



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΥΡΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ
ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ
ΜΗΤΡΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Διδακτορική Διατριβή

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Σ. ΙΤΣΚΟΣ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

A. Μουτσάτσου (επιβλέπουσα)
Σ. Τσίμας
N. Κούκουζας

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

A. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ,
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Σ. Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ,
Σχολή Χημικών Μηχανικών

N. Κούκουζας, Ερευνητής Α',
ΕΚΕΤΑ / ΙΤΕΣΚ

B. Κασελούρη - Ρηγοπούλου,
Ομ. Καθηγήτρια ΕΜΠ,
Σχολή Χημικών Μηχανικών

K. Κορδάτος, Επ. Καθηγητής ΕΜΠ,
Σχολή Χημικών Μηχανικών

E. Τσετσέκου, Επ. Καθηγήτρια ΕΜΠ,
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων -
Μεταλλουργών

E. Κακαράς, Καθηγητής ΕΜΠ,
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

Αθήνα, Μάιος 2012

ΑΦΙΕΡΩΣΗ

Η διατριβή αφιερώνεται στους γονείς μου οι όποιοι μου έδωσαν τη δυνατότητα των σπουδών του είδους και του εύρους της απολύτου επιλογής μου και στη Νέλλη η οποία αποτέλεσε τον καθοριστικότερο παράγοντα διατήρησης της εξαιρετικής ψυχολογίας μου κατά την τετραετία της εκπόνησης της διδακτορικής μου έρευνας.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
Α. Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά (SCI-indexed, International Peer-Reviewed Scientific Journals)	2
Β. Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια.....	3
Γ. Πανελλήνια Συνέδρια	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
Α.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	6
Α.1.1. Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας	6
Α.1.2 Αύξηση μηχανικών αντοχών μέσω ενίσχυσης της μεταλλικής μήτρας	10
Α.1.2.1 Αύξηση δυσκαμψίας και ελαστικότητας	10
Α.1.2.2 Ενίσχυση αντοχών	12
Α.1.2.3 Ενίσχυση της αντίστασης ερπυσμού	14
Α.1.2.4 Ενίσχυση τριβολογικών επιδόσεων	14
Α.1.2.5 Μείωση βάρους	20
Α.1.2.6 Συντελεστής θερμικής διαστολής.....	21
Α.1.2.7 Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα	21
Α.1.2.8. Ιδιότητες μηχανικής απόσβεσης ταλαντώσεων	22
Α.1.2.9. Ανθεκτικότητα στην οξείδωση και τη διάβρωση	23
Α.1.2.9.1 Υποβάθμιση της επιφάνειας των MMC's σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών.....	23
Α.1.2.9.2 Διάβρωση υδατικού περιβάλλοντος των MMC's.....	24
Α.2 ΚΟΝΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	25
Α.2.1. Έγχυση κόνεως μετάλλου σε καλούπι με ψεκασμό	27
Α.2.2. Θερμή ισοστατική συμπίεση	27
Α.2.3. Συνθετική αντίδραση καύσης.....	27
Α.2.4. Συμπίεση εν ψυχρώ	28
Α.2.5 Ανάμιξη και πυροσυσσωμάτωση	28
Α.2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση.....	31

A.2.7 Ιδιότητες των πρώτων υλών που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση	32
A.2.8. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διαστάσεις του συνθέτου υλικού	33
A.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΓΜΕΝΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	34
A3.1 Χύτευση-υπό-ανάδευση	35
A.3.1.1 Διασπορά Σωματιδίων	35
A.3.1.2 Πορώδες	39
A.3.1.3 Διαβροχή.....	39
A.3.1.3.α Παράγοντες που μειώνουν τη διαβροχή.....	43
A.3.1.3.β Βελτίωση της διαβροχής.....	44
A.3.1.4 Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία της χύτευσης-υπό-ανάδευση.....	44
A.3.2 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση.....	44
A.3.2.1. Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από τον πυθμένα.....	47
A.3.2.2. Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από την κορυφή	48
A.3.2.3. Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και περίχυση από την κορυφή	49
A.4 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ.....	50
A.4.1 Σχηματισμός σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας.....	50
A.4.2 Σύσταση και ταξινόμηση ιπτάμενων τεφρών	52
A.4.3 Χρήσεις ιπτάμενων τεφρών.....	53
A.5 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ / ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ.....	54
A.5.1 Μελέτη διαβροχής Al – ιπταμένων τεφρών	54
A.5.2 Μέθοδοι παρασκευής MMC's αλουμινίου – ιπτάμενων τεφρών	55
A.5.2.1. Χύτευση-υπό-ανάδευση	55
A.5.2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τη χύτευση-υπό-ανάδευση	56
A.5.2.2.1 Ανάμιξη και ρυθμός προσθήκης ιπτάμενης τέφρας	56
A.5.2.2.2 Επεξεργασία του τήγματος και έγχυσή του στο καλούπι μορφοποίησης.....	57
A.5.3 Άλλες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή σύνθετων υλικών αλουμινίου – ιπτάμενης τέφρας.....	58
A.5.3.1 Χύτευση σε άμμο.....	58
A.5.3.2 Φυγοκεντρική χύτευση.....	58
A.5.3.3 Compcasting	58

A.5.3.4 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση	58
A.5.3.5 Κονιομεταλλουργία	59
A.5.4 Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών αλουμινίου – τεφρών	60
A.5.4.1 Ιδιότητες απόσβεσης ταλαντώσεων.....	60
A.5.4.2 Σκληρότητα	60
A.5.4.3 Αντοχές εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας	60
A.5.4.4 Ιδιότητες ανθεκτικότητας στη φθορά	62
A.5.4.5 Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση	62
A.5.5 Χημική αντίδραση ανάμεσα σε αλουμίνιο και ιπτάμενη τέφρα.....	63
A.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	65
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	73
B.1 ΚΟΝΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ.....	76
B.1.1 Πρώτες Ύλες.....	76
B.1.1.1 Μεταλλικές κόνεις	76
B.1.1.2 Ιπτάμενες τέφρες.....	76
B.1.2 Παραγωγή σύνθετων υλικών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας	79
B.1.2.1 Συνθετική πορεία των υλικών κονιομεταλλουργίας	79
B.1.2.2 Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και στις διαστάσεις των σύνθετων δοκιμίων μεταλλικής μήτρας/ιπτάμενων τεφρών	86
B.1.2.2.a Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και τις διαστάσεις των σύνθετων δοκιμίων μήτρας Al	86
B.1.2.2.β Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και τις διαστάσεις των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si.....	89
B.1.2.3 Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών της κονιομεταλλουργίας.....	91
B.1.2.3.a Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών μήτρας Al.....	92
B.1.2.3.β Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si.....	99
B.1.3 Αξιολόγηση των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.....	111
B.1.3.1 Συνθήκες διεξαγωγής των έλεγχων των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών Al- και Al/Si/ιπτάμενων τεφρών.....	111

B.1.3.2 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών μήτρας Al	113
B.1.3.3 Έλεγχος μικροδομής ίχνους φθοράς τριβολογικών δοκιμών υλικών μήτρας Al... ..	116
B.1.3.4 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si	122
B.1.3.5 Μελέτη μικροδομής ίχνους φθοράς τριβολογικών δοκιμών υλικών μήτρας Al/Si	125
B.1.3.6 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si	132
B.1.3.6.α Επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si, ενισχυμένων με ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς.	133
B.1.3.6.β Επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si, ενισχυμένων με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	134
B.1.3.7 Μελέτη της σύστασης των επιφανειακών υπολειμμάτων που προκύπτουν από τις τριβολογικές δοκιμές των συνθέτων	137
B.1.4 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας	138
B.1.4.1 Επιφανειακή σκληρότητα υλικών μήτρας Al	139
B.1.4.2 Επιφανειακή σκληρότητα υλικών μήτρας Al/Si.....	141
B.1.5 Διάβρωση των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.	143
B.1.5.1 Υλικά και μέθοδοι για τη διεξαγωγή της μελέτης διάβρωσης.....	145
B.1.5.2 Αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης των υλικών Al-ITK.	146
B.1.5.3 Αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης των υλικών Al-ITM.	160
B.1.6 Συνοπτικά συμπεράσματα της Ενότητας B1	170
B.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΓΜΕΝΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	172
B.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός των τεφρών σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων τους.....	173
B.2.2 Χαρακτηρισμός των ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης σε συνάρτηση με τη διάμετρο των σωματιδίων τους.....	174
B.2.3 Παρασκευή συνθέτων υλικών A356 Al – ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση	182

B.2.3.1	Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al/ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση	182
B.2.3.2	Υλικά και μέθοδοι για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al/ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση	183
B.2.3.3	Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση	185
B.2.3.4	Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών A356 Al / ΙTK και ΙTM, παραχθέντων με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση	191
B.2.3.5	Έλεγχος μικροδομής ίχνους τριβολογικής φθοράς των υλικών A356 – ΙTK και ΙTM έγχυσης-υπό-πίεση	194
B.2.3.6	Επιφανειακή σκληρότητα υλικών A356 – ΙTK και ΙTM έγχυσης-υπό-πίεση	200
B.2.3.7	Συνοπτικά συμπεράσματα αναφορικά με την εφαρμογή της τεχνικής της έγχυσης-υπό-πίεση για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ΙTK και ΙTM...	202
B.2.4	Παρασκευή συνθέτων υλικών A356 Al – ΙTK και ΙTM με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση	203
B.2.4.1	Υλικά και Μέθοδοι για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ΙTK και ΙTM με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση	204
B.2.4.2	Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση	208
B.2.4.3	Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών A356 Al / ΙTK και ΙTM, παραχθέντων με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Έλεγχος μικροδομής του ίχνους της τριβολογικής φθοράς τους	211
B.2.4.4	Συνοπτικά συμπεράσματα αναφορικά με την εφαρμογή της τεχνικής της χύτευσης-υπό-ανάδευση για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ΙTK και ΙTM	215
B.3	ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ	217
B.4	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	220

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα Α.1. Απεικόνιση συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση συνεχών, ασυνεχών ινών και σωματιδίων	6
Εικόνα Α.2. Μέτρο ελαστικότητας διαφόρων MMCs του εμπορίου	11
Εικόνα Α.3. Αντοχή σε εφελκυσμό σε συνάρτηση με το ποσοστό ενισχυτικού υλικού.	12
Εικόνα Α.4. Είδη αστοχίας και θραύσης στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας: α) Αξονική εφελκυστική τάση β) Εγκάρσια εφελκυστική τάση γ) Διατμητική εφελκυστική τάση.	13
Εικόνα Α.5. Είδη μηχανισμών απόσβεσης ταλάντωσης	23
Εικόνα Α.6. Βασικά βήματα παραγωγής MMC's με τη χρήση της κονιομεταλλουργίας.	25
Εικόνα Α.7. Σχηματισμός λαιμών μεταξύ των σωματιδίων κατά την πυροσυσσωμάτωση.	29
Εικόνα Α.8. Στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.	30
Εικόνα Α.9. Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στην πυκνότητα του υλικού.	32
Εικόνα Α.10. Είδη μηχανικών αναδευτήρων	37
Εικόνα Α.11. Γωνία διαβροχής (θ).	40
Εικόνα Α.12.α. Έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από την κορυφή	45
Εικόνα Α.12.β. Έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από τον πυθμένα	45
Εικόνα Α.12.γ. Έγχυση-υπο-πίεση με περίχυση από την κορυφή	46
Εικόνα Α13. Εικόνα SEM διαφόρων σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών	52
Εικόνα ΕΠ.1 Διάγραμμα Ροής Πειραματικού Μέρους Διδακτορικής Διατριβής.	75
Εικόνα Β1.α. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (ως παρελήφθη από τα Α/Φ των Μονάδων του Σταθμού).....	79
Εικόνα Β1.β. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (κατόπιν άλεσης έως κοσκίνισης σωματιδίων διαμέτρου < 56 μm).....	79
Εικόνα Β1.γ. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (ως παρελήφθη από τα Α/Φ των Μονάδων του Σταθμού).....	79
Πίνακας Β1.δ. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (κατόπιν άλεσης έως κοσκίνισης σωματιδίων διαμέτρου < 56 μm).....	79
Εικόνα Β2. Διαχωρισμός επιπέδων δειγμάτων Al/Si/ιπταμένων τεφρών.	81

Εικόνα Β3. Συμπιεσμένα μίγματα Al/ITM < 56 μm και «ως έχει»	82
Εικόνα Β4.α. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δείγματος Al / ITM 5% κ.β.	83
Εικόνα Β4.β. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δείγματος Al / ITK 5% κ.β.	84
Εικόνα Β5.α. Ύψος των διαφόρων συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: το μέσο ύψος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ITK).....	89
Εικόνα Β5.α. Διάμετρος των δοκιμίων μήτρας Al μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: η μέση διάμετρος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ITK).	89
Εικόνα Β6. Επιφανειακά σφαιρικά και ημισφαιρικά, συμπαγή και κοίλα σωματίδια, αναπτυχθέντα μετά την πυροσυσσωμάτωση των συνθέτων μήτρας Al/Si-υλικού πλήρωσης ITK.	90
Εικόνα Β8.α. CO ₃ , κλίμακα: 500 μm.....	93
Εικόνα Β8.β. CO ₃ , κλίμακα: 100 μm.....	93
Εικόνα Β8.γ. CO ₃ , κλίμακα: 20 μm.....	93
Εικόνα Β8.δ. CO ₃ , κλίμακα: 5 μm.....	93
Εικόνα Β8.ε. CO ₃ , κλίμακα: 2 μm.....	94
Εικόνα Β8.στ. CO ₃ , κλίμακα: 2 μm.....	94
Εικόνα Β9.α. C15, περιοχές συνένωσης κόκκων.	95
Εικόνα Β9.β. C15, κλίμακα: 2 μm.....	95
Εικόνα Β10.α. C17, περιοχές συνένωσης των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση, κλίμακα: 5 μm.....	96
Εικόνα Β10.β. C17, περιοχές συνένωσης των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση, κλίμακα: 2 μm.....	96
Εικόνα Β11.γ. C11, κλίμακα: 5 μm.....	97
Εικόνα Β11.δ. C12, κλίμακα: 20 μm.....	97
Εικόνα Β12.α. C22, κλίμακα: 50 μm.....	98
Εικόνα Β12.α. C22, κλίμακα: 20 μm.....	98
Εικόνα Β12.γ. C22, κλίμακα: 5 μm.....	98
Εικόνα Β12.δ. C22, κλίμακα: 2 μm.....	98
Εικόνα Β13.α. Επιφανειακές συμπαγείς και κοίλες δομές, δοκιμίου C34, κλίμακα 500 μm....	100
Εικόνα Β13.β. Επιφανειακή κοίλη δομή, δοκίμιο C34, κλίμακα 100 μm.....	100

Εικόνα B13.γ. Κοίλη επιφανειακή δομή, δοκίμιο C45, κλίμακα: 5 μm.....	100
Εικόνα B13.δ. Επιφανειακό άσβεστο-πυριτικό συσσωμάτωμα, δοκίμιο C35, κλίμακα: 100 μm.....	100
Εικόνα B13.ε. Πανοραμική εικόνα δοκιμίου C26, κλίμακα: 5 μm.	100
Εικόνα B13.στ. Συμπαγές συσσωμάτωμα δοκιμίου C48, κλίμακα: 100 μm.....	100
Εικόνα B14.α. Δοκίμιο C31, κλίμακα: 20 μm (Χημ. σύσταση επισημασμ. περιοχής: Πίνακας B11).....	103
Εικόνα B14.β. Δοκίμιο C43, κλίμακα: 2 μm (Χημ. σύσταση επισημασμ. περιοχής: Πίνακας B11).....	103
Εικόνα B15.α. Δοκίμιο D01, κλίμακα : 50 μm.....	104
Εικόνα B15.β. Δοκίμιο D01, κλίμακα: 10 μm.....	104
Εικόνα B15.γ. Δοκίμιο D04, κλίμακα: 100 μm.....	105
Εικόνα B15.δ. Δοκίμιο D04, κλίμακα: 100 μm.....	105
Εικόνα B15.στ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 100 μm.....	105
Εικόνα B16.α.. Δοκίμιο C40, κλίμακα: 20 μm.....	106
Εικόνα B16.β. Δοκίμιο C40, κλίμακα: 5 μm.....	106
Εικόνα B16.γ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 5 μm.....	106
Εικόνα B16.δ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 2 μm.....	106
Εικόνα B17.α. Δοκίμιο C41, κλίμακα: 2 μm.....	107
Εικόνα B17.β. Δοκίμιο C41, κλίμακα: 1 μm.....	107
Εικόνα B17.γ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 1 μm.....	107
Εικόνα B17.δ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 5 μm.....	107
Εικόνα B17.ε. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C31.....	109
Εικόνα B17.στ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C33.....	109
Εικόνα B17.η. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C35.	109
Εικόνα B17.θ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C25.....	109
Εικόνα B17.ι. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C37..	109
Εικόνα B17.κ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C27.	109
Εικόνα B17.λ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C29.....	110
Εικόνα B18.α. Τριβόμετρο CSEM υψηλών θερμοκρασιών.....	113

Εικόνα B18.β. Δοκίμιο TC02 μετά την τριβολογική δοκιμή.	113
Εικόνα B19. Συντελεστής τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.	114
Εικόνα B20. Συντελεστής φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών μήτρας Al που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.	116
Εικόνα B21.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου Al - κλίμακα: 500 μm.....	117
Εικόνα B21.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 50 μm.	117
Εικόνα B21.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 50 μm.	117
Εικόνα B21.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 20 μm.	117
Εικόνα B22.α. Πανοραμική μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC03 - κλίμακα: 200 μm.....	118
Εικόνα B22.β. Πανοραμική μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC03 - κλίμακα: 100 μm.....	118
Εικόνα B22.γ. Μικροφωτογραφία της δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο TC03 - κλίμακα: 50 μm.....	118
Εικόνα B22.δ. Μικροφωτογραφία της δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο TC03 - κλίμακα: 50 μm.	118
Εικόνα B23.α. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC03. Επισημάνση των διαφόρων περιοχών με ερυθρές ενδείξεις A,B, C - κλίμακα: 10 μm	120
Εικόνα B23.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC05. Επισημάνση των επιφανειακών σχηματισμών εντός ερυθρών και λευκών - κλίμακα: 50 μm.	120
Εικόνα B23.γ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC05. Επιφανειακός ασβεστούχος σχηματισμός - κλίμακα: 10 μm.	120
Εικόνα B23.δ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC06. Επιφανειακές αποκολλήσεις και ρηγματώσεις στα άκρα του ίχνους της φθοράς - κλίμακα: 50 μm.....	120
Εικόνα B24.α. Μικροφωτογραφία απεικονίζουσα το όριο των περιοχών ίχνους φθοράς- παραμένουσας επιφάνειας του δοκιμίου TC11 -κλίμακα: 100 μm	122

Εικόνα B24.β. «Οργωμένη» επιφάνεια εντός του ίχνους φθοράς στο σύνθετο TC11 -κλίμακα: 10 μm.....	122
Εικόνα B25. Συντελεστής τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.	124
Εικόνα B26. Συντελεστής φθοράς των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.	125
Εικόνα B27.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου Al/Si -κλίμακα: 500 μm.	126
Εικόνα B27.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς δοκιμίου Al/Si - κλίμακα: 50 μm.	126
Εικόνα B27.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al/Si - κλίμακα: 50 μm.	126
Εικόνα B27.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al/Si - κλίμακα: 20 μm.	126
Εικόνα B28.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC13 - κλίμακα: 200 μm.....	127
Εικόνα B28.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13 - κλίμακα: 50 μm.	127
Εικόνα B28.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίουTC13- κλίμακα: 50 μm.	128
Εικόνα B28.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίουTC13 - κλίμακα: 50 μm	128
Εικόνα B29.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 200 μm.....	129
Εικόνα B29.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 100 μm.	129
Εικόνα B29.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15- κλίμακα: 50 μm.	130
Εικόνα B29.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 50 μm.	130
Εικόνα B30.α. Πανοραμική μικροφωτογραφία ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC22 - κλίμακα: 100 μm.....	131
Εικόνα B30.β. Μικροφωτογραφία ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC22 - κλίμακα: 20 μm.....	131
Εικόνα B31.α Ραβδογράμματα σύγκρισης των συντελεστών τριβής των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΚ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.	133

Εικόνα B31.β Ραβδογράμματα σύγκρισης των συντελεστών φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΚ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.	134
Εικόνα B.32.α Ραβδογράμματα σύγκρισης του συντελεστή φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΜ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.	135
Εικόνα B.32.β Ραβδογράμματα σύγκρισης του συντελεστή τριβής των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΜ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.	136
Εικόνα B.33.α Μορφολογία πυραμίδας αποτυπώματος φορτίου / βάρους με τημεθόδοVickers.	139
Εικόνα B.33.β Ραβδογράμματα σύγκρισης της τιμής της σκληρότητας των συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ.....	141
Εικόνα B.33.γ Ραβδογράμματα σύγκρισης της τιμής της σκληρότητας των συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ/Si.	143
Εικόνα B.34 Χαρτογράφηση του δοκιμίου Μ01 με α) ΑFΜ, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE. ...	146
Εικόνα B.35 Χαρτογράφηση του δοκιμίου C11 με α) ΑFΜ, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.	148
Εικόνα B.36. Χαρτογράφηση του δοκιμίου D05 με α) ΑFΜ, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE. ...	149
Εικόνα B.37. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων Μ01, C11 και D05.	150
Εικόνα B38.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙπροτού εμβάπτισης τουσε διάλυμα NaCl 0.05M.	152
Εικόνα B38.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙέπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.	152
Εικόνα B38.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙέπειτα από 100h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.	152
Εικόνα B38.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙέπειτα από 200h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.	152
Εικόνα B39.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙ – 10% ΙΤΚ, προτού εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	154
Εικόνα B39.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙ – 10% ΙΤΚ, έπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	154
Εικόνα B39.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙ – 10% ΙΤΚ, έπειτα από 100h εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	154
Εικόνα B39.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου ΑΙ – 10% ΙΤΚ, έπειτα από 200h εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	154

Εικόνα B40.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, προτού εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	157
Εικόνα B40.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	157
Εικόνα B40.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 100h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	157
Εικόνα B40.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 200h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.....	157
Εικόνα B.41. Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης της επιφάνειας του δοκιμίου D05, κατόπιν της εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05 M.	159
Εικόνα B.42. Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης της επιφάνειας του δοκιμίου D05, κατόπιν της εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05 M. Σημάδια ανάπτυξης διάβρωσης σε σχισμές.	160
Εικόνα B.43. Χαρτογράφηση του δοκιμίου C03 (Al/10% ΙΤΜ) με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.....	161
Εικόνα B.44. Χαρτογράφηση του δοκιμίου D01 (Al/20% ΙΤΜ) με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.....	162
Εικόνα B.46. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 πριν από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.	164
Εικόνα B.47.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 50h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	165
Εικόνα B.47.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 100h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	165
Εικόνα B.47.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 200h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	165
Εικόνα B.47.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 300h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	165
Εικόνα B.48. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 πριν από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.	168
Εικόνα B.49.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 50h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	168
Εικόνα B.49.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 100h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	168

Εικόνα B.49.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 200h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	169
Εικόνα B.49.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 300h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.....	169
Εικόνα B.50. Διάγραμμα ροής του πειραματικού μέρους της ενότητας B.2 της διδακτορικής διατριβής.....	174
Εικόνα B.51. Φάσματα Περίθλασης Ακτινών-Χ των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ	176
Εικόνα B.52. Φάσματα Περίθλασης Ακτινών-Χ των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.....	177
Εικόνα B.53. Ραβδογράμματα σύγκρισης των τιμών της θερμοκρασίας μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.	182
Εικόνα B.54. Ραβδογράμματα σύγκρισης των τιμών της θερμοκρασίας μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.....	182
Εικόνα B.55.α. Τροποποιημένος φούρνος για την παρασκευή των δοκιμίων PI-C01-PI-C08. .	185
Εικόνα B.55.β. Απεικόνιση των τιμών πίεσης και θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο.....	185
Εικόνα B.55.γ. Κάψουλα δοκιμίων πρώτων υλών για την παρασκευή των δοκιμίων PI-C01-PI-C08.	185
Εικόνα B.55.δ. Δοκίμιο A356 Al-ITM (Έγχυση-υπό-Πίεση).	185
Εικόνα B.56.α. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C02, κλίμακα: 100 μm.....	190
Εικόνα B.56.β. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C04, κλίμακα: 100 μm.....	190
Εικόνα B.56.γ. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C04, κλίμακα: 50 μm.	190
Εικόνα B.56.δ. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 50 μm.....	190
Εικόνα B.56.ε. Σφαιρίδιο (διαμέτρου ~10μm), πλούσιο σε Fe. Δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 5 μm.....	190
Εικόνα B.56.ζ. Πόρος στο εσωτερικό του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 20 μm.....	190
Εικόνα B.57.α. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 50 μm.....	191
Εικόνα B.57.β. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 20 μm.....	191
Εικόνα B.57.γ. Αποκολλήσεις σωματιδίων τεφρών στο δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 10 μm.	191
Εικόνα B.57.δ. Πλούσιο-σε-Fe σωματίδιο στο δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 10 μm.	191
Εικόνα B.57.ε. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 20 μm.	192
Εικόνα B.58. Συντελεστής τριβής (επάνω) και συντελεστής φθοράς (κάτω) των δοκιμίων που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.....	195

Εικόνα B.59.α. Μικροφωτογραφία της φθαρμένης επιφάνειας του δοκιμίου PI-C03, κλίμακα: 200 μm.....	197
Εικόνα B.59.β. Μικροφωτογραφία της φθαρμένης επιφάνειας του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 200 μm.....	197
Εικόνα B.59.γ. Υμένα Al_2O_3 εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C06, από την τριβή της επιφάνειας του δοκιμίου με την ακίδα Al_2O_3 , κλίμακα: 100 μm.	197
Εικόνα B.59.δ. Διασπασμένα σωματίδια ITM, εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 10 μm.	197
Εικόνα B.59.ε. Μικροφωτογραφία ρωγμών εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 10 μm.	198
Εικόνα B.59.στ. Πανοραμική μικροφωτογραφία ρηγματώσεων στο ίχνος φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 100 μm.....	198
Εικόνα B.60.α. Μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 500 μm.....	199
Εικόνα B.60.β. Πανοραμική μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 200 μm.....	199
Εικόνα B.60.γ. Ρηγμάτωση στην επιφάνεια του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 50 μm.	199
Εικόνα B.61.α. Μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 500 μm.....	200
Εικόνα B.61.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 200 μm.	200
Εικόνα B.61.γ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 100 μm.....	200
Εικόνα B.61.δ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 20 μm.....	200
Εικόνα B.62. Επιφανειακή σκληρότητα των συνθέτων που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.	202
Εικόνα B.65.α. Διάταξη παρασκευής των συνθέτων υλικών A365 Al.	207
Εικόνα B.65.β. Μίγμα ITM - τεμαχίων Mg.....	207
Εικόνα B.65.γ. Αναδευτήρας από γραφίτη που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες της διδακτορικής διατριβής. Επικάλυψη με BN.....	207
Εικόνα B.66.α. Προσθήκη σωματιδίων ITK στο υπό-ανάδευση τήγμα του κράματος A356 Al.....	208

Εικόνα Β.66.β. Ανάμιξη τήγματος A356 Al – σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών.....	208
Εικόνα Β.66.γ. Χύτευση συνθέτου A356 Al – ΙΤΚ 10% σε κυλινδρικό καλούπι.	208
Εικόνα Β.66.δ. Απόθεση υπολειμματικού υλικού της χύτευσης.....	208
Εικόνα Β.66.ε. Στερεοποίηση συνθέτων A356 Al – ΙΤΚ 10% σε κυλινδρικό καλούπι. Κάτω δεξιά: Υπόλειμμα της χύτευσης.....	208
Εικόνα Β.66.στ. Δοκίμια του συνθέτου A356 Al – ΙΤΚ 10%.....	208
Εικόνα Β.67.α. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C01 (οπτικό μικροσκόπιο).	209
Εικόνα Β.67.β. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C01 (οπτικό μικροσκόπιο).	209
Εικόνα Β.67.γ. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C02 (οπτικό μικροσκόπιο).....	210
Εικόνα Β.67.δ. Σωματίδιο τέφρας ΙΤΜ στο συνθέτο SC-C02 (οπτικό μικροσκόπιο).	210
Εικόνα Β.68.α. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του κράματος A356 Al.	211
Εικόνα Β.68.β. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του συνθέτου SC-C01	211
Εικόνα Β.68.γ. Συσσωμάτωμα τεφρών στο δοκίμιο SC-C01.....	211
Εικόνα Β.68.δ. Μίκρο-κρατήρας που έχει προκύψει λόγω αποκόλλησης συσσωματώματος ιπτάμενων τεφρών λόγω της δυνατής ανάδευσης. Δοκίμιο SC-C01.....	211
Εικόνα Β.69.α. Σωματίδια τεφρών σε σχετική απόσταση μεταξύ τους, στο δοκίμιο SC-C02...	212
Εικόνα Β.69.β. Σωματίδιο του λεπτόκοκκου κλάσματος ΙΤΜ στο δοκίμιο SC-C02.....	212
Εικόνα Β.70.α. Συντελεστής τριβής του κράματος A356 Al και των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02.	214
Εικόνα Β.70.β. Συντελεστής φθοράς (10^{-14} m ³ /Nm) του κράματος A356 Al και των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02.....	214
Εικόνα Β.71.α. Απεικόνιση του ίχνους της τριβολογικής φθοράς του δοκιμίου SC-C02 (500 μm).	214
Εικόνα Β.71.β. Απεικόνιση του ίχνους της τριβολογικής φθοράς του δοκιμίου SC-C02 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων (500 μm).	214
Εικόνα Β.71.γ. Ίχνος τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01(100 μm).	214
Εικόνα Β.71.δ. Ίχνος τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων (100 μm).	214

Εικόνα Β.72.α. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων, κλίμακα: 50 μm.	215
Εικόνα Β.72.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C02, κλίμακα: 5 μm.	215

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας A.1. Ιδιότητες σύνθετων υλικών που κατασκευάζονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες.	8
Πίνακας A.2. Πιθανές εφαρμογές σύνθετων υλικών.	9
Πίνακας A.3. Σωματίδια που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της σκληρότητας των MMC's.	14
Πίνακας A.4. Χαρακτηριστικά και παράμετροι ινών για βελτίωση τριβολογικών ιδιοτήτων.	16
Πίνακας A.5. Χαρακτηριστικές ιδιότητες για επιλεγμένα ενισχυτικά υλικά.	17
Πίνακας A.6. Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών παραγωγής σύνθετων υλικών.	34
Πίνακας A.7. Γωνίες επαφής μεταξύ τήγματος αλουμινίου και κεραμικών υλικών.	40
Πίνακας A.8: Τυπική χημική σύσταση ορισμένων ελληνικών ιπτάμενων τεφρών.	53
Πίνακας B1. Χημική σύσταση των μεταλλικών κόνεων των συνθέτων υλικών.	76
Πίνακας B2. Χημική σύσταση τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης.	77
Πίνακας B3. Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς.	78
Πίνακας B4. Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.	78
Πίνακας B5. Κωδικοποίηση των σύνθετων υλικών μήτρας Al.	85
Πίνακας B6. Κωδικοποίηση των σύνθετων υλικών μήτρας Al/Si.	85
Πίνακας B7. Μεταβολή βάρους των διαφόρων συνθέτων μήτρας Al και Al/Si.	88
Πίνακας B8. Χημική χαρτογράφηση περιοχών του συνθέτου C03, επισημασμένων στην Εικόνα B8.	94
Πίνακας B9. Χημική χαρτογράφηση περιοχών του συνθέτου C15, επισημασμένων στην Εικόνα B9.β.	95
Πίνακας B9. Χημ. σύσταση συσσωματωμάτων δοκιμίων Al/Si με ενίσχυση ΙΤΚ.	102
Πίνακας B10. Χημ. σύσταση συσσωματωμάτων δοκιμίων Al/Si με ενίσχυση ΙΤΜ.	102
Πίνακας B11. Χημ. χαρτογράφηση επισημασμένων περιοχών των δοκιμίων της Εικόνας B14.	103
Πίνακας B12. Ορυκτολογική σύσταση επιφανειακών συσσωματωμάτων των συνθέτων ΙΤΚ και ΙΤΜ.	108
Πίνακας B12. Εξισώσεις υπολογισμού των μεγεθών του τριβολογικού χαρακτηρισμού των συνθέτων υλικών.	112
Πίνακας B13. Συνοπτικά αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου των συνθέτων υλικών μήτρας Al.	113
Πίνακας B14. Χημ. σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμίων TC03 και TC05.	121
Πίνακας B15. Συνοπτικά αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου των υλικών μήτρας Al/Si.	123
Πίνακας B16. Χημ. σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμίων TC13, TC15 και TC22.	131

Πίνακας B17. Χημική σύσταση επιφανειακών υπολειμμάτων συλλεχθέντα στο ίχνος φθοράς (wear debris –WD) και η αντίστοιχη του πλήρους υλικού.....	138
Πίνακας B18. Σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμών TC13, TC15 και TC22 (+++: έντονη παρουσία, ++: μέτρια παρουσία, +: ασθενής παρουσία, -: απουσία)	138
Πίνακας B19. Επιφανειακή σκληρότητα Vickers των συνθέτων δοκιμών μήτρας Al.....	140
Πίνακας B20. Επιφανειακή σκληρότητα Vickers των συνθέτων δοκιμών μήτρας Al/Si.	141
Πίνακας B21. Συγκέντρωση ορισμένων στοιχείων στις διαβρωμένες περιοχές των -υπό εξέταση- δοκιμών.	152
Πίνακας B22. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 1 στις Εικόνες B39.α-δ.	154
Πίνακας B23. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 2 στις Εικόνες B39.α-δ.....	155
Πίνακας B24. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 1 στις Εικόνες B.40.α-δ.	157
Πίνακας B25. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις επισημασμένες περιοχές της Εικόνας B41.	158
Πίνακας B26. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 2 στις Εικόνες B40.α-δ.	159
Πίνακας B27. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «1» στην Εικόνα B38.α.	165
Πίνακας B28. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «2» στην Εικόνα B38.α.	166
Πίνακας B29. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «3» στην Εικόνα B.46.	166
Πίνακας B30. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «4» στην Εικόνα B.46.	166
Πίνακας B31. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «1» στην Εικόνα B48.	168
Πίνακας B32. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «2» στην Εικόνα B48.	168
Πίνακας B.33. Σύνοψη παρουσίας των διαφόρων ορυκτών στα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα των ΙΤΚ και ΙΤΜ (xxx: έντονη, xx: κανονική, x: ισχνή, -: απουσία).	174
Πίνακας B.34. Συγκέντρωση (%) των κυρίων οξειδίων των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.	177
Πίνακας B.35. Συγκέντρωση (%) των κυρίων οξειδίων των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.....	178
Πίνακας B.36. CaO _f , pH, ΑΠ (%) των σωματιδίων ΙΤΚ και ΙΤΜ.	179
Πίνακας B.37. Θερμοκρασίες μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.	180
Πίνακας B.38. Θερμοκρασίες μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.....	180

Πίνακας B.39. Κωδικοποίηση δοκιμών συνθέτων υλικών έγχυσης-υπό-πίεση (PI).....	183
Πίνακας B.40. Χημική σύσταση των περιοχών που επισημαίνονται στις Εικόνες B.61.γ και δ	190
Πίνακας B.41. Αποτελέσματα τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων της -υπό πίεση-έγχυσης	191
Πίνακας B.42. Ανάλυση EDS στα σημεία A-D της Εικόνας B.66.δ.....	199
Πίνακας B.42. Χημική σύσταση των επιφανειακών υπολειμμάτων (wear debris) των φθαρμένων δοκιμών PI-C03 και PI-C07.....	200
Πίνακας B.43. Επιφανειακή σκληρότητα (Vickers) των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.....	201
Πίνακας B.44. Γωνία διαβροχής ιπτάμενων τεφρών (Class F) / Al σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (χρόνος 120 min).....	206
Πίνακας B.45. Κωδικοποίηση δοκιμών συνθέτων υλικών χύτευσης-υπό-ανάδευση.	208
Πίνακας B.46. Αποτελέσματα τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων υλικών χύτευσης-υπό-ανάδευση.	211
Πίνακας B.47. Ανάλυση EDS στα σημεία A, B της Εικόνας B.77.α.....	215
Πίνακας B.48. Ανάλυση EDS στα σημεία A, B και C της Εικόνας B.77.β.	215
Πίνακας B.49. Συνοπτικά συμπεράσματα του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής.....	217

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διδακτορική διατριβή αναφέρεται στην αξιοποίηση των ελληνικών ασβεστούχων ιπτάμενων τερφών στον τομέα της παραγωγής συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου και κραμάτων του. Η εργαστηριακή σύνθεση των υλικών έγινε με τη χρήση της τεχνικής της κονιομεταλλουργίας και τεχνικών τηγμένου μετάλλου (χύτευση υπό ανάδευση και χύτευση με έγχυση υπό πίεση) και υλοποιήθηκε από τον Γρηγόριο Ίτσκο στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, στο Composites Lab / College of Engineering & Applied Science / University of Wisconsin-Milwaukee και στο SPD Lab / Department of Materials Science and Engineering / Norwegian University of Science and Technology (NTNU, Trondheim). Ο σκοπός εκπόνησης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής αναφέρεται σε δύο άξονες: α) Στην επωφελή αξιοποίηση ενός υλικού σε υπερεπάρκεια (λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα), το μεγαλύτερο μέρος του οποίου εναποτίθεται στους χώρους των ορυχείων της εκάστοτε ιδιοκτήτριας εταιρείας του υλικού σε Ελλάδα και εξωτερικό, με ιδιαίτερα δυσμενείς περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις και β) στη δυνατότητα παρασκευής συνθέτων υλικών μήτρας ΑΙ με οικονομικές μεθόδους, χρησιμοποιώντας ένα βιομηχανικό παραπροϊόν και επιτυγχάνοντας την ενίσχυση ορισμένων κρίσιμων ιδιοτήτων τους και διατήρηση ορισμένων άλλων, καθιστώντας τα κατάλληλα για χρήση σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών.

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας παρουσιάζουν αντοχές σε κάμψη και θλίψη, χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, καλές τριβολογικές επιδόσεις και ενισχυμένες ιδιότητες απόσβεσης ταλαντώσεων και συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γενικές μηχανικές εφαρμογές. Η αντικατάσταση του μονολιθικού μεταλλικού τμήματος διαφόρων μηχανικών μερών και εξαρτημάτων από σύνθετα μεταλλικής μήτρας, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση βάρους του συνολικού υλικού, με προφανή οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, ανάλογα με την εφαρμογή. Η παρασκευή συνθέτων υλικών ΑΙ – ιπτάμενων τερφών έχει στο παρελθόν επιτευχθεί μόνο για την περίπτωση των πυριτικών τερφών (Class F, ASTM C618) και έχει καταστεί δυνατόν να ενισχυθούν η σκληρότητα και οι τριβολογικές επιδόσεις των συνθέτων, με ταυτόχρονη μείωση του κόστους παραγωγής τους. Αντιθέτως, δεν έχει επιτευχθεί ενίσχυση των μηχανικών τους αντοχών, λόγω προβλημάτων συσσωμάτωσης των σωματιδίων των τερφών και ομοιογενή κατανομή τους στη μήτρα του συνθέτου. Το βασικό τεχνολογικό και επιστημονικό κενό που κλήθηκε να καλύψει η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή αφορά στην πρώτη απόπειρα ενίσχυσης του αλουμινίου και κραμάτων του με τέφρες πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε Ca και αφότου αυτό κατέστη δυνατόν, μετά από πολυδιάστατη εργαστηριακή προσπάθεια,

στην διερεύνηση της επίδρασής τους στις ιδιότητες των συνθέτων υλικών. Το είδος αυτό των τεφρών ήταν πολύ δύσκολο να ενσωματωθεί σε τήγματα Al και κραμάτων του λόγω πολύ περιορισμένης διαβροχής, ενώ η δυνατότητα σχηματισμού νέων ορυκτολογικών φάσεων με την αντίδραση του ελευθέρου Ca των τεφρών και του Si των κραμάτων προσέδιδε ιδιαίτερη αξία μελέτης του φαινομένου, λόγω της πιθανής ευεργετικής επίδρασής τους στις ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών. Επίσης, για πρώτη φορά με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, διερευνάται η επίδραση της χρήσης τεφρών διαφορετικής κοκκομετρίας στις ιδιότητες των συνθέτων, καθώς επίσης και η χρήση συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των τεφρών. Η καινοτομία και η ακρίβεια των εφαρμοσμένων πειραματικών μεθόδων, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημοσίευση του συνόλου, σχεδόν, των ερευνητικών αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά και διεθνή επιστημονικά συνέδρια. Παρακάτω δίδεται η αναλυτική λίστα:

A. Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά (SCI-indexed, International Peer-Reviewed Scientific Journals)

1. Itskos, G., Rohatgi P.K., Moutsatsou, A., DeFouw J.D., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch. and Schultz, B.F. (2012). Synthesis of A356 Al-high Ca fly ash composites by pressure infiltration technique and their characterization. *Journal of Materials Science*; 47 (9): 4042-52 .
2. Marin E., Lekka, M., Andreatta F., Fedrizzi, L., Itskos, G. Moutsatsou, A. Koukouzas N., Kouloumbi, N. (2012). Electrochemical study of Aluminum - Fly ash composites obtained by powder metallurgy. *Materials Characterization*; 69: 16-30.
3. Itskos, G., Moutsatsou, A., Rohatgi, P.K., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch., Katsika, E. (2011). Compaction of high-Ca fly ash-Al- and Al-alloy-composites: Evaluation of their microstructure and tribological performance. *Coal Combustion and Gasification Products*; 3: 75-82 (Co-published by the University of Kentucky and the American Coal Ash Association).
4. Moutsatsou, A., Itskos, G., Vounatsos, P., Koukouzas, N. and Vasilatos, Ch. (2010) Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash. *Materials Science and Engineering: A*; 527 (18-19): 4788-4795
5. Itskos, G., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch., Megremi, I and Moutsatsou, A. (2010). Comparative uptake study of toxic elements from aquatic media by the different particle size fractions of fly ash. *Journal of Hazardous Materials*; 183(1-3): 787-792.

B. Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια

6. Itskos, G., Rohatgi, P.K., Moutsatsou, A., Vasilatos Ch., Defow, J.D., Koukouzas, N. (2011). Pressure infiltration technique for the synthesis of A356 Al/fly ash composites: Microstructure, tribological and mechanical performance. *World of Coal Ash Conference (WOCA 2011)*, 9-12 May 2011, Denver, CO, USA. (Oral Pr.) -Scopus indexed /available online @ flyash.info.
7. Itskos G., Rohatgi, P.K., Moutsatsou, A., Roven, H.J., Schultz, B.F., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch. (2011). Incorporation of high-Ca fly ash particles into A356 Al by stir casting technique and characterization of the fabricated composites. *World of Coal Ash Conference (WOCA 2011)*, 9-12 May 2011, Denver, CO, USA. -Scopus indexed /available online @ flyash.info.
8. Marin, E., Lekka, M., Andreatta, F., Fedrizzi, L., Moutsatsou, A., Itskos, G., Kouloumbi, N. (2011). Electrochemical behaviour of Aluminum-Fly ash composites produced by powder metallurgy. *World of Coal Ash Conference (WOCA 2011)*, 9-12 May 2011, Denver, CO, USA. -Scopus indexed /available online @ flyash.info.
9. Moutsatsou, A., Itskos, G.S., Koukouzas, N., Vounatsos, P. (2009). Synthesis of aluminum-based Metal Matrix Composites (MMCs) with lignite fly ash as reinforcement material. *World of Coal Ash Conference (WOCA 2009)*, 4-7 May 2009, Lexington, KY, USA. -Scopus indexed /available online @ flyash.info.
10. Marin, E., Lekka, M., Andreatta, F., Lanzutti, A., Fedrizzi, L., Itskos, G., Moutsatsou, A., Koukouzas, N., Kouloumbi, N. (2011). Electrochemical behaviour of aluminum - fly ash composites produced by powder metallurgy. *The European Corrosion Congress (EUROCORR 2011)*, 4-8 Sept 2011, Stockholm, Sweden.

Γ. Πανελλήνια Συνέδρια

11. Μουτσάτσου, Α., Ίτσκος Γ.Σ., Κούκουζας, Ν., Βουνάτσος, Π. (2009) «Μελέτη ιδιοτήτων συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας αλουμινίου με υλικό πλήρωσης ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη» 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση - ΕΒΠΙΑΡ, 1-3 Ιουνίου 2009, Αιανή Κοζάνης, Κοζάνη, Ελλάδα. .

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους παρακάτω ανθρώπους, χωρίς τους οποίους δεν θα ήταν δυνατή η εκπόνηση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής :

- Την Καθηγήτρια ΕΜΠ κυρία Αγγελική Μουτσάτσου για την ανάθεση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής. Η κυρία Μουτσάτσου με καθοδήγησε εξαιρετικά καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου ενώ παράλληλα η στήριξη και η συμπεριφορά της σε διαπροσωπικό επίπεδο υπήρξαν παροιμιώδεις. Την ευχαριστώ επίσης γιατί με την καθημερινή μας επαφή τα τελευταία χρόνια έχει συμβάλει σημαντικά στη σωστή διαμόρφωση του επαγγελματικού, ερευνητικού και προσωπικού μου προσανατολισμού.
- Τον Δρ. Νικόλαο Κούκουζα, Δ/ντή Ερευνών ΕΚΕΤΑ/ΙΤΕΣΚ. Το ΙΤΕΣΚ και ο κ. Κούκουζας προσωπικά στάθηκε αρωγός, τόσο υλικοτεχνικά, όσο και επιστημονικά στην εκπόνηση των όλων των ερευνητικών αντικειμένων της συγκεκριμένης διατριβής. Τον κ. Κούκουζα τον ευχαριστώ επίσης γιατί πάντοτε έδινε προτεραιότητα στο διδακτορικό μου, παρέχοντάς μου τον αναγκαίο χρόνο να αντιμετωπίσω όλα τα ζητήματα που ανέκυπταν με την απαιτούμενη προσοχή.
- Τον Dr. Pradeep K. Rohatgi, University of Wisconsin-Milwaukee & State of Wisconsin Distinguished Professor. Ο Καθηγητής Rohatgi είναι ο εμπνευστής και παγκόσμιος «πατέρας» της ιδέας των συνθέτων υλικών αλουμινίου/κραμάτων αλουμινίου-ιπτάμενων τεφρών. Η 3-μηνη παρουσία μου στο εργαστήριό του υπήρξε το καθοριστικότερο, ίσως, στάδιο πραγματοποίησης της διατριβής μου καθώς επίσης και της γενικότερης κατάρτισης μου στον τομέα των συνθέτων υλικών. Επίσης, στο πλαίσιο αυτό θέλω να ευχαριστήσω θερμά του μεταδιδακτορικούς ερευνητές του University of Wisconsin-Milwaukee, Dr. Benjamin F. Schultz και Dr. John D. Defouw.
- Τον Χάρη Βασιλάτο από το Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ. Ο Χάρης υπήρξε ένας ιδιαίτερα πολύτιμος συνεργάτης στην εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής. Με την προθυμία του και την επιστημονική του πληρότητα, συνέβαλε τα μέγιστα στην επιτυχή ολοκλήρωση ορισμένων από τα πιο σημαντικά ερευνητικά αντικείμενα της συγκεκριμένης διατριβής.
- Τον Prof. Hans J. Roven από το Norwegian University of Science and Technology (NTNU) / Dept. of Materials Science and Engineering, στο εργαστήριο του οποίου στο Trondheim της Νορβηγίας πραγματοποίησα ένα σημαντικό μέρος της διδακτορικής μου

- έρευνας. Η ευκαιρία να εργασθώ στο συγκεκριμένο ίδρυμα μου δόθηκε κατόπιν επιλογής μου για υποτροφία κινητικότητας ερευνητών από τον Χρηματοδοτικό Οργανισμό του Ευρωπαϊκού Οικονομικού Χώρου (ΕΟΧ) και το ΕΜΠ. Τους ευχαριστώ ιδιαίτερος για την τιμητική αυτή διάκριση και τη σημαντική υποστήριξη της έρευνάς μου.
- Τη Δρ. Μαρία Λέκκα, τον Elia Marin, τον Dr. F. Andreatta και τον Prof. L. Fedrizzi από το University of Udine, Department of Chemistry, Physics and Environment. Με τη συγκεκριμένη εξαιρετική ερευνητική ομάδα συνεργαστήκαμε στο πλαίσιο του ελέγχου της συμπεριφοράς στη διάβρωση των υλικών που παράχθηκαν στη διδακτορική διατριβή και το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερη χαρά και τιμή μου.
 - Τα παιδιά με τα οποία συνεργαστήκαμε στο πλαίσιο της διπλωματικής τους στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και ιδιαίτερα τον πρώτο κατά χρονολογική σειρά και μετέπειτα φίλο και συνάδερφο μου, Παναγιώτη Βουνάτσο. Επίσης τους συναδέλφους και συνοδοιπόρους μου στο ΙΤΕΣΚ, οι οποίοι με ανέχονται σε καθημερινή βάση.

Θα ήθελα τέλος να σημειώσω ότι η επαγγελματική μου εμπειρία και η διαρκής εκπαίδευσή μου στο ΕΚΕΤΑ/ΙΤΕΣΚ συνέβαλαν τα μέγιστα στην υλοποίηση των στόχων της διδακτορικής μου έρευνας. Στο πλαίσιο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Εμμανουήλ Κακαρά ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα από μικρή ηλικία να εργασθώ και να σταδιοδρομήσω στο σημαντικό αυτό Οργανισμό.

*Καλή Ανάγνωση,
Γρηγόρης Τσκος*

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

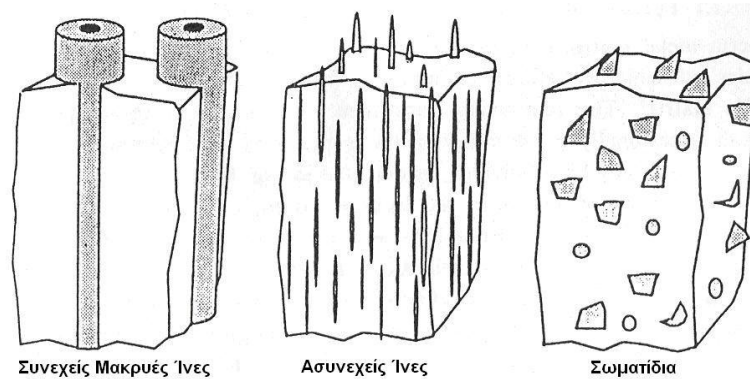
A. Θεωρητικό Μέρος

A.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

A.1.1. Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's), ονομάζονται τα μηχανικά παρασκευασθέντα υλικά, τα οποία προέρχονται από το συνδυασμό υλικών δύο ή περισσότερων φάσεων, μια εκ των οποίων είναι μεταλλικής φύσεως, ούτως ώστε το τελικό υλικό να αποκτήσει βελτιωμένες ιδιότητες, σε σχέση με τα δύο ή περισσότερα τα οποία το συνθέτουν. Όπως θα αναλυθεί παρακάτω, ανάλογα με το είδος των πρώτων υλών που αποτελούν τα σύνθετα, μπορεί να προκύψει αναβάθμιση σε ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένων αντοχής, δυσκαμψίας, καθώς επίσης και μικροτέρων συντελεστών τριβής και φθοράς [1].

Στην οικογένεια των MMC's περιλαμβάνεται ένα μεγάλο εύρος υλικών, τα οποία διαφέρουν ως προς την κλίμακα και των εσωτερική μικροδομή τους. Τα ενισχυτικά υλικά είναι συνήθως κεραμικά, κυρίως οξειδία, καρβίδια, ή νιτρίδια, ενώ σε συγκεκριμένες περιπτώσεις προτιμάται η χρήση πυρίμαχου μετάλλου (σύνθετο υλικό με ενισχυτική φάση σε μορφή καλωδίων). Ανάλογα με το είδος της ενισχυτικής φάσης, η οποία προφανώς μεταβάλλει τη μικροδομή του συνθέτου, προκύπτει ο διαχωρισμός τους, στις εξής πέντε μεγάλες κατηγορίες: Σύνθετα μεταλλικής μήτρας, με ενισχυτικό υλικό σε μορφή: α) συνεχών ινών μεγάλου μήκους, β) ασυνεχών ινών μικρού μήκους, γ) σωματιδίων, δ) λεπτών νιφάδων (whiskers) και ε) καλωδίων (wires). Η Εικόνα A.1 αποδίδει σχηματικά το διαχωρισμό στις κατηγορίες των συνθέτων υλικών.



Εικόνα A.1. Απεικόνιση συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση συνεχών, ασυνεχών ινών και σωματιδίων [2].

Οι ίνες βορίου (B), γραφίτη (C), αλούμινας (Al_2O_3) και ανθρακοπυριτίου (SiC), γνωρίζουν τις ευρύτερες εφαρμογές. Οι ίνες B παρασκευάζονται με χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) πάνω σε πυρήνα βολφραμίου ή άνθρακα. Με την ίδια τεχνική

A. Θεωρητικό Μέρος

παρασκευάζονται και οι ίνες SiC. Οι συνεχείς ίνες Al_2O_3 παρασκευάζονται είτε από πολυακρυλονιτρίλιο, είτε από πίσσα. Τα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ασυνεχών ινών μικρού μήκους, έχουν ως βάση τους, είτε Al_2O_3 , είτε $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Και τα δύο, αυτά, υλικά είχαν, πρωταρχικά, αναπτυχθεί προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικά. Τα μεταλλικά καλώδια που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση μετάλλων ή μεταλλικών κραμάτων αποτελούνται κυρίως από βολφράμιο (W), βηρύλλιο (Be), τιτάνιο (Ti) και μολυβδαίνιο (Mo) [3]. Αναφέρεται ότι, σε αντίθεση π.χ. με τα σύνθετα υλικά μήτρας πολυμερούς, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, λόγω της δυνατότητας μεγάλου εύρους μορφοποίησής τους, δεν υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί όσον αφορά το είδος της ενισχυτικής φάσης που θα χρησιμοποιηθεί, ανάλογα με την εφαρμογή. Τουναντίον, ακόμα και τα σύνθετα υλικά με ενισχυτικό υλικό ινών μεγάλου μήκους μπορεί να κοπούν και να υποστούν συγκεκριμένη μορφοποίηση [3].

Ανάμεσα στα διάφορα υλικά ενίσχυσης, τα σωματίδια (στα οποία αναφέρεται και η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή) είναι τα περισσότερο συνήθη στις διάφορες εμπορικές εφαρμογές, λόγω και του χαμηλού τους κόστους (μάλιστα, όπως θα αναλυθεί αργότερα, η ιπτάμενη τέφρα είναι από τα φθηνότερα, ίσως το πιο φθινό, ανάμεσα στα διαθέσιμα). Η διασπορά κεραμικών σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας δύναται να οδηγήσει στην ανάπτυξη ισοτροπικών ιδιοτήτων από το σύνθετο υλικό, υποσχόμενες δυνατότητα χρήσης σε κατασκευαστικές εφαρμογές. Σε ιδανικές συνθήκες (οι οποίες επιχειρήθηκε να επιτευχθούν και στις πειραματικές συνθήκες της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής), τα ενισχυτικά σωματίδια θα πρέπει να είναι ομογενοποιημένα, λεπτόκοκκα και να κινούνται σε ένα ιδιαίτερα στενό εύρος μεγεθών (διαμέτρων), προκειμένου, κατά κύριο λόγο, να αποφευχθούν ενδεχόμενα φαινόμενα ανισοτροπίας, τα οποία μπορεί να προκύψουν λόγω προσανατολισμού συγκεκριμένων ομάδων σωματιδίων. Επίσης, επιλέγεται συνήθως τα σωματίδια ενίσχυσης της μεταλλικής μήτρας να είναι χημικά αδρανή, ούτως ώστε να μην προκύπτουν χημικές αντιδράσεις, οι οποίες μπορεί να αποδειχθούν επιβλαβείς για τις ιδιότητες του υλικού [4]. Στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, επιλέχθηκε σκοπίμως η χρήση ενεργών, χημικά, σωματιδίων (ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Καρδιάς και Μεγαλόπολης), προκειμένου τα τελικά σύνθετα υλικά να επωφελούνται από την αντίδραση των Ca και Si με το Si και Al της μήτρας των υλικών αντίστοιχα, έτσι ώστε να σχηματισθούν καινούργιες, σκληρότερες, ορυκτολογικές φάσεις, ενισχύοντας την επιφανειακή σκληρότητα και τις τριβολογικές αντοχές των συνθέτων.

Ο Rohatgi [5] αναφέρει ότι τα τελευταίας γενιάς σύνθετα υλικά διαφέρουν από τα υλικά που παράγονταν στα χυτήρια σε σχέση με τον όγκο, το σχήμα και το μέγεθος του ενισχυτικού υλικού που μπορεί να προστεθεί στη μήτρα του μετάλλου. Τα σύγχρονα σύνθετα υλικά είναι μη

A. Θεωρητικό Μέρος

ισορροπημένοι συνδυασμοί μετάλλων και κεραμικών, όπου υπάρχουν αρκετά λιγότεροι θερμοδυναμικοί περιορισμοί όσον αφορά στα ποσοστά, στο σχήμα και στο μέγεθος των κεραμικών φάσεων. Με προσεκτικό έλεγχο των σχετικών ποσοτήτων και της κατανομής των συστατικών που απαρτίζουν το σύνθετο υλικό, καθώς επίσης και των συνθηκών της διεργασίας, τα σύνθετα υλικά που θα δημιουργηθούν μπορεί να έχουν πολύ ανώτερες ιδιότητες από αντίστοιχα μονολιθικά υλικά. Στους Πίνακες A1 και A2 δίδονται ενδεικτικά οι μεταβολές στις ιδιότητες σύνθετων υλικών τα οποία κατασκευάζονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, καθώς επίσης και το είδος των ιδιοτήτων που βελτιώνονται.

Πίνακας A.1. Ιδιότητες σύνθετων υλικών που κατασκευάζονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Υλικό	Ποσοστό Ινών (%)	Ειδική αντοχή (Nm/kg)	Ειδικό μέτρο ελαστικότητας (10^7 m/kg)
Al ₂ O ₃ /(FP)Al-Li			
0°	60	20000	7.59
90°	60	5000-6000	4.41
SiC/Ti-6 Al-4V			
0°	35	45300	7.77
90°	35	10200	-
C/Mg ThomeI	38	28300	-
C/Al	30	28200	6.53
6061 Al	-	11500	2.53
2014 Al	-	17100	2.59
SiC _(f)	100	78400	15.7
SiC _(w)	100	6.67*10 ⁵	21.9
Al ₂ O _{3(F)}	100	50000	11.8
B _(f)	100	1.54*10 ⁵	16.2
C _(f)	100	1.62*10 ⁵	13.5
Be _(f)	100	59500	16.8
W _(f)	100	15000	1.79
B/Al			
0°	50	56600	7.92
90°	50	5280	5.66
SiC/Al			
0°	50	8800	10.9
90°	50	3700	-

Όπου f: ίνες, w: νιφάδες

A. Θεωρητικό Μέρος

Πίνακας Α.2. Πιθανές εφαρμογές σύνθετων υλικών.

Σύνθετο Υλικό (Μήτρα / Ενίσχυση)	Εφαρμογή	Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά
Αλουμίνιο/Γραφίτης	ρουλεμάν	Φθηνότερα, ελαφρύτερα, αυτόλιπαινόμενα
	Πιστόνια αυτοκινήτων	Μειωμένη φθορά
Αλουμίνιο/ Al_2O_3	Κύλινδροι, πιστόνια	Ελαφρύτερα
Αλουμίνιο/SiC – Al_2O_3	Δακτύλιου/μπιέλες	Εξοικονομεί καύσιμο, βελτιωμένη απόδοση, τριβολογικές εφαρμογές
Χαλκός/Γραφίτης	Συρόμενες ηλεκτρικές επαφές	Πολύ καλή αγωγιμότητα και καλή μηχανική επεξεργασία
Αλουμίνιο/SiC	Πτερωτές υπερσυμπιεστή	Αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, τριβολογικές εφαρμογές
Μαγνήσιο/Ίνες άνθρακα	Σωληνοειδή σύνθετα υλικά για διαστημικές κατασκευές	Μηδενική θερμική διαστολή, Αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, καλή ειδική αντοχή και καλή ειδική δυσκαμψία
Αλουμίνιο/ζιρκόνιο	Κοπτικά εργαλεία, Καλυμμένες πτερωτές	Σκληρό, αντοχή στην τριβή, τριβολογικές εφαρμογές
Αλουμίνιο/SiC		
Αλουμίνιο/silica		
Αλουμίνιο/τέφρα		
Αλουμίνιο/πυλός		
	Υλικά χαμηλού κόστους με απαίτηση χαμηλής ενέργειας	Φθηνό και ελαφρύ υλικό για κατασκευές

Συγκρίνοντας τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με τα αντίστοιχα καθαρά μέταλλα, τα πρώτα είναι δυνατόν να αποκτήσουν τα εξής πλεονεκτήματα: α) Υψηλότερο λόγο αντοχής / πυκνότητας, β) Υψηλότερο λόγο δυσκαμψίας / πυκνότητας, γ) Καλύτερη αντοχή στην κόπωση, δ) Καλύτερες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερη αντοχή & χαμηλότερο λόγο ερπυσμού), ε) Χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής και στ) Καλύτερη αντίσταση στην φθορά. Συγκρίνοντας τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, με τα αντίστοιχα πολυμερικής μήτρας, τα πρώτα είναι δυνατόν να αποκτήσουν τα εξής πλεονεκτήματα: α) Μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, β) Μεγαλύτερη εγκάρσια αντοχή και δυσκαμψία, γ) Μη-απορροφητικότητα υγρασίας, δ) Υψηλότερους συντελεστές ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και ε) Δυνατότητα κατασκευής τους με τεχνικές και εξοπλισμό χαμηλού κόστους [3]. Αντιθέτως, κάποια από τα σημαντικά μειονεκτήματα των MMC's σε σχέση με τα προηγούμενα, είναι ότι το κόστος κατασκευής τους μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο, ενώ, ειδικά στην περίπτωση της ενίσχυσης με ίνες, η μέθοδος εισαγωγής τους στη μεταλλική μήτρα μπορεί να απαιτεί περίπλοκες διεργασίες.

A. Θεωρητικό Μέρος

A.1.2 Αύξηση μηχανικών αντοχών μέσω ενίσχυσης της μεταλλικής μήτρας

Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων εξαρτώνται από το πλήθος, το μέγεθος, τη μορφή και τη διασπορά του ενισχυτικού υλικού, εκτός από τις ιδιότητες αυτούσιας της μήτρας. Εξ' ορισμού ένα σύνθετο υλικό χρειάζεται φάση ενίσχυσης σε ποσοστό πάνω από 1% κ.ο., το οποίο της επιτρέπει να μπορεί να συμμετάσχει μέσω της δυνατότητάς της να φέρει φορτία και όχι απλώς να δρα για τον έλεγχο της κίνησης των μετατοπίσεων. Η μορφή της διεσπαρμένης φάσης είναι τόσο σημαντική στον καθορισμό της ικανότητας του συνθέτου να φέρει φορτίο, ώστε αυτά έχουν διαχωριστεί ως εξής:

- 1) Ενισχυμένα σύνθετα υλικά με συνεχείς και ασυνεχείς ίνες και
- 2) Ενισχυμένα σύνθετα υλικά με σωματίδια ή νιφάδες

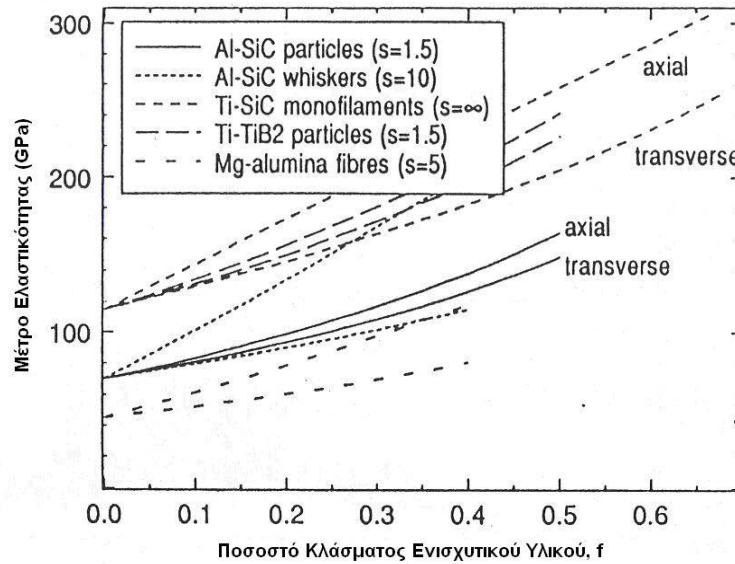
Η αναλογία μήκους/διαμέτρου της ίνας καθορίζει τελικά και την κατηγοριοποίηση της. Σε σύνθετα υλικά με συνεχείς ίνες, το φορτίο εφαρμόζεται απ' ευθείας στη μήτρα και στην ίνα. Σε σύνθετα υλικά με ασυνεχείς ίνες ή σωματίδια, το φορτίο μεταδίδεται στο διεσπαρμένο ενισχυτικό υλικό μέσω της μήτρας. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει καλή διασπορά, τότε αυτό συνεπάγεται διατμητικές τάσεις. Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων με ασυνεχείς ίνες είναι παρόμοιες με αυτές των συνθέτων που έχουν ενισχυθεί με σωματίδια ή νιφάδες, με τη διαφορά ότι η αντοχή των συνθέτων υλικών με ασυνεχείς ίνες αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος του μήκους τους προς τη διάμετρο.

A.1.2.1 Αύξηση δυσκαμψίας και ελαστικότητας

Η δυνατότητα για αύξηση της δυσκαμψίας και της ειδικής δυσκαμψίας του μετάλλου / κράματος, μέσω της ενίσχυσής του με σωματίδια, αλλά και ίνες ή νιφάδες, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους λόγους επιλογής παρασκευής των MMC's. Η δυσκαμψία είναι μία κρίσιμη σχεδιαστική παράμετρος για πολλά μηχανικά μέρη διαφόρων κατασκευών. Μηχανικά μέρη τα οποία περιστρέφονται ή χρησιμοποιούνται για κατασκευή σκελετών αμαξωμάτων και για τα οποία τα μέταλλα προσφέρουν σημαντικούς συνδυασμούς σκληρότητας, ικανότητας για μορφοποίηση, σταθερότητα στο περιβάλλον και αντοχής. Παρόλα αυτά -με μικρές εξαιρέσεις- δεν υπάρχει σκοπός αύξησης της δυσκαμψίας ενός μετάλλου με μικρές προσθήκες ή με έλεγχο της μικροδομής του [2]. Παραδείγματα εφαρμογών οι οποίες στηρίζονται κυρίως στη δυσκαμψία του μετάλλου, περιλαμβάνουν στροφαλοφόρους άξονες, σχάρες οργάνων, πλαίσια ποδηλάτων, ακόμα και μέρη πυραύλων (οι οποίοι αποτελούνται κατά 40% κ.β. από SiC/Al, αντικαθιστώντας

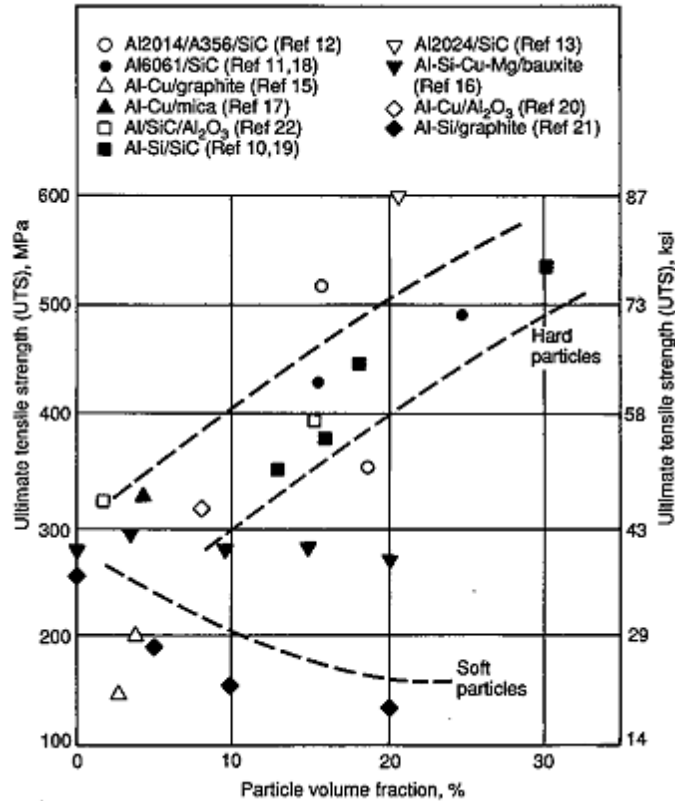
A. Θεωρητικό Μέρος

το Be) [6]. Η Εικόνα A.2 απεικονίζει την αύξηση δυσκαμψίας που επιτυγχάνεται κατά την παρασκευή των κυριότερων εμπορικών MMC's, με τα διάφορα είδη ενισχυτικής φάσης.



Εικόνα A.2. Μέτρο ελαστικότητας διαφόρων MMCs του εμπορίου [2].

Σε μελέτη που έκαναν ο Rohatgi και άλλοι [7], αναφέρουν ότι πηγαίνοντας πέρα από το πλαίσιο της θεωρίας ελαστικότητας, η παρουσία διεσπαρμένων σκληρών σωματιδίων θα προκαλέσει πρόσθετη σκλήρυνση, γεγονός το οποίο δεν είναι σημαντικό στην περίπτωση μαλακών σωματιδίων με μέτρο διάτμησης χαμηλότερο από εκείνο του κράματος της μήτρας. Έτσι, σύνθετα υλικά με μαλακά σωματίδια όπως ο γραφίτης, έχουν χαμηλότερη αντοχή σε σύγκριση με το κράμα της μητρικής φάσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα A.3. Η αντοχή των συνθέτων υλικών που περιέχουν σκληρά σωματίδια αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε αυτά. Ωστόσο, η ολκιμότητα των σύνθετων υλικών που περιέχουν τόσο μαλακά, όσο και σκληρά σωματίδια, μειώνεται σε σύγκριση με εκείνη του απλού κράματος, πιθανώς λόγω της αποκόλλησης της διεπιφάνειας σε χαμηλές τάσεις εφελκυσμού.

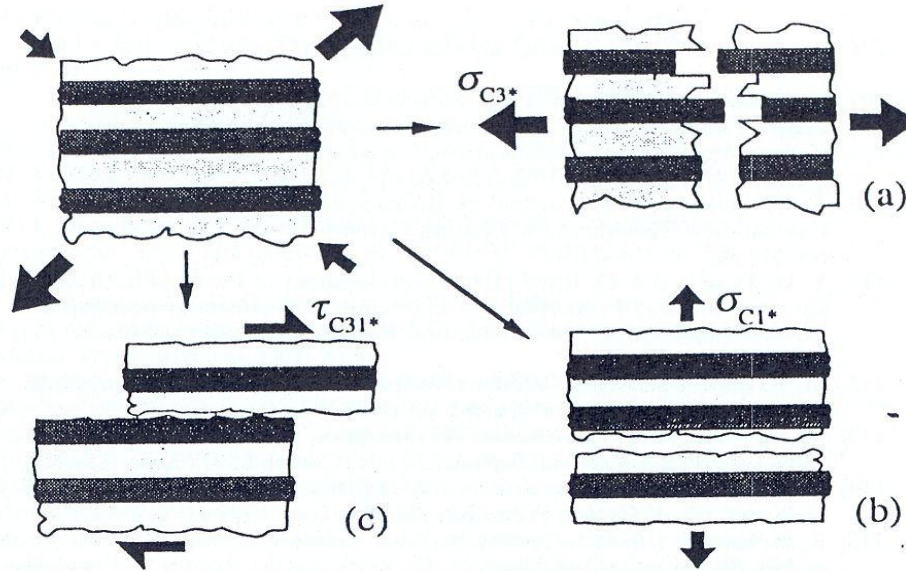


Εικόνα Α3. Αντοχή σε εφελκυσμό σε συνάρτηση με το ποσοστό ενισχυτικού υλικού.

A.1.2.2 Ενίσχυση αντοχών

Η ενίσχυση των αντοχών του μετάλλου, εκφρασμένη σε όρους τάσης διαρροής ή τάσης αστοχίας, μπορεί να είναι αρκετά σημαντική για πληθώρα εφαρμογών. Επιπλέον, η αντίσταση στην κόπωση σε μικρές διαφορές θερμοκρασιών μπορεί να αυξηθεί, παρόλο που η δυσθραυστότητα και η πλαστικότητα συνήθως μειώνονται κατά την ενίσχυση του υλικού. Γενικότερα όμως, υπάρχουν λίγες περιπτώσεις στις οποίες τα MMC's χρησιμοποιούνται για την καλύτερη αντοχή που προσφέρουν, τουλάχιστον σε θερμοκρασία δωματίου. Ορισμένες όμως εφαρμογές, κρίνουν αναγκαία τη χρήση ελαφροβαρών υλικών με αυξημένη αντοχή και αντίσταση σε μηχανική καταπόνηση. Το συνηθέστερο MMC για τον σκοπό αυτό είναι το Ti – 6Al – 4V. Επιπλέον, οι αντοχές είναι σημαντικές σε περιπτώσεις όπου η ενισχυμένη δυσκαμψία χρησιμοποιείται από λεπτότερα τμήματα, τα οποία υποφέρουν και τις μεγαλύτερες τάσεις [8]. Η Εικόνα Α.3 παρουσιάζει τα τρία είδη αστοχίας και θραύσης ενός MMC.

A. Θεωρητικό Μέρος



Εικόνα Α.4. Είδη αστοχίας και θραύσης στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας: α) Αξονική εφελκυστική τάση β) Εγκάρσια εφελκυστική τάση γ) Διατμητική εφελκυστική τάση.

Ο Kulkarni και άλλοι [9] μελέτησαν τις δυνάμεις θραύσης των ινών κοκοφοίνικα, των οποίων το μήκος κυμαίνεται από 0.001 m ως 0.065 m και η διάμετρος από $0.15 \cdot 10^{-3}$ m έως $0.35 \cdot 10^{-3}$ m. Στη συγκεκριμένη μελέτη, για την ικανοποιητική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε στατιστική ανάλυση Weibull δύο παραμέτρων. Διαπιστώθηκε ότι η κατανομή δύναμης σε οποιοδήποτε μήκος (και για οποιαδήποτε διάμετρο των ινών) μπορεί να εκπροσωπηθεί ικανοποιητικά από μονοτροπικές κατανομές Weibull. Το διάγραμμα του μέσου της δύναμης θραύσης δείχνει μια γραμμική σχέση μεταξύ 0.065 m και 0.006 m. Για μήκη κάτω από 0.006 m, η δύναμη είναι σχετικά ανεξάρτητη του μήκους.

Η αύξηση των παραμέτρων της κατανομής Weibull, m , με αύξηση της διαμέτρου του, δείχνει ότι η κατανομή των τμημάτων που έχουν παρουσιάσει θραύση είναι περισσότερο ομοιόμορφη σε ίνες μεγάλης διαμέτρου. Η προέλευση των αστοχιών σε ίνες κοκοφοίνικα μπορεί να είναι από δύο πηγές: α) ελαττώματα κατά την ανάπτυξη και β) ελαττώματα κατά την επεξεργασία. Αυτές οι ατέλειες και η διασπορά αστοχιών σε ίνες κοκοφοίνικα είναι υπεύθυνες για την παρατηρηθείσα κατανομή των τιμών της δύναμης θραύσης.

Ο Rohatgi και άλλοι [7] αναφέρουν μία σειρά σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της σκληρότητας των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας. Στον Πίνακα Α3 παρατίθενται ενδεικτικά μερικά από αυτά.

A. Θεωρητικό Μέρος

Πίνακας Α.3. Σωματίδια που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της σκληρότητας των MMC's.

Είδος Σωματιδίου	Πυκνότητα (g/cm ³)	Σκληρότητα κατά Mohs	Σκληρότητα (GPa)
TiC	4.93	9	20-30
SiC	3.22	9-9.5	24.5-29
Al ₂ O ₃	3.97	9	18-26
WC	15.63	8-9	24
TiN	5.22	-	20.61
Si ₃ N ₄	3.44	-	16-20
VC	5.77	-	16-18
TiO ₂	4.26	6-6.5	12.7
ZrSiO ₄	4.56	7.5	11
ZrO ₂	5.89	-	6.5-10
SiO ₂	2.65	7	8
MgO	3.55-3.68	5.5	-
Γυαλί	2.48-2.54	4.5-6.5	4
Μίκα	2.7-2.8	2.8	0.3
Τάλκης	2.58-2.83	1-2	-
MoS ₂	4.62-4.8	1-1.5	-
Γραφίτης	2.09-2.23	0.5-1	0.25
PTFE (a)	2.13	-	< 0.2

A.1.2.3 Ενίσχυση της αντίστασης ερπυσμού

Βελτίωση της αντίστασης ερπυσμού προκύπτει, κυρίως, μέσω της προσθήκης κεραμικών συνεχών ινών στα περισσότερα είδη μεταλλικής μήτρας. Η σπουδαιότερη εμπορική εφαρμογή η οποία είναι δυνατόν να επωφεληθεί σημαντικά από την αύξηση της αντίστασης στον ερπυσμό, αναφέρεται στις τουρμπίνες των μηχανών τζετ, όπου ο σκοπός είναι η αντικατάσταση των πτερυγίων της τουρμπίνας που έχουν ως βάση το νικέλιο με μέρη φτιαγμένα από ελαφρύτερα υλικά [2].

A.1.2.4 Ενίσχυση τριβολογικών επιδόσεων

Σε μελέτη των Prasad και Rohatgi [10], γίνεται αναφορά στο γεγονός ότι αρκετά κράματα Al και συγκεκριμένα Al/Si, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές που απαιτούν τριβολογικές αντοχές όπως πιστόνια σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Έχει γίνει επίσης προσπάθεια χρήσης υπερευκτικτικών κραμάτων Al-Si για χιτώνια κυλίνδρων, ώστε να αντικαταστήσουν τον κατά πολύ βαρύτερο χυτοσίδηρο. Παρότι όμως τα κράματα Al εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες για τριβολογικές εφαρμογές, η χαμηλή τους αντοχή seizure τα κάνει εύαλωτα σε συνθήκες ελλιπούς

A. Θεωρητικό Μέρος

λίπανσης. Η αντοχή seizure του Al είναι αρκετά υψηλή σε συνθήκες οριακής λίπανσης. Με βάση αυτό του γεγονότος, έχει προταθεί από τους Badia και Rohatgi, η διασπορά σωματιδίων γραφίτη μέσα στο αλουμίνιο μέσω τεχνικής τηγμένου μετάλλου. Ως αποτέλεσμα, δημιουργήθηκε μία σειρά συνθέτων υλικών μήτρας Al η οποία περιέχει διεσπαρμένα λιπαντικά σωματίδια όπως ο γραφίτης και η μίκα αλλά και σκληρά κεραμικά σωματίδια όπως η ζirkονία (ZrO_2), η αλουμίνα (Al_2O_3) και το καρβίδιο του πυριτίου (SiC).

Ενώσω διαφορετικές εφαρμογές σε υλικά που φθείρονται απαιτούν διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης, έτσι ώστε να πετύχουν το βέλτιστο ρυθμό φθοράς, είναι σύνηθες φαινόμενο ο ρυθμός φθοράς να μειώνεται έως και δέκα φορές με την χρήση ενίσχυσης στο υλικό. Επιπλέον, είναι ωφέλιμο να γίνεται έλεγχος της κατανομής της ενίσχυσης, έτσι ώστε το υλικό να αποκτά μεγάλη αντίσταση στη φθορά σε επιλεγμένες επιφάνειες, αφήνοντας άλλες περιοχές ικανές για μεταφορά θερμότητας κλπ. Αυτό μπορεί να γίνει με επιλεκτική ενίσχυση κρίσιμων περιοχών, για παράδειγμα με προσθήκη ινών μέσα στο καλούπι πριν από τη χύτευση. Συνήθως είναι σημαντικό η αντίσταση στην φθορά να συνδυάζεται και με άλλες ιδιότητες, όπως π.χ. υψηλή θερμική αγωγιμότητα (για την απαγωγή της θερμότητας που παράγεται κατά την τριβή) και υψηλή δυσκαμψία [11]. Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ασχολείται εκτενώς με τις τριβολογικές επιδόσεις των παρασκευασθέντων συνθέτων, μελετώντας τις αυξομειώσεις του ρυθμού φθοράς και του συντελεστή τριβής, ως αποτέλεσμα της επίδρασης της προσθήκης των ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών στο Al και σε κράματά του.

Ο Pai και άλλοι [12], μελέτησαν το ρυθμό φθοράς διαφορετικών συνθέτων μήτρας κραμάτων Al σε περιβάλλον λίπανσης, σε περιστρεφόμενο σιδερένιο δίσκο. Βρήκαν ότι οι ρυθμοί φθοράς των σύνθετων υλικών με μήτρα Al-Si-Ni και ενισχυτικό υλικό γραφίτη ήταν αρκετά χαμηλότεροι από αυτούς των καθαρών κραμάτων Al, Al-Si και Al-Si-Ni και ειδικότερα για πιέσεις πάνω από 0.02 kg/mm^2 . Η υψηλή αντοχή στην τριβή αποδόθηκε στην ύπαρξη των σωματιδίων γραφίτη στη μήτρα, τα οποία μπορούν να δρουν ως στερεό λιπαντικό. Η προσθήκη Ni σε κράμα Al-Si από μόνη της υποβαθμίζει τις τριβολογικές επιδόσεις του συνθέτου. Σύνθετα υλικά με Al-Si-Ni και συγκέντρωση γραφίτη πάνω από 2% κ.β. μπορούν να αφεθούν χωρίς λίπανση πάνω στον περιστρεφόμενο σιδερένιο δίσκο μετά από δοκιμή με λίπανση διάρκειας ενός λεπτού. Τα σωματίδια του γραφίτη είναι ικανά να αντικαταστήσουν ένα μέρος του Zn στα κράματα Al-Zn. Τέλος, συμπεράναν ότι καλές τριβολογικές επιδόσεις των σύνθετων υλικών με κράματα Al και γραφίτη πάνω από κάποιες πιέσεις οφείλεται στο σχηματισμό συνεχούς φιλμ οξειδίων στην επιφάνεια επαφής.

Ο Surappa και άλλοι [13], μελέτησαν το ρυθμό φθοράς για σύνθετα υλικά με κράματα Al και Al-Si τα οποία περιέχουν σωματίδια $\gamma-Al_2O_3$ μεγέθους $100 \mu\text{m}$ σε ποσοστό 5% κ.β. Σε αυτή τους

A. Θεωρητικό Μέρος

την μελέτη, βρήκαν ότι ο ρυθμός φθοράς σε συνθήκες συνεχούς τριβής του Al και των κραμάτων Al-11.8Si και Al-16Si μειώνεται με την προσθήκη σωματιδίων γ -Al₂O₃ μεγέθους 100 μ m. Με τη διασπορά 5% κ.β σωματιδίων Al₂O₃, η αντοχή στο εν λόγω είδος τριβής του Al είναι συγκρίσιμη με αυτή του ευκτιτικού κράματος Al-11.8Si και του υπερευκτιτικού κράματος Al-16Si. Επιπλέον, οι τριβολογικές επιδόσεις του συνθέτου Al-5% κ.β. Al₂O₃ είναι χειρότερες από αυτές του ευκτιτικού κράματος Al-11.8Si και του υπερευκτιτικού κράματος Al-16Si. Ακόμα, η μελέτη της επιφάνειας του σύνθετου υλικού Al-5% κ.β. Al₂O₃ έδειξε ότι υπήρξε απλά μετατόπιση συγκεκριμένων στρωμάτων του υλικού, σε αντίθεση με τα κράματα Al-11.8Si και Al-16Si, περιπτώσεις όπου εμφανίστηκαν ρωγμές στην επιφάνεια επαφής. Τέλος, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι τα σωματίδια Al₂O₃ μπορούν να αντικαταστήσουν το Si με το πλεονέκτημα απόκτησης παρόμοιων τριβολογικών επιδόσεων.

Ο Murali και άλλοι [14], μελέτησαν τις τριβολογικές επιδόσεις του κράματος Al-11.8%Si με ενισχυτικό υλικό τέφρα γεωργικών εφαρμογών σε ποσοστό 10-25% κ.ο. με μέση διάμετρο σωματιδίων 125 μ m. Οι δοκιμές έγιναν σε μηχανήμα με περιστρεφόμενο δίσκο και σταθερή ακίδα. Σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής (0.56 m/s), ο ρυθμός φθοράς και ο συντελεστής τριβής του συνθέτου υλικού μειωνόταν όσο αυξανόταν η (%) περιεκτικότητα σε σωματίδια τέφρας στην μήτρα. Σε μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής (5.38 m/s), ο ρυθμός φθοράς αυξάνονταν με την αύξηση του ποσοστού της τέφρας στη μήτρα κράματος Al. Από τη μελέτη με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), της φθαρμένης επιφάνειας του σύνθετου υλικού, δεν διαπιστώνεται η ύπαρξη προσκολλημένων σωματιδίων τέφρας. Ο μειωμένος ρυθμός φθοράς και ο συντελεστής τριβής σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής, αποδίδεται στην ύπαρξη προσκολλημένων σωματιδίων τέφρας στην επιφάνεια του συνθέτου υλικού.

Με βάση τις προαναφερθείσες μελέτες, δίδεται ο Πίνακας A.4 με τις ιδιότητες των ινών που προστέθηκαν και ερευνήθηκαν όσον αφορά τις τριβολογικές ιδιότητές τους σε MMC's.

Πίνακας A.4. Χαρακτηριστικά και παράμετροι ινών για βελτίωση τριβολογικών ιδιοτήτων.

Ίνες	Σύνθετο υλικό	Διάμετρος, (μ m)	Πυκνότητα (g/cm^3)	Αντοχή (GPa)	Μέτρο ελαστικότητας Young (GPa)
Thornel 50	Άνθρακας	6	1.67	2.40	413
Thornel 300	Άνθρακας	7	1.75	2.65	227
Hm 3000	Άνθρακας	7	1.90	2.43	365
Modmor I	Άνθρακας	8	1.85	2.05	317
Celion 6000	Άνθρακας	7	1.75	2.92	228
VSA-11	Άνθρακας	11	1.99	1.20	380
Saffil RF/Safflmax	δ -Al ₂ O ₃	3	3.30	2.00	300

A. Θεωρητικό Μέρος

SN-N-X	Si ₃ N ₄	0.2	3.20	3.0010.00	350
Tokamax	SiC	0.5	3.20	3-10	480
SiC	β – SiC	0.1-1	-	2.4	400-700
Fortafil 4R	Άνθρακας	8	-	348	218
Hercules A	Άνθρακας	8	-	508	243
Fiberfrax	Al ₂ O ₃ – 50SiO ₂	2.5	2.70	250	105
Nicalon	SiC	10-15	2.55	360-435	180-200

Οι Prasad και Asthana [15], αναφέρουν ότι όταν ένα μαλακό μέταλλο όπως το αλουμίνιο κινείται πάνω σε σκληρό χάλυβα χωρίς οποιαδήποτε εξωτερική υγρή ή στερεή λίπανση, το πρώτο αναμένεται να εισρεύσει και να προσκολληθεί στο τελευταίο, δημιουργώντας περιβάλλον χαμηλής διατμητικής αντοχής. Η μεταφορά αλουμινίου προς τη χαλύβδινη σφαίρα κατά τη διάρκεια ενός τυπικού πειράματος τριβής με τη μέθοδο ακίδας-δίσκου επιβεβαιώνει την υπόθεση αυτή. Η απώλεια υλικού του αλουμινίου θα συνεχίσει καθόλη την διάρκεια της ολίσθησης, και μπορεί να σχηματισθούν υπολείμματα φθοράς, ως αποτέλεσμα της χάραξης της μαλακής επιφάνειας του αλουμινίου από την τραχεία επιφάνεια του σκληρού χάλυβα, ή την αποκόλληση επιφανειακών στρωμάτων αλουμινίου.

Πίνακας Α.5. Χαρακτηριστικές ιδιότητες για επιλεγμένα ενισχυτικά υλικά.

	Πυκνότητα(kg/m ³)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Συντελεστής Θερμικής Διαστολής (10 ⁻⁶ *K)
Borsic	2710	3100	400	5
Ζαφείρι	4000	2000	470	6.2-6.8
PRD 166	4200	2500	385	-
Nextel 480	3050	2275	224	-
PAN υψηλής αντοχής C	1700	3500-5000	240-300	-0.75
PAN υψηλής ελαστικότητας C _f	1900	2300-3000	350-450	-1.15
Λεπτές νιφάδες SiC	3200	21000	840	-
Al ₂ O ₃ Saffil	3300	>2000	300	-
Al ₂ O ₃ FP	3900	1380-2070	380	7.4
SiC Nicalon	2550	2480-3240	179-207	3.1
Ιπτάμενη τέφρα	1600-2600	-	143-310	-
Κενόσφαιρες Ιπτάμενης τέφρας	400-600	-	-	-
Fiberfrax	2730	1600	104	-

Επίσης οι Prasad και Asthana [15], αναφέρουν ότι για τις ανάγκες της αυτοκινητοβιομηχανίας, έχει δοθεί έμφαση στην ανάπτυξη οικονομικά προσιτών συνθέτων μήτρας Al, με ενισχυτικό υλικό SiC και Al₂O₃, με σκοπό τη μείωση του βάρους και την αύξηση του βαθμού απόδοσης του

A. Θεωρητικό Μέρος

κινητήρα και προφανή οφέλη αναφορικά με την κατανάλωση καυσίμου και τις εκπομπές του οχήματος. Όμως, η αντικατάσταση εξαρτημάτων του κινητήρα από χυτοσίδηρο με άλλα, αντιστοίχως ελαφροβαρή κράματα Al, απαιτεί την υπέρβαση της κακής πρόσφυσης και της αντοχής θραύσης του αλουμινίου με τη διασπορά σωματιδίων SiC, Al₂O₃ και γραφίτη σε αυτό. Επιπλέον, είναι δυνατόν να επιτευχθεί αυξημένη πίεση στον κύλινδρο (και ως εκ τούτου υψηλότερες επιδόσεις του κινητήρα) καθώς τα σύνθετα υλικά μήτρας Al μπορούν να αντέξουν σε υψηλότερο μηχανικό και θερμικό φορτίο και να μειώσουν τις απώλειες θερμότητας του συστήματος.

Οι Sudarshan και Surappa [16] μελέτησαν την τριβολογική συμπεριφορά συνθέτου μήτρας κράματος Al (A356) που περιέχει ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 6 και 12 % κ.ο.. Η συμπεριφορά της τριβής ξηρής ολίσθησης του μη-ενισχυμένου κράματος και του συνθέτου υλικού μελετήθηκε με τη χρήση τριβομέτρου ακίδα σε δίσκο (pin on disk) σε φορτία 2, 10, 20, 50, 65 και 80 N με σταθερή ταχύτητα ολίσθησης 1 m/s. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντίσταση της τριβής ξηρής ολίσθησης του μη-ενισχυμένου κράματος αλουμινίου με ιπτάμενη τέφρα είναι σχεδόν παρόμοια με εκείνη των σύνθετων υλικών με Al₂O₃ και SiC. Τα σύνθετα εμφανίζουν καλύτερη αντοχή στη φθορά σε σχέση με το μη-ενισχυμένο κράμα μέχρι φορτίου της τάξεως των 80 N. Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και η κ.ο. συμμετοχή τους στο σύνθετο επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της αντίστασης στη φθορά και της τριβής του συνθέτου υλικού. Σε μεγάλα φορτία (>50N), όπου τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας λειτουργούν ως συστατικά που φέρουν φορτίο, η αντίσταση στη φθορά του συνθέτου υλικού με σωματίδια τέφρας μεγέθους 53 έως 106 μm ήταν ανώτερη από εκείνη του συνθέτου υλικού με σωματίδια μεγέθους 0.5-400 μm. Συμπεραίνεται ότι: α) Η ενσωμάτωση ιπτάμενης τέφρας 6% κ.ο. σε κράμα A356 Al έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τριβής ξηρής ολίσθησης (10 και 20 N), β) Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με 12% κ.ο. ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν χαμηλότερο ρυθμό φθοράς σε σχέση με το μη-ενισχυμένο κράμα στην περιοχή φορτίων 20-80 N και γ) Όσον αφορά στα σύνθετα υλικά με ιπτάμενη τέφρα 12% κ.ο., παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο χαμηλότερος είναι και ο ρυθμός φθοράς των υλικών.

Ο Ipek [17] μελέτησε τα χαρακτηριστικά της φθοράς πρόσφυσης του συνθέτου υλικού μήτρας A4147 Al και ενισχυτικού υλικού B₄C σε ποσοστά 10, 15 και 20% κ.β. και του συνθέτου υλικού με μήτρα Al και ενισχυτικό υλικό σωματίδια SiC σε ποσοστό 20% κ.β. Τα δύο σύνθετα υλικά παρήχθησαν με μεθόδους τηγμένου μετάλλου και μελετήθηκαν σε συνθήκες ξηρής τριβής και η συμπεριφορά τους συγκρίνεται με σύνθετο υλικό μήτρας A4147 Al και ενίσχυσης SiC 20% wt. Τα αποτελέσματα έδειξαν τα παρακάτω:

A. Θεωρητικό Μέρος

1. Η ανθεκτικότητα των σύνθετων υλικών A4147 Al/B₄C στη φθορά πρόσφυσης εξαρτάται από την ποσότητα των σωματιδίων B₄C,
2. η διακύμανση του ρυθμού φθοράς των σύνθετων υλικών δεν αλλάζει με την αύξηση της ποσότητας του εμπεριεχομένου B₄C σε ποσοστά άνω του 15% κ.β., υπό αυτές τις συνθήκες πειραματισμού, λόγω ελάχιστης αποκόλλησης επιφανειακών τμημάτων του συνθέτου,
3. ο μηχανισμός φθοράς άλλαξε από φθορά πρόσφυσης σε φθορά εκτριβής, με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του B₄C,
4. τα θρυμματισμένα σωματίδια κατά τη διάρκεια των δοκιμών της φθοράς έχουν, ως επί το πλείστον, ενσωματωθεί στην μήτρα αλουμινίου. Συνεπώς η μήτρα αλουμινίου είναι δυνατόν να συγκρατήσει τα αποκολλώμενα σωματίδια κατά την διάρκεια της φθοράς,
5. η τραχύτητα του φθαρμένου τμήματος της επιφάνειας μπορεί να γίνει ένας αποδεκτός δείκτης για τον μηχανισμό φθοράς,
6. το περιεχόμενο του συνθέτου υλικού Al/B₄C για τη βέλτιστη αντίσταση στην φθορά δεν αντιτίθεται πλήρως στην πλαστική παραμόρφωση της μήτρας αλουμινίου,
7. τα σωματίδια SiC έχουν ισχυρότερη επίδραση στις ιδιότητες φθοράς του κράματος A4147 Al σε σύγκριση με τα σωματίδια B₄C, είτε λόγω ισχυρότερης προσκόλλησης στη μήτρα κράματος αλουμινίου, είτε γιατί τα σωματίδια SiC έχουν καλύτερη διαβροχή από το κράμα A4147 Al σε σχέση με τα σωματίδια B₄C.

Ο Arık και άλλοι [18], ασχολήθηκαν με την παραγωγή και τη μελέτη της αντοχής στη φθορά χωρίς λίπανση, του σύνθετου υλικού Al-Al₄C₃ που παράχθηκε με τη μέθοδο της μηχανικής κραματοποίησης. Οι τριβολογικές ιδιότητες του συνθέτου μελετήθηκαν με τη μέθοδο ακίδας σε δίσκο. Στην περίπτωση κατά την οποία εφαρμόζονταν μικρή δύναμη, σχηματιζόταν ένα μηχανικά σταθερό στρώμα Fe στην ακίδα, το οποίο μείωνε το ρυθμό φθοράς του συνθέτου. Ωστόσο, σε εύρος μεγάλων φορτίων, σχηματιζόταν ένα μηχανικά παραμορφωμένο στρώμα στην επιφάνεια των δειγμάτων, το οποίο αύξανε το ρυθμό της φθοράς του υλικού. Γενικότερα παρατήρησαν ότι ο σχηματισμός σταθερού στρώματος Fe στην επιφάνεια του συνθέτου Al-Al₄C₃ σε μικρό εύρος δυνάμεων οδηγούσε σε μικρότερο ρυθμό φθοράς, ενώ υπό ισχυρότερα φορτία οδηγούσε σε παραμόρφωση αυτού του στρώματος, το οποίο λόγω δημιουργίας ρηγματώσεων ή θραυσμάτων αύξανε σημαντικά τον ρυθμό φθοράς.

Ο Mondal και άλλοι [19] μελέτησαν τη συμπεριφορά της φθοράς του κράματος AE42 Mg και του συνθέτου υλικού με κράμα AE42 Mg και 20% κ.β. μικρές ίνες saffil (τύπος κεραμικού ενισχυτικού υλικού) σε κατάσταση τριβής ξηρής ολίσθησης με τη μέθοδο της ακίδας σε δίσκο για φορτία από 5–40N και ταχύτητες περιστροφής 0.838, 1.676 και 2.513 m/s για συνολικά

A. Θεωρητικό Μέρος

διανυθείσα απόσταση ίση με 2.5 km. Τόσο στην περίπτωση του Mg όσο και των συνθέτων υλικών του, αυξάνεται ο ρυθμός φθοράς με την αύξηση του επιβαλλομένου φορτίου. Για όλες τις ταχύτητες ολίσθησης, παρατηρείται διασταύρωση των τιμών ρυθμού φθοράς με την αύξηση των τιμών του φορτίου. Παραδείγματος χάριν, πάνω από ορισμένο φορτίο, ο ρυθμός φθοράς των συνθέτων γίνεται μεγαλύτερος από αυτόν του κράματος, και η διασταύρωση αλλάζει σε χαμηλότερα φορτία με αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι οι βασικοί μηχανισμοί βρέθηκαν να είναι η φθορά εκτριβής και η οξεία πλαστική παραμόρφωση για το μη ενισχυμένο κράμα. Όσον αφορά στο σύνθετο υλικό, ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό φθοράς του, είναι η θραύση των εμπεριεχομένων ινών του.

Ο Zeng [20] μελέτησε συγκριτικά την παρασκευή και τις ιδιότητες συνθέτων υλικών μήτρας μπρούτζου με ίνες C, με και χωρίς επικάλυψη Cu. Τα σύνθετα υλικά στην περίπτωση αυτή, παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους της χημικής επικάλυψης και της κονιομεταλλουργίας αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χημική επικάλυψη Cu σε συνδυασμό με θερμή συμπίεση και πυροσυσσωμάτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή σύνθετων υλικών μπρούτζου και ινών άνθρακα με καλές φυσικές ιδιότητες, καλές τριβολογικές επιδόσεις και καλή αντίσταση στον εφελκυσμό. Οι ίνες C με επικάλυψη Cu μπορούν να υποβοηθήσουν τη δημιουργία διεπιφανειακών δεσμών μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας Cu. Επιπλέον, οι δοκιμές εφελκυσμού έδειξαν αναβάθμιση των σύνθετων υλικών Cu/ινών C, όσον αφορά την αντοχή τους στον εφελκυσμό.

A.1.2.5 Μείωση βάρους

Η ανάγκη για ελαφροβαρείς πρώτες ύλες γίνεται όλο και μεγαλύτερη σε διαφορές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές, με την αύξηση των αναγκών εξοικονόμησης ενέργειας και φυσικών πόρων. Στην κατεύθυνση αυτή, η κατασκευή και χρήση ελαφροβαρών MMC's, μπορεί να προσφέρει καίριες λύσεις. Σε πολλές περιπτώσεις, η προσθήκη ενισχυτικής φάσης αυξάνει την πυκνότητα κατά ένα μικρό ποσοστό, αλλά η αύξηση αυτή είναι συνήθως αποτέλεσμα επιδίωξης για ενίσχυση των αντοχών, δυσκαμψίας κλπ. Ωστόσο, υπάρχει μια πληθώρα περιπτώσεων, όπου η προσθήκη ενίσχυσης σε μορφή σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένων των ιπτάμενων τεφρών) ή ινών μειώνει αποφασιστικά την πυκνότητα των τελικών συνθέτων υλικών. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί η τεχνολογία τροποποίησης των υπερκράματων Ni, έτσι ώστε να μειωθεί η πυκνότητά τους. Ένα από τα σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζονται είναι αυτό της χημικής αντίδρασης του Ni με το εκάστοτε υλικό ενίσχυσης. Επίσης, ακόμα και χωρίς παράγωγα

A. Θεωρητικό Μέρος

κάποιας αντίδρασης, η παρουσία μεγάλων εύθραυστων συστατικών τείνει να διαταράσσει τους περίπλοκους μηχανισμούς αύξησης αντοχής οι οποίοι λαμβάνουν χώρα σε αυτά τα υλικά [2].

