες μπορεί να είναι 95%. Περιέργως, αυτό το υλικό σχηματίζεται με προσθήκη υδριδίου τιτανίου στη σκόνη αλουμινίου και κατά τη θέρμανση το υδρογόνο που αναπτύσσεται από τα υδρίδια δημιουργεί πολλούς θύλακες αερίου στο συμπαγές. Αυτή είναι μια περίπτωση όπου η πράσινη πυκνότητα μπορεί να είναι 80% της θεωρητικής και η τελική πυκνότητα είναι 5% της θεωρητικής, οπότε εμφανής διόγκωση έχει προκύψει. Μια άλλη παράμετρος είναι η συμπύκνωση Ψ , που ορίζεται ως η αλλαγή στην κλασματική πυκνότητα λόγω της πυροσυσσωμάτωσης διαιρούμενη με την κλασματική αλλαγή πυκνότητας που απαιτείται για την επίτευξη ενός στερεού χωρίς πόρους:

$$\Psi = \frac{\rho_S - \rho_G}{1 - \rho_G} \quad [2.13]$$

Η συμπύκνωση, η τελική πυκνότητα, το μέγεθος του λαιμού, η επιφάνεια και η συρρίκνωση είναι σχετικά μέτρα της δέσμευσης σωματιδίων και της εξάλειψης των πόρων κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Αν και η συμπύκνωση σχετίζεται με πολλούς κύκλους πυροσυσσωμάτωσης, δεν αποτελεί εγγύηση ότι οι πόροι θα συρρικνωθούν. Το πορώδες μπορεί να μειωθεί καθώς αυξάνεται το μέγεθος των πόρων, με ταυτόχρονη μείωση του αριθμού των πόρων. Ως γενικός οδηγός, απαιτείται μέγεθος πόρων μικρότερο από το μισό μέγεθος κόκκων για τη διατήρηση της συμπύκνωσης στα περισσότερα υλικά. Κατά συνέπεια, οι ευρείες κατανομές μεγέθους πόρων, λόγω συσσωμάτωσης ή κακής ενοποίησης, οδηγούν σε δυσκολίες πυροσυσσωμάτωσης. Η στενή κατανομή που σχετίζεται με υψηλή πυκνότητα στοιβασμού αναστέλλει την ανάπτυξη κόκκων και επιτρέπει ταχεία συμπύκνωση. Έτσι, μικρότεροι πόροι, υψηλότερες πράσινες πυκνότητες και στενές κατανομές μεγέθους πόρων είναι πρόδρομοι για ταχεία συμπύκνωση πυροσυσσωμάτωσης και υψηλές τελικές πυκνότητες. Κατά συνέπεια, οι στενές κατανομές μεγέθους σωματιδίων (που συνήθως δίνουν ένα στενό εύρος μεγέθους πόρων) αποδεικνύονται να πυροσυσσωματώνονται ευκολότερα σε πλήρη πυκνότητα. Καθώς η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται, τα μεμονωμένα σωματίδια είναι θολά και η δομή των κόκκων γίνεται εμφανής. Δεν έχουν όλοι οι κόκκοι το ίδιο μέγεθος ή σχήμα. Τα περισσότερα πυροσυσσωματωμένα

υλικά αξιολογούνται ως προς τη δομή των κόκκων χρησιμοποιώντας δισδιάστατες τομές. Οι μεγαλύτεροι κόκκοι θα έχουν περισσότερες πλευρές, αλλά ο μέσος όρος θα είναι μεταξύ τεσσάρων και έξι σε δύο διαστάσεις και 13 έως 15 πλευρές σε τρεις διαστάσεις. Το τετραδεκάεδρο θεωρείται συνήθως το καλύτερο μοντέλο για το σχήμα του κόκκου κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, όπου οι πόροι καταλαμβάνουν τις γωνίες αυτού του πολυέδρου με 14 πλευρές, 36 άκρες και 24 γωνίες. Η Εικόνα 2.3.κ δείχνει ένα παράδειγμα τέτοιου κόκκου.



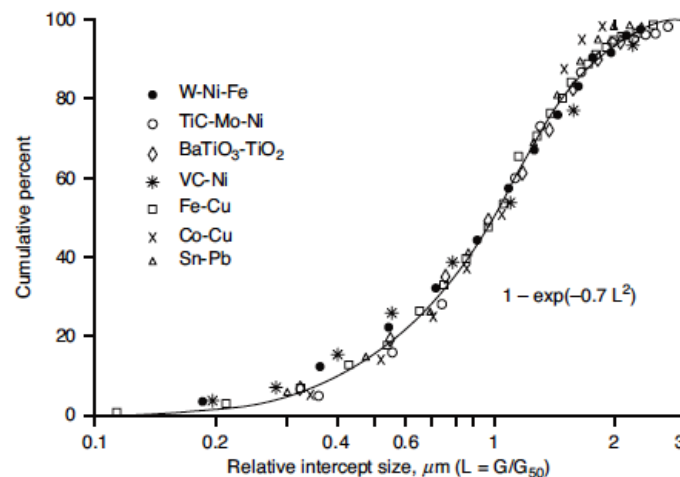
Εικόνα 2.3.κ: Μικρογραφία ηλεκτρονικής σάρωσης των πολυεδρικών κόκκων που σχετίζονται με την πυροσυσσωμάτωση.^[1]

Η δομή των πυροσυσσωματωμένων κόκκων δεν είναι τυχαία, καθώς οι μικρότεροι κόκκοι τείνουν να συσσωρεύονται. Οι πόροι τείνουν να συλλέγονται στις πλευρές των κόκκων όταν ο κόκκος μεγαλώνει και στις γωνίες όταν ο κόκκος συρρικνώνεται. Η κατανομή μεγέθους κόκκων για πυροσυσσωματωμένα υλικά ακολουθεί μια εκθετική συνάρτηση κατανομής. Στην αθροιστική μορφή αυτή είναι μια κατανομή Weibull που δίνεται από $F(G)=1-\exp[-\ln(2)(G/G_m)^M]$, όπου $F(G)$ είναι το συσσωρευτικό κλάσμα των κόκκων έως το μέγεθος G , όπου G_m είναι το μέσο μέγεθος που αντιστοιχεί στο ήμισυ των κόκκων που είναι μικρότερα, και το M είναι ένας εκθέτης που είναι 2 για μετρήσεις δισδιάστατου μεγέθους κόκκων και $M=3$ για μετρήσεις τρισδιάστατου μεγέθους κόκκων. Πρώιμη εργασία πρότεινε μια εκθετική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας που δίνεται από μια σχετική συνάρτηση όπου $P(G)$ είναι η πιθανότητα εύρεσης κόκκων μεγέθους G :

$$P(G) = P_M \exp\left[-a \left(\sqrt{\frac{G}{G_M}} - 1\right)^2\right] \quad [2.14]$$

όπου P_M είναι η κορυφή στην κατανομή συχνότητας (η ποσότητα στο μέγεθος λειτουργίας), το G είναι το μέγεθος κόκκου, το G_M είναι το μέγεθος κόκκου λειτουργίας και a είναι συνήθως μεταξύ 2 και 6. Δεδομένου ότι η πυροσυσσωμάτωση παράγει μια παρόμοια κατανομή (το σχήμα της κατανομής είναι το ίδιο, αλλάζει μόνο από τη θέση της κλίμακας μεγέθους) η λειτουργία είναι συνήθως 17% μεγαλύτερη από το διάμεσο μέγεθος. Αυτό το μοντέλο λειτουργεί τόσο για στερεά όσο και για πυροσυσσωματωμένα υλικά υγρής φάσης. Τόσο οι ευρείες όσο και οι στενές αρχικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων οδηγούν σε παρόμοιες κατανομές μεγέθους κόκκων μετά την πυροσυσσωμάτωση σε πλήρη πυκνότητα. Ως εκ

τούτου, η πυροσυσσωμάτωση είναι μια διεργασία που κινεί τη μικροδομή προς μία κανονικοποιημένη κατάσταση, ανεξάρτητα από τα αρχικά χαρακτηριστικά. Η Εικόνα 2.3.λ απεικονίζει αρκετές κατανομές μεγέθους κόκκων που μετρήθηκαν σε δύο διαστάσεις για πυροσυσσωματωμένα υλικά υγρής φάσης με μία κανονικοποίηση για να δείξει πόσο παρόμοιες γίνονται αυτές οι κατανομές.



Εικόνα 2.3.λ: Συγκεντρωτικές κατανομές μεγέθους κόκκων για διάφορα υγρής φάσης πυροσυσσωματωμένα υλικά που δείχνουν πώς οι κανονικοποιημένες κατανομές γίνονται αυτο-παρόμοιες όταν το μέγεθος κανονικοποιείται στο μέσο μέγεθος κόκκου, καθεμία ακολουθεί μια κατανομή Weibull με $M=2$.^[1]

Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην ευκολία πυροσυσσωμάτωσης διάφορων σκονών, αλλά οι μορφολογικές ιδιότητες του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος τείνουν να συγκλίνουν. Αυτή η σύγκλιση ονομάζεται συχνά «αυτο-παρόμοια» με την έννοια ότι ανεξάρτητα από το πού ξεκινάμε στη μικροδομή, η θερμοδυναμική του συστήματος πυροσυσσωμάτωσης φαίνεται να προσελκύεται προς την ίδια τελική κατάσταση. Φυσικά ο χρόνος για να φτάσουμε σε αυτό το σημείο είναι μεγάλος, έτσι τα περισσότερα πυροσυσσωματωμένα υλικά αντιπροσωπεύουν μόνο μερικές πορείες κατά μήκος της φυσικής πορείας πυροσυσσωμάτωσης.

Οι έννοιες πυροσυσσωμάτωσης αναπτύσσονται καλύτερα για την περίπτωση χαλαρών, μονομεγεθούς σφαιρικών σκονών που πυροσυσσωματώνονται με διάχυση στερεάς κατάστασης. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη είναι καλά κατανοητή και τα στάδια αναγνωρίζονται εύκολα. Δυστυχώς, μόνο ένα μικρό μέρος της πρακτικής πυροσυσσωμάτωσης βασίζεται στην πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης χαλαρών, μονομεγεθούς σφαιρών. Πιο συνηθισμένο είναι να ξεκινήσει με πολλαπλές φάσεις, μη σφαιρικά σωματίδια και ευρείες κατανομές μεγέθους σωματιδίων, όπου ένα από τα συστατικά σχηματίζει ένα υγρό κατά τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης. Περαιτέρω, μια εξωτερική πίεση θα μπορούσε να προστεθεί για ενίσχυση της συμπύκνωσης. Η πυροσυσσωμάτωση είναι διάχυτη και συμβαίνει για παράδειγμα στη φύση κατά τη μετατροπή του χιονιού σε παγετώνες και τον μετασχηματισμό ορισμένων ορυκτών φάσεων παρουσία τήγματος μάγματος. Πράγματι, οι μικροδομές που παρατηρούνται σε γεωλογικά και παγετώδη δείγματα είναι πανομοιότυπες με αυτές που παρατηρούνται σε προϊόντα που σχηματίζονται στο εργαστήριο υλικών. Μονοφασική, πυροσυσσωμάτωση στερεάς

κατάστασης εφαρμόζεται σε καθαρές ουσίες όπως νικέλιο, πάγος, αλουμίνα ή χαλκός. Συνήθως, η ταχύτερη πυροσυσσωμάτωση προκαλείται με την προσθήκη φάσεων που σχηματίζουν υγρά μεταξύ των στερεών σωματιδίων, συνήθως διαβρέχοντας τα όρια των κόκκων. Εάν υπάρχει στερεή διαλυτότητα στο υγρό, τότε είναι δυνατές σημαντικές αυξήσεις στους ρυθμούς μεταφοράς μάζας με ένα περαιτέρω όφελος από τις τριχοειδείς δυνάμεις που τραβούν τα σωματίδια μεταξύ τους με τρόπο παρόμοιο με το ρόλο μιας εξωτερικής πίεσης. Πάνω από το 70% των πυροσυσσωματωμένων προϊόντων σχηματίζονται χρησιμοποιώντας μια υγρή φάση και αποτελούν το 90% της εμπορικής αξίας του πυροσυσσωματωμένου προϊόντος. Η πιο σημαντική εφαρμογή είναι στην κατασκευή σκληρών υλικών γνωστών και ως τσιμεντοειδών καρβιδίων, όπως WC-Co, TiC-Fe και μίγματα όπως η WC-TaCTiC-Co. Άλλα παραδείγματα συναντώνται σε σχεδόν όλους τους τομείς της μηχανικής και περιλαμβάνουν ανοξειδωτους χάλυβες, υπερκράματα, συνθέσεις βασισμένες σε Si₃N₄, χάλυβα και ορείχαλκο, διαμεταλλικά όπως πυριτίδια και αλουμίνα, χάλυβες εργαλείων, πολλές ηλεκτρονικές συνθέσεις, τα περισσότερα καρβίδια, οξειδία, βορίδια, νιτρίδια και μια μεγάλη ποικιλία σύνθετων υλικών όπως το AlN-Y₂O₃, TiC -Fe, ZnO-Bi₂O₃, WC-Co, Fe-P, Mo-Cu, W-Ag, Al-SiC και W-Ni-Fe. Η πυροσυσσωμάτωση είναι κρίσιμη για πολλές βιομηχανίες και συμβάλλει σημαντικά στην περιοχή προηγμένων υλικών. Καθώς η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης ολοκληρώνεται, τα προϊόντα προσαρμόζονται σε ένα ευρύ φάσμα συνδυασμών μηχανικών ιδιοτήτων, κυριολεκτικά από ακροφύσια πυραύλων υψηλής θερμοκρασίας που σχηματίζουν καρβίδιο αφνίου έως χαμηλής θερμοκρασίας καλά με βάση χαλκό για ηλεκτρονικά κυκλώματα. Με τη σειρά τους, οι εφαρμογές κυμαίνονται από κανονικά είδη μπάνιου έως μαγνητικές συσκευές εγγραφής, εργαλεία κοπής, οικιακές συσκευές, ρολόγια χειρός, μουσικά όργανα, αθλητικό εξοπλισμό, ρουλεμάν, φίλτρα, ψύκτρες, σκληροί δίσκοι, εργαλεία χειρός, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και ηλεκτρικοί πυκνωτές. Ορισμένες από αυτές τις συσκευές απαιτούν μεγάλες επιφάνειες, οπότε είναι επιθυμητό να επιτευχθεί πυροσυσσωματωμένη αντοχή χωρίς συμπίκνωση. Σε άλλες περιπτώσεις, η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται υπό συνθήκες όπου επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης πυκνότητα. Στις τελευταίες περιπτώσεις, η πυροσυσσωμάτωση απαιτεί υψηλή θερμοκρασία, μικρά σωματίδια, μία υγρή φάση ή εξωτερική πίεση για να εξασφαλιστεί η συμπίκνωση. Αυτή η ευελιξία επεξεργασίας είναι απαραίτητη στην επιστήμη των υλικών.

