



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ  
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ - ΝΙΚΕΛΙΟΥ

ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΚΑΡΒΟΥΝΗΣ ΕΥΓΕΝΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ

ΑΘΗΝΑ 2012

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική μου εργασία με τίτλο "Ανάπτυξη νανοσύνθετων κεραμικών Αλούμινας - Νικελίου" είχε σκοπό την ανάπτυξη σύνθετων κόνεων κεραμικού-μετάλλου με την τεχνική της ένσφαιρης λειοτρίβησης υπερυψηλής ενέργειας. Οι κόνεις αυτές θα έπρεπε επιπλέον να είχαν τα κατάλληλα ρεολογικά χαρακτηριστικά για την παρασκευή εξαρτημάτων διαβαθμισμένης δομής με τις τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο χώρο του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών. Εκεί συνεργάστηκα με τα εξής πρόσωπα τα οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω. Την αναπληρώτρια καθηγήτρια Κυρία Αθηνά Τσετσέκου για την συνεργασία, την διαρκή επίβλεψη και καθοδήγηση κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων της διπλωματικής μου. Την μεταδιδάκτορα Αγγελική Παπαβασιλείου για την συνεργασία, την μετάδοση της εμπειρίας της και την εξοικίωση με τα όργανα του εργαστηρίου. Τις υποψήφιες διδάκτορες Ελένη Ρούσση και Δέσποινα Μπρασινίκα για τη συνεργασία και την υποστήριξή τους.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής είναι η παραγωγή σύνθετης κόνεως Ni-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με περιεκτικότητα 10% σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το μέγεθος της κόνεως πρέπει να κυμαίνεται από 10μ έως 50μ και η μορφή του να είναι όσο το δυνατόν πιο σφαιρική ώστε να είναι δυνατή η χρησιμοποίησή της ως πρώτης ύλης στις τεχνικές θερμοψεκασμού. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές που μας είχαν τεθεί για αυτό το σκοπό από την εταιρεία EADS η οποία θα πραγματοποιούσε τους θερμοψεκασμούς, το ιδανικό μέγεθος κόκκου για τις συγκεκριμένες εφαρμογές είναι αυτό των 25μ. Οι αρχικές κόνεις Ni, Al και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρήχθη με τη μέθοδο Sol-Gel. Η παραγωγή της κόνεως μας έγινε με τη μέθοδο ένσφαιρης λειοτριβήσης υψηλής ενέργειας σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου Ar για την αποφυγή οξειδωσης των μεταλλικών κόνεων. Τα αποτελέσματα κάθε πειράματος εξετάζονταν κάθε φορά στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ώστε να επιλεγεί ο βέλτιστος συνδυασμός παραμέτρων που θα οδηγούσε στα επιθυμητά αποτελέσματα.

Επίσης, παράλληλα, έγινε παραγωγή δυο ποσοτήτων σύνθετης κόνεως Cu- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με περιεκτικότητα 5% και 2% σε μικροκρυσταλλική Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντίστοιχα σύμφωνα και πάλι με τις προδιαγραφές της EADS. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης όλων των κόνεων συγκρίθηκαν και οδήγησαν σε σημαντικά συμπεράσματα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Σύνθετα υλικά - Ορισμός.....	1
1.2 Κατηγορίες σύνθετων υλικών.....	1
1.3 Μήτρα των σύνθετων υλικών.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
2.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, (Metal Matrix Composites ή MMCs).....	5
2.1.1 Γενικά.....	5
2.1.2 Συνδυαστικές ιδιότητες τεχνολογικής και εμπορικής σημασίας.....	6
2.1.3 Ιδιότητες δομικών εφαρμογών.....	7
2.1.4 Θερμικές ιδιότητες.....	8
2.1.5 Ιδιότητες για συσκευές ακριβείας.....	10
2.1.6 Ιδιότητες αντοχής στη φθορά.....	12
2.1.7 Εφαρμογές.....	12
2.1.7.1 Επίγειες μεταφορές.....	12
2.1.7.2 Θερμική διαχείριση.....	14
2.1.7.3 Αεροδιαστημική.....	15
2.1.7.4 Βιομηχανικές εφαρμογές.....	15
2.2 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
2.3 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
2.4 Μηχανική συσσωμάτωση.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
3.1 Γενικές συνθήκες πειραμάτων.....	21
3.2 Σύνθεση νανοκόνεως Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με τη μέθοδο Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel).....	21
3.3 Σύνθεση κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24

3.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	24
3.3.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.....	25
3.3.3 Συνθήκες πειραμάτων.....	25
3.4 Σύνθεση κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
3.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	25
3.4.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.....	26
3.4.3 Συνθήκες πειραμάτων.....	26
3.4 Σύνθεση κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
3.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	27
3.4.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.....	27
3.4.3 Συνθήκες πειραμάτων.....	28
3.5 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεργασία των πειραμάτων.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	35
4.1 Σύνθεση κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
4.1.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	35
4.1.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων του Πίνακα 3.1.....	42
4.2 Σύνθεση κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
4.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	68
4.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων των Πινάκων 3.2, 3.3, 3.4 και 3.5.....	72
4.3 Σύνθεση κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	103
4.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	103
4.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων του πίνακα 3.6.....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	108
5.1 Συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
5.2 Συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Cu-(2% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	109

5.3 Συγκριτικά συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Cu-(2% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	113

## ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 2.1 Επιλεκτικά ενισχυμένη κυλινδρική οπή κινητήρα αυτοκινήτου.....	13
Εικόνα 2.2 Εξαρτήματα από MMC που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.....	16
Εικόνα 2.3 Καλώδια διανομής ρεύματος από Al/Saffil MMC.....	17
Εικόνα 4.1: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Ni όπως την παραλάβαμε σε τέσσερις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500 και (δ) x1000.....	37
Εικόνα 4.2: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al όπως την παραλάβαμε σε τέσσερις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x500 και (δ) x1000.....	39
Εικόνα 4.3: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης της σκόνης Al σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) και (β).....	40
Εικόνα 4.4: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min (πείραμα A) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.....	43
Εικόνα 4.5: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min (πείραμα B) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.....	45
Εικόνα 4.6: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min (πείραμα Γ) σε έξι διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x20, (β) x100, (γ) x500, (δ) x500, (ε) x1000 και (ζ) x5000.....	49
Εικόνα 4.7: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min (πείραμα Δ) σε οκτώ διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x30, (β) x100, (γ) x300, (δ) x500, (ε) x1000, (ζ) x2000, (η) x4000 και (θ) x5000.....	53
Εικόνα 4.8: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και	

λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 15min (πείραμα E) σε έξι διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x100, (δ) x500, (ε) x1000 και (ζ) x10000.....57

Εικόνα 4.9: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειτουργία στις 900rpm για 5min και λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min (πείραμα Z) σε οκτώ διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500, (δ) x1000, (ε) x25(Compo), (ζ) x100(Compo), (η) x500(Compo) και (θ) x1000(Compo).....61

Εικόνα 4.10: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειτουργία στις 900rpm για 5min και λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 45min (πείραμα H) σε δέκα διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500, (δ) x1000, (ε) x10000, (ζ) x25(Compo), (η) x100(Compo) και (θ) x100(Compo), (ι) x500(Compo) και (κ) x1000(Compo).....66

Εικόνα 4.11: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu όπως την παραλάβαμε σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.....69

Εικόνα 4.12: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) όπως την παραλάβαμε σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.....70

Εικόνα 4.13: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500) όπως την παραλάβαμε σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.....71

Εικόνα 4.14: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειτουργία στις 900rpm για 2min και λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1200) (πείραμα A) σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.....73

Εικόνα 4.15: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειτουργία στις 900rpm για 2min και λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα B) σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).....75

Εικόνα 4.16: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειτουργία στις 900rpm για 1min και λειτουργία χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η

αλούμινα (1200) (πείραμα Γ) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).....77

Εικόνα 4.17: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα Δ) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).....79

Εικόνα 4.18: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1200) (πείραμα Ε) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.....81

Εικόνα 4.19: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα Ζ) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).....83

Εικόνα 4.20: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 3min (πείραμα Η) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000, (β) x3000 και (γ) x5000.....85

Εικόνα 4.21: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 3min (πείραμα Θ) σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.....86

Εικόνα 4.22: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Ι) σε επτά διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x1000, (δ) x1000(Backscatter), (ε) x2000, (ζ) x2000(Backscatter) και (η) x5000.....90

Εικόνα 4.23: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min

και λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1500) (πείραμα Κ) σε επτά διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x1000, (δ) x1000(Backscatter), (ε) x2000, (ζ) x2000(Backscatter) και (η) x5000.....96

Εικόνα 4.24: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 30min και υψηλής ενέργειας λειοτριβήση στις 900grm για 1min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Λ) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.....100

Εικόνα 4.25: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 60min και υψηλής ενέργειας λειοτριβήση στις 900grm για 1min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Μ) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.....101

Εικόνα 4.26: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 30min, υψηλής ενέργειας λειοτριβήση στις 900grm για 1min και λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Ν) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.....102

Εικόνα 4.27: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτριβήση στις 900grm για 1min και λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) παρουσία διασπορέα Darvan C, (πείραμα Α) σε τέσσερις διαφορετικές μεγενθύνσεις Backscatter, (α) x500, (β) x1000, (γ) x2000 και (δ) x5000.....105

Εικόνα 4.28: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτριβήση στις 900grm για 1min και λειοτριβήση χαμηλής ενέργειας στις 300grm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) απουσία διασπορέα Darvan C, (πείραμα Β) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις Backscatter, (α) x500, (β) x1000 και (γ) x5000.....107



## ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1.1 Συνδιασμοί υλικού ενίσχυσης και μήτρας.....	1
Σχήμα 1.2 Μέγιστη αντοχή υλικών στη θερμότητα.....	4
Σχήμα 2.1 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με τους συντελεστές ακαμψίας (E), πυκνότητας ( $\rho$ ) και τάσης $\sigma_f$ .....	7
Σχήμα 2.2 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με το συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE) και συντελεστή ειδικής θερμικής αγωγιμότητας ( $\lambda/\rho$ ).....	9
Σχήμα 2.3 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με τους συντελεστές ακαμψίας (E), πυκνότητας ( $\rho$ ), θερμικής αγωγιμότητας ( $\lambda$ ) και θερμικής διαστολής ( $\alpha$ ).....	11
Σχήμα 2.4 $\alpha_{cf}$ είναι η φυγόκεντρος επιτάχυνση του δοχείου και $\alpha_{CF}$ η φυγόκεντρος επιτάχυνση του κεντρικού υποδοχέα.....	20
Σχήμα 3.1 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel).....	24
Σχήμα 4.1 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης αλούμινας που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη.....	41
Σχήμα 4.2 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της σύνθετης κόνεως (Ni/Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	67
Σχήμα 4.3 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> του πειράματος (I).....	91
Σχήμα 4.4 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> του πειράματος (I).....	92
Σχήμα 4.5 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> του πειράματος (K).....	97
Σχήμα 4.6: Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> του πειράματος (K).....	98
Σχήμα 4.7 Ανάλυση μεγέθους κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	99

## ΠΙΝΑΚΕΣ

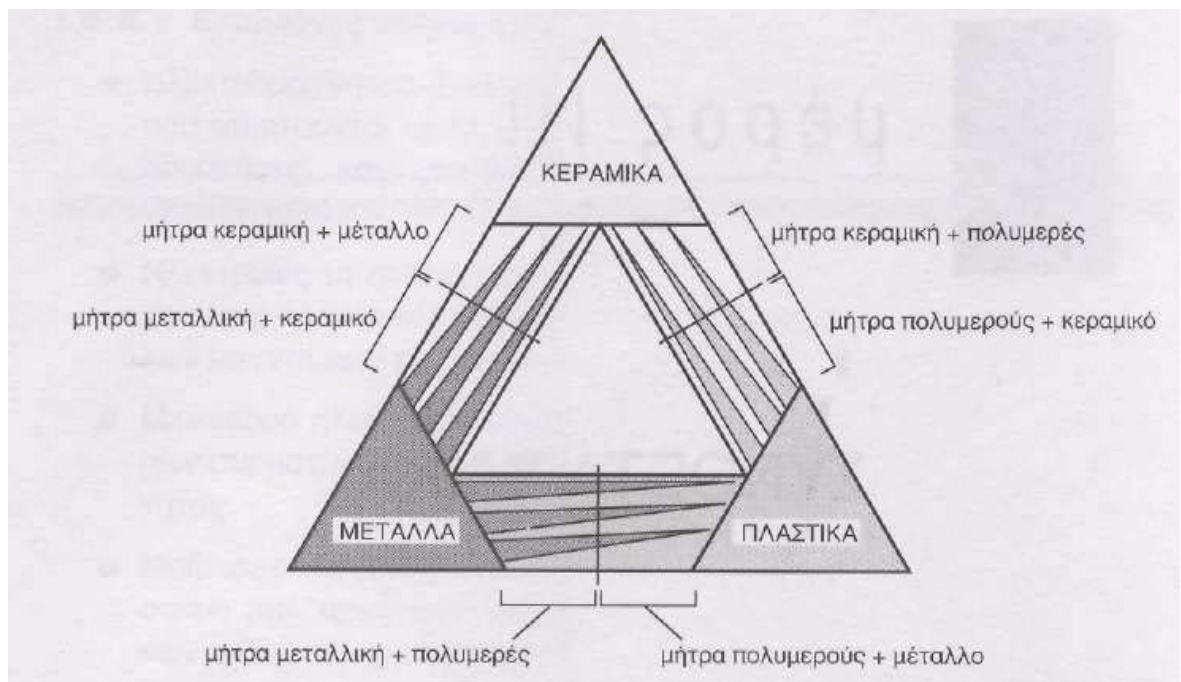
Πίνακας 3.1 Συνθήκες πειραμάτων Ni-Al-(10% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
Πίνακας 3.2 Συνθήκες πειραμάτων Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Πίνακας 3.3 Συνθήκες λειοτριβήσης Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Πίνακας 3.4 Συνθήκες παρασκευής Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με τις λειοτριβημένες αλούμινες.....	27
Πίνακας 3.5 Συμπληρωματικά πειράματα βελτίωσης της μορφολογίας του Cu-(5% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Πίνακας 3.6 Συνθήκες πειραμάτων Cu-(2% κ.ο.)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Σύνθετα υλικά - Ορισμός

Ο όρος σύνθετο υλικό χρησιμοποιείται για να περιγράψει υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά (ως προς τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες) υλικά, έτσι ώστε το σύνθετο υλικό να διαθέτει ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των υλικών που το απαρτίζουν.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα και το υλικό ενίσχυσης. Ανάλογα με το συνδυασμό υλικών ως υλικό μήτρας και υλικό ενίσχυσης προκύπτει το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.1 Συνδυασμοί υλικού ενίσχυσης και μήτρας.

## 1.2 Κατηγορίες σύνθετων υλικών

Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- **Ινώδη σύνθετα (fibrous composites):** Με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας. Τα ινώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα (matrix) μέσα στην οποία βρίσκονται ίνες (fibers) από άλλο υλικό. Οι ίνες μπορεί να έχουν τυχαίο προσανατολισμό ή να είναι πεπλεγμένες με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Η μήτρα συνήθως αποτελείται από κάποιο πολυμερές υλικό το οποίο συνδέει, προστατεύει και στηρίζει τις ίνες ενώ

συμβάλλει στη μεταφορά φορτίων μεταξύ σπασμένων ινών. Οι ίνες αποτελούνται από διάφορα υλικά όπως το γυαλί, ο άνθρακας, ο γραφίτης. Οι ίνες διαθέτουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό κατά την έννοια του μήκους τους και καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού.

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρα. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή τα ινώδη σύνθετα διακρίνονται σε:

- Μονοδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση.
- Πολυδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία, οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις.

Η ιδιότητα αυτή οδηγεί άμεσα σε ταξινόμηση των πολυδιευθυντικών συνθέτων στις ακόλουθες υπο-ομάδες

- Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης.
- Σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης.
- Σύνθετα με ίνες σε τρισροθγώνια ύφανση.

- **Στρωματικά σύνθετα (laminated composites):** Με επάλληλες στρώσεις υλικών. Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερες στρώσεις (laminates) υλικών οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους. Η κατασκευή πολύστρωτων υλικών αποσκοπεί στο συνδυασμό των καλύτερων ιδιοτήτων που διαθέτει η κάθε στρώση, έτσι ώστε να επιτευχθεί ένα σύνθετο υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες. Μια βασική υποκατηγορία πολύστρωτων σύνθετων υλικών αποτελούν τα ενισχυμένα με ίνες πολύστρωτα σύνθετα υλικά (fiber-reinforced laminated composite materials). Αυτά αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις σύνθετων υλικών που έχουν κολληθεί μεταξύ τους. Η κάθε στρώση αποτελείται από ένα επίπεδο (λεπού πάχους) ινώδες σύνθετο υλικό του οποίου οι ίνες έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό και διατάσσονται κάθετα στη διεύθυνση του πάχους.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν κατασκευασθεί σύγχρονα πολύστρωτα υλικά τα οποία δεν ανήκουν σε καμία από τις προηγούμενες κατηγορίες. Πρόκειται για υβριδικά υλικά τα οποία αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις μεταλλικών πλακών και στρώσεις ενισχυμένων με ίνες σύνθετων υλικών οι οποίες εναλλάσσονται μεταξύ τους. Οι στρώσεις αυτές, κολλημένες μεταξύ τους, αποτελούν το υβριδικό πολύστρωτο. Τα υβριδικά σύνθετα υλικά της νέας κατηγορίας ονομάζονται ινώδη-μεταλλικά πολύστρωτα (fiber-metal laminates).

- **Κοκκώδη σύνθετα (particulate composites):** Με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας. Τα σύνθετα υλικά σωματιδίων αποτελούνται από τη μήτρα μέσα στην οποία βρίσκονται σωματίδια (particulates) από άλλο υλικό. Τα σωματίδια μπορεί να είναι σφαιρίδια, νιφάδες (flakes) κτλ. Τόσο η μήτρα όσο και τα σωματίδια μπορεί να είναι μεταλλικά ή μη μεταλλικά υλικά σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς.

### 1.3 Μήτρα των σύνθετων υλικών

Η μήτρα είναι το υλικό που δέχεται την ενίσχυση. Ο ρόλος της μήτρας συνίσταται σε

- Συγκράτηση των ινών μεταξύ τους.
- Προστασία των ινών από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές.
- Μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες.
- Ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών.

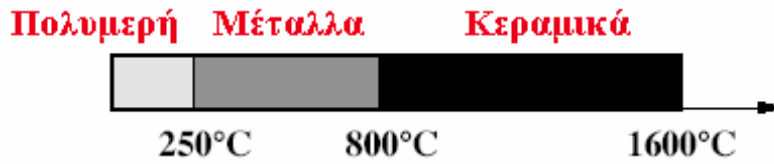
Για να ικανοποιεί το ρόλο, με τον οποίο είναι επιφορτισμένη η μήτρα, πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- Ολκιμότητα
- Ανθεκτικότητα
- Σχετική ευκαμψία
- Σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συνθέτου υλικού. Οι ιδιότητες αυτές πρέπει επίσης να παρουσιάζουν «συμβατότητα» με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ενισχυτικών ινών.

Ανάλογα με το υλικό της μήτρας διακρίνουμε τις ακόλουθες ομάδες υλικών μήτρας για σύνθετα υλικά:

- Οργανικές, από τις οποίες προκύπτουν τα PMC (Polymer Matrix Composites)
- Μεταλλικές, από τις οποίες προκύπτουν τα MMC (Metal Matrix Composites)
- Κεραμικές, από τις οποίες προκύπτουν τα CMC (Ceramic Matrix Composites)

Η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα θερμοκρασιακά όρια του κάθε υλικού.



Σχήμα 1.2 Μέγιστη αντοχή υλικών στη θερμότητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, (Metal Matrix Composites ή MMCs)

#### 2.1.1 Γενικά

Τα MMCs αρχικά προέκυψαν ως ξεχωριστή τεχνολογία σε μια εποχή όπου απαίτηση υλικών με βελτιωμένες επιδόσεις για στρατιωτική χρήση έδωσε το κίνητρο για την ανάπτυξη των υλικών. Η αρχική εμπειρία στη μηχανική που αποκτήθηκε από την παραγωγή υλικών για στρατιωτικές χρήσεις, δημιούργησε διαδεδομένη εμπορευματοποίηση και προσιτότητα. Έτσι ενώ μερικές εφαρμογές των MMCs εδραιώθηκαν εκείνη την περίοδο, η τεχνολογία των MMCs ήταν ακόμη ανώριμη στις αρχές του 1970 καθώς πολλά κράτη δεν διέθεταν πόρους για την ανάπτυξη και την έρευνα. Στα τέλη του 1970 η κατάσταση για την ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των υλικών άρχισε να αλλάζει. Η αυξημένη έμφαση στη προσιτότητα και η υψηλή ευαισθησία για ρίσκο, ακόμα και για στρατιωτικές εφαρμογές, έκανε δύσκολη την πιστοποίηση υλικών υψηλών επιδόσεων για διάφορες εφαρμογές. Επιπλέον οι αγορές καινούριου στρατιωτικού υλικού μειώθηκαν, καθώς οι χώρες πέρασαν από την αρχική τακτική για ανάπτυξη των ενεργών στρατιωτικών εκστρατιών κατά τη διάρκεια του Ψυχρού πολέμου, στην τακτική της παράτασης της διάρκειας ζωής των υφιστάμενων συστημάτων. Έτσι με αυτό το ιστορικό γεγονός η ανάπτυξη των υλικών με υψηλές επιδόσεις αντιμετώπισε ισχυρές προκλήσεις.

Η έρευνα και ανάπτυξη των MMCs αναζωογονήθηκε πάλι τη δεκαετία του 1980. Η αρχική ώθηση δόθηκε από ενέργειες που πραγματοποιήθηκαν προς την κατεύθυνση των MMCs μη συνεχούς ενίσχυσης, τα οποία διεύρυναν τους ορίζοντες των συστημάτων MMC. Ενώ οι επιδόσεις των υλικών αυτών ήταν κατώτερες των MMCs συνεχούς ενίσχυσης, τα συστήματα αυτά δημιούργησαν αξιόπιστες συνθήκες για την βελτίωση της προσιτότητας και επεξεργασιμότητας και άνοιξαν νέους δρόμους για εμπορικές εφαρμογές. Μια συγκεκριμένη εφαρμογή των υλικών αυτών ήταν τα εμπορικά εργαστήρια και μικρές επιχειρήσεις. Στο σημείο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην ισορροπία των επιδόσεων σε συνδυασμό με την προσιτότητα και το αποδεκτό ρίσκο του εμπορικού τομέα. Σε αυτό το πλαίσιο, μεγάλα τεχνολογικά προγράμματα στα τέλη της δεκαετίας του 1980 όπως το National AeroSpace Plane (NASP) στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής,

αλλά και άλλα παρόμοια προγράμματα σε άλλες χώρες αποτέλεσαν σημείο σταθμό για την ανάπτυξη των υλικών με υψηλές επιδόσεις. Τα MMCs συνεχούς ενίσχυσης μελετήθηκαν και αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τη διάρκεια αυτών των προγραμμάτων. Επίσης ένας σημαντικός ερευνητικός τομέας για τα υλικά αυτά συμπεριλήφθηκε στην ακαδημαϊκή κοινωνία εκείνη την περίοδο.

Ως αποτέλεσμα αυτών των δραστηριοτήτων, πολλές νέες εφαρμογές των MMCs εδραιώθηκαν κατά τις δυο τελευταίες δεκαετίες και περισσότερες από αυτές έχουν βρεί εφαρμογές στον εμπορικό τομέα. Σημαντικές εφαρμογές των MMCs στις επίγειες μεταφορές, θερμική διαχείριση, αεροδιαστημική και στη βιομηχανία, ενεργοποιήθηκαν από λειτουργικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν υψηλή δομική αποδοτικότητα, άριστη αντοχή στη φθορά και ελκυστικά θερμικά και αγωγή χαρακτηριστικά. Τεχνικά προβλήματα όπως συμβατότητα μεταξύ ενισχυτικού υλικού και μήτρας, προσιτές τεχνικές πρωτογεννούς και δευτερογεννούς επεξεργασίας ικανές για επαρκή έλεγχο της κατανομής του ενισχυτικού υλικού, μεθοδολογίες μηχανικού σχεδιασμού και χαρακτηρισμός και έλεγχος των διεπιφανειακών ιδιοτήτων, ξεπεράστηκαν. Τα MMC είναι τώρα καθιερωμένη τεχνολογία των υλικών. Τόσο η συνεχής ανάπτυξη βασισμένη στην διεύρυνση των ήδη υπάρχοντων εφαρμογών, όσο και η στασιμότητα ή συρρίκνωση οδηγούμενη από βελτιώσεις ανταγωνιστικών τεχνολογιών είναι δυνατή.

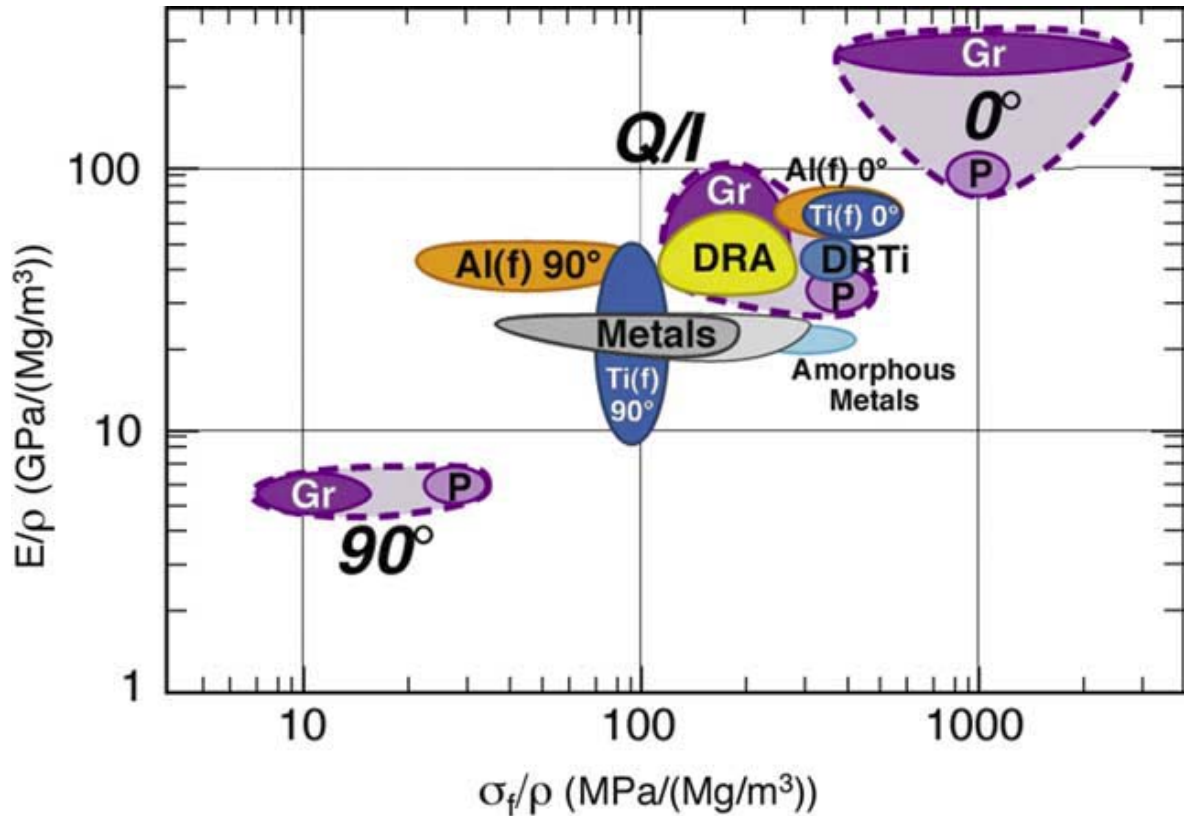
### **2.1.2 Συνδυαστικές ιδιότητες τεχνολογικής και εμπορικής σημασίας.**

Τα MMC προσφέρουν μια μοναδική ισορροπία μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων. Μαζί με τα μεταλλικά κράματα από τα οποία παίρνουν το όνομά τους, τα MMC παρέχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλή αντοχή σε αντίξοα περιβάλλοντα, καλή αντοχή στη κρούση και διάβρωση και καλές ιδιότητες θραύσης και κόπωσης. Επιπλέον τα MMC προσφέρουν υψηλότερη ακαμψία και σταθερότητα από τα κράματα όμοιου υλικού με αυτό του μητρικού, άριστη αντοχή στη τριβή και μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής (Coefficient of Thermal Expansion ή CTE). Επιπλέον λειτουργικότητες μπορούν να σχεδιαστούν σε μερικά MMC με την κατάλληλη επιλογή συστατικών ενίσχυσης. Για παράδειγμα MMCs με  $B_4C$  ως ενισχυτικό συστατικό παρέχουν υψηλή απορρόφηση νετρονίων για πυρηνικό περιορισμό. Εφόσον η μεταλλική μήτρα και η (τυπικά) κεραμική ενίσχυση έχουν τεράστιες διαφορές στις φυσικές, μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι ιδιότητες των MMC ποικίλουν σε ένα μεγάλο εύρος που χαρακτηρίζει τα μέταλλα και τα κεραμικά [5].



### 2.1.3 Ιδιότητες δομικών εφαρμογών.

Η ανοχή και η ακαμψία είναι οι δυο πιο σημαντικές ιδιότητες των εφαρμογών αυτών. Η ειδική αντοχή και ειδική ακαμψία για ενισχυμένα με ίνες κράματα Al και Ti (TMCs), μη συνεχούς ενίσχυσης Al (DRA), μη συνεχούς ενίσχυσης Ti (DRTi), συμβατικά μέταλλα και σύνθετα γραφίτη/εποξειδίου φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με τους συντελεστές ακαμψίας ( $E$ ), πυκνότητας ( $\rho$ ) και τάσης  $\sigma_f$ .

Τα σύνθετα γραφίτη/εποξειδίου παρέχουν την καλύτερη μονοαξονική ειδική ακαμψία και ειδική αντοχή σε ικανοποιητικό βαθμό. Το συνεχούς ενίσχυσης Ti και Al πλησιάζουν τα χαμηλότερα όρια των υλικών αυτών, αλλά τα σύνθετα γραφίτη/εποξειδίου είναι πίο προσιτά από τα TMC και τα πίο διαδεδομένα και εμπορικά διαθέσιμα από οποιοδήποτε MMC. Έτσι το σύνθετο γραφίτη/εποξειδίου παραμένει το καταλληλότερο υλικό για εφαρμογές όπου η μέγιστη δομική αποτελεσματικότητα σε μονοαξονική κατεύθυνση είναι το κύριο μέλημα.

Ενώ το σύνθετο γραφίτη/εποξειδίου παρέχει την καλύτερη μονοαξονική αντοχή και ακαμψία, την ίδια στιγμή έχει την χειρότερη συμπεριφορά στην εγκάρσια κατεύθυνση. Εφόσον οι κατασκευές τυπικά δέχονται πολλααξονικά φορτία, αυτά τα υλικά έχουν

περιορισμένες χρήσεις στις δομικές κατασκευές. MMCs μη συνεχούς ενίσχυσης παρέχουν ανταγωνιστικές ιδιότητες ειδικής αντοχής και ακαμψίας και παρέχουν το επιπλέον πλεονέκτημα της βελτιωμένης προσιτότητας και ισοτροπίας τριών διαστάσεων. Επιπλέον, κατασκευές επιβάλουν επιπρόσθετες απαιτήσεις, εκτός από αυτές της άριστης ειδικής αντοχής και ακαμψίας. Αυτές οι απαιτήσεις περιλαμβάνουν υψηλή φέρουσα ικανότητα, αντοχή σε αντίξοα περιβάλλοντα (όπως χημικά, κρυογονικά ή οργανικά υγρά, και υπεριώδη ακτινοβολία), καλή θερμική αγωγιμότητα, αντοχή στη τριβή, υψηλή σταθερότητα, αντοχή στη κρούση και διάβρωση, αντοχή στη φωτιά και στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα MMC τυπικά παρέχουν υψηλή ανταπόκριση σε σχέση με τα οργανικά σύνθετα σε αυτόν τον τομέα.

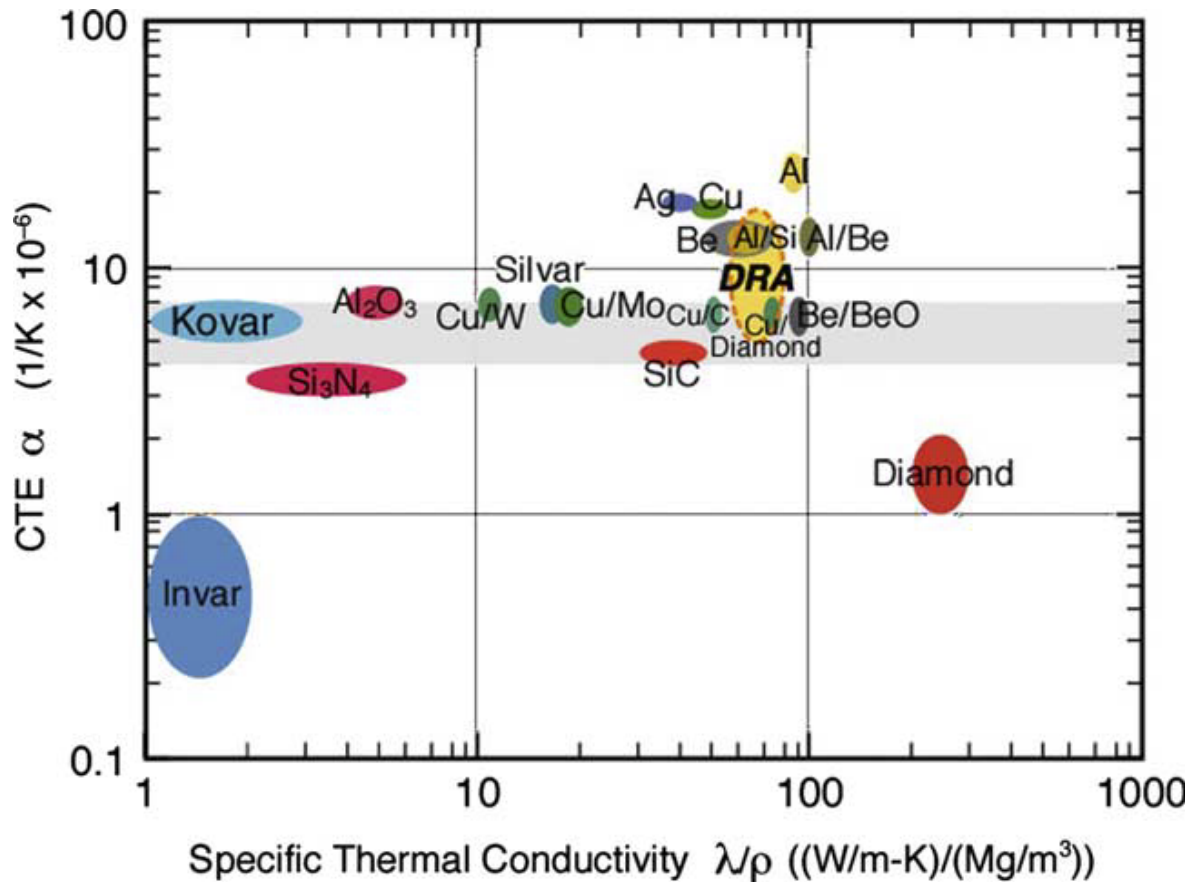
Δομικές ιδιότητες όπως η ολκιμότητα, η σκληρότητα, η αντοχή σε κρούση και κόπωση είναι συχνά κύριας σημασίας. Ενώ η γενική βιβλιογραφία αφθονεί από αναφορές μικρής αντοχής των MMC σε θραύση, μια σημαντική ερμηνεία είναι απαραίτητη. Σε πολλές περιπτώσεις οι αναφορές αυτές διατυπώθηκαν πρωτού κατανοήσουμε τα στοιχεία που ερμηνεύουν τη θραύση στα MMCs. Μετά από καιρό και αφού τα χαρακτηριστικά που ελέγχουν τη θραύση έχουν γίνει ήδη γνωστά, έχει παραμείνει δύσκολη η καθιέρωση της διαδικασίας που ασκεί έλεγχο στα σημαντικά στοιχεία μικροδομής. Αυτό όμως είναι κυρίως θέμα για ερευνητικές δραστηριότητες που παράγουν κυρίως υλικά για χρήσεις σε περιβάλλοντα εργαστηρίου.

Έτσι βγαίνοντας από αυτή τη μακρόχρονη διαδικασία μάθησης και ανάπτυξης της κοινωνίας και από τις εκτενείς εμπορικές προσπάθειες των τελευταίων δεκαετιών, η εμπορική κατάσταση της τέχνης επιδεικνύει καθαρά ότι υψηλές δομικές ικανότητες μπορούν να επιτευχθούν με τα MMCs.

#### **2.1.4 Θερμικές ιδιότητες**

Η θερμική διαχείριση είναι σημαντική σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, περιλαμβάνοντας υποστρώματα για επεξεργαστές υπολογιστών, συσκευές ημιαγωγών, και συσκευές μικροκυμάτων που χρησιμοποιούνται στις τηλεπικοινωνίες. Υψηλή θερμική αγωγιμότητα ( $\lambda$ ) απαιτείται και η ειδική θερμική αγωγιμότητα ( $\lambda/\rho$ ) είναι μια χρήσιμη ιδιότητα για τη σύγκριση στοιχείων που είναι μέρος ενός κινούμενου συστήματος, όπως διάφορα εξαρτήματα αεροσκαφών. Ο CTE, συντελεστής θερμικής διαστολής (Coefficient of Thermal Expansion) είναι η δεύτερη κύρια ιδιότητα για τη διαχείριση θερμότητας. Τα υλικά θερμικής διαχείρισης που έχουν την καλύτερη επίδοση είναι αυτά που έχουν CTE

από 4 έως  $7 \times 10^{-6}$  K και που έχουν την υψηλότερη τιμή ( $\lambda/\rho$ ). Στη παρακάτω εικόνα φαίνονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη διαχείριση θερμότητας.

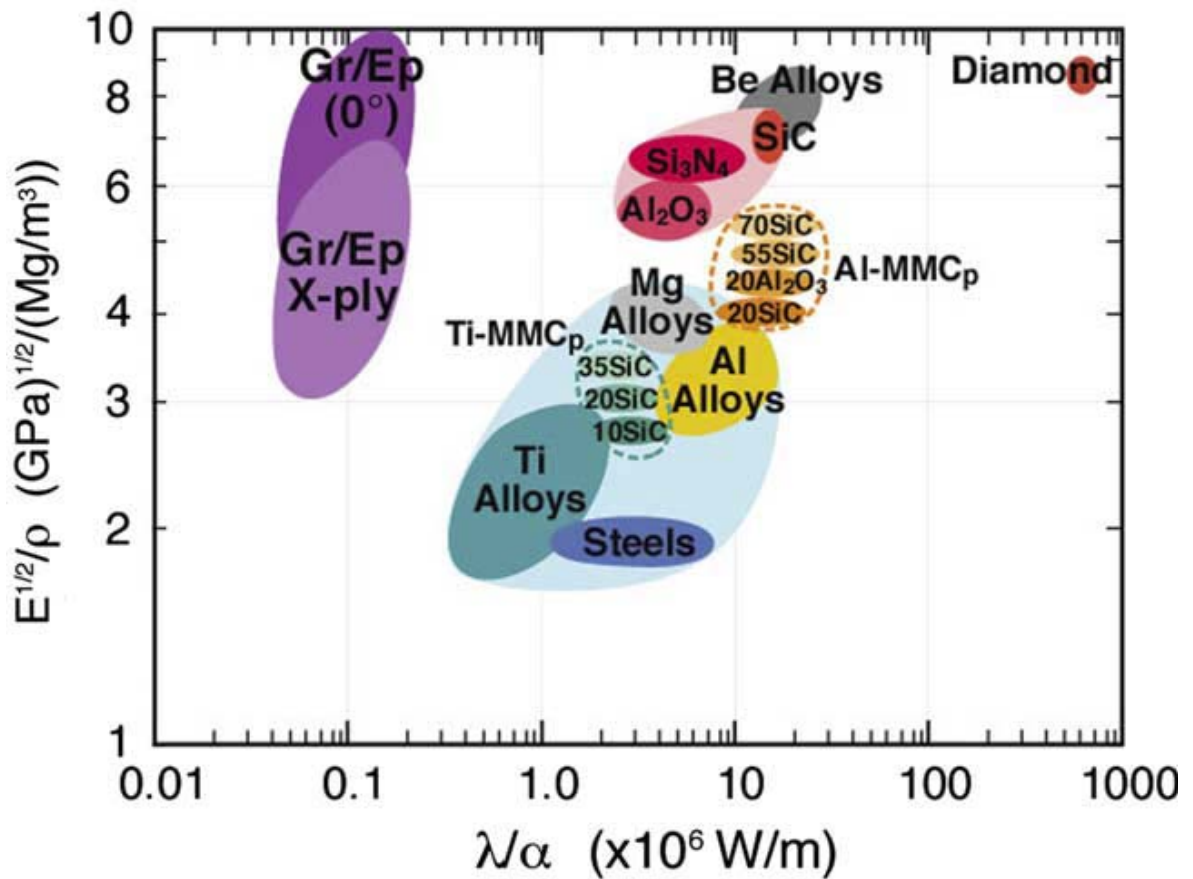


Σχήμα 2.2 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με το συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE) και συντελεστή ειδικής θερμικής αγωγιμότητας ( $\lambda/\rho$ )

Το Kovar (ένα κράμα σιδήρου-νικελίου-κοβαλτίου) χρησιμοποιείται περισσότερο λόγω του αποδεκτού CTE αλλά η υψηλή του πυκνότητα και το οριακό του  $\lambda$  μειώνουν σημαντικά τις χρήσεις του. Βελτιωμένες επιδόσεις παρέχονται από τα Cu/W και Cu/Mo MMCs και από το μονοκρυστάλλο του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiC. Παρόλο που η ειδική θερμική αγωγιμότητα του Al είναι η υψηλότερη από οποιοδήποτε άλλο μεταλλικό υλικό, ο CTE είναι πολύ υψηλός για να είναι χρήσιμο. Οι επιδόσεις του Al/SiC DRA υπερβαίνονται από αυτές του Be/BeO αλλά η επικινδυνότητα για την υγεία και το κόστος του μειώνουν τις χρήσεις του. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη το κόστος, το ρίσκο και τα ( $\alpha$ ) και ( $\lambda/\rho$ ) το Al/SiC παρέχει τον καλύτερο συντελεστή κέρδους για τα υλικά θερμικής διαχείρισης και χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία [5].

### 2.1.5 Ιδιότητες για συσκευές ακριβείας

Πολλές εφαρμογές απαιτούν άριστη αντοχή στη παραμόρφωση από θερμικά και μηχανικά φορτία. Για παράδειγμα, σκληροί δίσκοι, κεφαλές αντιγραφής βίντεο, πλαίσια στήριξης δείγματος για ατομικά μικροσκόπια (Atomic Force Microscope ή AFM), ρομποτικά μέλη, αδρανειακά συστήματα καθοδήγησης, αντένες δορυφόρων, οπτικές έδρες και εξοπλισμός παραγωγής υψηλής ταχύτητας. Συστήματα προώθησης επίσης μπορούν να χαρακτηριστούν ως συσκευές ακριβείας εφόσον αυστηρές ανοχές διαστάσεων πρέπει να διατηρηθούν κάτω από συνθήκες που επιβάλλουν υψηλές θερμοκρασιακές μεταβολές και μηχανικές καταπονήσεις. Η αντοχή στις μηχανικές παραμορφώσεις εξαρτάται από χαρακτηριστικά των υλικών όπως η ακαμψία ( $E$ ) και η πυκνότητα ( $\rho$ ), όπως επίσης η γεωμετρία των εξαρτημάτων. Πολλά εξαρτήματα ακριβείας προσεγγίζονται αρκετά καλά ως μια δοκός που υφίσταται μηχανική κάμψη λόγω του ίδιου της του φορτίου και σύμφωνα με αυτή τη παραδοχή, υλικά με υψηλές τιμές  $E^{1/2}/\rho$  έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στις ελαστικές παραμορφώσεις, για δεδομένη μάζα. Η θερμική διαστολή δημιουργεί τάσεις που μπορεί να προκαλέσουν παραμόρφωση. Υψηλή θερμική αγωγιμότητα ( $\lambda$ ) μειώνει τις θερμοκρασιακές μεταβολές και ως εκ τούτου μειώνει τις τάσεις που προκαλούνται από τη θερμότητα. Ωστόσο αυξανόμενη τιμή  $\lambda/\alpha$ , μειώνει το μέγεθος της παραμόρφωσης που προκαλεί η θερμότητα. Η παρακάτω εικόνα αξιολογεί διάφορα υλικά ανάλογα με τις τιμές των παραπάνω μεγεθών.



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα υλικών ανάλογα με τους συντελεστές ακαμψίας ( $E$ ), πυκνότητας ( $\rho$ ), θερμικής αγωγιμότητας ( $\lambda$ ) και θερμικής διαστολής ( $\alpha$ )

Ο αξονικά ενισχυμένος γραφίτης/epoxy παρέχει την καλύτερη αντοχή στις μηχανικές παραμορφώσεις, ενώ ο quasi-isotropic γραφίτης/εποξειδίου έχει χαμηλότερες επιδόσεις. Ωστόσο η χαμηλή τιμή του  $\lambda$  του γραφίτη/εποξειδίου δίνει σε αυτά τα υλικά την χαμηλότερη αντίσταση στις θερμικές παραμορφώσεις. Τα κεραμικά υλικά, το διαμάντι και το Be έχουν όλα εξαιρετικές επιδόσεις, αλλά χαμηλές αντοχές στη θραύση. Επιπλέον οι επιπτώσεις που έχει το Be στην υγεία καθιστούν αυτά τα υλικά ακατάλληλα για τις περισσότερες εφαρμογές. Κεραμικές προσμίξεις με τη μορφή σωματιδίων σε μεταλλικά κράματα έχουν ως αποτέλεσμα μια μέτρια μείωση στο  $\lambda$  και μια μικρή αλλαγή στο  $\rho$ , αλλά παρέχουν σημαντική μείωση στο  $\alpha$  και μεγάλη αύξηση της ακαμψίας. Έτσι τα MMCs παρέχουν βελτιωμένη αντοχή στη παραμόρφωση από μηχανικά και θερμικά φορτία, σε σχέση με τα μη ενισχυμένα μεταλλικά κράματα. Ως κατηγορία υλικών τα DRA ξεπερνούν όλα τα κοινά δομικά μέταλλα σε αντοχή στη παραμόρφωση. Επιπλέον τα DRA ανταγωνίζονται αξιοπρεπώς με το γραφίτη/εποξειδίου στη μηχανική παραμόρφωση, αλλά έχουν αντοχή στη θερμική παραμόρφωση που είναι δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη.

