



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
Π.Μ.Σ.: «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»**

**«Παρασκευή και χαρακτηρισμός επιφανειακών ιδιοτήτων
σύνθετων αλουμινίου με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας»**

Κωνσταντίνος Καλαντζής

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Μεταλλικά Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Λεκάτου Αγγελική**, Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπουσα**
- 2. Καραντζαλης Αλέξανδρος**, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
- 3. Αγαθόπουλος Συμεών**, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η ενσωμάτωση ελληνικής ιπτάμενης τέφρας σε μητρικό κράμα αλουμινίου, με σκοπό για την παρασκευή σύνθετων υλικών AI-I.T.. Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με την αξιολόγηση της σκληρότητας τους, τη συμπεριφορά τους σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης και σε δύο διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα, 3.5% w.t. NaCl και 0.01 M NaOH. Επίσης τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν μελετήθηκαν ως προς τα μικροδομικά τους χαρακτηριστικά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της παρούσας διατριβής, διευθύντρια του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών κ. Αγγελική Γ. Λεκάτου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς την παρούσα διπλωματική εργασία, την επιστημονική καθοδήγηση και πάνω απ' όλα που με δίδαξε να δουλεύω συστηματικά και τις γνώσεις που μου προσέφερε απλόχερα.

Επίσης, σημαντικό ρόλο στην ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής έπαιξε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Αλέξανδρος Καραντζαλης. Καθώς ως μέλος του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, με τη συνεχή αλληλεπίδρασή του με βοήθησε καταλυτικά με τις συμβουλές του, την καθοδήγησή του και την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών κ. Συμεών Αγαθόπουλο που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε τις ώρες τις οποίες εργάστηκα στο εργαστήριο Φυσικοχημείας.

Εξίσου σημαντική ήταν η συμβολή των μελών του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Εμμανουήλ Γεωργάτη και του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Σπυρίδωνα Κλεφτάκη. Αμφότεροι βοήθησαν αμέριστα είτε σε επιστημονικά θέματα, είτε σε πρακτικά και οργανωτικά ζητήματα τα οποία προέκυψαν κατά την περάτωση της παρούσας διατριβής.

Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στην περάτωση της μεταπτυχιακής διατριβής έπαιξαν ο μεταδιδασκτορικός ερευνητής Δρ. Κωνσταντίνος Λέντζαρης για την βοήθεια, τις συμβουλές που μου παρείχε και την εποικοδομητική μας συνεργασία, η Δρ. Ανθούλα Πούλια για την αμέριστη βοήθεια της και τις συμβουλές που μου παρείχε και ο Δρ. Αθανάσιος Σφήκας, όπως και η υποψήφια Διδάκτωρ Σοφία Τσούλη για την εξαιρετική της συνεργασία.

Ακόμη, είχα την τύχη να συνεργαστώ με τους συναδέλφους Δημήτρη Πέτρογλου και Ηλία Ανανιάδη, με τους οποίους είχαμε εποικοδομητικές αναλύσεις, ανταλλαγή απόψεων αλλά και άψογη συνεργασία για την περάτωση των σπουδών μας. Ενώ, είχα την τύχη να γνωρίσω και να συνεργαστώ με μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές και κυρίως εξαιρετους χαρακτήρες του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, με τους οποίους είχαμε άψογη συνεργασία και ανταλλαγή επιστημονικών γνώσεων και απόψεων.

Κατά τη διάρκεια αυτών των φοιτητικών μου χρόνων, προπτυχιακών και μεταπτυχιακών, είχα την τύχη να γνωρίσω και να περάσω υπέροχες στιγμές με πολύ αξιόλογους ανθρώπους με τους οποίους έχουμε πια αναπτύξει πολύ ισχυρούς δεσμούς και συνετέλεσαν και αυτοί με τον δικό τους, ιδιαίτερο, τρόπο στην περάτωση των σπουδών μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Αναστάσιο και Αμαλία, αλλά και στην γιαγιά μου Αικατερίνη, καθώς χωρίς την αμέριστη στήριξη τους, κυρίως ψυχολογική, ηθική, αλλά και οικονομική δεν θα μπορούσα να είχα πραγματοποιήσει και ολοκληρώσει τις σπουδές μου. Καθώς, ήταν είναι και θα είναι δίπλα μου, σε ότι χρειαστώ, δίνοντάς μου κουράγιο, μαθαίνοντάς με να σέβομαι, να μην σταματώ ποτέ να προσπαθώ και να μην σκύβω ποτέ το κεφάλι μπροστά στις όποιες δυσκολίες παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια της ζωής. Τους ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου και τους αφιερώνω αυτή την εργασία.

Ιωάννινα 2019

Κωνσταντίνος Καλαντζής

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έγινε η προσπάθεια παρασκευής συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας. Ως μητρικό υλικό χρησιμοποιήθηκε εμπορικά καθαρό αλουμίνιο 1050 (99.5% καθαρότητα Al) και η ιπτάμενη τέφρα συλλέχθηκε και απεστάλη στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας για χρήση από το ΕΗΣ. Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση με προσθήκη αλάτων αλογόνων (K_2TiF_6 και KBF_4) κατά τη χύτευση και η μέθοδος της τήξης τόξου εν κενώ (VAM).

Αρχικά, με την τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση έγινε η προσπάθεια παρασκευής σύνθετων υλικών με την προσθήκη αλάτων αλογόνων K_2TiF_6 με σκοπό την χρήση του Ti ως στοιχείο κραματοποίησης στο τήγμα για την καλύτερη διαβροχή της ενισχυτικής φάσης από το τήγμα του αλουμινίου. Τα σύνθετα που έγινε η προσπάθεια παρασκευής τους ήταν: Al-10% κ.β. I.T., Al-15% κ.β. I.T. και Al-20% κ.β. I.T. Μετά από εξέταση της μικροδομής των χυτών με οπτικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκε ότι η διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας από το τήγμα του μητρικού υλικού ήταν φτωχή και έτσι τα σύνθετα που παρήχθησαν απορρίφθηκαν.

Ακολούθως, έγινε προσπάθεια παρασκευής σύνθετων υλικών με τη τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση με τη χρήση αλάτων KBF_4 . Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν ήταν: Al-2.5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T. και Al-7.5% κ.β. I.T. Για την αποφυγή του προβλήματος της φτωχής διαβροχής της ιπτάμενης τέφρας από το τήγμα του μητρικού υλικού, χρησιμοποιήθηκε σκόνη αλουμινίου καθαρότητας 99,9% (~325 mesh), η οποία αλέσθηκε μαζί με την φάση της ενίσχυσης σε σφαιρόμυλο ZrO_2 σε διάλυμα αιθανόλης. Μετά το πέρας της χύτευσης στα σύνθετα υλικά που παράχθηκαν πραγματοποιήθηκε εξέταση της μικροδομής τους, όπου παρατηρήθηκε η επιτυχής ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό κράμα Al. Επίσης, παρατηρήθηκε η δημιουργία ευτηκτικών φάσεων των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας με το Al. Ενώ, μετρήθηκαν οι τιμές σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας (HV) των συνθέτων υλικών, όπου παρατηρήθηκε η αύξηση της σκληρότητας τους με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα.

Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της τήξης τόξου εν κενώ (VAM). Τα σύνθετα υλικά, τα οποία έγινε η προσπάθεια παρασκευής τους ήταν: Al-5% κ.β. I.T., Al-10%

κ.β. I.T. και Al-15% κ.β. I.T.. Κατά τη διαδικασία παρασκευής των συνθέτων παρατηρήθηκε ότι τα οξειδία από τα οποία αποτελείται η ιπτάμενη τέφρα εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη δημιουργία του τόξου είχαν μετατραπεί σε υάλους και βρισκόταν χωρισμένα με το τηγμένο αλουμίνιο. Έτσι, αποφασίστηκε να μην γίνει περαιτέρω προσπάθεια παρασκευής συνθέτων υλικών αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας με VAM.

Οι δοκιμές φθοράς ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν με χύτευση υπό ανάδευση με άλατα KBF_4 (Al-2,5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T. και Al-7,5% κ.β. I.T.). Τα σύνθετα υπέστησαν φθορά σε τριβόμετρο ball on disk με εξωτερικό φορτίο 1 N. Ο χαρακτηρισμός των δοκιμών και των ψηγμάτων φθοράς έγινε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα σύνθετα χωρίστηκαν σε άνω και κάτω τμήμα καθώς παρατηρήθηκε να υπάρχει διαφοροποίηση στο ποσοστό ύπαρξης της ενισχυτικής φάσης στο εσωτερικό του χυτού. Η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας παρατηρήθηκε ότι αυξάνει την αντίσταση του υλικού σε φθορά και συγκεκριμένα ότι στο εσωτερικό του χυτού εμφανίζεται διαφοροποίηση της αντίστασης σε φθορά μεταξύ άνω και κάτω τμήματος.

Τέλος, οι δοκιμές ποτενσιodynamικής πόλωσης, πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Στο περιβάλλον που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό (3,5% w.t. NaCl) και σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα σύνθετα υλικά που υποβλήθηκαν σε δοκιμές ποτενσιodynamικής πόλωσης ήταν τα σύνθετα Al-2,5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T. και Al-7,5% κ.β. I.T. τα οποία παρασκευάστηκαν με τη τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση με άλατα KBF_4 . Τα σύνθετα υλικά χωρίστηκαν σε άνω και κάτω τμήματα. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων της διάβρωσης και οι τομές των διαβρωμένων δοκιμών παρατηρήθηκαν με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης έδειξαν ότι τα σύνθετα υλικά υποφέρουν από εκτεταμένη διάβρωση οπών σε περιβάλλον 3,5% w.t. NaCl. Η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό οδήγησε σε διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά συγκριτικά με το μονολιθικό Al στο περιβάλλον 3,5% w.t. NaCl. Παράλληλα, στα σύνθετα υλικά που υποβλήθηκαν σε κυκλικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH, η κύρια μορφή διάβρωσης που επικράτησε είναι η γενική ή ομοιόμορφη. Η προσθήκη τέφρας σε ποσοστά 2.5%-7.5% κ.β. δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση του αλουμινίου σε διάλυμα 0.01 M NaOH.

Περιεχόμενα

A. Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά.....	11
1.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας.....	11
1.2 Σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου.....	14
1.2.1 Τύποι σύνθετων μήτρας αλουμινίου.....	15
1.3 Εφαρμογές σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου.....	15
1.3.1 Εφαρμογές των AMC's με φάση ενίσχυσης μεμονωμένα σωματίδια.....	16
1.4 Αύξηση μηχανικών αντοχών μέσω ενίσχυσης της μεταλλικής μήτρας.....	18
1.4.1 Αύξηση δυσκαμψίας και ελαστικότητας.....	19
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι παρασκευής σύνθετων υλικών.....	21
2.1 Τεχνικές τηγμένου μετάλλου.....	21
2.2 Χύτευση υπό ανάδευση.....	22
2.2.1 Διασπορά σωματιδίων.....	24
2.2.2 Εμφάνιση πορώδους στο χυτό.....	28
2.3 Διαβροχή.....	28
2.3.1 Νόμοι που διέπουν τη διαβροχή και σχετικά φαινόμενα.....	29
2.3.2 Διαβροχή μη μεταλλικών στερεών από τήγματα μετάλλων.....	30
2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβροχή.....	32
2.3.4 Βελτίωση της διαβροχής.....	34
2.4 Προσθήκη αλάτων αλογόνων κατά την διαδικασία της χύτευσης.....	37
Κεφάλαιο 3: Ιπτάμενη τέφρα.....	41
3.1 Σχηματισμός σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας.....	42
3.2 Σύσταση και ταξινόμηση των ιπτάμενων τεφρών.....	43
3.3 Εφαρμογές ιπτάμενων τεφρών.....	45
3.4 Σύνθετα υλικά με φάση ενίσχυσης την ιπτάμενη τέφρα.....	45
Κεφάλαιο 4: Φθορά σύνθετων υλικών.....	53
4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίσταση στη φθορά των AMCs.....	54
4.1.1 Αυτό-λιπαινόμενα AMC's.....	55
4.2 Μηχανισμοί φθοράς.....	57
4.2.1 Φθορά με προσκόλληση.....	57
4.2.2 Φθορά με αποφλοιώση.....	58
4.2.3 Θεωρία τριβής.....	59
4.2.4 Δημιουργία τριβοστοιβάδας.....	59
4.3 Συμπεριφορά στη φθορά συνθέτων υλικών AI-ιπτάμενης τέφρας.....	60

Κεφάλαιο 5: Συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα του αλουμινίου και συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου	63
5.1 Μορφές διάβρωσης	64
5.1.1 Γενική Διάβρωση.....	65
5.1.2 Διάβρωση οπών-τοπική διάβρωση	65
5.2 Καμπύλες πόλωσης	67
5.2.1 Κυκλική πόλωση	69
5.3 Συμπεριφορά των AMC's σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.....	71
5.3.1 Συμπεριφορά συνθέτων αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας.....	73

B. Πειραματική διαδικασία

Κεφάλαιο 6: Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	79
6.1 Εισαγωγή	79
6.2 Παρασκευή συνθέτων με τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση	80
6.2.1 Χύτευση υπό ανάδευση με χρήση αλάτων K_2TiF_6	80
6.2.2 Χύτευση υπό ανάδευση με χρήση αλάτων KBF_4	81
6.2.3 Παρασκευή συνθέτων με τήξη τόξου εν κενώ (VAM).....	83
6.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων	84
6.4 Σκληρομέτρηση-μικροσκληρομέτρηση σύνθετων υλικών.....	86
6.4.1 Σκληρομέτρηση σύνθετων υλικών με τη μέθοδο Brinell.....	87
6.4.2 Μικροσκληρομέτρηση σύνθετων υλικών με τη μέθοδο Vickers	87
6.5 Οπτική μικροσκοπία σύνθετων υλικών	88
6.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	89
6.7 Μελέτη της συμπεριφοράς σε φθορά ολίσθησης των σύνθετων υλικών.....	90
6.8 Μελέτη των σύνθετων υλικών στη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. .	91
6.8.1 Προετοιμασία δοκιμίων	92
6.8.2 Διαλύματα διάβρωσης.....	92
6.8.3 Διεξαγωγή των πειραμάτων της διάβρωσης.....	92

Γ. Αποτελέσματα-Συζήτηση

Κεφάλαιο 7: Μελέτη μικροδομής των συνθέτων Al-I.T.	95
7.1 Μελέτη των μικροδομικών χαρακτηριστικών των σύνθετων υλικών Al-I.T.....	95
7.2 Μέτρηση ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας από την ιπτάμενη τέφρα στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών	120
7.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων της μελέτης των μικροδομικών χαρακτηριστικών των συνθέτων Al-I.T.	130
Κεφάλαιο 8: Μελέτη της σκληρότητας και συμπεριφοράς σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης των μονολιθικών και σύνθετων υλικών	135

8.1 Μετρήσεις σκληρότητας και μικροσκληρότητας των σύνθετων υλικών.....	135
8.2 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης συνθέτων Αλουμινίου-Ιπτάμενης Τέφρας.....	142
8.2.1 Διαγράμματα απώλειας μάζας.....	143
8.2.2 Ρυθμοί φθοράς συνθέτων υλικών	146
8.2.3 Ίχνη φθοράς ολίσθησης.....	152
8.2.4 Εξέταση ιχνών φθοράς ολίσθησης με EDX	162
8.2.5 Ψίγματα φθοράς ολίσθησης	172
8.2.6 Εξέταση των ψιγμάτων φθοράς με EDX	176
8.2.7 Συζήτηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών φθοράς ολίσθησης για τα σύνθετα υλικά Al-I.T.	182
Κεφάλαιο 9: Μελέτη συμπεριφοράς του μητρικού υλικού και των παρασκευασθέντων σύνθετων υλικών Al-I.T. σε συνθήκες διάβρωσης.....	187
9.1 Κυκλική πόλωση σε διάλυμα 3.5% NaCl.....	187
9.1.1 Καθορισμός ηλεκτροχημικών μεγεθών για τις κυκλικές πολώσεις σε περιβάλλον 3.5% w.t. NaCl.....	193
9.2 Μικροδομές διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3,5% w.t. NaCl	195
9.2.1 Εξέταση των μικροδομών των διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3,5% w.t. NaCl με τη βοήθεια του EDX.	199
9.3 Μικροδομές τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl	213
9.3.1 Εξέταση των τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl με τη βοήθεια του EDX.....	216
9.4 Αποτελέσματα διαβρώσεων κυκλικών πολώσεων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl... ..	229
9.5 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.....	231
9.5.1 Καθορισμός ηλεκτροχημικών μεγεθών για τις κυκλικές πολώσεις σε περιβάλλον 0.01 M NaOH.....	237
9.6 Μικροδομές τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH.....	240
9.6.1 Εξέταση μικροδομής των τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH με τη βοήθεια του EDX....	243
9.7 Μικροδομές διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH.....	256
9.7.1 Εξέταση των μικροδομών των διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH με τη βοήθεια του EDX....	260
Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα	273
Κεφάλαιο 11: Προτάσεις για μελλοντική εργασία	279
Βιβλιογραφία	281