Κινητική και μηχανισμοί συμπίκνωσης^[1]

Οι κύριες διαδικασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης είναι η συμπίκνωση και η ανάπτυξη κόκκων. Στην πυροσυσσωμάτωση, τόσο οι κόκκοι όσο και οι πόροι συχνά αυξάνονται σε μέγεθος ενώ μειώνονται σε αριθμό. Ο όρος εκτράχυνση χρησιμοποιείται για να περιγράψει αυτή τη διαδικασία ανάπτυξης κόκκων σε συνδυασμό με την ανάπτυξη πόρων. Η συμπίκνωση και η σκλήρυνση συμβαίνουν συχνά ταυτόχρονα οδηγώντας και τα δύο σε μείωση της ενέργειας ενός πορώδους πολυκρυσταλλικού υλικού. Η εκτράχυνση μειώνει την κινητήρια δύναμη που είναι διαθέσιμη για τη συμπίκνωση και αυξάνει την απόσταση διάχυσης για τη μεταφορά της ύλης, οδηγώντας σε σημαντική μείωση του ρυθμού συμπίκνωσης. Ως αποτέλεσμα, η πυροσυσσωμάτωση περιλαμβάνει έναν ανταγωνισμό μεταξύ συμπίκνωσης και εκτράχυνσης (ή ανάπτυξη κόκκων). Οι τρεις κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης είναι η πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης, η πυροσυσσωμάτωση υγρής φάσης και η ιξώδης πυροσυσσωμάτωση. Για ορισμένα συστήματα, η συμπίκνωση που επιτυγχάνεται με οποιαδήποτε από αυτές τις κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να είναι ανεπαρκής. Μία κοινή λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, δίνοντας τη μέθοδο

πυροσυσσωμάτωσης υποβοηθούμενης από πίεση, από τις οποίες θερμή συμπίεση και η θερμή ισοστατική πίεση (HIP) είναι κοινά παραδείγματα. Για τη διάκρισή της από την πυροσυσσωμάτωση υποβοηθούμενη από πίεση, η πυροσυσσωμάτωση που εκτελείται χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής πίεσης αναφέρεται ως συμβατική πυροσυσσωμάτωση. Η κινητική της συμπύκνωσης περιγράφεται συνήθως ως προς την πυκνότητα ή τη συρρίκνωση του υλικού ως συνάρτηση του χρόνου (ισοθερμική πυροσυσσωμάτωση) ή της θερμοκρασίας (σταθερός ρυθμός θέρμανσης πυροσυσσωμάτωσης). Η φαινόμενη πυκνότητα, που ορίζεται ως η μάζα διαιρούμενη με τον εξωτερικό όγκο του στερεού ή, συνηθέστερα, τη σχετική πυκνότητα ρ , που ορίζεται ως η φαινόμενη πυκνότητα όγκου διαιρούμενη με τη θεωρητική πυκνότητα του στερεού, χρησιμοποιείται ως παράμετρος πυκνότητας. Η σχετική πυκνότητα και το ολικό πορώδες P ενός στερεού σχετίζονται με:

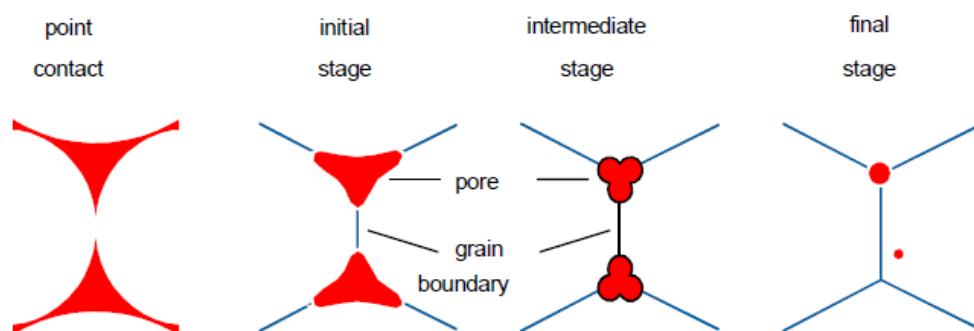
$$\rho = 1 - P \quad [2.15]$$

Η γραμμική συρρίκνωση ορίζεται ως $\Delta L/L_0$, όπου L_0 είναι το αρχικό μήκος, L είναι το μήκος σε δεδομένο χρόνο ή θερμοκρασία, και $\Delta L = L - L_0$ (αρνητική ποσότητα). Εάν η συρρίκνωση είναι ισοτροπική, τότε:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad [2.16]$$

όπου ρ_0 είναι η αρχική σχετική πυκνότητα. Η μέτρηση ρ ή $\Delta L/L_0$ είναι εύκολη στην εκτέλεση και παρέχει ουσιαστικές πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης. Ο ρυθμός συμπύκνωσης, που ορίζεται ως $(1/\rho)(d\rho/dt)$, όπου t είναι ο χρόνος, είναι ισοδύναμος με τον ρυθμό ογκομετρικής καταπόνησης.

Πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης



Εικόνα 2.3.μ: Στερεοποίηση σκόνης - συγκόλληση στερεάς κατάστασης

Η κινητήρια δύναμη (δηλ. η μείωση της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας) παρέχει το κίνητρο για την πυροσυσσωμάτωση, αλλά η πραγματική εμφάνιση της πυροσυσσωμάτωσης απαιτεί τη μεταφορά ύλης. Στα κρυσταλλικά στερεά, η μεταφορά ύλης συμβαίνει με διάχυση ατόμων, ιόντων ή μορίων κατά μήκος συγκεκριμένων διαδρομών που

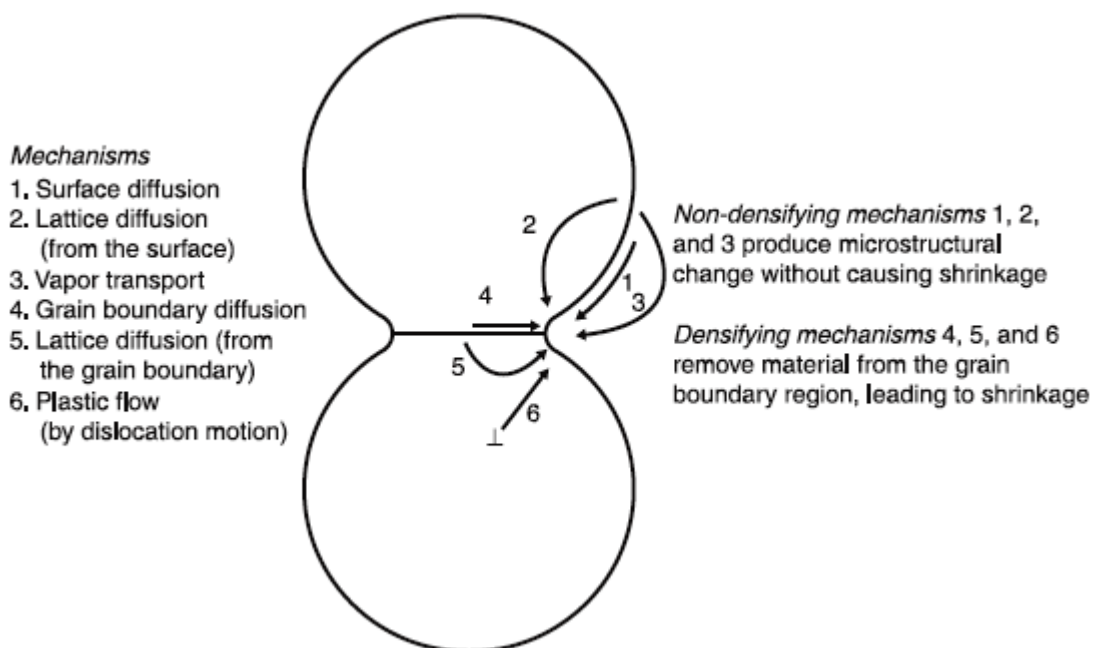
καθορίζουν τους μηχανισμούς πυροσυσσωμάτωσης. Η ιξώδης ροή είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης σε γυαλί (ή άμορφα υλικά).

Η πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης μπορεί να χωριστεί σε τρία (αλληλεπικαλυπτόμενα) βήματα:

1. Σύνδεση και σχηματισμός λαιμού
2. Αλλαγή γεωμετρίας και συρρίκνωση του συμπαγούς
3. Απομόνωση πόρων, εξάλειψη του πορώδους

Μηχανισμοί πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης^[1]

Η πυροσυσσωμάτωση κρυσταλλικών υλικών μπορεί να συμβεί με τουλάχιστον έξι μηχανισμούς ή διαδρομές: μεταφορά ατμού (εξάτμιση/συμπύκνωση), επιφανειακή διάχυση, διάχυση πλέγματος (όγκου), διάχυση ορίου κόκκων και πλαστική ροή. Η Εικόνα 2.3.v δείχνει μια σχηματική αναπαράσταση των διαδρομών μεταφοράς ύλης για δύο σωματίδια πυροσυσσωμάτωσης. Συνήθως γίνεται διάκριση μεταξύ μηχανισμών συμπύκνωσης και μη συμπύκνωσης. Η μεταφορά ατμού, η επιφανειακή διάχυση και η διάχυση του πλέγματος από τις επιφάνειες των σωματιδίων στο λαιμό οδηγούν σε ανάπτυξη του λαιμού και σε εκτράχυνση των σωματιδίων χωρίς συμπύκνωση. Οι μηχανισμοί συμπύκνωσης, η διάχυση των ορίων των κόκκων, η διάχυση του πλέγματος από το όριο των κόκκων στο λαιμό και η πλαστική ροή προκαλούν ανάπτυξη του λαιμού καθώς και συμπύκνωση (συρρίκνωση). Όταν κυριαρχούν οι μηχανισμοί μη συμπύκνωσης, η εκτράχυνση οδηγεί στην παραγωγή πορώδους αντικειμένου, ενώ ένα πυκνό αντικείμενο ευνοείται υπό συνθήκες όταν κυριαρχούν οι μηχανισμοί συμπύκνωσης. Η διάχυση στα όρια των κόκκων και η διάχυση του πλέγματος είναι σημαντικοί μηχανισμοί συμπύκνωσης στα μέταλλα και τα κεραμικά.



Εικόνα 2.3.v: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών πυροσυσσωμάτωσης για ένα σύστημα δύο σωματιδίων.^[1]

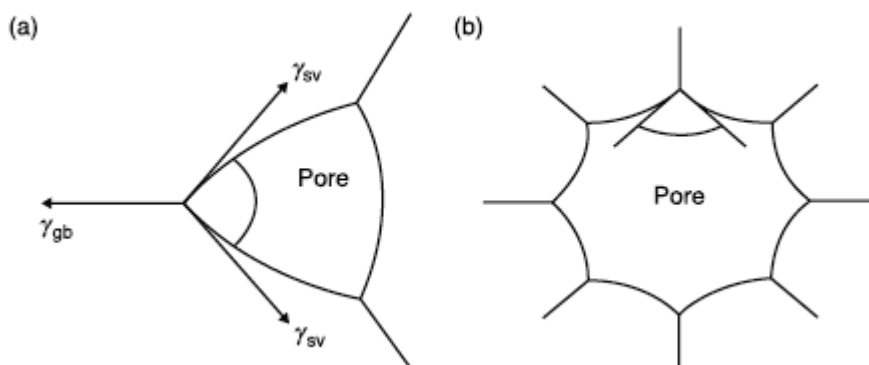
Η πλαστική ροή, από κίνηση παρεκτόπισης σε απόκριση στην πίεση πυροσυσσωμάτωσης, ουσιαστικά δεν παίζει ρόλο στην πυροσυσσωμάτωση κεραμικών λόγω της χαμηλής πυκνότητας παρεκτόπισης. Η εμφάνιση πλαστικής ροής κατά την πυροσυσσωμάτωση μετάλλων είναι αμφιλεγόμενη, αλλά πιθανότατα οι παρεκτοπίσεις συμμετέχουν στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων (Ogbuji, 1986) και πειράματα (Morgan, 1973; Brett, Seigle, 1963) δείχνουν ότι η πλαστική ροή από κίνηση παρεκτόπισης είναι ανενεργή στα ενδιάμεσα και τελικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.

Επιπτώσεις των ορίων κόκκων^[1]

Λόγω της παρουσίας ορίων κόκκων σε πολυκρυσταλλικά υλικά, η μείωση της ενέργειας λόγω της εξάλειψης της ελεύθερης επιφάνειας δεν πηγαίνει εντελώς στην οδήγηση της διαδικασίας συμπίκνωσης. Μέρος της μείωσης της ενέργειας πηγαίνει στην οδήγηση της διεργασίας ανάπτυξης των κόκκων, οδηγώντας σε μείωση της κινητήριας δύναμης για τη συμπίκνωση. Η παρουσία των ορίων των κόκκων υπαγορεύει επίσης τα σχήματα ισορροπίας των πόρων (και των κόκκων), τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τη μεταφορά της ύλης κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Λαμβάνοντας έναν υποθετικό πόρο που περιβάλλεται από κόκκους, οι δυνάμεις πρέπει να ισορροπούν στον κόμβο όπου οι επιφάνειες των πόρων συναντούν το όριο των κόκκων. Στον κόμβο, η τάση γ_{sv} στη διεπιφάνεια στερεού-ατμού είναι εφαπτομενική σε αυτήν τη διεπιφάνεια, ενώ αυτή στο όριο κόκκων, γ_{gb} , βρίσκεται στο επίπεδο του ορίου. Η ισορροπία δυνάμεων οδηγεί σε:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad [2.17]$$

όπου ψ είναι η διεδρική γωνία. Μία υψηλή διεδρική γωνία υποδηλώνει χαμηλή οριακή ενέργεια κόκκων, καθιστώντας ευνοϊκή τη συνεχή συμπίκνωση. Από την άλλη πλευρά, μία χαμηλή διεδρική γωνία μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της συμπίκνωσης επειδή η αντικατάσταση των ελεύθερων επιφανειών από τα όρια κόκκων κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης γίνεται δυσμενής.



Εικόνα 2.3.ξ: Το σχήμα των πόρων και η σταθερότητα των πόρων καθορίζονται από τη διεδρική γωνία και τον αριθμό συντονισμού των πόρων. (α) Ο πόρος με τις κοίλες επιφάνειες θα συρρικνωθεί ενώ (β) ο πόρος με τις κυρτές επιφάνειες θα αναπτυχθεί (ή θα μετασταθεί).^[1]

Θεωρητική ανάλυση πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης^[1]

Μία ολοκληρωμένη θεωρία πυροσυσσωμάτωσης θα πρέπει να είναι ικανή να περιγράψει ολόκληρη τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης: συμπύκνωση, καθώς και την εξέλιξη της μικροδομής. Ωστόσο, δεδομένης της περίπλοκης φύσης της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης, είναι απίθανο να αναπτυχθεί μια τέτοια θεωρία.