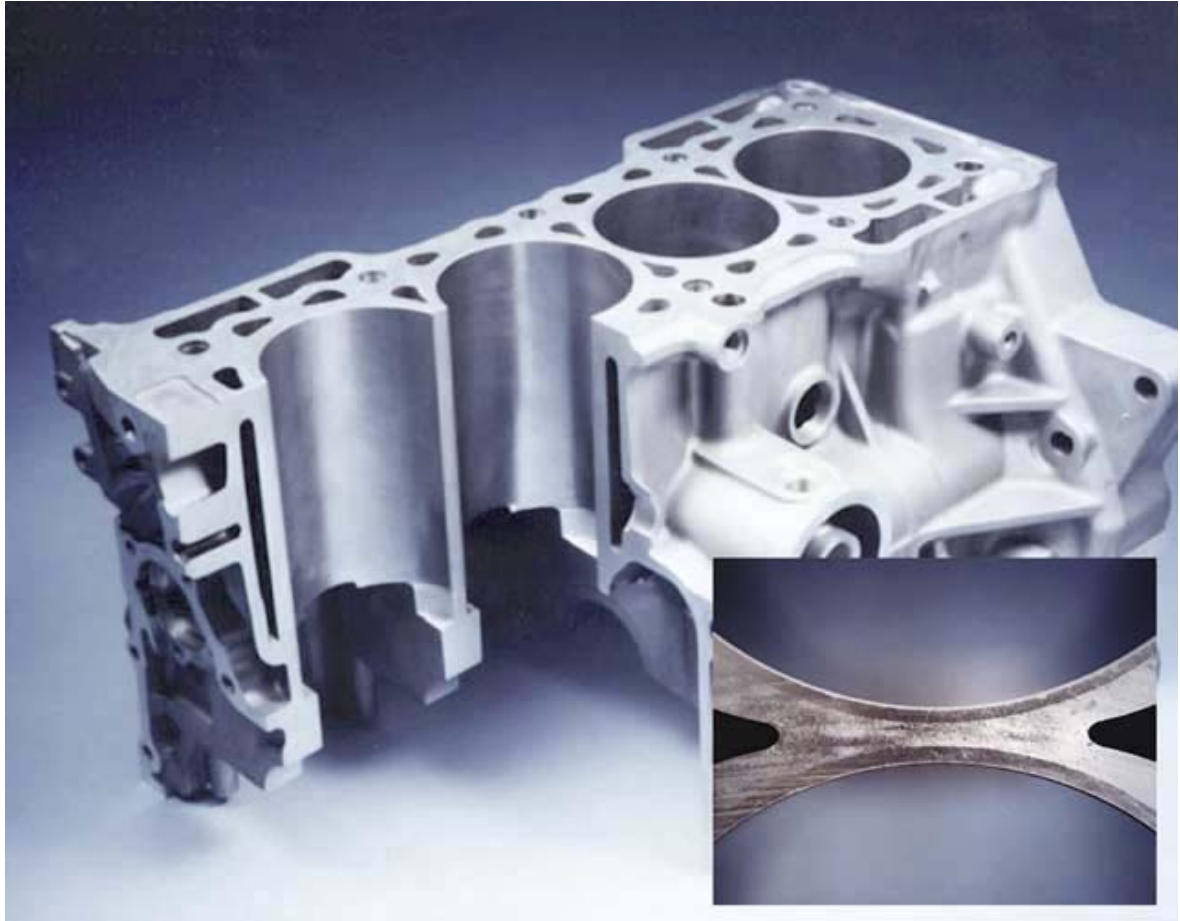
### **2.1.6 Ιδιότητες αντοχής στη φθορά**

Η αντοχή στη φθορά είναι μια σημαντική λειτουργία για την ισορροπία των ιδιοτήτων που παρέχουν τα MMCs. Η προσθήκη σκληρών ενισχυτικών εγγενώς βελτιώνει την αντοχή στη φθορά του ενισχυόμενου μετάλλου. Επιπλέον προσθήκες όπως ο γραφίτης παρέχουν επίσης εγγενή λίπανση. Τα MMC έχουν μελετηθεί ώστε να παρέχουν εξαιρετική αντοχή στη φθορά και αντιπροσωπεύουν μια σημαντική οικογένεια εφαρμογών.

### **2.1.7 Εφαρμογές**

#### **2.1.7.1 Επίγειες μεταφορές**

Η αγορά των επίγειων μεταφορών αντιπροσώπευσε το 62% της ετήσιας μαζικής παραγωγής MMC το 1999. Η αγορά αυτή κινήθηκε σχεδόν αποκλειστικά με DRA το οποίο παρήχθη με χαμηλού κόστους επεξεργασία υγρού μετάλλου. Οι κύριες εφαρμογές των MMC στον τομέα της αυτοκίνησης περιλαμβάνουν επιλεκτικά ενισχυμένα πιστόνια για μηχανές πετρελαίου, επιλεκτικά ενισχυμένες κυλινδρικές οπές σε τεμάχια κινητήρων αλουμινίου, βαλβίδες εισροής και εκροής, άξονες κίνησης και άξονες στήριξης, εξαρτήματα τροχοπέδησης (δίσκοι, ρότορες, δαγκάνες) και εξαρτήματα παροχής ισχύος για υβριδικά και ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η πρώτη κύρια εφαρμογή των MMC στην εμπορική αυτοκίνηση ήταν ένα επιλεκτικά ενισχυμένο πιστόνι παραγόμενο με τη μέθοδο διείσδυσης υγρού μετάλλου, για μηχανές πετρελαίου από την Toyota το 1983. Την επιτυχία αυτής της εφαρμογής ακολούθησε η χρήση επιλεκτικά ενισχυμένων κυλινδρικών οπών κινητήρων από την Honda το 1990.



Εικόνα 2.1 Επιλεκτικά ενισχυμένη κυλινδρική σπή κινητήρα αυτοκινήτου.

Κινητήριοι άξονες από DRA χρησιμοποιούνται σε αυτοκίνητα και φορτηγά ελαφριών εργασιών. Η μεγαλύτερη ειδική ακαμψία, σε σχέση με τους χαλύβδινους ή αλουμινένιους κινητήριους άξονες, επιτρέπει την αύξηση του μήκους για την ίδια διάμετρο. Αυτό καταργεί την ανάγκη για δυο κινητήριους άξονες και τη σχετική κατασκευή κεντρικής στήριξης στα φορτηγά και στα οχήματα μεταφοράς επιβατών.

Τα εξαρτήματα τροχοπέδησης από DRA, συμπεριλαμβανομένων δίσκων, ρότορες, δαγκάνες και επαφές, προσφέρουν ελκυστικές ιδιότητες όπως υψηλή θερμική αγωγιμότητα, αντοχή στη φθορά, μειωμένο θόρυβο κατά το φρενάρισμα και χαμηλή πυκνότητα για οικονομία στο καύσιμο, καλύτερη επιτάχυνση και μείωση της απόστασης φρεναρίσματος. Ωστόσο το υψηλότερο κόστος σε σχέση με το χυτοσίδηρο και ανησυχίες για μεγάλα θερμικά φορτία έχουν περιορίσει την κοινή αποδοχή για αυτές τις εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά τα εξαρτήματα τροχοπέδησης αποτελούν σημαντικό τομέα ανάπτυξης των MMC στην αγορά της αυτοκίνησης. Κράματα Al-Mg με ενίσχυση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ή κράματα Al-Si με ενίσχυση SiC χρησιμοποιούνται ευρέως.

Καρφιά για λάστιχα αυτοκίνησης διαμορφώνουν σημαντική ισχύ στην αγορά για το χυτό και κατεργασμένο DRA. Ελαστικά με καρφιά είναι αναγκαία για την οδήγηση σε Σκαδιναβικές συνθήκες, όπου τα χαλύβδινα καρφιά απαγορεύτικαν λόγω της φθοράς που προκαλούσαν στο οδόστρωμα και τα αλουμινένια καρφιά διότι έχουν χαμηλές αντοχές στη φθορά. Μια σχετικά νέα εφαρμογή των MMCs στην αυτοκίνηση είναι στις βαλβίδες εισροής και εκροής στον κινητήρα της Toyota Altezza. Αυτά είναι κράματα P/M (Powder Metallurgy) τιτανίου ενισχυμένα με σωματίδια TiB.

Το τρένο (S-Bane) στη Κοπεγχάγη είναι το πρώτο τρένο στον κόσμο που χρησιμοποίησε δισκόφρενα από DRA ως στάνταρ εξοπλισμό. Τα InterCityExpress (ICE) τρένα στη Γερμανία χρησιμοποιούν δισκόφρενα από DRA σε πάνω από εκατό αμαξοστοιχίες.

### 2.1.7.2 Θερμική διαχείριση

Η βιομηχανία της θερμικής διαχείρισης αντιπροσώπευσε το 27% της παγκόσμιας αγοράς των MMC το 1999. Πάνω από ένα εκατομμύριο αντικείμενα θερμικής διαχείρισης από MMC παράγονται ετησίως. Το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς απευθύνεται σε συσκευές μικροκυμάτων για ραδιοσυχνότητες που χρησιμοποιούνται στις τηλεπικοινωνίες και στα ραντάρ. Το χαμηλό βάρος που προσφέρει το Al/SiC είναι επίσης σημαντικό για δορυφορικά συστήματα μικροκυμάτων. Καινοτομίες στη παραγωγή, επέτρεψαν την ολοκλήρωση των διαδικασιών ηλεκτρικής παροχής μέσω των συνδέσεων και της εδραίωσης στη κεραμική βάση σε μια εννιαία πράξη, μειώνοντας σημαντικά το κόστος. Μια ποικιλία εξαρτημάτων θερμικής διαχείρισης για μικροεπεξεργαστές αποτελούν το δεύτερο μεγαλύτερο τμήμα ανταπόκρισης της αγοράς. Αυτό περιλαμβάνει απαγωγούς θερμότητας για ενισχυτές, απαγωγούς θερμότητας για συσκευές που ενσωματώνουν κυκλώματα και υποδοχείς τσίπ. Το τελευταίο μεγάλο τμήμα της αγοράς για τις εφαρμογές θερμικής διαχείρισης των MMC είναι υποστρώματα για υψηλής ισχύος συσκευές που περιλαμβάνει βάσεις ημιαγωγών, μόνωση δίπολων τρανζίστορ και διόδους λείζερ. Οι βάσεις ημιαγωγών χρησιμοποιούνται για τους διαχειριστές ηλεκτρικών μηχανών, στους μετασχηματιστές επίγειων σταθμών αναμετάδοσης σημάτων κινητής τηλεφωνίας και στην αεροδιαστημική. Αυτά τα εξαρτήματα έχουν μέγεθος περίπου (150mm x 150mm x 6mm) και εκατοντάδες χιλιάδες παράγονται ετησίως.



### 2.1.7.3 Αεροδιαστημική

Οι εφαρμογές των MMC στην αεροναυπηγική έχουν καθιερωθεί στις αεροκατασκευές, στην αεροπροώθηση και υποκατηγορίες των τομέων αυτών. Εξαρτήματα αεροκατασκευών περιλαμβάνουν κοίλα πτερύγια και καλύματα στις περιοχές πρόσβασης των καυσίμων στα αεροσκάφη F-16, καθώς και ρότορες και φύλλα επικάλυψης στο Eurocopter και N4 ελικόπτερα. Τα εξαρτήματα αεροπροώθησης περιλαμβάνουν αεραγωγούς στις μηχανές των Boeing 777 καθώς και δίκτυα ενεργοποίησης ακροφυσίων. Τα DRA χρησιμοποιούνται και για εφαρμογές υποσυστημάτων όπως ράφια για αεροηλεκτρονικά, ράφια πυρομαχικών και υδραυλικούς πολλαπλασιαστές. Κάθε μια από τις παραπάνω εφαρμογές ξεπέρασε σημαντικές ελλείψεις του αρχικά προκαθορισμένου υλικού.

Σχετικά λίγες εφαρμογές έχουν καθιερωθεί στα διαστημικά συστήματα. 6061 Al ενισχυμένο 50% με ίνες βορίου χρησιμοποιήθηκε στους σωλήνες 243 MMC για την κατασκευή του κυρίως πλαισίου του διαστημοπλοίου, ως συνδετικό υλικό εξαρτημάτων, ως σταθεροποιητικό στήριγμα πλαισίων και στο σύστημα προσγείωσης. Ενώ όλα αυτά τα εξαρτήματα μείωσαν το βάρος κατά 145Kg σε σχέση με τον αρχικό εξοπλισμό αλουμινίου, η δυσκολία εντοπίστηκε κυρίως στην κατασκευή αυτών των εξαρτημάτων και στο επακόλουθο κόστος. Έτσι απέτρεψε αυτό το σύστημα MMC από περαιτέρω εφαρμογή. Το 6061 κράμα Al ενισχυμένο κατά 40% με ίνες γραφίτη P-100 χρησιμοποιήθηκε για τον ιστό της αντένας του τηλεσκοπίου Hubble. Αυτή είναι μια πολυλειτουργική εφαρμογή καθώς απαιτεί εξαιρετική αντοχή στα θερμικά και μηχανικά φορτία και επιπλέον αποτελεί υψηλής ποιότητας αγωγό για να μεταφέρει σήματα από και προς την αντένα.

### 2.1.7.4 Βιομηχανικές εφαρμογές

Βιομηχανικές εφαρμογές περιλαμβάνουν καρβιδιοδέματα, κεραμομεταλλουργικά υλικά, εργαλεία με βάση το διαμάντι, MMCs με βάση τον χαλκό και τον άργυρο για ηλεκτρικές επαφές, ανθεκτικές στη διάβρωση επενδύσεις για χρήση στη πετροχημική βιομηχανία και ενισχυμένα με TiC κράματα σιδήρου και νικελίου. Ενώ τα περισσότερα από αυτά τα υλικά είναι εδραιωμένα και σταθερά στην αγορά, η τελευταία κατηγορία των MMCs αντιπροσωπεύει την διάνοιξη καινούριου ενδιαφέροντος στην αγορά, όπου η εξαιρετική σκληρότητα και αντοχή στη φθορά είναι ύψιστης σημασίας. Αυτά τα ενισχυμένα με TiC MMCs του νικελίου και του σιδήρου χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος βιομηχανικών εφαρμογών όπως κόψιμο, κύλιση, σφαιροποίηση, σφράγιση,

διάτρηση, επεξεργασία εν θερμώ, σχεδίαση, μορφοποίηση και κρούση. Τα εξαρτήματα περιλαμβάνουν σφυριά, καλούπια κρούσης, εργαλεία κοπής, ράουλα λύγισης, βαλβίδες ελέγχου, θηλές εξώθησης, καλούπια λύγισης, καλούπια εξώθησης και ένθετα καλουπιών θερμής διαμόρφωσης. Ανώτερες επιδόσεις παρέχονται σε σχέση με τα χαλύβδινα και σκληρυμένα κράματα νικελίου που συμβατικά χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις.



Εικόνα 2.2 Εξαρτήματα από MMC που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Εξαρτήματα από MMC που χρησιμοποιούνται στην αγορά αναψυχής περιλαμβάνουν σωλήνες ποδηλάτων, καρφιά σιδηροτροχιών και ραβδιά χόκεϊ. Μια επικάλυψη από MMC εφαρμόζεται στην επιφάνεια όπου έρχεται σε επαφή με το φρένο του ποδηλάτου ώστε να

παρέχει αντοχή στη φθορά και να μειώνει την απόσταση φρεναρίσματος. Εφαρμογές υποδομής περιλαμβάνουν MMCs από Al/B<sub>4</sub>C για την κατασκευή δοχείων αποθήκευσης πυρηνικών αποβλήτων. Επίσης τα Al/Saffil MMCs χρησιμοποιούνται για κατασκευή καλωδίων διανομής ρεύματος.



Εικόνα 2.3 Καλώδια διανομής ρεύματος από Al/Saffil MMC

Αυτό το MMC επιτρέπει την αυξημένη από 200% έως 300% ηλεκτρική φέρουσα ικανότητα, με σημαντικές επιπτώσεις στη δομή του δικτύου ηλεκτρικού ρεύματος.

## 2.2 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Η ενδομεταλλική ένωση NiAl είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για εφαρμογές στις βιομηχανίες αεροδιαστημικής και άμυνας, αφού παρέχει υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή πυκνότητα, καλή αντοχή στην οξείδωση και καλή θερμική αγωγιμότητα. Τα σημαντικότερα εμπόδια ώστε αυτή η ένωση να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευαστικό υλικό είναι η χαμηλή ολκιμότητα, η χαμηλή σκληρότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, η

χαμηλή αντοχή στον ερπυσμό και η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Τελευταία γίνονται σημαντικές προσπάθειες για τη βελτίωση της χρήσης αυτού του υλικού στις κατασκευές. Μια από αυτές τις προσπάθειες περιλαμβάνει την ενίσχυση του υλικού αυτού με σκληρά κεραμικά όπως TiC, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC και TiB<sub>2</sub>. Η αλούμινα αποδείχθηκε ότι είναι κατάλληλη για υλικό ενίσχυσης λόγω της χαμηλής πυκνότητας, της υψηλής ειδικής αντοχής και της καλής αντοχής στην οξείδωση. Επιπλέον ο συντελεστής διαστολής της πλησιάζει αυτόν της μήτρας NiAl [6].

Σύνθετα υλικά NiAl έχουν αναπτυχθεί με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Πολύ πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί και η λειοτρίβηση ενεργοποίησης για τη σύνθεση αυτών των υλικών, με ενεργοποίηση των θερμικών αντιδράσεων μέσω λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η εδραίωση νανοκρυσταλλικής μήτρας ταυτόχρονα με την ενίσχυση [7].

Ο ερευνητής Atzmon [8,9] ανακάλυψε ότι ο σχηματισμός της ενδομεταλλικής ένωσης NiAl μέσω μηχανικής λειοτρίβησης πραγματοποιείται από αντιδράσεις μεμονωμένων σωματιδίων του υλικού και συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή έκρηξης. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφίες αυτό συμβαίνει συνήθως μετά από πολλές ώρες λειοτρίβησης.

### 2.3 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Σε πολλές εφαρμογές, όπως ηλεκτρονικές συσκευασίες, κατασκευή ηλεκτροδίων και θερματικών επικοινωνίας απαιτείται υψηλή αντοχή και αγωγιμότητα. Η παρουσία μικρομερών σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μεταλλική μήτρα χαλκού βελτιώνει τη σκληρότητα του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης η υψηλή θερμική σταθερότητα των σωματιδίων της αλούμινας εμποδίζει τη διαλυτοποίηση και την ωρίμανση των σωματιδίων του υλικού, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η μετακίνηση σωματιδίων και η αύξηση του μεγέθους των κόκκων του υλικού, ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης του χαλκού [4]. Έτσι εκεί που άλλες μέθοδοι ενίσχυσης όπως η σκλήρωση με κατακρήμνιση και η δημιουργία στερεού διαλύματος γρήγορα χάνουν την αποτελεσματικότητά τους, η μέθοδος της προσθήκης αλούμινας εξακολουθεί να έχει επιτυχία.

Τα MMCs από Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συνδυάζουν την υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα της φάσης του χαλκού και την υψηλή αντοχή καθώς και θερμική και χημική σταθερότητα της φάσης της αλούμινας. Η ενίσχυση της μήτρας του χαλκού με αλούμινα, εξαρτάται από

την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων, την κατανομή και το μέγεθος της αλούμινας. Με σκοπό να πετύχουμε υψηλή αντοχή θραύσης και χαμηλό κόστος παραγωγής, η φάση της αλούμινας στη μικροδομή πρέπει να εμφανίζεται με τη μορφή πολύ μικρών σωματιδίων. Αυτή η σύνθεση μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές όπως:

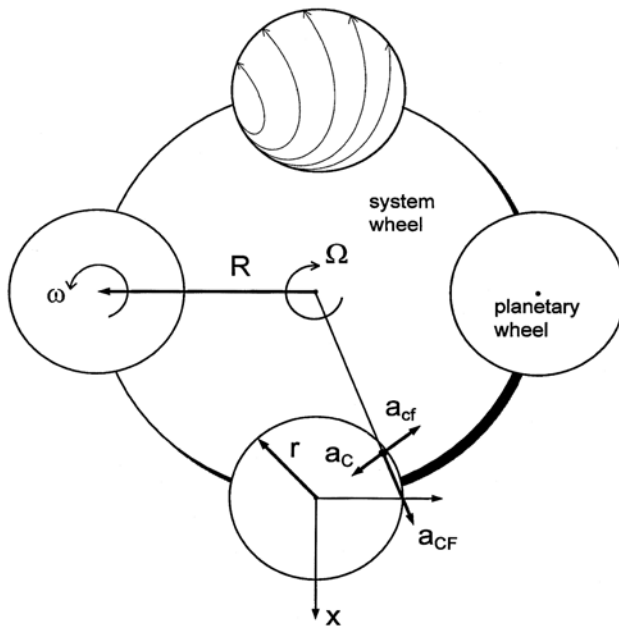
- Η ανάμειξη σκόνης αλούμινας σε λειωμένο χαλκό και στη συνέχεια χύτευση. Η μέθοδος αυτή έχει τον περιορισμό ότι το μέγεθος της αλούμινας πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμειξη.
- Η εσωτερική οξειδωση μίγματος κόνεων χαλκού και αλουμινίου και στη συνέχεια ενοποίηση του μίγματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί να παράγει υλικά χαμηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα.
- Η μηχανική συσσωμάτωση κόνεων χαλκού και αλούμινας σε πλανητικό σφαιρόμυλο. Η τεχνική αυτή βελτιώνει πολύ τη διασπορά.

## 2.4 Μηχανική λειοτρίβηση

Ανάλογα με τις ρυθμίσεις του, ένας πλανητικός σφαιρόμυλος έχει τρεις κυρίως χρήσεις. Αυτές είναι

- Απλή ανάμειξη
- Μηχανικός κατακερματισμός ή λειοτρίβηση
- Μηχανική συσσωμάτωση των υλικών

Η σημαντικότερη παράμετρος που διαχωρίζει τις τρεις αυτές λειτουργίες είναι η ένταση της πρόσκρουσης των σφαιρών λειοτρίβησης. Έτσι για την απλή ανάμειξη χρειάζεται μικρή ένταση πρόσκρουσης των σφαιρών, ενώ για τη λειοτρίβηση και μηχανική συσσωμάτωση χρειάζονται υψηλές ενέργειες πρόσκρουσης. Παρακάτω δίνεται μια σχηματική παράσταση του δοχείου και του κεντρικού υποδοχέα του δοχείου, ο οποίος περιστρέφεται με φορά αντίθετη από αυτή του δοχείου.



Σχήμα 2.4  $a_{cf}$  είναι η φυγόκεντρος επιτάχυνση του δοχείου και  $a_{cF}$  η φυγόκεντρος επιτάχυνση του κεντρικού υποδοχέα.

Η τροχιά των σφαιρών λειοτριβήσης εξαρτάται από τη γωνιακή ταχύτητα  $\omega$  του δοχείου. Υπάρχει μια συγκεκριμένη σχέση  $\omega/\Omega$  των γωνιακών ταχυτήτων του δοχείου και του κεντρικού υποδοχέα αντίστοιχα κατά την οποία έχουμε μέγιστη ενέργεια πρόσκρουσης των σφαιρών λειοτριβήσης.

Η μηχανική συσσωμάτωση είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο παραμόρφωσης, λειοτριβήσης, ψυχρής συγκόλλησης και μικροδιάχυσης. Τα φαινόμενα αυτά συμβαίνουν κατά τον εγκλωβισμό του υλικού μεταξύ δύο συγκρουόμενων ή τριβόμενων επιφανειών. Κατά την διάρκεια αυτής της σύγκρουσης ή τριβής δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις και αναπτύσσονται θερμοκρασίες που μπορεί να φτάσουν και μερικές εκατοντάδες βαθμών Κελσίου.

Η μηχανική κατεργασία των στερεών σε υψηλές ενέργειες συνήθως οδηγεί στη συσσώρευση πλεονάζουσας ενέργειας στη δομή, που έχει ως αποτέλεσμα την πλαστική παραμόρφωση και θραύση των κρυστάλλων. Η διαδικασία συνήθως περιλαμβάνει αρχική μείωση του μεγέθους των κόκκων, ακολουθούμενη από πλαστική παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής. Από εκεί και μετά, επιπλέον λειοτριβήση μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των κόκκων. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας. Με την παραμόρφωση, η κρυσταλλική δομή μετασχηματίζεται, διαταράσσεται ή καταστρέφεται τελείως. αυτό το φαινόμενο

επιβεβαιώνεται από την διεύρυνση, την μείωση της έντασης και τελικά την εξάλειψη των κορυφών στο περιθλασίμετρο ακτίων Χ. Αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση και η διαταραχή της δομής, μπορεί να επιφέρει στα στερεά, ναοκρυσταλλική ή άμορφη δομή [10]. Επιπλέον η πιθανή συσσωμάτωση των κόκκων δημιουργεί αρκετή πίεση στους κόκκους ώστε να αυξήσει την επιφάνεια επαφής τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης κατά τη διαδικασία της διάχυσης που απαιτείται κατά τη συσσωμάτωση, μειώνοντας τη θερμοκρασία συσσωμάτωσης και επιταχύνοντας την όλη διαδικασία.

Η εναλλαγή στη δομή των στερεών υλικών εξαιτίας της μηχανικής ενεργοποίησης, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η μετάβαση από τη μορφοποίηση στην αμορφοποίηση και το αντίστροφο, καθώς και ο μετασχηματισμός φάσεων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, πυρήνες καινούριων φάσεων είναι δυνατό να εμφανιστούν, ακολουθούμενοι από μεταγενέστερη μεγένθυση των κρυσταλλιτών. Ακόμα, η κρυσταλλοποίηση της άμορφης δομής και χημικές αντιδράσεις, μπορούν εύκολα να επιταχυνθούν με μεταγενέστερη κατεργασία. Έτσι προκύπτουν υλικά με βελτιωμένες και καλύτερα ελεγχόμενες ιδιότητες [14].

Ένα σημαντικό θέμα για τις μηχανικά ενεργοποιημένες κόνεις είναι ο συσχετισμός μεταξύ των ιδιοτήτων των αρχικών κόνεων και η δομή του τελικά διαμορφωμένου κεραμικού υλικού. Σε πολλές περιπτώσεις βελτιωμένες επιδόσεις επιτεύχθηκαν με την ιδανική αναλογία μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και τις επιδράσεις της μηχανικής ενεργοποίησης. Θεωρητικές και υπολογιστικές έρευνες μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση της επίδρασης της μηχανικής ενεργοποίησης στη συμπεριφορά συσσωματωμένων ναοκόνεων, καθώς επίσης και στη θερμοκρασία συσσωμάτωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Γενικές συνθήκες πειραμάτων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε πείραμα περιγράφεται παρακάτω.

Ζυγίζουμε στο ζυγό ακριβείας τα βάρη της κάθε κόνεως. Στη συνέχεια τοποθετούμε τις κόνεις στα ειδικά δοχεία. Στα δοχεία τοποθετούμε και τις σφαίρες άλεσης. Το δοχείο κλείνει αεροστεγώς και δημιουργούμε σε αυτό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Αυτό γίνεται αντικαθιστώντας τον αέρα που υπάρχει μέσα στο δοχείο με αέριο Ar, μέσω ειδικής διάταξης που βρίσκεται στο καπάκι του δοχείου. Τα δοχεία τοποθετούνται στον πλανητικό σφαιρόμυλο, όπου ρυθμίζουμε τις επιθυμητές συνθήκες.

Στα πειράματα που θα ακολουθήσουν υπάρχουν μεταβλητές και σταθερές συνθήκες. Οι σταθερές συνθήκες είναι τα βάρη των κόνεων, οι σφαίρες άλεσης και η αδρανής ατμόσφαιρα. Οι μεταβλητές συνθήκες είναι οι στροφές ανά λεπτό (rpm) και ο χρόνος σφαιροποίησης στις συγκεκριμένες στροφές σε λεπτά (min).

Επίσης σε ορισμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε σε ποσότητα 4 έως 5 σταγόνες Darvan C (πολυμεθακρυλικό αμμώνιο με μοριακό βάρος 10000) ως διασπορέας. Σκοπός της χρήσης Darvan C είναι η αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων.

Η αδρανής ατμόσφαιρα επιβλήθηκε για την αποφυγή οξείδωσης του υλικού μας.

### 3.2 Σύνθεση νανοκόνεως $Al_2O_3$ με τη μέθοδο Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός λύματος (sol), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel). Η μέθοδος βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων των επιθυμητών στοιχείων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη Sol-Gel βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου  $(RO)_xM$  (αλκοξείδια μετάλλων). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

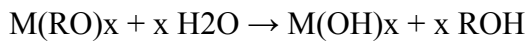
1. Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο.



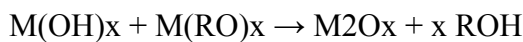
2. Η καλύτερη διασπορά των ενισχυτικών ιόντων (dopants).
3. Ο εύκολος σχηματισμός υπερκαθαρών κόνεων.
4. Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται.
5. Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης.

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο Sol-Gel, περιγράφεται από τα εξής βήματα:

1. Υδρόλυση του αλκοξειδίου του μετάλλου (όξινη, βασική ή ουδέτερη):



2. Συμπύκνωση:



Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα πολύ μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R. Η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου, όπως είναι για παράδειγμα το H<sub>2</sub>O, το CO<sub>2</sub> ή η NH<sub>3</sub>. Αρχικά, ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Στη συνέχεια, μπορεί να επιτευχθεί μεταβολή των ιδιοτήτων του πηκτώματος υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα του πηκτώματος που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που χρησιμοποιείται. Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση γίνεται με υψηλότερο ρυθμό από ό,τι η συμπύκνωση και το τελικό πήκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο, ενώ σε βασικό pH το προϊόν που προκύπτει είναι ισχυρά διακλαδισμένο.

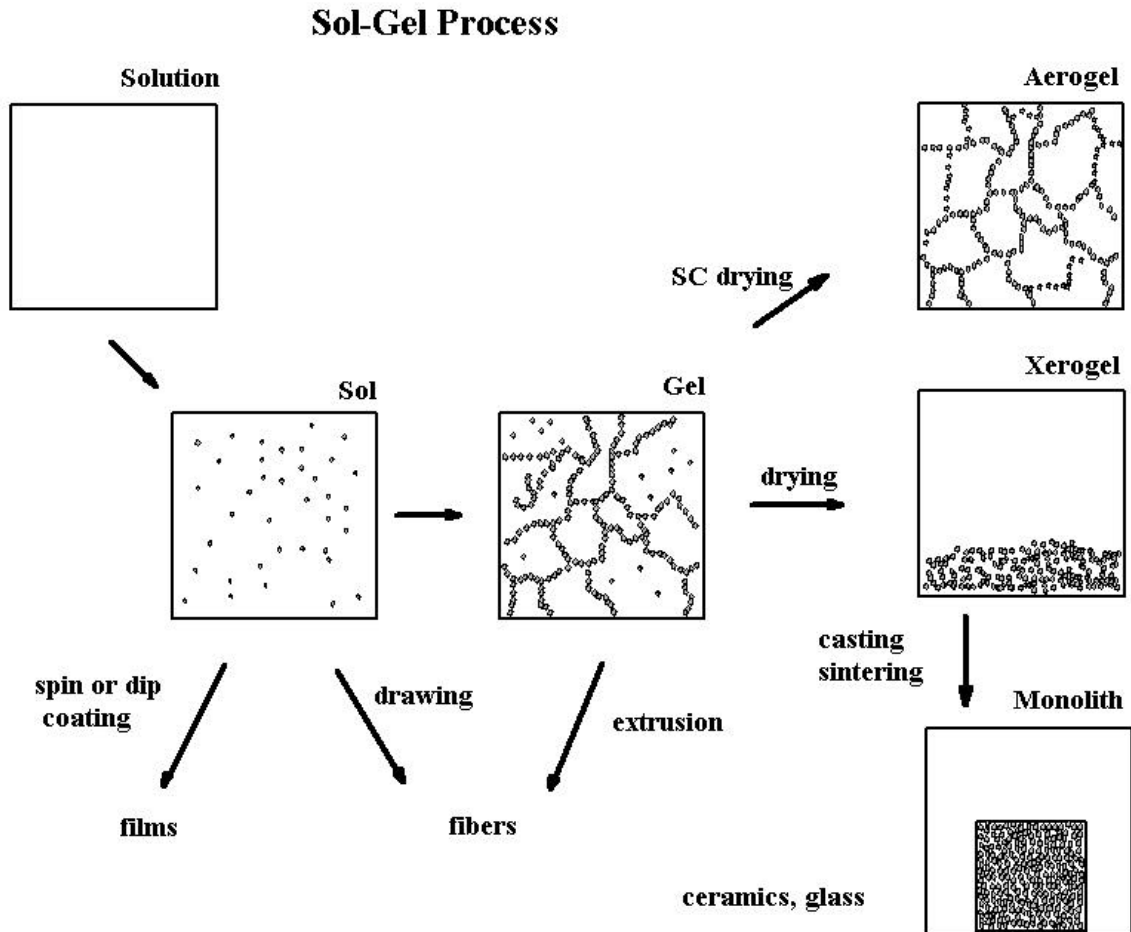
Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους, ενώ τα βασικά αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους. Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος

της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων και τόσο πιο χονδρόκοκκη είναι η δομή του τελικού προϊόντος.

Η ποσότητα του νερού και η συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιείται επιδρούν σημαντικά στη δομή των πόρων. Η μεταβολή τους έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρόνου πήκτωσης, δηλαδή του χρόνου που μεσολαβεί έως ότου αρχίσει να σχηματίζεται το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Το πήκτωμα που σχηματίζεται με την τεχνική Sol-Gel περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση.

Το πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσής του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά τα στάδια της συρρίκνωσής του, πραγματοποιείται εκδίωξη του διαλύτη και ωρίμανση του πηκτώματος.

Κατά την ωρίμανση αυξάνεται ο όγκος των πόρων και ελαττώνεται η επιφάνεια λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τέλος, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού.



Σχήμα 3.1 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

### 3.3 Σύνθεση κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Ο χαρακτηρισμός των αρχικών μας κόνεων του Ni, Al και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έγινε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Τα δείγματα του Ni και Al μπορούν να τοποθετηθούν κατευθείαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθότι είναι μεταλλικά, ενώ το δείγμα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρειάστηκε να προετοιμασθεί με τη διαδικασία της επιπλατίνωσης με sputtering.

Κατά τη διαδικασία αυτή δημιουργούμε στο δείγμα μας μια πολύ λεπτή επικάλυψη πλατίνας. Αυτό γίνεται διότι η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είναι ηλεκτρικά αγωγίμη και δεν μπορούν τα ηλεκτρόνια της δέσμης του μικροσκοπίου να διαπεράσουν το υλικό. Με αυτή την πολύ λεπτή επικάλυψη, η επιφάνεια του υλικού μας αποκτά αγωγιμότητα και μπορούμε να δούμε τη μορφή της.

### 3.3.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι υπολογισμοί γράφτηκαν αναλυτικά στο Παράρτημα 1

Τελικά προέκυψε ότι το μίγμα Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντιστοιχεί στα εξής βάρη.

Ni - 12,7492 gr

Al - 5,8618 gr

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,3887 gr

### 3.3.3 Συνθήκες πειραμάτων

Τα πειράματα που έγιναν για την ανεύρεση των τελικών συνθηκών της σύνθεσης του Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι τα παρακάτω.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C
A	900rpm για 1min	Ναι
B	900rpm για 5min	Ναι
Γ	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι
Δ	900rpm για 5min + 300rpm για 60min	Ναι
E	900rpm για 5min + 300rpm για 15min	Όχι
Z	900rpm για 5min + 300rpm για 30min	Όχι
H	900rpm για 5min + 300rpm για 45min	Όχι

Πίνακας 3.1 Συνθήκες πειραμάτων Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Κατά τη διάρκεια της λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας η θερμοκρασία των δοχείων αυξάνεται σημαντικά. Έτσι το στάδιο της λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας διαχωρίζεται κάθε φορά σε χρονικά διαστήματα του 1min, ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία των δοχείων και να γίνεται ψύξη αυτών.

## 3.4 Σύνθεση κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Ο χαρακτηρισμός των αρχικών κόνεων Cu και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έγινε με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Όπως και με τα προηγούμενα δείγματα, ο Cu μπορεί να τοποθετηθεί κατευθείαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ενώ το δείγμα της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

εξετάζεται στο (SEM) αφού επιπλατινωθεί. Για την  $Al_2O_3$  μας δόθηκαν αρχικά δύο διαφορετικές σκόνες. Από αυτές έπρεπε να επιλεγθεί η πιο κατάλληλη για τα πειράματά μας. Οι ονομασίες τους είναι  $Al_2O_3(1200)$  και  $Al_2O_3(1500)$ .

### 3.4.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι υπολογισμοί γράφτηκαν αναλυτικά στο Παράρτημα 1

Τελικά προέκυψε ότι το μίγμα Cu-(5% κ.ο.) $Al_2O_3$  αντιστοιχεί στα εξής βάρη.

Cu - 19,6005 gr

$Al_2O_3$  - 0,3995 gr

### 3.4.3 Συνθήκες πειραμάτων

Οι συνθήκες των αρχικών πειραμάτων είναι οι παρακάτω.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C	$Al_2O_3$
A	900rpm για 2min + 300rpm για 60min	Ναι	1200
B	900rpm για 2min + 300rpm για 60min	Ναι	1500
Γ	900rpm για 1min + 300rpm για 30min	Ναι	1200
Δ	900rpm για 1min + 300rpm για 30min	Ναι	1500
E	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι	1200
Z	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι	1500

Πίνακας 3.2 Συνθήκες πειραμάτων Cu-(5% κ.ο.) $Al_2O_3$

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση της (1200) και (1500)  $Al_2O_3$  με σκοπό τη βελτίωση της διασποράς της στη μάζα του Cu. Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε στις παρακάτω συνθήκες.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C	$Al_2O_3$
H	900rpm για 3min	Ναι	1200
Θ	900rpm για 3min	Ναι	1500

Πίνακας 3.3 Συνθήκες λειοτρίβησης  $Al_2O_3$

Στις συνθήκες αυτές πραγματοποιήθηκε μέτρηση ανάλυσης μεγέθους με τον αναλυτή Mastersizer.

Ακολούθησε πείραμα παρασκευής Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τις καινούριες αλούμινες.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι	1200(H)
K	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι	1500(Θ)

Πίνακας 3.4 Συνθήκες παρασκευής Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τις λειοτριβημένες αλούμινες.

Στη συνέχεια έγιναν συμπληρωματικά πειράματα με σκοπό τη βελτίωση της μορφολογίας από δισκοειδή σε σφαιρική.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C
Λ	300rpm για 30min + 900rpm για 1min	Ναι
M	300rpm για 60min + 900rpm για 1min	Ναι
N	300rpm για 30min + 900rpm για 1min + 300rpm για 30min	Ναι

Πίνακας 3.5 Συμπληρωματικά πειράματα βελτίωσης της μορφολογίας του Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.5 Σύνθεση κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι οι ίδιες με αυτές του κεφαλαίου 3.2, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ωστόσο η αλούμινα που χρησιμοποιήθηκε εδώ είναι η (1200) διότι κρίθηκε καλύτερη από την (1500).

#### 3.5.2 Υπολογισμός βαρών της κάθε κόνεως που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι υπολογισμοί γράφτηκαν αναλυτικά στο Παράρτημα 1

Τελικά προέκυψε ότι το μίγμα Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντιστοιχεί στα εξής βάρη.

- Cu - 19,8432 gr
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,1568 gr

### 3.5.3 Συνθήκες πειραμάτων

Στα πειράματα της σύνθεσης κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έγινε μια καινούρια έρευνα που αφορά την προσθήκη ή όχι διασπορέα Darvan C. Έτσι πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα με τις παρακάτω συνθήκες.

Πειράματα	Συνθήκες	Darvan C
A	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Ναι
B	900rpm για 1min + 300rpm για 60min	Όχι

Πίνακας 3.6 Συνθήκες πειραμάτων Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.6 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεργασία των πειραμάτων.

1. Πλανητικός σφαιρόμυλος FRITSCH premium line, pulverisette 7.



Ο πλανητικός σφαιρόμυλος λειτουργεί με δύο δοχεία που τοποθετούνται σε δύο ειδικές υποδοχές.





Το κάθε δοχείο περιέχει τις σφαίρες άλεσης και το υλικό που προσθέτουμε εμείς. Στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκαν σφαίρες άλεσης διαμέτρου 1,5mm από  $ZrO_2$ . Στο κάθε δοχείο αντιστοιχούν διακόσιες σφαίρες άλεσης, ώστε να καλύπτουν το 20% του όγκου του.



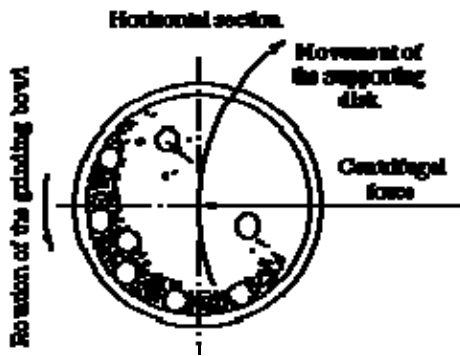
Στη συνέχεια το καπάκι κλείνει και ρυθμίζουμε τις επιθυμητές παραμέτρους από την ειδική οθόνη.



Η λειτουργία του είναι η εξής:

Οι φυγόκεντρες δυνάμεις από τη στροφή του δοχείου γύρω από τον άξονά του, αλλά και τη στροφή του δίσκου που περιέχει τα δοχεία, επιδρούν στο περιεχόμενο του δοχείου που αποτελείται από το υλικό μας και τις σφαίρες άλεσης. Τα δοχεία και ο δίσκος περιστρέφονται σε αντίθετες κατευθύνσεις έτσι ώστε οι φυγόκεντρες δυνάμεις να δρουν εναλλάξ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι σφαίρες άλεσης να περιστρέφονται στο εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου δημιουργώντας φαινόμενα τριβής και να προσπίπτουν από τη μια μεριά του εσωτερικού τοιχώματος στην άλλη, δημιουργώντας φαινόμενα κρούσης.

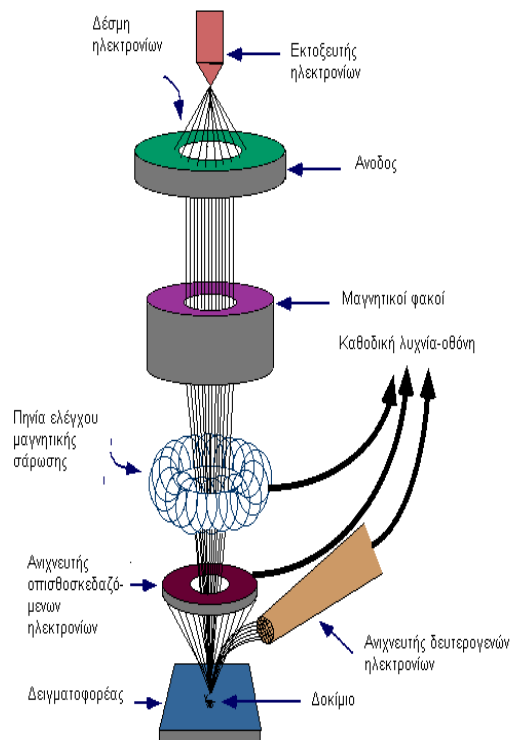




2. Ζυγός KERN ALS 220-4N



3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της JEOL μοντέλο JSM-6380LV



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) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων 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 ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

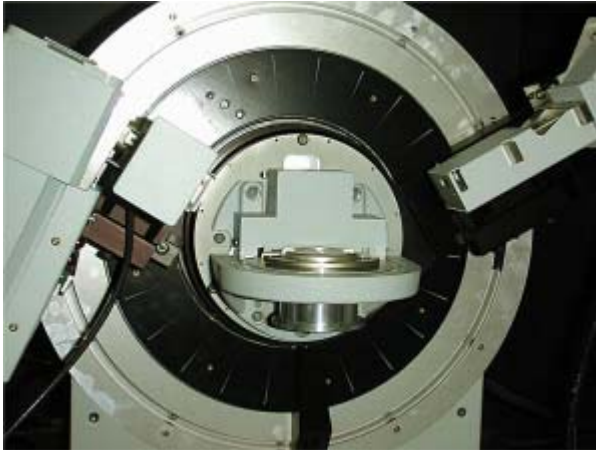
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μιά δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

#### 4. Αναλυτής μεγέθους Mastersizer Micro

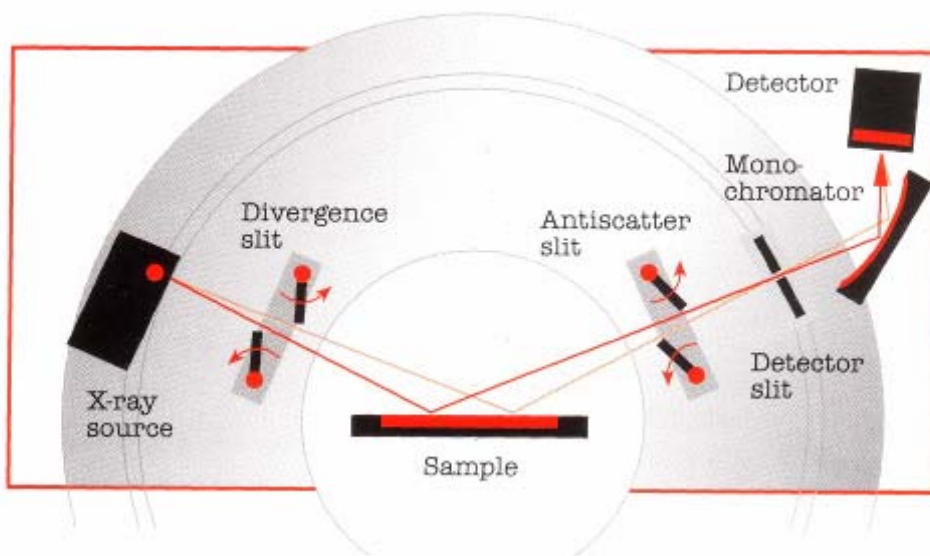


#### 5. Μονάδα περίθλασης ακτίνων X



Η περίθλαση ακτίνων-X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

Το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία  $\theta$ - $\theta$  και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία  $1^\circ$  έως  $120^\circ$ . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένια. Η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα.



Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-Χ που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με τη βάση δεδομένων του International Center for Diffraction Data στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Επίσης, έχουν εγκατασταθεί προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων που καταγράφονται.

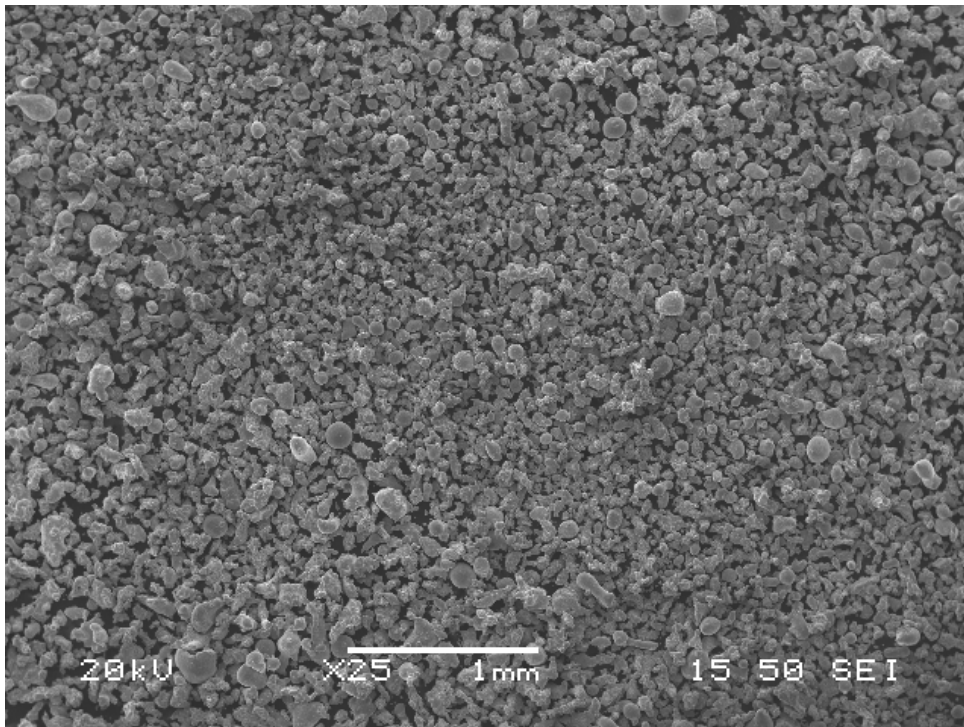
## 6. Πυριαντήριο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

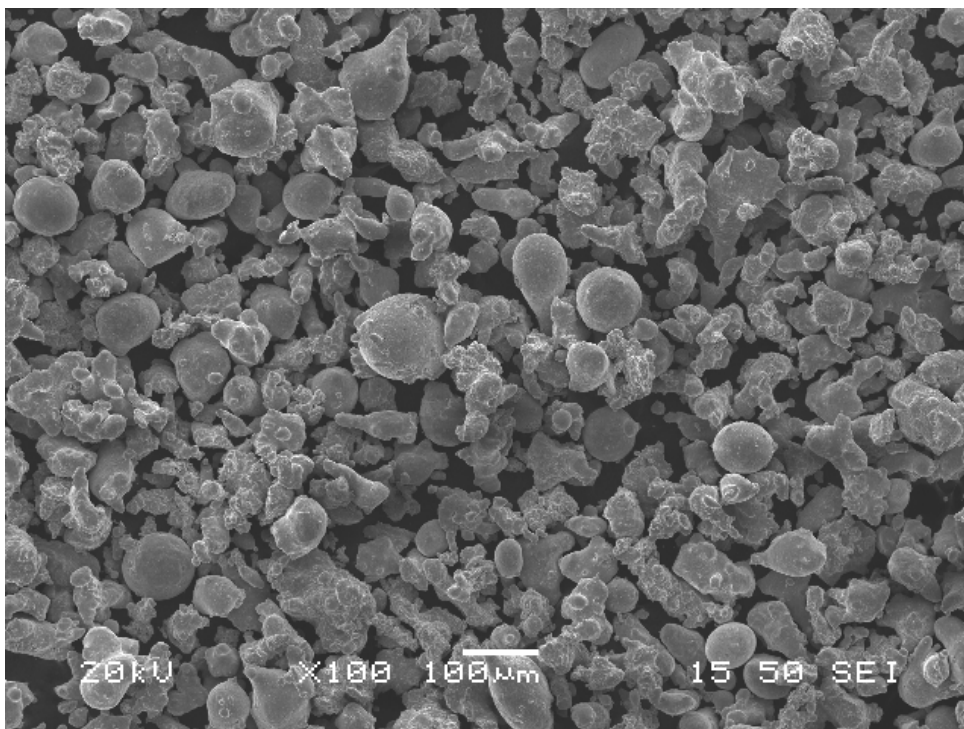
### 4.1 Σύνθεση κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.1.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

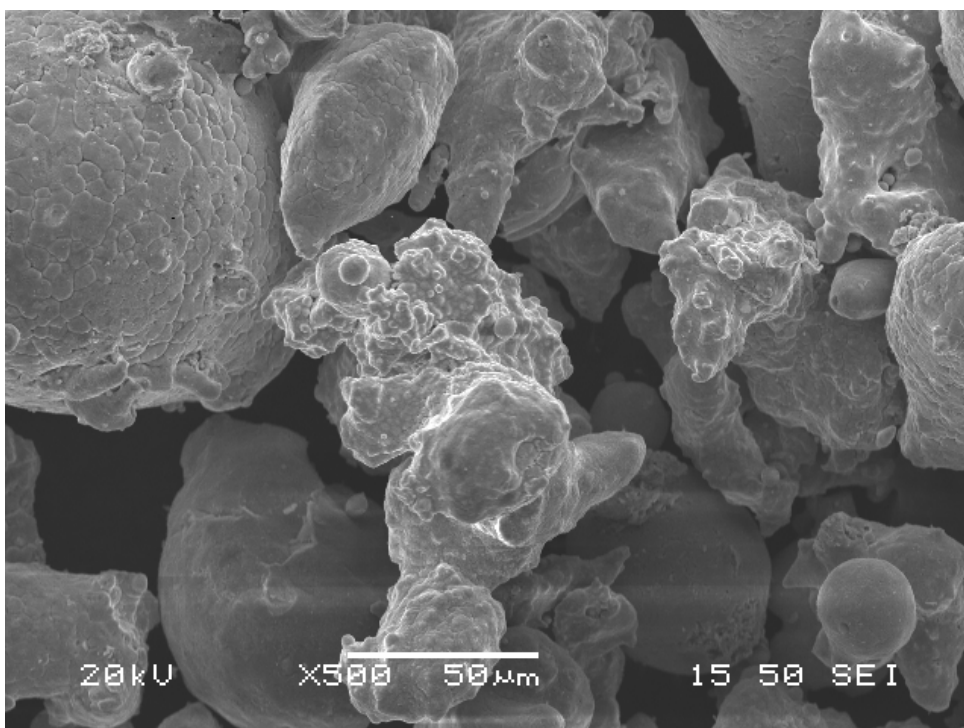
Στις εικόνες 4.1 α έως δ που λήφθηκαν από το (SEM) παρατηρούμε ότι το μέγεθος του Ni κυμαίνεται από 100μ έως 10μ με την πλειοψηφία των κόκκων να είναι πάνω από 50μ και σχήμα που τείνει στο σφαιρικό. Παρατηρείται επίσης στις εικόνες (γ) και (δ) μικρός αριθμός συσσωματωμάτων. Γενικά υπάρχει μια σχετική ομοιογένεια στη κοκκομετρία και τη μορφολογία.