A.1.2.6 Συντελεστής θερμικής διαστολής

Κατά τον ίδιο τρόπο με τον οποίο η διαφορά στη δυσκαμψία μεταξύ μετάλλων και κεραμικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να ληφθούν τελικά σύνθετα υλικά μεγαλύτερου μέτρου ελαστικότητας, έτσι και η χαμηλή θερμική διαστολή των κεραμικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσαρμογή αυτής των σύνθετων σε τιμές συμβατές με τις απαιτήσεις διαφόρων υλικών. Το γεγονός αυτό μπορεί να φανεί χρήσιμο σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, από την κατασκευή πλακετών ηλεκτρονικών συσκευών, έως την κατασκευή τμημάτων οπτικών πλατφορμών και καθρεφτών laser.

A.1.2.7 Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα

Στο σχεδιασμό των συνθέτων υλικών, το σύνηθες πρόβλημα που παρουσιάζεται αφορά στον επιθυμητό συνδυασμό καλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας με καλές μηχανικές ιδιότητες, καθώς η ενίσχυση του μετάλλου για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του, οδηγεί σε σημαντική μείωση της αγωγιμότητάς του. Εφόσον η χρήση κεραμικών εγκλήσεων επιφέρει σημαντική ενίσχυση των αντοχών του υλικού, υπάρχει ενδιαφέρον αναφορικά με τη μεταβολή της αγωγιμότητας των συνθέτων συναρτήσει των ιδιοτήτων οι οποίες ενισχύονται.

Η θερμότητα διαχέεται εντός των υλικών μέσω της μετάδοσης φωτονίων και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Και οι δύο αυτοί φορείς διανύουν συγκεκριμένη μέση ελεύθερη διαδρομή λ μεταξύ των συγκρούσεων όπου γίνεται η μεταφορά της ενέργειας, έχοντας μέση ταχύτητα v . Η θερμική αγωγιμότητα συνδέεται με αυτές τις δύο παραμέτρους μέσω του παρακάτω τύπου:

$$K = \frac{1}{3} C \cdot v \cdot \lambda$$

, όπου K ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και C η θερμοχωρητικότητα [2].

Παρόμοιο νόμο μετάδοσης ακολουθεί και η διάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος:

$$j = \sigma \cdot E$$

,όπου j η πυκνότητα του ρεύματος (A/m^2), σ η αγωγιμότητα $1/(\Omega \cdot m)$ και E το δυναμικό (V/m).

A. Θεωρητικό Μέρος

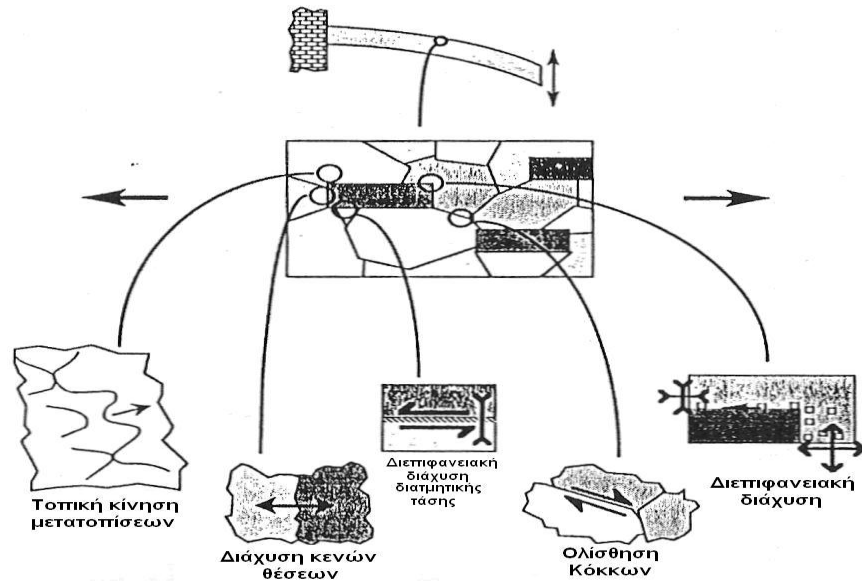
Στην αγωγή του ρεύματος ως φορείς λειτουργούν μόνο τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα. Επειδή τα ιόντα είναι λιγότερο κινητικά από τα ηλεκτρόνια, τα υλικά με ελεύθερα ηλεκτρόνια όπως π.χ. τα μέταλλα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από άλλα υλικά. Συνεπώς τα MMC's αντιμετωπίζονται σαν να έχουν ενισχυθεί με μονωτικά υλικά. Υπάρχει επομένως πρόθεση σχεδιασμού σύνθετων υλικών βασισμένων σε καθαρά μέταλλα για να δώσουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες αλλά και ηλεκτρική αγωγιμότητα [2].

A.1.2.8. Ιδιότητες μηχανικής απόσβεσης ταλαντώσεων

Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, είναι καθοριστικής σημασίας ο ρυθμός με τον οποίο τα ελαστικά κύματα αποσβένονται σε ένα υλικό. Ένα χαρακτηριστικό πλεονέκτημα των υψηλών τέτοιων ρυθμών είναι η μείωση του θορύβου και των δονήσεων των μηχανημάτων που κατασκευάζονται από τα υλικά αυτά. Η ικανότητα απόσβεσης ταλαντώσεων είναι δείγμα ανελαστικής συμπεριφοράς του υλικού, δηλαδή της αντίδρασής του σε χρονικά εξαρτώμενο φορτίο και ποικίλει σημαντικά στα διάφορα είδη μετάλλων. Όσον αφορά στα MMC's, υπάρχουν πέντε διαφορετικά είδη μηχανισμών απόσβεσης των ταλαντώσεων:

1. Η τοπική κίνηση μετατοπίσεων, είτε καθώς αποδεσμεύονται από τα σημεία όπου είναι στερεά, είτε χαλαρώνοντας σε χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες. Τέτοιου είδους κίνηση μπορεί να προκύψει με τον ίδιο τρόπο όπως και στα μη-ενισχυμένα μέταλλα και αποτελεί τον πιο σημαντικό μηχανισμό απόσβεσης ταλαντώσεων στα MMC's.
2. Η κίνηση ολίσθησης μεταξύ των κόκκων, η οποία λαμβάνει χώρα στην περιοχή των ορίων τους, δημιουργεί δύναμη τριβής η οποία μπορεί να αποσβέσει την ταλάντωση. Συνεπώς, μέσω της δυνατότητας ελέγχου της κοκκομετρίας των σωματιδίων ενίσχυσης, είναι δυνατόν να ελεγχθούν και οι αποσβέσεις της ταλάντωσης.
3. Η τριβή ξηρής ολίσθησης υπό την επιρροή διεπιφανειακής διατμητικής τάσης, όταν αυτή γίνεται υπό την επίδραση υψηλών μεγεθών τάσεων.
4. Η διάχυση κενών θέσεων η οποία συνήθως απαιτεί αρκετά μεγάλες θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες ταλάντωσης.
5. Οι τοπικές διεργασίες διεπιφανειακής διάχυσης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν ο δεσμός που αναφέρεται στην ένωση των σωματιδίων είναι ασθενής. Έτσι είναι δυνατόν να απορροφηθεί ποσότητα ενέργειας ικανή για την απόσβεση της ταλάντωσης [21].

Στην Εικόνα A.5 παρουσιάζονται σχηματικά τα πέντε είδη των μηχανισμών αυτών.



Εικόνα A.5. Είδη μηχανισμών απόσβεσης ταλάντωσης [21].

A.1.2.9. Ανθεκτικότητα στην οξείδωση και τη διάβρωση

A.1.2.9.1 Υποβάθμιση της επιφάνειας των MMC's σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών

Υπάρχουν αρκετές εφαρμογές των MMC's στις οποίες η ανθεκτικότητά τους στην οξείδωση ή σε κάποια άλλη μορφή διάβρωσης σε περιοχή υψηλών θερμοκρασιών διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ενίσχυση του Ti για την αύξηση της αντίστασής του στον ερπυσμό και την αύξηση της δυσκαμψίας του σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά τα πλεονεκτήματα δεν θα έχουν παρά μικρή μόνο αξία, εφόσον υπάρξει έντονο πρόβλημα οξείδωσής του σε υψηλές θερμοκρασίες. Η πρώτη περίπτωση η οποία θα πρέπει να διερευνηθεί είναι εφόσον το ενισχυτικό υλικό επηρεάζει την ανθεκτικότητα του μήτρικού υλικού στην οξείδωση. Συνήθως η ύπαρξη ενίσχυσης για την αύξηση μηχανικών αντοχών μειώνει την αντίσταση σε οξείδωση του υλικού της μήτρας [2]. Τα προβλήματα διάβρωσης της επιφάνειας, αλλά και του εσωτερικού του σύνθετου υλικού είναι μεγαλύτερα όταν η ενίσχυση γίνεται με συνεχείς μακριές ίνες, καθώς όταν η επιφάνειά τους εξέρχεται στην ελεύθερη επιφάνεια τότε αυτές δρουν ως μεταφορείς O_2 στο εσωτερικό του υλικού. Όσον αφορά στην υποβάθμιση της ενίσχυσης, τα περισσότερα κεραμικά πρόσθετα είναι ανθεκτικά στην διάβρωση [22].

A. Θεωρητικό Μέρος

A.1.2.9.2 Διάβρωση υδατικού περιβάλλοντος των MMC's

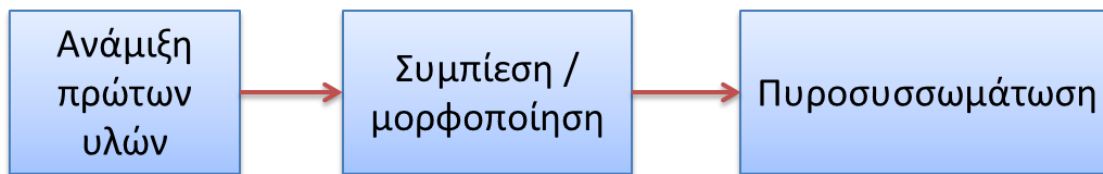
Η ανθεκτικότητα των MMC's στη διάβρωση σε περιβάλλον πλούσιο σε ηλεκτρολύτες, υποβαθμίζεται όταν υπάρχει ενισχυτική φάση, εκτός από την περίπτωση κατά την οποία το υλικό της ενίσχυσης δεν δύναται να διαβρωθεί από τη φύση του. Για παράδειγμα, οι ίνες W μέσα σε κράμα U παραμένουν ανέπαφες ενώ το κράμα διαβρώνεται με τον ίδιο ρυθμό της μητρικής φάσης.

Ο Saxena και άλλοι [23] μελέτησαν τη συμπεριφορά των συνθέτων υλικών αλουμινίου-γραφίτη ως προς την ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση. Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι ερευνητές συμπέραναν ότι τα σύνθετα υλικά αλουμινίου-γραφίτη δεν παρουσίασαν καθόλου διάβρωση σε λάδι μηχανής SAE-40 στους 150°C μετά από 1000 h έκθεσής τους σε αυτό. Επιπλέον, από μελέτες που έγιναν σε προσομοίωση θαλάσσιου περιβάλλοντος (ψεκασμός με αλατόνερο και βύθιση σε αυτό), βρέθηκε ότι ο γραφίτης οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης από 2.5 mdd σε 40.8 mdd. Αντίστοιχες μελέτες διαφορετικών ενισχυτικών υλικών δείχνουν μικρή αύξηση του ρυθμού διάβρωσης από 2.8 σε 16.10 mdd. Παρόμοιες μελέτες στο σύστημα αλουμινίου- γραφίτη έχουν γίνει από τους Chandrasekhan και άλλοι [24], Chandrasekhar και άλλοι [25] και Krishnan και άλλοι [26].

Οι Prabhakaran και Roy [27] μελέτησαν το ανοξειδωτο ατσάλι τύπου 422 σε εσωτερικές τάσεις θραύσης λόγω διάβρωσης καθώς και την τοπική διάβρωση σε ουδέτερα και όξινα υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και σε πιο υψηλές από αυτήν. Παρατήρησαν ότι δεν βρέθηκαν αστοχίες σε ουδέτερο διάλυμα, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κατά την εφαρμογή σταθερού φορτίου. Επιπλέον, τα δείγματα δεν παρουσίασαν καμία αστοχία σε όξινο διάλυμα στους 30°C.

A.2 ΚΟΝΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Η κονιομεταλλουργία είναι μία από τις συνηθέστερες μεθόδους παραγωγής συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας. Η αξιοσημείωτη ανάπτυξη της μεθόδου αυτής οφείλεται στο γεγονός ότι σχεδιάστηκε, αναπτύχθηκε και εφαρμόζεται στην παραδοσιακή μεταλλουργία και ενδείκνυται και στην περίπτωση των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας. Στην Εικόνα Α.6 απεικονίζονται τα θεμελιώδη βήματα για την παραγωγή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με κονιομεταλλουργία.



Εικόνα Α.6. Βασικά βήματα παραγωγής MMC's με τη χρήση της κονιομεταλλουργίας.

Η παρασκευή συνθέτων υλικών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας εξελίσσεται σε τρεις φάσεις οι οποίες, ξεκινώντας από την επεξεργασία των πρώτων υλών, καταλήγουν στο τελικό προϊόν:

Η πρώτη φάση αφορά στην ανάμιξη και στην προετοιμασία των κόνεων που θα είναι τα συστατικά του μίγματος που θα επεξεργασθεί στα επόμενα βήματα. Σχετικά με το βήμα της ανάμιξης, αυτό είναι μια απλή λειτουργία μεταξύ της ξηρής κόνεως του κράματος και της κόνεως του ενισχυτικού υλικού, επιτρέποντας αποτελεσματικό έλεγχο κατά την προετοιμασία του μίγματος. Ωστόσο, η απόκτηση ενός ενιαίου μίγματος κατά τη διάρκεια της ανάμιξης είναι δύσκολη, ειδικά με ενισχυτικό υλικό νιφάδες, οι οποίες τείνουν να συσσωματώνονται σε πυρήνες και είναι πρακτικά δύσκολο να πληρωθούν με σωματίδια της μήτρας. Για τη διαμόρφωση αυτών των συσσωματωμάτων, ένας σημαντικός παράγοντας είναι το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, σε ορισμένες εφαρμογές, για να αντιμετωπισθεί αυτό το πρόβλημα αναπτύσσεται μια τεχνική με ψεκάσμο τηγμένου μετάλλου, η οποία οδηγεί στην δημιουργία σωματιδίων διμέτρου ~100 μm, με σπογγώδη δομή, επιτρέποντας στα ενισχυτικά υλικά να εισχωρήσουν αποτελεσματικά στη μήτρα. Αντίθετα, τα σωματίδια με μεγάλο πορώδες αντενδείκνυται για τη διεργασία αυτή καθώς έχουν χαμηλή ικανότητα ροής και χαμηλή πυκνότητα συμπίεσης, λόγω της μορφολογίας τους. Η άλεση είναι ωστόσο η διαδικασία με την οποία οι κόνεις θα συγχωνευθούν προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ομογενοποίηση των σωματιδίων των πρώτων υλών. Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η μηχανική άλεση κατά την οποία ένα μηχάνημα

A. Θεωρητικό Μέρος

σύνθλιψης δημιουργεί υψηλή θερμότητα λόγω τριβής από υψηλής ενέργειας σύνθλιψη, προκαλώντας στις διεπιφάνειες των σωματιδίων μικρο-συγχωνεύσεις που μπορεί να διευκολύνουν την επόμενη φάση της συμπίεσης. Παρά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, είναι σημαντικό να αποδοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην πιθανότητα μόλυνσης του μίγματος από το υλικό του αλεστικού εξοπλισμού.

Η τρίτη φάση είναι η διαδικασία της συμπίεσης, κατά την οποία οι κόκκοι του μίγματος συγκολλούνται μεταξύ τους μέσω της πυροσυσσωμάτωσης για να (συν)αποτελέσουν το τελικό προϊόν. Η συμπίεση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία όσο το δυνατόν υψηλότερη, προκειμένου να φέρει τη μήτρα σε πιο ελατή κατάσταση, χωρίς όμως να προκληθεί η δημιουργία υγρής φάσης, η οποία θα μπορούσε να επηρεάσει δυσμενώς τις μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος, προκαλώντας το διαχωρισμό των κόκκων και τη δημιουργία επιβλαβών διαμεταλλικών ενώσεων. Εντούτοις, μια μικρή ποσότητα υγρού μετάλλου επιτρέπει τη μείωση της πίεσης που απαιτείται για την ολοκλήρωση της ενοποίησης. Επιπλέον, η παρουσία μη-παραμορφώσιμων κεραμικών εγκλείσεων βοηθάει στην ελάττωση του απαιτούμενου χρόνου για την αρχική μορφοποίηση, επειδή με τις οδοντωτές και αιχμηρές άκρες τους προκαλούν ενίσχυση των τοπικών τάσεων στην μεταλλική μήτρα. Παρόλα αυτά, τα συσσωμάτωμα κεραμικών σωματιδίων που ενδέχεται να σχηματισθούν μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό εμπόδιο στην ολοκλήρωση της διαδικασίας. Πιο αποτελεσματική μέθοδος συμπίεσης μπορεί να είναι η συμπίεση μέσω κυλίνδρων, όπου εφαρμόζονται υψηλές πιέσεις σε μύλο, τόσο σε υψηλή θερμοκρασία (υψηλότερη από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης της μήτρας) όσο και σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από την ανακρυστάλλωση της μήτρας). Με το ίδιο όριο θερμοκρασίας, άλλες, είτε θερμές είτε ψυχρές διαδικασίες συμπίεσης μπορούν να εφαρμοσθούν, και αφορούν κυρίως στην εξώθηση (extrusion) και στην σφυρηλάτηση (forging).

Ολοκληρώνοντας τη φάση της συμπίεσης-μορφοποίησης, συνήθως σε σύνθετα υλικά με ασυνεχή ενισχυτικά υλικά, εφαρμόζονται και άλλες τεχνικές παραμόρφωσης με στόχο να βελτιωθεί η μικροδομή και κατ' επέκταση οι μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Στη συνέχεια γίνεται η μορφοποίηση και μερικές φορές κάποια δευτερογενής επεξεργασία. Για παράδειγμα, η εξώθηση συνήθως χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί επαρκής διατμητική παραμόρφωση στο εσωτερικό των υλικών, νέα σύνορα στους κόκκους, καθώς επίσης και ισχυρότερες διεπιφάνειες. Για να ελαττωθεί το κόστος της όλης διαδικασίας, υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού της εξώθησης με τη συμπίεση. Το πορώδες του υλικού εξαλείφεται χάρη στην ύπαρξη διατμητικής ροής και υδραυλικής συμπίεσης κατά την εξώθηση. Αυτές οι τεχνικές βοηθούν να ευθυγραμμιστεί το ενισχυτικό υλικό με το μητρικό. Παρακάτω (A.2.1-

A. Θεωρητικό Μέρος

A.2.5) αναφέρονται ορισμένες πολύ σημαντικές μέθοδοι για τη συμπίεση και μορφοποίηση των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

A.2.1. Έγχυση κόνεως μετάλλου σε καλούπι με ψεκασμό

Η έγχυση κόνεως μετάλλου σε καλούπι συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της έγχυσης, η οποία προσδίδει μεγάλη ικανότητα μορφοποίησης στο μίγμα των κόνεων, και της κονιομεταλλουργίας όσον αφορά στη δυνατότητα κατεργασίας κόνεων μετάλλων και κεραμικών. Η τεχνική αυτή προσφέρει τη δυνατότητα για την παραγωγή MMC's σε διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Τα βήματα που ακολουθούνται για τη διαδικασία αυτή είναι τέσσερα: στην αρχή γίνεται η ανάμιξη των πρώτων υλών, δηλ. του μετάλλου και του ενισχυτικού υλικού. Έπειτα λαμβάνει χώρα η έγχυση του μίγματος σε καλούπι, στη συνέχεια η αποδέσμευση του καλουπιού και τέλος η έψηση και πυροσυσσωμάτωση του μορφοποιημένου αντικειμένου [28].

A.2.2. Θερμή ισοστατική συμπίεση

Η θερμή ισοστατική συμπίεση περιλαμβάνει την ταυτόχρονη εφαρμογή υψηλής πίεσης μέσω αδρανούς αερίου και τη θέρμανση σε ανυψωμένη θερμοκρασία μέσα σε ειδικό δοχείο. Η πίεση που εφαρμόζεται είναι ισοστατική λόγω της χρήσης του αερίου και έτσι δεν υπάρχουν μεταβολές στη γεωμετρία του αντικειμένου. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες θέρμανσης και πίεσης, οι εσωτερικοί πόροι και οι ατέλειες στο στερεό σώμα καταρρέουν και ενώνονται. Ακόμα δεν υπάρχει πλήρης κατανόηση της επίδρασης της θερμής ισοστατικής συμπίεσης στη μικροδομή και στις ιδιότητες των MMC's [29].

A.2.3. Συνθετική αντίδραση καύσης

Δίδεται μεγάλο βάρος στην εύρεση τεχνικών για την *in situ* παρασκευή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας. Η συνθετική αντίδραση καύσης είναι μία τέτοια μέθοδος, η οποία είναι επίσης γνωστή και ως «σύνθεση αυτοπαραγωγής υψηλής θερμοκρασίας». Στην τεχνική αυτή, η θερμότητα που παράγεται κατά την αντίδραση των συστατικών είναι αρκετή ώστε να χρησιμοποιηθεί για την συγκόλλησή τους και τη σύνθεση των MMC's [30].

A. Θεωρητικό Μέρος

A.2.4. Συμπύεση εν ψυχρώ

Η τεχνική αυτή είναι όμοια με τη θερμή συμπύεση, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή παρέχεται η δυνατότητα είτε μονοαξονικής, είτε ισοστατικής συμπύεσης. Η εν ψυχρώ συμπύεση εξασφαλίζει ότι το άψητο υλικό θα είναι διαστασιολογικά ακριβές, καθώς τελικά λαμβάνει το σχήμα (μέγεθος και διαστάσεις) του καλουπιού στο οποίο και συμπιέζεται. Όσον αφορά στη μονοαξονική συμπύεση, απαιτούνται σωματίδια ακανόνιστου μεγέθους, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί στο άψητο αντικείμενο μεγαλύτερη αντοχή από την ελαστική παραμόρφωση των ξεχωριστών σωματιδίων με τα γειτονικά τους. Ένα μειονέκτημα της μονοαξονικής συμπύεσης είναι η διαφοροποίηση στην πυκνότητα η οποία μπορεί να προκύψει εντός των διαφόρων περιοχών του συμπιεσμένου μίγματος, λόγω δυνάμεων τριβής, είτε μεταξύ των σωματιδίων των πρώτων υλών, είτε μεταξύ σωματιδίων και τοιχώματος της μήτρας μορφοποίησης [31, 32]. Συγκεκριμένα, η μορφολογία της κόνεως Al αλλάζει κατά την συμπύεση λόγω πλαστικής παραμόρφωσης [1].

A.2.5 Ανάμιξη και πυροσυσσωμάτωση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ανάμιξη και η πυροσυσσωμάτωση είναι δύο πολύ σημαντικά στάδια για την παρασκευή του σύνθετου υλικού, από τα οποία το ένα προηγείται της συμπύεσης και το άλλο έπεται αυτής.

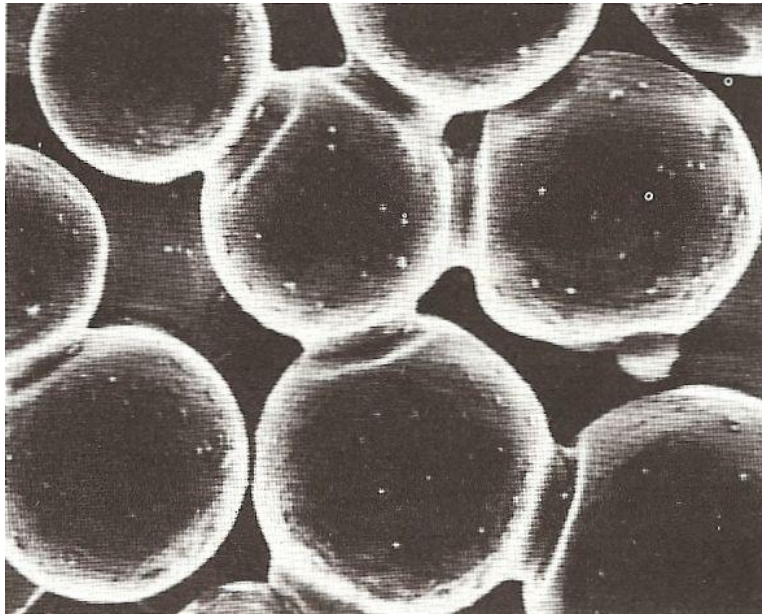
Η ανάμιξη των πρώτων υλών, δηλαδή του μετάλλου και του ενισχυτικού υλικού, γίνεται πριν από τη συμπύεση και τη μορφοποίησή τους σε κάποιο καλούπι. Η ανάμιξη διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ομοιογένεια του υλικού και στην ομοιόμορφη διασπορά του ενισχυτικού υλικού στη μεταλλική μήτρα. Συνεπώς, οι μετέπειτα ιδιότητες του συνθέτου όπως η αντοχή και η σκληρότητα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την καλή ανάμιξη των πρώτων υλών. Η ανάμιξη μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους σε βιομηχανική κλίμακα, από μεγάλα περιστροφικά mixers μέχρι mixers κορδέλας-λεπίδων [32].

Σε εργαστηριακή κλίμακα, η όλη διαδικασία μπορεί να συμπτυχτεί μέσα σε ένα γουδί. Ο χρόνος στον οποίο γίνεται η ανάμιξη είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς από ένα ορισμένο σημείο και έπειτα το μίγμα παύει να είναι ομοιόμορφο και αρχίζει να διαχωρίζεται. Επίσης, επειδή η ανάμιξη περιλαμβάνει την επιβολή μηχανικών δυνάμεων, η πολύωρη ανάμιξη προκαλεί την πλάτυνση των σωματιδίων και αυτό έχει συνέπεια στις αντοχές του συνθέτου υλικού [32].

Πυροσυσσωμάτωση ορίζεται ως η θερμική κατεργασία κόνεως σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης των κυρίων συστατικών της, με στόχο την ενίσχυση των αντοχών μέσω της

A. Θεωρητικό Μέρος

συνένωσης των κόκκων της. Οι βασικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι οι εξής δύο: α) αναδιάταξη των σωματιδίων και β) μεταφορά μάζας από διάφορα μέρη του στερεού προς τους πόρους του μετάλλου οι οποίοι δεν εξαλείφονται, όσο ελατό και να είναι το μέταλλο [33]. Η κάλυψη των πόρων του ίδιου του μετάλλου γίνεται για θερμοδυναμικούς λόγους και για τη μείωση της ελεύθερης επιφάνειας του υλικού. Κατά την ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος και έξω από τα όρια επαφής των σωματιδίων, σχηματίζονται λαιμοί, όπως φαίνεται στην Εικόνα A.7.

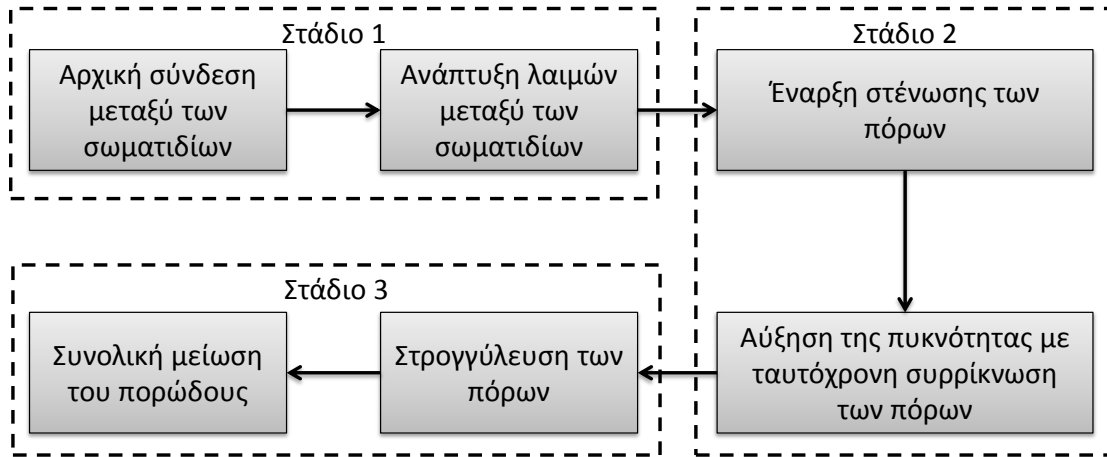


Εικόνα A.7. Σχηματισμός λαιμών μεταξύ των σωματιδίων κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, το υλικό τείνει να μεταβάλλει την πυκνότητά του και τις διαστάσεις του, ανάλογα με τα είδη των σωματιδίων που αλληλεπιδρούν.

Ένα άλλο μοντέλο πυροσυσσωμάτωσης που έχει προταθεί από τους Thummler και Thomma είναι το παρακάτω: η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι εξελίσσεται σε τρία στάδια: Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η δημιουργία λαιμών μεταξύ των σωματιδίων η οποία προχωρά γρήγορα, αλλά τα σωματίδια παραμένουν διακριτά. Στο δεύτερο, η δομή ανακρυσταλλώνεται και λαμβάνει χώρα επιφανειακή διάχυση από το ένα σωματίδιο στο άλλο. Στο τρίτο στάδιο, οι μεμονωμένοι πόροι τείνουν να γίνουν σφαιροειδείς και η πύκνωση συνεχίζεται με πολύ χαμηλότερο ρυθμό [34]. Στο διάγραμμα ροής της Εικόνας A.8 παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.

A. Θεωρητικό Μέρος



Εικόνα Α.8. Στάδια της πυροσυσσωμάτωσης.

Όσον αφορά στο ενισχυτικό υλικό, αυτό ενσωματώνεται στη μήτρα μέσω φαινομένων διάχυσης τα οποία δημιουργούνται σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Σε αυτήν την περίπτωση, είναι σημαντική η επισταμένη παρακολούθηση των φαινομένων αυτών ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων ή ενώσεων στις διεπιφάνειες. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο συνήθως λαμβάνει χώρα προ-επεξεργασία των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού, η οποία έχει στόχο την κατάλληλη προετοιμασία των επιφανειών τους πριν δημιουργηθούν οι δεσμοί με το μητρικό υλικό. Εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες για να διευκολυνθεί η ροή του ενισχυτικού υλικού στη μήτρα, αλλά ο κίνδυνος επίθεσης επιβλαβών χημικών ενώσεων στο ενισχυτικό υλικό πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης συνίσταται να λαμβάνει χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Το βήμα της πυροσυσσωμάτωσης είναι αρκετά σημαντικό και έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες δημιουργίας μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης της διαδικασίας σχηματισμού λαιμών και γενικότερα ολόκληρης της διαδικασίας από την αρχική σύνδεση των σωματιδίων μέχρι και τη συνολική μείωση του πορώδους.

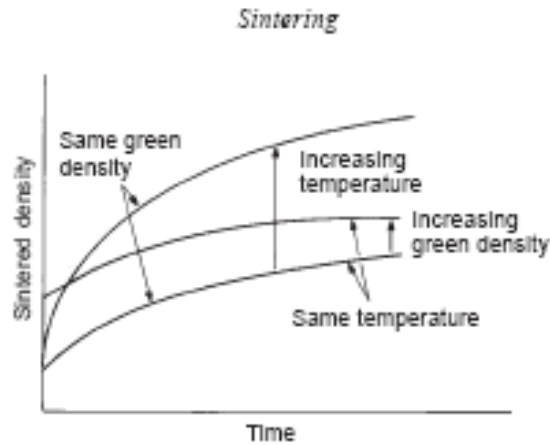
Οι Zhang και Schneibel [35] μελέτησαν τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών επαπτόμενων σωματιδίων μέσω της επιφανειακής διάχυσης διαμέσου των επιφανειών των κόκκων. Επιπλέον, μελέτησαν τις κινητικές της πυροσυσσωμάτωσης ως συνάρτηση της διεδρικής γωνίας στην επιφάνεια επαφής των κόκκων και του λόγου επιφανειακής διάχυσης. Πιο συγκεκριμένα, το ρυθμό ανάπτυξης λαιμών μεταξύ δύο σωματιδίων, τον εκθετικό ρυθμό ανάπτυξης, καθώς επίσης και τις μεταβολές στο μήκος των κόκκων. Αντίστοιχες δουλειές έχουν γίνει από τους Maximenko και Olevsky [36] και από τους German και Lathrop [37] οι οποίοι μελέτησαν την ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων για την πρόβλεψη της εξέλιξης των σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης.

A. Θεωρητικό Μέρος

A.2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος και η ατμόσφαιρα της εστίας της θέρμανσης. Η επίδραση των παραγόντων αυτών στην πυροσυσσωμάτωση περιγράφεται παρακάτω:

- **Θερμοκρασία Πυροσυσσωμάτωσης.** Η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης αυξάνει σημαντικά το ρυθμό και την έκταση των αλλαγών που διαδραματίζονται κατά τη διάρκεια της συσσωμάτωσης. Στην Εικόνα Α.9 παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας συναρτήσει της πυκνότητας του άψητου υλικού.
- **Χρόνος Πυροσυσσωμάτωσης.** Αν και η αποτελεσματικότητα της πυροσυσσωμάτωσης αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής του μίγματος των πρώτων υλών στην εστία θέρμανσης, η εξάρτηση αυτή δεν είναι τόσο σημαντική όσο αυτή της θερμοκρασίας. Η απώλεια της κινητήριας δύναμης με την αύξηση του χρόνου σε οποιαδήποτε θερμοκρασία είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους είναι δύσκολο να εξαληφθεί πλήρως το πορώδες μέσω της πυροσυσσωμάτωσης. Για να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες των μιγμάτων χρειάζεται να εφαρμοσθούν μικρότεροι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης και αντίστοιχα υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, οι δαπάνες συντήρησης και λειτουργίας του φούρνου αυξάνονται με την αύξηση της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας.
- **Ατμόσφαιρα Πυροσυσσωμάτωσης.** Η ατμόσφαιρα στην εστία της θέρμανσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πυροσυσσωμάτωση καθώς μπορεί να καθορίσει επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του αερίου, αλλά και μέσω της εφαρμογής πιέσεων να επηρεάσει ολόκληρη την διαδικασία.



Εικόνα Α.9. Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στην πυκνότητα του υλικού.

A.2.7 Ιδιότητες των πρώτων υλών που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση

Οι ιδιότητες των πρώτων υλών που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση συνοψίζονται ως εξής:

- **Μέγεθος σωματιδίων.** Όσον αφορά στα βασικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφάνεια πόρων/στερεού.
- **Σχήμα σωματιδίων.** Ο βασικός παράγοντας που οδηγεί σε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ των σωματιδίων και σε αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας προώθησης της πυροσυσσωμάτωσης. Η μείωση της σφαιρικότητας και η αύξηση της μακρο- και μικρο-επιφανειακής τραχύτητας βοηθούν καθοριστικά σε αυτήν την κατεύθυνση.
- **Σύσταση Σωματιδίων.** Συστάσεις κραμάτων ή ακαθαρσιών μέσα σε ένα μέταλλο μπορεί να επηρεάσουν την κινητική της συσσωμάτωσης. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι είτε επιβλαβές είτε ευεργετικό, ανάλογα με τη κατανομή και την αντίδραση της πρόσμιξης. Επιφανειακές επιμολύνσεις είναι συνήθως ανεπιθύμητες. Διασκορπισμένες φάσεις στη μήτρα μπορούν να βελτιώσουν την συσσωμάτωση αναστέλλοντας την κίνηση των ορίων των κόκκων. Η αντίδραση μεταξύ ακαθαρσιών είτε με το μέταλλο είτε με το κράμα σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία μπορεί να είναι ανεπιθύμητη.

A. Θεωρητικό Μέρος

- **Πυκνότητα άψητου υλικού.** Μείωση της πυκνότητας του άψητου υλικού σημαίνει αύξηση της εσωτερικής επιφάνειάς του και, κατά συνέπεια, μεγαλύτερη κινητήριο δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση.

A.2.8. Παράγοντες που επηρεάζουν τις διαστάσεις του συνθέτου υλικού

Οι αλλαγές στις διαστάσεις των συνθέτων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης αποτελούν μια σημαντική παράμετρο στην κονιομεταλλουργία, ιδίως όσον αφορά στην παραγωγή υλικών σε μεγάλη κλίμακα, με μικρά περιθώρια αποκλίσεων των ιδιοτήτων τους. Η θεμελιώδης διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης οδηγεί σε μείωση του όγκου, λόγω συρρίκνωσης της μάζας του υλικού και εξάλειψης των πόρων του. Παρακάτω δίδονται οι παράγοντες που παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στη μεταβολή των διαστάσεων του υλικού:

- **Εγκλωβισμένα Αέρια.** Η διόγκωση αερίου σε κλειστό πορώδες παράγει ανεπιθύμητες διογκώσεις στα τελικά σύνθετα δοκίμια.
- **Χημικές Αντιδράσεις.** Το H_2 είναι ένα κοινό συστατικό της ατμόσφαιρας πυροσυσσωμάτωσης και πολύ συχνά τα μόρια αυτά μπορεί να διαχέονται μέσω του μετάλλου σε απομονωμένα τμήματα του συμπιεσμένου δείγματος, όπου αντιδρά με το O_2 προς τον σχηματισμό υδρατμών. Η πίεση των υδρατμών μπορεί να οδηγήσει σε διόγκωση του δείγματος. Είναι επίσης δυνατό να υπάρχουν αντιδράσεις που οδηγούν στην απώλεια κάποιου στοιχείου από το δείγμα στην ατμόσφαιρα, όπως η εξάτμιση των πτητικών, με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του υλικού.
- **Κραματοποίηση.** Η κραματοποίηση που μπορεί να λάβει χώρα μεταξύ δύο ή περισσότερων κόνεων διαφορετικών στοιχείων πολύ συχνά οδηγεί σε συμπαγείς επεκτάσεις των τελικών συνθέτων δοκιμίων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο σχηματισμό στέρεου διαλύματος που συχνά αντισταθμίζεται από συρρίκνωση του αρχικού πορώδους. Μεταβολή διαστάσεων μπορεί επίσης να προκύψει σε ένα δυαδικό σύστημα, όπου ο ρυθμός διάχυσης του κάθε μετάλλου στην άλλη φάση είναι διαφορετικός.
- **Αλλαγή στο σχήμα.** Τα άψητα δείγματα παρουσιάζουν πάντοτε διακυμάνσεις στην πυκνότητά τους. Τέτοιου είδους διαφορές μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλαγές στο σχήμα, λόγω της ισχυρής εξάρτησης της πυροσυσσωμάτωσης, ειδικά της συρρίκνωσης, από την πυκνότητα του άψητου υλικού. Περιοχές χαμηλής πυκνότητας γενικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη συρρίκνωση.

A.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΓΜΕΝΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών τηγμένου μετάλλου για την παραγωγή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενισχυτικό υλικό κεραμικά σωματίδια, είναι το σχετικά χαμηλότερο κόστος που έχουν αυτές συγκρινόμενες με την τεχνική της κονιομεταλλουργίας και η δυνατότητα που παρέχουν για τη δημιουργία ογκωδέστερων σχηματισμών [38]. Σύμφωνα με τον Skibo και άλλους [39], το κόστος παρασκευής σύνθετων υλικών με μια μέθοδο χύτευσης είναι περίπου το ένα τρίτο από αυτό άλλων ανταγωνιστικών μεθόδων, ενώ για παραγωγή υλικών μεγάλου όγκου, αυτό μπορεί να κατέβει έως και στο ένα δέκατο της τιμής τους. Στον Πίνακα A.6 παρουσιάζεται μία συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για παραγωγή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενισχυτικό υλικό ασυνεχών ινών.

Πίνακας A.6. Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών παραγωγής σύνθετων υλικών.

Μέθοδος	Εύρος μορφών και μεγεθών	Περιεκτικότητα σε μεταλλική μήτρα	Εύρος ποσοστού κατ'όγκον	Φθορά στο ενισχυτικό υλικό
Χύτευση υπό ανάδευση	Μεγάλο εύρος μορφών, μέγιστη μάζα έως 500kg	Πολύ υψηλή >90%	Έως 0.3	Καμία φθορά
Χύτευση υπό μηχανική συμπίεση	Περιορισμός από την μορφή του προμορφώματος, έως 2cm ύψος	Χαμηλή	Έως 0.45	Μεγάλη φθορά
Κονιομεταλλουργία	Ευρύ φάσμα μορφών, περιορισμένο μέγεθος	Υψηλή	0.3 – 0.7	Θραύση ενισχυτικού υλικού
Χύτευση με ψεκασμό	Περιορισμένες μορφές, μεγάλο μέγεθος	Μέτρια	0.3 – 0.7	-
Τεχνική Lanxide	Περιορισμένες μορφές, περιορισμένο μέγεθος	-	-	-

Μια βασική απαίτηση των τεχνικών τηγμένου μετάλλου για την παρασκευή MMC's είναι η στενή επαφή και σύνδεση μεταξύ του τηγμένου μετάλλου και του ενισχυτικού υλικού [5]. Αυτό επιτυγχάνεται, είτε με πρότερη ανάμιξη των συστατικών τους, είτε μέσω χύτευσης υπό πίεση του τήγματος στην προμορφοποιημένη ενισχυτική φάση. Όπως προαναφέρθηκε, λόγω της χαμηλής διαβροχής των περισσότερων ενισχυτικών φάσεων με το τηγμένο μέταλλο, μπορεί να δημιουργηθεί τεχνητά η στενή επαφή μεταξύ των κεραμικών σωματιδίων και του τηγμένου

A. Θεωρητικό Μέρος

μετάλλου ή χρησιμοποιώντας εξωτερικές δυνάμεις για να ξεπεραστεί το όριο της θερμοδυναμικής ενέργειας της επιφάνειας και των τριβών. Για την εφαρμογή αυτών των τεχνικών χρησιμοποιείται θερμαινόμενο χωνευτήριο καθόλη την διάρκεια της διαδικασίας, ώστε να διατηρεί το τηγμένο μέταλλο σε σταθερή επιθυμητή θερμοκρασία [34].

A3.1 Χύτευση-υπό-ανάδευση

Σε γενικές γραμμές, η χύτευση-υπό-ανάδευση για την παραγωγή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας περιλαμβάνει την τήξη του επιλεγμένου μετάλλου/κράματος-μήτρας ακολουθούμενη από την εισαγωγή του ενισχυτικού υλικού στο τήγμα και τη διασπορά αυτού υπό ανάδευση. Η ανάδευση γίνεται σε υψηλό ρυθμό έτσι ώστε να σχηματισθεί δίνη στην οποία θα εισαχθούν τα σωματίδια ενίσχυσης της μήτρας. Σημειώνεται ότι ο σχηματισμός της δίνης δεν θα παρασύρει μόνο τα σωματίδια μέσα στο τήγμα, αλλά και όλες τις ακαθαρσίες οι οποίες σχηματίζονται στην επιφάνεια αυτού. Επιπλέον θα εγκλωβίσει αέρα μέσα στο καλούπι ο οποίος είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί όσο αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος [40]. Κατά την προετοιμασία σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με την μέθοδο χύτευσης-υπό-ανάδευση, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι χρήζουν προσοχής, όπως π.χ.:

- 1) Η δυσκολία επίτευξης ομοιόμορφης κατανομής του ενισχυτικού υλικού,
- 2) η διαβροχή μεταξύ δύο κύριων συστατικών,
- 3) το πορώδες του συνθέτου υλικού και
- 4) οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων ενίσχυσης και της μεταλλικής μήτρας.

A.3.1.1 Διασπορά Σωματιδίων

Προκειμένου να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες του σύνθετου υλικού, η διασπορά του ενισχυτικού υλικού στην μεταλλική μήτρα πρέπει να είναι ενιαία και η διαβροχή ή οι σχηματιζόμενοι δεσμοί μεταξύ των συστατικών πρέπει να βελτιστοποιηθούν. Το πορώδες πρέπει να ελαχιστοποιηθεί και οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ενισχυτικών υλικών -τόσο μεταξύ τους όσο και με την μεταλλική μήτρα- θα πρέπει να είναι γνωστές και να τίθενται υπό έλεγχο. Ένα από τα σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζονται στην παραγωγή των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας είναι η καθίζηση των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού κατά τη διάρκεια της έγχυσης ή κατά την διάρκεια της χύτευσης. Αυτό προκύπτει ως αποτέλεσμα της διαφοράς πυκνότητας των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού και του τηγμένου μετάλλου. Η διασπορά της ενισχυτικής φάσης δύναται να επηρεαστεί σε διάφορα στάδια: (α) κατά τη διασπορά στο

A. Θεωρητικό Μέρος

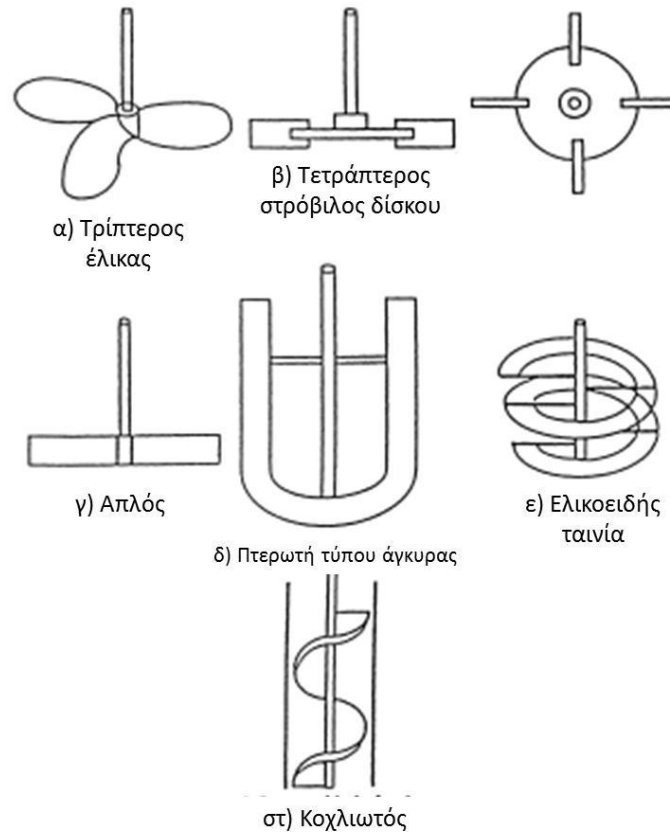
τηγμένο μέταλλο ως αποτέλεσμα της ανάμιξης, (β) κατά τη διασπορά στο τηγμένο μέταλλο μετά την ανάμιξη και πριν τη στερεοποίηση και (γ) κατά την ανακατανομή της διασποράς ως αποτέλεσμα της στερεοποίησης. Ο χρησιμοποιούμενος μηχανικός αναδευτήρας (κατά τη διάρκεια της τήξης) για την ανάδευση, η θερμοκρασία του τήγματος και το είδος, η ποσότητα και η φύση των σωματιδίων είναι μερικοί από τους κύριους παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη μελέτη αυτών των φαινομένων. Η σωστή διασπορά των σωματιδίων μέσα στην τηγμένη μήτρα επηρεάζεται επίσης από τον ρυθμό έκχυσης, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία [41]. Οι τεχνικές ανάμιξης που χρησιμοποιούνται γενικότερα για την εισαγωγή και την ομοιόμορφη κατανομή της ενισχυτικής φάσης στο τήγμα συνοψίζονται ακολούθως [41-42]:

- 1) Πρόσθεση των σωματιδίων σε ένα ισχυρά αναδευόμενο, είτε πλήρως είτε μερικώς τηγμένο μέταλλο,
- 2) εγχυση της ασυνεχούς φάσης στο τηγμένο μέταλλο με τη βοήθεια εγχυτήρα (Injection gun),
- 3) εισαγωγή πελεττών ή μπρικετών, παρασκευασμένων από συμπίεση σκόνης ενισχυτικού υλικού και κράματος, μέσα σε ελαφρά αναδευόμενο τηγμένο μέταλλο,
- 4) φυγοκεντρική διάχυση των σωματιδίων στο τήγμα [43],
- 5) εναπόθεση μέσω ψεκασμού σταγονιδίων τηγμένου μετάλλου μαζί με σωματίδια ενισχυτικού υλικού πάνω σε συγκεκριμένο υπόστρωμα,
- 6) έγχυση των σωματιδίων πνευματικά μέσω αδρανούς αερίου-φορέα μέσα στο τηγμένο μέταλλο, όπου τα σωματίδια αναμειγνύονται με τη μήτρα καθώς οι φυσαλίδες του αερίου αναδύονται στο τήγμα,
- 7) εισαγωγή των σωματιδίων στο τήγμα το οποίο αναδεύεται συνεχώς από υψηλής έντασης υπερήχους,
- 8) επεξεργασία σε μηδενική βαρύτητα, τεχνική η οποία περιλαμβάνει τη χρήση ενός συνδυασμού υψηλού κενού και υψηλής θερμοκρασίας για παρατεταμένο χρονικό διάστημα.

Η δημιουργία δίνης στο τήγμα είναι μία από τις πιο γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να προκύψει και να διατηρηθεί μια καλή κατανομή του ενισχυτικού υλικού μέσα στην μεταλλική μήτρα. Σε αυτή τη μέθοδο, αφού το κράμα/μέταλλο τακεί, αναδεύεται μηχανικά έως ότου δημιουργηθεί στροβιλισμός στην επιφάνεια του τήγματος και έπειτα το ενισχυτικό υλικό εισάγεται, είτε στην άκρη, είτε στο κέντρο της δίνης. Η ανάδευση συνεχίζεται για αρκετά λεπτά μέχρι να γίνει η τελική χύτευση του μείγματος. Ο Harnby και άλλοι [44] μελέτησαν την αποτελεσματικότητα διαφορετικών σχεδίων μηχανικών αναδευτήρων όπως παρουσιάζονται στην

A. Θεωρητικό Μέρος

Εικόνα A.10. Μεταξύ αυτών, ο πιο συνήθης είναι ο αναδευτήρας τριών πτερυγίων. Κατά τη χύτευση, η ανάδευση έχει διπλή συνεισφορά στην διασπορά των σωματιδίων: α) μεταφέρει τα σωματίδια σε όλο τον όγκο του τήγματος και β) διατηρεί τα σωματίδια σε κατάσταση αναστολής (επιβραδύνει την αντίδραση).



Εικόνα A.10. Είδη μηχανικών αναδευτήρων [44].

Αρκετές από τις μεθόδους που παρατίθενται έχουν μειονεκτήματα και περιορισμούς. Η δημιουργία της δίνης κατά την ανάδευση είναι χρήσιμη για τη μεταφορά των σωματιδίων στην τηγμένη μήτρα καθώς η διαφορά πίεσης μεταξύ της εσωτερικής και της εξωτερικής επιφάνειας του τηγμένου μετάλλου μεταφέρει τα σωματίδια μέσα στο ρευστό [45]. Ωστόσο, φυσαλίδες αέρα και όλες οι ακαθαρσίες στην επιφάνεια του τήγματος αναρροφούνται στο τηγμένο μέταλλο με βάση τον ίδιο μηχανισμό, έχοντας ως απόρροιά τους τη δημιουργία μεγάλου πορώδους και την αύξηση της συγκέντρωσης των ακαθαρσιών στο τελικό προϊόν. Επιπλέον, ένα έντονα αναδευόμενο τήγμα εγκλωβίζει αέριο μέσα του, τα μόρια του οποίου αποδεικνύονται πολύ δύσκολο να αφαιρεθούν καθώς αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος. Η εισαγωγή των κεραμικών σωματιδίων στο τηγμένο μέταλλο σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, έχει ως αποτέλεσμα την

A. Θεωρητικό Μέρος

εισαγωγή σημαντικής ποσότητας αερίου στο μίγμα. Άλλες μέθοδοι, όπως π.χ. η ανάδευση με τη βοήθεια υπερήχων, είναι πολύ ακριβές και πρακτικά δύσκολες στην διαστασιολόγησή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η επεξεργασία σε μηδενική βαρύτητα είναι μία πολύ σύνθετη διαδικασία και παρουσιάζει μια σειρά από τεχνολογικές δυσκολίες. Όσον αφορά στη φυγοκεντρική διαδικασία, η κατανομή των σωματιδίων διαφέρει από το εσωτερικό προς το εξωτερικό μέρος, λόγω διαφοράς στην φυγόκεντρο δύναμη [46]. Εισάγοντας τα σωματίδια του ενισχυτικού υλικού από σχετικό ύψος στο -υπό ανάδευση- τηγμένο μέταλλο, μερικές φορές θα εγκλωβισθούν ακαθαρσίες στα σωματίδια, όπως π.χ. οξειδία μετάλλων και σκουριά που σχηματίζονται στην επιφάνεια του τήγματος. Καθώς ολοκληρώνεται η εισαγωγή των σωματιδίων στο τήγμα, δημιουργούνται φυσαλίδες αέρα μεταξύ των σωματιδίων, μεταβάλλοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες της διεπιφάνειας μεταξύ των σωματιδίων και του τήγματος και συνεπώς εμποδίζοντας τη μεταξύ τους διαβροχή. Σε περίπτωση κατά την οποία τα σωματίδια που προστίθενται δεν βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία με το μίγμα, θα μεταβληθεί πολύ γρήγορα η θερμοκρασία και κατά συνέπεια το ιξώδες του μίγματος.

Η κατανομή των σωματιδίων σε σύνθετα υλικά που παρασκευάζονται με μεθόδους χύτευσης μπορεί να είναι ανομοιογενής, ακόμη και όταν καταβάλλεται προσπάθεια διατήρησης μιας ομοιογενούς διασποράς των κεραμικών σωματιδίων στην τηγμένη μεταλλική/κραματική μήτρα. Κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης (solidification) του ρευστού μίγματος του σύνθετου υλικού που περιέχει διάσπαρτα σωματίδια άλλης φάσης, τα σωματίδια αυτά μέσα στο τήγμα μπορούν να μεταναστεύσουν προς ή από το μέτωπο ψύξης, και το σωματίδιο πλησίον του μετώπου ψύξης είτε θα απορριφθεί είτε θα ενσωματωθεί στο τήγμα. Αυτά τα δύο φαινόμενα οδηγούν στην ανακατανομή των σωματιδίων κατά τη στερεοποίηση. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός στερεοποίησης επηρεάζει την κατανομή των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού στο τελικό προϊόν. Οι λεπτοί δένδροειδείς βραχίονες συντελούν σε μία περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων, ενώ αυτές των μεγαλύτερων διαστάσεων οδηγούν σε δημιουργία συσσωματωμάτων [47]. Συνεπώς, οι ταχέως στερεοποιημένες δομές εμφανίζουν καλύτερη κατανομή των σωματιδίων.

Δευτερεύουσες διαδικασίες παρασκευής όπως η εξώθηση (extrusion), μπορούν να μεταβάλουν την κατανομή των σωματιδίων αλλά δεν μπορεί να επιτευχθεί η πλήρης διάσπαση των συσσωματωμάτων [48]. Μια επιτυχημένη διαδικασία χύτευσης πρέπει να είναι σε θέση να παράξει σύνθετο υλικό στο οποίο τα σωματίδια θα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μήτρα. Η πληρότητα της ανάδευσης καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το σχήμα του αναδευτήρα, η ταχύτητα περιστροφής του και η τοποθέτησή του σε σχέση με την επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου και των τοιχωμάτων της κάψας. Προτείνεται, τόσο η μήτρα όσο και το

A. Θεωρητικό Μέρος

ενισχυτικό υλικό να θερμαίνονται στην ίδια θερμοκρασία πριν από την ανάμειξή τους, έτσι ώστε να αποβάλουν όλη την υγρασία αλλά και τον εγκλωβισμένο αέρα μεταξύ των σωματιδίων. Ο αναδευτήρας πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανάδευση της επιφάνειας του τηγμένου μετάλλου, αλλά και να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα δημιουργίας υπερβολικά ισχυρής δίνης.

A.3.1.2 Πορώδες

Η δημιουργία πορώδους δεν μπορεί να αποφευχθεί πλήρως, είναι όμως δυνατό το φαινόμενο αυτό να μετριαστεί. Σε γενικές γραμμές, το πορώδες προκύπτει από τρεις διαφορετικές αιτίες: (α) Εγκλωβισμός αερίου κατά την ανάδευση του τήγματος, (β) έκλυση H_2 και (γ) συρρίκνωση κατά τη στερεοποίηση. Σύμφωνα με τους Ghosh και Ray [49], οι τρεις σημαντικότερες παράμετροι της διαδικασίας που επηρεάζουν τον σχηματισμό του πορώδους είναι:

- α) Ο χρόνος παραμονής,
- β) η ταχύτητα ανάδευσης και
- γ) το μέγεθος και η θέση του αναδευτήρα.

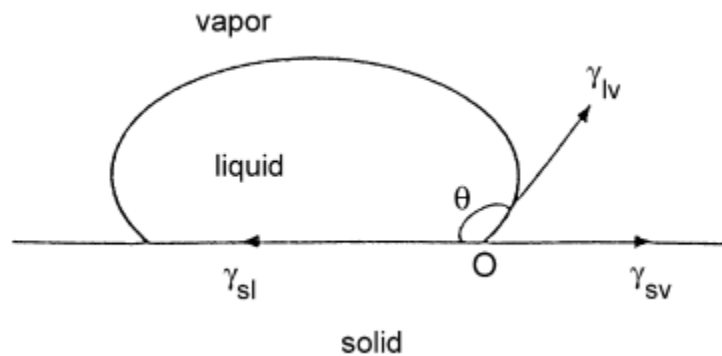
Έχει προταθεί [50], ότι ένας αναδευτήρας με τρία πτερύγια θα πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε περίπου το 35% του ρευστού να βρίσκεται κάτω από αυτόν και το 65% από πάνω. Σύμφωνα με τον Lloyd [51] και τον Samuel [52], οι διαρθρωτικές ατέλειες, όπως π.χ. το πορώδες, τα συσσωματώματα, οι εγκλείσεις οξειδίων και οι διεπιφανειακές αντιδράσεις οφείλονται σε μη ικανοποιητική χύτευση. Διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα του πορώδους στη χύτευση εξαρτάται περισσότερο από το κλάσμα του όγκου των εγκλείσεων από ότι από το ποσό του διαλυμένου H_2 [53]. Πορώδες σε ένα σύνθετο υλικό σχηματίζεται κυρίως λόγω φυσαλιδών αέρα που εισέρχεται στο τηγμένο μείγμα, είτε αυτοτελώς, είτε συμπαρασυρόμενος από τα σωματίδια του ενισχυτικού υλικού [54].

A.3.1.3 Διαβροχή

Η διαβροχή αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα κατά την παραγωγή συνθέτων υλικών με μέθοδο χύτευσης μετάλλου. Ως διαβροχή μπορεί να ορισθεί η ικανότητα ενός υγρού να «εξαπλωθεί» σε μια στερεή επιφάνεια [55]. Περιγράφει επίσης την έκταση της επαφής μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού. Για να υπάρχει, δηλαδή, επιτυχημένη ενσωμάτωση των στερεών σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού στο τηγμένο μέταλλο, είναι απαραίτητο το μέταλλο να

A. Θεωρητικό Μέρος

διαβρέξει επαρκώς τη στερεή επιφάνεια. Το πρόβλημα της διαβροχής του ενισχυτικού υλικού από το λωμένο μέταλλο ανάγεται σε ζήτημα χημικής συγγένειας των αλληλεπιδρώντων επιφανειών, καθώς επίσης και σε ζήτημα μεγέθους των αναπτυσσομένων επιφανειακών τάσεων. Είναι επομένως ιδιαίτερα σημαντικό να εξετασθεί επισταμένα η χημική σύσταση των σωματιδίων ενίσχυσης (αποδίδεται ιδιαίτερη προσοχή σε οποιασδήποτε μόλυνση ή οξείδωση), της επιφάνειας του τήγματος και του στρώματος του οξειδίου. Η δύναμη συγκόλλησης μεταξύ της υγρής και στερεής φάσης μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της γωνίας επαφής που αναφέρεται στην εξίσωση των Young-Dupre [55]. Το μέγεθος των γωνιών επαφής (θ) σε αυτήν την εξίσωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα A.11, περιγράφει τη διαβροχή ως εξής: (α) $\theta = 0^\circ$, τέλεια διαβροχή, (β) $\theta = 180^\circ$, δεν υπάρχει διαβροχή, και (γ) $0^\circ < \theta < 180^\circ$, μερική διαβροχή.



Εικόνα A.11. Γωνία διαβροχής θ [55].

Στον Πίνακα A.7 δίδονται ενδεικτικά γωνίες επαφής μεταξύ τηγμένου Al και κάποιων χαρακτηριστικών κεραμικών ενισχυτικών υλικών.

Πίνακας A.7. Γωνίες επαφής μεταξύ τήγματος αλουμινίου και κεραμικών υλικών [56].

Ενισχυτικό Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	Γωνία Διαβροχής (°)	Κενό (Torr)
SiC	900	150	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	1100	34	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	1100	42	$2,7 \cdot 10^{-4}$
B ₄ C	900	135	$10^{-5} \cdot 10^{-6}$
	1100	120	$10^{-5} \cdot 10^{-6}$
	1100	119	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Al ₂ O ₃	900	90	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	900	120	10^{-5}
	1100	70	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	1100	80	10^{-4}
	1100	83	10^{-5}

A. Θεωρητικό Μέρος

Έως σήμερα έχουν διεξαχθεί αρκετές ερευνητικές προσπάθειες με στόχο τη βελτίωση της διαβροχής διαφόρων κεραμικών σωματιδίων με τηγμένο κράμα [57], συμπεριλαμβανομένης της επικάλυψης των σωματιδίων, της προσθήκης στοιχείων κραματοποίησης (alloying elements) στο τήγμα, της επεξεργασίας των σωματιδίων και της χρήσης υπερήχων στο τήγμα, για υψηλότερο επίπεδο ανάμιξης. Σε γενικές γραμμές, η επιφάνεια των μη-μεταλλικών σωματιδίων δεν μπορεί να διαβραχθεί από το μέταλλο, ανεξάρτητα από τις τεχνικές καθαρισμού που χρησιμοποιούνται. Η ζητούμενη διαβροχή μπορεί να επιτευχθεί με την επίστρωση του ενισχυτικού υλικού με κάποιο διαβρέξιμο μέταλλο. Η μεταλλική επίστρωση σε κεραμικά σωματίδια αυξάνει τη συνολική επιφανειακή ενέργεια του στερεού και βελτιώνει τη διαβροχή με την ενίσχυση της επιφάνειας επαφής μέσω διασύνδεσης του μετάλλου με μέταλλο αντί του μετάλλου με ενισχυτικό υλικό. Το Ni και ο Cu έχουν καλή διαβροχή από πολλά κράματα και έχουν χρησιμοποιηθεί ως στοιχεία επιστρώσεων σε αρκετές περιπτώσεις όπου τα κράματα τήκονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Σε γενικές γραμμές, αυτές οι επιστρώσεις χρησιμοποιούνται για τρεις λόγους: α) για την προστασία του οπλισμού από την πρόκληση φθοράς κατά την παραγωγή των συνθέτων, β) για τη βελτίωση της διαβροχής και γ) για τη βελτίωση της διασποράς πριν προστεθεί ο οπλισμός στην μήτρα. Ο τύπος της επικάλυψης, όσον αφορά στη διαβροχή, μπορεί να διαχωρισθεί σε σχέση με: α) την ικανότητα αντίδρασής της με το υπόστρωμα και β) την ικανότητα αντίδρασής της με το στρώμα οξειδίου του μετάλλου.

Η προσθήκη ορισμένων στοιχείων κραματοποίησης (alloying elements) μπορεί να μεταβάλλει την μεταλλική μήτρα δημιουργώντας ένα παροδικό στρώμα μεταξύ των σωματιδίων και του τηγμένου μετάλλου. Αυτό το μεταβατικό στρώμα θα πρέπει: α) να έχει μικρή γωνία διαβροχής, β) να συνεισφέρει στη μείωση της επιφανειακής τάσεως του υγρού και γ) να περιβάλλει τα σωματίδια με μια δομή η οποία είναι παρόμοια και προς το σωματίδιο αλλά και προς το κράμα. Τα σύνθετα υλικά που παράγονται με χρήση τεχνικών τηγμένου μετάλλου εμφανίζουν πολύ καλή πρόσφυση μεταξύ του ενισχυτικού υλικού και του μετάλλου όταν στοιχεία όπως π.χ. Mg, Ca, Ti, ή Zr προστίθενται στο μίγμα για να μειωθεί η γωνία διαβροχής τηγμένου κράματος – κεραμικών σωματιδίων [58]. Η προσθήκη Mg σε τηγμένο Al για τη βελτίωση της διαβροχής της αλουμίνιας είναι μερικώς επιτυχημένη [59] και έχει επιπλέον χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προσθετικός παράγοντας για τη βελτίωση της διαβροχής διαφόρων άλλων κεραμικών σωματιδίων ενίσχυσης, όπως π.χ. το καρβίδιο του πυριτίου και η μίκα.

Η θερμική επεξεργασία των σωματιδίων πριν από την εισαγωγή τους στο τήγμα βοηθά στη μεταφορά τους, προκαλώντας εκρόφηση των προσροφημένων αερίων από την επιφάνεια των σωματιδίων. Θερμαίνοντας σωματίδια καρβιδίου του πυριτίου στους 900 °C, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση επιφανειακών ακαθαρσιών και η εκρόφηση αερίων, καθώς επίσης μεταβάλλεται

A. Θεωρητικό Μέρος

και η σύνθεση της επιφάνειας του σωματιδίου με το σχηματισμό ενός στρώματος οξειδίου [60]. Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη προ-θερμασμένων σωματιδίων αλουμίνιας σε τήγμα Al-Mg βελτιώνει τη διαβροχή τους [61]. Μια καθαρή επιφάνεια παρέχει μεγαλύτερη δυνατότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ τήγματος και σωματιδίων και ως εκ τούτου βελτιώνει επίσης τη διαβροχή.

Τεχνικές υπερήχων καθώς επίσης και θέρμανση σε κατάλληλη ατμόσφαιρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό της επιφάνειας του σωματιδίου. Η μέθοδος δόνησης με υπερήχους έχει εφαρμοσθεί σε τηγμένο αλουμίνιο για να βελτιώσει την διαβροχή σωματιδίων αλουμίνιας [62]. Υπάρχουν ακόμα πολλές μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για τη βελτίωση της διαβροχής κεραμικών σωματιδίων με τηγμένο Al ή κράμα του. Αυτές περιλαμβάνουν: α) διάφορες μεθόδους επεξεργασίας ινών με τηγμένο Na για την ενίσχυση του Al με ίνες C ή σωματίδια αλουμίνιας [63], β) την εναπόθεση Ti-B στις ίνες C πριν αυτές χρησιμοποιηθούν σε ατμόσφαιρα χωρίς οξυγόνο, για την καλύτερη διείσδυσή τους στο Al ή στο Mg [64], γ) προεπεξεργασία καρβιδίου του πυριτίου με τετραβορικό νάτριο για την καλύτερη διείσδυσή του στο τηγμένο Al [65], δ) προ-επεξεργασία του άνθρακα με διάλυμα τετρα-ισοπροπυτιτανίου για τη καλύτερη διείσδυση στο τηγμένο Al ή Mg [66], ε) προ-επεξεργασία του B_4C με αλκοολικό ή άλλο οργανικό διαλύτη για τον ίδιο σκοπό [67], στ) διασπορά στερεού νιτριδίου του μαγνησίου μεταξύ ινών άνθρακα για την καλύτερη διείσδυσή του στο τηγμένο Mg [68], ζ) τη διεργασία Lanxide™ η οποία χρησιμοποιεί Mg ως πρόσθετο σε κράμα, σε ατμόσφαιρα αζώτου και μη δημοσιοποιημένης θερμοκρασίας για τη διείσδυση του αλουμινίου σε διάφορα είδη ενισχυτικών υλικών [69, 70], η) τη χρήση του αζώτου στην υποβοήθηση της διαβροχής σωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου και αλουμίνιας από Mg [71] και θ) την προσθήκη τετραβορικού νατρίου για την βελτίωση της διαβροχής σωματιδίων αλουμίνιας από κράματα Al [72].

Θεωρητικά, για την αντιμετώπιση των επιφανειακά αναπτυσσόμενων τάσεων, ώστε να βελτιωθεί η διαβροχή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιου είδους μηχανική δύναμη. Ωστόσο, σε πειράματα του Zhou και άλλων [73], τα προβλήματα κακής διαβροχής δεν μπόρεσαν να λυθούν μέσω βελτιστοποίησης της μηχανικής ανάδευσης. Αντιθέτως, οι ίδιοι συγγραφείς πρότειναν ότι είναι κρίσιμο να διασπασθεί το στρώμα των αερίων που περιβάλλει τα σωματίδια έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή γωνία διαβροχής. Όταν διασπασθεί το στρώμα των αερίων και επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο διαβροχής, τα σωματίδια έχουν την τάση να βυθίζονται στο τήγμα αντί να επιπλέουν, βελτιώνοντας την ομοιογένεια του τελικού συνθέτου. Βελτιώσεις στη διαβροχή μεταξύ του ενισχυτικού υλικού και του τηγμένου μετάλλου έχουν επιτευχθεί με τη χρήση διαφόρων μεταλλικών επιστρώσεων στο ενισχυτικό υλικό και τη δυνατότητα αλληλεπίδρασης της επίστρωσης με το υγρό μέταλλο κατά τη διείσδυση των σωματιδίων στο τήγμα ή κατά την

A. Θεωρητικό Μέρος

ανάδεδυσή τους με αυτό. Ο ακριβής αντίκτυπος της αλληλεπίδρασης αυτής στη μικροδομή του υλικού κατά τη στερεοποίησή του και τις μηχανικές ιδιότητές του, δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός. Επιπλέον, αναφέρεται ότι μερικές τεχνικές επίστρωσης είναι ακριβές και πολύπλοκες κατά την εφαρμογή τους. Στη συνηθισμένη τεχνική παρασκευής συνθέτων υλικών μέσω χύτευσης, είναι απαραίτητο να αφεθούν τα σωματίδια για μεγάλο χρονικό διάστημα μέσα στη μήτρα, έτσι ώστε να δοθεί ο κατάλληλος χρόνος για την ανάπτυξη δεσμών μεταξύ τους [74].

Η επίτευξη πλήρους διαβροχής γίνεται πιο δύσκολη με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ενίσχυσης του μετάλλου/κράματος. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας που απαιτείται για να παραμορφωθεί η επιφάνεια του μετάλλου, σε μια μικρή ακτίνα, καθώς τα σωματίδια ξεκινούν την εισχώρησή τους σε αυτό. Τα μικρότερα σωματίδια είναι επίσης πιο δύσκολο να διασπαρθούν ομοιογενώς στο τήγμα λόγω της μεγαλύτερης επιφανειάς τους. Ο δεύτερος άξονας του προβλήματος είναι ότι τα λεπτά σωματίδια λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων εμφανίζουν έντονη τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων.

Στο ζήτημα της διαβροχής του τηγμένου Al και κραμάτων του με κεραμικά σωματίδια έχουν γίνει, στοχευμένα, διεξοδικές μελέτες από μια σειρά ερευνητικών ομάδων: Ο Ip και άλλοι [75] μελέτησαν τη διαβροχή του γραφίτη από το αλουμίνιο. Παρατήρησαν ότι το αλουμίνιο δεν διαβρέχει το γραφίτη και η επικαλυμμένη επιφάνεια του γραφίτη με Ni παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Επιπλέον, προτάθηκε ο παρακάτω μηχανισμός για την αντίδραση μεταξύ υγρού Al και στερεού Ni στους 740°C: α) διάλυση του Ni στο Al, β) καθίζηση Al_3Ni στην επιφάνεια και γ) αντίδραση μεταξύ Ni και Al_3Ni για το σχηματισμό στρώματος Al_3Ni_2 . Ο Shao και άλλοι [76] μελέτησαν την διαβροχή του Al_2O_3 από τηγμένο αλουμίνιο και κράμα Al-La. Παρατήρησαν ότι το Al_2O_3 διαβρέχεται όταν η σπάνια γαία La προστίθεται στο τήγμα και η γωνία διαβροχής μειώνεται από 90.5° σε κάτω από 80°. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό του La_2O_3 στη διεπιφάνεια από την αντίδραση του Al_2O_3 και La.

A.3.1.3.α Παράγοντες που μειώνουν τη διαβροχή

Σε γενικές γραμμές, η παρουσία φιλμ οξειδίων σε μια επιφάνεια οδηγεί σε μη-διαβροχή των ενισχυτικών κεραμικών σωματιδίων από το τηγμένο μέταλλο. Το στρώμα των οξειδίων δημιουργεί αντίσταση στη διείσδυση του τηγμένου μετάλλου στα ενισχυτικά σωματίδια και ειδικότερα στην περίπτωση όπου αυτά προστίθενται στην κορυφή του τήγματος. Το αλουμίνιο έχει καλή συνάφεια με το οξυγόνο, πχ. στους 400° C ένα στρώμα πάχους έως και 50 nm διαμορφώνεται στο κράμα αλουμινίου σε χρονικό διάστημα 4 ωρών [77]. Επομένως, είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί ο σχηματισμός οξειδίων σε συστήματα που έχουν ως βάση τους το

A. Θεωρητικό Μέρος

αλουμίνιο. Σε τέτοιες περιπτώσεις δεν παρατηρείται διαβροχή σε θερμοκρασία κάτω από τους 900°C. Ο Eustathopoulos και άλλοι [78] απέδειξαν ότι το συγκεκριμένο φαινόμενο λαμβάνει χώρα λόγω της ύπαρξης στρώματος οξειδίων του αλουμινίου, το οποίο εμποδίζει την άμεση επαφή του αλουμινίου με το ενισχυτικό υλικό. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι τα ενισχυτικά σωματίδια περιβάλλονται συνήθως από ένα στρώμα αερίου [59]. Οι Zhou και Xu [73] έχουν προτείνει ότι αυτό το στρώμα μπορεί να είναι ο κύριος παράγοντας για την κακή διαβροχή.

A.3.1.3.β Βελτίωση της διαβροχής

Συνοψίζοντας, σημειώνεται ότι έχουν γίνει αρκετές ερευνητικές προσπάθειες για τη βελτίωση της διαβροχής των ενισχυτικών υλικών από τηγμένο κράμα [79-81]. Αυτές περιλαμβάνουν:

- α) Την προσθήκη στοιχείων κραματοποίησης στην μεταλλική μήτρα,
- β) τη δημιουργία επιστρώσεων στα ενισχυτικά σωματίδια και
- γ) τη χρήση ειδικών τρόπων ανάδευσης [82].

Οι βασικές επιδιώξεις των διαφόρων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της διαβροχής συστημάτων τηγμένου Al – κεραμικών σωματιδίων συνοψίζονται ως εξής [83-84]: α) αύξηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού, β) μείωση της επιφανειακής τάσης του τηγμένου μετάλλου, και γ) μείωση της ενέργειας στερεού-υγρού στη διεπιφάνεια κεραμικών σωματιδίων - μήτρας.

A.3.1.4 Παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία της χύτευσης-υπό-ανάδευση

Οι ακόλουθες παράμετροι είναι από τις σημαντικότερες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κατά τη χύτευση-υπό-ανάδευση: η σταθερή θερμοκρασία, η ταχύτητα ανάμιξης, το μέγεθος του αναδευτήρα και η θέση του αναδευτήρα μέσα στο τηγμένο μέταλλο, καθώς επηρεάζουν καθοριστικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας που παρασκευάζονται με την τεχνική αυτή. Οι μηχανικές ιδιότητες με τη σειρά τους, καθορίζονται από τη συγκέντρωση του ενισχυτικού υλικού, τη διασπορά του, το επίπεδο της διαβροχής των διεπιφανιών, καθώς επίσης και το πορώδες. Συνεπώς, με τον έλεγχο των συνθηκών της διεργασίας, καθώς επίσης και της ποσότητας του ενισχυτικού υλικού, είναι πιθανό, δυνητικά, να ληφθούν οι επιθυμητές ιδιότητες από το υλικό.

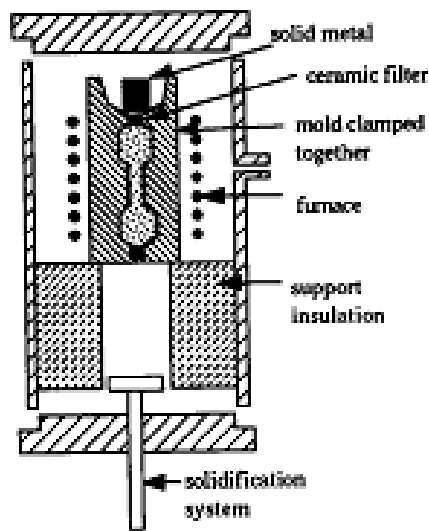
A.3.2 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση

A. Θεωρητικό Μέρος

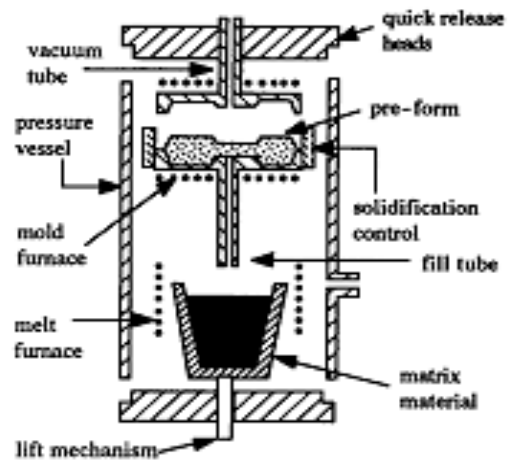
Σήμερα, κυριαρχούν τρεις βασικές μορφές της μεθόδου της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση:

1. Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από την κορυφή (pressure infiltration – top fill casting), όπου το τηγμένο μέταλλο πιέζεται μέσω συμπιεσμένου αερίου προς τα κάτω σε ένα προκαταρκτικό καλούπι (κάψα),
2. χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από τον πυθμένα (pressure infiltration – bottom fill casting), όπου το τηγμένο μέταλλο πιέζεται μέσω συμπιεσμένου αερίου (το οποίο ενεργεί στην επιφάνεια του τήγματος) προς τα πάνω μέσω ενός σωλήνα σε ένα προκαταρκτικό καλούπι,
3. χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και περίχυση από την κορυφή (pressure infiltration – top pour casting), μια μέθοδος που αναπτύχθηκε για τη διείσδυση κραμάτων υψηλής θερμοκρασίας, όπου οι διαδικασίες της ενίσχυσης και της τήξης πρέπει να διαχωρίζονται.

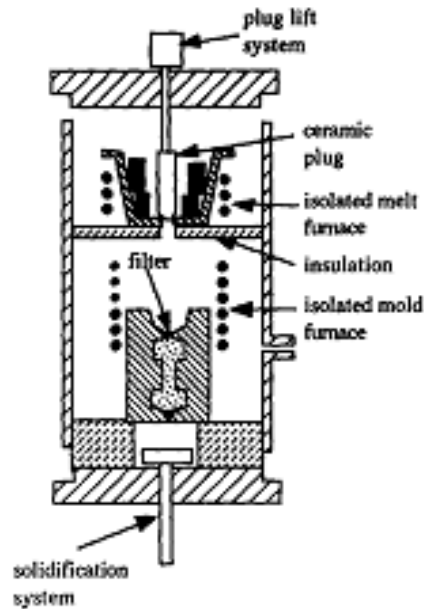
Στην Εικόνα A.12 παρουσιάζονται τα σχεδιαγράμματα των διατάξεων των προαναφερθέντων τεχνικών.



Εικόνα A.12.α. Έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από την κορυφή [80].



Εικόνα A.12.β. Έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από τον πυθμένα [80].



Εικόνα Α.12.γ. Έγχυση-υπο-πίεση με περίχυση από την κορυφή [80] .

Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται μεν δυναμικός έλεγχος της εφαρμοζόμενης πίεσης, εντούτοις όμως η καθεμία από αυτές έχει τις δικές της μοναδικές δυνατότητες. Ο εξοπλισμός για τη μέθοδο της έγχυσης-υπό-πίεση παρέχει μέγιστο έλεγχο της διαδικασίας έγχυσης και προέρχεται από τεχνικές που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη και τον έλεγχο των παραμέτρων της διεργασίας. Το κλειστό περιβάλλον χύτευσης, ο ανεξάρτητος έλεγχος των προκαταρκτικών καλουπιών, οι θερμοκρασίες τήξης, η επιλογή των συστημάτων στερεοποίησης καθώς επίσης και ο δυναμικός έλεγχος της πίεσης παρέχουν δυνατότητες ελέγχου, ο συνδυασμός των οποίων είναι αδύνατος σε άλλες διαδικασίες χύτευσης.

Οι παράμετροι οι οποίες ελέγχονται με σχετική ευκολία κατά την έγχυση-υπό-πίεση είναι οι παρακάτω:

- (1) η θερμοκρασία των προκαταρκτικών καλουπιών (από 200 έως πάνω από 1700 °C),
- (2) η θερμοκρασία τήξης (από 200 έως πάνω από 1700 °C),
- (3) το ποσοστό και η πίεση διείσδυσης του μετάλλου,
- (4) ο βαθμός στερεοποίησης και
- (5) η πίεση που ασκείται στο καλούπι.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι βασικές έννοιες κάθε μίας από τις προαναφερθείσες τεχνικές για τη χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση. Ορισμένα συστατικά και κράματα βρίσκουν καλύτερη

A. Θεωρητικό Μέρος

εφαρμογή στη μία μέθοδο σε σύγκριση με κάποια άλλη, αλλά για τη σωστή επιλογή απαιτείται σε κάθε περίπτωση πειραματισμός.

A.3.2.1 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από τον πυθμένα

Η μέθοδος της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από τον πυθμένα, χρησιμοποιεί ένα προκαταρκτικό καλούπι το οποίο τοποθετείται σε ένα καλούπι του εμπορίου με λεπτά τοιχώματα, στο δοχείο του τήγματος, και στη συνέχεια στην εστία θέρμανσης. Το σύστημα βρίσκεται τοποθετημένο σε ένα δοχείο υψηλής πίεσης. Το δοχείο πίεσης μπορεί να διαμορφωθεί με πολλούς τρόπους, έτσι ώστε να επιτρέπεται η εύκολη πρόσβαση και φόρτωση του καλουπιού. Στη μέθοδο της έγχυσης με πλήρωση από τον πυθμένα, το καλούπι έχει εγκατασταθεί με σωλήνα πλήρωσης (fill tube) και έχει τοποθετηθεί πάνω από το τήγμα. Το καλούπι και το τήγμα είναι διαχωρισμένα έτσι ώστε οι θερμοκρασία του ενός και του άλλου να μπορούν να ελέγχονται ανεξάρτητα. Ένας σωλήνας ελέγχου (control tube) μπορεί επίσης να συνδεθεί στην κορυφή του καλουπιού για την εκκένωση και την έναρξη της στερεοποίησης.

Μόλις ο θάλαμος κλείσει, το προκαταρκτικό καλούπι και το μίγμα έρχονται σε μια επιθυμητή θερμοκρασία, υπό κενό. Το δοχείο του τήγματος στη συνέχεια ανασηκώνεται έτσι ώστε ο σωλήνας πλήρωσης να εισέλθει μέχρι το κέντρο του. Το μέταλλο σφραγίζει το σωλήνα και απομονώνει το κενό μέσα στο θάλαμο. Στη συνέχεια, ο θάλαμος συμπιέζεται με αδρανές αέριο ενώ η πίεση στην επιφάνεια του τήγματος εξαναγκάζει το υλικό να εισέλθει στο καλούπι. Η πίεση αυξάνεται στο εσωτερικό του θαλάμου έως ότου το προκαταρκτικό καλούπι έχει πλήρως γεμίσει με το τηγμένο μέταλλο. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ψυχρός αέρας για να ξεκινήσει η στερεοποίηση και να μεταφέρεται προς το δοχείο του τήγματος, έτσι ώστε να υπάρξει συρρίκνωση και το καλούπι να τροφοδοτηθεί με επιπλέον τηγμένο μέταλλο. Η πίεση διατηρείται μέχρι την ολοκλήρωση της στερεοποίησης.

Η διαδικασία διείσδυσης του μετάλλου λαμβάνει χώρα κατά κανόνα μεταξύ του 5⁰⁰ και του 30⁰⁰ δευτερολέπτου και το μορφοποιημένο υλικό μπορεί να αφαιρεθεί αφότου ολοκληρωθεί η στερεοποίηση. Ο ρυθμός στερεοποίησης εξαρτάται από το μέγεθος του καλουπιού που χρησιμοποιείται, το σύστημα στερεοποίησης, καθώς επίσης και τη θερμοκρασία του προκαταρκτικού καλουπιού. Είναι εφικτό να επιβληθεί ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας από 1°C/s και πάνω.

Η μέθοδος της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από τον πυθμένα είναι κατάλληλη για σύνθετα υλικά, τόσο συνεχούς όσο και ασυνεχούς ενίσχυσης. Το καλούπι μπορεί να διατηρείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του τήγματος, η οποία επιτρέπει την ταχύτερη

A. Θεωρητικό Μέρος

στερεοποίηση και μειώνει το χρόνο αντίδρασης μεταξύ μητρικής και ενισχυτικής φάσης. Το σύστημα αυτό είναι ιδανικό για μήτρα κραμάτων με θερμοκρασία τήξης κάτω από 1200°C. Οι τιμές της θερμοκρασίας λειτουργίας περιορίζονται από τα υλικά του σωλήνα πλήρωσης.

A.3.2.2 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από την κορυφή

Στη μέθοδο της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από την κορυφή, το εκμαγείο και το τήγμα είναι μέρος του ίδιου καλουπιού. Το καλούπι και το τήγμα θερμαίνονται στην ίδια θερμοκρασία και συχνά χρησιμοποιείται ένα κεραμικό φίλτρο για να τα διαχωρίσει. Το φίλτρο αποτρέπει το μέταλλο από το να εισέλθει στο καλούπι μέχρι να αυξηθεί η πίεση στο θάλαμο της θέρμανσης.

Τα καλούπια (κάψες) μπορεί να είναι βιδωμένα, μανδαλωμένα ή να κρατούνται σε ένα κωνικό δοχείο. Αφού το καλούπι «φορτωθεί», ένα κομμάτι του μετάλλου (μητρική φάση) τοποθετείται στην κορυφή της κάψας και, στη συνέχεια, ολόκληρο το σύστημα στην εστία όπου το μέταλλο θα τακεί. Το καλούπι στη συνέχεια θερμαίνεται εν κενώ μέχρι να λιώσει το μέταλλο και να σχηματίσει επισφράγισμα στην κορυφή του καλουπιού, απομονώνοντας το δημιουργημένο κενό στο εσωτερικό του προκαταρκτικού καλουπιού. Κατόπιν, στο θάλαμο αυξάνεται η πίεση μέχρι να γεμίσει το καλούπι και να λάβει χώρα διείσδυση υλικού εντός της κάψας. Ο θάλαμος στη συνέχεια ψύχεται για να υπάρχει έλεγχος του σχηματισμού και της κατεύθυνσης του «μετώπου» της στερεοποίησης, κατά τέτοιο τρόπο ώστε η συρρίκνωση να περιορίζεται στη δεξαμενή του τήγματος. Αυτή η μέθοδος λειτουργεί καλύτερα σε συστήματα όπου το προκαταρκτικό καλούπι και το τήγμα μπορούν να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Επειδή η τήξη πραγματοποιείται στο καλούπι, οι χρόνοι στερεοποίησης είναι συνήθως μεγαλύτεροι από αυτούς στην έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από τον πυθμένα. Αυτό επιτρέπει στη μέθοδο της έγχυσης με πλήρωση από την κορυφή να μπορεί να εφαρμοσθεί αρτιότερα σε σύνθετα συστήματα με μικρότερα ποσοστά αντίδρασης μεταξύ μητρικής και ενισχυτικής φάσης. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σήμερα για κράματα με σημείο τήξης έως και 1200 °C και φαίνεται να οδηγεί σε υλικά με μεγαλύτερη πυκνότητα.

Η μέθοδος της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση και πλήρωση από την κορυφή μπορεί να διαμορφωθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους έτσι ώστε να επιτραπεί η εύκολη φόρτωση και εκφόρτωση του καλουπιού και το γρήγορο άνοιγμα και κλείσιμο του δοχείου πίεσης. Η μέθοδος της χύτευσης με πλήρωση από πάνω είναι ένας από τους πιο γρήγορους και λιγότερο δαπανηρούς τρόπους για την παραγωγή πρωτότυπων και μεγάλων σε μάζα και όγκο σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας λόγω της απλότητας κατασκευής του καλουπιού.

A. Θεωρητικό Μέρος

A.3.2.3. Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση και περίχυση από την κορυφή

Η μέθοδος της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση και περίχυση από την κορυφή συνδυάζει τα καλύτερα στοιχεία των μεθόδων της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση με πλήρωση από την κορυφή και τον πυθμένα, με κάποια επιπλέον προτερήματα. Η χύτευση με περίχυση από την κορυφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κράματα υψηλής θερμοκρασίας τα οποία έχουν σημείο τήξης πάνω από 1600°C, διότι δεν χρησιμοποιείται σωλήνας πλήρωσης. Οι ζώνες θερμοκρασίας του θαλάμου μπορούν να διαχωρίζονται πλήρως με μόνο μια μικρή τρύπα που τις συνδέει. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν κεραμικά χωνευτήρια και κεραμικά καλούπια και τα προκαταρκτικά καλούπια μπορούν να διατηρηθούν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και να ψυχθούν γρήγορα. Επίσης, η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη χρήση ενός μεγάλου εκμαγείου το οποίο μπορεί να γεμίσει πολλά καλούπια προτού χρειαστεί να ξαναγεμιστεί.

Η μέθοδος της χύτευσης με περίχυση από την κορυφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μικρών ή μεγάλων εξαρτημάτων. Χρησιμοποιώντας θαλάμους με πολλαπλά καλούπια, ένα καλούπι μπορεί να εκφορτώνεται, καθώς ένα άλλο χυτεύεται. Η επιλογή της βέλτιστης διαδικασίας χύτευσης για ένα συγκεκριμένο σύνθετο συστατικό μεταλλικής μήτρας τυπικά περιλαμβάνει χύτευση υλικού με πλήρωση προς τα πάνω και προς τα κάτω για τον προσδιορισμό των βέλτιστων παραμέτρων χύτευσης.

A.4 ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Η ιπτάμενη τέφρα είναι το ανόργανο παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη, το οποίο διαχωρίζεται από τα καυσαέρια στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων (ΗΦ). Αποτελείται κυρίως από λεπτά σφαιρικά σωματίδια. Τα κύρια χημικά συστατικά της ελληνικής λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (Fe_2O_3 και Al_2O_3). Λόγω της λεπτότητάς της, της ποζολανικής και μερικές φορές υδραυλικής φύσης της, η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα [86-87]. Η ιπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε αρκετές κατασκευαστικές εφαρμογές και σε άλλα ειδικά υλικά.

Κατά την καύση του κονιοποιημένου λιγνίτη στους καυστήρες των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η πτητική ύλη ατμοποιείται και το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα καίγεται. Η ορυκτή ύλη που συσχετίζεται με το γαιάνθρακα όπως ο πηλός, ο χαλαζίας και οι άστριοι υπόκεινται σε διασπάσεις διαφόρων βαθμών. Τα καμένα σωματίδια μαζί με ότι έχει απομείνει από άκαυστο άνθρακα, συλλέγονται, είτε ως τέφρα βάσης, είτε ως ιπτάμενη τέφρα, είτε ως τέφρα οικονομιτήρα [88]. Η καύση του λιγνίτη έχει υπόλειμμα το οποίο αποτελείται από ορυκτή αλλά και οργανική ύλη, η οποία δεν καίγεται πλήρως. Διαφορετικά είδη λιγνίτη παράγουν διαφορετικές ποσότητες τέφρας, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ανόργανων ορυκτών συστατικών στην καύσιμη ύλη [89].

A.4.1 Σχηματισμός σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από ανόργανη ύλη κατά την διάρκεια της καύσης του λιγνίτη. Η ανόργανη ύλη διαχωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την εμπιερχόμενη και την επιγενετική. Η εμπιερχόμενη ανόργανη ύλη προκύπτει ως μέρος των ανόργανων συστατικών που συνιστούν τα φυτά και υπάρχει υπό μοριακή κατανομή εντός του καυσίμου σε ποσοστό 2-3%. Η επιγενετική ανόργανη ύλη συνίσταται από μεγάλα τεμάχια ορυκτής και ανόργανης ύλης του περιβάλλοντος χώρου και είναι αποτέλεσμα διάβρωσης πετρωμάτων του περιβάλλοντος της λιγνιτοφόρου λεκάνης.

- Κατά την καύση, τα σωματίδια του καυσίμου εμφανίζουν την τάση να θρυμματοποιούνται λόγω της ανάφλεξης καυσίμων συστατικών που βρίσκονται στο εσωτερικό τους. Κάθε τεμάχιο καυσίμου που θρυμματοποιείται απελευθερώνει 3-5 σωματίδια τέφρας τα οποία στην συνέχεια υπόκεινται σε άλλες διαδικασίες. Τέτοιου

A. Θεωρητικό Μέρος

είδους πιθανές διαδικασίες δίδονται ακολούθως. Σημειώνεται ότι είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα είτε ανεξάρτητα, είτε συνδυαζόμενες. Συναύξηση μέσω συγκόλλησης με άλλα σωματίδια

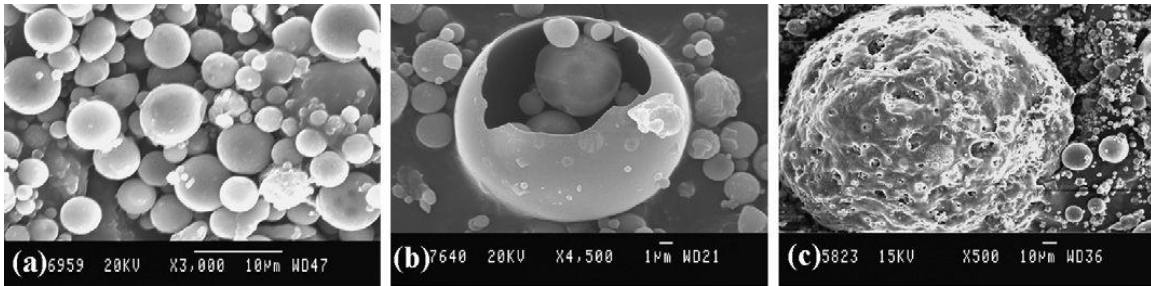
- Διόγκωση εξαιτίας ελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό τους
- Επιφανειακές αντιδράσεις με εξαεριοθέντα συστατικά
- Επιφανειακή συμπύκνωση στην επιφάνεια των εξαεριοθέντων συστατικών

Δύο πιθανοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για το σχηματισμό των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας. Ο μηχανισμός έκρηξης είναι ο πρώτος και βασίζεται στην απελευθέρωση αερίων από το εσωτερικό μεγάλων σωματιδίων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγάλου αριθμού μικρών σωματιδίων. Έπειτα, τα μικρότερα σωματίδια έχουν την δυνατότητα να συσσωματωθούν προς τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Αυτό που οδήγησε στην διατύπωση αυτού του μηχανισμού είναι η κατανομή μεγέθους σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας μικρών διαστάσεων σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι ήταν αναμενόμενο. Έτσι, μετά την έκρηξη μπορεί να σχηματιστεί αερογέλη σωματιδίων διαστάσεων $< 1\mu\text{m}$.

Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζει τον σχηματισμό της αερογέλης σωματιδίων στη συμπύκνωση των περισσότερο πτητικών εξαεριομένων συστατικών που σχηματίζουν σωματίδια μετά την ψυχρή πλευρά της εγκατάστασης. Επίσης, είναι δυνατόν να ισχύει ένας συνδυασμός και των δύο μηχανισμών δηλαδή συμπύκνωση πτητικών συστατικών τα οποία προήλθαν από τον μηχανισμό έκρηξης. Ο μηχανισμός συναύξησης των σωματιδίων οδηγεί σε μικρό αριθμό submicron σωματιδίων και επομένως η ισχύς του περιορίζεται σε σχέση με αυτή του μηχανισμού της έκρηξης [90]. Επίσης υπάρχει και ο σχηματισμός κενόσφαιριδίων και πλεροσφαιριδίων. Οι κενόσφαιρες σχηματίζονται από την καύση του λιγνίτη όταν αυτός βρίσκεται λιωμένος. Ρέοντας μαζί με το ρεύμα αερίων της καύσης, η θερμοκρασία των λιωμένων σωματιδίων μειώνεται με σημαντικά γρήγορο ρυθμό με αποτέλεσμα να αποκτούν και να διατηρούν σφαιρική μορφή. Επιπλέον μέσα στις κενόσφαιρες εγκλωβίζονται και φυσαλίδες αερίων οι οποίες προϋπήρχαν μέσα στα λιωμένα σωματίδια. Αυτές οι φυσαλίδες σχηματίζουν τις κενόσφαιρες. Το πάχος των τοιχωμάτων των κενόσφαιρών είναι αρκετά μικρό με αποτέλεσμα οι κενόσφαιρες να έχουν μικρή πυκνότητα της τάξης $>1\text{gm/cm}^3$ [91]. Είναι δυνατό να εγκλωβιστούν και άλλα -ήδη σχηματισμένα- σφαιρίδια μικρότερης διαμέτρου από αυτή της κενόσφαιρας μέσα σε κενόσφαιρες. Έτσι σχηματίζονται τα πλεροσφαιρίδια. Πολλά από τα ορυκτά συστατικά παρευρίσκονται υπό ενυδατωμένη μορφή ή υπό μορφή ανθρακικών αλάτων που διασπώνται για τον σχηματισμό H_2O ή CO_2 κατά την θερμική καταπόνηση [90]. Η Εικόνα A.13 παρουσιάζει

A. Θεωρητικό Μέρος

επιλεγμένες φωτογραφίες σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).



Εικόνα A13. Εικόνα SEM διαφόρων σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών [16].

A.4.2 Σύσταση και ταξινόμηση ιπτάμενων τεφρών

Η σύσταση των ιπτάμενων τεφρών εξαρτάται κυρίως από την αρχική σύσταση του καυσίμου και από τις συνθήκες εξόρυξης και καύσης του. Οι τέφρες χαρακτηρίζονται γενικά είτε ως πυριτικές, είτε ως ασβεστολιθικές. Οι πυριτικές τέφρες που προέρχονται κυρίως από την καύση του λιθάνθρακα εμπίπτουν στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450-1 και επιτρέπεται η χρήση τους στο σκυρόδεμα σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 260-1. Γενικότερα ισχύουν μεγάλα εύρη τιμών, και για τις δύο τέφρες, όσον αφορά στα τέσσερα κύρια συστατικά τους. Περιέχεται SiO_2 από 25% έως 60%, CaO από 1% έως 35%, Al_2O_3 από 10% έως 30% και Fe_2O_3 από 5% έως 25% [92]. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Στις πλούσιες σε άσβεστο, όπως είναι οι τέφρες των ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Καρδιάς, οι οποίες έχουν ως επί το πλείστον υδραυλικές ιδιότητες
- Στις πλούσιες σε αργιλοπυριτικά συστατικά που έχουν ως επί το πλείστον ποζολανικές ιδιότητες, όπως η τέφρα του ΑΗΣ Μεγαλόπολης

Το αυξημένο ποσοστό CaO στις τέφρες Καρδιάς και Πτολεμαΐδας αποδίδεται στην αυξημένη συμμετοχή ασβεστίτη στα ενδοστρωμένα στο λιγνίτη υλικά. Στην ΙΤ Μεγαλόπολης (υψηλό ποσοστό SiO_2 και χαμηλό ποσοστό συνολικού και ελεύθερου CaO) υπερτερούν οι άργιλοι, ο κλασικός χαλαζίας και οι άστριοι. Ο χαλαζίας και οι άστριοι συνεισφέρουν στο συνολικό πυρίτιο και το αδιάλυτο υπόλοιπο. Αντίθετα, τα ορυκτά των αργίλων τα οποία κατά την καύση του λιγνίτη καταστρέφονται, συνεισφέρουν στο συνολικό και στο δραστικό πυρίτιο. Σημειώνεται επίσης ότι το ποσοστό του αυξημένου CaO στις ιπτάμενες τέφρες του βορείου συστήματος είναι κυρίως σε ελεύθερη μορφή. Το γεγονός αυτό είναι υπεύθυνο για τα σημαντικά ποσοστά φυσικής

A. Θεωρητικό Μέρος

αποθείωσης των καυσαερίων που επιτυγχάνονται, και κατά συνέπεια του σχετικά υψηλού ποσοστού SO₃ στην Ιπτάμενη Τέφρα. Το SO₃ εμφανίζεται αυξημένο στις ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, γεγονός που οφείλεται πιθανόν στην παρουσία οργανικών ενώσεων πλούσιων σε θείο, αλλά και την παρουσία αυθιγενούς σιδηροπυρίτη και δευτερογενών θεικών ορυκτών του σιδήρου, των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, καθώς και του αυτοφυούς θείου σε σχισμές και ασυνέχειες του λιγνίτη. Το ποσοστό του MgO είναι σε όλα τα δείγματα χαμηλότερο από 3% και δεν παρουσιάζεται με την μορφή περίκλαστου.