A. Θεωρητικό Μέρος

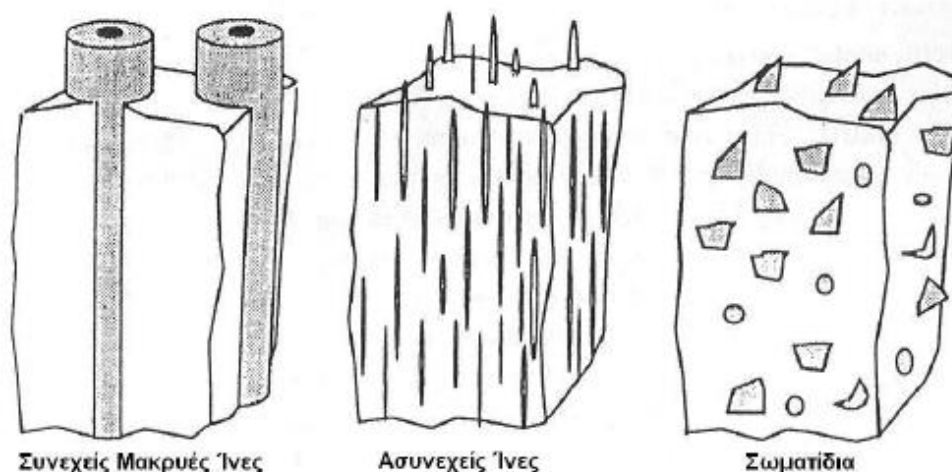
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά

Ο όρος «σύνθετο» αναφέρεται κυρίως σε ένα σύστημα υλικών που αποτελείται από ένα ή περισσότερα ξεχωριστά συστατικά (φάση της ενίσχυσης) κατανομημένη μέσα σε μία συνεχόμενη φάση (μήτρα) και αντλεί τα διακεκριμένα χαρακτηριστικά του από τις ιδιότητες των συστατικών του, από τη γεωμετρία και την αρχιτεκτονική των συστατικών του και από τις ιδιότητες των συνόρων (διεπιφάνειες) μεταξύ των διαφορετικών συστατικών. Τα σύνθετα υλικά συνήθως κατηγοριοποιούνται με βάση τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της μητρικής φάσης, όπως τα σύνθετα πολυμερικής, μεταλλικής και κεραμικής μήτρας. [1]

1.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's), ονομάζονται τα μηχανικώς παρασκευασθέντα υλικά, τα οποία προέρχονται από το συνδυασμό υλικών δύο ή περισσότερων φάσεων, μιας εκ των οποίων είναι μεταλλικής φύσεως, ούτως ώστε το τελικό υλικό να αποκτήσει βελτιωμένες ιδιότητες, σε σχέση με τα δύο ή περισσότερα υλικά τα οποία το συνθέτουν. Ανάλογα με το είδος των αρχικών υλικών που συνθέτουν ένα σύνθετο υλικό, μπορεί να γίνει αναβάθμιση σε μεγάλο εύρος των ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένων της αντοχής, της δυσκαμψίας, καθώς επίσης και μικρότερων συντελεστών τριβής και φθοράς κατά κύριο λόγο. [2]

Η οικογένεια των MMC's αποτελείται από ένα μεγάλο εύρος υλικών, τα οποία είναι δυνατόν να διαφέρουν ως προς την κλίμακα και την εσωτερική μικροδομή τους. Τα ενισχυτικά υλικά των MMC's συνήθως είναι κεραμικά, κατά κύριο λόγο οξείδια, καρβίδια ή νιτρίδια και σε κάποιες συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορεί να προτιμηθεί η χρήση κάποιου πυρίμαχου μετάλλου. Ανάλογα με το είδος της ενισχυτικής φάσης, η οποία μεταβάλλει τη μικροδομή του συνθέτου, μπορεί να προκύψει ο διαχωρισμός τους στις εξής πέντε μεγάλες κατηγορίες. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, με ενισχυτικό υλικό σε μορφή: α) συνεχών ινών μεγάλου μήκους, β) ασυνεχών ινών μικρού μήκους, γ) σωματιδίων, δ) λεπτών νιφάδων και ε) καλωδίων. Στην Εικόνα 1. αποδίδεται σχηματικά ο διαχωρισμός στις κατηγορίες των συνθέτων υλικών. [3]



Εικόνα 1.1.: Απεικόνιση συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση συνεχών ινών, ασυνεχών ινών και σωματιδίων. [3]

Από τους διαφορετικούς τύπους υλικών ενίσχυσης, τα σωματίδια είναι τα πιο ευρέως διαδεδομένα στις διάφορες εμπορικές εφαρμογές, λόγω και του χαμηλού κόστους που παρουσιάζουν. Η διασπορά κεραμικών σωματιδίων εντός του μητρικού υλικού μπορεί να συντελέσει σε ανάπτυξη ισοτροπικών ιδιοτήτων από το σύνθετο υλικό, υποσχόμενες τη δυνατότητα χρήσης των συνθέτων υλικών σε κατασκευαστικές εφαρμογές. Οι ιδανικές συνθήκες απαιτούν τα σωματίδια της ενίσχυσης να είναι όσο το δυνατόν ομογενοποιημένα, λεπτόκοκκα και να υπάγονται σε ένα στενό εύρος μεγεθών (διαμέτρων), ώστε να είναι δυνατή η αποφυγή ενδεχομένων φαινομένων ανισοτροπίας, τα οποία μπορεί να προκύψουν λόγω προσανατολισμού συγκεκριμένων ομάδων σωματιδίων. Ακόμη, συνήθως προτιμάται τα σωματίδια ενίσχυσης της μεταλλικής μήτρας να είναι όσο το δυνατόν χημικά αδρανή, έτσι ώστε να μην προκύπτουν χημικές αντιδράσεις, οι οποίες μπορεί να αποδειχθούν επιβλαβείς στις τελικές ιδιότητες του υλικού. [4]

Σύμφωνα με τον Rohatgi [5] τα τελευταίας γενιάς σύνθετα υλικά παρουσιάζουν διαφορές από τα υλικά που παράγονταν στα χυτήρια, σε ότι έχει σχέση με τον όγκο, το σχήμα και το μέγεθος της φάσης ενίσχυσης που μπορεί να εισαχθεί στη μήτρα του μετάλλου. Τα σύγχρονα σύνθετα είναι, συνήθως, μη ισορροπημένοι συνδυασμοί μετάλλων και κεραμικών υλικών, όπου παρουσιάζονται αρκετά λιγότεροι θερμοδυναμικοί περιορισμοί σε ότι έχει να κάνει με τα ποσοστά, το σχήμα και το μέγεθος των κεραμικών φάσεων. Σημαντικό ρόλο στο τελικό υλικό παίζει ο προσεκτικός έλεγχος των σχετικών ποσοτήτων αλλά και της κατανομής των

συστατικών τα οποία απαρτίζουν το σύνθετο υλικό, όπως επίσης και των συνθηκών της διεργασίας. Καθώς τα σύνθετα υλικά που θα δημιουργηθούν μπορεί –και είναι επιθυμητό σε αρκετές περιπτώσεις- να παρουσιάζουν πολύ ανώτερες ιδιότητες από τα αντίστοιχα μονολιθικά υλικά.

Πίνακας 1.1: Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και εφαρμογές σύνθετων υλικών. [5]

Σύνθετο υλικό (Μήτρα / Ενίσχυση)	Εφαρμογή	Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά
Αλουμίνιο / Γραφίτης	Ρουλεμάν	Φθηνότερα, ελαφρύτερα, αυτολιπανόμενα
	Πιστόνια αυτοκινήτων	Μειωμένη φθορά
Αλουμίνιο / Al_2O_3	Κύλινδροι, πιστόνια	Ελαφρύτερα
Αλουμίνιο / SiC- Al_2O_3	Δακτύλιοι / μπιέλες	Εξοικονόμηση καυσίμου, 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 εφαρμογές	Μηδενική θερμική διαστολή, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή ειδική αντοχή και καλή ειδική δυσκαμψία
Αλουμίνιο / Ζιρκόνιο	Κοπτικά εργαλεία, καλυμμένες πτερωτές	Υψηλή σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, τριβολογικές εφαρμογές
Αλουμίνιο / SiC		
Αλουμίνιο / Silica		
Αλουμίνιο / Τέφρα	Υλικά χαμηλού κόστους με απαίτηση χαμηλής ενέργειας	Φθηνό και ελαφρύ υλικό για κατασκευές
Αλουμίνιο / Πηλός		

Κάνοντας μία σύγκριση των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με τα αντίστοιχα καθαρά μέταλλα, παρατηρείται ότι 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 και χαμηλότερο λόγο ερπυσμού), ε) χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής και στ) καλύτερη αντίσταση στην φθορά. Κάποια όμως από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα MMC's είναι το υψηλό κόστος κατασκευής τους που παρουσιάζεται αρκετά συχνά σε σχέση με το μητρικό υλικό και ότι η μέθοδος της εισαγωγής της φάσης ενίσχυσης στη μεταλλική μήτρα μπορεί να απαιτεί περίπλοκες διεργασίες, ειδικά σε περιπτώσεις ενίσχυσης της μήτρας με ίνες. [5]

1.2 Σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται πιο συγκεκριμένα τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου (AMCs). Τα AMCs αποτελούνται από αλουμίνιο ή κράμα αλουμινίου, το οποίο αποτελεί τη μήτρα του σύνθετου υλικού, ενώ η φάση ενίσχυσης που ενσωματώνεται μέσα στη μήτρα είναι συνήθως κάποιο μη-μεταλλικό υλικό και συχνότερα κάποιο κεραμικό, όπως SiC, Al₂O₃, TiC κλπ. Οι ιδιότητες των συνθέτων μήτρας αλουμινίου καθορίζονται από τη φύση των συστατικών και το κλάσμα όγκου των φάσεων ενίσχυσης. Κάποια από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτών των υλικών, συγκριτικά με τα μονολιθικά υλικά είναι: [6]

- Υψηλότερη αντοχή
- Βελτιωμένη ακαμψία
- Μειωμένη πυκνότητα
- Βελτιωμένες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες
- Ελεγχόμενος συντελεστής θερμικής διαστολής
- Εμπλουτισμένη ηλεκτρική απόδοση
- Βελτιωμένη αντίσταση στη φθορά εκ τριβής
- Έλεγχος της μάζας (ιδιαίτερα σε παλινδρομικές εφαρμογές)
- Βελτιωμένες δυνατότητες απόσβεσης

Μέχρι σήμερα τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε μεγάλο εύρος δομικών και λειτουργικών εφαρμογών σε διάφορους τομείς της μηχανικής. Ο κυριότερος λόγος της χρησιμοποίησης των AMCs είναι τα αποδοτικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη που παρουσιάζουν. Στον τομέα των μεταφορών τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα για τη χρήση τους είναι η μειωμένη κατανάλωση καυσίμων, η μειωμένη ηχορύπανση και οι μειωμένες εκπομπές αερομεταφερόμενων ρύπων. Με την απαίτηση εφαρμογών αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών και

με την έμφαση στη βελτίωση της οικονομίας των καυσίμων θα είναι αναπόφευκτη αλλά ταυτοχρόνως και επιθυμητή η χρήση των AMC's τα επόμενα χρόνια. [6]

1.2.1 Τύποι σύνθετων μήτρας αλουμινίου

Τα AMC's κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους σχετικά με τον τύπο της φάσης ενίσχυσης: [6]

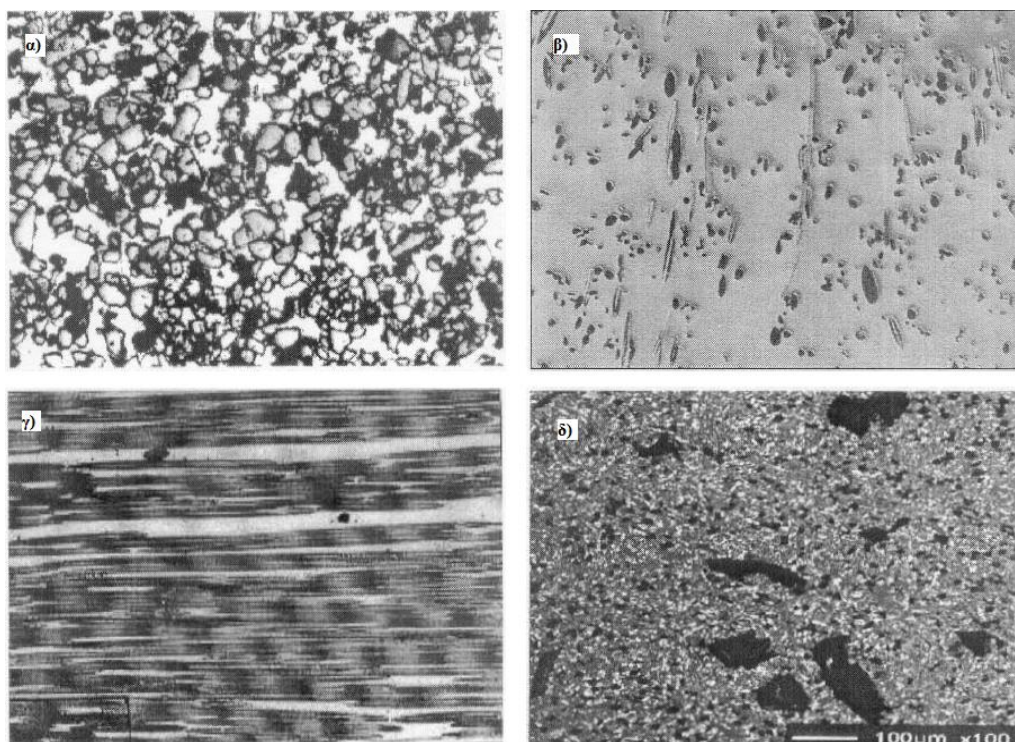
1. Σύνθετα μήτρας αλουμινίου με ενισχύσεις μεμονωμένων σωματιδίων (particle reinforced)
2. Σύνθετα μήτρας αλουμινίου με κοντές ίνες ενίσχυσης (whisker ή short fiber)
3. Σύνθετα μήτρας αλουμινίου με συνεχόμενες ίνες ενίσχυσης (continuous fiber)
4. Σύνθετα μήτρας αλουμινίου με μονονηματοειδής ενίσχυση (mono filament reinforced)

Τα AMC's που η φάση ενίσχυσης είναι τα μεμονωμένα σωματίδια, αποτελούνται από κεραμικές ισοαξονικές φάσεις ενίσχυσης με λόγο διαστάσεων μικρότερο του 5. Όπως αναφέρθηκε ήδη οι κεραμικές φάσεις ενίσχυσης αποτελούν οξειδία (π.χ. Al_2O_3), καρβίδια (π.χ. TiC) ή βορίδια (π.χ. TiB_2) και συνήθως το κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης δεν ξεπερνάει το 30% όταν τα σύνθετα χρησιμοποιούνται σε δομικές και αντι-τριβικές εφαρμογές. Ωστόσο, σε ηλεκτρονικές εφαρμογές το κλάσμα όγκου της μήτρας μπορεί να είναι ακόμα και υψηλότερο του 70%. Τα σύνθετα με ενισχύσεις σωματιδίων μπορούν να παρασκευαστούν μέσα από διαδικασίες όπου τα αρχικά υλικά βρίσκονται σε στερεή κατάσταση (π.χ. κωνομεταλλουργία), αλλά και μέσα από διαδικασίες όπου έστω ένα από τα αρχικά υλικά βρίσκονται υπό υγρή ή τηγμένη μορφή (π.χ. χύτευση). Επίσης, τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν συνήθως χαμηλότερο κόστος συγκριτικά με τα σύνθετα με φάση ενίσχυσης τις συνεχόμενες ίνες.[6]