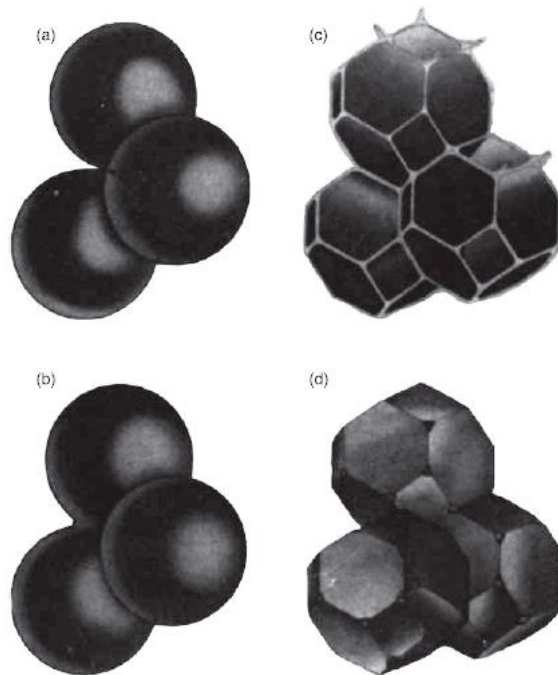
| Approach | Comments | Selected references |
|----------------------------|---|--|
| Scaling law | Not dependent on specific geometry effects of change of scale on the rate of single mechanism derived. | Herring, 1950a |
| Analytical models | Oversimplified geometry. Analytical equations for dependence of sintering rate on primary variables derived for single mechanism. | Frenkel, 1945; Kuczynski, 1949; Kingery and Berg, 1955; Coble, 1958; Coble, 1961; Johnson, 1970; Beeré, 1975 |
| Numerical simulations | Equations for matter transport solved numerically. Complex geometry and concurrent mechanisms analyzed. | Nicholls and Mullins, 1965; Bross and Exner, 1979; Svoboda and Riedel, 1995; Zhang and Schneibel, 1995 |
| Topological models | Analysis of morphological changes. Predictions of kinetics limited. More appropriate to microstructural evolution. | Rhines and DeHoff, 1984 |
| Statistical models | Statistical methods applied to the analysis of sintering. Simplified geometry. Semi-empirical analysis. | Kuczynski, 1976 |
| Phenomenological equations | Empirical or phenomenological derivation of equations to describe sintering data. No reasonable physical basis. | Tikkanen and Makipirtti, 1965; Ivensen, 1973 |

Πίνακας 2.3.α: Κύριες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για τη θεωρητική ανάλυση της πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης.^[1]

Μια κοινή προσέγγιση είναι να αναπτυχθεί η κατανόηση των διαδικασιών συμπύκνωσης κι εκτράχυνσης χωριστά και να διερευνηθούν οι συνέπειες της αλληλεπίδρασής τους. Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές θεωρητικές προσεγγίσεις για την ανάλυση της πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης (Πίνακας 2.3.α). Τα αναλυτικά μοντέλα διαδραμάτισαν βασικό ρόλο στην ανάπτυξη της κατανόησης της πυροσυσσωμάτωσης, αλλά έχουν επικριθεί επειδή οι δραστικές απλουστεύσεις που λαμβάνονται στα μοντέλα (ομοιόμορφο στοίβαγμα μονομεγεθούς σφαιρών, ισοθερμική πυροσυσσωμάτωση και χωρίς ανάπτυξη κόκκων) περιορίζουν την ικανότητά τους να προβλέπουν ποσοτικά τη συμπύκνωση πραγματικών συμπυκνωμάτων σκόνης. Τα αναλυτικά μοντέλα παρέχουν μόνο μια ποιοτική κατανόηση της πυροσυσσωμάτωσης. Τα αριθμητικά μοντέλα προσφέρουν ένα ισχυρό εργαλείο για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με ορισμένες από τις πολυπλοκότητες της πυροσυσσωμάτωσης και η τεχνική χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο.

Αναλυτικά μοντέλα πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης^[1]

Τα αναλυτικά μοντέλα υποθέτουν μια σχετικά απλή, εξιδανικευμένη γεωμετρία για το σύστημα σκόνης και για κάθε μηχανισμό, οι εξισώσεις μεταφοράς μάζας λύνονται αναλυτικά για να παρέχουν εξισώσεις για την κινητική της πυροσυσσωμάτωσης. Η δραστική αλλαγή στη μικροδομή κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης των πραγματικών συμπυκνωμάτων σκόνης προσεγγίζεται διαιρώντας τη διεργασία σε τρία εξιδανικευμένα στάδια, που αναφέρονται ως αρχικό, ενδιάμεσο και τελικό. Κάθε στάδιο θεωρείται ότι έχει μια εξιδανικευμένη γεωμετρία (Εικ. 2.3.ο) που προσεγγίζει τη μικροδομή των πραγματικών συμπυκνών κόνεων (Coble, 1961).



Εικόνα 2.3.ο: Ιδανικά μοντέλα για τα τρία στάδια πυροσυσσωμάτωσης: (α) αρχικό στάδιο: δομή μοντέλου που αναπαρίσταται από σφαίρες σε επαπτομενική επαφή, (β) κοντά στο τέλος του αρχικού σταδίου: οι σφαίρες έχουν αρχίσει να ενώνονται, (γ) ενδιάμεσο στάδιο: οι σκοτεινοί κόκκοι έχουν υιοθετήσει το σχήμα ενός τετραδεκάεδρου, που περικλείει κανάλια λευκού πόρου στις άκρες του κόκκου, (δ) τελικό στάδιο: οι πόροι είναι τετραεδρικοί εγκλεισμοί στις γωνίες όπου συναντώνται τέσσερα τετραδεκάεδρα. (Από τον Coble, 1961)^[1]

Για τη γεωμετρία δύο σφαιρών που υποτίθεται για το αρχικό στάδιο, εξισώσεις για την ανάπτυξη του λαιμού (X/a) και για τους μηχανισμούς συμπύκνωσης, συρρίκνωση ($\Delta L/L_0$), έχουν προκύψει για κάθε μηχανισμό (Frenkel, 1945; Kuczynski, 1949; Kingery, Berg, 1955, Coble, 1958). Οι εξισώσεις μπορούν να εκφραστούν στη γενική μορφή:

$$\left(\frac{X}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t \quad [2.18]$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = -\frac{H}{2^m a^n} t \quad [2.19]$$

όπου X είναι η ακτίνα του λαιμού, a είναι η ακτίνα της σφαίρας, t είναι ο χρόνος, m και n είναι αριθμητικοί εκθέτες που εξαρτώνται από τον μηχανισμό πυροσυσσωμάτωσης και H είναι μια συνάρτηση που περιέχει τις γεωμετρικές και υλικές παραμέτρους του συστήματος σκόνης. Οι εύλογες τιμές για τα m , n και H συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.β (Exner, 1979; Coblenz et al., 1980). Εφόσον το m εξαρτάται από τον μηχανισμό πυροσυσσωμάτωσης, φαίνεται ότι η μέτρηση του m θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού.

Ωστόσο, οι περιορισμοί αυτών των εξισώσεων αρχικού σταδίου για την περιγραφή της πυροσυσσωμάτωσης των πραγματικών συμπαγών κόνεων είναι καλά αναγνωρισμένοι. Για τα μοντέλα ενδιάμεσου και τελικού σταδίου, οι μηχανισμοί μη συμπύκνωσης είναι αδρανείς. Έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις για τα ενδιάμεσα και τελικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης με διάχυση πλέγματος και ορίου κόκκων (Coble, 1961). Οι εξισώσεις για το ρυθμό συμπύκνωσης, $(1/\rho)d\rho/dt$, μπορούν να εκφραστούν σε γενική μορφή:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{H_1 D \Omega \varphi^{\frac{m-1}{2}}}{G^m k T} \left(\frac{a \gamma_{sv}}{r} \right) \quad [2.20]$$

όπου H_1 είναι μια αριθμητική σταθερά που εξαρτάται από την υποτιθέμενη γεωμετρία του μοντέλου και από τον μηχανισμό πυροσυσσωμάτωσης, D είναι ο κατάλληλος συντελεστής διάχυσης ($D=D_l$ για διάχυση πλέγματος και $D=D_{gb}\delta_{gb}$ για διάχυση ορίου κόκκων), Ω είναι ο ατομικός όγκος που ελέγχει την ταχύτητα των ειδών, G είναι το μέγεθος του κόκκου (ή του σωματίδιου), r είναι η ακτίνα πόρου, k είναι η σταθερά Boltzmann, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, φ είναι ένας όρος που εξαρτάται από την πυκνότητα, που αναφέρεται ως ο παράγοντας εντατικοποίησης της τάσης (συζητήθηκε αργότερα), η οποία συσχετίζει τη διάμετρο του λαιμού με το μέγεθος του κόκκου, a είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης και m είναι ένας εκθέτης που εξαρτάται από τον μηχανισμό της πυροσυσσωμάτωσης. Οι τιμές των παραμέτρων συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.β.

| Mechanism | m | n | H^b |
|---|-----|-----|--|
| Surface diffusion ^a | 7 | 4 | $\frac{56D_s \delta_s \gamma_{sv} \Omega}{kT}$ |
| Lattice diffusion from the surface ^a | 4 | 3 | $\frac{20D_l \gamma_{sv} \Omega}{kT}$ |
| Vapor transport ^a | 3 | 2 | $\frac{3p_o \gamma_{sv} \Omega}{(2\pi m k T)^{1/2} k T}$ |
| Grain boundary diffusion | 6 | 4 | $\frac{96D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{kT}$ |
| Lattice diffusion from the grain boundary | 5 | 3 | $\frac{80\pi D_l \gamma_{sv} \Omega}{kT}$ |
| Viscous flow | 2 | 1 | $\frac{3\gamma_{sv}}{2\eta}$ |

^a Denotes non-densifying mechanism, i.e., shrinkage $\Delta L/L_o = 0$.

^b D_s, D_l, D_{gb} , diffusion coefficients for surface, lattice, and grain boundary diffusion. δ_s, δ_{gb} , thickness for surface and grain boundary diffusion. γ_{sv} , specific surface energy; p_o , vapor pressure over a flat surface; m , mass of atom; k , Boltzmann constant; T absolute temperature; η , viscosity.

Πίνακας 2.3.β: Φαινόμενες τιμές για τις σταθερές που εμφανίζονται στην Εξίσωση 2.18 και στην Εξίσωση 2.19 για το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.^[1]

Η Εξίσωση 2.20 προβλέπει ότι για μια ισοδύναμη μικροδομή, ο ρυθμός συμπύκνωσης αυξάνεται σχεδόν εκθετικά με T (λόγω της εξάρτησης Arrhenius του D από το T) και έχει μία ισχυρή εξάρτηση από το μέγεθος κόκκου G (ή το μέγεθος σωματιδίου). Για παράδειγμα, εάν η ακτίνα του πόρου υπολογίζεται ως κλίμακα ως ο κόκκος (ή μέγεθος σωματιδίου), ο ρυθμός συμπύκνωσης με διάχυση ορίου κόκκων προβλέπεται να κυμαίνεται ως $1/G^4$. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων παρέχει μια βασική μέθοδο για την αύξηση του ρυθμού συμπύκνωσης μειώνοντας τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης ή μειώνοντας τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Για τον ίδιο ρυθμό συμπύκνωσης που προβλέπεται από την Εξ. 2.6, η σχέση μεταξύ του μεγέθους σωματιδίων a και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης T για δύο συστήματα (που ορίζονται 1 και 2) δίνεται από

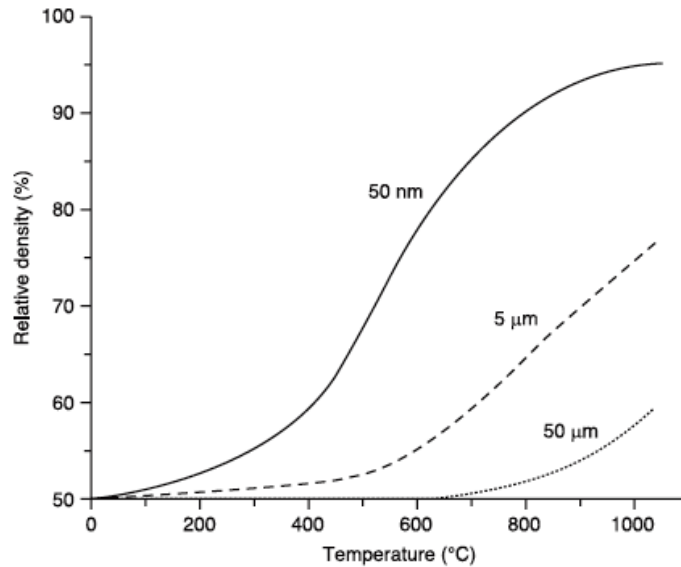
$$m \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \approx \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad [2.21]$$

όπου Q είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (ανά mole) και R είναι η σταθερά αερίου. Για παράδειγμα, για χοντρόκοκκο ZnO με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης $1200^\circ C$, εάν το μέγεθος των σωματιδίων μειωνόταν με συντελεστή 10 τότε, σύμφωνα με την Εξ. 2.21, ο ίδιος ρυθμός συμπύκνωσης επιτυγχάνεται με πυροσυσσωμάτωση περίπου στους $750^\circ C$, υποθέτοντας ότι η συμπύκνωση συμβαίνει με διάχυση ορίου κόκκων ($m=4$) και $Q \approx 250$ kJ/mol. Αν και η μείωση των πρακτικών θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης είναι χαμηλότερη από τις προβλεπόμενες τιμές, συχνά λόγω της ανομοιογενούς πακετοποίησης σωματιδίων και της εκτράχυνσης, τα οφέλη του μικρού μεγέθους σωματιδίων είναι σημαντικά. Μια χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι ιδιαίτερα ευεργετική σε ορισμένα υλικά, όπως εκείνα που εξατμίζονται ή αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι σκόνες ναοκλίμακας (μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 50-100nm) εμφανίζουν μεγάλες μειώσεις στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

| Mechanism | Intermediate stage | | | Final stage | | |
|--------------------------|--------------------|-----|----------|-------------|-----|----------|
| | H_1 | m | α | $H1$ | m | α |
| Lattice diffusion | 40/3 | 2 | 1 | 40/3 | 2 | 2 |
| Grain boundary diffusion | 95/2 | 3 | 1 | 15/2 | 3 | 2 |

Πίνακας 2.3.γ: Φαινόμενες τιμές για τις σταθερές που εμφανίζονται στην Εξίσωση 2.20 για το ενδιάμεσο και τελικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης με μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης.^[1]

Για βολφράμιο με μέγεθος σωματιδίων 16nm, η έναρξη της πυροσυσσωμάτωσης ανιχνεύθηκε στους $725^\circ C$, που είναι μόνο ~ 0.25 της θερμοκρασίας τήξης ($3683K$), πολύ χαμηλότερη από την περιοχή που παρατηρείται για τις συμβατικές σκόνες βολφραμίου. Η Εικόνα 2.3.π δείχνει δεδομένα για την πυροσυσσωμάτωση τριών σκονών νικελίου, όπου η λεπτότερη σκόνη δείχνει τη χαμηλότερη θερμοκρασία για την πυροσυσσωμάτωση σε υψηλή πυκνότητα (Andrievski, 1994). Ωστόσο, οι σκόνες ναοκλίμακας μπορεί επίσης να υποφέρουν από δυσκολίες επεξεργασίας, όπως μεγαλύτερη συρρίκνωση πυροσυσσωμάτωσης λόγω χαμηλότερης πυκνότητας πακετοποίησης του πράσινου αντικειμένου και μεγαλύτερη μόλυνση λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας.



Εικόνα 2.3.π: Σχετική πυκνότητα έναντι θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης για τρεις σκόνες νικελίου με τα μέσα μεγέθη σωματιδίων που φαίνονται.^[1]

Ο νόμος κλιμάκωσης^[1]

Ο νόμος κλιμάκωσης (Herring, 1950a) δεν περιλαμβάνει συγκεκριμένο γεωμετρικό μοντέλο. Αντίθετα, υποθέτει ότι οι γεωμετρικές αλλαγές κατά την πυροσυσσωμάτωση παραμένουν παρόμοιες. Ο νόμος εξετάζει την επίδραση της αλλαγής κλίμακας (π.χ. μέγεθος σωματιδίων) στον ρυθμό μεταφοράς ύλης για μεμονωμένους μηχανισμούς. Ο χρόνος Δt για την επίτευξη γεωμετρικά παρόμοιων μικροδομικών αλλαγών σε δύο συστήματα (που ορίζονται 1 και 2) που διαφέρουν μόνο στο μέγεθος σωματιδίων a προβλέπεται να είναι:

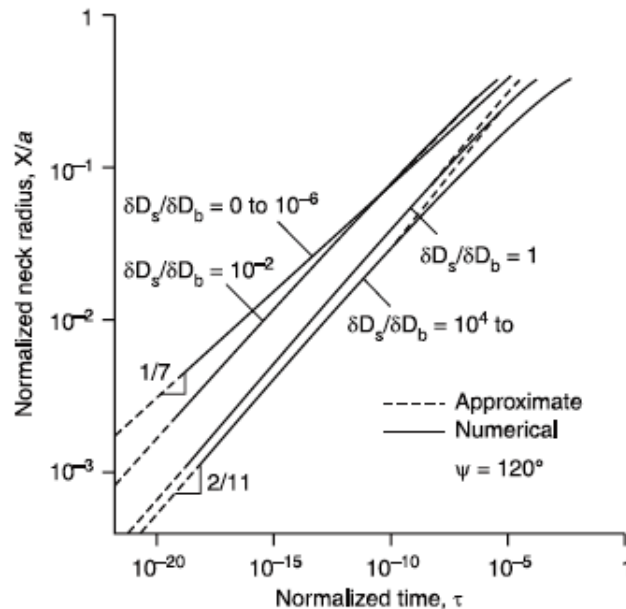
$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^m \quad [2.22]$$

όπου m είναι ένας εκθέτης που εξαρτάται από τον μηχανισμό μεταφοράς της ύλης. Στην περίπτωση διάχυσης δικτυωτού πλέγματος, $m=3$, ενώ $m=4$ για διάχυση ορίου κόκκων, η οποία συμφωνεί με την ισχυρή εξάρτηση μεγέθους κόκκων που προβλέπεται από τα αναλυτικά μοντέλα. Λόγω της γενικής προσέγγισης που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του, ο νόμος κλιμάκωσης αναμένεται να έχει κάποιο πλεονέκτημα έναντι των αναλυτικών μοντέλων που υποθέτουν μια συγκεκριμένη γεωμετρία. Ένα πρόβλημα είναι ότι η απαίτηση γεωμετρικής παρόμοιας μικροδομικής αλλαγής δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί για πραγματικά συμπαγή σκόνης, επομένως ο νόμος δεν έχει βρει ευρεία εφαρμογή στην πυροσυσσωμάτωση.