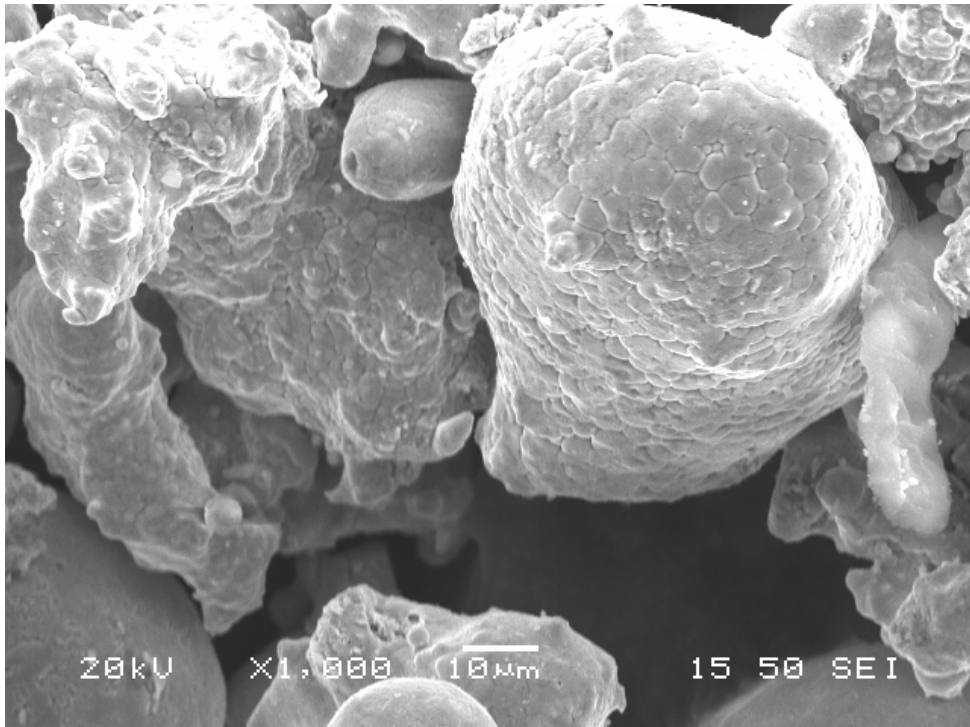
(α) (Ni) x 25.



(β) (Ni) x 100



(γ) (Ni) x 500

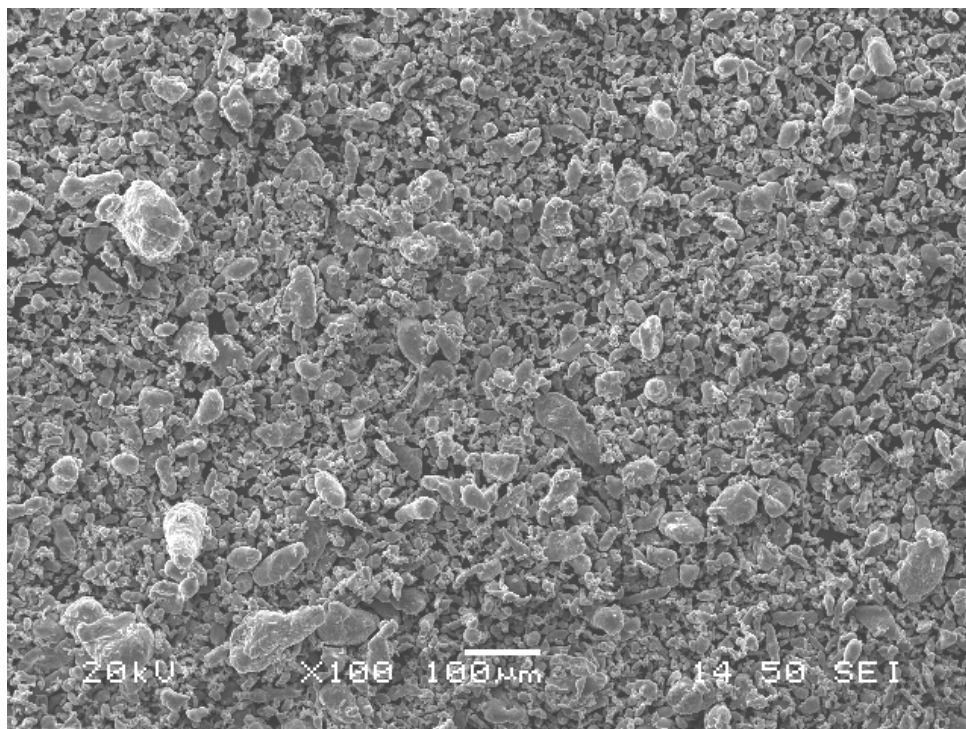


(δ) (Ni) x 1000

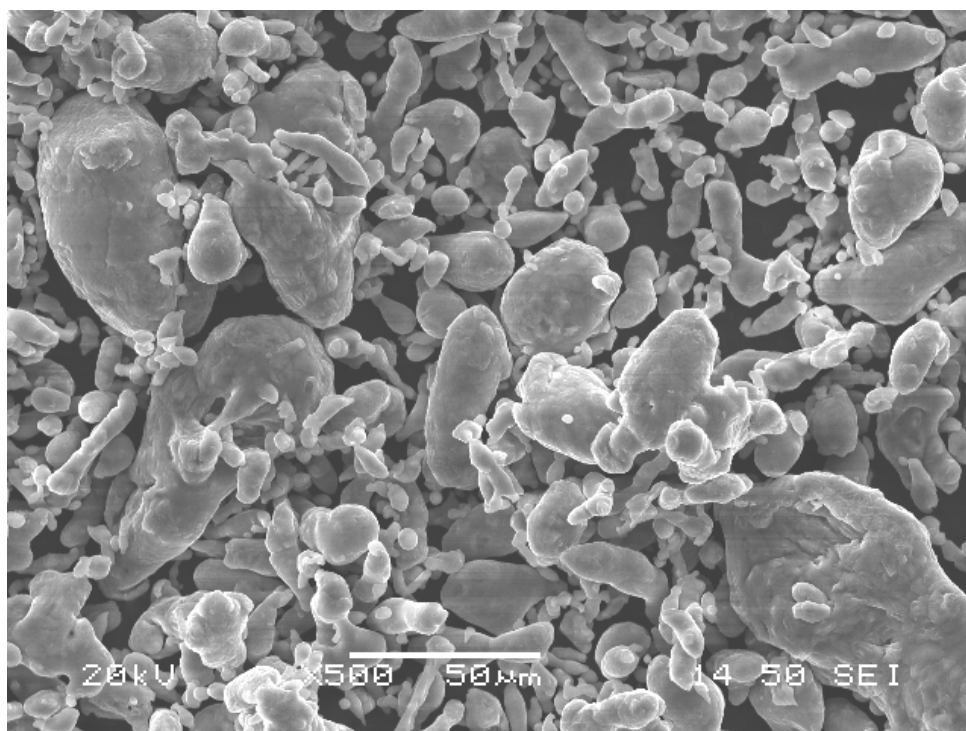
Εικόνα 4.1: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Ni όπως την παραλάβαμε σε τέσσερις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500 και (δ) x1000.

Στις εικόνες 4.2 (α) έως (δ) παρατηρούμε ότι το μέγεθος του Al κυμαίνεται από 75μ έως 2μ. Υπάρχει μεγάλη ανομοιογένεια στη κοκκομετρία και στη μορφολογία. Το σχήμα των κόκκων που συναντάται κυρίως είναι σφαιρικό και επιμήκες. Δεν παρατηρείται η ύπαρξη συσσωματωμάτων.



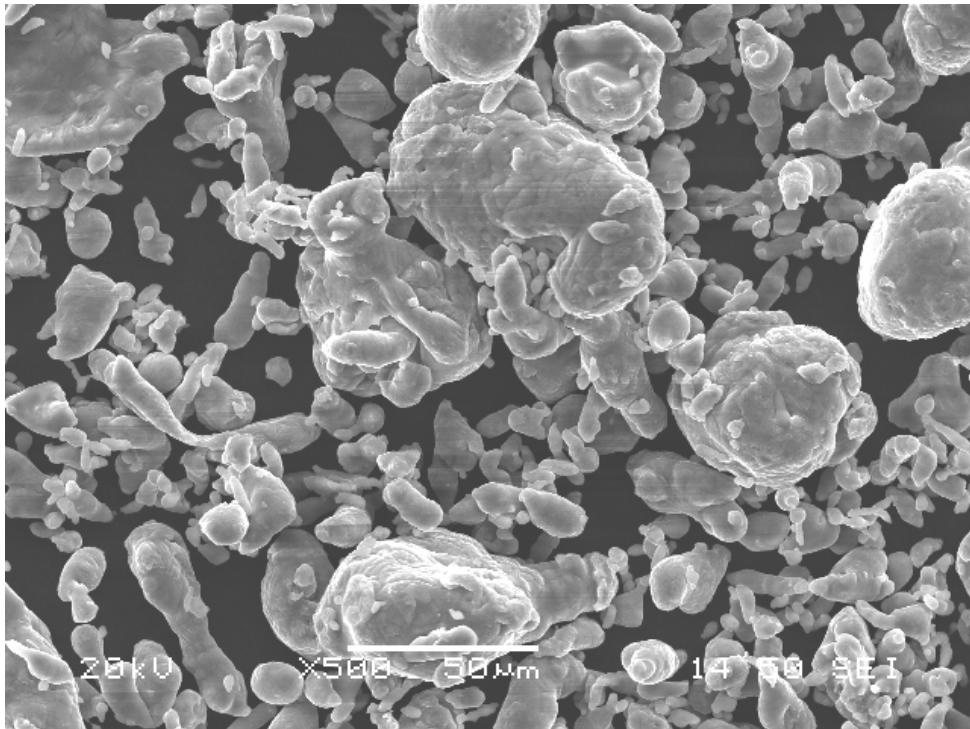


(α) (Al) x 100

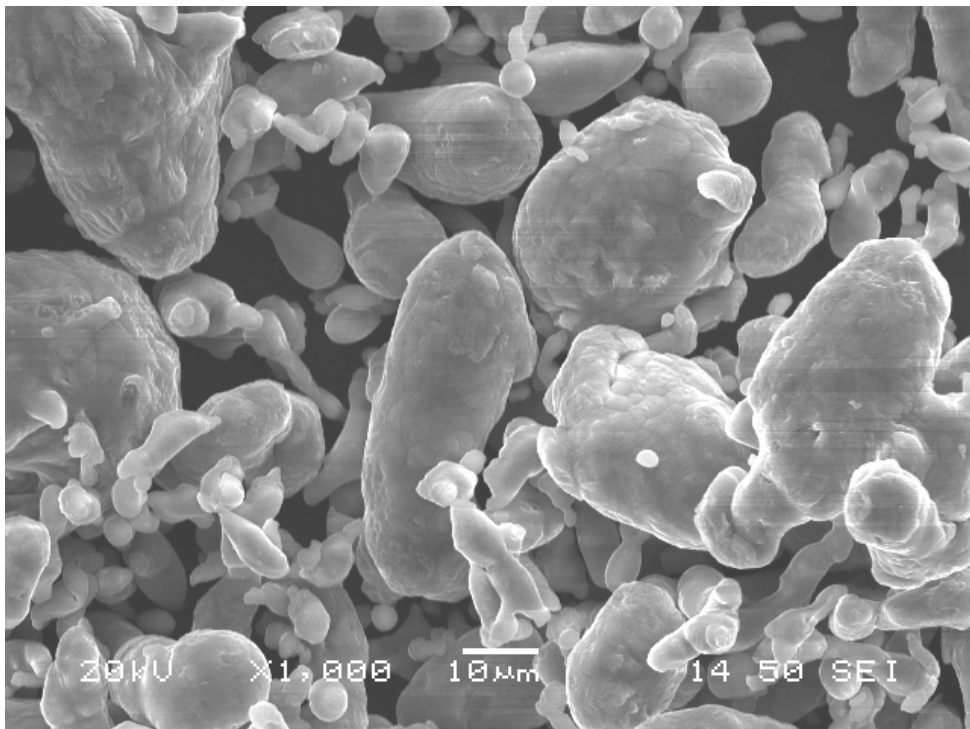


(β) (Al) x 500





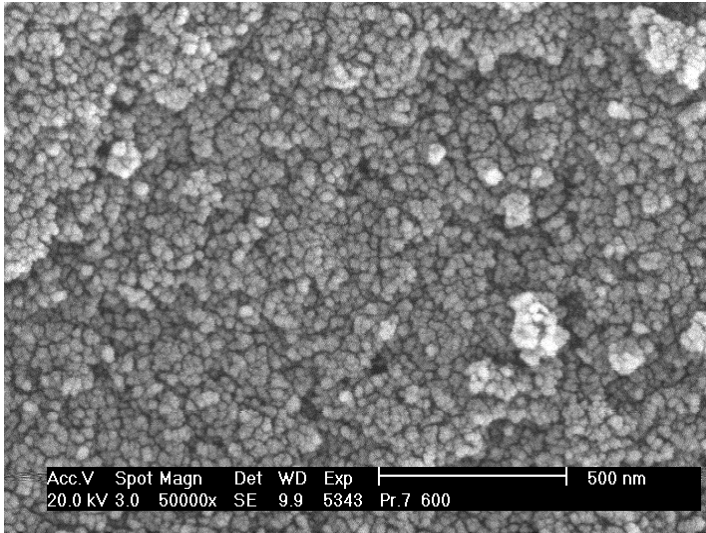
(γ) (Al) x 500



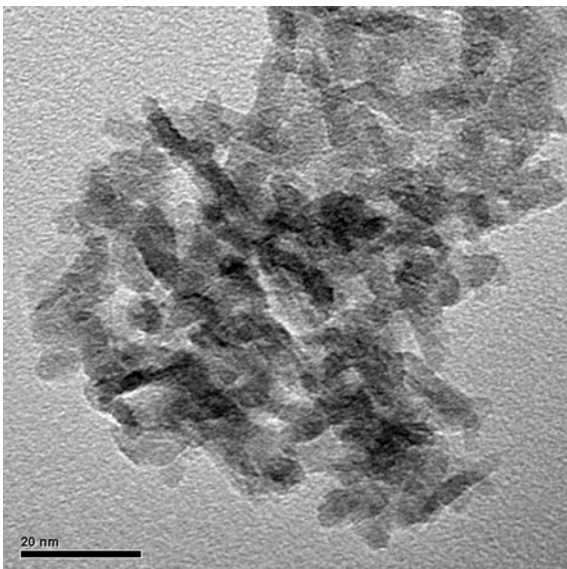
(δ) (Al) x 1000

Εικόνα 4.2: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al όπως την παραλάβαμε σε τέσσερις διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x500 και (δ) x1000.

Στην εικόνα 4.3 (α) παρατηρούμε την ομοιογένεια στην κοκκομετρία και τη μορφολογία των συσσωματωμάτων της αλούμινας. Σε μεγαλύτερες μεγενθύνσεις όπως η (β) παρατηρούμε ότι τα συσσωματώματα αποτελούνται από κρυσταλλίτες μεγέθους περίπου 10nm, τα οποία παρουσιάζουν επίσης ομοιογένεια στη κοκκομετρία και τη μορφολογία. Στο σχήμα 4.1 βλέπουμε τη γραφική παράσταση των κορυφών της  $Al_2O_3$  όπως αυτή προέκυψε από την Τεχνική Περιθλάσεως Ακτίνων Χ, (XRD).

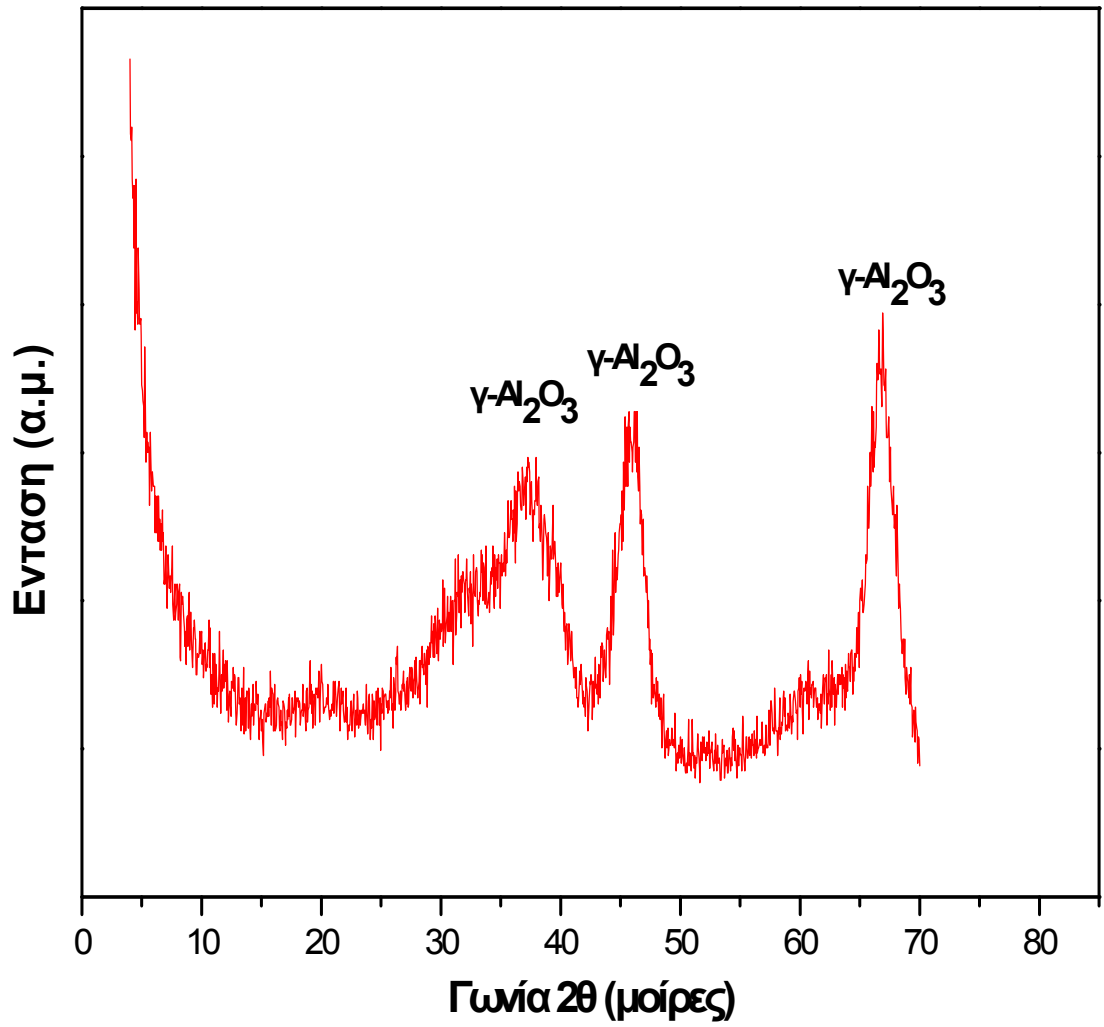


(α) νάνο  $Al_2O_3$



(β) νάνο  $Al_2O_3$

Εικόνα 4.3: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης της σκόνης Al σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) και (β).



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης αλούμινας που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη.

#### 4.1.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων του Πίνακα 3.1

Η μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων του πίνακα 3.1 στο (SEM) έδειξε τα παρακάτω.

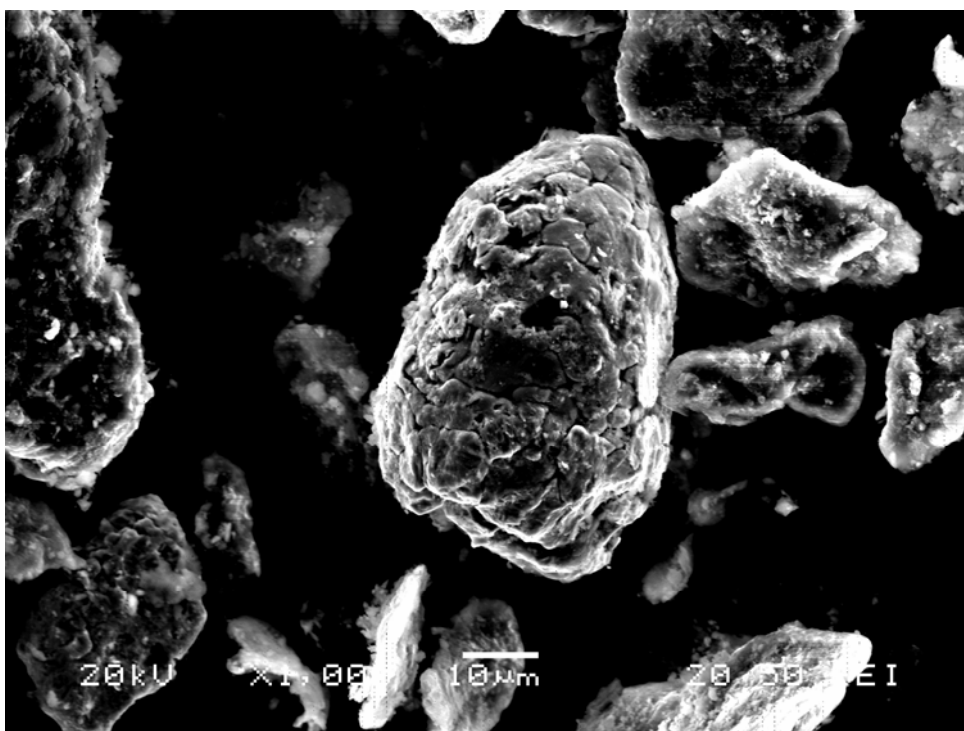
Στις εικόνες 4.4 (α) έως (γ) παρατηρούμε ότι το πείραμα (Α) έδωσε υλικό με μορφή κυρίως φυλλοειδή, γωνιώδη και ελάχιστα σφαιρική. Υπάρχει ανομοιογένεια στη κοκκομετρία και τη μορφολογία. Παρατηρείται η ύπαρξη κόκκων μεγέθους σχεδόν 1μ ή και μικρότερων. Αυτό δείχνει ότι το υλικό μας περιέχει ακόμα ποσότητα των αρχικών κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν. Επομένως δεν έχει γίνει καλή ομογενοποίηση και δημιουργία ομοιόμορφων συσσωματωμάτων.



(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100



(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500

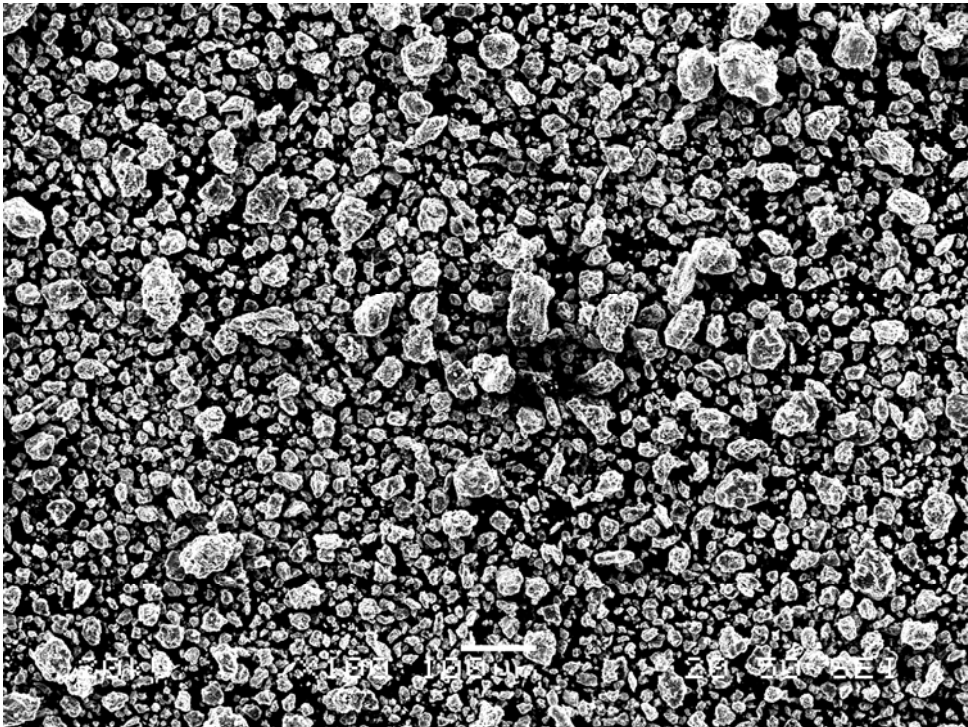


(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000

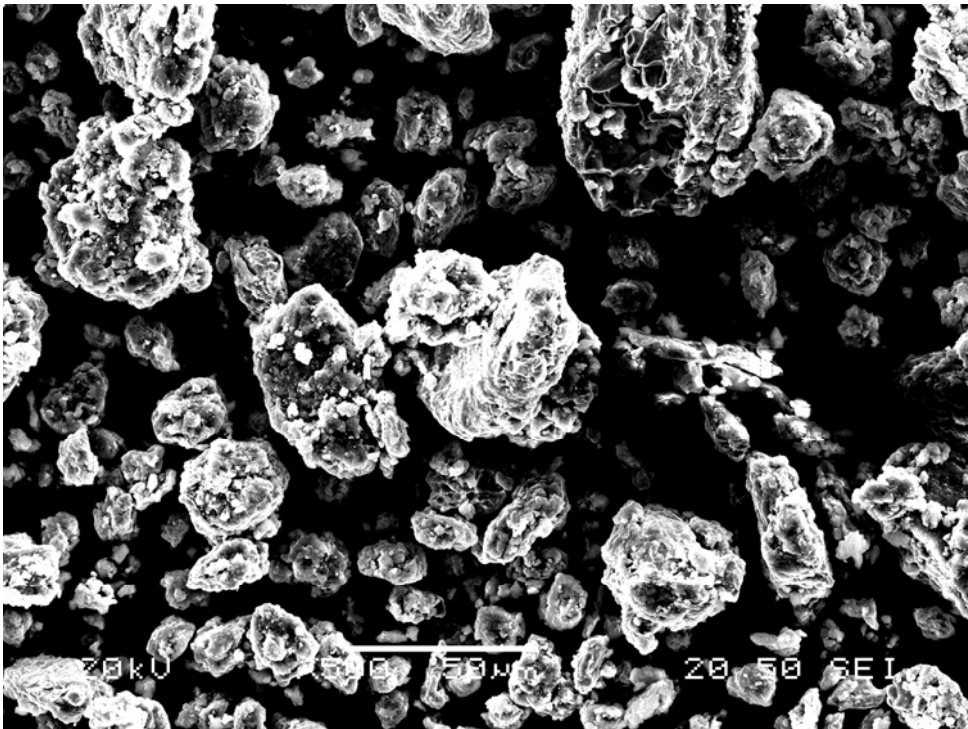
Εικόνα 4.4: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min (πείραμα Α) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.

Στις εικόνες 4.4 (α) έως (γ) παρατηρούμε ότι το πείραμα (B) έδωσε υλικό ως επί το πλείστον σφαιρικό, όχι όμως τόσο ομοιογενώς συσσωματωμένο. Η κοκκομετρία εξακολουθεί να έχει μεγάλο εύρος. Η επιφάνεια των κόκκων είναι τραχεία και αποτελείται από μη καλά συσσωματωμένους κόκκους. Ωστόσο παρατηρούμε ότι σε σχέση με το (A) δεν υπάρχουν ελεύθεροι κόκκοι πολύ μικρού μεγέθους.

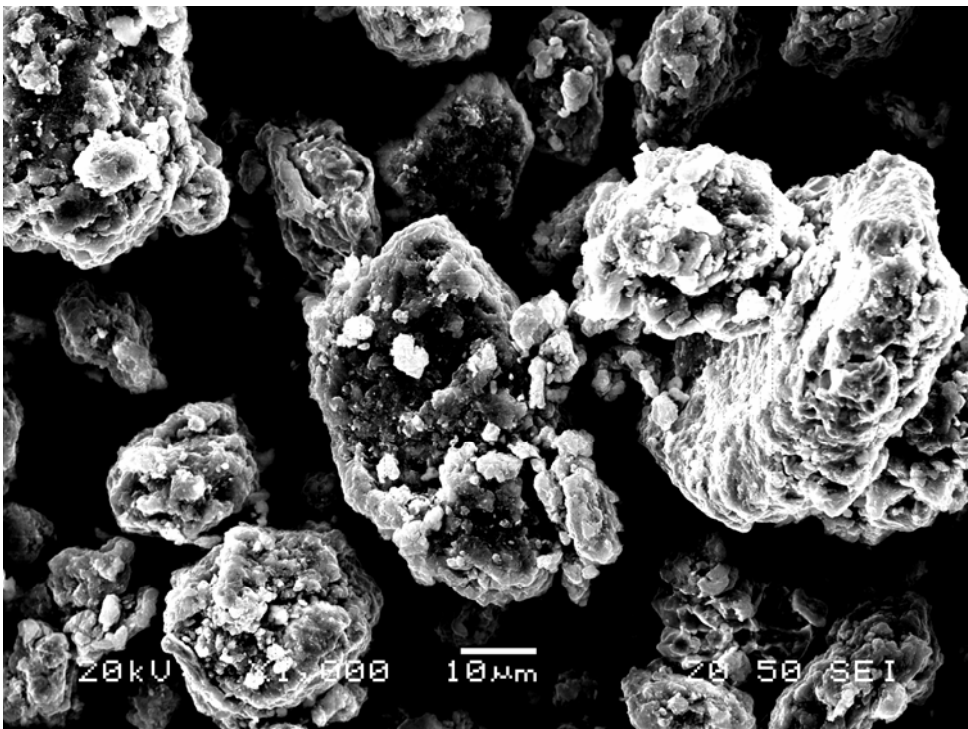
Άρα παρατηρούμε ότι τα 4 λεπτά παραπάνω χρόνου σφαιροποίησης στις 900rpm διαμορφώνουν πιά σφαιρική τη μορφή του υλικού μας και συσσωματώνουν όλη τη μάζα των αρχικών κόνεων, πράγμα που είναι πολύ θετικό.



(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100



(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500



(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000

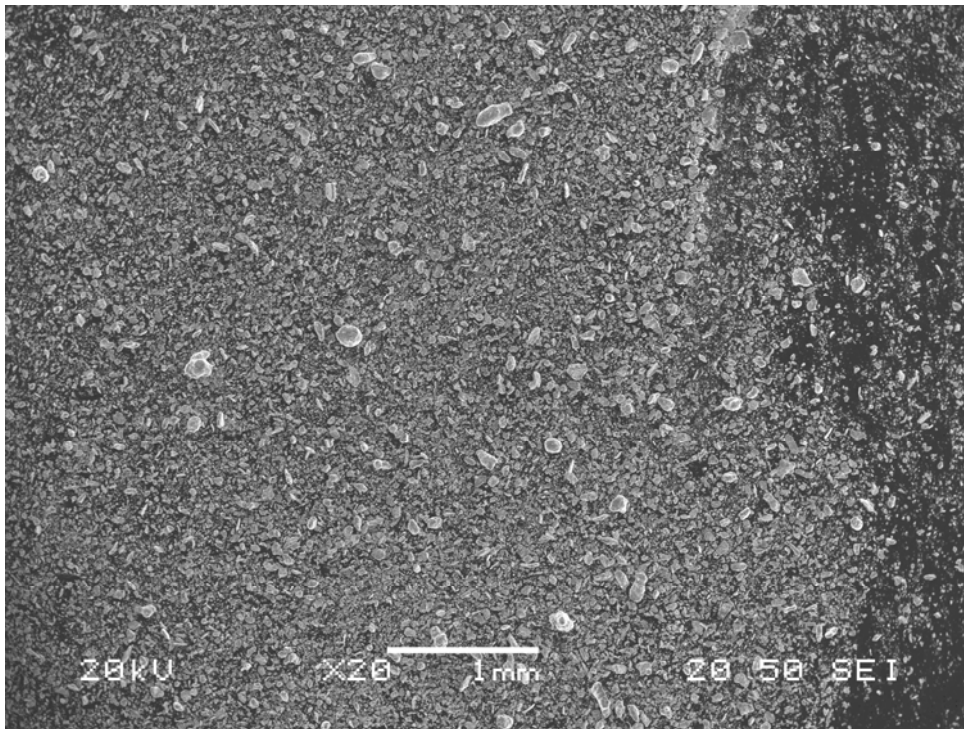
Εικόνα 4.5: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min (πείραμα B) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.



Στη συνέχεια ακολουθούν τα πειράματα (Γ) και (Δ). Αυτά τα πειράματα αρχικά είναι ίδια με τα (Α) και (Β) αντίστοιχα, με τη διαφορά ότι μετά από τη λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας, ακολούθησε λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min.

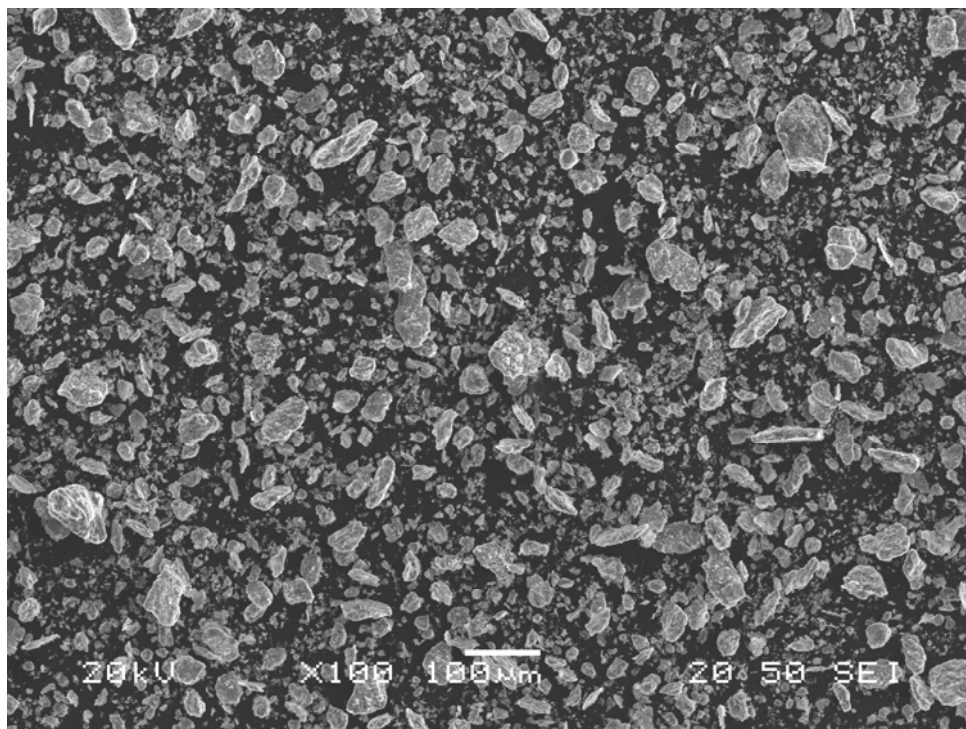
Έτσι βλέπουμε στις εικόνες 4.5 (α) έως (ζ) για το πείραμα (Γ) ότι η λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας δεν βελτίωσε τη μορφολογία. Διατηρήθηκε η φυλλοειδής και γωνιώδης μορφή και επίσης βλέπουμε την ύπαρξη μη συσσωματωμένου υλικού μεγέθους μικρότερου από 5μ, το οποίο φαίνεται να έχει εντονότερη παρουσία από αυτή του πειράματος (Β). Αυτό ίσως δείχνει ότι η λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας αποσυσσωμάτωσε τους μη καλά συσσωματωμένους κόκκους που προκάλεσε η λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας.

Αντίθετα στις εικόνες 4.6 (α) έως (θ) για το πείραμα (Δ) βλέπουμε ότι η λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας τελειοποίησε την επιφάνεια των κόκκων δίνοντάς τους μια πολύ καλή σφαιρική μορφή. Εξακολουθεί να υπάρχει ανομοιογένεια στη κοκκομετρία.

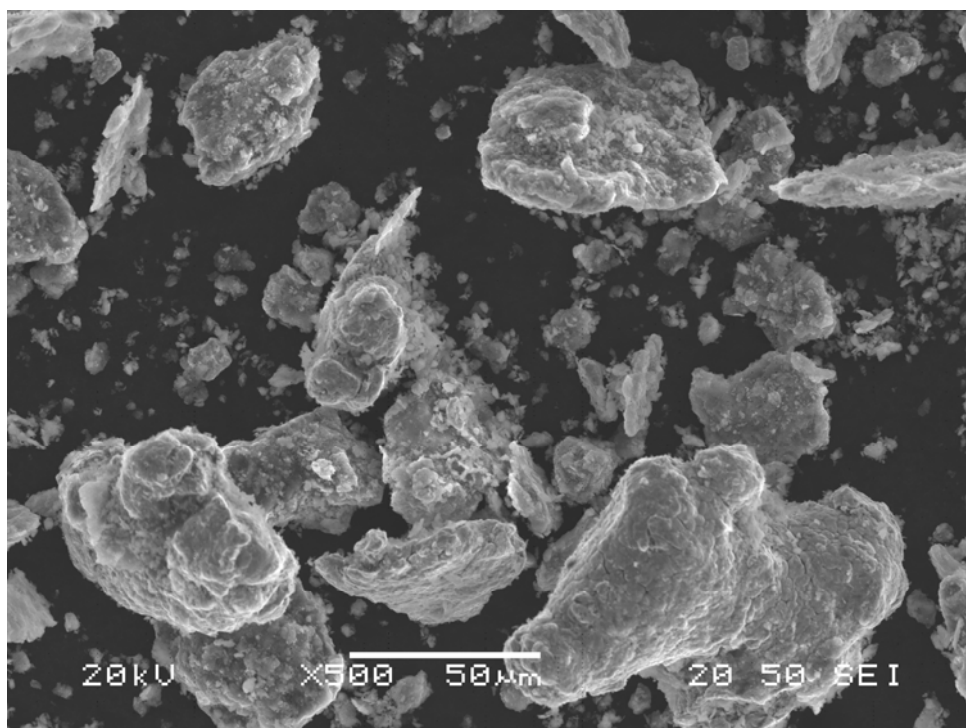


(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 20

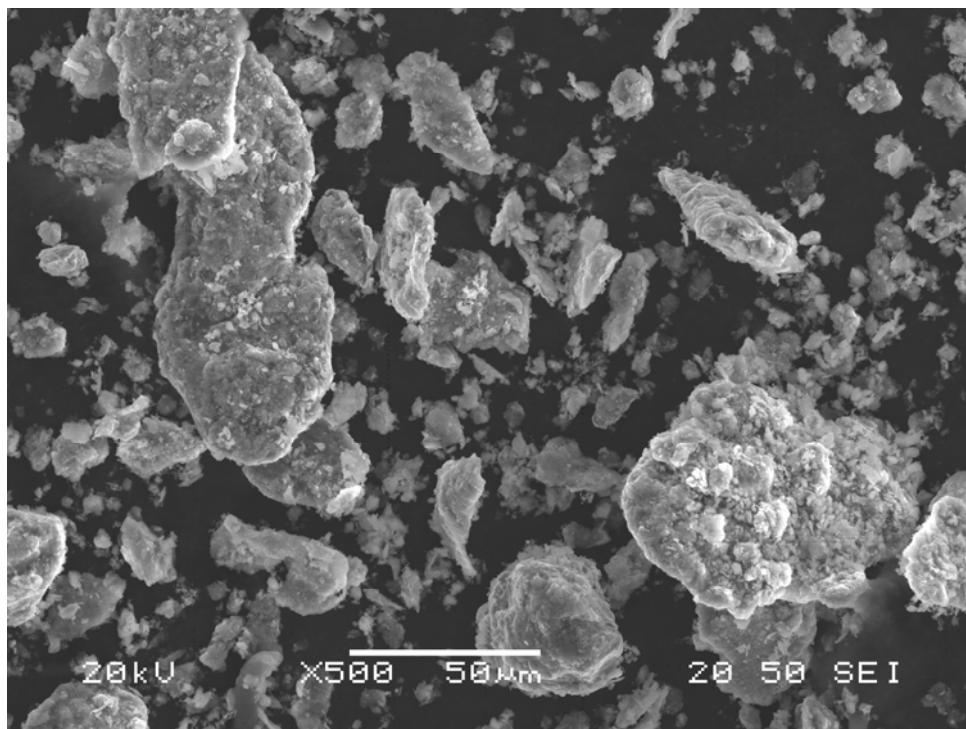




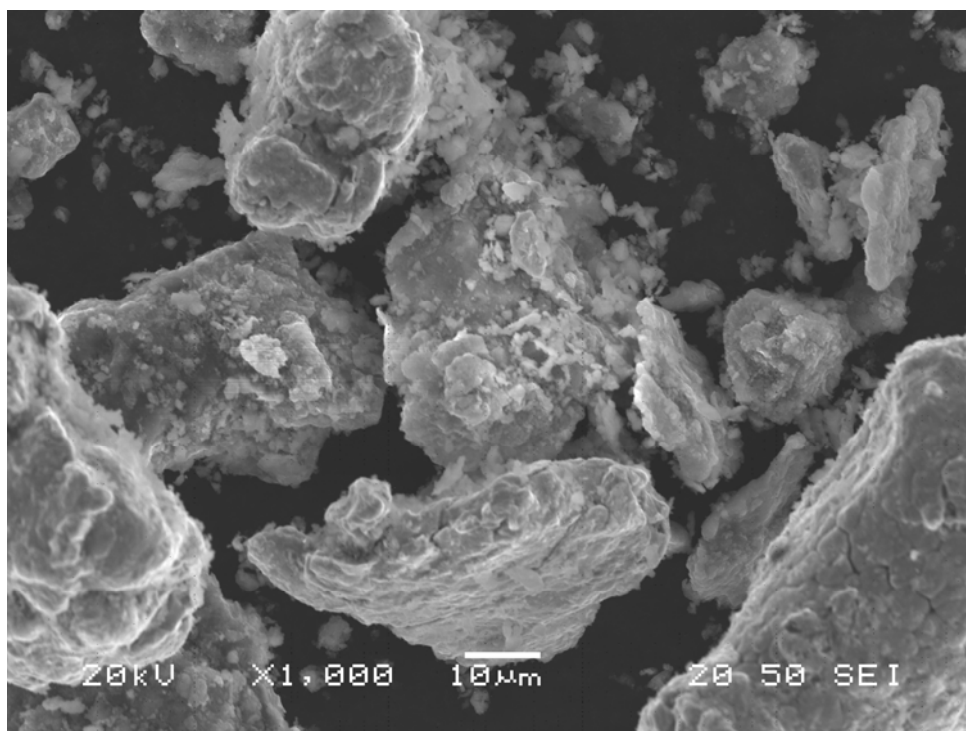
(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100



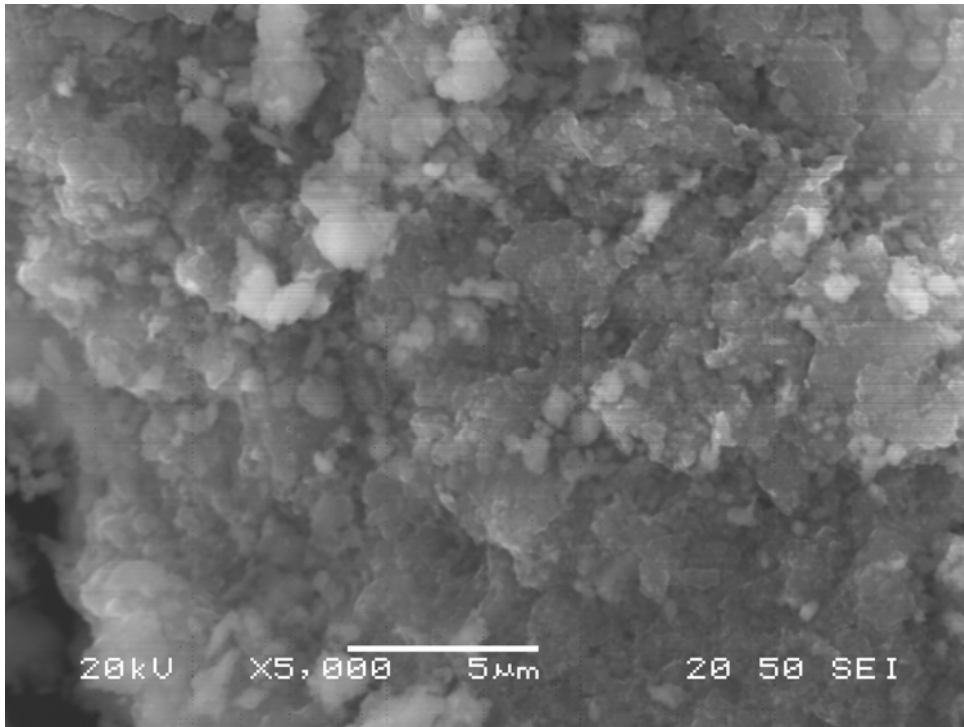
(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500



(δ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500

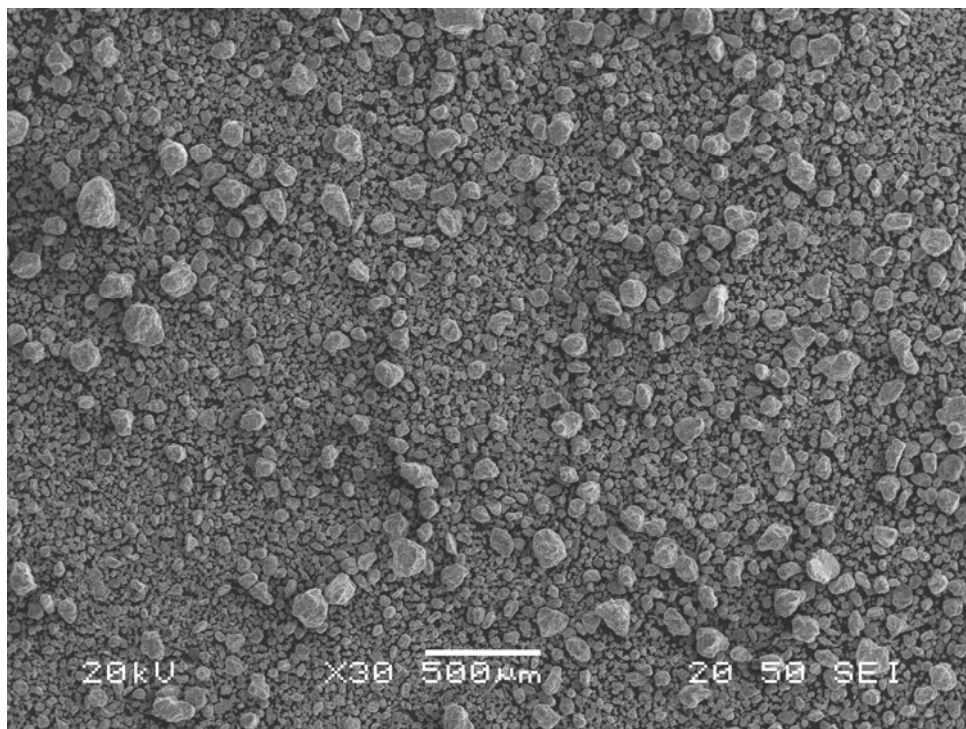


(ε) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000

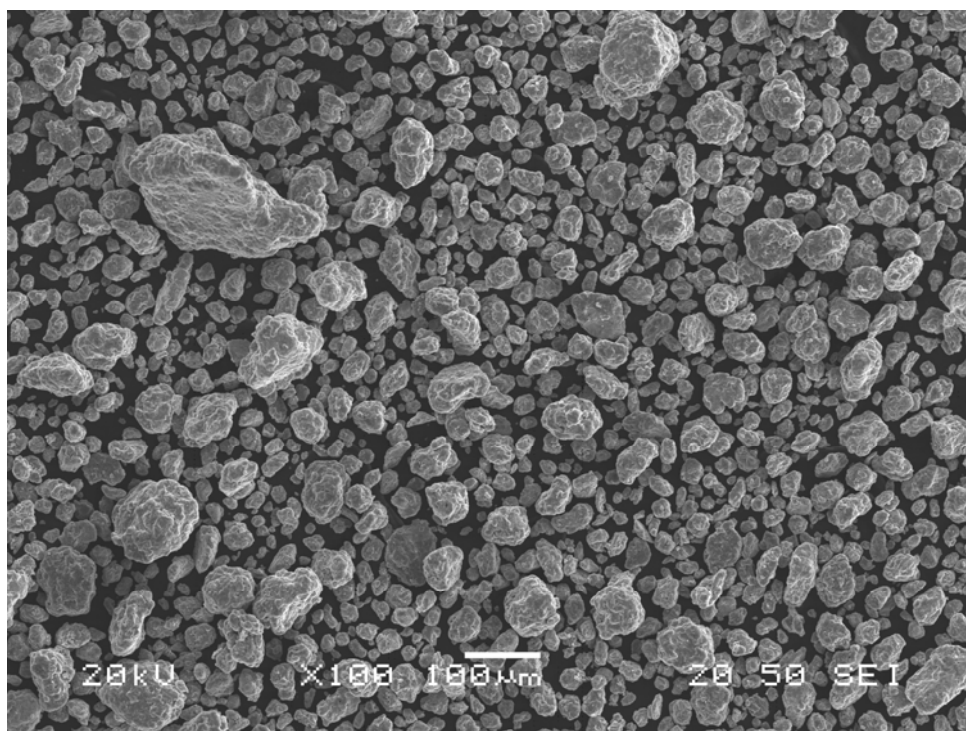


(ζ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 5000

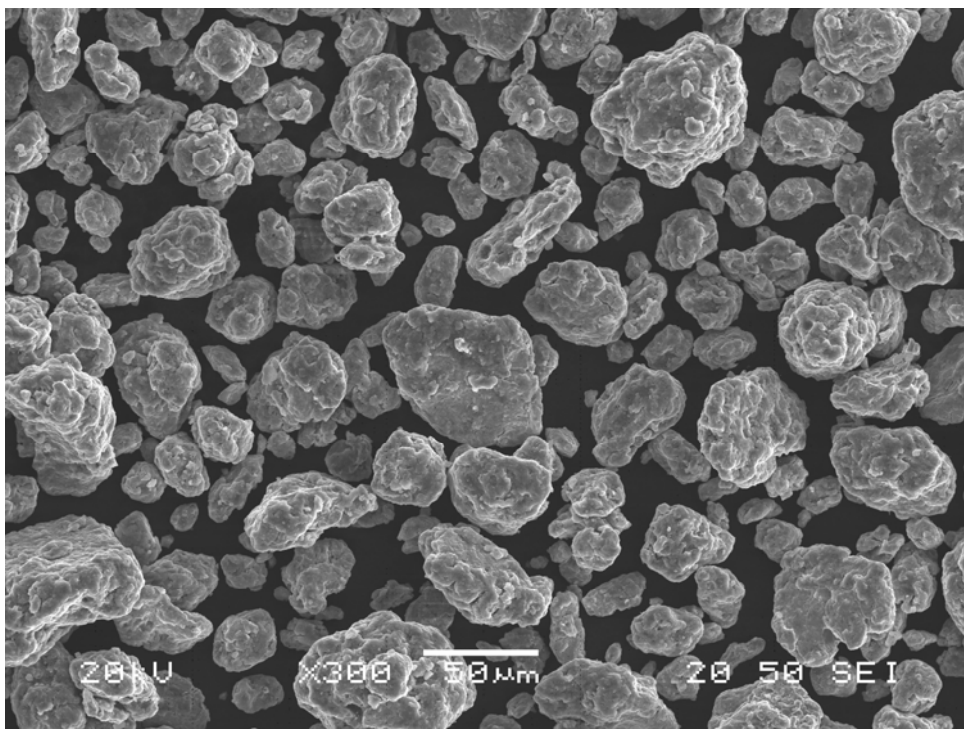
Εικόνα 4.6: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min (πείραμα Γ) σε έξι διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x20, (β) x100, (γ) x500, (δ) x500, (ε) x1000 και (ζ) x5000.