Τυπικές χημικές συστάσεις των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών των διαφόρων ΑΗΣ της ΔΕΗ Α.Ε. δίδονται στον Πίνακα Α.8 [92].

Πίνακας Α.8: Τυπική χημική σύσταση ορισμένων ελληνικών ιπτάμενων τεφρών [92].

Συγκέντρωση %	Αγίου Δημητρίου	Καρδιάς	Πτολεμαΐδας	Αμυνταίου	Μεγαλόπολης
SiO ₂	28.0-42.0	24.1-39.2	24.2-30.2	30.9-39.4	47-52
Al ₂ O ₃	5.6-14.5	9.4-15.5	9.0-15.1	16.5-20.5	12-22
Fe ₂ O ₃	5.2-7.5	4.5-5.6	4.6-6.3	2.4-4.7	5-10
CaO	28.0-51.0	28.0-48.0	31.9-44.2	22.2-34.3	5-15
MgO	1.5-6.3	1.4-5.7	3.1-4.3	1.3-4.7	1.5-3
K ₂ O	0.6-1.4	0.5-0.8	0.9-1.2	0.6-1.4	1.5-3
Na ₂ O	0.3-1.0	0.3-0.6	0.3-0.5	0.4-1.0	0.3-0.7
SO ₃	4.3-8.5	4.0-8.5	5.7-7.7	4.1-8.3	3-5

A.4.3 Χρήσεις ιπτάμενων τεφρών

Η ιπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι στιγμής σε ποικίλες εφαρμογές, όπως π.χ.: Χρήση της ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή τσιμέντου, χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα, σκυρόδεμα μεγάλων διατομών, σκυρόδεμα πεζοδρόμησης, κονιάματα, τσιμεντενέσεις, δομικά υλικά τυποποιημένα στοιχεία, αγωγοί από σκυρόδεμα, οδοποιία, ανάκτηση μετάλλων, σταθεροποίηση εδαφών / στερεοποίηση επικίνδυνων αποβλήτων, βελτίωση αλκαλικότητας όξινων εδαφών, εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων, αποκατάσταση λιγνιτοφόρων περιοχών, παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων, παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

A.5 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ / ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ

Στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αντικαταστήσει ισόποσο όγκο μετάλλου, και κατ' αυτόν τον τρόπο να μειωθεί το κόστος, το βάρος και η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την παρασκευή ενός τέτοιου υλικού. Παρότι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας τα οποία έχουν κατασκευαστεί έως σήμερα με τη χρήση ιπτάμενων τεφρών δεν είναι μεγάλα σε όγκο ή υψηλής προστιθέμενης αξίας, στο μέλλον αυτό μπορεί να αλλάξει, δεδομένου ότι θα γίνει εφικτό να αποκτήσουν συγκεκριμένες ιδιότητες οι οποίες δεν έχουν επιτευχθεί έως σήμερα. Προς το παρόν, τα MMC's με ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μη-κατασκευαστικές εφαρμογές όπου το χαμηλό βάρος και η χαμηλή τιμή είναι ενδεχομένως πιο χρήσιμα από ότι οι πολύ υψηλές μηχανικές αντοχές.

Τα σύνθετα υλικά μήτρας Al / ιπτάμενων τεφρών μπορούν να παρασκευασθούν μέσω τεχνικών τηγμένου μετάλλου, χρησιμοποιώντας μία ευρεία γκάμα τέτοιων τεχνικών όπως π.χ. η χύτευση υπό ανάδευση και η χύτευση με έγχυση υπό πίεση. Κατά τη σύνθεση των MMC's, τα σωματίδια της τέφρας πρέπει να διαβραχούν από το τηγμένο Al, ώστε να μπορέσουν να ενσωματωθούν στη μήτρα. Εφόσον η διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων και του τηγμένου μετάλλου επηρεάζεται από την επιφανειακή ενέργεια, η διαδικασία της επιφανειακής διαβροχής των τεφρών οδηγεί είτε σε έκλυση είτε ή σε κατανάλωση ενέργειας. Για την ακρίβεια, η διαδικασία της δημιουργίας δεσμών στη διεπιφάνεια τέφρας – μετάλλου είναι γενικά αργή και συνεισφέρει στη δημιουργία του κύριου ενεργειακού φράγματος για την παραγωγή του συνθέτου υλικού. Ως εκ τούτου, η καλή διαβροχή των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας από το τηγμένο αλουμίνιο είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για την επιτυχή παρασκευή συνθέτων υλικών αλουμινίου/ιπτάμενων τεφρών με τεχνικές τηγμένου μετάλλου.

A.5.1 Μελέτη διαβροχής Al – ιπταμένων τεφρών

Ο Sobczak και άλλοι [93] μελέτησαν το σύστημα Al-ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τους κύριους παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στη διαβροχή των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας από τηγμα αλουμινίου. Τα πειράματα διαβροχής έγιναν με τη μέθοδο sessile drop σε θερμοκρασίες από 973K έως 1273K. Μελετήθηκε συγκριτικά η επίδραση της ατμόσφαιρας αέρα και Ar, υπό πίεση 1MPa, για χρονική διάρκεια 2 ωρών. Οι πρώτες ύλες για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων ήταν Al καθαρότητας 99.998% και ιπτάμενες τέφρες διαφορετικών ειδών.

Παρατηρήθηκε ότι η διαβροχή των τεφρών από το τηγμένο Al διαφοροποιείται σε ατμόσφαιρα αέρα και Ar. Όπως φαίνεται στις εικόνες A.14 α και A.14β, στα δείγματα όπου έγινε η διεργασία

A. Θεωρητικό Μέρος

υπό ατμόσφαιρα Ar στους 1073K και στους 1173K, το τηγμένο αλουμίνιο δεν διέβρεξε την ιπτάμενη τέφρα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και ειδικότερα πάνω από 1273 K, η γωνία επαφής μειώνεται, από $> 90^\circ$, για χρόνο επαφής 14 λεπτά, σε 34° μετά από 120 λεπτά επαφής. Αντιθέτως, σε ατμόσφαιρα αέρα η διαβροχή ήταν καλύτερη σε χαμηλή θερμοκρασία (1073K και 1173K μετά από 8 και 4 λεπτά αντίστοιχα), καθώς και μετά από εκατόν είκοσι λεπτά επαφής στους 1023K. Επιπλέον, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας και των οποίων η χύτευση έγινε σε ατμόσφαιρα αέρα, παρουσίασαν γωνίες επαφής συγκρίσιμες με τα υπόλοιπα δείγματα που παρασκευάστηκαν στην ίδια ατμόσφαιρα. Για τις ίδιες συνθήκες, η ιπτάμενη τέφρα με μεγαλύτερη συγκέντρωση SiO_2 παρουσίασε καλύτερη διαβροχή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας. Μέσω επισταμένου καθαρισμού των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας προτού της εισαγωγής τους στο τήγμα, η διαβροχή βελτιώνεται αισθητά. Τέλος, άλλο ένα ενδιαφέρον φαινόμενο παρατηρήθηκε στους 1173K και μετά από την πάροδο πενήντα λεπτών. Στην αρχή έλαβε χώρα μείωση του όγκου του τήγματος, λόγω της διεϊσδυσής του στο πορώδες της ιπτάμενης τέφρας. Όμως, με την πάροδο κάποιου χρόνου (διαφορετικό για κάθε δείγμα), παρατηρήθηκε αύξηση του όγκου από τρεις έως και πέντε φορές, πιθανόν λόγω σχηματισμού αέριων προϊόντων μέσω μιας αλληλουχίας χημικών αντιδράσεων.

A.5.2 Μέθοδοι παρασκευής MMC's αλουμινίου – ιπτάμενων τεφρών

Οι κύριες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας – ιπτάμενων τεφρών είναι οι ίδιες με αυτές που έχουν συζητηθεί σε προηγούμενες παραγράφους. Παρόλα αυτά, επειδή η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα ιδιαίτερο υλικό, χρήζουν αναφοράς οι σημαντικότερες μέθοδοι παραγωγής σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας Al με ιπτάμενη τέφρα.

A.5.2.1. Χύτευση-υπό-ανάδευση

Η τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση περιλαμβάνει την πρόσθεση σωματιδίων τέφρας ως ενισχυτικό υλικό σε συνεχώς αναδεδυόμενο τήγμα αλουμινίου. Πέραν του πλεονεκτήματος που παρέχει αυτή η τεχνική σχετικά με τη δυνατότητα δευτερογενούς μορφοποίησης, παρουσιάζει επίσης πολύ απλή μεθοδολογία κατά την εφαρμογή της και μεγάλη προσαρμοστικότητα για την παραγωγή συνθέτων διαφορετικής μορφολογίας και όγκου. Το βασικό, όμως, μειονέκτημα είναι ότι εξαρτάται εντόνως από τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας από το τηγμένο αλουμίνιο και καθώς αυτή είναι γενικά μειωμένη, τα σωματίδια της τέφρας, όντας ελαφρύτερα από το αλουμίνιο, ανεβαίνουν στην επιφάνεια του μίγματος κατά τη χύτευση και απορρίπτονται. Τόσο,

A. Θεωρητικό Μέρος

λοιπόν, η μη-διαβροχή της τέφρας από το αλουμίνιο λόγω της σύστασής της, όσο και η μικρή πυκνότητά της, συντελούν στην δημιουργία συσσωματωμάτων, στην επίπλευση των σωματιδίων και τελικά στην εκτεταμένη απόρριψή τους από το τηγμένο αλουμίνιο. Στα σύνθετα υλικά Al – ιπτάμενων τεφρών, η συστηματική μηχανική ανάδευση από μόνη της δε στάθηκε ικανή για την επιτυχημένη ενσωμάτωση των τεφρών στο τήγμα. Για το λόγο αυτό απαιτείται επιφανειακή προεπεξεργασία των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών.

Η διαβροχή μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και τηγμένου αλουμινίου μπορεί να βελτιωθεί με θερμική ή χημική επεξεργασία. Ένα παράδειγμα θερμικής επεξεργασίας που βελτιώνει αισθητά τη διαβροχή είναι η προ-θέρμανση των τεφρών για 8 ώρες σε θερμοκρασία πάνω από 800 °C. Παράλληλα, με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται ακόμα τρεις στόχοι:

- Απομακρύνονται και άλλου είδους επιφανειακά αέρια εκτός από την υγρασία,
- Μειώνονται οι πιθανότητες θραύσης των σωματιδίων λόγω θερμικού σοκ κατά την έγχυσή τους στο τήγμα,
- Εξασφαλίζεται έτσι ότι δεν θα προκύψει μεγάλη πτώση της θερμοκρασίας του τηγμένου μετάλλου κατά την έγχυση μεγάλης ποσότητας ενισχυτικού υλικού, με παράλληλη αποφυγή τυχόν μερικής στερεοποίησης.

Στην περίπτωση αυτή, η ιπτάμενη τέφρα πρέπει να προστεθεί στο τήγμα πριν προλάβει να γίνει προσρόφηση της υγρασίας στην επιφάνεια. Τα σωματίδια μπορούν επίσης να ενεργοποιούνται από χημικά επιλεγμένους παράγοντες διαβροχής. Επιστρώνοντας τα σωματίδια των τεφρών με ένα κατάλληλο παράγοντα διαβροχής ή χαράσσοντας την επιφάνειά τους, μπορεί να βελτιωθεί η διαβροχή τους από το τηγμένο μέταλλο. Επιπλέον, αυτές οι μέθοδοι έχουν την ικανότητα να αυξήσουν την επιφανειακή ενέργεια των σωματιδίων καθώς επίσης και να μειώσουν το ρυθμό με τον οποίο δημιουργούνται τα συσσωματώματα των τεφρών. Μετά από την επεξεργασία, τα σωματίδια μπορούν πρακτικά να διαβραχούν πιο εύκολα από το τηγμένο αλουμίνιο.

A.5.2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν τη χύτευση-υπό-ανάδευση

A.5.2.2.1 Ανάμιξη και ρυθμός προσθήκης ιπτάμενης τέφρας

Ο τύπος του αναδευτήρα, οι διαστάσεις και η θέση του, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο αναφορικά με την ανάμιξη και την -όσο το δυνατόν καλύτερη- διασπορά των τεφρών στο τήγμα του μετάλλου. Επίσης, και η ποσότητα του αέρα που εισάγεται κατά την ανάδευση εξαρτάται από τον τύπο του αναδευτήρα. Ένα επιπλέον πρόβλημα που έχει παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες, είναι η πιθανή τήξη του αναδευτήρα και για αυτόν ακριβώς το λόγο προκύπτει η ανάγκη

A. Θεωρητικό Μέρος

εξεύρεσης νέων υλικών. Αναδευτήρες οι οποίοι έχουν την ικανότητα, κατά τη λειτουργία τους, να αλλάζουν τη φορά περιστροφής τους, συμβάλλουν στη διάσπαση των συσσωματωμάτων των τεφρών.

Κατά την προσθήκη των τεφρών στο τήγμα, εφόσον το πάχος του αερίου που καλύπτει τα σωματίδιά τους είναι σχετικά μεγάλο, τότε αυτά τείνουν εντόνως να συσσωματωθούν. Ως εκ τούτου, η μεγάλη ποσότητα τεφρών οδηγεί σε υψηλό βαθμό συσσωμάτωσης και κατ' επέκταση σε υψηλή πιθανότητα απόρριψής της από το τηγμένο Al. Αντιθέτως, η προσθήκη του ενισχυτικού υλικού υπό χαμηλό ρυθμό (g/sec) αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο για την εισαγωγή όλου του ενισχυτικού υλικού και παράλληλα αυξάνει το χρόνο της διαβροχής, βοηθώντας έτσι στην πληρέστερη αφομοίωση των σωματιδίων από το τήγμα.

A.5.2.2.2 Επεξεργασία του τήγματος και έγχυσή του στο καλούπι μορφοποίησης

Η κατάλληλη επεξεργασία του τήγματος βελτιώνει τη διαβροχή μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του τηγμένου αλουμινίου και ταυτόχρονα δύναται να αναχαιτίσει τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Η προσθήκη Mg σε μικρά κομμάτια στο τήγμα ακριβώς πριν από την προσθήκη των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, ή και παράλληλα με αυτή, οδηγεί σε καλύτερη διαβροχή από ότι η προσθήκη τους κατόπιν της ιπτάμενης τέφρας. Αυτό συμβαίνει διότι τα κομμάτια Mg που προστίθεται πριν από την τέφρα, τήκονται και το Mg «διαχέεται» στην επιφάνεια του τήγματος και έτσι έρχονται σε επαφή με τα σωματίδια κατά την έγχυσή τους. Αυτή η αρχική αλληλεπίδραση του ενεργού Si των τεφρών με το Mg, αυξάνει σημαντικά τη διαβροχή της τέφρας από το τήγμα.

Η θερμοκρασία του τήγματος -ανά πάσα στιγμή κατά τη διεργασία- είναι επίσης μια πολύ σημαντική παράμετρος. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν δείξει βελτίωση της διαβροχής μεταξύ του αλουμινίου και της ιπτάμενης τέφρας. Ωστόσο, οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν επίσης σε σημαντική διάβρωση του αναδευτήρα, χημική αντίδραση σε μεγάλο βαθμό μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του τηγμένου μετάλλου, καθώς επίσης και σε μεγαλύτερες ποσότητες προσροφημένου αερίου. Η θερμοκρασία της έγχυσης του υγρού συνθέτου υλικού στο καλούπι μορφοποίησής του παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στην κατανομή των σωματιδίων μέσα σε αυτό. Όσο περισσότερο αυξημένη είναι η θερμοκρασία της έγχυσης, τόσο αυξάνεται και ο χρόνος που έχουν διαθέσιμο τα σωματίδια της τέφρας ώστε να ανέβουν ως την επιφάνεια του μίγματος, προτού προλάβει να γίνει η στερεοποίηση. Συνεπώς, η θερμοκρασία έγχυσης πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερη, ώστε να διατηρείται μια σχετική ρευστότητα στο τήγμα.

A. Θεωρητικό Μέρος

A.5.3 Άλλες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή σύνθετων υλικών αλουμινίου – ιπτάμενης τέφρας

A.5.3.1 Χύτευση σε άμμο

Ο χαμηλός ρυθμός στερεοποίησης που εφαρμόζεται στα καλούπια άμμου τα οποία λειτουργούν ως μονωτικά, επιτρέπει σημαντική πλευστότητα, με στόχο τον όσο το δυνατόν καλύτερο διαχωρισμό των σωματιδίων της ενισχυτικής φάσης. Ανάλογα με τη σκληρότητα των διάσπαρτων σωματιδίων, επιφάνειες με υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων μπορούν να χρησιμεύσουν ως επιλεκτικά ενισχυμένες περιοχές.

A.5.3.2 Φυγοκεντρική χύτευση

Η φυγοκεντρική χύτευση των τηγμάτων που περιέχουν διεσπαρμένα σωματίδια, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο ξεκάθαρων ζωνών στο στερεοποιημένο υλικό: α) μια ζώνη υψηλής συγκέντρωσης σωματιδίων και β) μια ζώνη φτωχή σε σωματίδια. Εάν τα σωματίδια είναι ελαφρύτερα του τηγμένου μετάλλου, τότε η ζώνη (α) σχηματίζεται στο εσωτερικού του σύνθετου υλικού.

A.5.3.3 Compcasting

Τα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών έχουν ενσωματωθεί σε ένα δυναμικά αναδευόμενο, μερικώς στερεοποιημένο κράμα Al, με την εφαρμογή της μεθόδου compocasting. Τα σωματίδια παγιδεύονται μηχανικά στην προευκτική φάση στο κράμα, η οποία σχηματίζεται όταν το κράμα διατηρείται μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης του και στερεοποίησης του. Υπό μηχανική ανάδευση, σε τέτοιου είδους τήγματα, το ιξώδες μειώνεται όσο αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης.

A.5.3.4 Χύτευση με έγχυση-υπό-πίεση

Η τεχνική της έγχυσης του τηγμένου μετάλλου σε κλίνη σωματιδίων τεφρών, υπό πίεση αερίου, έχει μελετηθεί για διάφορα σύνθετα υλικά [94-96]. Η τεχνική αυτή έχει το πλεονέκτημα της δυνατότητας εφαρμογής χαμηλών πιέσεων κατά τη διάρκεια της έγχυσης του μετάλλου στην τέφρα και συνήθως απαιτεί σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτό βοηθάει στην παραγωγή

A. Θεωρητικό Μέρος

μεγαλύτερων ποσοτήτων συνθέτων υλικών, καθώς, εκτός των άλλων, περιορίζει και τη διεπιφανειακή αντίδραση μεταξύ του υγρού αλουμινίου και της τέφρας κατά τη διαδικασία της έγχυσης. Η χαμηλές πιέσεις, καθώς επίσης και το σύντομο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διεργασίας, μειώνουν το κόστος παραγωγής των συνθέτων και συνεπώς ενισχύουν τη δυνατότητα εμπορευματοποίησής τους.

Ο Rohatgi και άλλοι [94] μελέτησαν την έγχυση υπό χαμηλή πίεση, τηγμένου Al σε κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας, οι οποίες έχουν επικαλυφθεί με Ni. Η τέφρα στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 50-60% κ.ο. Η πυκνότητα των παραχθέντων συνθέτων υλικών είναι περίπου ίση με $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ για κενόσφαιρες επικαλυμμένες με Ni και περίπου ίση με $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ για μη-επικαλυμμένες κενόσφαιρες, έναντι 2.68 g cm^{-3} του Al. Η οριακή πίεση έγχυσης του τηγμένου Al σε μη-επικαλυμμένη ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε μεταξύ 20.68 και 27.58 kPa, και η αντίστοιχη πίεση έγχυσης σε επικαλυμμένα σωματίδια βρέθηκε περίπου στα 6.7kPa. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογισθεί μια αποτελεσματική γωνία επαφής μεταξύ του τηγμένου Al και της ιπτάμενης τέφρας, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των Young και Washburn. Η μέση γωνία για τη μη-επικαλυμμένη τέφρα βρέθηκε περίπου ίση με 111° . Στην ίδια εργασία μελετήθηκε επίσης η μικροδομή και η χημική σύσταση των παραχθέντων συνθέτων υλικών, όπου παρατηρήθηκε η μεταφορά Ni από τη βάση προς την κορυφή του δείγματος όταν χρησιμοποιήθηκαν επικαλυμμένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το Ni υποβοηθά τη διάλυση συσσωματωμάτων ιπτάμενης τέφρας στην οποία έχει διεισδύσει.

A.5.3.5 Κονιομεταλλουργία

Η κονιομεταλλουργία έχει χρησιμοποιηθεί προκειμένου να παραχθούν σύνθετα υλικά με ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων ιπταμένων τεφρών σε διάφορες συγκεντρώσεις. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την ξήρανση του αλουμινίου ή των κραμάτων του αλουμινίου και στη συνέχεια την ανάμιξή του και την τροφοδότησή τους σε καλούπι για την απόκτηση της επιθυμητής μορφής. Με την άσκηση πίεσης επιτυγχάνονται δύο στόχοι: α.) Η περεταίρω πίεση και μείωση του όγκου του υλικού και β.) η δημιουργία καλύτερων δεσμών μεταξύ των σωματιδίων. Στην συνέχεια το συμπιεσμένο υλικό υπόκειται σε πυροσυσσωμάτωση για την καλύτερη δημιουργία δεσμών και ενώσεων μεταξύ των σωματιδίων.

A. Θεωρητικό Μέρος

A.5.4 Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών αλουμινίου – τεφρών

A.5.4.1 Ιδιότητες απόσβεσης ταλαντώσεων

Ο Wu και άλλοι [97] μέτρησαν τις ιδιότητες απόσβεσης ταλαντώσεων συνθέτου υλικού μήτρας A 6061 Al με ενίσχυση κενοσφαιρών ιπτάμενης τέφρας, διαφόρων διαμέτρων, και με συνολικό πορώδες περίπου ίσο με 40%. Οι μετρήσεις έγιναν με χρήση εξαναγκασμένης δόνησης και κάμψης κραδασμών (bending vibration) σε πολυμορφική συσκευή εσωτερικής φθοράς (multifunctional internal friction apparatus). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, και για τις δύο δοκιμές, η ικανότητα απόσβεσης ταλαντώσεων των συνθέτων υλικών με μικρότερες διαμέτρους ιπτάμενης τέφρας ήταν καλύτερες από ότι σε τα αυτά με τέφρα μεγαλύτερης διαμέτρου. Στη μέθοδο κάμψης κραδασμών, εμφανίζεται περίπου διπλάσια αύξηση στην τιμή της απόσβεσης των ταλαντώσεων, η οποία είναι ίση με $\sim 2-3 \times 10^{-2}$, έναντι της μεθόδου εξαναγκασμένης δόνησης.

A.5.4.2 Σκληρότητα

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν σε σχέση με την ενίσχυση της επιφανειακής σκληρότητας του αλουμινίου και επιλεγμένων κραμάτων του λόγω της προσθήκης ιπτάμενων τεφρών, είναι ιδιαίτερος ενθαρρυντικά. Σε σχετικά πειράματα [98], το δοκίμιο καθαρού Al παρουσίασε σκληρότητα ίση με 46 VHN κατά Vickers, ενώ το ίδιο υλικό με προσθήκη πυριτικής ιπτάμενης τέφρας κατά 25% κ.β., παρουσιάζει τιμή σκληρότητας Vickers 57 VHN, μια αύξηση δηλαδή της τάξεως του 23%. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για το κράμα Al-12% Si με προσθήκη ιπτάμενης τέφρα σε ποσοστό 33% κ.β., με μικρότερη ποσοστιαία αύξηση της σκληρότητας όμως (6%).

A.5.4.3 Αντοχές εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας

Οι δοκιμές εφελκυσμού των συνθέτων υλικών κραμάτων αλουμινίου/ιπτάμενων τεφρών (AlSi₉Zn_{2,5}Cu_{2,5}Fe και AlSi₂Cu/ιπτάμενη τέφρα) που παρασκευάζονται με διαφορετικές τεχνικές χύτευσης (χύτευση υπό την επίδραση της βαρύτητας και χύτευση συμπίεσης) δείχνουν ότι οι αντοχές εφελκυσμού ενός συνθέτου με περιεχόμενο έως και 0.8% κ.β. ιπτάμενη τέφρα ενισχύονται ελαφρώς, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τεφρών, μειώνονται. Προκύπτει ότι οι αντοχές εφελκυσμού των συνθέτων υλικών Al-ιπταμένων τεφρών δεν διαφοροποιούνται με τη

A. Θεωρητικό Μέρος

θερμική επεξεργασία τους. Επομένως, η επιβολή θερμικής επεξεργασίας σε αυτή την περίπτωση συσχετίζεται μόνο με μεταβολές στη μικροδομή του συνθέτου.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ υγρού Al και ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από το είδος και τη σύσταση των τεφρών, καθώς επίσης και από το είδος της επεξεργασίας που ενδεχομένως έχουν υποστεί [98], η θερμοδυναμική ανάλυση δείχνει ότι υπάρχει πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ αλουμινίου και τέφρας. Αυτά τα σωματίδια περιέχουν Al_2O_3 , SiO_2 και Fe_2O_3 , τα οποία κατά την φάση της στερεοποίησης του συνθέτου είναι πιθανό να αναχθούν. Η χημική αντίδραση τέφρας - αλουμινίου έχει μελετηθεί επισταμένα με χρήση μεταλλογραφικών εργαλείων, Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA) και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών A380 Al-ιπτάμενων τεφρών τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω έγχυσης του κράματος υπό υψηλή πίεση σε κλίνη σωματιδίων της τέφρας, και ιδιαίτερα η αντοχή σε εφελκυσμό, είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του κράματος. Αυτό οφείλεται στην παρουσία πορώδους στα σύνθετα, το οποίο προκύπτει ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της χύτευσης με έγχυση υπό πίεση, κυρίως σε σημεία χαμηλών πιέσεων. Μετά τις δοκιμές εφελκυσμού, τα εξετασθέντα σύνθετα δοκίμια δεν εμφανίζουν σημάδια πλαστικής παραμόρφωσης, γεγονός που υποδηλώνει ψαθυρή θραύση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η θραύση των δεσμών στη διεπιφάνεια μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του κράματος λαμβάνει χώρα πριν από τη θραύση του δοκιμίου, όπως προκύπτει από τη μικροσκοπική μελέτη της ιπτάμενης τέφρας. Η ψαθυρή θραύση προκύπτει ως αποτέλεσμα ολικής και απότομης αποκόλλησης η οποία είναι πιθανόν να συμβαίνει λόγω μικρών ρωγμών στα όρια των κόκκων. Στα σύνθετα, η θραύση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια κράματος-ενισχυτικού υλικού εφόσον οι δεσμοί μεταξύ τους είναι ασθενείς. Αυτό σημαίνει ότι ο σχηματισμός ρωγμής ξεκινάει στο επίπεδο της διεπιφάνειας ιπτάμενης τέφρας-κράματος, τη στιγμή ακριβώς κατά την οποία οι τοπικές τάσεις θα ξεπεράσουν την ισχύ των δεσμών. Έτσι, η διάδοση των ρωγμών κατά μήκος της επιφάνειας επαφής μεταξύ των σωματιδίων τέφρας και μεταλλικής μήτρας θεωρείται η πρωταρχική αιτία της αστοχίας κατά την δοκιμή.

Τα σύνθετα υλικά A356 Al-ιπτάμενων τεφρών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση επέδειξαν καλές επιδόσεις αναφορικά με το μέτρο ελαστικότητάς τους παρόλο που οι τιμές ολκιμότητας είναι, γενικά, χαμηλές. Το σύνθετο με 20% κ.ο. περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα παρουσίασε τις καλύτερες επιδόσεις. Αυτό είναι πιθανό ότι οφείλεται στο συνδυασμό μεγαλύτερου ποσοστού Mg με την ταυτόχρονη ύπαρξη της ιπτάμενης τέφρας στο σύνθετο υλικό.

A. Θεωρητικό Μέρος

Η ολκιμότητα του συνθέτου υλικού $Al_{7.9}Si_{1.6}Mg$ με μικροσφαιρίδια ιπτάμενης τέφρας είναι χαμηλότερη από εκείνη του $Al_{8.4}Si_{2.2}Mg$ με μικροσφαιρίδια ιπτάμενης τέφρας, αντανακλώντας την επίδραση του κλάσματος του όγκου και της μορφολογίας των σωματιδίων. Το σύνθετο υλικό $Al_{8.4}Si_{2.2}Mg$ με 20% κ.ο. μικροσφαιρίδια ιπτάμενης τέφρας απέτυχε να εμφανίσει υψηλή αντοχή λόγω του πρόωρου σχηματισμού ενός ολοένα και αυξανόμενου κεραμικού περιεχομένου. Το μονολιθικό υλικό παρουσιάζει τον καλύτερο συνδυασμό μεταξύ αντοχής και ολκιμότητας. Περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων Al / ιπτάμενων τεφρών είναι δυνατή με τη βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας, των χαρακτηριστικών των ενισχυτικών σωματιδίων, των συνθηκών χύτευσης και των παραμέτρων θερμικής επεξεργασίας [99].

Συγκρίνοντας τα σύνθετα υλικά Al-ιπτάμενων τεφρών και κράματος Al-12Si-ιπτάμενων τεφρών τα οποία έχουν παραχθεί με κονιομεταλλουργία, προκύπτει ότι η αντοχές δεν διαφοροποιούνται σημαντικά με την πρόσθεση της ιπτάμενης τέφρας. Το γεγονός ότι το μέτρο ελαστικότητας για το αλουμίνιο είναι περίπου $10 \cdot 10^3$ ksi θα έδειχνε ότι οι ατέλειες όπως το πορώδες είναι υπεύθυνες για οποιαδήποτε παρατηρούμενη αλλαγή. Είναι ενδιαφέρον ότι το μέγεθος του μέτρου ελαστικότητας είναι παρόμοιο για κάθε υλικό. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να υποθεθεί ότι η πλήρης πύκνωση του σύνθετου υλικού δεν έχει επιτευχθεί για κανέναν από τα παραχθέντα υλικά [100].

A.5.4.4 Ιδιότητες ανθεκτικότητας στη φθορά

Οι δοκιμές της ανθεκτικότητας στη φθορά των συνθέτων υλικών AlSiMg-ιπτάμενων τεφρών, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση, έδειξαν ότι το σύνθετο αυτό είναι δυνατό να αντικαταστήσει το ατσάλι σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως π.χ. η κατασκευή εναλλακτών θερμότητας. Η καλή ανθεκτικότητα στην τριβολογική φθορά, αποδόθηκε στην προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας [99], όπως και σε άλλες μελέτες [95,100].

A.5.4.5 Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση

Ο Doi και άλλοι [102], χρησιμοποίησαν πυριτική ιπτάμενη τέφρα και τις κενόσφαιρές της, για να παρασκευάσουν σύνθετα υλικά μήτρας Al με πυκνότητα $2.2 - 2.4 \text{ g/cm}^3$ και $1.4 - 1.6 \text{ g/cm}^3$ αντίστοιχα. Σε αυτά τα υλικά μετρήθηκε η αποτελεσματικότητα ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, σε εύρος συχνοτήτων από 30 KHz έως 1.5 GHz. Και οι δύο τύποι σύνθετων υλικών έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα. Με την προσθήκη των σωματιδίων τέφρας σημειώθηκε βελτίωση στην ηλεκτρομαγνητική θωράκιση σε εύρος συχνότητας 30.0 kHz - 600.0 MHz και παρατηρήθηκε

A. Θεωρητικό Μέρος

αύξηση της θωράκισης με την αύξηση της συχνότητας. Σε υψηλότερες συχνότητες η συμπεριφορά του συνθέτου υλικού είναι παρόμοια με αυτή του αλουμινίου.

A.6 Χημική αντίδραση ανάμεσα σε αλουμίνιο και ιπτάμενη τέφρα

Κατά την επεξεργασία των συνθέτων υλικών με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση, το τηγμένο αλουμίνιο ή κράμα αλουμινίου αναδεύεται πριν από τη χύτευση. Εναλλακτικά, προμορφώματα ιπτάμενης τέφρας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κλίνη επί της οποίας θα γίνει έγχυση του τηγμένου αλουμινίου σε χαμηλή ή υψηλή πίεση και να σχηματιστούν σύνθετα υλικά με μεγάλο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας. Κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης υπάρχει δυνατότητα χημικής αντίδρασης μεταξύ αλουμινίου και ιπτάμενης τέφρας. Με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα, υπάρχει η πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ του τηγμένου αλουμινίου και των συστατικών της τέφρας, όπως SiO_2 και Fe_2O_3 , ή Fe_3O_4 . Τα στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας που ανάγονται (Si και Fe) δημιουργούν κράμα με το αλουμίνιο. Σε ικανές ποσότητες, αυτά τα στοιχεία κραματοποίησης, μπορούν να σχηματίσουν διαμεταλλικούς δεσμούς με το αλουμίνιο και να εμφανιστούν ως ιζήματα στα τελικά προϊόντα. Τέτοιες αντιδράσεις μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του αλουμινίου μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις ιδιότητες της διεπιφάνειας του κράματος και του ενισχυτικού υλικού και κατ' επέκταση και τις ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Πελλέτες καθαρού αλουμινίου (99.998% Al) και κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σύνθετου υλικού με την τεχνική έγχυσης-υπό-χαμηλή πίεση [102]. Βρέθηκε ότι χημικές αντιδράσεις μεταξύ του αλουμινίου και των σωματιδίων της τέφρας λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος από 700 °C έως 850 °C. Τα οξειδία που βρίσκονται στην ιπτάμενη τέφρα όπως το διοξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του σιδήρου ανάγονται σε πυρίτιο και σίδηρο από το τηγμένο αλουμίνιο κατά την παραγωγή ή την αναθέρμανση σύνθετου υλικού αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας.

Ο Guo και άλλοι [103-104] μελέτησαν θερμοδυναμικά τη δυνατότητα εξώθερμης αναγωγής του SiO_2 και του Fe_2O_3 από το τηγμένο Al. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τη θερμοδυναμική και την κινητική των αντιδράσεων αυτών, σε πολύπλοκα υαλο-κεραμικά σωματίδια όπως αυτά της ιπτάμενης τέφρας, και αυτό έκανε τη διενέργεια της μελέτης όσον αφορά στη σταθερότητα των οξειδίων πιο δύσκολη. Λόγω αυτού, χρησιμοποιήθηκε διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) για τον καθορισμό της επιρροής της επεξεργασίας και της αναθέρμανσης, στη σταθερότητα των σύνθετων υλικών Al-ιπτάμενης τέφρας. Κατά την ψύξη των δειγμάτων μετά την αναθέρμανσή τους, ανιχνεύθηκαν εξώθερμες κορυφές, οι οποίες

A. Θεωρητικό Μέρος

αντιστοιχούσαν σε χημικές αντιδράσεις μεταξύ Al και ιπτάμενης τέφρας, μετά από έγχυση-υπό-πίεση στους 700°C. Μετά από πάροδο 10h σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C, τα αποτελέσματα μιας παρόμοιας διαφορικής θεμικής ανάλυσης δεν έδειξαν εξώθερμες κορυφές, εκτός από τη μεταβολή στην φάση του αλουμινίου. Αυτό δείχνει ότι οι αντιδράσεις μεταξύ του Al και της ιπτάμενης τέφρας είχαν σχεδόν ολοκληρωθεί. Η θερμοκρασία τήξης του σύνθετου υλικού μειώθηκε από τους 655 στους 644 °C λόγω της διάλυσης των οξειδίων SiO₂ και Fe₂O₃ στο τηγμένο μέταλλο. Τα αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν ότι τα σύνθετα υλικά Al-40% κ.β. ιπτάμενων τεφρών τα οποία παρασκευάστηκαν με έγχυση υπό πίεση, καθίστανται χημικά σταθερά μετά από 10h σε σταθερή θερμοκρασία 850 °C.

A.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

1. Ramme-Tharaniyil, 2004. Coal Combustion Products Utilization Handbook. We Energies Publication, Second Edition, Chapter 8.
2. T. W. Clyne – P .J. Withers, 1993. An Introduction to Metal Matrix Composites. Cambridge University Press.
3. <http://www.composites-by-design.com/metal-matrix.htm>
4. E. Hajjari, M.Divandari, 2008. An investigation on the microstructure and tensile properties of direct squeeze cast and gravity die cast 2024 wrought Al alloy. Materials and Design, 29, 1685–1689.
5. Rohatgi P.K., 1993. Metal-matrix Composites. Defence Science Journal 43 (4): 323-349.
6. Irving R.R., 1983. Metal Matrix Composites pose a big challenge to conventional alloys. Iron Age.
7. Rohatgi, P. K., Liu Y. and Ray S., 1992. Friction and Wear Characteristics of Metal Matrix Particulate Composite Materials. Invited paper for Metals Handbook on Friction and Wear of Materials 18: 801.
8. Trumper R.L., 1987. Metals and Materials. Metal Matrix Composites – Applications and prospects.
9. Kulkarni A. G., Satyanarayana K. G., Rohatgi P. K., 1983. Weibull Analysis of Strengths of Coir Fibres. Fibre Science and Technology 19: 59-76.
10. Prasad, S. V., Rohatgi P. K., 1987. Tribological Properties of Al Alloy Particle Composites. Journal of Metals 39: 22-26.
11. P. Chesney, 1990. Steel/Ceramic MMCs for wear application. Metals and materials 6(6): 373-376.
12. Pai, B. C., Rohatgi P. K., Venkatesh S., 1974. Wear Resistance of Cast Graphitic Aluminum Alloys. WEAR 30 (1): 117.
13. Surappa M.K., Prasad S.V., Rohatgi P.K., 1981. Wear and abrasion of cast Al-Alumina particle composites. Wear 77: 295-302.
14. Murali, T.P., Prasad S.V., Surappa M.K., Rohatgi P.K., Gopinath K., 1982. Friction and Wear Behavior of Al-Alloy-Coconut Shell Char Particulate Composites. WEAR 80: 149-152.
15. Prasad S.V., R. Asthana, 2004. Aluminum metal-matrix composites for automotive applications: Tribological considerations. Tribology letters 17(3): 445-453.

A. Θεωρητικό Μέρος

16. Sudarshan, Surappa M.K., 2008. Dry sliding wear of fly ash particle reinforced A356 Al Composites. *Wear* 265: 349-360.
17. Ipek R., 2005. Adhesive wear behavior of B₄C and SiC reinforced 4147 Al matrix composites (Al/B₄C-Al/SiC). *Journal of Materials Processing Technology* 162-163: 71-75.
18. Arik H., Ozcatalbas Y., Turker M., 2006. Dry sliding wear behavior of in situ Al-Al₄C₃ metal matrix composite produced by mechanical alloying technique. *Materials and Design* 27: 799-804.
19. Mondal A.K., Rao B.S.S.C., Kumar S., 2007. Wear behavior of AE42 + 20% saffil Mg-MMC. *Tribology International* 40: 290-296.
20. Zeng J., 2009. Tensile and Friction properties of Tin Bronze Matrix Composites reinforced by carbon Fibers. *Tribology letters* 40 (3): 311-317.
21. Updike C.A, Bhagat R.B., Pechersky M.J., Amateau M.F., 1990. The damping performance of aluminium based composites. *Journal of Metals* 42(3): 42-46.
22. W. Wei, 1990., The effect of long term thermal exposure on the interfacial chemistry and mechanical properties of metal matrix composites in fundamental relationships between microstructure and mechanical properties of metal matrix composites. Gungor and P.K. Liaw editions.
23. Saxena, M., Modi O. P., Yegneswaran A. H., Rohatgi P. K., 1987. Corrosion Characteristics of Cast Al Alloy 3 wt.% Graphite Particulate Composites in Different Environments. *Corrosion Science* 27(3): 249-256.
24. Chandrasekhan R., Rohatgi P.K., 1976. Electrochemical Behavior of. Aluminum-Graphite Particulate Composites. *Proceedings of International. Symposium on Industrial Electrochemistry*: 15.
25. Chandrasekhar, R. and P. K. Rohatgi, 1978. Electrochemical Compatibility of Al-Graphite Composites for Use as Automobile Pistons. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 31(6): 456-458.
26. Krishnan B. P., Raman N., Narayanaswamy K. , Rohatgi P. K., 1983. Performance of Aluminum Alloy Graphite Bearings in a Diesel Engine. *Tribology International* 16 (5): 239-244.
27. Prabhakaran R., Roy A.K., 2006. Degradations of Type 422 stainless steel in aqueous environments. *Materials Science and Engineering A* 421: 290-297.
28. Ye H., Liu X.Y., Hong H., 2008. Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding – A review. *Journal of materials processing technology* 200: 12–24.

A. Θεωρητικό Μέρος

29. Atkinson H.V., Zulfia A., Filho A.L., Jones H., King S., 1997. Hot isostatic processing of metal matrix composites. *Materials & Design* 18: 243-245.
30. Powder Metallurgy – Processing, Abstract from materials information service, G.Greetham, <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=132>
31. Polmear I. J., 1995. *Light Alloys : Metallurgy of the light metals*. Butterworth Heinemann, Third edition.
32. Gordon Dowson, 1990. *Powder Metallurgy : The Process and its Products*. Adam Hilger
33. W.D Jones, 1960. *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*. Edward Arnold publishers Ltd.
34. Thummler F., Thomma W., 1967. The Sintering Process. *Metallurgical Reviews* 115
35. Zhang W., Schneibel J.H, 1995. The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion - a two- dimensional numerical study. *Acta Metall mater* 43: 4377-4386.
36. Maximenko A.L, Olevsky E.A, 2004. Effective diffusion coefficients in solid-state sintering. *Acta Materialia* 52: 2953-2963.
37. German R.M., Lathrop J.F., 1978, Simulation of spherical powder sintering by surface diffusion, *Journal of Materials Science* 13: 921-929
38. Skolianos S., Kiourtsidis G., Xatzifotiou T,1997. Effect of applied pressure on the microstructure and mechanical properties of squeeze-cast aluminum AA6061 alloy. *Materials Science and Engineering: A* 231, (1–2):17-24.
39. D.M. Skibo, D.M. Schuster, L. Jolla, 1988. Process for preparation of composite materials containing nonmetallic particles in a metallic matrix, and composite materials. US Patent No. 4786467.
40. Hashim J., 2001. The production of cast metal matrix composite by a modified stir casting method. *Jurnal Teknologi* 35 (A): 9-20.
41. Ramrattan S.N., 1994. Processing parameters for casting and machining a metal matrix composite. *Proceedings of the 1994 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, American Society of Mechanical Engineers, Materials Division (Publication), Volume 48: 45-53.*
42. Khrishnan B.P., Surappa M.K., Rohatgi P.K.,1981. The UPAL process: a direct method of preparing cast aluminium alloy-graphite particle composites. *Journal of materials science* 16: 1209-1216.

A. Θεωρητικό Μέρος

43. Wannasin J., Flemings M.C., 2005. Fabrication of metal matrix composites by composites by a high-pressure centrifugal infiltration process. *Journal of Materials Processing Technology* 169: 143-149.
44. Harnby N., Edward M.F., Nienow A.W., 1985. Mixing in Process Industries. *AIChE Journal* 32(8): 1403.
45. Girot F.A., Albingre L., Quenisset J.M., Naslain R., 1987. Rheocasting Al matrix composites. *Journal of Metals* 39: 18-21.
46. Lajoie L., Suery M., 1987. Solidification processing. Proceedings of the third international conference organised by the Department of Metallurgy, University of Sheffield: 473-476.
47. Samuel A.M., Gotmare A., Samuel F.H., 1994. Effect of Solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg (359) Alloy. *Composites Science and Technology* 53: 301-315.
48. Lloyd D.J., Lagace H., McLeod A.D., Morris P.L., 1989. Microstructural aspects of aluminium-silicon carbide particulate composites produced by a casting method. *Materials Science and Engineering A107*: 73-80.
49. Ghosh P.K., Ray S., 1988. Fabrication and properties of compocast aluminium-aluminiuma particulate composites. *Indian Journal of Technology*, 26:83-94.
50. Sinnott R.K., 2003. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*. Third Edition, Butterworth-Heinemann: 208.
51. Lloyd D.J., 1989. The solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites. *Composites Science and Technology* 35 (2): 159-179.
52. Samuel M., Liu H., Samuel F.H., 1993. On the castability of Al-Si/SiC particle reinforced metal-matrix composites: Factors affecting fluidity and soundness. *Composites Science and Technology* 49: 1-12.
53. Samuel M., Liu H., Samuel F.H., 1993. Effect of melt, solidification and heat treatment processing parameters on the properties of Al-Si-Mg/SiC (p) composites. *Journal of material Science* 28: 6785-6798.
54. Ghosh P.K., Ray S., 1984. Incorporation of Alumina particles in Aluminium-Magnesium Alloy by stirring in melt. *Transactions of the Japan institute of Metals* 25(6): 440-444.
55. Narciso J., Alonso A., Pamies A., Cordovilta C.G., Louis E., 1994. Wettability of binary and ternary alloys of the system Al-Si-Mg with SiC particulates. *Scripta Metall.* 3: 1495-1500.

A. Θεωρητικό Μέρος

56. Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J., 2001. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 119: 324-328.
57. S. Ray, 1995. Casting of Metal Matrix Composites. *Key Engineering Materials* 104-107: 417-446.
58. Naidich J.V., Chuvashov J.N., 1983. Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with non-metallic solids. *Journal of Materials Science* 18 (7): 2071-2080.
59. Ray S., 1996. Casting of composite components. *Proceedings of the 1995 Conference on inorganic Matrix Composites*: 69-89.
60. Agarwalla V., Dixit D., 1981. Fabrication of Aluminium base Composite by Foundry Technique. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 22 (8): 521-526.
61. Pai B.C., Ray S., Prabhakar K.V., Rohatgi P.K., 1976. Fabrication of Aluminum-Alumina (magnesia) Particulate composites in Foundries using magnesium Additions to the Melts. *Materials Science and Engineering* 24: 31-44.
62. Tsunekawa Y, Nahanishi H, Okumiya M, Mohri N, 1995. Application of ultrasonic vibration to molten aluminum infiltration. *Key Engineering Materials* 104-107: 215-224.
63. Levitt A.P., 1979. Method of making metal impregnated graphite fibers. US Patent No. 4157409.
64. Harrigan W.C., 1980. Graphite fiber, metal matrix composite. US Patent No. 4223075.
65. Cameron T.B., Swanson W.W., Tartaglia J.M., Cox T.B., 1987. Production of aluminum-SiC composite using sodium tetraborate as an addition agent. US Patent No. 4713111.
66. Donamoto T., Tanakla A., Okada M., Kuono T., 1983. Method for making carbon/metal composite pretreating the carbon with tetraisopropyltitanate. US Patent No. 4419389.
67. Halverson D.C., Langdingham R.L., 1988. Infiltration processing of boron carbide-, boron-, and boride-reactive metal cermets. US Patent No. 4718941.
68. Kalnini I.L., 1977. Process for the production of carbon fiber reinforced magnesium composite articles. US Patent No. 4056874.
69. Aghajanian M.K., Rocazella M.A., Burke J.T., Keck S.D., 1991. The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique. *Journal of Materials Science* 26 (2): 447-454.
70. Urquhart A.W., 1991. Molten metals sire MMCs, CMCs. *Advanced Materials and Processes* 140 (1): 25-29.

A. Θεωρητικό Μέρος

71. Lloyd D.J., Lagage H., McLeod A., Morris P.L., 1989. Microstructural aspects of Al-SiC particulate composites produced by a casting method. *Material Science and Engineering A107*: 73-80.
72. Ramanathan L.V., Nunes P.C.R., 1991. Effect of Liquid Metal Processing Parameters on Microstructure and Properties of Alumina Reinforced Al Base MMC. *Proceedings of the 12th Riso International Symposium on Material Science Metal Matrix Composites - Processing, Microstructure and Properties*, 611-616.
73. Zhou W., and Xu Z.M., 1997. Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites. *Journal of Materials Processing Technology* 63: 358-363.
74. Yilmaz M., Altintas S., 1994. Properties of Al-Mg-SiC Composites Produced by a Modified Compcasting Technique. *Proceedings of the 2nd Biennial European Joint Conference on Engineering System*, ASME New York, 119-124.
75. Ip S.W., Sridhar R., Toguri J.M., Stephenson T.F., Warner A.E.M., 1998. Wettability of nickel coated graphite by aluminum. *Materials Science and Engineering A244*: 31-38.
76. Shao N., Dai J.W., Li G.Y., Nakae H., Hane T., 2004. Effect of La on the wettability of Al₂O₃ by molten aluminum. *Materials Letters* 58, 2041-2044.
77. Wefers, K., 1981. Properties and Characterization of Surface. Oxides on Aluminum Alloys. *Aluminum* 57(11): 722-726.
78. Eustathopoulos N., Joud J.C., Desre P., Hicter J.M., 1974. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys. *Journal of Materials Science* 9(8): 1233-1242.
79. Young, T. 1805. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* 95: 65-87.
80. Himbeault DD, Varin RA, Piekarski K., 1989. Carbon fibers coated with titanium carbide using the liquid metal transfer agent technique. *Journal of Material Science* 24: 2746–2750.
81. Tafto J., Kristiansen K., Westengen H., Nygard A., Borradaile J.B., Karlsen D.O., 1988. Studies of interfaces in light metal matrix composites by transmission electron microscopy. *Proceedings of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced metal Composites*: 71-75.
82. Hashim J., Looney L. Hashmi M.S.J., 2001. The enchancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology* 119: 329-335.
83. A. Mortensen, 1988. *Mechanical and Physical Behaviors of Metals and Ceramic Compounds*. Denmark: Riso National Laboratory: 141.

A. Θεωρητικό Μέρος

84. Pai B.C., Satyanarayana K.G., Robi P.S., 1992. Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibres. *Journal of Materials Science Letters* 11: 779-781.
85. Cook A.J., Werner P.S., 1991. Pressure infiltration casting of metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A144*: 189-206.
86. Joshi R.C., Lohtia R.P., 1997. *Fly Ash in Concrete Production, Properties and Uses*. Gordon and Breach Science Publishers: 1-47.
87. Helmuth R.A., 1987. *Fly Ash in Cement and Concrete*. Portland Cement Association: 1-64.
88. Bijen J., 1983. *Fly Ash Aggregates. Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete*, 2nd Ed., V. M. Malhotra.
89. N. Berkowitz, 1994. *An Introduction to Coal Technology*. 2nd edn, Academic Press.
90. Σ.Γ. Ίτσκος, 2000. *Ιπτάμενη Τέφρα – οι δύο όψεις, βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν. Πτολεμαΐδα*.
91. Gurupira T.Z., Jones C.L., Stencil J.M., *Cenosphere Separation from Fly Ash Using Pneumatic Transport. Triboelectric Processing, Center for Applied energy Research, University of Kentucky*.
92. Tsimas S., Moutsatsou-Tsima A., 2005. High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete : problems, solutions and perspectives. *Cement & Concrete Composites* 27: 231–237.
93. Sobczak N. 2005. Wettability and reactivity between molten aluminum and selected oxides. *Solid State Phenomena (Bulk and Graded Nanometals)*, 101-102: 221-226.
94. Rohatgi, P. K., Guo, R. Q., Iksan, H., Borchelt, E. J. and Asthana, R., 1998. Synthesis of Aluminum–Fly Ash Particulate Composite by Pressure Infiltration Technique. *Materials Science and Engineering A244*: 22-30.
95. Rohatgi, P.K., and Weiss, D.W., 2003. Casting of Aluminum-Fly Ash Composites for Automotive Applications. *SAE Transactions* 43: 10-15.
96. Rohatgi, P. K., Guo, R. Q., Keshavaram, B. N., Golden, D. M., 1995. Cast Aluminum, Fly Ash Composites for Engineering Applications. *AFS Transactions* 103: 575-579.
97. Wu G.H., Dou Z.Y., Cao J.H., 2006. Damping properties of aluminum matrix-fly ash composites. *Materials letters* 60: 2945-2948.
98. Sobczak, J., Sobczak, N., and Rohatgi, P.K., 1997. Using Fly Ash for the Production of Light Weight Composites. *Advanced Light Alloys and Composites*, Ed. R. Ciach, Kluwer Academic Publishers, London: 109-116.

A. Θεωρητικό Μέρος

99. Rodrigo P.D.D., 1997. Solidification processing of aluminum casting alloy reinforced with ceramic microspheres for thixoforming. *Fuel and Energy Abstracts* 38 (6): 432.
100. Utilization of Flyash in the Production of Aluminum Composites, University of Wisconsin System solid Waste Recovery Research Program, Report 133-0895-5
101. Anilkumar H.C., Hebbar H.S., Ravishankar K.S. 2011. Mechanical properties of fly ash reinforced aluminum alloy (Al6061) composites. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* 6 (1): 41-45.
102. Dou Z., Wu G., Huang X., Sun D., Jiang L. 2007. Electromagnetic shielding effectiveness of aluminum alloy-fly ash composites. *Composites A*38: 186-191.
103. Guo, R. Q., and Rohatgi, P. K.,1998. Chemical Reaction Between Pure Aluminum and Fly Ash During Synthesis of Al-Fly Ash Composites. *Metallurgical and Materials Transactions* 29B: 519-525.
104. Guo R.Q., Venugopalan D., Rohatgi P.K., 1998. Differential thermal analysis to establish the stability of aluminum-fly ash composites during synthesis and reheating. *Materials Science and Engineering A*241: 184-190.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Στο παρόν υποκεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής θα επιχειρηθεί η συνοπτική παρουσίαση της προόδου της πειραματικής έρευνας, η οποία πραγματεύεται την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si με υλικό ενίσχυσης ιπτάμενες τέφρες από τους ελληνικούς λιγνιτικούς ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς, και παρουσιάζεται αναλυτικά στο Β' Μέρος της διατριβής (Πειραματικό Μέρος). Στη βάση της πειραματικής έρευνας βρίσκονται οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, από τους ΑΗΣ της Καρδιάς (1250MW) και της Μεγαλόπολης (850MW). Η επιλογή των συγκεκριμένων ειδών τεφρών αφορά στην ανάγκη εξέτασης της επίδρασης των διαφορετικών συστάσεών τους, στη μικροδομή και τις ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών που θα παραχθούν με τη χρήση τους. Η μεν τέφρα του ΑΗΣ Καρδιάς είναι εντόνως ασβεστούχος, με κ.β. ποσοστιαία συγκέντρωση του CaO που συνήθως υπερβαίνει το 45% (Class C κατά ASTM C618), η δε τέφρα του ΑΗΣ Μεγαλόπολης πυριτική, η οποία κατατάσσεται οριακά στην ίδια κατηγορία καθώς η κ.β. ποσοστιαία συγκέντρωση του CaO βρίσκεται συνήθως οριακά πάνω από το 10%. Οι τέφρες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των συνθέτων υλικών: α) με την τεχνική της κονιομεταλλουργίας και β) με τεχνικές τηγμένου μετάλλου (έγχυση-υπό-πίεση και χύτευση-υπό-ανάδευση).

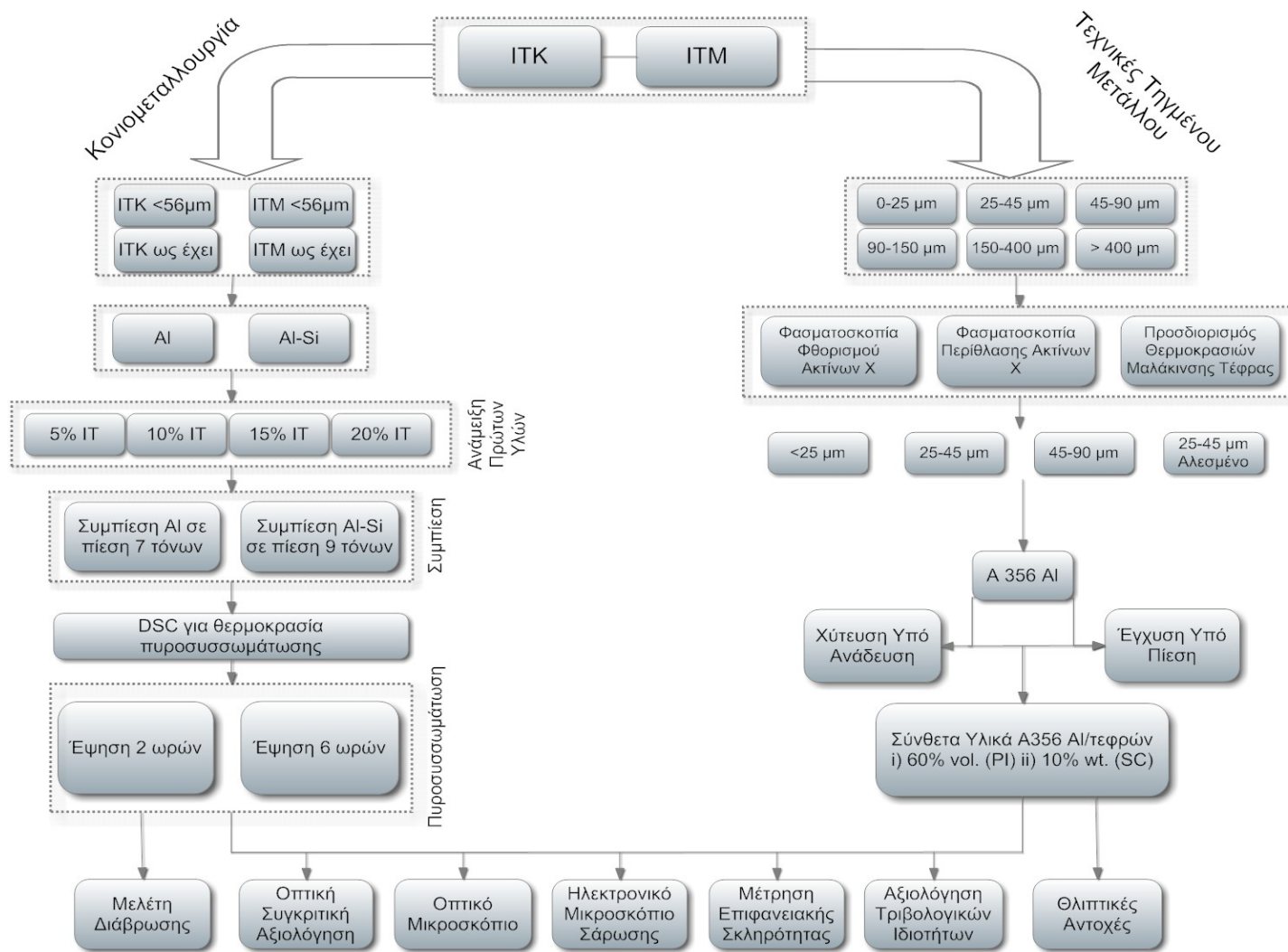
Στην περίπτωση της κονιομεταλλουργίας, οι τέφρες χρησιμοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές μορφές: α) ως παρελήφθησαν από τα Ηλεκτροστατικά Φίλτρα (Η/Φ) των αντιστοιχών ΑΗΣ και β) κατόπιν της λειοτριβίσεώς τους έως κοκκομετρίας κάτω των 56 μm. Κατόπιν του ελέγχου των συμπεσμένων δοκιμίων με διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση. Τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν, υποβάλλονται σε: α) μικροσκοπικό έλεγχο με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), β) έλεγχο της χημικής και ορυκτολογικής τους σύστασης με τη χρήση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών-X και Περίθλασης Ακτινών-X (X-Ray Fluorescence (XRF) & Diffraction (XRD) Spectroscopy), αντίστοιχα, γ) έλεγχο των τριβολογικών τους επιδόσεων με τη χρήση τριβομέτρου υψηλών θερμοκρασιών και εφαρμογή του πρωτοκόλλου ASTM G99-90, δ) έλεγχο της επιφανειακής σκληρότητάς τους με τη χρήση σκληρομέτρου και εφαρμογή του πρωτοκόλλου ASTM B648-10 και ε) έλεγχο της ανθεκτικότητάς τους στη διάβρωση με τη χρήση μισ σειράς από αναλυτικές τεχνικές.

Στην περίπτωση της παρασκευής των συνθέτων με τη χρήση τεχνικών τηγμένου μετάλλου, οι τέφρες διαχωρίζονται στα σωματιδιακά κλάσματά τους και επιλέγονται σωματίδια των οποίων η διάμετρος δεν ξεπερνά τα 90μm, καθώς τα μεγαλύτερα απορρίπτονται για μια σειρά από λόγους

Εισαγωγή στο Πειραματικό Μέρος

οι οποίοι αναλύονται στο κείμενο του πειραματικού μέρους που ακολουθεί. Προτού της χρήσης τους για την παραγωγή των συνθέτων υλικών, τα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα των ιπτάμενων τεφρών υποβάλλονται σε ολοκληρωμένη διαδικασία χαρακτηρισμού τους, προκειμένου να αξιολογηθεί η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση σε σχέση με την πιθανή επίδρασή τους στη μορφολογία και τη μικροδομή των συνθέτων, και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους. Επίσης, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της χρήσης αλεσμένων τεφρών στα σύνθετα, επιλέγεται ένα συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα (25-45 μm) να αλεσθεί και να αξιολογηθεί συγκριτικά με το όμορό του, ως παρελήφθη από το κόσκινο. Τελικά, με τη χρήση της τεχνικής της έγχυσης-υπό-πίεση, παρασκευάζονται δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς και Μεγαλόπολης, εισάγοντας στο κράμα A356 (Al-7Si-0.35Mg) σωματίδια διαμέτρου έως 90 μm . Με τη χρήση της χύτευσης-υπό-ανάδευση, παρασκευάζονται δοκίμια με τα πολύ λεπτά σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς (<25 μm) και Μεγαλόπολης (<25 μm).

Στην περίπτωση της χύτευσης-υπό-ανάδευση, προκειμένου να ολοκληρωθεί με επιτυχία η σύνθεση των υλικών, χρειάστηκε να διευθετηθούν μια σειρά από προβλήματα αναφορικά με τη διεργασία, κυρίως η πολύ περιορισμένη διαβροχή των τεφρών με το τήγμα του κράματος A356. Στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, το ζήτημα αντιμετωπίζεται μέσω της παράλληλης εισαγωγής τεφρών και θραυσμάτων Mg στο τήγμα, προκειμένου να δημιουργηθεί διεπιφάνεια μέσω της οποίας οι τέφρες διαβρέχονται καλύτερα με το τήγμα και συνεπώς μειώνεται σημαντικά η απόρριψή τους από αυτό. Στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς, το πρόβλημα είναι περισσότερο σύνθετο καθώς το Ca δεν αντιδρά ούτε με το Al ούτε με το Mg και συνεπώς, αφενός η διαβροχή των συγκεκριμένων σωματιδίων με το τήγμα είναι πολύ περιορισμένη και αφετέρου η χρήση προσθέτων δεν δύναται να επιφέρει κάποια βελτίωση αναφορικά με το ζήτημα αυτό. Τελικά, έπειτα από εκτεταμένη απόρριψη των τεφρών από το τήγμα σε μια σειρά από πειράματα χύτευσης-υπό-ανάδευση, παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά A356-ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς, εφαρμόζοντας καινοτομίες που αφορούν την προ-επεξεργασία των τεφρών και τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία της χύτευσης. Τα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις τεχνικές τηγμένου μετάλλου υποβλήθηκαν στις ίδιες διαδικασίες χαρακτηρισμού όπως και στην περίπτωση των υλικών της κονιομεταλλουργίας, με την εξαίρεση του ελέγχου της διάβρωσης και την προσθήκη της μέτρησης των θλιπτικών τους αντοχών κατά ASTM E9-89a. Το Διάγραμμα Ροής της Εικόνας ΕΠ.1 παρουσιάζει συνοπτικά την εξέλιξη του πειραματικού τμήματος της διδακτορικής έρευνας.



Εικόνα ΕΠ.1 Διάγραμμα Ροής Πειραματικού Μέρους Διδακτορικής Διατριβής.

B. 1 ΚΟΝΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

B.1.1 Πρώτες Ύλες

Πρώτες ύλες για την παραγωγή των συνθέτων υλικών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας αποτελούν:

κόνεις μεταλλικού **αλουμινίου** (καθαρότητα 99.8%) και **κράματος αλουμινίου/πυριτίου** (88/12% κ.β.), οι οποίες και συνιστούν τη **μητρική φάση των συνθέτων**

και

ασβεστούχες και πυριτικές ιπτάμενες τέφρες από τους λιγνιτικούς θερμικούς σταθμούς της Καρδιάς (Δυτ. Μακεδονία) και της Μεγαλόπολης (Αρκαδία) αντίστοιχα, τα οποία και αποτελούν την **ενισχυτική φάση των συνθέτων υλικών της κονιομεταλλουργίας**.

B.1.1.1 Μεταλλικές κόνεις

Στον Πίνακα B1 παρατίθεται η χημική σύσταση των μεταλλικών κόνεων των συνθέτων (325 mesh) .

Πίνακας B1. Χημική σύσταση των μεταλλικών κόνεων των συνθέτων υλικών.

Χημ. Στοιχείο	Al Συγκέντρωση (%)	Al/Si Συγκέντρωση (%)
Al	99.80	87.99
Fe	0.091	0.010
Si	0.025	11.99
Cu	0.001	0.001
Mn	0.003	0.002
Pb	0.001	0.001
Mg	0.001	0.001
Zn	0.009	0.003
Ni	0.004	0.001
Ti	0.004	0.001
Zr	0.051	0.001
Cr	0.001	0.001
Ga	0.007	0.002

B.1.1.2 Ιπτάμενες τέφρες

Για την ενίσχυση των μεταλλικών μητρών επιλέγονται λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Καρδιάς (1250MW) και Μεγαλόπολης (850MW), οι οποίες συλλέγονται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα των μονάδων των προαναφερθέντων θερμικών σταθμών, υπό μέγιστο

ηλεκτρικό φορτίο. Η πρώτη είναι ασβεστούχος (Class C, ASTM C618) και η δεύτερη πυριτική (οριακά Class C, ASTM C618). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή των συγκεκριμένων τύπων τεφρών έγινε με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση του οξειδίου του ασβεστίου (CaO, ασβεστίτη) ή πιο συγκεκριμένα του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου καθώς επίσης και του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂, χαλαζία), στην ανάπτυξη των επιμέρους ιδιοτήτων (μηχανικών, τριβολογικών, ανθεκτικότητα διάβρωσης) των παραγομένων συνθέτων υλικών.

Η συγκέντρωση (% κ.β.) των οξειδίων των ιπτάμενων τεφρών προσδιορίζεται με τη χρήση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών-X (XRF, X-Lab 2000 EDAX). Η ορυκτολογική σύσταση των τεφρών προσδιορίζεται με τη χρήση Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτινών-X (XRD, SIEMENS D-5005). Η μικροδομή και μορφολογία των τεφρών εξετάζεται με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM, JSM-6300 JEOL). Σημειώνεται ότι για την ενίσχυση των μεταλλικών κόνεων οι τέφρες χρησιμοποιούνται σε δύο μορφές:

α) ως αυτές παρελήφθησαν από τα Ηλεκτροστατικά Φίλτρα (Η/Φ) των ΑΗΣ Καρδιάς και Μεγαλόπολης και

β) μετά από άλεση και κοσκίνιση, έτσι ώστε η διάμετρος όλων τους των σωματιδίων, να είναι μικρότερη από 56 μm.

Στον Πίνακα B2 παρατίθεται η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (ιπτάμενες τέφρες Καρδιάς, ΙΤΚ και Μεγαλόπολης, ΙΤΜ). που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση του αλουμινίου και του κράματος με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας. Στους Πίνακες B3 και B4 παρατίθεται η ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών της Καρδιάς και Μεγαλόπολης αντίστοιχα, όπως προέκυψε από την εξέτασή τους με Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών-X (X-Ray Diffraction (XRD) Spectroscopy).

Πίνακας B2. Χημική σύσταση τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης.

Χημ. Ένωση	ΙΤΚ	ΙΤΜ
SiO ₂	30.16	49.54
Al ₂ O ₃	14.93	19.25
Fe ₂ O ₃	5.10	8.44
CaO	34.49	11.82
Na ₂ O	1.01	0.53
K ₂ O	0.40	1.81
MgO	2.69	2.27
P ₂ O ₅	0.34	0.37
TiO ₂	0.60	1.35
SO ₃	6.28	2.91
MnO	0.07	0.14

Πίνακας Β3. Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς.

Ένωση	Ισχυρή Παρουσία	Μέτρια Παρουσία	Ασθενής Παρουσία
Ανυδρίτης		+	
Ασβεστίτης	+		
Γύψος			+
E. CaO	+		
Χαλαζίας			+

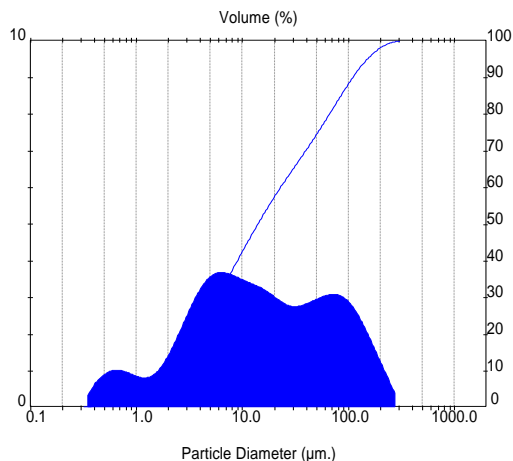
Πίνακας Β4. Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Ένωση	Ισχυρή Παρουσία	Μέτρια Παρουσία	Ασθενής Παρουσία
Ανυδρίτης			+
Ασβεστίτης			+
Άστριοι		+	
Γκελενίτης			+
Μαγκεμίτης			+
Χαλαζίας	+		

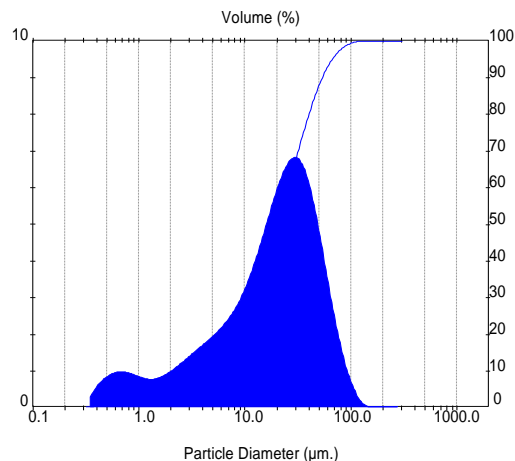
Οι Εικόνες Β.1.α-δ παραθέτουν τα σχηματικά διαγράμματα της κοκκομετρικής ανάλυσης (Malvern Mastersizer-S, μέθοδος υγρής διασποράς στο νερό) των ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς («ως παρελήφθη» και αλεσμένη) και Μεγαλόπολης («ως παρελήφθη» και αλεσμένη) αντίστοιχα. Όπως συμπεραίνεται από τη μέτρηση της κοκκομετρίας των ιπταμένων τεφρών:

1. **Στην περίπτωση της ΙΤΚ:** Στη μορφή υπό την οποία παραλαμβάνεται από τα Η/Φ των Μονάδων του ΑΗΣ, το 50% των σωματιδίων της έχει διάμετρο < 13.89 μm, ενώ το 90% των σωματιδίων της, διάμετρο < 109.11μm. Μετά την άλεση, το 50% των σωματιδίων έχει διάμετρο < 15.80μm και το 90% < 47.6 μm.
2. **Στην περίπτωση της ΙΤΜ:** Στη μορφή υπό την οποία παραλαμβάνεται από τα Η /Φ των Μονάδων του ΑΗΣ, το 50% των σωματιδίων έχει διάμετρο < 23.43μm, ενώ το 90% των σωματιδίων, διάμετρο < 97.56 μm. Κατόπιν της άλεσής της, το 50% των σωματιδίων της έχει διάμετρο < 20.10 μm και το 90% < 54.12 μm.

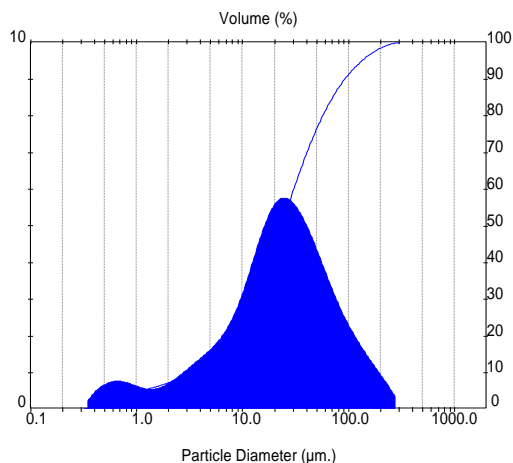
B. Πειραματικό Μέρος



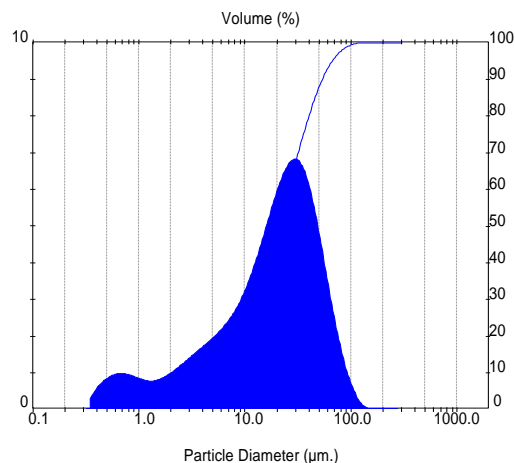
Εικόνα B1.α. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (ως παρελήφθη από τα Α/Φ των Μονάδων του Σταθμού).



Εικόνα B1.β. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (κατόπιν άλεσης έως κοσκίνισης σωματιδίων διαμέτρου < 56 μm).



Εικόνα B1.γ. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (ως παρελήφθη από τα Α/Φ των Μονάδων του Σταθμού).



Πίνακας B1.δ. Κοκκομετρική σύσταση ΙΤΚ (κατόπιν άλεσης έως κοσκίνισης σωματιδίων διαμέτρου < 56 μm).

B.1.2 Παραγωγή σύνθετων υλικών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας

B.1.2.1 Συνθετική πορεία των υλικών κονιομεταλλουργίας

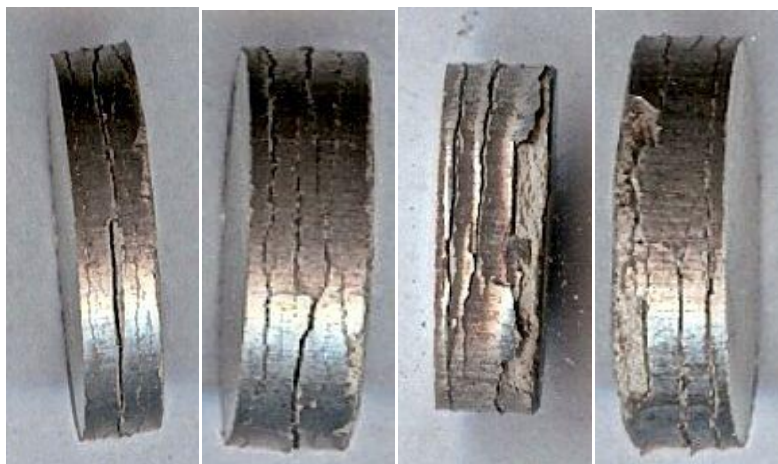
Η παραγωγική διαδικασία των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας/σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Ανάμιξη των κόνεων που αποτελούν τη μητρική και ενισχυτική φάση των συνθέτων υλικών και ομοιογενοποίηση του υλικού,
2. Μορφοποίηση των δειγμάτων με χρήση της τεχνικής της εν ψυχρώ μονοαξονικής συμπίεσης και

3. Πυροσυσσωμάτωση των μιγμάτων και παραγωγή των αντιστοίχων συνθέτων δοκιμίων

1. Ανάμιξη των κόνεων. Η ανάμιξη των κόνεων μητρικής φάσης (Al, Al/Si) και φάσης ενίσχυσης (ITK, ITM -αλεσμ. και «ως έχει») γίνεται αρχικά με τη χρήση αχάτη και κατόπιν με ηλεκτρικό αναμικτήρα. Η ανάμιξη γίνεται στις εξής τέσσερις αναλογίες υλικού μήτρας/υλικού φάσης ενίσχυσης (% κ.β.): 95/5, 90/10, 85/15, 80/20. Στις περιπτώσεις, όπου η IT εισάγεται σε μεγαλύτερα κ.β. ποσοστά (15 και 20%), η ομοιογενοποίηση των μιγμάτων γίνεται με τη χρήση υπερήχων. Η συγκεκριμένη διαδικασία προβλέπει την προσθήκη αιθανόλης στο μίγμα και στη συνέχεια τοποθετείται το ακροφύσιο εκπομπής των υπερήχων για 15min, με επιλεγόμενο ποσοστό πλάτους ίσο με 70% (η συγκεκριμένη ποσοστιαία τιμή πλάτους είναι η μέγιστη για την οποία επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή ομοιογενοποίηση). Μετά το πέρας της ομογενοποίησης, ακολουθεί διήθηση υπό κενό των διαλυμάτων και τελικώς ξήρανση σε πυριατήριο.

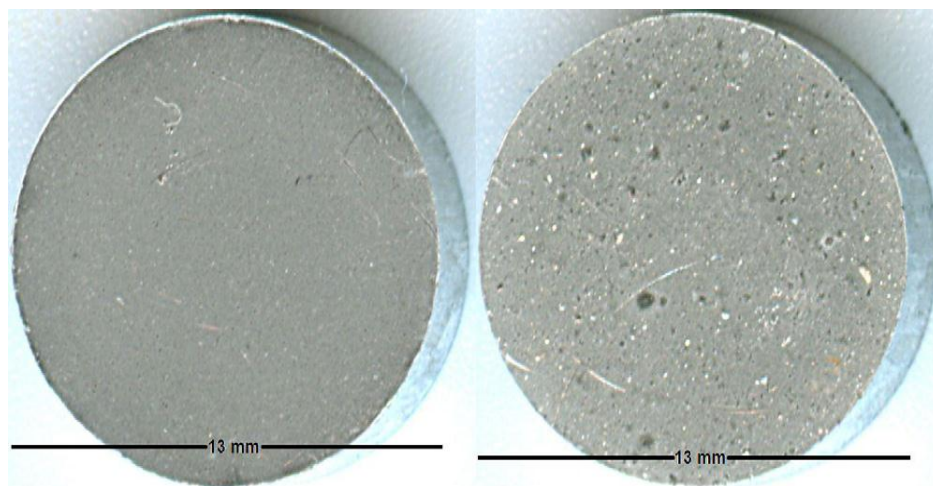
2. Μορφοποίηση Δειγμάτων. Η μορφοποίηση των παραγομένων δειγμάτων γίνεται με τη χρήση πρέσας, εφαρμόζοντας την τεχνική της εν ψυχρώ μονοαξονικής συμπίεσης (Cold Axial Pressing) στα διάφορα μίγματα (σε ορισμένες περιπτώσεις εφαρμόζεται η χρήση εμπορικού ελαίου ως συνδετικού υλικού). Το καλούπι μορφοποίησης δίδει δείγματα σε σχήμα δισκίου και έχει εσωτερική (ωφέλιμη) διάμετρο ίση με 13mm. Η επιλογή της εφαρμοζόμενης πίεσης για την τελική σύνθεση των δοκιμίων γίνεται κατόπιν διεξαγωγής επαναλαμβανόμενων δοκιμών σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων, ανάλογα με το είδος της μεταλλικής μήτρας (Al ή Al/Si). Αναφέρεται ότι οι αρχικές δοκιμές έγιναν σε τιμές εφαρμοζόμενων πιέσεων μεγαλύτερων των 11tn/13mm. Οι υψηλές αυτές τιμές απορρίφθηκαν καθώς λεπτή κόνις του ελατού αλουμινίου εναποτίθεται στην επιφάνεια της μήτρας μορφοποίησης, οδηγώντας έτσι στον έντονο σχηματισμό επιπροσθέτων επιφανειακών σωματιδίων, περιμετρικά των δοκιμίων. Η ύπαρξη τέτοιου είδους σωματιδίων, προκαλεί αντίσταση κατά την εξαγωγή του συνθέτου δοκιμίου από αυτήν, με αποτέλεσμα τις επιφανειακές ρηγματώσεις, λόγω ανάπτυξης τριβών. Στην Εικόνα Β2 παρατίθενται ενδεικτικές απεικονίσεις συνθέτων δοκιμίων που έχουν υποστεί τέτοιου είδους ρηγματώσεις.



Εικόνα B2. Διαχωρισμός επιπέδων δειγμάτων Al/Si/ιπταμένων τεφρών.

Σε αρκετά χαμηλές πιέσεις, ήτοι $5 \text{ tn}/13 \text{ mm}$, η εναπόθεση αλουμινίου στα τοιχώματα αποδεικνύεται ασήμαντη, προκύπτοντος, όμως, του μειονεκτήματος ότι το δοκίμιο που παρασκευαζόταν δεν έχει υποστεί την απαραίτητη συμπίεση και, συνεπώς, δεν έχει αποκτήσει την απαιτούμενη σταθερότητα. Τα τελικά σύνθετα δοκίμια προς έψηση παράγονται με συμπίεση στους $7 \text{ tn}/13 \text{ mm}$, στην περίπτωση μήτρας Al, και στους $9 \text{ tn}/13 \text{ mm}$ στην περίπτωση μήτρας Al/Si. Οι προαναφερθείσες τιμές πιέσεων (7, 9 $\text{tn}/13 \text{ mm}$) θεωρήθηκαν οι **βέλτιστες** όσον αφορά την πλαστική συμπεριφορά του μίγματος των κόνεων, καθώς οι εφαρμοζόμενες ανισοτροπικές τάσεις επέφεραν τις ελάχιστες-δυνατές επιφανειακές ρηγματώσεις, ενώ παράλληλα δημιούργησαν συμπαγή και σταθερά δοκίμια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση των δύο ειδών τεφρών αποδεικνύεται αμελητέα καθώς δεν μεταβάλλονται οι ρηγματώσεις σε συνάρτηση με την αύξηση του ποσοστού των τεφρών.

Η Εικόνα B3 παραθέτει τα σύνθετα προϊόντα Al/ITM, προτού υποστούν πυροσυσσωμάτωση. Είναι εμφανής η προκύπτουσα διαφοροποίηση στην επιφάνεια των δοκιμίων από τη χρήση των σωματιδίων του υλικού πλήρωσης (ITM) σε αλεσμένη μορφή ($< 56 \mu\text{m}$) και «ως παρελήφθησαν». Όπως γίνεται εμφανές στο υποκεφάλαιο στο οποίο παρατίθενται τα συμπεράσματα της εξέτασης της μικροδομής και των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών της κονιομεταλλουργίας, η χρήση των τεφρών σε αλεσμένη μορφή οδηγεί τόσο στην ανάπτυξη της ομοιόμορφης και σταθερής μικροδομής των υλικών, όσο και στις βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητές τους.



Εικόνα Β3. Συμπιεσμένα μίγματα Al/ITM < 56 μm (αριστερά) και «ως έχει» (δεξιά).

Αναφέρεται ότι ο σημαντικότερος επιδιωκόμενος στόχος κατά τη διαδικασία της εν ψυχρώ συμπίεσης μετάλλων/κεραμικών σε μορφή κόνεων είναι η επίτευξη συμπαγών δοκιμίων με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες υπό την εφαρμογή δύναμης ελαχίστου μέτρου [1]. Η διαδικασία του «πακτώματος» των σωματιδίων μεταλλικής και κεραμικής φάσης είναι ιδιαίτερος σημαντική καθώς η πυκνότητα υπό την οποία τα σωματίδια των δύο φάσεων διατάσσονται, καθορίζει στη συνέχεια:

1. το πάχος του δοκιμίου,
2. την ποσότητα του συνδετικού υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για την περισσότερο αποτελεσματική συνένωση των δύο φάσεων, καθώς επίσης και
3. το πορώδες, καθόσον έτσι θα ορισθεί το εύρος της συρρίκνωσης που ενδεχομένως θα υποστεί το σύνθετο μίγμα κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

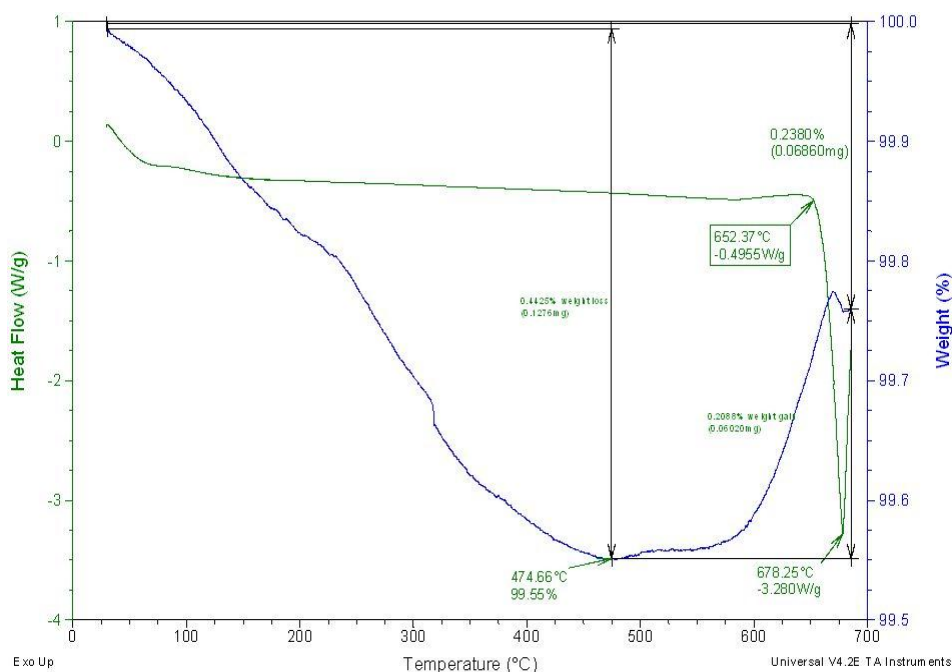
Αναφέρεται ότι, σύμφωνα με τους Hrairi, Ahmed και Nimir [2], η πυκνότητα των δοκιμίων αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης για την συμπίεση των σωματιδίων της μητρικής (Al) και της ενισχυτικής φάσης. Βέβαια, η ίδια μελέτη καταδεικνύει ότι η σχετική πυκνότητα των συνθέτων δοκιμίων ελαττώνεται με την αύξηση του περιεχομένου ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας.

3. Πυροσυσσωμάτωση. Για την επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας στην οποία θα λάβει χώρα η πυροσυσσωμάτωση, τα δοκίμια μελετήθηκαν για τη θερμική τους συμπεριφορά με τη χρήση Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA, 2960 SDTV3.0 F), σε ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασιακό εύρος 0-700°C, υπό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με 10°C/min. Η επιλογή των δειγμάτων που υπέστησαν εξέταση της θερμικής συμπεριφοράς τους έγινε στα χαμηλής συγκέντρωσης σε τέφρα (5% κ.β.) και σε αλεσμένη μορφή (< 56 μm) ώστε να καλύπτεται η περίπτωση της τήξης του μετάλλου αλλά να εκμεταλλευόμαστε και την

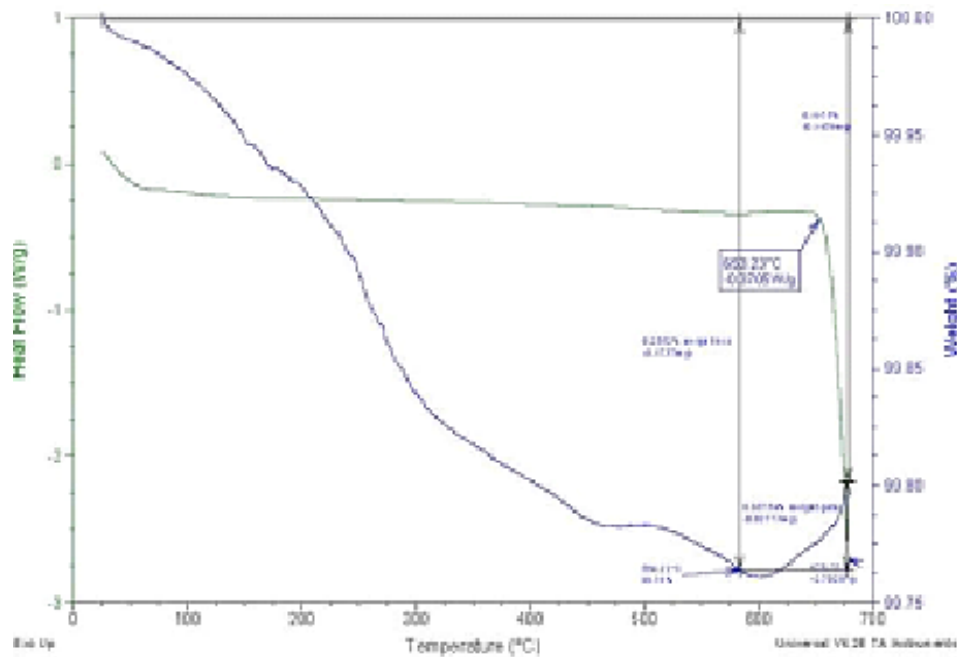
δυνατότητα αύξησης που παρέχει η τέφρα. Αναφέρεται ότι η κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας δεν επηρεάζει τη μεταβολή του σημείου τήξης του μετάλλου της μήτρας [3].

Η Εικόνα B4.α παραθέτει το διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης του μίγματος Al/ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης 5% κ.β.: Η καμπύλη πρασίνου χρώματος απεικονίζει τη **ροή θερμότητας** διαμέσου του δείγματος. Παρατηρείται ότι στους 652°C προκύπτει απότομη πτώση της καμπύλης, γεγονός που ερμηνεύεται ως μετατροπή φάσης εντός του υπό-εξέταση δείγματος, αποδιδόμενη σε ταύτιση με το σημείο της τήξης του. Συμπεραίνεται, τελικά, ότι το σημείο τήξης του υπό-εξέταση συμπιεσμένου μίγματος είναι κατά περίπου **8 βαθμούς Κελσίου** χαμηλότερο από αυτό του καθαρού αλουμινίου (~660°C) [4]. Η καμπύλη κυανού χρώματος απεικονίζει τη **μεταβολή της μάζας** του υπό-εξέταση μίγματος. Παρατηρείται μικρή ελάττωση του βάρους του δείγματος μέχρι τους 475°C, θερμοκρασιακό σημείο στο οποίο συντελείται και η καύση του υπολείμματος ακαύστου άνθρακα που εμπεριέχεται στην ιπτάμενη τέφρα.

Η Εικόνα B4.β παραθέτει το διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης του μίγματος Al/ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς 5% κ.β.: Ερμηνεύοντας την καμπύλη πρασίνου χρώματος του διαγράμματος, συμπεραίνουμε ότι το σημείο τήξης του υπό εξέταση μίγματος ταυτίζεται με το 653°C, μειωμένο δηλαδή κατά περίπου **7 βαθμούς Κελσίου** σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο (γνωστόν ότι το σημείο τήξης των τεφρών είναι > 1200°C). Σημειώνεται ότι, όπως και στην περίπτωση του μίγματος Al/ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, το ελάχιστο της καμπύλης είναι 678°C.



Εικόνα B4.α. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δείγματος Al / ITM 5% κ.β.



Εικόνα B4.β. Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης δείγματος Al / ITK 5% κ.β.

Κατόπιν μελέτης της θερμοκρασίας τήξης των δύο διαφορετικών μεταλλικών μητρικών φάσεων, επιλέγεται η θερμοκρασιακή τιμή πυροσυσσωμάτωσης των 520°C στην περίπτωση των δοκιμίων μήτρας Al/Si και αυτή των 600°C στην περίπτωση των δοκιμίων μήτρας Al. Αναφέρεται ότι η επιλογή των συγκεκριμένων θερμοκρασιακών τιμών συσχετίζεται με την προφανή επιδίωξη, η πυροσυσσωμάτωση των συμπιεσμένων μεταλλικών κόνεων να λάβει χώρα σε θερμοκρασία ασφαλώς κατώτερης των θερμοκρασιών τήξης των μιγμάτων. Αναφέρεται ότι η θερμοκρασία τήξης του κράματος Al/Si είναι περίπου ίση με 577°C [5].

Η πυροσυσσωμάτωση των κόνεων λαμβάνει χώρα σε επαγωγικό φούρνο για χρονικό διάστημα δύο και έξι ωρών. Τα συμπιεσμένα σύνθετα υλικά εισάγονται στο φούρνο εντός πορσελάνινων σκαφιδίων έτσι ώστε να δέχονται ομοιόμορφα την θέρμανση σε όλη την επιφάνεια τους. Η πυροσυσσωμάτωση έγινε σε ατμόσφαιρα στους 520°C, για την περίπτωση των υλικών μήτρας Al/Si και στους 600°C, για την περίπτωση των υλικών μήτρας Al. Ακολουθεί η ψύξη στην αδρανή ατμόσφαιρα λόγω της επιδίωξης αποφυγής του ενδεχομένου τα παρασκευασθέντα δοκίμια να υποστούν θερμικό σοκ (thermal shock) κατά την έξοδό τους από την εστία θέρμανσης, οδηγώντας έτσι σε εκτεταμένες ρηγματώσεις και μηχανική υποβάθμιση των υλικών καθώς επίσης και την πιθανή προσρόφιση οξυγόνου και συνεπώς της διεξαγωγής μιας αλληλουχίας -ανεπιθύμητων για τη μηχανική σταθερότητα των συνθέτων- αντιδράσεων. Αφότου τα δείγματα εξαχθούν από τον φούρνο, τοποθετούνται σε ξηραντήρα όπου και αφήνονται για 24 ώρες.

Οι Πίνακες B5 και B6 παραθέτουν συγκεντρωτικά όλα τα σύνθετα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση της τεχνικής της κονιομεταλλουργίας.

Πίνακας B5. Κωδικοποίηση των σύνθετων υλικών μήτρας Al.

Σύνθετο μήτρας Al			Κωδικοποίηση	
Τύπος ΙΤ	κ.β. %	Επεξεργασία ΙΤ	Έψηση (2h)	Έψηση (6h)
ITM	5	αλεσμ.	C01	C13
ITM	5	ως παρ.	C02	C14
ITM	10	αλεσμ.	C03	C15
ITM	10	ως παρ.	C04	C16
ITM	15	αλεσμ.	C05	C17
ITM	15	ως παρ.	C06	C18
ITK	5	αλεσμ.	C07	C19
ITK	5	ως παρ.	C08	C20
ITK	10	αλεσμ.	C09	C21
ITK	10	ως παρ.	C10	C22
ITK	15	αλεσμ.	C11	C23
ITK	15	ως παρ.	C12	C24
ITM	20	αλεσμ.	D01	D03
ITM	20	ως παρ.	D02	D04
ITK	20	αλεσμ.	D05	D06
ITK	20	ως παρ.	D07	D08

Πίνακας B6. Κωδικοποίηση των σύνθετων υλικών μήτρας Al/Si.

Σύνθετο μήτρας Al/Si			Κωδικοποίηση	
Τύπος ΙΤ	κ.β. %	Επεξεργασία ΙΤ	Έψηση (2h)	Έψηση (6h)
ITM	5	αλεσμ.	C25	C37
ITM	5	ως παρ.	C26	C38
ITM	10	αλεσμ.	C27	C39
ITM	10	ως παρ.	C28	C40
ITM	15	αλεσμ.	C29	C41
ITM	15	ως παρ.	C30	C42
ITK	5	αλεσμ.	C31	C43
ITK	5	ως παρ.	C32	C44
ITK	10	αλεσμ.	C33	C45
ITK	10	ως παρ.	C34	C46
ITK	15	αλεσμ.	C35	C47
ITK	15	ως παρ.	C36	C48
ITM	20	αλεσμ.	D09	D13
ITM	20	ως παρ.	D10	D14
ITK	20	αλεσμ.	D11	D15
ITK	20	ως παρ.	D12	D16

B. Πειραματικό Μέρος

B.1.2.2 Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και στις διαστάσεις των σύνθετων δοκιμίων μεταλλικής μήτρας/ιπτάμενων τεφρών

Ακολουθεί η μέτρηση των διαστάσεων και του βάρους όλων των δοκιμίων, προκειμένου να αποτιμηθεί συγκριτικά (με γνώμονα τις αντίστοιχες διαστάσεις των αρχικών δοκιμίων) η επίδραση που έχουν οι διαδικασίες της έψησης και πυροσυσσωμάτωσης στη διαμόρφωση των τελικών διαστάσεων και του πορώδους των υλικών, ανάλογα με το είδος του υλικού της μητρικής και ενισχυτικής φάσης τους.

B.1.2.2.a Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και τις διαστάσεις των σύνθετων δοκιμίων μήτρας Al

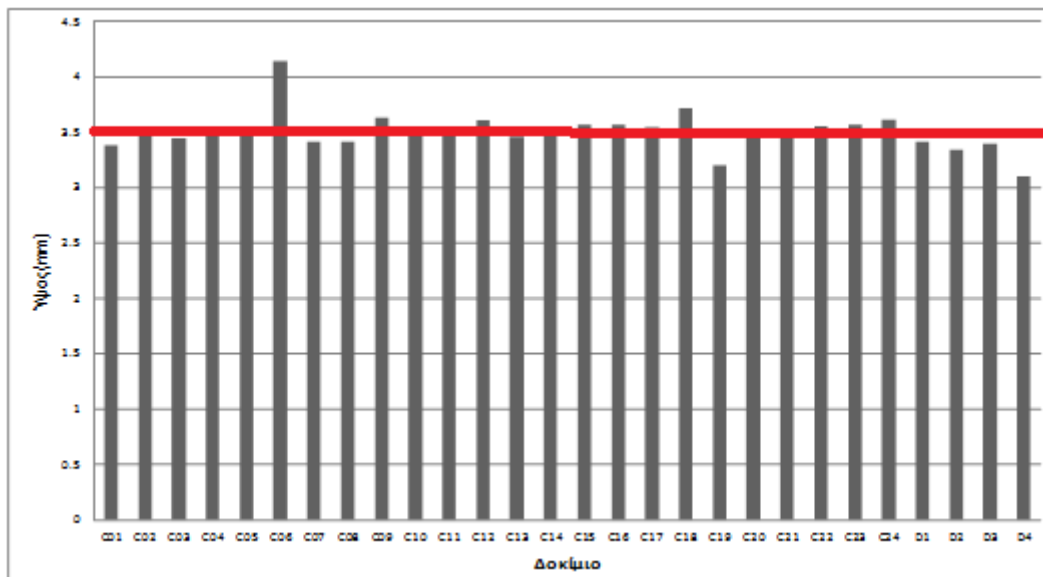
Γενικά, για το σύνολο των δοκιμίων μήτρας Al, καταγράφεται από ελάχιστη έως και μηδενική μεταβολή του βάρους τους, γεγονός που καταδεικνύει απόλυτα τη μη-προσρόφηση οξυγόνου από τα σύνθετα δοκίμια, καθώς επίσης και τη μη-εκτεταμένη αντίδραση με τα συστατικά των συνθέτων δοκιμίων (είτε της μητρικής, είτε της ενισχυτικής φάσης). Όσον αφορά στη μεταβολή που επιφέρει στις διαστάσεις των δοκιμίων η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, γενικά παρατηρείται αυξητική τάση της διαμέτρου και του ύψους τους. Η προβλεπόμενη συνέπεια στα σύνθετα δοκίμια, αναφορικά με την επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στις διαστάσεις τους, θα ήταν η αύξηση της διαμέτρου τους, με παράλληλη μείωση (και όχι αύξηση, όπως σε αρκετές περιπτώσεις προκύπτει) του ύψους τους, καθώς, όσο το θερμοκρασιακό επίπεδο προσεγγίζει αυτό του σημείου τήξης του μετάλλου, η συνολική μάζα του συνθέτου τείνει να διαχυθεί, με προφανώς αναμενόμενο αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου της μιας του διάστασης και τη μείωση της άλλης. Ενδεχομένως στην προκειμένη περίπτωση προκύπτει αύξηση του όγκου των συνθέτων δοκιμίων λόγω πιθανής ανταλλαγής οξυγόνου μεταξύ των οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας και της μητρικής φάσης (Al) με σχηματισμό Al_2O_3 .