Αριθμητική μοντελοποίηση^[1]

Στην πράξη, περισσότεροι από ένας μηχανισμοί λειτουργούν κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Χρησιμοποιήθηκαν αριθμητικές προσομοιώσεις για να εξεταστούν ορισμένες από τις πολυπλοκότητες της πυροσυσσωμάτωσης, όπως η χρήση πιο ρεαλιστικών γεωμετριών (Nicholls, Mullins, 1965; Bross, Exner, 1979) και η

πυροσυσσωμάτωση με ταυτόχρονους μηχανισμούς (Svoboda, Riedel, 1995; Zhang, Schneibel, 1995, Bouvard, McMeeking, 1996, Pan et al., 1998). Οι προσεγγίσεις περιλαμβάνουν λύσεις πεπερασμένων διαφορών και προσομοιώσεις Monte Carlo. Η Εικόνα 2.3.ρ δείχνει τις προβλέψεις ενός αριθμητικού μοντέλου για την κανονικοποιημένη ακτίνα του λαιμού (X/a) έναντι του κανονικοποιημένου χρόνου για την πυροσυσσωμάτωση σφαιρικών σωματιδίων με την ταυτόχρονη εμφάνιση διάχυσης ορίου κόκκων και επιφανειακής διάχυσης για διεδρική γωνία $\psi=120^\circ$ (Svoboda, Riedel, 1995).



Εικόνα 2.3.ρ: Αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων για την κανονικοποιημένη ακτίνα λαιμού έναντι μειωμένου χρόνου για πυροσυσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων από την ταυτόχρονη εμφάνιση επιφανειακής διάχυσης και διάχυσης ορίου κόκκων. (Από τους Svoboda και Riedel, 1995)^[1]

Χάρτες πυροσυσσωμάτωσης^[1]

Οι χάρτες πυροσυσσωμάτωσης έχουν κατασκευαστεί για να δείξουν τους κυρίαρχους μηχανισμούς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας (Ashby, 1974; Swinkels, Ashby, 1981). Η κατασκευή χρησιμοποιεί τις εξισώσεις πυροσυσσωμάτωσης που προκύπτουν για τα αναλυτικά μοντέλα και δεδομένα για τις παραμέτρους υλικού στις εξισώσεις. Λόγω της ανεπάρκειας της βάσης δεδομένων και των δραστηκών απλουστεύσεων των μοντέλων, η δυνατότητα εφαρμογής των χαρτών είναι περιορισμένη. Παρ'όλα αυτά, έχουν εξυπηρετήσει μια χρήσιμη λειτουργία στην οπτικοποίηση εννοιολογικών σχέσεων μεταξύ των διαφόρων μηχανισμών και αλλαγών στη συμπεριφορά πυροσυσσωμάτωσης υπό διαφορετικές συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης.

Φαινομενολογικές εξισώσεις πυροσυσσωμάτωσης^[1]

Εμπειρικές εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί για να ταιριάζουν στα δεδομένα συμπύκνωσης. Ενώ παρέχουν λίγη βοήθεια στην ανάπτυξη μιας βαθύτερης κατανόησης της πυροσυσσωμάτωσης, μπορούν να χρησιμεύσουν σε μια χρήσιμη λειτουργία των

αριθμητικών μοντέλων που απαιτούν τη χρήση μιας εξίσωσης συμπύκνωσης. Μια απλή έκφραση που θεωρείται ότι είναι επιτυχής για την προσαρμογή πολλών δεδομένων συμπύκνωσης και θερμής συμπίεσης είναι:

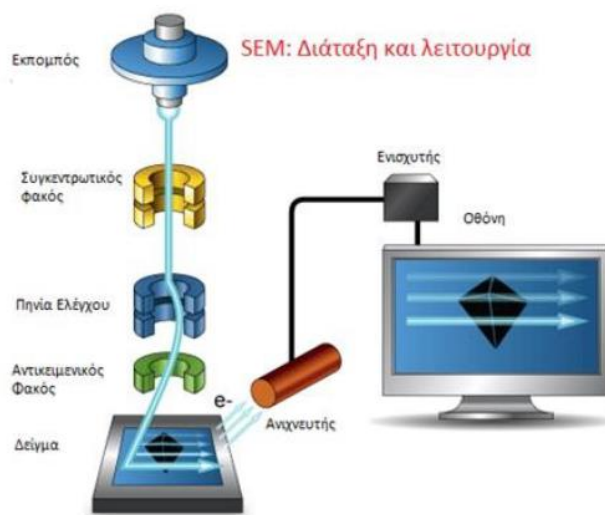
$$\rho = \rho_0 + K \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad [2.23]$$

όπου ρ_0 είναι η πυκνότητα σε αρχικό χρόνο t_0 , ρ είναι η πυκνότητα στο χρόνο t και K είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Κάποια θεωρητική αιτιολόγηση μπορεί να αναπτυχθεί για αυτή την ημι-λογαριθμική έκφραση (Coble, 1961). Άλλες εμπειρικές εξισώσεις στη βιβλιογραφία πυροσυσσωμάτωσης περιλαμβάνουν αυτές που οφείλονται στους Tikkanen και Makipirtti (1965) και Ivensen (1973). Συχνά διαπιστώνεται ότι περισσότερες από μία εμπειρικές εξισώσεις μπορούν να προσφέρουν μία καλή προσαρμογή σε οποιοδήποτε δοσμένο σύνολο δεδομένων πυροσυσσωμάτωσης, επομένως η επιλογή οποιασδήποτε από τις εξισώσεις μπορεί να είναι κάπως αυθαίρετη. Η ημι-λογαριθμική σχέση (Εξ. 2.23) έχει το πλεονέκτημα της απλότητας και είναι επιτυχής στην προσαρμογή πολλών δεδομένων πυροσυσσωμάτωσης και θερμής συμπίεσης.

2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary, SE) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered, BSE) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

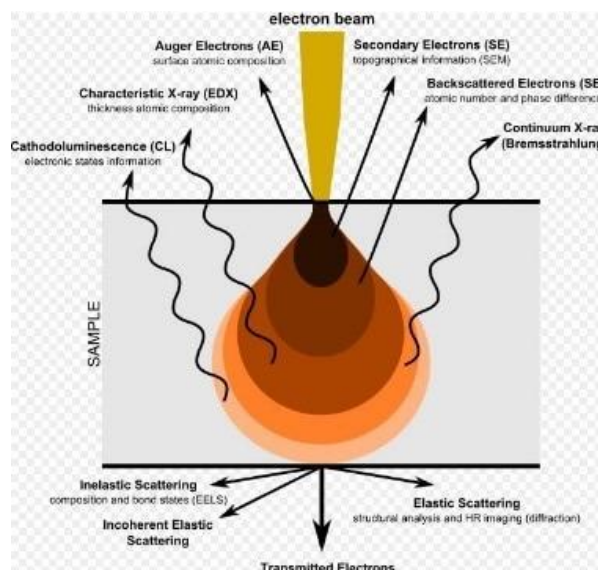


Εικόνα 2.4.α: Διάταξη και λειτουργία SEM.

Συγκεκριμένα, στην εργασία χρησιμοποιήσαμε το Scanning Electron Microscope (SEM) για να ελέγξουμε την μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων σε επίπεδο μικρομέτρων. Σε ένα SEM, εκπέμπεται θερμοϊονικά μια δέσμη ηλεκτρονίων από μια κάθοδο βολφραμίου, με ενέργεια 0.2keV έως 40keV. Αυτή η δέσμη συγκεντρώνεται και κατευθύνεται

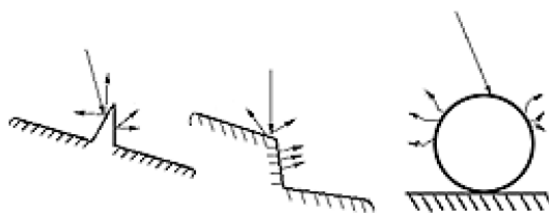
από 2 συγκεντρωτικούς φακούς ώστε να έχει διάμετρο 0.4 έως 5 νανόμετρα διάμετρο. Η δέσμη περνά από πηνία ελέγχου και αντανάκλαστικές πλάκες μέσα στην στήλη και περνά από έναν τελικό φακό ο οποίος μετακινεί την δέσμη στους άξονες της επιφάνειας του δείγματος.

Όταν η αρχική δέσμη αλληλοεπιδρά με το δείγμα, τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από την επαναλαμβανόμενη τυχαία σκέδαση και απορρόφηση μέσα σε μια περιοχή σε σχήμα σταγόνα μέσα στον όγκο του δείγματος, η οποία εκτείνεται έως μερικά μικρόμετρα μέσα στο δείγμα. Επίσης, σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια και τα TEM, στο SEM η μεγέθυνση δεν είναι συναρτήσει της δύναμης του αντικειμενικού φακού. Η συνήθης λειτουργία λήψης εικόνας μαζεύει δευτερεύοντα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας που εκτοξεύονται από την Κ στιβάδα των ατόμων του δείγματος λόγω ανελαστικών σκεδάσεων με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Λόγω της μικρής τους ενέργειας, αυτά τα ηλεκτρόνια είναι μερικών νανομέτρων μέσα στην επιφάνεια του δείγματος και αναγνωρίζονται από έναν ανιχνευτή συστήματος σπινθηρισμού-φωτοπολλαπλασιαστή. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι υψηλής ενέργειας που προέρχονται από την αρχική ηλεκτρονική δέσμη, τα οποία είτε ανακλώνται είτε οπισθοσκεδάζονται λόγω δυναμικού με ελαστικές σκεδάσεις. Τα βαριά στοιχεία (με μεγάλο δηλαδή ατομικό αριθμό) οπισθοσκεδάζουν με μεγαλύτερη ένταση από τα ελαφριά, φαίνονται πιο φωτεινά στην εικόνα οπότε μπορούν να ξεχωρίσουν περιοχές με διαφορετικά στοιχεία.



Εικόνα 2.4.β: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος.

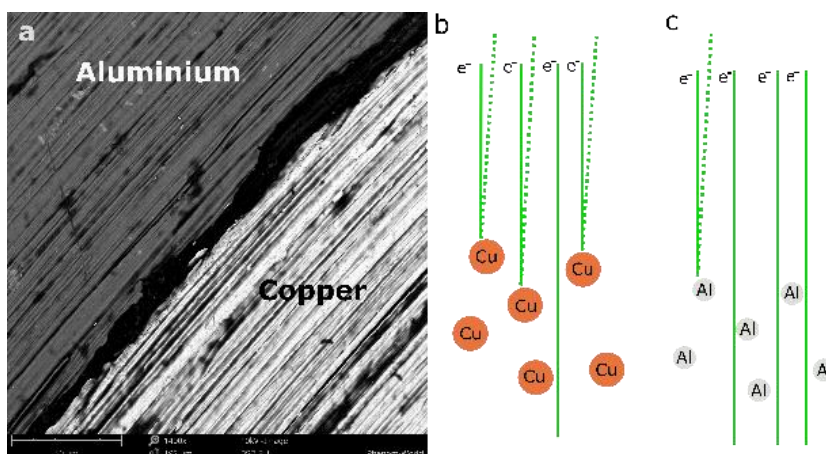
Ας εξετάσουμε τέλος τι πληροφορίες παίρνουμε από τα διαφορετικά σήματα που χρησιμοποιούμε συνήθως σε ένα SEM. Στην Εικόνα 2.4.γ φαίνεται ότι λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μια εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.



Εικόνα 2.4.γ: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από μια ευρεία περιοχή εντός του όγκου αλληλεπίδρασης. Είναι αποτέλεσμα ελαστικών συγκρούσεων ηλεκτρονίων με άτομα, που έχουν ως αποτέλεσμα αλλαγή στις τροχιές των ηλεκτρονίων. Μεγαλύτερα άτομα είναι πολύ ισχυρότεροι διασκορπιστές ηλεκτρονίων από τα ελαφριά άτομα και επομένως παράγουν υψηλότερο σήμα. Ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που φθάνουν στον ανιχνευτή είναι ανάλογος με τον ατομικό αριθμό τους. Αυτή η εξάρτηση των BSEs από τον ατομικό αριθμό μας βοηθά να κάνουμε τη διάκριση μεταξύ διαφορετικών φάσεων, παρέχοντας απεικόνιση που φέρει πληροφορίες για τη σύνθεση του δείγματος. Οι εικόνες των BSEs μπορούν επίσης να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφία, την τοπογραφία και το μαγνητικό πεδίο του δείγματος.

Σε αντίθεση με τα BSEs, τα SE προέρχονται από την επιφάνεια ή τις περιοχές της επιφάνειας του δείγματος. Είναι αποτέλεσμα ανελαστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος και έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια είναι πολύ χρήσιμα για την εξέταση της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος.

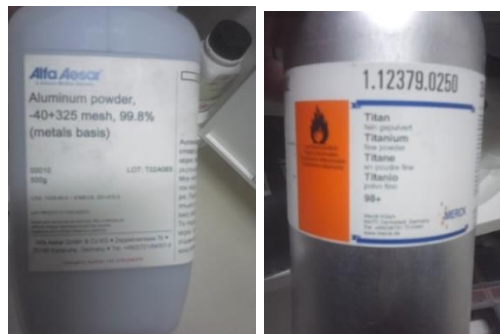


Εικόνα 2.4.δ: a) Μικρογραφία SEM ενός δείγματος Al-Cu, b) και c) Απλοποιημένη απεικόνιση της αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας δέσμης ηλεκτρονίων με αλουμίνιο και χαλκό. Τα άτομα χαλκού (υψηλότερος Z) διασκορπίζουν περισσότερα ηλεκτρόνια πίσω στον ανιχνευτή από τα ελαφρύτερα άτομα αλουμινίου και επομένως εμφανίζονται πιο φωτεινά στην μικρογραφία SEM.