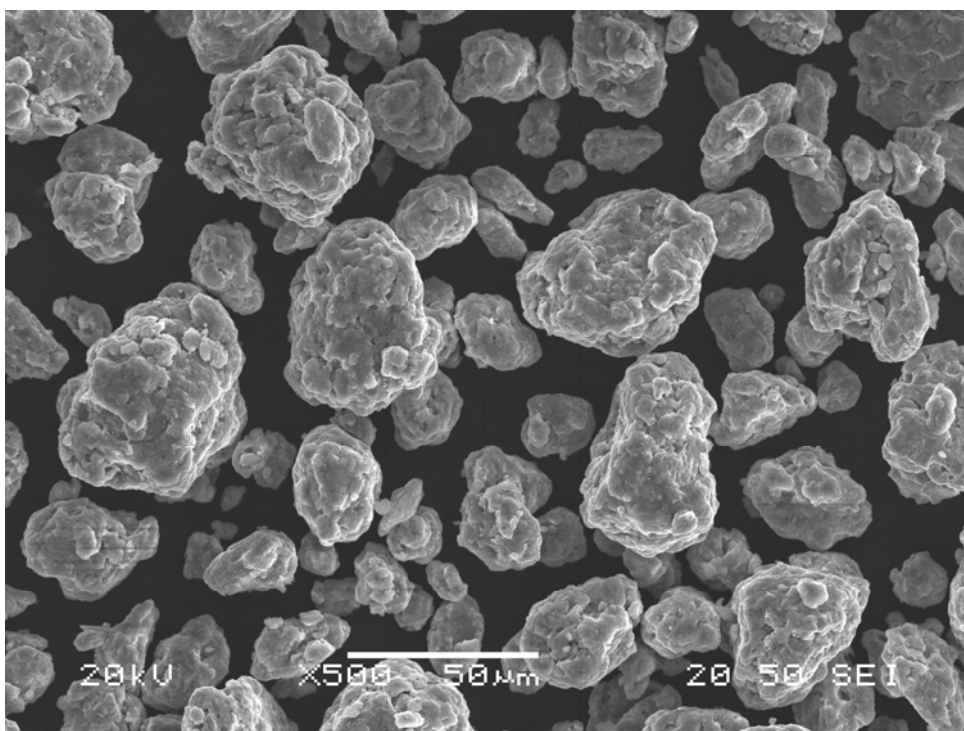
(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 30



(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100

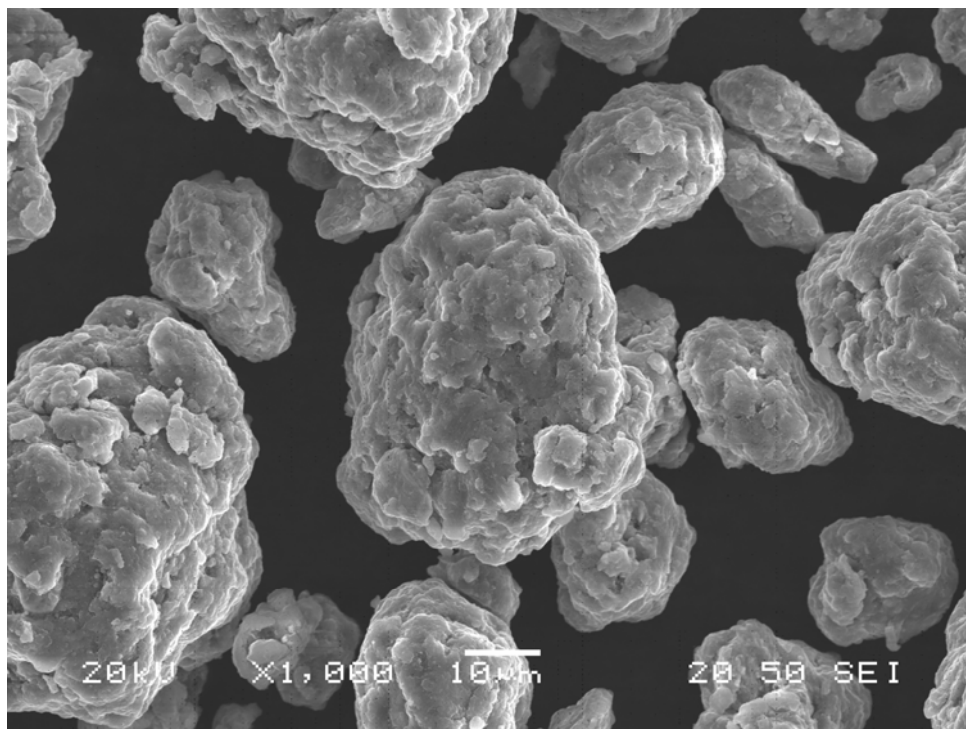


(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 300

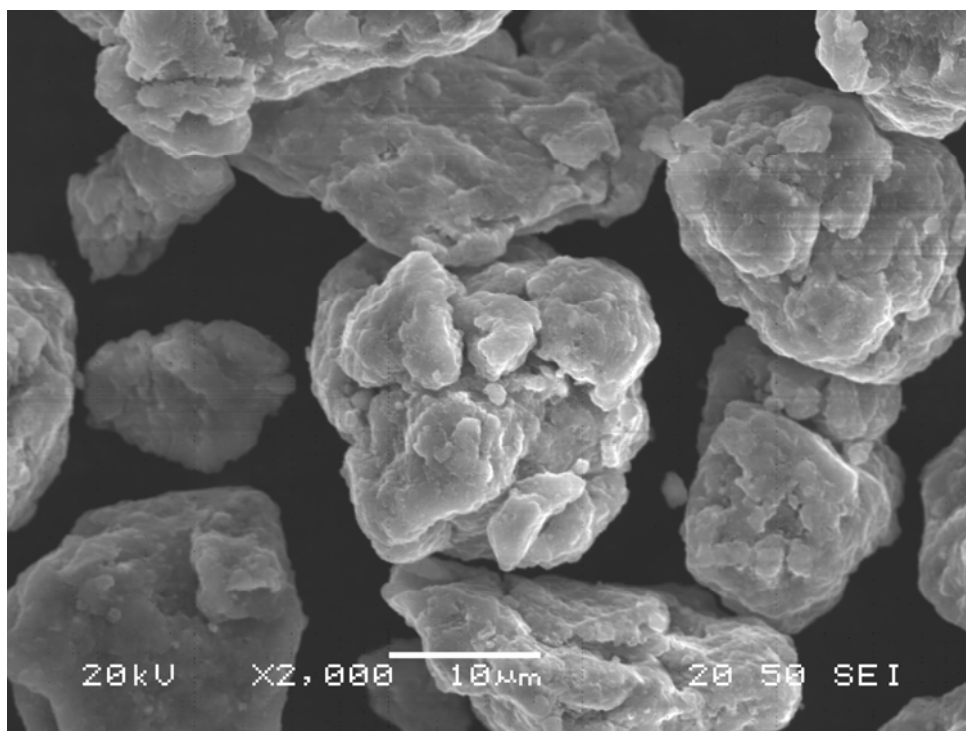


(δ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500

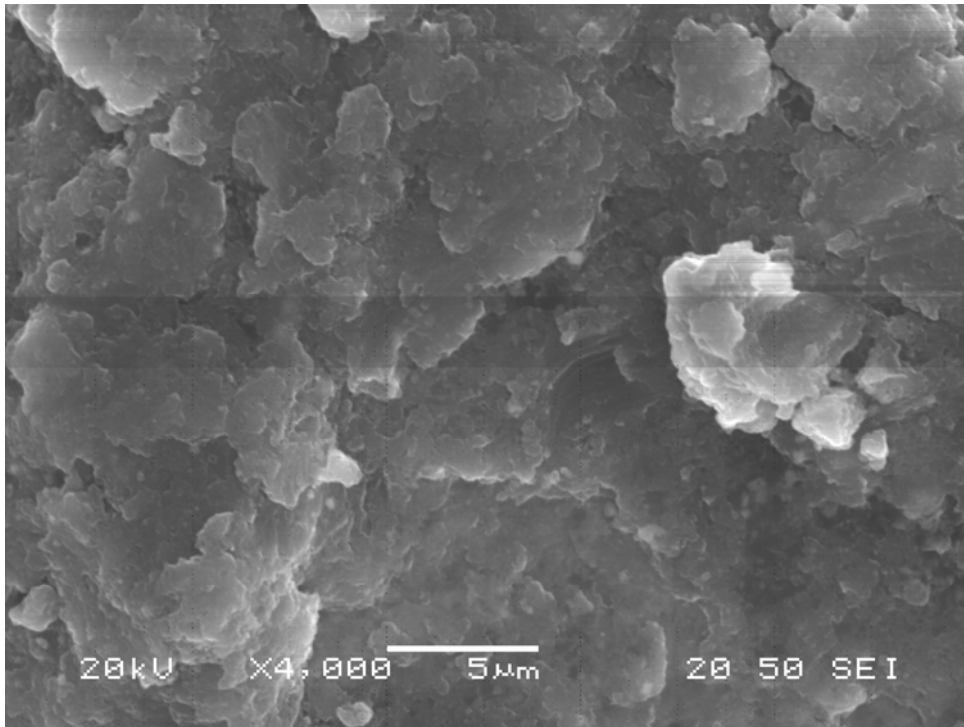




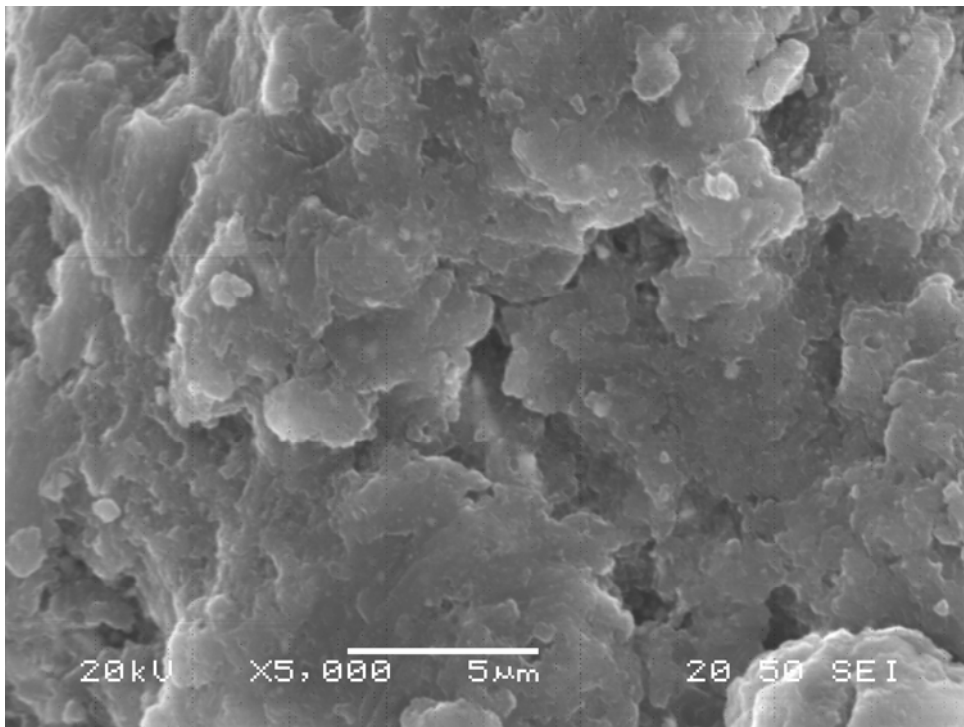
(ε) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000



(ζ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 2000



(η) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 4000



(θ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 5000

Εικόνα 4.7: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min (πείραμα Δ) σε οκτώ διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x30, (β) x100, (γ) x300, (δ) x500, (ε) x1000, (ζ) x2000, (η) x4000 και (θ) x5000.

Επομένως σύμφωνα με τα παραπάνω θα διατηρήσουμε την λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας των 900rpm για 5min, και θα προχωρήσουμε σε αλλαγή στις συνθήκες της λειοτρίβησης χαμηλής ενέργειας για να εξετάσουμε εκεί τα αποτελέσματα. Επίσης θα δοκιμάσουμε την απουσία διασπορά Darvan C. Έτσι πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα (E), (Z), (H) στα οποία η λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας είναι ίδια και στα τρία (900rpm για 5min) και η λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας είναι αντίστοιχα 300rpm για 15min, 300rpm για 30min και 300rpm για 45min.

Έτσι από τις εικόνες 4.7 (α) έως (ζ) βλέπουμε ότι στο πείραμα (E) η μορφή του υλικού μας δεν παρουσιάζει ολοκληρωμένη σφαιρική μορφή, καθώς παρατηρούμε την ύπαρξη ελαφρώς γωνιωδών και λίγο επιμήκων τεμαχίων. Επίσης φαίνεται ότι η επιφάνεια των κόκκων παρουσιάζει ανάγλυφο καθώς αποτελείται από μη καλά συσσωματωμένους κόκκους.

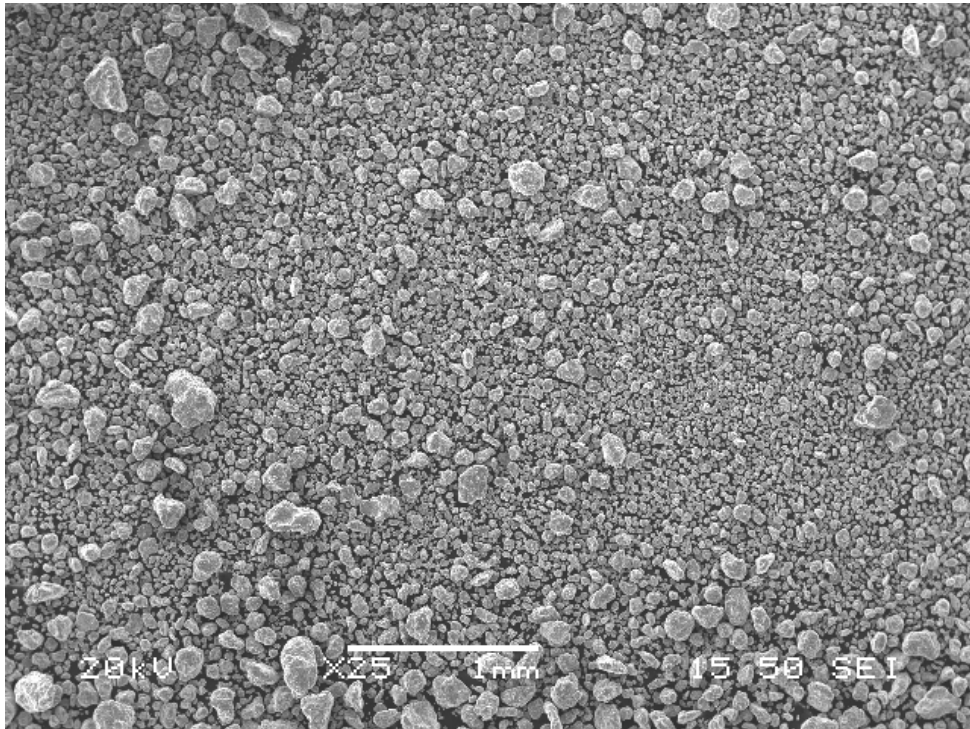
Στις εικόνες 4.8 (α) έως (θ) για το πείραμα (Z) βλέπουμε ότι το υλικό μας έχει αποκτήσει στην πλειοψηφία του, πολύ καλή σφαιρική μορφή. Επίσης οι κόκκοι έχουν αποκτήσει πάρα πολύ καλή ομαλή επιφάνεια. Οι εικόνες (ε) έως (θ) λήφθηκαν με τη λειτουργία (comp) του (SEM). Παρατηρείται μια αντίθεση στο χρώμα διάφορων κόκκων. Το έντονο χρώμα αντιπροσωπεύει το Ni, ενώ το υπόλοιπο χρώμα αντιπροσωπεύει το Al και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μαζί. Έτσι λαμβάνουμε πληροφορίες για τη διασπορά του Ni στο υλικό μας. Άρα παρατηρούμε ότι η διασπορά του Ni είναι πολύ καλή. Άρα τα 15min παραπάνω μηχανικής ανάδευσης, σε σχέση με το πείραμα (E) τελειοποιούν τη μορφή των κόκκων.

Στις εικόνες 4.9 (α) έως (κ) του πειράματος (H) παρατηρούμε ότι το υλικό έχει πολύ καλή σφαιρική μορφολογία, με καλή μορφή της επιφάνειας των κόκκων. Συγκρίνοντάς το όμως με το υλικό του πειράματος (E) και (Z) παρατηρούμε ότι έχει αναπτύξει μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Στο πείραμα αυτό λήφθηκαν οι εικόνες (ζ) έως (κ) με τη ρύθμιση (comp), όπου φαίνεται επίσης η καλή διασπορά του Ni στο υλικό μας. Άρα τα 15min παραπάνω μηχανικής ανάδευσης σε σχέση με το πείραμα (Z) αυξάνουν το μέγεθος του κόκκου, πράγμα μη επιθυμητό.

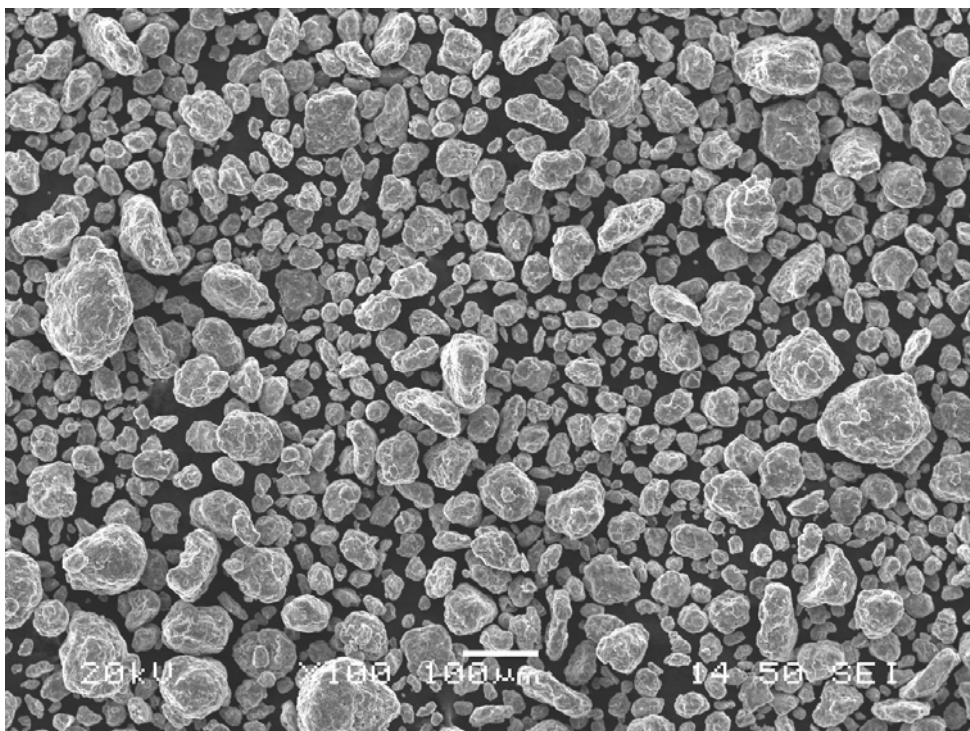
Έτσι από τα παραπάνω πειράματα συμπεραίνουμε ότι οι ιδανικότερες συνθήκες είναι αυτές του πειράματος Z. Δηλαδή λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min.



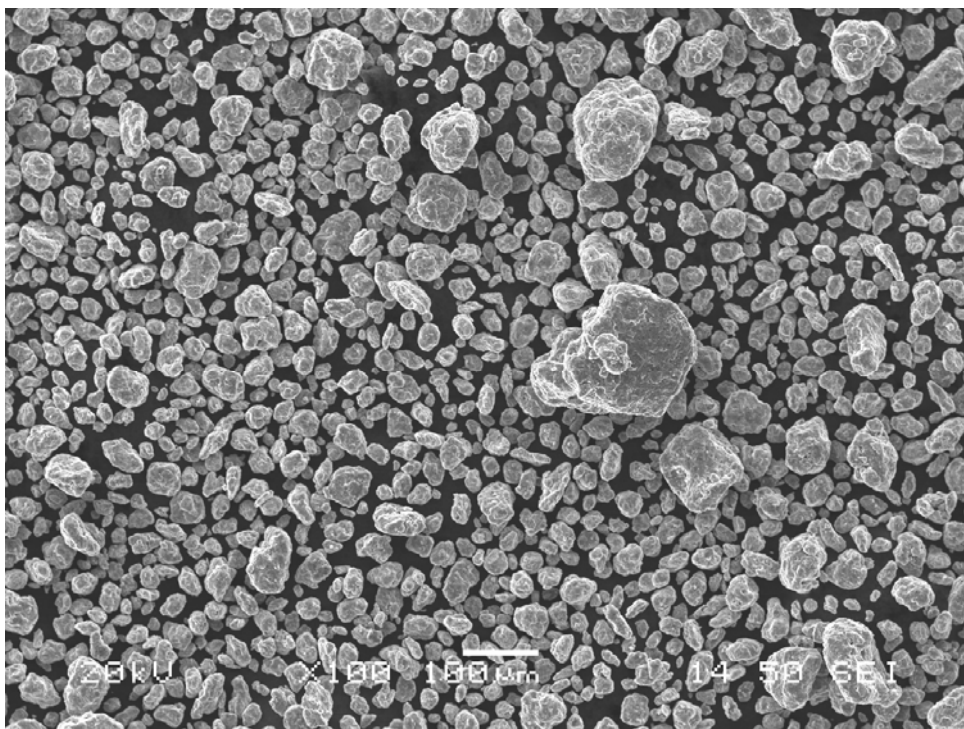
Επίσης συγκρίνοντας τα πειράματα Α, Β, Γ, Δ, όπου χρησιμοποιήθηκε Darvan C, με τα πειράματα Ε, Ζ, Η, όπου δεν χρησιμοποιήσαμε διασπορέα, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν διαφορές ή αλλαγές που να οφείλονται στη χρήση του διασπορέα.



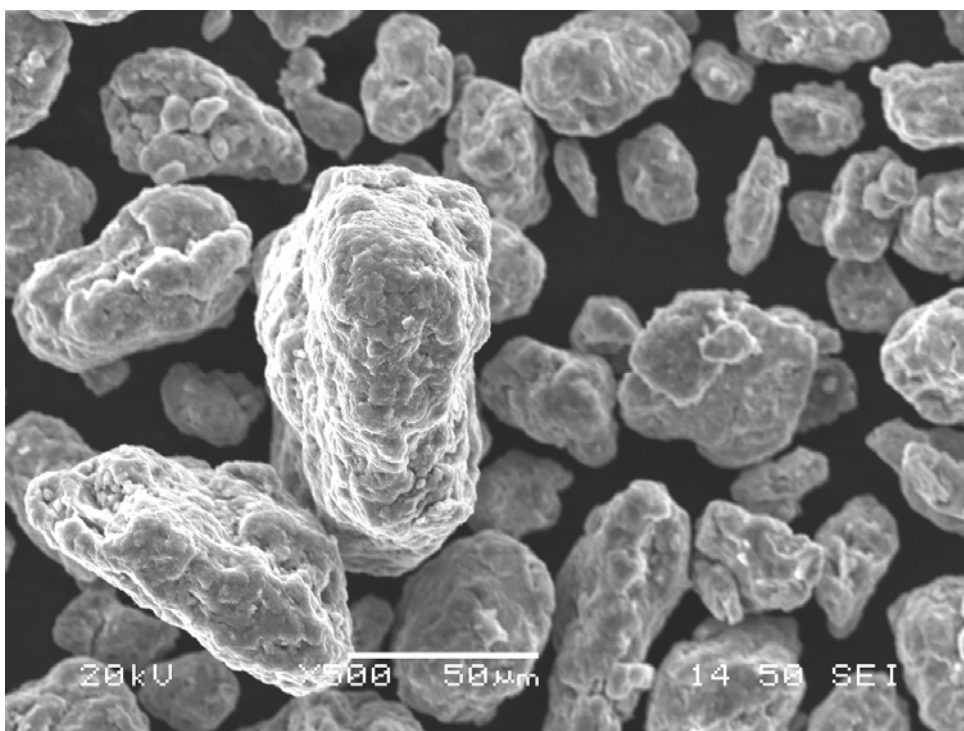
(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 25



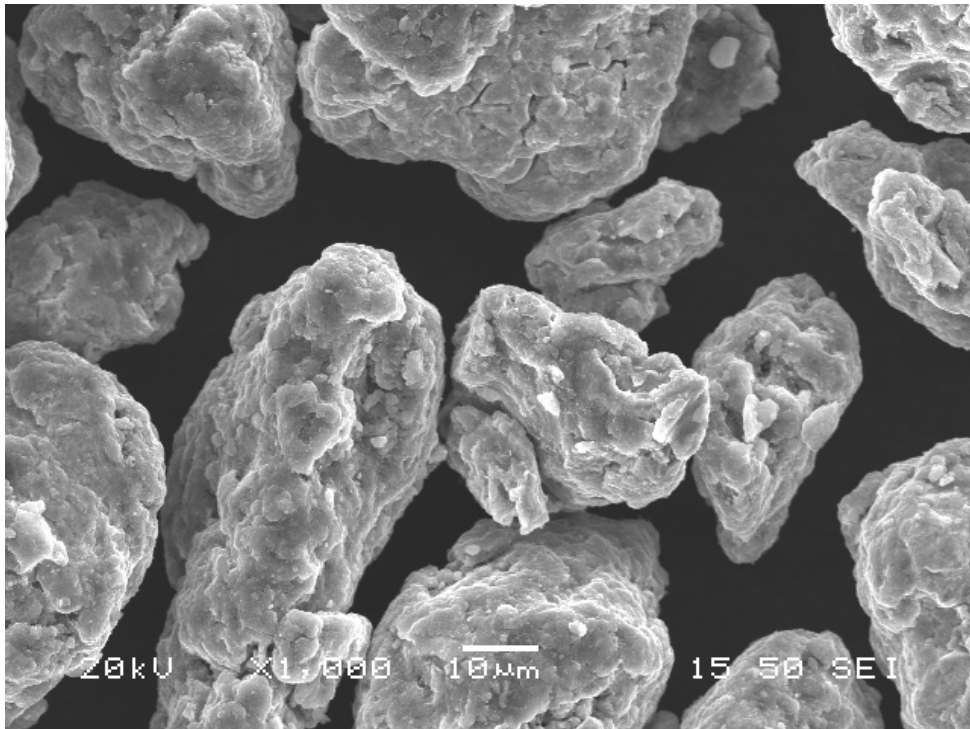
(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100



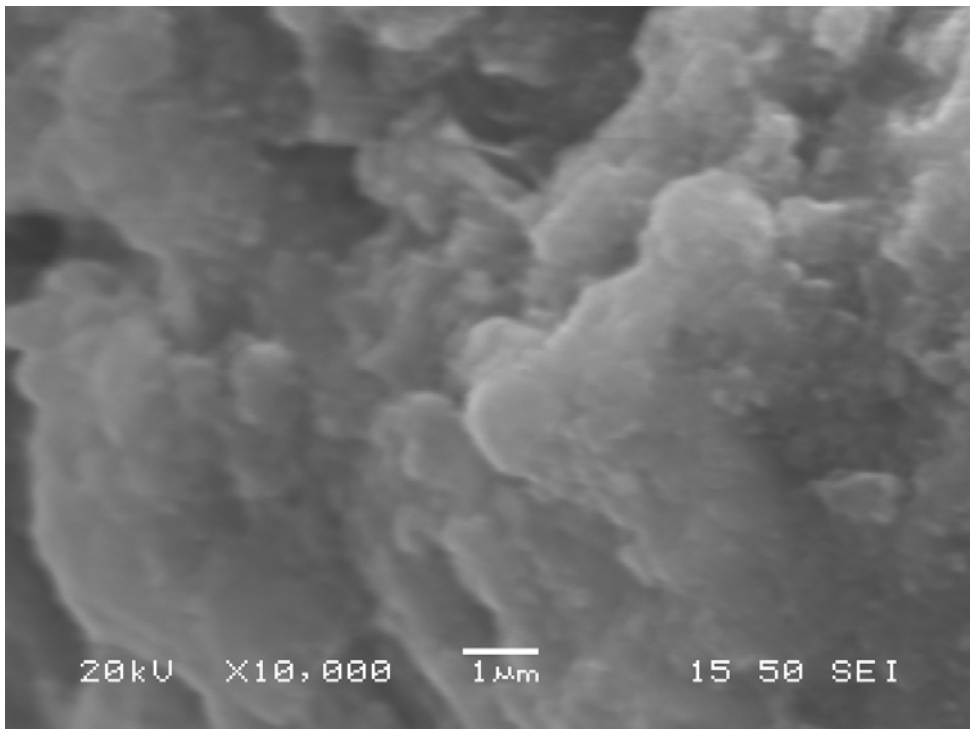
(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100



(δ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500

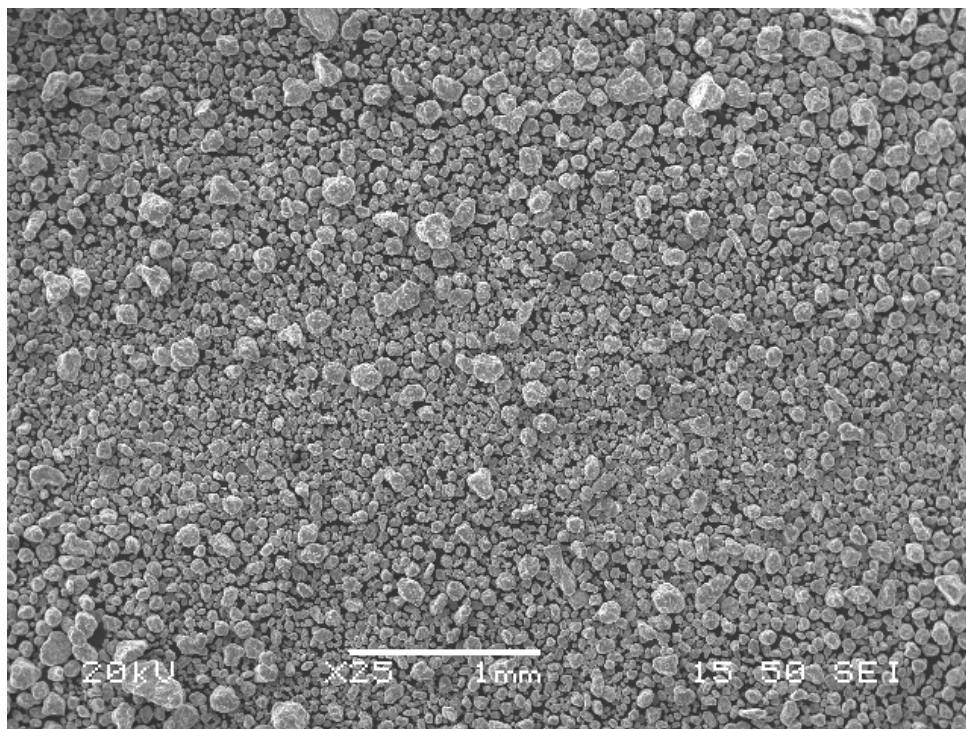


(ε) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000

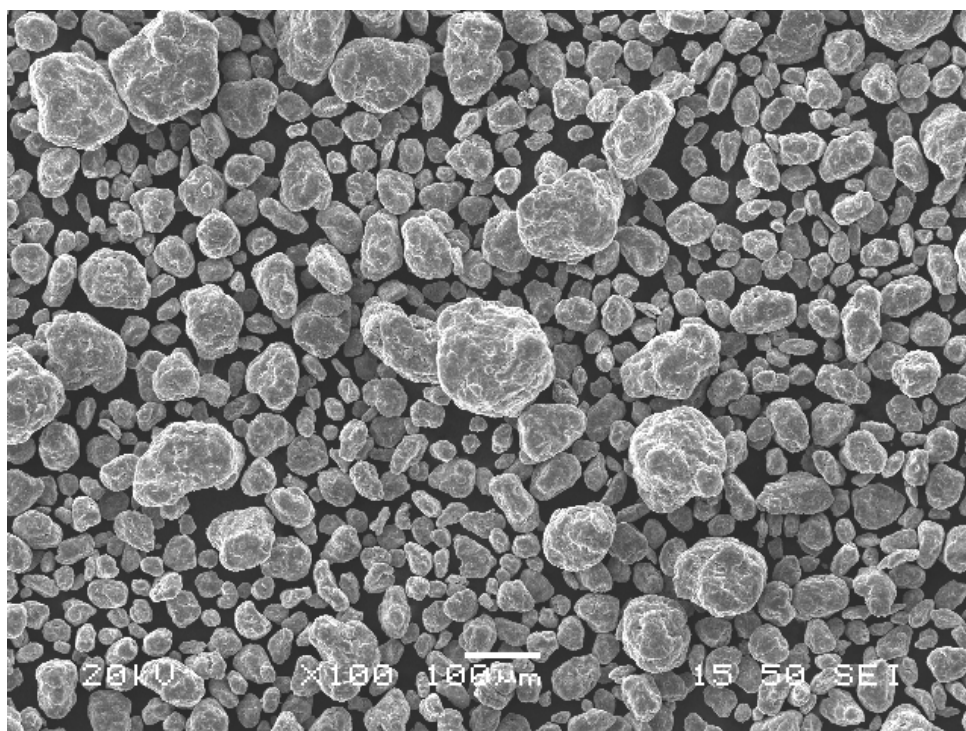


(ζ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 10000

Εικόνα 4.8: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 15min (πείραμα Ε) σε έξι διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x100, (δ) x500, (ε) x1000 και (ζ) x10000.

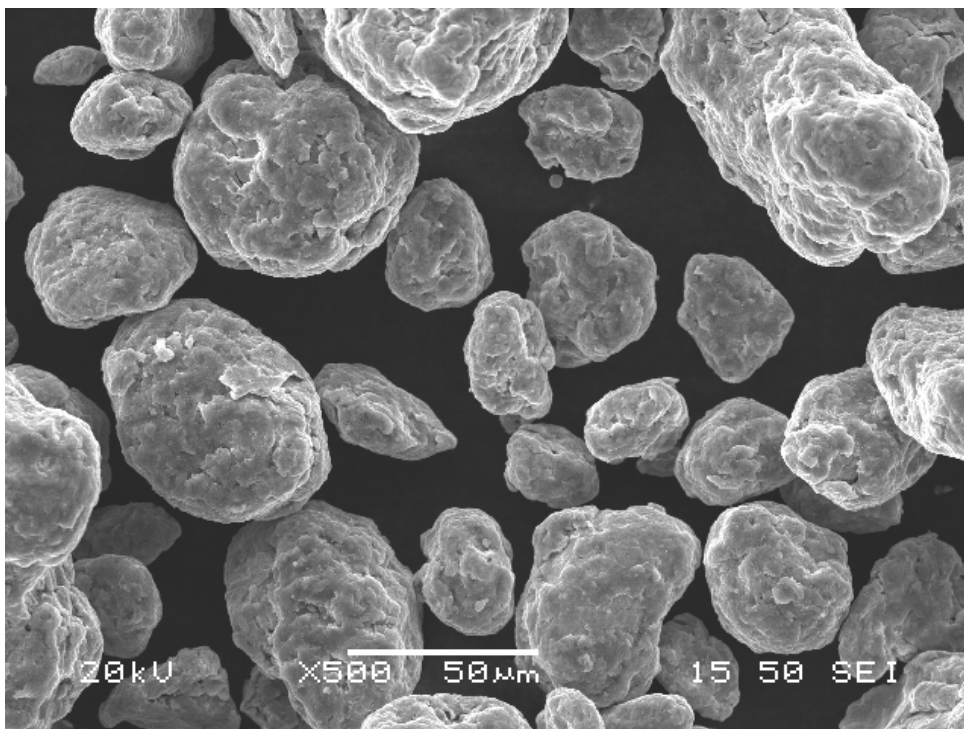


(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 25

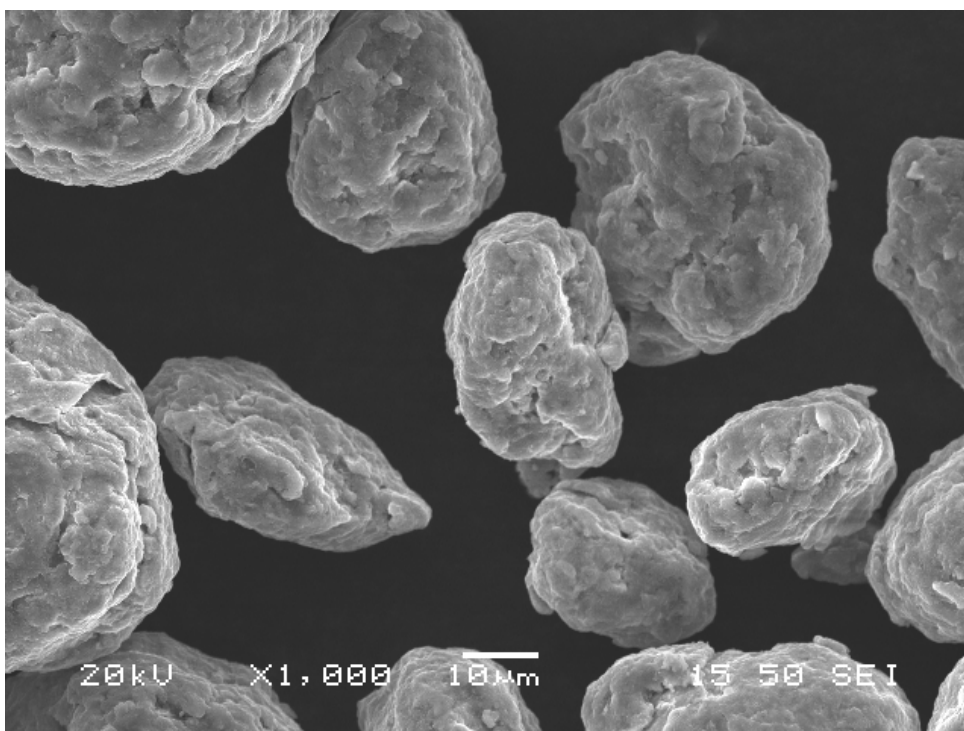


(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100

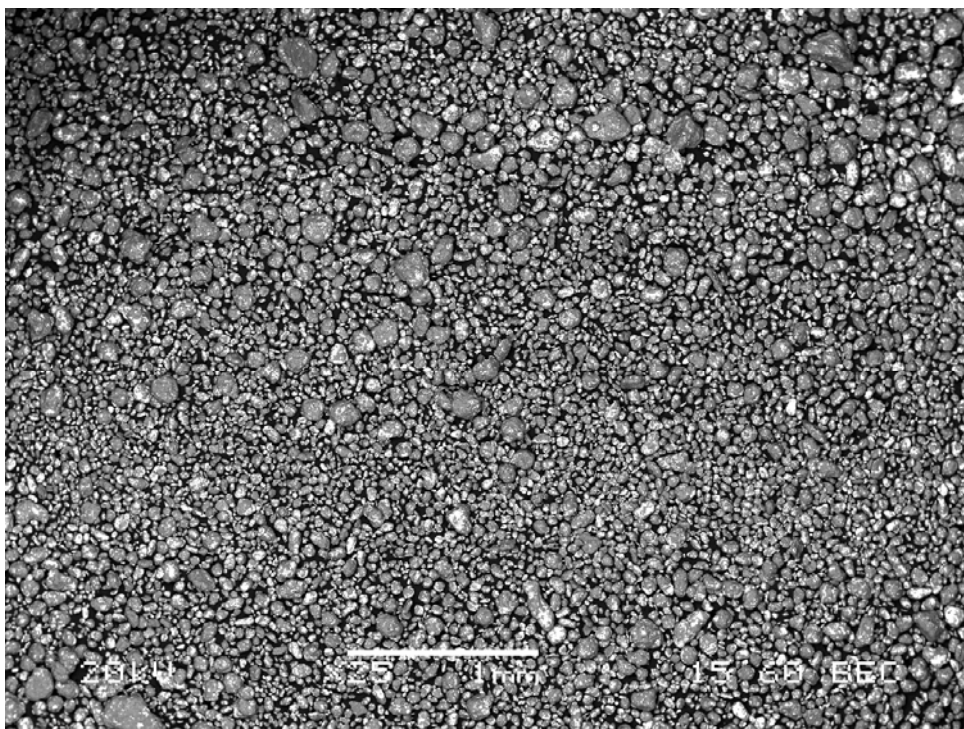




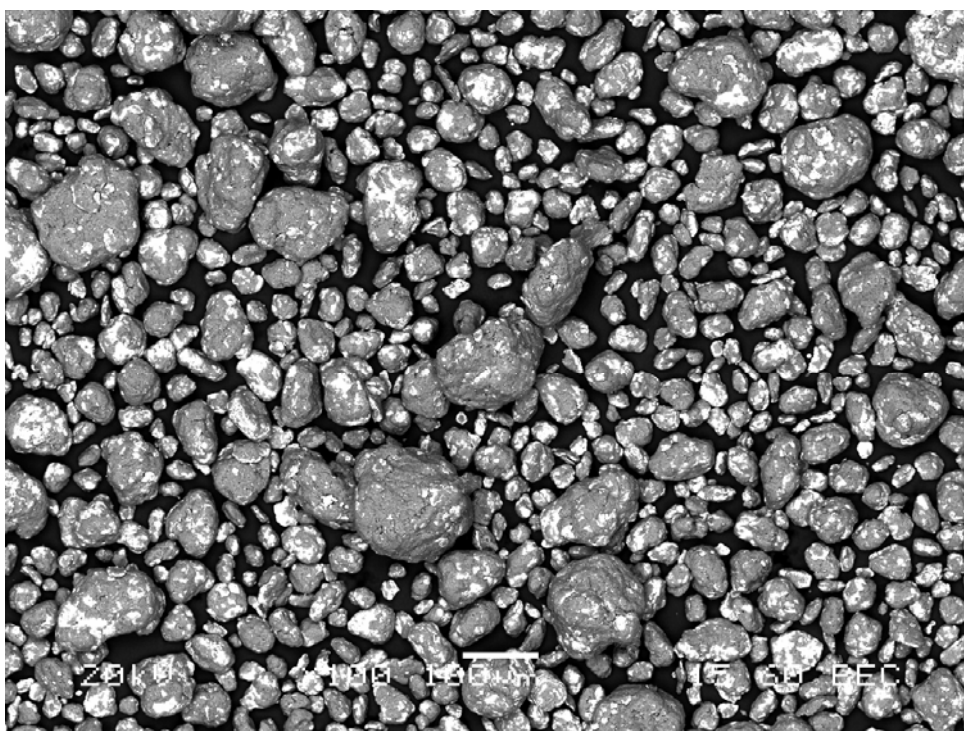
(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500