1.3 Εφαρμογές σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου

Τα AMC's λογίζονται μέσα στα πιο επιτυχημένα υλικά υψηλής τεχνολογίας για πολλών ειδών εφαρμογές. Η χρήση τους είναι δυνατό να αποφέρει σημαντικά οφέλη, συμπεριλαμβανομένων των πλεονεκτημάτων τους σε θέματα απόδοσης (ωφέλιμη ζωή του σύνθετου και βελτιωμένη παραγωγικότητα), οικονομικά οφέλη (εξοικονόμηση ενέργειας ή/και χαμηλό κόστος συντήρησης), ακόμη και περιβαλλοντικά οφέλη (π.χ. χαμηλά επίπεδα ρύπανσης, περιορισμένες εκπομπές ρύπων). Πολλές είναι οι πρακτικές εφαρμογές των συνθέτων μήτρας αλουμινίου που φέρουν διαφορετικούς τύπους

ενίσχυσης (μεμονωμένα σωματίδια / συνεχόμενες ίνες / whiskers) και έχουν παραχθεί είτε μέσα από διαδικασίες στερεής κατάστασης, είτε μέσω υγρής. [6]



Εικόνα 1.2: Μικροδομές: α) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με φάση ενίσχυσης SiC 40 vol. %, β) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με ασυνεχείς ίνες ενίσχυσης, γ) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με φάση ενίσχυσης συνεχόμενες ίνες και δ) υβριδικό σύνθετο που περιέχει 10% SiC και 4% γραφίτη. [6]

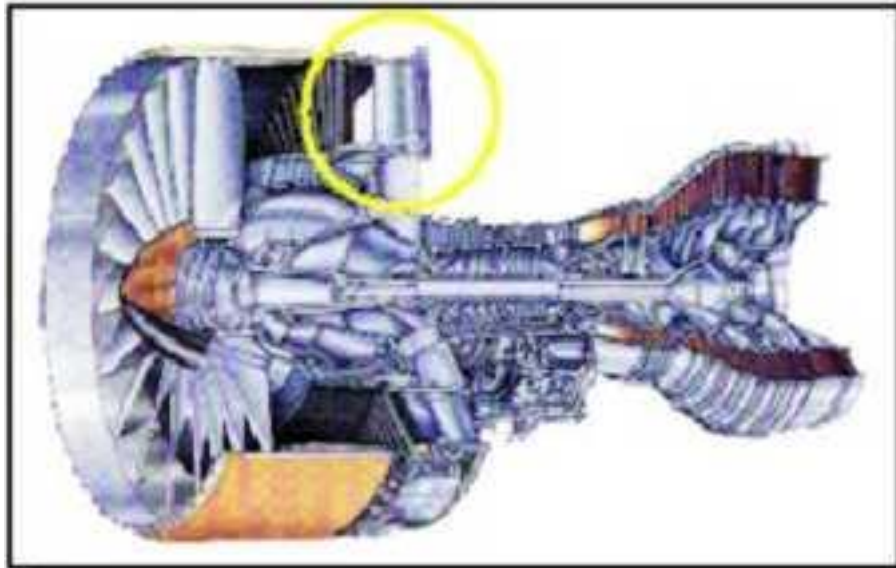
1.3.1 Εφαρμογές των AMC's με φάση ενίσχυσης μεμονωμένα σωματίδια

Το μεγαλύτερο μέρος των παραγόμενων και εφαρμόσιμων συνθέτων υλικών, από όλα τα είδη των AMC's είναι τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ως φάση ενίσχυσης τα μεμονωμένα σωματίδια. Οι κύριες τεχνικές παραγωγής τους σε βιομηχανική κλίμακα είναι κατά κύριο λόγο τεχνικές χύτευσης με ανάδευση, με διήθηση και in situ παρασκευή των συνθέτων υλικών. Εφαρμογές των AMC's συναντώνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική, σε οπτικό-μηχανικά συστήματα και σε εφαρμογές διαχείρισης θερμότητας. Χαρακτηριστικά τέτοια σύνθετα έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα εξόδου μηχανών αεροτουρμπίνων, σε κοιλιακά πτερύγια και θύρες πρόσβασης στις δεξαμενές καυσίμων στην πολεμική αεροπορία. Ακόμη, έχουν βρει εφαρμογή με επιτυχία σε περιστρεφόμενα μέρη ελικοπτέρων.

Από τα πιο αξιοσημείωτα AMC's, από άποψη όγκου και μεγέθους, είναι τα σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου που έχουν εφαρμοστεί σε συστήματα πέδησης

τρένων και οχημάτων. Σήμερα, δίσκοι φρένων αποτελούμενοι κατά βάση από AMC's χρησιμοποιούνται ευρέως στις Ευρωπαϊκές βιομηχανίες σιδηροδρόμων. Επίσης από το 2004 και έπειτα, εφαρμόζονται ίδιου τύπου δίσκοι φρένων και στα συστήματα πέδησης εμπορικών αυτοκινήτων. Άλλες εφαρμογές συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου στην αυτοκινητοβιομηχανία συναντώνται σε διάφορα εξαρτήματα όπως βαλβίδες, στροφαλοφόρους άξονες, εξαρτήματα ανάρτησης κ.α.. [6]

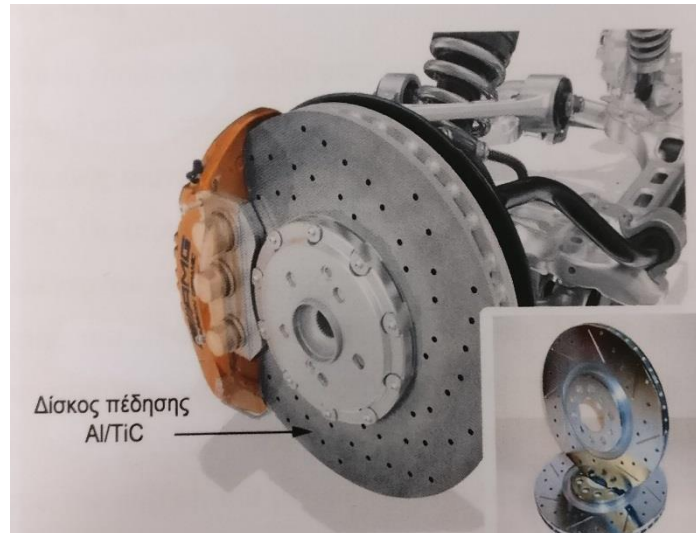
Τέλος, εφαρμογές των AMC's απαντώνται και σε διάφορα εξαρτήματα ψυχαγωγίας και αθλητικού εξοπλισμού. Επίσης, σύνθετα με υψηλό κλάσμα όγκου ενίσχυσης βρίσκουν εφαρμογή και σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως θήκες μικροεπεξεργαστών και ενσωματωμένες ψύκτρες. [6]



Εικόνα 1.3: Εφαρμογή των AMC's σε συστήματα εξόδου μηχανών αεροτουρμπίνων. [6]



Εικόνα 1.4: Εφαρμογή των AMC's σε περιστρεφόμενα μέρη ελικοπτέρων. [6]



Εικόνα 1.5: Δίσκοι συστημάτων πέδησης στην αυτοκινητοβιομηχανία αποτελούμενοι από σύνθετα αλουμινίου. [6]



Εικόνα 1.6: Εφαρμογή των συνθέτων μήτρας αλουμινίου σε αθλητικό εξοπλισμό. [7,8]

1.4 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 της μήτρας. Εξ' ορισμού ένα σύνθετο υλικό χρειάζεται φάση ενίσχυσης σε ποσοστό πάνω από 1% κ.ο., το οποίο της επιτρέπει να συμμετάσχει μέσω της δυνατότητάς της να φέρει φορτία και όχι απλώς να δρα για τον έλεγχο της κίνησης των μετατοπίσεων. [9]

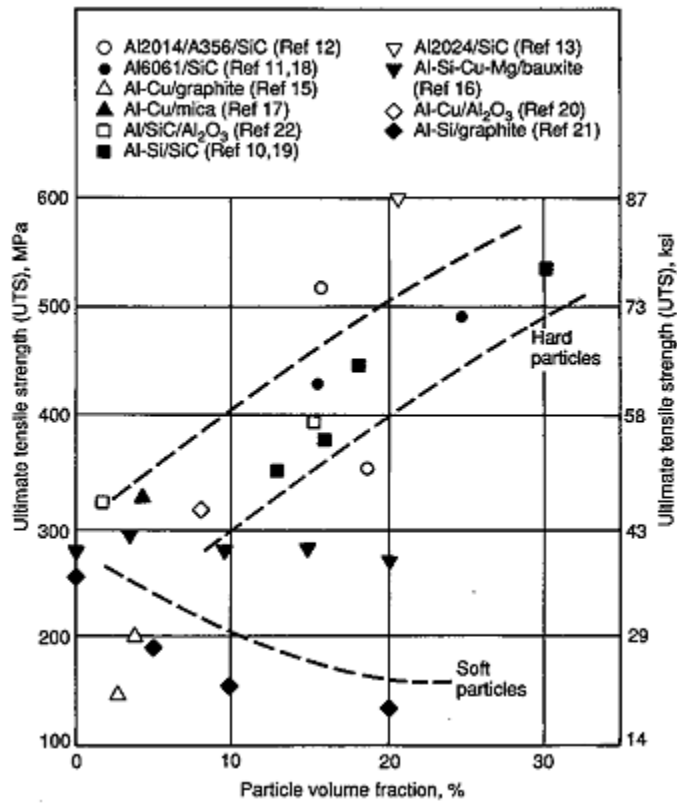
Σε σύνθετα υλικά με συνεχείς ίνες, το φορτίο εφαρμόζεται απ' ευθείας στη μήτρα και την ίνα. Ενώ σε σύνθετα υλικά με ασυνεχείς ίνες ή σωματίδια, το φορτίο μεταδίδεται στο διεσπαρμένο ενισχυτικό υλικό μέσω της μήτρας. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει καλή διασπορά, τότε αυτό συνεπάγεται διατμητικές τάσεις. Οι μηχανικές

ιδιότητες των συνθέτων με ασυνεχείς ίνες τείνουν να είναι παρόμοιες με αυτές των συνθέτων που έχουν ως φάση ενίσχυσης σωματίδια ή νιφάδες, έχοντας όμως ως κύρια διαφορά το γεγονός ότι η αντοχή των συνθέτων υλικών με ασυνεχείς ίνες αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος του μήκους τους προς τη διάμετρο. [9]

1.4.1 Αύξηση δυσκαμψίας και ελαστικότητας

Η δυνατότητα αύξησης της δυσκαμψίας και της ειδικής δυσκαμψίας του μετάλλου ή του κράματος, μέσα από την ενίσχυσή του κατά κύριο λόγο με σωματίδια, αλλά και με ίνες ή νιφάδες, είναι ένας από τους κυριότερους λόγους για την επιλογή των MMC's. Η δυσκαμψία αποτελεί μια κρίσιμη σχεδιαστική παράμετρο για διάφορα μηχανικά μέρη πολλών κατασκευών. Μηχανικά μέρη τα οποία είναι δυνατό να περιστρέφονται ή να χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σκελετών αμαξωμάτων και στα οποία τα μέταλλα μπορούν να προσφέρουν σημαντικούς συνδυασμούς σκληρότητας, ικανότητας να μορφοποιηθούν στο επιθυμητό σχήμα και αντοχής [3]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών που στηρίζονται κατά κύριο λόγο στη δυσκαμψία των μετάλλων, είναι στροφαλοφόροι άξονες, πλαίσια ποδηλάτων ακόμη και μέρη πυραύλων (αποτελούμενοι έως και 40% κ.β. από SiC/Al, αντικαθιστώντας το Be). [10]

Σε μελέτη που πραγματοποίησαν ο Rohatgi και άλλοι [11], αναφέρεται ότι πηγαίνοντας πέρα από το πλαίσιο της θεωρίας της ελαστικότητας, η παρουσία ως φάση ενίσχυσης σκληρών σωματιδίων προκαλεί πρόσθετη σκλήρυνση. Γεγονός, το οποίο, δεν είναι σημαντικό για την περίπτωση μαλακών σωματιδίων με μέτρο διάτμησης χαμηλότερο από εκείνο του μητρικού κράματος. Για το λόγο αυτό, σύνθετα υλικά με φάση ενίσχυσης μαλακών σωματιδίων, όπως ο γραφίτης, έχουν χαμηλότερη αντοχή συγκριτικά με το αρχικό κράμα της μητρικής φάσης (Εικόνα 1.7). Αντίστοιχα, η αντοχή συνθέτων υλικών με φάση ενίσχυσης σκληρά σωματίδια αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ποσοστό περιεκτικότητάς τους σε αυτά. Όμως, παρατηρείται ότι η ολκιμότητα των σύνθετων υλικών που περιέχουν είτε μαλακά, είτε σκληρά σωματίδια ως φάση ενίσχυσης, μειώνεται σε σχέση με την ολκιμότητα του απλού κράματος και αυτό πιθανότατα οφείλεται λόγω αποκόλλησης της διεπιφάνειας σε χαμηλές τάσεις εφελκυσμού.



Εικόνα 1.7: Αντοχή σε εφελκυσμό συναρτήσει του ποσοστού φάσης ενίσχυσης. [11]

Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι παρασκευής σύνθετων υλικών

Οι βασικές διεργασίες παρασκευής των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου σε βιομηχανική κλίμακα, είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες:

1. Διαδικασίες στερεής κατάστασης
2. Διαδικασίες υγρής κατάστασης

Οι διαδικασίες στερεής κατάστασης περιλαμβάνουν ανάμιξη κόνεων ακολουθούμενη από ενοποίηση (με διεργασίες κονεομεταλλουργίας), συνένωση μέσω διάχυσης και τεχνικές εναπόθεσης ατμών. Οι διαδικασίες υγρής κατάστασης περιλαμβάνουν τη χύτευση υπό ανάδευση, χύτευση με ψεκασμό και τεχνικές *in situ* αντιδράσεων. Η επιλογή της διαδικασίας παρασκευής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν τον τύπο και το ποσοστό ενίσχυσης, αλλά και τον επιθυμητό βαθμό ακεραιότητας της μικροδομής [6].

2.1 Τεχνικές τηγμένου μετάλλου

Το βασικό πλεονέκτημα των τεχνικών τηγμένου μετάλλου για την παραγωγή των MMC's με φάση ενίσχυσης κεραμικά σωματίδια, είναι το χαμηλότερο κόστος που παρουσιάζουν σε σχέση με τις τεχνικές παρασκευής με κονεομεταλλουργία, όπως και η δυνατότητα που παρέχουν για την παρασκευή ογκωδέστερων σχημάτων [12]. Σύμφωνα με τον Skibo και άλλους [13], το κόστος παρασκευής των MMC's με μία μέθοδο χύτευσης μπορεί να φτάσει και το ένα τρίτο από το κόστος που απαιτούν άλλες ανταγωνιστικές μέθοδοι. Ενώ, για την παρασκευή μεγάλου όγκου, το κόστος είναι δυνατό να πέσει έως και το ένα δέκατο της τιμής τους. Στον Πίνακα 2.1 γίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις για την παρασκευή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας.

Βασική απαίτηση των τεχνικών τηγμένου μετάλλου με σκοπό την παρασκευή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας είναι η στενή επαφή και σύνδεση μεταξύ τηγμένου μετάλλου και της φάσης ενίσχυσης [5]. Αυτό, είναι δυνατό να επιτευχθεί με δύο τρόπους: α) με ανάμιξη των υλικών πριν τη διαδικασία παρασκευής τους και β) μέσω χύτευσης του τήγματος υπό πίεση στην προμορφοποιημένη φάση ενίσχυσης. Συχνά, συναντάται το φαινόμενο της χαμηλής διαβροχής των περισσότερων φάσεων ενίσχυσης με το τηγμένο μητρικό υλικό, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στη διαδικασία παρασκευής του σύνθετου υλικού. Εξαιτίας της χαμηλής διαβροχής που παρουσιάζουν οι περισσότερες φάσεις ενίσχυσης, η στενή επαφή που απαιτείται

μεταξύ του τηγμένου μετάλλου και των κεραμικών σωματιδίων μπορεί να δημιουργηθεί τεχνητά με τη χρήση εξωτερικών δυνάμεων με σκοπό να ξεπεραστεί το όριο της θερμοδυναμικής ενέργειας της επιφάνειας και των τριβών. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρήση θερμαινόμενου χωνευτηρίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της παραγωγής με σκοπό τη διατήρηση του τηγμένου μετάλλου στη σταθερή επιθυμητή θερμοκρασία. [14]

Πίνακας 2.1: Σύγκριση τεχνικών παρασκευής σύνθετων υλικών [13].