3 Κύριο Μέρος Εργασίας

3.1 Πειραματική Διαδικασία

Ακατέργαστες σκόνης στοιχειακού αργιλίου (Alfa Aesar, Aluminum powder, -40+325 mesh, 99.8%, metals basis) και τιτανίου (Merck, Titanium fine powder $\leq 150 \mu\text{m}$, 98+) αναμείχθηκαν για να δώσουν την επιθυμητή σύσταση Al-7%κ.β.Τι. Τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση του κύριου κράματος είναι καρβίδιο τιτανίου (Alfa Aesar, Titanium carbide, 99.5%, metals basis), ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Sulzer Metco 204NS yttria zirconia) και νιφάδες χαλκού (Alfa Aesar, Copper powder, -325 mesh, 10% max +325 mesh, 99%, metals basis). Οι αναλογίες κατά βάρος και για τα τρεις σκόνης προσθήκης είναι 5%, 10% και 15%. Οι συσκευασίες των υλικών φαίνονται στις Εικόνες 2.1.α και 2.1.β. Τα δείγματα αναμείχθηκαν για $\sim 30 \text{ min}$ σε συμβατικό τόρνο ώστε να επιτευχθεί η ομογενοποίηση των κόνων.



Εικόνα 3.1.α: Συσκευασίες κόνων Al και Τι.



Εικόνα 3.1.β: Συσκευασίες πρόσθετων κόνων.



Εικόνα 3.1.γ: Ανάμειξη κόνων σε συμβατικό τόρνο.

Τα μίγματα κόνεων συμπυκνώνονται εν ψυχρώ σε κυλινδρική μήτρα διαμέτρου 20 mm με εφαρμογή μονοαξονικής συμπίεσης 190 MPa στη μηχανή γενικής δοκιμής Instron 4482 του εργαστηρίου κατεργασιών. Για να αποφευχθεί η προσκόλληση σκόνης στα τοιχώματα της μήτρας χρησιμοποιήθηκε λιπαντικό. Αρχικά και με όσο γίνεται πιο σταθερό ρυθμό, η πίεση ανέρχεται από τα 0 MPa στα 100 MPa, όπου και παραμένει σε αυτή την τιμή 10-15 sec. Στη συνέχεια, με τον ίδιο τρόπο, η πίεση αυξάνεται στα 190 MPa, όπου και παραμένει στη μέγιστη τιμή της για περίπου 1 min και τελικά ακολουθεί μια ομαλή και σταδιακή αποσυμπίεση. Οι παύσεις αυτές γίνονται για να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη κατανομή της πίεσης στο σώμα που μορφοποιείται.



Εικόνα 3.1.δ: Μηχανή γενικής δοκιμής Instron 4482.



Εικόνα 3.1.ε: Δοκίμια πριν την πυροσυσσώματωση.

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές δοκιμίων με τη σύσταση που παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα:

| Al-7%κ.β.Τi (%κ.β.) | ΠΡΟΣΘΕΤΟ TiC ή YSZ ή Cu (%κ.β.) |
|------------------------|------------------------------------|
| 95 | 5 |
| 90 | 10 |
| 85 | 15 |

Πίνακας 3.1.α: Σύσταση δοκιμίων.

Μετά τη μορφοποίηση των δειγμάτων με συμπίεση, ακολούθησε η θέρμανση των δοκιμών σε θάλαμο φούρνου στους 530°C για 8 hrs ώστε να επιτευχθεί η συμβατική πυροσυσσωμάτωση.



Εικόνα 3.1.στ: Εργαστηριακός κλίβανος Thermawatt.



Εικόνα 3.1.ζ: Δοκίμια μετά την πυροσυσσωμάτωση στους 530°C.



Εικόνα 3.1.η: Οπτική εμφάνιση δοκιμών.

Όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες, στις σύνθετες μεταλοκεραμικές δομές απουσίαζαν ρωγμές ή αποσχίσεις. Είναι όμως εμφανής ο σχηματισμός οξειδίων που καλύπτουν μέρος της επιφάνειάς τους. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα δοκίμια εκτέθηκαν από το φούρνο όπου επικρατούσε ατμόσφαιρα υψηλής θερμοκρασίας σε περιβάλλον θερμοκρασίας 25°C που επικρατεί οξυγόνο και άζωτο.

Μετά τη θερμική κατεργασία, έγινε εγκάρσια κοπή των κυλινδρικών δοκιμίων και στη συνέχεια λείανση της επιφάνειας τομής προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή τους. Η λείανση των δειγμάτων έγινε χειροκίνητα πάνω στον περιστρεφόμενο δίσκο λειαντικής μηχανής Struers Pedemin-2, ενώ ταυτόχρονα κατά τη λείανση χρησιμοποιείται νερό τόσο για την ψύξη του δοκιμίου όσο και για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων της λείανσης. Χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου-SiC, με μέγεθος κόκκων 22 μm, 15 μm και 10 μm. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην πίεση του δοκιμίου πάνω στο περιστρεφόμενο λειαντικό χαρτί ώστε να είναι όσο το δυνατόν ομοιόμορφη και ισοκατανεμημένη σε όλη την επιφάνειά του. Πριν τη χρήση του επόμενου χαρτιού, το δοκίμιο ξεπλενόταν για να καθαριστεί από τυχόν ακαθαρσίες.



Εικόνα 3.1.θ: Struers Pedemin-2 μηχανή.



Εικόνα 3.1.ι: Αδιάβροχα χαρτιά καρβιδίου πυριτίου FEPA P #800, #1200, #2000.

3.2 Συμπεράσματα

Πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση των δοκιμών μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους με το παχύμετρο που φαίνεται στην Εικόνα 3.2.α. Όπως αναμένεται, μετά τη θερμική κατεργασία αυξήθηκε η διάμετρος και το ύψος των δοκιμών. Η αύξηση της διαμέτρου προάγει την επαφή μεταξύ των ατομικών σωματιδίων στα περισσότερα ενισχυμένα πεδία και κινητοποιεί ένα φαινόμενο συσσώρευσης που είναι υπεύθυνο για τον παρατηρούμενο υψηλό ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων σε χρόνους θερμικής επεξεργασίας μικρότερους από 1h.

| | | ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ | | | | | |
|---------|----------------|--------------------------|-------|---|-------|-------|-------|
| | | TiC | | ZrO ₂ -8%κ.β.Υ ₂ O ₃ | | Cu | |
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 5%κ.β. | Διάμετρος (mm) | 20.29 | 20.28 | 20.31 | 20.30 | 20.29 | 20.41 |
| | Ύψος (mm) | 20.15 | 20.66 | 19.15 | 19.54 | 20.47 | 18.86 |
| 10%κ.β. | | 20.30 | 20.29 | 20.30 | 20.31 | 20.40 | 20.40 |
| | | 20.13 | 19.62 | 19.13 | 19.25 | 18.68 | 18.62 |
| 15%κ.β. | | 20.32 | 20.31 | 20.29 | 20.29 | 20.40 | 20.39 |
| | | 19.86 | 19.02 | 19.04 | 18.96 | 17.90 | 17.84 |
| | | ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ | | | | | |
| | | TiC | | ZrO ₂ -8%κ.β.Υ ₂ O ₃ | | Cu | |
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 5%κ.β. | Διάμετρος (mm) | 20.80 | 20.80 | 20.74 | 20.72 | 20.40 | 20.60 |
| | Ύψος (mm) | 20.79 | 21.64 | 19.76 | 20.21 | 20.63 | 19.12 |
| 10%κ.β. | | 20.90 | 20.86 | 20.75 | 20.76 | 20.67 | 20.70 |
| | | 21.07 | 20.63 | 19.75 | 19.88 | 18.90 | 18.87 |
| 15%κ.β. | | 21.13 | 21.06 | 20.78 | 20.74 | 20.74 | 20.68 |
| | | 21.18 | 20.46 | 20.00 | 19.39 | 18.25 | 18.36 |

Πίνακας 3.2.α: Μετρήσεις διαστάσεων δοκιμών.



Εικόνα 3.2.α: Μεταλλικό Ψηφιακό Παχύμετρο.



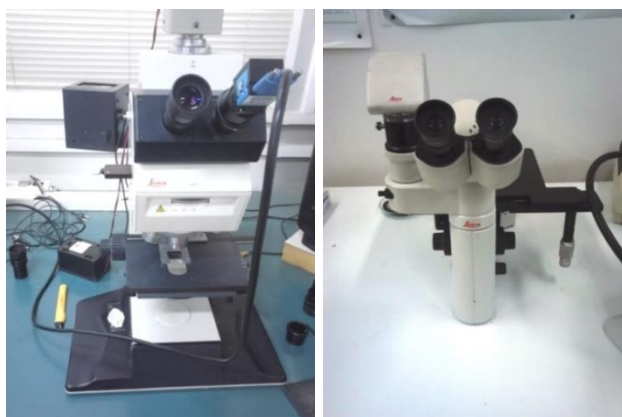
Εικόνα 3.2.β: Ζυγαριά Ακριβείας KERN 440.

Στον Πίνακα 3.2.β παρατίθενται οι μετρήσεις μάζας των δοκιμίων πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση με τη ζυγαριά ακριβείας KERN 440.

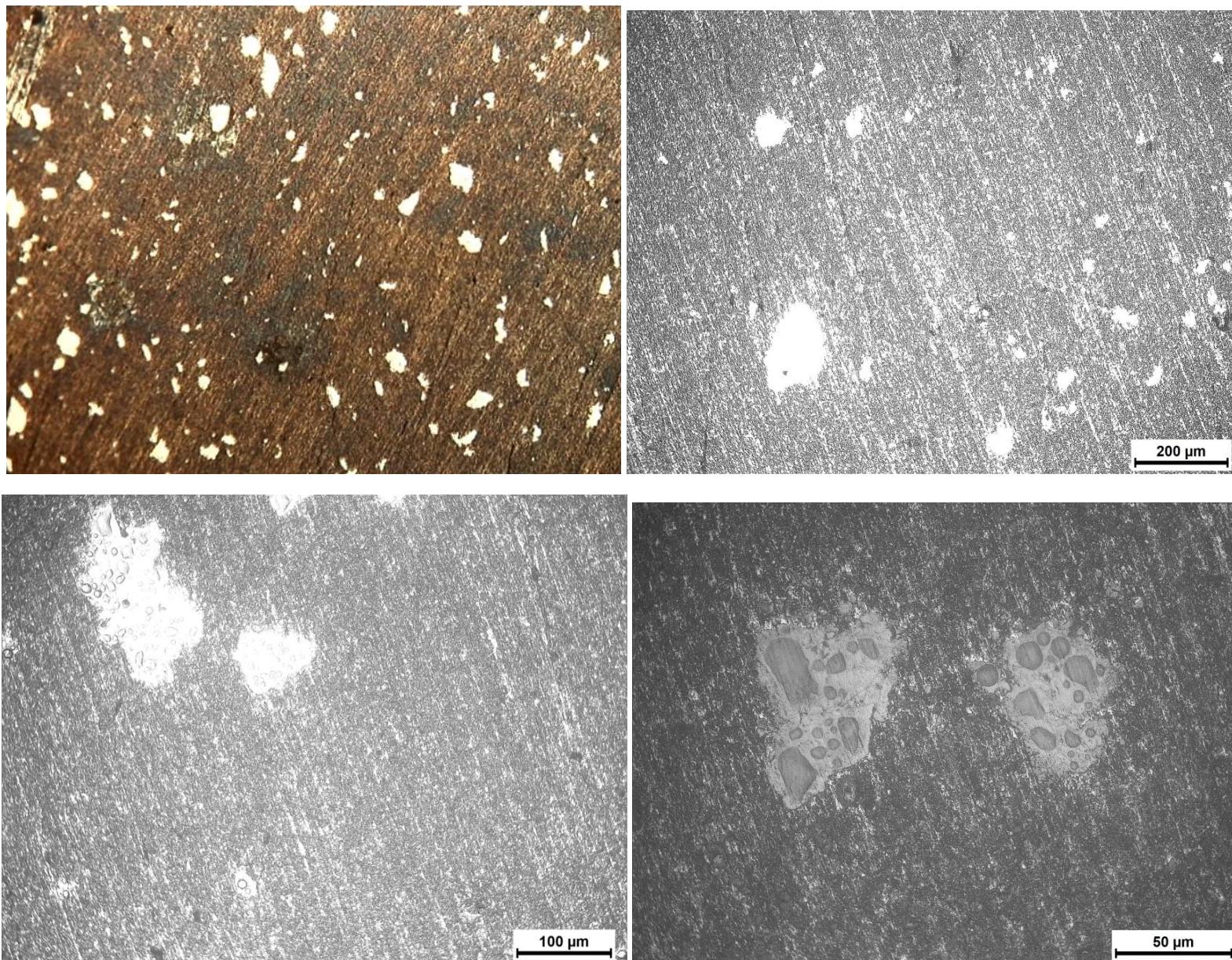
| ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ | | | | | | |
|--------------------------|--------|------|---|------|------|------|
| | TiC | | ZrO ₂ -8%κ.β.Υ ₂ O ₃ | | Cu | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| | 5%κ.β. | 14.4 | 14.7 | 14.2 | 14.5 | 14.6 |
| 10%κ.β. | 14.7 | 14.6 | 14.4 | 14.4 | 14.4 | 14.4 |
| 15%κ.β. | 14.7 | 14.6 | 14.5 | 14.4 | 14.4 | 14.4 |
| ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ | | | | | | |
| | TiC | | ZrO ₂ -8%κ.β.Υ ₂ O ₃ | | Cu | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| | 5%κ.β. | 15.0 | 15.4 | 14.5 | 14.8 | 15.0 |
| 10%κ.β. | 15.5 | 15.5 | 14.8 | 14.8 | 15.0 | 15.0 |
| 15%κ.β. | 15.8 | 15.7 | 15.0 | 14.9 | 15.0 | 15.0 |

Πίνακας 3.2.β: Μετρήσεις μάζας (gr) δοκιμίων.