Στις Εικόνες B5.α και B5.β παρατίθενται τα ραβδογράμματα των διαφόρων τιμών των διαστάσεων των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al (η κωδικοποίηση η οποία χρησιμοποιείται προκύπτει από τον Πίνακα B5 -οι διαστάσεις που δίδονται αποτελούν το μέσο όρο της μέτρησης πέντε δοκιμίων). Ο Πίνακας B7 απεικονίζει την επίδραση των διαφορετικών ωρών της πυροσυσσωμάτωσης (2 και 6) στη μεταβολή της μάζας των συνθέτων δοκιμίων. Αναφορικά με τα σύνθετα δοκίμια που περιέχουν ITM και υπέστησαν πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες, η ποσοστιαία μεταβολή του όγκου τους ήταν κατά ~30% υψηλότερη για τα υλικά που ενισχύθηκαν με αλεσμένη τέφρα, σε σχέση με εκείνα στα οποία η IT χρησιμοποιήθηκε στην κοκκομετρία με την οποία παρελήφθη από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα του ΑΗΣ της Μεγαλόπολης. Όσον αφορά στα δοκίμια που περιείχαν ΙΤΚ, η μεταβολή δε

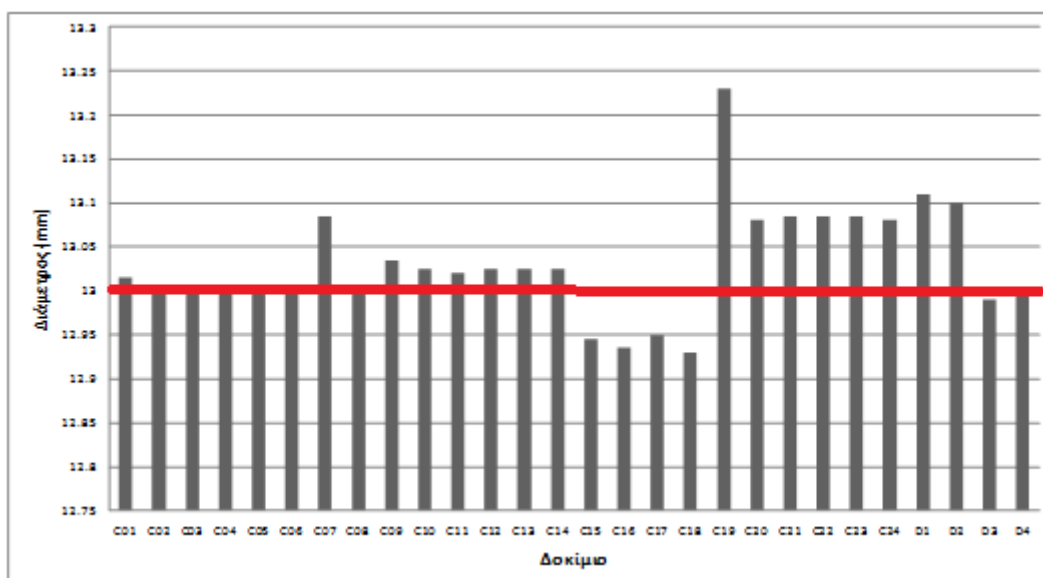
φαίνεται να επηρεάζεται από το γεγονός της χρήσης της κατόπιν άλεσης ή όχι, παρά μόνο από το κ.β. ποσοστό της συμμετοχής της στο σύνθετο δοκίμιο. Ακόμα, στην περίπτωση των, σχετικά, υψηλών συγκεντρώσεων ιπτάμενης τέφρας στο σύνθετο υλικό, η επίδραση της ITM επηρεάζει, σημαντικότερα από ότι η ΙΤΚ, τόσο τις μεταβολές της μάζας, όσο και του όγκου των δοκιμίων, πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση. Το γεγονός αυτό αποδίδεται, εν μέρει, στην πλήρωση των πόρων των συνθέτων από μόρια Al_2O_3 . Αναφέρεται ότι η ένωση Al_2O_3 (αλούμινα) σχηματίζεται εκτεταμένα λόγω των αναγωγικών αντιδράσεων που προκύπτουν χάρη στην περίσσεια Si της ITM. Είναι γεγονός ότι το Si μπορεί να σχηματίσει διαμεταλλικές ενώσεις με το Al της μητρικής φάσης του συνθέτου, ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται ως ιζήματα δευτερογενούς φάσεως στα σύνθετα υλικά και είναι δυνατόν να οδηγήσουν στις προαναφερθείσες μεταβολές όγκου-μάζας, μετά την πυροσυσσωμάτωση. Πρέπει, τέλος, να αναφερθεί ότι οι μεταβολές αυτές είναι σημαντικότερες καθώς η διάμετρος των σωματιδίων της τέφρας μικραίνει, γεγονός που αποδίδεται στην καλύτερη ομοιογενοποίηση αυτών, πριν ακόμα υποστούν τις, 2-ωρες και 6-ωρες, εψήσεις.

Πίνακας Β7. Μεταβολή βάρους των διαφόρων συνθέτων μήτρας Al και Al/Si.

Μήτρα Al				
	<i>Έψηση 2h</i>		<i>Έψηση 6h</i>	
	Βάρος πριν την έψηση	Βάρος μετά την έψηση	Βάρος πριν την έψηση	Βάρος μετά την έψηση
<i>Ιπτάμενη Τέφρα Καρδιάς</i>				
5 % (<56 μm)	1.15	1.15	1.11	1.11
5 % (ως παρ.)	1.135	1.145	1.135	1.155
10 % (<56 μm)	1.1	1.115	1.145	1.18
10 % (ως παρ.)	1.145	1.16	1.145	1.17
15 % (<56 μm)	1.15	1.16	1.145	1.175
15 % (ως παρ.)	1.15	1.16	1.135	1.16
20 % (<56 μm)	1.05	1.03	1.04	1.05
<i>Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης</i>				
5 % (<56 μm)	1.135	1.14	1.145	1.16
5 % (ως παρ.)	1.15	1.155	1.155	1.165
10 % (<56 μm)	1.135	1.135	1.15	1.175
10 % (ως παρ.)	1.145	1.145	1.13	1.15
15 % (<56 μm)	1.14	1.15	1.135	1.155
15 % (ως παρ.)	1.155	1.155	1.155	1.17
20 % (<56 μm)	1.08	1.07	1.11	1.10
Μήτρα Al/Si				
	<i>Έψηση 2h</i>		<i>Έψηση 6h</i>	
	Βάρος πριν την έψηση	Βάρος μετά την έψηση	Βάρος πριν την έψηση	Βάρος μετά την έψηση
<i>Ιπτάμενη Τέφρα Καρδιάς</i>				
5 % (<56 μm)	1.16	1.13	1.15	1.11
5 % (ως παρ.)	1.135	1.12	1.135	1.105
10 % (<56 μm)	1	1	1.28	1.115
10 % (ως παρ.)	1.125	1.265	1.13	1.105
15 % (<56 μm)	1.11	1.11	1.125	1.115
15 % (ως παρ.)	1.14	1.12	1.1	1.07
20 % (<56 μm)	0.99	0.99	1.10	1.11
<i>Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης</i>				
5 % (<56 μm)	1.13	1.16	1.125	1.17
5 % (ως παρ.)	1.155	1.15	1.18	1.175
10 % (<56 μm)	1.14	1.16	1.135	1.11
10 % (ως παρ.)	1.115	1.16	1.105	1.09
15 % (<56 μm)	1.14	1.155	1.04	1.11
15 % (ως παρ.)	1.115	1.06	1.165	1.15
20 % (<56 μm)	1	0.99	1.04	1.03



Εικόνα Β5.α. Ύψος των διαφόρων συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: το μέσο ύψος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ΙΤΚ).



Εικόνα Β5.α. Διάμετρος των δοκιμίων μήτρας ΑΙ μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: η μέση διάμετρος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ΙΤΚ).

Β.1.2.2.β Επίδραση της πυροσυσσωμάτωσης στη μάζα και τις διαστάσεις των συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ/Σι

Συγκρίνοντας τα μετρούμενα μεγέθη των μαζών των συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ/Σι, πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση, παρατηρείται σημαντική αύξηση του βάρους, συγκεκριμένα αυτών τα οποία περιέχουν ΙΤΜ ως ενισχυτική φάση, προφανώς λόγω πρόσφυσης Ν₂ ή Ο₂. Επιπλέον, η αύξηση της διαμέτρου, καθώς επίσης και του ύψους των δοκιμίων, είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με τις αντίστοιχες των συνθέτων δοκιμίων

μήτρας Al. Το γεγονός αυτό οφείλεται, βασικά, στη χρήση συνδετικού υλικού (έλαιο) το οποίο, προκειμένου να «εξέλθει» του δοκιμίου, και κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης του, διογκώνει το εσωτερικό του συνθέτου δοκιμίου αυξάνοντας, συνεπώς, τις διαστάσεις του. Παράλληλα με την εξάτμιση του συνδετικού υλικού διανοίγονται διάδρομοι διαφυγής των ατμών, αυξάνοντας έτσι το πορώδες των δοκιμίων, με προφανείς ζημιογόνες συνέπειες αναφορικά με την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων. Αναφέρεται ότι, σε όλα τα δοκίμια μήτρας Al/Si τα οποία περιείχαν ΙΤΚ, αναπτύσσονται σωματίδια σφαιρικού, ημισφαιρικού (και σε κάποιες περιπτώσεις απροσδιορίστου σχήματος), τόσο συμπαγή όσο και κοίλα (Εικόνα Β6).

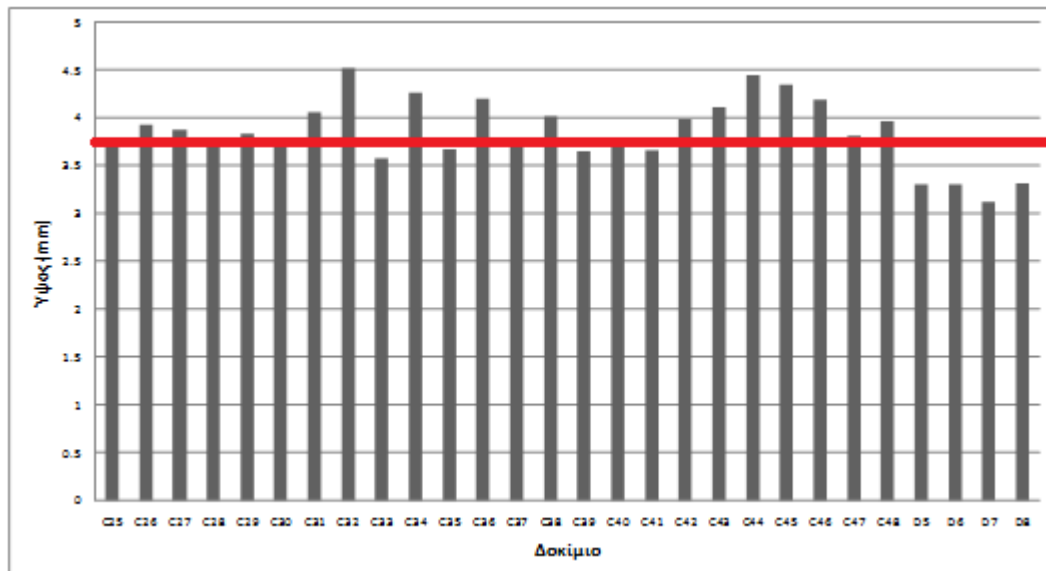


Εικόνα Β6. Επιφανειακά σφαιρικά και ημισφαιρικά, συμπαγή και κοίλα σωματίδια, αναπτυχθέντα μετά την πυροσυσσωμάτωση των συνθέτων μήτρας Al/Si-υλικού πλήρωσης ΙΤΚ.

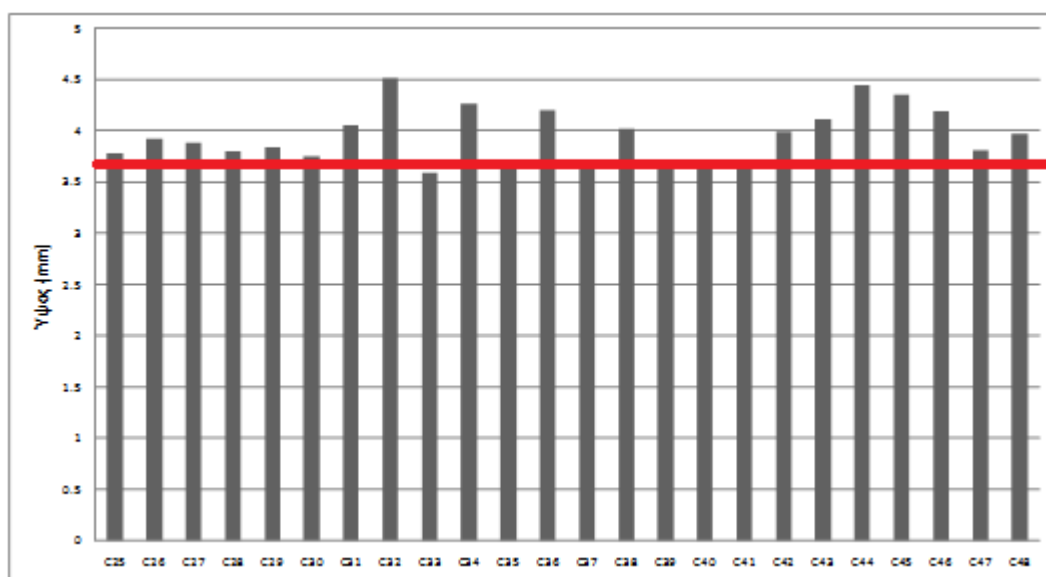
Τα σφαιρίδια αυτά (τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις αποτελούν συσσωματώματα, όπως θα φανεί αργότερα μέσω της εξέτασης της μικροδομής των υλικών με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης), μπορούν εύκολα να αποκολληθούν από την επιφάνεια με την εφαρμογή, σχεδόν ανεπαίσθητης, επιφανειακής δύναμης. Συνεπώς, το γεγονός της μείωσης, σε κάποιες περιπτώσεις, της μετρούμενης μάζας των δοκιμίων που περιέχουν ΙΤΚ (Πίνακας Β7) οφείλεται στις ζυγίσεις που έλαβαν χώρα κατόπιν της αφαίρεσης των επιφανειακών εξογκωμάτων. Το εκτεταμένο, αυτό, φαινόμενο εξαρτάται άμεσα από τη φύση των τεφρών που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό υλικό, ειδικότερα δε αναπτύσσεται εντόνως, σε άμεση συνάρτηση με τη συγκέντρωση ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) των συνθέτων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται αργότερα και από τις αναλύσεις της σύζευξης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με ακτίνες διεσπαρμένης ενέργειας (EDS-SEM), όπου αποδεικνύεται η αλούμινο-άσβεστο-πυριτική φύση του περιβλήματος (αλλά και του εσωτερικού) των φλυκταινών αυτών. Αναφέρεται ότι, μεταξύ άλλων, το ασβέστιο δύναται να συνεισφέρει σημαντικά στην ταπείνωση του σημείου τήξης των μιγμάτων. Επιπλέον παρατηρείται, σε ορισμένες περιπτώσεις, αύξηση του βάρους των δοκιμίων τα οποία περιέχουν ΙΤΜ, καθώς και αυξητική μεταβολή των διαστάσεων όλων των δοκιμίων, ανεξαρτήτου κοκκομετρίας,

B. Πειραματικό Μέρος

περιεκτικότητας και είδους τέφρας. Στις Εικόνες B7.α και B7.β παρατίθενται τα ραβδογράμματα των διαφόρων τιμών των διαστάσεων των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si (η κωδικοποίηση η οποία χρησιμοποιείται προκύπτει από τον Πίνακα B5 -οι διαστάσεις που δίδονται αποτελούν το μέσο όρο της μέτρησης πέντε δοκιμίων).



Εικόνα B7.α. Ύψος (πάχος) των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: το μέσο ύψος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ITK).



Εικόνα B7.β. Διάμετρος των δοκιμίων μήτρας Al/Si μετά την πυροσυσσωμάτωση (με κόκκινο: η μέση διάμετρος του άψητου δοκιμίου με περιεκτικότητα 10% ITK).

B.1.2.3 Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών της κονιομεταλλουργίας

Στο πλαίσιο της εξέτασης της μικροδομής των δοκιμίων των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας, τα δείγματα μελετώνται σε ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, JEOL, μοντέλου JSM-6300 (Energy Dispersive, EDS). Καθώς το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί απεικονίζοντας την επιφάνεια του δείγματος σε μοντέλο γραφικής απεικόνισης, σαρώνοντάς το με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (στην προκειμένη περίπτωση «διεσπαρμένης» ενέργειας), τα υπό εξέταση δοκίμια θα πρέπει να είναι όντως ηλεκτρικά αγωγά. Για τον σκοπό αυτό τα δοκίμια επικαλύπτονται με Cu και Au, 24ώρες πριν από την εξέτασή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

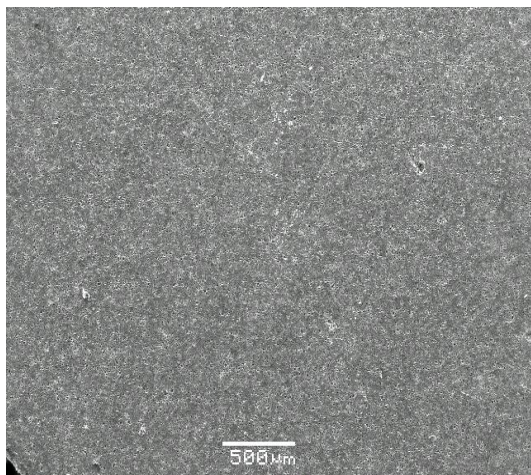
B.1.2.3.a Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών μήτρας Al

Οι Εικόνες B8.α-στ παραθέτουν τις μικρο-φωτογραφίες του συνθέτου υλικού C03, σε διάφορες μεγεθύνσεις. Από την παρατήρηση της μικροδομής του υλικού, γίνεται αντιληπτό ότι η μητρική και η ενισχυτική φάση είναι επαρκώς ομοιογενοποιημένες. Είναι δεδομένη η βαρύνουσα σημασία της επιτυχούς ανάμιξης των πρώτων υλών προκειμένου να προχωρήσει επαρκώς η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης των μεταλλικών και κεραμικών κόνεων και της επαρκούς ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των τελικών υλικών. Η επιτυχής, στις περισσότερες των περιπτώσεων, ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης, γίνεται αντιληπτή από το εύρος της εξέλιξης της ένωσης των κόκκων μετάλλου-μέταλλου, τέφρας-μέταλλου, αλλά και τέφρας-τέφρας (Εικόνες B8.γ, δ). Η ταυτοποίηση του είδους των διαφόρων κόκκων που παρατηρούνται με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, λαμβάνει χώρα, τόσο μέσω της απόπειρας εκτίμησης των χημικών διαφοροποιήσεων λόγω των διαφορετικών χρωματισμών αυτών, όσο και (κυρίως) μέσω της χημικής ανάλυσής τους με χρήση Ακτινών-Χ. Για την ακρίβεια, η σφαίρα που παρατηρείται εν μέσω των νέων φάσεων της πυροσυσσωμάτωσης (Εικόνα B8.δ, επισήμανση σε ελλειπτικό σχηματισμό μαύρου χρώματος), αποδίδεται, σχεδόν κατά 100%, σε κόκκο Al που δεν είχε την χρονική επάρκεια (2h) να υποστεί ολοκληρωμένη πυροσυσσωμάτωση (μέσω συνενώσεως με γειτνιάζοντα κόκκο, είτε μεταλλικό, είτε κεραμικό). Η ερμηνεία αυτή προέρχεται από το γεγονός ότι η χημική ανάλυση του κόκκου (Πίνακας B8) παραπέμπει στη μονοσήμαντη ύπαρξη του Al στην συγκεκριμένη («μαρκαρισμένη») περιοχή της επιφάνειας του συνθέτου υλικού. Στην Εικόνα B8.ε παρατηρούνται, ενδιάμεσως των μονόχρωμων κόκκων και των φάσεων της πυροσυσσωμάτωσης, σφαιρικές και ημισφαιρικές δομές (δίχρωμες, επισημασμένες εντός ελλειπτικού σχηματισμού μαύρου χρώματος για τις ανάγκες της κατανόησης του κειμένου και των εικόνων της διδακτορικής διατριβής) οι οποίες έχουν προκύψει από τη διάχυση των κόκκων της τέφρας (στην προκειμένη περίπτωση ITM) εντός των κόκκων των μεταλλικών κόνεων της μητρικής φάσης, συμπεράσμα το οποίο ενισχύεται από την αποκρυπτογράφηση της χημικής σύστασης της συγκεκριμένης περιοχής του συνθέτου (Πίνακας B8), η οποία και παραπέμπει στην ύπαρξη δύο φάσεων:

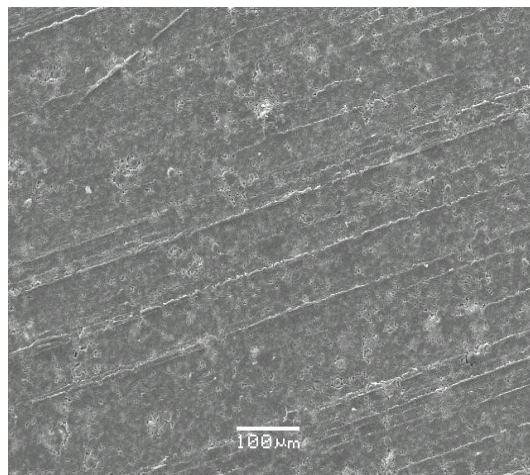
α.) Της κεραμικής/ενισχυτικής (από την ύπαρξη Ca, Si, Mg κτλ) και

β.) Της μεταλλικής/μητρικής (από στην ύπαρξη Al).

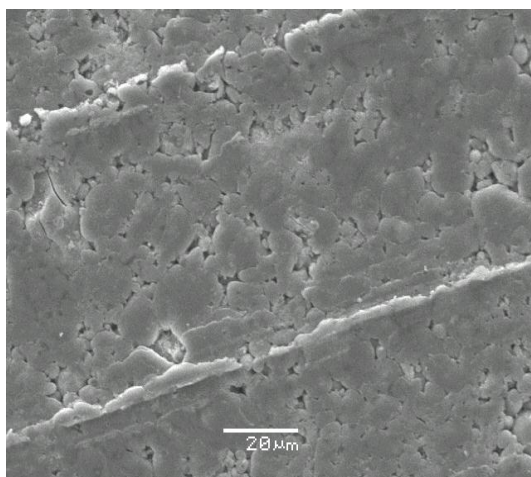
Η ορθότητα της θεωρίας της διάχυσης των κόκκων της τέφρας εντός αυτών του μετάλλου ενισχύεται και από τη χημική χαρτογράφηση του κόκκου της Εικόνας B8.στ, η οποία επίσης παραπέμπει σε «διφασική», μέταλλο-κεραμική περιοχή του συνθέτου. Εναλλακτικά αναφέρεται ότι οι νέες φάσεις που προκύπτουν από την πυροσυσσωμάτωση των κόνεων (η ύπαρξη των οποίων φάσεων πιστοποιείται επίσης με τη χρήση φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών-X, όπως θα δειχθεί στη συνέχεια), μπορούν να αναπτύσσονται ως νέες λεπτές επιστρώσεις, στις περιοχές της πυροσυσσωμάτωσης, ενδεχομένως λόγω της περίσσειας αντιδρώντων χημικών συστατικών της μητρικής και ενισχυτικής φάσης σε συγκεκριμένες περιοχές του συνθέτου υλικού. Στην Εικόνα B8.στ διακρίνεται επίσης ξεκάθαρα (στο κέντρο της περιοχής του CO₃ το οποίο απεικονίζεται στη μικροφωτογραφία) μια σπασμένη σφαίρα, αποδιδόμενη στη μητρική φάση του συνθέτου.



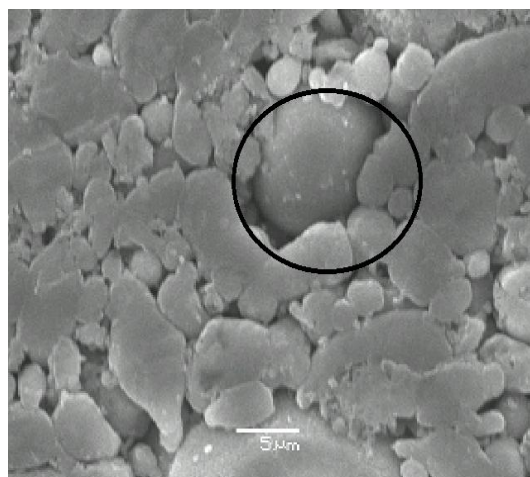
Εικόνα B8.α.CO₃, κλίμακα: 500 μm.



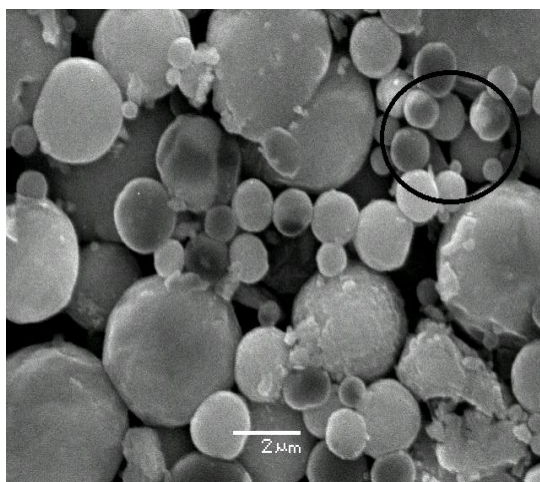
Εικόνα B8.β.CO₃, κλίμακα: 100 μm.



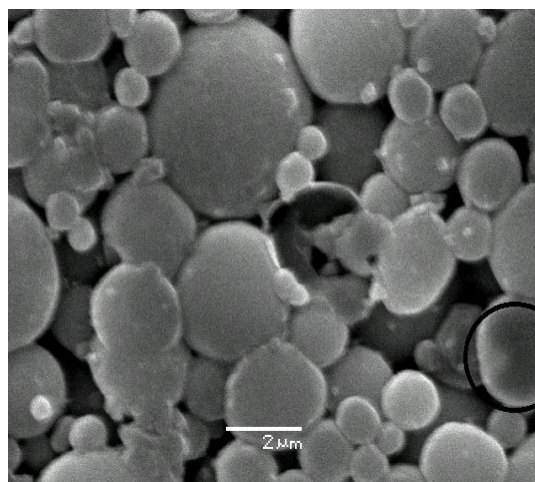
Εικόνα B8.γ.CO₃, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα B8.δ.CO₃, κλίμακα: 5 μm.



Εικόνα B8.ε.C03, κλίμακα: 2 μm.



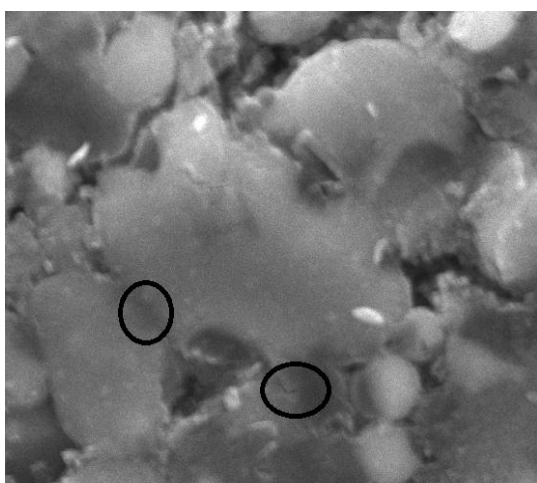
Εικόνα B8.στ.C03, κλίμακα: 2 μm.

Πίνακας B8. Χημική χαρτογράφηση περιοχών του συνθέτου C03, επισημασμένων στην Εικόνα B8.

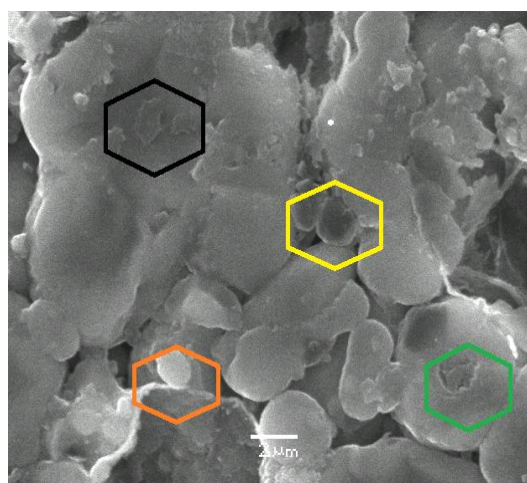
Χημ. Ένωση	Επ. Περιοχή Εικόνας B8.δ	Επ. Περιοχή Εικόνας B8.ε	Επ. Περιοχή Εικόνας B8.στ
SiO ₂	3.30	27.80	32.65
Al ₂ O ₃	87.4	58.61	53.11
Fe ₂ O ₃	2.75	4.12	5.70
CaO	6.17	8.18	7.00
Na ₂ O	0.30	0.89	0.78
K ₂ O	0.10	0.60	0.70
MgO	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	<0.1	<0.1	<0.1
MnO	<0.1	<0.1	<0.1

Στις Εικόνες B9.α-β δίδονται οι μικροφωτογραφίες του υλικού C15, το οποίο έχει ακριβώς την ίδια σύσταση με το C03 της Εικόνας B8, με τη διαφορά των δύο να έγκειται στις ώρες της πυροσυσσωμάτωσης (2h στην περίπτωση του C03, 6h στην περίπτωση του C15). Γίνεται εύκολα αντιληπτό, από τη συγκριτική αποτίμηση των μικροαπεικονίσεων των Εικόνων B8 και B9, ότι η πυροσυσσωμάτωση στη δεύτερη περίπτωση έχει προχωρήσει σαφώς επαρκέστερα, όπως προκύπτει και από τις πλήρεις απεικονίσεις των νέων φάσεων (επισημανση εντός της ελλειπτικής δομής μαύρου χρώματος -Εικόνα B9.α). Στα δοκίμια τα οποία υπέστησαν εξάωρη πυροσυσσωμάτωση, προκύπτει από τη χημική χαρτογράφηση (Πίνακας B9), ότι οι χημικές ενώσεις που αποδίδονται στη μητρική και ενισχυτική φάση είναι σαφώς περισσότερο διεσπαρμένες επί της επιφάνειάς τους, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες περιπτώσεις αυτών που υπέστησαν δίωρη πυροσυσσωμάτωση, δείγμα της πλήρους διάχυσης των κόκκων των τεφρών εντός των αντιστοιχών του μετάλλου.

Όσον αφορά στην περίπτωση χρήσης των ιπτάμενων τεφρών σε αλεσμένη μορφή, προκύπτει σαφώς ότι η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης εξελίσσεται ομαλότερα, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στην Εικόνα B10, όπου τα σημεία της επαρκούς πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων επισημαίνονται με ελλειπτικό σχηματισμό μαύρου χρώματος (Εικόνα B10.α). Στην Εικόνα B10.β, απεικονίζεται, σε υψηλή μεγέθυνση, ένας κόκκος αλεσμένης ITM ο οποίος δεν έχει συνενωθεί με αντιστοίχους είτε της μητρικής είτε της φάσης ενίσχυσης, παρά εντοπίζεται στο επίκεντρο των φάσεων που σχηματίζονται από την πυροσυσσωμάτωση. Το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος σχηματισμός σφαιρικού σχήματος αποτελεί τμήμα της ιπτάμενης τέφρας, αποδεικνύεται από την υψηλή συγκέντρωση Ca και Si (12.5 και 27.2% κ.β. αντίστοιχα), στοιχεία τα οποία προφανώς αποκλείεται να αποδοθούν στη μητρική φάση των συνθέτων (βλ. Πίνακα B1).



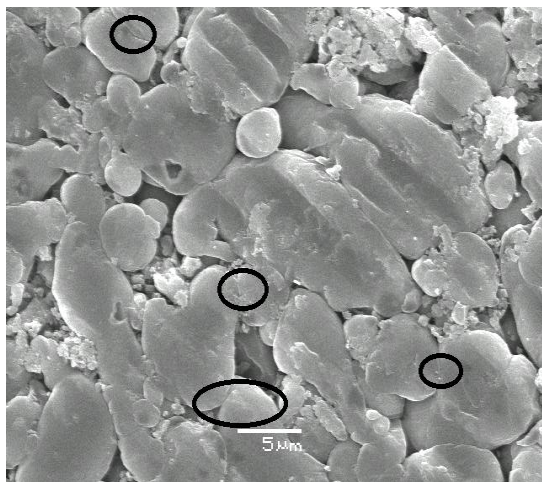
Εικόνα B9.α.C15, περιοχές συνένωσης κόκκων.



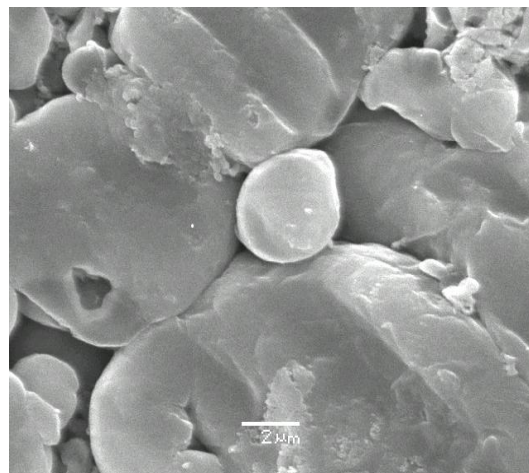
Εικόνα B9.β.C15, κλίμακα: 2 μm.

Πίνακας B9. Χημική χαρτογράφηση περιοχών του συνθέτου C15, επισημασμένων στην Εικόνα B9.β.

Χημ. Ένωση	Συγκέντρωση (%) - Περ. μαύρ. επισήμανσης	Συγκέντρωση (%) - Περ. κιτρ. επισήμανσης	Συγκέντρωση (%) - Περ. πορτ. επισήμανσης	Συγκέντρωση (%) - Περ. πρασ. επισήμανσης
SiO ₂	26.90	31.24	11.00	26.20
Al ₂ O ₃	53.15	49.55	77.10	57.60
Fe ₂ O ₃	2.75	3.29	2.87	3.18
CaO	15.70	14.20	8.10	12.83
Na ₂ O	0.76	0.80	0.40	0.3
K ₂ O	0.80	0.80	0.30	0.2
MgO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	0.3	0.4	<0.1	0.2
MnO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1



Εικόνα B10.α. C17, περιοχές συνένωσης των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση, κλίμακα: 5 μm.

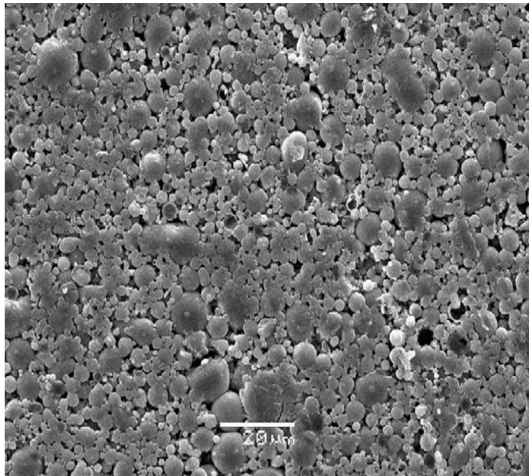


Εικόνα B10.β. C17, περιοχές συνένωσης των κόκκων κατά την πυροσυσσωμάτωση, κλίμακα: 2 μm.

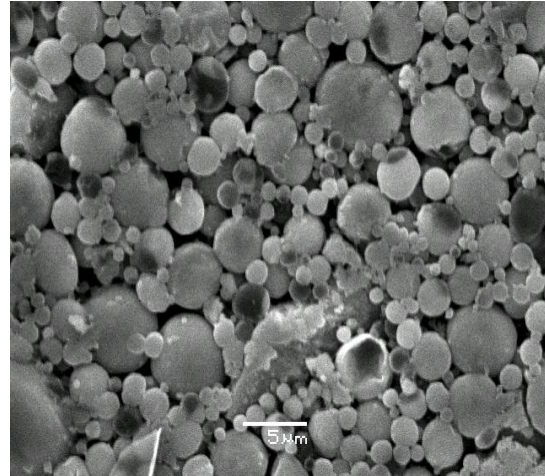
Πέρα από το γεγονός των διαφοροποιήσεων, όσον αφορά τόσο στο επίπεδο προόδου της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης, όσο και στην ανάπτυξη της συμπαγούς μικροδομής τους, μεταξύ των συνθέτων υλικών που περιέχουν τέφρα σε αλεσμένη και σε «ως έχει» μορφή, δεν ανιχνεύονται επιπλέον σημαντικές μεταβολές σε συνάρτηση με τη φύση της τέφρας (ITM ή ΙΤΚ) και αυτό γιατί το Al της μήτρας, θερμοδυναμικά, δεν δύναται να αντιδράσει με την περίσσεια ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου της ΙΤΚ. Συγκεκριμένα, όπως και στην περίπτωση της ITM, έτσι και σε αυτή των συνθέτων υλικών που περιέχουν ΙΤΚ, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων των δύο υλικών έχει προχωρήσει επαρκώς.

Η επαρκώς ομογενής φύση του δοκιμίου C11, το οποίο περιέχει ΙΤΚ σε ποσοστό 15% κ.β., είναι εμφανής στις διάφορες απεικονίσεις της μικροδομής του (Εικόνες B11.α-γ), όπου, και σε αυτήν την περίπτωση, οι δίχρωμες σφαιρικές δομές που παρατηρούνται αποδίδονται στη διαδικασία της διάχυσης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας εντός αυτών της μεταλλικής μήτρας. Από τη μελέτη κατανομής των διαφόρων χημικών στοιχείων (Al, Ca, Mg, Si) στην επιφάνεια του C11 (dot-mapping), προκύπτει ότι, επίσης σε αυτήν την περίπτωση, η μητρική και ενισχυτική φάση είναι, σχεδόν, ισότιμα κατανεμημένες, εντοπίζοντας ελάχιστες περιοχές (ακτίνας < 3 μm) στις οποίες παρατηρείται μονοσήμαντη συγκέντρωση της μίας (μητρικής), αποκλειστικά, φάσης του συνθέτου (ευλόγως, εξαιτίας του % κ.β. ποσοστού της μητρικής φάσης του συνθέτου). Η ισοκατανομή, αυτή, των δύο φάσεων που συνιστούν το υλικό, αποτελεί την ύψιστη επιδίωξη της συνθετικής πορείας των δοκιμίων, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ανάπτυξη των επιφανειακών/μηχανικών ιδιοτήτων, όπως αυτό θα αποτυπωθεί αργότερα και στην εξέταση των τριβολογικών ιδιοτήτων των υλικών της κονιομεταλλουργίας. Η Εικόνα B11.δ παραθέτει τα σημεία επαρκούς πυροσυσσωμάτωσης εντός του συνθέτου δοκιμίου C12, το οποίο επίσης περιέχει ΙΤΚ 15% κ.β., σε μη-αλεσμένη,

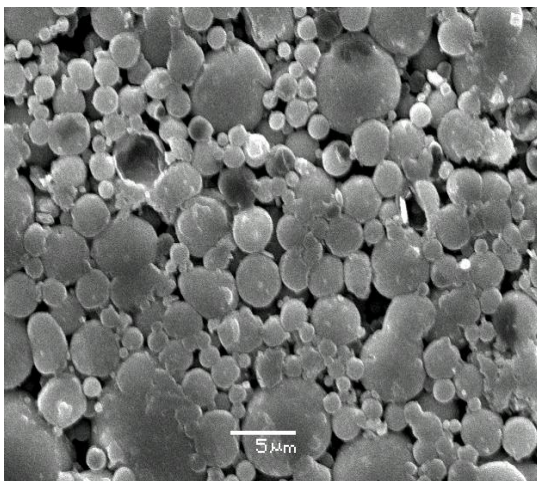
αυτήν τη φορά, μορφή. Αναφέρεται ότι η χρήση των τεφρών σε αλεσμένη ή μη, μορφή δεν επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο κατανομής των δύο φάσεων, παρότι είναι προφανώς πιο αποτελεσματική και συνεπώς προτιμητέα (τουλάχιστον από τεχνικής απόψεως) η χρήση τους σε αλεσμένη μορφή.



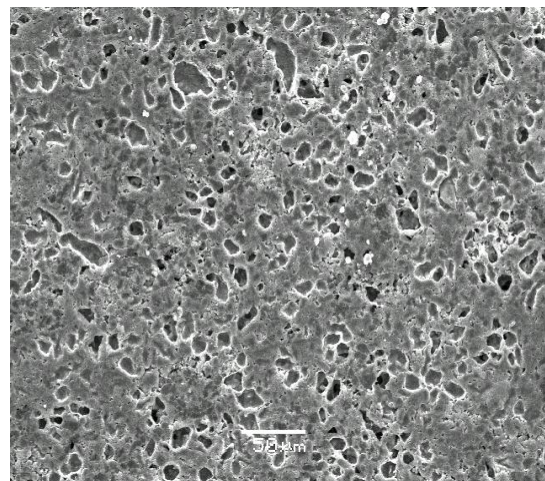
Εικόνα B11.α. C11, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα B11.β. C11, κλίμακα: 5 μm.



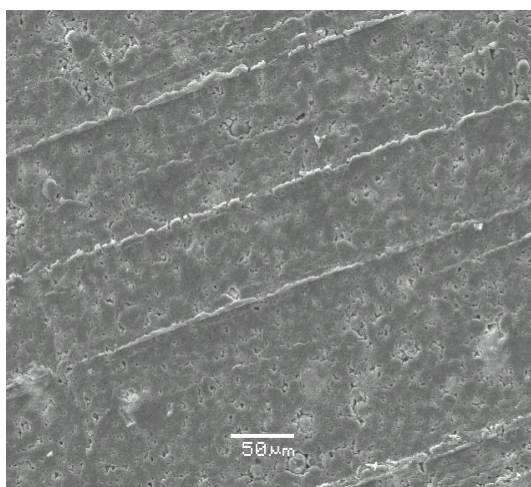
Εικόνα B11.γ. C11, κλίμακα: 5 μm.



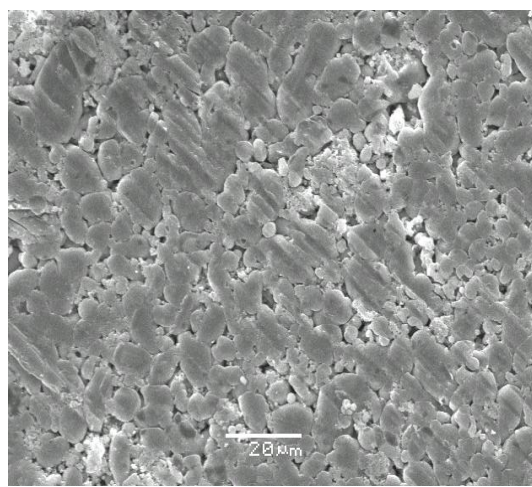
Εικόνα B11.δ. C12, κλίμακα: 20 μm.

Στις Εικόνες B12.α-δ, δίδονται οι απεικονίσεις (αυξανόμενης μεγέθυνσης) οι οποίες αναφέρονται στη μικροδομή του συνθέτου δοκιμίου C22, το οποίο περιέχει σημαντικά χαμηλότερο (κατά βάρος) ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, σε σχέση με τα δοκίμια τα οποία συζητήθηκαν προηγουμένως. Όπως είναι εύλογο (λόγω του χαμηλού ποσοστού συμμετοχής της τέφρας), στην περίπτωση αυτή δεν εντοπίζονται πολλές περιοχές οι οποίες είναι πιθανόν να έχουν προκύψει από την συνένωση των κόκκων τέφρας και μετάλλου, αντιθέτως το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας καλύπτεται από φάσεις που έχουν προκύψει κατόπιν της πυροσυσσωμάτωσης των κόνεων του μετάλλου, μεταξύ τους. Παρατηρούνται, επίσης, κόκκοι οι οποίοι φαίνεται να έχουν υποστεί θραύση από την εφαρμογή της πίεσης, καθώς επίσης εντοπίζονται -και σε αυτήν την περίπτωση- κόκκοι του συνθέτου που έχουν προκύψει από τη

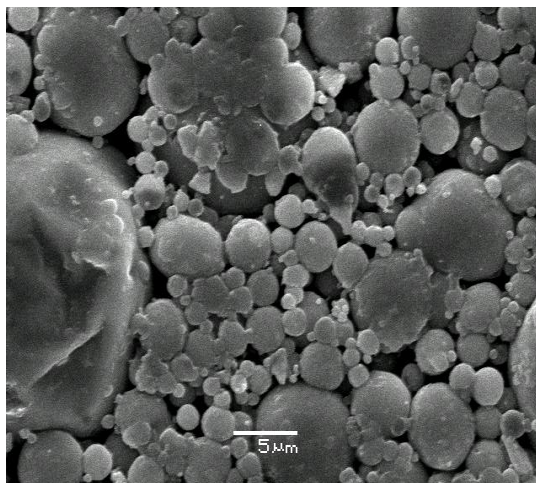
διάχυση της τέφρας εντός αυτών της μητρικής φάσης (Εικόνα B12.δ -επισημασμένη σφαιρική δομή εντός ελλειπτικού σχηματισμού λευκού χρώματος). Από τις ληφθείσες μικροφωτογραφίες της εσωτερικής δομής των υλικών με χαμηλή ποσοστιαία περιεκτικότητα σε τέφρα, προκύπτει, σαφώς, ότι καθώς αυξάνεται το επίπεδο της ποσοστιαίας συμμετοχής της ενισχυτικής φάσης (τουλάχιστον έως 20% κ.β.), δεν προκύπτει ανάλογα σημαντική μείωση του εύρους της ομοιογένειας των πρώτων υλών του συνθέτου, τουλάχιστον όχι σε ανησυχητικό βαθμό. Επιπροσθέτως, είναι σημαντικό να αναφερθεί, προς την ίδια κατεύθυνση, ότι τα αποτελέσματα των αναλύσεων της κατανομής της συγκέντρωσης των Al, Ca, Mg και Si είναι ισοδύναμα στην περίπτωση των υλικών που περιέχουν IT σε ποσοστό από 5 έως 20 κ.β. %.



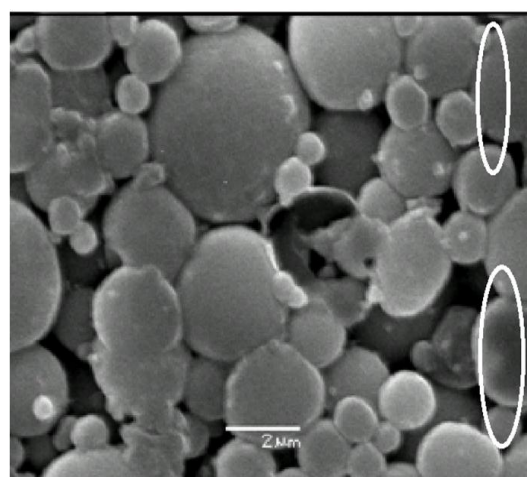
Εικόνα B12.α. C22, κλίμακα: 50 μm.



Εικόνα B12.α. C22, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα B12.γ. C22, κλίμακα: 5 μm.

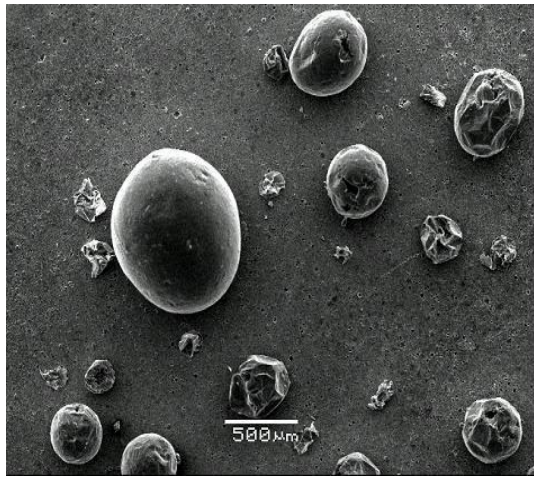


Εικόνα B12.δ. C22, κλίμακα: 2 μm.

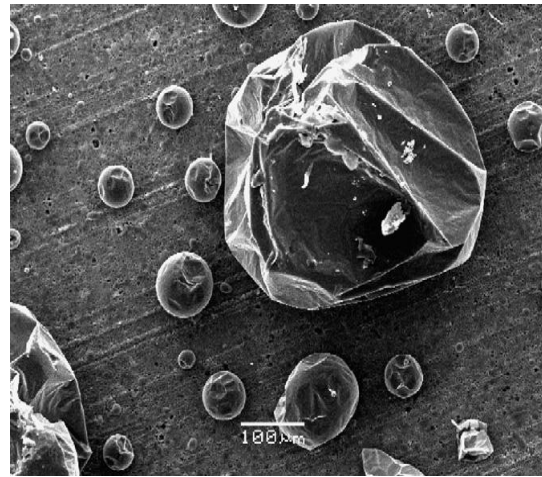
B.1.2.3.β Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si

Στην περίπτωση των συνθέτων υλικών μήτρας Al/λιγνιτικών ιπτάμενων τεφρών, που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, η μελέτη εστιάστηκε στον έλεγχο του εύρους της ομογενούς εσωτερικής δομής τους, της ίσης κατανομής της διασποράς των χημικών ενώσεων μητρικής και ενισχυτικής φάσης, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο εσωτερικό των συνθέτων υλικών, καθώς επίσης και στον έλεγχο της ύπαρξης πορώδους, ή των προϋποθέσεων της δημιουργίας αυτού. Αναφορικά με την εξέταση της μικροδομής των υλικών μήτρας Al/Si, που πρόκειται να συζητηθεί στον παρόν υποκεφάλαιο, πέρα από τις παραπάνω παραμέτρους, ιδιαίτερη προσοχή πρόκειται να δοθεί στην εκτεταμένη ανάπτυξη επιφανειακών σωματιδίων και συσσωματωμάτων (clusters) η οποία παρατηρήθηκε μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης των κόνεων και ήταν ιδιαίτερα έντονη, ειδικά στην περίπτωση της χρήσης ΙΤΚ, λόγω της αντίδρασης της περίσσειας CaO_f με το Si της «κραματικής» μήτρας των συνθέτων.

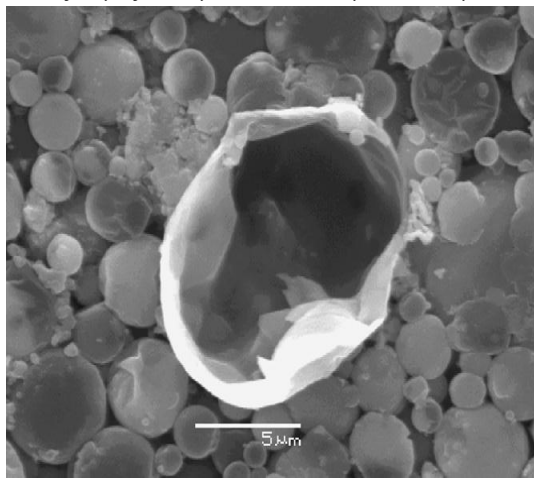
Στις Εικόνες B13.α και B13.β, παρατίθενται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (σε διαφορετική μεγέθυνση) οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια του δοκιμίου C34, το οποίο περιέχει ΙΤΚ σε ποσοστό 10% κ.β. και στο οποίο αναπτύχθηκαν εντόνως επιφανειακά σφαιρίδια σε μορφή φυσσαλίδων. Παρατηρώντας με προσοχή τις κοίλες, αυτές, δομές, προκύπτει πως είναι ιδιαίτερα πιθανό να είχαν εγκλωβίσει περίσσεια αζώτου στο εσωτερικό τους (κατά την αρχική φάση του σχηματισμού τους), το οποίο και απώλεσαν, σχεδόν ολοκληρωτικά, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους, έως και την τελική φάση αυτής. Στην Εικόνα B13.γ φαίνεται αντιστοίχως μια κοίλη επιφανειακή φυσσαλίδα, παρατηρηθείσα επί του δοκιμίου C45. Σε αρκετές περιπτώσεις οι επιφανειακοί, αυτοί, σχηματισμοί, δύνανται να έχουν αποκτήσει την εσωτερική δομή τύπου συσσωματωμάτων, όπως φαίνεται στην Εικόνα B13.δ., η οποία αναφέρεται στο δοκίμιο C35. Όπως θα δειχθεί στη συνέχεια, όλοι αυτοί οι σχηματισμοί εμφανίζουν εντόνως άσβεστο-πυριτική σύσταση. Σημειώνεται ότι εντοπίζονται, επίσης, επιφανειακά πλήρως συμπαγή σωματίδια, όπως αυτά που εμφανίζονται στην Εικόνα B13.ε, η οποία και αφορά στην ενίσχυση της μήτρας με ΙΤΜ, αλλά και στην Εικόνα B13.στ, η οποία αφορά σε υλικό μήτρας Al/Si, ενισχυμένο με ΙΤΚ.



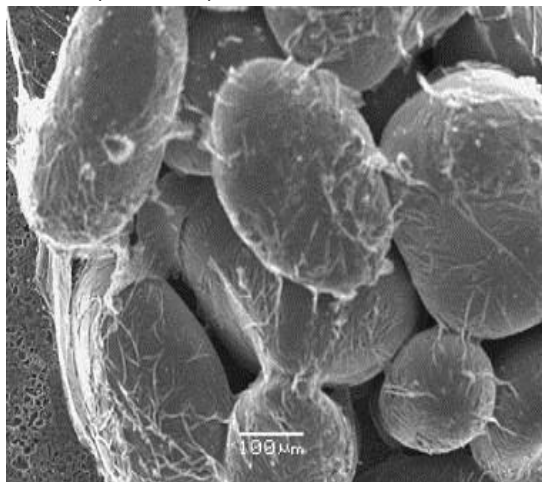
Εικόνα Β13.α. Επιφανειακές συπαγείς και κοίλες δομές, δοκιμίου C34, κλίμακα 500 μm.



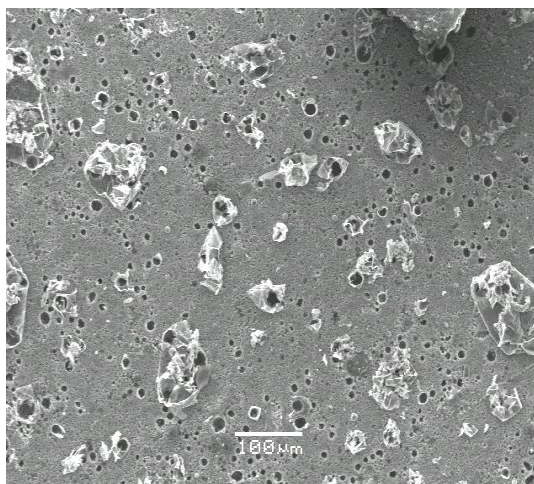
Εικόνα Β13.β. Επιφανειακή κοίλη δομή, δοκίμιο C34, κλίμακα 100 μm.



Εικόνα Β13.γ. Κοίλη επιφανειακή δομή, δοκίμιο C45, κλίμακα: 5 μm.



Εικόνα Β13.δ. Επιφανειακό άσβεστο-πυριτικό συσσωμάτωμα, δοκίμιο C35, κλίμακα: 100 μm.



Εικόνα Β13.ε. Πανοραμική εικόνα δοκιμίου C26, κλίμακα: 5 μm.



Εικόνα Β13.στ. Συπαγές συσσωμάτωμα δοκιμίου C48, κλίμακα: 100 μm.

Είναι γεγονός ότι η ανάπτυξη επιφανειακών συσσωματωμάτων στα σύνθετα υλικά μήτρας Al/Si είναι αναπόφευκτο να εμποδισθεί, παρά την αξιοποίηση επιπρόσθετων τεχνολογικών μέσων για την -κατά το δυνατόν- καλύτερη ομογενοποίηση των πρώτων υλών, ήτοι τη χρήση

των υπερήχων. Η εκτεταμένη αντίδραση του Si της κραματικής μήτρας με το CaO_f των ιπταμένων τερφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης (ιδιαίτερως της πρώτης), υπό τον συνεπεακόλουθο σχηματισμό κοίλων και συμπαγών επιφανειακών σωματιδίων, αποδίδεται στη χημική εξίσωση (B)1:



Το φαινόμενο του σχηματισμού των δομών αυτών εξηγείται επαρκώς μέσω της φυσικής του διάστασης, δηλαδή από το γεγονός ότι οι νέες άσβεστο-πυριτικές φάσεις που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης των κόνεων των πρώτων υλών των συνθέτων υλικών **ευτηκτικές** (βασικά λόγω της έντονης παρουσίας του ασβεστίου) και όντως τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η κυρίως μάζα του συνθέτου δοκιμίου. Συνεπώς, ταυτόχρονα με την άνοδο της θερμοκρασίας κατά την πυροσυσσωμάτωση των μιγμάτων των πρώτων υλών των συνθέτων, οι νέο-σχηματιζόμενες άσβεστο-πυριτικές φάσεις (ένα τμήμα του υλικού δηλαδή το οποίο δύναται, ανά περιπτώσεις, να αποτελεί ποσοστιαία έως και το 10% του βάρους του συνθέτου) τήκονται και πρακτικά «δραπετεύουν» από την κυρίως μάζα του δοκιμίου (ξεκινώντας από ορισμένο θερμοκρασιακό σημείο, εξαρτώμενο από το είδος των φάσεων), σχηματίζοντας τα εν λόγω συσσωματώματα (solid phase sintering). Όπως προαναφέρθηκε, το φαινόμενο αυτό αφορά κατά κύριο λόγο την ιπταμένη τέφρα Καρδιάς και δευτερευόντως αυτήν της Μεγαλόπολης, όπου, βεβαίως, η ανάπτυξη των επιφανειακών δομών ήταν λιγότερο έντονη, σε ευθεία αναλογία με την ποσότητα Ca που διατίθεται στην ITM προκειμένου να αντιδράσει με το Si της μήτρας. Επίσης, στην περίπτωση της ITM, μέρος της περίσσειας του SiO₂ της τέφρας δίδει αναγωγικές αντιδράσεις με το Al της «κραματικής» μήτρας (όπως βέβαια συμβαίνει και στις περιπτώσεις των συνδυασμών μήτρας Al/ITM), οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό Al₂O₃ [Αντιδράσεις (B)2 και (B)3] και μεταλλικού Si, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να σχηματίσει διαμεταλλικές ενώσεις με το Al της μήτρας.



Αναλύοντας το μηχανισμό της ανάπτυξης των επιφανειακών συσσωματωμάτων, προκύπτει ως δεδομένο ότι οι δομές αυτές τείνουν να σχηματισθούν εντόνως στις περιοχές του συνθέτου όπου βρίσκονται υπέρ-συγκεντρωμένοι οι κόκκοι της ενισχυτικής φάσης (κυρίως ΙΤΚ). Αναφέρεται, δε, ως δεδομένο, το οποίο προκύπτει από την εξωτερική παρατήρηση-έλεγχο των δοκιμίων των συνθέτων υλικών, ότι ο καθαρός αριθμός των επιφανειακών

σφαιρικών δομών που σχηματίζονται, δείχνει να είναι ανάλογος του λόγου της κ.β. συμμετοχής του κράματος στο σύνθετο υλικό, προς αυτήν της τέφρας.

Οι Πίνακες B9 και B10 παραθέτουν τη χημική σύσταση των συσσωματωμάτων έξι διαφορετικών δοκιμών μήτρας Al/Si (τριών με ενίσχυση ΙΤΚ και τριών με ενίσχυση ΙΤΜ), όπου επιβεβαιώνεται, σαφώς, η άσβεστο-πυριτική φύση τους και συνεπώς η θεωρία του σχηματισμού τους ως συνέπεια της αντίδρασης του Ca των τεφρών με το Si της μήτρας. Είναι ξεκάθαρο ότι στα δοκίμια μήτρας Al/Si, το Ca των τεφρών «μεταναστεύει» σχεδόν εξ' ολοκλήρου στα επιφανειακά, αυτά, σφαιρίδια, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ανάλυση EDS στην επιφάνεια των δοκιμών, κατόπιν της απομάκρυνσης των συσσωματωμάτων τους (Πίνακας B11, Εικόνες B14.α & B14.β -επισημάνσεις εντός λευκού ορθογώνιου και κυκλικού σχηματισμού), από την οποία, βασικά, προκύπτουν χαμηλές συγκεντρώσεις Ca.

Πίνακας B9. Χημ. σύσταση συσσωματωμάτων δοκιμών Al/Si με ενίσχυση ΙΤΚ.

Χημ. Ένωση	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C31	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C45	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C47	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C47
SiO ₂	10.3	10.7	11.0	11.1
Al ₂ O ₃	77.1	78.0	74.1	72.6
Fe ₂ O ₃	1.55	1.70	1.70	1.55
CaO	9.25	8.78	12.3	13.8
Na ₂ O	0.85	0.70	0.90	0.80
K ₂ O	0.75	0.80	0.68	0.63
MgO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
MnO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Πίνακας B10. Χημ. σύσταση συσσωματωμάτων δοκιμών Al/Si με ενίσχυση ΙΤΜ.

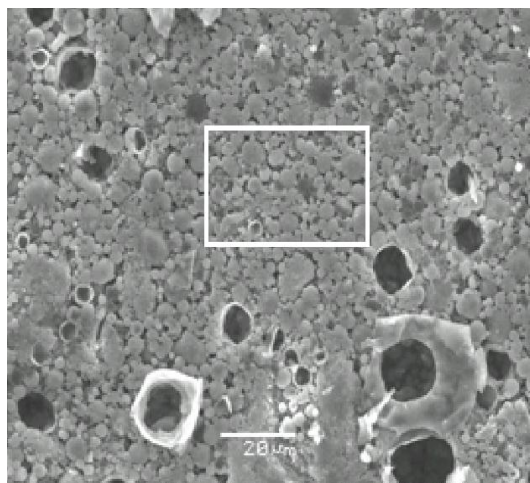
Χημ. Ένωση	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C25	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C37	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C39	Συσσωμάτωμα, δοκίμιο C41
SiO ₂	17.2	17.5	18.4	19.0
Al ₂ O ₃	75.2	75.3	74.0	75.7
Fe ₂ O ₃	1.90	1.72	1.75	1.85
CaO	4.15	4.80	5.25	5.89
Na ₂ O	0.70	0.85	0.90	1.00
K ₂ O	0.70	0.80	0.68	1.12
MgO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	0.30	0.21	0.40	0.45
MnO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Σημειώνεται ότι, όσον αφορά στην ανάπτυξη των επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων, **δεν** προκύπτουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των συνθέτων που υπέστησαν

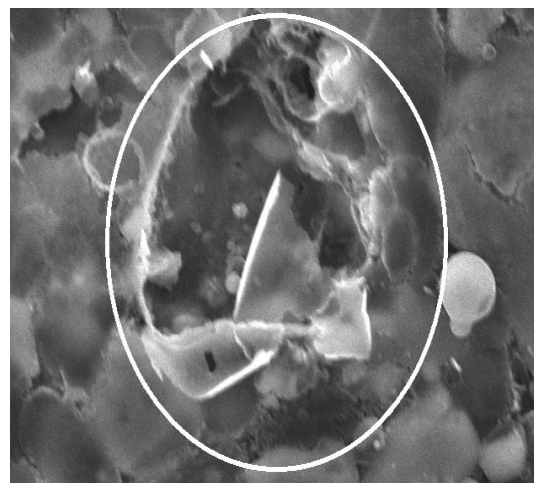
πυροσυσσωμάτωση για δύο και έξι ώρες. Παρατηρώντας, σε τακτά χρονικά διαστήματα, την εξέλιξη της διαδικασίας των εψησεων των συνθέτων μιγμάτων, προκύπτει ότι ο σχηματισμός των επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων έχει όντως ολοκληρωθεί κατά τα πρώτα **30 λεπτά** της έψησης των δοκιμίων και δεν προκύπτει ουδεμία διαφοροποίηση στον τομέα αυτό, έως και την ολοκλήρωση των έξι ωρών της πυροσυσσωμάτωσης. Αναφέρεται ότι, επίσης, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στη σύσταση των συσσωματωμάτων των δοκιμίων, σε συνάρτηση με το χρόνο πυροσυσσωμάτωσής τους, συγκρίνοντας τα δεδομένα των Πινάκων B9 και B10 για τα ζεύγη δοκιμίων C31-C45 και C25-C37.

Πίνακας B11. Χημ. χαρτογράφηση επισημασμένων περιοχών των δοκιμίων της Εικόνας B14.

Χημ. Ένωση	Επ. Περιοχή – Εικόνα B14.α	Επ. Περιοχή – Εικόνα B14.β
SiO ₂	9.35	7.00
Al ₂ O ₃	85.2	87.4
Fe ₂ O ₃	2.10	1.58
CaO	4.40	3.71
Na ₂ O	0.20	0.10
K ₂ O	0.10	0.10
MgO	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1
SO ₃	<0.1	<0.1
MnO	<0.1	<0.1



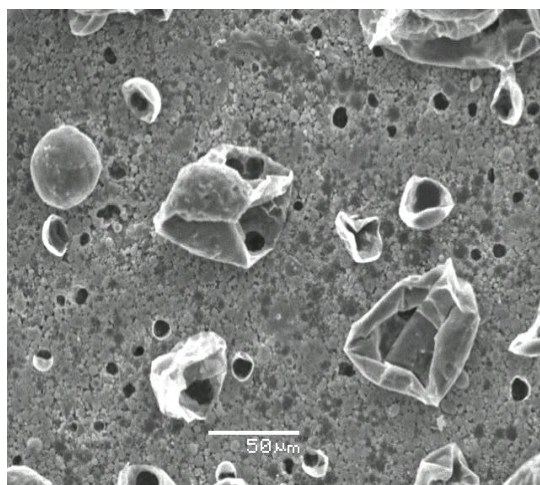
Εικόνα B14.α. Δοκίμιο C31, κλίμακα: 20 μm (Χημ. σύσταση επισημασμ. περιοχής: Πίνακας B11).



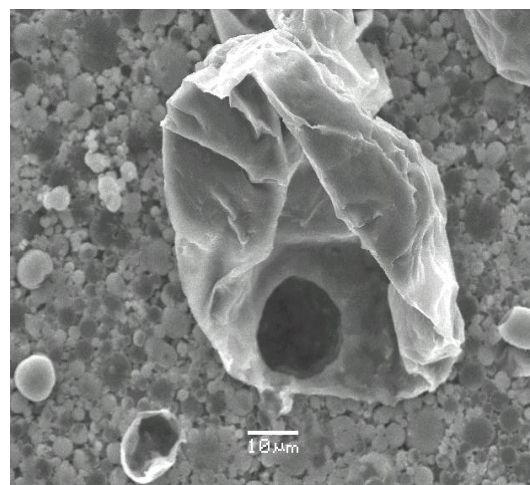
Εικόνα B14.β. Δοκίμιο C43, κλίμακα: 2 μm (Χημ. σύσταση επισημασμ. περιοχής: Πίνακας B11).

Στις Εικόνες B15.α-στ, δίδεται μια νέα σειρά έξι μικροφωτογραφιών των συνθέτων υλικών Al/Si, τα οποία περιέχουν ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς και Μεγαλόπολης σε κ.β. ποσοστό 20%,

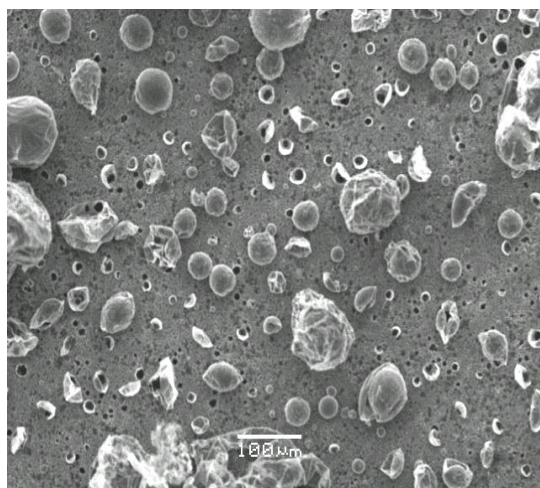
όπου και διακρίνονται κοίλα επιφανειακά σφαιρίδια. Αποτιμάται συγκριτικά η διαφορετικού ποσοτικού επιπέδου, ανάπτυξη επιφανειακών δομών/συσσωματωμάτων με ενίσχυση ΙΤΚ και ΙΤΜ. Γίνεται προφανές, από την συγκριτική παρατήρηση των Εικόνων B14.γ και B15.ε & B15.στ, ότι στα υλικά με ενίσχυση ΙΤΚ η ανάπτυξη των δομών αυτών είναι, έως και κατά 90%, πιο εκτεταμένη σε σχέση με αυτά που έχουν ενισχυθεί με ΙΤΜ, εξαιτίας προφανώς της περίσσειας Ca που αντιδρά στην περίπτωση της πρώτης. Γίνεται, συνεπώς, κατανοητό, ότι αυξάνοντας την ποσοστιαία παρουσία της ΙΤΚ στα σύνθετα δοκίμια, ο αριθμός των επιφανειακών συσσωματωμάτων αυξάνεται, αυξάνοντας, παράλληλα, αναλόγως το ποσοστό του σχηματιζόμενου πορώδους εντός των συνθέτων υλικών, καθιστώντας, συνεπώς, ασύμφορη (τεχνικά) την ενίσχυση των υλικών μήτρας Al/Si με ΙΤΚ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 20% κ.β. Όπως γίνεται αντιληπτό, η ανάπτυξη των επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων στα σύνθετα υλικά μήτρας Al/Si με ενίσχυση ΙΤΚ (και δευτερευόντως ΙΤΜ), δε δύναται να παρεμποδισθεί από τη χρήση ή όχι των τεφρών σε αλεσμένη μορφή, ενώ και η χρήση υπερήχων στην ομογενοποίηση των πρώτων υλών δεν επιφέρει θετικό αποτέλεσμα στη συγκεκριμένη επιδίωξη, ειδικά στις περιπτώσεις των μεγάλων ποσοστών αντίκαταστασης μετάλλου από τέφρα.



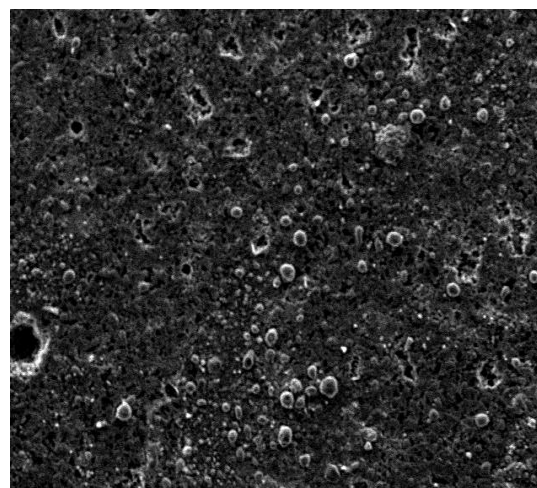
Εικόνα B15.α. Δοκίμιο D01, κλίμακα : 50 μm.



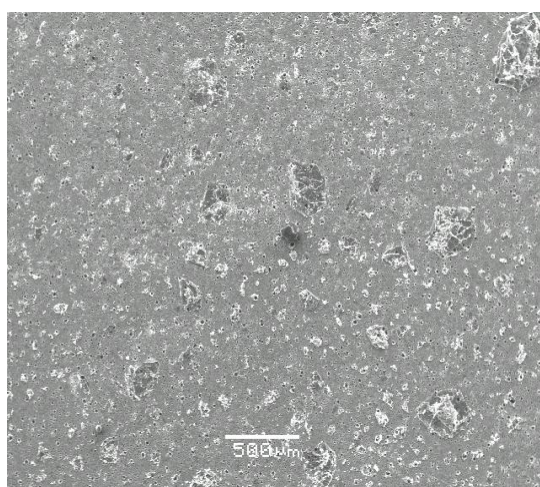
Εικόνα B15.β. Δοκίμιο D01, κλίμακα: 10 μm.



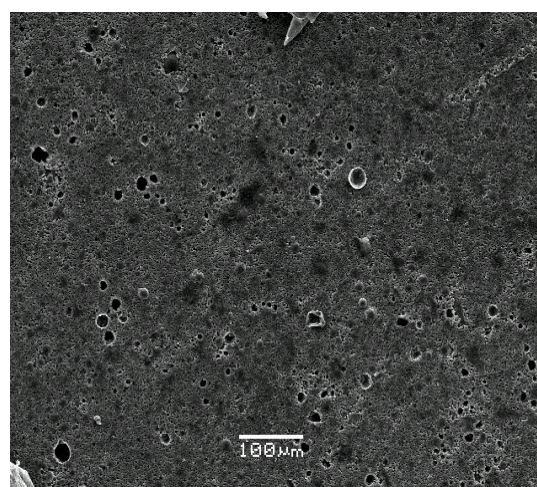
Εικόνα B15.γ. Δοκίμιο D04, κλίμακα: 100 μμ.



Εικόνα B15.δ. Δοκίμιο D04, κλίμακα: 100 μμ.



Εικόνα B15.ε. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 500 μμ.

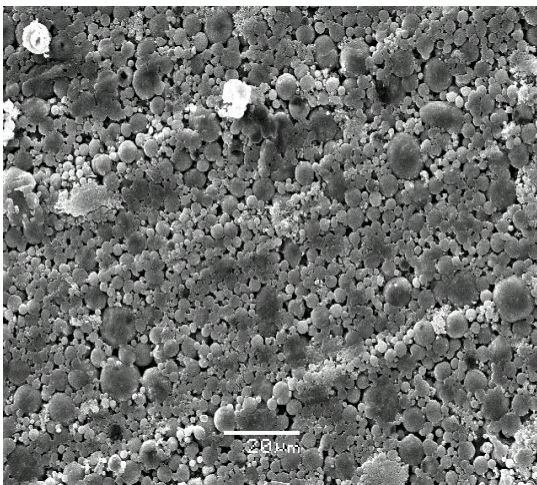


Εικόνα B15.στ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 100 μμ.

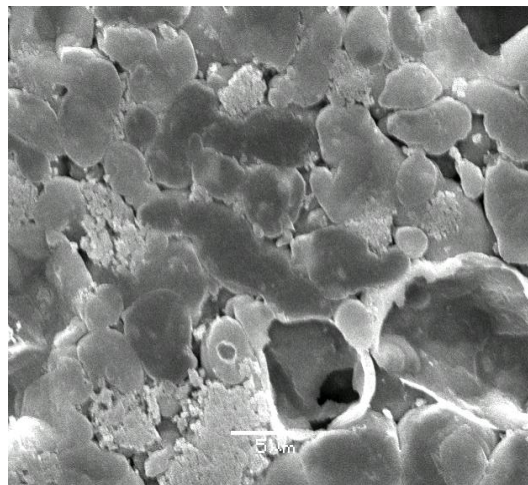
Αξίζει να σημειωθεί ότι, εκτός από τον σχηματισμό των επιφανειακών σφαιριδίων-συσσωματώματων, στα υλικά μήτρας Al/Si, ενισχυμένων με ΙΤΚ και ΙΤΜ, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης στο εσωτερικό εξελίσσεται ομαλά, σε καλύτερο ποσοστό διασύνδεσης από ότι στην περίπτωση των υλικών μήτρας Al. Η πολύ καλή, αυτή, συνάφεια, καθώς επίσης και η ολοκληρωμένη πυροσυσσωμάτωση, οδηγούν στην ανάπτυξη ισχυρών επιφανειακών ιδιοτήτων (τριβολογικά, σκληρότητα), χάρη στο σχηματισμό ανθεκτικότερων, νέων, ορυκτολογικών φάσεων.

Στις Εικόνες B16.α-δ παρατίθενται διάφορες απεικονίσεις της μικροδομής των συνθέτων δοκιμίων C40 και D08, υλικών μήτρας Al/Si δηλαδή, ενισχυμένων τόσο με ΙΤΚ όσο και με ΙΤΜ, όπου, ειδικά στην περίπτωση ενίσχυσης με ΙΤΚ, η ορθή ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης είναι, σε οπτικό επίπεδο, προφανής. Γενικά, από την ενδελεχή συγκριτική εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των υλικών ΙΤΚ και ΙΤΜ, προκύπτει, σαφέστατα, ότι στην περίπτωση της ενίσχυσης με ΙΤΚ, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης προχωρά περισσότερο ολοκληρωμένα και η μικροδομή των υλικών

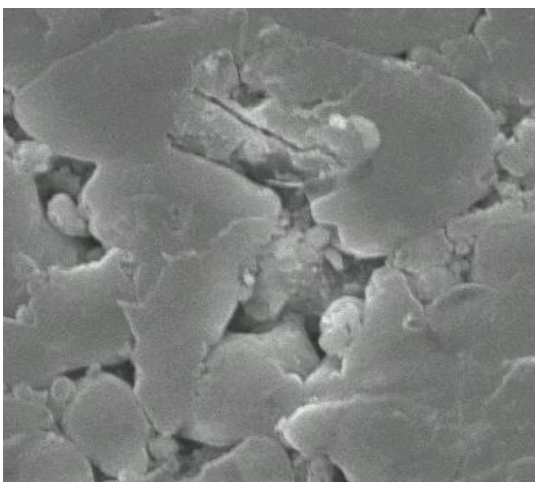
αυτών είναι περισσότερο συμπαγής, παρά τον εκτεταμένο σχηματισμό επιφανειακών κοίλων, συμπαγών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων. Η συγκεκριμένη, αυτή, παρατήρηση εξηγείται από το γεγονός ότι η τήξη των νέο-σχηματιζόμενων ορυκτολογικών φάσεων (και συνεπώς η δημιουργία των επιφανειακών σφαιριδίων) ολοκληρώνεται χρονικά **νωρίτερα** από την ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης (για την ακρίβεια τα σφαιρίδια έχουν σχηματιστεί ενώ, χρονικά, βρισκόμαστε ακόμη στο τρίτο από τα τέσσερα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης), συνεπώς στο εσωτερικό των δοκιμίων υπάρχει ο χρόνος να καλυφθούν από την ένωση των κόκκων οι κενοί χώροι που αφήνουν πίσω τους τα σχηματιζόμενα σφαιρίδια. Με τη διαδικασία αυτή, οδηγούμαστε, εκ νέου, σε ανθεκτικά και εσωτερικά συμπαγή δοκίμια, μικρότερης μάζας σε σχέση με τα προ-έψησης δοκίμια, λόγω των προφανών απωλειών που συνεπάγεται η απομάκρυνση των επιφανειακών δομών.



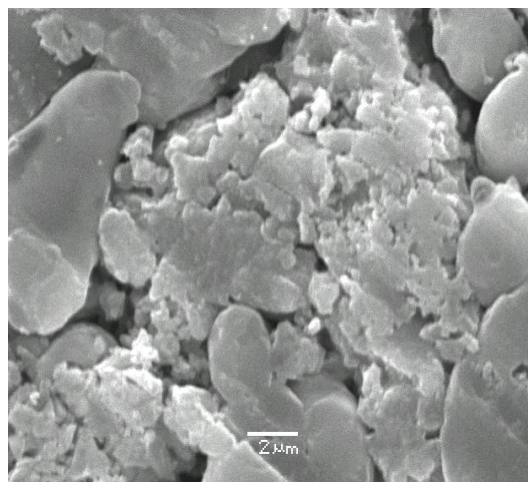
Εικόνα B16.α. Δοκίμιο C40, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα B16.β. Δοκίμιο C40, κλίμακα: 5 μm.



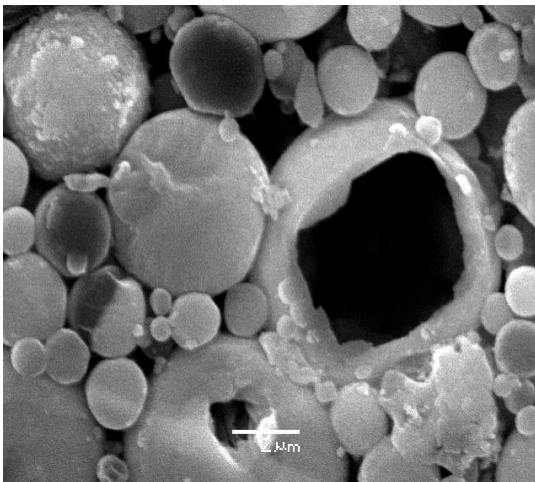
Εικόνα 16.γ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 5 μm.



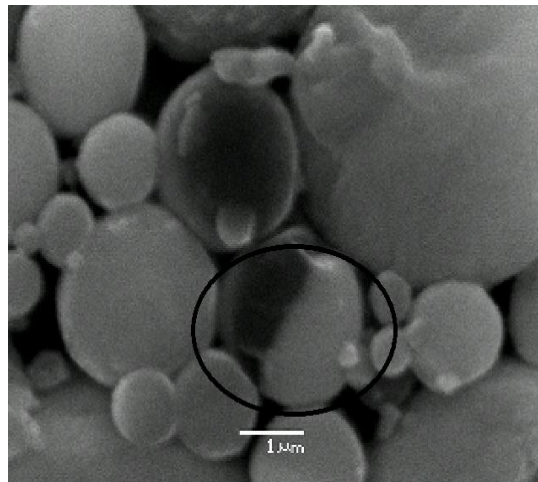
Εικόνα 16.δ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 2 μm.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η καλή επαφή των σωματιδίων τεφρών και μετάλλου στα υλικά μήτρας Al/Si γίνεται προφανής όσο αυξάνεται η μεγέθυνση των απεικονίσεων της μικροδομής των υλικών. Όπως και στην περίπτωση των υλικών μήτρας Al, αρκετές φορές

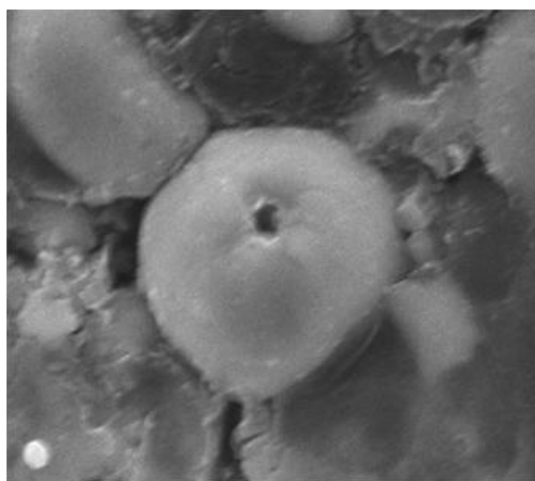
και στα υλικά μήτρας Al/Si παρατηρείται το φαινόμενο της διάχυσης σωματιδίων τεφρών εντός των αντιστοιχών της μητρικής («κρυσταλλικής») φάσης. Ενδεικτική απεικόνιση τέτοιου είδους διάχυσης δύναται να αποτελέσει η δίχρωμη σφαιρική δομή που εντοπίζεται εντός του δοκιμίου C41 και απομονώνεται σε υψηλή μεγέθυνση στην Εικόνα B17.β (επισημαίνεται εντός σχηματισμού μαύρου χρώματος). Στην ίδια περιοχή του δοκιμίου εντοπίζεται μια παραμένουσα σφαίρα του κράματος Al/Si (Εικόνα B17.α), της οποίας το ανώτερο μέρος έχει αποκολληθεί εξαιτίας της εφαρμοζόμενης πίεσης κατά τη μορφοποίηση των δοκιμίων, φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε εκτενώς επίσης κατά τη μορφοποίηση των υλικών μήτρας Al. Στην Εικόνα B.18.γ απεικονίζεται σε υψηλή μεγέθυνση ένας κόκκος του κράματος της μήτρας του συνθέτου δοκιμίου C41, ο οποίος βρίσκεται σε επαφή με σωματίδια ITM, όπως συμβαίνει και στην Εικόνα B17.δ όπου παρατηρούνται σε επαφή κόκκοι μετάλλου-τεφρών του δοκιμίου C41.



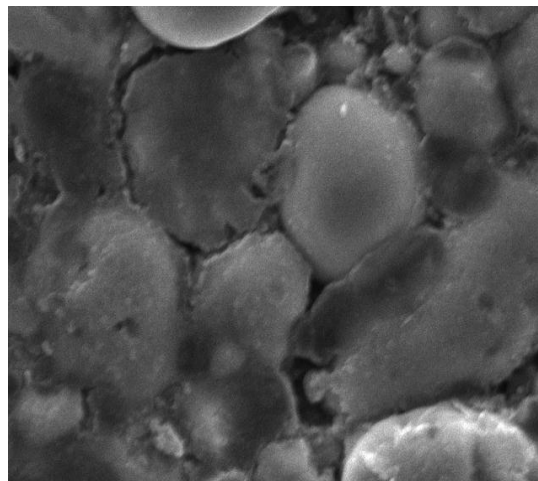
Εικόνα B.17.α. Δοκίμιο C41, κλίμακα: 2 μm .



Εικόνα B.17.β. Δοκίμιο C41, κλίμακα: 1 μm .



Εικόνα B.17.γ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 1 μm .



Εικόνα B.17.δ. Δοκίμιο D08, κλίμακα: 5 μm .

Η ταυτοποίηση των άσβεστο-πυριτικών φάσεων που αναπτύσσονται εντός των επιφανειακών συσσωματωμάτων των συνθέτων υλικών μητρικής φάσης Al/Si, γίνεται με

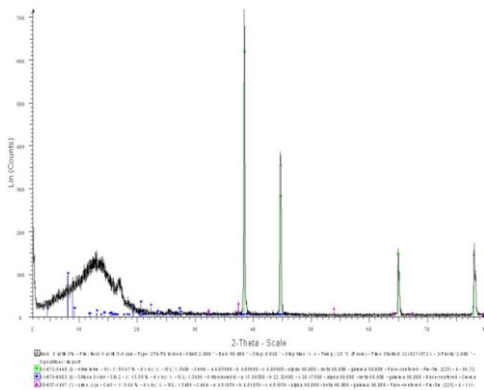
αντιπροσωπευτικά δείγματα αυτών τα οποία κονιοποιούνται, και ελέγχονται με τη χρήση φασματοσκοπίας περίθλασης Ακτινών-Χ. Όπως, σαφώς, προκύπτει από την ερμηνεία των ακτινοδιαγραμμάτων, πέρα από την κυρίαρχη φάση του **μεταλλικού αλουμινίου**, εντός των επιφανειακών δομών των συνθέτων έχουν σχηματισθεί ενώσεις ζεολιθικής σύστασης, ανιχνευόμενες αποκλειστικά στα δοκίμια που περιέχουν ΙΤΚ ως ενισχυτική φάση. Κατά ένα μεγάλο ποσοστό, οι ζεολιθικές ενώσεις που ανιχνεύονται εντός των επιφανειακών σφαιριδίων των συνθέτων δοκιμίων δύνανται να προκύψουν από διάλυση αργιλοπυριτικού υαλώματος των ιπταμένων τεφρών που συμμετέχουν στα σύνθετα υλικά, διαδικασία η οποία προκύπτει κατά την άνοδο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, υπό την επίδραση και των αλκαλίων τα οποία εμπεριέχονται στην ιπτάμενη τέφρα.

Οι Εικόνες Β17.ε-λ παραθέτουν τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης των κόνεων των επιφανειακών συσσωματώματων που εξετάστηκαν. Ο Πίνακας Β12 παραθέτει, συνοπτικά, τις ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύονται στα συσσωματώματα της επιφάνειας των δοκιμίων.

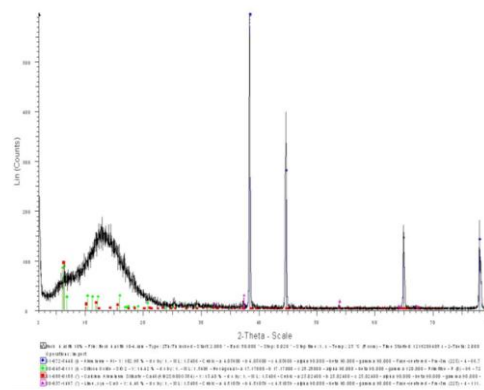
Πίνακας Β12. Ορυκτολογική σύσταση επιφανειακών συσσωματωμάτων των συνθέτων ΙΤΚ και ΙΤΜ.

Επιφ. συσσωματώματα συνθέτων ΙΤΚ			
Ένωση	Ισχυρή Παρουσία	Μέτρια Παρουσία	Ασθενής Παρουσία
Μεταλλικό ΑΙ	+		
Χαλαζίας			+
Ca-Si Κρυστ. ζεολ. ενώσεις		+	
Επιφ. συσσωματώματα συνθέτων ΙΤΜ			
Ένωση	Ισχυρή Παρουσία	Μέτρια Παρουσία	Ασθενής Παρουσία
Μεταλλικό ΑΙ	+		
Χαλαζίας	+		
Ca-Si Κρυστ. ζεολ. ενώσεις			+

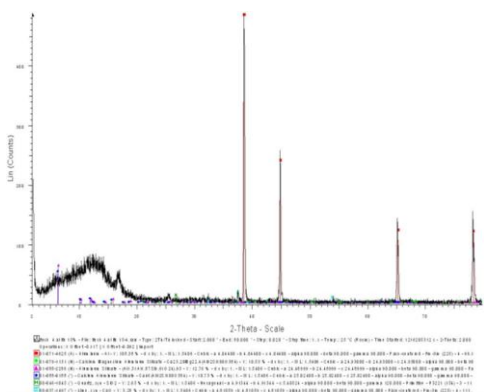
B. Πειραματικό Μέρος



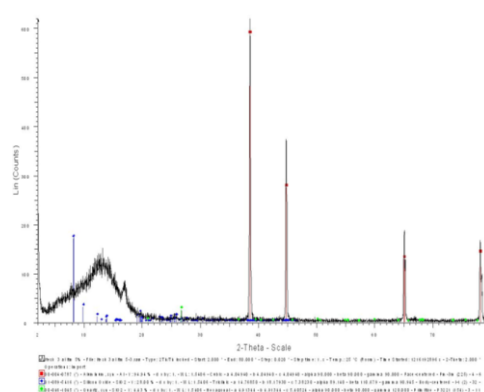
Εικόνα B17.ε. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C31.



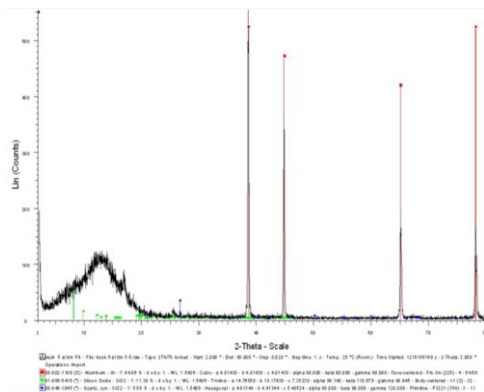
Εικόνα B17.στ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C33.



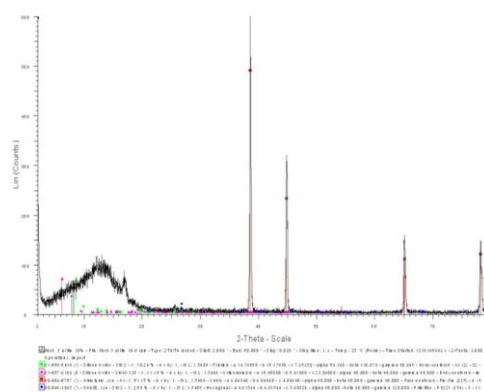
Εικόνα B17.η. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C35.



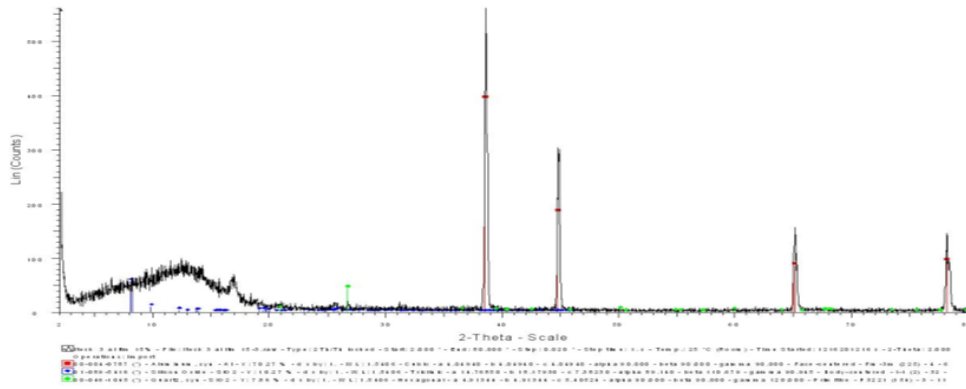
Εικόνα B17.θ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C25.



Εικόνα B17.ι. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C37.



Εικόνα B17.κ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C27.



Εικόνα Β17.λ. Ακτινοδιάγραμμα επιφανειακού συσσωματώματος του δοκιμίου C29.

B. Πειραματικό Μέρος

B.1.3 Αξιολόγηση των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας

B.1.3.1 Συνθήκες διεξαγωγής των ελέγχων των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών Al- και Al/Si/ιπτάμενων τεφρών

Στο υποκεφάλαιο B.1.3 αναλύονται τα αποτελέσματα του ελέγχου των τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων υλικών. Για τον συγκεκριμένο έλεγχο, χρησιμοποιήθηκε όργανο «ακίδας σε δίσκο» (pin-on-disc), ιδιοκτησίας και επιχειρησιακής κυριότητας της εταιρίας ΕΚΕΠΥ Α.Ε. (Τριβόμετρο υψηλών θερμοκρασιών, μάρκας CSEM).

Αφότου αφαιρεθούν από την επιφάνεια των δοκιμίων τα στερεοποιημένα σφαιρίδια (το φαινόμενο του σχηματισμού των οποίων αναπτύχθηκε στην προηγούμενη υποενότητα) τα δοκίμια προετοιμάζονται ως εξής:

- η επιφάνειά τους λειανίνεται με χαρτιά λείανσης SiCgrid 400 και 600,
- η επιφανειακή τους τραχύτητα (R_a) υπολογίζεται με χρήση προφίλομέτρου, τύπου LV15 του οίκου HOMMEL TESTER και, στη συνέχεια,
- η επιφάνειά τους καθαρίζεται με αιθυλική αλκοόλη σε λουτρό υπερήχων

Οι δοκιμές γίνονται με χρήση ακίδας Al_2O_3 , διαμέτρου 6 mm, ως αντιπάλου υλικού, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα. Ακόμα:

- το επιβαλλόμενο φορτίο στο σημείο επαφής των αντιπάλων σωμάτων ισούται με **2N**.
- η σχετική γραμμική ταχύτητα μεταξύ των αντιπάλων σωμάτων ισούται με **0.05m/sec**
- η ταχύτητα της περιστροφής του δίσκου: **95rpm**
- η (συνολικά διανυθείσα) απόσταση ολίσθησης: **94.20m**
- ο συνολικός αριθμός των περιστροφών: **3,000 περιστροφές**
- η θερμοκρασία διεξαγωγής των δοκιμών: **25°C**
- η σχετική υγρασία όλων των δειγμάτων: **55-65%**

Αναφέρεται επίσης ότι η επιφανειακή τραχύτητα σε όλα τα δοκίμια που ελέγχθηκαν, μετά από τη λείανση, ήταν $< 0.8 \mu m$ ($R_a < 0,8 \mu m$). Όσον αφορά, τέλος, στον συντελεστή τριβής των υπό εξέταση δοκιμίων, καταγραφόταν ηλεκτρονικά συγχρόνως με τη διεξαγωγή των δοκιμών. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιούνται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-90. Η μικροδομή της φθοράς από τον τριβολογικό έλεγχο ελέγχεται με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μάρκας JEOL, μοντέλου JSM-6300 (Energy Dispersive, EDS). Με το ίδιο όργανο ελέγχονται οι εσωτερικοί μικροσχηματισμοί του αποτυπώματος του τριβολογικού ελέγχου στην επιφάνεια των δοκιμίων προκειμένου να εξετασθεί,

B. Πειραματικό Μέρος

συγκεκριμένα, η συμβολή των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στην ανάπτυξη των αντοχών τριβής των διαφόρων συνθέτων υλικών, καθώς επίσης και αυτή των νέοσχηματισμένων άσβεστο-πυριτικών ορυκτολογικών φάσεων. Ακόμα, μέσω του χαρακτηρισμού της μικροδομής των υλικών αυτών, επιχειρείται η εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά στο είδος της επιφανειακής φθοράς που υφίστανται τα σύνθετα δοκίμια λόγω της τριβής με την ακίδα από Al_2O_3 .

Στον Πίνακα B13 παρατίθενται οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό όλων των χαρακτηριστικών μεγεθών του τριβολογικού χαρακτηρισμού των υπό εξέταση συνθέτων δοκιμίων:

Πίνακας B12. Εξισώσεις υπολογισμού των μεγεθών του τριβολογικού χαρακτηρισμού των συνθέτων υλικών

$WR = WV / \pi * L * \pi * D$	(1)
$WV = WA * \pi * D$	(2)
$TSD = \pi * \pi * D$	(3)
$LSV = rpm * \pi * r / 30,000$	(4)

Όπου:

WR (<i>Wear Rate</i>):	<i>Συντελεστής φθοράς</i>
WV (<i>Worn Volume</i>):	<i>Όγκος φθοράς</i>
WA (<i>Worn Area</i>):	<i>Επιφάνεια φθοράς. Υπολογίζεται από εμβαδομέτρηση σε mm του ίχνους της φθοράς</i>
TSD (<i>Total Sliding Distance</i>):	<i>Συνολικά διανυθείσα απόσταση ολίσθησης</i>
LSS (<i>Linear Sliding Velocity</i>):	<i>Σχετική γραμμική ταχύτητα ολίσθησης</i>
n :	<i>Αριθμός κύκλων</i>
r (<i>radius</i>):	<i>Ακτίνα ίχνους φθοράς</i>
D (<i>Diameter</i>):	<i>Διάμετρος ίχνους φθοράς</i>
L (<i>load</i>):	<i>Φορτίο</i>

Τονίζεται ότι, προκειμένου για τον ακριβή τριβολογικό έλεγχο των συνθέτων υλικών, παρασκευάζεται νέα σειρά συνθέτων δοκιμίων (ιδίων χαρακτηριστικών λόγω κ.β. ποσοστιαίας συμμετοχής μητρικής/ενισχυτικής φάσης), βελτιστοποιημένου τρόπου παραγωγής τους, με βάση τα ευρήματα του ελέγχου της μικροδομής των συνθέτων υλικών. Συνεπώς, παρασκευάζονται και ελέγχονται **αποκλειστικά** δοκίμια ενισχυμένα με (αλεσμένης μορφής) ιπτάμενες τέφρες, κοκκομετρικού περιεχομένου διαμέτρου < 56 μm και κ.β. ποσοστιαίου περιεχομένου από 10-20%.

Η Εικόνα B18.α παραθέτει φωτογραφία του τριβομέτρου, η δε Εικόνα B18.β παραθέτει τη φωτογραφία συνθέτου δοκιμίου μήτρας Al (κωδικός δοκιμίου: TC02, βλ. Πίνακα B13), όπου απεικονίζεται η διάμετρος του ίχνους της φθοράς που προκύπτει από τις δοκιμές.



Εικόνα B18.α. Τριβόμετρο CSEM υψηλών θερμοκρασιών (ιδ. ΕΚΕΠΥ Α.Ε.).



Εικόνα B18.β. Δοκίμιο TC02 (βλ. Πίνακα B13) μετά την δοκιμή.

B.1.3.2 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών μήτρας Al

Ο Πίνακας B13 παραθέτει συνοπτικά τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν προκειμένου να ελεγχθεί η τριβολογική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών **μήτρας Al**. Στον Πίνακα B13 παρατίθενται επίσης, συνοπτικά, τα αποτελέσματα των υπολογισμών των βασικών μεγεθών αποτίμησης της τριβολογικής συμπεριφοράς των υλικών αυτών.

Πίνακας B13. Συνοπτικά αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου των συνθέτων υλικών μήτρας Al.