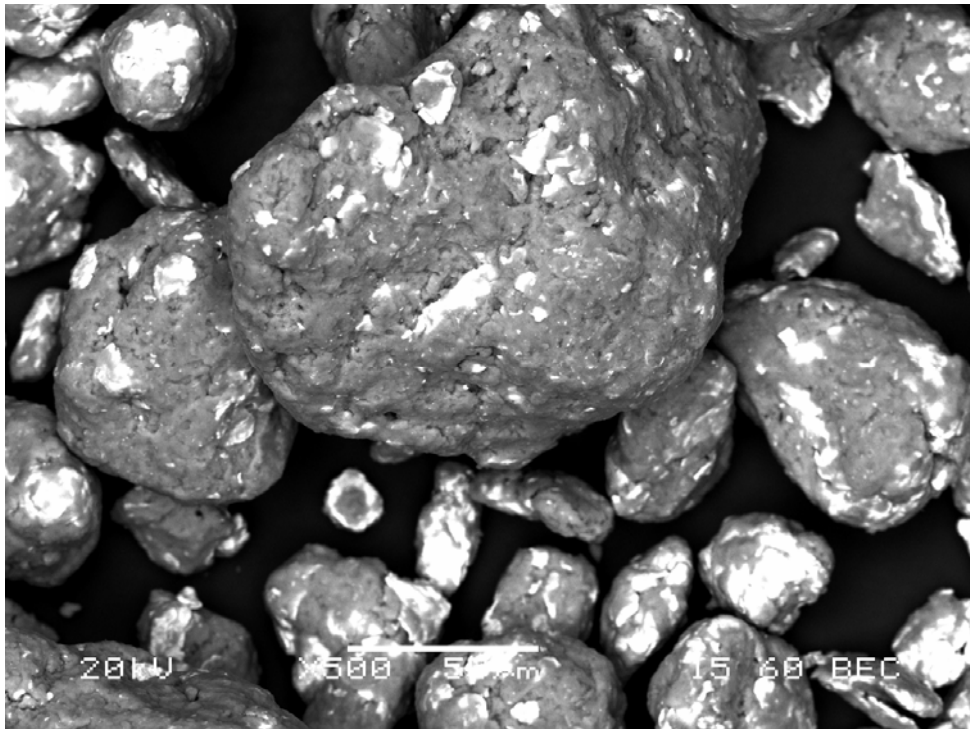
(δ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000



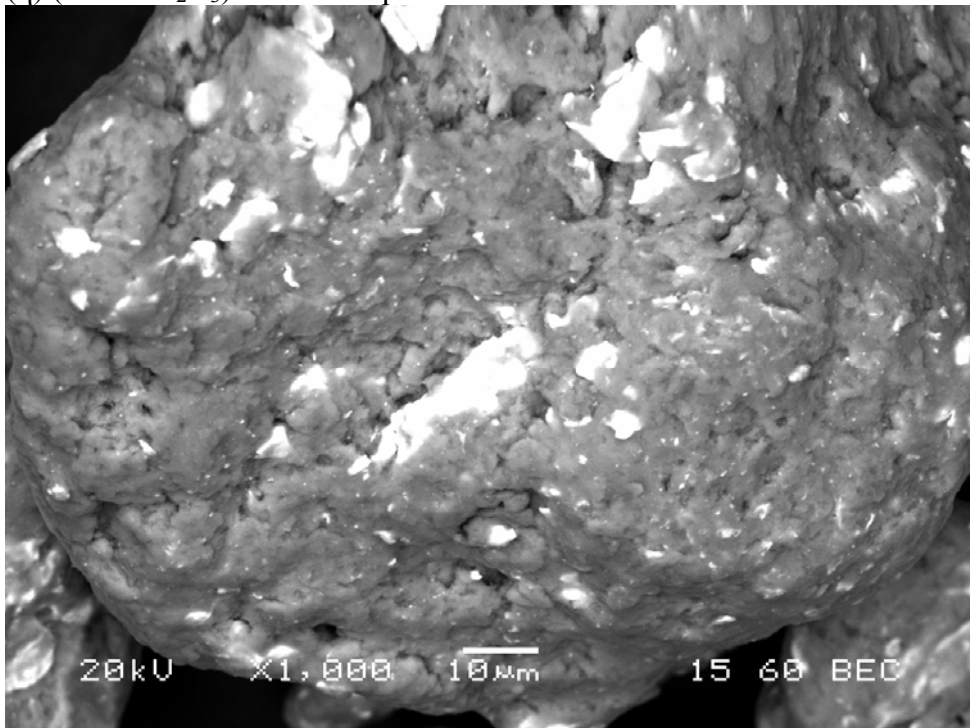
(ε) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 25 Compo



(ζ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100 Compo

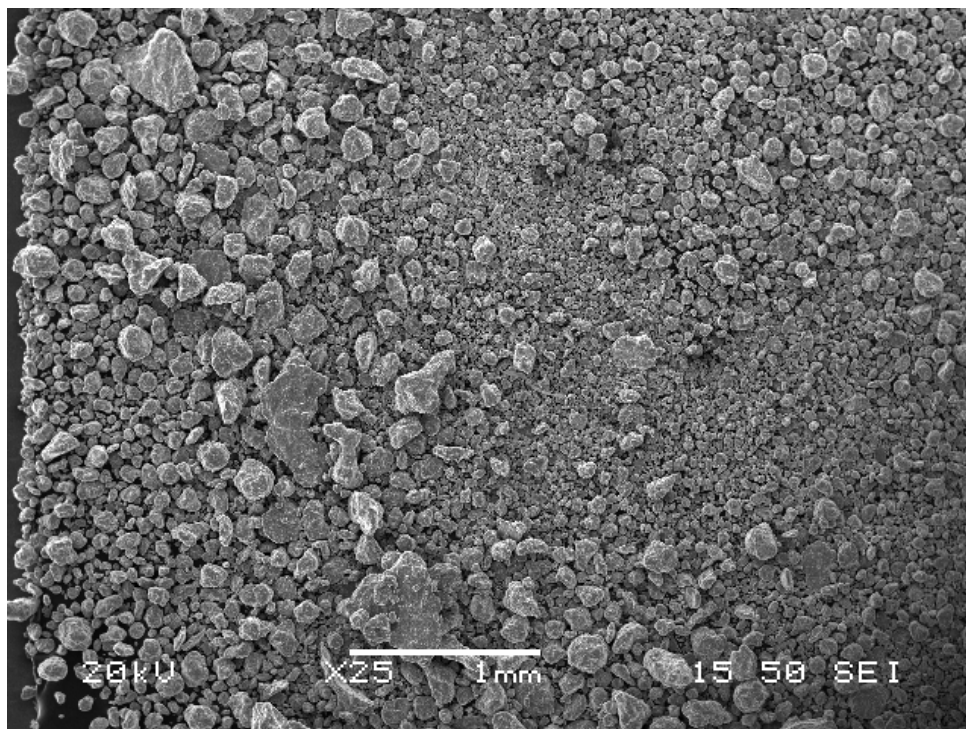


(η) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500 Compo

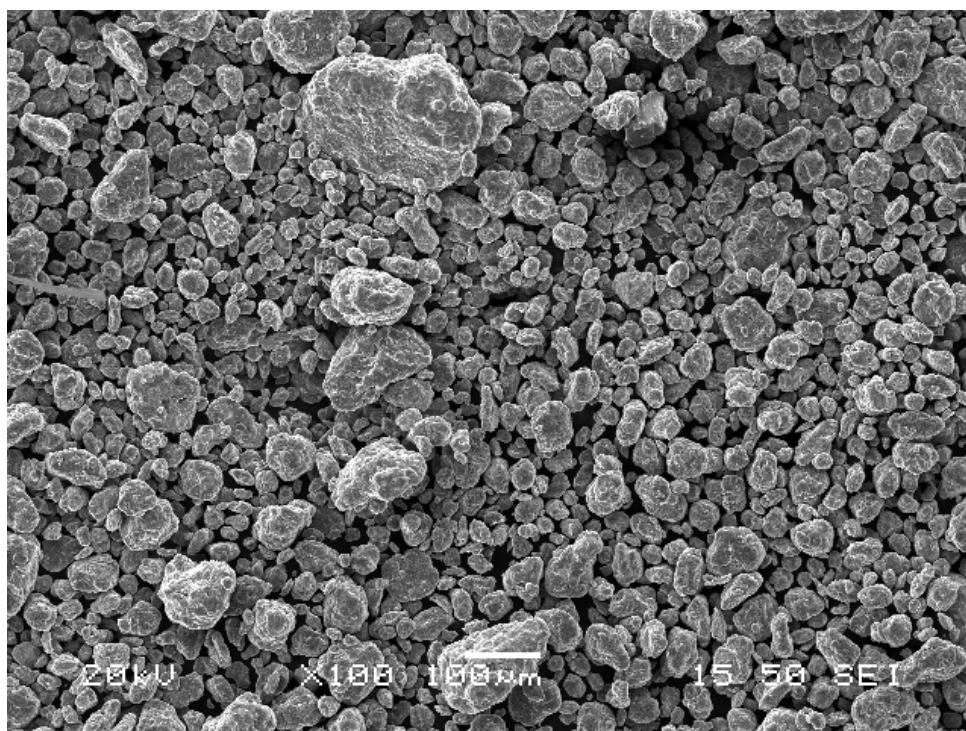


(θ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000 Compo

Εικόνα 4.9: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min (πείραμα Z) σε οκτώ διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500, (δ) x1000, (ε) x25(Compo), (ζ) x100(Compo), (η) x500(Compo) και (θ) x1000(Compo).

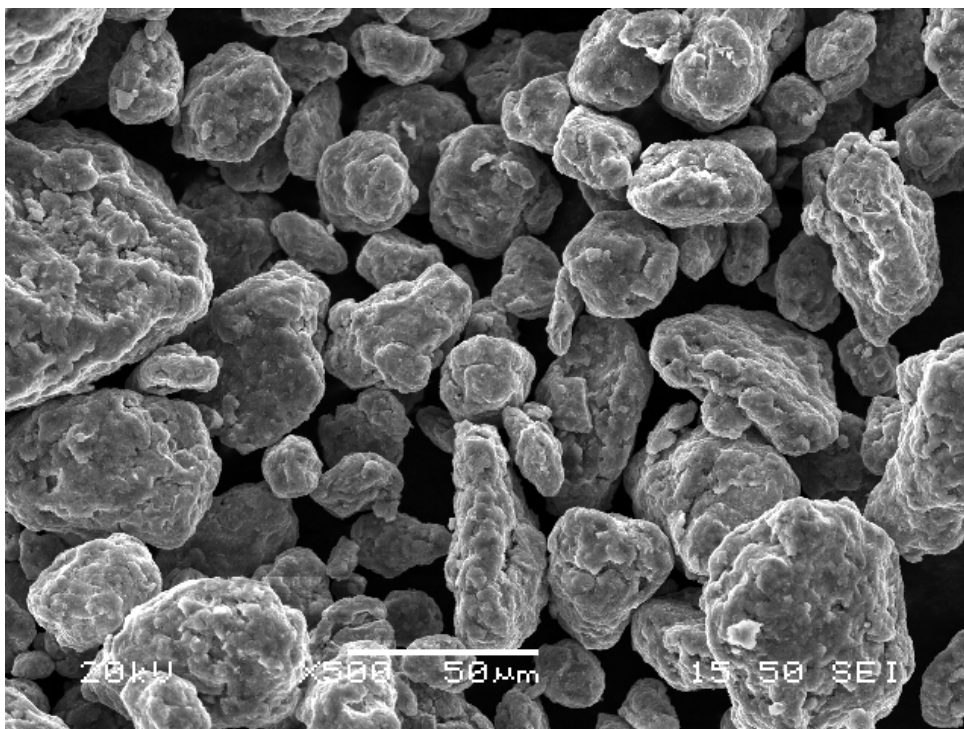


(α) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 25



(β) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100

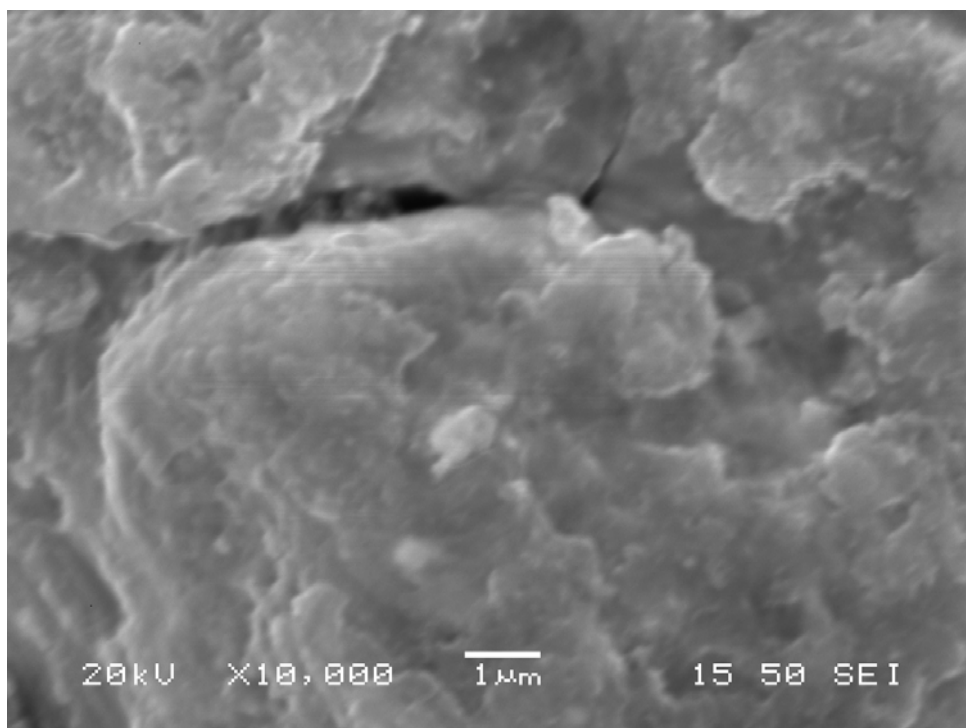




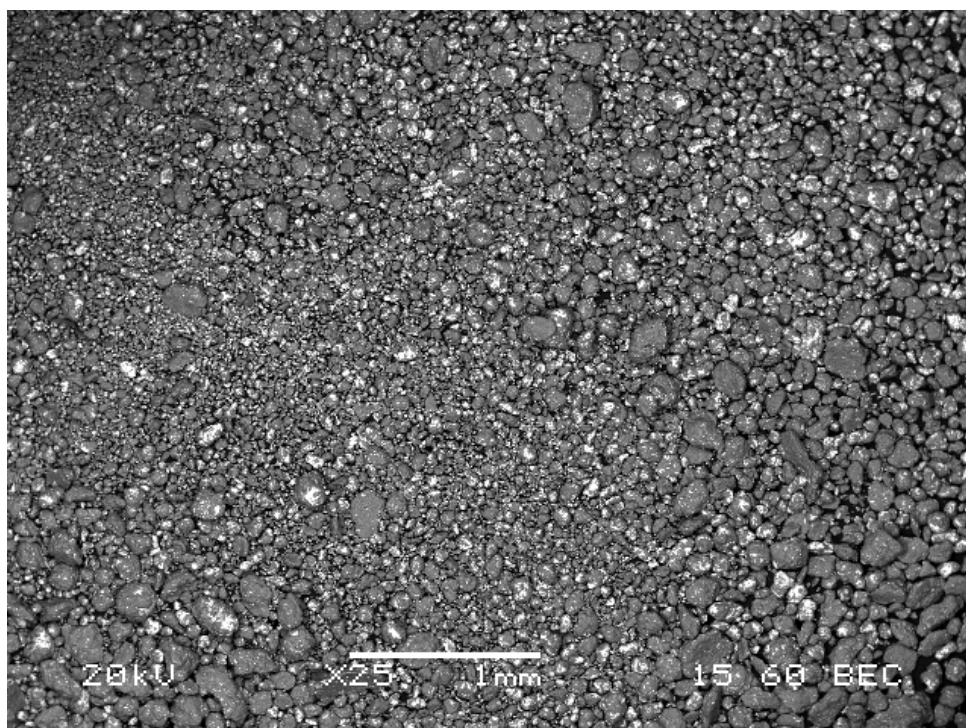
(γ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500



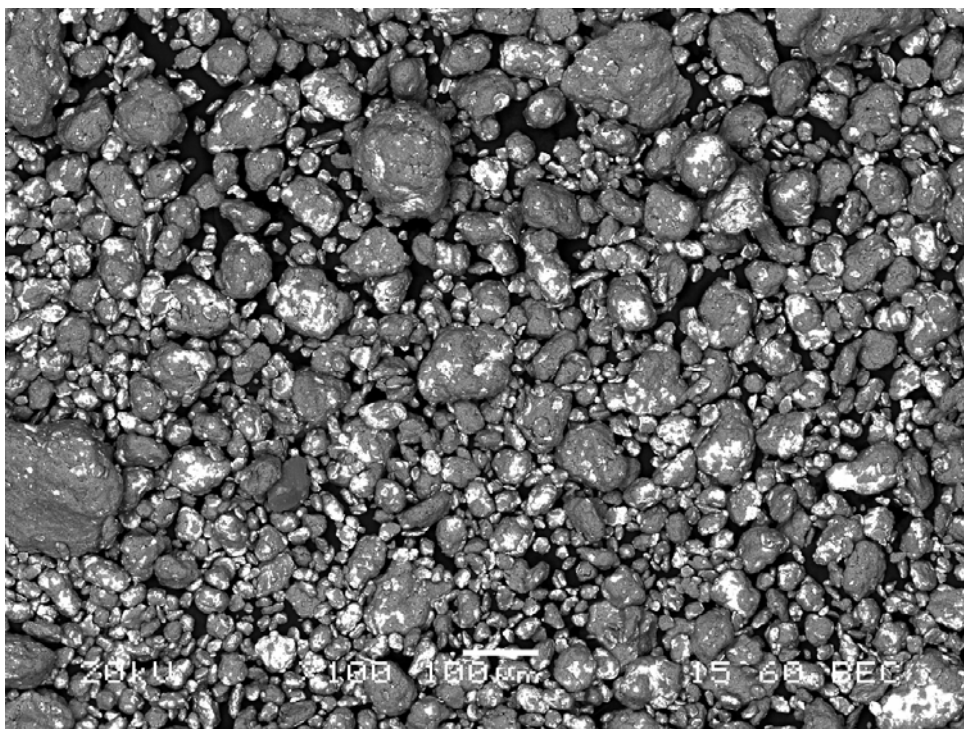
(δ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000



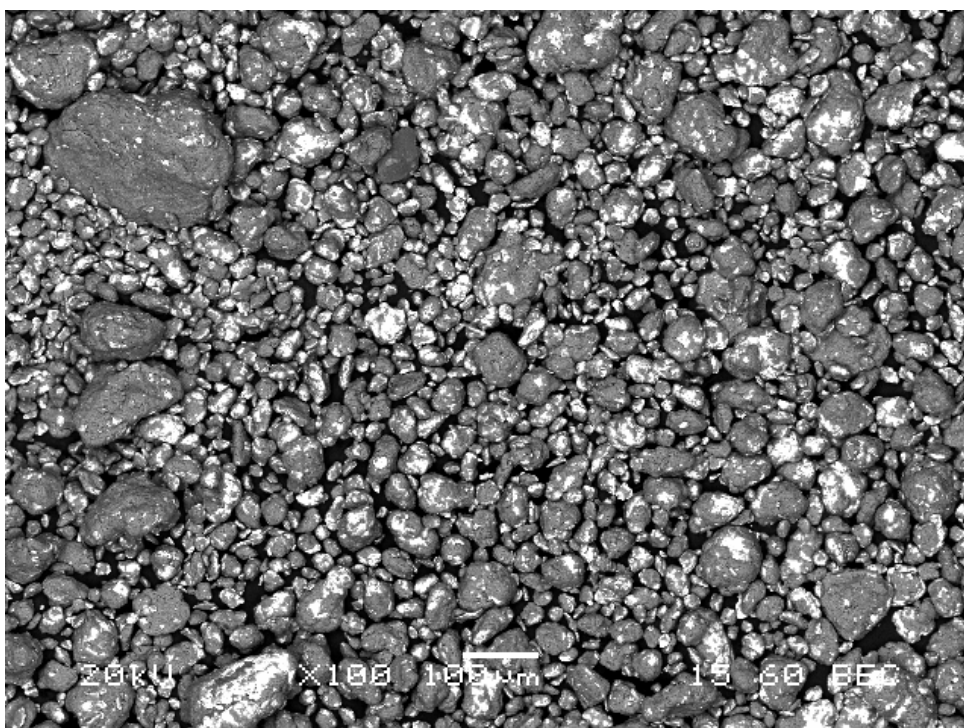
(ε) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 10000



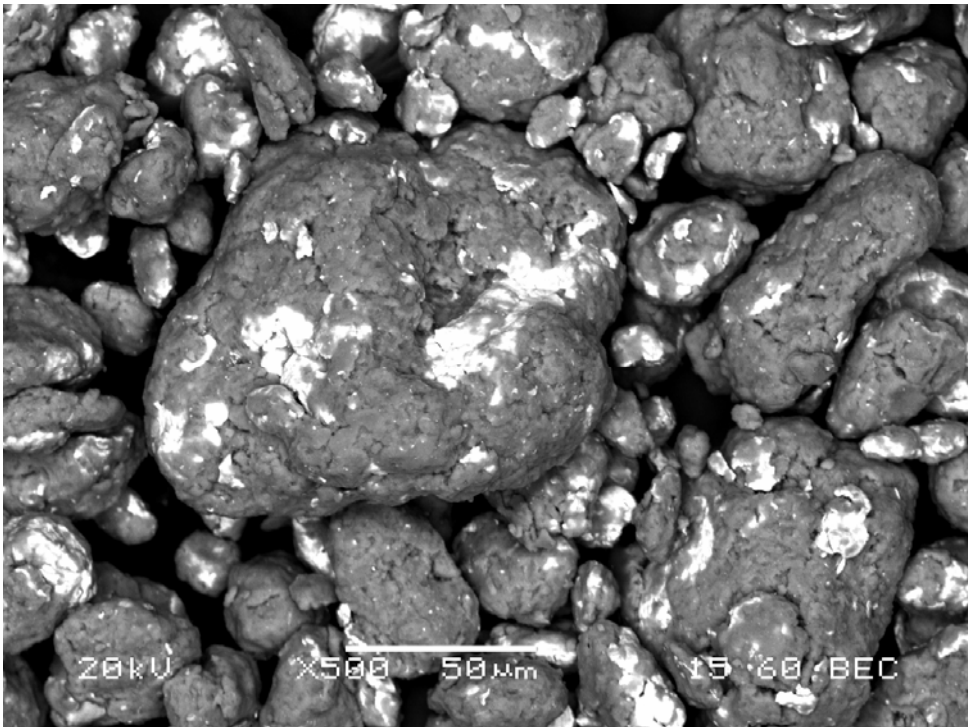
(ζ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 25 Compo



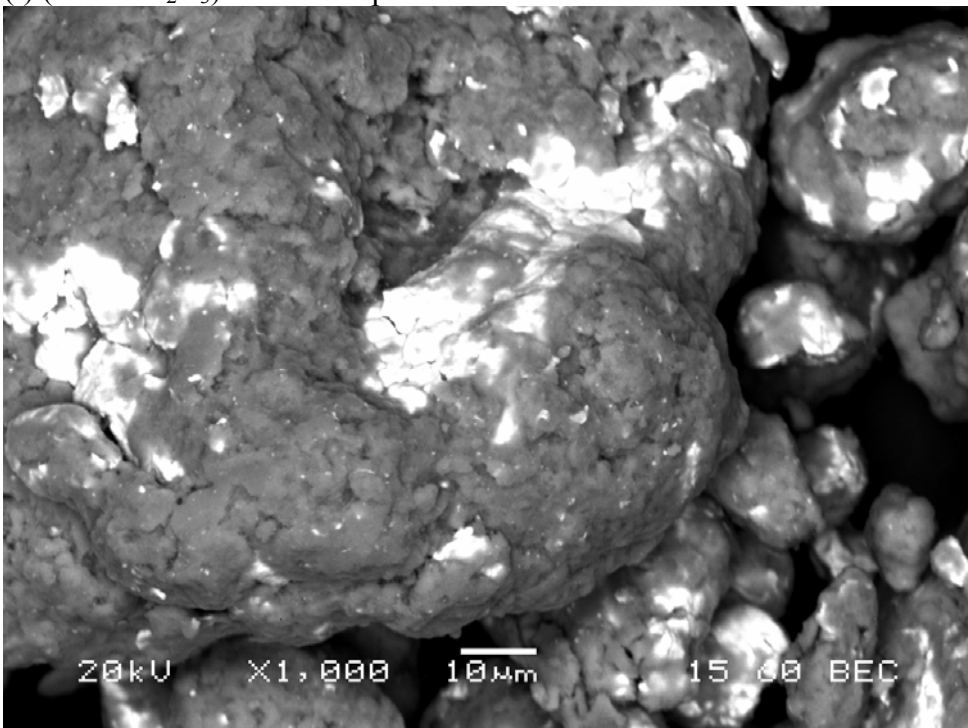
(η) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100 Compo



(θ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 100 Compo



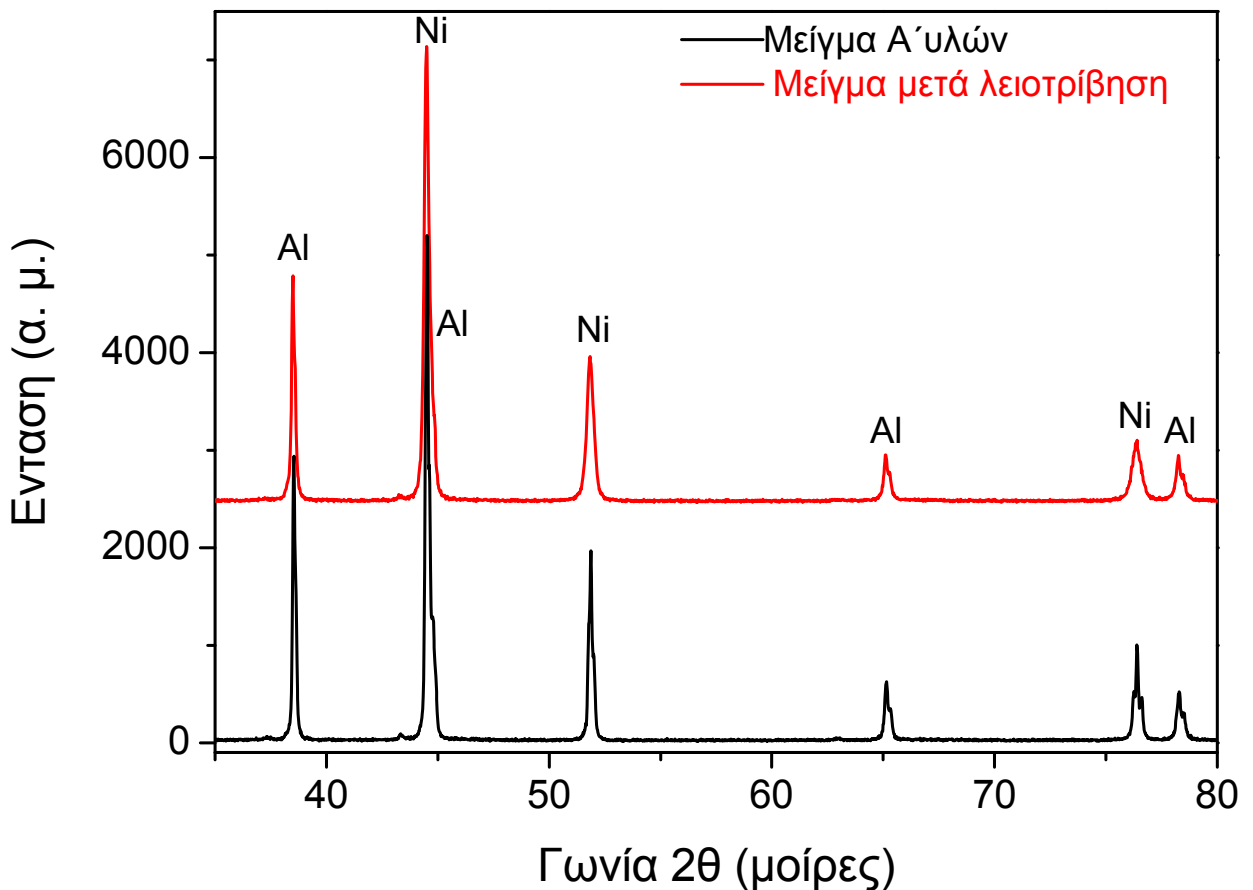
(t) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 500 Compo



(κ) (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) x 1000 Compo

Εικόνα 4.10: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης (Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 5min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 45min (πείραμα Η) σε δέκα διαφορετικές μεγεθύνσεις (α) x25, (β) x100, (γ) x500, (δ) x1000, (ε) x10000, (ζ) x25(Compo), (η) x100(Compo) και (θ) x100(Compo), (ι) x500(Compo) και (κ) x1000(Compo).

Επιπλέον η σκόνη με τα βέλτιστα μορφολογικά χαρακτηριστικά (δηλαδή μετά από λειοτρίβηση στα 900 rpm για 5 min ακολουθούμενη από λειοτρίβηση στα 300 rpm για 30 min) μελετήθηκε με την τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων Χ και το ακτινογράφημα που πήραμε συγκρίθηκε με το αντίστοιχο που προέκυψε από το μείγμα των πρώτων υλών πριν την επιβολή της λειοτρίβησης υπερυψηλής ενέργειας. Και στις δύο περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στις κρυσταλλικές φάσεις του Ni και του Al όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Ωστόσο, οι κορυφές στο δείγμα που υπέστη λειοτρίβηση είναι χαμηλότερης έντασης και ελαφρά πιο ευρείες, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το πλέγμα υπέστη κάποια επίδραση από την λειοτρίβηση υπερυψηλής ενέργειας σύμφωνα και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.



Σχήμα 4.2 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του μίγματος των κόνεων Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πριν και μετά τη λειοτρίβηση υπερυψηλής ενέργειας (900 rpm/5 min + 300 rpm/30 min).

Πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι η ανάλυση δεν έδειξε την δημιουργία κάποιας ενδομεταλλικής φάσης NiAl ή Ni<sub>3</sub>Al, ενώ επίσης απουσιάζουν από το διάγραμμα και στις δύο περιπτώσεις οι κορυφές που αντιστοιχούν στην περίθλαση της γ-αλούμινας. Η γ-αλούμινα είχε λειοτριβηθεί στα 900 rpm για 5 min πριν την ανάμειξή της με τις μεταλλικές σκόνες και συνεπώς η ήδη ναοκρυσταλλική και άμορφη δομή της είχε περαιτέρω αμορφοποιηθεί με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύεται με την περίθλαση. Σε κάθε περίπτωση, το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [6] αφού σε ανάλογες εργασίες με τη χρήση μικροκρυσταλλικής αλούμινας (και όχι ναοαλούμινας που εμείς χρησιμοποιήσαμε) η αλούμινα δεν ανιχνεύτηκε μετά από λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας.

## 4.2 Σύνθεση κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

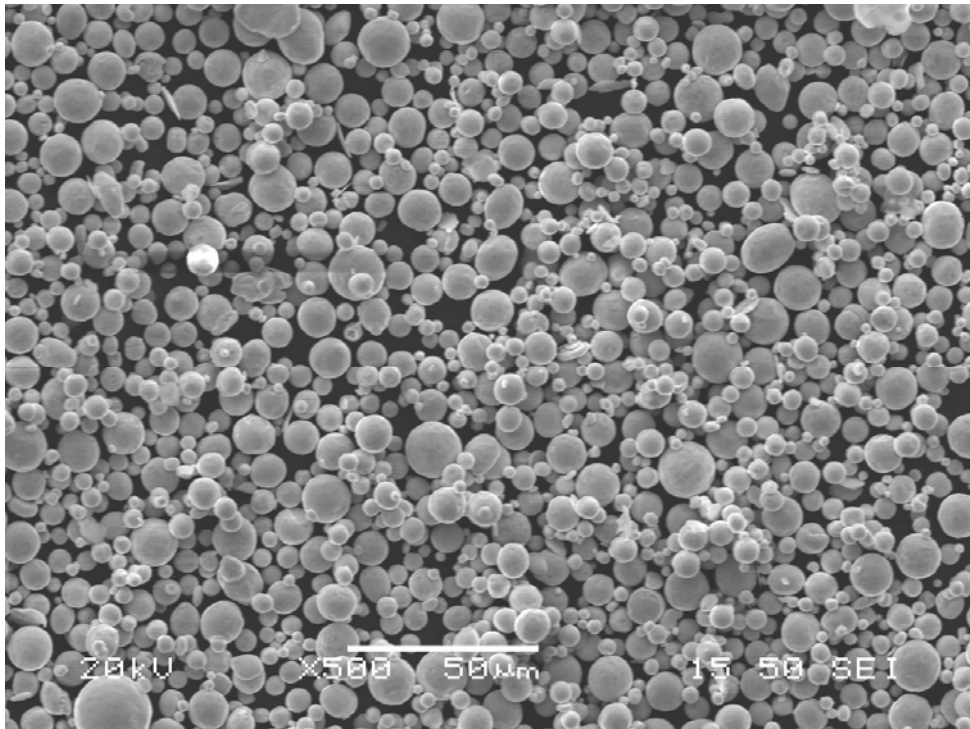
Στις εικόνες 4.10 (α) και (β) παρατηρούμε ότι όλοι οι κόκκοι του Cu είναι σφαιρικοί. Η κοκκομετρία ποικίλει από 15μ έως 2μ. Ελάχιστες έως μηδαμινές είναι οι παρουσίες συσσωματωμάτων και κόκκων φυλλοειδούς μορφής.

Στις εικόνες 4.11 (α) και (β) φαίνεται η μορφή της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200). Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια ομοιογένεια στη μορφολογία και κοκκομετρία. Οι κόκκοι είναι κυρίως γωνιώδεις και ελάχιστα επιμήκεις. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 5μ έως 1μ.

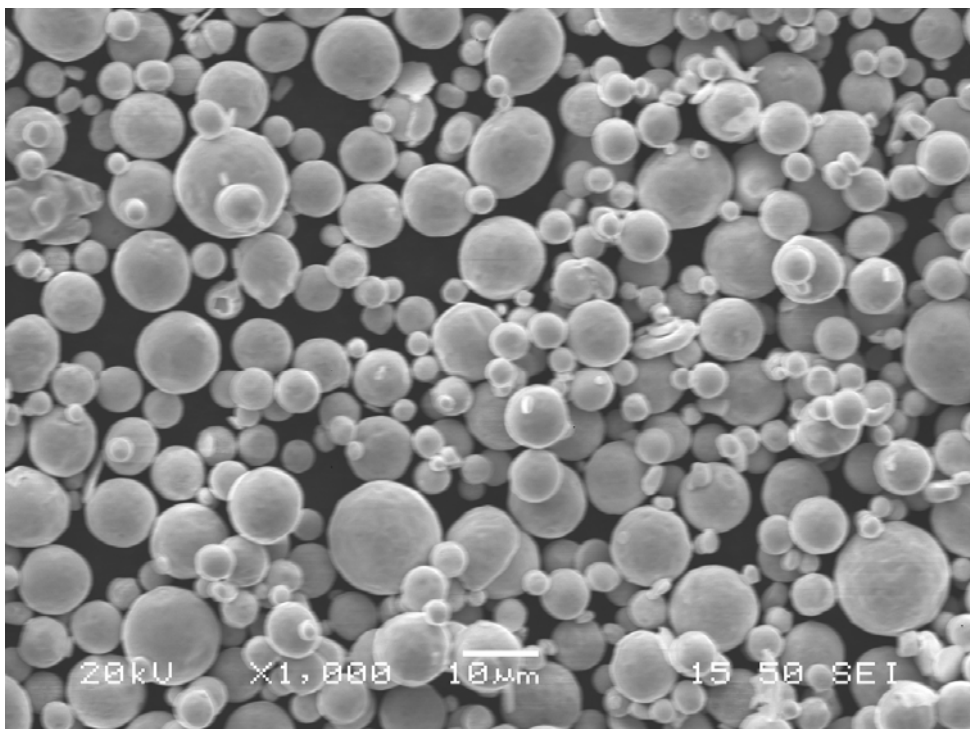
Στις εικόνες 4.12 (α) και (β) φαίνεται η μορφή της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500). Παρατηρούμε ότι η μορφή των κόκκων είναι γωνιώδης, ενώ μεγάλο μέρος αυτών είναι επιμήκεις. Γενικά υπάρχει ομοιογένεια στη μορφολογία και τη κοκκομετρία, με το μέγεθος των κόκκων να κυμαίνεται από 5μ έως 1μ. Επίσης παρατηρείται η ύπαρξη αρκετών συσσωματωμάτων.

Συγκρίνοντας τις δυο αλούμινες μπορούμε να πούμε ότι έχουν σχετικά την ίδια μορφολογία, με την 1200 να είναι πιο λεπτόκοκκη από την 1500 και να παρουσιάζει λιγότερα συσσωματώματα.



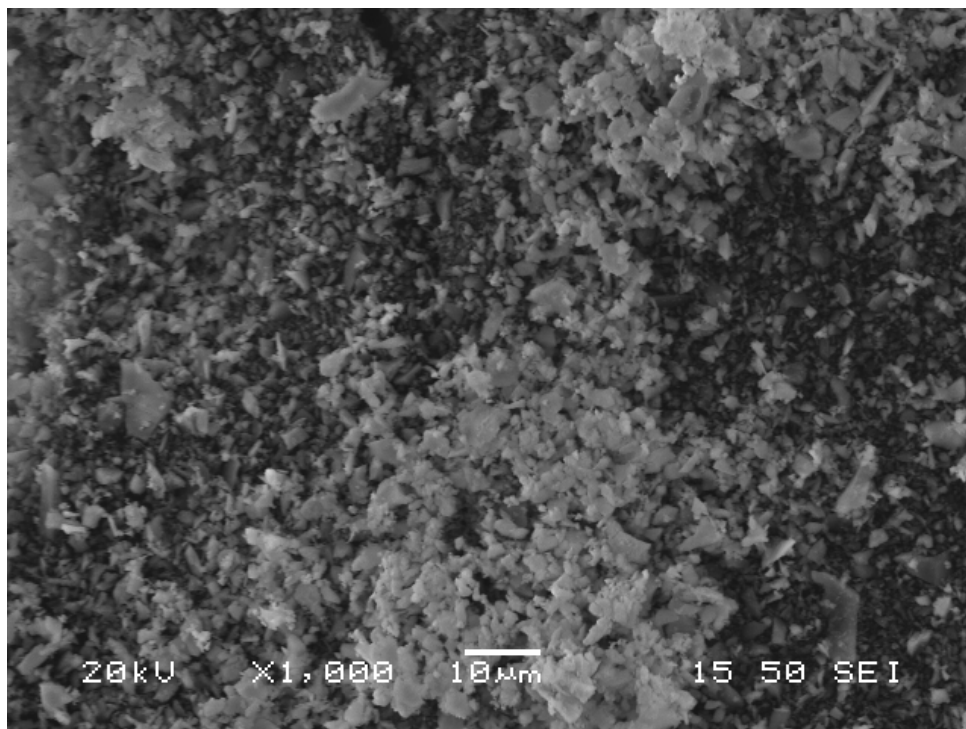


(α) (Cu) x 500

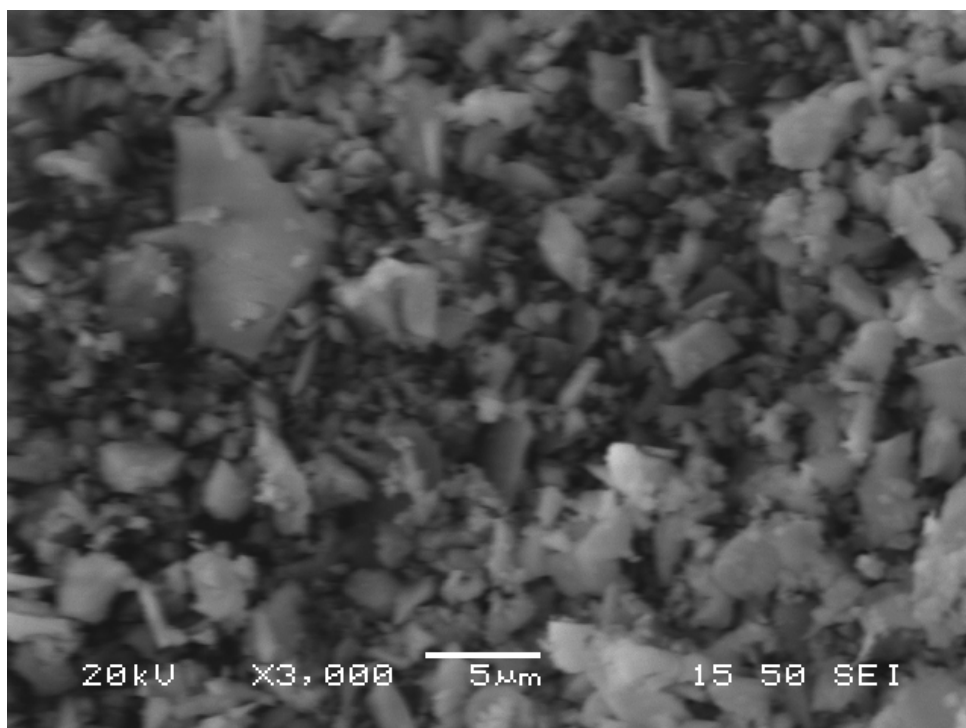


(β) (Cu) x 1000

Εικόνα 4.11: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu όπως την παραλάβαμε σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.



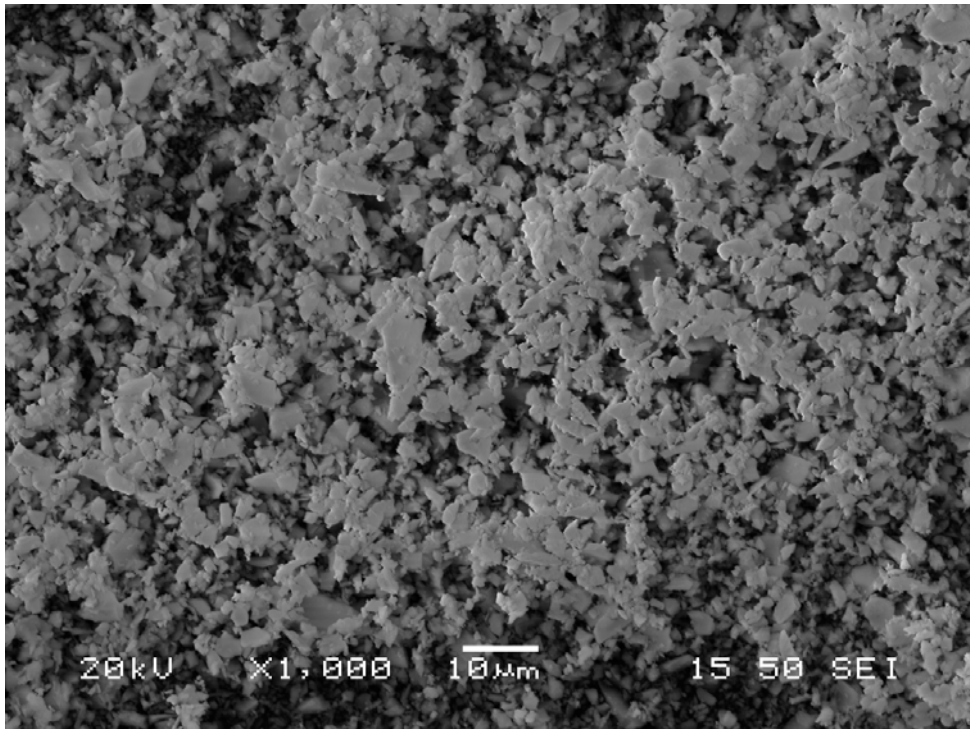
(α) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) x 1000



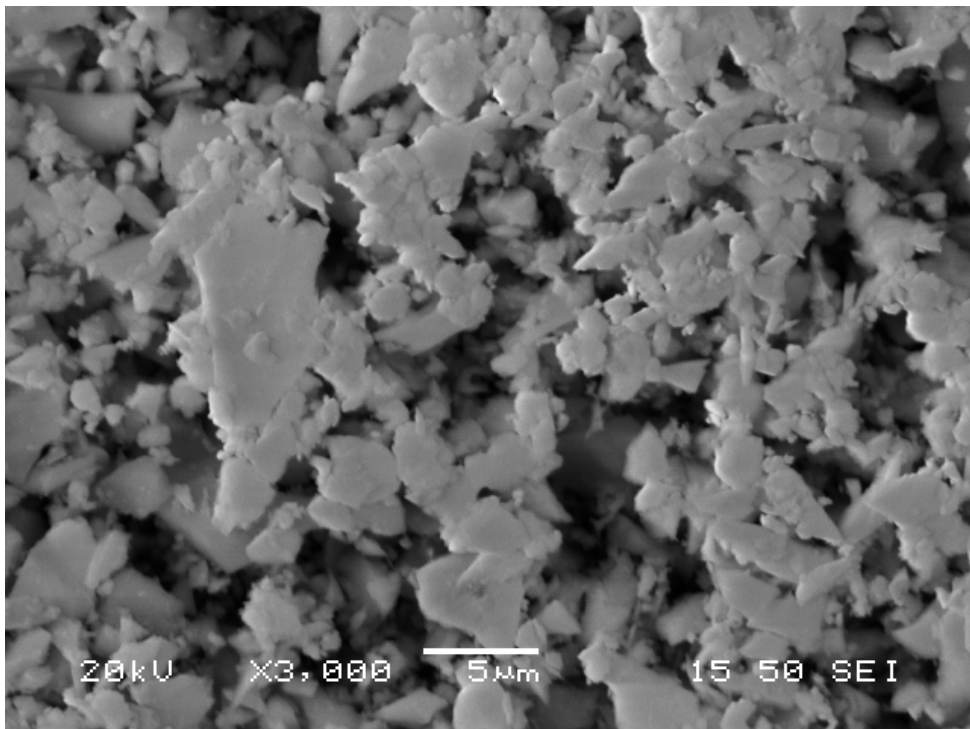
(β) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) x 3000

Εικόνα 4.12: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) όπως την παραλάβαμε σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.





(α) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500) x 1000



(β) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500) x 3000

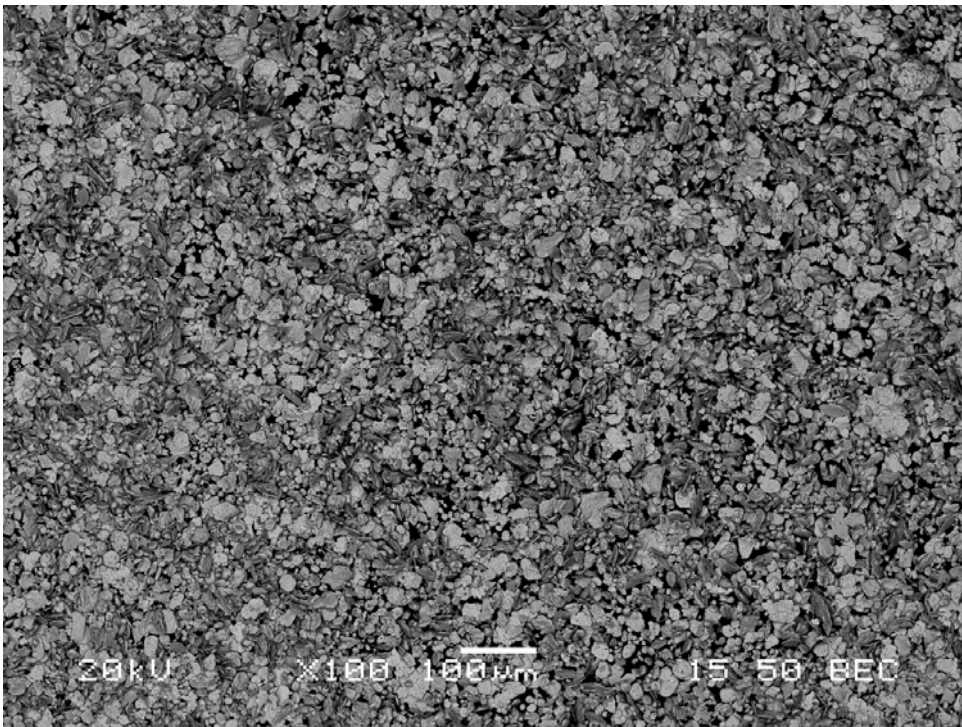
Εικόνα 4.13: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1500) όπως την παραλάβαμε σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.

#### 4.2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων των Πινάκων 3.2, 3.3, 3.4 και 3.5

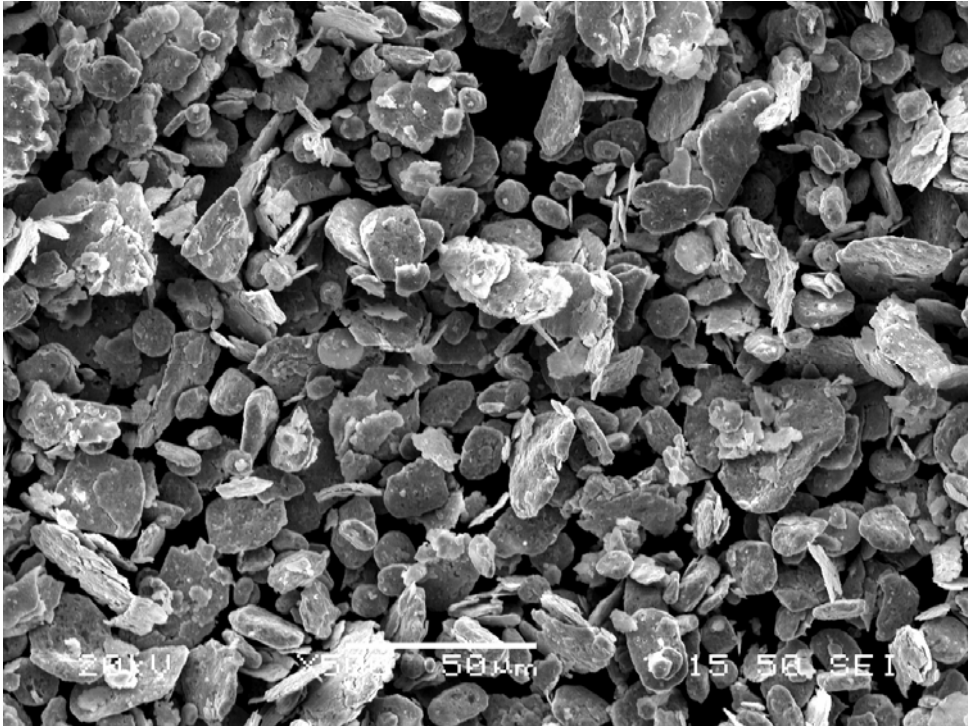
Η μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων του πίνακα 3.2 στο (SEM) έδειξε τα παρακάτω.