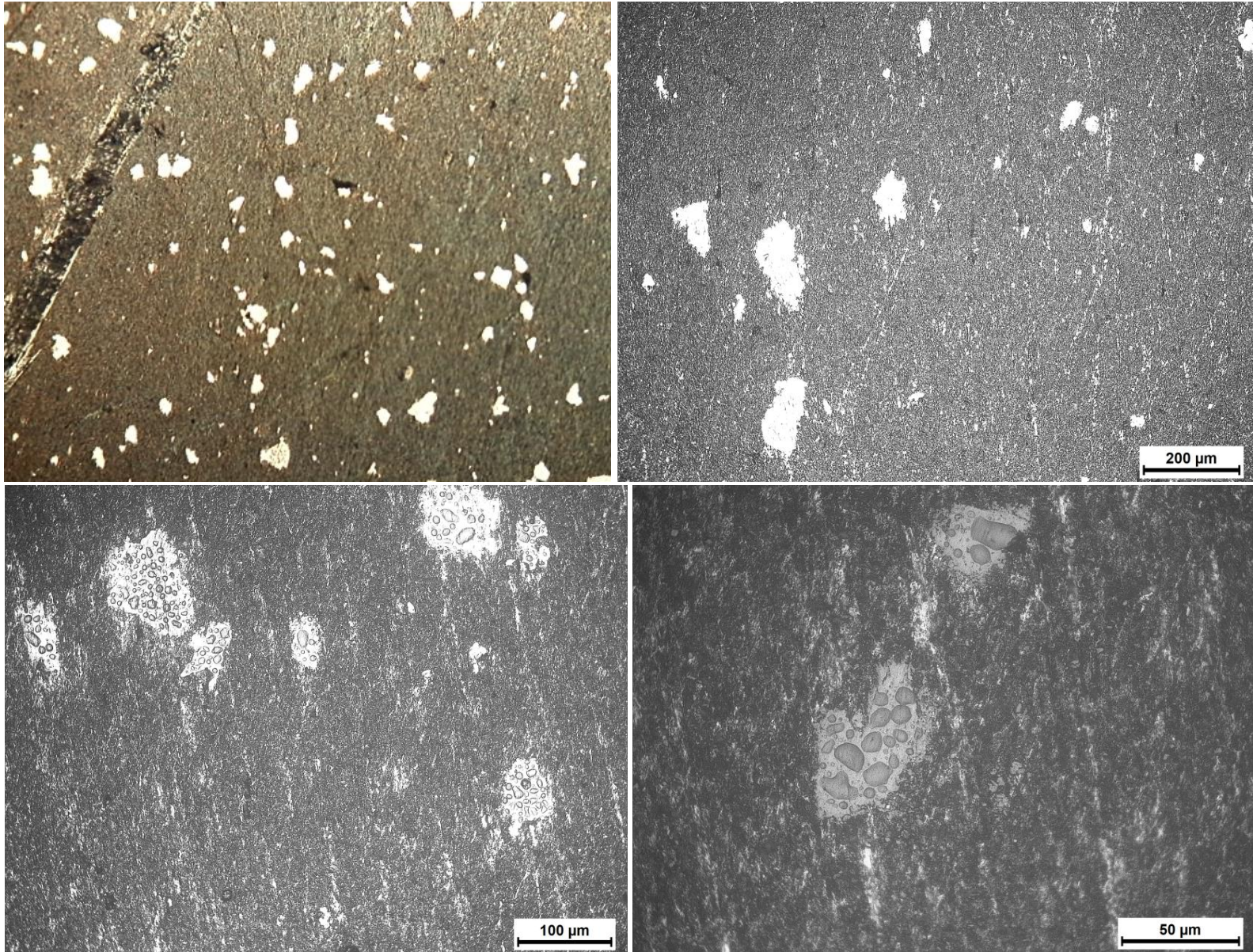
Παρόλο που δόθηκε μεγάλη προσοχή στην προετοιμασία του κύριου κράματος από στοιχειακές σκόνες των Al και Ti και στην προσθήκη των ενισχυτικών κόνεων ώστε να παραχθούν συμπυκνώματα μάζας 17.4 gr, προέκυψαν σημαντικές αποκλίσεις. Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται σε όλα τα δοκίμια αύξηση μάζας μετά τη συμβατική πυροσυσσωμάτωση, με τη μεγαλύτερη για το πρόσθετο TiC. Η αύξηση μάζας λαμβάνει χώρα εξαιτίας της αντίδρασης οξειδωσης των μεταλλικών σύνθετων μήτρας με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Με βάση το μέγεθος των σωματιδίων των πρόσθετων κόνεων το TiC έχει το μικρότερο και ακολουθούν οι νιφάδες Cu και τελευταία η σταθεροποιημένη ζirkονία. Μεγάλη αύξηση μάζας υποδεικνύει υψηλό ρυθμό οξειδωσης ο οποίος εμποδίζει περαιτέρω χημική αντίδραση λόγω του σχηματισμού των οξειδίων. Επίσης, η αύξηση μάζας μπορεί να οφείλεται σε προσρόφηση, απορρόφηση, αντιδράσεις στερεού – αερίου και αντιδράσεις οξειδωσης. Μετά την ολοκλήρωση των πειραματικών μετρήσεων έγινε εξέταση της μικροδομής παρατηρώντας την ορθογώνια (HxD) επιφάνεια τομής των δοκιμίων σε μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης Leica.



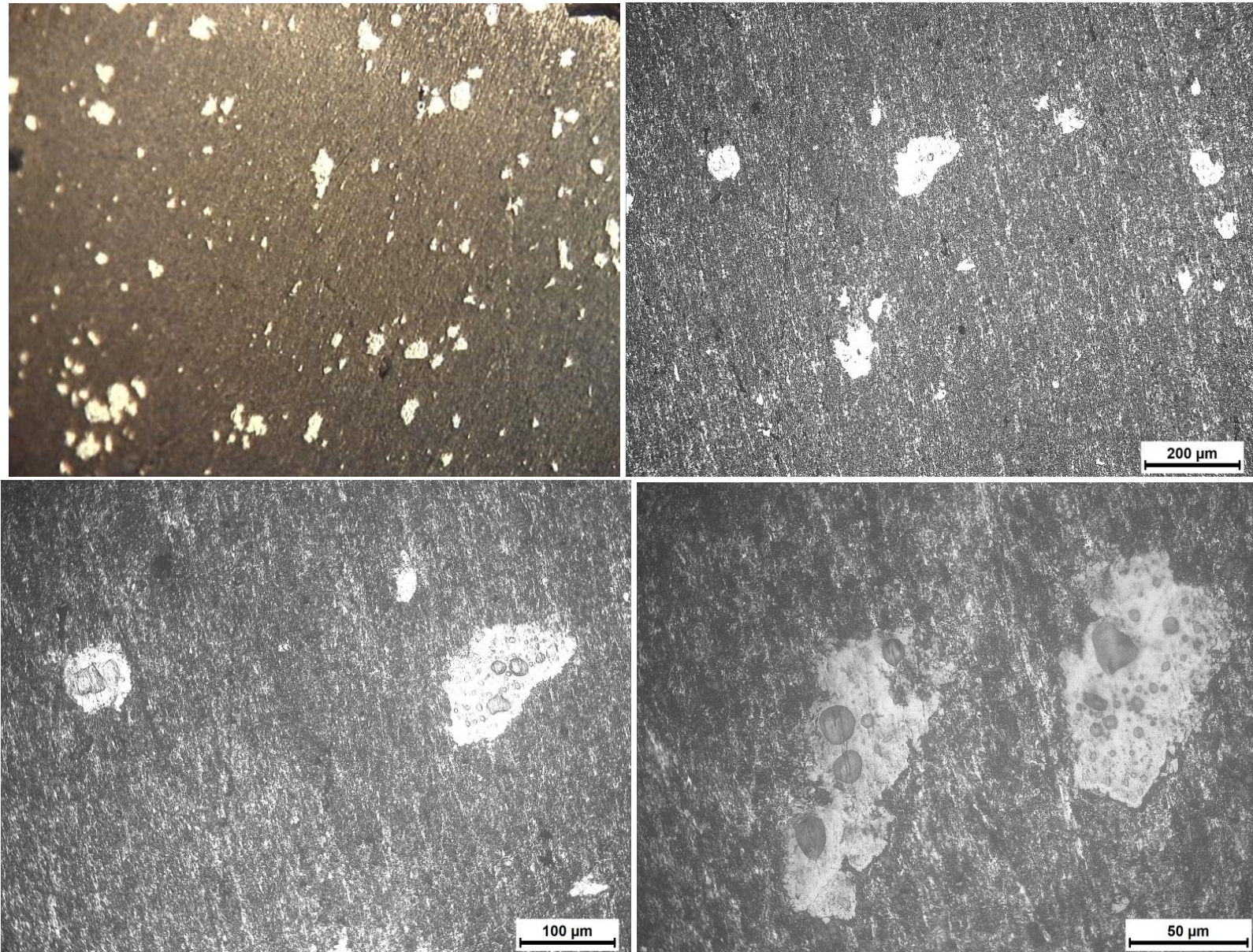
Εικόνα 3.2.γ: Στερεομικροσκόπια Leica.



Εικόνα 3.2.α: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5% β .TiC στους 530°C.



Εικόνα 3.2.β: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β.TiC στους 530°C.



Εικόνα 3.2.γ: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β.ΤiC στους 530°C.

Στις Εικόνες 3.2.(α,β,γ) παρουσιάζονται τα δοκίμια κράματος Al-Ti ενισχυμένο με σκόνη TiC μεγέθους κόκκων 2 μm, σε εκατοστιαίες αναλογίες κατά βάρος 5, 10 και 15, μετά την πυροσυσσωμάτωση στους 530°C για 8 hrs. Σε αυτά τα δοκίμια η μάζα και ο όγκος πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση αυξήθηκε περισσότερο.

Τα δείγματα έχουν μία λεπτή, πυκνή μικροδομή και διαχωρίζονται οι φάσεις κρυσταλλικών και μη κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούνται κυρίως από τα μεταλλικά στοιχεία. Μια πολύ σαφής παρατήρηση των παραπάνω μικρογραφιών επισημαίνει την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων TiC. Τα ίδια τα σωματίδια καρβιδίου του τιτανίου είναι μεγέθους μικρού και κατανέμονται ομοιογενώς στον όγκο, τα οποία αυξάνουν τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών.

Στα κραματοποιημένα μείγματα κόνεων και συμπυκνώματα αναμένεται να υπάρξει αξιοσημείωτη αύξηση της σκληρότητας σε σύγκριση με το καθαρό αλουμίνιο. Γενικά, ένα υψηλότερο περιεχόμενο Ti προσδίδει μία υψηλότερη τελική σκληρότητα κράματος λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του. Ομοίως και με την ενίσχυση %κ.β. TiC στο σύνθετο κράμα θα αναμένονται αυξημένες τιμές πυκνότητας και σκληρότητας. Αυξάνοντας την ποσότητα TiC, η σύνθετη σκληρότητα αυξάνεται καθώς η σκληρότητά του είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν του καθαρού αλουμινίου.

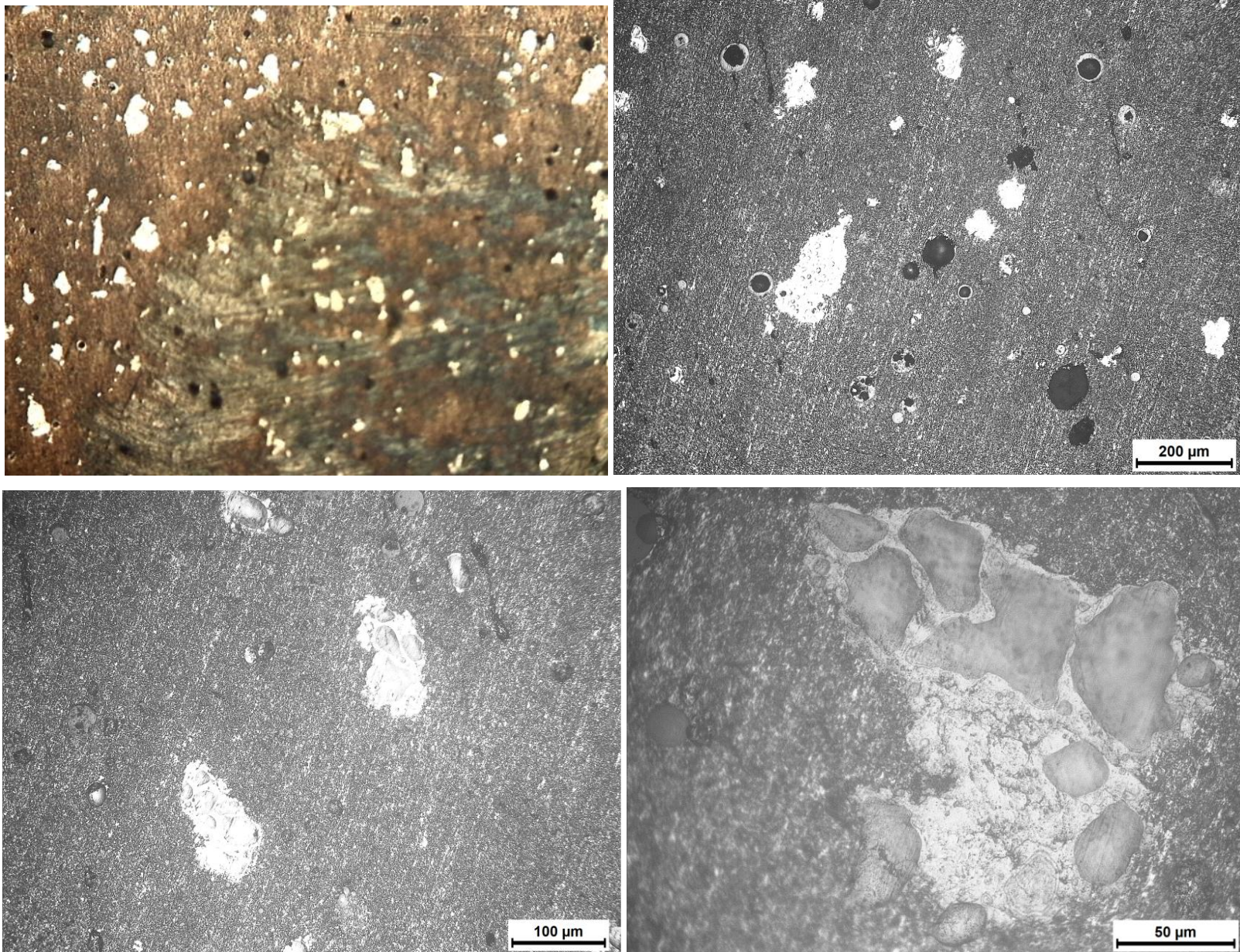
Το διάγραμμα φάσεων Al-Ti, προβλέπει το σχηματισμό διαμεταλλικού συστατικού α -TiAl₃ μετά την πυροσυσσωμάτωση. Σε μελέτη που διεξάχθηκε από τους Chianeh et al.^[15] αναφέρθηκε ότι μόνο διαμεταλλική φάση TiAl₃ εμφανίστηκε σε δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 500°C για 9 hrs και σε δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 600°C για 3 hrs. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD), έχουν δείξει ότι οι φάσεις TiAl₃ και TiAl μπορούν να σχηματιστούν ακολουθώντας την πυροσυσσωμάτωση στους 530°C για 1 hr και ακόμη ότι η TiAl₃ φάση μπορεί να σχηματιστεί κατά την πυροσυσσωμάτωση που διαρκεί για 1 hr και να αυξάνει αναλόγως με την αύξηση της ποσότητας Ti που προστίθεται στο κράμα.

Αυτή η αύξηση του κλασματικού όγκου του διαμεταλλικού συστατικού TiAl₃ θα συνδέεται με την αύξηση της σκληρότητας. Διαμεταλλικά συστατικά (TiAl₃) που προκύπτουν από την αντίδραση ανάμεσα στο πλέγμα Al και το Ti κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης των διαμορφωμένων εν ψυχρώ συμπυκνωμάτων παρατηρούνται στις παραπάνω Εικόνες. Υποτίθεται ότι, ως αποτέλεσμα της in-situ αντίδρασης στο συνθεμένο κύριο κράμα τα όρια των κόκκων μεταξύ των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης και του αλουμινίου θα είναι απαλλαγμένα από οξειδία, το οποίο αυξάνει σημαντικά τη διεπιφανειακή αντοχή. Σύμφωνα με τη θεωρία, τα σωματίδια TiAl₃ είναι σημαντικά στη διαδικασία εξευγενισμού των κόκκων έμμεσα. Διαλυτό Ti με ιδιότητα παρεμπόδισης ανάπτυξης κόκκων παίζει έναν άμεσο ρόλο στη διεργασία εξευγενισμού κόκκων. Έτσι, μπορεί να προβλεφθεί ότι ο ρόλος των σωματιδίων Ti είναι ίδιος με αυτόν των σωματιδίων TiAl₃ στην απόδοση εξευγενισμού κόκκων του κράματος Al-Ti-C.