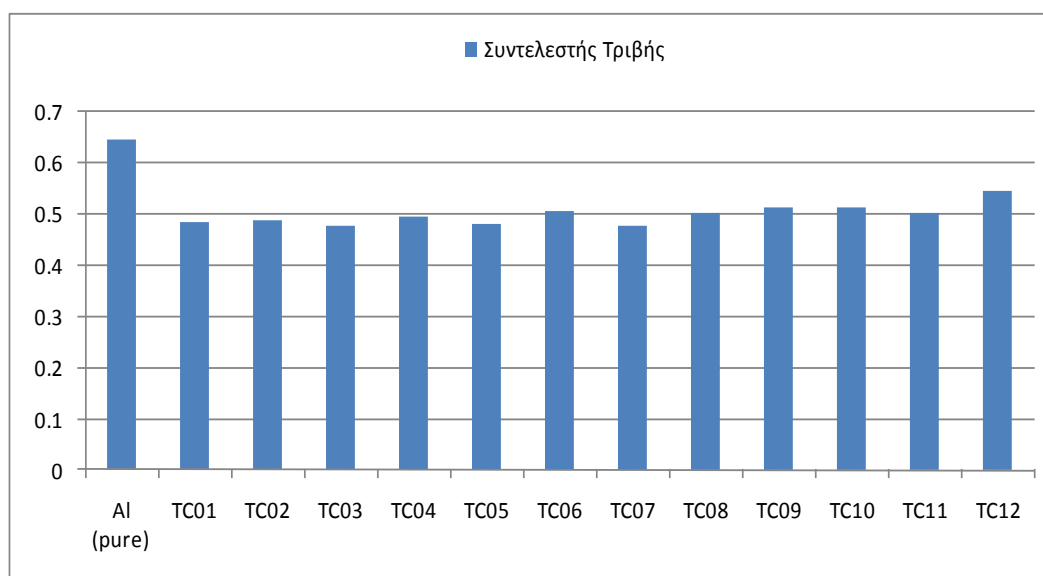
Κωδικός Συνθέτου	Μητρική Φάση	Ενισχυτική Φάση	Ενίσχυση ¹ (%)	Πυροσυσ. ² (h)	Ίχνος Φθοράς (Βάθος, μm)	Συντ. Φθοράς (10 ⁻¹⁴ m ³ /N.m)	Συντ. Τριβής	Όγκος Φθοράς (10 ⁸ μm ³)
M01	Al	-	0	2	61.87	539.63	0.645	10.17
TC01	Al	ITK	10	2	18.87	134.18	0.485	2.53
TC02	Al	ITK	10	6	27.00	167.80	0.489	3.16
TC03	Al	ITM	10	2	23.75	147.34	0.476	2.78
TC04	Al	ITM	10	6	20.37	154.81	0.497	2.92
TC05	Al	ITK	15	2	18.12	134.50	0.482	2.53
TC06	Al	ITK	15	6	20.50	149.29	0.506	2.81
TC07	Al	ITM	15	2	16.25	103.77	0.478	1.96
TC08	Al	ITM	15	6	21.12	147.66	0.504	2.78
TC09	Al	ITK	20	2	23.50	199.97	0.512	3.77
TC10	Al	ITK	20	6	28.25	205.00	0.513	3.86
TC11	Al	ITM	20	2	16.25	99.15	0.504	1.87
TC12	Al	ITM	20	6	19.25	143.93	0.544	2.71

¹ Ποσοστιαία συμμετοχή τεφρών

² Πυροσυσσωμάτωση

Γίνεται ξεκάθαρο, από τα αποτελέσματα της εξέτασης των τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων υλικών μήτρας Al, ότι η ενίσχυση του αλουμινίου με σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, δύναται να βελτιώσει ουσιαστικά την αντοχή του αλουμινίου έναντι των επιφανειακά εφαρμοζομένων δυνάμεων τριβής ολίσθησης. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής τριβής της καθαρής μεταλλικής μήτρας, προκύπτει κατά **26% υψηλότερος** από ότι ο συντελεστής τριβής του συνθέτου δοκιμίου με κ.β. ποσοστιαία περιεκτικότητα ITM ίση 10% (το δοκίμιο με τα ανθεκτικότερα τριβολογικά χαρακτηριστικά) και κατά **10% υψηλότερος** από το δοκίμιο με αντίστοιχη κ.β. περιεκτικότητα, ίση με 20%, δοκίμιο το οποίο είναι και το λιγότερο ανθεκτικό στην τριβή από τα εξετασθέντα υλικά μήτρας Al.

Η Εικόνα B19 παραθέτει το ραβδόγραμμα της σύγκρισης του συντελεστή τριβής των διαφόρων εξετασθέντων συνθέτων υλικών μήτρας Al.



Εικόνα B19. Συντελεστής τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.

Συγκρίνοντας την επίδραση των δύο διαφορετικών ειδών ιπτάμενων τεφρών, ενισχυτικών της μήτρας Al που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη, προκύπτει ότι τα δοκίμια δίωρης πυροσυσσώματωσης που περιέχουν ITM είναι (οριακά) περισσότερο ανθεκτικά σε σχέση με τα αντίστοιχα της ΙΤΚ, τάση η οποία ανατρέπεται, μερικώς, στα δοκίμια εξάωρης πυροσυσσώματωσης, όπου τα αποτελέσματα είναι μικτά, με τάση απόκτησης καλύτερων ιδιοτήτων από τα υλικά που έχουν ενισχυθεί με ΙΤΚ. Δεδομένης της μη-αντίδρασης του ελευθέρου ασβεστίου της τέφρας Καρδιάς με το Al της μήτρας, η παρατηρούμενη, αυτή, διαφοροποίηση δύναται να εξηγηθεί από την αντίδραση του πλεονάζοντος Si της ITM με το Al της μήτρας του συνθέτου και της συνεπακόλουθης, περισσότερο ολοκληρωμένης, πυροσυσσώματωσης, η οποία και προκύπτει, για το λόγο αυτό, στον περιορισμένο χρόνο

των δύο ωρών της έψησης (**Σημ.** η μελέτη της επίδρασης των ωρών της πυροσυσσωμάτωσης στην ανάπτυξη των τριβιολογικών αντοχών των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si μελετάται ξεχωριστά και αναπτύσσεται εκτενώς στη συνέχεια της παρούσης διατριβής - Υποενότητα B.1.3.2)

Σημειώνεται ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις των δοκιμίων που έχουν παρασκευασθεί υπό τις ίδιες συνθήκες (όσον αφορά τις ώρες της πυροσυσσωμάτωσης και την % κ.β. συμμετοχή της τέφρας) οι διαφορές είναι, όντως, οριακές. Για την ακρίβεια, όσον αφορά στα δοκίμια της διάρης πυροσυσσωμάτωσης:

- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC01 (ITK, 10% κ.β.) είναι κατά **1.85%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC03 (ITM, 10% κ.β.),
- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC05 (ITK, 15% κ.β.) είναι κατά **0.83%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC07 (ITM, 15% κ.β.) και
- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC09 (ITK, 20% κ.β.) είναι κατά **1.56%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC11 (ITM, 20% κ.β.)

Στην περίπτωση των δοκιμίων της εξάωρης πυροσυσσωμάτωσης, οι διαφορές είναι παρομοίως οριακές, με μειωτική και αυξητική όμως, τάση, όπως προαναφέρθηκε:

- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC04 (ITM, 10% κ.β.) είναι κατά **1.61%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC02 (ITK, 10% κ.β.),
- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC06 (ITK, 15% κ.β.) είναι μόλις κατά **0.39%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC04 (ITM, 15% κ.β.) και
- ο συντελεστής τριβής του δοκιμίου TC12 (ITM, 20% κ.β.) είναι κατά **3.1%** μεγαλύτερος από αυτόν του TC10 (ITK, 20% κ.β.)

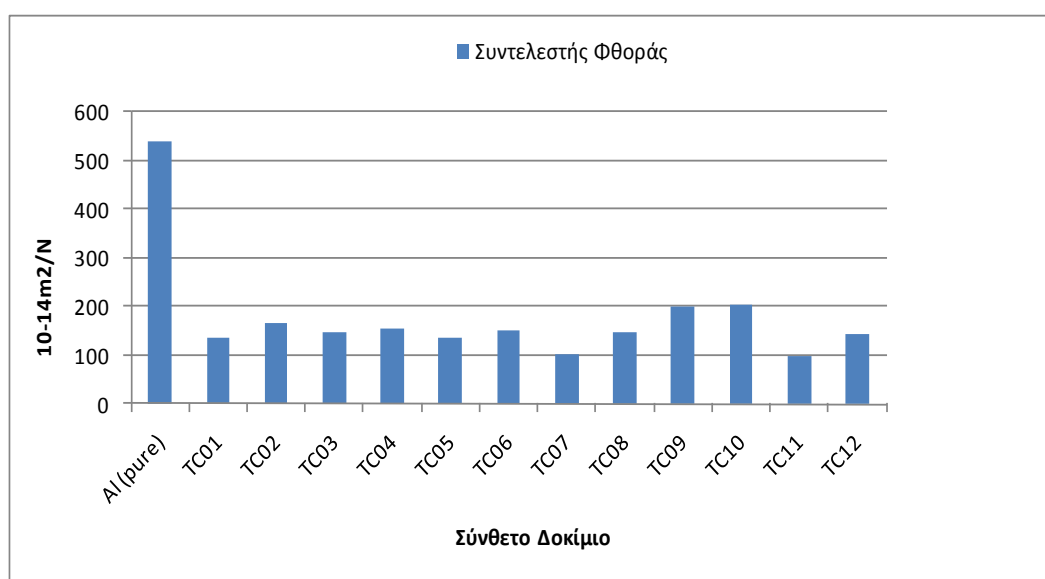
Οι οριακές διαφορές μεταξύ των συντελεστών τριβής των συνθέτων, σε συνδυασμό με την σημαντική και ξεκάθαρη βελτίωση των τριβιολογικών αντοχών τους, σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο, αποτελούν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά δεδομένα αναφορικά με την πιθανή ευεργετική επίδραση της προσθήκης των ιπτάμενων τεφρών στο αλουμίνιο, με τη μέθοδο της κωνιομεταλλουργίας. Φαίνεται, δηλαδή, εφικτή η **επωφελής αντικατάσταση** μέρους του Al της μητρικής φάσης από ITK και ITM, τουλάχιστον έως κ.β. ποσοστού ίσου με 20%. Σημειώνεται ότι η χρήση των τεφρών σε αλεσμένη μορφή επιδρά θετικά στις τριβιολογικές επιδόσεις των συνθέτων, καθώς:

1. όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των σωματιδίων των δύο υλικών, καθώς επίσης και όσο «πλησιέστερα» βρίσκεται το εύρος των διαμέτρων των υλικών μεταξύ τους, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η χημική σύνδεση των δύο φάσεων (στην προκειμένη περίπτωση μέσω της αντίδρασης του ελευθέρου Si των τεφρών με το Al της μήτρας) και συνεπώς πιο σταθερή η μικροδομή τους και

2. μέσω της αλέσεως των τεφρών, διασπάται το επιφανειακό τους υάλωμα και συνεπώς ενισχύονται οι ποζολανικές ιδιότητες των υλικών, μέσω της απελευθέρωσης της ενεργής πυριτίας (active silica), συμπεράσμα το οποίο τεκμηριώνεται και αναλύεται εκτενώς στο κεφάλαιο της παρασκευής των συνθέτων με τις τεχνικές τηγμένου μετάλλου και συγκεκριμένα της έγχυσης-υπό-πίεση, όπου η επίδραση της χρήσης αλεσμένων τεφρών ως ενισχυτικής φάσης των υλικών του αλουμινίου μελετάται επισταμένα.

Επιβεβαιώνοντας τη διαπιστωθείσα τάση, όσον αφορά την σύγκριση των ιδιοτήτων του αλουμινίου και των συνθέτων του, ο συντελεστής φθοράς του αλουμινίου είναι κατά **62% υψηλότερος** σε σχέση με αυτόν του δοκιμίου TC11 (20% κ.β. ITM, 2h έψηση) και κατά **82% υψηλότερος** σε σχέση με αυτόν του δοκιμίου TC10 (20% κ.β. ITK, 2h έψηση), των υλικών, δηλαδή, με το χαμηλότερο και υψηλότερο συντελεστή φθοράς αντίστοιχα.

Η Εικόνα B20 παραθέτει το ραβδόγραμμα της σύγκρισης του συντελεστή τριβής των εξετασθέντων συνθέτων υλικών μήτρας Al.



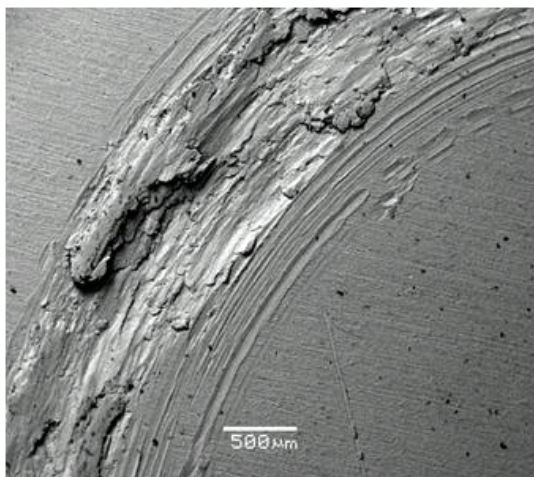
Εικόνα B20. Συντελεστής φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών μήτρας Al που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.

B.1.3.3 Έλεγχος μικροδομής ίχνους φθοράς τριβολογικών δοκιμών υλικών μήτρας Al

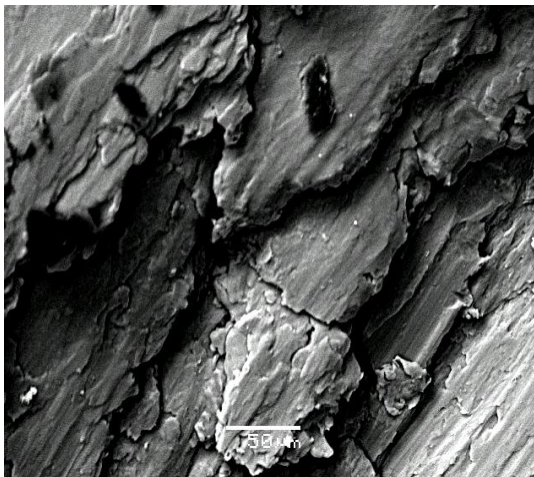
Προκειμένου να γίνει περισσότερο κατανοητός ο μηχανισμός μέσω του οποίου προκύπτουν οι τριβολογικές επιδόσεις των συνθέτων μήτρας Al, μελετώνται οι απεικονίσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των μεταβολών που προκύπτουν στη μικροδομή των υλικών κατόπιν του τριβολογικού τους ελέγχου, μέσω στόχευσης της λήψης των μικροφωτογραφιών εντός του ίχνους της φθοράς στην επιφάνεια των συνθέτων υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των

δοκιμίων του καθαρού Al, για προφανείς λόγους συγκρισιμότητας των αποτελεσμάτων. Αναφέρεται ότι, στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι λήψεις των εικόνων του μικροσκοπίου συνοδεύονται και από τον τοπικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης της - κατά περίπτωση- στοχευμένης περιοχής του φθαρμένου δοκιμίου.

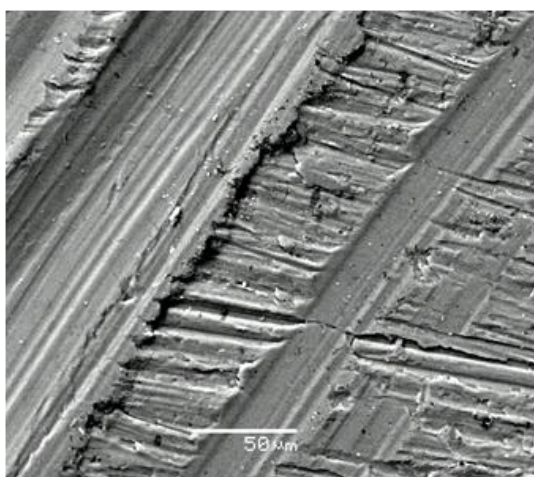
Στις Εικόνες B21.α-δ παρατίθενται επιλεγμένες μικροφωτογραφίες του ίχνους του φθαρμένου δοκιμίου του καθαρού αλουμινίου, σε αυξανόμενη μεγέθυνση. Στην Εικόνα B22, παρατίθενται, σε αντιδιαστολή με την Εικόνα B21, οι μικροφωτογραφίες ενός φθαρμένου συνθέτου δοκιμίου, στην προκειμένη περίπτωση του TC03 (B22.α-δ).



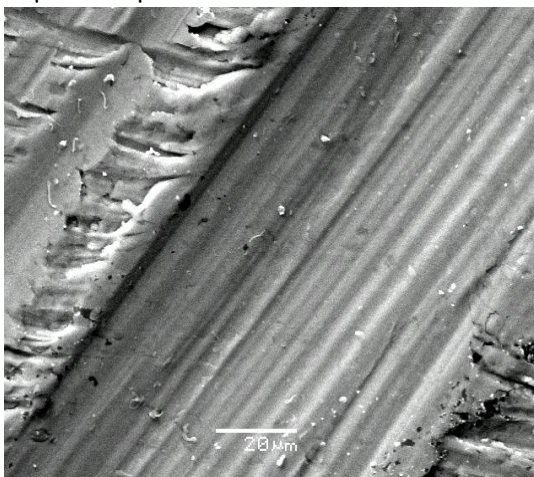
Εικόνα B21.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου Al - κλίμακα: 500 μm.



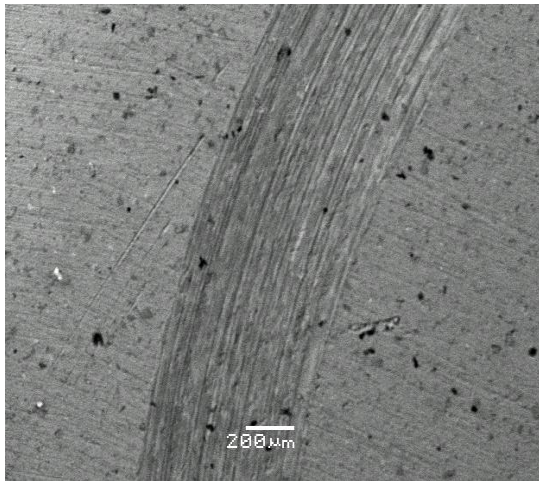
Εικόνα B21.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 50 μm.



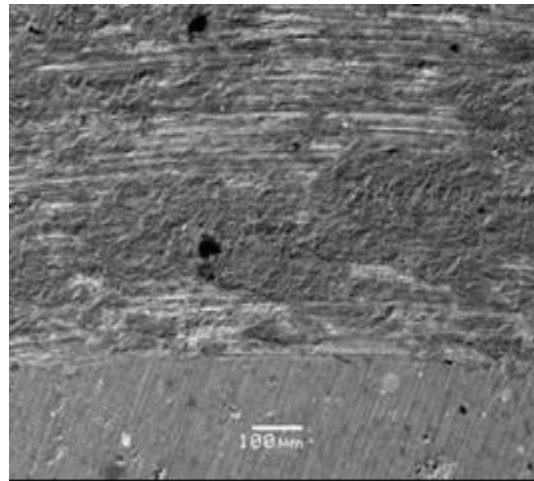
Εικόνα B21.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 50 μm.



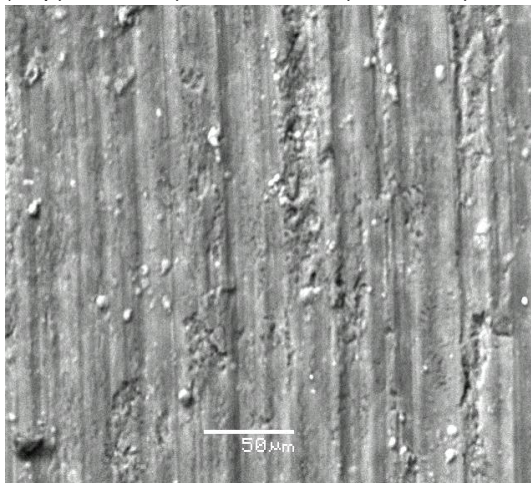
Εικόνα B21.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al - κλίμακα: 20 μm.



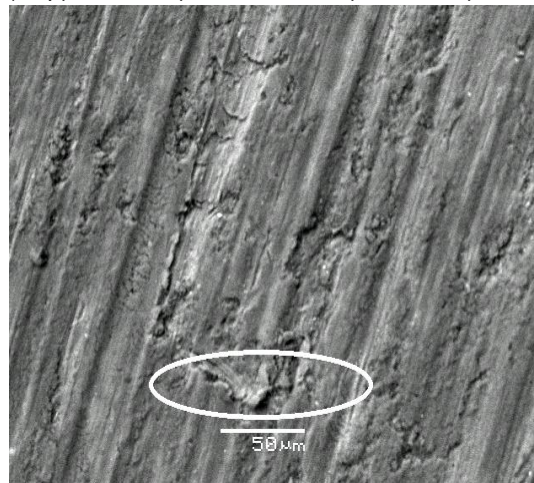
Εικόνα B22.α. Πανοραμική μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκίμιου TC03 - κλίμακα: 200 μm .



Εικόνα B22.β. Πανοραμική μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκίμιου TC03 - κλίμακα: 100 μm .



Εικόνα B22.γ. Μικροφωτογραφία της δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο TC03 - κλίμακα: 50 μm .



Εικόνα B22.δ. Μικροφωτογραφία της δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο TC03 - κλίμακα: 50 μm .

Από τη μελέτη των προκύπτουσών διαφοροποιήσεων των μικροφωτογραφιών αυτών, καταδεικνύεται η καθοριστική συνεισφορά των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στην ενίσχυση της τραχύτητας και της επιφανειακής ανθεκτικότητας του αλουμινίου, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του υπολογισμού των βασικών μεγεθών των τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων, όπως αυτά δίδονται στον Πίνακα B13. Όντως, στην περίπτωση του δοκίμιου του Al, φαίνεται ότι το βάθος του ίχνους της φθοράς είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τα -ενισχυμένα με σωματίδια ιπταμένων τεφρών- δοκίμια μητρικής φάσης Al, τα οποία παρουσιάζουν εντονότερη αντίσταση στην κυκλικά κινούμενη ακίδα από Al_2O_3 , όπως φαίνεται και από τις μικροαπεικονίσεις τους. Από τη μέτρηση του βάθους του ίχνους φθοράς των εξετασθέντων δοκιμών (με τη χρήση προφίλομέτρου), προκύπτει ότι αυτό του καθαρού Al ισούται με 61.87 μm , ήτοι κατά **61.6% βαθύτερο** από το αντίστοιχο του TC03, το οποίο και μετράται ίσο με 23.75 μm . Το βαθύτερο ίχνος φθοράς του Al, σε σχέση με τα σύνθετα Al/ιπταμένων τεφρών, καθώς επίσης και το μεγαλύτερο εύρος των ανωμαλιών των

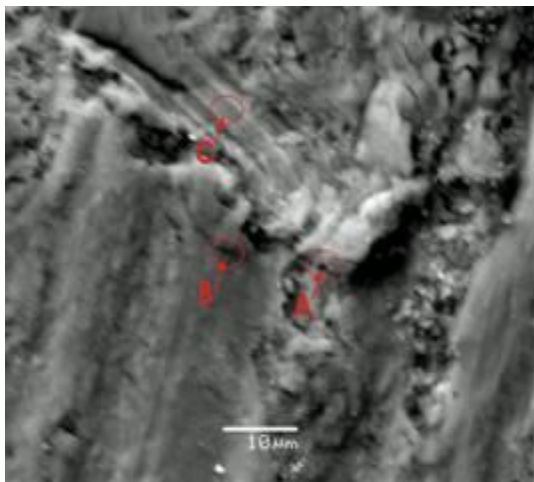
σχηματιζόμενων επιφανειών εντός του ίχνους του δοκιμίου του Al, σε σχέση με τα σύνθετα υλικά Al/ιπταμένων τεφρών, δύνανται να διαπιστωθούν από τη συγκριτική εξέταση των Εικόνων B21.β-δ και B22.β-δ.

Στην Εικόνα B22.δ έχει επισημανθεί εντός ελλειπτικού σχηματισμού λευκού χρώματος, περιοχή, εσωτερικά του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC03, στην οποία εμφανίζεται αυξημένη αντίσταση στη ακίδα Al_2O_3 , λόγω της υπερσυγκέντρωσης, στο σημείο, συστατικών προερχομένων από την τέφρα του συνθέτου. Οι αναλύσεις της χημικής σύστασης (EDS) των φθαρμένων περιοχών των συνθέτων υλικών καταδεικνύουν ότι, στις περιοχές στις οποίες υπάρχει Ca η αντίσταση είναι σαφώς ισχυρότερη.

Στις Εικόνες B23.α-δ παρατίθενται, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, η επισημασμένη περιοχή του συνθέτου TC03 της Εικόνας B22.δ, όπου η ακίδα Al_2O_3 έρχεται αντιμέτωπη με μια σκληρότερη περιοχή του δοκιμίου. Τρεις χαρακτηριστικές περιοχές του σημείου αυτού, όπου εντοπίζονται μεγαλύτερης σκληρότητας επιφανειακά σημεία του δοκιμίου (δηλαδή, πρακτικά, αυξημένης αντίστασης στην φθορά του τριβολογικού ελέγχου), επισημαίνονται στην Εικόνα B23.α ως περιοχές με ερυθρό χρώμα και τις ενδείξεις **A**, **B**, **C**. Κάθε μία από αυτές ελέγχεται για τη χημική της σύσταση προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος των σωματιδίων των τεφρών και τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στον Πίνακα B14. Στη σημειακή περιοχή A, η οποία εμφανίζεται σκληρότερη από ότι οι υπόλοιπες εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς του δοκιμίου, επιβεβαιώνεται η παρουσία της ITM και μάλιστα σε μεγάλο ποσοστό καθώς η % κ.β συγκέντρωση CaO είναι **υψηλότερη του 20%** λαμβάνοντας υπόψη και την ποσοστιαία παρουσία των οξειδίων και πυριτίου και συνεισφέρει στην επίτευξη της χαμηλότερης δυνατής φθοράς του δοκιμίου. Οι σημειακές περιοχές B και Γ εμφανίζονται ως οι περισσότερο φθαρμένες εντός του ίχνους των δοκιμών και, όπως προκύπτει από την εξέταση του Πίνακα B14, περιέχουν συστατικά των ιπταμένων τεφρών σε ιδιαίτερα χαμηλές κ.β. συγκεντρώσεις (B: CaO: 3.12%, SiO_2 : 9.34%, Γ: CaO: 2.11%, SiO_2 : 8.21%). Αντιθέτως, προκύπτει ότι στις περιοχές αυτές κυριαρχεί η μητρική φάση του συνθέτου, δίνοντας απεικονίσεις φθοράς ανάλογες με εκείνες που παραπέμπουν, εξωτερικά, στις αντίστοιχες του δοκιμίου του καθαρού αλουμινίου. Στις Εικόνες B23.β-γ δίδεται, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, η μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς δοκιμίου μήτρας Al ενισχυμένου με ΙΤΚ (κωδικός δοκιμίου: TC05), όπου προκύπτει η ανάπτυξη ανθεκτικών επιφανειακών ασβεστούχων σχηματισμών (επισημαίνονται εντός ελλειπτικών και κυκλικών σχηματισμών λευκού χρώματος και η *μέση χημική ποσοστιαία κ.β σύσταση των τεσσάρων* δίδεται στην 5η στήλη του Πίνακα B10), οι οποίοι, πιθανόν, οφείλουν την ύπαρξή τους στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται τοπικά λόγω της τριβής Al_2O_3 -συνθέτου (και της συνεπακόλουθης ανάπτυξης επιφανειακού λεπτού στρώματος Al_2O_3). Στην ίδια Εικόνα επισημαίνονται εντός κυκλικού σχηματισμού ερυθρού χρώματος επιφανειακές ρηγματώσεις οι οποίες προκύπτουν κατόπιν των τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων Al. Από τον

προσδιορισμό της χημικής σύστασης της επιφανειακής περιοχής του συνθέτου περίξ των ρηγματώσεων αυτών προκύπτει η απουσία σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, οι ρηγματώσεις αυτού του είδους αποδίδονται στις λιγότερο σκληρές περιοχές της μητρικής φάσης, καθώς επίσης εντοπίζονται και σε δοκίμια τα οποία περιέχουν αποκλειστικά ΑΙ.

Η Εικόνα B23.δ παραθέτει τη μικροφωτογραφία στο άκρο του συνθέτου δοκιμίου TC06, όπου έχουν επισημανθεί οι περιοχές επιφανειακών ρηγματώσεων και αποκολλήσεων υλικού, στα όρια μεταξύ του ίχνους της φθοράς και της επιφάνειας του δοκιμίου.



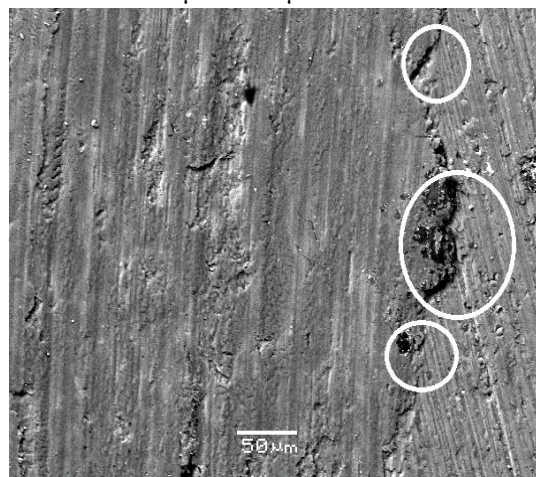
Εικόνα B23.α. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC03. Επισημάνση των διαφόρων περιοχών με ερυθρές ενδείξεις A, B, C - κλίμακα: 10 μm.



Εικόνα B23.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC05. Επισημάνση των επιφανειακών σχηματισμών εντός ερυθρών και λευκών - κλίμακα: 50 μm.



Εικόνα B23.γ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC05. Επιφανειακός ασβεστούχος σχηματισμός - κλίμακα: 10 μm.



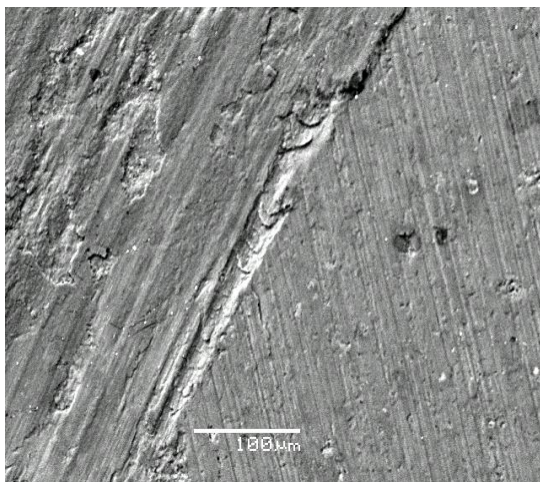
Εικόνα B23.δ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC06. Επιφανειακές αποκολλήσεις και ρηγματώσεις στα άκρα του ίχνους της φθοράς - κλίμακα: 50 μm.

Πίνακας B14. Χημ. σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμίων TC03 και TC05.

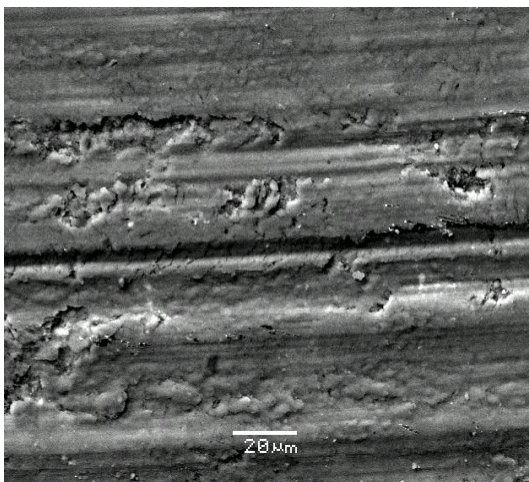
Χημ. Ένωση	Σημείο A, (%) Συγκέντρωση	Σημείο B, (%) Συγκέντρωση	Σημείο C, (%) Συγκέντρωση	Σχ. Εικ. B23.β, (%) Συγκέντρωση	Σχ. Εικ. B23.γ, (%) Συγκέντρωση
SiO ₂	20.0	9.34	8.21	11.97	12.90
Al ₂ O ₃	51.40	86.80	87.00	53.12	21.00
Fe ₂ O ₃	4.80	1.33	2.56	3.00	2.80
CaO	22.0	3.12	2.11	31.66	62.11
Na ₂ O	1.50	0.30	0.21	0.35	0.35
K ₂ O	0.88	0.12	<0.1	<0.1	<0.1
MgO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	0.20	0.04	0.04	<0.1	<0.1
MnO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Οι φθαρμένες επιφάνειες των συνθέτων υλικών μήτρας Al επιδεικνύουν, σε σημαντικό βαθμό, ένα είδος «συρρικνούμενης» επιφανειακής μετατροπής τύπου «κατσαρώματος» (curling-up), κατά μήκος των άκρων του ίχνους φθοράς των συνθέτων (Εικόνα B24.α), καθώς επίσης και ένα πλήθος μικροκρατήρων σε συνδυασμό με αρκετές περιοχές οι οποίες έχουν υποστεί επιφανειακό «όργωμα» (ploughing). Σημειώνεται ότι, εξαιτίας των φυσικών ιδιοτήτων του αλουμινίου, φθορά τύπου «οργώματος» δεν παρουσιάζεται στα δοκίμια του καθαρού Al και συνεπώς αποδίδεται αποκλειστικά στη συμμετοχή των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στα σύνθετα υλικά (Εικόνα B24.β). Οι περιοχές πέριξ των επιφανειακών μικροκρατήρων χαρακτηρίζονται τόσο από επίπεδη, όσο και από ανώμαλη υφή, με κατεύθυνση παράλληλη της κατεύθυνσης της ολίσθησης, υποδεικνύοντας ότι η φθορά είναι **τύπου φθοράς πρόσφυσης** (adhesive wear), όπως και σε αντίστοιχη περίπτωση συνθέτων Al/πυριτικών ιπταμένων τεφρών οι οποίες εντοπίζονται στη διεθνή βιβλιογραφία [6]. Σημειώνεται ότι το (τύπου πλαστικής παραμόρφωσης) όργωμα που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των συνθέτων μήτρας Al, εξαιτίας της επίδρασης της κυκλικά κινούμενης ακίδας Al₂O₃, είναι εξίσου εκτεταμένο στα υλικά ενίσχυσης ITM και ΙΤΚ, γεγονός που δεν ισχύει στην περίπτωση των υλικών μήτρας Al/Si όπως αναφέρεται παρακάτω.

Όπως προκύπτει από την παράλληλη εξέταση των μικροφωτογραφιών ληφθέντων στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς των υλικών, οι περιοχές στις οποίες εντοπίζονται σημαντικότερες ποσότητες Fe₂O₃ και CaO μπορούν να σταθούν αποτελεσματικότερα στην παρεμπόδιση της εξάπλωσης των επιφανειακού κοψίματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πλαστικές αυλακώσεις των φθαρμένων επιφανειών των συνθέτων υλικών δύνανται να καταλήξουν σε ταχέως εξαπλωνόμενες ρηγματώσεις και σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών των συνθέτων.



Εικόνα Β24.α. Μικροφωτογραφία απεικονίζουσα το όριο των περιοχών ίχνους φθοράς- παραμένουσας επιφάνειας του δοκιμίου TC11 - κλίμακα: 100 μm.



Εικόνα Β24.β. «Οργωμένη» επιφάνεια εντός του ίχνους φθοράς στο σύνθετο TC11 -κλίμακα: 10 μm.

B.1.3.4 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si

Ο Πίνακας Β15 παραθέτει τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν προκειμένου να ελεγχθεί η τριβολογική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών **μήτρας Al/Si** με αλεσμένες τέφρες όπως και στην μελέτη των συνθέτων μήτρας Al. Στον Πίνακα Β15 παρατίθενται συνοπτικά επίσης τα αποτελέσματα των υπολογισμών των βασικών μεγεθών αποτίμησης της τριβολογικής συμπεριφοράς των υλικών αυτών.

Πίνακας B15. Συνοπτικά αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου των υλικών μήτρας Al/Si.

Κωδικός Συνθέτου	Μητρική Φάση	Ενισχυτική Φάση	Ενίσχυση ³ (%)	Πυροσυσ. ⁴ (h)	Ίχνος Φθοράς (Βάθος, μm)	Συντ. Φθοράς (10 ⁻¹⁴ m ³ /N.m)	Συντ. Τριβής	Όγκος Φθοράς (10 ⁸ μm ³)
M02	Al/Si	-	-	2	16.11	106.12	0.420	1.96
TC13	Al/Si	ITK/10	10	2	16.37	110.20	0.429	2.08
TC14	Al/Si	ITK/10	10	6	22.62	179.99	0.489	3.39
TC15	Al/Si	ITM/10	10	2	35.87	269.98	0.467	5.09
TC16	Al/Si	ITM/10	10	6	35.22	308.32	0.510	5.81
TC17	Al/Si	ITK/15	15	2	16.75	110.63	0.523	2.08
TC18	Al/Si	ITK/15	15	6	25.00	222.22	0.569	4.19
TC19	Al/Si	ITM/15	15	2	21.50	172.19	0.528	3.24
TC20	Al/Si	ITM/15	15	6	24.75	215.08	0.586	4.05
TC21	Al/Si	ITK/20	20	2	25.16	218.22	0.612	4.24
TC22	Al/Si	ITM/20	20	2	28.37	205.33	0.845	3.87

Φαίνεται ότι η προσθήκη των σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών στο κράμα Al/Si υποβαθμίζει γενικά την τριβολογική συμπεριφορά, σε βαθμό, όμως, εντός των επιτρεπτών ορίων, τουλάχιστον στην περίπτωση ποσοστό 10% κ.β ενισχυτικής φάσης. Συγκεκριμένα, το δοκίμιο C13, το οποίο εμφανίζει τις υψηλότερες επιφανειακές αντοχές έναντι της τριβής, αποκτά συντελεστή τριβής κατά **5.71%** χαμηλότερο από τον αντίστοιχο του δοκιμίου του καθαρού Al/Si (M02).

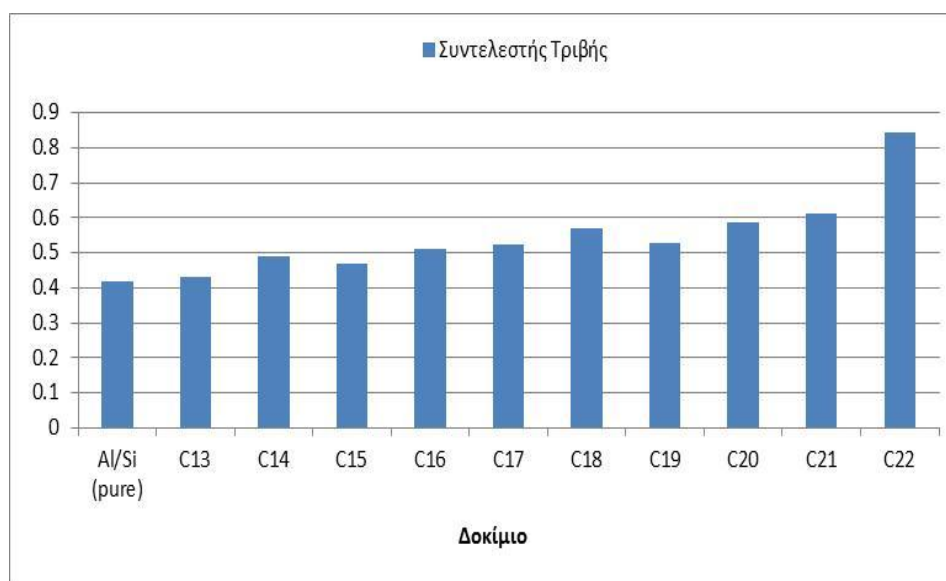
Στην Εικόνα B25 δίδονται οι τιμές του συντελεστή τριβής των υλικών μήτρας Al/Si. Συγκρίνοντας τα δοκίμια που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς και Μεγαλόπολης και έχουν υποστεί πυροσυσσωμάτωση για τον ίδιο αριθμό ωρών, παρατηρείται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, τα δοκίμια τα οποία περιέχουν ITK παρουσιάζουν καλύτερη τριβολογική συμπεριφορά, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην εκτεταμένη αντίδραση του ελευθέρου οξειδίου ασβεστίου της ενισχυτικής φάσης με το διαθέσιμο πυρίτιο της μητρικής και στο συνεπακόλουθο σχηματισμό σκληρών άσβεστο-πυριτικών φάσεων. Οι φάσεις αυτές εμφανίζονται να ενισχύουν τις τριβολογικές αντοχές των συνθέτων σε αντίθεση από αυτήν που επιδεικνύουν τα σύνθετα υλικά μήτρας Al. Επίσης, διαφορές παρατηρούνται και στην περίπτωση χρήσης ITM η οποία παρουσιάζει σαφώς μικρότερες τιμές ελευθέρου οξειδίου του ασβεστίου. Βεβαίως, το οριακό των διαφορών αυτών διατηρείται και στην περίπτωση των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si, αν εξαιρεθούν τα δοκίμια τα οποία περιέχουν σωματίδια ιπτάμενων τεφρών σε κ.β. ποσοστό 20%, στα οποία και η υποβάθμιση των τριβολογικών αντοχών του κράματος Al/Si ανέρχεται σε μη-ανεκτό επίπεδο.

³ Ποσοστιαία συμμετοχή τεφρών

⁴ Πυροσυσσωμάτωση

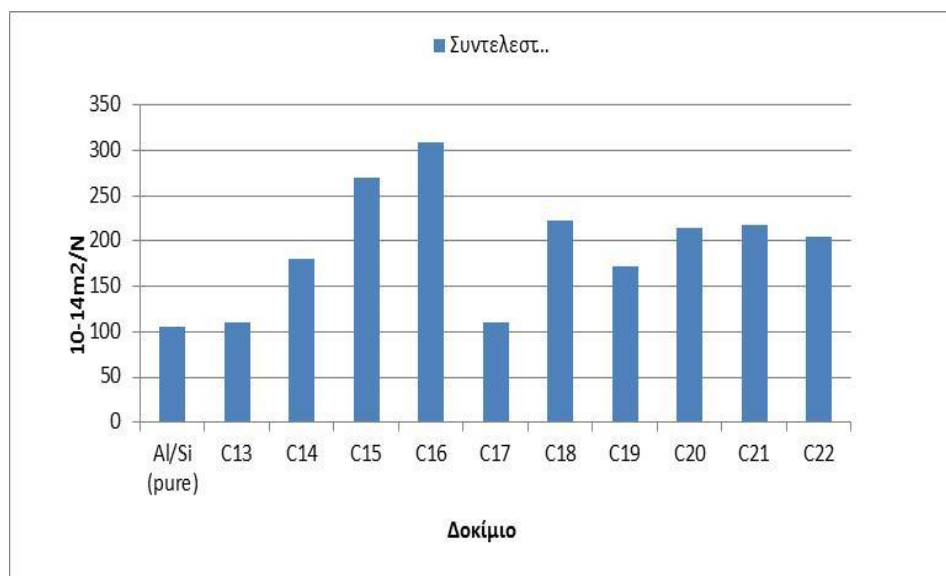
Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι:

- το δοκίμιο TC13 (ITK, 2h) αποκτά συντελεστή τριβής κατά **8.85%** χαμηλότερο σε σχέση με τον αντίστοιχο του δοκιμίου TC15 (ITM, 2h).
- το δοκίμιο TC14 (ITK, 6h) αποκτά συντελεστή τριβής κατά **4.11%** χαμηλότερο σε σχέση με τον αντίστοιχο του δοκιμίου TC16 (ITM, 6h).
- το δοκίμιο TC17 (ITK, 2h) αποκτά συντελεστή τριβής κατά μόλις **0.95%** χαμηλότερο σε σχέση με τον αντίστοιχο του δοκιμίου TC18 (ITM, 6h)



Εικόνα B25. Συντελεστής τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si που παρήχθησαν τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.

Επιβεβαιώνοντας τη διαπιστωθείσα τάση, ο συντελεστής φθοράς των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si τείνει ανοδικά με την αύξηση της % κ.β. συμμετοχής των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, όπως φαίνεται από το ραβδόγραμμα της Εικόνας B26.

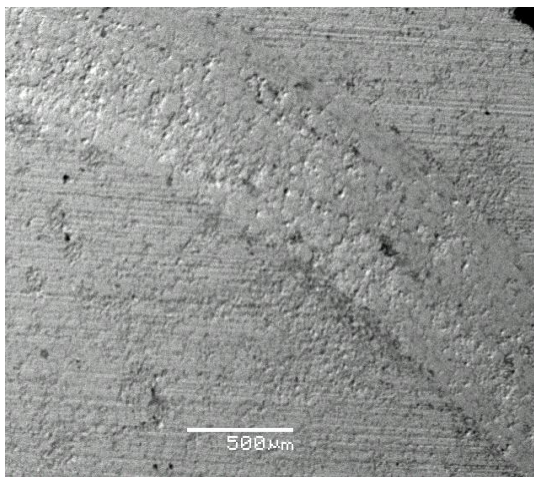


Εικόνα B26. Συντελεστής φθοράς των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.

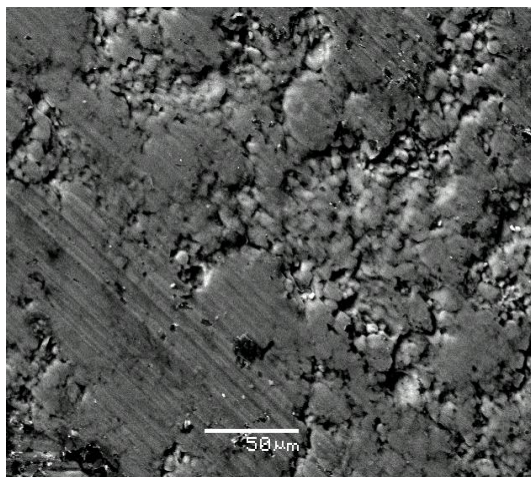
B.1.3.5 Μελέτη μικροδομής ίχνους φθοράς τριβολογικών δοκιμών υλικών μήτρας Al/Si

Όπως στην περίπτωση των συνθέτων δοκιμών μήτρας Al, προκειμένου να γίνουν περισσότερο κατανοητοί οι λόγοι για τους οποίους προκύπτουν μεταβολές της τριβολογικής συμπεριφοράς τους, μελετώνται οι απεικονίσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της μικροδομής των υλικών μέσω λήψης των μικροφωτογραφιών εντός του ίχνους της φθοράς στην επιφάνεια των συνθέτων υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των δοκιμών αναφοράς του καθαρού κράματος. Όπως και στο υποκεφάλαιο B.1.3.3, στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι λήψεις των εικόνων του μικροσκοπίου συνοδεύονται και από τον τοπικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης της περιοχής του φθαρμένου δοκιμίου.

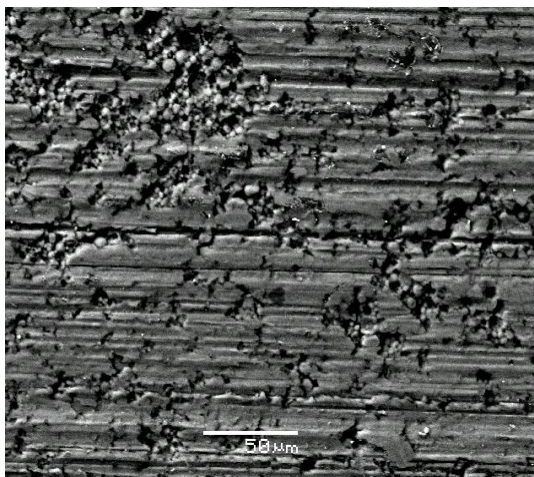
Στις Εικόνες B27.α-δ παρατίθενται επιλεγμένες μικροφωτογραφίες του ίχνους του φθαρμένου δοκιμίου του καθαρού κράματος (σε αυξανόμενη μεγέθυνση, B27.α-δ). Στην Εικόνες B28.α-δ, παρατίθενται οι μικροφωτογραφίες ενός φθαρμένου συνθέτου δοκιμίου, στην προκειμένη περίπτωση του TC13, το οποίο είναι και το σύνθετο δοκίμιο με τις καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις. Τονίζεται ότι, συγκρίνοντας τις μικροαπεικονίσεις του ίχνους φθοράς του καθαρού Al (Εικόνα B21) με αυτές του κράματος Al/Si, γίνεται φανερή η σημαντική συνεισφορά του πυριτίου στο (μαλακό) Al, στην ανάπτυξη της επιφανειακής σκληρότητας του υλικού, καθώς το ίχνος φθοράς του δοκιμίου M02 είναι ιδιαίτερος ρηχό, εκτεινόμενο, ουσιαστικά, στο μισό βάθος σε σχέση με το αντίστοιχο του M01 (**30.75 μm** έναντι **61.87 μm**).



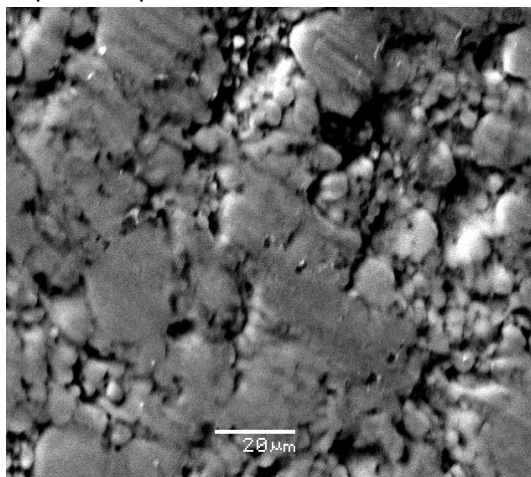
Εικόνα B27.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου Al/Si -κλίμακα: 500 μm.



Εικόνα B26.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς δοκιμίου Al/Si - κλίμακα: 50 μm.



Εικόνα B27.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al/Si - κλίμακα: 50 μm.

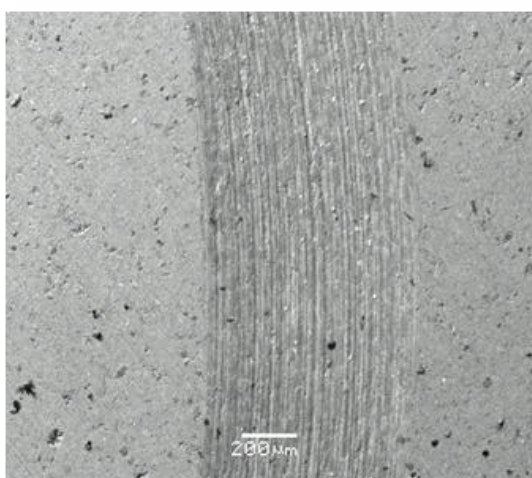


Εικόνα B27.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς στο δοκίμιο Al/Si - κλίμακα: 20 μm.

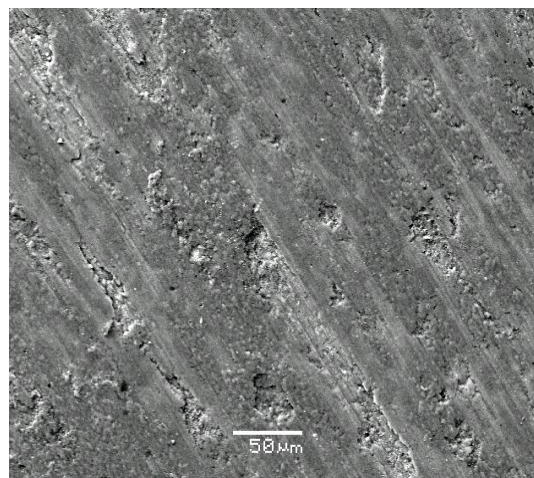
Συγκρίνοντας τις Εικόνες B21.β-δ και B27.β-δ, γίνονται αντιληπτές οι διαφοροποιήσεις εντός του ίχνους φθοράς των δύο διαφορετικών μητρικών δοκιμίων, όπου στην περίπτωση του βαθύτερου ίχνους του δοκιμίου M01 παρατηρείται εκτεταμένη διαστρωμάτωση, ενώ αντιθέτως στο M02 η φθορά φαίνεται να εξελίσσεται ομοιόμορφα. Αναφορικά με την επίδραση της προσθήκης των σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών στην τριβολογική επίδοση του ήδη σκληρού κράματος Al/Si φαίνεται ότι μπορεί, υπό τις κατάλληλες συνθήκες να είναι είτε θετική, είτε οριακά αρνητική σε επίπεδο ανεκτό, λαμβάνοντας υπόψη το σημαντικά μειωμένο κόστος των συνθέτων υλικών που έχουν ως ενισχυτική τους φάση ιπτάμενες τέφρες. Η συνεισφορά, αυτή, των σωματιδίων των τεφρών στην τριβολογική επίδοση των συνθέτων μήτρας Al/Si γίνεται εμφανέστερη παρατηρώντας τις μικροφωτογραφίες του ίχνους φθοράς ορισμένων συνθέτων δοκιμίων. Η Εικόνα B28 παραθέτει -σε αυξανόμενη μεγέθυνση- τις

μικροφωτογραφίες του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13. Από τη συγκριτική αποτίμηση των Εικόνων B27 (δοκίμιο M02) και B28 (TC13) προκύπτει ότι η ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων ασβεστούχου τέφρας εντός του κράματος δύναται να κάνει την επιφάνειά του πιο «τραχειά», οδηγώντας στη δημιουργία ενός κατακόρυφου και χαμηλού βάθους ίχνους φθοράς, χωρίς διαστρωματώσεις, φαινόμενο έντονο στα υλικά Al/ιπτ. τεφρών. Για την ακρίβεια, το μετρούμενο βάθος του δοκιμίου TC13 (μ.ο. 5 σημείων) είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με αυτό του δοκιμίου του καθαρού κράματος, καταδεικνύοντας την (σημαντικού μέτρου) επιφανειακή σκλήρυνση που δύναται να επιφέρει η προσθήκη των ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών και εν πολλοίς οφείλεται στις νέες ορυκτολογικές φάσεις που σχηματίζονται χάρη στην αντίδραση μεταξύ Ca τέφρας και Si μήτρας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο εκτεταμένος σχηματισμός επιφανειακών συσσωματωμάτων στα δοκίμια Al/Si-ασβεστούχων τεφρών δε φαίνεται να παρεμποδίζει σημαντικά την ανάπτυξη των τριβολογικών αντοχών των συνθέτων υλικών, σε ποσοστό συμμετοχής των τεφρών έως 10% κ.β., αντιθέτως, καθώς η ποσότητα των επιφανειακών σφαιριδίων (και συνεπώς του εσωτερικού πορώδους) αυξάνεται, η συμμετοχή των τεφρών σε υψηλά ποσοστά έχει ως συνέπεια τη σημαντική υποβάθμιση των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων (όπως π.χ. στην περίπτωση των δοκιμίων που περιέχουν 20% κ.β. ιπτάμενη τέφρα).

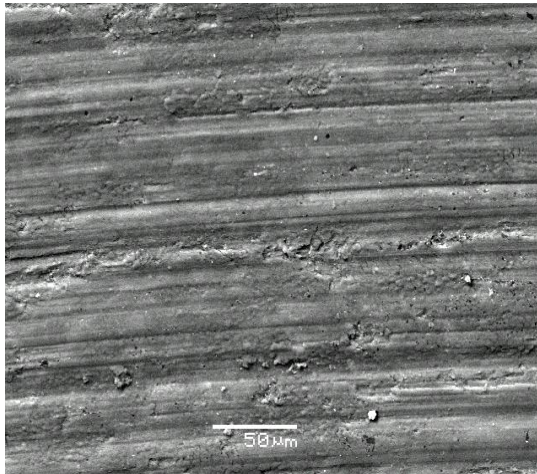
Η ομοιόμορφη υφή του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13 φαίνεται στις μικροφωτογραφίες των Εικόνων B28.β και γ, όπου, σε αντίθεση με τα υλικά μήτρας αλουμινίου, οι εσωτερικές διαστρωματώσεις είναι σημαντικά περιορισμένες. Στην Εικόνα B28.δ είναι επισημασμένη με σφαιρικό ελλειπτικό σχηματισμό λευκού χρώματος, περιοχή όπου η υπερσυγκέντρωση σωματιδίων ασβεστούχων τεφρών οδηγεί στη δημιουργία περιοχών υψηλής ανθεκτικότητας στη επιφάνεια των συνθέτων δοκιμίων. Η ταυτοποίηση της έντονα ασβεστούχου φύσης του συγκεκριμένου σημείου, προκύπτει από τον τοπικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης, από όπου και φαίνεται ότι το Ca κυριαρχεί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 55%.



Εικόνα B28.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC13 - κλίμακα: 200 μm.

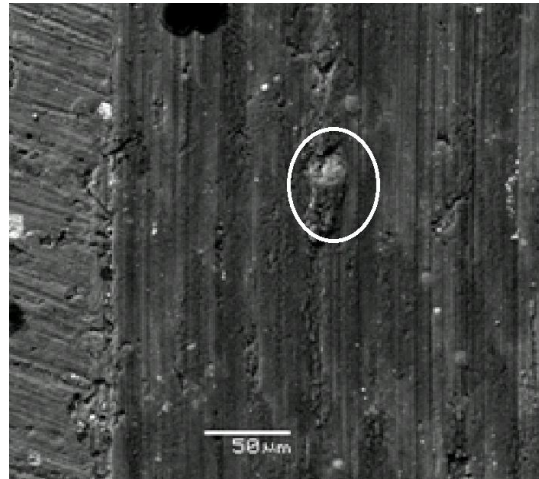


Εικόνα B28.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13 -



Εικόνα Β28.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13 - κλίμακα: 50 μm.

κλίμακα: 50 μm.

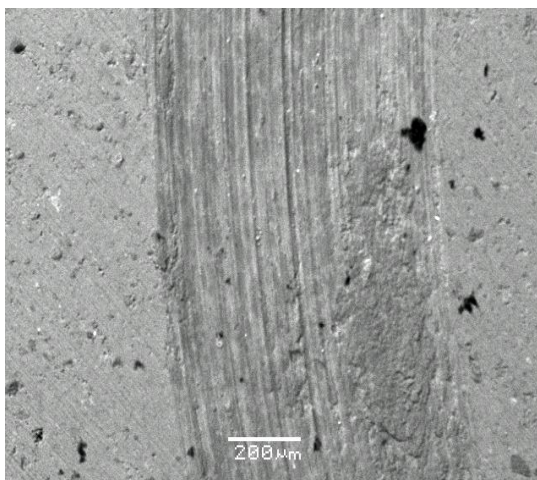


Εικόνα Β28.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC13 - κλίμακα: 50 μm.

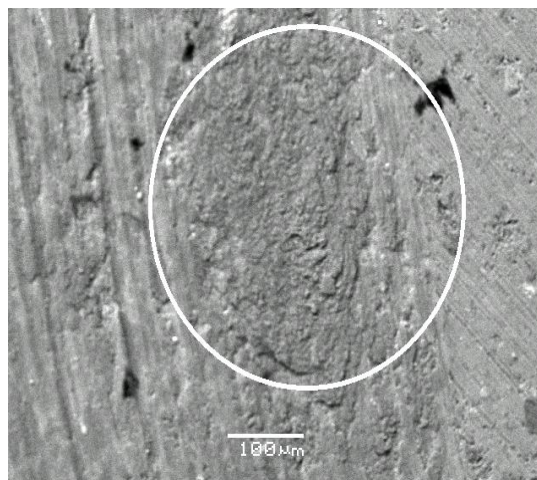
Από τη μελέτη των προκύπτουσών διαφοροποιήσεων των μικροφωτογραφιών των Εικόνων Β27 και Β28, καταδεικνύεται η συνεισφορά των σωματιδίων της ΙΤΚ στην ενίσχυση της τραχύτητας και της επιφανειακής ανθεκτικότητας του υλικού, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα του υπολογισμού των βασικών μεγεθών των τριβολογικών επιδόσεων του δοκιμίου TC13. Όντως, στην περίπτωση του δοκιμίου Al/Si, το βάθος του ίχνους φθοράς είναι κατά μόλις 1.5 ποσοστιαία μονάδα μεγαλύτερο από αυτό του δοκιμίου TC13, παρότι πρακτικά το 10% του βάρους του δευτέρου αντικαθίσταται από ΙΤΚ. Όπως και στις περιπτώσεις των δοκιμίων μήτρας Al, έτσι και εδώ, οι φθαρμένες επιφάνειες των συνθέτων δεν παρουσιάζουν κανένα «λείο» τμήμα, λόγω των εκτεταμένων αυλακώσεων που δημιουργήθηκαν εξαιτίας της τριβής του με τη ακίδα Al_2O_3 . Συνεπώς, συμπεραίνεται, και σε αυτήν την περίπτωση, ότι η συμμετοχή των σωματιδίων της τέφρας στο συντελεστή τριβής των δοκιμίων προκύπτει μέσω των «οργανωμένων αυλακώσεων» (ploughing grooves) που προξενεί στη μαλακότερη επιφάνεια της μήτρας του συνθέτου, μέσω πλαστικής παραμόρφωσης η οποία έχει ως αποτέλεσμα μικροθραύσεις, μικροσχισμές ή ακόμα και μεγαλύτερου εύρους θρυμματισμούς, όπως σημειώνεται και σε σχετικές δημοσιεύσεις εργασιών που αναφέρονται στην ενίσχυση κραμάτων Al με κεραμικά σωματίδια [7-9].

Οι τάσεις αυτές, καθώς επίσης και οι παρατηρήσεις σε σχέση με το είδος της φθοράς (adhesive), επιβεβαιώνονται και από τη μελέτη του ίχνους της τριβολογικής φθοράς των υλικών μήτρας Al/Si με ενίσχυση ΙΤΜ, όπου, να μεν τα βάθη του ίχνους φθοράς είναι σημαντικά μεγαλύτερα από ότι στα σωματίδια με ενίσχυση ΙΤΚ, παρόλα αυτά οι μορφολογικές απεικονίσεις είναι παρόμοιες, καταδεικνύοντας το γεγονός ότι οι ίδιοι μηχανισμοί φθοράς είναι αυτοί που κυριαρχούν σε όλες τις περιπτώσεις των συνθέτων υλικών, ανεξαρτήτου συμμετοχής ΙΤΚ ή ΙΤΜ. Στην Εικόνα Β29 παρατίθενται επιλεγμένες

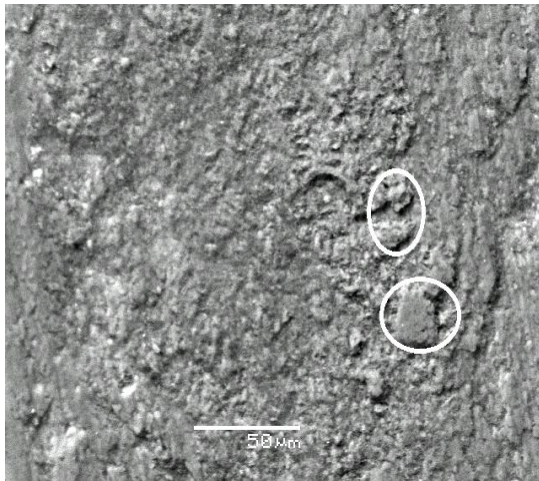
μικροφωτογραφίες του ίχνους του φθαρμένου δοκιμίου TC15. Μια, ομοιόμορφα, «οργωμένη» περιοχή του συνθέτου δοκιμίου εντοπίζεται πανοραμικά στην Εικόνα B29.α και δίδεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην Εικόνα B29.β. Ο σχηματισμός αυτός της Εικόνας B29.β (επισημαίνεται σε λευκό ελλειπτικό σχηματισμό) πιστεύεται ότι προέκυψε καθώς η, κυκλικά κινούμενη ακίδα από Al_2O_3 διέρχονταν από περιοχή στην οποία υπήρχε υπερσυγκέντρωση σκληρών συστατικών που αποδίδονται στην ΙΤΜ, κυρίως χαλαζία (SiO_2). Ο χαλαζίας τείνει σαφώς να μειώσει το συντελεστή τριβής του συνθέτου στο οποίο συμμετέχει ως φάση. Όπως φαίνεται και σε υψηλότερη ανάλυση, εντός του σχηματισμού αυτού διατηρούνται και τμήματα που αποδίδονται εξολοκλήρου σε σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, όπως αυτό που επισημαίνεται στους λευκούς ελλειπτικούς σχηματισμούς της μικροφωτογραφίας της Εικόνας B29.γ. Σε άλλο σημείο εντός του ίχνους φθοράς εντοπίζονται τρύπες οι οποίες προέκυψαν κατά τη διέλευση της ακίδας Al_2O_3 και αποδίδονται σαφώς στην αποκόλληση σωματιδίων τεφρών που πρωτογενώς βρίσκονταν στο σημείο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το φαινόμενο αυτό εντοπίστηκε και στα υλικά μήτρας Al, και με ενίσχυση ΙΤΚ, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αποκολλήσεις αυτές δεν εξαρτώνται από το επίπεδο της σκληρότητας της μητρικής και ενισχυτικής φάσης, αλλά οι αιτίες αφορούν κυρίως τη διαδικασία της ανάμιξης των πρώτων υλών και της πυροσυσσωμάτωσής τους. Επίσης, αναφέρεται ότι τέτοιου είδους αποκολλήσεις εντοπίζονται κυρίως στα όρια του αποτυπώματος της τριβολογικής ακίδας, που σημαίνει ότι σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται και από την εφαρμοζόμενη ένταση της τριβολογικής δοκιμής.



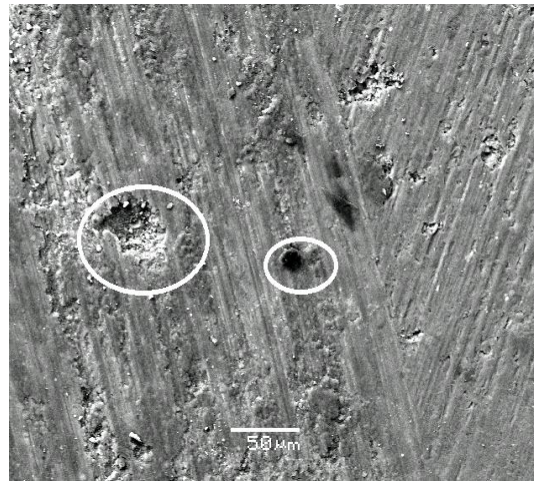
Εικόνα B29.α. Μικροφωτογραφία φθαρμένου δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 200 μm .



Εικόνα B29.β. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 100 μm .

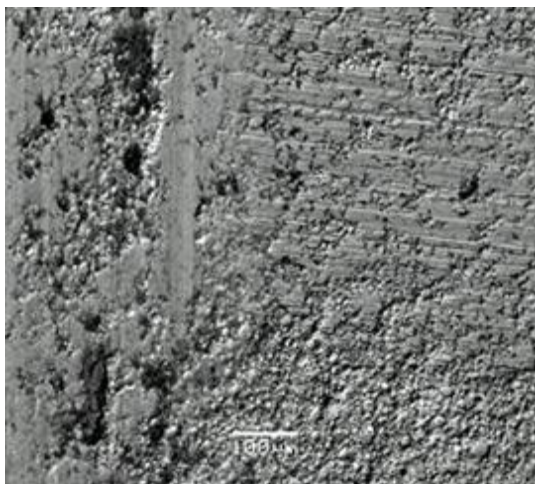


Εικόνα B29.γ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15- κλίμακα: 50 μm.

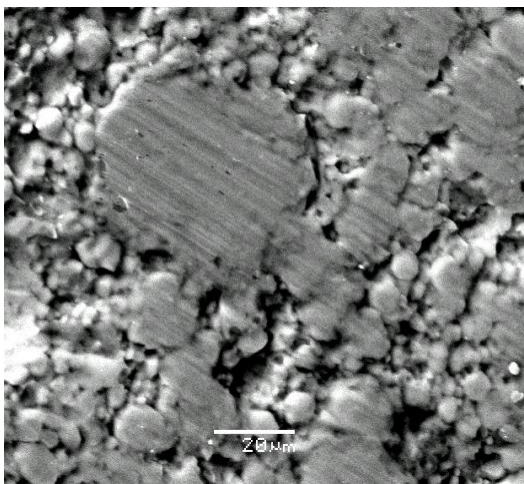


Εικόνα B29.δ. Μικροφωτογραφία εσωτερικής δομής του ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC15 - κλίμακα: 50 μm.

Αναφέρεται ενδεικτικά, ότι μεταξύ των δοκιμίων των μικροφωτογραφιών των Εικόνων B28 και B29 (Al/Si-10% ITK και Al/Si-10% ITM, αντίστοιχα), η ποσοστιαία διαφοροποίηση του βάθους του ίχνους φθοράς είναι ίση με 54.4%, γεγονός που καταδεικνύει τη σημαντική συνεισφορά της συμμετοχής των ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών στην ανάπτυξη των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών μήτρας Al/Si, συνεισφορά επίσης αποδιδόμενη στο σχηματισμό νέων ασβεστοπυριτικών φάσεων, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του Ca των τεφρών με το Si του κράματος. Αυξάνοντας την ποσοστιαία κ.β. συμμετοχή των τεφρών στο σύνθετο, η ένταση της τάσης αυτής μειώνεται ελαφρώς (στις αντίστοιχες περιπτώσεις 15 και 20% κ.β. συμμετοχής της τέφρας, η ποσοστιαία διαφοροποίηση είναι 22.1 και 11.3% αντίστοιχα), η τάση όμως αυτή καθ' αυτή, αποτυπώνεται σαφώς. Στις Εικόνες B30.α-β περιλαμβάνονται μικροφωτογραφίες του δοκιμίου TC22, όπου φαίνονται σαφώς οι εκτεταμένες διαταραχές εντός του ίχνους φθοράς τους, που οφείλονται στην μεγάλη κ.β. συμμετοχή των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στα σύνθετα, οι αποκολλήσεις των οποίων οδηγούν και στο σχηματισμό περισσότερων κενών χώρων στην επιφάνεια των υπό-εξέταση δοκιμίων. Ακόμα και στην περίπτωση της 20 % κ.β. συμμετοχής των τεφρών στα σύνθετα υλικά, και παρότι και για τα δύο είδη τεφρών παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών, επαληθεύεται το συμπέρασμα των λιγότερο εκτεταμένων επιφανειακών διαταραχών στην περίπτωση χρήσης ITK. Ο Πίνακας B16 παραθέτει τα αποτελέσματα των αναλύσεων της χημικής σύστασης των διαφόρων σημείων των συνθέτων δοκιμίων TC13, TC15 και TC22, στη βάση των οποίων προκύπτει η προσέγγιση των επιφανειακών περιοχών στις οποίες βρίσκονται συγκεντρωμένα τα σωματίδια της τέφρας, τα σκληρά συστατικά των οποίων αρκετές φορές συνεισφέρουν ευεργετικά στο συντελεστή τριβής των συνθέτων.



Εικόνα B30.α. Πανοραμική μικροφωτογραφία ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC22 - κλίμακα: 100 μμ.



Εικόνα B30.β. Μικροφωτογραφία ίχνους φθοράς του δοκιμίου TC22 - κλίμακα: 20 μμ.

Πίνακας B16. Χημ. σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμίων TC13, TC15 και TC22

Χημ. Ένωση	TC13	TC15	TC22
SiO ₂	17.0	49.8	53.2
Al ₂ O ₃	34.6	38.4	38.5
Fe ₂ O ₃	1.10	3.45	3.4
CaO	46.5	7.00	4.35
Na ₂ O	0.40	0.4	0.3
K ₂ O	0.22	0.1	<0.1
MgO	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	<0.1	0.04	0.04
MnO	<0.1	<0.1	<0.1

Σημειώνεται ότι οι προσκολλήσεις των σωματιδίων λόγω τριβής, καθώς επίσης και το επιφανειακό όργανο, το οποίο εντοπίζεται στα σύνθετα υλικά της μελέτης αυτής, εμποδίζει την κίνηση μεταξύ ακίδας-δίσκου, οδηγώντας σε ακόμα μεγαλύτερη φθορά λόγω τριβής. Οι περιοχές των προσκολλήσεων υφίστανται σκλήρυνση από την επαναλαμβανόμενη παραμόρφωση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σημαντικού αριθμού μικρορηγματώσεων, που οδηγούν σε τρύπες και επιφανειακές ατέλειες σωματιδίων (voids and dislocations) [10]. Όπως σε άλλες δημοσιευμένες μελέτες [11], έτσι και εδώ, παρατηρείται ότι η τριβολογική φθορά των υλικών συνοδεύεται και από αποκόλληση σωματιδίων του **κράματος** που είναι κολλημένα με σωματίδια των τεφρών. Σημειώνεται επίσης ότι οι περιπτώσεις στις οποίες

εντοπίζονται σπασμένα σωματίδια τεφρών, είναι συνήθως τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια.

B.1.3.6 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si

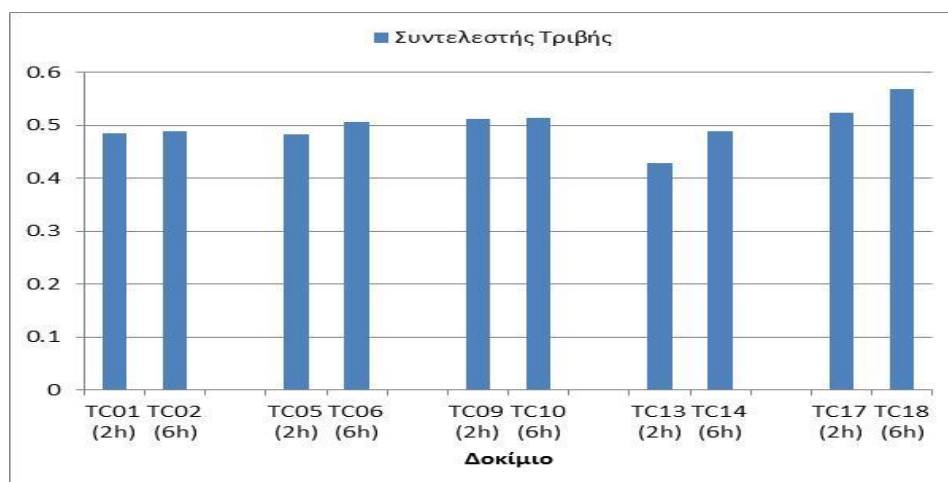
Ιδιαίτερη προσοχή δίδεται στην επίδραση που έχει ο χρόνος της πυροσυσσωμάτωσης στην ανάπτυξη των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si, ενισχυμένων με σωματίδια ITM και ΙΤΚ, καθώς αποτελεί ένα κρίσιμο τεχνολογικό παράγοντα που επηρεάζει, τόσο την οικονομικότητα της διαδικασίας παρασκευής των υλικών, όσο και τις τελικές ιδιότητές τους. Αναφέρεται ότι στη συνήθη παραγωγική διαδικασία υλικών αλουμινίου με κονιομεταλλουργία (χωρίς τη χρήση φάσης ενίσχυσης), εφαρμόζονται χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης μεταξύ 20 και 75 λεπτών. Στην προκειμένη περίπτωση, όπου οι κόκκοι Al αναμιγνύονται σε ποσοστό έως και 20% κ.β. με σωματίδια τεφρών, οι προκαταρκτική μελέτη με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, έδειξε ότι τα υλικά αποκτούν τη βέλτιστη μικροδομή τους (από άποψη ομοιογενούς πυροσυσσωμάτωσης) έπειτα από ένα διάστημα 90-120 λεπτών, ξεκινώντας την έψηση από θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατηρήθηκε στην προκαταρκτική μικροσκοπική εξέταση των υλικών, ότι οι επιφανειακές μικροαλλοιώσεις της δομής λαμβάνουν χώρα έπειτα από τα πρώτα 160 λεπτά της πυροσυσσωμάτωσης, οπότε: οι 2 ώρες επιλέχθηκαν ως ένα τυπικό σενάριο ολοκληρωμένης πυροσυσσωμάτωσης και οι 6 ώρες, ως σενάριο εξέτασης οριακών συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης. Όπως διαπιστώθηκε από τον έλεγχο της μικροδομής των συνθέτων υλικών, τα σωματίδια των τεφρών περιβάλλονται από μεταλλικούς «λαιμούς» εντός της μήτρας, η παρουσία των οποίων αποδίδεται στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, η οποία και καταλήγει στη συνένωση των σωματιδίων των τεφρών με αυτά της μεταλλικής μήτρας. Οι παρατηρηθέντες λαιμοί γίνονται λεπτότεροι με την αύξηση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης (προς επιβεβαίωση των θεωρητικών αναμενομένων), γεγονός το οποίο, σε σημαντικό βαθμό, εξηγεί και τα αποτελέσματα της μελέτης της σχέσης χρόνου πυροσυσσωμάτωσης-τριβολογικών επιδόσεων.

Γενικά, προκύπτει ότι **όσο μικρότερος είναι ο χρόνος της πυροσυσσωμάτωσης, τόσο καλύτερες είναι οι τριβολογικές αντοχές των τελικών προϊόντων**. Η τάση αυτή γίνεται περισσότερο εμφανής στην περίπτωση των συνθέτων με ενίσχυση ITM, από ότι σε αυτά με ΙΤΚ, γεγονός το οποίο ξεκάθαρα αποδίδεται στην εκτεταμένη ανάπτυξη σκληρότερων άσβεστο-πυριτικών φάσεων στα δεύτερα, κατά την εξέλιξη της πυροσυσσωμάτωσης. Όπως προέκυψε και από τη συγκριτική εξέταση των δίωρων και εξάωρων δοκιμίων με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, όταν εφαρμόζεται για μια περίοδο μεγαλύτερη από ένα οριακό διάστημα 2.5-3 ωρών, οδηγεί σε

επιφανειακές μικροαλλοιώσεις, οι ύπαρξη των οποίων, στο σύνολό τους, υποβαθμίζουν σημαντικά τις τριβολογικές επιδόσεις των συνθέτων.

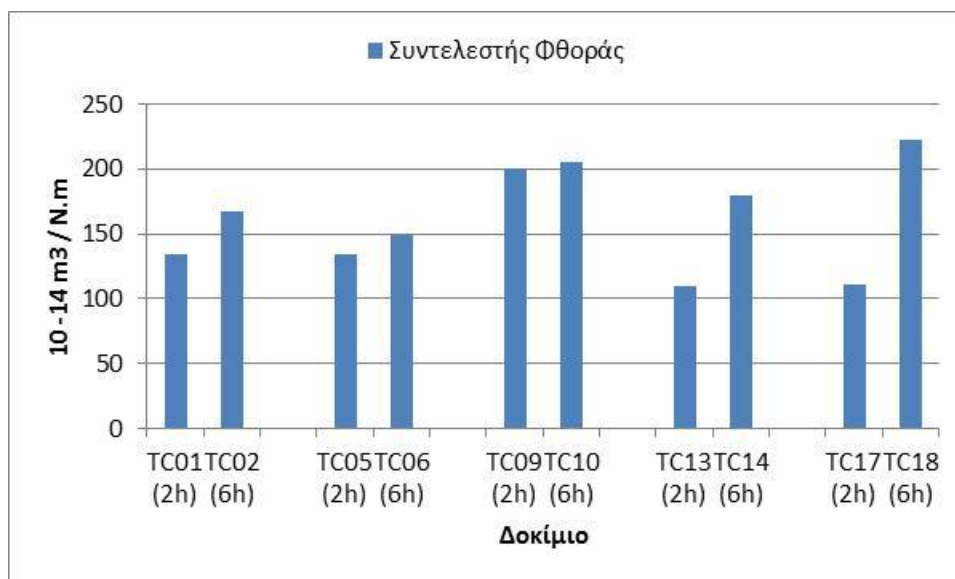
B.1.3.6.a Επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si, ενισχυμένων με ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς

Η Εικόνα B31.a παραθέτει τα ραβδογράμματα που συγκρίνουν το συντελεστή τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si τα οποία περιέχουν ΙΤΚ και έχουν υποβληθεί σε 2-ωρη και 6-ωρη πυροσυσσωμάτωση. Πέρα από την ξεκάθαρη τάση απόκτησης χαμηλότερων συντελεστών τριβής από τα για-2-ώρες-πυροσυσσωματωμένα-σύνθετα, σε σχέση με αυτά των 6 ωρών, παρατηρείται επίσης η αυξητική τάση της διαφοράς μεταξύ του συντελεστή τριβής των δίωρων και εξάωρων δειγμάτων, κατά την αύξηση του ποσοστού της κ.β. συμμετοχής της τέφρας στα σύνθετα δοκίμια. Η τάση αυτή είναι εντονότερη στα δοκίμια μήτρας Al/Si. Η ποσοστιαία διαφοροποίηση μεταξύ του συντελεστή τριβής των δοκιμίων TC02-TC01 (Al, 10% ΙΤΚ) είναι ίση με 0.081%, αυτή των δοκιμίων TC06-TC05 (Al, 15% ΙΤΚ) ίση με 2.40% και αυτή των δοκιμίων TC10-TC09 (Al, 20% ΙΤΚ) ίση με 1.95%. Αντιστοίχως, στα σύνθετα τα οποία περιέχουν ΙΤΜ, παρατηρούνται οι εξής ποσοστιαίες διακυμάνσεις στη διαφορά του συντελεστή τριβής τους: 1.23% στην περίπτωση των TC14-TC13 (Al/Si, 10% ΙΤΚ) και 8.0% στην περίπτωση του ζεύγους TC18-TC17 (Al/Si, 15% ΙΤΚ). Προφανώς, σε όλες τις περιπτώσεις διαφοροποιήσεων που περιγράφονται σε αυτό το υποκεφάλαιο, δυσμενέστερη είναι η εικόνα των τριβολογικών επιδόσεων των δίωρων δοκιμίων. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των εξάωρων δοκιμίων μήτρας Al/Si που περιέχουν 20% κ.β. ΙΤΚ και ΙΤΜ, δεν έγιναν τριβολογικές δοκιμές, καθώς οι αντίστοιχες τιμές των δίωρων δειγμάτων ήταν ήδη ιδιαίτερος αυξημένες (μέση τιμή: 0.612 στην περίπτωση της ΙΤΚ και 0.845 στην περίπτωση της ΙΤΜ).



Εικόνα B31.a Ραβδογράμματα σύγκρισης των συντελεστών τριβής των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΚ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.

Η γενική, αυτή, τάση υποβάθμισης των τριβολογικών επιδόσεων με την αύξηση των ωρών της πυροσυσσωμάτωσης, επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα ραβδογράμματα της Εικόνας B31.β, τα οποία παριστάνουν γραφικά τη διαφορά στο συντελεστή φθοράς μεταξύ των συνθέτων δοκιμίων Al και Al/Si, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες. Εξετάζοντας, όπως και προηγουμένως, στην περίπτωση του συντελεστή τριβής, τη μεταβολή του συντελεστή φθοράς μεταξύ των δίσκων και εξάρκων δειγμάτων, προκύπτουν τα ανάλογα αποτελέσματα. Η ποσοστιαία διαφορά στο συντελεστή φθοράς των TC02-TC01 είναι ίση με 20%, στην περίπτωση των TC06-TC05 ίση με 9.9% και στην περίπτωση των TC10-TC09 ίση με 2.4%. Στην περίπτωση, δηλαδή του συντελεστή φθοράς των δοκιμίων Al που έχουν ενισχυθεί με ΙΤΚ, προκύπτει ότι η ποσοστιαία διακύμανση έχει τάση μείωσης με την αύξηση του ποσοστού της κ.β. συμμετοχής των ιπτάμενων τερφών σε αυτά. Όσον αφορά τα σύνθετα δοκίμια μήτρας Al/Si τα οποία περιέχουν ΙΤΚ, οι αντίστοιχες διακυμάνσεις και η τάση είναι πιο ξεκάθαρες, λόγω της εκτεταμένης αντίδρασης του Ca της τέφρας με το Si της μήτρας. Για την ακρίβεια, η ποσοστιαία διακύμανση του συντελεστή φθοράς των δοκιμίων TC14-TC13 είναι ίση με 38.7%, ενώ στην περίπτωση του ζεύγους TC18-TC17, είναι ίση με 50.2% (έντονα αυξητική τάση).

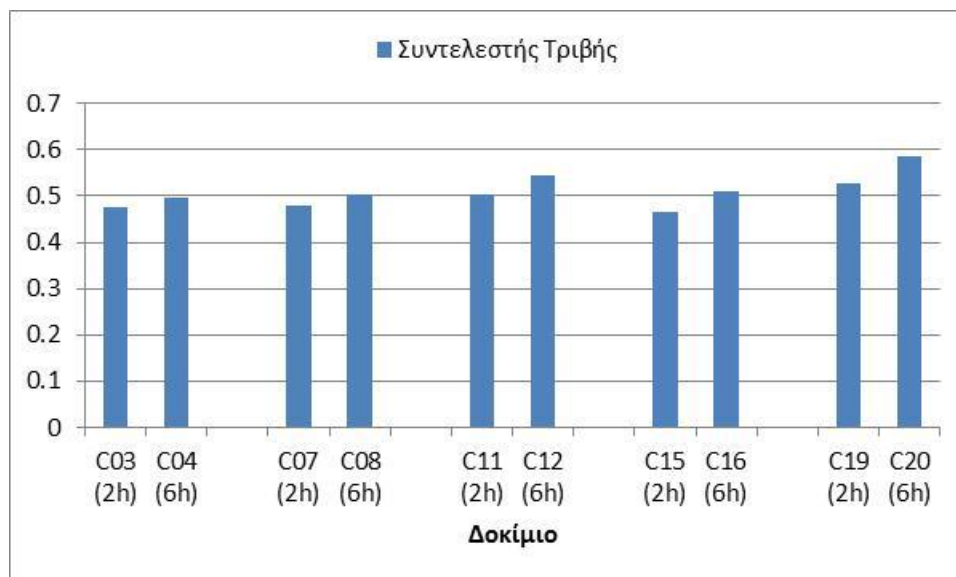


Εικόνα B31.β Ραβδογράμματα σύγκρισης των συντελεστών φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΚ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.

B.1.3.6.β Επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si, ενισχυμένων με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης

Η Εικόνα B32.α παραθέτει τα ραβδογράμματα που συγκρίνουν το συντελεστή τριβής των συνθέτων υλικών μήτρας Al και Al/Si τα οποία περιέχουν ΙΤΜ και έχουν υποβληθεί σε 2-ωρη και 6-ωρη πυροσυσσωμάτωση. Η παρατηρηθείσα τάση όσον αφορά στην επίδραση της

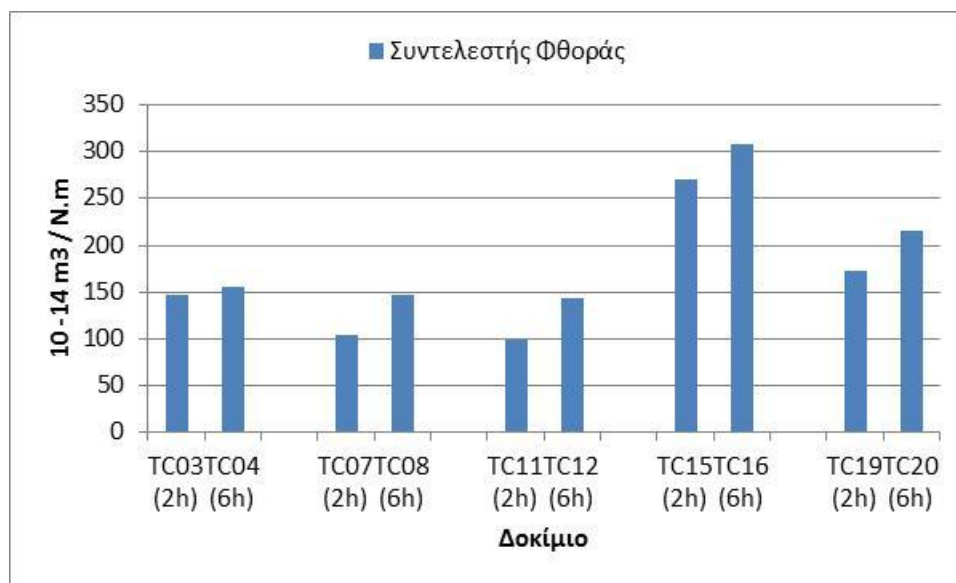
πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές επιδόσεις των δοκιμών ενίσχυσης ΙΤΚ, επαληθεύεται και για τα σύνθετα δοκίμια τα οποία έχουν ενισχυθεί με ΙΤΜ, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις, τα εξάωρα δοκίμια έχουν υποβαθμισμένες τριβολογικές επιδόσεις, σε σχέση με τα δίωρα. Ειδικά στην περίπτωση των υλικών μήτρας Al/Si, οι συνέπειες της εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης είναι ιδιαίτερα έντονες, και συνδέονται απευθείας με το γεγονός της αντίδρασης της περίσσειας του ενεργού Si του πληρωτικού υλικού, με το Al της μήτρας του συνθέτου. Επίσης, αναφέρεται ότι η τάση αύξησης της έντασης της επίδρασης αυτής, με την αύξηση της ποσοστιαίας κ.β. συμμετοχής των ιπτάμενων τεφρών στα σύνθετα δοκίμια, γίνεται κατάδηλη στην περίπτωση της ενίσχυσης με σωματίδια ΙΤΜ. Για την ακρίβεια, η ποσοστιαία διαφοροποίηση του συντελεστή τριβής στα δοκίμια TC04-TC03 (Al, 10% κ.β. ΙΤΜ) είναι ίση με 4.2%, στα δοκίμια TC08-TC07 (Al, 15% κ.β. ΙΤΜ), ίση με 5.1% και στο ζεύγος δοκιμίων TC12-TC11 (Al, 20% κ.β. ΙΤΜ), ίση με 7.3%, παρουσιάζοντας μια ξεκάθαρα αυξητική τάση έντασης της επίδρασης των ωρών της πυροσυσσωμάτωσης, με την αύξηση της ποσοστιαίας κ.β. συμμετοχής των ιπτάμενων τεφρών στο σύνθετο δοκίμιο. Εξίσου ξεκάθαρη είναι η τάση έντασης της επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης με την αύξηση του ποσοστού της κ.β. συμμετοχής της τέφρας και για τα δοκίμια μήτρας Al/Si, τα οποία έχουν ενισχυθεί με ΙΤΜ: η ποσοστιαία διαφοροποίηση του συντελεστή τριβής στο ζεύγος δοκιμίων TC16-TC15 (Al/Si, 15% κ.β. ΙΤΜ) είναι ίση με 8.43% και για το ζεύγος δοκιμίων TC20-TC19 (Al/Si, 10% κ.β. ΙΤΜ), ίση με 9.8%.



Εικόνα B.32.α Ραβδογράμματα σύγκρισης του συντελεστή φθοράς των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΜ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.

Εξετάζοντας την τάση της επίδρασης των ωρών της πυροσυσσωμάτωσης με βάση το συντελεστή φθοράς (Εικόνα B32.β), προκύπτουν ακραιφνώς τα ανάλογα αποτελέσματα: η ποσοστιαία διαφοροποίηση του συντελεστή φθοράς του ζεύγους δοκιμίων TC04-TC03 είναι ίση με 4.8%, στην περίπτωση των TC08-TC07 ίση με 29.7% και στην περίπτωση των TC12-

TC11 ίση με 31.1%. Επιβεβαιώνεται, δηλαδή, γραμμικά, η συνεργατική επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης και της κ.β. ποσοστιαίας συμμετοχής της τέφρας στην υποβάθμιση των τριβολογικών επιδόσεων των συνθέτων. Ομοίως, στην περίπτωση των συνθέτων μήτρας Al/Si, στο ζεύγος δοκιμίων TC16-TC15, η ποσοστιαία διαφοροποίηση στο συντελεστή φθοράς είναι ίση με 12.4% και για το ζεύγος δοκιμίων TC20-TC19 αυξάνεται περίπου στο 20% (19.94%).



Εικόνα Β.32.β Ραβδογράμματα σύγκρισης του συντελεστή τριβής των διαφόρων συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ΙΤΜ, έχοντας υποστεί πυροσυσσωμάτωση για 2 και 6 ώρες.

Πρέπει να τονισθεί, ότι η επίδραση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης είναι σαφής και παραμένει η ίδια και για όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μητρικών-ενισχυτικών φάσεων. Είναι γεγονός ότι η τάση αυτή είναι πιο περιορισμένη για τις περιπτώσεις ενίσχυσης ΙΤΚ, καθώς οι αναπτυσσόμενες διαφοροποιήσεις εκεί είναι περισσότερο ισορροπημένες. Τα γεγονόσ αυτό αποδίδεται κυρίως στους 2 παρακάτω λόγους:

1. οι νέες άσβεστο-πυριτικές φάσεις ξεκινούν να διαμορφώνονται από την θερμοκρασία των 550°C, και
2. ο σχηματισμός των επιφανειακών δομών-συσσωματωμάτων είναι ποσοτικά ισοδύναμος στις περιπτώσεις της 2-ωρης και 6-ωρης πυροσυσσωμάτωσης, και συνεπώς προκαλεί εξίσου σημαντική υποβάθμιση στα αντίστοιχα σύνθετα.

Όπως θα δειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο (Β.1.4), τα αποτελέσματα των τριβολογικών επιδόσεων των συνθέτων, βρίσκονται σε ευθεία σύγκλιση με αυτά των δοκιμών της σκληρότητας, όπως και λογικά αναμένονταν.

B.1.3.7 Μελέτη της σύστασης των επιφανειακών υπολειμμάτων που προκύπτουν από τις τριβολογικές δοκιμές των συνθέτων

Σημαντική συνεισφορά στην αντίληψη της τριβολογικής συμπεριφοράς των των συνθέτων έχει η μελέτη της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των επιφανειακών σωματιδιακών υπολειμμάτων που προκύπτουν από την τριβή της ακίδας Al_2O_3 με την επιφάνεια των δοκιμίων των συνθέτων υλικών (wear debris). Η μεταφορά υλικού από την ακίδα στο δίσκο προκαλεί -κατά περιπτώσεις- την εκτεταμένη εμφάνιση σωματιδιακών υπολειμμάτων στην επιφάνεια του δίσκου [12], η μελέτη των οποίων δύναται να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση των σκληρότερων ορυκτολογικών φάσεων των σωματιδίων των τεφρών στην ακίδα Al_2O_3 .

Οι χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με Φασματοσκοπία Περίθλασης και Φθορισμού Ακτινών-Χ, αντίστοιχα (XRD, XRF) και δείχνουν ότι τα συλλεχθέντα δείγματα σωματιδιακών υπολειμμάτων από την επιφάνεια επιλεγμένων δοκιμίων έχουν σύσταση αντιπροσωπευτική του μίγματος μητρικής-ενισχυτικής φάσης (επιλέχθηκαν τα δοκίμια TC18 και TC19, για λόγους αντιπροσωπευτικότητας του συνόλου των δοκιμίων). Σημειώνεται ότι τα σκληρότερα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών που περιέχονται στα σύνθετα μπορούν να προκαλέσουν φθορά και απώλεια υλικού στη ακίδα Al_2O_3 , επιφανειακή υποβάθμιση η οποία με τη σειρά της μπορεί να φθείρει σημαντικά την επιφάνεια του δοκιμίου.

Ο Πίνακας B17 περιλαμβάνει τη χημική σύσταση των σωματιδιακών υπολειμμάτων (WD), όπως αυτά παρελήφθησαν από τα δοκίμια TC18 και TC19. Η σύστασή τους δίδεται σε αντιπαράθεση με αυτήν επιφανειακών σωματιδίων που ελήφθησαν επί τούτου, για λόγους σύγκρισης (TC18 και TC19). Στον Πίνακα B18 δίδονται, εν συντομία, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα επιφανειακών σωματιδιακών υπολειμμάτων των δοκιμίων αυτών.

Πίνακας B17. Χημική σύσταση επιφανειακών υπολειμμάτων συλλεχθέντα στο ίχνος φθοράς (wear debris –WD) και η αντίστοιχη του πλήρους υλικού.

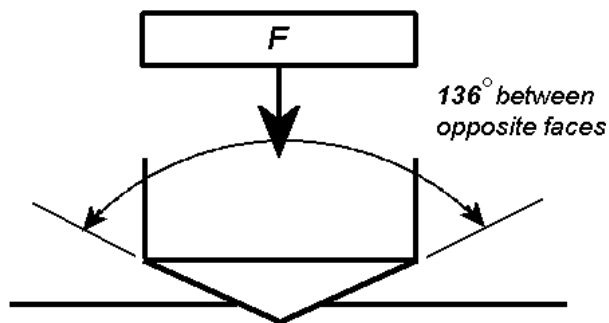
Χημ. Ένωση	TC18 (%)	TC18-WD (%)	TC19 (%)	TC19-WD (%)
SiO ₂	12.00	12.20	7.3	7.17
Al ₂ O ₃	81.20	82.00	89.9	90.95
Fe ₂ O ₃	2.25	2.15	1.12	0.71
CaO	4.15	3.88	1.66	0.90
Na ₂ O	0.2	0.1	0.1	0.1
K ₂ O	0.1	0.1	0.1	0.1
MgO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TiO ₂	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
SO ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
MnO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Πίνακας B18. Σύσταση επιλεγμένων περιοχών εντός του ίχνους φθοράς των δοκιμών TC13, TC15 και TC22 (+++: έντονη παρουσία, ++: μέτρια παρουσία, +: ασθενής παρουσία, -: απουσία)

Ορυκτό	Χημ. Τύπος	TC18 (%)	TC18-WD (%)	TC19 (%)	TC19-WD (%)
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	+	+	Ίχνη	Ίχνη
Άμορφο	{glass}	-	-	-	-
Ασβεστίτης	CaCO ₃	+	+	-	-
Μεταλ. Al	Al	+++	+++	+++	+++
Χαλαζίας	SiO ₂	+	+	+	Ίχνη

B.1.4 Μέτρηση επιφανειακής σκληρότητας των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας

Στο υποκεφάλαιο B.1.4 παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης της επιφανειακής σκληρότητας, κατά Vickers, των συνθέτων δοκιμίων. Η μέτρηση της σκληρότητας κατά Vickers ανήκει στο δεύτερο είδος των πειραματικών μεθόδων, δηλαδή είναι σκληρότητα αυλάκωσης. Η μορφολογία που αποτυπώνεται το εφαρμοζόμενο φορτίο / βάρος στην επιφάνεια του υλικού είναι τετραεδρικής πυραμίδας [13], σύμφωνα με την Εικόνα B.33.α



Εικόνα Β.33.α Μορφολογία πυραμίδας αποτυπώματος φορτίου / βάρους με τη μέθοδο Vickers.

Η επιλογή της γωνίας γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει ορθή αναλογία στην αντιστοίχιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της πυραμίδας με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά αποτυπωμάτων άλλων τεχνικών της σφαίρα στην Brinell. Η σκληρότητα κατά Vickers (VHN ή DPH) είναι συνάρτηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της πυραμίδας, του μήκους των διαγωνίων του αποτυπώματος που σχηματίζεται, καθώς επίσης και του βάρους που εφαρμόζεται. Μαθηματικά, αποτυπώνεται με τον παρακάτω τύπο:

$$DPH = \frac{2 \cdot P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{L^2} = \frac{1,854 \cdot P}{L^2}$$

Όπου:

P : το βάρος του εφαρμοζόμενου φορτίου (kg)

L : ο μέσος όρος του μήκους των διαγωνίων του αποτυπώματος (mm)

Η σκληρότητα Vickers έχει δύο διακριτά εύρη δυνάμεων: α) τη μικρο-σκληρότητα (φορτίο: 10 - 1000g) και β) τη μακρο-σκληρότητα (φορτίο: 1 - 120kg) [13]. Στην προκειμένη περίπτωση, η δοκιμή έγινε με εφαρμογή φορτίου ίσο με 6 kg ενώ λαμβάνονται 5 μετρήσεις για κάθε δείγμα (τελική τιμή: μέσος όρος 5μετρήσεων/δείγμα).

Β.1.4.1 Επιφανειακή σκληρότητα υλικών μήτρας Al

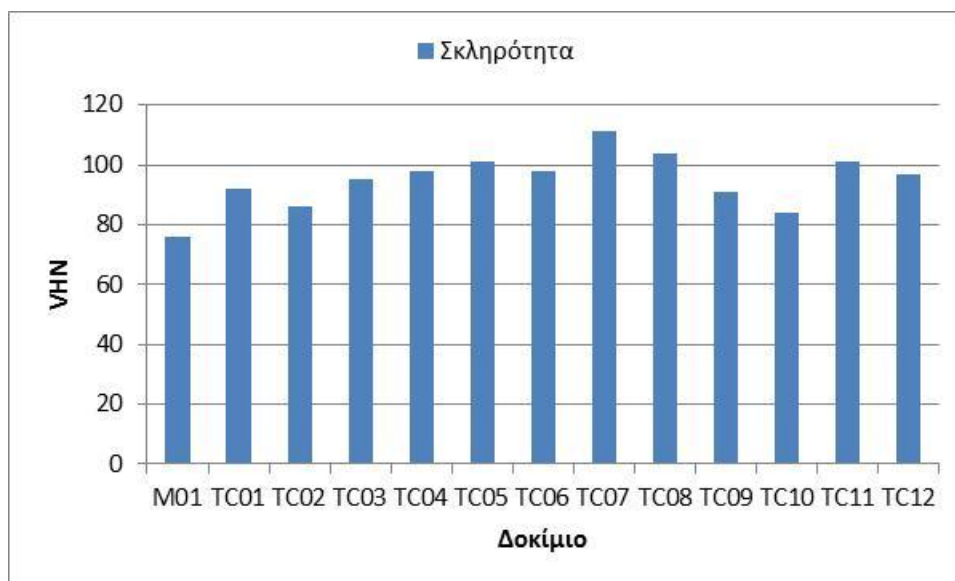
Ο Πίνακας Β.19 παραθέτει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιφανειακής σκληρότητας κατά Vickers, για τα σύνθετα υλικά μήτρας Al (ακολουθείται η κωδικοποίηση των συνθέτων με βάση το προηγούμενο κεφαλαίο, των τριβολογικών δοκιμών). Η πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά, είναι ότι η τάση που επεδείκνυαν τα σύνθετα υλικά μήτρας Al κατά τον τριβολογικό τους έλεγχο, επαληθεύεται, εν πολλοίς, και από τις δοκιμές μέτρησης της σκληρότητάς τους. Πρώτα απ' όλα, αναφέρεται ότι η χρήση ιπτάμενων τεφρών ως υλικό ενίσχυσης του Al οδηγεί -υπό όλους τους συνδυασμούς

ποσοστού και είδους της φάσης ενίσχυσης- σε αύξηση των τιμών σκληρότητας της καθαρής μητρικής φάσης. Επίσης, προκύπτει ότι η χρήση της ΙΤΚ επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την ΙΤΜ, γεγονός που επαναλαμβάνεται σε όλες τις περιπτώσεις των αντιστοιχών συνθέτων δοκιμίων (10, 15 και 20% ανάμιξη –Εικόνα Β33.β). Ακόμα, προκύπτει ότι το βέλτιστο κ.β. ποσοστό αντικατάστασης της μητρικής φάσης από τα σωματίδια της ΙΤΚ είναι, **και** στην περίπτωση της σκληρότητας, **ίσο με 15%**. Είναι, προφανώς, απόλυτα λογικά τα αποτελέσματα των δοκιμών σκληρότητας και τριβής να αλληλοεπικυρώνονται, καθώς και τα δύο μεγέθη αναφέρονται στις ίδιες θεμελιώδεις, πρωτογενείς, επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η τάση που περιγράφηκε στα υποκεφάλαια Β.3.6.α και β, περί της επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στις τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων, επαληθεύεται πλήρως και όσον αφορά τη σκληρότητα των συνθέτων υλικών μήτρας ΑΙ. Για την ακρίβεια, στην περίπτωση των συνθέτων μήτρας ΑΙ και ενίσχυσης ΙΤΚ, η μέση τιμή διαφοροποίησης των τιμών της σκληρότητας μεταξύ δίωρων και εξάωρων δειγμάτων ανέρχεται στις 5.3 μονάδες VHN (σε όλες τις περιπτώσεις τα δίωρα δείγματα έχουν υψηλότερη τιμή από ότι τα εξάωρα) ενώ στην περίπτωση ενίσχυσης ΙΤΜ η αντίστοιχη μέση τιμή είναι ίση με 4.6 μονάδες VHN.