Μέθοδος	Εύρος μορφών και μεγεθών	Περιεκτικότητα σε μεταλλική μήτρα	Εύρος κατ' όγκον ποσοστού	Φθορά ενισχυτικού υλικού
Χύτευση υπό ανάδευση	Μεγάλο εύρος μορφών, μέγιστη μάζα έως 500 kg	Πολύ υψηλή (>90%)	Έως 0.3	Καμία φθορά
Χύτευση υπό συμπίεση	Περιορισμός από τη μορφή του προμορφώματος έως 2 cm ύψος	Χαμηλή	Έως 0.45	Υψηλή φθορά
Κονεομεταλλουργία	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	-	-	-

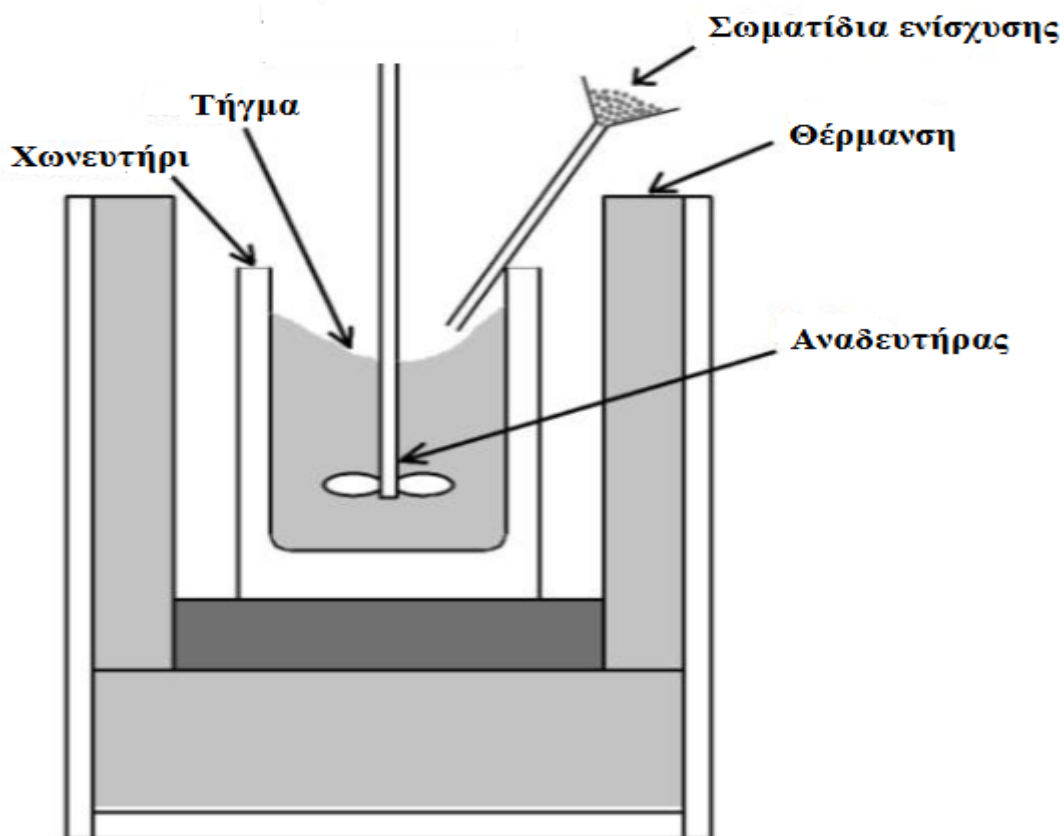
2.2 Χύτευση υπό ανάδευση

Για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας η τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση περιλαμβάνει τη τήξη του μητρικού υλικού (μέταλλο ή κράμα μετάλλου) ακολουθούμενη από την εισαγωγή της φάσης ενίσχυσης μέσα στο τήγμα και τη διασπορά του υπό ανάδευση. Η ανάδευση πραγματοποιείται σε υψηλό ρυθμό με σκοπό το σχηματισμό δίνης μέσα στην οποία θα εισαχθούν τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό της μήτρας. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι μαζί με τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης μέσα στη μήτρα θα παρασυρθούν εκτός από τα

σωματίδια του ενισχυτικού υλικού και οι όποιες ακαθαρσίες βρίσκονται στην επιφάνεια του τήγματος. Ακόμη, ο εγκλωβισμός αέρα μέσα στο καλούπι είναι πολύ πιθανός και είναι αρκετά δύσκολη η αφαίρεσή του όσο το ιξώδες του μίγματος αυξάνει [15]. Για τους λόγους αυτούς κατά την προετοιμασία των MMC's με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση υπάρχουν κάποιοι βασικοί παράγοντες που χρήζουν προσοχής:

1. Η δυσκολία επίτευξης ομοιόμορφης κατανομής του ενισχυτικού υλικού
2. Η διαβροχή μεταξύ του μητρικού υλικού και της φάσης ενίσχυσης
3. Το πορώδες του σύνθετου υλικού
4. Οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων ενίσχυσης και της μεταλλικής μήτρας.

Με την διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση έχουν ασχοληθεί αρκετές ερευνητικές μελέτες, έχοντας ως σκοπό την ενίσχυση είτε του αλουμινίου, είτε κραμάτων του αλουμινίου. Ενδεικτικά, κάποια από τα πιο διαδεδομένα σωματίδια που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φάσεις ενίσχυσης είναι: α) Al_2O_3 [16-19], β) TiC [18,20-23], γ) TiO_2 [20], δ) SiC [16-18].



Εικόνα 2.1: Διάταξη χύτευσης υπό ανάδευση [24].

2.2.1 Διασπορά σωματιδίων

Με σκοπό την επίτευξη των βέλτιστων ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού η διασπορά της φάσης ενίσχυσης στη μεταλλική μήτρα κρίνεται αναγκαίο να είναι ενιαία και η διαβροχή ή οι σχηματιζόμενοι δεσμοί μεταξύ των υλικών είναι αναγκαίο να βελτιστοποιηθούν. Επίσης, το πορώδες του παραχθέντος σύνθετου υλικού πρέπει να ελαχιστοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο και οι χημικές αντιδράσεις των φάσεων ενίσχυσης, είτε μεταξύ τους είτε με το μητρικό υλικό, κρίνεται κρίσιμο να είναι γνωστές και να βρίσκονται υπό έλεγχο. Από τα βασικότερα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την παρασκευή MMCs είναι η καθίζηση σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης κατά τη διαδικασία της έγχυσης ή κατά τη διαδικασία της χύτευσης. Αυτό είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής πυκνότητας των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης και του τηγμένου μετάλλου (μητρικό υλικό). Ακόμη, η διασπορά της φάσης ενίσχυσης μπορεί να επηρεαστεί σε διάφορα στάδια [9]:

1. Κατά τη διασπορά της στο τηγμένο μέταλλο ως αποτέλεσμα της ανάμιξης.
2. Κατά τη διασπορά της στο τηγμένο μέταλλο μετά την ανάμιξη και πριν αρχίσει η διαδικασία της στερεοποίησης.
3. Κατά την ανακατανομή της διασποράς ως αποτέλεσμα της στερεοποίησης.

Μερικοί από τους κύριους παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη μελέτη των φαινομένων αυτών είναι ο μηχανικός αναδευτήρας που χρησιμοποιείται κατά τη τήξη, η θερμοκρασία και το είδος του τήγματος, η ποσότητα και η φύση των σωματιδίων. Η καλή διασπορά των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στη τηγμένη μήτρα επηρεάζεται και από τον ρυθμό έκχυσης, με την πτώση της θερμοκρασίας [25]. Οι ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές ανάμιξης για την εισαγωγή και την ομοιόμορφη κατανομή της ενισχυτικής φάσης στο τήγμα είναι [25-27]:

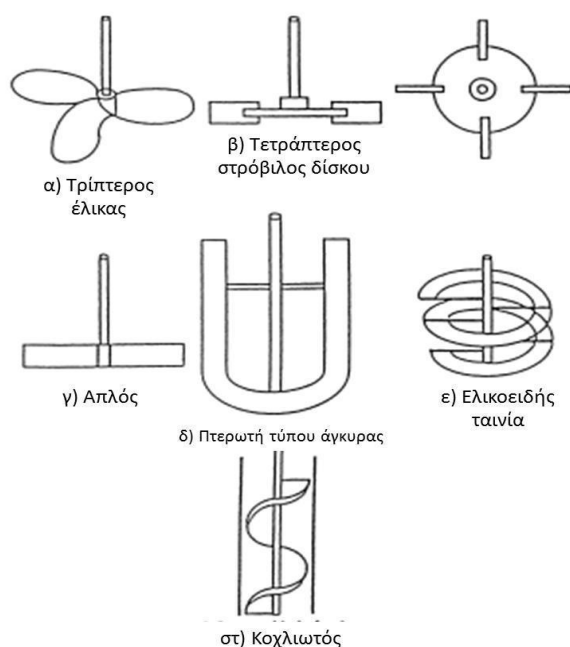
- Η πρόσθεση σωματιδίων σε ισχυρά αναδευόμενο, πλήρως ή μερικώς, τηγμένο μέταλλο.
- Έγχυση ασυνεχούς φάσης στο τηγμένο μέταλλο με εγχυτήρα (injection gun).
- Εισαγωγή μπρικετών ή πελεττών, από συμπίεση σκόνης ενισχυτικού υλικού και κράματος σε ελαφρά αναδευόμενο μητρικό υλικό.
- Φυγοκεντρική διάχυση σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο τήγμα.
- Εναπόθεση σταγονιδίων τηγμένου μητρικού υλικού μέσω ψεκασμού μαζί με τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης πάνω σε συγκεκριμένο υπόστρωμα.

- Έγχυση των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης μέσω αδρανούς αερίου-φορέα στο τηγμένο μητρικό υλικό, όπου η ανάμιξη της φάσης ενίσχυσης με το τηγμένο μέταλλο συμβαίνει καθώς οι φυσαλίδες του αερίου-φορέα αναδύονται στο τήγμα.
- Εισαγωγή των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο τήγμα, στο οποίο η ανάδευση συμβαίνει με υψηλής έντασης υπερήχους.
- Επεξεργασία του τήγατος σε συνθήκες μηδενικής βαρύτητας, όπου περιλαμβάνεται ο συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας και υψηλού κενού για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα.

Με σκοπό το αποτέλεσμα του τελικού προϊόντος να έχει μια καλή κατανομή της φάσης ενίσχυσης μέσα στη μεταλλική μήτρα, η δημιουργία δίνης στο τήγμα είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους. Με τη μέθοδο αυτή, αφού το μητρικό υλικό τακεί, πραγματοποιείται με μηχανική ανάδευση έως ότου δημιουργηθεί στροβιλισμός στην επιφάνεια του τήγατος και στη συνέχεια γίνεται η εισαγωγή του ενισχυτικού υλικού είτε την άκρη είτε στο κέντρο της δίνης. Η ανάδευση συνεχίζεται για αρκετό χρόνο ακόμα, έως ότου πραγματοποιηθεί η τελική χύτευση του μείγματος. Ο Harnby και άλλοι [28] σε μελέτη που πραγματοποίησαν, εξέτασαν την αποτελεσματικότητα διάφορων σχεδίων μηχανικών αναδευτήρων (Εικόνα 1.1). Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος είναι ο αναδευτήρας τριών πτερυγίων. Κατά τη διαδικασία της χύτευσης, η ανάδευση παίζει διπλό ρόλο στη διασπορά των σωματιδίων: α) μεταφέρει τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης σε όλο τον όγκο του τήγατος και β) διατηρεί τα σωματίδια σε κατάσταση αναστολής (επιβραδύνει την αντίδραση με το μητρικό υλικό).

Πολλές από τις τεχνικές που εξετάζονται εμφανίζουν μειονεκτήματα ή/και περιορισμούς. Η δημιουργία δίνης κατά την ανάδευση είναι αρκετά χρήσιμη καθώς η διαφορά πίεσης που δημιουργείται μεταξύ της εσωτερικής και της εξωτερικής επιφάνειας του τηγμένου υλικού της μήτρας μεταφέρει τα σωματίδια στο εσωτερικό του ρευστού [29]. Όμως, με τον ίδιο ακριβώς μηχανισμό φυσαλίδες αέρα αλλά και οι ακαθαρσίες που βρίσκονται στην επιφάνεια του τήγατος αναρροφώνται στο τηγμένο μέταλλο, το οποίο είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση του πορώδους και την αύξηση συγκέντρωσης ακαθαρσιών στο παραγόμενο σύνθετο υλικό. Ακόμη, με την έντονη ανάδευση του τήγατος μπορεί να υπάρξει εγκλωβισμός αερίων στο εσωτερικό του, φαινόμενο το οποίο είναι δύσκολο να αφαιρεθούν τα εγκλωβισμένα αέρια στο

εσωτερικό του υλικού όσο αυξάνεται το ιξώδες του τήγματος. Με την εισαγωγή κεραμικών σωματιδίων (φάση ενίσχυσης) στο τηγμένο μητρικό υλικό σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή ποσότητας αερίου στο τήγμα. Κάποιες άλλες τεχνικές, όπως η ανάδευση με τη χρήση υψηλής έντασης υπερήχων, παρουσιάζουν υψηλό κόστος και είναι δύσκολη η διαστασιολόγησή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η τεχνική της επεξεργασίας του τήγματος σε μηδενική βαρύτητα είναι αρκετά πολύπλοκη διαδικασία, παρουσιάζει μια σειρά από τεχνικές δυσκολίες και είναι αρκετά κοστοβόρα. Σε ότι έχει να κάνει με τη φυγοκεντρική διαδικασία, η κατανομή των σωματιδίων μπορεί να διαφέρει από το εσωτερικό προς το εξωτερικό μέρος, εξαιτίας διαφοράς στη φυγόκεντρο δύναμη [30].



Εικόνα 2.2: Είδη μηχανικών αναδευτήρων [28].

Κατά την εισαγωγή των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο τηγμένο –υπό ανάδευση- μητρικό υλικό από σχετικό ύψος, είναι πιθανός ο εγκλωβισμός ακαθαρσιών στα σωματίδια (π.χ. οξειδία μετάλλων και σκουριά), που σχηματίζονται στην επιφάνεια του τήγματος. Με την ολοκλήρωση της εισαγωγής των σωματιδίων στο τήγμα, μπορεί να υπάρξει δημιουργία φυσαλίδων αέρα μεταξύ των σωματιδίων και έτσι μεταβάλλονται οι ιδιότητες της διεπιφάνειας μεταξύ των σωματιδίων και του τήγματος, ως αποτέλεσμα να εμποδίζεται η μεταξύ τους διαβροχή. Επίσης, στην περίπτωση κατά την οποία τα σωματίδια που προστίθενται στο τήγμα βρίσκονται σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία (π.χ. δωματίου) από αυτή του τηγμένου μητρικού υλικού, η θερμοκρασία του τήγματος θα μεταβληθεί πολύ γρήγορα και κατά συνέπεια και το

ιξώδες του. Η κατανομή των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά στα οποία για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται μέθοδοι χύτευσης είναι πιθανό να είναι ανομοιογενής, ακόμη και αν πραγματοποιείται προσπάθεια διατήρησης ομοιογενούς διασποράς των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο τηγμένο μητρικό υλικό. Κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης του ρευστού μίγματος του σύνθετου υλικού, το οποίο περιέχει τα σωματίδια του ενισχυτικού υλικού, είναι δυνατόν τα σωματίδια αυτά να μεταναστεύσουν προς ή από το μέτωπο ψύξης και τα σωματίδια που βρίσκονται κοντά στο μέτωπο ψύξης θα απορριφθούν ή θα ενσωματωθούν στο μίγμα. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε ανακατανομή της φάσης ενίσχυσης κατά τη στερεοποίηση. Αυτό το φαινόμενο καταδεικνύει το πόσο σημαντικό ρόλο παίζει ο ρυθμός στερεοποίησης στην κατανομή της φάσης ενίσχυσης στο τελικό παραγόμενο προϊόν. Η ύπαρξη λεπτών δενδροειδών βραχιόνων συντελεί σε περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων, ενώ βραχίονες μεγαλύτερων διαστάσεων οδηγούν σε δημιουργία συσσωματωμάτων. Καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι οι ταχέως στερεοποιούμενες δομές εμφανίζουν καλύτερη κατανομή του ενισχυτικού υλικού. [31]

Με τη χρήση δευτερευουσών διαδικασιών παραγωγής, όπως η εξώθηση (extrusion), είναι δυνατή η μεταβολή της κατανομής των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης αλλά δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρως η διάσπαση συσσωματωμάτων [32]. Η επιτυχία μίας διαδικασίας χύτευσης κρίνεται σε μεγάλο βαθμό από την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του τελικού παραχθέντος σύνθετου υλικού. Η πληρότητα της ανάδευσης μπορεί να καθοριστεί από διάφορους παράγοντες: α) το σχήμα του αναδευτήρα β) η ταχύτητα περιστροφής του και γ) η τοποθέτησή του αναδευτήρα αναφορικά με την επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου και τα τοιχώματα του χωνευτηρίου. Σε ότι έχει να κάνει με τη φάση της ενίσχυσης και τη μήτρα προτείνεται να θερμαίνονται στην ίδια θερμοκρασία πριν την ανάμειξή τους, με σκοπό την αποβολή τυχόν υγρασίας αλλά και του εγκλωβισμού αέρα μεταξύ των σωματιδίων. Επίσης, ο αναδευτήρας είναι σημαντικό να είναι σχεδιασμένος ώστε να αποφεύγεται η ανάδευση της επιφάνειας του τηγμένου μετάλλου και να ελαχιστοποιείται η δημιουργία υπερβολικά ισχυρής δίνης.