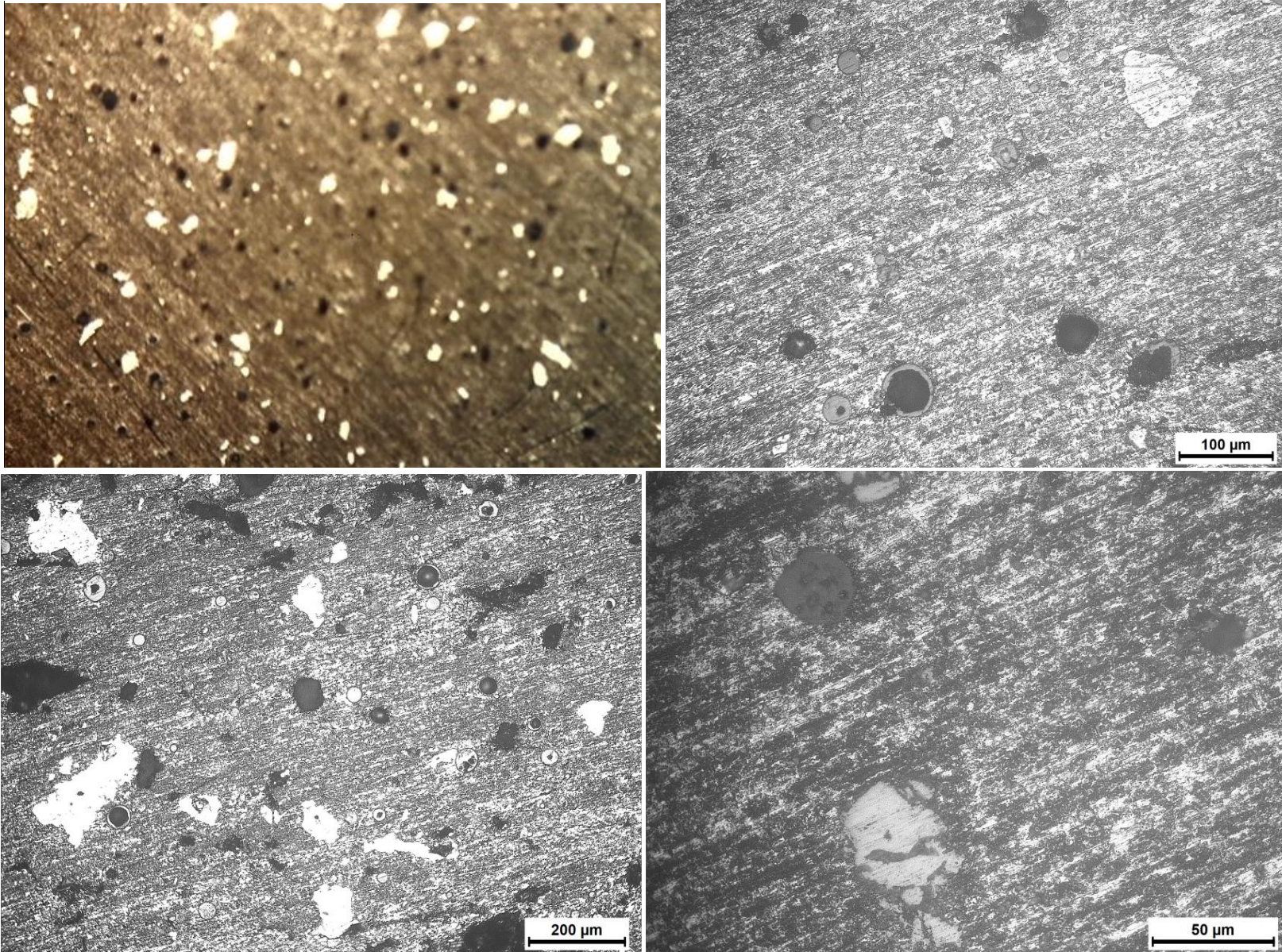
Οι χημικές ανταλλαγές έχουν κύριες συνέπειες στη μικροδομή του σύνθετου και συνεπώς στις αναμενόμενες μηχανικές ιδιότητες. Η χρήση του TiC ως ενισχυτική φάση έχει μεγάλη σημασία, επειδή τα σωματίδια του προσδίδουν στα σύνθετα αλουμινίου μήτρας ένα σύμπλεγμα ιδιοτήτων υπερβαίνοντας όλα τα άλλα διακριτά ενισχυμένα σύνθετα αλουμινίου μήτρας. Αυτό συμβαίνει επειδή το TiC κατέχει το FCC κρυσταλλικό πλέγμα που συμπίπτει με το α -Al κρυσταλλικό πλέγμα με το εγγύτερο μέγεθος, μεγαλύτερη αντοχή, σκληρότητα και θερμοδυναμική σταθερότητα. Δηλαδή οι παράμετροι πλέγματος των σωματιδίων καρβιδίου του μετάλλου μετάβασης Ti, είναι κοντά στην παράμετρο πλέγματος του στερεού διαλύματος αλουμινίου. Εκτός αυτού, τα σωματίδια καρβιδίου τιτανίου είναι αποτελεσματικά κέντρα σχηματισμού πυρήνων στην κρυστάλλωση κραμάτων αλουμινίου. Όμως το καρβίδιο του

τιτανίου μπορεί εύκολα να αντιδράσει με αλουμίνιο και να παραχθούν εύθραυστες φάσεις Al_4C_3 , που μπορεί να οδηγήσουν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων των σύνθετων.

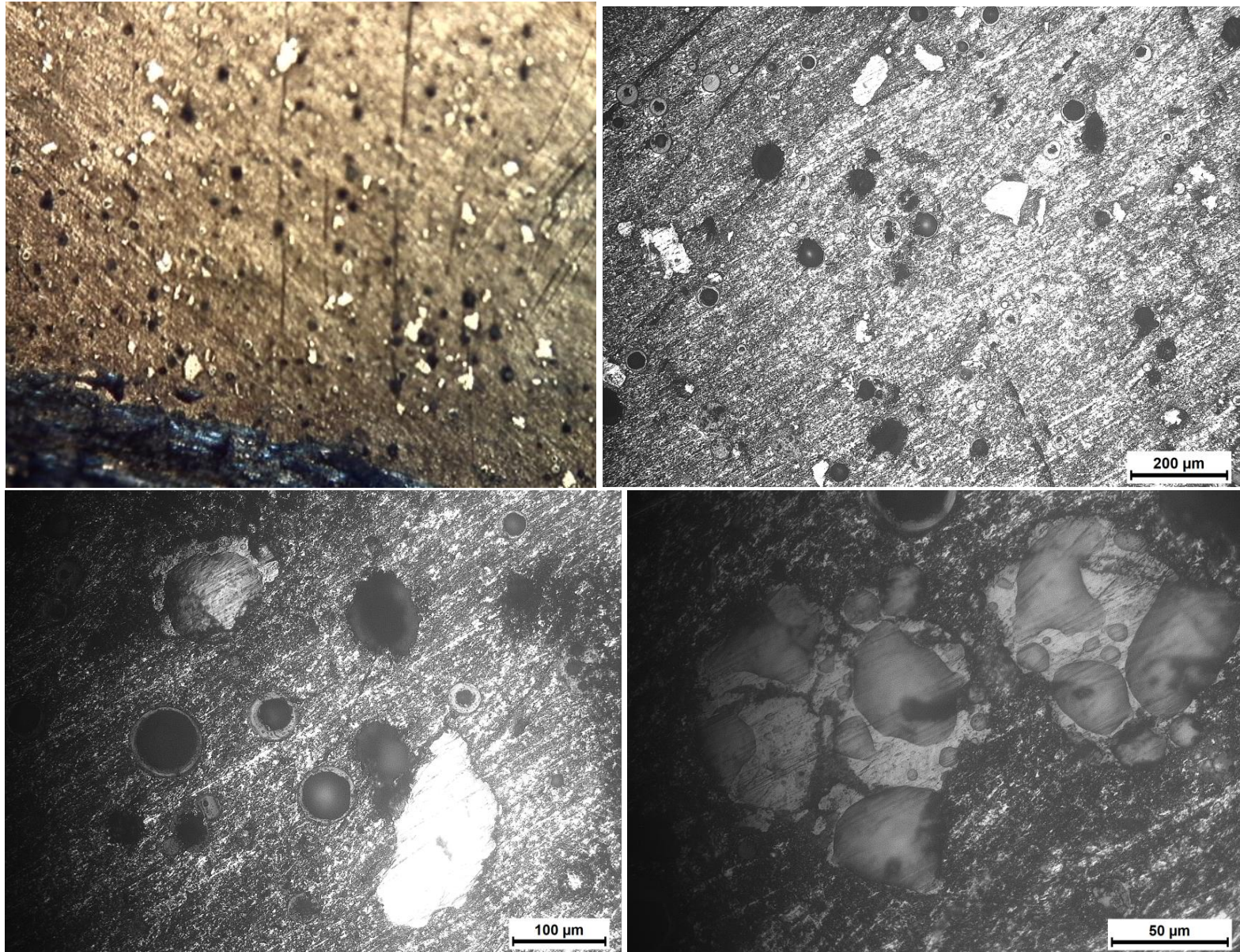
Η τεχνική της κονιομεταλλουργίας δεν επιτρέπει πλήρως να κατανοήσουμε τη δυνατότητα ενίσχυσης των σωματιδίων TiC στο κύριο κράμα Al-Ti εξαιτίας των οξειδίων στην επιφάνεια. Βάση των μικρογραφιών SEM είναι δύσκολο να παρουσιαστεί ένα λεπτομερές σενάριο των χημικών αλληλεπιδράσεων που προκύπτουν ανάμεσα στο πλέγμα Al-Ti και στα σωματίδια TiC κατά την πυροσυσσωμάτωση του μεταλλικού σύνθετου μήτρας.



Εικόνα 3.2.δ: Μικρογραφίες SEM πυροσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5%κ.β.YSZ στους 530°C.



Εικόνα 3.2.ε: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β.YSZ στους 530°C.



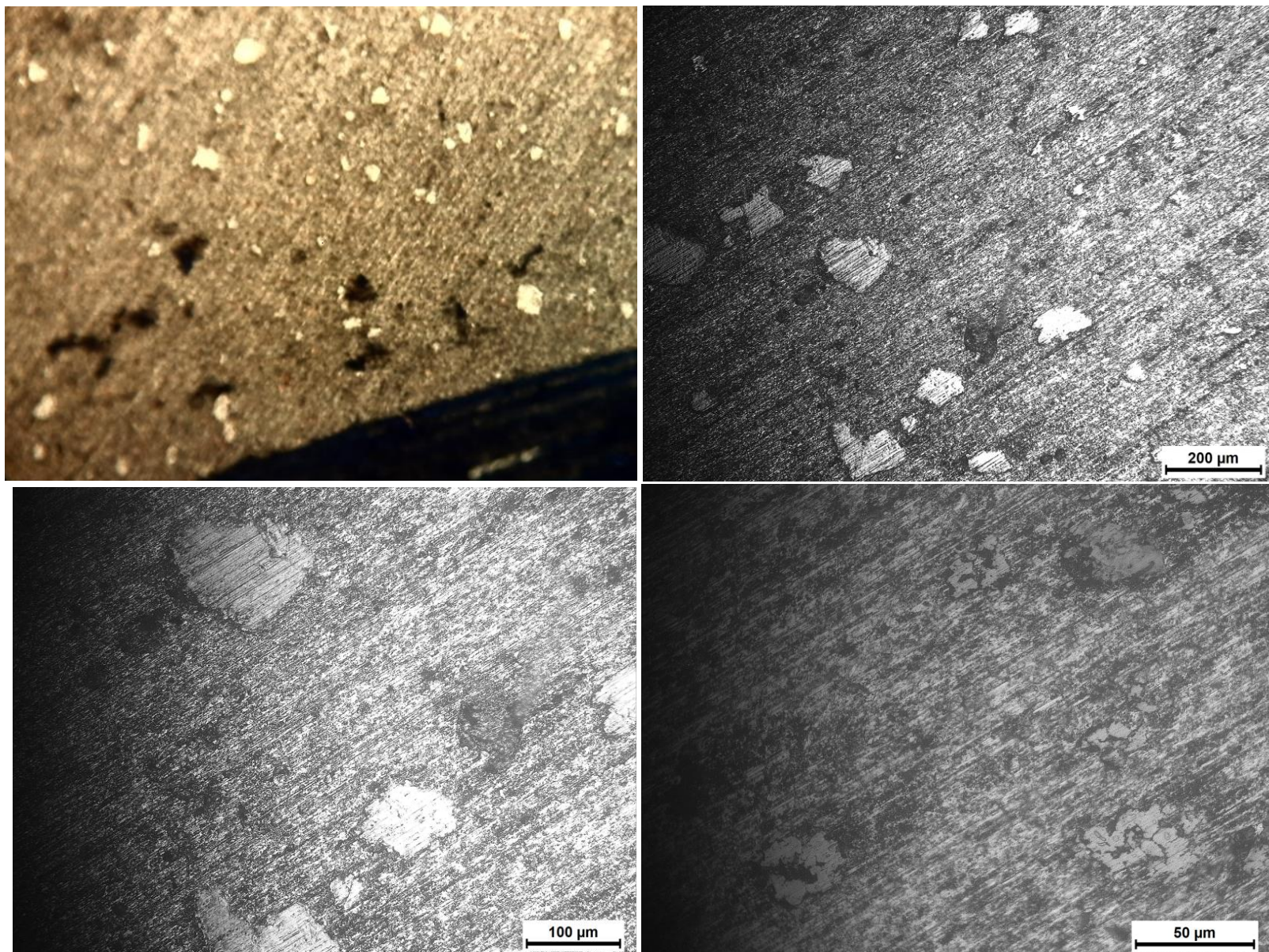
Εικόνα 3.2.στ: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β.YSZ στους 530°C.

Στις Εικόνες 3.2.(δ,ε,στ) παρουσιάζονται τα δείγματα κράματος Al-Ti ενισχυμένο με αναλογίες 5, 10 και 15 % κ.β. σταθεροποιημένη ζirkονία σφαιρικών κόκκων. Η παρατήρηση της επιφάνειας των δειγμάτων βεβαιώνει την παρουσία ενός έντονου τοπογραφικού ανάγλυφου. Οι μικρογραφίες δείχνουν την παρουσία μικρών σχηματισμών σφαιρικής μορφολογίας αλλά και μερικούς ακανόνιστους σχηματισμούς λόγω της πυροσυσσωμάτωσης εντός των συσσωματώσεων που πιθανόν υπήρχαν στην αρχική σκόνη. Προτείνεται ότι η μεγάλη διαφορά στο μέγεθος κόκκων μετά την πυροσυσσωμάτωση σχετίζεται με τη διαφορά στο μέγεθος σωματιδίων και την κατανομή, αν και πρέπει να υπάρχει μία επίδραση μόλυνσης της ζirkονίας στο μέγεθος των κόκκων και τη συμπύκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση. Στα δείγματα κυριαρχεί μία συμπαγής δομή με κλειστούς πόρους, ενδεικτικό του τελικού σταδίου πυροσυσσωμάτωσης.