Στις εικόνες 4.13 (α) έως (γ) (Πείραμα Α), μακροσκοπικά παρατηρούμε ότι υπάρχει μια ομοιογένεια στην κοκκομετρία. Σε μεγαλύτερες μεγενθύνσεις παρατηρούμε την ανομοιογένεια στη μορφολογία. Οι μεγαλύτεροι κόκκοι έχουν δισκοειδή μορφή και πολλοί από αυτούς έχουν πεπλατυνθεί και παρουσιάζουν τη μορφή φύλλου. Οι μικρότεροι κόκκοι έχουν πίο σφαιρική μορφή. Τα μεγέθη κυμαίνονται από 20μ έως 5μ, ενώ υπάρχουν και μερικά στοιχεία που φτάνουν τα 2μ.

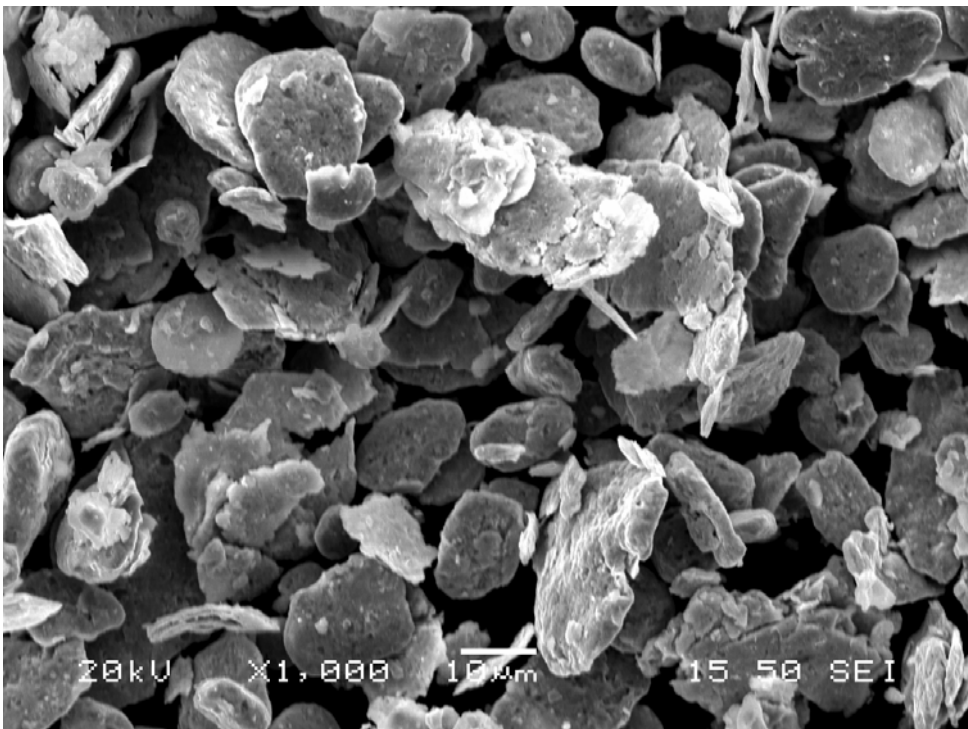
Στις εικόνες 4.14 (α) έως (γ) (Πείραμα Β), παρατηρούμε ότι η μορφολογία είναι σχεδόν η ίδια με το (Α). Εδώ παρατηρούμε την ύπαρξη περισσότερων φυλλοειδών κόκκων και λιγότερο δισκοειδούς μορφής. Οι μικρότεροι κόκκοι εμφανίζουν σφαιρική μορφή. Υπάρχει μεγαλύτερη ανομοιογένεια στην κοκκομετρία σε σχέση με το (Α). Τα μεγέθη των κόκκων κυμαίνονται από 25μ έως 2μ. Οι εικόνες (β) και (γ) λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter. Το σκούρο χρώμα αποδίδεται στην  $Al_2O_3$  και το ανοιχτό στον Cu. Έτσι λαμβάνουμε πληροφορίες για τη διασπορά της  $Al_2O_3$  στο υλικό μας. Παρατηρούμε ότι η διασπορά είναι σχετικά καλή, καθώς οι περισσότεροι κόκκοι περιέχουν  $Al_2O_3$ . Ωστόσο σε μερικούς κόκκους η  $Al_2O_3$  έχει αρκετά μεγάλο μέγεθος.



(α) Cu-(5% κ.ο.) $Al_2O_3$  x 100

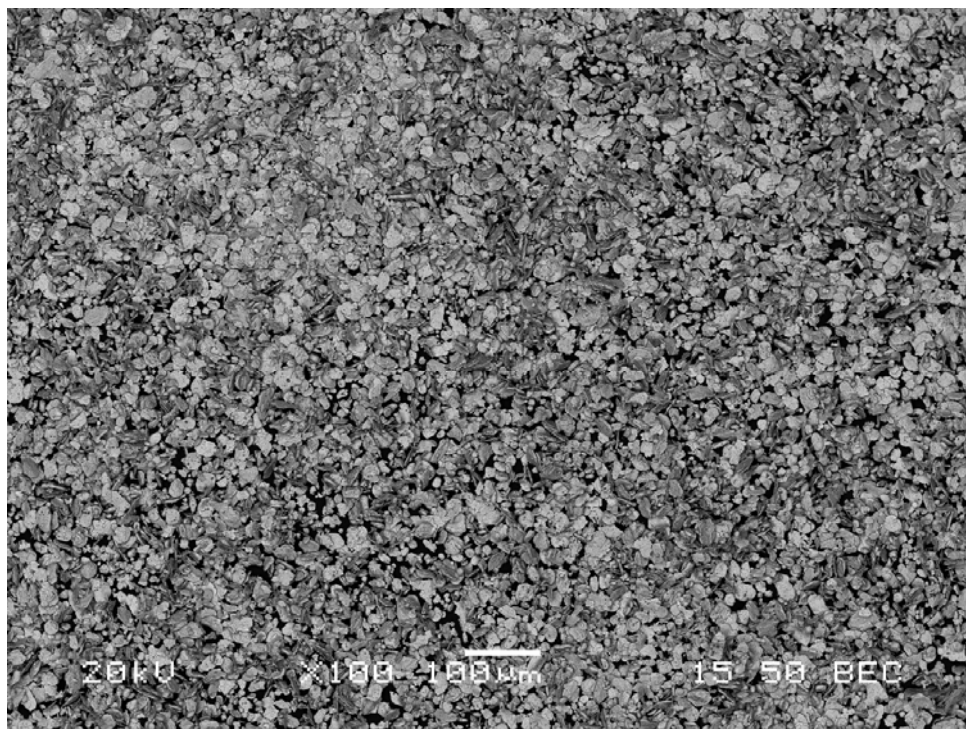


(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500

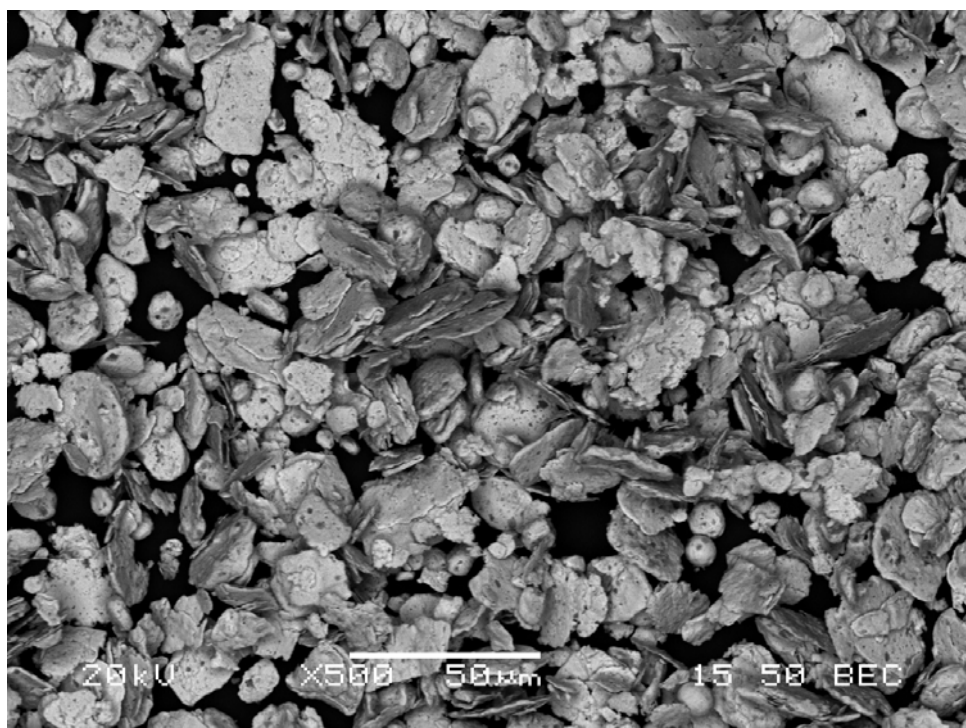


(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000

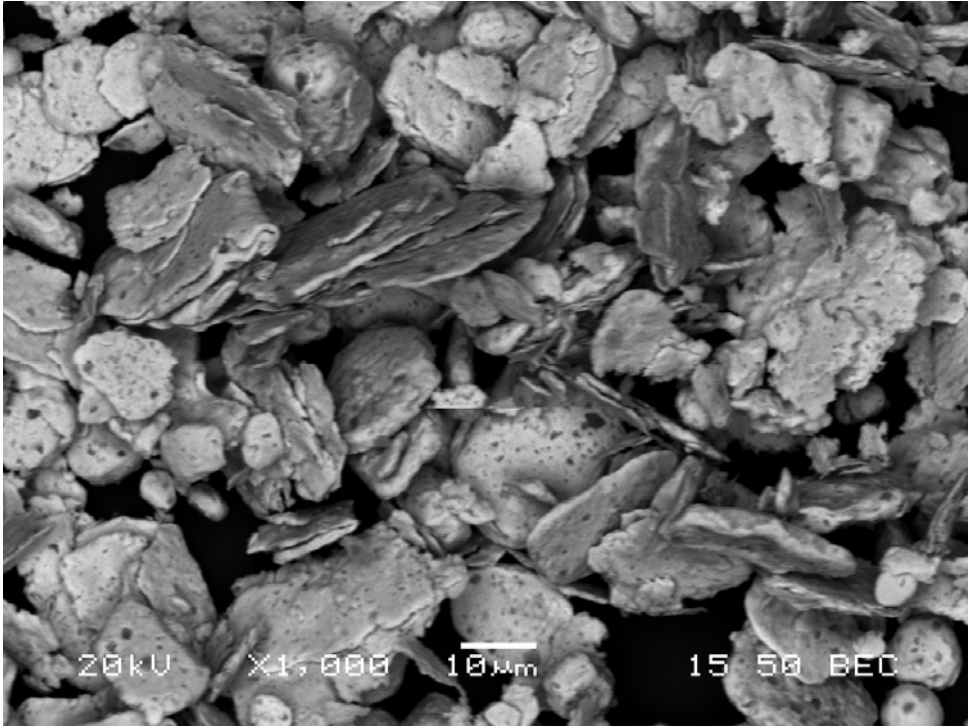
Εικόνα 4.14: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 2min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1200) (πείραμα Α) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.



(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100



(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)



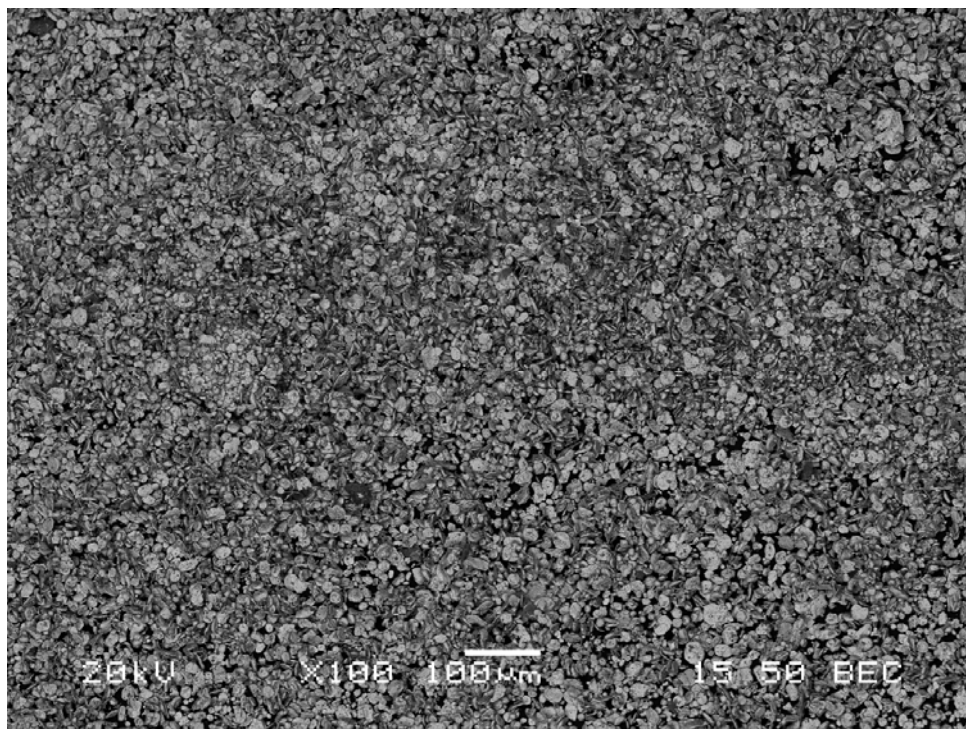
(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

Εικόνα 4.15: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 2min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα Β) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).

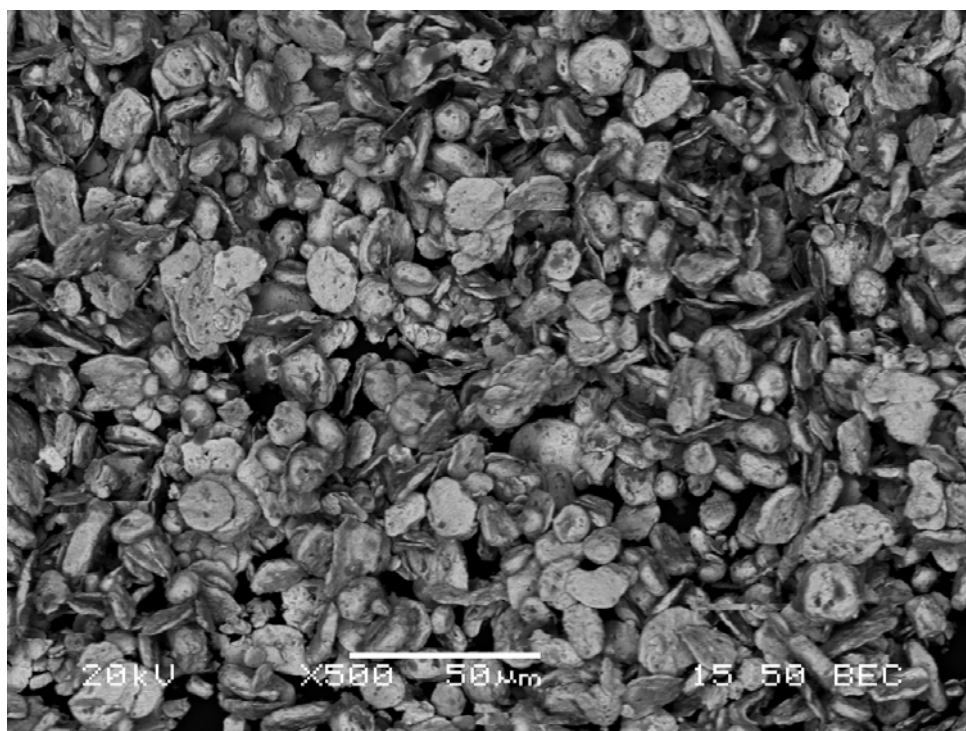
Στις εικόνες 4.15 (α) έως (γ) παρατηρούμε για το πείραμα (Γ), μια σχετική ομοιογένεια στη κοκκομετρία. Οι κόκκοι είναι ένα μίγμα δισκοειδούς, φυλλοειδούς και σφαιρικής μορφής. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 20μ έως 5μ περίπου. Στις εικόνες (β) και (γ) φαίνεται η διασπορά της αλούμινας καθώς λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Έτσι παρατηρούμε ότι η διασπορά της αλούμινας δεν είναι τόσο καλή, καθώς η παρουσία της μέσα στο χαλκό είναι αρκετά χονδρόκοκκη.

Στις εικόνες 4.16 (α) έως (γ) (Πείραμα Δ), παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτεροι κόκκοι εμφανίζουν φυλλοειδή και δισκοειδή μορφή, ενώ οι μικρότεροι είναι σφαιρικοί. Στις εικόνες (β) και (γ) που λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter παρατηρούμε ότι η διασπορά της αλούμινας είναι σχετικά ατελής καθώς υπάρχουν κόκκοι που δεν περιέχουν αλούμινα σε όλη τη μάζα τους. Τα μεγέθη των κόκκων κυμαίνονται και εδώ από 20μ έως 5μ.

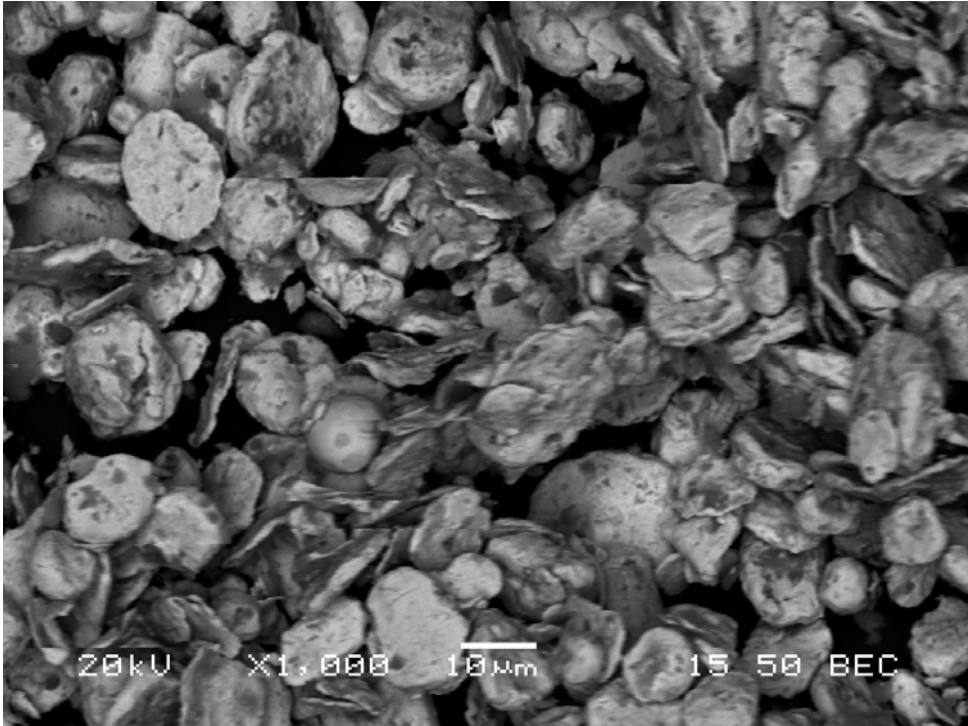




(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100

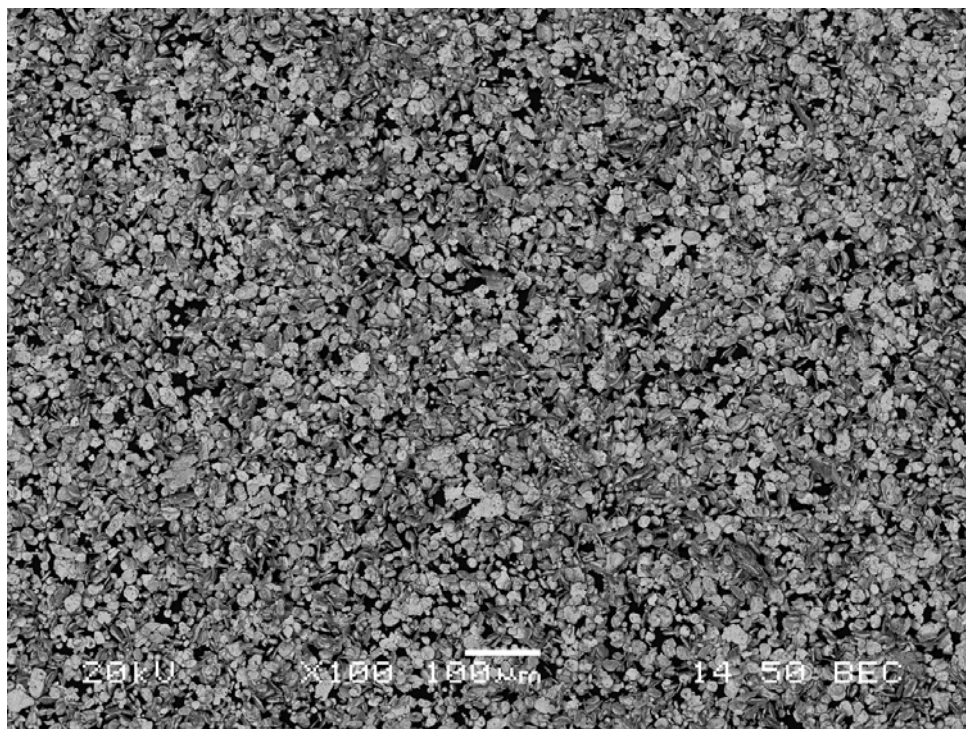


(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)

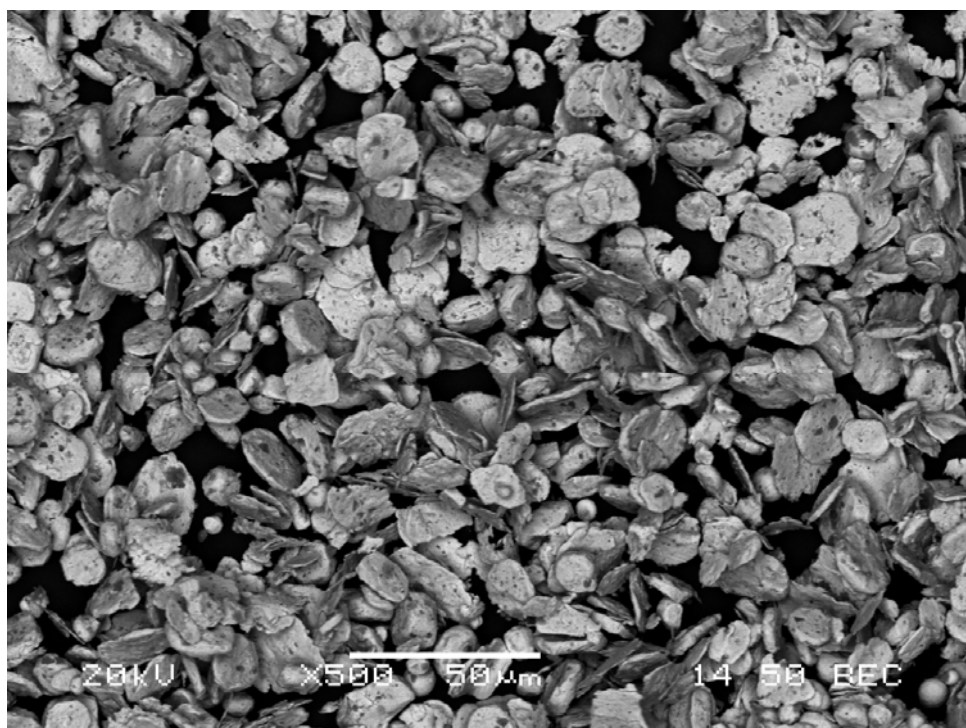


(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

Εικόνα 4.16: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1200) (πείραμα Γ) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).

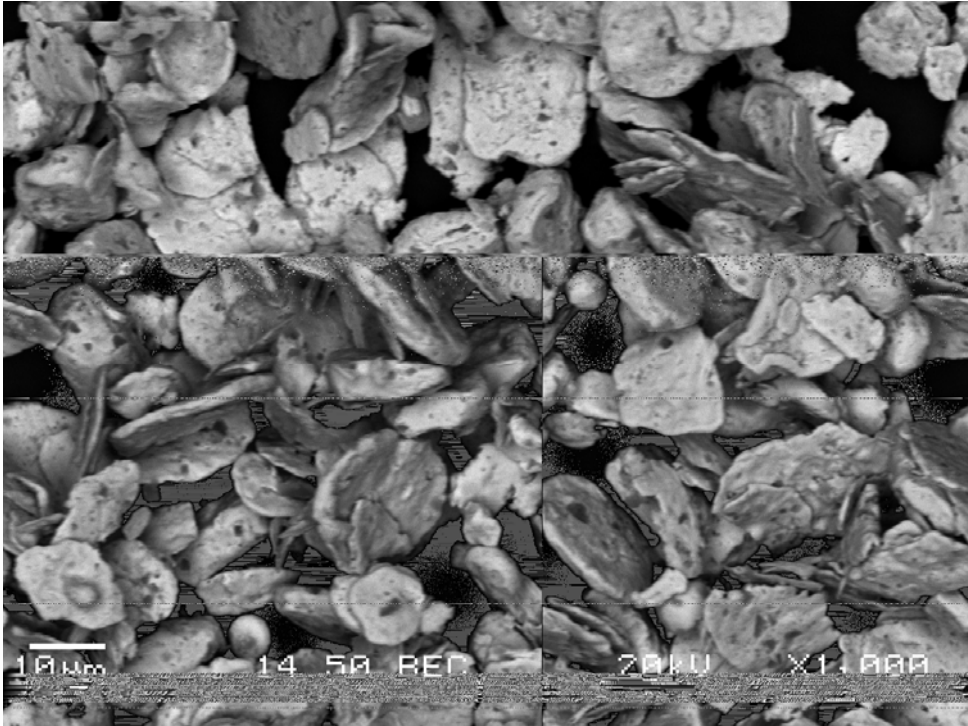


(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100



(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)



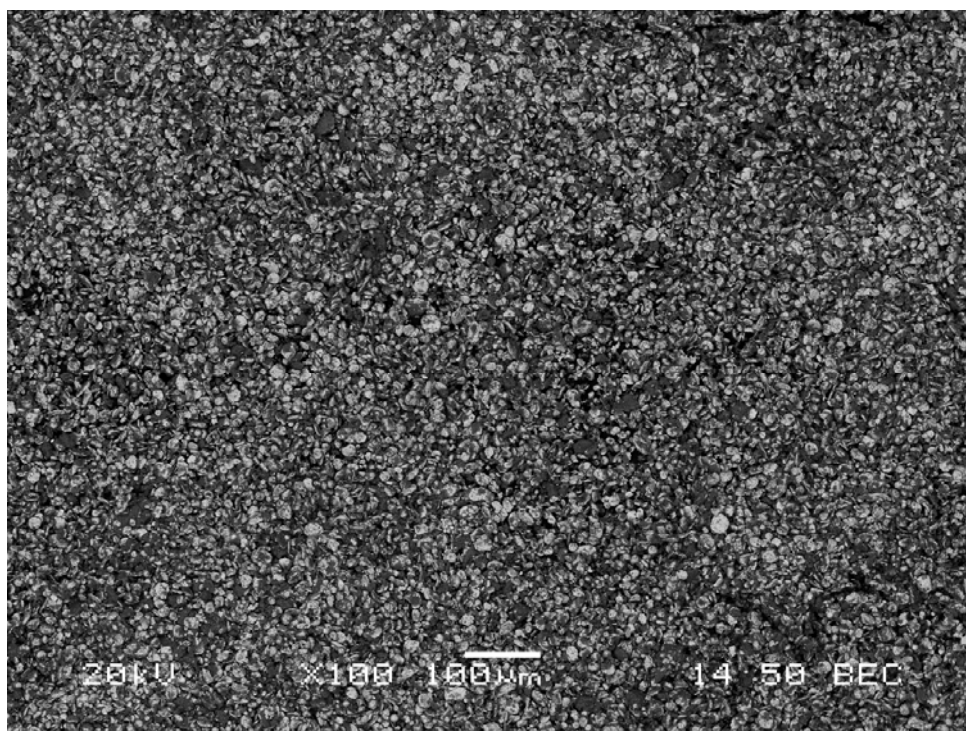


(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

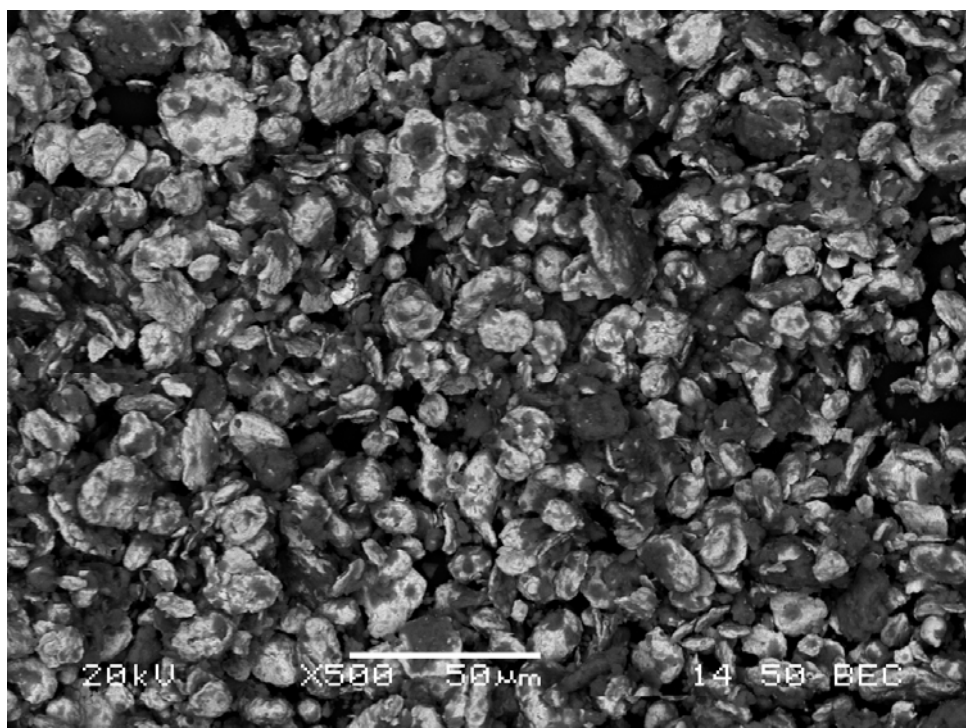
Εικόνα 4.17: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα Δ) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).

Στις εικόνες 4.17 (α) έως (γ) παρατηρούμε για το πείραμα (E), κόκκους δισκοειδούς μορφής και λίγους σφαιρικούς. Τα μεγέθη κυμαίνονται από 25μ έως 5μ.

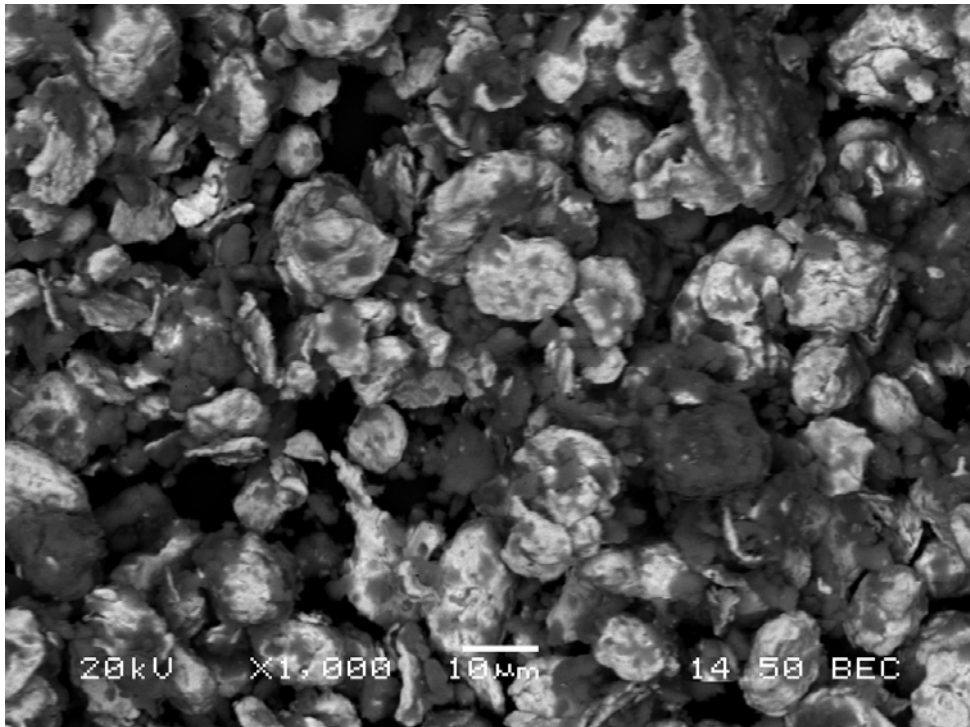
Στις εικόνες 4.18 (α) έως (γ) παρατηρούμε για το πείραμα (Z), ένα μίγμα κόκκων δισκοειδούς και σφαιρικής μορφής, με λίγους κόκκους φυλλοειδούς μορφής. Στις εικόνες (β) και (γ) που λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter παρατηρούμε ότι η διασπορά της αλούμινας δεν είναι τόσο καλή καθώς εμφανίζεται με χονδρόκοκη μορφή μέσα στον χαλκό. Τα μεγέθη των κόκκων κυμαίνονται κυρίως από 25μ έως 10μ.



(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100

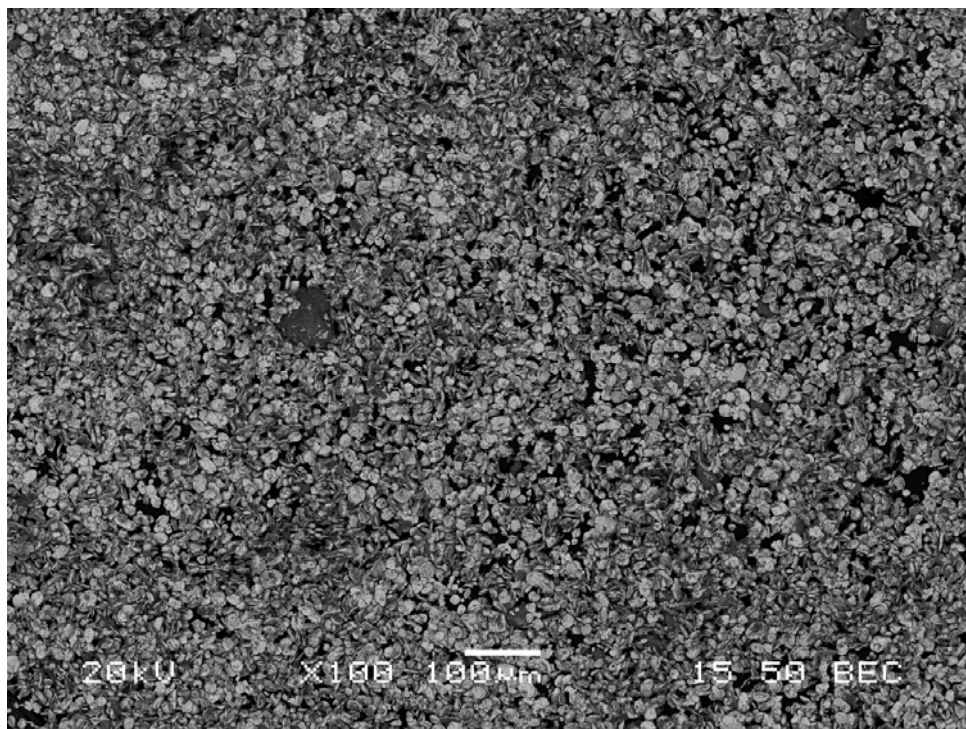


(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500

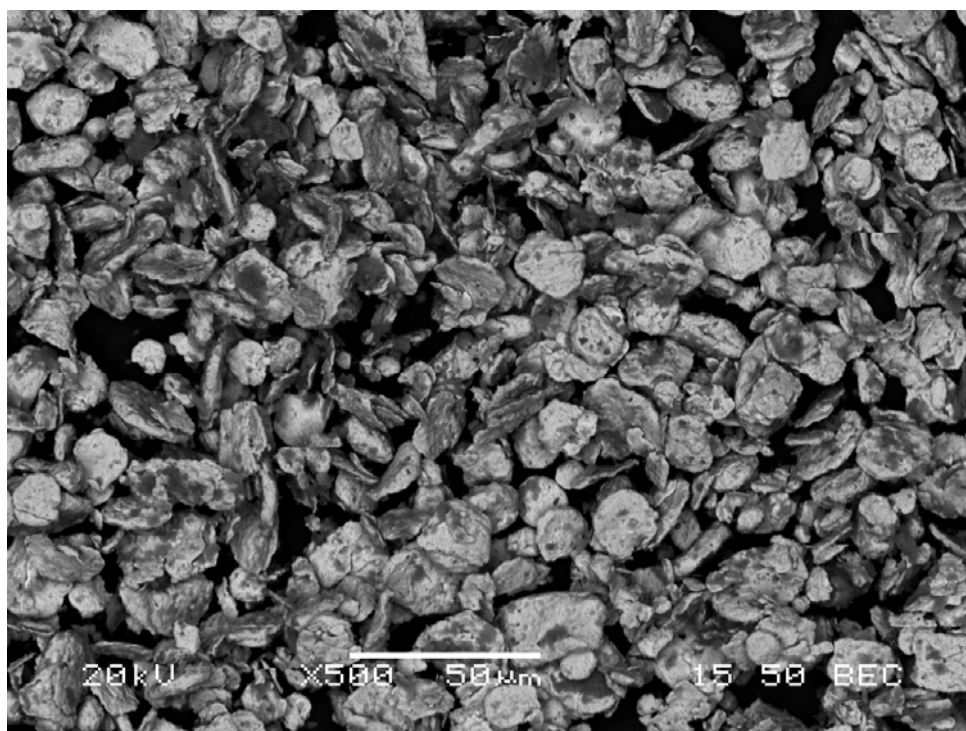


(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000

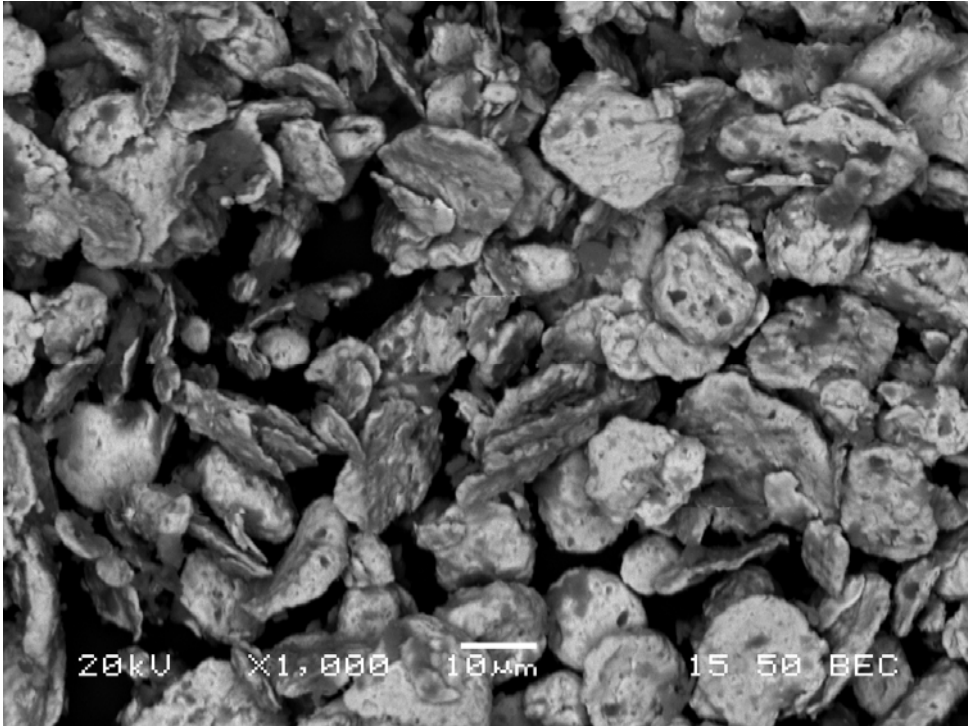
Εικόνα 4.18: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1200) (πείραμα E) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500 και (γ) x1000.



(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100



(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)



(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

Εικόνα 4.19: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η αλούμινα (1500) (πείραμα Z) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500(Backscatter) και (γ) x1000(Backscatter).

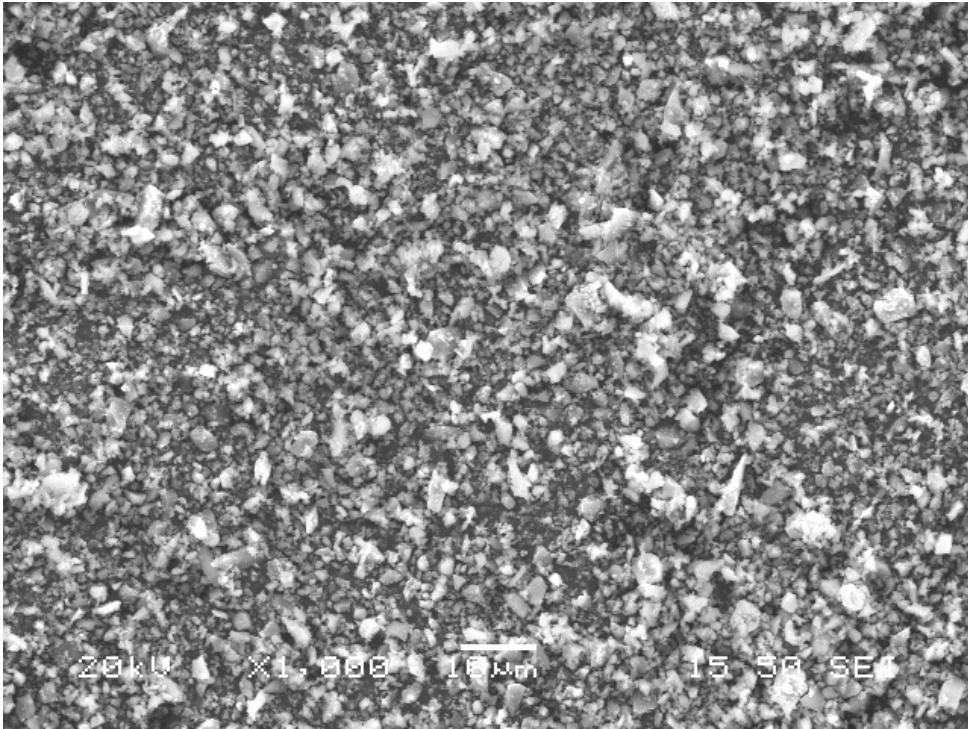
Παρακάτω αναλύονται τα πειράματα του πίνακα 3.3. Στα πειράματα αυτά έγινε λειοτρίβηση της αλούμινας (1200) και (1500) στις ίδιες συνθήκες.

Στις εικόνες 4.19 (α) έως (γ) για το (Πείραμα Η), παρατηρούμε μια ομοιογένεια στη κοκκομετρία και στη μορφολογία της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200). Σε σχέση με την αρχική της μορφή που παρατηρήθηκε στις εικόνες 4.11 (α) και (β) παρατηρούμε την ομαλοποίηση της μορφής των κόκκων από γωνιώδη σε σφαιρική. Επίσης επήλθε ελάττωση μεγέθους σε ορισμένους επιμήκεις και μεγαλύτερους σε μέγεθος κόκκους. Γενικά η κοκκομετρία ομογενοποιήθηκε. Το μέγεθός της κυμαίνεται από 5μ έως 1μ.

Στις εικόνες 4.20 (α) και (β) φαίνεται η μορφή της αλούμινας (1500) του πειράματος Θ. Οι συνθήκες λειοτρίβησής της είναι οι ίδιες με τις παραπάνω. Παρατηρούμε μια σχετική ανομοιογένεια στη κοκκομετρία. Σε σχέση με την αρχική της μορφή που

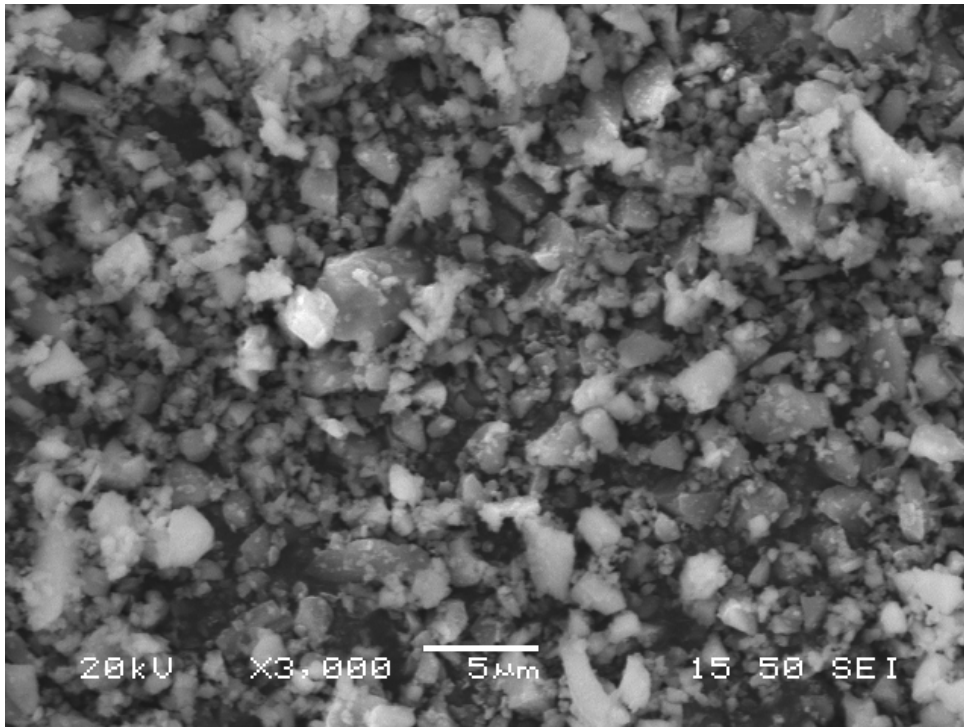
παρατηρήθηκε στις εικόνες 4.12 (α) και (β) παρατηρούμε ότι γενικά επήλθε μια μικρή ελάτωση μεγέθους των κόκκων. Επίσης η μορφή βελτιώθηκε λίγο προς τη σφαιρική. Ωστόσο παρατηρούμε ακόμα την ύπαρξη συσσωματωμάτων. Τα μεγέθη των κόκκων κυμαίνονται από 5μ έως 1μ.

Συγκρίνοντας τις δυο αλούμινες παρατηρούμε ότι η (1200) βελτιώθηκε σημαντικά ως προς τη μορφολογία και την ομοιογένεια στη κοκκομετρία, σε σχέση με την (1500) που βελτιώθηκε λίγο. Η (1200) εξακολουθεί να είναι πιο λεπτόκοκκη.