2.2.2 Εμφάνιση πορώδους στο χυτό

Η δημιουργία πορώδους είναι σχεδόν αδύνατο να αποφευχθεί πλήρως, είναι όμως δυνατό να μετριαστεί. Οι κύριες αιτίες δημιουργίας πορώδους είναι τρεις: α) ο εγκλωβισμός αερίου κατά την ανάδευση του μίγματος, β) έκλυση H_2 κατά τη διαδικασία της χύτευσης και γ) συρρίκνωση κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης. Σύμφωνα με τους Ghosh και Ray [33] οι σημαντικότεροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το σχηματισμό πορώδους είναι:

- Ο χρόνος παραμονής.
- Η ταχύτητα ανάδευσης.
- Το μέγεθος και η θέση του αναδευτήρα.

Για το λόγο αυτό έχει προταθεί ότι για ένα αναδευτήρα με τρία πτερύγια, το ιδανικότερο είναι η τοποθέτησή του με τέτοιο τρόπο ώστε το 35% του τήγματος να βρίσκεται από κάτω του και το 65% από πάνω [34]. Σύμφωνα με τον Lloyd [35] και τον Samuel [36], οι διαρθρωτικές ατέλειες που μπορεί να εμφανίσει το τελικό προϊόν, όπως το πορώδες, η ύπαρξη συσσωματωμάτων, οι εγκλείσεις οξειδίων και διεπιφανειακές αντιδράσεις πιθανότατα οφείλονται σε μη ικανοποιητική χύτευση. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι το ποσοστό του πορώδους στη διαδικασία της χύτευσης εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το κλάσμα του όγκου των εγκλεισμάτων σε σχέση με το ποσοστό του διαλυμένου H_2 [37]. Ακόμη, σε ένα σύνθετο υλικό ο σχηματισμός πορώδους γίνεται κατά κύριο λόγο εξαιτίας φυσαλίδων αέρα που εισέρχονται στο μίγμα, είτε αυτοτελώς, είτε παρασυρόμενες από τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης.

2.3 Διαβροχή

Από τα σημαντικότερα θέματα που προκύπτουν στην παραγωγή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας με τεχνικές χύτευσης μετάλλου είναι το ζήτημα της διαβροχής της φάσης ενίσχυσης (κυρίως κεραμικά σωματίδια) στην τηγμένη μεταλλική μήτρα. Ως διαβροχή ορίζεται η ικανότητα ενός υγρού να «εξαπλωθεί» σε μία στερεή επιφάνεια [38]. Επίσης, περιγράφει την επαφή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού. Οπότε, για την επιτυχημένη ενσωμάτωση των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης στο μητρικό υλικό, είναι κρίσιμης σημασίας η διαβροχή του μετάλλου με την στερεή επιφάνεια (σωματίδια φάσης ενίσχυσης). Το ζήτημα της διαβροχής της φάσης ενίσχυσης από το τηγμένο μητρικό υλικό (καθαρό μέταλλο ή κράμα) ανάγεται ουσιαστικά σε ζήτημα χημικής συγγένειας των επιφανειών που αλληλεπιδρούν και σε ζήτημα μεγέθους των επιφανειακών τάσεων που αναπτύσσονται. Άρα, είναι κρίσιμης

σημασίας η εξέταση της χημικής σύστασης των σωματιδίων της ενισχυτικής φάσης (ιδιαίτερη προσοχή σε τυχόν μόλυνση ή οξείδωση), της επιφάνειας του τήγματος και του στρώματος των οξειδίων.

2.3.1 Νόμοι που διέπουν τη διαβροχή και σχετικά φαινόμενα

Όροι όπως, η επιφανειακή τάση, η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, η γωνία διαβροχής, η δύναμη συγκόλλησης κ.α. χρησιμοποιούνται συχνά σε καταστάσεις που σχετίζονται με τα MMCs και για αυτό είναι αρκετά σημαντικός ο προσδιορισμός τους και ο τρόπος με τον οποίο σχετίζονται με τα MMCs. [39]

2.3.1.1 Επιφανειακή τάση και ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια

Η επιφάνεια ενός υγρού τείνει να διογκωθεί από το υγρό το οποίο περιέχει στο εσωτερικό του. Το φαινόμενο αυτό μετριέται ποσοτικά από την επιφανειακή τάση του υγρού, γ , η οποία είναι μια δύναμη που ασκείται στην επιφάνεια, δρα κάθετα και προς τα μέσα από τα όρια της επιφάνειας και έχει την τάση να μειώνει την περιοχή της επιφάνειας. Η επιφανειακή τάση εκφράζεται σε δύναμη ανά μονάδα μήκους. Υπάρχει όμως και μια ακόμη ορολογία για τον όρο γ : είναι το έργο ανά μονάδα περιοχής που απαιτείται για να παραχθεί μια νέα επιφάνεια. [40-53]

2.3.1.2 Η δύναμη συγκόλλησης

Υποθέτοντας ότι δύο φάσεις (μία στερεή και μία υγρή) οι οποίες περιβάλλονται από ένα αέριο μέσο, η δύναμη συγκόλλησης W_a είναι το έργο που πρέπει να εκτελεστεί για το διαχωρισμό ενός στοιχείου της επιφάνειας των δύο φάσεων και δίδεται από την εξίσωση του Dupre:

$$W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η δύναμη της συγκόλλησης είναι η μέτρηση του δεσίματος μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης στη διεπιφάνεια.

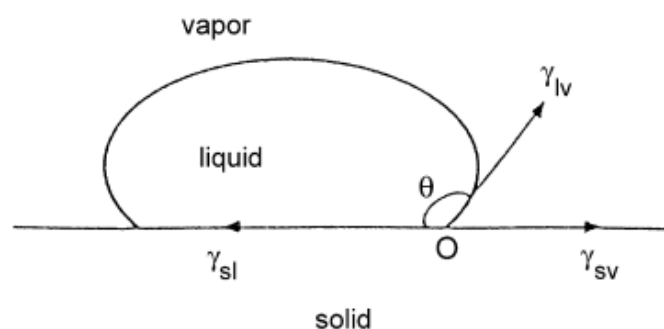
2.3.1.3 Γωνία επαφής και διαβροχή

Η διαβροχή ενός στερεού από ένα υγρό μπορεί να προσδιοριστεί από την γωνία επαφής θ . Η γωνία επαφής και οι τρεις επιφανειακές τάσεις συσχετίζονται από την εξίσωση του Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (2.2)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις των Young και Dupre:

$$W_a = \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (2.3)$$



Εικόνα 2.3: Γωνία διαβροχής θ [38].

2.3.1.4 Έργο καθίζησης

Το έργο της καθίζησης αναφέρεται αρκετά συχνά σε διαδικασίες που περιλαμβάνουν τεχνικές τηγμένου μετάλλου για την παρασκευή MMCs. Αν υποθέσουμε ότι ένα μεμονωμένο σωματίδιο βρίσκεται στην επιφάνεια του τήγματος του μετάλλου σε κατάσταση ισορροπίας, για την σχεδόν στατική βύθιση του σωματιδίου στο τήγμα, πρέπει να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό εμπόδιο ακόμη και στην περίπτωση που η γωνία επαφής είναι μικρότερη των 90^0 και για να υπάρξει διαβροχή και όλων των πλευρών του σωματιδίου είναι αναγκαία η επιβολή εξωτερικής δύναμης στο σωματίδιο. Η ενέργεια που απαιτείται ώστε το σωματίδιο να εισχωρήσει πλήρως στο τήγμα είναι το έργο καθίζησης. Εξαιτίας και των διαστάσεων των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή MMCs η επίδραση της βαρύτητας δεν είναι συνήθως αρκετή για την πλήρη ενσωμάτωση των σωματιδίων στο τήγμα. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία η επιβολή της απαιτούμενης εξωτερικής ενέργειας μέσω άλλων τρόπων, όπως η ανάδευση του τήγματος.

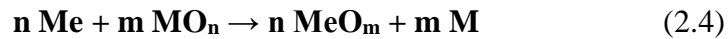
2.3.2 Διαβροχή μη μεταλλικών στερεών από τήγματα μετάλλων

Για την θεμελιώδη κατανόηση της διαβροχής μεταξύ ενός στερεού και ενός τηγμένου μετάλλου, πρέπει να υπάρχει διάκριση μεταξύ δύο διαφορετικών τύπων συστημάτων τα οποία εξαρτώνται από την αντιδραστικότητα και την σταθερότητα του στερεού υποστρώματος, το οποίο έρχεται σε επαφή με το τηγμένο μέταλλο. Έτσι προκύπτουν οι δύο τύποι συστημάτων: τα αντιδραστικά και τα αδρανή.

2.3.2.1 Τύποι αδρανών συστημάτων

- **Ενισχυτική φάση που αποτελείται από οξείδια:** Μία σημαντική παρατήρηση σχετικά με τη διαβροχή που παρουσιάζουν τα οξείδια και η πλειονότητα των

κεραμικών φάσεων ενίσχυσης, είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοδυναμική τους σταθερότητα, τόσο περιορίζεται και η διαβροχή τους από τήγματα μετάλλων [44]. Ένα χρήσιμο, αλλά κατά προσέγγιση κριτήριο για την αξιολόγηση της αδράνειας που παρουσιάζει η διεπιφάνεια μήτρας/οξειδίου υπό κενό ή σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, είναι ότι το πρόσημο της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG_R^0 της αντίδρασης στην εξίσωση 2.5 πρέπει να είναι ισχυρώς θετικό. Όπου, **Me** είναι η μήτρα και **MO_n** είναι η φάση ενίσχυσης.



Ένα πιο ακριβές κριτήριο, πρέπει να λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι ένα μέρος μετάλλου από την φάση ενίσχυσης που αποτελείται από οξείδια πάντα διαλύεται μέσα στο τήγμα της μήτρας, το οποίο σημαίνει ότι η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας πρέπει να είναι θετική:

$$\Delta G_R^* = \Delta G_R^0 + \Delta H_{M(Me)} \gg 0 \quad (2.5)$$

Όπου: ΔG_R^* : η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

ΔG_R^0 : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης στην εξίσωση (2.5)

$\Delta H_{M(Me)}$: η μερική ενθαλπία του μίγματος για άπειρη διάλυση μετάλλου **M** από τα οξείδια της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του τηγμένου μετάλλου **Me**.

Σε αδρανή συστήματα μετάλλου/οξειδίων, η διαβροχή σε γενικές γραμμές είναι φτωχή. Η κινητική της διαβροχής είναι γρήγορη, αλλά ο χρόνος, που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία είναι της τάξεως των 10^{-3} s [44]. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν έχοντας ως στόχο την πρόταση ενός ικανοποιητικού μοντέλου για την περιγραφή του δεσμού μεταξύ οξειδίων και μετάλλων σε αδρανή συστήματα. Ένας πιθανός τύπος οποίος περιγράφονται από τις δυνάμεις Van der Waals. [44,54,55]. Έχει προταθεί [54,55], πάντως, ότι ακόμη και για αδρανή ζεύγη μετάλλου/οξειδίων, οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια εμπλέκονται και στο διεπιφανειακό δεσμό. Σύμφωνα με αυτή τη διατύπωση, η ακόλουθη εξίσωση έχει προταθεί σχετικά με τη δύναμη συγκόλλησης ενός μετάλλου **Me** σε ένα οξείδιο **MO_n**:

$$W_{ad} = - \frac{C}{Na^{1/3} \cdot V_{Me}^{2/3}} [\Delta H_{O(Me)}^\infty + \frac{1}{n} \Delta H_{M(Me)}^\infty] \quad (2.6)$$

Όπου: $\Delta H_{O(Me)}^\infty$, $\Delta H_{M(Me)}^\infty$ είναι οι μερικές ενθαλπίες των μειγμάτων για άπειρη διάλυση οξυγόνου και μεταλλικών οξειδίων **M** στο μέταλλο **Me**.

N_a : ο αριθμός Avocadro

V_m : ο μοριακός όγκος του τηγμένου μετάλλου

C: μία εμπειρική σταθερά ίση με 0.2 για πυρίμαχα οξείδια

Έτσι, φαίνεται ότι οι δεσμοί που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια των αδρανών συστημάτων μετάλλου/οξειδίων μπορούν να είναι πιο δυνατοί από τις δυνάμεις Van der Waals. Ο Naidich [44], παρατήρησε ότι ο μεταλλικός χαρακτήρας της φάσης ενίσχυσης αυξάνει τις δυνάμεις συγκόλλησης που αναπτύσσονται μεταξύ των συστημάτων μετάλλου/κεραμικών, για μερικά οξείδια, όπως το οξείδιο του τιτανίου, το οποίο επιδεικνύει κατά κάποιο τρόπο ένα μεταλλικό χαρακτήρα.

Πίνακας 2.2: Επίδραση του μεταλλικού χαρακτήρα σχετικά με τη δύναμη συγκόλλησης μεταξύ οξειδίων και τηγμένου χαλκού. Στα τελευταία δύο οξείδια όσο αυξάνονται τα επίπεδα του Ti αυξάνονται και οι δυνάμεις συγκόλλησης ενώ μειώνεται και η γωνία διαβροχής. [44]

Οξείδια	Γωνία διαβροχής θ	W_a (πειραματική $mJ \cdot m^{-2}$)	W_a (θεωρητική $mJ \cdot m^{-2}$)
Al_2O_3	128	460	550
Ti_2O_3	113	740	670
$TiO_{1.14}$	82	1460	750
$TiO_{0.86}$	72	1650	860

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβροχή

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβροχή μεταξύ κεραμικών σωματιδίων και τηγμένου μετάλλου είναι η προσθήκη κραματικών στοιχείων. Έχει διαπιστωθεί [44,47,54-57], ότι τα κραματικά στοιχεία ενσωματώνονται στη περιοχή της διεπιφάνειας κεραμικού/μετάλλου, μειώνοντας έτσι τη διεπιφανειακή ενέργεια και επηρεάζοντας το έργο συγκόλλησης και τη γωνία επαφής. Επίσης έχει επισημανθεί ότι η προσθήκη κραματικών στοιχείων μπορεί να βοηθήσει στο θέμα της διαβροχής και σε περιπτώσεις στις οποίες η γωνία επαφής είναι ήδη μικρότερη των 90° με την περαιτέρω μείωσή της. Σε μερικές περιπτώσεις έχει αναφερθεί η χρήση περισσότερων του ενός κραματικών στοιχείων, έχοντας ως αποτέλεσμα την αρχική μείωση της γωνίας επαφής κάτω των 90° μετά την προσθήκη

του αρχικού κραματικού στοιχείου, ακολουθούμενη από μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής μετά την προσθήκη των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων.