Πίνακας Β19. Επιφανειακή σκληρότητα Vickers των συνθέτων δοκιμίων μήτρας ΑΙ.

Κωδικός Συνθέτου	Μητρική Φάση	Ενισχυτική Φάση (%)	Πυροσυσ. (h)	Σκληρότητα (VHN)
M01	ΑΙ	-	2	76
TC01	ΑΙ	KFA/10	2	92
TC02	ΑΙ	KFA/10	6	86
TC03	ΑΙ	MFA/10	2	95
TC04	ΑΙ	MFA/10	6	98
TC05	ΑΙ	KFA/15	2	101
TC06	ΑΙ	KFA/15	6	98
TC07	ΑΙ	MFA/15	2	111
TC08	ΑΙ	MFA/15	6	104
TC09	ΑΙ	KFA/20	2	91
TC10	ΑΙ	KFA/20	6	84
TC11	ΑΙ	MFA/20	2	101
TC12	ΑΙ	MFA/20	6	97



Εικόνα B.33.β Ραβδογράμματα σύγκρισης της τιμής της σκληρότητας των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al.

B.1.4.2 Επιφανειακή σκληρότητα υλικών μήτρας Al/Si

Ο Πίνακας B.20 παραθέτει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιφανειακής σκληρότητας κατά Vickers, για τα σύνθετα υλικά μήτρας Al/Si.

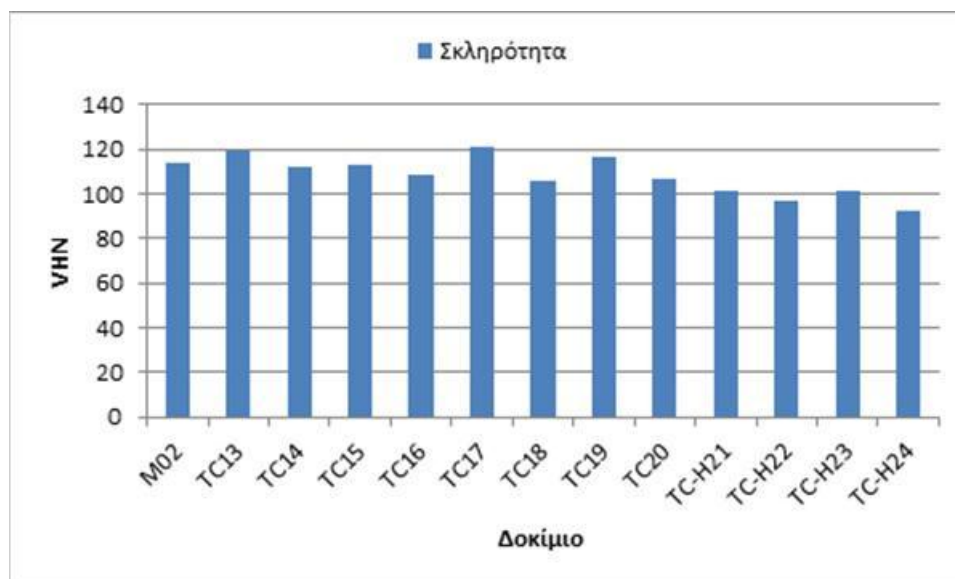
Πίνακας B20. Επιφανειακή σκληρότητα Vickers των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si.

Κωδικός Συνθέτου	Μητρική Φάση	Ενισχυτική Φάση (%)	Πυροσυσ. (h)	Σκληρότητα (VHN)
M02	Al/Si	-	2	114
TC13	Al/Si	KFA/10	2	119
TC14	Al/Si	KFA/10	6	112
TC15	Al/Si	MFA/10	2	113
TC16	Al/Si	MFA/10	6	109
TC17	Al/Si	KFA/15	2	121
TC18	Al/Si	KFA/15	6	106
TC19	Al/Si	MFA/15	2	117
TC20	Al/Si	MFA/15	6	107
TC-H21	Al/Si	KFA/20	2	101
TC-H22	Al/Si	KFA/20	6	97
TC-H23	Al/Si	MFA/20	2	101
TC-H24	Al/Si	MFA/20	6	92

Όπως προκύπτει από τις μετρήσεις της επιφανειακής σκληρότητας Vickers των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si, και σε αυτήν την περίπτωση, η ενίσχυση του κράματος με χρήση ΙΤΚ οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα, από ότι με χρήση ΙΤΜ. Η θεμελιώδης εξήγηση της παρατήρησης αυτής αναφέρεται επίσης στη βάση του σχηματισμού των σκληρότερων ορυκτολογικών φάσεων από την αντίδραση του Ca της φάσης ενίσχυσης με το Si του κράματος. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί, ότι προτού τα δείγματα υποβληθούν στις δοκιμές της σκληρότητας έχουν αφαιρεθεί οι επιφανειακές δομές-συσσωματώματα και έχουν λειανθεί με χαρτί λείανσης SiC grid 400 και 600. Παρόλα αυτά, υπήρξαν περιπτώσεις κατά τις οποίες η μετρητική ακίδα προσέπιπτε σε κενό, σχηματισθέν από την απομάκρυνση των επιφανειακών δομών –οι μετρήσεις αυτές δεν λήφθηκαν υπόψη για την εξαγωγή του τελικού μέσου όρου.

Μια πρώτη παρατήρηση από τα αποτελέσματα της σκληρότητας, είναι ότι, παρότι το κράμα Al/Si είναι ούτως ή άλλως αρκετά σκληρό, εντούτοις η συμμετοχή των τεφρών σε κάποιες περιπτώσεις ενισχύει την ιδιότητα αυτή της μητρικής φάσεως. Για την ακρίβεια, αντικατάσταση του κράματος σε ποσοστό 15% κ.β. από σωματίδια ΙΤΚ, οδηγεί σε μια αυξητική ποσοστιαία διαφοροποίηση της τιμής της σκληρότητας κατά +5.78%, που είναι και η σημαντικότερη ποσοστιαία αύξηση από αυτές που προέκυψαν. Επίσης, φαίνεται ότι και στις περιπτώσεις όπου προκύπτει υποβάθμιση των τιμών της σκληρότητας λόγω της προσθήκης των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, αυτή κινείται σε «ανεκτά» ποσοστιαία επίπεδα, για συμμετοχή των τεφρών έως και 15% κ.β. Ο όρος «ανεκτή» υποβάθμιση, δεν προκύπτει από κάποιου είδους συσχέτιση των τιμών της σκληρότητας με συγκεκριμένη βιομηχανική εφαρμογή, αλλά αποτελεί μια καθαρά στατιστική προσέγγιση, και αφορά τη συσχέτιση της με αντίστοιχα δεδομένα σχετικών προσφάτως δημοσιευμένων μελετών [14, 15]. Η υψηλότερη ποσοστιαία υποβάθμιση που προκύπτει στα υλικά μήτρας Al/Si με περιεχόμενο έως και 15%, παρατηρείται στο δείγμα TC18 (ΙΤΚ 15% - 6 ώρες), και είναι της τάξης του -12.3%. Βεβαίως, το αντίστοιχο δείγμα των δύο ωρών (TC17) είναι αυτό το οποίο εμφανίζει τη διαφοροποίηση +5.78%, γεγονός που αποδίδει ανάγλυφα τις συνέπειες των επιφανειακών μικροαλλοιώσεων, λόγω της εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης.

Σε ευθεία σύγκλιση με τα αποτελέσματα των τριβολογικών μετρήσεων, προκύπτει ότι η αντικατάσταση του κράματος σε κ.β. ποσοστό 20% οδηγεί σε εκτεταμένη υποβάθμιση της επιφανειακής σκληρότητας των συνθέτων υλικών. Ειδικά στις περιπτώσεις των εξάωρων δειγμάτων, η ποσοστιαία διαφοροποίηση της τιμής της σκληρότητας σε σχέση με το κράμα, φθάνει στο -23.96% (TC-H24). Πρέπει να σημειωθεί ότι παρά το προφανές πλεονέκτημα που προκύπτει για τα σύνθετα υλικά Al/Si-ΙΤΚ, εντούτοις οι αντίστοιχες τιμές των συνθέτων Al/Si-ΙΤΜ δεν απέχουν ιδιαίτερος, και αυτό χάρη στην ύπαρξη του χαλαζία. Η Εικόνα B.33.γ παραθέτει τη συνολική σύγκριση των τιμών της σκληρότητας των υλικών μήτρας Al/Si.



Εικόνα B.33.γ Ραβδογράμματα σύγκρισης της τιμής της σκληρότητας των συνθέτων δοκιμίων μήτρας Al/Si.

Ως γενικό συμπέρασμα των αποτελεσμάτων των δοκιμών της σκληρότητας, προκύπτει ότι επαληθεύεται, ουσιαστικά πλήρως, το γεγονός της επωφελούς -για τις επιφανειακές ιδιότητες των συνθέτων- αντικατάστασης της μητρικής φάσης κατά ένα ποσοστό έως και 15% κ.β, τόσο στην περίπτωση της ΙΤΚ, όσο και της ΙΤΜ (στη μεταξύ τους σύγκριση είναι οριακά επωφελέστερη η χρήση της ΙΤΚ). Επίσης, επιβεβαιώνονται όλες οι διαπιστωθείσες τάσεις κατά την εξέταση των τριβιολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων, δηλ. α) ότι δεν ενδείκνυται η συμμετοχή των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών σε ποσοστό 20% κ.β. (και άνω), καθώς προκύπτει μεγάλος αριθμός εξαρθρωμένων σωματιδίων και περιοχές με κενούς χώρους εντός των συνθέτων υλικών και β) ότι μεγάλος χρόνος πυροσυσσωμάτωσης οδηγεί σε εκτεταμένες επιφανειακές μικροαλλοιώσεις, οι οποίες και υποβαθμίζουν την ποιότητα και τις ιδιότητες των παραχθέντων υλικών.

B.1.5 Διάβρωση των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας.

Μια πτυχή των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών μήτρας Al, η οποία συσχετίζεται ευθέως με βασικές βιομηχανικές εφαρμογές τους, είναι η αντοχή τους στη χημική διάβρωση [16-20]. Οι ιδιότητες των συνθέτων που αναφέρονται στη διάβρωση, συσχετίζονται με την (εντόνως) ετερογενή μικροδομή τους, η οποία προσφέρει επαρκή χώρο για εντοπισμένη διαβρωτική επίθεση (localized attack), κυρίως υπό τη μορφή βελονισμών ή ακόμη και σπηλαιώδους διάβρωσης. Η δημιουργία των συνθηκών της έναρξης διαβρωτικής επίθεσης, συσχετίζεται με τη δημιουργία γαλβανικού ζεύγους μεταξύ της μητρικής φάσης του αλουμινίου (ή κραμάτων του) και δευτερογενών φάσεων που προκύπτουν κατά την αντίδραση των συστατικών της

φάσης ενίσχυσης με αυτά της μητρικής φάσης, ή και με ατόφια πρωτογενή συστατικά της ίδιας της φάσης ενίσχυσης. Στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου και των συνθέτων τους, είναι ευρέως αποδεκτό ότι η εντοπισμένη επίθεση διάβρωσης λαμβάνει χώρα, κυρίως, στις περιοχές εκείνες οι οποίες περιβάλλονται από καθοδικές διαμεταλλικές ενώσεις [21]. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του -εμπορικά- καθαρού Al, επηρεάζεται εντόνως από την ύπαρξη-πλούσιων σε Fe-διαμεταλλικών ενώσεων, οι οποίες μπορούν να δρουν αποτελεσματικά ως σημεία έναρξης, προκειμένου για την εξέλιξη της εντοπισμένης διάβρωσης [22]. Οι σιδηρούχες διαμεταλλικές ενώσεις αποτελούν την **κάθοδο** στη γαλβανική αυτή διεργασία, και συνεισφέρουν στη δημιουργία-τοπικά- πολύ υψηλού pH, αυστηρά στη συγκεκριμένη περιοχή του υλικού την οποία και περιβάλλουν [22], οδηγώντας έτσι στη γρήγορη εξέλιξη της διάλυσης της μήτρας Al, καταλήγοντας στη δημιουργία πολλών μικρών, επιφανειακών αυλακώσεων (διάβρωση με βελονισμούς). Επίσης, είναι πολύ πιθανό ότι προκύπτει αλληλεπίδραση μεταξύ συσσωματωμάτων που έχουν δημιουργηθεί από τις ίδιες τις διαμεταλλικές ενώσεις, δημιουργώντας έτσι τις συνθήκες οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν τη σταθερή βάση της εξέλιξης της εντοπισμένης διαβρωτικής επίθεσης.

Πέρα από το -εμπορικά- καθαρό Al, ο μηχανισμός εξέλιξης της εντοπισμένης διάβρωσης που περιγράφηκε παραπάνω λαμβάνει χώρα -υπό την ίδια θεμελιώδη θεωρία- και στα σύνθετα μέταλλο-κεραμικά υλικά μήτρας Al. Για την ακρίβεια, το πορώδες και οι τρύπες που δημιουργούνται στα σημεία διασύνδεσης των δύο φάσεων (μητρικής-ενισχυτικής), αναφέρεται ότι αποτελούν «σημεία προτίμησης» για την έναρξη της αλληλουχίας εξέλιξης της εντοπισμένης χημικής διάβρωσης, στα σύνθετα υλικά μήτρας Al (είτε ενισχυμένα με σωματίδια, είτε με ίνες) [16]. Πιο συγκεκριμένα, η υποψία βελονισμών στα σύνθετα υλικά μήτρας κράματος AA1050, ενισχυμένα με σωματίδια καρβιδίου του πυριτίου, συσχετίζεται εντόνως με την ύπαρξη μικρορηγματώσεων στις περιοχές αλληλεπίδρασης (διασύνδεσης) των δύο φάσεων [16]. Οι μικρορηγματώσεις προκύπτουν, είτε από ατελή διασύνδεση των δύο φάσεων, είτε λόγω προδιάθεσης δημιουργίας ρηγματώσεων στη φάση ενίσχυσης του υλικού, κυρίως όταν αυτή αφορά σωματίδια, προδιάθεση η οποία εξελίσσεται πλήρως μέσω της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης. Επίσης, η διάδοση της διάβρωσης με βελονισμούς, είναι πολύ πιθανό να επηρεάζεται και από τη γεωμετρία των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης. Η περιοχή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο φάσεων του συνθέτου παρουσιάζει **ενεργητική** συμπεριφορά, επηρεάζοντας εντόνως τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υλικών. Η πτυχή αυτή της διαδικασίας σύνθεσης των υλικών είναι ιδιαίτερος κρίσιμη, καθώς μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα αντιδρώντα συστατικά, τα οποία μπορούν τοπικά να διαφοροποιήσουν σημαντικά την τιμή του pH, σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές της επιφάνειας του υλικού.

Η μελέτη της χημικής διάβρωσης των συνθέτων υλικών **μήτρας Al** και ενίσχυσης **ITK και ITM**, που αναλύεται στο κεφάλαιο αυτό, έχει ως κύριο στόχο την αποσαφήνιση της

επίδρασης των σωματιδίων τέφρας υψηλής περιεκτικότητας Ca στην αντοχή των συνθέτων υλικών έναντι της χημικής διάβρωσης. Στην παρούσα φάση περιορίζεται η μελέτη στο συνδυασμό αυτό, καθώς λόγω της πολυπαραμετρικότητας των εσωτερικών χημικών διεργασιών των συνθέτων που περιλαμβάνουν μήτρα Al/Si, η επισταμένη μελέτη των υπόλοιπων συνδυασμών θα εκτείνονταν περαιτέρω του σκοπού εκπόνησης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής.

B.1.5.1 Υλικά και μέθοδοι για τη διεξαγωγή της μελέτης διάβρωσης

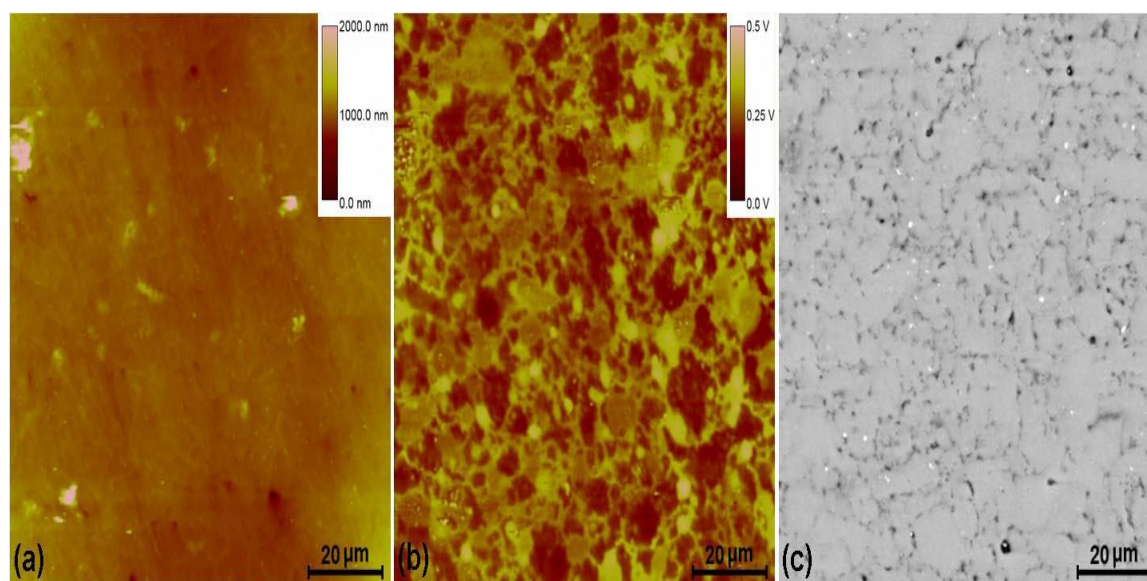
Για τη χαρτογράφηση της επιφάνειας των εξετασθέντων συνθέτων υλικών μήτρας Al και υλικού ενίσχυσης ΙΤΚ, χρησιμοποιήθηκε ατομική μικροσκοπία, με χρήση του οργάνου Veeco Multimode Nanoscope IIIa Atomic Force Microscope (AFM). Η μορφολογική και ποτενσιομετρική χαρτογράφηση των επιφανειών των συνθέτων, έγινε με τη χρήση Μικροσκοπίας Σάρωσης σωλήνα Kelvin [Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKP-FM)]. Η συγκεκριμένη τεχνική δίνει πληροφορίες σχετικά με την **ανοδική ή/και καθοδική** συμπεριφορά των διαφορετικών σωματιδίων και φάσεων που εντοπίζονται στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Οι ίδιες περιοχές εξετάστηκαν με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, με το όργανο Karl Zeiss EVO-40 και διάταξη οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων [backscattered electrons configuration (BSE)], η οποία παρέχει μια ξεκάθαρη εικόνα όσον αφορά τις διαστάσεις των παρατηρούμενων σωματιδίων, καθώς επίσης και της κατανομής τους, εντός της μεταλλικής μήτρας. Όπως και στην περίπτωση της εξέτασης της μικροδομής των συνθέτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία Ακτινών-X διασποράς ενέργειας, προκειμένου για την ημιποσοστική ανάλυση της σύστασης των διαφόρων φάσεων που παρίστανται στην επιφάνεια των υπό-εξέταση δειγμάτων.

Η αντοχή στη διάβρωση των διαφόρων δειγμάτων, αρχικά εκτιμήθηκε από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των υλικών, όπως προκύπτουν κατά την εμβάπτιση τους σε διάλυμα NaCl 0.05 M. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων, σύμφωνα με το πρωτόκολλο ASTM G3-89, με χρήση Ag/AgCl ως ηλεκτροδίου αναφοράς [Reference Electrode (RE)] και καλώδιο λευκοχρύσου, ως ηλεκτροδίου μέτρησης [Counter Electrode (CE)]. Για τις ποτενσιομετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το όργανο Autolab PGSTAT-20, με ρυθμό σάρωσης 0.2 mV/s. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος [Open Circuit Potential (OCP)] μετρήθηκε 15 λεπτά προτού αρχίσουν οι δοκιμές, και στη συνέχεια η σάρωση του δυναμικού ξεκίνησε σε σημείο -0.2 V έναντι του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Η μέτρηση σταματά όταν η τιμή της πυκνότητας διάβρωσης φθάσει περίπου στο όριο της τιμής 0.01 A/cm², η οποία θεωρείται ενδεικτική ταχείας επιφανειακής υποβάθμισης του δείγματος, λόγω διάβρωσης. Για κάθε δείγμα, καταγράφονται **τρεις** καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Οι δοκιμές εμβάπτισης των δοκιμίων διεξήχθησαν σε διάλυμα NaCl 0.05 M, με χρήση κάθετης διάταξης ηλεκτροχημικού κελιού και μεταλλικού δακτυλίου (o-ring) διαμέτρου 10mm, προκειμένου να εμποδιστεί πιθανή διαρροή διαλύματος. Εφαρμόσθηκε κάθετη θέση τοποθέτησης των δειγμάτων, προκειμένου να αποφευχθεί επαναλαμβανόμενη επικάλυψη των προϊόντων της διάβρωσης στην επιφάνεια των δειγμάτων, ούτως ώστε να λειτουργήσουν έτσι ως μόνωση για την περιοχή η οποία βρίσκεται υπό της μεταλλικής επιφάνειας. Τα δείγματα απομακρύνονται από τον ηλεκτρολύτη κάθε 50 ώρες και εξετάζονται με τη χρήση SEM-EDS. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και οι διαφοροποιήσεις στη σύσταση που προκύπτουν από την -αυξημένου χρόνου- επαφή των δειγμάτων με το διάλυμα NaCl διερευνώνται επισταμένα προκειμένου γίνουν ξεκάθαρα τα διαφορετικά είδη της διάβρωσης των συνθέτων υλικών.

B.1.5.2 Αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης των υλικών Al-ITK.

Η Εικόνα B34 παραθέτει τις μικροφωτογραφίες που προκύπτουν από την εξέταση του δοκιμίου καθαρού Al (έπειτα από 2-ωρη πυροσυσσώματωση, δοκίμιο M01) με τις τρεις προαναφερθείσες τεχνικές (AFM, SKP-FM και SEM-BSE).

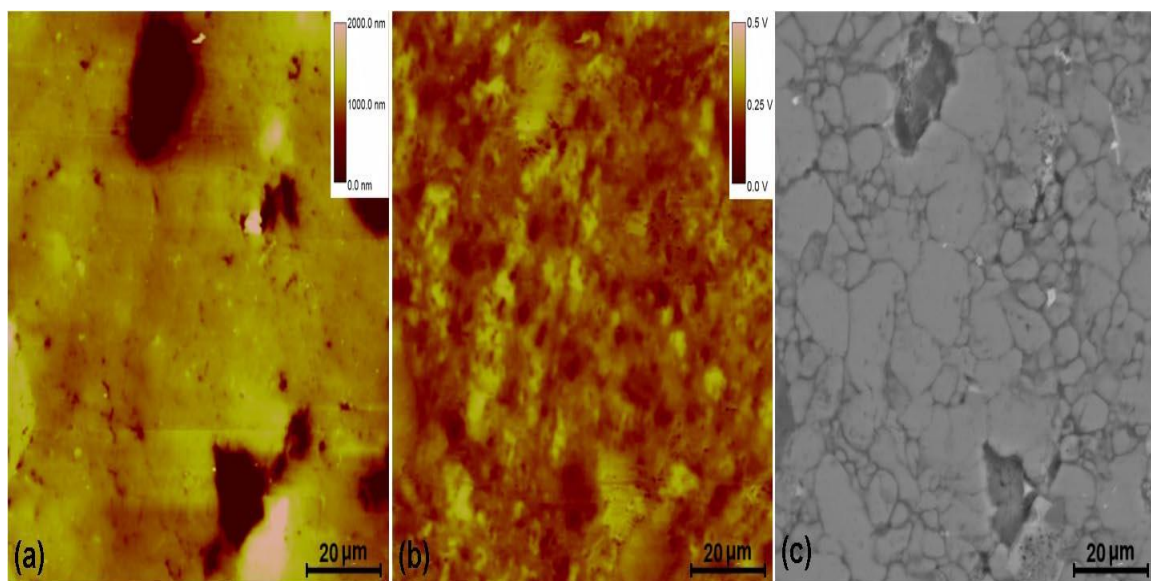


Εικόνα B.34 Χαρτογράφηση του δοκιμίου M01 με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.

Από τον τοπογραφικό χάρτη του υλικού (AFM) διαφαίνεται η τυπική μορφολογία του δοκιμίου που έχει υποστεί λείανση. Αναγνωρίζονται κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά υπό και υπέρ της μεταλλικής μήτρας (φωτεινά και σκοτεινά, αντίστοιχα). Τα φωτεινά χαρακτηριστικά συνδέονται με την παρουσία σωματιδίων στην επιφάνεια του δοκιμίου, ενώ τα σκοτεινά με υπολειπόμενο πορώδες το οποίο προέκυψε από την διαδικασία της πυροσυσσώματωσης, όπως συζητήθηκε επισταμένα, στα προηγούμενα κεφάλαια της Ενότητας B1. Από τη μορφολογία του χάρτη του δυναμικού Volta του υλικού, διαφαίνεται σαφώς η σωματιδιακή του φύση, καθώς οι διαφορετικές τιμές δυναμικού που μετρώνται κατά

τόπους, αποδίδονται σε σωματίδια διαφορετικής, οριακά, μορφολογίας. Επίσης, οι διασυννοριακές περιοχές στις οποίες συνδέονται οι διάφοροι κόκκοι του Al, εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό (φωτεινότερες σημειακές απεικονίσεις), από ότι το εσωτερικό των αυτούσιων σωματιδίων του μετάλλου. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την οξείδωση της κόνεως του Al, η οποία προκύπτει κατά παραγωγική διαδικασία του δοκιμίου. Στην μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (γ) παρουσιάζεται η ίδια δομή των κόκκων με αυτήν του χάρτη δυναμικού Volta. Επιπλέον, η μικροφωτογραφία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, αποκαλύπτει ξεκάθαρα την ύπαρξη μικρών διαμεταλλικών σωματιδίων (μικρές φάσεις, τόσο φωτεινές, όσο και σκούρες) μεγέθους ορισμένων μικρομέτρων. Τα διαμεταλλικά σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ενώσεις πλούσιες σε σίδηρο (Al_3Fe ή Al_6Fe). Η ύπαρξη των ενώσεων αυτών στα υλικά του Al αποδίδεται στη χημική σύσταση του πρωτογενούς υλικού (1^η ύλη) και είναι ήδη ευρέως γνωστή από τη βιβλιογραφία [22, 23]. Οι ίδιες διαμεταλλικές ενώσεις που είναι ξεκάθαρα ορατές στις απεικονίσεις της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, ανιχνεύονται και στην απεικόνιση της χαρτογράφησης Volta (β). Όπως φαίνεται στην απεικόνιση αυτή, τα διαμεταλλικά σωματίδια συχνά εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό από ότι η μεταλλική μήτρα την οποία και περικλείουν. Αυτό καταδεικνύει σαφώς ότι τα διαμεταλλικά σωματίδια παρουσιάζουν **καθοδική** συμπεριφορά, σε σχέση με τη μήτρα, γεγονός το οποίο πιθανότατα προκαλεί τη δημιουργία συνθηκών επίθεσης εντοπισμένης διάβρωσης από τα περιβάλλοντα σωματίδιά τους, εξαιτίας της δημιουργίας -τοπικά- γαλβανισμένων ζευγών.

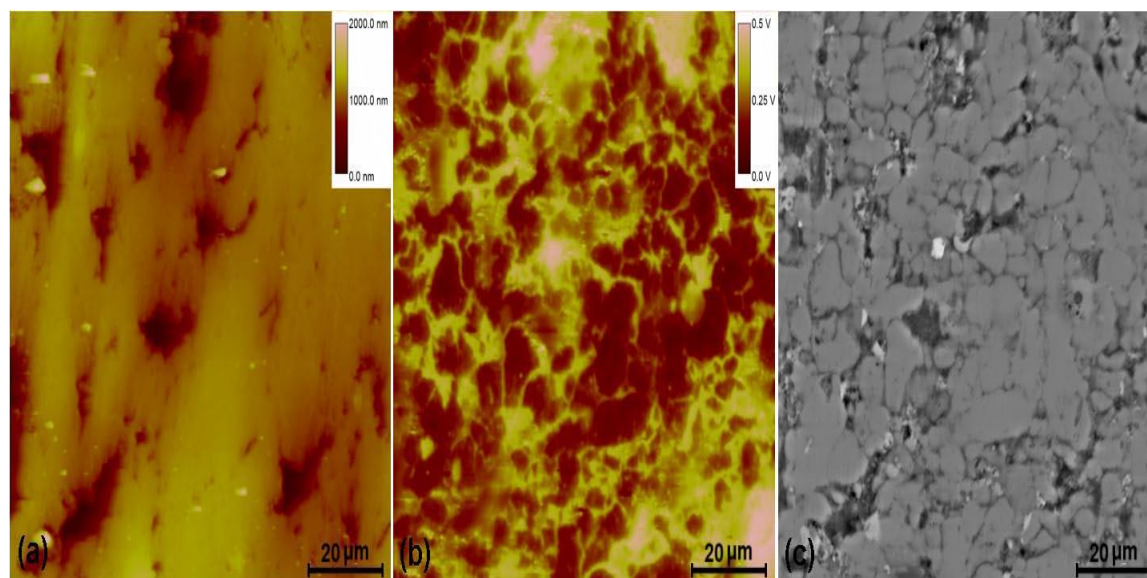
Η Εικόνα B.35 παρουσιάζει τις αντίστοιχες -με την Εικόνα B.34- μικροφωτογραφίες για το δείγμα C11, το οποίο αναφέρεται σε **μήτρα Al** και περιέχει **ITK σε κ.β. ποσοστό 10%**.



Εικόνα B.35 Χαρτογράφηση του δοκιμίου C11 με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.

Όπως προκύπτει από τον τοπογραφικό χάρτη του δοκιμίου C11, το δείγμα μήτρας Al που περιέχει σωματίδια ΙΤΚ, εμφανίζει σκοτεινές περιοχές, οι οποίες, με βάση και τη μικροφωτογραφία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (γ), αποδίδονται στα σωματίδια της τέφρας. Η χαρτογράφηση του δυναμικού Volta, δείχνει ότι αυτές οι ξεχωριστές φάσεις οι οποίες αποδίδονται στην ΙΤΚ, εμφανίζουν ξεκάθαρα υψηλότερες τιμές δυναμικού από ότι οι περιοχές οι οποίες αποδίδονται αποκλειστικά στο μητρικό υλικό (Al). Επιπλέον, όπως ήδη άλλωστε παρατηρήθηκε στο δοκίμιο καθαρού Al, οι οριακές περιοχές διασύνδεσης των κόκκων του μητρικού υλικού εμφανίζουν υψηλότερες τιμές δυναμικού από ότι, τόσο το κυρίως εσωτερικό των κόκκων Al, όσο και των σωματιδίων των τεφρών. Σημειώνεται ότι η τυπική μικροδομή συνθέτου υλικού είναι πολύ περισσότερο ξεκάθαρη στη μικροφωτογραφία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Εκτός από τα μεγαλύτερα σωματίδια της τέφρας, υπάρχουν και μικρότερα, τα οποία βρίσκονται τυχαίως διασκορπισμένα εντός της μεταλλικής μήτρας, και είναι κυρίως εντοπισμένα στις διασυννοριακές περιοχές συνένωσης των κόκκων Al. Επίσης, σχετικά μικρά σε μέγεθος - πλούσια σε Fe- διαμεταλλικά σωματίδια μπορούν να εντοπιστούν στη μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του δοκιμίου, τα οποία ήδη έχουν προηγουμένως ανιχνευτεί και στο δοκίμιο καθαρού Al.

Η Εικόνα B.36 παρουσιάζει τις αντίστοιχες -με τις Εικόνες B.34 και 35- μικροφωτογραφίες για το δείγμα D05, το οποίο αναφέρεται σε **μήτρα Al** και περιέχει **ΙΤΚ σε κ.β. ποσοστό 20%**.



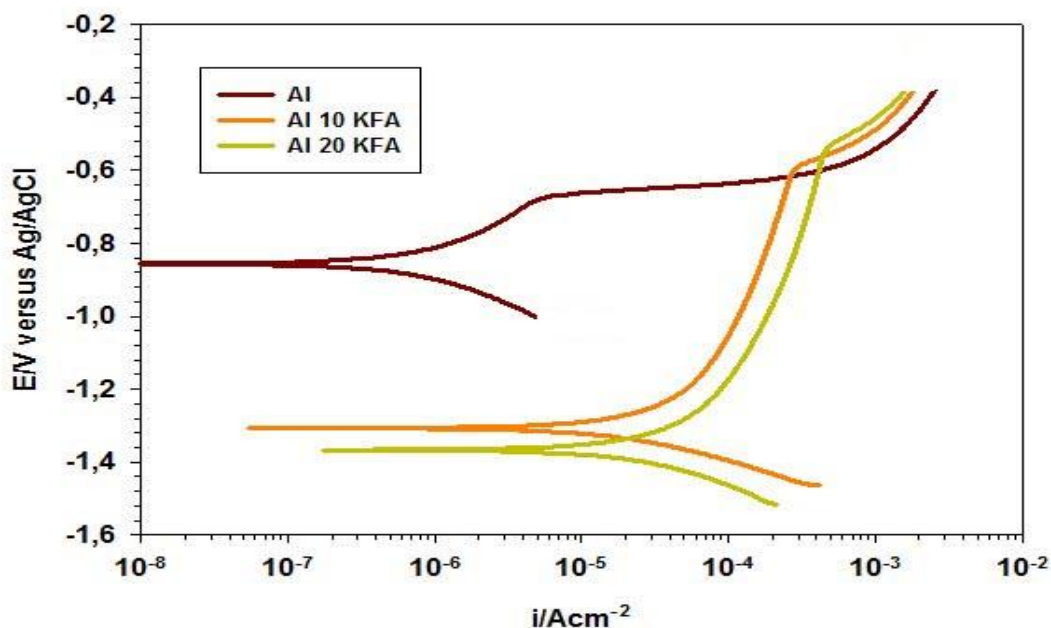
Εικόνα B.36. Χαρτογράφηση του δοκιμίου D05 με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE.

Ο τοπογραφικός χάρτης του δοκιμίου μήτρας Al με ποσοστιαία συμμετοχή ΙΤΚ ίση με 20% κ.β. (α) απεικονίζει σκουρόχρωμα σημάδια τα οποία μπορούν να συσχετιστούν με τα μεγαλύτερα σωματίδια των ιπταμένων τεφρών. Τα, ελάχιστα, μεγάλα σωματίδια ιπτάμενων

τεφρών τα οποία εμφανίζονται χαμηλότερα στον τοπογραφικό χάρτη, παρουσιάζουν υψηλότερο δυναμικό σε σχέση με αυτά της μεταλλικής μήτρας που τα περιβάλλουν.

Τα διασυννοριακά τμήματα των κόκκων εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό από ότι το εσωτερικό των κόκκων (είτε της μήτρας, είτε των τεφρών), γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για το δείγμα καθαρού Al. Παρόλα αυτά, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των διασυννοριακών τμημάτων των κόκκων και των εσωτερικών σημείων των κόκκων είναι μεγαλύτερη για το δείγμα με υψηλή κ.β. ποσοστιαία συμμετοχή ιπτάμενης τέφρας, γεγονός που παρουσίασε σημαντική επαναληψιμότητα, και δύναται να συνδεθεί απευθείας με την υψηλότερη συμμετοχή των τεφρών στο μίγμα των πρώτων υλών. Η συμπεριφορά αυτή, είναι πιθανόν να συνδέεται με φαινόμενα διαχωρισμού δευτερογενών φάσεων ή κατακρήμνισης τους στις περιοχές της διασύνδεσης των κόκκων, εξαιτίας ακριβώς της υψηλής κ.β. ποσοστιαίας συμμετοχής των ιπτάμενων τεφρών στο μίγμα των πρώτων υλών. Επίσης, προκύπτει από την παρατήρηση των λεπτομερειών του χάρτη δυναμικού Volta, ότι είναι δυνατόν να επιβεβαιώσουν τα συμπεράσματα της εξέτασης του δοκιμίου D05 από τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Για την ακρίβεια, το δοκίμιο D05 έχει όντως μεγάλα σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, τα οποία βρίσκονται και διασκορπισμένα τυχαίως στη μήτρα του δοκιμίου. Τα μεγάλα, αυτά, σωματίδια εντοπίζονται κατά προτίμηση στις διασυννοριακές περιοχές συνένωσης των κόκκων των μετάλλων, καθώς επίσης και πέριξ των, πλουσίων σε σίδηρο, διαμεταλλικών ενώσεων του μίγματος.

Η Εικόνα B37 παρουσιάζει τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων M01, C11 και D05 (Al-ITK, 0, 10 και 20% κ.β. συμμετοχή της τέφρας αντίστοιχα). Σημειώνεται ότι ο σχηματισμός των καμπυλών παρουσίασε πολύ υψηλή αναπαραγωγιμότητα.



Εικόνα B.37. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων M01, C11 και D05.

Η καμπύλη που σχετίζεται με το δοκίμιο του καθαρού Al παρουσιάζει δυναμικό διάβρωσης της τάξης των -0.860 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος της διάβρωσης (corrosion current density) είναι περίπου της τάξεως 10^{-6} A/cm^2 . Η καμπύλη φανερώνει παθητική συμπεριφορά, με δυναμικό τέλους της περιοχής παθητικοποίησης (breakdown potential) ίσο με -0.650 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl. Οι καμπύλες που σχετίζονται με τα σύνθετα δοκίμια εμφανίζουν δυναμικό διάβρωσης της τάξεως του -1.3 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl και τιμή πυκνότητας διάβρωσης ίση με $2 \cdot 10^{-5}\text{ A/cm}^2$, ως μέση τιμή των δύο συνθέσεων (10 και 20% κ.β. συμμετοχή της ΙΤΚ). Επίσης, σημειώνεται ότι η γενικότερη τάση που παρουσιάζεται σε σχέση με την πυκνότητα διάβρωσης μοιάζει ιδιαίτερα και για τα δύο σύνθετα δείγματα, τα οποία δεν παρουσιάζουν γενικά παθητική συμπεριφορά και εμφανίζουν μια απότομη αύξηση της πυκνότητας διάβρωσής τους σε τιμές δυναμικού κοντά σε αυτές του δυναμικού διάβρωσης με βελονισμό των δοκιμίων καθαρού Al.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της Εικόνας B.37, το δυναμικό διάβρωσης των συνθέτων δοκιμίων Al/ΙΤΚ κινείται εντονότερα στην αρνητική περιοχή από ότι το δοκίμιο του καθαρού Al. Επίσης, τα σύνθετα δοκίμια εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα διάβρωσης από ότι το καθαρό Al. Πιο συγκεκριμένα, τα σύνθετα δοκίμια δεν παρουσιάζουν παθητική συμπεριφορά στις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Αυτή είναι μια ένδειξη ότι η εισαγωγή των σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών στο δοκίμιο οδηγεί γενικά σε **μείωση** της αντίστασης στη διάβρωση του Al. Πιο συγκεκριμένα, η εναλλαγή του δυναμικού διάβρωσης από θετικό σε αρνητικό πρόσημο, καθώς επίσης και η αύξηση της πυκνότητας διάβρωσης, συσχετίζεται άμεσα με την προσθήκη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στη μήτρα Al. Η αύξηση της πυκνότητας που ανιχνεύεται περίπου στην τιμή των -0.6 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl, συσχετίζεται με εντοπισμένη διαβρωτική επίθεση στη μεταλλική μήτρα, όπως φαίνεται και από την καμπύλη που αποδίδεται στο δοκίμιο του καθαρού Al.

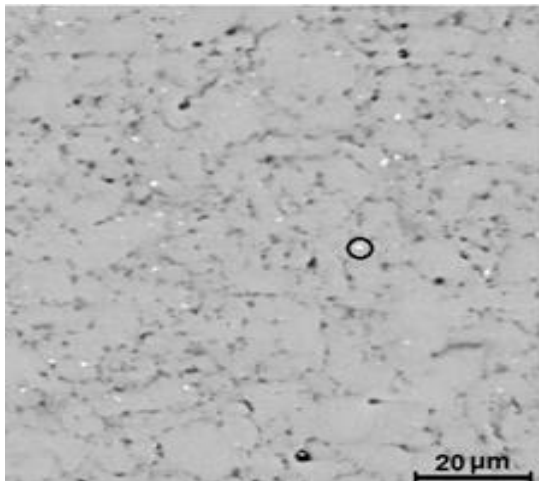
Η συμπεριφορά των συνθέτων υλικών Al/τεφρών σε σχέση με τη διάβρωση, συσχετίζεται κυρίως με δύο φαινόμενα: α) την πιθανότητα να λαμβάνουν χώρα παράλληλα οξειδωτικές αντιδράσεις στις φάσεις των ιπτάμενων τεφρών που έχουν προκύψει από την πυροσυσσωμάτωση, όπως π.χ. η οξείδωση Fe σε FeO, Fe₂O₃ ή/και Fe₃O₄. Είναι γνωστό ότι μια μορφή παρουσίας του Fe στην ΙΤΚ είναι ο Fe₂O₃, κατά τη διάρκεια, όμως, της πυροσυσσωμάτωσης, δύναται να αντιδρά με το Al, προς δημιουργία Al₂O₃, ως εξής [24]:



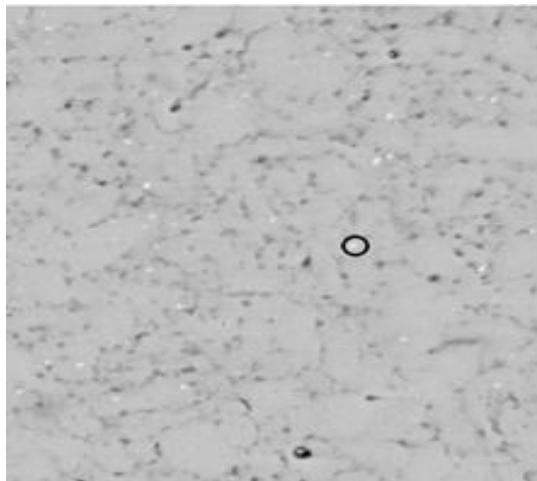
Κατόπιν της αντίδρασης αυτής, και έπειτα από τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, ο Fe μπορεί να παρευρίσκεται εντός των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων, είτε ως μεταλλικός Fe είτε ως FeO, εξαιτίας της οξείδωσής του, λόγω επαφής με τον αέρα. Επιπλέον, η υψηλή

πυκνότητα διάβρωσης των συνθέτων δοκιμίων είναι πιθανό να συνδέεται με φαινόμενα ενεργοποίησης εξαιτίας της -κατά τόπους- διαφοροποίησης των τιμών του pH, στις περιοχές διασύνδεσης σωματιδίων ιπταμένων τεφρών-σωματιδίων μετάλλου. Για την ακρίβεια, η ΙΤΚ παρουσιάζει τιμές pH μεταξύ 11.2 και 11.7, διάστημα τιμών στο οποίο το Al είναι γνωστό ότι δεν παρουσιάζει παθητική συμπεριφορά. Για το λόγο αυτό, οι τοπικές διαφοροποιήσεις των τιμών του pH, είναι πιθανό να «αναχαιτίζουν» την παθητικότητα της μεταλλικής μήτρας, οδηγώντας έτσι σε σοβαρή διάλυσή της μεταλλικής μήτρας.

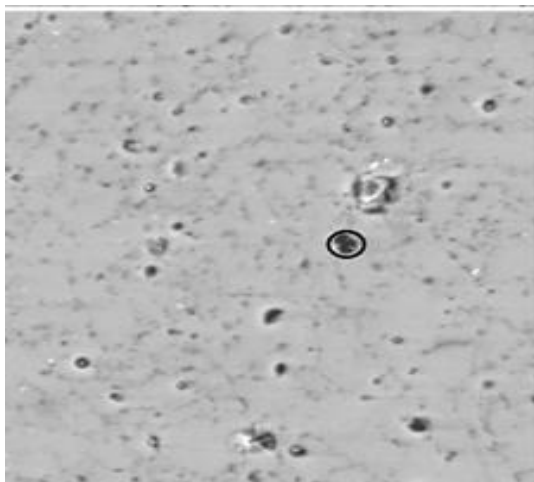
Στις Εικόνες B38.α-δ δίδονται επιλεγμένες μικροφωτογραφίες, ληφθείσες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια του δοκιμίου καθαρού Al, τόσο πριν, όσο και μετά την εμβάπτισή του στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl 0.05 M. Για την ακρίβεια, στην Εικόνα B38.α απεικονίζεται η επιφάνεια του δοκιμίου πριν από την εμβάπτισή του στο διάλυμα, και στις Εικόνες B37.β, γ και δ, έπειτα από την καταβύθισή του για 50, 100 και 200 ώρες, αντίστοιχα.



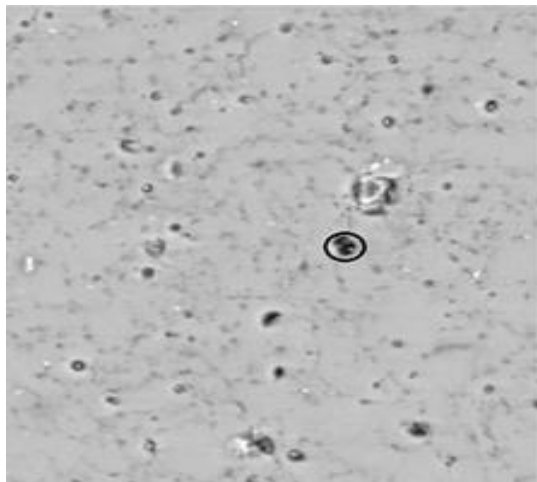
Εικόνα B38.α.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Alπυροτού εμβάπτισης τουσε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B38.β.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Alέπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B38.γ.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Alέπειτα από 100h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B38.δ.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Alέπειτα από 200h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.

Οι μικροφωτογραφίες της επιφάνειας του δοκιμίου Al προτού της εμβάπτισης και μετά 50h από αυτήν, μοιάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό. Για την ακρίβεια, στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.38.β, **δεν** εντοπίζονται προφανή σημάδια διάβρωσης. Έπειτα, όμως, από μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα υποβολής του δοκιμίου σε περιβάλλοντα διάβρωσης, όπως οι μικροφωτογραφίες των Εικόνων B38.γ και δ απεικονίζουν, οι εντοπισμένες επιθέσεις της διάβρωσης είναι εμφανέστερες, σε σημεία περίξ των περιοχών διασύνδεσης των κόκκων Al, επί των δευτερογενών σωματιδίων Al. Από τα φάσματα EDS που λήφθηκαν στα σωματίδια αυτά, φαίνεται ότι όντως στις περιοχές όπου υπάρχουν, εντοπισμένα, φαινόμενα έντονης διάβρωσης, τα σωματίδια πιθανότατα εμπεριέχουν διαμεταλλικές ενώσεις, πλούσιες σε Fe. Ορισμένα αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα της χημικής σύστασης των περιοχών αυτών (μαρκαρισμένες σε σκούρους ελλειπτικούς σχηματισμούς στις μικροφωτογραφίες της Εικόνας B.38) δίδονται στον Πίνακα B21.

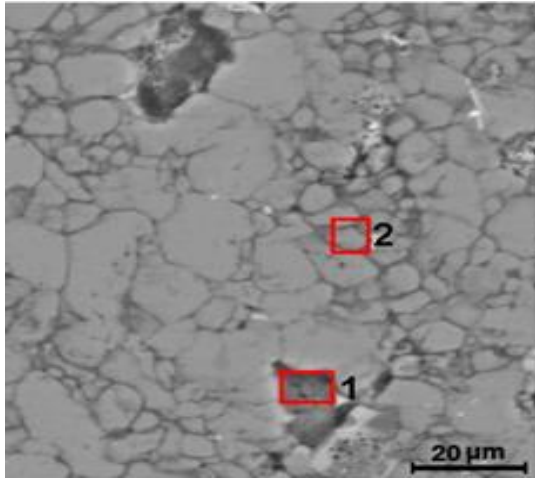
Πίνακας B21. Συγκέντρωση ορισμένων στοιχείων στις διαβρωμένες περιοχές των -υπό εξέταση- δοκιμίων.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O (%)	Al (%)	Cl (%)	Ni (%)	Fe (5)
0	4.39	88.74	-	0.32	5.04
50	4.90	87.37	-	0.26	4.68
100	18.27	80.21	0.44	-	0.26
200	17.73	79.70	0.20	-	-

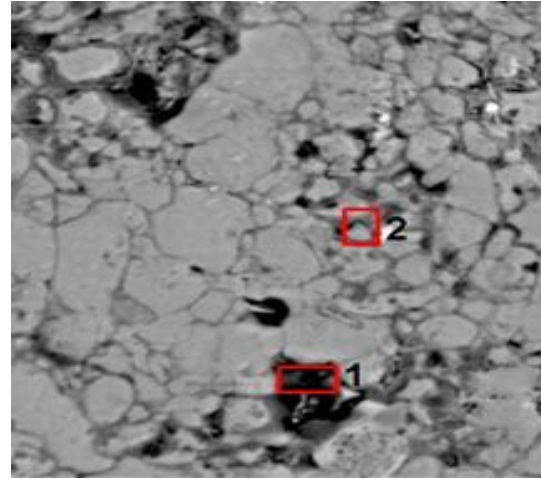
Όπως προκύπτει από τις μικροφωτογραφίες και τις σχετικές αναλύσεις της χημικής σύστασης των διαβρωμένων (και μη) περιοχών, φαινόμενα εντοπισμένης διάβρωσης λαμβάνουν χώρα **κυρίως στην περιοχή των καθοδικών διαμεταλλικών περιοχών**, χάρη στη δημιουργία γαλβανικού ζεύγους με τη μήτρα Al. Αυτό προκαλεί την εντοπισμένη διάλυση των σωματιδίων της μήτρας, στις περιοχές οι οποίες περιβάλλονται από τα διαμεταλλικά σωματίδια. Έπειτα από μεγαλύτερους χρόνους καταβύθισης των δοκιμίων στο διάλυμα NaCl 0.05 M, η εντοπισμένη διάβρωση στις διαμεταλλικές περιοχές μπορεί να προκαλέσει την αποκόλληση σωματιδίων του υλικού, προκαλώντας έτσι τη δημιουργία μικρών λάκκων επί της επιφάνειας των δοκιμίων, οδηγώντας έτσι και σε μηχανική υποβάθμιση των υλικών. Ο επιφανειακός σχηματισμός των λάκκων αυτών είναι εμφανής στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.38.γ, ενώ οι σχετική χημική ανάλυση έδειξε, αρχικά, μείωση και τελικά εξαφάνιση της ποσοστιαίας παρουσίας του Fe, επιβεβαιώνοντας έτσι την αποκόλληση διαμεταλλικών σωματιδίων, πλουσίων σε Fe.

Στις Εικόνες B.39.α-δ παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες ληφθείσες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια του δοκιμίου C11, τόσο προτού, όσο και κατόπιν της εμβάπτισής του στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl 0.05 M. Στην

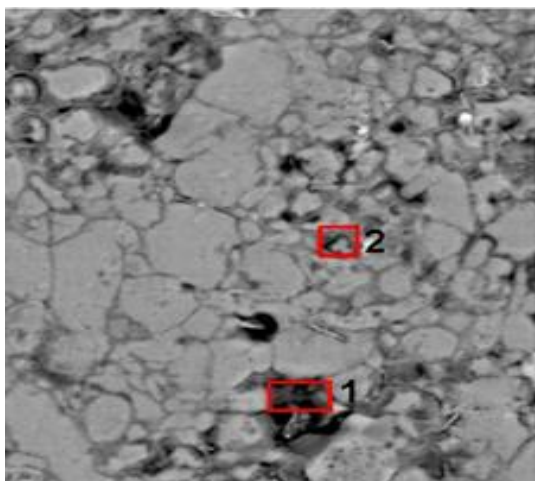
Εικόνα B39.α απεικονίζεται η επιφάνεια του δοκιμίου πριν από την καταβύθισή του στο διάλυμα, και στις Εικόνες B39.β, γ και δ, έπειτα από την καταβύθισή του για 50, 100 και 200 ώρες, αντίστοιχα. Προφανώς για λόγους σύγκρισης με το δοκίμιο αυτούσιας της μητρικής φάσης, οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος της καταβύθισης είναι απολύτως οι ίδιες.



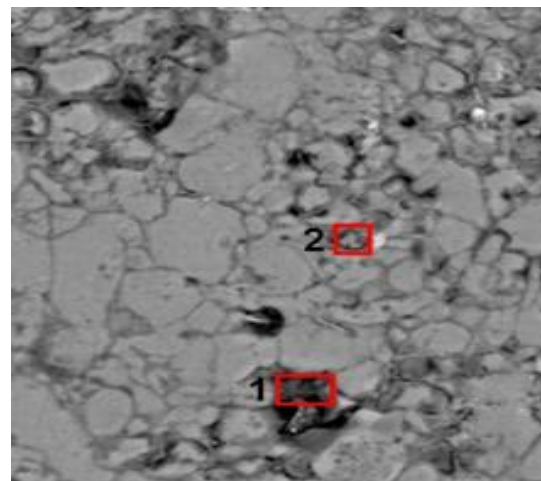
Εικόνα B39.α.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 10% ITK, προτού εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B39.β.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 10% ITK, έπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B39.γ.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 10% ITK, έπειτα από 100h εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B39.δ.Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 10% ITK, έπειτα από 200h εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl 0.05M.

Από την παρατήρηση των μικροφωτογραφιών της Εικόνας B39, είναι προφανές ότι η καταβύθιση του συνθέτου υλικού σε υγρό διαβρωτικό μέσο-ηλεκτρολύτη προκαλεί εντοπισμένη διάβρωση, η οποία αναφέρεται κυρίως σε περιοχές περιβαλλόμενες από ορυκτολογικές φάσεις, αποδιδόμενες στην ITK, και είναι εντονότερη από ότι στις περιοχές του καθαρού Al. Αυτό γίνεται ξεκάθαρο συγκρίνοντας τις Εικόνες B39.α και β. Ένας αριθμός σκουρόχρωμων σημείων εμφανίζεται στην επιφάνεια του δοκιμίου, κυρίως σε κοντινή απόσταση κοντά από περιοχές όπου βρίσκονται αυτούσια σωματίδια τεφρών. Οι πλούσιες σε Fe διαμεταλλικές ενώσεις του Al, είναι πολύ πιθανό να ενυπάρχουν αυτούσιες στο σύνθετο

δοκίμιο C11 (τα μικρά λευκά σημεία), όπου αναγνωρίζονται σημεία εντοπισμένης διαβρωτικής επίθεσης, στα σημεία αλληλεπίδρασης των σωματιδίων της μεταλλικής μήτρας με τα σωματίδια των διαμεταλλικών ενώσεων. Σημειώνεται ότι η παρουσία των διαμεταλλικών ενώσεων είναι αφενός προφανής, αφετέρου όμως προκύπτει ασφαλώς ότι ενυπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες στο σύνθετο, από ότι στο καθαρό δοκίμιο Al, κυρίως για ποσοτικούς λόγους (αντικατάσταση των σωματιδίων της μητρικής φάσης από αυτά της φάσης ενίσχυσης). Επιπλέον, τα μεγάλα σωματίδια των τεφρών, είναι πολύ πιθανό να έχουν υποστεί μερική διάλυση, γεγονός το οποίο γίνεται περισσότερο εμφανές, με την αύξηση του χρόνου της καταβύθισης των δειγμάτων (Εικόνες B39.γ και δ). Προκειμένου για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών της διάλυσης, έγιναν αναλύσεις EDS σε διαφορετικά τμήματα του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν στο μαρκαρισμένα σημεία με ένδειξη τον αριθμό «1» στις Εικόνες B39.α-δ, για διαφορετικούς χρόνους καταβύθισης, παρουσιάζονται στον Πίνακα B22.

Πίνακας B22. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 1 στις Εικόνες B39.α-δ.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
0	52.24	0.35	3.66	0.53	1.77	0.25	40.86	-	0.33
50	29.26	1.32	43.90	5.75	-	0.27	13.48	0.34	4.42
100	31.36	1.57	36.32	7.67	-	0.29	16.12	0.26	5.55
200	37.74	1.22	34.24	9.41	-	0.34	12.26	0.32	3.95

Οι αναλύσεις EDS οι οποίες έγιναν πριν την καταβύθιση των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη, αποκαλύπτουν την ύπαρξη Ca σε υψηλές συγκεντρώσεις, το οποίο μπορεί να ενυπάρχει είτε ως CaSiO_3 , είτε ως CaO . Παρόλα αυτά, χαμηλές συγκεντρώσεις S, Si, Fe και Mg μπορούν επίσης να ανιχνευτούν στην -υπό εξέταση- περιοχή. Αυτή η στοιχειακή ανάλυση αντιστοιχεί σε τυπική σύσταση ιταμένων τεφρών. Έπειτα από 50h εμβάπτισης των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 0.05 M, υπάρχει πλήρης διάλυση ή απόσπαση πλουσίων-σε-S φάσεων, καθώς επίσης και αξιοσημείωτη μείωση του σήματος του Ca. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αποδοθεί στην διάσπαση του βλαστονίτη (wollastonite, CaSiO_3), ένωση η οποία βρίσκεται διαλυμένη στο διάλυμα NaCl . Ως αποτέλεσμα, υπάρχει αύξηση της έντασης των σημάτων των Al, Si και Fe. Οι μικροφωτογραφίες των Εικόνων B39 παρουσιάζουν εντόνως τη διαλυτική τάση της μήτρας Al σε περιοχή γύρω από την εξεταζόμενη, γεγονός το οποίο συσχετίζεται ευθέως με την, τοπική, αύξηση του pH. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν στα μαρκαρισμένα σημεία με ένδειξη τον αριθμό 2 στις Εικόνες B39.α-δ, για διαφορετικούς χρόνους καταβύθισης, παρουσιάζονται στον Πίνακα B23.

Πίνακας B23. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 2 στις Εικόνες B39.α-δ

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
0	19.41	-	62.22	0.87	1.79	0.21	13.15	1.46
50	37.11	1.05	37.14	9.35	-	0.24	11.94	2.26
100	36.35	0.70	45.64	6.80	-	0.26	7.75	1.80
200	35.65	-	59.47	0.50	-	0.29	0.21	0.97

Προτού της καταβύθισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, κόκκοι Al παρατηρούνται στην σημειωμένη περιοχή 2 (Εικόνα B37). Οι αναλύσεις EDS οι οποίες ελήφθησαν σε αυτούς τους κόκκους, δείχνουν υψηλή συγκέντρωση Al μαζί με μια σχετικά υψηλή ποσότητα Ca, καθώς επίσης και μικρές ποσότητες Si, S και Fe. Έτσι, οδηγούμαστε στην υπόθεση ότι τα σωματίδια των τεφρών βρίσκονται ακριβώς κάτω από τους ορατούς κόκκους Al. Μετά τις πρώτες 50 ώρες της εμβάπτισης του δοκιμίου, τα σωματίδια αυτά ξεκινούν και γίνονται ορατά λόγω της διάλυσης της μήτρας Al. Πράγματι, εμφανίζεται αύξηση όλων των στοιχείων τα οποία αποδίδονται στην τέφρα, με εξαίρεση τα S και Ca. Ακόμα σε αυτή την περίπτωση, οι φάσεις που περιέχουν S, διαλύονται πλήρως μετά από καταβύθιση του δείγματος για 50 ώρες, καθώς η μικρή μείωση του σήματος του Ca, μπορεί να αποδοθεί σε μερική διάλυση του βαλαστονίτη. Για μεγαλύτερους χρόνους καταβύθισης, η μήτρα Al υπόκειται σε διάλυση λόγω διάβρωσης σε σχισμές (crevice corrosion) που οδηγεί με τη σειρά της σε απόσπαση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας.

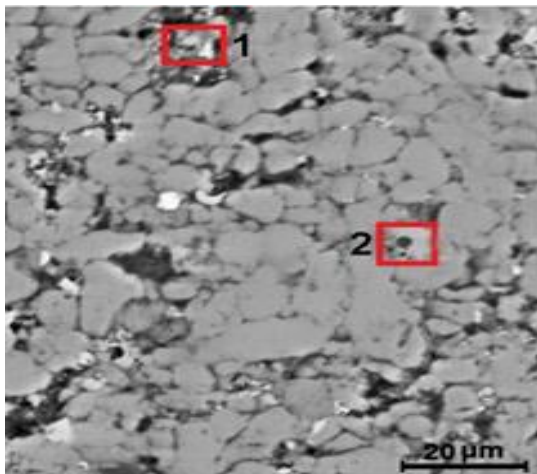
Η μορφολογία του διαβρωμένου δοκιμίου, η οποία παραπέμπει ευθέως σε διάσπαση, καθώς επίσης και οι σχετικές αναλύσεις EDS, μετά από τους διαφορετικούς χρόνους καταβύθισης, υποδεικνύουν τους παρακάτω μηχανισμούς, όσον αφορά τη διαβρωτική υποβάθμιση του υπό-εξέταση συνθέτου δοκιμίου:

1. Τα σωματίδια της ΙΤΚ υπόκεινται σε μερική διάλυση των φάσεων που είναι διαλυτές στον ηλεκτρολύτη NaCl,
2. Η μήτρα Al που περιβάλλει τα σωματίδια της ΙΤΚ υπόκειται σε διάβρωση σε σχισμές,
3. Δημιουργείται γαλβανική γέφυρα μεταξύ των υψηλής-συγκέντρωσης-Fe διαμεταλλικών σωματιδίων και των σωματιδίων Al, οδηγώντας τοπικά σε διάλυση της μητρικής φάσης.

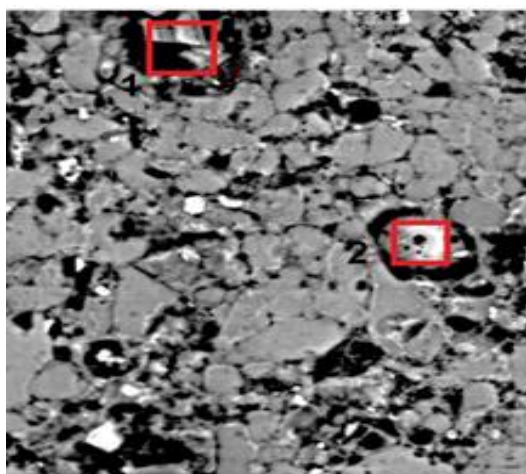
Σύμφωνα με τη μορφολογία που παρουσιάζεται στην Εικόνα B39, μπορεί να ειπωθεί ότι η **διάλυση των κυρίων φάσεων της ΙΤΚ** καθώς επίσης και η **διάβρωση σε σχισμές**, αποτελούν τους κυρίους μηχανισμούς της διαβρωτικής υποβάθμισης της επιφάνειας του συνθέτου δοκιμίου.

Στις Εικόνες B.40.α-δ παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες ληφθείσες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια του δοκιμίου D05, προτού, και

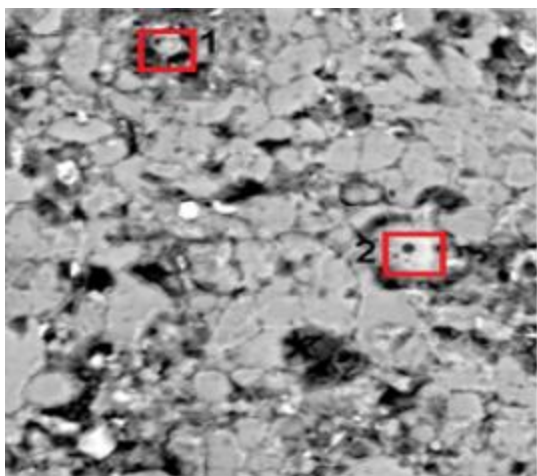
έπειτα της εμβάπτισης του στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl 0.05 M. Στην Εικόνα B39.α απεικονίζεται η επιφάνεια του δοκιμίου πριν από την βύθισή του στο διάλυμα, και στις Εικόνες B39.β, γ και δ, έπειτα από την εμβάπτιση του για 50, 100 και 200 ώρες, αντίστοιχα. Προφανώς για λόγους σύγκρισης με το δοκίμιο αυτούσιας της μητρικής φάσης, οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος της καταβύθισης είναι απολύτως οι ίδιες.



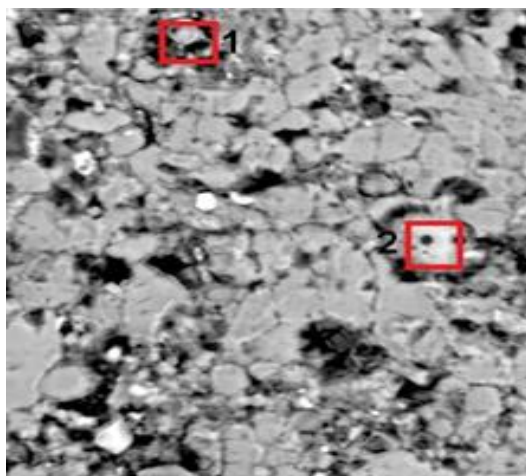
Εικόνα B40.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, προτού εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B40.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 50h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B40.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 100h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.



Εικόνα B40.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου Al – 20% ΙΤΚ, έπειτα από 200h εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0.05M.

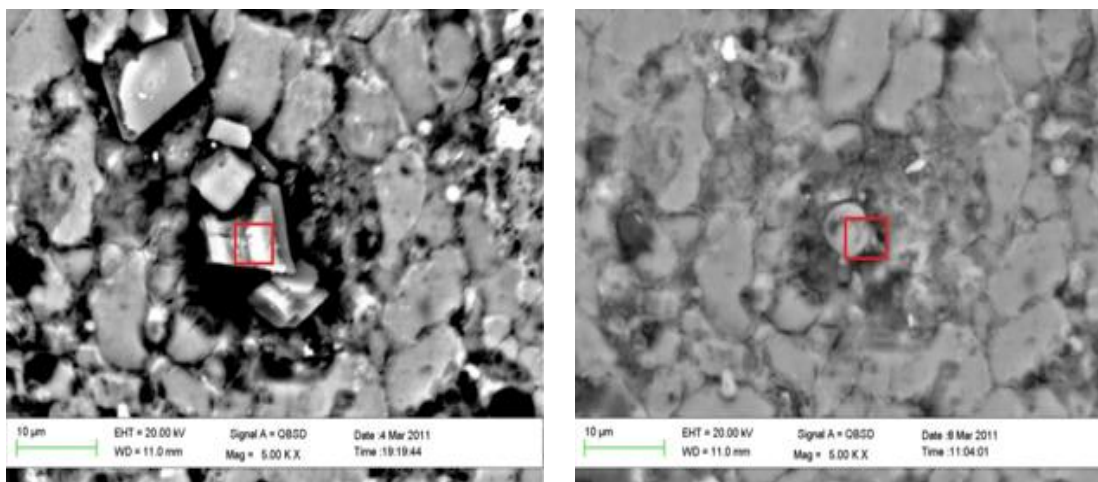
Από την παρατήρηση των μικροφωτογραφιών της Εικόνας B40 προκύπτει ότι το σύνθετο δοκίμιο D05 παρουσιάζει ισχυρή τοπική διάβρωση έπειτα από μόλις 50 ώρες εμβάπτισης του στο διάλυμα. Από τη σύγκριση των Εικόνων B39 και B40, γίνεται κατάδηλο ότι η υψηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων ΙΤΚ στο σύνθετο, δύναται να προκαλέσει την εντονότερη διαβρωτική υποβάθμισή του, μετά την εμβάπτιση του στον ηλεκτρολύτη. Λαμβάνει χώρα, και σε αυτή την περίπτωση, μερική διάλυση των μεγάλων σωματιδίων της

ITK, καθώς επίσης και διάλυση της μήτρας Al, στις περιοχές διασύνδεσής τους με τα σωματίδια της ITK. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS που έλαβαν χώρα στις περιοχές των μικροφωτογραφιών της Εικόνας B40, οι οποίες έχουν επισημανθεί με την ένδειξη «1» δίδονται στον Πίνακα B24. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα B24, προτού της εμβάπτισης του δοκιμίου, στα στοχευόμενα σημεία των αναλύσεων EDS εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις Al και Ca. Έπειτα από μόλις 50h καταβύθισης του δοκιμίου D05 στο διάλυμα, παρουσιάζεται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης Al και αύξηση της συγκέντρωσης Ca, δείγμα διάλυσης του Al. Από την εξέταση της μορφολογίας του δοκιμίου, προκύπτει σαφώς ότι εξελίσσεται ο σχηματισμός κάποιων μικροκρυστάλλων, περίξ της περιοχής που ανιχνεύονται μεγάλοι πόροι, οι οποίοι ενδέχεται να σχηματίστηκαν εξαιτίας της διάλυσης του περιβάλλοντος υλικού. Επιπλέον, και σε αυτή την περίπτωση, οι φάσεις που περιέχουν S, είτε διασπώνται τελείως είτε αποσπώνται. Σε μεγαλύτερους χρόνους εμβάπτισης, το σήμα Ca παρουσιάζει σημαντική μείωση της έντασής του, μείωση η οποία μπορεί να αποδοθεί στην διάλυση του βολαστονίτη. Η ύπαρξη των κρυστάλλων, οι οποίοι είναι εμφανέστατοι στην Εικόνα B40.β, δεν είναι ξεκάθαρη στις Εικόνες B40.γ και δ.

Οι μικροφωτογραφίες των Εικόνων B40.γ και δ, δίδονται επίσης σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην Εικόνα B.41. Όπως φαίνεται, λαμβάνει χώρα σχηματισμός των κρυστάλλων στο κέντρο της οπής μετά από την βύθιση των 50h, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις διάλυση της περιβάλλουσας μεταλλικής μήτρας. Έπειτα από 100h εμβάπτισης του δοκιμίου στο διάλυμα, οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν αποκολληθεί και είναι πολύ πιθανό να λαμβάνει χώρα εκτενής διαχωρισμός των προϊόντων της διάβρωσης, εντός της σχηματισθείσης οπής. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS της μαρκαρισμένης περιοχής της Εικόνας B.41, παρουσιάζονται στον πίνακα B25. Γίνεται προφανές, ότι οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι αποτελούνται από φάση πλούσια σε Ca, πιθανόν CaCl_2 λόγω της διάλυσης του βολαστονίτη. Μετά όμως από 100h εμβάπτισης, η συγκέντρωση του Ca είναι πολύ μικρή. Αυτό οδηγεί στην υπόθεση ότι οι κρύσταλλοι έχουν όντως αποσπαστεί, και η οπή έχει πληρωθεί από υδροξείδια Al και Si, τα οποία έχουν σχηματιστεί λόγω της διάλυσης, τόσο του CaSiO_3 (βολαστονίτης) όσο και του περιβάλλοντος μετάλλου.

Πίνακας B24. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 1 στις Εικόνες B.40.α-δ.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	S	K	Cl	Ca	Fe
0	30.88	-	49.35	1.03	2.36	-	-	14.84	0.90
50	59.51	-	12.05	0.80	-	-	0.64	26.37	0.63
100	40.18	0.76	51.75	2.93	-	0.18	0.29	1.67	1.65
200	41.48	0.75	49.65	3.23	-	0.20	0.29	1.99	1.81



Εικόνα B.41. Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης της επιφάνειας του δοκιμίου D05, κατόπιν της εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05 M.

Πίνακας B25. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις επισημασμένες περιοχές της Εικόνας B41.

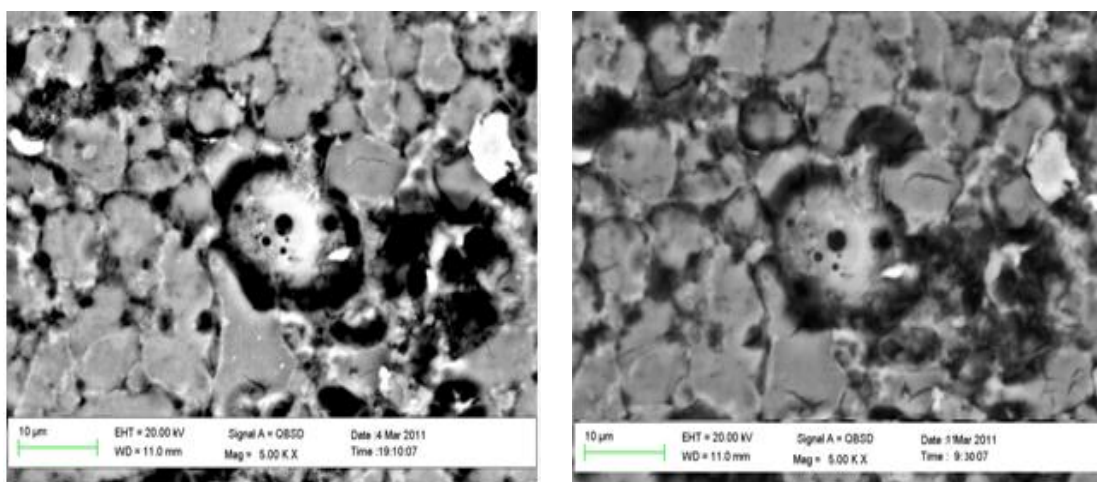
Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
0	20.31		70.54	1.11	0.32	5.31	0.11	2.30
50	51.32	1.57	18.78	14.75	1.46	8.20	0.27	3.65
100	49.83	1.48	21.79	13.96	1.51	7.10	0.26	4.07
200	49.08	1.60	21.16	14.92	1.48	7.45	0.33	4.00

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS που έλαβαν χώρα στις περιοχές των μικροφωτογραφιών της Εικόνας B40, οι οποίες έχουν επισημανθεί με την ένδειξη «2», δίδονται στον Πίνακα B26. Οι περιοχές αυτές, αναφέρονται σε σφαιρικό σωματίδιο το οποίο είναι σταθερά ενσωματωμένο στην μεταλλική μήτρα, προ της εμβάπτισης.

Πράγματι, η ανάλυση EDS προτού της εμβάπτισης του δοκιμίου παραπέμπει σε υψηλή συγκέντρωση Al και μικρές συγκεντρώσεις από Si, Ca, Ti και Fe, στοιχεία τα οποία υποδεικνύουν την ύπαρξη σωματιδίου ΙΤΚ. Μετά από 50 ώρες εμβάπτισης (Εικόνα B40.β), παρατηρείται η διάλυση του αλουμινίου που περιβάλλει το σωματίδιο. Η διάλυση της μήτρας αλουμινίου γίνεται πιο εμφανής μετά από μεγαλύτερους χρόνους καταβύθισης, καθώς το σωματίδιο της ΙΤ παραμένει ανεπηρέαστο, όπως φαίνεται από τη χημική χαρτογράφηση του EDS. Βάσει της μορφολογίας και της χημικής σύστασης του σωματιδίου της ΙΤΚ, μπορεί ασφαλώς να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι αποτελεί ένα αδρανές σωματίδιο ΙΤΚ, πλούσιο σε Si, το οποίο δεν αντέδρασε με τα συστατικά της μεταλλικής μήτρας κατά την πυροσυσσωμάτωση, καθώς καλύπτεται από ένα στρώμα άμορφης υάλου από SiO₂. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε επιλεκτική διάλυση της μήτρας Al, επί της διεπιφάνειας Al-ΙΤΚ, λόγω διάβρωσης σε σχισμές (crevice corrosion) (Εικόνα B.42).

Πίνακας B26. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στις σημειωμένες περιοχές με ένδειξη 2 στις Εικόνες B40.α-δ.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	K	Cl	Ca	Fe
50	65.99	-	2.40	0.34	-	0.68	30.59	-
100	51.86	1.12	36.02	6.66	0.44	0.13	2.13	1.64



Εικόνα B.42. Μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης της επιφάνειας του δοκιμίου D05, κατόπιν της εμβάπτισης του σε διάλυμα NaCl 0.05 M. Σημάδια ανάπτυξης διάβρωσης σε σχισμές.

Οι μικροφωτογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, καθώς επίσης και η χημική χαρτογράφηση μέσω EDS των αντιπροσωπευτικών περιοχών του δοκιμίου D05 (Al-20%ITK), επιβεβαιώνουν τους μηχανισμούς διαβρωτικής υποβάθμισης που παρατηρήθηκαν για τα δοκίμια Al/10%ITK. Τα φαινόμενα διάσπασης εμφανίστηκαν πιο έντονα για τα δοκίμια Al/20%ITK λόγω της μεγαλύτερης ποσοστιαίας συμμετοχής των σωματιδίων ITK, τα οποία ενσωματώθηκαν στη μήτρα Al.

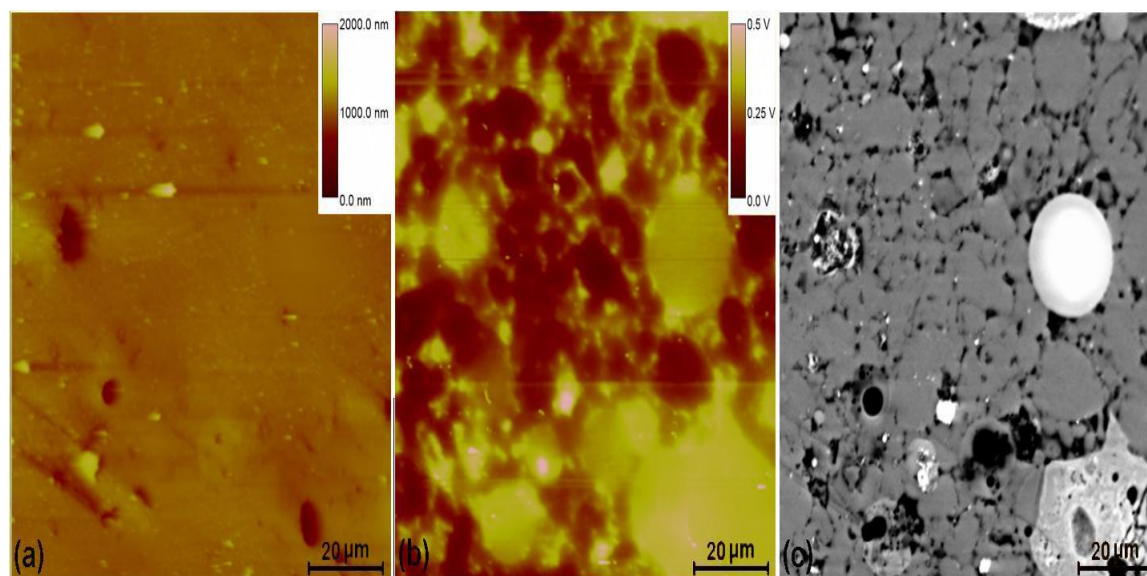
Συμπερασματικά, από την εξέταση της συμπεριφοράς έναντι της διάβρωσης των υλικών Al με ενίσχυση ITK με τα διάφορα προαναφερθέντα μέσα, προκύπτει ότι η συμμετοχή των σωματιδίων ITK διαφορετικού μεγέθους (εντός, φυσικά, του προεπιλεγμένου εύρους µm των εισαχθέντων σωματιδίων ITK) οδηγεί στη δημιουργία περιοχών διαφορετικού δυναμικού εντός των συνθέτων. Οι αντίστοιχες καμπύλες δείχνουν μία αξιοσημείωτη μείωση του δυναμικού διάβρωσης και αύξηση της πυκνότητας διάβρωσης, που σχετίζεται ευθέως με τη χαμηλότερη αντίσταση στη διάβρωση των συνθέτων δοκιμίων, σε σύγκριση με δοκίμια καθαρού Al. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί όντως συσχετίζεται με την επίδραση των σωματιδίων ITK, τα οποία, προκύπτει ότι, εμποδίζουν την εκδήλωση παθητικής συμπεριφοράς εκ μέρους του Al. Προκύπτει, επίσης, σαφώς ότι η ένταση της επίδρασης

αυτής των σωματιδίων ΙΤΚ αυξάνεται ευθέως με την αύξηση της ποσοστιαίας κ.β. συμμετοχής της ΙΤΚ.

B.1.5.3 Αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης των υλικών Al-ITM.

Η ίδια, ακριβώς, αλληλουχία χαρακτηρισμού των συνθέτων υλικών όσον αφορά τις ιδιότητές τους εναντίον της χημικής διάβρωσης, ακολουθείται και στην περίπτωση των υλικών μήτρας Al και **ενίσχυσης ITM**, προκειμένου να είναι εφικτή η απευθείας συγκρισιμότητα της επίδρασης των δύο τύπων του υλικού ενίσχυσης.

Η Εικόνα B.43 παραθέτει τις μικροφωτογραφίες που προκύπτουν από την εξέταση του δοκιμίου μήτρας Al με κ.β. περιεχόμενο 10% ITM (έπειτα από 2-ωρη πυροσυσσώματωση, δοκίμιο C03), με τις τρεις τεχνικές που εφαρμόστηκαν και στην περίπτωση των υλικών ΙΤΚ (AFM, SKP-FM και SEM-BSE).

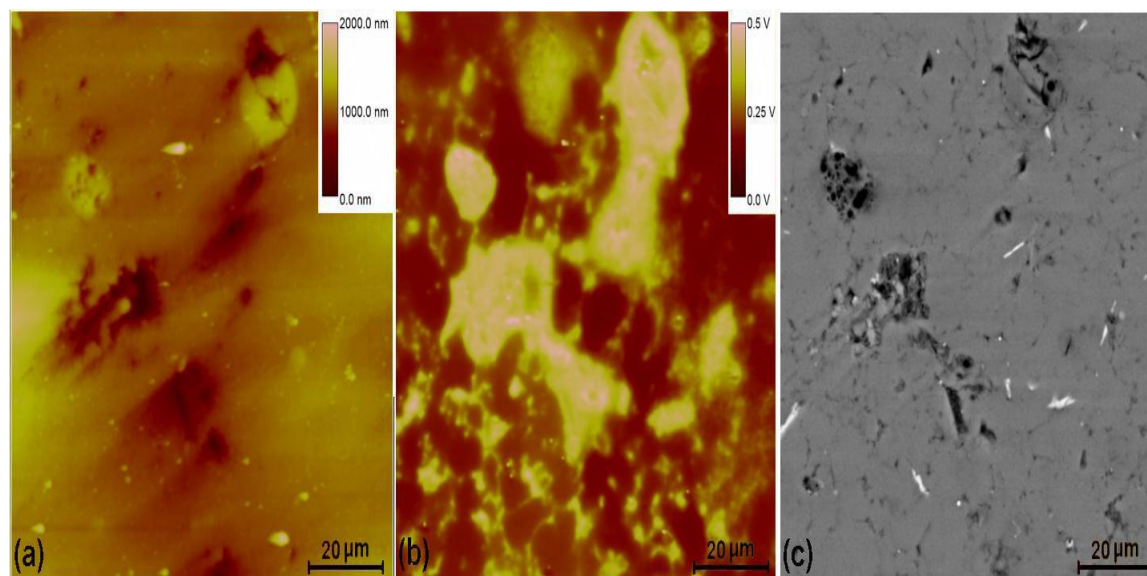


Εικόνα B.43. Χαρτογράφηση του δοκιμίου C03 (Al/10% ITM) με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE

Στον τοπογραφικό χάρτη (a) της Εικόνας B.43, εντοπίζονται σκουρόχρωμες περιοχές, χαμηλότερα από ότι το υλικό που τις περιβάλλει, γεγονός το οποίο, σύμφωνα τη μικροφωτογραφία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (c) του δοκιμίου C03, μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια των ιπτάμενων τερφρών, αλλά και στο σχηματιζόμενο πορώδες, το οποίο συσχετίζεται απευθείας με αυτά. Οι χάρτες δυναμικού Volta του ίδιου δοκιμίου καταδεικνύουν, όπως και στην περίπτωση της ΙΤΚ, ότι τα σωματίδια των ιπτάμενων τερφρών εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό από το μητρικό υλικό, καθώς επίσης και ότι οι διασυννοριακές περιοχές παρουσιάζουν υψηλότερο δυναμικό από το εσωτερικό των συνθέτων. Από την παρατήρηση της μικροφωτογραφίας Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

Σάρωσης, γίνεται εμφανές ότι τα, πλούσια-σε-Si, σωματίδια της ITM δεν έχουν αντιδράσει με το Al της μητρικής φάσης. Επίσης, τα πλούσια-σε-Fe διαμεταλλικά σωματίδια που ήταν εμφανή στην περίπτωση των δοκιμίων Al-ITK, εντοπίζονται ξεκάθαρα και στην περίπτωση των δοκιμίων ITM, γεγονός που αποδίδεται εξολοκλήρου στη χρήση του ίδιου μητρικού υλικού, και στην ενδογενή ύπαρξη των διαμεταλλικών ενώσεων σε αυτό.

Η Εικόνα B.44 παραθέτει τις αντίστοιχες μικροφωτογραφίες για το δοκίμιο D01, το οποίο αναφέρεται επίσης σε μήτρα Al και περιέχει ITM σε κ.β. ποσοστό ίσο με 20%.

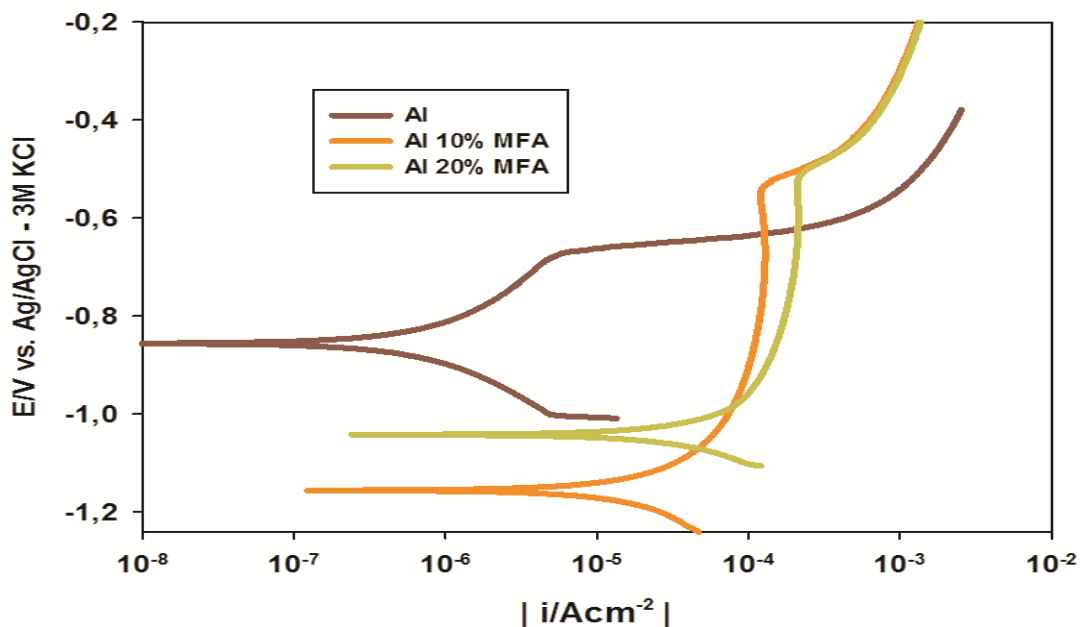


Εικόνα B.44. Χαρτογράφηση του δοκιμίου D01 (Al/20% ITM) με α) AFM, β) SKP-FM και γ) SEM-BSE

Ο τοπογραφικός χάρτης (a) του δοκιμίου D01 παρουσιάζει περισσότερα (σε σχέση με το C03) σκουρόχρωμα σημεία, δείγμα του μεγαλύτερου αριθμού μεγάλων σωματιδίων ITM, καθώς επίσης και περισσότερο εκτεταμένου πορώδους. Τα πολυάριθμα και μεγάλα σωματίδια ITM, τα οποία εμφανίζονται σε χαμηλότερο επίπεδο από ότι η μεταλλική μήτρα στην απεικόνιση αυτή, παρουσιάζουν, ως αναμένονταν, μεγαλύτερο δυναμικό από ότι τα σωματίδια του μετάλλου. Επίσης ως αναμένονταν, οι διασυννοριακές περιοχές των κόκκων παρουσιάζουν μεγαλύτερο δυναμικό από ότι οι περιοχές της κυρίως μάζας του υλικού. Συγκρίνοντας την απεικόνιση του χάρτη δυναμικού Volta του δοκιμίου D01 με τη μικροφωτογραφία του Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, παρατηρείται ότι η παρουσία μεγάλων σωματιδίων ITM, υψηλού δυναμικού Volta, δε γίνεται αντιληπτή στη δεύτερη. Από το γεγονός αυτό, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια ITM βρίσκονται εντοπισμένα **υπό ενός λεπτού στρώματος Al** (και συνεπώς δεν εντοπίζονται άμεσα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο). Από την παρατήρηση του δείγματος διαφαίνονται, τυχαίως διασκορπισμένα, σωματίδια ITM μεγάλης διαμέτρου, τα οποία εντοπίζονται κατά προτίμηση στα σύνορα των κόκκων της μεταλλικής μήτρας και των μικρών σωματιδίων των πλουσίων-

σε-Fe διαμεταλλικών ενώσεων. Ένας συγκεκριμένος αριθμός διαμεταλλικών ενώσεων τα οποία παρουσιάζουν ένα, σχετικά ασυνήθιστο, επίμηκες σχήμα, ανιχνεύονται στη μικροφωτογραφία του δοκιμίου στην Εικόνα B44. Σημειώνεται ότι τα σωματίδια αυτού του σχήματος δεν είχαν προηγουμένως ανιχνευθεί στο δοκίμιο του καθαρού Al και του δοκιμίου Al - 10%ITM, και συνεπώς πιστεύεται ότι προκύπτουν από τη διεξαγωγή συγκεκριμένων αντιδράσεων οι οποίες διευκολύνονται λόγω της υψηλότερης ποσοστιαίας παρουσίας της φάσης ενίσχυσης, κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

Η Εικόνα B.45 παρουσιάζει τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων M01, C03 και D01, οι οποίες παρουσίασαν υψηλό επίπεδο αναπαραγωγισιμότητας, όπως και στην περίπτωση των υλικών Al – ITK. Η καμπύλη πόλωσης του δοκιμίου του σχολιάστηκε στην προηγούμενη υποενότητα. Η καμπύλη του δοκιμίου το οποίο περιέχει ITM σε κ.β. ποσοστό 10% εμφανίζει δυναμικό διάβρωσης περίπου ίσο με -1.17 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl και πυκνότητα διάβρωσης ίση με $3 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Η καμπύλη που σχετίζεται με το δοκίμιο το οποίο περιέχει ITM σε κ.β. ποσοστό 20% εμφανίζει δυναμικό διάβρωσης περίπου ίσο με -1.05 V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl και πυκνότητα διάβρωσης ίση με $1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Επίσης, αναφέρεται ότι η τάση της διακύμανσης της πυκνότητας διάβρωσης είναι παρόμοια όσον αφορά τα δύο δείγματα. Η πυκνότητα της διάβρωσης παρουσιάζει απότομη αύξηση για τιμή δυναμικού περίπου ίση με -0.5V έναντι ηλεκτροδίου Ag/AgCl. Όπως και στην περίπτωση των υλικών Al – ITK, η απότομη, αυτή, αύξηση αποδίδεται στην οξείδωση του Fe της τέφρας, όπως δόθηκε στην αντίδραση (4).



Εικόνα B.45 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δειγμάτων M01, C03 και D01.

Και στις δύο περιπτώσεις των συνθέτων δοκιμίων Al – ITM, το δυναμικό της διάβρωσης κινείται έντονα στην αρνητική περιοχή, από ότι το δοκίμιο του καθαρού Al. Επιπλέον,

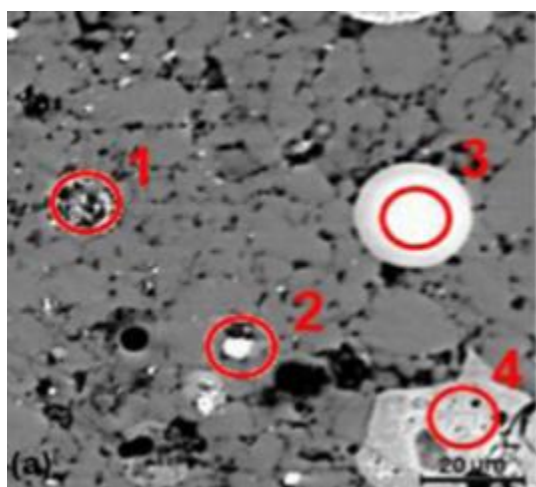
αναφέρεται ότι τα δοκίμια των συνθέτων υλικών Al – ITM παρουσιάζουν υψηλότερη πυκνότητα διάβρωσης από ότι το δοκίμιο μήτρας Al. Η μείωση του δυναμικού της διάβρωσης και η αύξηση της πυκνότητας της διάβρωσης, μπορούν να αποδοθούν στα εξής διαφορετικά φαινόμενα:

α) Λαμβάνουν χώρα παράλληλες οξειδωτικές αντιδράσεις, εξαιτίας της παρουσίας των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, όπως π.χ. η οξείδωση του Mg.

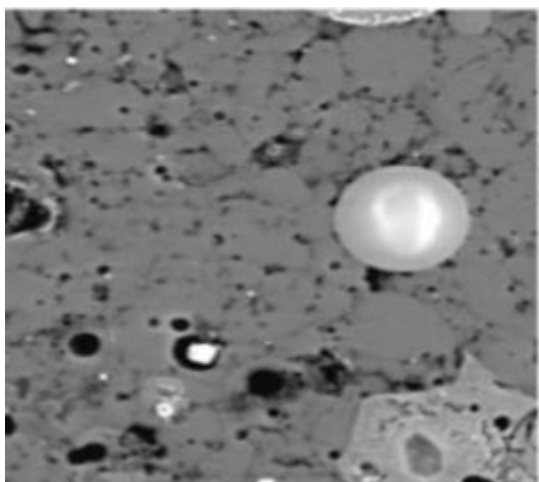
β) Διαλύεται, τοπικά, η μήτρα Al εξαιτίας της δημιουργίας γαλβανικής γέφυρας μεταξύ των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών και των διαμεταλλικών ενώσεων της μήτρας.

γ) Λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ενεργοποίησης εξαιτίας της τοπικής διαφοροποίησης των τιμών του pH, όπως και στην περίπτωση των υλικών Al – ΙΤΚ, με δεδομένο ότι το pH της ITM κινείται περίξ του 11.7-12.3, διάστημα τιμών στο οποίο το Al δεν παρουσιάζει στοιχεία παθητικοποίησης της συμπεριφοράς του. Για το λόγο αυτό, οι τοπικές διακυμάνσεις του pH αναχαιτίζουν την παθητικότητα του υλικού της μήτρας, οδηγώντας στην τοπική διάλυσή της.

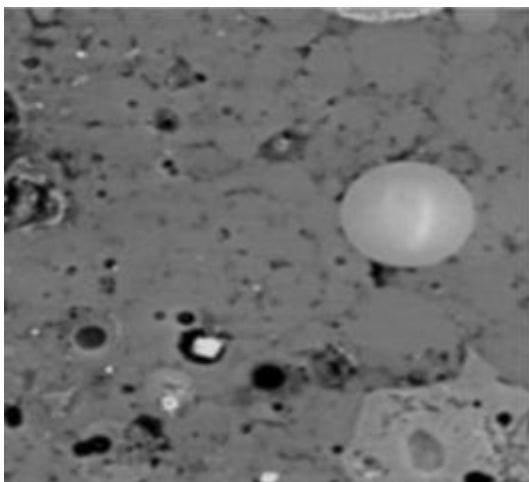
Οι Εικόνες B.46 και B.47.α-δ παρουσιάζουν: τη μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του δοκιμίου C03 πριν από την εμβάπτιση του σε διάλυμα NaCl 0.01M (B.38) και τις αντίστοιχες μικροαπεικονίσεις έπειτα από: α) 50h καταβύθισης, β) 100h καταβύθισης, γ) 200h καταβύθισης και δ) 300h καταβύθισης.



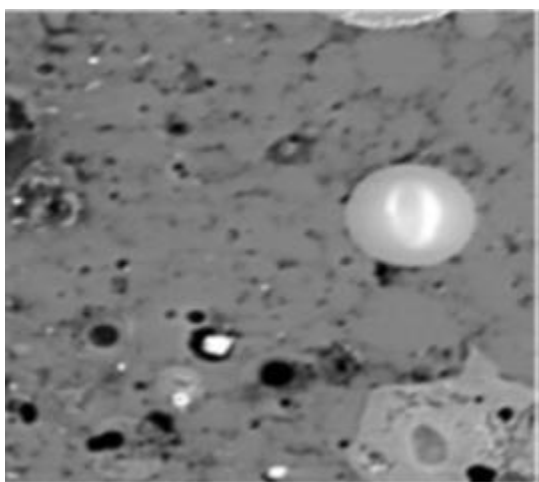
Εικόνα B.46. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 πριν από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



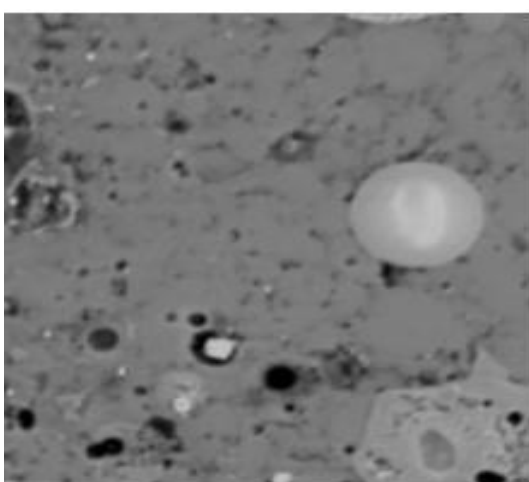
Εικόνα B.47.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 50h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.47.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 100h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.47.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 200h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.47.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου C03 300h μετά την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.

Από τις μικροφωτογραφίες των Εικόνων B.46 και B.47, γίνεται προφανές ότι, όπως και στην περίπτωση των δοκιμίων Al – ΙΤΚ, η εμβάπτιση των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη προκαλεί εντοπισμένη διάβρωση η οποία αφορά, κυρίως, τις περιοχές του συνθέτου οι οποίες περικλείονται από τα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών και είναι περισσότερο έντονη από ότι στο δοκίμιο καθαρού Al. Αυτό είναι ξεκάθαρο συγκρίνοντας, κατ' αρχάς, τις μικροφωτογραφίες των δοκιμίων προ της εμβάπτισης τους και μετά 50h από την έναρξη αυτής. Τα μικρά λευκά στίγματα αναφέρονται στις διαμεταλλικές ενώσεις της μήτρας, οι οποίες, να μεν είναι παρούσες στα σύνθετα Al – ΙΤΜ, ένα μικρό, όμως, ποσοστό τους έχει απομακρυνθεί έπειτα από 50 ώρες εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη. Επίσης, κατά τη διαδικασία αυτή, κάποια από τα μεγάλα σωματίδια των ιπταμένων τεφρών, είναι πολύ πιθανό ότι υπόκεινται σε περιορισμένη διάλυση των φάσεων που τα συνθέτουν. Προκειμένου να γίνει περισσότερο κατανοητός ο μηχανισμός της διαβρωτικής υποβάθμισης την οποία

υφίστανται τα δοκίμια Al – ITM, έλαβαν χώρα αναλύσεις EDS σε διαφορετικές ζώνες των δοκιμίων των συνθέτων υλικών, για όλες τις περιπτώσεις χρονικής διάρκειας εμβάπτισης των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη.