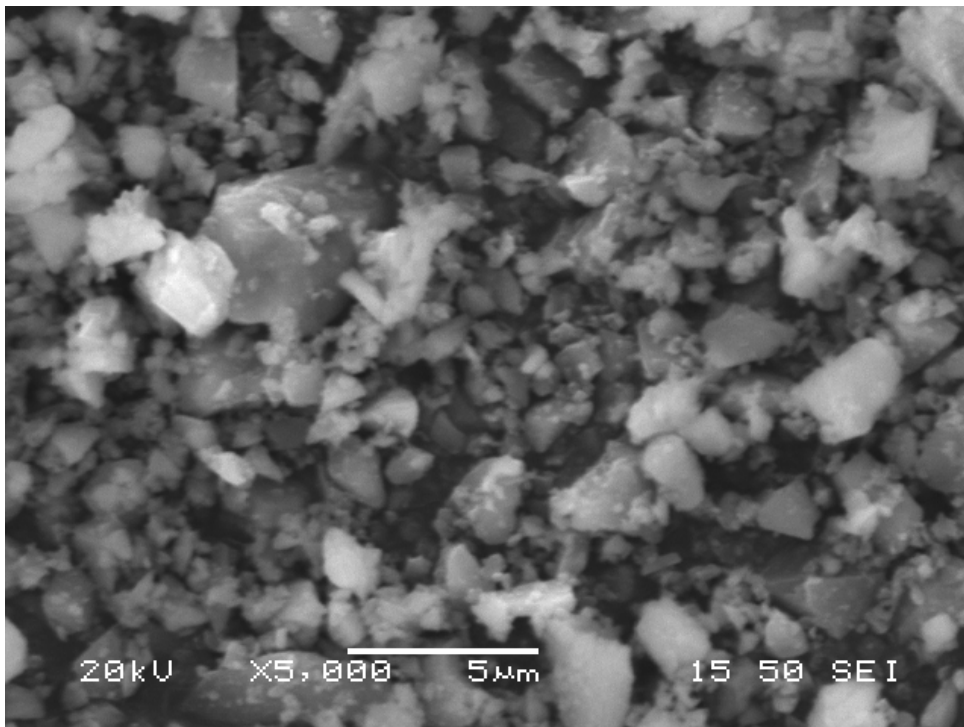


(α)  $\text{Al}_2\text{O}_3(1200)$  x 1000



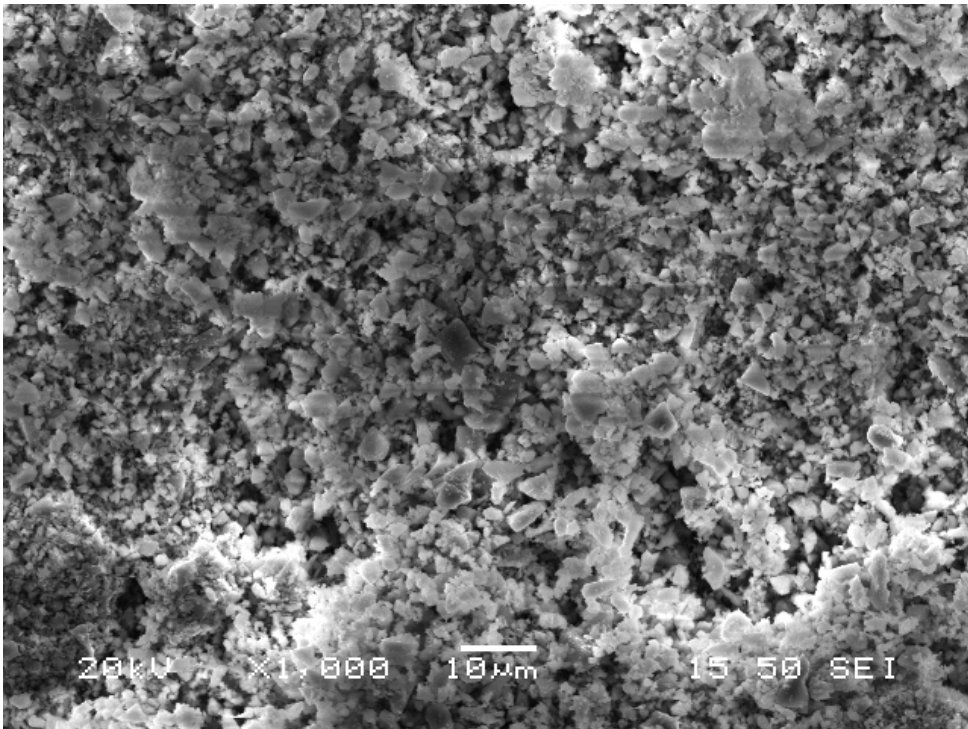


(β) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) x 3000

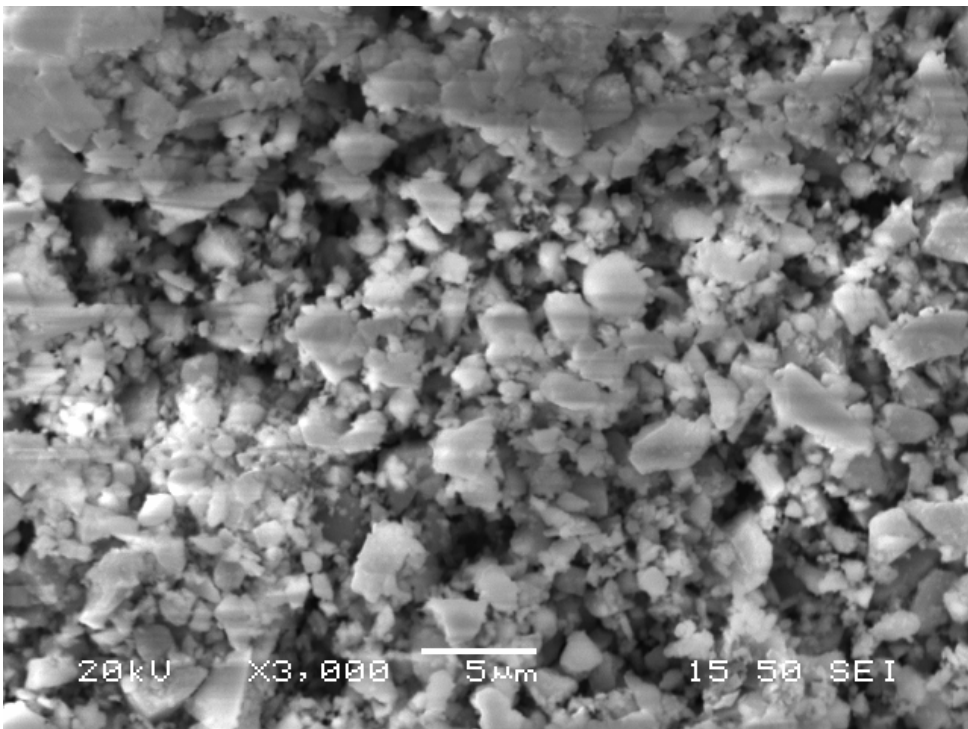


(γ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) x 5000

Εικόνα 4.20: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1200) όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 3min (πείραμα Η) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000, (β) x3000 και (γ) x5000.



(α)  $\text{Al}_2\text{O}_3(1500)$  x 1000



(β)  $\text{Al}_2\text{O}_3(1500)$  x 3000

Εικόνα 4.21: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης  $\text{Al}_2\text{O}_3(1500)$  όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 3min (πείραμα Θ) σε δυο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x1000 και (β) x3000.

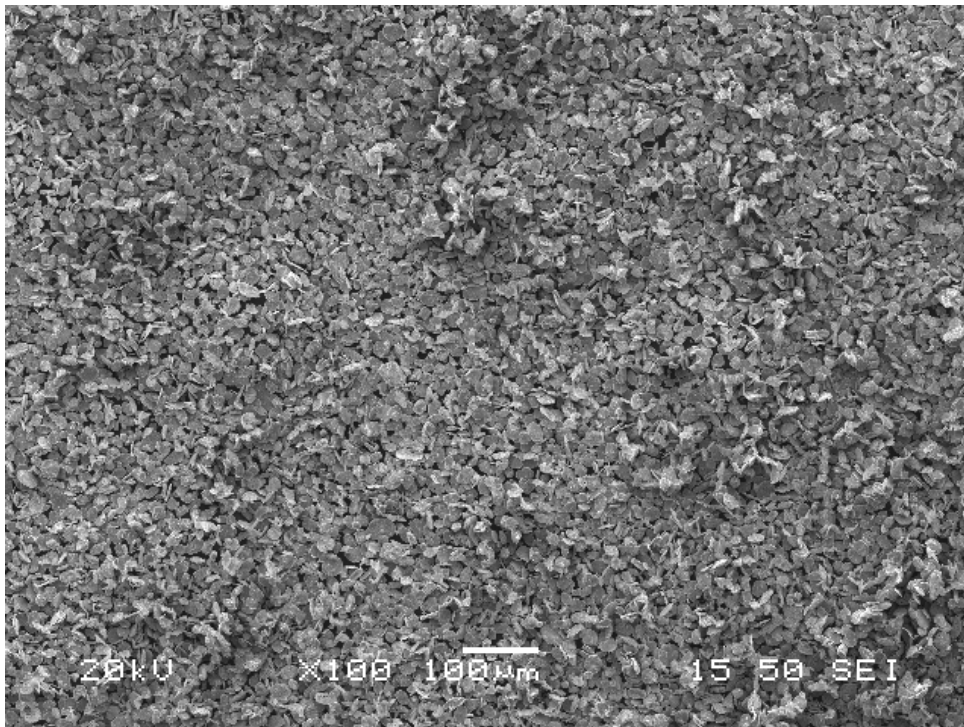


Στη συνέχεια αναλύονται τα πειράματα παρασκευής Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του πίνακα 3.4 με βάση τις καινούριες τριμμένες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίσης γίνεται ανάλυση του μεγέθους του υλικού μας (Σχήμα 4.7) με τον αναλυτή μεγέθους Mastersizer.

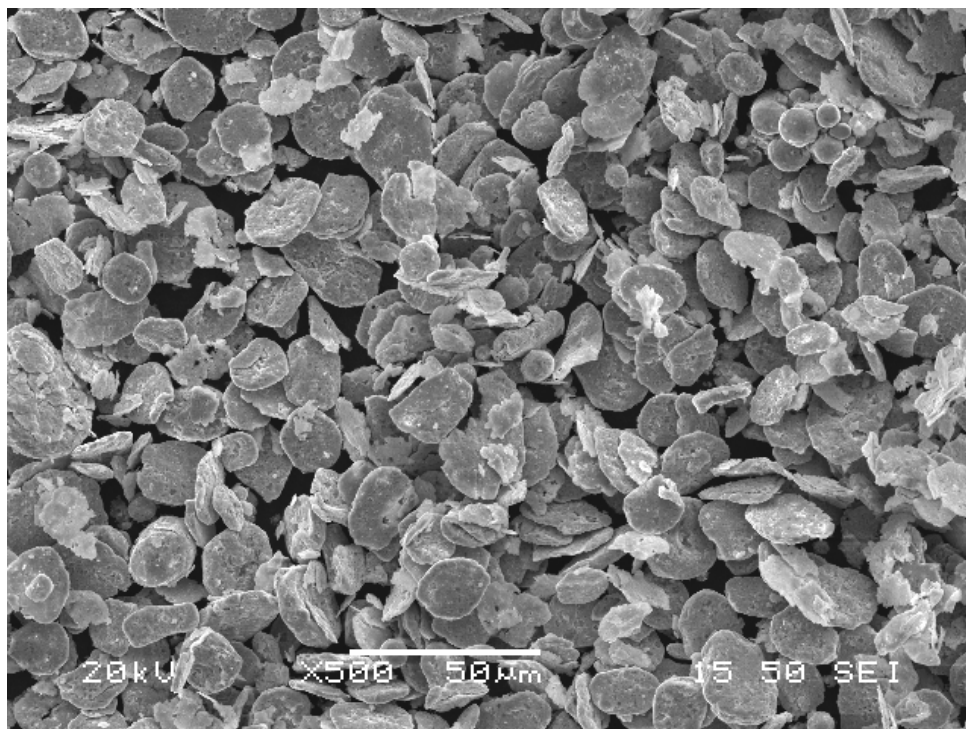
Στις εικόνες 4.21 (α) έως (η) για το πείραμα (I), παρατηρούμε την πολύ καλή ομογένεια στη κοκκομετρία. Τα μεγέθη κυμαίνονται κυρίως από 10μ έως 20μ. Η πλειοψηφία του υλικού έχει δισκοειδή μορφή, ενώ υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό φυλλοειδούς μορφής. Στις εικόνες (δ) και (ζ) και σχήματα 4.3 και 4.4 που λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter παρατηρούμε την πολύ καλή διασπορά της αλούμινας, η οποία εμφανίζεται με σκούρες κουκίδες μέσα στη μάζα του χαλκού. Όλοι οι κόκκοι περιέχουν αλούμινα.

Στις εικόνες 4.22 (α) έως (η) για το πείραμα (K), παρατηρούμε και εδώ μια σχετική ομοιογένεια στη κοκκομετρία. Τα μεγέθη κυμαίνονται από 20μ έως 10μ. Οι κόκκοι έχουν δισκοειδή μορφή, ενώ παρουσιάζονται και κόκκοι φυλλοειδούς μορφής. Η διασπορά της αλούμινας είναι πολύ καλή επίσης, όπως φαίνεται από τις εικόνες (δ) και (ζ) και σχήματα 4.5 και 4.6 που λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter.

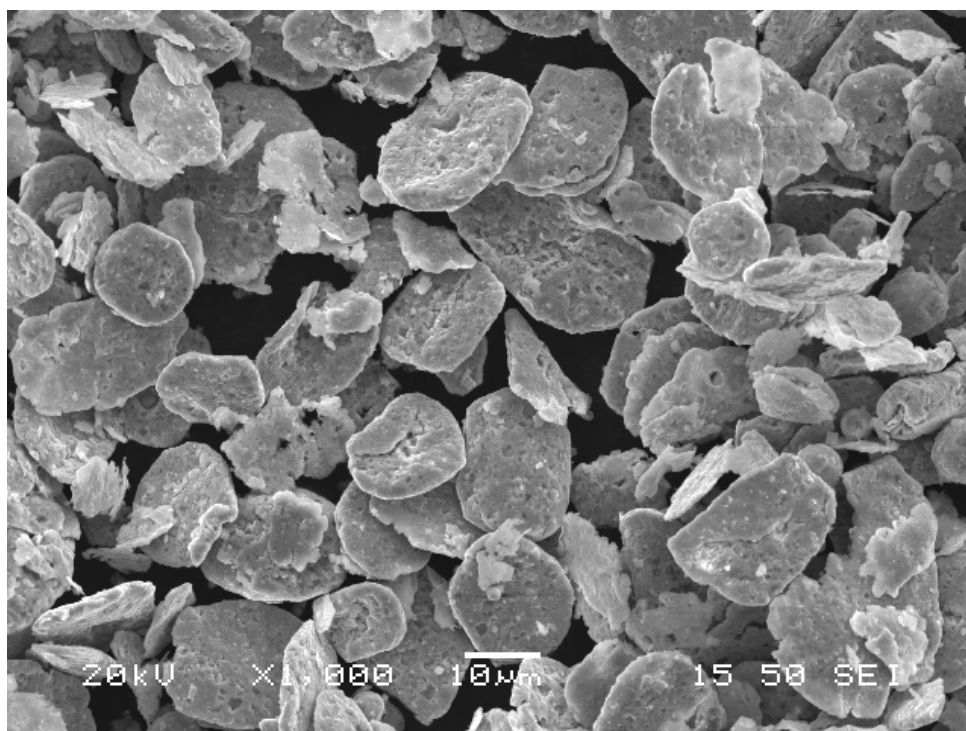
Συγκριτικά, η διασπορά στο πείραμα (I) είναι λίγο καλύτερη λόγω του ότι η (1200) είναι πιά λεπτόκοκκη από την (1500). Επίσης στο πείραμα (K) όπου χρησιμοποιήθηκε η (1500) παρατηρούμε σχετικά περισσότερο υλικό φυλλοειδούς μορφής από αυτό του πειράματος (I).



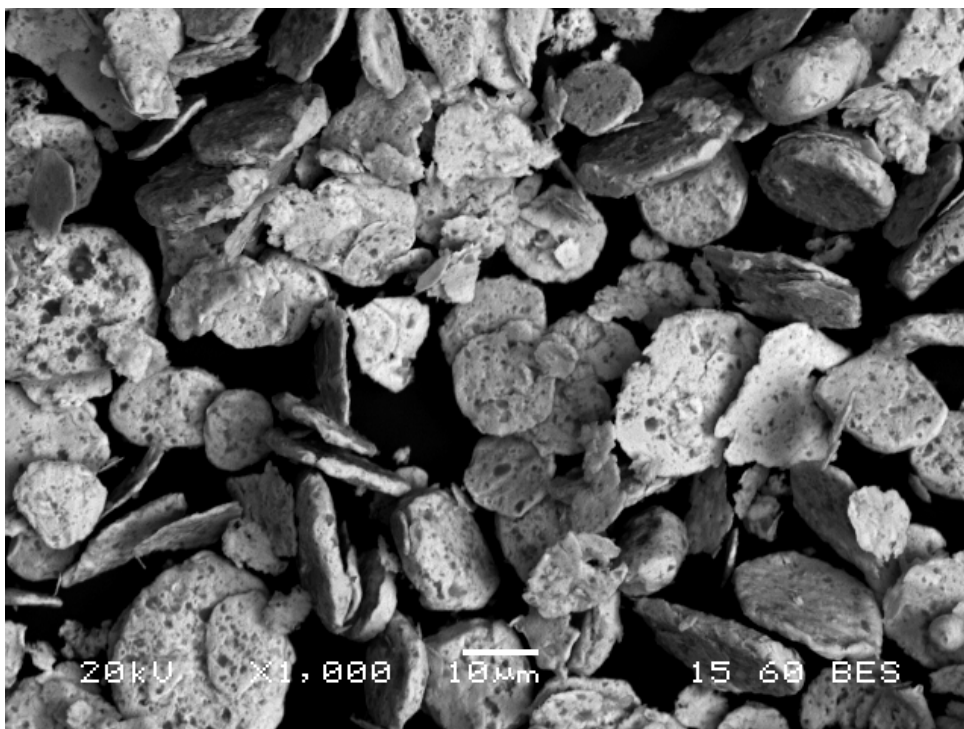
(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100



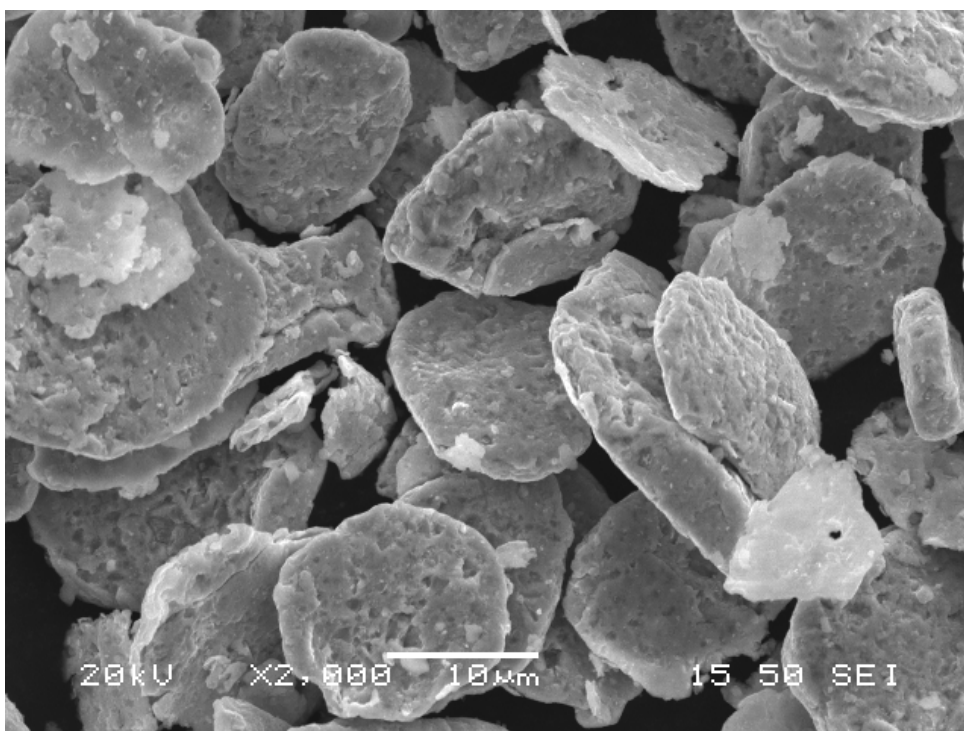
(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500



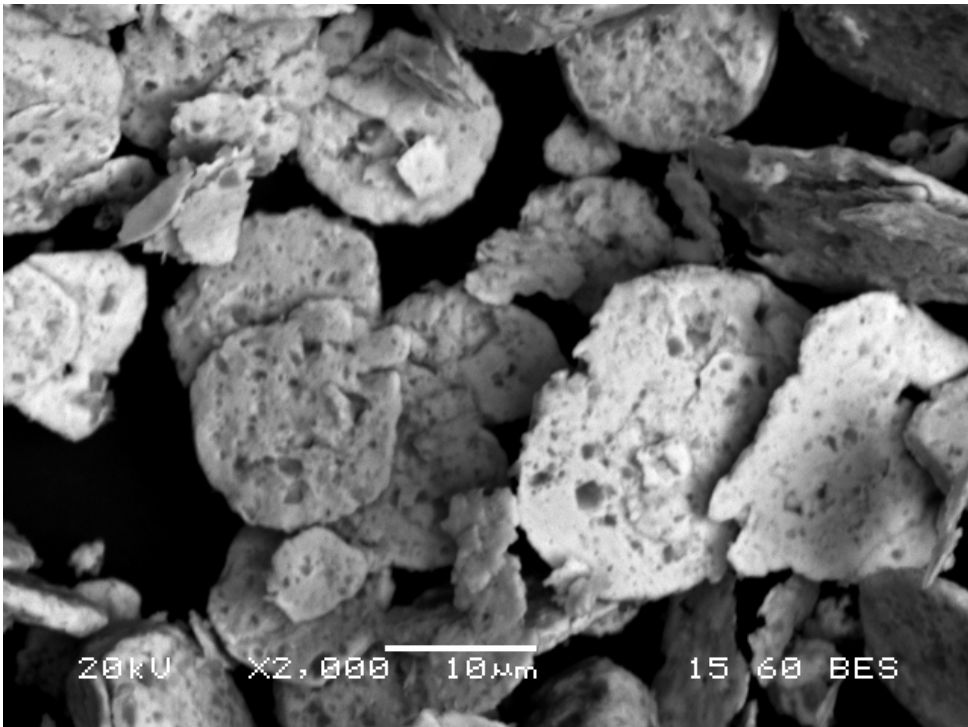
(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000



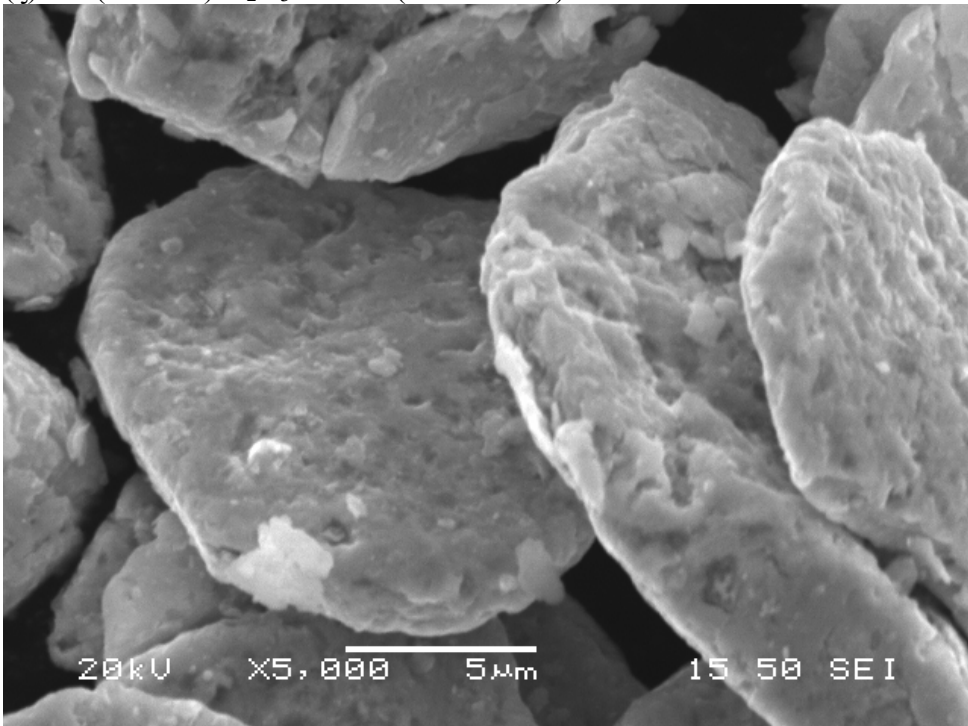
(δ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)



(ε) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 2000



(ζ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 2000 (Backscatter)



(η) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5000

Εικόνα 4.22: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα I) σε επτά διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x1000, (δ) x1000(Backscatter), (ε) x2000, (ζ) x2000(Backscatter) και (η) x5000.

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.253 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

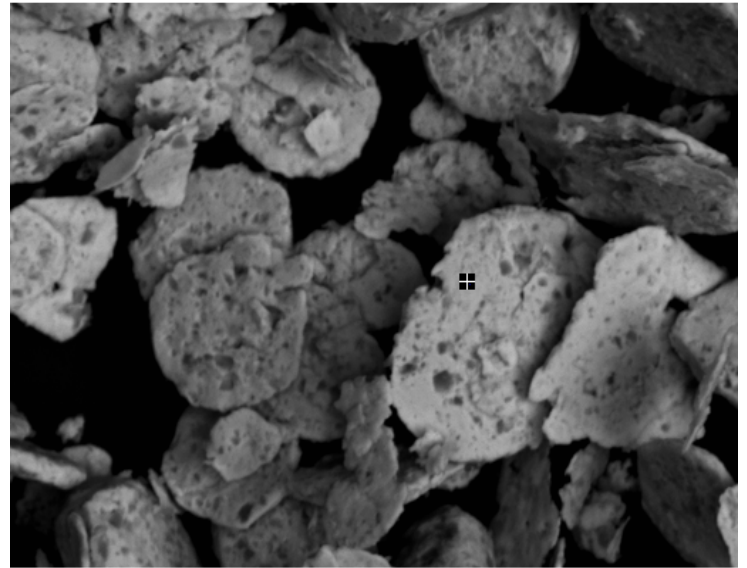
Number of iterations = 2

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	4.67	15.85
Al K	2.36	4.75
Cu K	92.96	79.40
Totals	100.00	



Comment: Cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200) x2000

Σχήμα 4.3 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του πειράματος (I)

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

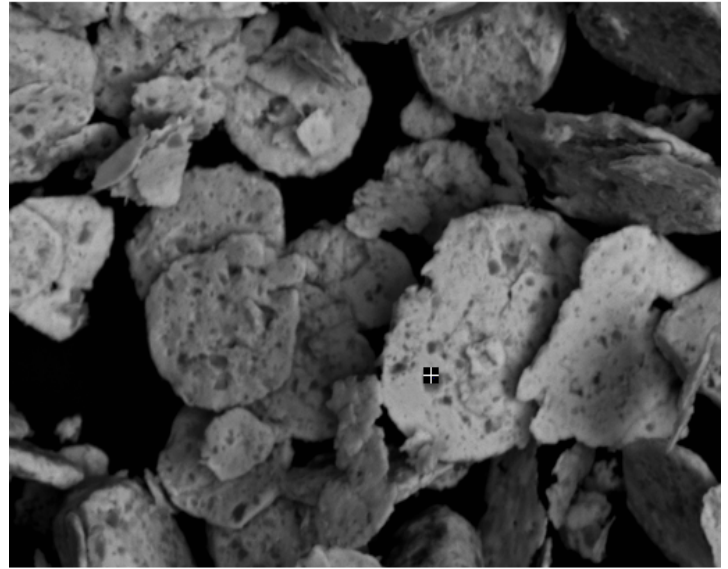
Number of iterations = 4

Standard :

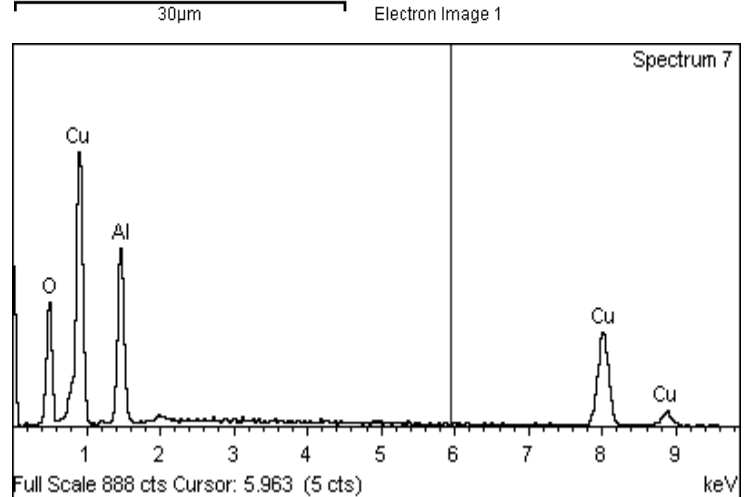
O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



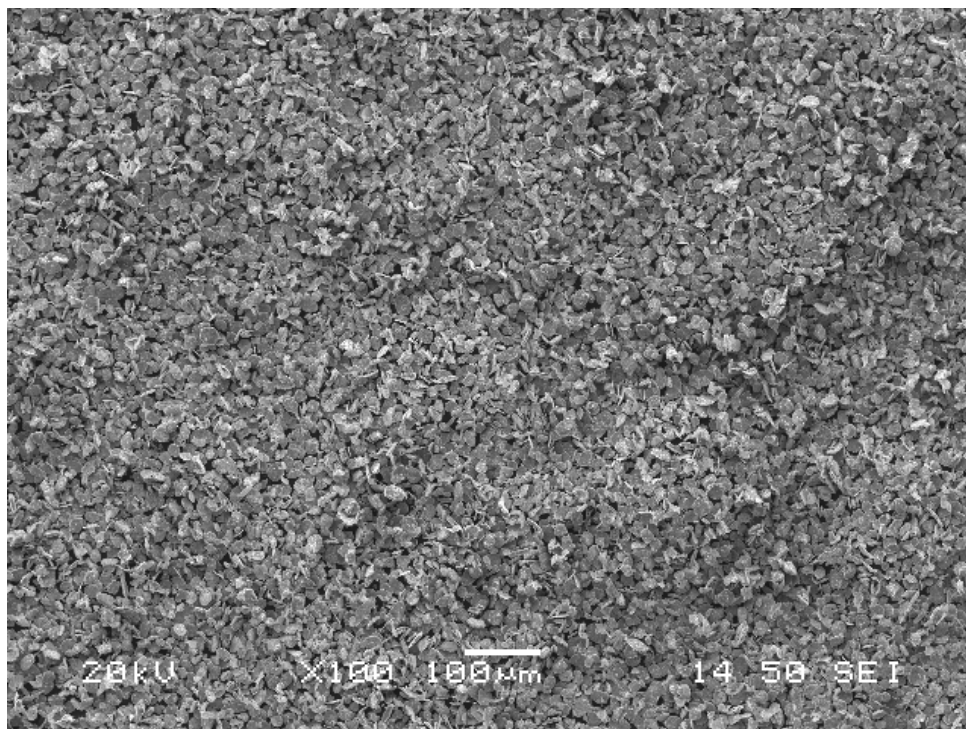
Element	Weight%	Atomic%
O K	26.62	50.92
Al K	21.06	23.89
Cu K	52.32	25.20
Totals	100.00	



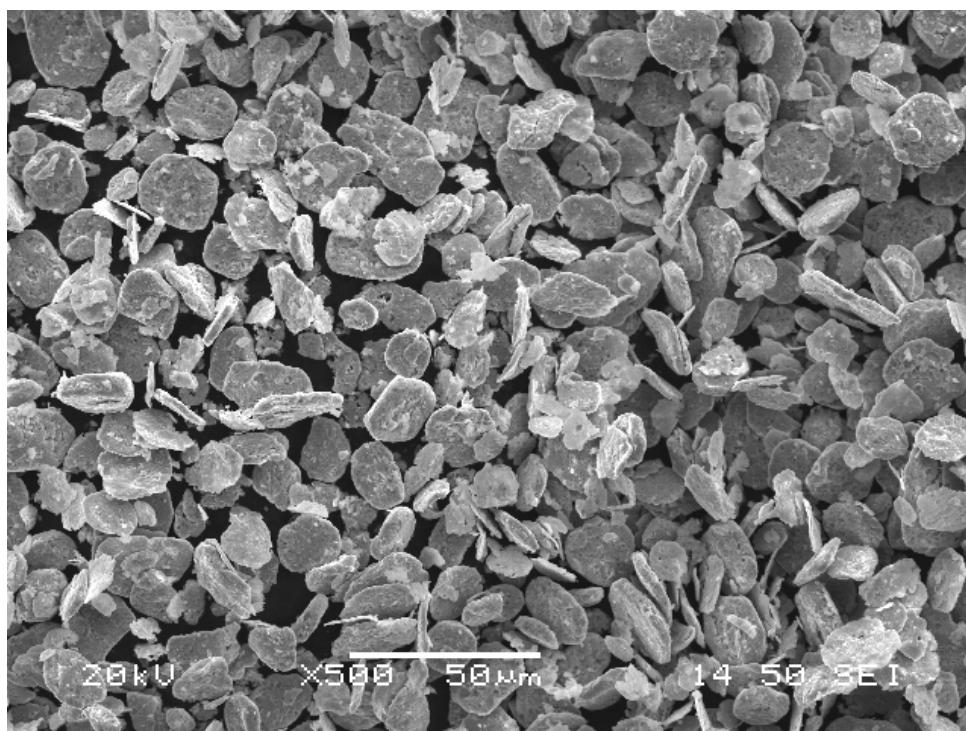
Comment: Cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200) x2000

Σχήμα 4.4 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του πειράματος (I)

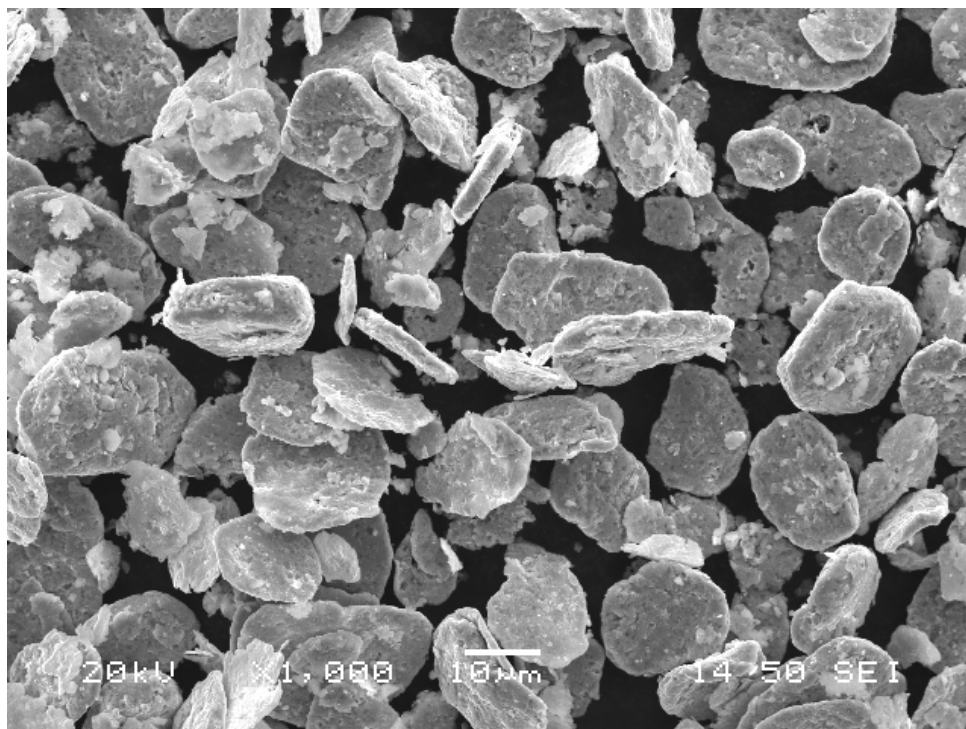




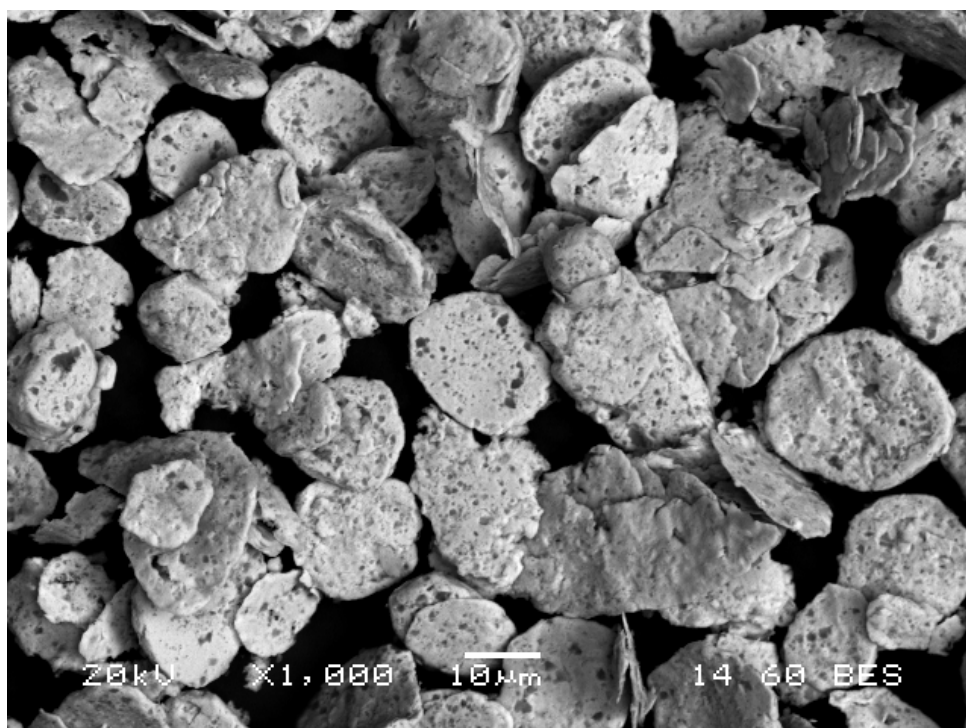
(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 100



(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500

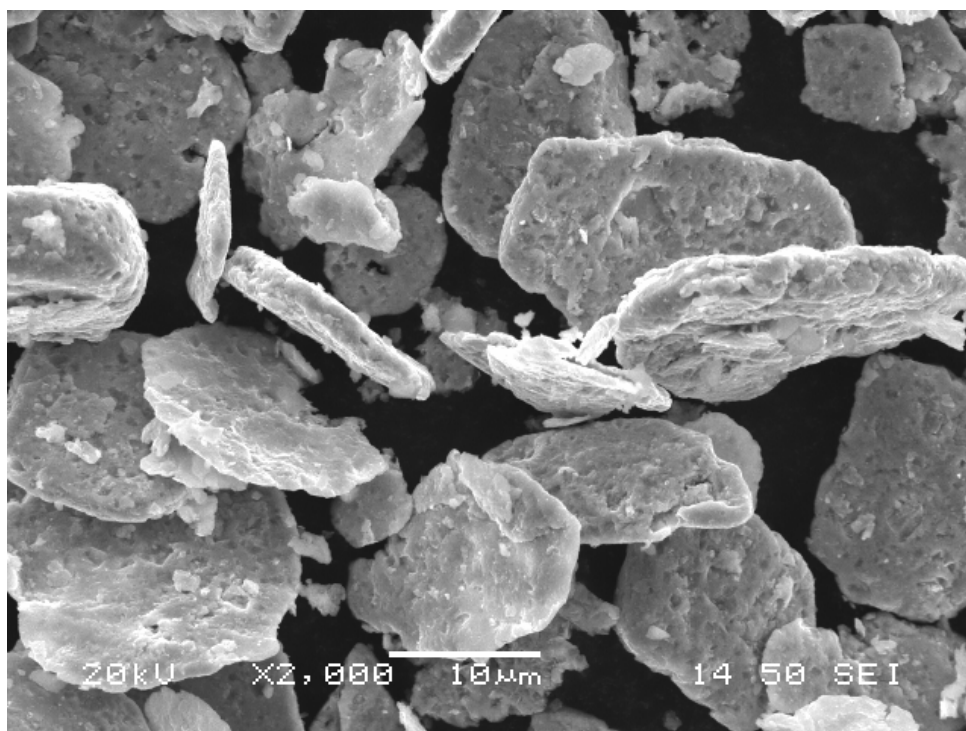


(γ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000

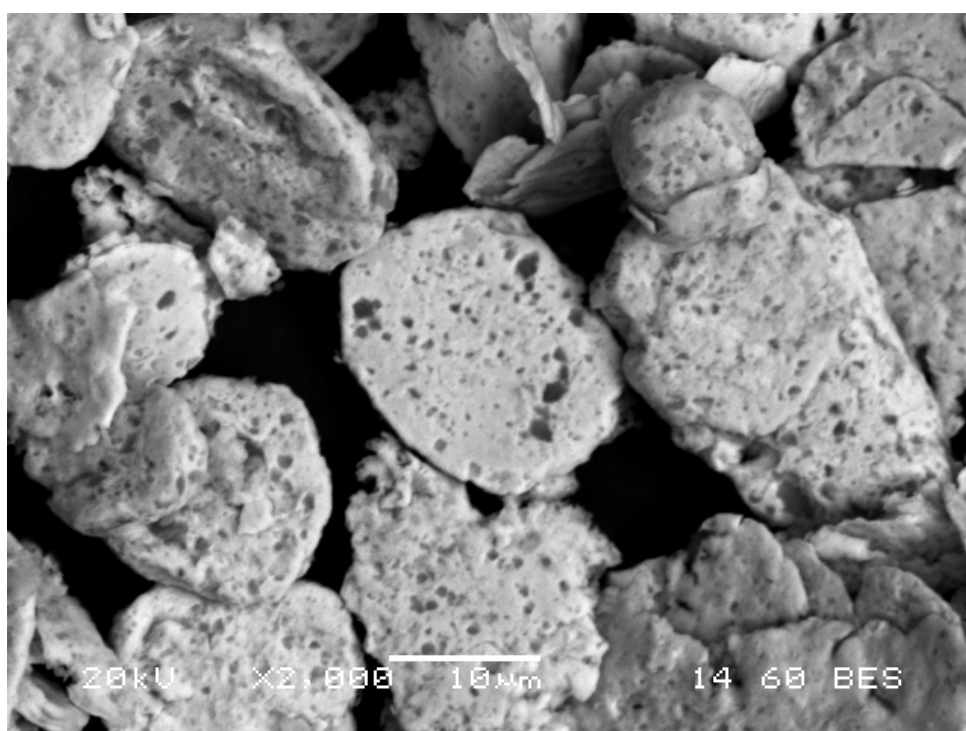


(δ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

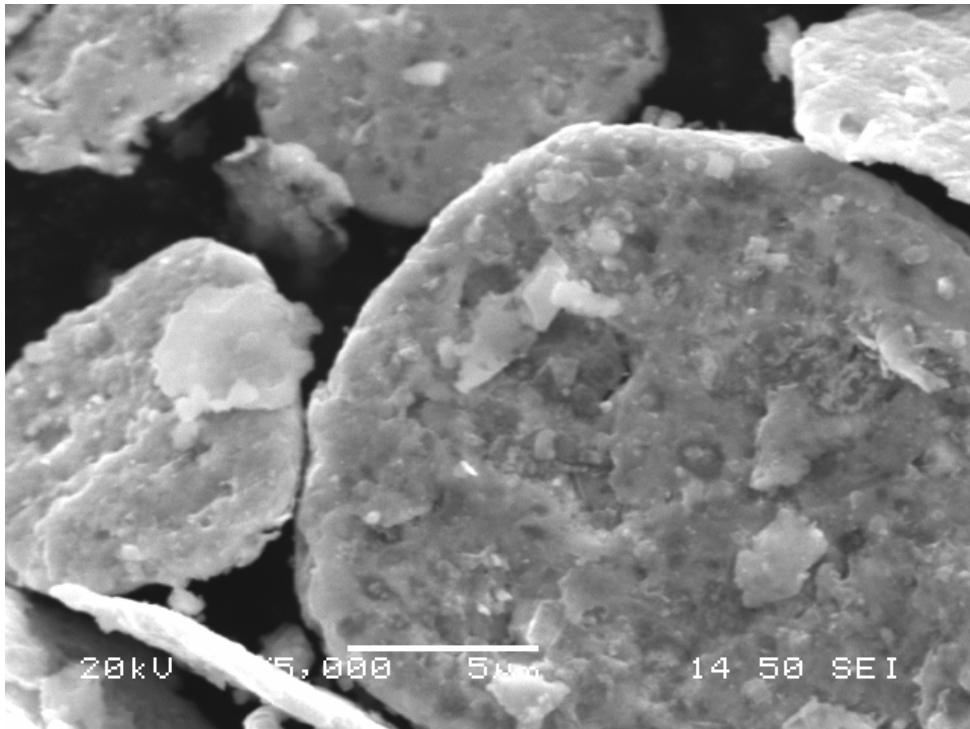




(ε) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 2000



(ζ) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 2000 (Backscatter)



(η) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5000

Εικόνα 4.23: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1500) (πείραμα Κ) σε επτά διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x100, (β) x500, (γ) x1000, (δ) x1000(Backscatter), (ε) x2000, (ζ) x2000(Backscatter) και (η) x5000.

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

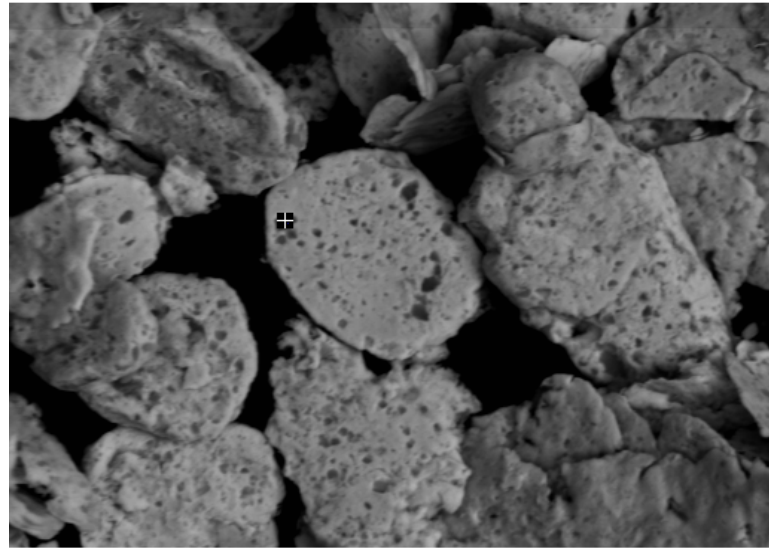
Number of iterations = 4

Standard :

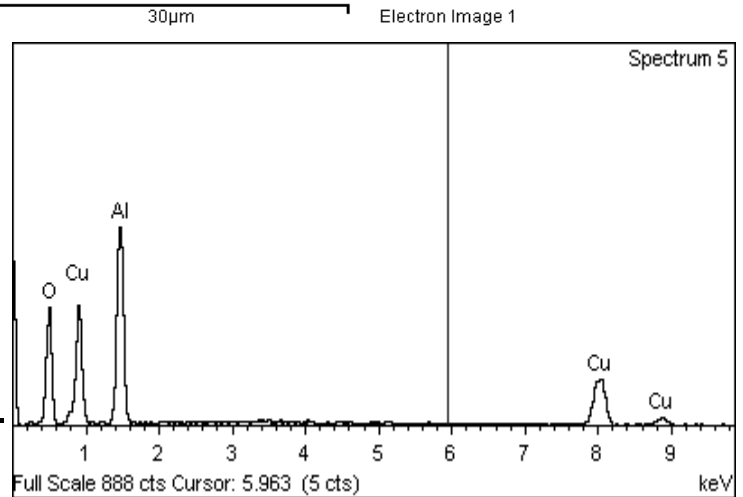
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	32.80	55.23
Al K	28.33	28.29
Cu K	38.87	16.48
Totals	100.00	



Comment: Cu Al2O3 (1500) x2000

Σχήμα 4.5 Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του πειράματος (Κ)

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 1.486 keV

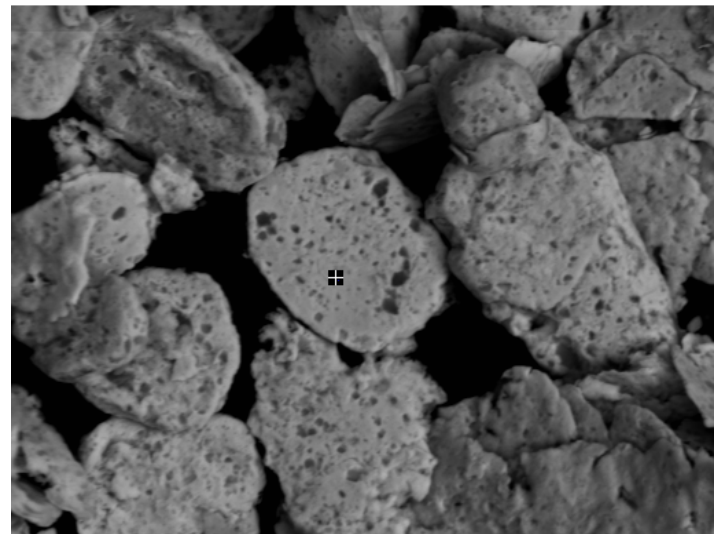
Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

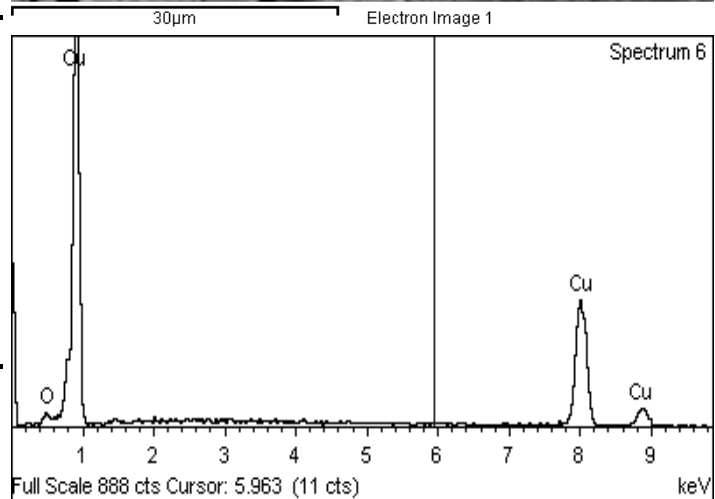
Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



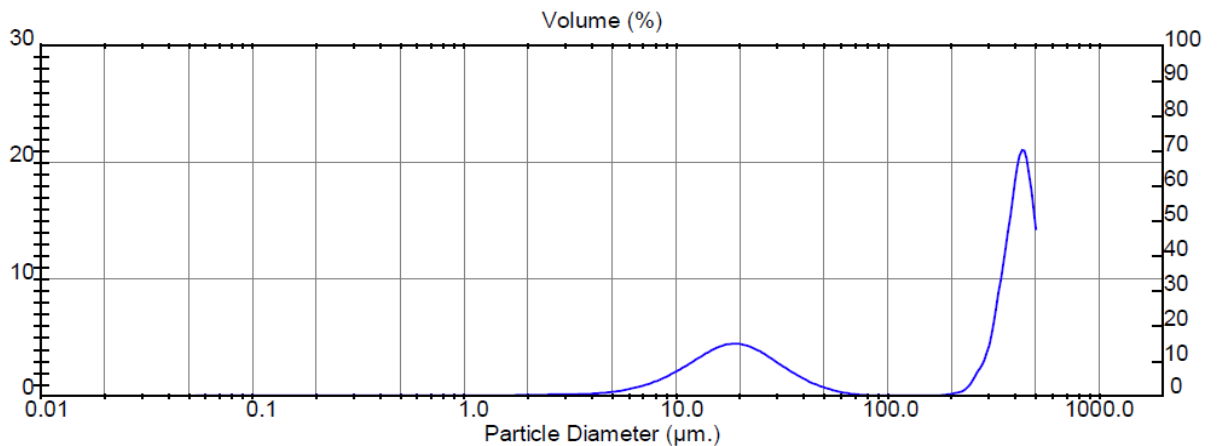
Element	Weight%	Atomic%
O K	2.27	8.46
Cu K	97.73	91.54
Totals	100.00	



Comment:Cu Al2O3 (1500) x2000

Σχήμα 4.6: Ανάλυση EDS στα δείγματα Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του πειράματος (K)

Η ανάλυση μεγέθους που πραγματοποιήθηκε με τον αναλυτή Mastersizer, έδωσε το αποτέλεσμα που εμφανίζεται στο Σχήμα 4.7. Παρατηρούμε την εμφάνιση μιας δίκροφης κατανομής μεγέθους σωματιδίων αφού έχουμε μία κορυφή γύρω στα 25 μm που είναι και η επιθυμητή κοκκομετρική κατανομή σύμφωνα με τις προδιαγραφές που μας είχαν δοθεί για να είναι δυνατός ο θερμοψεκασμός της σκόνης και μία δεύτερη γύρω στα 400 μm η οποία οφείλεται σε συσσωμάτωση του υλικού κατά τη μέτρηση.