Σε όλα τα συστήματα κεραμικού/μετάλλου, ο ρόλος του οξυγόνου είναι ιδιαίτερος σημαντικός, καθώς το συγκεκριμένο στοιχείο παρουσιάζεται στις περισσότερες διεργασίες και διότι επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες πολλών μετάλλων σε μερικές πιέσεις που μπορεί να φτάσουν το χαμηλό των 10^{-15} atm. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τηγμένου μετάλλου και οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα είτε τη δημιουργία οξειδίων, κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι η διεργασία εκτελείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, είτε εναλλακτικά την παραγωγή μιας μεταλλικής φάσης η οποία εμπεριέχει διαλυτοποιημένο οξυγόνο. Ένα τυπικό παράδειγμα σχηματισμού οξειδίων είναι η περίπτωση του αλουμινίου. Κοντά στο σημείο τήξης του, ένα λεπτό στρώμα (φιλμ) αλούμινας σχηματίζεται στην επιφάνεια του υγρού μετάλλου. Το φιλμ αυτό εμποδίζει την άμεση επαφή μεταξύ υγρού μετάλλου και της κεραμικής ενίσχυσης, ανεξάρτητα από τη σύστασή της (οξείδιο, καρβίδιο, νιτρίδιο κ.α.), έτσι μπορεί να παρατηρηθούν πολύ υψηλές γωνίες επαφής στη διεπιφάνεια, φτάνοντας ακόμη και στις 160° . Καμία αλλαγή σχεδόν, δεν παρατηρείται μέχρι και τη θερμοκρασία των 1150-1200 K, όπου σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών παρατηρείται μια απότομη πτώση στη γωνία επαφής κεραμικού/μετάλλου. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το επιφανειακό φιλμ που σκεπάζει το τηγμένο μέταλλο, υποβαθμίζεται μέσω εξάτμισης, φέρνοντας, έτσι, στην επιφάνεια την «εσωτερική» τηγμένη επιφάνεια και επιτρέποντας ύπαρξη των πραγματικών χαρακτηριστικών της διαβροχής. [54,55,57,58]

Το φαινόμενο της διαλυτοποίησης οξυγόνου σε τηγμένα μέταλλα μπορεί να αποφέρει τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα, αυξάνοντας τη διαβροχή των οξειδίων από το τηγμένο μέταλλο ακόμα και σε συγκεντρώσεις που μπορεί να φτάσουν τα λιγоста ppm. Ο Naidich [44] έδωσε μια πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό, προτείνοντας ότι η διάλυση οξυγόνου στο μέταλλο σχετίζεται με μεταλλικά άτομα για το σχηματισμό συμπλεγμάτων τα οποία παρουσιάζουν έναν μερικών ιοντικό χαρακτήρα, ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στα άτομα του οξυγόνου.

2.3.3.1 Επισκόπηση της διαβροχής διαφορετικών συνδυασμών συστημάτων μετάλλου/κεραμικού.

Έχει πραγματοποιηθεί εκτενή αναφορά και έχουν αναφερθεί πολλά αποτελέσματα για την διαβροχή συστημάτων μετάλλου/κεραμικών μέσα από πολλές έρευνες που

έχουν πραγματοποιηθεί. Ο **Πίνακας 2.3** παρουσιάζει μερικά από αυτά τα αποτελέσματα.

Πίνακας 2.3: Πειραματικές τιμές γωνιών επαφής για κάποιους συνδυασμούς μετάλλων/κεραμικών.

Τύπος κεραμικού	Σύστημα	Θερμοκρασία (°C)	Γωνία επαφής	Ατμόσφαιρα	Αναφορά
Οξειδία	Al ₂ O ₃ - Al	700	105 ⁰	-	[44]
	Al ₂ O ₃ - Al	900	90 ⁰	2-6*10 ⁻⁶ atm	[44]
	SiO ₂ - Al	700	150 ⁰	κενό	[44]
	ZrO ₂ - Al	700	150 ⁰	κενό	[47]
Καρβίδια	SiC - Al	700	120 ⁰	-	[44]
	SiC - Al	1100	34 ⁰	κενό	[44]
	TiC - Al	900	148 ⁰	-	[44]
	TiC - Al	700	118 ⁰	Ar	[59]
	TiC - Al	1150	20 ⁰	κενό	[60]
	WC - Al	900	135 ⁰	-	[44]
Νιτρίδια	BN (hex) - Al	800	< 90 ⁰	κενό	[44]
	TiN - Al	900	135 ⁰	κενό	[44]
	TiN - Al	800	80 ⁰	κενό	[44]
Βορίδια	TiB ₂ - Al	700	92 ⁰	κενό	[60]
	TiB ₂ - Al	900	37 ⁰	κενό	[60]
	TiB ₂ - Al	800	67 ⁰	κενό	[44]

Από τον **Πίνακα 2.3** κάποιες πολύ χρήσιμες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν. Αρχικά, φαίνεται καθαρά πως η επίδραση του επιφανειακού φιλμ οξειδίου στην τηγμένη επιφάνεια είναι αρκετά υψηλή. Επίσης, η γωνία επαφής φαίνεται ότι μειώνεται αισθητά, ιδιαίτερα σε συστήματα όπως Al₂O₃ – Al και TiB₂ – Al. Έτσι, γίνεται εμφανές ότι οι διαφορετικές πειραματικές συνθήκες μπορούν να οδηγήσουν σε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα.

2.3.4 Βελτίωση της διαβροχής

Σε θεωρητικό επίπεδο η αντιμετώπιση των επιφανειακών αναπτυσσόμενων τάσεων, με σκοπό τη βελτίωση της διαβροχής, μπορεί να γίνει με κάποιου είδους μηχανική δύναμη (μηχανική ανάδευση). Όμως, σε έρευνα που πραγματοποίησαν ο

Zhou και άλλοι [62], τα ζητήματα φτωχής διαβροχής δεν κατέστη εφικτό να λυθούν μέσω βελτιστοποίησης της μηχανικής ανάδευσης κατά την χύτευση.

Η ανάπτυξη διάφορων τεχνικών για τη βελτίωση της διαβροχής έχει γίνει βασισμένη στην αρχή ότι μπορεί να υπάρξει μείωση της γωνίας διαβροχής με την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού, με τη μείωση της διεπιφανειακής ενέργειας στερεού/υγρού ή με τη μείωση της επιφανειακής τάσης του τηγμένου μετάλλου. Στον **Πίνακα 2.4** παρουσιάζονται διάφορες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τη βελτίωση της διαβροχής μεταξύ κεραμικών σωματιδίων και μεταλλικών τηγμάτων. Σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των Asthana και Tewari [60] οι τεχνικές αυτές είναι:

- Χρήση μεταλλικών επικαλύψεων, όπως Ni και Cu σε πυρίμαχα σωματίδια
- Προσθήκη αντιδραστικών στοιχείων, όπως Mg, Ca, Ti, Zr, και P στο τήγμα
- Θερμική επεξεργασία των σωματιδίων
- Υπερηχητική ακτινοβολία στο τήγμα

Οι μεταλλικές επιστρώσεις των κεραμικών σωματιδίων αυξάνουν τη συνολική επιφανειακή ενέργεια του στερεού και βελτιώνουν τη διαβροχή μέσω της αλλαγής της διεπιφάνειας που έρχεται σε επαφή από μέταλλο/κεραμικό σε μέταλλο/μέταλλο. Σε ότι έχει να κάνει με τις υπόλοιπες τεχνικές βελτίωσης της διαβροχής, η θερμική επεξεργασία της φάσης ενίσχυσης βοηθάει τη διαβροχή καθώς προκαλεί εκρόφιση αερίων που τυχόν έχουν απορροφηθεί από τις κεραμικές επιφάνειες. Η χρήση υπερηχητικών δονήσεων συνεισφέρει στη βελτίωση της διαβροχής των κεραμικών σωματιδίων από μεταλλικά τήγματα ως αποτέλεσμα της τμηματικής απόρριψης αερίων που έχουν απορροφηθεί από τις κεραμικές επιφάνειες.

Μία από τις βασικότερες τεχνικές βελτίωσης της διαβροχής, όπως έχει αναφερθεί ήδη, είναι η προσθήκη κραματικών στοιχείων στο τήγμα. Η χρήση αντιδραστικών στοιχείων είναι δυνατό να βελτιώσει τη διαβροχή, μέσω της μείωσης της επιφανειακής τάσης του τήγματος, μείωσης της διεπιφανειακής ενέργειας στερεού/ρευστού ή μέσω χημικής αντίδρασης. Αρκετά μικρές ποσότητες αντιδραστικών στοιχείων στο τήγμα είναι ικανές να βελτιώσουν άρδην τη διαβροχή καθώς διασκορπίζονται είτε στην επιφάνεια του τήγματος είτε στις διεπιφάνειες μετάλλου/κεραμικού. Στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν καλή συγγένεια με το οξυγόνο, είναι δυνατόν να περιορίσουν τη

διεπιφανειακή τάση μεταξύ μετάλλου και οξειδίων. Τα στοιχεία αυτά επίσης διασκορπίζονται προς την ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος.

Πίνακας 2.4: Τεχνικές βελτίωσης της διαβροχής κεραμικών σωματιδίων από τα μέταλλα σύμφωνα με τους Asthana και Tewari [60]

Εφαρμοζόμενη τεχνική	Σχολιασμός
Μεταλλικές επικαλύψεις: Ni, Cu, Ag, Cr	Αύξηση διαβροχής εξαιτίας της διαλυτοποίησης του μετάλλου στο τήγμα ή δημιουργίας δεσμού
Άλλες επιστρώσεις στη φάση ενίσχυσης: -επιστρώσεις αλάτων (K_2ZrF_6) σε σωματίδια SiC σε τήγμα Al -επιστρώσεις TiC, Ta, TiN, SiC σε C, B -επιστρώσεις οξειδίων (SiO_2 σε C σε τήγμα Mg, MgO σε Al_2O_3 σε τήγμα Al)	Τροποποίηση των οξειδίων εξαιτίας της ύπαρξης αλάτων
Προσθήκη κραματικών στοιχείων στο τήγμα: -Li, Mg, Ca -Ti, Ta, Cr, Zr, Hf για συστήματα C/Al, C/Cu, Al_2O_3 /Cu, AlN/Ni	Τροποποίηση των οξειδίων και αλλαγή της επιφανειακής ενέργειας στερεού/ρευστού
Διασπορά υπερήχων στο τήγμα -συστήματα Al_2O_3 /Al, C/Al, Al_2O_3 /Sn-Ti, ZrO_2 /Al	Βελτιωμένη διαβροχή και διασπορά εξαιτίας της δημιουργίας «σπηλαίωσης» στο τήγμα

Χαρακτηριστικά παραδείγματα κραματικών στοιχείων που δρουν θετικά σε τήγματα Al είναι: Ti, Li, Ca, Mg, Cr, Zr και Hf. Ο Pai και άλλοι [59] έχουν κάνει εκτενή αναφορά στο ρόλο του Mg ως μέσο διαβροχής. Συνοψίζοντας πειραματικές εργασίες που έχουν γίνει σχετικά με τη διαβροχή κεραμικών όπως $ZrSiO_4$, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 SiC και C από τήγματα Al και κραμάτων του, υποστηρίζουν την άποψη ότι σε όλες τις περιπτώσεις το Mg μπορεί να βελτιώσει τη διαβροχή. Χαρακτηριστικά σημειώνουν ότι:

1. Το Mg λειτουργεί ως «σκουπιδιάρης» του οξυγόνου, αντιδρώντας με τυχόν αέρια που υπάρχουν στις κεραμικές επιφάνειες, λεπταίνοντας το στρώμα τους και έτσι βελτιώνει τη διαβροχή.
2. Όντας υψηλά αντιδραστικό στοιχείο, το Mg αντιδρά με κεραμικά σωματίδια που αποτελούνται κατά βάση από οξείδια σχηματίζοντας μια σταθερή φάση

οξειδίων. Η αντίδραση αυτή και τα προϊόντα που παράγονται στη διεπιφάνεια βοηθούν στη βελτίωση της διαβροχής

3. Η αναγωγή του φιλμ οξειδίων του αλουμινίου στην επιφάνεια του τήγματος και στην επιφάνεια των κεραμικών σωματιδίων προσφέρει επαφή του φρέσκου τήγματος στη διεπιφάνεια μαζί με το σχηματισμό μιας φάσης σπινελίου $MgAlO_4$ η οποία βελτιώνει τη διαβροχή.

Η επίτευξη της βέλτιστης διαβροχής δυσκολεύει όσο το μέγεθος των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται κυρίως στην απαίτηση για αύξηση της επιφανειακής ενέργειας για την παραμόρφωση της επιφάνειας του τηγμένου μετάλλου, σε μικρή ακτίνα, καθώς τα σωματίδια του ενισχυτικού υλικού εισχωρούν στο μητρικό υλικό. Επίσης τα σωματίδια μικρότερων μεγεθών είναι δυσκολότερο να εμφανίσουν ομοιογενέστερη διασπορά στο τήγμα λόγω της μεγαλύτερης τους επιφάνειας. Ένα ακόμη ζήτημα που εμφανίζεται στο θέμα της ομοιογενούς διασποράς των σωματιδίων, είναι ότι τα μικρού μεγέθους σωματίδια παρουσιάζουν έντονη τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.[63]

Σχετικά με το ζήτημα της διαβροχής του τηγμένου αλουμινίου και των κραμάτων του, στοχευμένα, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Συγκεκριμένα ο Ip και άλλοι [64] μελέτησαν τη διαβροχή σωματιδίων γραφίτη από τηγμένο Al. Παρατηρήθηκε ότι το Al δεν διαβρέχει τα σωματίδια του γραφίτη, ενώ η επικάλυψη των σωματιδίων του γραφίτη με Ni έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα στο ζήτημα της διαβροχής. Ακόμη, προτάθηκε πιο συγκεκριμένα ο εξής μηχανισμός για την αντίδραση μεταξύ του τηγμένου αλουμινίου και στερεού Ni σε θερμοκρασία 740 °C: α) διάλυση στερεού Ni στο Al, β) καθίζηση Al_3Ni στην επιφάνεια του τήγματος και γ) αντίδραση μεταξύ Ni και Al_3Ni για το σχηματισμό στρώματος Al_3Ni_2 . Ο Shao και άλλοι [65] μελέτησαν τη διαβροχή σωματιδίων Al_2O_3 από τηγμένο καθαρό Al και το κράμα Al-La. Παρατηρήθηκε, ότι τα σωματίδια της αλούμινας διαβρέχονται όταν η σπάνια γαία La προστίθεται στο τήγμα και συγκεκριμένα η γωνία διαβροχής μειώνεται από 90,5° σε λιγότερες από 80°. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό La_2O_3 στη διεπιφάνεια από την αντίδραση του Al_2O_3 με το La.

2.4 Προσθήκη αλάτων αλογόνων κατά την διαδικασία της χύτευσης

Τα άλατα αλογόνων βρίσκουν υψηλή εφαρμογή εδώ και τουλάχιστον δύο δεκαετίες κατά την παραγωγή κραμάτων του αλουμινίου με σκοπό την εκλέπτυνση των

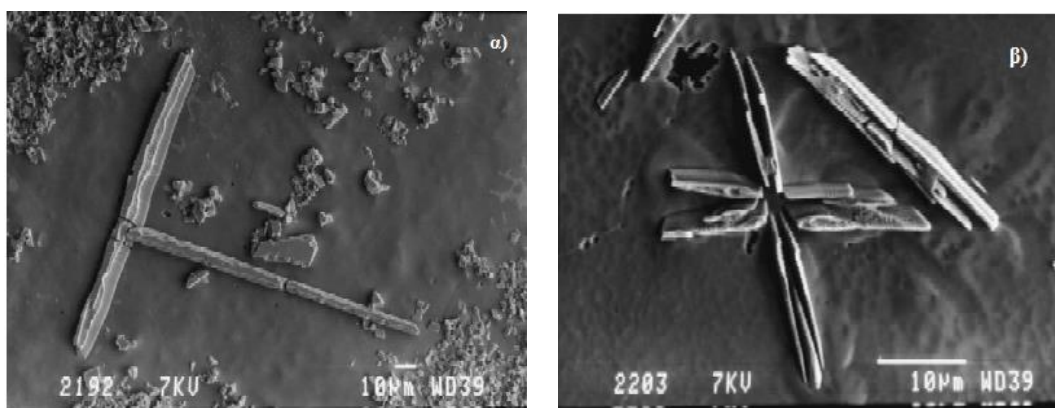
κόκκων στις μικροδομές τους. Αρκετοί εκλεπτυντές κόκκων (Al-Ti-B) κυκλοφορούν στο εμπόριο. Γενικά, παράγονται από την προσθήκη μίγματος των αλάτων KBF_4 και K_2TiF_6 σε θερμοκρασία άνω των $700\text{ }^\circ\text{C}$ σε τηγμένο αλουμίνιο [66-68]. Ενώ, αντικείμενο αρκετών πειραματικών μελετών [69-75] έχουν γίνει η σύνθεση, οι συνθήκες προετοιμασίας και οι προκύπτουσες φάσεις σε σχέση με την επίδραση στην τελική εκλέπτυνση των κόκκων. Ο Mahallawy και άλλοι [76] αναφέρουν ότι η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αντίδραση του μίγματος των αλάτων μέσα στο τηγμένο αλουμίνιο, ενώ ο σχηματισμός σωματιδίων Al_3Ti και TiB_2 και σκωρίας K-Al-F δίνεται από την αντίδραση (2.1) [76]:



Τα δύο πρώτα προϊόντα (Al_3Ti και TiB_2) που προκύπτουν από την αντίδραση (2.1) είναι αυτά που οφείλονται για τα φαινόμενα εκλέπτυνσης κόκκων, ενώ οι δύο τελευταίες υγρές ενώσεις (KAlF_4 και K_3AlF_6) αποτελούν την επιπλέον σκωρία η οποία βρίσκεται στην επιφάνεια του τήγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντίδραση (2.1) αναφέρεται στην παραγωγή του προτύπου κράματος Al-5Ti-B για την εκλέπτυνση των κόκκων.