Στον Πίνακα B.27 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS για την επισημασμένη περιοχή με ένδειξη «1». Τα αποτελέσματα της ανάλυσης πριν από την εμβάπτιση του δοκιμίου C03 στον ηλεκτρολύτη φανερώνουν την ισχυρή ύπαρξη O, η οποία ακολουθείται από έντονα σήματα για Si, Ca, Al και Fe. Έπειτα από την πάροδο 50h εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, παρατηρείται ισχυρή μείωση του σήματος του Si, η οποία και συνοδεύεται από προφανή αύξηση, τοπικά, της συγκέντρωσης του Al. Το φαινόμενο αυτό είχε παρατηρηθεί, σε μικρότερη ένταση, και στην περίπτωση των υλικών Al – ITK, και αποδίδεται στην αποκόλληση πλουσίων-σε-Si φάσεων της ITM, εξαιτίας τοπικής διάλυσης της μήτρας (Al). Ως συνέπεια της συνθήκης αυτής, αυξάνεται παράλληλα και η ένταση του σήματος του Fe. Η τοπική, αυτή, διάλυση της μήτρας έγινε αντιληπτή και από τις μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του δοκιμίου και αποδίδεται στην τοπική αύξηση του pH του διαλύματος, υπό την επίδραση του ηλεκτρολύτη.

Στον Πίνακα B.28 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS για την επισημασμένη περιοχή με ένδειξη «2». Η σύσταση του πλουσίου-σε-Fe λευκού σωματιδίου, διατηρείται ουσιαστικά σταθερή κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, ακόμα και παρότι εμφανίζεται μερικώς περιβαλλόμενο από μια σκουρόχρωμη περιοχή, έπειτα από 50h εμβάπτισης. Τέτοιου είδους σκουρόχρωμες περιοχές αποδίδονται κυρίως σε πορώδες το οποίο αναπτύσσεται στις διασυννοριακές περιοχές των κόκκων του υλικού, λόγω της δημιουργίας γαλβανικής γέφυρας διάβρωσης μεταξύ του Al της μήτρας και του Fe που ενυπάρχει στο σωματίδιο αυτό, γαλβανική γέφυρα η οποία φαίνεται ότι αποτελεί τον κύριο μηχανισμό εξέλιξης της διάβρωσης στα σωματίδια Al - ITM.

Πίνακας B27. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «1» στην Εικόνα B38.α.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
0	46.53	1.69	8.54	15.97		17.67	9.59
50	43.83	0.73	20.92	6.10	0.95	13.76	13.70
100	46.68	0.67	20.18	6.13	1.93	13.34	11.02
200	49.51	0,72	20.46	7.75	2.12	11.75	7.62
300	52.31	0.41	18.,52	4.94	2.08	11.25	10.43

Πίνακας B28. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «2» στην Εικόνα B38.α.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
0	35.72	1.00	3.13	3.07	2.62	54.46
50	38.09	0.75	7.35	3.75	2.71	47.35
100	38.73	0.93	11.92	5.85	3.36	39.21
200	34.95	0.00	4.92	2.74	2.56	54.83
300	34.87	0.80	3.57	3.78	2.86	54.13

Οι Πίνακες B.29 και B.30 δίνουν, εν συντομία, τη χημική σύσταση των δύο μεγάλων σωματιδίων τα οποία επισημαίνονται με τις ενδείξεις «3» και «4» στην Εικόνα B.46. Από τις χημικές αναλύσεις, προκύπτει ότι και στα δύο αυτά σωματίδια, η συγκέντρωση των O, Ca, Si και Al είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Πιστεύεται ότι τα σωματίδια αυτά δεν υφίστανται κάποιο χημικό μετασχηματισμό κατά την εμβάπτιση τους στον ηλεκτρολύτη και ότι η σύστασή τους διατηρείται σταθερή, κατά το χρονικό διάστημα στο οποίο αναλύονται με τη χρήση του EDS (300h). Επίσης, δε φαίνεται ότι πυροδοτείται κάποιος μηχανισμός ενδιαμεταλλικής ή γαλβανικής διάβρωσης από την παρουσία των σωματιδίων αυτών και συνεπώς μπορούν να θεωρηθούν αδρανή στο συγκεκριμένα μέσα.

Πίνακας B29. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «3» στην Εικόνα B.46.

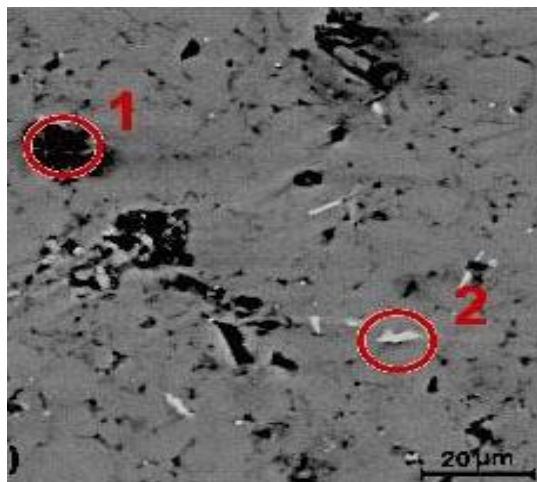
Χρόνος (h) καταβύθισης	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
0	49.72	0.57	1.62	7.95	18.21	0.31	1.06	12.11	8.07
300	50.47	0.62	1.46	8.03	17.59	0.35	1.06	11.95	8.16

Πίνακας B30. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «4» στην Εικόνα B.46.

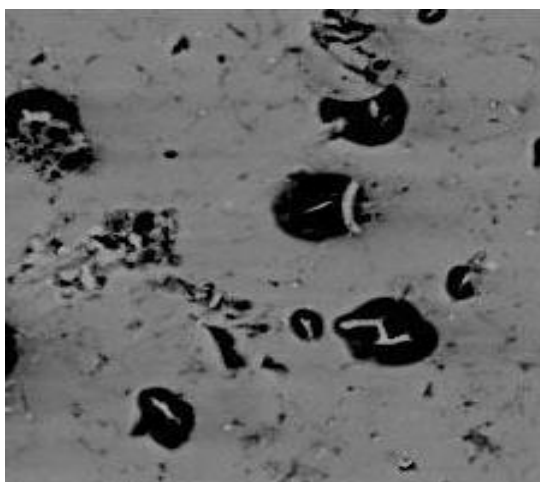
Χρόνος (h) καταβύθισης	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
0	46.78	0.41	3.02	8.73	14.94	0.45	18.16	5.98
300	48.21	-	2.77	9.44	14.83	0.41	17.78	5.97

Οι Εικόνες B.48 και B.49.α-δ παραθέτουν αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες του δοκιμίου D01 προ της εμβάπτιση του στον ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και έπειτα από 50-300h από την έναρξη αυτής. Στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.49.α έχουμε ενδείξεις ισχυρής εντοπισμένης διαβρωτικής επίθεσης, οι οποίες εμφανίζονται έπειτα από μόλις 50h

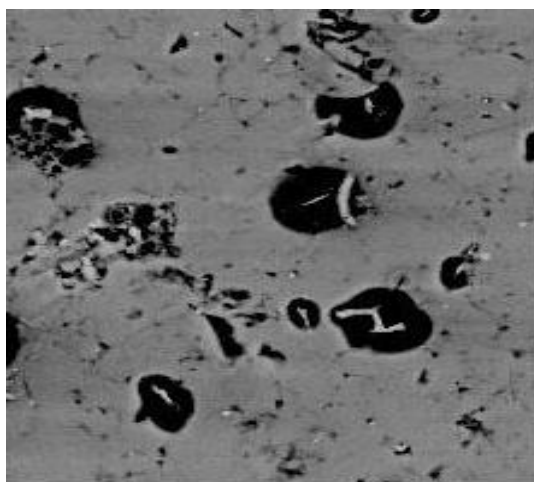
εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη. Είναι προφανές ότι η ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας σωματιδίων ITM (20% κ.β.) στο δοκίμιο D01 προκαλεί εντονότερη διαβρωτική υποβάθμιση της επιφάνειας του συνθέτου, από ότι στο δοκίμιο C03 (ITM 10% κ.β.). Και σε αυτήν την περίπτωση, ο κύριος μηχανισμός της διάβρωσης φαίνεται ότι είναι η δημιουργία γαλβανικής γέφυρας μεταξύ των πλούσιων-σε-Fe επιμηκών διαμεταλλικών σωματιδίων και αυτών της περιβάλλουσας μήτρας Al, η οποία προκαλεί τη δημιουργία πόρων μεγάλου βάθους και πλάτους, περιμετρικά των σωματιδίων. Υπάρχει, επίσης, η περίπτωση της μερικής διάλυσης των μεγάλων σωματιδίων της ITM και η ισχυρή πιθανότητα διάλυσης της μητρικών σωματιδίων που περιβάλλουν αυτά των ιπτάμενων τεφρών. Σε διαφορετικές ζώνες της επιφάνειας του δοκιμίου (επισημασμένες περιοχές με τις ενδείξεις «1» και «2», διεξήχθησαν αναλύσεις EDS, αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στους Πίνακες B.31 και B.32.



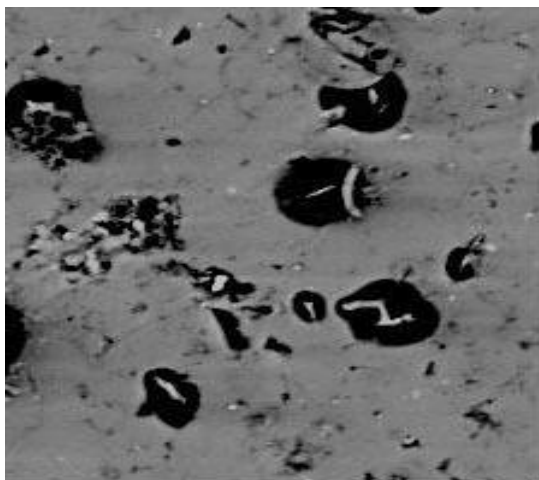
Εικόνα B.48. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 πριν από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



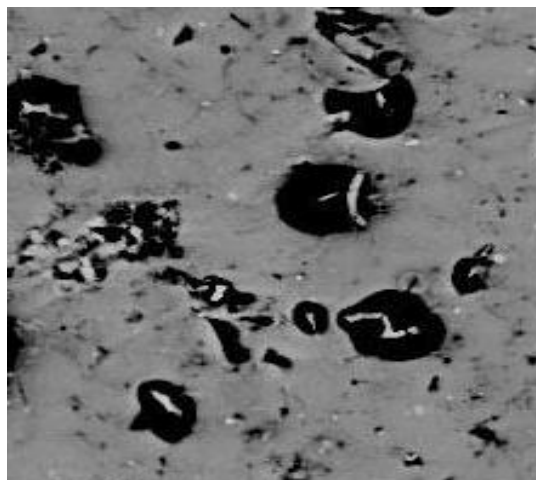
Εικόνα B.49.α. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 50h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.49.β. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 100h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.49.γ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 200h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.



Εικόνα B.49.δ. Μικροφωτογραφία δοκιμίου D01 300h μετά από την εμβάπτισή του σε διάλυμα NaCl 0.01M.

Πίνακας B31. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «1» στην Εικόνα B48.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
0	40.49	-	30.89	14.82	2.35	5.72	4.53
50	39.18	1.29	27.70	17.49	2.78	5.63	5.94
100	38.60	1.13	31.61	14.81	2.42	5.04	4.40
200	41.77	0.96	29.61	15.85	2.31	4.65	3.34
300	39.46	1.04	34.28	14.65	2.15	4.03	3.79

Πίνακας B32. Συγκέντρωση (%) επιλεγμένων στοιχείων στη σημειωμένη περιοχή με ένδειξη «2» στην Εικόνα B48.

Χρόνος καταβύθισης (h)	O	Al	Cl	Fe
0	6.95	81.46	-	11.59
50	39.91	51.98	1.49	6.58
100	44.28	43.24	1.84	10.41
200	48.78	31.15	2.57	17.01
300	44.95	33.38	3.62	18.31

Από τα αποτελέσματα των, προ-της-εμβάπτισης, χημικών αναλύσεων των δοκιμίων, προκύπτει ότι το σημειωμένο σωματίδιο με ένδειξη «1» αποτελείται κυρίως από O, Al, Si, Ca και Fe. Κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση του Ca μειώνεται σταδιακά, εξαιτίας της διάλυσης συγκεκριμένων ασβεστούχων φάσεων, όπως π.χ. του βολαστονίτη. Παρόμοια τάση αποτυπώνεται και στο σήμα που αναφέρεται

στον Fe, με αποτέλεσμα η ένταση του αντιστοιχού σήματος του Al να αυξάνεται σημαντικά, χάρη στην απομάκρυνση των διαλυτών σωματιδίων και στην έκθεση των μητρικών σωματιδίων στην επίδραση του ηλεκτρολύτη.

Προ της εμφάνισης του δοκιμίου D01 στον ηλεκτρολύτη, η ανάλυση EDS φανερώνει την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων Fe, συσχετιζόμενου, επίσης, με την παρουσία πλουσίων-σε-Fe διαμεταλλικών ενώσεων στη μήτρα του συνθέτου υλικού. Όπως προαναφέρθηκε, ο αιματίτης (Fe_2O_3) της ITM αντιδρά με το Al της μήτρας του συνθέτου, σχηματίζοντας μεταλλικό Fe, που με τη σειρά του αντιδρά επίσης με το Al της μήτρας, σχηματίζοντας διαμεταλλικές ενώσεις Al-Fe. Τα υψηλά ποσοστά της κ.β. συμμετοχής της ITM στο Al παραπέμπουν στη δημιουργία αντιστοιχού μεγάλης ποσότητας διαμεταλλικών ενώσεων Al-Fe εντός του συνθέτου, και συνεπώς στην ύπαρξη περισσότερων σημείων έναρξης του σχηματισμού γαλβανικής γέφυρας μεταξύ αυτών και των σωματιδίων Al της μητρικής φάσεως του συνθέτου. Έπειτα από μόλις 50h εμφάνισης του δοκιμίου D01 στον ηλεκτρολύτη, η ένταση του σήματος του Al έχει μειωθεί σημαντικά, ενώ η συγκέντρωση του O έχει αυξηθεί, υπό την συνεπακόλουθη αύξηση του αριθμού των πόρων, όπως προαναφέρθηκε.

Συμπερασματικά, από την εξέταση της συμπεριφοράς έναντι της διάβρωσης των υλικών Al με ενίσχυση ITM με τα διάφορα προαναφερθέντα μέσα, προκύπτει ότι η συμμετοχή των σωματιδίων ITM διαφορετικού μεγέθους (εντός, φυσικά, του προεπιλεγμένου εύρους μm των εισαχθέντων σωματιδίων ITM) οδηγεί στη δημιουργία περιοχών διαφορετικού δυναμικού εντός των συνθέτων, όπως διεγνώσθη και στην περίπτωση των συνθέτων υλικών Al-ITK. Επίσης, οι αντίστοιχες καμπύλες δείχνουν έντονη μείωση του δυναμικού διάβρωσης και αύξηση της πυκνότητας διάβρωσης, παρατηρήσεις που σχετίζονται ευθέως με τη χαμηλότερη αντίσταση στη διάβρωση των συνθέτων δοκιμίων, σε σύγκριση με δοκίμια καθαρού Al. Αυτή η συμπεριφορά όντως συσχετίζεται με την επίδραση των σωματιδίων ITM, τα οποία εμποδίζουν την εκδήλωση παθητικής συμπεριφοράς εκ μέρους του Al. Προκύπτει, επίσης, σαφώς ότι η ένταση της επίδρασης αυτής των σωματιδίων ITM αυξάνεται ευθέως με την αύξηση της ποσοστιαίας κ.β. συμμετοχής της ITM, σε συμφωνία με την αντίστοιχη συμπεριφορά των συνθέτων Al - ITK.

B.1.6 Συνοπτικά συμπεράσματα της Ενότητας B1

Τα συνολικά συμπεράσματα της 1^{ης} ενότητας του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής (παρασκευή των συνθέτων υλικών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας και αξιολόγηση της μικροδομής τους και επιλεγμένων ιδιοτήτων τους) έχουν ως εξής:

- Τα μίγματα μητρικής / ενισχυτικής φάσης που παρασκευάστηκαν με αλεσμένες τέφρες παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά, τόσο κατά την εν ψυχρώ μονοαξονική συμπίεσή τους, όσο και κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους (αναφορικά με τις τελικές τους διαστάσεις), σε σχέση με αυτά που είχαν ως υλικό ενίσχυσης ακατέργαστες τέφρες.
- Η 2-ωρη πυροσυσσωμάτωση δεν επιδρά σημαντικά στη μεταβολή των διαστάσεων των τελικών συνθέτων προϊόντων, σε αντίθεση με την 6-ώρη διεργασία, η οποία δημιουργεί, τόσο επιφανειακές μικροαλλοιώσεις, όσο και έντονη ποσοστιαία μεταβολή των αρχικών τους διαστάσεων, σε ορισμένες περιπτώσεις έως και κατά ~25%.
- Τόσο για την περίπτωση της μήτρας Al, όσο και Al/Si, τα δείγματα που περιέχουν 15 % κ.β. IT έχουν αποκτήσει υψηλότερες τιμές επιφανειακής σκληρότητας. Η ελαφρά μείωση των τιμών της σκληρότητας για δείγματα περιεκτικότητας 20 % κ.β. IT, αποδίδεται στην αύξηση του πορώδους των υλικών, με την αύξηση της συμμετοχής των τεφρών σε ποσοστά μεγαλύτερα του 20% κ.β.
- Η ενίσχυση της μήτρας Al/Si με έντονα ασβεστούχο IT, αναπόφευκτα οδηγεί στην ανάπτυξη στερεών, εύκολα αφαιρούμενων ασβεστούχων, επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων. Η μηχανική ανάμιξη (για καλύτερη ομογενοποίηση) δύναται να περιορίσει το φαινόμενο, όχι όμως και να το απαλείψει, καθώς αποδίδεται κυρίως σε χημικά αίτια.
- Η ενσωμάτωση των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στη μεταλλική μήτρα αυξάνει την ποσότητα των παραγόμενων σκληρών ορυκτολογικών φάσεων Ca-Si, ο σχηματισμός των οποίων οδηγεί στην ενισχυμένη σκληρότητα των συνθέτων υλικών έναντι των μεταλλικών υλικών της μήτρας.
- Η χρήση των τεφρών (φάση ενίσχυσης) σε αλεσμένη μορφή, όχι μόνο διευκολύνει σημαντικά την πορεία της παρασκευής των συνθέτων υλικών, αλλά ενισχύει εξίσου σημαντικά τις τριβολογικές τους ιδιότητες.
- Η πρόσθεση, τόσο έντονα ασβεστούχου, όσο και πυριτικής τέφρας ενισχύει σημαντικά τις τριβολογικές ιδιότητες του αλουμινίου. Η βέλτιστη αντικατάσταση αλουμινίου από τέφρες είναι ίση με 15% κ.β. για την περίπτωση της ITM και 10% κ.β. για αυτήν της ITK. Παρόλα αυτά, η συμμετοχή της IT στα σύνθετα υλικά μήτρας

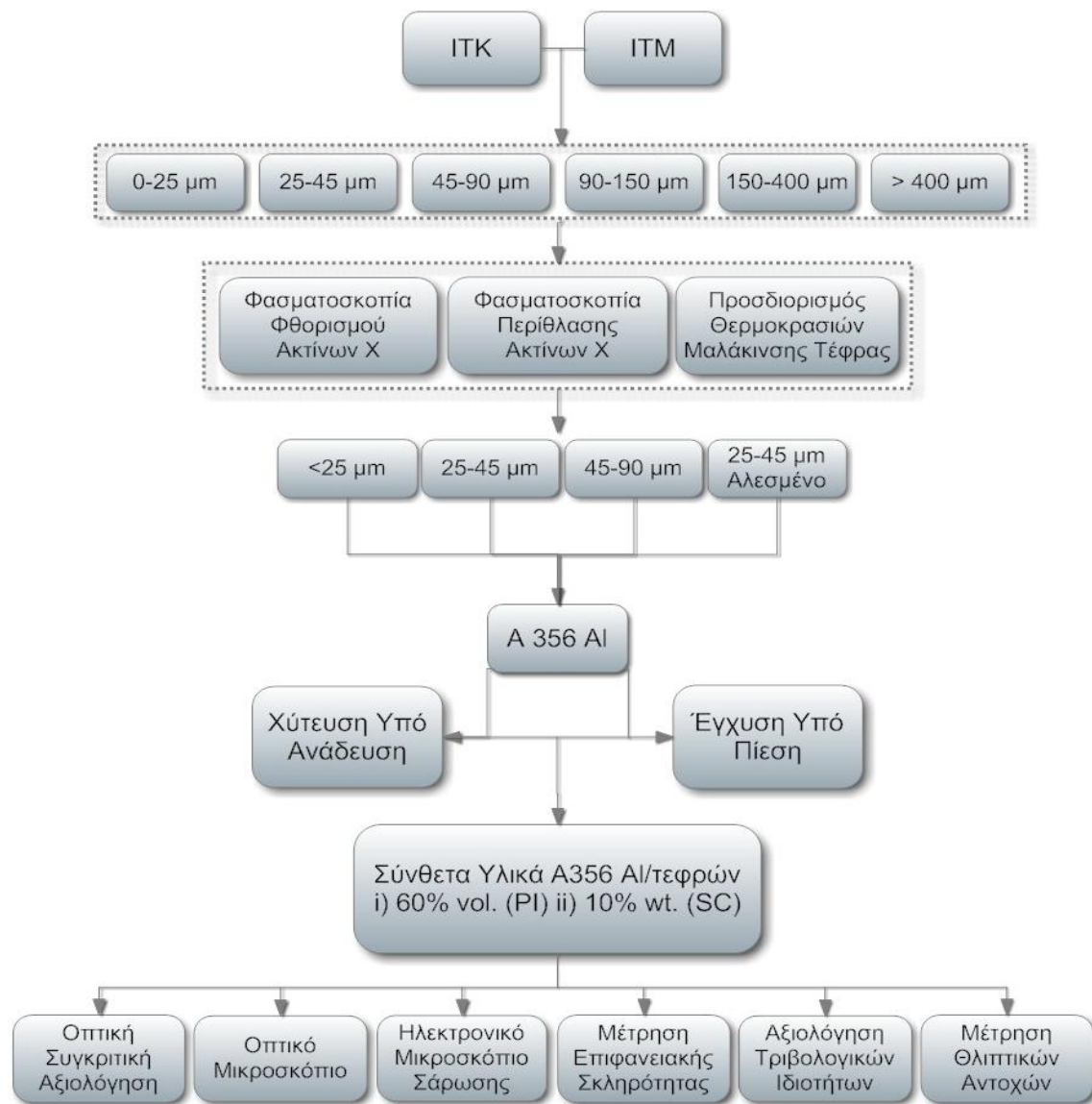
αλουμινίου σε ποσοστό 20% κ.β. είναι γενικά πραγματοποιήσιμη και οδηγεί σε ενισχυμένες ιδιότητες, παράλληλα με την προκύπτουσα μείωση του κόστους κατασκευής των συνθέτων.

- Το δοκίμιο αναφοράς του κράματος εμφανίζει καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες από ότι τα σύνθετα υλικά Al/Si - IT. Παρόλα αυτά, η αντικατάσταση Al/Si σε ποσοστό έως και 15% κ.β. οδηγεί σε «ανεκτή» υποβάθμιση τριβολογικών ιδιοτήτων, η οποία, σε κάθε περίπτωση, αντισταθμίζεται από τη σημαντική μείωση των κόστους της παραγωγής των υλικών.
- Τα σύνθετα υλικά μήτρας Al/Si με εμπιερχόμενη εντόνωσ ασβεστούχο τέφρα παρουσίασαν καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες σε σχέση με αυτά που περιείχαν πυριτική τέφρα, γεγονός που αποδίδεται στην περίσσεια Ca το οποίο αντιδρά με το Si της μήτρας και συνεπακολούθως σχηματίζονται σκληρές, περίπλοκες πυριτικές και ασβεστο-πυριτικές ορυκτολογικές φάσεις.
- Η ενίσχυση των υλικών μήτρας Al, τόσο με ITK, όσο και ITM υποβαθμίζει την ανθεκτικότητα τους στη διάβρωση. Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στην αντίδραση Fe-Al και στην συνεπακόλουθη δημιουργία διαμεταλλικών ενώσεων, ο εμπιερχόμενος Fe στα σωματίδια των οποίων σχηματίζει γαλβανική γέφυρα με το Al των σωματιδίων της μήτρας και δημιουργεί τις προϋποθέσεις έναρξης διαβρωτικής υποβάθμισης των συνθέτων υλικών. Επίσης, λόγω της τοπικής διαφοροποίησης των τιμών του pH που προκύπτει από την προσθήκη σωματιδίων ITK και ITM στο Al, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ενεργοποίησης, αναχαιτίζοντας την παθητικοποίηση του υλικού της μήτρας, οδηγώντας έτσι στην τοπική διάλυσή της (διάβρωση).

B.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΓΜΕΝΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Οι τεχνικές αυτές έχουν ως βάση την προσθήκη των σωματιδίων των τεφρών σε τηγμένη μεταλλική μήτρα και αναφέρονται ως έγχυση-υπό-πίεση και χύτευση-υπό-ανάδευση (pressure infiltration & stir casting). Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν στο παρελθόν χρησιμοποιήσει αυτές τις τεχνικές προκειμένου να εισάγουν διαφόρων ειδών σωματίδια και ίνες σε μεταλλικές μήτρες [25-35]. Για την ακρίβεια, συστήματα όπως π.χ. Al-Ni, Al-SiC (σωματίδια), Al-SiC (foam), Al-ίνες υάλου, Al-Al₂O₃ κ.α. έχουν παρασκευασθεί αποτελεσματικά με τη χρήση των τεχνικών αυτών. Επίσης έχουν παρασκευασθεί σύνθετα υλικά μήτρας κραμάτων Al και ενίσχυση σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών, που αφορούν όμως **μόνο πυριτικές τέφρες** (Class F ASTM C618) [36-48]. Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή αποτελεί την **πρώτη**, διεθνώς, απόπειρα προσθήκης σωματιδίων υψηλού ασβεστίου τεφρών σε τήγμα κράματος Al. Σημειώνεται ότι αυτού του τύπου η τέφρα παρουσιάζει ισχυρή διαβροχή με το τηγμένο Al, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την αποτελεσματική προσθήκη Class C τεφρών σε αυτό. Το φαινόμενο αυτό αφορά κυρίως την προσθήκη τεφρών με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση, καθώς εκεί δεν υπάρχει η εξωτερική επιβολή πίεσης, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται εκτεταμένα το φαινόμενο της απόρριψης των σωματιδίων των ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών από το τηγμένο μέταλλο. Στη συγκεκριμένη μελέτη, το φαινόμενο αυτό τελικά αναχαιτίζεται, κυρίως μέσω αύξησης της θερμοκρασίας του τήγματος, στην οποία γίνεται και η προσθήκη των τεφρών, υπό ανάδευση. Επίσης, όσον αφορά στη μέθοδο της παρασκευής των συνθέτων με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση, αυτή υπήρξε επιτυχής καθώς παρήχθησαν σύνθετα υλικά με τη κ.ο. συμμετοχή ΙΤΚ και ΙΤΜ σε ποσοστό 60%. Επίσης, προκειμένου για τη σύνθεση υλικών με τις -κατά το δυνατόν- καλύτερες επιφανειακές και μηχανικές ιδιότητες, προ της εφαρμογής των τεχνικών παρασκευής των συνθέτων υλικών, λαμβάνει χώρα εκτεταμένη μελέτη χαρακτηρισμού των ιπτάμενων τεφρών σε συνάρτηση με τη διάμετρο των σωματιδίων τους, ούτως ώστε να αποφασισθεί ποιο κλάσμα σωματιδίων είναι το βέλτιστο για την προσθήκη του στην τηγμένη μεταλλική μήτρα. Η μελέτη, αυτή, του χαρακτηρισμού των κλασμάτων των ιπτάμενων τεφρών, αφορά κυρίως στη χημική, ορυκτολογική σύσταση των σωματιδίων της τέφρας, καθώς επίσης και στις θερμικές ιδιότητές τους, ήτοι τις θερμοκρασίες κατά τις οποίες μεταβάλλεται η φυσική (και χημική) κατάστασή τους (θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης (IDT), σφαιρικής παραμόρφωσης (ST), ημισφαιρικής παραμόρφωσης (HT) και θερμοκρασία τήξης (FT)).

Η Εικόνα B.43 παραθέτει το διάγραμμα ροής του πειραματικού τμήματος της παρασκευής των υλικών με τις τεχνικές της έγχυσης-υπό-πίεση και της χύτευσης-υπό-ανάδευσης και επίσης των μεθόδων του χαρακτηρισμού, τόσο αυτών, όσο και των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους.



Εικόνα B.50. Διάγραμμα ροής του πειραματικού μέρους της Ενότητας B.2 της διδακτορικής διατριβής.

B.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός των τεφρών σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων τους

Οι συλλεχθήσες ιπτάμενες τέφρες από τους λιγνιτικούς ΑΗΣ της Καρδιάς και της Μεγαλόπολης χωρίστηκαν σε κλάσματα με βάση το μέγεθος των σωματιδίων τους (< 25 μm, 25-45 μm, 45-90 μm, 90-150 μm, 150-400 μm, > 400μm) με τη χρήση των αντιστοίχων κοσκίνων. Η χημική σύσταση του κάθε σωματιδιακού κλάσματος ΙΤΚ και ΙΤΜ ξεχωριστά, μετρήθηκε με τη χρήση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών-Χ (XRF, X-Lab 2000 Energy Dispersive), η ορυκτολογική τους σύσταση με τη χρήση Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτινών-Χ (XRD, Bruker D8 Advance), η απώλεια πύρωσής τους, με τη χρήση θερμοζυγού (LECO TGA-701) και οι θερμοκρασίες τήξης τους, με εφαρμογή του πρωτοκόλλου ASTM D1857 και χρήση του οργάνου LECO AF-700.

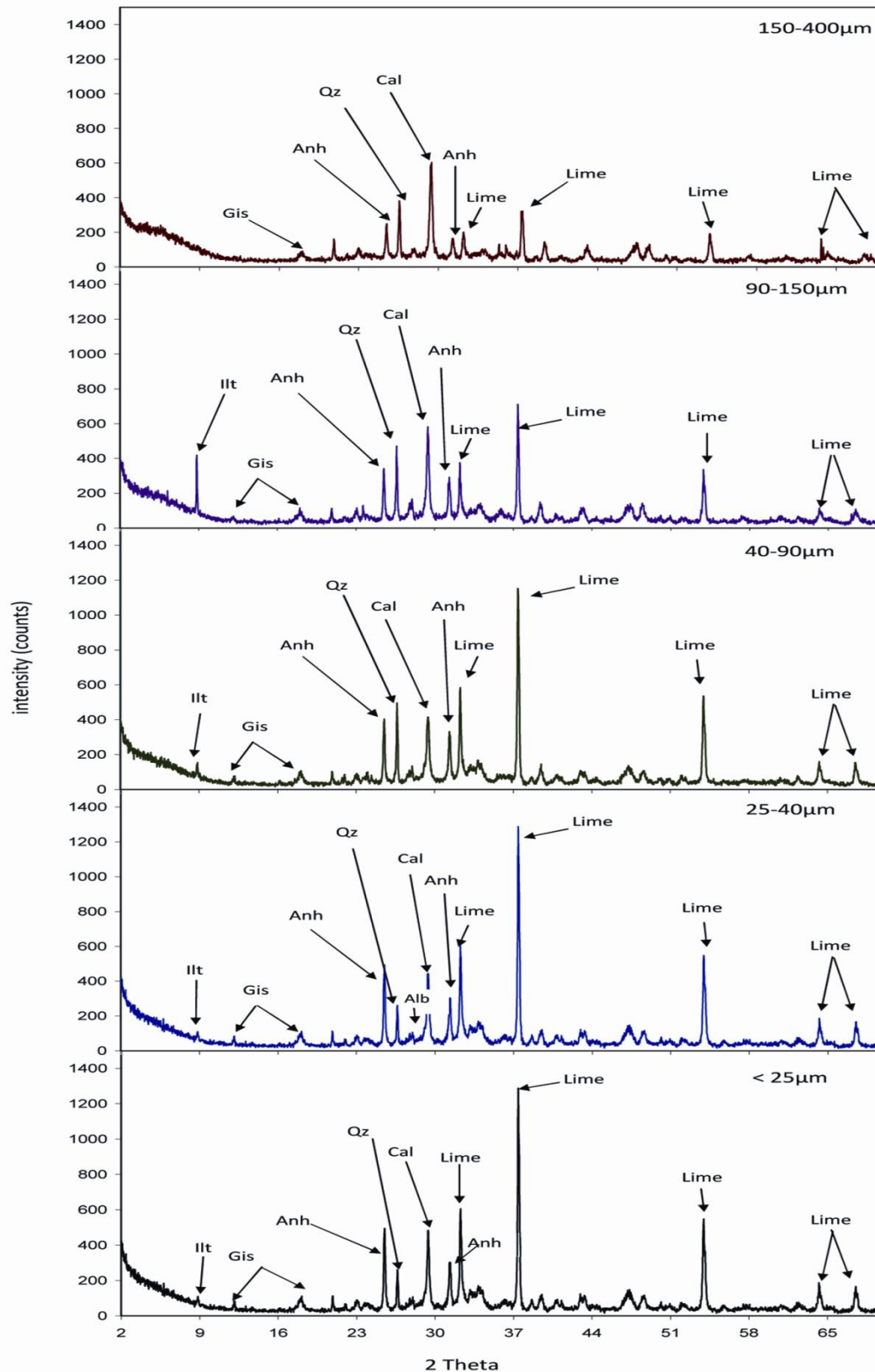
B. Πειραματικό Μέρος

B.2.2 Χαρακτηρισμός των ιπτάμενων τερφών Καρδιάς και Μεγαλόπολης σε συνάρτηση με τη διάμετρο των σωματιδίων τους

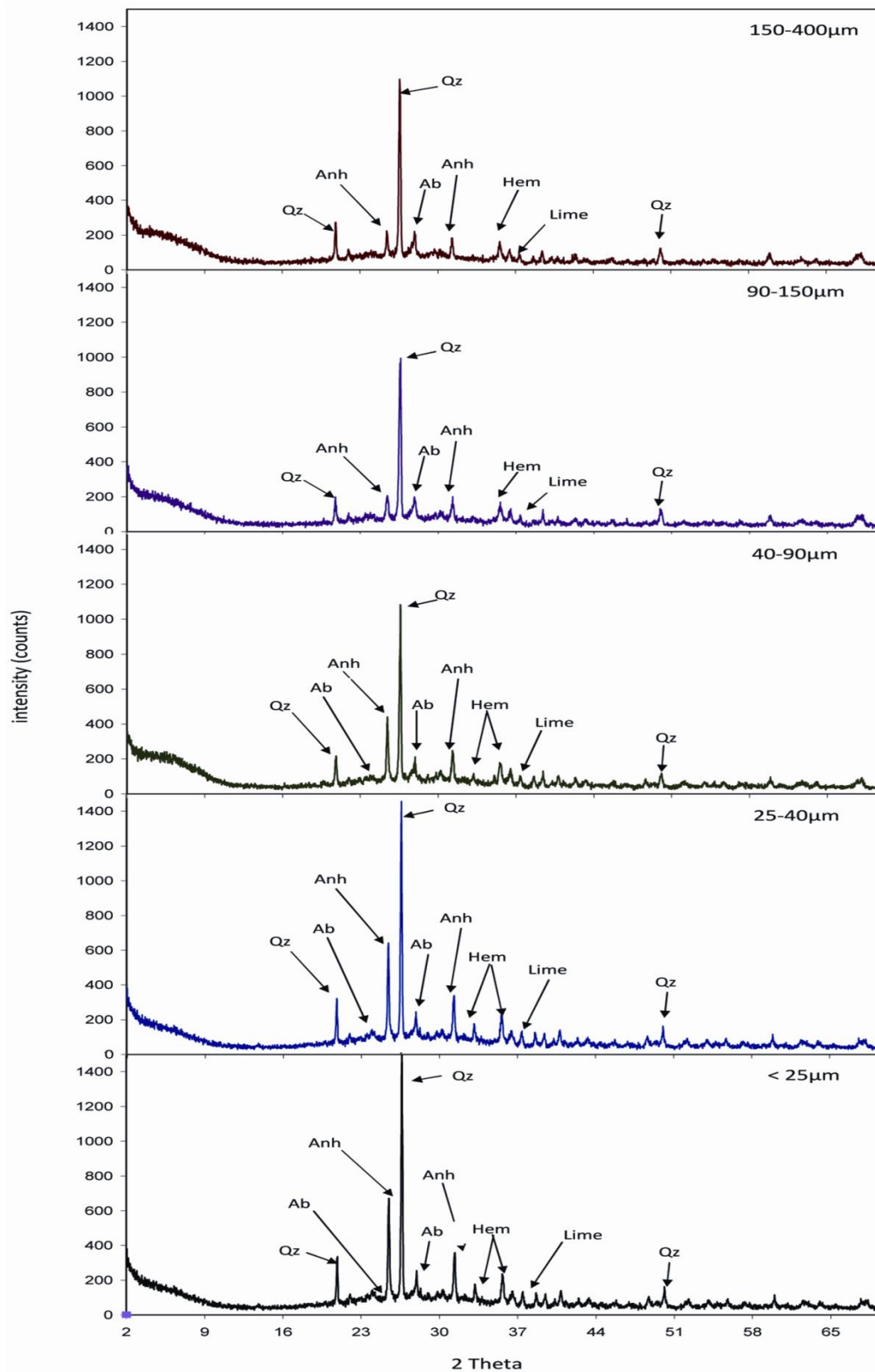
Στις Εικόνες B.51-52 παρατίθενται τα φάσματα περίθλασης Ακτινών-Χ των διαφόρων σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ. Ο Πίνακας B.33 συνοψίζει τα ευρήματα των φασμάτων αυτών.

Πίνακας B.33. Σύνοψη παρουσίας των διαφόρων ορυκτών στα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα των ΙΤΚ και ΙΤΜ (xxx: έντονη, xx: κανονική, x: ισχνή, -: απουσία).

Ιπτάμενη Τέφρα Καρδιάς						
Σωματίδια (μm)	Ελευθ. CaO	Ασβεστίτης	Ανυδρίτης	Αιματίτης	Χαλαζίας	Αλβίτης
0-25	xxx	xxx	xx	-	x	-
25-40	xxx	xx	xx	x	x	-
40-90	xx	xxx	xx	xx	xx	-
90-150	xx	xxx	xxx	xx	xxx	-
150-400	xx	xxx	xx	xx	xx	-
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης						
Σωματίδια (μm)	Ελευθ. CaO	Ασβεστίτης	Ανυδρίτης	Αιματίτης	Χαλαζίας	Αλβίτης
0-25	x	-	xxx	xxx	xx	xx
25-40	x	-	xxx	xxx	xx	xx
40-90	x	-	xx	xxx	xx	xx
90-150	x	-	x	xxx	xx	xx
150-400	-	-	x	xxx	xx	x



Εικόνα Β.51. Φάσματα Περίθλασης Ακτινών-Χ των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ . Qz: Quartz (JCPDS File No. 46-1045); Cal: Calcite (JCPDS File No. 05-0586); Lime (JCPDS File No. 37-1497); Gis: Gismondine (JCPDS File No. 38-0382); Anh: Anhydrite (JCPDS File No. 37-1496); Illt: Illite (JCPDS File No. 02-0050).



Εικόνα Β.52. Φάσματα Περίθλασης Ακτινών-X των σωματιδιακών κλασμάτων της ITM Qz: Quartz (JCPDS File No. 46-1045); Hem: Hematite (JCPDS File No. 33-0664); Ab: Albite (JCPDS File No. 09-0466); Lime (JCPDS File No. 37-1497); Anh: Anhydrite (JCPDS File No. 37-1496).

Από την παρατήρηση των φασμάτων περίθλασης Ακτινών-X των σωματιδιακών κλασμάτων των ΙΤΚ και ΙΤΜ, προκύπτουν, αρχικά, τα εξής συμπεράσματα:

- Η ποσότητα της κρυσταλλικής φάσης είναι μεγαλύτερο με **την αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων της ΙΤΚ**, ως συνέπεια της εντονότερης παρουσίας χαλαζία και αλβίτη, δυσθρύπτων συστατικών, τα οποία έχουν εκ των προτέρων την τάση να συγκεντρώνονται στα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια των τεφρών, ως συνέπεια των διαδικασιών εξόρυξης και καύσης του λιγνίτη. Αντιθέτως, στην, έντονα πυριτική, ΙΤΜ η παρουσία των χαλαζία και αλβίτη δεν επηρεάζεται από τη διακύμανση της διαμέτρου των σωματιδίων των τεφρών.
- Η **παρουσία του αιματίτη** παρουσιάζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα σωματίδια της ΙΤΜ.
- Η **ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου (CaO, τόσο δεσμευμένο, όσο και ελεύθερο)** δείχνει να ακολουθεί τη μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων της ΙΤΚ. Το γεγονός αυτό, εν μέρει, αποδίδεται στη γενικότερη τάση εμπλουτισμού των εύθρυπτων συστατικών του τροφοδοτούμενου καυσίμου στα λεπτά σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών. Αναφέρεται ότι η ορυκτολογική φάση του CaO ανιχνεύεται ασθενώς στην ΙΤΜ, όντας σε αρμονία με τα χαμηλά κ.β. ποσοστά CaO που προέκυψαν από την ανάλυση οξειδίων.
- Οι ασβεστίτης και πορτλαντίτης εμφανίζονται **εντονότερα στα μεγαλύτερα σωματίδια ΙΤΚ και ΙΤΜ** αντιστοίχως, παρά τα, αρχικά, αντιθέτως αναμενόμενα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε πιθανή αλληλεπίδραση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου με την υγρασία του αέρα και τον συνεπακόλουθο σχηματισμό Ca(OH)₂ και CaCO₃. Η υπόθεση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι το CaO μειώνεται με την αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων ΙΤΚ.

Οι Πίνακες B.34 και B.35 παραθέτουν τη συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων των ΙΤΚ και ΙΤΜ, ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων της.

Πίνακας B.34. Συγκέντρωση (%) των κυρίων οξειδίων των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.

ΙΤΚ (μm)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)
<25	22.89	10.74	5.22	0.70	0.23	49.59	5.11	0.03	0.60	4.15
25-40	24.61	11.30	5.26	0.71	0.22	48.79	4.95	0.03	0.58	3.48
40-90	25.22	11.64	5.50	0.62	0.28	48.39	4.76	0.07	0.60	2.90
90-150	27.97	12.32	6.11	0.66	0.21	45.77	4.84	0.16	0.67	1.24
150-400	30.46	12.92	6.70	0.69	0.17	42.99	4.67	0.24	0.73	0.39
>400	34.12	14,20	6.94	0.51	0.12	39.83	4.64	0.30	0.81	0.24

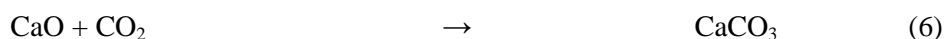
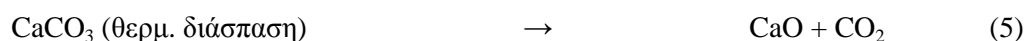
Πίνακας B.35. Συγκέντρωση (%) των κυρίων οξειδίων των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.

ITM (μm)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)
<25	49.45	12.21	12.51	0.66	0.17	16.31	4.11	0.41	0.82	2.61
25-40	49.36	13.44	12.88	0.61	0.21	14.2	4.74	0.4	0.7	2.67
40-90	50.94	14.1	13.01	0.65	0.14	13.64	4.1	0.5	0.9	1.61
90-150	52.15	14.7	14.6	0.6	0.1	11.1	3.8	0.5	0.8	1.6
150-400	53.6	14.6	14.2	0.45	0.08	10.88	3.8	0.5	0.8	1.35
>400	54.2	15	14.4	0.3	0.1	10.1	3.6	0.4	0.7	1.2

Η έντονη παρουσία του CaO στα λεπτά σωματίδια των ιπταμένων τεφρών αποδίδεται στα ασβεστούχα ορυκτά του τροφοδοτούμενου καυσίμου (κυρίως στον ασβεστίτη). Το μικρό ειδικό βάρος των λεπτών αυτών σωματιδίων περιορίζει το χρόνο κατά τον οποίο τα σωματίδια των τεφρών παραμένουν στην εστία της καύσης και εμποδίζει την εξέλιξη μιας σειράς ενδοθερμών διεργασιών. Παρόλα αυτά, η συμπόρευση σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών και καυσαερίων, καθώς επίσης και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των λεπτών σωματιδίων, ευνοούν τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους [49-51]. Τα σημαντικά υψηλά ποσοστά SO₃ των λεπτών σωματιδίων, εξηγούνται από: α) την αρχική παρουσία του σιδηροπυρίτη (Fe₂S) στο ανόργανο μέρος του τροφοδοτούμενου καυσίμου, β) την αρχική παρουσία γύψου (CaSO₄·2H₂O) στο ανόργανο μέρος του τροφοδοτούμενου καυσίμου και γ) τον σχηματισμό ανυδρίτη (CaSO₄) χάρη στις αντιδράσεις αποθείωσης του ασβεστίτη και του ελευθέρου οξειδίου του ασβεστίου, κατά τη διάρκεια της συμπόρευσης των λεπτών σωματιδίων των ιπταμένων τεφρών και των καυσαερίων [52]. Όσον αφορά στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων των επιλεγμένων ιπτάμενων τεφρών, και στις δύο περιπτώσεις των τεφρών, η πλειοψηφία των σωματιδίων έχει διάμετρο μεταξύ 40 και 90 μm .

Ο Πίνακας B.36 παρουσιάζει τα ποσοστά του ελευθέρου οξειδίου του ασβεστίου (CaO_f), της απώλειας πύρωσης (ΑΠ) (Loss on Ignition, LOI) και το pH των διαφόρων σωματιδίων των ΙΤΚ και ΙΤΜ. Στην ΙΤΚ, τα ποσοστά της απώλειας πύρωσης μειώνονται, ξεκινώντας από το κλάσμα των πολύ λεπτών σωματιδίων έως το κλάσμα των σωματιδίων των 90 μm . Εξαιτίας του μικρού ειδικού βάρους του κλάσματος αυτού, τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 90 μm δεν παρουσιάζουν άκαυστο άνθρακα. Σε αυτά τα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών, η υπολογισθείσα απώλεια πύρωσης αποδίδεται στη θερμική διάσπαση των συστατικών τους, κυρίως των ανθρακικών αλάτων του Ca (5). Πρέπει να αναφερθεί ότι μέρος του ασβεστίτη είναι αυτογενές και αποδίδει μικροκρυστάλλους καθώς αρχικά καίγεται στο καυστήρα (5) και στη συνέχεια ανασηματίζεται ως μικροκρυσταλλικός δευτερογενής ασβεστίτης κατά τη διάρκεια της συμπόρευσης των λεπτών σωματιδίων των τεφρών και των καυσαερίων προς την έξοδο (καμινάδα). Ξεκινώντας από το σωματιδιακό κλάσμα με εύρος διαμέτρων (90-150) μm , η μετρούμενη απώλεια πύρωσης σταδιακά αυξάνεται και κορυφώνεται στα μεγάλο μεγέθους σωματίδια. Η σταδιακά αυξανόμενη απώλεια πύρωσης

αποδίδεται στην ύπαρξη ακαύστου λιγνίτη στα μεγάλα σωματίδια. Για την ακρίβεια, εξαιτίας του μεγάλου ειδικού βάρους των σωματιδίων του κλάσματος αυτού, αυτά εμφανίζουν περιορισμένη έκθεση στα υψηλά επίπεδα του καυστήρα (στις περιοχές των υψηλών θερμοκρασιών). Η τάση αυτή, όπως λογικά αναμένονταν, αναφέρεται τόσο στην ΙΤΚ όσο και στην ΙΤΜ. Η διακύμανση του pH, το οποίο, όπως αναλύθηκε στα υποκεφάλαια της διάβρωσης, διαδραματίζει καίριο ρόλο, αποδίδεται στις χημικές διεργασίες οι οποίες καταλήγουν στον εμπλουτισμό διαφορετικών συστατικών στα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα των τεφρών. Η τάση των ασβεστούχων συστατικών να εμπλουτίζονται τα λεπτά σωματίδια των τεφρών αποτυπώνεται επίσης στο pH των διαφόρων σωματιδιακών κλασμάτων, καθώς τα λεπτά σωματίδια κινούνται εντονότερα στις αλκαλικές περιοχές, από ότι τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια.



Πίνακας B.36. CaOf, pH, ΑΠ (%) των σωματιδίων ΙΤΚ και ΙΤΜ.

Σωματίδια	ΙΤΚ			ΙΤΜ		
	μm	pH	CaOf (%)	LOI (%)	pH	CaOf (%)
0-25	12.4	13.3	5.60	11.0	0.65	0.22
25-40	12.0	10.0	5.14	10.9	0.42	0.21
40-90	12.1	5.89	4.49	10.8	0.51	0.25
90-150	12.0	12.6	4.74	10.6	0.65	0.15
150-400	11.6	4.27	8.73	10.6	0.75	0.59

Οι Πίνακες B.37 και B.38 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του ελέγχου των θερμοκρασιών μαλάκυνσης των διαφόρων σωματιδιακών κλασμάτων των ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης. Ως θερμοκρασίες μαλάκυνσης αναφέρονται: η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης (Initial Deformation Temperature, IDT), η θερμοκρασία σφαιρικής παραμόρφωσης (Spherical Temperature, ST), η θερμοκρασία ημισφαιρικής παραμόρφωσης (Hemispherical Temperature, HT) και η θερμοκρασία τήξης (Fusion Temperature, FT). Για τα πλήρως αποτεφρωμένα -λεπτά- σωματιδιακά κλάσματα (ολοκληρωτική απουσία ακαύστου λιγνίτη) των ιπταμένων τεφρών, οι κρίσιμες, αυτές, θερμοκρασιακές τιμές μειώνονται με την αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών καθώς επίσης και της κρυσταλλικότητάς τους. Στο ίδιο, αυτό, σωματιδιακό κλάσμα, κατά την αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, ελαχιστοποιούνται οι μεταβολές των τιμών αυτών, οι οποίες και αποδίδονται στη μειούμενη κρυσταλλική φάση του κλάσματος αυτού. Η διαφοροποίηση των τιμών των θερμοκρασιών αυτών, σε συνάρτηση με

τη διάμετρο των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, είναι εύλογη, και προκύπτει από τους διαφορετικούς χρόνους παραμονής των διαφόρων σωματιδιακών κλασμάτων στις διαφορετικές περιοχές της εστίας καύσης, κατά τη διαδικασία της ηλεκτροπαραγωγής. Οι διαφορετικοί χρόνοι παραμονής προκύπτουν από το διαφορετικό τους βάρος και ειδική επιφάνεια. Πρέπει να αναφερθεί ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, οι θερμοκρασίες παραμόρφωσης των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών βρίσκονται σε ασφαλές επίπεδο πάνω από τα θερμοκρασιακά επίπεδα στα οποία διεξάγονται οι διεργασίες της χύτευσης-υπό-ανάδευση και της έγχυσης-υπό-πίεση, γεγονός που καταδεικνύει ότι τα σωματίδια των τεφρών δεν πρόκειται να υποστούν κανενός είδους φυσική παραμόρφωση κατά την προσθήκη και ανάμιξή τους στο τήγμα του κράματος.

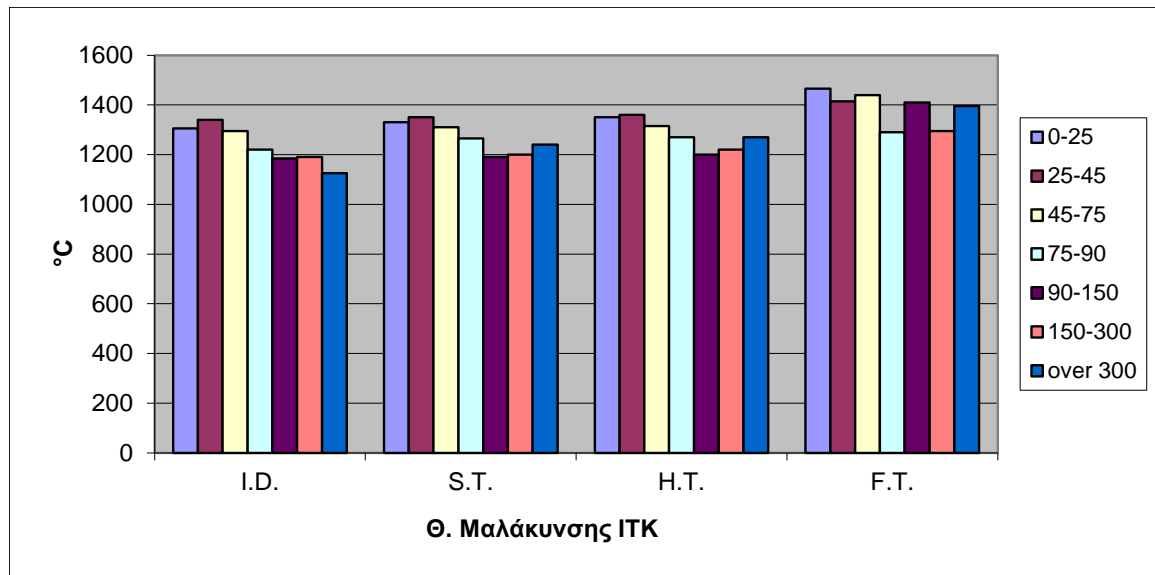
Πίνακας B.37. Θερμοκρασίες μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.

°C	μm	< 25	25-45	45-75	75-90	90-150	150-300	> 300
I.D.		1305	1340	1295	1220	1185	1190	1125
S.T.		1330	1350	1310	1265	1190	1200	1240
H.T.		1350	1360	1315	1270	1200	1220	1270
F.T.		1465	1415	1440	1290	1410	1295	1395

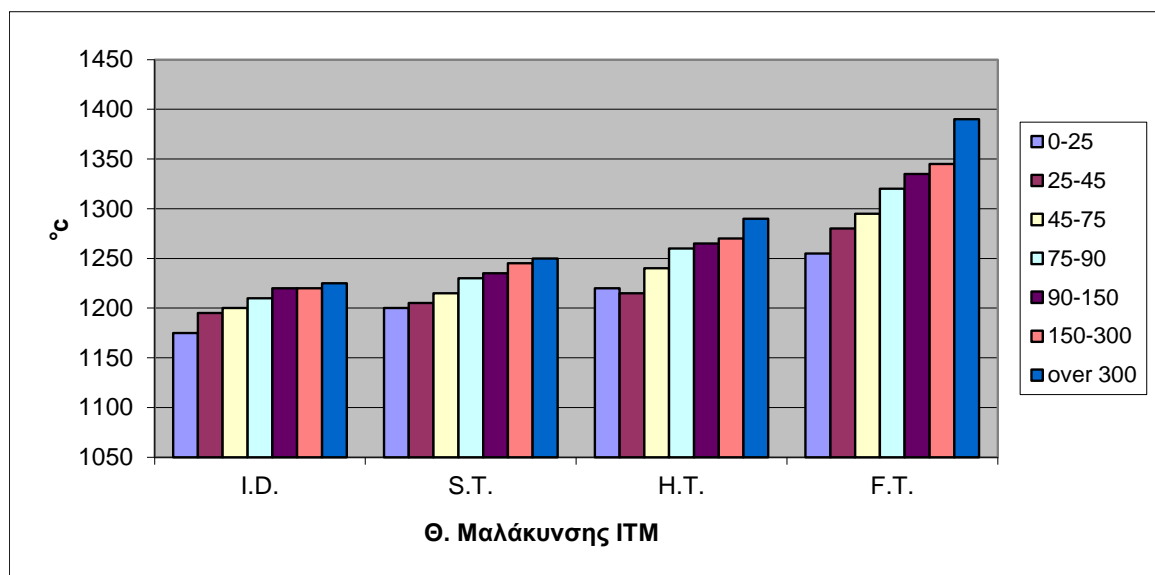
Πίνακας B.38. Θερμοκρασίες μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.

°C	μm	< 25	25-45	45-75	75-90	90-150	150-300	> 300
I.D.		1175	1195	1200	1210	1220	1220	1225
S.T.		1200	1205	1215	1230	1235	1245	1250
H.T.		1220	1215	1240	1260	1265	1270	1290
F.T.		1255	1280	1295	1320	1335	1345	1390

Οι Εικόνες B.53 και B.54 αποδίδουν τη διακύμανση των τιμών των θερμοκρασιών μαλάκυνσης της ΙΤΚ και ΙΤΜ, σε συνάρτηση με τη διάμετρο των διαφόρων σωματιδίων των ιπταμένων τεφρών.



Εικόνα B.53. Ραβδογράμματα σύγκρισης των τιμών της θερμοκρασίας μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΚ.



Εικόνα B.54. Ραβδογράμματα σύγκρισης των τιμών της θερμοκρασίας μαλάκυνσης των σωματιδιακών κλασμάτων της ΙΤΜ.

B.2.3 Παρασκευή συνθέτων υλικών A356 Al – ιπτάμενων τερρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση

B.2.3.1 Πρώτες ύλες για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al/ιπτάμενων τερρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση

Ο Πίνακας B.39 παραθέτει τα δοκίμια των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, με τη χρήση της τεχνικής της έγχυσης-υπό-πίεση. Ως **μητρικό υλικό** για την παρασκευή των συνθέτων υλικών με τις τεχνικές τηγμένου μετάλλου επιλέγεται το κράμα **Al A356 (Al-7Si-0.35Mg)**. Προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή διαβροχή του μητρικού μεταλλικού τήγματος με τα πλούσια-σε-Ca σωματίδια των ιπτάμενων τερρών, επιλέγεται κράμα το οποίο περιέχει Si και μικρή ποσότητα Mg. Αναφέρεται ότι το κράμα Al A356 γνωρίζει ευρείες βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω χαμηλού-σχετικά- κόστους και ελκυστικών μηχανικών ιδιοτήτων. Η επιλογή που γίνεται στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή για την ενίσχυση του κράματος με σωματίδια ιπταμένων τερρών αφορά τόσο στην ενίσχυση των επιφανειακών ιδιοτήτων του, όσο και στην παραγωγή συνθέτων υλικών μειωμένου κόστους. Ως **υλικό πλήρωσης του κράματος** επιλέγονται τα εξής σωματιδιακά κλάσματα των ιπτάμενων τερρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης: (> 25 μm), (25-40) μm, (40-90) μm. Επίσης, προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της προσθήκης αλεσμένων τερρών στη μεταλλική μήτρα, το κλάσμα (25-40) μm αλέθεται σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο και χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό πλήρωσης της μεταλλικής μήτρας, και κατόπιν τα αποτελέσματα των δοκιμών αξιολόγησης των επιφανειακών και μηχανικών ιδιοτήτων των τελικών συνθέτων υλικών αποτιμώνται συγκριτικά. Επιλέγεται προς άλεση το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα, καθώς, όπως έδειξε η Περιθλασιμετρία Ακτινών-X, είναι αυτό το οποίο εμφανίζει την εντονότερη παρουσία υαλώδους φάσης, συνεπώς η συγκριτική αποτίμηση των υλικών που κατασκευασθεί με τη χρήση του «ως έχει» κλάσματος (25-40)μm και αυτών που έχουν κατασκευασθεί με αλεσμένο το κλάσμα (25-40) μm, θα αποδώσει ανάγλυφα την επίδραση της απελευθέρωσης του ενεργού Si των τερρών (κυρίως της ITM) στις ιδιότητες (κυρίως τις τριβολογικές) των συνθέτων υλικών.

Η επιλογή των προαναφερθέντων σωματιδιακών κλασμάτων έλαβε χώρα με άξονα τις παρακάτω προτεραιότητες:

1. Επιλογή κλασμάτων **μικρού σωματιδιακού μεγέθους** λόγω φυσιολογίας (μεταξύ άλλων, η χρήση μεγάλων σωματιδίων επιδρούν αρνητικά στην ολκιμότητα των συνθέτων).

2. **Απόρριψη κλασμάτων με άκαυστο άνθρακα**, λόγω: 1) πρόκλησης ρωγμών που επηρεάζουν το πορώδες κατά την αύξηση της θερμοκρασίας και 2) αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων προκειμένου να επεξεργασθεί η τέφρα για μείωση του ποσοστού του άνθρακα.
3. Επιλογή κλασμάτων **μικρού εύρους διακύμανσης διαμέτρου**.
4. Διεξαγωγή της **πρώτης** ερευνητικής διερεύνησης της χρήσης αλεσμένων κλασμάτων τεφρών - Επιλογή κλάσματος με έντονη υαλώδη φάση προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της απελευθέρωσης δραστικού πυριτίου στην ανάπτυξη των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών.

Πίνακας B.39. Κωδικοποίηση δοκιμίων συνθέτων υλικών έγχυσης-υπό-πίεση (PI).

Κωδικός Συνθέτου (PI)	Μεταλλικό Κράμα	Πληρωτικό Υλικό	Σωματίδια τέφρας (μm)
PI-C01	A356 Al	60% κ.ο. ΙTK	(<25)
PI-C02	A356 Al	60% κ.ο. ΙTK	(25-40)
PI-C03	A356 Al	60% κ.ο. ΙTK	(40-90)
PI-C04	A356 Al	60% κ.ο. ΙTK	(25-40) αλεσμένο
PI-C05	A356 Al	60% κ.ο. ITM	(<25)
PI-C06	A356 Al	60% κ.ο. ITM	(25-40)
PI-C07	A356 Al	60% κ.ο. ITM	(40-90)
PI-C08	A356 Al	60% κ.ο. ITM	(25-40) αλεσμένο

B.2.3.2 Υλικά και μέθοδοι για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al/ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης με την τεχνική της χύτευσης με έγχυση-υπό-πίεση

Τα σύνθετα υλικά A356 Al-ιπτάμενων τεφρών κατασκευάστηκαν με την τεχνική της -υπό πίεση- έγχυσης στο τιγμένο κράμα σωματιδίων τέφρας συγκεκριμένων ευρών διαμέτρου, τόσο αλεσμένων, όσο και «ως παρελήφθησαν» από τα εργαστηριακά κόσκινα, όπως προαναφέρθηκε. Η διαδικασία της παρασκευής των συνθέτων λαμβάνει χώρα σε ειδικά τροποποιημένο φούρνο, αποτελούμενο από υδρόψυκτη εστία και, εσωτερικά, από αντιστάσεις θερμότητας (University of Wisconsin-Milwaukee / Center for Composites) (Εικόνα B.55.α).

Οι κάψες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των υλικών είναι κατασκευασμένες από καθαρό Al_2O_3 (εσωτερικά έχουν επικαλυφθεί με ZrO_2). Μια ποσότητα ~70 g ιπτάμενων τεφρών (είτε ΙTK είτε ITM) τοποθετείται, συμπιεσμένη, σε κάθε κάψα και από επάνω τοποθετείται διαχωριστικός δίσκος από γραφίτη (ελαφρώς μικρότερης διαμέτρου από την κάψα). Μια κατάλληλα μορφοποιημένη κυλινδρική ράβδος χυτευμένου κράματος A356, βάρους 65 g, τοποθετείται επάνω από τον διαχωριστικό δίσκο του γραφίτη και, κατόπιν, η κάψα εισέρχεται στον τροποποιημένο φούρνο, μέσω γραφιτικής κάψουλας σωληνοειδούς

σχήματος (Εικόνα B.55.β). Ο φούρνος κατόπιν εκκενώνεται, σφραγίζεται και θερμαίνεται στους 800°C, θερμοκρασία η οποία διατηρείται για ~30min, προκειμένου να διασφαλισθεί η ολική τήξη του κράματος. Στη συνέχεια η πίεση αυξάνεται σταδιακά στα 2.1 MPa, με χρήση αερίου (Ar), ωθώντας το τηγμένο κράμα εντός των κενών χώρων των «πακτωμένων» σωματιδίων της τέφρας. Η εστία καύσης ψύχεται και τα δείγματα λαμβάνονται αφότου η διαδικασία της στερεοποίησης έχει ολοκληρωθεί και η εφαρμογή πίεσης έχει σταματήσει. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα B.42, **8 τύποι** συνθέτων παρασκευάστηκαν (PI-C01 - PI-C08), χρησιμοποιώντας διαφορετικό είδος και επεξεργασία (άλεση, διάμετρος σωματιδίων) ιπτάμενων τεφρών (Εικόνες B.55.γ και δ).



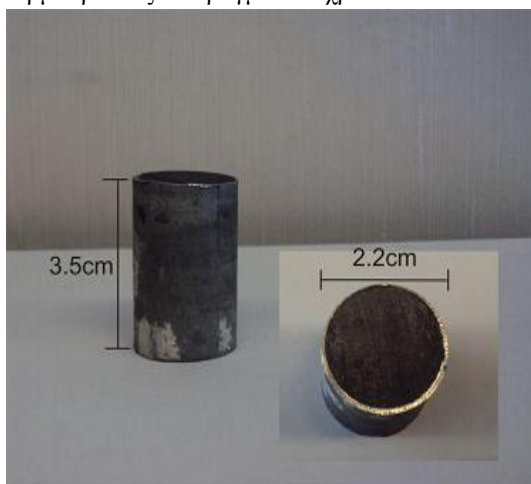
Εικόνα B.55.α. Τροποποιημένος φούρνος για την παρασκευή των δοκιμών PI-C01-PI-C08.



Εικόνα B.55.β. Απεικόνιση των τιμών πίεσης και θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο.



Εικόνα B.55.γ. Κάψουλα δοκιμών πρώτων υλών για την παρασκευή των δοκιμών PI-C01-PI-C08.



Εικόνα B.55.δ. Δοκίμιο A356 Al-ITM (Εγχυσή-υπό-Πίεση).

B.2.3.3 Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση

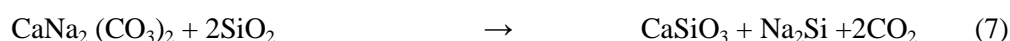
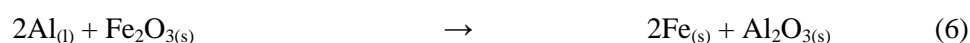
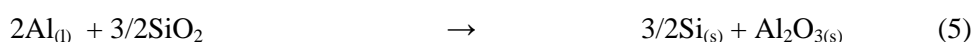
Όπως γίνεται αντιληπτό και από τις προηγούμενες ενότητες του κεφαλαίου B.2, ειδική προσοχή αποδίδεται στην προσθήκη λεπτών και αλεσμένων σωματιδίων ιπταμένων τεφρών στη τηγμένη μάζα του κράματος, ούτως ώστε, τελικά, να ληφθούν σύνθετα υλικά με βέλτιστη εσωτερική ομοιογένεια και, συνεπώς, αναβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες. Σημειώνεται ότι, καθώς δεν υπήρχε προηγούμενο στη διεθνή βιβλιογραφία όσον αφορά τη δυνατότητα επιτυχούς σύνθεσης υλικών μήτρας A356 Al με την προσθήκη πολύ λεπτών σωματιδίων (υψηλού ασβεστίου) ιπταμένων τεφρών. Ειδικά όσον αφορά την άλεση των τεφρών, επιλέγεται επί τούτου το κλάσμα διαμέτρου (25-40) μm , καθώς είναι πλούσιο σε συστατικά του Si (τα οποία είναι εξόχως απαραίτητα από τη σκοπιά των μηχανικών ιδιοτήτων), ενώ, επίσης, τα σωματίδιά του βρίσκονται εντός ενός αποδεκτού εύρους διαμέτρων (< 40 μm). Συνεπώς, ο στόχος της άλεσης του συγκεκριμένου αυτού κλάσματος είναι το «σπάσιμο» της επιφανειακής υαλώδους φάσης, και η συνεπακόλουθη απελευθέρωση ενεργού Si, ούτως ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος δυνατός βαθμός κραματοποίησης του Si των τεφρών με το Al της μήτρας.

Η Εικόνας B.56.α-ζ δείχνουν επιλεγμένες μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των παρασκευασθέντων υλικών με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση. Ο Πίνακας B.43 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της χημικής χαρτογράφησης συγκεκριμένων τμημάτων του εσωτερικού των συνθέτων αυτών, όπως εξήχθησαν με τη χρήση της EDS ανάλυσης. Η χημική, αυτή, χαρτογράφηση βοηθά σημαντικά στην προσπάθεια ερμηνείας των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την έγχυση του τήγματος εντός της «κλίνης» των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Είναι δεδομένο, από τη μη-ύπαρξη των στοιχείων αυτών στο κράμα (μήτρα), ότι όπου εντοπίζονται Ca και Fe, κυριαρχεί η σκέψη της ύπαρξης μίγματος με τέφρα. Επίσης, σωματίδια τα οποία αποδίδονται αποκλειστικά στην τέφρα, εντοπίζονται αυτούσια στο μίγμα, είτε σε ξεχωριστή φάση είτε σε συσσωματώματα. Ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων αυτών είναι **έντονος** εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που κάνουν τα σωματίδια να συνενώνονται. Τέτοιου είδους συσσωματώματα είναι σχεδόν βέβαιο ότι υποβαθμίζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών. Από τις Εικόνας B56.α και β, οι οποίες παραθέτουν πανοραμικής φύσεως μικροφωτογραφίες των συνθέτων, γίνεται εμφανής η ομοιογένεια της επιφάνειας των δοκιμίων PI-C02 και PI-C04, αντίστοιχα, φανερώνοντας την επιτυχή έγχυση του τηγμένου κράματος εντός των σωματιδίων της ασβεστούχου τέφρας. Από την παρατήρηση της μικροδομής όλων των εξετασθέντων συνθέτων υλικών, καταδεικνύεται η αποτελεσματική συνένωση των σωματιδίων του κράματος και των ιπταμένων τεφρών. Παρόλα αυτά, σε κάποιες περιοχές περίξ των διεπιφανειών των σωματιδίων των δύο φάσεων, εντοπίζονται δείγματα μη-ολοκληρωμένης

έγχυσης του τήγματος εντός της τέφρας, οδηγώντας στο σχηματισμό πορώδους. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η έγχυση του κράματος εντός των αλεσμένων σωματιδίων των τεφρών, οδηγεί στο σχηματισμό τελικών προϊόντων με εσωτερική δομή περισσότερο ομοιογενή, από ότι υλικά τα οποία έχουν παραχθεί με την προσθήκη μη-αλεσμένων σωματιδίων τεφρών. Όντως, η προσθήκη αλεσμένων τεφρών φαίνεται ότι επιδρά θετικά, όχι μόνο όσον αφορά τη χημική συνένωση των σωματιδίων των δύο φάσεων, αλλά επίσης και όσον αφορά στη ομοιογενή μορφολογία των τελικών προϊόντων.

Η Εικόνα B.56.γ αποδίδει την μικροδομή του δοκιμίου PI-C04 σε μεγαλύτερη ανάλυση. Οι σφαιρικές και ελλειπτικές δομές που ανιχνεύονται μικροσκοπικά (επισημασμένες περιοχές με τις ενδείξεις “A”, “B” και “C”) εμφανίσθηκαν αφότου είχε ολοκληρωθεί η διαδικασία της έγχυσης του κράματος εντός της ιπτάμενης τέφρας. Η χημική σύσταση των εσωτερικών αυτών τμημάτων (Πίνακας B.40) επιβεβαιώνει την ομοιογένεια της κατανομής των δύο φάσεων του συνθέτου. Παρόλα αυτά, εντοπίζονται περιοχές με συστατικά τα οποία αποδίδονται **αποκλειστικά στην ιπτάμενη τέφρα** (έλλειψη σήματος, τόσο του Al όσο και του Si), καταδεικνύοντας την ύπαρξη συσσωματωμάτων ιπτάμενων τεφρών σε διαφορετικές περιοχές εντός του συνθέτου.

Όπως φαίνεται και από τη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.56.δ, η οποία αναφέρεται στο δοκίμιο PI-C08, ένα αποδεκτό επίπεδο ομοιογενούς διάταξης της εσωτερικής μικροδομής του συνθέτου επιτυγχάνεται επίσης και για τα δοκίμια τα οποία περιέχουν πυριτική ιπτάμενη τέφρα (αλεσμένα σωματίδια). Ο Πίνακας B.40 περιέχει επίσης τα αποτελέσματα της χημικής χαρτογράφησης της μικροφωτογραφίας της Εικόνας B.56.δ (επισημασμένες περιοχές με τις ενδείξεις “A2”, “B2” και “C2”). Μικρότερος αριθμός σφαιρικών δομών ανιχνεύεται στη δεύτερη περίπτωση (ITM), μια ένδειξη χαμηλότερου πορώδους στην ιπτάμενη τέφρα. Η Εικόνα B.56.ε δείχνει μια τυπική σφαιρική δομή από αυτές που εντοπίστηκαν κυρίως στα σύνθετα υλικά που περιέχουν ITM. Το συγκεκριμένο σφαιρίδιο μάλιστα, το οποίο αποτυπώνεται στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.56.ε και έχει διάμετρο περίπου 20 μm, έχει μεγάλη συγκέντρωση σιδήρου και μπορεί να αποδοθεί σε σωματίδια ITM στο συγκεκριμένο σημείο. Ένα μέρος από τους αιματίτη, χαλαζία και ελεύθερο ασβεστίο (Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO_f), τόσο της ΙTK, όσο και της ITM, αντιδρά με το Al και το Si της μητρας, στη θερμοκρασία των 850°C, όπως φαίνεται και από τις χημικές εξισώσεις (B)5-7 [53-55].

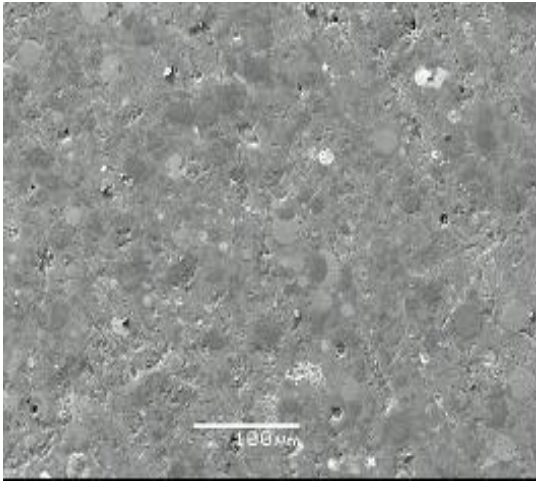


Σημειώνεται ότι σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρούνται πόροι στην εσωτερική δομή των συνθέτων δοκιμίων. Στην Εικόνα B.56.ζ παρουσιάζεται ο μεγαλύτερος πόρος ο οποίος εντοπίστηκε στα παραχθέντα δοκίμια. Οι πόροι, οι οποίοι έχουν διάμετρο από 5 έως 30 μm, είναι δε α ριοί ανεπιθύμητοι. Σχηματίστηκαν, κυρίως, λόγω της, σχετικά, χαμηλής εφαρμοστέας πίεσης κατά την παρασκευή των υλικών. Αναφέρεται ότι η τιμή της εφαρμοστέας πίεσης (2.1 MPa) είναι η μεγαλύτερη που θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη διαθέσιμη πειραματική διάταξη έγχυσης-υπό-πίεση η οποία περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο B.2.3 επίσης βρίσκεται εντός του εύρους πιέσεων αναλόγων περιπτώσεων που αναφέρονται σε σχετικές δημοσιευμένες μελέτες. Στις μικροφωτογραφίες των Εικόνων B.56 φαίνεται ότι οι πόροι εμφανίζονται γενικά σε περιοχές διασωματιδιακής επαφής, όπου και απαιτούνται υψηλότερες πιέσεις, προκειμένου εισχωρήσει αποτελεσματικά το τήγμα στα κεραμικά σωματίδια. Τέτοιου είδους πόροι παρατηρούνται και σε άλλα συστήματα συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας [56, 57]. Πέρα από τον «κλασσικό» τύπο πόρων, όπως π.χ. αυτός που αποτυπώνεται στην Εικόνα B.56.ε., πορώδες διαφορετικού τύπου καταγράφεται επίσης στην εσωτερική δομή των συνθέτων υλικών της έγχυσης-υπό-ανάδευση, το οποίο και οφείλει την παρουσία του στην παρουσία κενοσφαιρών στην ιπτάμενη τέφρα, πορώδες το οποίο κατά κάποιο τρόπο μπορεί να θεωρηθεί «ενδογενές» χαρακτηριστικό των συνθέτων υλικών. Αυτού του είδους το πορώδες είναι επιθυμητό, καθώς μειώνει το βάρος των τελικών προϊόντων.

Από την Εικόνα B.57.α γίνεται εμφανές ότι, σε αρκετές περιπτώσεις, η επιφάνεια των συνθέτων έχει λάβει μια αρκετά ανώμαλη υφή, φανερόντας μια κάποιου είδους «δυσαρμονία» μεταξύ κεραμικής και μεταλλικής φάσης, η οποία παρατηρείται κυρίως στις περιπτώσεις όπου το εύρος της διαμέτρου του σωματιδιακού κλάσματος της ιπτάμενης τέφρας είναι μεγαλύτερο, ήτοι στα δοκίμια PI-C03 και PI-C06 . Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη μη-ομοιόμορφη έγχυση του τήγματος σε περιοχές όπου κυριαρχούν σωματίδια τεφρών διαφορετικού μεγέθους. Αυτό αφορά, τόσο περιοχές επί της επιφάνειας της «κλίνης» της ιπτάμενης τέφρας, όσο και στο εσωτερικό της, καταλήγοντας σε δυσαρμονία των δύο φάσεων, η οποία ευθύνεται για το εκτεταμένο, σε κάποιες περιπτώσεις, πορώδες. Η άλεση του κλάσματος αυτού, το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, είναι πλούσιο σε αργιλοπυριτικό υάλωμα, δημιουργεί μια ομοιογενή «κλίνη» σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών εντός της οποίας το τήγμα εγχύεται ομοιόμορφα, αναιρώντας σε μεγάλο βαθμό το μειονέκτημα από τα ανομοιόμορφα μεγέθη των σωματιδίων του κλάσματος (40-90) μm. Η Εικόνα B.57.β παρουσιάζει, σε υψηλότερη μεγέθυνση, τις επιφανειακές ανωμαλίες των συνθέτων του σωματιδιακού κλάσματος (40-90) μm, καταδεικνύοντας επίσης την ύπαρξη, σε ορισμένες περιπτώσεις, ρωγμών όπου η έγχυση του κράματος είναι ατελής. Όπως διαφαίνεται από τη μελέτη της χημικής σύστασης της περιοχής που επισημαίνεται στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.57.γ, οι ρωγμές είναι πολύ πιθανό να οφείλονται σε αποκολλήσεις τμημάτων των ιδίων των σωματιδίων των τεφρών, λόγω της εφαρμοζόμενης πίεσης σε γειτνιάζουσες,

σε αυτά, περιοχές του συνθέτου, όπου λαμβάνει χώρα πλήρης έγχυση του τήγματος εντός της κλίνης της ιπτάμενης τέφρας. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το έντονο σήμα (EDS) του Ca στην περιοχή αυτή, σε συνδυασμό με την παρατήρηση της μορφολογίας της περιοχής αυτής, η οποία παραπέμπει στην αποκόλληση: α) διαφορετικών τμημάτων του ίδιου σωματιδίου λόγω θραύσης και β) των διαφορετικών δομικών μονάδων συσσωματώματος σωματιδίων ιπταμένων τεφρών. Η διάσπαση των συσσωματωμάτων δεν αναφέρεται αποκλειστικά στην αποκόλληση δομικών μονάδων αυτών, αλλά μπορεί να αφορά και δευτερογενή τμήματά τους. Στην Εικόνα B.57.δ απεικονίζεται περιοχή σιδήρου στο εσωτερικό του συνθέτου PI-C06, το οποίο αποδίδεται αποκλειστικά στην ITM. Πέριξ του σωματιδίου αυτού εντοπίζονται μικρορηγματώσεις, οι οποίες επίσης αποδίδονται σε ελλιπή έγχυση του κράματος. Η Εικόνα B.57.ε παραθέτει πανοραμική μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C05, όπου γίνεται εμφανής η αρκετά ομοιογενής εσωτερική δομή του, οφειλόμενη στη συμμετοχή των πολύ λεπτών σωματιδίων της ITM, ενώ επίσης διαχωρίζονται τρεις περιοχές του συνθέτου: α) περιοχές που οφείλονται σε ενδογενείς σχηματισμούς του κράματος, όπου επίσης υπάρχουν και ξεκάθαροι σχηματισμοί με Mg (το A356 Al περιέχει 0.35 % κ.β. Mg), β) περιοχές όπου εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις Fe (σωματίδια ITM) και γ) περιοχές όπου κυριαρχούν τα Al, Si και Ca και αποδίδονται σε μίγματα A356 Al – ιπτάμενων τεφρών.

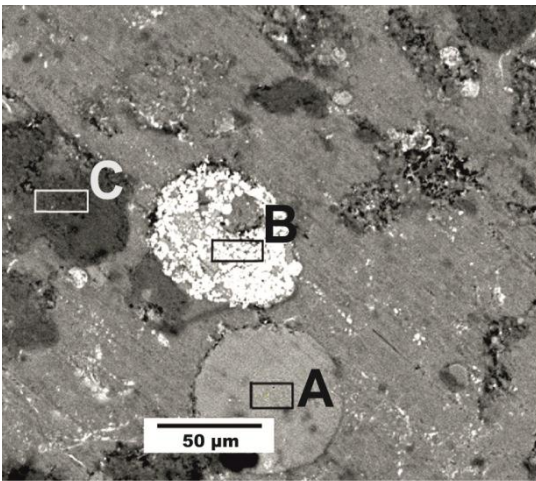
Κλείνοντας το υποκεφάλαιο B.2.4, αναφέρεται ότι για πρώτη φορά χρησιμοποιούνται ασβεστούχες τέφρες, σε τόσο υψηλά ποσοστά κ.β. συμμετοχής, για την παρασκευή υλικών με κράμα Al. Τα αποτελέσματα, όσον αφορά στην εσωτερική ομοιογένεια των υλικών αυτών, είναι ιδιαίτερος ενθαρρυντικός, κυρίως για τις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται λεπτά κλάσματα, μικρού διαμετρητικού εύρους, καθώς επίσης και για τις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται τα σωματίδια των τεφρών σε αλεσμένη μορφή. Όπως θα δειχθεί και στα επόμενα υποκεφάλαια της διδακτορικής διατριβής, η ομοιογένεια της μικροδομής των υλικών αυτών αποτελεί την ικανή και αναγκαία συνθήκη για την ανάπτυξη αποδεκτών επιφανειακών και μηχανικών ιδιοτήτων εκ μέρους των συνθέτων υλικών, με αποτέλεσμα να συνιστάται η μελλοντική έρευνα στο πεδίο αυτό προς την κατεύθυνση των καινοτόμων φυσικών και χημικών μεθόδων επεξεργασίας των λεπτόκοκκων κλασμάτων, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η εσωτερική ομοιογένεια των συνθέτων.



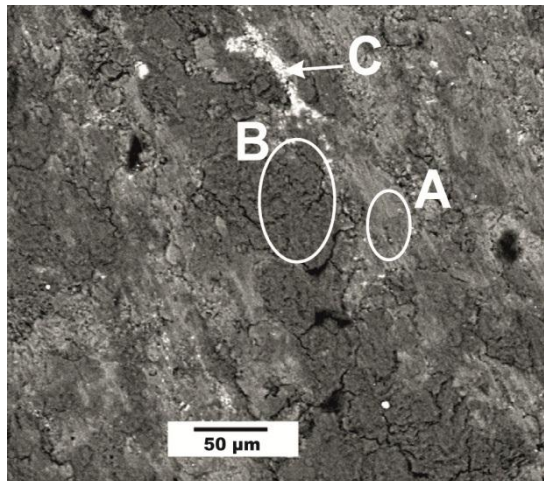
Εικόνα Β.56.α. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C02, κλίμακα: 100 μm.



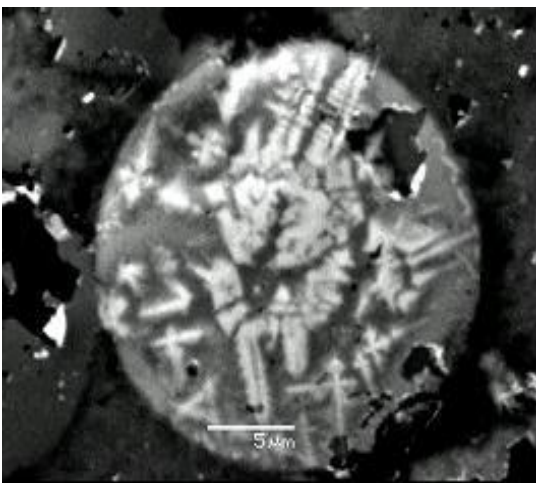
Εικόνα Β.56.β. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C04, κλίμακα: 100 μm.



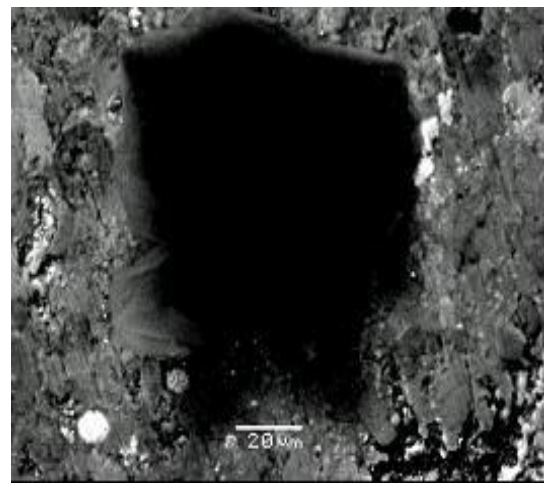
Εικόνα Β.56.γ. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C04, κλίμακα: 50 μm.



Εικόνα Β.56.δ. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 50 μm.



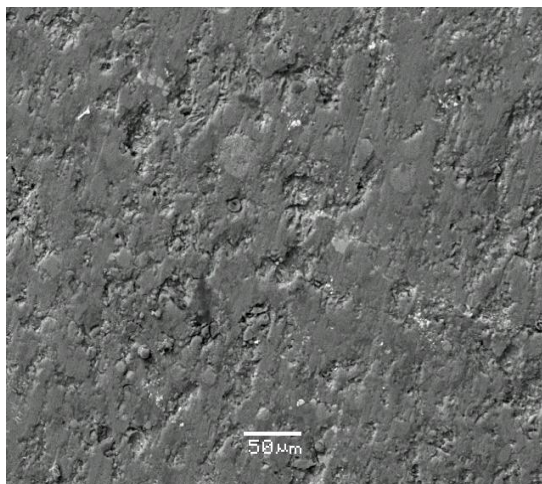
Εικόνα Β.56.ε. Σφαιρίδιο (διαμέτρου ~10μm), πλούσιο σε Fe. Δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 5 μm.



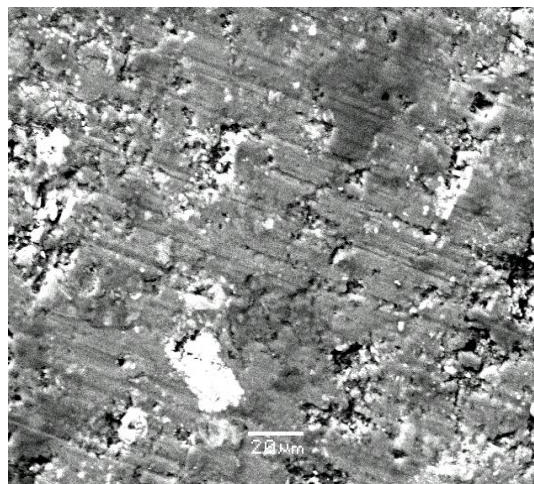
Εικόνα Β.56.ζ. Πόρος στο εσωτερικό του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 20 μm.

Πίνακας Β.40. Χημική σύσταση των περιοχών που επισημαίνονται στις Εικόνες Β.61.γ και δ.

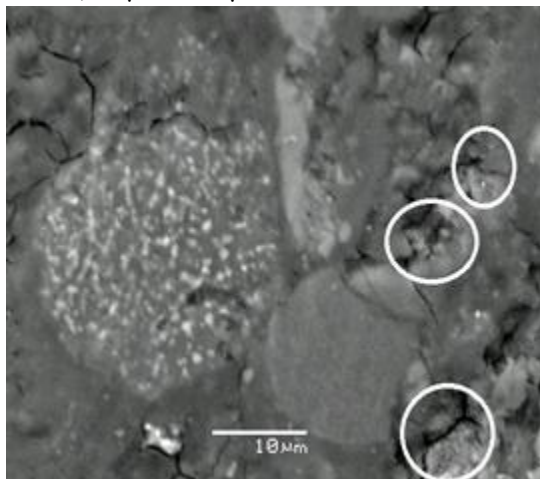
Compound	A1 (%)	B1 (%)	C1 (%)	A2 (%)	B2 (%)	C2 (%)
Al ₂ O ₃	21.47	3.51	72.87	98.20	69.30	66.69
SiO ₂	38.50	3.55	16.00	1.43	20.51	16.49
Fe ₂ O ₃	8.93	92.09	6.45	0.13	2.49	16.36
CaO	28.70	0.64	3.53	0.04	6.27	0.05
SO ₃	0.34	0.25	0.86	0.06	1.50	0.08
Na ₂ O	0.99	0.60	0.10	0.02	0.02	0.36
TiO ₂	0.99	0.12	0.16	0.01	0.01	0.02



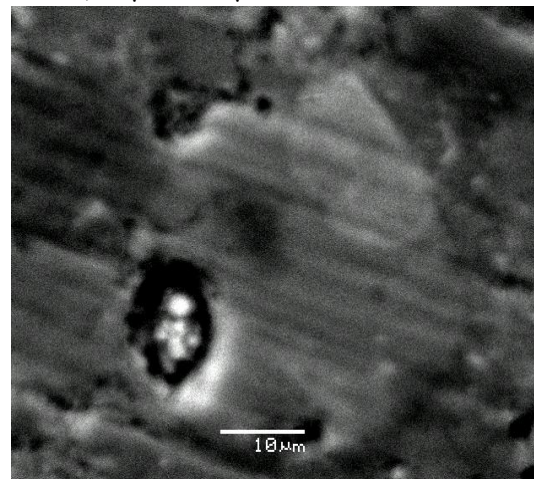
Εικόνα Β.57.α. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 50 μm.



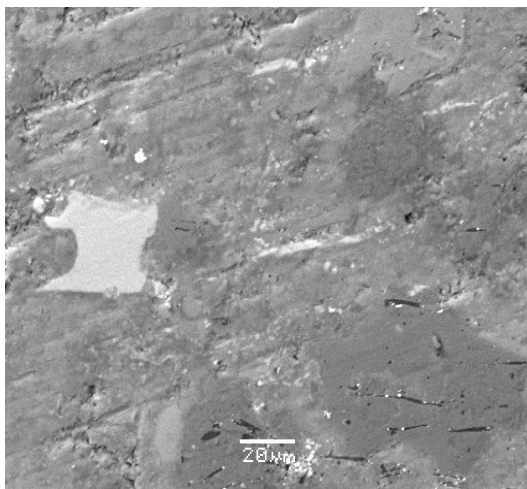
Εικόνα Β.57.β. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα Β.57.γ. Αποκολλήσεις σωματιδίων τερφών στο δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 10 μm.



Εικόνα Β.57.δ. Πλούσιο-σε-Fe σωματίδιο στο δοκίμιο PI-C06, κλίμακα: 10 μm.



Εικόνα B.57.ε. Μικροφωτογραφία του δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 20 μm.

B.2.3.4 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών A356 Al / ITK και ITM, παραχθέντων με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση

Ο Πίνακας B.41 εκθέτει συνοπτικά τα αποτελέσματα της τριβολογικής εξέτασης των δοκιμίων των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της έγχυσης-υπό-πίεση, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση: α) του είδους της ιπτάμενης τέφρας, β) της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων της και γ) της χρήσης αλεσμένων ή μη σωματιδίων ιπταμένων τεφρών, στην τριβολογική επίδοση των συνθέτων. Σημειώνεται ότι τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον τριβολογικό χαρακτηρισμό των συνθέτων της έγχυσης-υπό-πίεση είναι τα ίδια με αυτά των υλικών της κονιομεταλλουργίας.

Πίνακας B.41. Αποτελέσματα τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων της -υπό πίεση- έγχυσης.

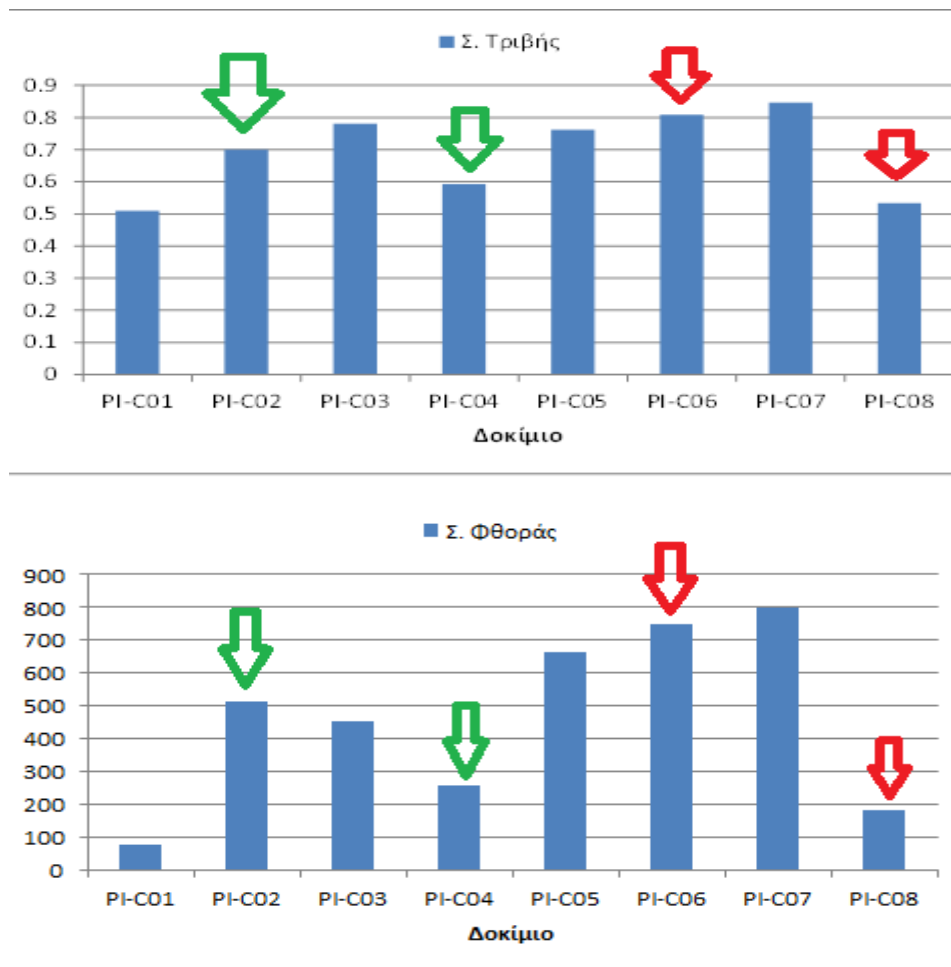
Σύνθετο Δοκίμιο	Βάθος Ίχνους Φθοράς	Επιφάνεια Φθοράς	Όγκος Φθοράς	Συντ. Φθοράς	Συντ. Τριβής
(Κωδικός)	(μm)	(μm ²)	(10 ⁸ μm ³)	(10 ⁻¹⁴ m ³ /N.m)	
PI-C01	13.75	4569	1.43	76.15	0.510
PI-C02	45.50	30858	9.69	514.30	0.700
PI-C03	42.87	27037	8.49	450.62	0.781
PI-C04	31.50	15507	4.87	258.45	0.593
PI-C05	59.75	39902	12.53	665.04	0.761
PI-C06	58.50	45029	14.14	750.49	0.809
PI-C07	59.75	47953	15.06	799.22	0.846
PI-C08	23.87	10936	3.43	182.26	0.533

Γενικά, τα σύνθετα υλικά τα οποία παρήχθησαν με τη χρήση ΙΤΚ (PI-C01 - PI-C04) παρουσιάζουν καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις από ότι τα αντίστοιχα της ΙΤΜ (PI-C05 - PI-C08). Πιστεύεται ότι κατά την έγχυση του τήγματος στην «κλίνη» των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, το Ca της ΙΤΚ αντιδρά με το Si του κράματος, δημιουργώντας, κατά τόπους, νέες ορυκτολογικές φάσεις, σκληρότερες από ότι οι προϋπάρχουσες, των ιπτάμενων τεφρών. Όπως θα δειχθεί και στο υποκεφάλαιο στο οποίο μελετάται η μικροδομή του τριβολογικού ίχνους των ελεγχέντων δοκιμίων, οι περιοχές του συνθέτου όπου κυριαρχεί ένα μίγμα Si και Ca είναι αυτές που φαίνονται ως οι λιγότερο φθαρμένες από την κυκλική διέλευση της ακίδας Al_2O_3 . Μια δεύτερη παρατήρηση από τα αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου των συνθέτων, είναι ότι η χρήση μικρότερων κλασμάτων ιπτάμενων τεφρών για την παρασκευή των υλικών οδηγεί σε χαμηλότερους συντελεστές φθοράς των υλικών, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί: α) στα συγκεκριμένα ορυκτά των λεπτών σωματιδίων των τεφρών (<25μm), ήτοι ο ασβεστίτης ($CaCO_3$), στην περίπτωση της ΙΤΚ, και ο χαλαζίας (SiO_2), στην περίπτωση της ΙΤΜ, β) στην ασβεστούχο φύση των λεπτών σωματιδίων και επομένως στην περισσότερο εκτεταμένη αντίδραση Ca – Si στα δοκίμια των πολύ λεπτών σωματιδίων και γ) στη μηχανική αναβάθμιση των υλικών, η οποία επιτυγχάνεται, γενικά, με τη μείωση του μεγέθους. Στην πραγματικότητα, φαίνεται ότι ένας συνδυασμός των ανωτέρω παραμέτρων παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην ανάπτυξη των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών.

Όσον αφορά στη χρήση αλεσμένων σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών για την παρασκευή των συνθέτων υλικών, είναι προφανές ότι η άλεση (και στις δύο περιπτώσεις) οδηγεί σε υλικά καλύτερων τριβολογικών ιδιοτήτων, από ότι η χρήση των «ως έχει» κλασμάτων των τεφρών, γεγονός που αποτυπώνεται: α) στον μικρότερο, κατά **15.5%**, συντελεστή τριβής του δοκιμίου PI-C04 από το δοκίμιο PI-C02 (ΙΤΚ, 25-40μm, αλεσμένο και «ως έχει», αντίστοιχα) και β) στον επίσης μικρότερο, κατά **26.6%**, συντελεστή τριβής του δοκιμίου PI-C08 από το δοκίμιο PI-C06 (ΙΤΜ, 25-40 μm, αλεσμένο και «ως έχει», αντίστοιχα). Επίσης, ο συντελεστής φθοράς του δοκιμίου PI-C04 είναι κατά **49.74%** μικρότερος από ότι του δοκιμίου PI-C02, ενώ ο συντελεστής φθοράς του δοκιμίου PI-C08 είναι κατά **~75%** μικρότερος από ότι του δοκιμίου PI-C04. Η ευεργετική επίδραση της χρήσης των αλεσμένων τεφρών στην παρασκευή των συνθέτων δοκιμίων, αιτιολογείται από δύο, κυρίως, παράγοντες λόγω διάσπασης της επιφανειακής υαλώδους φάσης της τέφρας και ακολούθως της απελευθέρωσης ενεργών συστατικών του Si. Πάντως, πρέπει να αναφερθεί ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, οι τριβολογικές επιδόσεις των τελικών συνθέτων υλικών είναι υποδεέστερες από ότι του κράματος A356 Al (Σ. Τριβής: 0.455 – Σ. Φθοράς: $199.16 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N.m}$ – Ο. Φθοράς: 30.75 μm), λαμβάνοντας, όμως, υπόψη την πολύ υψηλή κ.ο. συμμετοχή των ιπτάμενων τεφρών στα σύνθετα υλικά (60%), οι επιδόσεις τους δεν θα πρέπει να τίθενται σε απευθείας σύγκριση με το κράμα A356 Al, καθώς το τελικό σύνθετο αποτελεί, πρακτικά, καινούργιο υλικό στο οποίο

η τέφρα δεν συμμετέχει ως φάση «ενίσχυσης» αλλά αποτελεί μία εκ των δύο **κύριων φάσεων του υλικού**.