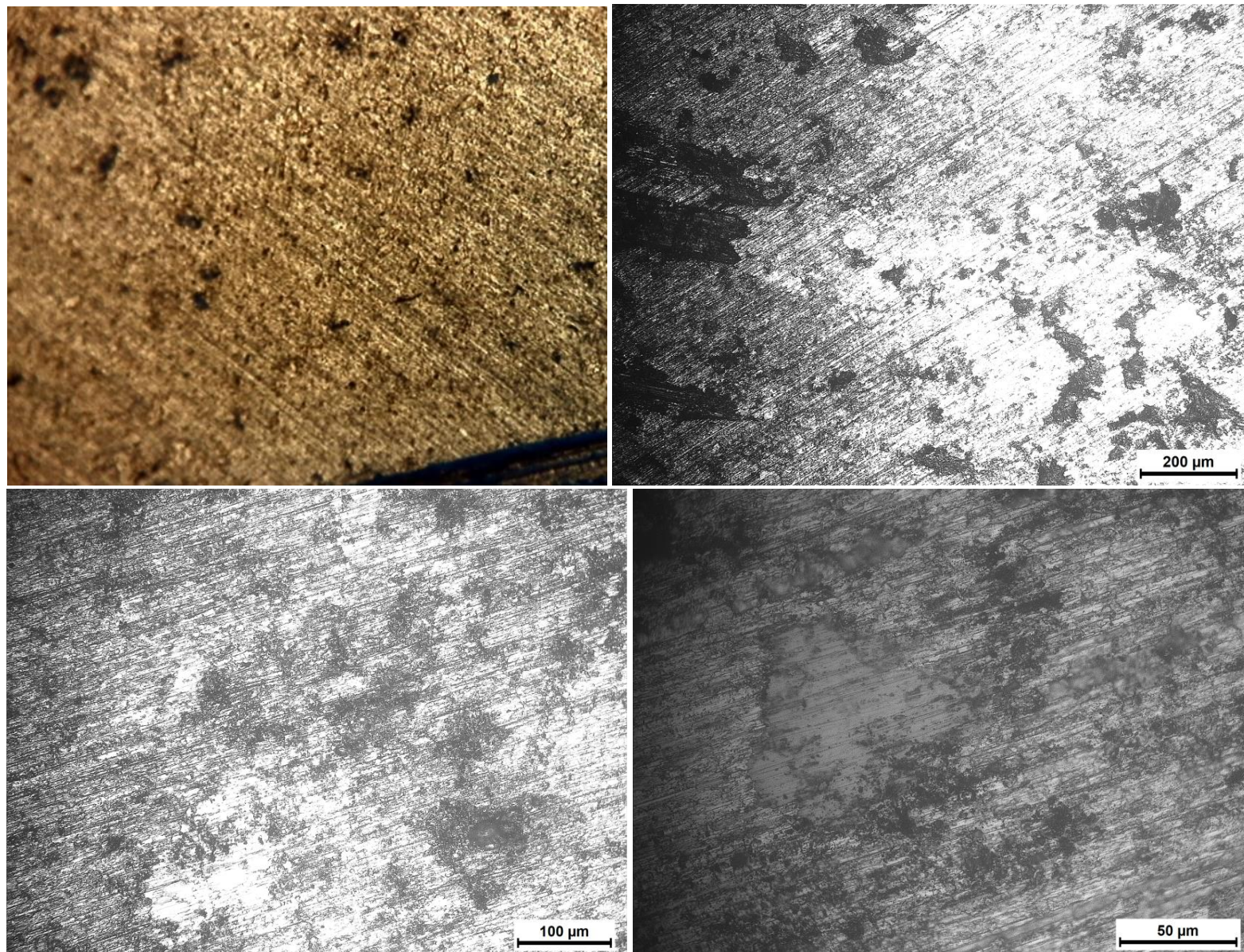
Η επιφάνεια κοπής των δοκιμίων δεν παρουσίαζε ρωγματώσεις, ήταν συνεχής με ένα μεγάλο αριθμό πόρων να παρατηρούνται εντός των κόκκων καθώς και στα όρια των κόκκων. Ως αποτέλεσμα της γρήγορης ανάπτυξης κόκκων, παρόμοιες μικροδομές έχουν παρατηρηθεί σε παρόμοιες εργασίες όταν η πυροσυσσωμάτωση έγινε στους 500°C ακόμη και για σύντομο χρονικό διάστημα. Επιπρόσθετα, δεν αναμένεται να υπάρξει αξιοσημείωτη αλλαγή στη μικροδομή με αύξηση της θερμοκρασίας ή της διάρκειας της πυροσυσσωμάτωσης. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του συστήματος Ζirkονία-Ύττρια, μονοκλινής και τετραγωνική φάση είναι παρούσες στο τέλος της διεργασίας με μία μικρή αύξηση όγκου να παρατηρείται στα δοκίμια.

Το Ζirkόνιο χρησιμοποιείται συνήθως ως ένας ανασταλτικός παράγοντας ανακρυστάλλωσης και εξευγενιστής κόκκων στα εμπορικά κράματα αλουμινίου. Η μετασταθής φάση Al_3Zr που σχηματίζεται έχει την ίδια δομή με τη μήτρα αλουμινίου. Η συνοχή των μετασταθών σωματιδίων Al_3Zr οδηγεί σε καλύτερη θερμική σταθερότητα και υπολογίσιμη επίδραση σκλήρυνσης. Όταν το σύνθετο πυροσυσσωματώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως πάνω από 500°C), η μετασταθής φάση Al_3Zr μετασχηματίζεται σε πολύπλοκη τετραγωνική σταθερή δομή που είναι ημισυναφή με τη μήτρα αλουμινίου. Η απώλεια της συνοχής επιταχύνει τη κινητική εκτράχυνσης. Η προσθήκη ζirkονίας θα βελτιώνει τη σκληρότητα του μεταλλοκεραμικού σύνθετου μήτρας αλουμινίου μέχρι μία συγκεκριμένη τιμή περιεκτικότητας YSZ.

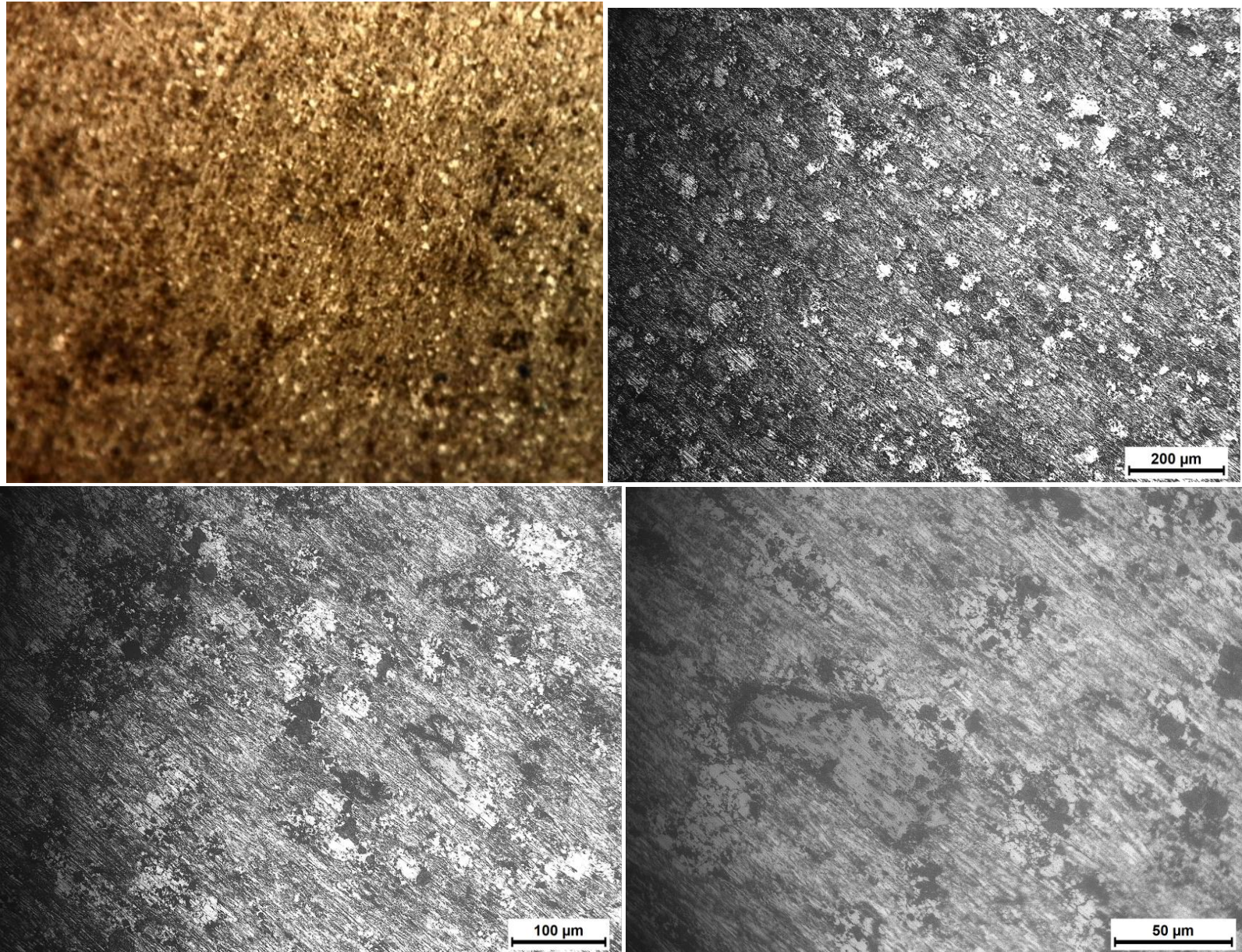
Επίσης, ο συντελεστής διάχυσης του Ζirkονίου στο Αλουμίνιο είναι πολύ μικρότερος από αυτόν του Χαλκού. Επομένως, τα διαμεταλλικά συστατικά Al_3Zr θα είναι περισσότερο θερμικά σταθερά από τα διαμεταλλικά συστατικά του επόμενου πρόσθετου.



Εικόνα 3.2.ζ: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-5%κ.β.Cu στους 530°C.



Εικόνα 3.2.η: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-10%κ.β.Cu στους 530°C.



Εικόνα 3.2.θ: Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου Al-Ti-15%κ.β.Cu στους 530°C.

Στις Εικόνες 3.2.(ζ,η,θ) παρουσιάζονται τα δείγματα κράματος Al-Ti ενισχυμένο με νιφάδες Cu σε περιεκτικότητες 5, 10 και 15 % κατά βάρος. Στις μικρογραφίες SEM φαίνεται η κατανομή φυλλωδών σχηματισμών στην επιφάνεια σε σύγκριση με τα προηγούμενα δύο πρόσθετα ενίσχυσης που παρουσίαζαν σχηματισμούς σφαιρικής μορφολογίας. Αυτό οφείλεται στο σχήμα της αρχικής σκόνης Cu που έχει τη μορφή νιφάδων. Επίσης, δεν παρατηρούνται οι μεγάλοι ακανόνιστοι σχηματισμοί όπως στα άλλα δύο πρόσθετα ενίσχυσης, γεγονός που δείχνει απουσία συσσωματώσεων. Η παρουσία διαμεταλλικών φάσεων CuAl_2 , TiAl_3 αποδεικνύει ότι τα σωματίδια έχουν αντιδράσει in-situ με το μετασταθές κράμα Al-Ti που συντίθεται κατά την πυροσυσσωμάτωση. Τα διαμεταλλικά συστατικά πρέπει να είναι η κυρίαρχη φάση ενώ φαίνεται να περιορίζονται οι μη κρυσταλλικές φάσεις όπως αναμένεται στο σχηματισμό ενός άμορφου μεταλλοκεραμικού κράματος.

Από τα πρόσθετα ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία οι νιφάδες Cu εμφάνισαν τη μικρότερη ογκομετρική αύξηση χωρίς όμως να συνοδεύεται και από τη μεγαλύτερη αύξηση μάζας. Οι σημαντικές απώλειες μάζας των συμπυκνωμάτων κατά την παρασκευή τους κι ενδεχομένως οι μη ακριβείς διαστασιολογικές μετρήσεις δεν επιτρέπουν ασφαλή συμπεράσματα.

Συμπληρωματικές αναλύσεις, όπως μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM), περίθλαση ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) και σκληρομέτρηση κατά Vickers, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν για τον πλήρη χαρακτηρισμό της μικροδομής των σύνθετων. Πρέπει να είναι σαφές ότι η κονιομεταλλουργία κραμάτων αλουμινίου προσφέρει τη δυνατότητα απόκτησης μεταλλικών σύνθετων μήτρας με καλύτερες ιδιότητες. Πολλά κράματα βρίσκονται ακόμη υπό διερεύνηση και τακτικά προτείνονται νέες συνθέσεις κραμάτων. Ωστόσο, ένας αυξανόμενος αριθμός μεταλλικών σύνθετων μήτρας αλουμινίου (AMMCs) κονιομεταλλουργίας διατίθεται στο εμπόριο. Ο λόγος που, σε σύγκριση με τα κλασικά μεταλλικά σύνθετα μήτρας (MMC), μόνο μια μικρή ποσότητα αυτών των νέων σύνθετων χρησιμοποιείται για βιομηχανικές εφαρμογές οφείλεται πιθανώς στα εμπόδια κόστους και στο γεγονός ότι πολλοί πελάτες διστάζουν να χρησιμοποιήσουν νέα υλικά.

Βιβλιογραφία

- [1] Zhigang Zak Fang, "Sintering of advanced materials, Fundamentals and processes", Woodhead Publishing in Materials, 2010
- [2] X D Wei, H M Kan*, X Sun, N Zhang, X Y Wang and H B Long, "The Research Progress on Preparation of Al-Ti Alloy", IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 186 (2018) 012037
- [3] Jérôme Roger^{1,*}, Bruno Gardiola¹, Jérôme Andrieux¹, Jean-Claude Viala¹, Olivier Dezellus¹, "Synthesis of Ti matrix composites reinforced with TiC particles: thermodynamic equilibrium and change in microstructure", Journal of Materials Science (2016), DOI 10.1007/s10853-016-0677-y
- [4] Σ Α Παπαευθυμίου, "Τεχνολογία Υλικών", Εκπαιδευτικό Κείμενο για τις Ακαδημίες Εμπορικού Ναυτικού, Β Έκδοση 2017
- [5] Petr Urban, Fátima Turner, Eduardo S. Caballero, Sooraj Nandyala, Juan Manuel Montes and Francisco G. Cuevas, "Amorphous Al-Ti Powders Prepared by Mechanical Alloying and Consolidated by Electrical Resistance Sintering", Metals 2019, 9, 1140; doi:10.3390/met9111140
- [6] M. Sivaraj, S. Muthuraman, N. Selvakumar & S. Rajkumar, "The Effects of TiC Reinforcement on Thermal Electrical and Dry Sliding Wear Behaviour of Aluminium Matrix", International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD) ISSN (P): 2249-6890; ISSN (E): 2249-8001 Vol. 8, Issue 1, Feb 2018, 373-388 © TJPRC Pvt. Ltd
- [7] Jagannath Mohapatra, Subhakanta Nayak, Manas Mohan Mahapatra, "Mechanical and tribology properties of Al-4.5%Cu-5%TiC metal matrix composites for light-weight structures", International Journal of Lightweight Materials and Manufacture 3 (2020) 120-126
- [8] G. Moskal, "Effect of TBC on oxidation behavior of γ -TiAl based alloy", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 22 Issue 2 June 2007
- [9] E. Çitak and T. Boyraz, "Microstructural Characterization and Thermal Properties of Aluminium Titanate/YSZ Ceramics", Vol. 125 (2014) Acta Physica Polonica A No. 2, Proceedings of the 3rd International Congress APMAS 2013, April 2428, 2013, Antalya, Turkey
- [10] M.R. Rahimipour, M. Momeni, T. Naseri, "Microstructure and Grain Refining Performance of a New Al-Ti-C Master Alloy", IJE TRANSACTIONS A: Basics Vol. 26, No. 7, (July 2013) 701-706

- [11] Vijay Kumar, K. Balasubramanian, "Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review", *Progress in Organic Coatings* 90 (2016) 54–82
- [12] Minju Kang, Ka Ram Lim, Jong WooWon, Kwang Seok Lee and Young Sang Na, "Al-Ti-Containing Lightweight High-Entropy Alloys for Intermediate Temperature Applications", *Entropy* 2018, 20, 355; doi:10.3390/e20050355
- [13] D. Batalu, Georgeta Coşmeleață, A. Aloman, "Critical Analysis of the Ti-Al Phase Diagrams", *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 68, No. 4, 2006
- [14] Seda Çam, Vedat Demir and Dursun Özyürek, "Wear Behaviour of A356/TiAl₃ in Situ Composites Produced by Mechanical Alloying", *Metals* 2016, 6, 34; doi:10.3390/met6020034
- [15] Chianeh V.A., Hossein H.R., Nofar M., 'Microstructural features and mechanical properties of Al-Al₃Ti composite fabricated by in-situ powder metallurgy route', *J. Alloy. Compd.* 2009, 473, 127–132
- [16] Hanzheng Guo, Thorsten J.M. Bayer, Jing Guo, Amanda Baker and Clive A. Randall, 'Cold Sintering Process for 8 mol%Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Ceramics', *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 37, Issue 5, May 2017, Pages 2303–2308