Από τα κυριότερα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την παρασκευή AMCs με διαδικασίες χύτευσης, είναι ο σχηματισμός στρώματος οξειδίων στην επιφάνεια του τήγματος. Το φιλμ αυτό εμποδίζει τις δύο φάσεις, τήγμα αλουμινίου και κεραμική ενίσχυση, να έρθουν σε πραγματική επαφή έτσι ώστε να υπάρξει διαβροχή. Η χρήση αλάτων είναι δυνατόν να είναι μία λύση σε αυτό το πρόβλημα που προκύπτει. Η σκωρία που δημιουργείται από τη χρήση των αλάτων στο τήγμα (αντίδραση (2.1)), παρουσιάζει καλή συγγένεια με τις φάσεις των οξειδίων [16,17]. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάλυση του στρώματος οξειδίων και έτσι να μπορέσει να υπάρξει διαβροχή μεταξύ του τήγματος και της κεραμικής ενίσχυσης.

Ο Birol [77] παρασκεύασε σύνθετα υλικά Al-TiC με in-situ μέθοδο με την αντίδραση του τηγμένου αλουμινίου με K_2TiF_6 και σωματιδίων γραφίτη. Αναφέρεται ότι παρατηρήθηκε ότι στο σύστημα Al/ K_2TiF_6 /γραφίτη συγκριτικά με το σύστημα Al-Ti/γραφίτη, σχηματίζονται σωματίδια TiC και φαίνεται αυτό να οφείλεται στην παρουσία των αλάτων χαλιδίων. Επίσης παρατηρήθηκε η άμεση δημιουργία σωματιδίων Al_3Ti με την προσθήκη του άλατος K_2TiF_6 και των σωματιδίων γραφίτη στο τήγμα του Al.



Εικόνα 2.4: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) των μικροδομών που προέκυψαν από την εισαγωγή K_2TiF_6 σε τήγμα Al, α) εισαγωγή K_2TiF_6 σε θερμοκρασία 800 °C και δημιουργία μεγάλων πλακών Al_3Ti (τύπου A) και μικρών σωματιδίων Al_3Ti (τύπου D) και β) εισαγωγή K_2TiF_6 σε θερμοκρασία 1000 °C και δημιουργία διασταυρωμένων πλακών Al_3Ti τύπου B [76].

Επίσης, μία κατάλληλη διαδικασία για την *in situ* παρασκευή μπορεί να ακολουθηθεί από τις πατέντες των, Hancock [78] και Davies και άλλων [79] με την αναγωγή των K_2TiF_6 και KBF_4 με το Al, για το σχηματισμό σωματιδίων TiB_2 σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

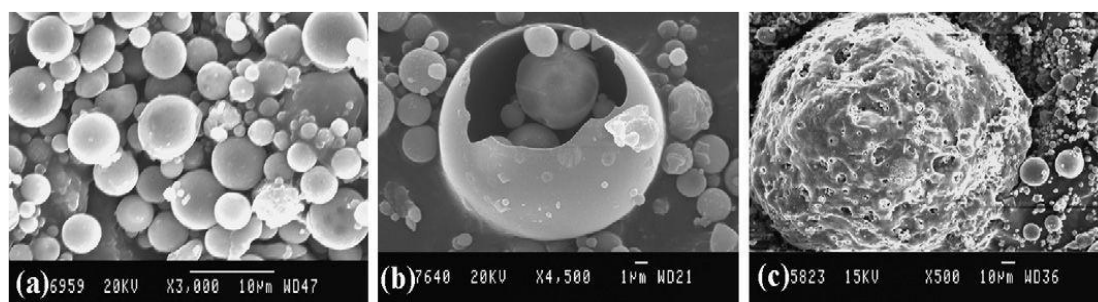


Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ακολουθία των αντιδράσεων δεν έχει αποδειχθεί πλήρως ότι είναι αυτή. Η αντίδραση (2.3) μπορεί, επίσης, να δώσει AlB_{12} και τα προϊόντα των αντιδράσεων που περιέχουν φθόριο μπορεί, επίσης, να είναι: KF , AlF_3 , BF_3 , TiF_4 , και AlF . Οι φάσεις που σχηματίζονται είναι κυρίως βορίδια, όπως: AlB_2 , AlB_{12} , TiB_2 και αλουμινίδια, όπως το Al_3Ti . Η μέθοδος αυτή όπως αναφέρθηκε είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη για την προετοιμασία βασικών κραμάτων και χρησιμοποιείται κυρίως για την εκλέπτυνση των κόκκων, αλλά με την αλλαγή στην ποσότητα των αλάτων ο όγκος των σωματιδίων TiB_2 μπορεί να αυξηθεί και έτσι να παραχθεί ένα σύνθετο υλικό.

Κεφάλαιο 3: Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα (ΙΦ) είναι ένα ανόργανο παραπροϊόν που προέρχεται από την καύση του λιγνίτη. Συγκεκριμένα, στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά την καύση του λιγνίτη διαχωρίζεται από τα καυσαέρια με τη χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων. Κατά κύριο λόγο αποτελείται από λεπτά, σφαιροειδούς μορφής σωματίδια. Η ελληνική λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει ως κύρια χημικά συστατικά το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδια σιδήρου και αλούμινα (Fe_2O_3 και Al_2O_3) και άλλα οξείδια σε μικρότερες συστάσεις, π.χ. MgO , TiO_2 , SO_3 , Na_2O κ.α. Εξαιτίας της λεπτότητας που παρουσιάζει, αλλά και της ποζολανικής και σε κάποιες περιπτώσεις υδραυλικής της φύσης, η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως πρόσθετο στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα [80,81]. Η ιπτάμενη τέφρα έχει βρει εφαρμογή με επιτυχία σε κατασκευαστικές εφαρμογές και άλλα ειδικά υλικά.

Κατά τη διαδικασία της καύσης του κονοποιημένου λιγνίτη στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η πτητική ύλη ατμοποιείται και το υψηλότερο ποσοστό του άνθρακα καίγεται. Κατά τη διαδικασία αυτή η ορυκτή ύλη που έχει σχέση με το γαιάνθρακα, δηλαδή, ο πηλός, οι άστριοι και ο χαλαζίας υπόκεινται σε διαφόρων βαθμών διασπάσεις. Καμένα σωματίδια και υπολείμματα άκαυστου άνθρακα συλλέγονται: α) ως τέφρα βάσης, β) ως τέφρα οικονομιτήρα και γ) ως ιπτάμενη τέφρα [82]. Η καύση του λιγνίτη παρουσιάζει υπολείμματα που αποτελούνται από ορυκτή αλλά και οργανική ύλη, η οποία δείχνει ότι δεν καίγεται πλήρως ο άνθρακας. Τα διαφορετικά είδη λιγνίτη που καίγονται στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας παράγουν και διαφορετικά είδη και ποσότητες τέφρας. Αυτό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη συγκέντρωση ανόργανων ορυκτών συστατικών στην καύσιμη ύλη [83].



Εικόνα 3.1: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) διαφόρων σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών [84].

3.1 Σχηματισμός σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας

Όπως αναφέρθηκε, η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από ανόργανη ύλη που δημιουργείται κατά την καύση του λιγνίτη. Αυτή, η ανόργανη ύλη, διαχωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες, την επιγενετική και την εμπειριεχόμενη. Η επιγενετική ανόργανη ύλη συνίσταται από μεγάλα τεμάχια ορυκτής και ανόργανης ύλης και είναι αποτέλεσμα διάβρωσης των πετρωμάτων του περιβάλλοντος της λιγνιτοφόρου λεκάνης. Η εμπειριεχόμενη ανόργανη ύλη προκύπτει από τα ανόργανα συστατικά που συνιστούν τα φυτά και υπάρχει με τη μορφή της μοριακής κατανομής στο καύσιμο σε ποσοστό 2-3%.

Κατά τη διαδικασία της καύσης, τα σωματίδια του καύσιμου υλικού παρουσιάζουν την τάση να θρυμματοποιούνται. Αυτό οφείλεται στην ανάφλεξη καυσίμων συστατικών στο εσωτερικό τους. Το κάθε τεμάχιο καυσίμου που θρυμματοποιείται απελευθερώνει 3-5 σωματίδια τέφρας, τα οποία ακολούθως υπόκεινται σε άλλες διαδικασίες, οι οποίες παρουσιάζονται ακολούθως[9]:

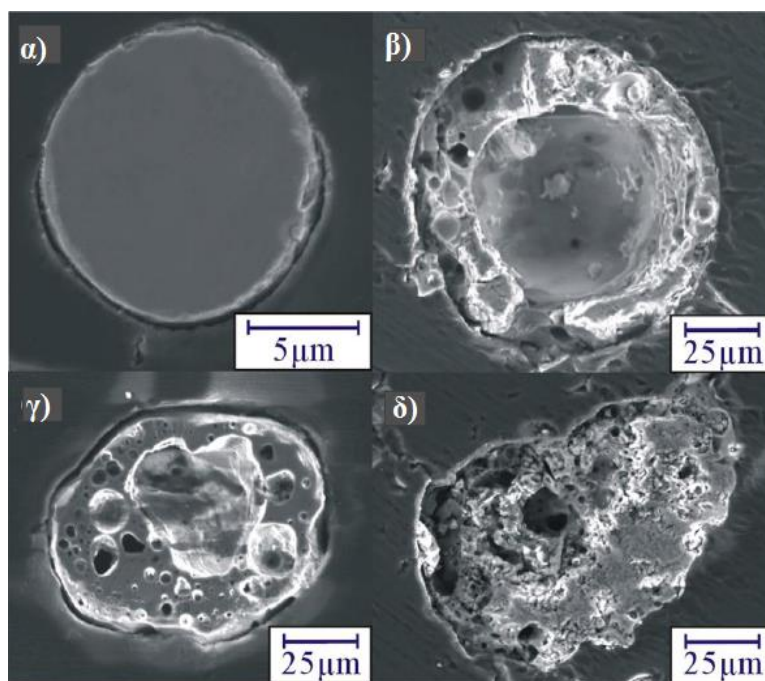
- Συναύξηση μέσω συγκόλλησης με άλλα σωματίδια
- Διόγκωση λόγω απελευθέρωσης αερίων από το εσωτερικό τους
- Επιφανειακές αντιδράσεις με εξαεριοθέντα συστατικά
- Επιφανειακή συμπύκνωση στην επιφάνεια των εξαεριοθέντων συστατικών.

Σημειώνεται, ότι είναι πιθανό οι διαδικασίες αυτές να λαμβάνουν χώρα είτε ανεξάρτητα, είτε συνδυαστικά.

Οι πιθανοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί για τη διαδικασία του σχηματισμού των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι δύο. Αρχικά, είναι ο μηχανισμός έκρηξης, ο οποίος βασίζεται στην απελευθέρωση αερίων από το εσωτερικό μεγάλων σωματιδίων έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολλών μικρών σωματιδίων. Ακολούθως, τα μικρότερα έχουν τη δυνατότητα συσσωμάτωσης με σκοπό το σχηματισμό νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο που συντέλεσε στη διατύπωση του μηχανισμού αυτού, είναι η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας σε μικρές σχετικά διαστάσεις σε υψηλότερο –του αναμενόμενου- ποσοστό. Έτσι, μετά την έκρηξη υπάρχει μεγάλη πιθανότητα σχηματισμού αερογέλης σωματιδίων σε διαστάσεις μικρότερες του 1 μm [85].

Ο έτερος μηχανισμός σχηματισμού των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας βασίζεται στον σχηματισμό αερογέλης σωματιδίων κατά τη συμπύκνωση των πιο

πητικόν εξαεριωμένων συστατικών, τα οποία σχηματίζουν σωματίδια μετά την ψυχρή πλευρά της εγκατάστασης. Ακόμη, είναι δυνατή η συνύπαρξη και των δύο μηχανισμών σχηματισμού των σωματιδίων, δηλαδή η συμπύκνωση πτητικών συστατικών που προήλθαν από τον μηχανισμό έκρηξης [85]. Επίσης, υπάρχει και ο σχηματισμός κενοσφαιρών ιπτάμενης τέφρας. Οι κενόσφαιρες σχηματίζονται κατά την καύση του λιγνίτη όταν ο λιγνίτης βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος. Ρέοντας το τήγμα μαζί με το ρεύμα αερίων της καύσης, η θερμοκρασία των τηγμένων σωματιδίων μειώνεται με ταχύ ρυθμό έχοντας ως αποτέλεσμα να αποκτούν τη σφαιρική τους μορφή, την οποία και διατηρούν. Επιπλέον, στο εσωτερικό των κενοσφαιρών εγκλωβίζονται και φυσαλίδες αερίων που προϋπήρχαν στα λιωμένα σωματίδια. Αυτές οι φυσαλίδες, ουσιαστικά, σχηματίζουν τις κενόσφαιρες. Οι κενόσφαιρες παρουσιάζουν αρκετά μικρό πάχος στα τοιχωματά τους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή πυκνότητα ($\geq 1 \text{ g/cm}^3$) [86]. Ακόμη, είναι πιθανός ο εγκλωβισμός και άλλων, ήδη σχηματισμένων, σφαιριδίων μικρότερης διαμέτρου στο εσωτερικό κενοσφαιρών. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται τα πλεροσφαιρίδια. [85]



Εικόνα 3.2: Μικρογραφίες SEM διαφορετικών δομών ιπτάμενης τέφρας, α) συμπαγής σφαίρα, β) κενόσφαιρα, γ) πορώδης σφαίρα, δ) σωματίδιο ακανόνιστου σχήματος [87].

3.2 Σύσταση και ταξινόμηση των ιπτάμενων τεφρών

Η σύσταση των ιπτάμενων τεφρών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική σύσταση του καύσιμου υλικού και από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιούνται η

εξόρυξη και η καύση του. Γενικά, οι ιπτάμενες τέφρες ως προς τη χημική τους σύσταση διαχωρίζονται σε πυριτικές και ασβεστολιθικές τέφρες. Οι πυριτικές τέφρες προέρχονται κατά κύριο λόγο από την καύση του λιθάνθρακα και περιλαμβάνονται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450-1, όπου επιτρέπεται και η χρήση τους στο σκυρόδεμα όπως ορίζεται σύμφωνα και με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 260-1. Και για τα δύο είδη των ιπτάμενων τεφρών ισχύουν μεγάλα εύρη τιμών σε ότι έχει να κάνει με τα τέσσερα κύρια συστατικά τους. Συγκεκριμένα οι ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται από: 25% έως 60% κ.β. SiO₂, 1% έως 35% κ.β. CaO, 10% έως 30% κ.β. Al₂O₃ και 5% έως 25% Fe₂O₃ [88]. Οι ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στην Ελλάδα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Στις ιπτάμενες τέφρες που είναι πλούσιες σε CaO, π.χ. οι τέφρες των ΑΗΣ Πτολεμαΐδας και Καρδιάς, οι οποίες παρουσιάζουν ως επί το πλείστον υδραυλικές ιδιότητες.
- Στις πλούσιες σε αργιλοπυριτικά συστατικά, οι οποίες παρουσιάζουν κυρίως ποζολανικές ιδιότητες (π.χ. η τέφρα του ΑΗΣ Μεγαλόπολης).

Το σχετικά υψηλό ποσοστό CaO που περιέχεται στις συστάσεις κάποιων τεφρών (Πτολεμαΐδας και Καρδιάς) αποδίδεται στην υψηλή παρουσία του ασβεστίτη στα υλικά που βρίσκονται στο εσωτερικό του λιγνίτη. Ενώ σε τέφρες με χαμηλότερη παρουσία CaO και υψηλότερο ποσοστό SiO₂ (π.χ. Μεγαλόπολης), υπερτερούν οι άργιλοι, ο κλασσικός χαλαζίας και οι άστριοι. Ο χαλαζίας και οι άστριοι συνεισφέρουν στο συνολικό και το αδιάλυτο πυρίτιο που εμπεριέχεται στην ιπτάμενη τέφρα. Ενώ, τα ορυκτά των αργίλων που καταστρέφονται κατά τη διαδικασία της καύσης του λιγνίτη, συνεισφέρουν στο συνολικό και στο δραστικό πυρίτιο. Επίσης, άξιο αναφοράς είναι ότι το ποσοστό του υψηλού CaO σε κάποιες ιπτάμενες τέφρες βρίσκεται κυρίως σε ελεύθερη μορφή. Αυτό το γεγονός συμβάλλει στα υψηλά ποσοστά φυσικής αποθείωσης των καυσαερίων που επιτυγχάνονται και έχουν ως συνέπεια το σχετικά υψηλό ποσοστό παρουσίας SO₃ στη τελική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, το SO₃ παρουσιάζεται αυξημένο στην ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Καρδιάς και αυτό πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία οργανικών ενώσεων οι οποίες είναι πλούσιες σε θείο, όπως και στην παρουσία αυθιγενούς σιδηροπυρίτη, δευτερογενών θεικών ορυκτών του σιδήρου, αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και του αυτοφυούς θείου σε σχισμές και ασυνέχειες του λιγνίτη. Τέλος, το ποσοστό του MgO παρουσιάζεται σε ποσοστό ≤ 3% κ.β. και δεν

είναι σε μορφή περικόλαστου. Στον Πίνακα 3.1. παρουσιάζονται κάποιες τυπικές χημικές συστάσεις ελληνικών ιπτάμενων τεφρών [88].