Σχήμα 4.7 Ανάλυση μεγέθους κόνους Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

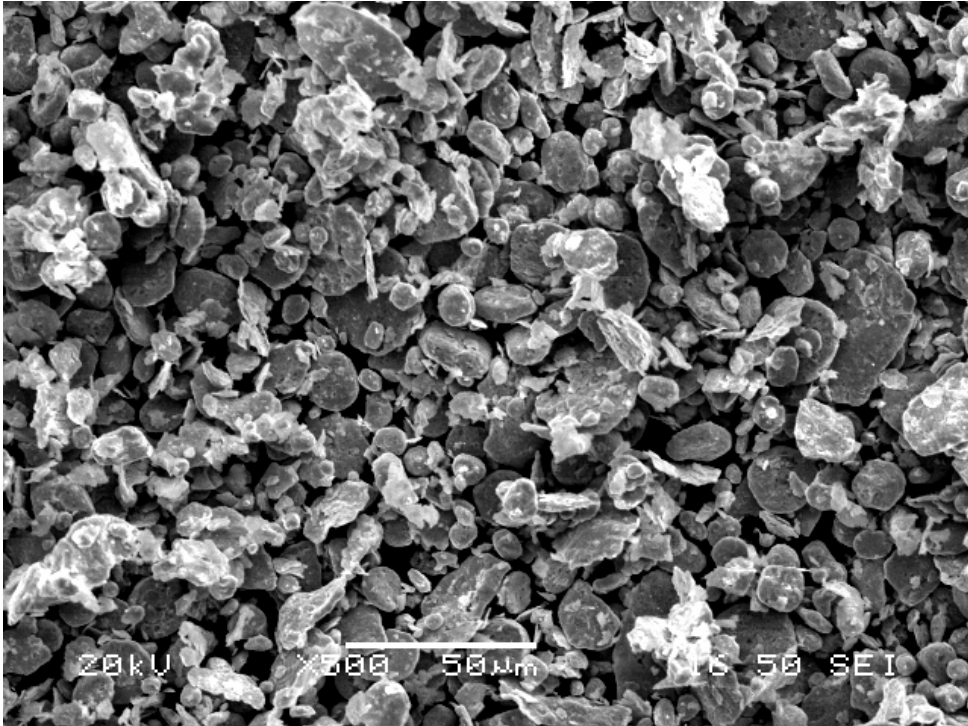
Στη συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων του πίνακα 3.5. Έως εδώ η καλύτερη μορφολογία που επιτεύχθηκε είναι αυτή των πειραμάτων (I) και (K). Έτσι έγιναν τα παρακάτω συμπληρωματικά πειράματα με συνθήκες παρόμοιες με αυτών των (I) και (K). Στα πειράματα αυτά η αλούμινα που χρησιμοποιήθηκε είναι η (1200) διότι κρίθηκε καλύτερη από τη (1500).

Στις εικόνες 4.23 (α) και (β) παρατηρούμε για το πείραμα (Λ), μεγάλη ανομοιογένεια στη κοκκομετρία καθώς και την ύπαρξη συσσωματωμάτων.

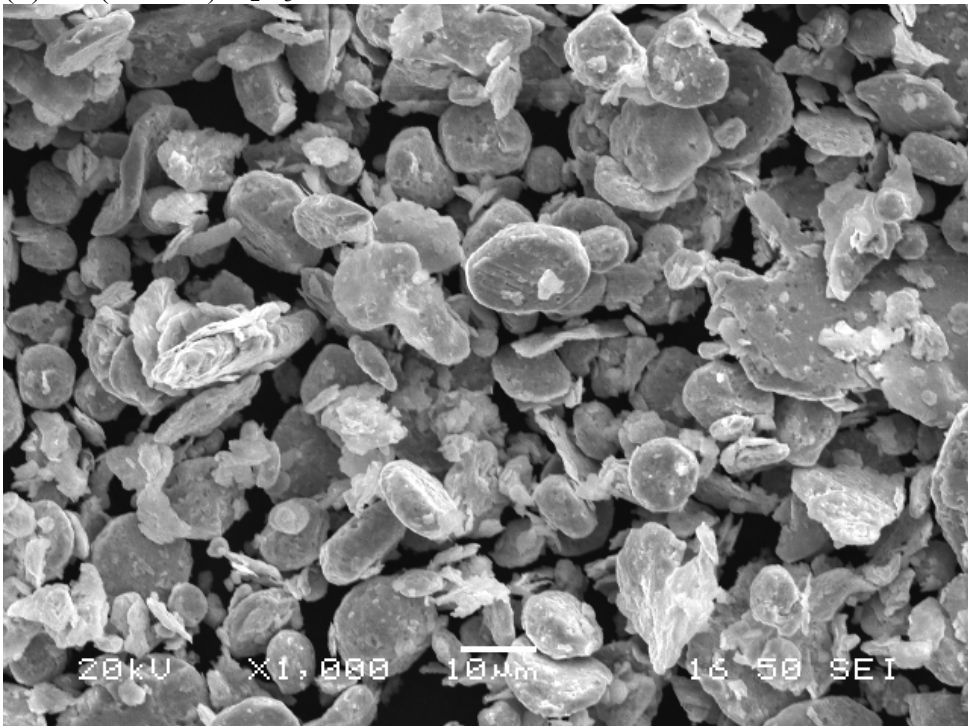
Στις εικόνες 4.24 (α) και (β) παρατηρούμε για το πείραμα (Μ), ότι υπάρχει μεγάλη ανομοιογένεια στο υλικό και την ύπαρξη πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων.

Στις εικόνες 4.25 (α) και (β) παρατηρούμε τα αποτελέσματα του πειράματος (Ν) που έγινε στις συνθήκες 300grm για 30min, 900grm για 1min και 300grm για 30min. Υπάρχει ανομοιογένεια στη κοκκομετρία και τη μορφολογία, καθώς επίσης διακρίνονται μεγάλοι φυλλοειδείς κόκκοι.

Γενικά κανένα από τα παραπάνω πειράματα δεν βελτίωσε τις συνθήκες των πειραμάτων (I) ή (K).



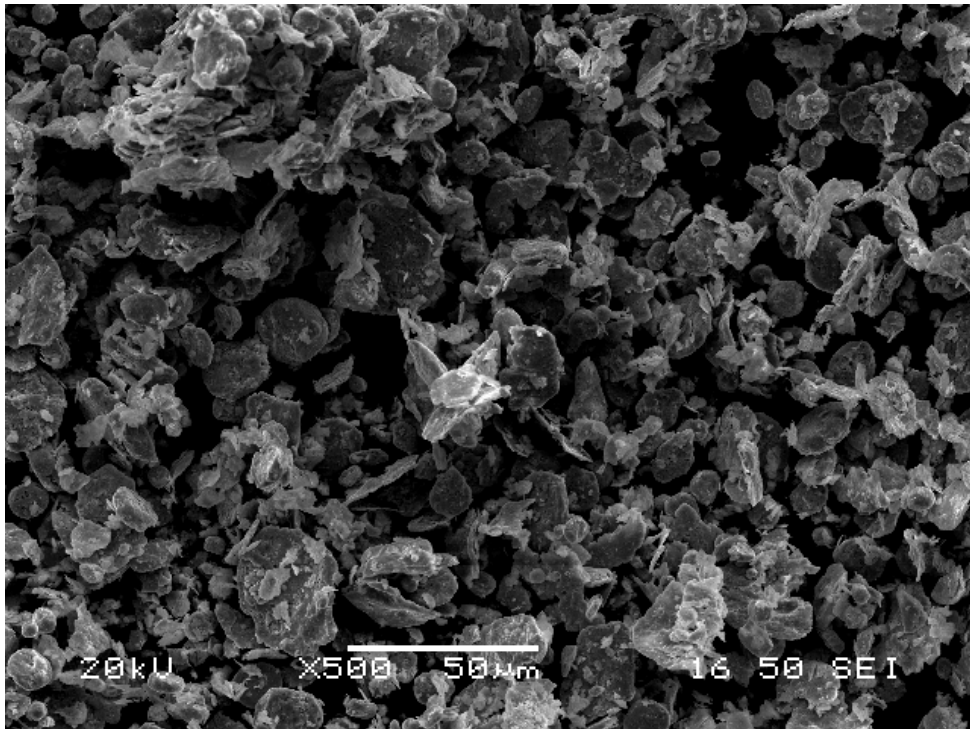
(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500



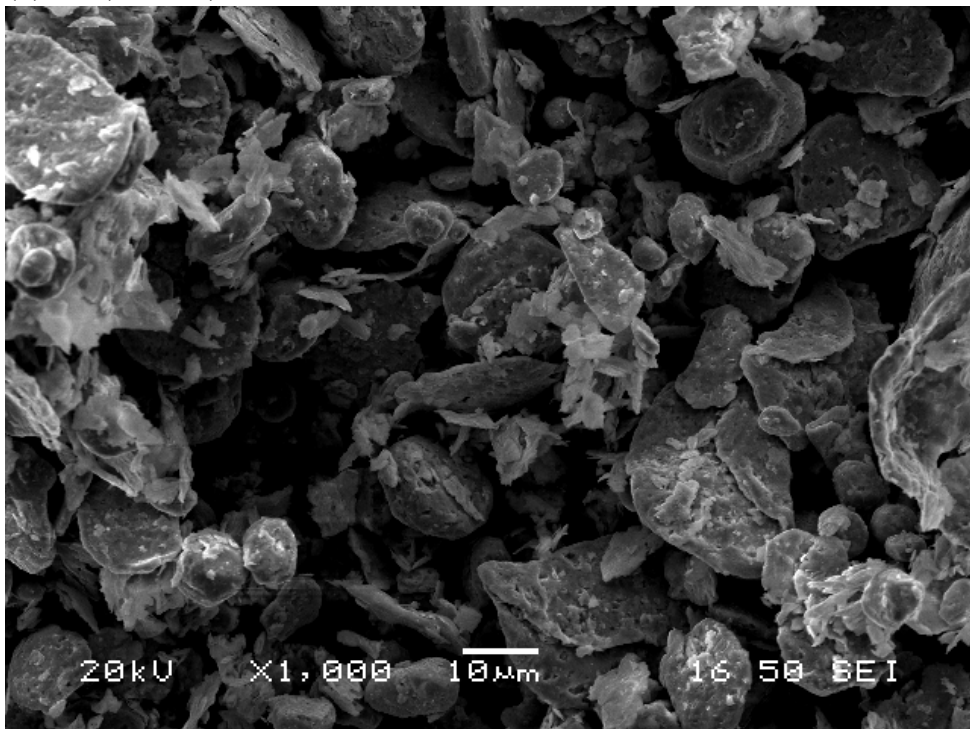
(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000

Εικόνα 4.24: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min και υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Λ) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.





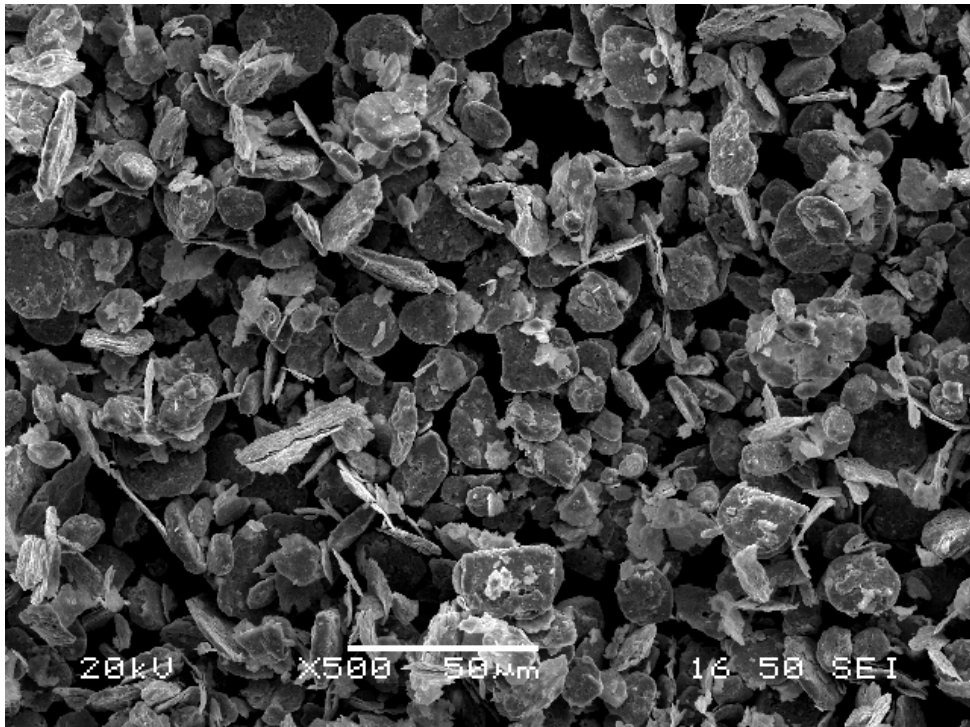
(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500



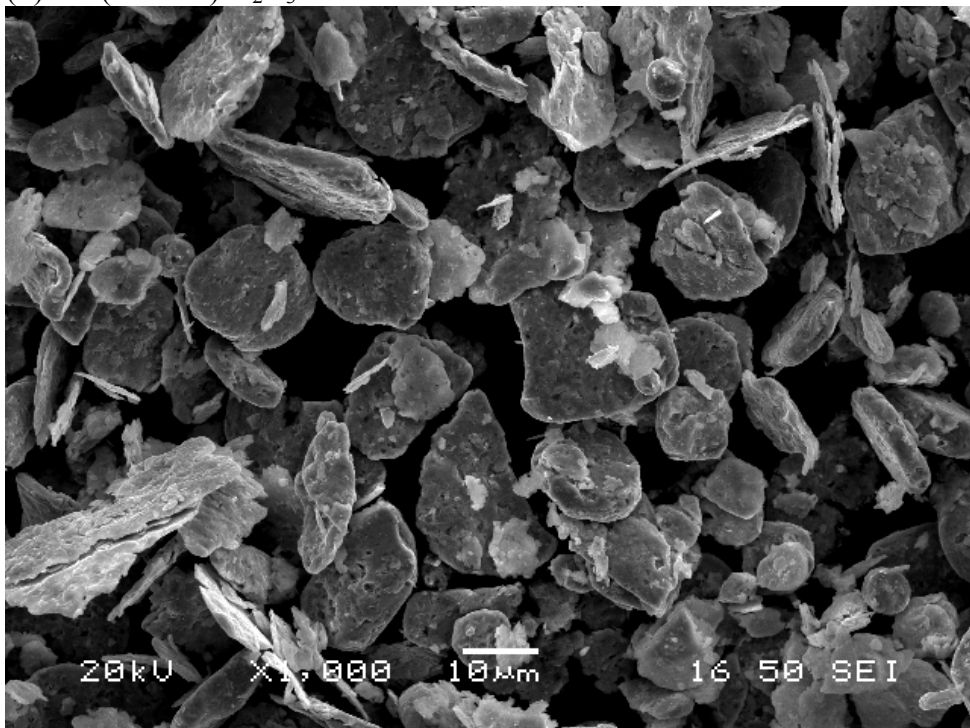
(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x1000

Εικόνα 4.25: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min και υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα Μ) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.





(α) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500



(β) Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000

Εικόνα 4.26: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 30min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) (πείραμα N) σε δύο διαφορετικές μεγενθύνσεις (α) x500 και (β) x1000.

### 4.3 Σύνθεση κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.3.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο Cu και η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και είναι οι ίδιες με αυτές του κεφαλαίου 4.2.1

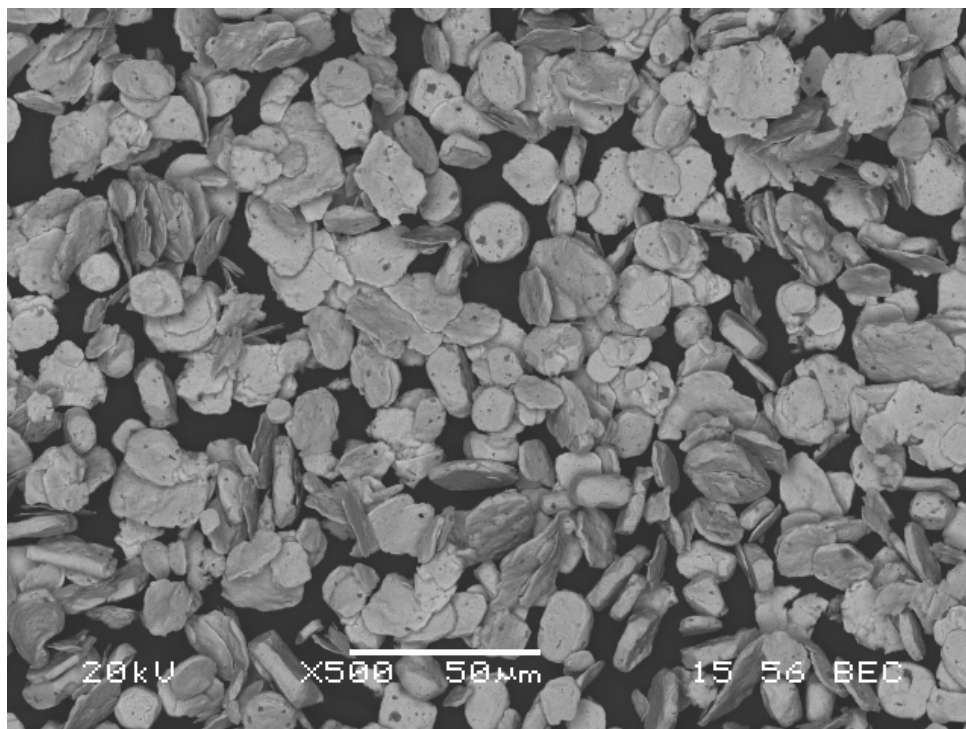
#### 4.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των πειραμάτων του πίνακα 3.6.

Η αλούμινα που χρησιμοποιήθηκε και στα δυο πειράματα είναι η (1200)

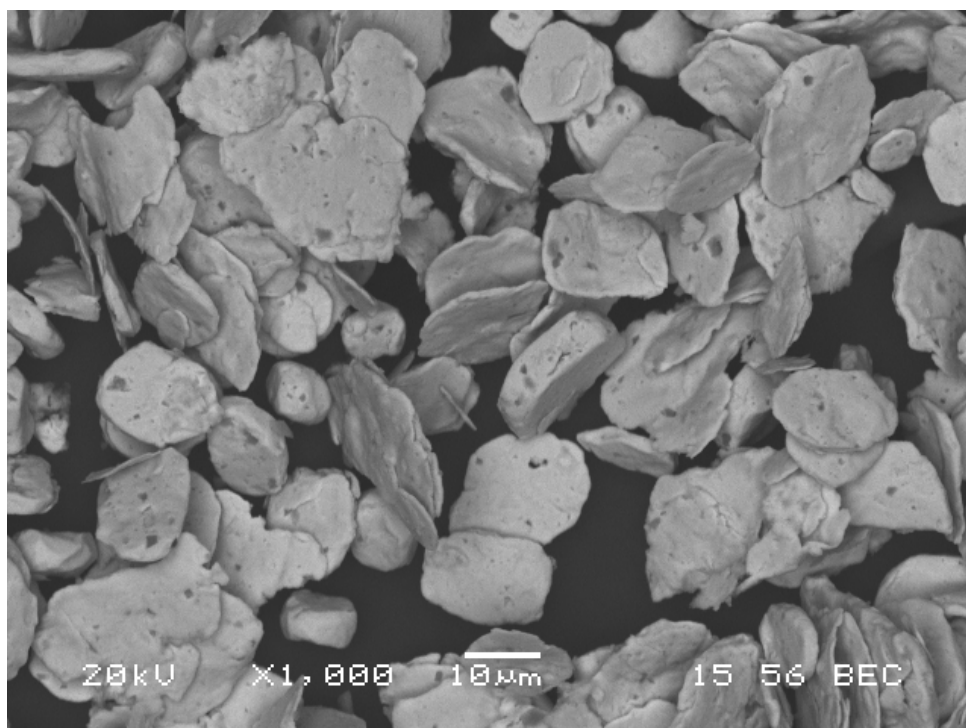
Στις εικόνες 4.26 (α) έως (δ) παρατηρούμε για το πείραμα (A), ότι η μορφή του υλικού είναι κυρίως δισκοειδής, με την ύπαρξη μερικών κόκκων φυλλοειδούς μορφής. Σε μεγαλύτερες μεγενθύνσεις παρατηρούμε ότι οι μικρότεροι κόκκοι τείνουν προς τη σφαιρική. Η κοκκομετρία παρουσιάζει ομοιογένεια, με μεγέθη κόκκων από 20μ έως 10μ. Όλες οι εικόνες λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, οπότε παρατηρούμε και τη διασπορά της αλούμινας η οποία είναι πολύ καλή.

Στις εικόνες 4.27 (α) έως (γ) παρατηρούμε για το πείραμα (B), την ύπαρξη πολλών κόκκων σφαιρικής μορφής και την ύπαρξη λίγων κόκκων δισκοειδούς και φυλλοειδούς μορφής. Η κοκκομετρία είναι σχετικά ομογενής και κυμαίνεται από 30μ έως 10μ. Οι εικόνες λήφθηκαν με τη λειτουργία Backscatter και μπορούμε να συμπεράνουμε τη διασπορά της αλούμινας η οποία είναι πολύ καλή.

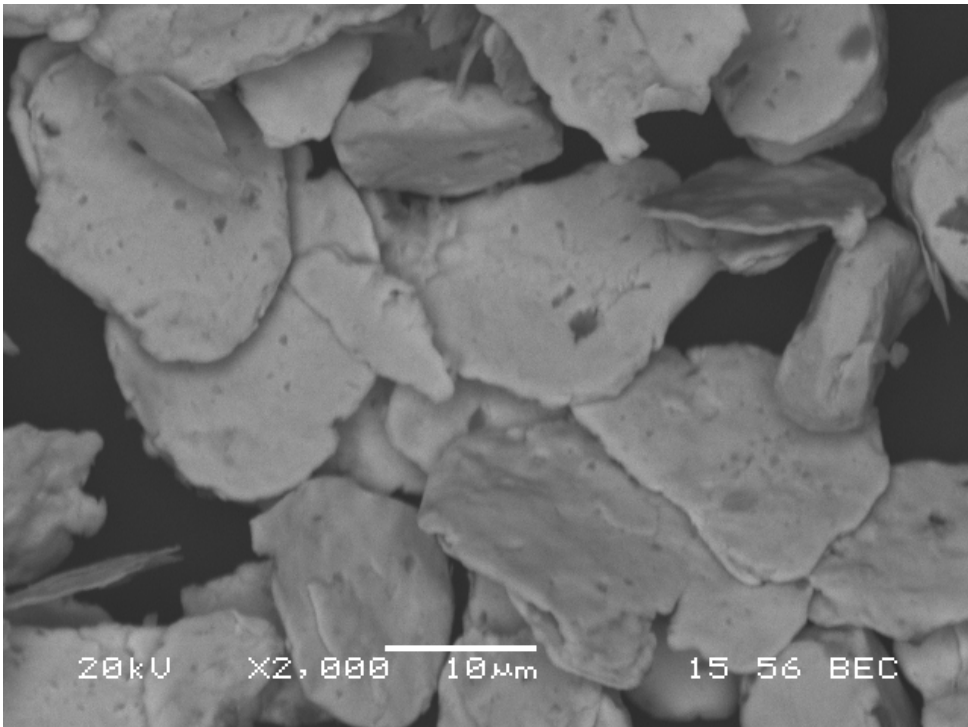
Συγκριτικά παρατηρούμε ότι με την έλλειψη διασπορέα Darvan C, η μορφή βελτιώθηκε προς τη σφαιρική. Επίσης σε μεγαλύτερες μεγενθύνσεις των εικόνων 3.102 και 3.106 παρατηρούμε ότι στο πείραμα χωρίς Darvan C, η αλούμινα παρουσιάζει καλύτερη διασπορά καθώς δεν παρατηρούνται πολύ μεγάλες σκουρόχρωμες περιοχές, που την αντιπροσωπεύουν.



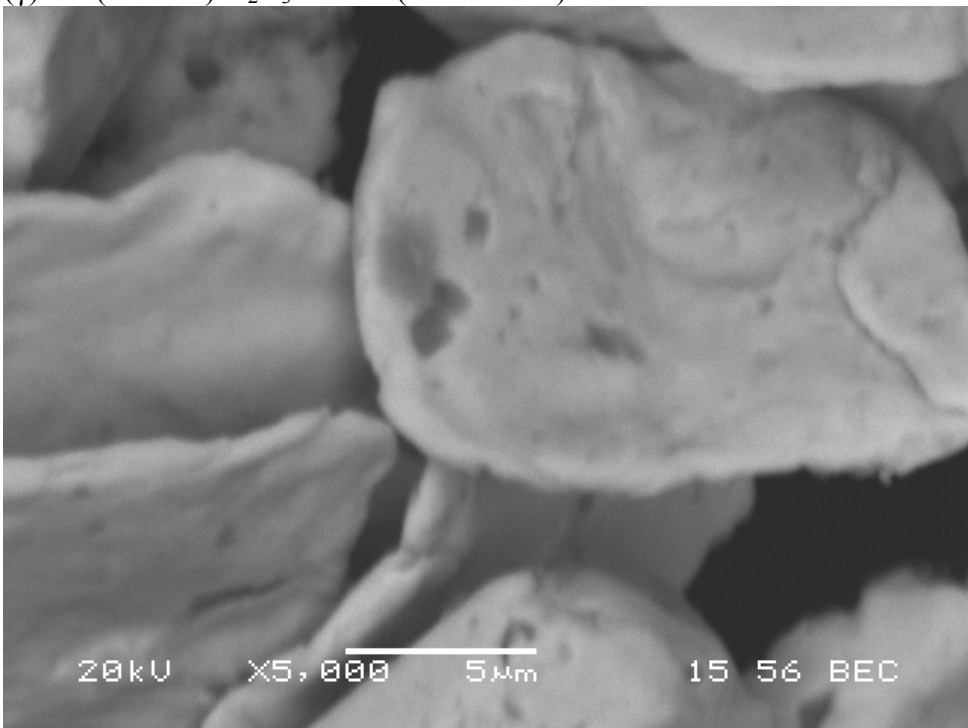
(α) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)



(β) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)

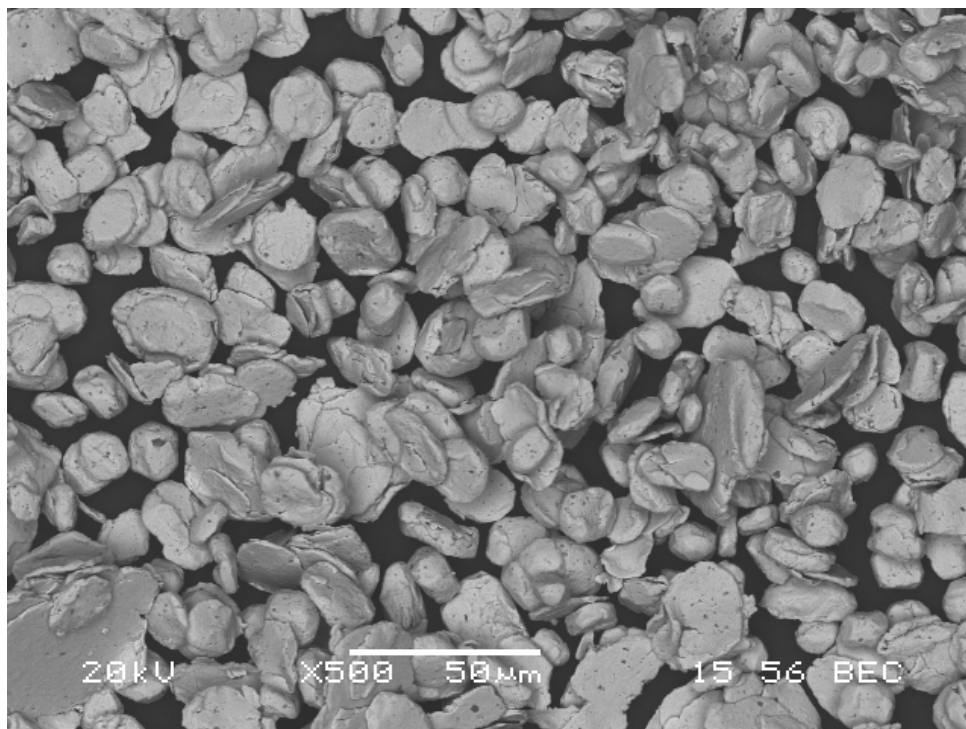


(γ) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 2000 (Backscatter)

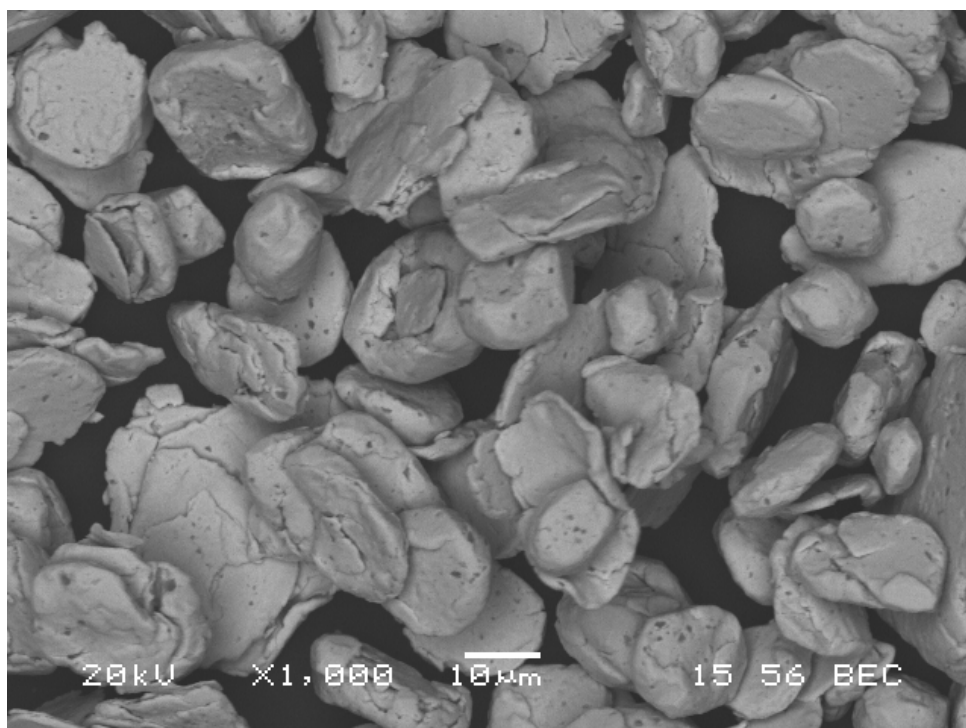


(δ) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5000 (Backscatter)

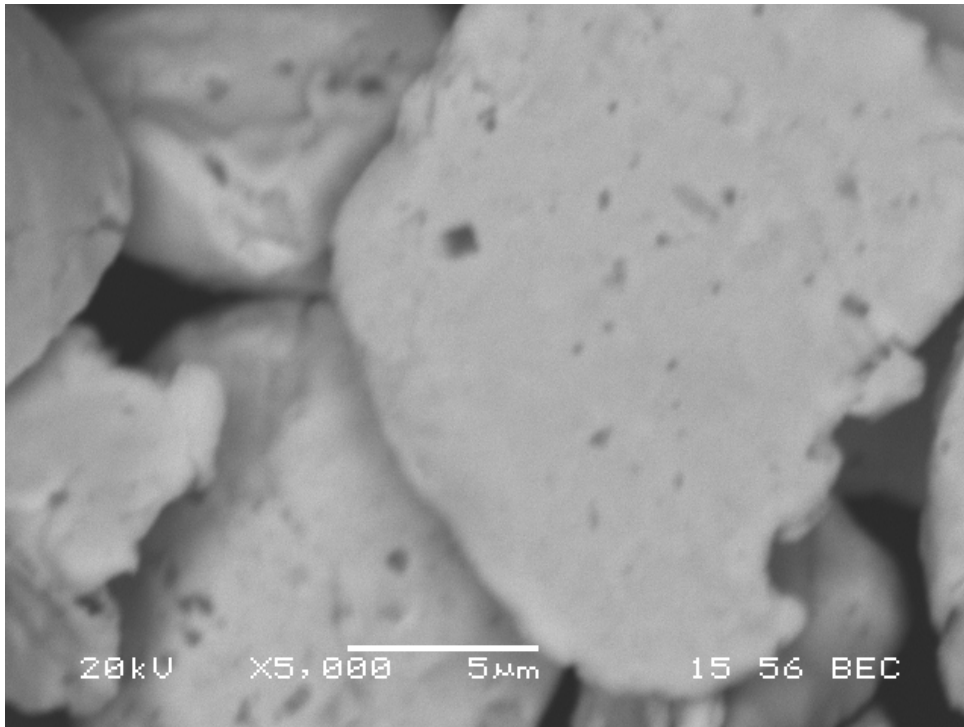
Εικόνα 4.27: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) παρουσία διασπορέα Darvan C, (πείραμα Α) σε τέσσερις διαφορετικές μεγενθύνσεις Backscatter, (α) x500, (β) x1000, (γ) x2000 και (δ) x5000.



(α) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 500 (Backscatter)



(β) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 1000 (Backscatter)



(γ) Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5000 (Backscatter)

Εικόνα 4.28: Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της σκόνης Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως προέκυψε μετά από υψηλής ενέργειας λειοτρίβηση στις 900rpm για 1min και λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300rpm για 60min, όπου χρησιμοποιήθηκε η λειοτριβημένη αλούμινα (1200) απουσία διασπορέα Darvan C, (πείραμα Β) σε τρεις διαφορετικές μεγενθύνσεις Backscatter, (α) x500, (β) x1000 και (γ) x5000.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 5.1 Συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Σκοπός της εργασίας ήταν η ανάπτυξη σύνθετης κόνεως Ni/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με κατάλληλες ιδιότητες ώστε να καταστεί εφικτή η δημιουργία επικαλύψεων υψηλής ποιότητας από αυτήν με τις τεχνικές του θερμικού ψεκασμού. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τη σύνθεση ήταν η λειοτρίβηση υπερυψηλής ενέργειας η οποία πέρα από την πολύ καλή ομογενοποίηση που μπορεί να επιτύχει, ενεργοποιεί επίσης το υλικό. Επιπλέον όμως ζητούμενο στη συγκεκριμένη μεθοδολογία ήταν η παραγωγή κόνεως με πολύ καλά ρεολογικά χαρακτηριστικά, δηλαδή όσο το δυνατόν πιο σφαιρικό σχήμα κόκκων και στενή κοκκομετρική κατανομή με μέση τιμή μεγέθους τα 10-20 μm.

Τα αρχικά πειράματα λειοτρίβησης του υλικού μας στις 900 rpm για 1 min και 5 min έδειξαν ότι καθώς ο χρόνος λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας αυξάνει, η μορφή του υλικού βελτιώνεται τείνοντας προς το σφαιρικό σχήμα κόκκων. Παρόλα αυτά για την πλήρη ομογενοποίηση και την καλύτερη σφαιροποίηση των κόκκων του υλικού μέσω ελεγχόμενης συσσωμάτωσης αποδείχθηκε ότι είναι απαραίτητη η εν συνεχεία συμβατική (χαμηλής ενέργειας) λειοτρίβηση. Πράγματι παρατηρήθηκε ότι για λειοτρίβηση του υλικού στις 300 rpm για 30 min ομογενοποιεί το υλικό και αποδίδει πολύ καλή μορφή στη επιφάνεια των κόκκων. Επομένως απαιτείται για την τελική μορφοποίηση και ομογενοποίηση του υλικού, συνδιασμός λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας και λειοτρίβησης χαμηλής ενέργειας.

Κατά το στάδιο της λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας η θερμοκρασία ανεβαίνει σημαντικά. Η διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα επιτεύχθηκε με τη διάσπαση του πεντάλεπτου χρόνου λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας σε πέντε στάδια λειοτρίβησης του ενός λεπτού το καθένα και ενδιάμεση αναμονή 25 min για απόψυξη του υλικού.

Από τα γραφήματα που προέκυψαν από το XRD παρατηρούμε την ύπαρξη μόνο των κρυσταλλικών φάσεων Ni και Al. Επομένως συμπεραίνουμε ότι κατά τη διάρκεια της μηχανικής λειοτρίβησης δεν δημιουργήθηκε ο ενδομεταλλικός δεσμός NiAl. Ακόμη στο γράφημα δεν παρατηρούμε φάσεις της αλούμινας. Αυτό οφείλεται στο ότι η αλούμινα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη έχει μέγεθος μερικών νανόμετρων και είναι ως επί το πλείστον άμορφη. Επίσης η λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας τείνει να αμορφοποιήσει το



υλικό μας. Έτσι η πιθανή περαιτέρω αμορφοποίηση της αλούμινας έχει ως αποτέλεσμα την μη εμφάνιση κρυσταλλικών φάσεων της στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X.

Η χρήση διασπορέα Darvan C δεν επηρέασε με κάποιο τρόπο την διεξαγωγή του πειράματος και των αποτελεσμάτων, επομένως απορίφθηκε η χρήση του.

Τελικά οι συνθήκες που κρίθηκαν κατάλληλες για τη σύνθεση του υλικού μας είναι λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας στις 900 rpm για 5min ακολουθούμενη από λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300 rpm για 30 min.

## **5.2 Συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Τα αρχικά πειράματα λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας στις 900 rpm για το υλικό μας, έδειξαν ότι παραμονή του υλικού σε αυτές τις συνθήκες για χρονικό διάστημα πάνω από ένα λεπτό διαμορφώνουν φυλλοειδή μορφή. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή σκληρότητα του Cu. Όπως και στο Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο συνδυασμός λειοτρίβησης υψηλής ενέργειας και λειοτρίβησης χαμηλής ενέργειας κρίθηκε απαραίτητος για την τελική σύνθεση της σκόνης μας.

Η λειοτρίβηση της σκόνης της αλούμινας βοήθησε στη τελική ομοιόμορφη διασπορά της στη μάζα του χαλκού.

Η προσθήκη διασπορέα Darvan C στο υλικό μας είχε ως αποτέλεσμα την προσκόληση ορισμένης ποσότητας του υλικού στα τοιχώματα των δοχείων του πλανητικού σφαιρόμυλου. Αυτό επηρέαζε την τελική σύσταση ποιοτικά και ποσοτικά του παραγόμενου προϊόντος, καθώς υπήρχε απώλεια υλικού. Έτσι η απορρίψη της χρήσης διασπορέα βελτίωσε τη σύσταση ως προς την περιεκτικότητα του Cu σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και την απόδοση της παραγωγής στο 100%.

Τελικά οι συνθήκες που κρίθηκαν κατάλληλες για τη σύνθεση του υλικού μας είναι η λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας στις 900 rpm για 1min ακολουθούμενη από λειοτρίβηση χαμηλής ενέργειας στις 300 rpm για 60min.

### 5.3 Συγκριτικά συμπεράσματα σύνθεσης κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Συγκριτικά από τη μορφολογία και την κοκκομετρία των κόνεων που παρήχθησαν, συμπεραίνουμε ότι σε κάθε σκόνη η τελική της μορφή και κυρίως η κοκκομετρία επηρεάστηκε σημαντικά από τις αρχικές μορφολογίες και κοκκομετρικά μεγέθη των κόνεων των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης η σκληρότητα του κάθε μεταλλικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε επηρέασε τη διαδικασία λειοτρίβησης, κυρίως στις υψηλές ταχύτητες των 900 rpm.

Κατά τη διάρκεια σύνθεσης της κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αναπτύχθηκαν υψηλές θερμοκρασίες στα δοχεία άλεσης, σε σχέση με τη σύνθεση των κόνεων του χαλκού όπου δεν τέθηκε τέτοιο πρόβλημα.

Η χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας Ar απέτρεψε την οξειδωση των κόνεων κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Calka and A. P. Radlinski, “Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering*, A134 (1991) p. 1350-1353
- [2] M. Riffel, K. Pixius, H.-J. Meye, J. Schilz, “Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills”, *Powder Technology* 105 \_1999. P. 149–154
- [3] C. Carreño-Gallardo, I. Estrada-Guela, M. Romero-Romob, R. Cruz-Garcíac, C. López-Meléndeza, R. Martínez-Sánchez, “Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP–Al<sub>2</sub>O<sub>24</sub> and AgCNP–Al<sub>2</sub>O<sub>24</sub> composites prepared by mechanical processing in a high energy ball mill”, *Journal of Alloys and Compounds* (December 2011)
- [4] Viseslava Rajkovic, Dusan Bozic, Milan T. Jovanovic “Properties of copper matrix reinforced with nano- and micro-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles”, *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) p. 177–184
- [5] D.B. Miracle, “Metal matrix composites – From science to technological significance”, *Composites Science and Technology* 65 (2005) p. 2526–2540.
- [6] Chung-Kwei Lin, Shi-Shen Hong, Pee-Yew Lee, “Formation of NiAl±Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermetallic-matrix composite powders by mechanical alloying technique”, *Intermetallics* 8 (2000) p. 1043-1048.
- [7] V. Udhayabanu a, K.R. Ravi a, V. Vinod b, B.S. Murty, “Synthesis of in-situ NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by reactive milling and subsequent heat treatment”, *Intermetallics* 18 (2010) p. 353–358.
- [8] Atzmon M. *Phys Rev Lett* 1990;64:487±90.
- [9] Atzmon M. *Mater Sci Eng* 1991;A134:1326±9.
- [10] Mousavi T, Karimzadeh F, Abbasi MH. *J Alloys Compd* 2009;467:173–8.
- [11] Milchalski A, Jaroszewicz J, Rosinski M, Sieniaszko D. *Intermetallics* 2006;14:603–6.
- [12] Huang BL, Perez RJ, Lavernia EJ, Luton MJ. *Nanostructured Materials* 1996;7(1/2):67±79.

- [13] Ying Chen, Chi Pui Li, Hua Chen, Yongjun Chen, “One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process”, *Science and Technology of Advanced Materials* 7 (2006) p. 839–846
- [14] D.T Hristopoulos, L. Leonidakis, A. Tsetsekou, “A discrete nonlinear mass transfer equation with applications in solid-state sintering of ceramic materials”, *The European Physical Journal B*
- [15] N. Goldenfeld, P.A Bardinarayan, J.A. Dantzig, *Phys. Rev E* 72, 020601 ® (2005)
- [16] M. Braginsky, V. Tikare, E. Olesky, *Int. J. Solids Struct.* 42, 621 (2005)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### • Υπολογισμός βαρών της κόνεως Ni-Al-(10% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Οι αρχικές σχέσεις είναι:

$$V_{Ni} + V_{Al} = 9V_{Al_2O_3} \Rightarrow (W_{Ni} / d_{Ni}) + (W_{Al} / d_{Al}) = 9 (W_{Al_2O_3} / d_{Al_2O_3}) \quad (1)$$

$$\text{mol Al} = \text{mol Ni} \Rightarrow (W_{Ni} / MB_{Ni}) = (W_{Al} / MB_{Al}) \quad (2)$$

$$W_{\text{σκόνης}} = W_{Ni} + W_{Al} + W_{Al_2O_3} \quad (3)$$

Οι γνωστές τιμές είναι οι εξής:

$$d_{Al} = 2,7 \text{ gr/cm}^3, d_{Ni} = 8,908 \text{ gr/cm}^3, d_{Al_2O_3} = 3,47 \text{ gr/cm}^3$$

$$MB_{Al} = 26,982, MB_{Ni} = 58,693$$

$$W_{\text{σκόνης}} = 20 \text{ gr}$$

Έτσι από τη λύση του συστήματος (1), (2), (3), βρίσκουμε τα εξής βάρη:

$$Ni - 12,7492 \text{ gr}$$

$$Al - 5,8618 \text{ gr}$$

$$Al_2O_3 - 1,3887 \text{ gr}$$

### • Υπολογισμός βαρών της κόνεως Cu-(5% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Οι αρχικές σχέσεις είναι:

$$V_{Cu} = 19V_{Al_2O_3} \Rightarrow (W_{Cu} / d_{Cu}) = 19 (W_{Al_2O_3} / d_{Al_2O_3}) \quad (1)$$

$$W_{\text{σκόνης}} = W_{Cu} + W_{Al_2O_3} \quad (2)$$

Οι γνωστές τιμές είναι οι εξής:

$$d_{Cu} = 8,94 \text{ gr/cm}^3, d_{Al_2O_3} = 3,47 \text{ gr/cm}^3$$

$$W_{\text{σκόνης}} = 20 \text{ gr}$$

Έτσι από τη λύση του συστήματος (1) και (2), βρίσκουμε τα εξής βάρη:

$$Cu - 19,6005 \text{ gr}$$

$$Al_2O_3 - 0,3995 \text{ gr}$$

• **Υπολογισμός βαρών της κόνεως Cu-(2% κ.ο.)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Οι αρχικές σχέσεις είναι:

$$V_{Cu} = 49V_{Al_2O_3} \Rightarrow (W_{Cu} / d_{Cu}) = 49 (W_{Al_2O_3} / d_{Al_2O_3}) \quad (1)$$

$$W_{σκόνης} = W_{Cu} + W_{Al_2O_3} \quad (2)$$

Οι γνωστές τιμές είναι οι εξής:

$$d_{Cu} = 8,94 \text{ gr/cm}^3, \quad d_{Al_2O_3} = 3,47 \text{ gr/cm}^3$$

$$W_{σκόνης} = 20 \text{ gr}$$

Έτσι από τη λύση του συστήματος (1) και (2), βρίσκουμε τα εξής βάρη:

$$Cu - 19,8432 \text{ gr}$$

$$Al_2O_3 - 0,1568 \text{ gr}$$