Η Εικόνα B.58 παραθέτει τα ραβδογράμματα σύγκρισης του συντελεστή τριβής και του συντελεστή φθοράς των συνθέτων δοκιμίων της έγχυσης-υπό-πίεση. Γίνεται ξεκάθαρο ότι η σύνθεση με τη μικρότερη κοκκομετρία ΙΤΚ (<25 μ m) καταγράφει τις καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις μεταξύ των εξετασθέντων συνδυασμών κράματος-τέφρας. Είναι, λοιπόν, δεδομένο, ότι στη μελλοντική αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής, η προσπάθεια βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων των συνθέτων A356 Al – ιπτάμενων τεφρών θα πρέπει να έχει ως βάση της, τη σύνθεση η οποία περιλαμβάνει λεπτόκοκκο κλάσμα της ΙΤΚ, και παράλληλα να πειραματισθεί ως προς τις δυνατότητες εφαρμογής μεθόδων φυσικής / χημικής επεξεργασίας των σωματιδίων αυτών, προκειμένου να περιορισθεί, κατά το δυνατόν περισσότερο, η τάση τους να συσσωματώνονται, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, και συνεπώς να δημιουργούν πόρους και περιοχές χαμηλής συνεκτικότητας εντός των συνθέτων, υποβαθμίζοντας τη δυναμική παρασκευής αναβαθμισμένων υλικών. Γίνεται, επίσης, ξεκάθαρο από την παρατήρηση του ραβδογράμματος της Εικόνας B.63, ότι η χρήση κλάσματος ιπτάμενων τεφρών με μεγάλο εύρος διαμέτρων είναι απαγορευτική (όπως π.χ. στα δοκίμια PI-C03 και PI-C06), καθώς η ελλιπής ομοιογένεια των δύο φάσεων δεν δύναται να παράξει υλικά αποδεκτών ιδιοτήτων (η ποσοστιαία διαφοροποίηση του συντελεστή τριβής μεταξύ των δειγμάτων PI-C01 και PI-C03 είναι **34.7%** δείχνοντας την αναγκαιότητα χρήσης των λεπτότερων σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών, τα οποία, παράλληλα, θα κατέχουν διαμέτρους οι οποίες υπάγονται σε ένα πολύ στενό εύρος διακύμανσης). Στην Εικόνα B.63, επίσης, έχουν επισημανθεί, με βέλη πράσινου και κόκκινου χρώματος, οι ράβδοι εκείνες, με την απευθείας σύγκριση των οποίων, είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά στην επίδραση της χρήσης αλεσμένων ιπτάμενων τεφρών στις τριβολογικές επιδόσεις των συνθέτων υλικών της έγχυσης-υπό-πίεση. Τα πράσινα βέλη αφορούν τα σωματίδια ΙΤΚ και τα κόκκινα βέλη, σωματίδια ΙΤΜ. Σημειώνεται ότι τα υπό συζήτηση δοκίμια περιέχουν ακριβώς το ίδιο κοκκομετρικό κλάσμα ιπτάμενων τεφρών, προ και κατόπιν της αλέσεώς τους.



Εικόνα Β.58. Συντελεστής τριβής (επάνω) και συντελεστής φθοράς (κάτω) των δοκιμίων που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.

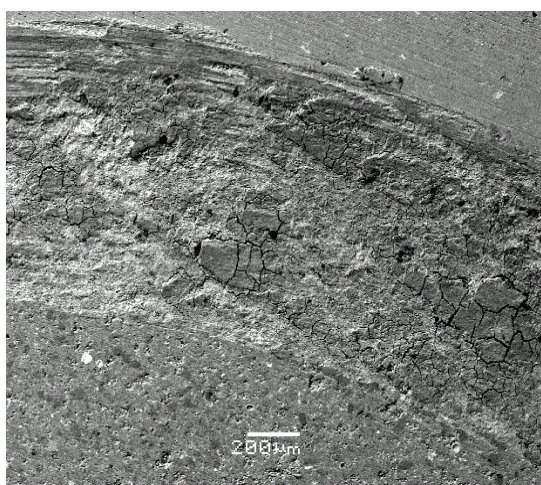
B.2.3.5 Έλεγχος μικροδομής ίχνους τριβολογικής φθοράς των υλικών A356 – ITK και ITM έγχυσης-υπό-πίεση

Κατά την εξέταση των συνθέτων δοκιμίων με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης υπάρχει μεγάλος αριθμός διακριτών αυλακώσεων εντός του ίχνους της φθοράς τους. Οι αυλακώσεις αυτές δημιουργούνται από το επιφανειακό «όργωμα» (ploughing) το οποίο προκαλεί η κυκλικά κινούμενη ακίδα Al_2O_3 μέσω της τριβής της με τα (κεραμικής φύσης) σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η επίδραση των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών στη διακύμανση των τιμών του συντελεστή τριβής του κάθε υλικού (ο μέσος όρος των τιμών που δίδονται σε πραγματικό χρόνο λαμβάνεται ως ο τελικός συντελεστής τριβής του κάθε δοκιμίου) προκύπτει, κυρίως, μέσω του σχηματισμού των αυλακώσεων αυτών, και συνεπώς της πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας του υλικού, καταλήγοντας σε θραύσεις και στη δημιουργία μικρών ρωγμών, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των υλικών της κονιομεταλλουργίας, σε μικρότερη, φυσικά, κλίμακα, λόγω

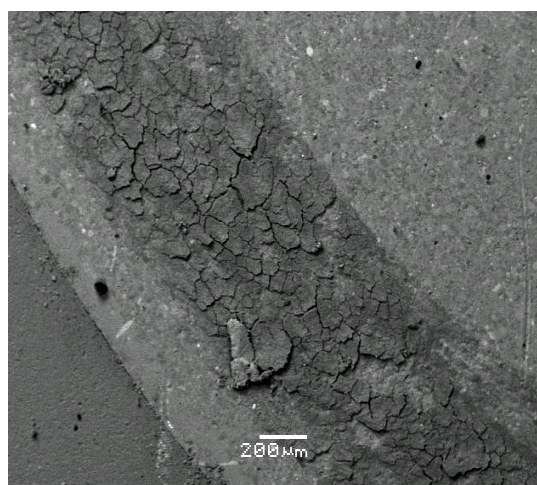
και της χαμηλότερης ποσοστιαίας κ.β. συμμετοχής των ιπτάμενων τερφρών. Όπως και στις περιπτώσεις των υλικών της κονιομεταλλουργίας, οι περιοχές περίξ των επιφανειακών μικροκρατήρων χαρακτηρίζονται, τόσο από επίπεδη, όσο και από ανώμαλη υφή, με κατεύθυνση παράλληλη της κατεύθυνσης της ολίσθησης, υποδεικνύοντας ότι η φθορά είναι **φθορά πρόσφυσης** (adhesive wear). Σημειώνεται ότι η δημιουργία μικροκρατήρων, μικροσχισμών και μικρορηγματώσεων λόγω της τριβής του συστήματος ακίδας Al_2O_3 – σωματιδίων ΙΤ είναι πιο περιορισμένη στην περίπτωση των συνθέτων ΑΙ Α356 – ΙΤΚ, από ότι στα σύνθετα της ΙΤΜ, λόγω της μεγαλύτερης ανθεκτικότητας που προσδίδει στα πρώτα, η δημιουργία νέων φάσεων από την αντίδραση Ca (ΙΤΚ) – Si (Α356 ΑΙ). Προφανώς, το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και στους χαμηλότερους συντελεστές τριβής των δοκιμών της ΙΤΚ, οι οποίοι έχουν προκύψει ως άμεση συνέπεια του μικρότερου αριθμού επιφανειακών αυλακώσεων στις φθαρμένες επιφάνειες των δοκιμών αυτών. Οι περιοχές της φθοράς πρόσφυσης του συστήματος ακίδας Al_2O_3 – σωματιδίων ΙΤ γίνονται τελικά σκληρότερες, λόγω των επαναλαμβανομένων πλαστικών παραμορφώσεων που συμβαίνουν εκεί, καθώς επίσης και λόγω της υπερσυγκέντρωσης υλικού που προκύπτει από το σχηματισμό πόρων (καθώς επίσης και της εξάρθρωσης σωματιδίων), περίξ των περιοχών αυτών. Σημειώνεται ότι, όπως και σε προηγούμενες μελέτες [58-60], έτσι και σε αυτήν την περίπτωση, παρατηρείται ότι η φθορά των συνθέτων δοκιμών συνοδεύεται, πολλές φορές, από αποκολλήσεις των τμημάτων εκείνων του κράματος που είναι προσκολλημένα στα σωματίδια των τερφρών.

Οι Εικόνες Β.59.α-στ δείχνουν επιλεγμένες μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης από το ίχνος της τριβολογικής φθοράς των δοκιμών Α356 ΑΙ – ΙΤΚ και ΙΤΜ της έγχυσης-υπό-πίεση. Στις Εικόνες Β.59.α και β γίνεται εμφανής η επίδραση της τριβής του συστήματος ακίδας Al_2O_3 – σωματιδίων ΙΤ στην επιφανειακή αναδιάταξη της δομής των συνθέτων. Οι μικροφωτογραφίες αυτές αναφέρονται στα σύνθετα υλικά τα οποία έχουν παραχθεί με τα κλάσματα ΙΤΚ και ΙΤΜ (αντίστοιχα), τα οποία κατέχουν το μεγαλύτερο εύρος διαμέτρων από όσα χρησιμοποιήθηκαν, και, όπως προέκυψε από τον τριβολογικό τους έλεγχο, η φθορά έχει εξελιχθεί σε μεγαλύτερα βάθη από όλα τα δοκίμια (42.87 μm και 58.50 μm , αντίστοιχα). Είναι εμφανείς οι εκτεταμένες αυλακώσεις και ρηγματώσεις στις φθαρμένες επιφάνειες των δειγμάτων αυτών, καθώς επίσης και οι επιπλέον πόροι οι οποίοι δημιουργούνται στις φθαρμένες περιοχές της επιφάνειας, και οδηγούν σε υπερσυγκέντρωση υλικού περίξ αυτών. Στην Εικόνα Β.59.γ επισημαίνονται τρία σημεία στα οποία η τριβή της ακίδας με το κράμα Α356 ΑΙ οδηγεί στο σχηματισμό πολύ λεπτών υμενίων Al_2O_3 . Τέτοιου είδους τρίτα σώματα (ως προς τη συγγένειά τους με τις δύο κύριες φάσεις των συνθέτων) δημιουργούνται αναπόφευκτα ως αποτέλεσμα της αμοιβαίας ολίσθησης μεταξύ των επιφανειών του ζεύγους σύνθετο-ακίδα και της συνεπακόλουθης μεταφοράς υλικού από τη μία επιφάνεια στην άλλη [58]. Όπως θα δειχθεί αργότερα, κατά τη μελέτη της χημικής

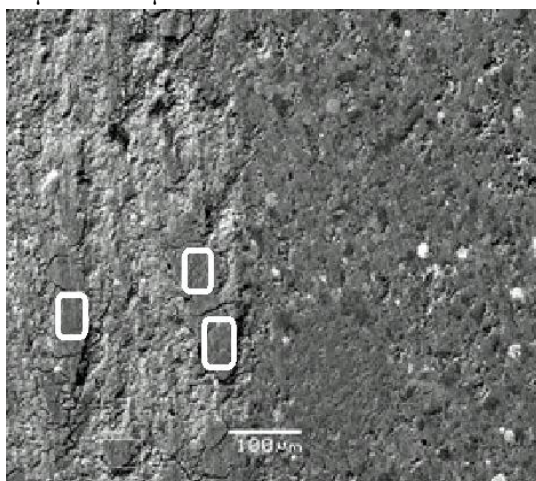
σύστασης των επιφανειακών υπολειμμάτων των δοκιμίων κατόπιν της τριβολογικής εξέτασής τους, η μεταφορά υλικού από τη μια επιφάνεια στην άλλη λαμβάνει χώρα, **τόσο για τα σύνθετα της ΙΤΚ, όσο και της ΙΤΜ**. Στην Εικόνα B.59.δ, δίδεται η μικροφωτογραφία που απεικονίζει ρηγματώσεις των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, δίπλα σε περιοχή εκτεταμένων αυλακώσεων. Η Εικόνα B.59.ε δείχνει τη μικροφωτογραφία των σχισμών στο φθαρμένο δοκίμιο PI-C06. Από τη χημική χαρτογράφηση των σημείων που επισημαίνονται με τις ενδείξεις «Α» και «Β», προκύπτει ότι, συγκεκριμένες περιοχές των συνθέτων όπου οι συγκεντρώσεις **Fe** και **Ca** είναι αυξημένες, ή με άλλα λόγια η παρουσία **αιματίτη και ασβεστίτη** είναι έντονη, μπορούν να δρουν αποτελεσματικότερα όσον αφορά στην ανακοπή της εξέλιξης των μικροσχισμών στο φθαρμένο δοκίμιο. Η Εικόνα B.59.στ καταδεικνύει εκτεταμένες ρηγματώσεις στην επιφάνεια του φθαρμένου δοκιμίου PI-C08.



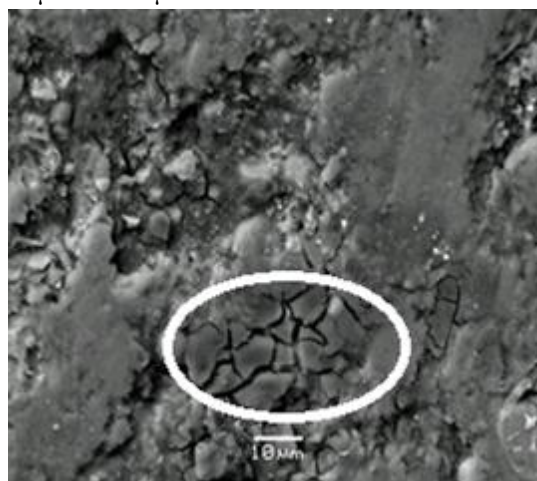
Εικόνα B.59.α. Μικροφωτογραφία της φθαρμένης επιφάνειας του δοκιμίου PI-C03, κλίμακα: 200 μm .



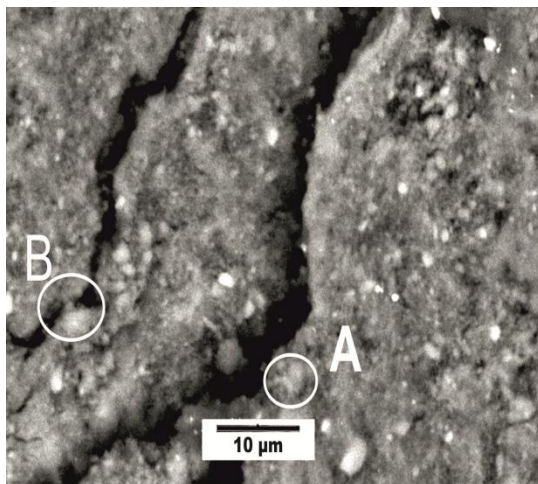
Εικόνα B.59.β. Μικροφωτογραφία της φθαρμένης επιφάνειας του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 200 μm .



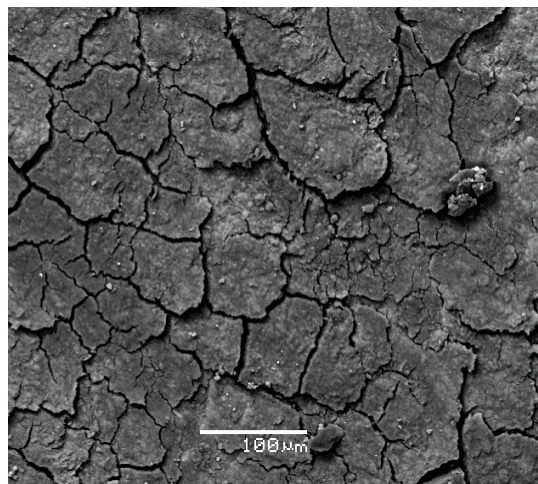
Εικόνα B.59.γ. Υμένια Al_2O_3 εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C06, από την τριβή της επιφάνειας του δοκιμίου με την ακίδα Al_2O_3 , κλίμακα: 100 μm .



Εικόνα B.59.δ. Διασπασμένα σωματίδια ΙΤΜ, εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 10 μm .

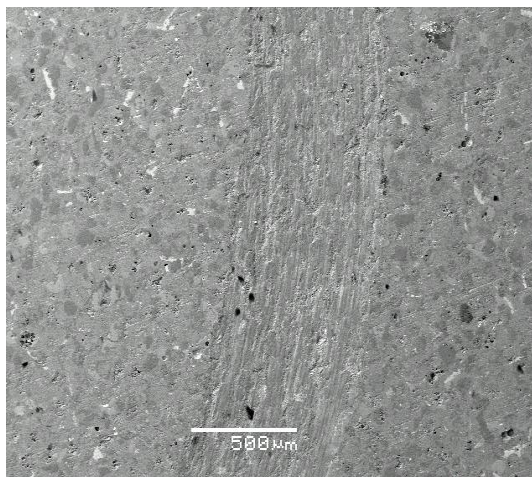


Εικόνα Β.59.ε. Μικροφωτογραφία ρωγμών εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C06, κλίμακα: 10 μm.

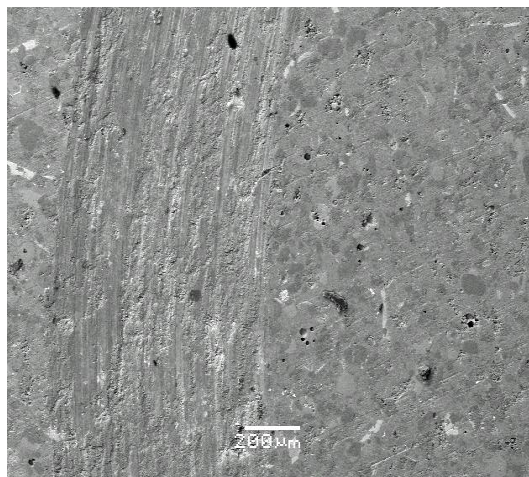


Εικόνα Β.59.στ. Πανοραμική μικροφωτογραφία ρηγματώσεων στο ίχνος φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 100 μm.

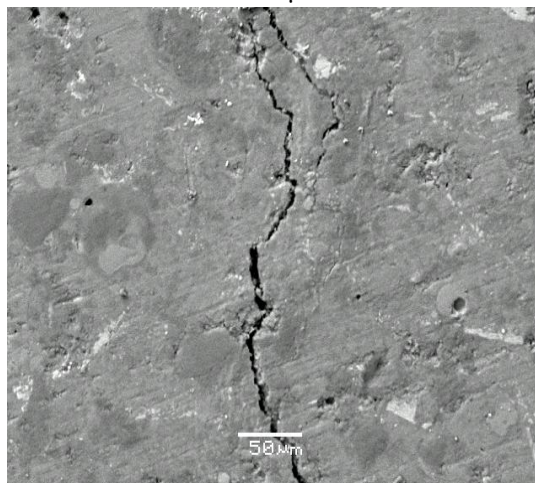
Οι Εικόνες Β.60.α-γ περιλαμβάνουν διαφορετικές απεικονίσεις της επιφάνειας του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, το οποίο είναι και το ανθεκτικότερο στη φθορά λόγω τριβής και το οποίο, παρά το γεγονός ότι αποτελείται κατά 60% από σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, αποκτά συντελεστή τριβής μόλις κατά ~10% υψηλότερο από ότι το A356 Al. Ο δε συντελεστής φθοράς του είναι χαμηλότερος από ότι αυτός του κράματος ($76.15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N.m}$ - $199.16 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N.m}$, κανονικοποιημένος συντελεστής φθοράς = $76.15 / 199.16 = 0.38$). Όπως γίνεται εμφανές από τη σύγκριση της φθαρμένης επιφάνειας του δοκιμίου PI-C01 με τα υπόλοιπα της ΙΤΚ, αλλά και της ΙΤΜ, το αποτύπωμα του ίχνους της τριβολογικής φθοράς είναι αρκετά «ρηχό» (βάθος ίχνους φθοράς: 13.75 μm), φανερώνοντας τη θετική επίδραση των συστατικών του λεπτόκοκκου κλάσματος της ΙΤΚ, όσον αφορά στην προβαλλόμενη αντίσταση της επιφάνειας του συνθέτου. Στην Εικόνα Β.60.γ, φαίνεται η επέκταση της δημιουργίας ρωγμών και πέραν των ορίων του ίχνους της τριβολογικής φθοράς. Απαρχή της δημιουργίας του ρήγματος πιστεύεται ότι είναι οι πόροι στις περιοχές περίξ του ίχνους της επιφανειακής φθοράς του υλικού.



Εικόνα B.60.α. Μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 500 μm.



Εικόνα B.60.β. Πανοραμική μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 200 μm.

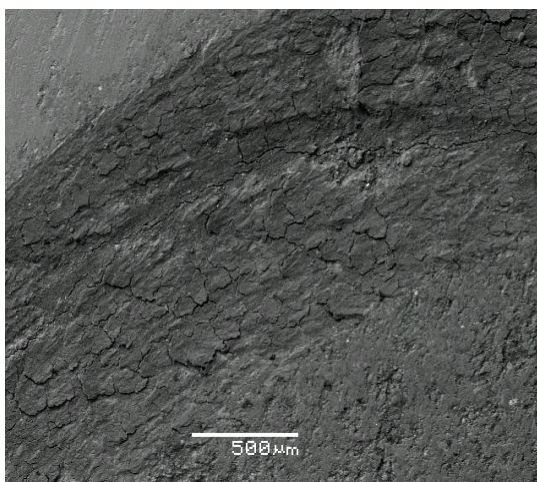


Εικόνα B.60.γ. Ρηγμάτωση στην επιφάνεια του φθαρμένου δοκιμίου PI-C01, κλίμακα: 50 μm.

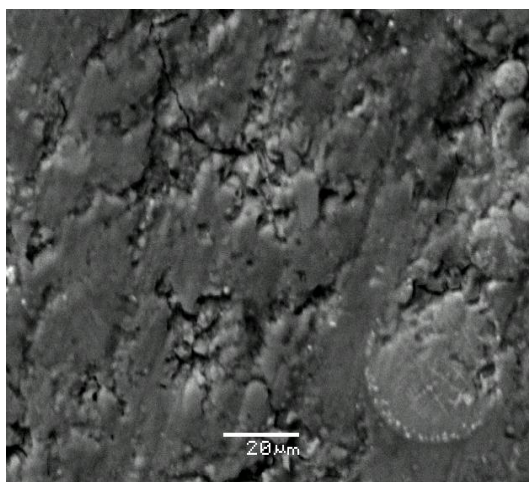
Σε αντιδιαστολή με το ανθεκτικό δοκίμιο PI-C01, οι Εικόνες B.61.α και β παραθέτουν μικροφωτογραφίες του φθαρμένου δοκιμίου PI-C07 το οποίο παρουσίασε τη μικρότερη ανθεκτικότητα έναντι της τριβής από τα εξετασθέντα δοκίμια, γεγονός που αποδόθηκε στις φυσικο-χημικές ιδιότητες του κλάσματος (40-90)μm, καθώς επίσης και στο μεγάλο εύρος της διαμέτρου των σωματιδίων. Το μεγάλο βάθος του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C07 (59.75μm) αποτυπώνεται στις μικροφωτογραφίες αυτές, καθώς επίσης και η εκτεταμένη δημιουργία αυλακώσεων και ρωγμών. Στο δοκίμιο PI-C07 εντοπίζονται θραυσμένα σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, τα οποία συνήθως ανήκουν και στα μεγαλύτερα εξ αυτών του κλάσματος (40-90) μm που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του δοκιμίου (και πυριτιούχα). Οι Εικόνες B.61.γ και β παραθέτουν απεικονίσεις του εσωτερικού του ίχνους φθοράς του PI-C08, σε υψηλότερη μεγέθυνση από ότι η Εικόνα B.59.στ, προκειμένου να γίνει εμφανής η ετερογενής σύσταση των αποσπασμένων τμημάτων. Στον Πίνακα B.42 δίδεται ο μέσος όρος

B. Πειραματικό Μέρος

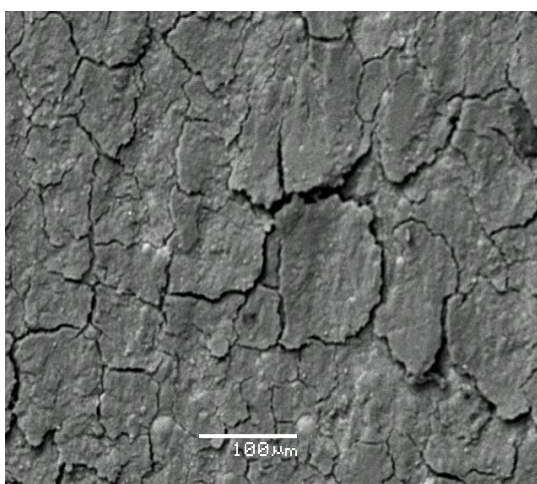
της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων των τεσσάρων περιοχών που επισημαίνονται με λευκό ελλειπτικό σχηματισμό.



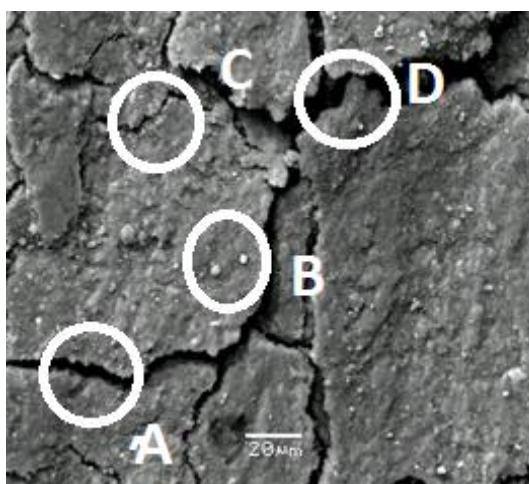
Εικόνα B.61.α. Μικροφωτογραφία του φθαρμένου δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 500 μm.



Εικόνα B.61.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C07, κλίμακα: 20 μm.



Εικόνα B.61.γ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 100 μm.



Εικόνα B.61.δ. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους φθοράς του δοκιμίου PI-C08, κλίμακα: 20 μm.

Πίνακας B.42. Ανάλυση EDS στα σημεία A-D της Εικόνας B.61.δ.

Ένωση	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
Al ₂ O ₃	41.36	41	39.2	41.13
SiO ₂	36.44	32.55	37.15	32.1
Fe ₂ O ₃	6.78	4.65	4.12	4.65
CaO	14.5	21.17	18.98	21.15
SO ₃	0.4	0.3	0.4	0.2

Σημειώνεται ότι η αμοιβαία μεταφορά υλικού από την ακίδα στο δοκίμιο είναι σχεδόν όμοιας ποσότητας στα (σκληρότερης επιφάνειας) σύνθετα της ΙΤΚ, ενώ η απώλεια υλικού

από την πλευρά των συνθέτων ITM είναι υψηλότερη, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα B.42, τα οποία αναφέρονται στη χημική σύσταση των επιφανειακών υπολειμμάτων (wear debris) των φθαρμένων δοκιμίων PI-C03 και PI-C07.

Πίνακας B.42. Χημική σύσταση των επιφανειακών υπολειμμάτων (wear debris) των φθαρμένων δοκιμίων PI-C03 και PI-C07.

Ένωση	PI - C03 (%)	PI - C07 (%)
Al ₂ O ₃	84.33	75.95
SiO ₂	9.40	16.85
Fe ₂ O ₃	1.13	3.42
CaO	4.22	2.87
SO ₃	0.35	0.42
Na ₂ O	0.20	0.15
TiO ₂	0.10	0.12

Κλείνοντας το υποκεφάλαιο της εξέτασης των τριβολογικών επιδόσεων των συνθέτων υλικών της έγχυσης-υπό-πίεση, σημειώνεται ως κεντρικό συμπέρασμα ότι η χρήση του λεπτόκοκκου κλάσματος της ΙΤΚ αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή πρώτης ύλης (ανάμεσα στις ελεγχθείσες), αναφορικά με την αντοχή των συνθέτων υλικών στην τριβολογική φθορά. Επίσης, προκύπτει σαφώς, ότι η άλεση των σωματιδίων των ΙΤΚ και ITM ευνοεί αποφασιστικά τις τριβολογικές ιδιότητες των υλικών. Προκύπτει επίσης ότι οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υπολείπονται σαφώς του ενός εκ των δύο συστατικών τους (A356 Al) (όπως αναμενόταν), παρόλα αυτά η στοχευμένη επεξεργασία συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των ιπτάμενων τεφρών (όπως π.χ. η απομόνωση και χρήση των πολύ λεπτών σωματιδίων της ΙΤΚ) δύναται να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με χαμηλότερο συντελεστή φθοράς από το κράμα A356 Al, και συντελεστή τριβής που υπολείπεται μόνο οριακά από αυτού.

Όπως θα δειχθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο, τα αποτελέσματα των τριβολογικών δοκιμών συνάδουν με τα αντίστοιχα ευρήματα της επιφανειακής σκληρότητας των παραχθέντων υλικών, ενισχύοντας τα παραπάνω συμπεράσματα.

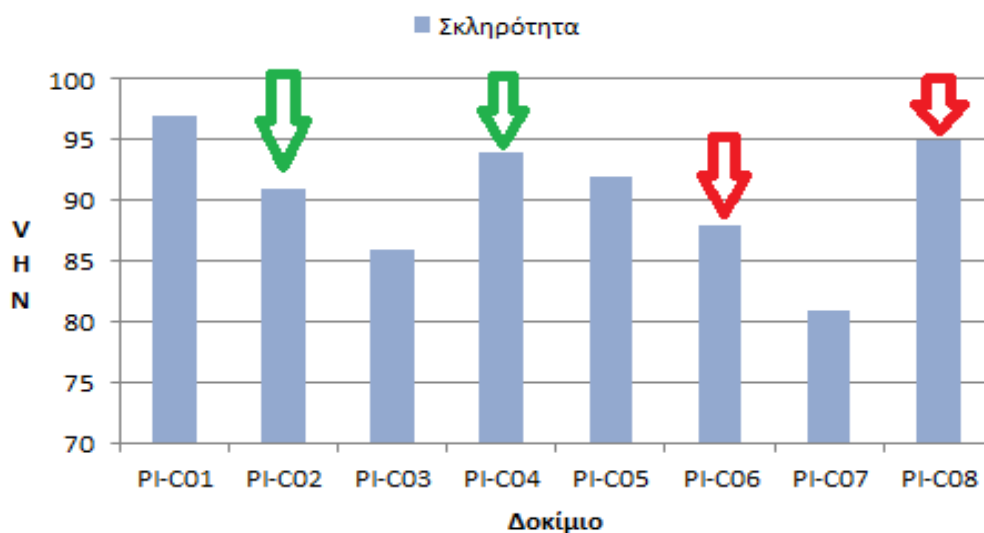
B.2.3.6 Επιφανειακή σκληρότητα υλικών A356 – ΙΤΚ και ITM έγχυσης-υπό-πίεση

Ο Πίνακας B.43 παραθέτει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της επιφανειακής σκληρότητας κατά Vickers, για τα σύνθετα υλικά κράματος A356 Al – ΙΤΚ και ITM, εξαχθείσας κατά τον ίδιο τρόπο με τα υλικά της κονιομεταλλουργίας (ακολουθείται η κωδικοποίηση των συνθέτων με βάση το προηγούμενο κεφαλαίο, των τριβολογικών δοκιμών). Η πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά, είναι ότι η τάση που επεδείκνυαν τα σύνθετα υλικά κατά τον τριβολογικό τους έλεγχο, επαληθεύεται, εν πολλοίς, και από τις δοκιμές μέτρησης της σκληρότητάς τους. Επιβεβαιώνεται, δηλαδή, η

παρατήρηση ότι η χρήση των πολύ λεπτών σωματιδίων ΙΤΚ αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται και το αντίστοιχο συμπέρασμα αναφορικά με τη χρήση των αλεσμένων σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών, έναντι των «ως παρελήφθησαν». Η Εικόνα Β.62 παραθέτει τα ραβδογράμματα της σύγκρισης των τιμών της επιφανειακής σκληρότητας των διαφόρων δοκιμίων που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση. Στην εικόνα αυτή επισημαίνονται οι ράβδοι που απεικονίζουν τα υλικά που παρήχθησαν με τη χρήση, αλεσμένων και μη, τεφρών (με πράσινο βέλος: υλικά ΙΤΚ, με κόκκινο βέλος : υλικά ΙΤΜ) προκειμένου για την απευθείας, ανά ζεύγος, σύγκριση των δύο.

Πίνακας Β.43. Επιφανειακή σκληρότητα (Vickers) των συνθέτων υλικών που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.

Κωδικός Συνθέτου	PI-C01	PI-C02	PI-C03	PI-C04	PI-C05	PI-C06	PI-C07	PI-C08
Σκληρότητα (VHN)	97	91	86	94	92	88	81	95



Εικόνα Β.62. Επιφανειακή σκληρότητα των συνθέτων που παρήχθησαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση.

B.2.3.7 Συνοπτικά συμπεράσματα αναφορικά με την εφαρμογή της τεχνικής της έγχυσης-υπό πίεση για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ΙΤΚ και ΙΤΜ

Παρακάτω, δίδονται συνοπτικά τα γενικά συμπεράσματα της υποενότητας B.2.1.7, που αφορά στη σύνθεση των υλικών A356 Al – ΙΤΚ και ΙΤΜ με την τεχνική της -υπό πίεση-έγχυσης του τηγμένου μετάλλου στην «κλίνη» των σωματιδίων των ιπταμένων τεφρών.

- Αποδεικνύεται ότι η ασβεστούχος σύσταση των ελληνικών ΙΤ **δεν** συνιστά εμπόδιο στην επιτυχή παρασκευή συνθέτων μήτρας A356 Al με την τεχνική της -υπό πίεση-έγχυσης του τηγμένου κράματος στους κενούς χώρους μεταξύ των σωματιδίων των τεφρών. Αντιθέτως, ο σχηματισμός νέων φάσεων λόγω αντίδρασης του Ca των τεφρών με το Si του κράματος, φάσεων σκληρότερων από ότι οι προϋπάρχουσες του τεφρών, φαίνεται ότι λειτουργεί ευεργετικά, όσον αφορά στην ανάπτυξη των επιφανειακών ιδιοτήτων των νέων συνθέτων υλικών.
- Η άλεση των τεφρών διευκολύνει την επιτυχή παρασκευή των συνθέτων υλικών και επίσης βελτιώνει τις, συσχετιζόμενες με την επιφανειακή σκληρότητα και την αναχαίτιση της τριβολογικής φθοράς, ιδιότητές τους. Μέσω της αλέσεως, διασπάται η υαλώδης φάση των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών και, κατά συνέπεια, περιέχουν περισσότερο ενεργά συστατικά, λόγω της απελευθέρωσης δραστικού Si. ενώ, ταυτοχρόνως, η διάμετρος των σωματιδίων τους βρίσκεται εντός ενός επιθυμητού εύρους διαμέτρων.
- Η ανά περιπτώσεις εμφάνιση πορώδους παρατηρήθηκε σε περιοχές των συνθέτων όπου τα σωματίδια των τεφρών είναι πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Η ύπαρξη πόρων αποδίδεται στη χαμηλή πίεση που εφαρμόζεται στις «διασυνοριακές» περιοχές ένωσης των κόκκων των συνθέτων υλικών.
- Στην περίπτωση της ΙΤΚ, το βέλτιστο κοκκομετρικό κλάσμα, όσον αφορά στη σύνθεση και στην ανάπτυξη της σκληρότητας και των τριβολογικών ιδιοτήτων των υλικών, είναι το λεπτόκοκκό της κλάσμα, με διάμετρο <25 μm. Στην περίπτωση της ΙΤΜ, το βέλτιστο κλάσμα είναι με διάμετρο 25-40 μm, αφότου υποστεί άλεση.
- Η χρήση των λεπτόκοκκων σωματιδίων ΙΤ μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Εντούτοις, εξαιτίας των αναπτυσσομένων ηλεκτροστατικών δυνάμεων, τα λεπτόκοκκα σωματίδια, τείνουν εντόνως να σχηματίσουν συσσωματώματα, εμποδίζοντας έτσι την επίτευξη της, κατά το δυνατόν, καλύτερης ομοιογένειας κράματος – τεφρών.
- Οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υπολείπονται σαφώς του ενός εκ των δύο συστατικών τους (A356 Al) (όπως αναμένονταν), παρόλα αυτά η στοχευμένη επεξεργασία συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των ιπτάμενων τεφρών

(όπως π.χ. η απομόνωση και χρήση των πολύ λεπτών σωματιδίων της ΙΤΚ) δύναται να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με χαμηλότερο συντελεστή φθοράς από το κράμα A356 Al, και συντελεστή τριβής που υπολείπεται μόνο οριακά από αυτού.

- Συμπεραίνεται ότι η επόμενη μεγάλη πρόκληση αναφορικά με την ανάπτυξη συνθέτων μέταλλο-κεραμικών υλικών μήτρας κραμάτων Al και φάσης ενίσχυσης ΙΤ είναι η επίτευξη «από-συσσωμάτωσης» των σωματιδίων ΙΤ.

B.2.4 Παρασκευή συνθέτων υλικών A356 Al – ΙΤΚ και ΙΤΜ με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση

Η υποενότητα B.3 αναφέρεται στην εφαρμογή της τεχνικής της χύτευσης-υπό-ανάδευση για την προσθήκη σωματιδίων τεφρών με πολύ υψηλή συγκέντρωση Ca σε τήγμα κράματος A356 Al. Σημειώνεται ότι το κύριο μέρος των πειραμάτων σύνθεσης των υλικών με τη μέθοδο της χύτευσης-υπό-ανάδευση, όπως και της έγχυσης-υπό-πίεση έλαβε χώρα στο Πανεπιστήμιο του Ουισκόνσιν στο Μιλγουόκι (University of Wisconsin-Milwaukee / Center for Composites), υπό τον Prof. Pradeep K. Rohatgi, παγκόσμιο «πατέρα» της ιδέας των συνθέτων κραμάτων Al - τεφρών. Συμπληρωματικά πειράματα χύτευσης-υπό-ανάδευση έγιναν επίσης στο Νορβηγικό Πανεπιστήμιο Επιστήμης και Τεχνολογίας (Norwegian University of Science and Technology, NTNU, Trondheim, Norway), υπό τον Prof. Hans J. Roven.

Η τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση για την ενίσχυση του κράματος A356 Al με σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, περιλαμβάνει την ανάδευση του τηγμένου κράματος με τη χρήση καταλλήλου, ανθεκτικού σε υψηλές θερμοκρασίες, μηχανικού αναδευτήρα, με την παράλληλη προσθήκη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών. Μετά την ανάμιξη των δύο φάσεων, ακολουθεί το στάδιο της στερεοποίησης του υγρού μίγματος. Τα σύνθετα δοκίμια είναι δυνατόν να μορφοποιηθούν περαιτέρω με τη χρήση διαφόρων τεχνικών, όπως π.χ. η εξώθηση.

Η χύτευση-υπό-ανάδευση αποτελεί ιδιαίτερα υποσχόμενη μέθοδο για την παρασκευή συνθέτων υλικών κράματος Al – ιπτάμενων τεφρών, λόγω της σχετικής απλότητάς της, καθώς επίσης και της εύκολης εφαρμογής της για λήψη τελικών υλικών σε διάφορους σχηματισμούς. Το βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου της χύτευσης-υπό-ανάδευση, είναι η δυσκολία της ενσωμάτωσης των σωματιδίων της τέφρας στο τήγμα της μεταλλικής μήτρας. Στη συγκεκριμένη μελέτη, το γεγονός αυτό αποτέλεσε βασικό θέμα προς επίλυση καθώς το Ca δεν αντιδρά με το Al όπως συνάγεται από το διάγραμμα Ellingham και η γωνία διαβροχής των σωματιδίων ΙΤΚ φαίνεται ότι δεν επιτρέπει την ενσωμάτωσή τους στο κράμα. Πέρα, όμως, από την ειδική περίπτωση της ΙΤΚ, γενικά τα σωματίδια των τεφρών δε διαβρέχονται

εύκολα από τα τηγμένα κράματα Al λόγω και της διαφοράς της πυκνότητας των δύο φάσεων, συνήθως επιπλέουν επί του τήγματος, καταλήγοντας σε δυσκολία παρασκευής συνθέτων υλικών Al – ιπτάμενων τεφρών. Με την εφαρμογή μηχανικής ανάδευσης μεγάλης έντασης είναι δυνατόν, εν μέρει, να υπερνικηθούν οι επιφανειακές τάσεις, παρόλα αυτά η λύση αυτή δε φάνηκε να έχει αντίστοιχα θετικά αποτελέσματα στην περίπτωση της διαβροχής ιπταμένων τεφρών – τήγματος.

Ακόμα, όμως, και σε περιπτώσεις κατά τις οποίες τα σωματίδια των ιπταμένων τεφρών δεν απορρίπτονται από το τήγμα του κράματος, αυτά τείνουν να συγκεντρώνονται στις υψηλές ζώνες της εκάστοτε κάψας στην οποία παρασκευάζεται το υλικό, με αποτέλεσμα να παραμένει στον πυθμένα της κάψας μια περιοχή από την οποία εκλείπουν σωματίδια ιπτάμενων τεφρών, υποβαθμίζοντας την ομοιογένεια, και συνεπώς τις ιδιότητες, των τελικών συνθέτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διάταξη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών εντός του συνθέτου είναι αυτή που κατά κύριο λόγο καθορίζει τις ιδιότητες των συνθέτων. Η κατανομή των σωματιδίων των τεφρών εντός του τήγματος, εξαρτάται επίσης από τους παρακάτω παράγοντες:

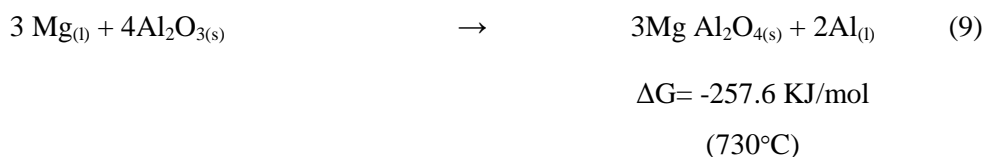
- Το ιξώδες του τηγμένου κράματος,
- Το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων των τεφρών, καθώς επίσης και ο όγκος που αυτά καταλαμβάνουν στο τήγμα,
- Το ειδικό βάρος σωματιδίων και κράματος,
- Τις θερμικές ιδιότητες των σωματιδίων των τεφρών και του κράματος,
- Τη χημική, ορυκτολογική σύσταση και τη μορφολογία των διαφορετικών φάσεων οι οποίες κρυσταλλώνονται,
- Τις χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικής-κεραμικής φάσης,
- Την ενσωμάτωση ή μη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών από το τήγμα κατά τη στερεοποίηση του συνθέτου υλικού,
- Την συσσωμάτωση των προστιθέμενων σωματιδίων και
- Την παρουσία ή μη άλλων εξωτερικών δυνάμεων κατά τη στερεοποίηση του μίγματος.

B.2.4.1 Υλικά και Μέθοδοι για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ΙΤΚ και ΙΤΜ με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση

Για την παρασκευή των συνθέτων υλικών μήτρας A356 Al και υλικού ενίσχυσης ΙΤΚ και ΙΤΜ με τη μέθοδο της χύτευσης-υπό-ανάδευση, ράβδοι A356 Al τήκονται με τη χρήση ηλεκτρικού φούρνου (Εικόνα B.65.α), στους 700°C σε ειδική κάψα από γραφίτη, η οποία επικαλύπτεται εσωτερικά με νιτρίδιο του βορίου (BN). Τα κοκκομετρικά κλάσματα των

ιπτάμενων τεφρών που τελικά επιλέγονται προς χρήση είναι τα λεπτόκοκκα (<25 μm) των ΙΤΚ και ΙΤΜ. Η επιλογή των -κατά το δυνατόν- μικρότερης διαμέτρου, σωματιδίων τεφρών, γίνεται λόγω επιδίωξης αποφυγής σχηματισμού συσσωματωμάτων, τα οποία προκύπτουν έχοντας ως «βάση» τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια [36]. Επίσης, αναφέρεται ότι έγιναν απόπειρες σύνθεσης των υλικών και με χρήση μεγαλύτερων σωματιδίων τεφρών (για λόγους συγκρισιμότητας των συνθηκών παρασκευής των υλικών), από τις οποίες προέκυψε ότι σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα των τεφρών απορρίπτεται από το τήγμα του κράματος.

Πριν από την προσθήκη τους στο τήγμα, τα σωματίδια των τεφρών προθερμαίνονται για να διευκολυνθεί η διαβροχή τους με το τηγμένο κράμα. Τα σωματίδια προθερμαίνονται στους **800°C** για **8 ώρες**, με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας ίσο με **100°C/h** για την απομάκρυνση της υγρασίας και των εγκεκλεισμένων ποσοτήτων αέρα από την επιφάνεια των σωματιδίων των τεφρών ώστε να είναι πιο άμεση η επαφή σωματιδίου τέφρας – τηγμένου κράματος. Επίσης, ως παράγοντας αύξησης της διαβροχής και της ενσωμάτωσης των σωματιδίων των τεφρών στο τήγμα, ιδιαίτερα στην περίπτωση της ΙΤΜ (λόγω Si), χρησιμοποιούνται τεμάχια Mg και αυτό οφείλεται στην διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ SiO₂ και Mg (Αντιδράσεις 8 & 9). Το σύνολο του μίγματος τέφρας – Mg τοποθετείται σε αλουμινόχαρτο προκειμένου να προστεθεί στο τήγμα, Εικόνα B.65.β. Αναφέρεται ότι το Mg **δεν** παρεμποδίζει το σχηματισμό συσσωματωμάτων εντός της μήτρας.



Η ανάδευση του τήγματος γίνεται με αναδευτήρα από γραφίτη, ο οποίος έχει επικαλυφθεί επίσης με BN (Εικόνα B.65.γ). Στο -υπό ανάδευση- τήγμα του κράματος (μηχανική ανάδευση / 600 rpm / ατμόσφαιρα Ar) εισάγονται τα «πακέτα» των τεφρών - θραυσμάτων Mg (2% κ.β. επί της τέφρας). Η θερμοκρασία εισαγωγής των τεφρών στο τήγμα, υπό την παράλληλη ανάδευσή τους έγινε στους **750°C**, όμως λόγω της εκτεταμένης απόρριψης των τεφρών από το κράμα η θερμοκρασία του τήγματος αυξήθηκε και τελικά τα δοκίμια παράχθηκαν με θερμοκρασία εισαγωγής **910°C**. Στον Πίνακα B.44 δίδονται οι θεωρητικές γωνίες διαβροχής των ιπτάμενων τεφρών με το Al, σε διάφορες θερμοκρασίες τήγματος [61]. Προκειμένου να επιτευχθεί η, κατά το δυνατόν, καλύτερη διασπορά των σωματιδίων της τέφρας στο κράμα, επιλέγεται ιδιαίτερα χαμηλός ρυθμός πρόσθεσής της στο τήγμα, ήτοι **0.5-**

1 gr / min. Ως μήτρες μορφοποίησης των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά & ορθογώνια καλούπια χύτευσης.



Εικόνα B.65.α. Διάταξη παρασκευής των συνθέτων υλικών A365 Al.



Εικόνα B.65.β. Μίγμα ITM - τεμαχίων Mg



Εικόνα B.65.γ. Αναδευτήρας από γραφίτη που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες της διδακτορικής διατριβής. Επικάλυψη με BN.

Πίνακας B.44. Γωνία διαβροχής ιπτάμενων τεφρών (Class F) / Al σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (χρόνος 120min) [61].

Θερμοκρασία (°C)	700	750	800	900
Γωνία διαβροχής (θ°)	124	90	42	29

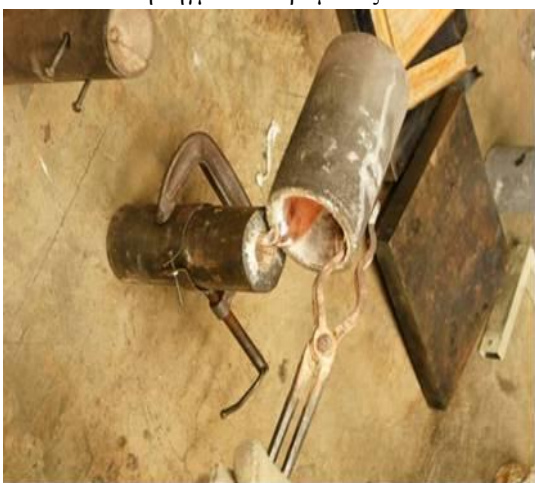
Στις Εικόνες B.66.α-στ δίδονται στιγμιότυπα της παρασκευής των συνθέτων υλικών A356 Al με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Κατά την παραγωγική διαδικασία των υλικών, είναι απαραίτητη η παρουσία δύο ατόμων, ένα για την ανάμιξη και ένα για την προσθήκη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών. Επίσης ένα τρίτο άτομο παρευρίσκεται στο χώρο των χυτεύσεων για λόγους ασφαλείας. Τα υλικά μήτρας A356 Al που παρήχθησαν περιέχουν ~10% κ.β. ΙTK και ITM.



Εικόνα Β.66.α. Προσθήκη σωματιδίων ΙΤΚ στο υπό-ανάδευση τήγμα του κράματος Α356 ΑΙ.



Εικόνα Β.66.β. Ανάμιξη τήγματος Α356 ΑΙ – σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών.



Εικόνα Β.66.γ. Χύτευση συνθέτου Α356 ΑΙ – ΙΤΚ 10% σε κυλινδρικό καλούπι.



Εικόνα Β.66.δ. Απόθεση υπολειμματικού υλικού της χύτευσης.



Εικόνα Β.66.ε. Στερεοποίηση συνθέτων Α356 ΑΙ – ΙΤΚ 10% σε κυλινδρικό καλούπι. Κάτω δεξιά: Υπόλειμμα της χύτευσης.



Εικόνα Β.66.στ. Δοκίμια του συνθέτου Α356 ΑΙ – ΙΤΚ 10%.

B.2.4.2 Εξέταση της μικροδομής των συνθέτων υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση

Ο Πίνακας B.45 παραθέτει τις συνθέσεις των δύο δοκιμίων που παρήχθησαν με τη μέθοδο της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Η προσθήκη IT στο κράμα ανέρχεται στο ποσοστό του 10% κ.β.

Πίνακας B.45. Κωδικοποίηση δοκιμίων συνθέτων υλικών χύτευσης-υπό-ανάδευση.

Δοκίμιο	SC1	SC2
Μήτρα	A356 Al	A356 Al
Ενίσχυση / % κ.β.	ITK / 10%	ITM / 10%

Οι Εικόνες B.67.α-δ περιλαμβάνουν φωτογραφίες επιλεγμένων απεικονίσεων οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02. Οι σκουρόχρωμες περιοχές που φαίνονται στις εικόνες αυτές αποδίδονται στα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών τα οποία επιτυχώς προστέθηκαν στο κράμα, με θερμοκρασία εισαγωγής τους, **910°C**. Στη θερμοκρασία αυτή, παρατηρήθηκε ελάχιστη απόρριψη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών από το κράμα, κατά τη χύτευση των συνθέτων. Στις προηγούμενες απόπειρες, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά την εισαγωγή των ιπτάμενων τεφρών, η απόρριψη των σωματιδίων από το τήγμα ήταν σχεδόν καθολική, και οι αντίστοιχες απεικονίσεις της επιφάνειας των συνθέτων στο οπτικό μικροσκόπιο τεφρών, περιείχαν αποκλειστικά φωτεινές περιοχές, αποδιδόμενες στο κράμα A356 Al.



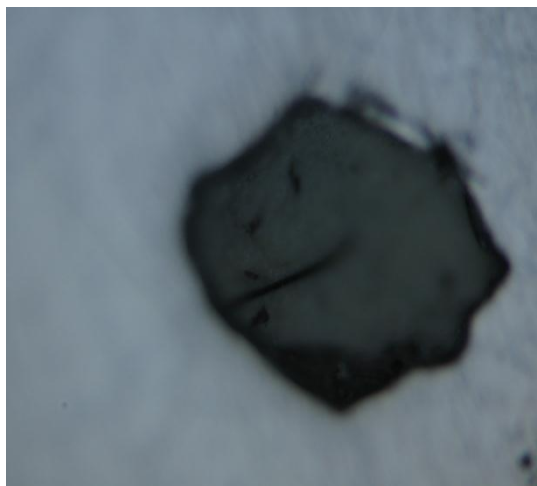
Εικόνα B.67.α. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C01 (οπτικό μικροσκόπιο).



Εικόνα B.67.β. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C01 (οπτικό μικροσκόπιο).

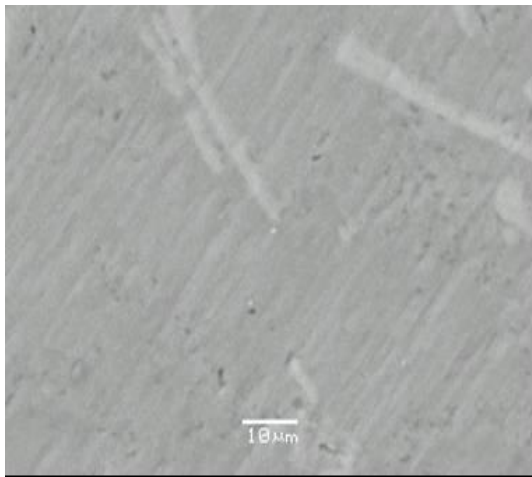


Εικόνα B.67.γ. Επιφάνεια του συνθέτου SC-C02 (οπτικό μικροσκόπιο).

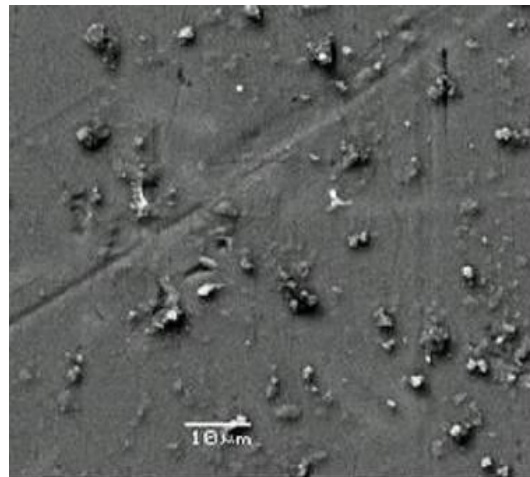


Εικόνα B.67.δ. Σωματίδιο τέφρας ITM στο συνθέτο SC-C02 (οπτικό μικροσκόπιο).

Παρότι τα σωματίδια των τεφρών εισήχθησαν επιτυχώς στο κράμα, εντούτοις η δημιουργία συσσωματωμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυντική για την επίτευξη αναβαθμισμένων ιδιοτήτων στα σύνθετα, δεν κατέστη δυνατόν να περιορισθεί. Οι Εικόνες B.67.β και γ είναι ενδεικτικές της μορφολογίας των συσσωματωμάτων των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, τα οποία λόγω και της μικρής διαμέτρου τους, σχηματίζονται κατά την εισαγωγή τους στο τήγμα, και λόγω της διαφοράς πυκνότητας κράματος – τεφρών, καταλαμβάνουν το ανώτερο μέρος της γραφικής κάψας. Οι Εικόνες B.68.α και β παραθέτουν τη μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης δοκιμίου χυτευμένου κράματος χωρίς να έχει επιχειρηθεί η εισαγωγή ιπταμένων τεφρών, σε αντιπαράθεση με τη μικροφωτογραφία του δοκιμίου SC-C01, όπου τα σωματίδια της ΙΤΚ έχουν προστεθεί επιτυχώς στη μήτρα. Φαίνεται από την Εικόνα B.68.β ότι έχει, σε ικανοποιητικό βαθμό, επιτευχθεί καλή κατανομή των σωματιδίων ΙΤΚ εντός της μήτρας. Επίσης, φαίνεται ότι παρότι το φαινόμενο είναι σχετικά περιορισμένο, δεν κατέστη δυνατόν να περιορισθεί αποφασιστικά η συσσωμάτωση (clustering) των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών. Στην Εικόνα B.68.γ επισημαίνεται (σε λευκό σχηματισμό) συσσωμάτωμα σωματιδίων ΙΤΚ, όπου φαίνεται προφανώς ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια των τεφρών λειτουργούν ως «βάση» επί τις οποίας προσθετικά συγκεντρώνονται τα μικρότερα σωματίδια, δημιουργώντας τα, μη-επιθυμητά, συσσωμάτωμα των συνθέτων. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε, τόσο στα σύνθετα A356 Al – ΙΤΚ, όσο και στα σύνθετα A356 Al – ΙΤΜ, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, σε αντίστοιχα συστήματα [62-65]. Στη μικροφωτογραφία της Εικόνας B.68.δ, απεικονίζεται το «αποτύπωμα» της αποκόλλησης ενός συσσωματώματος ιπτάμενων τεφρών, λόγω της εφαρμογής μεγάλης δύναμης από τη μηχανική ανάδευση του μίγματος.



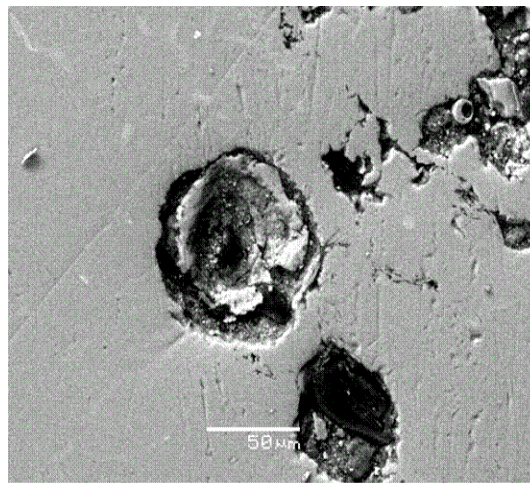
Εικόνα Β.68.α. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του κράματος A356 Al.



Εικόνα Β.68.β. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του συνθέτου SC-C01 .

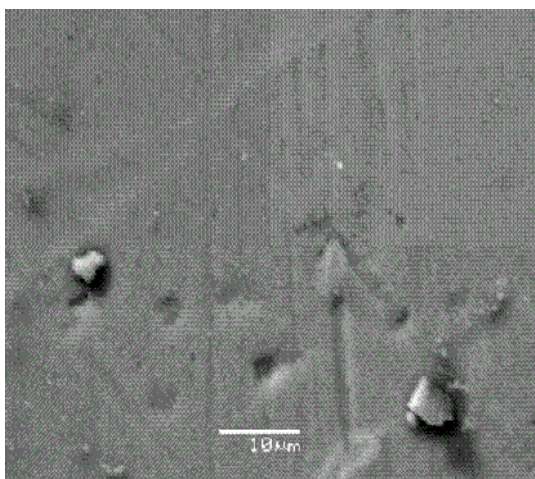


Εικόνα Β.68.γ. Συσσωμάτωμα τεφρών στο δοκίμιο SC-C01.

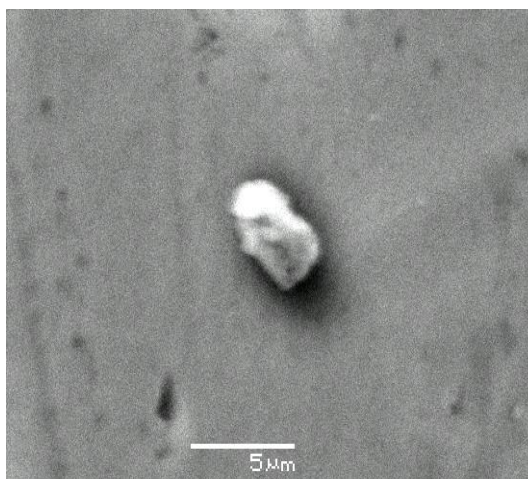


Εικόνα Β.68.δ. Μίκρο-κρατήρας που έχει προκύψει λόγω αποκόλλησης συσσωματώματος ιπτάμενων τεφρών λόγω της δυνατής ανάδευσης. Δοκίμιο SC-C01.

Οι Εικόνες Β.69.α και β δείχνουν επιλεγμένες μικροφωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης από το δοκίμιο SC-C02. Στην Εικόνα Β.69.α, φαίνονται απομακρυσμένα σωματίδια ΙΤΜ, δείγμα ότι το συγκεκριμένο σημείο προκύπτει από τη χύτευση υλικού στα χαμηλότερα επίπεδα της κάψας όπου, λόγω διαφοράς πυκνότητας των δύο φάσεων του υλικού (μήτρα / ενίσχυση), συγκεντρώνεται μικρότερος αριθμός σωματιδίων των τεφρών. Η μικροφωτογραφία της Εικόνας Β.69.β απεικονίζει ένα λεπτό, απομονωμένο σωματίδιο ΙΤΜ, χωρίς να έχει προκύψει συσσωμάτωσή του με άλλα, του κλάσματος αυτού.



Εικόνα B.69.α. Σωματίδια τεφρών σε σχετική απόσταση μεταξύ τους, στο δοκίμιο SC-C02.



Εικόνα B.69.β. Σωματίδιο του λεπτόκοκκου κλάσματος ITM στο δοκίμιο SC-C02.

Συμπερασματικά αναφέρεται, ότι η επιτυχία της προσθήκης των σωματιδίων των ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών στο τήγμα του κράματος A356 Al, αποτελεί από μόνη της ένα σημαντικό βήμα για την πρόοδο της έρευνας των συνθέτων υλικών κραμάτων Al – ιπτάμενων τεφρών. Η διαβροχή των σωματιδίων με το κράμα στην, υψηλή, θερμοκρασία των 910°C, αποτελεί από μόνη μια σημαντική παρατήρηση, στη βάση της οποίας μπορεί να προχωρήσει ο πειραματισμός για τις δυνατότητες από-συσσωμάτωσης των σωματιδίων των τεφρών (de-agglomeration).

B.2.4.3 Έλεγχος τριβολογικής συμπεριφοράς ξηρής ολίσθησης των συνθέτων υλικών A356 Al / ITK και ITM, παραχθέντων με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Έλεγχος μικροδομής του ίχνους της τριβολογικής φθοράς τους.

Ο Πίνακας B.45 παραθέτει τα αποτελέσματα του τριβολογικού ελέγχου του κράματος A356 Al και των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02. Οι τριβολογικές δοκιμές του κράματος και των συνθέτων της χύτευσης-υπό-ανάδευση πραγματοποιήθηκαν στα πρότυπα των προηγούμενων τριβολογικών δοκιμών που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής.

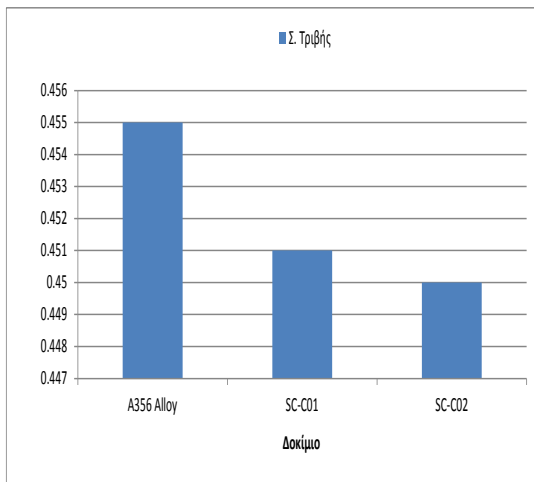
Πίνακας B.46. Αποτελέσματα τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων υλικών χύτευσης-υπό-ανάδευση.

Δείγμα	Βάθος Ίχνους Φθοράς (μm)	Επιφάνεια Φθοράς (μm ²)	Όγκος Φθοράς (10 ⁸ μm ³)	Σ. Τριβής	Σ. Φθοράς (10 ⁻¹⁴ m ³ /Nm)
A356 Al	30.75	11949	3.75	0.455	199.16
SC-C01	22.62	10283	3.23	0.451	171.38
SC-C02	36.12	13177	4.14	0.450	219.62

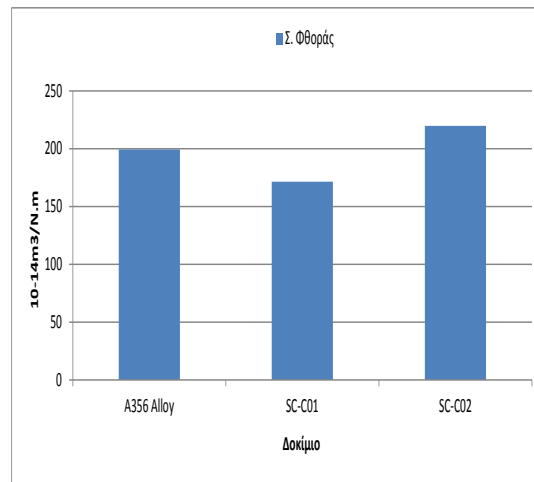
Φαίνεται ότι η προσθήκη των σωματιδίων των ασβεστούχων τεφρών στο κράμα μπορεί να βελτιώσει τις τριβολογικές του επιδόσεις, έστω και οριακά. Σε επίπεδο δευτέρου δεκαδικού ψηφίου, τα δοκίμια SC-C01 και SC-C02 παρουσιάζουν μικρότερο συντελεστή τριβής από ότι το κράμα, ενώ στην περίπτωση του συνθέτου με περιεχόμενο ΙΤΚ, ο συντελεστής φθοράς παρουσιάζει επίσης διαφοροποίηση, ίση ποσοστιαία με -16.2%. Αντιθέτως, η ποσοστιαία διαφοροποίηση σε σχέση με το κράμα, στην περίπτωση του SC-C02, είναι ίση με +10.2% (Εικόνες B.70.α και β). Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στις προηγούμενες υποενότητες, το ελεύθερο οξείδιο του Ca και το δραστικό διοξείδιο του Si των τεφρών αντιδρά με το Si και Al της μήτρας αντίστοιχα, δημιουργώντας σκληρές φάσεις στην επιφάνεια του υλικού, βελτιώνοντας τις τριβολογικές αντοχές του.

Η τριβολογική φθορά εξελίσσεται, και στην περίπτωση των συνθέτων της χύτευσης-υπό-ανάδευση, υπό μηχανισμό ανάλογο με εκείνο των συνθέτων της κονιομεταλλουργίας και, έως ένα βαθμό, των συνθέτων της έγχυσης-υπό-πίεση. Η Εικόνα B.71.α, αποδίδει πανοραμικά την επιφανειακή μορφολογική διαφοροποίηση της φθαρμένης περιοχής, έναντι της κυρίως επιφάνειας του δοκιμίου SC-C02 (ITM). Στην Εικόνα B.71.β δίδεται η απεικόνιση παρόμοιας περιοχής του δοκιμίου SC-C02, σε διάταξη οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι φωτεινές περιοχές της απεικόνισης αυτής αντιστοιχούν στα βαρύτερα στοιχεία που εμπεριέχονται στο υλικό, ήτοι τα Ca και Si, σε σχέση με το Al. Στην Εικόνα B.71.β γίνονται ξεκάθαρες οι περιοχές στις οποίες παρευρίσκονται τα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών. Αναφέρεται ότι στα σύνθετα υλικά της χύτευσης-υπό-ανάδευση, εντοπίζεται μικρότερος αριθμός κρατήρων, από ότι στα υλικά της κονιομεταλλουργίας, και πολύ περισσότερο από ότι στα υλικά της έγχυσης-υπό-πίεση, ενώ επίσης η κατεύθυνση της φθοράς είναι παράλληλη στη φθορά της τριβολογικής ακίδας, φανερώνοντας την ύπαρξη φθοράς εκτριβής (abrasive wear). Το μικρό βάθος του ίχνους φθοράς του δοκιμίου SC-C01 (ITK) (22.62 μm) γίνεται προφανές στην Εικόνα B.71.γ, όπου απεικονίζεται πανοραμικά η μορφολογική διαφοροποίηση της φθαρμένης και μη, επιφανειακής περιοχής του δοκιμίου. Η ίδια μικροφωτογραφία, δίδεται έχοντας ληφθεί υπό διάταξη οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, στην Εικόνα B.71.δ.

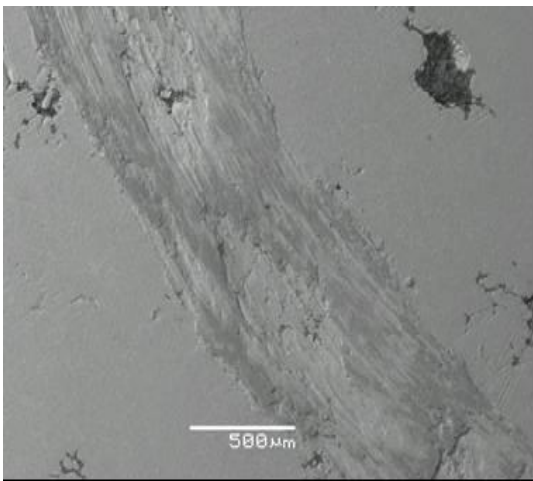
Β. Πειραματικό Μέρος



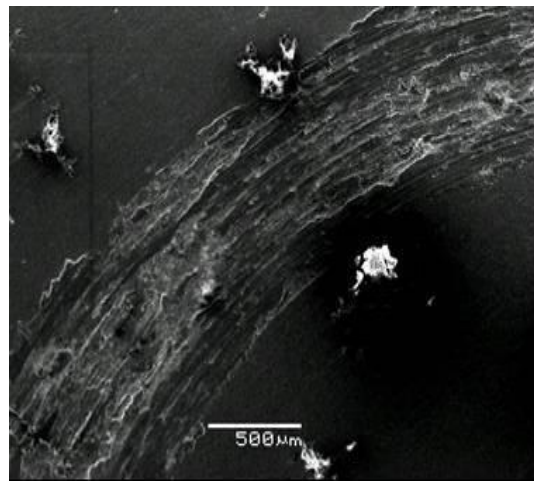
Εικόνα Β.70.α. Συντελεστής τριβής του κράματος A356 Al και των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02.



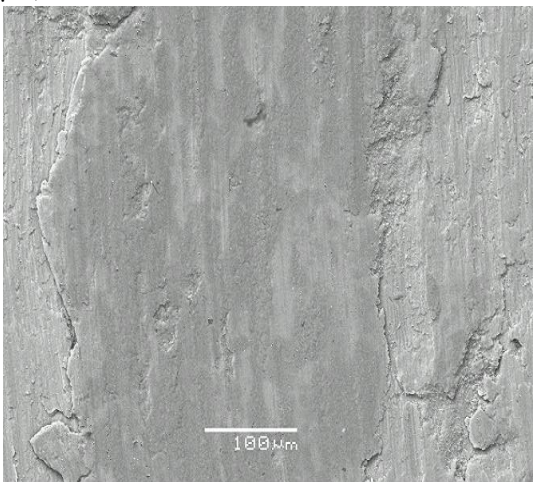
Εικόνα Β.70.β. Συντελεστής φθοράς ($10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$) του κράματος A356 Al και των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02.



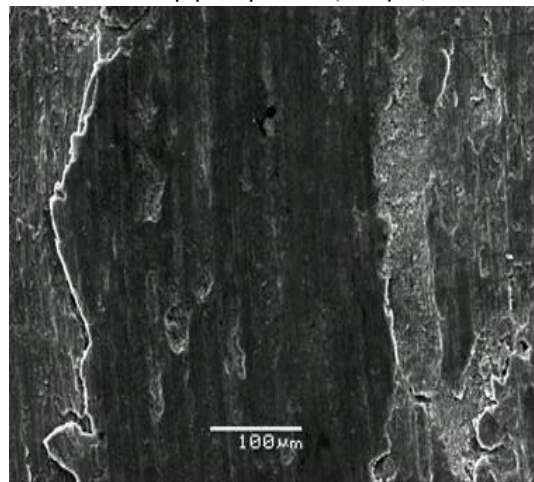
Εικόνα Β.71.α. Απεικόνιση του ίχνους της τριβολογικής φθοράς του δοκιμίου SC-C02 (500 μm).



Εικόνα Β.71.β. Απεικόνιση του ίχνους της τριβολογικής φθοράς του δοκιμίου SC-C02 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων (500 μm).

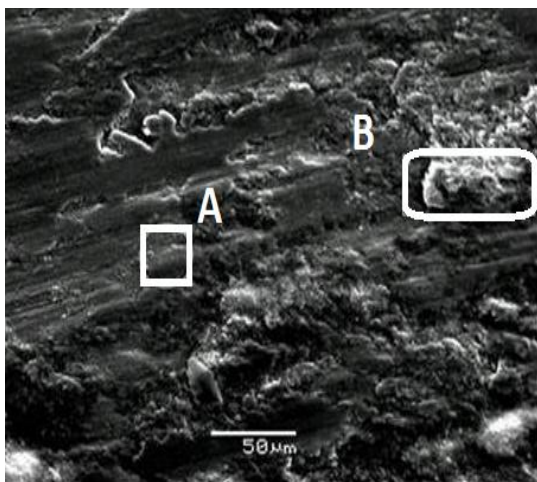


Εικόνα Β.71.γ. Ίχνος τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01 (100 μm).

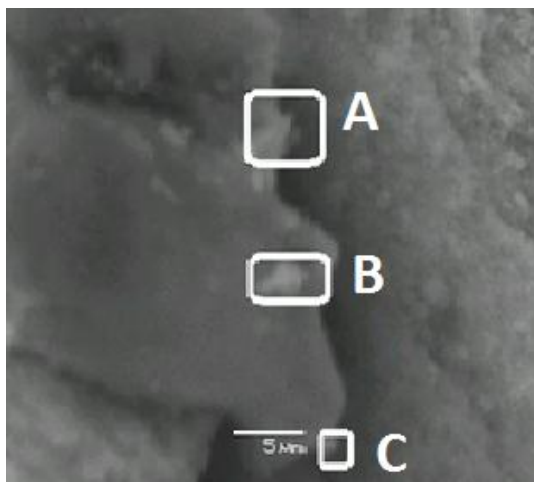


Εικόνα Β.71.δ. Ίχνος τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων (100 μm).

Στις Εικόνες B.72.α και β δίδονται μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ληφθείσες εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς των δοκιμίων SC-C01 και SC-C02, αντίστοιχα. Στην πρώτη μικροφωτογραφία, η οποία έχει ληφθεί σε διάταξη οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων, φαίνεται το επιφανειακό «όργωμα» το οποίο έχει προκύψει σε ορισμένες περιοχές από την ακίδα Al_2O_3 , καθώς επίσης και η ανάπτυξη επιφανειακών υμενίων Al_2O_3 από την τριβή ακίδας-δίσκου. Στη δεύτερη μικροφωτογραφία, απεικονίζεται ρωγμή, εντός του ίχνους της φθοράς του δοκιμίου SC-C02. Σε διαφορετικά σημεία εντός της φθοράς των δύο δοκιμίων, λαμβάνεται χημική ανάλυση EDS, προκειμένου να αποσαφηνισθεί ο ρόλος των σωματιδίων των τεφρών στα σύνθετα υλικά όσον αφορά στην παρεμπόδιση της εξέλιξης της φθοράς της τριβής ολίσθησης. Οι Πίνακες B.47 και B.48, αντίστοιχα, περιλαμβάνουν τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων αυτών. Φαίνεται ότι στα σημεία στα οποία παρουσιάζεται υψηλότερη ανθεκτικότητα στη διέλευση της τριβολογικής ακίδας κυριαρχεί η συγκέντρωση του Ca, δείγμα της ευεργετικής επίδρασης των σωματιδίων των τεφρών στην επιφανειακή σκλήρυνση των συνθέτων δοκιμίων. Τα οξείδια των στοιχείων, από την (%) συγκέντρωση των οποίων εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με την επικράτηση, στις συγκεκριμένες περιοχές, του κράματος ή των τεφρών, επισημαίνονται με γκρι υπογράμμιση στους πίνακες αυτούς. Η υψηλή συγκέντρωση Fe σε κάποιες περιπτώσεις στην περίπτωση του δοκιμίου SC-C02, οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση, τοπικά, σωματιδίων της ITM.



Εικόνα B.72.α. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C01 – Οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων, κλίμακα: 50 μm .



Εικόνα B.72.β. Μικροφωτογραφία εντός του ίχνους της τριβολογικής φθοράς στο δοκίμιο SC-C02, κλίμακα: 5 μm .

Πίνακας B.47. Ανάλυση EDS στα σημεία A, B της Εικόνας B.77.α.

Ένωση	Σημείο A (%)	Σημείο B(%)
Al ₂ O ₃	76.00	36.00
SiO ₂	19.30	17.18
Fe ₂ O ₃	2.14	14.20
CaO	1.22	30.22
SO ₃	2.12	2.64
Na ₂ O	0.60	0.40
TiO ₂	0.80	0.30

Πίνακας B.48. Ανάλυση EDS στα σημεία A, B και C της Εικόνας B.77.β.

Ένωση	Σημείο A (%)	Σημείο B (%)	Σημείο C (%)
Al ₂ O ₃	36.00	32.12	30.88
SiO ₂	29.30	31.34	32.20
Fe ₂ O ₃	18.16	14.21	13.56
CaO	13.22	18.44	18.12
SO ₃	2.50	1.88	3.13
Na ₂ O	0.50	0.75	0.80
TiO ₂	0.50	0.60	0.65

Συμπερασματικά αναφέρεται ότι, από την αποτίμηση των αποτελεσμάτων των τριβολογικών δοκιμών των συνθέτων υλικών, προκύπτει σαφώς η τάση βελτίωσης των τριβολογικών επιδόσεων του κράματος A356 Al, ακόμα και παρά την εκτεταμένη συσσωμάτωση των λεπτόκοκκων σωματιδίων των τεφρών.

B.2.4.4 Συνοπτικά συμπεράσματα αναφορικά με την εφαρμογή της τεχνικής της χύτευσης-υπό-ανάδευση για την παρασκευή των συνθέτων υλικών A356 Al – ITK και ITM

- Τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε Ca ενσωματώθηκε με επιτυχία στο τηγμένο κράμα με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση και παρασκευάσθηκαν σύνθετα υλικά με περιεκτικότητα ιπτάμενης τέφρας ίση με 10% κ.β.
- Το πρόβλημα της περιορισμένης διαβροχής των ασβεστούχων τεφρών με το τήγμα αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά με την άνοδο της θερμοκρασίας χύτευσης στους 910°C, από τους 700°C που είχε αρχικά σχεδιασθεί το πείραμα. Επιπροσθέτως, καταλυτικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ελλιπούς διαβροχής διαδραμάτισε η σταδιακή θέρμανση-αφύγρανση στην οποία υποβλήθηκαν οι τέφρες για διάστημα οχτώ ωρών προ της εισαγωγής τους στο τήγμα.
- Η θερμοκρασία των 910°C αφορά μόνο στην ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς. Τα αντίστοιχα πειράματα χύτευσης-υπό-ανάδευση με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έλαβαν χώρα με επιτυχία στους 700°C.

B. Πειραματικό Μέρος

- Παρότι τα σωματίδια των τεφρών εισήχθησαν επιτυχώς στο κράμα, εντούτοις η δημιουργία συσσωματωμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυντική για την επίτευξη αναβαθμισμένων ιδιοτήτων στα σύνθετα, δεν κατέστη δυνατόν να περιορισθεί.
- Η αντικατάσταση του κράματος A356 με ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς και Μεγαλόπολης μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις σε σχέση με το κράμα.

B.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ

Στον Πίνακα B.49 συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της πειραματικής έρευνας της διδακτορικής διατριβής, ανά μέθοδο παρασκευής των υλικών:

Πίνακας B.49. Συνοπτικά συμπεράσματα του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής

<p>Κοινομεταλλουργία</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Τα μίγματα Al- και Al/Si - αλεσμένων τεφρών παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά, τόσο κατά την εν ψυχρώ μονοαξονική συμπίεσή τους, όσο και κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους, καθώς επίσης και κλύτερες τριβολογικές επιδόσεις σε σχέση με αυτά που είχαν ως υλικό ενίσχυσης ακατέργαστες τέφρες. • Η 2-ωρη πυροσυσσωμάτωση δεν επιδρά σημαντικά στη μεταβολή των διαστάσεων των τελικών συνθέτων προϊόντων, σε αντίθεση με την 6-ώρη, η οποία προκαλεί επιφανειακές μικροαλλοιώσεις και έντονη ποσοστιαία μεταβολή των αρχικών τους διαστάσεων. • Τόσο για την περίπτωση της μήτρας Al, όσο και Al/Si, τα δείγματα που περιέχουν 15 % κ.β. IT έχουν αποκτήσει υψηλότερες τιμές επιφανειακής σκληρότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα περιεχομένου 10 και 20% κ.β. IT. Η ενσωμάτωση των ιπτάμενων τεφρών στη μεταλλική μήτρα αυξάνει την ποσότητα των παραγόμενων σκληρών φάσεων Ca-Si, ο σχηματισμός των οποίων οδηγεί στην ενισχυμένη σκληρότητα των συνθέτων υλικών έναντι των μεταλλικών υλικών της μήτρας. • Η ενίσχυση της μήτρας Al/Si με ITK, αναπόφευκτα οδηγεί στην ανάπτυξη επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων. Η μηχανική ανάμιξη δύναται να περιορίσει το φαινόμενο, όχι όμως και να το αποσοβήσει πλήρως, καθώς αποδίδεται κυρίως σε χημικά αίτια. • Η πρόσθεση ITK και ITM ενισχύει σημαντικά τις τριβολογικές ιδιότητες του Al. Η βέλτιστη αντικατάσταση Al από τέφρες είναι ίση με 15% κ.β. για την περίπτωση της ITM και 10% κ.β. για αυτήν της ITK. Παρόλα αυτά, η συμμετοχή της IT στα σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου σε ποσοστό 20% κ.β. είναι γενικά πραγματοποιήσιμη και οδηγεί σε ενισχυμένες ιδιότητες. • Το δοκίμιο αναφοράς του Al/Si εμφανίζει καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες από ότι τα σύνθετα υλικά Al/Si - IT. Παρόλα αυτά, η αντικατάσταση Al/Si σε ποσοστό έως και 15% κ.β. οδηγεί σε «ανεκτή» υποβάθμιση τριβολογικών ιδιοτήτων, η οποία, σε κάθε περίπτωση, αντισταθμίζεται από την αναμενόμενη μείωση του κόστους της παραγωγής των υλικών. • Τα σύνθετα υλικά μήτρας Al/Si με ITK παρουσίασαν καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες σε σχέση με αυτά που περιείχαν ITM, γεγονός που αποδίδεται στην περίσσεια Ca το οποίο αντιδρά με το Si της μήτρας και συνεπακολούθως σχηματίζονται σκληρές, πυριτικές και ασβεστο-πυριτικές ορυκτολογικές φάσεις. • Η ενίσχυση των υλικών μήτρας Al, τόσο με ITK, όσο και ITM υποβαθμίζει την ανθεκτικότητα τους στη διάβρωση. Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στην αντίδραση Fe-Al και στην συνεπακόλουθη
---------------------------------	---

	<p>δημιουργία διαμεταλλικών ενώσεων, ο εμπιερχόμενος Fe στα σωματίδια των οποίων σχηματίζει γαλβανική γέφυρα με το Al των σωματιδίων της μήτρας και δημιουργεί τις προϋποθέσεις έναρξης διαβρωτικής υποβάθμισης των συνθέτων υλικών. Επίσης, λόγω της τοπικής διαφοροποίησης των τιμών του pH που προκύπτει από την προσθήκη σωματιδίων ΙΤΚ και ΙΤΜ στο Al, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ενεργοποίησης, εμποδίζοντας την παθητικοποίηση του υλικού της μήτρας, οδηγώντας έτσι στην τοπική διάλυσή της.</p>
<p>Τεχνικές Τηγμένου Μετάλλου</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Η ασβεστούχος σύσταση των ελληνικών ιταμένων τεφρών δεν συνιστά εμπόδιο στην επιτυχή παρασκευή συνθέτων μήτρας A356 Al με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση. Αντιθέτως, ο σχηματισμός νέων φάσεων λόγω αντίδρασης του Ca των τεφρών με το Si του κράματος, φάσεων σκληρότερων από ότι οι προϋπάρχουσες του τεφρών, φαίνεται ότι λειτουργεί ευεργετικά στην ανάπτυξη των επιφανειακών ιδιοτήτων των νέων συνθέτων υλικών. • Η άλεση των τεφρών διευκολύνει την επιτυχή παρασκευή των συνθέτων υλικών με έγχυση-υπό-πίεση και επίσης βελτιώνει τη σκληρότητά τους και τις τριβολογικές τους επιδόσεις. Μέσω της αλέσεως, διασπάται η υαλώδης φάση των σωματιδίων των ιταμένων τεφρών και, κατά συνέπεια, περιέχουν περισσότερο ενεργά συστατικά, λόγω της απελευθέρωσης δραστικού Si ενώ, ταυτοχρόνως, η διάμετρος των σωματιδίων τους βρίσκεται εντός ενός επιθυμητού εύρους διαμέτρων. Στην έγχυση-υπό-πίεση, στην περίπτωση της ΙΤΚ, το βέλτιστο κοκκομετρικό κλάσμα, αναφορικά με τη σύνθεση, τη σκληρότητα και τις τριβολογικές ιδιότητες των υλικών, είναι αυτό με διάμετρο <25μm. Στην περίπτωση της ΙΤΜ, το βέλτιστο κλάσμα είναι αυτό με διάμετρο 25-40 μm, αφότου υποστεί άλεση. • Η εμφάνιση πορώδους στα υλικά της έγχυσης-υπό-πίεση παρατηρήθηκε σε περιοχές των συνθέτων όπου τα σωματίδια των τεφρών είναι πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Η ύπαρξη πόρων αποδίδεται στη χαμηλές πιέσεις που εφαρμόζονται στις «διασυστοριακές» περιοχές ένωσης των κόκκων. • Στην έγχυση-υπό-πίεση, η χρήση των λεπτόκοκκων τεφρών μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Εντούτοις, εξαιτίας των αναπτυσσομένων ηλεκτροστατικών δυνάμεων, τα λεπτόκοκκα σωματίδια, τείνουν εντόνως να σχηματίσουν συσσωματώματα, εμποδίζοντας έτσι την επίτευξη της, κατά το δυνατόν, καλύτερης ομοιογένειας κράματος-τεφρών. • Στην έγχυση-υπό-πίεση, οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υπολείπονται σαφώς του ενός εκ των δύο συστατικών τους (A356 Al) (όπως αναμένονταν), παρόλα αυτά η στοχευμένη επεξεργασία συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των ιταμένων τεφρών (όπως π.χ. η απομόνωση και χρήση των πολύ λεπτών σωματιδίων της ΙΤΚ) δύναται να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με χαμηλότερο συντελεστή φθοράς από το κράμα A356 Al, και συντελεστή τριβής που υπολείπεται μόνο οριακά από αυτού. • Υψηλά ασβεστούχος τέφρα ενσωματώθηκε με επιτυχία στο τηγμένο κράμα με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση και παρασκευάσθηκαν σύνθετα υλικά με περιεκτικότητα ιταμένου τέφρας ίση με 10% κ.β. • Στη χύτευση-υπό-ανάδευση, με την άνοδο της θερμοκρασίας χύτευσης στους 910°C, αντιμετωπίζεται αποτελεσματικά το πρόβλημα

	<p>της περιορισμένης διαβροχής των ασβεστούχων τεφρών με το τήγμα A356 Al.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Στη χύτευση-υπό-ανάδευση, καταλυτικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ελλιπούς διαβροχής διαδραματίζει επίσης η σταδιακή θέρμανση-αφύγρανση στην οποία υποβάλλονται οι τέφρες πριν την εισαγωγή τους στο τήγμα. • Τα πειράματα χύτευσης-υπό-ανάδευση με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έλαβαν χώρα με επιτυχία στους 700°C. • Στη χύτευση-υπό-ανάδευση, και στις δύο περιπτώσεις ιπτάμενων τεφρών, η δημιουργία συσσωματωμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβλαβερή για την επίτευξη αναβαθμισμένων ιδιοτήτων στα σύνθετα, δεν κατέστη δυνατόν να περιορισθεί. • Η αντικατάσταση του κράματος A356 με ΙΤΚ και ΙΤΜ μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις σε σχέση με το κράμα.
<p>Μελλοντική Έρευνα</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Η μεγαλύτερη ερευνητική πρόκληση αναφορικά με την παρασκευή συνθέτων υλικών κραμάτων Al/ιπτάμενων τεφρών, είναι η απομόνωση των νάνο-σωματιδίων των τεφρών και η ενσωμάτωσή τους στη μεταλλική μήτρα, επιδιώκοντας τη μέγιστη δυνατή από-συσσωμάτωση των τεφρών κατά την διεπαφή τους με τη μήτρα και συνεπώς την καλύτερη δυνατή κατανομή της φάσης ενίσχυσης εντός της μητρικής, με τελικό στόχο τη σύνθεση υλικών ενισχυμένων μηχανικών ιδιοτήτων και, συνεπώς, υψηλής προστιθέμενης αξίας.
	<ul style="list-style-type: none"> • Μοντελοποίηση των ρευστομηχανικών χαρακτηριστικών της επαγόμενης ροής κατά την ενσωμάτωση στερεών νάνο-σωματιδίων στο αναδευόμενο τήγμα, με στόχο τη βελτιστοποίηση του ρυθμού εισαγωγής αυτών, σε συνάρτηση με την πλέον κατάλληλη κατανομή διαμέτρου.
	<ul style="list-style-type: none"> • Επέκταση των μεθοδολογιών και της αποκτηθείσας εμπειρίας στον τομέα της παραγωγής ελαφροβαρών συνθέτων μήτρας κραμάτων Mg/σωματιδίων ΙΤ

B.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

1. Zahi, S., Daud, A.R., 2011. Fly ash characterizat on and application in Al-based Mg alloys. *Materials and Design* 32: 1337–1346.
2. Hrairi, M., Ahmed, M., Nimir, Y., 2009. Compaction of fly ash-aluminum alloy composites and evaluation of their mechanical and acoustic properties. *Advanced Powder Technology* 20 (6): 548–553.
3. Itskos, G., Itskos, S., Koukoulzas, N., 2010. Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash. *Fuel Processing Technology* 91 (11): 1558–1563.
4. Callister, D.W, Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th Edition.
5. Ye, H., 2003. An Overview of the Development of Al-Si-Alloy Based Material for Engine Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance* Contents 12: 288-297.
6. Sudarshan, M.K. Surappa, 2008. Dry sliding wear of fly ash particle reinforced A356 Al composites. *Wear* 265 (3–4): 349–360.
7. Rohatgi, P.K., Schultz, B.F., Daoud, A., Zhang, W.W., 2010. Tribological performance of A206 aluminum alloy containing silica sand particles. *Tribology International* 43 (1–2): 455–466.
8. Yılmaz O., Buytoz S., 2001. Abrasive wear of Al₂O₃-reinforced aluminium-based MMCs. *Composites Science and Technology* 61: 2381-92.
9. Ma T., Yamaura H., Koss D.A., Voigt R.C., 2003. Dry sliding wear behavior of cast SiC-reinforced Al MMCs. *Materials Science and Engineering: A* 360; 1-2: 116-125.
10. Jun Z., 2010. Tensile and friction properties of tin bronze matrix composites reinforced by carbon fibers. *Tribology Letters* 40: 311-7.
11. Rohatgi P.K. and Guo R.Q., 1997. Mechanism of abrasive wear of Al-Si hypoeutectic alloy containing 5 vol% fly ash. *Tribology Letters* 3: 339-347.
12. Uyyuru R.K., Surappa M.K., Brusethaug S., 2007. Tribological behavior of Al–Si–SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions. *Tribology International* 40 (2): 365-73.
13. Dieter, D.E. *Mechanical Metallurgy*, Third Edition, McGraw Hill, 1986.
14. Schultz, B.F., Ferguson, J.B., Rohatgi, P.K., 2011 Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al–Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing. *Materials Science and Engineering A* 530: 87–97
15. Karayiannis, V., Katsika, E., Moutsatsou, A., 2012. Recycling of lignite highly-calcareous fly ash into nickel-based composites. *Fresenius Environmental Bulletin*; In Press.

16. Trowsdale A.J., Noble B., Harris SJ, Gibbins I.S.R., Thompson G.E., Wood G.C., 1996. The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium. *Corrosion Science* 38: 177-191.
17. Coleman S.L., Scott V.D., McEnaney B., 1994. Corrosion behaviour of aluminium-based metal matrix composites. *Journal of Materials Science* 29: 2826-2834.
18. Pardo A., Merino M.C., Merino S., Viejo F., Carboneras M., Arrabal R., 2005. Influence of reinforcement proportion and matrix composition on pitting corrosion behaviour of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp). *Corrosion Science* 47: 1750-1764.
19. Ahmad Z., Paulette P.T., Aleem B.J.A., 2000. Mechanism of localized corrosion of aluminum-silicon carbide composites in a chloride containing environment. *Journal of Materials Science* 35: 2573-2579.
20. Roper G.W., Attwood P.A., 1995. Corrosion behaviour of aluminium matrix composites. *Journal of Materials Science* 30: 898-903.
21. Birbilis N., Buchheit R.G., 2005. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 152: 140-151.
22. Nisancioglu K., Davanger K.Y., Strandmyr O., 1981. Cathodic behaviour of impure aluminum in aqueous media. *Journal of the Electrochemical Society* 128: 1523-1526.
23. Park J.O., Paik C.H., Huang Y.H., Alkire R.C., 1999. Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl. *Journal of the Electrochemical Society* 146: 517-523.
24. Moutsatsou A., Itskos G., Vounatsos P., Koukouzas N., Vasilatos C., 2010. Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash. *Material Science and Engineering A* 527: 4788-4795.
25. Daoud, A., 2009. Effect of strain rate on compressive properties of novel Zn₁₂Al based composite foams containing hybrid pores. *Materials Science and Engineering A* 525 (1-2): 7-17.
26. Gupta, N., Gupta, K., Mueller, B.J., 2008. Analysis of a functionally graded particulate composite under flexural loading conditions, *Materials Science and Engineering A* 485 (1-2): 439-447.
27. Hajjari, E., Divandari, M., 2008. An investigation on the microstructure and tensile properties of direct squeeze cast and gravity die cast 2024 wrought Al alloy, *Materials and Design* 29 (9): 1685-1689.
28. Hassan, S.F., Gupta, M., 2006. Effect of length scale of Al₂O₃ particulates on microstructural and tensile properties of elemental Mg. *Materials Science and Engineering A* 425 (1-2): 22-27.

29. Rohatgi P.K., 2001. Cast metal matrix composites past, present and future. In: Invited silver anniversary lecture by American Foundry Society, AFS Transactions, vol. 01–133: 633–57.
30. Rohatgi P.K., Gupta N., Daoud A., 2008. Synthesis and processing of cast metal–matrix composites and their applications. ASM handbook 2008, casting; 15: 1149–64.
31. Park B.G., Crosky A.G., Hellier A.K., 2001. Material characterisation and mechanical properties of Al₂O₃-Al metal matrix composites. Journal of Materials Science 36 (10): 2417-2426.
32. Hemanth, J., 2009. Quartz (SiO₂p) reinforced chilled metal matrix composite (CMMC) for automotive applications. Materials and Design 30: 323–329.
33. Khalifa, T.A., Zakaria, H.M., Mansour, E.H., 2005. Mechanical properties and deformation behavior of aluminum metal matrix composites. Journal of Engineering and Applied Science 52 (4): 815–828.
34. Demir, A., Altinkok, N., 2004. Effect of gas pressure infiltration on microstructure and bending strength of porous Al₂O₃/SiC-reinforced aluminum matrix composites. Composite Science and Technology 64 (13/14): 2067–2074.
35. Seah, K.H.W., Hemanth, J., Sharma, S.C., 2003. Mechanical properties of aluminum/quartz particulate composites cast using metallic and non-metallic chills. Material Design 24 (2): 87–93.
36. Rajan, T.P.D., Pillai, R.M., Pai, B.C., Satyanarayana, K.G., Rohatgi, P.K., 2007. Fabrication and characterisation of Al–7Si–0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes. Composites Science and Technology 67 (15–16): 3369–3377.
37. Rohatgi, P.K., 1994. Low-cost, fly-ash-containing aluminum-matrix composites, JOM 46: 55–59.
38. Rohatgi, P.K., Daoud, A., Schultz, B.F., Puri, T., 2009. Microstructure and mechanical behavior of die casting AZ91D-Fly ash cenosphere composites. Composites A 40 (6–7): 883–896.
39. Rohatgi, P.K., Kim, J.K., Guo, R.K., Robertson, D.P., Gajdardziska-Josifovska, M., 2002. Age-hardening characteristics of aluminum alloy-hollow fly ash composites. Metallurgical and Materials Transactions A 33A: 1541–1547.
40. Guo, R. Q., Rohatgi, P. K., and Ray, S., 1996. Casting Characteristics of Aluminum–Fly Ash Composites,” AFS Transaction (USA) 104: 1097-1101.
41. Rohatgi, P.K., Schultz, B.F., Daoud, A., Zhang, W.W., 2010. Tribological performance of A206 aluminum alloy containing silica sand particles. Tribology International 43 (1–2): 455–466.

42. Sudarshan, M.K., Surappa, 2008. Synthesis of fly ash particle reinforced A356 Al composites and their characterization. *Materials Science and Engineering A* 480 (1–2): 117–124.
43. Jha, N., Badkul, A., Mondal, D.P., Das, S., Singh, M., 2011. Sliding wear behaviour of aluminum syntactic foam: a comparison with Al-10 wt% SiC composites. *Tribology International*, 44 (3): 220–231.
44. Luong, D., Gupta, N., Rohatgi, P., 2011. The high strain rate compressive response of Mg–Al alloy/fly ash cenosphere composites. *JOM* 63 (2): 48–52.
45. Rohatgi, P., Gupta, N., Schultz, B., Luong, D., 2011. The synthesis, compressive properties, and applications of metal matrix syntactic foams. *JOM* 63 (2): 36–42.
46. Rohatgi, P.K., and Weiss, D.W., 2003. Casting of Aluminum-Fly Ash Composites for Automotive Applications. *SAE Transactions*
47. Matsunaga, T., Hardcastle, S., Kim, J.K., and Rohatgi, P.K., 2002. Crystallinity and Selected Mechanical Properties of Fly Ash Composites. *Materials Science and Engineering A* 325: 333-343.
48. Rohatgi, P.K., Sobczak, J. Sobczak. N., and Kim. J.K., 1997. Cast Copper Alloy Composites Reinforced with Graphite Particles, the Ores and Non-Ferrous Metals, Published by Polish Scientific Association of Metallurgical Engineers, No. R42/9: 380-383.
49. Itskos, G., Rohatgi P.K., Moutsatsou, A., DeFouw J.D., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch. and Schultz, B.F., 2012. Synthesis of A356 Al-high Ca fly ash composites by pressure infiltration technique and their characterization. *Journal of Materials Science* 47 (9): 4042-4052.
50. Itskos, G., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch., Megremi, I and Moutsatsou, A., 2010. Comparative uptake study of toxic elements from aquatic media by the different particle size fractions of fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 183, Issues 1-3: 787-792.
51. Itskos, G.S., Itskos, S., Koukouzas, N., 2009. The effect of the particle size differentiation of lignite fly ash on cement industry applications” *World of Coal Ash Conference (WOCA)*, 4-7 May 2009, Lexington, KY, USA /available online @ flyash.info
52. Itskos, S.G., 1994. The influence of the use of CaO as a mean of desulphurization on the behaviour of lignite fly ash in the combustion chamber, PhD thesis, National Technical University of Athens.
53. Rohatgi P.K., Guo R.Q., Iksan H., Borchelt E.J. and Asthana R., 1998. Synthesis of Aluminum–Fly Ash Particulate Composite by Pressure Infiltration Technique. *Materials Science and Engineering A244*: 22-30.

54. Weast, R.C., 1990. Handbook of Chemistry and Physics; 70th ed.; CRC Press; Boca Raton, FL: d-33.
55. Samsonov, G.V., 1973. The Oxide Handbook; IFI / Plenum Data Corporation; New York: 122.
56. Rohatgi P.K., Kim J.K., Gupta N., Simon A. and Daoud A., 2006. Compressive Characteristics of A356/fly ash Cenosphere Composites Synthesized by Pressure Infiltration Technique. *Composites A* 37: 430-37.
57. Long S., Zhang Z., Flower H.M., 1994. Hydrodynamic analysis of liquid infiltration of unidirectional fibre arrays by squeeze casting. *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (4): 1389-492
58. Rohatgi, P.K. and Guo R.Q., 1997. Mechanism of abrasive wear of Al-Si hypoeutectic alloy containing 5 vol% fly ash. *Tribology Letters* 3: 339-347.
59. Rohatgi, P.K., Guo, R.Q., Huang, P., and Ray, S., 1997. Friction and Abrasion Resistance of Cast Aluminum Alloy–Fly Ash Composites. *Metallurgical and Materials Transactions* 28A: 245-250.
60. Rajan, T.P.D., Pillai, R.M., Pai, B.C., Satyanarayana, K.G., Rohatgi, P.K., 2001. Influence of processing methods on the structure and properties of Al-7Si-0.3Mg (356)-fly ash composites. *Proceedings of the National Conference on Recent Advances in Materials Processing (RAMP-2001), India (2001): 327–334*
61. Sobczak N., 2005. Wettability and reactivity between molten aluminum and selected oxides. *Solid State Phenomena (Bulk and Graded Nanometals)* 101-102: 221-226.
62. Catalfamo, P., Dipasquale, S., Corigliano, F., Mavilia, L., 1997. Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative application. *Resources Conservation and Recycling* 20 (2): 199-125
63. Enomoto, N., Maruyama, S., Nakagawa, Z., 1997. Agglomeration of silica spheres under ultrasonication. *Journal of Materials Research* 12 (5): 1410-1415
64. Maskara, A., Smith, D.M., 1997. Agglomeration during the drying of fine silica powders, Part II, Role of particle solubility. *Journal of the American Ceramic Society* 80 (7): 1715-22
65. Sobczak, N., 2006. Interaction between molten aluminum and oxides. *Solidification Processing of Metal Matrix Composites – Rohatgi Honorary Symposium, TMS –The minerals, metals, and materials society.*