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση ορισμένων ελληνικών τεφρών [88].

Συγκέντρωση (% κ.β.)	Αγίου Δημητρίου	Καρδιάς	Πτολεμαΐδας	Αμυνταίου	Μεγαλόπολης
SiO ₂	28.0-42.0	24.1-39.2	24.2-30.2	30.9-39.4	47.0-52.0
Al ₂ O ₃	5.6-14.5	9.4-15.5	9.0-15.1	16.5-20.5	12.0-22.0
Fe ₂ O ₃	5.2-7.5	4.5-5.6	4.6-6.3	2.4-4.7	5.0-10.0
CaO	28.0-51.0	28.0-48.0	31.9-44.2	22.2-34.3	5.0-15.0
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	3.0-5.0

3.3 Εφαρμογές ιπτάμενων τεφρών

Η ιπτάμενη τέφρα ως υλικό βρίσκει αρκετές εφαρμογές σε διάφορους κλάδους. Χαρακτηριστικά, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία του τσιμέντου για την παραγωγή του, αλλά και ως πρόσθετο υλικό στο σκυρόδεμα, το σκυρόδεμα μεγάλων διατομών, το σκυρόδεμα πεζοδρόμησης, σε κονιάματα, τσιμεντοενέσεις, σε αγωγούς από σκυρόδεμα και στην οδοποιία. Επίσης χρησιμοποιείται για την ανάκτηση μετάλλων, βρίσκει εφαρμογές στη σταθεροποίηση εδαφών / στερεοποίηση επικίνδυνων αποβλήτων, στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων και τη βελτίωση της αλκαλικότητας όξινων εδαφών. Ακόμη, βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων, στην αποκατάσταση λιγνιτοφόρων περιοχών και σε νεότερες, σχετικά, εφαρμογές χρησιμοποιείται ως φάση ενίσχυσης στην παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας [9].

3.4 Σύνθετα υλικά με φάση ενίσχυσης την ιπτάμενη τέφρα

Τα MMC's είναι, ουσιαστικά, κράματα μετάλλων ενισχυμένα κατά κύριο λόγο με κεραμικά υλικά. Τα πιο κοινά κράματα μετάλλων που χρησιμοποιούνται είναι τα κράματα «ελαφρών» μετάλλων (κατά κύριο λόγο Al, Mg και Ti), όμως και άλλα μεταλλικά κράματα όπως ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και ο χάλυβας βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως μητρικά υλικά σε MMC's [89,90]. Το αλουμίνιο πάντως παραμένει το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μητρικό υλικό στην ανάπτυξη των MMC's. Πάντως, το

υψηλό κόστος και η -σχετικά με την αυξανόμενη ζήτηση- χαμηλή ικανότητα προμήθειας κεραμικών υλικών με σκοπό τη χρήση τους ως φάση ενίσχυσης, ειδικά σε αναπτυσσόμενες χώρες, παραμένει ένα σοβαρό πρόβλημα το οποίο σχετίζεται και με την ταχέως αυξανόμενη ανάπτυξη συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου και ασυνεχών ενισχυτικών φάσεων, όπως σωματίδια και ασυνεχείς ίνες [91].

Τα διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται ως φάσεις ενίσχυσης στην παρασκευή συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) τα συνθετικά κεραμικά, β) τα βιομηχανικά απόβλητα, και γ) και τα παράγωγα αποβλήτων της αγροβιομηχανίας. Οι τελικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών εξαρτώνται από τις ιδιότητες που έχουν τα αρχικά υλικά, η φάση ενίσχυσης και το μητρικό υλικό [92-94]. Επίσης, η διαδικασία παρασκευής που χρησιμοποιείται για την παρασκευή AMC's, εξαρτάται και αυτή από το μητρικό υλικό και τη φάση ενίσχυσης, η οποία επηρεάζει και αυτή άμεσα τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου [89,93-95].

Η ιπτάμενη τέφρα (FA) και η ερυθρά ίλος (red mud) είναι τυπικά βιομηχανικά απόβλητα ή παραπροϊόντα, προερχόμενα από τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και από τις βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου αντίστοιχα [96,97]. Τα παραπροϊόντα αυτά έχουν προταθεί ως ενισχυτικά υλικά σε AMC's. Αν και η χρήση της ερυθράς ίλος ως φάση ενίσχυσης σε AMC's είναι σχετικά περιορισμένη σε ότι έχει να κάνει με την αναφορά της σε ερευνητικές προσπάθειες, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως ενισχυτικό υλικό σε MMC's αναφέρεται σε αρκετές ερευνητικές προσπάθειες είτε ως το μόνο ενισχυτικό υλικό, είτε ως πρόσθετο μαζί με συνθετικά κεραμικά σε υβριδικά AMC's [96,98]. Αρχικά, ο Rohatgi [99] αναφέρει ότι ποσοστά ενίσχυσης με σωματίδια ιπτάμενης τέφρας, άνω του 5% κ.ο. και προτιμότερα κοντά στο 20% κ.ο., μπορούν να εισχωρήσουν στη μήτρα τηγμένου αλουμινίου ή κραμάτων του, είτε όντας η μοναδική φάση ενίσχυσης, είτε συνυπάρχοντας στο σύνθετο υλικό με άλλα σωματίδια ως φάση ενίσχυσης, όπως ο γραφίτης και να διατηρηθούν στο τήγμα σε μια ομοιόμορφη κατανομή κατά τη χύτευση μόνο υπό την τήρηση κάποιων σημαντικών παραμέτρων:

- Προθέρμανση της φάσης ενίσχυσης (είτε μόνο της ιπτάμενης τέφρας, είτε υπάρχουν και άλλα σωματίδια, π.χ. γραφίτης, καρβίδια) κοντά στη θερμοκρασία του τήματος.

- Προσθήκη στο τήγμα σωματιδίων μαγνησίου ως κραματικό στοιχείο σε ποσοστά υψηλότερα του 1% κ.β. και συγκεκριμένα 2%-3% κ.β. του τήγματος αλουμινίου, παράλληλα με την προσθήκη των σωματιδίων του ενισχυτικού υλικού.
- Η προσθήκη της φάσης ενίσχυσης και του μαγνησίου ως κραματικό στοιχείο να συμβαίνει παράλληλα με την ανάδευση του τήγματος με τη χρήση ενός αναδευτήρα, η ταχύτητα του οποίου να υπερβαίνει τα 600 rpm, εάν είναι εφικτό προτιμάται να είναι μεγαλύτερη των 1200 rpm και συγκεκριμένα κοντά στα 4000 rpm, ενώ το τήγμα σκεπάζεται από ένα ειδικό κάλυμμα στο οποίο από μία τρύπα εισάγεται αέριο αργού στην επιφάνεια του τήγματος. Μία ακόμη παράμετρος κατά τη διαδικασία της ανάδευσης ή της χύτευσης που προτιμάται είναι η δόνηση του τήγματος με τη βοήθεια υπερήχων.
- Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας που εισάγονται στο τήγμα ως φάση ενίσχυσης είναι προτιμότερο να παρουσιάζουν μέγεθος μικρότερο από 100 mesh και συγκεκριμένα μικρότερο των 300 mesh, ώστε στο σύνθετο υλικό να υπάρξει καλύτερη κατανομή της φάσης ενίσχυσης, δίδοντας καλύτερα αποτελέσματα στα τελικά χαρακτηριστικά του συνθέτου.
- Η διαδικασία της στερεοποίησης του συνθέτου προτιμάται να λαμβάνει χώρα σε ένα σταθερό μεταλλικό καλούπι, όπου η ιπτάμενη τέφρα έχει λιγότερο χρόνο να «αιωρείται» στο τήγμα.

Καταλήγοντας, επισημαίνεται ότι τα σύνθετα αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάστηκαν με τις παραμέτρους που προτείνει παρουσίασαν συγκρίσιμες ή καλύτερες ιδιότητες, συγκρινόμενα με σύνθετα υλικά που παράχθηκαν με τεχνικές κωνομεταλλουργίας. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε βελτίωση στην αντίστασή τους σε φθορά, ενώ και το κόστος παρασκευής των συνθέτων παρουσιάστηκε αρκετά μειωμένο σε σχέση με τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές κωνομεταλλουργίας.

Ακόμη, ο Gikopoulos και άλλοι [100] αναφέρουν ότι η χρήση ιπτάμενης τέφρας ως ενισχυτικό υλικό σε μήτρα χυτού κράματος αλουμινίου A535, υποβάθμισε την εφελκυστική αντοχή και την σκληρότητα των παραχθέντων σύνθετων υλικών, εξαιτίας του διαχωρισμού και της δημιουργίας συσσωματωμάτων των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα, σε σχέση με το μητρικό υλικό. Ενώ, ο Akinumar και άλλοι [101] σε αντίθεση με την αναφορά του Gikopoulos και άλλων [100], αναφέρουν αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό και στη σκληρότητα των σύνθετων υλικών

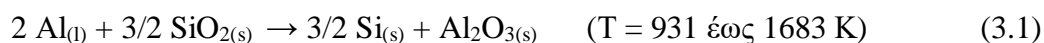
γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης σε ποσοστό έως 15% κ.β. ιπτάμενης τέφρας σε κράμα αλουμινίου 6061. Αν και παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα η ολκιμότητα του συνθέτου μειώθηκε με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα. Επιπλέον, η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας παρατηρήθηκε ότι υποβάθμισε την αντοχή (εφελκυστική και συμπιεστική) και την σκληρότητα του σύνθετου υλικού. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς, όπως και σε περιπτώσεις ενίσχυσης με κεραμικά υλικά, παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό των τελικών σύνθετων υλικών στις περιπτώσεις όπου η ιπτάμενη τέφρα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο εσωτερικό της μήτρας του αλουμινίου χωρίς την παρουσία συσσωματωμάτων.

Επίσης, ο Rohatgi και άλλοι [102] αναφέρουν ότι με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας ως φάση ενίσχυσης στο χυτό κράμα μαγνησίου AZ91D, παρατηρήθηκε βελτίωση των ιδιοτήτων του συνθέτου στη σκληρότητα, στην αντοχή σε εφελκυσμό και στην αντίσταση του σε τριβή σε σχέση με το μητρικό κράμα. Μετά από ερευνητικές προσπάθειες που πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Wisconsin-Milwaukee [103], δείχθηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να ενσωματωθεί σε πολλά κράματα αλουμινίου είτε με τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση (έως 20% κ.ο.), είτε με τη διαδικασία της έγχυσης υπό πίεση (έως 60% κ.ο.). Ενώ, με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε σύνθετα μήτρας αλουμινίου είναι δυνατή η μείωση της πυκνότητας και του συντελεστή διαστολής του τελικού υλικού σε σύγκριση με το μητρικό υλικό (Al). [104-106]

Σε έρευνα που πραγματοποίησαν ο Rohatgi και άλλοι [107] χρησιμοποιήθηκαν ως μητρικά υλικά τα κράματα του αλουμινίου A356 και 319 με φάση ενίσχυσης ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από το εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας του Γουισκόσιν (Wisconsin Electric Power Company) και από το εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας του Οχάιο (Dayton Power and Light Company). Μετά από ανάλυση με την τεχνική της περίθλασης ακτινών-X, η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν: 61% SiO₂, 25.8% Al₂O₃, 4.99% Fe₂O₃, 0.82% CaO, 0.31% SO₃, 1.58% MgO, 3.59% K₂O, 0.74 Na₂O, 1% TiO₂. Η ιπτάμενη τέφρα αναδεύτηκε μηχανικά στο τήγμα του κράματος του αλουμινίου με τη χρήση αναδευτήρα ειδικά σχεδιασμένου για τη δημιουργία δίνης έτσι ώστε η ελαφρύτερη ιπτάμενη τέφρα να εισέλθει αποτελεσματικά στο τήγμα. Για την αποφυγή δημιουργίας

και εισόδου οξειδίων στο τήγμα χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα αδρανούς αερίου αργού. Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν περιείχαν 20% κ.ο. ιπτάμενη τέφρα. Συμπερασματικά παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής των χυτών μειώνεται, ενώ η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας στα σύνθετα. Ενώ, η αντοχή των συνθέτων σε εφελκυσμό που περιείχαν λιγότερο από 8% κ.ο. ιπτάμενη τέφρα παρουσιάστηκε παρόμοια με αυτής των μητρικών κραμάτων.

Οι Guo και Rohatgi [108] σημειώνουν ότι κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης σύνθετου υλικού Al-ιπτάμενης τέφρας, υπάρχει μια περίπτωση χημικής αντίδρασης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του μητρικού υλικού. Σύμφωνα με θερμοδυναμικές μελέτες, υπάρχει η πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ του τήγματος του αλουμινίου και των οξειδίων που αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα, όπως το SiO_2 , το Fe_2O_3 ή Fe_3O_4 . Τα στοιχεία που ανάγονται από την ιπτάμενη τέφρα (το πυρίτιο και ο σίδηρος), θα κραματοποιηθούν με τη μήτρα του αλουμινίου. Σε σημαντικές ποσότητες της φάσης ενίσχυσης, τα κραματικά στοιχεία είναι δυνατόν να σχηματίσουν ενδομεταλλικούς δεσμούς με το αλουμίνιο και να παρουσιάζονται ως κατακρημνίσματα δεύτερης φάσης στα χυτά. Τέτοιες επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ της μεταλλικής μήτρας και των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις ιδιότητες της διεπιφάνειας μετάλλου-ιπτάμενης τέφρας, καθώς και τις τελικές ιδιότητες των συνθέτων. Για ιπτάμενη τέφρα που η χημική της σύσταση αποτελείται κυρίως από SiO_2 , Fe_2O_3 και Al_2O_3 οι πιθανότερες χημικές αντιδράσεις μεταξύ του λιωμένου αλουμινίου και της ιπτάμενης τέφρας είναι:



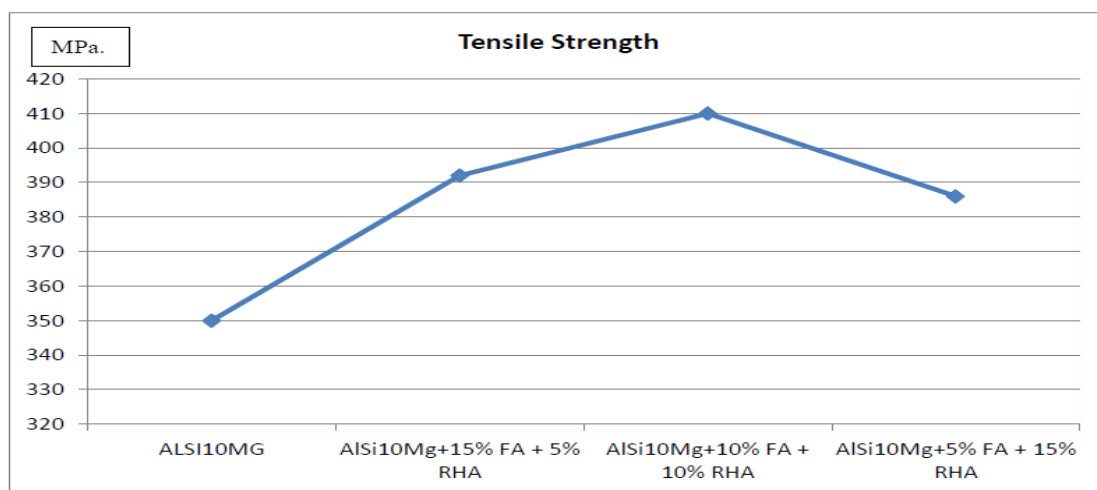
Σε πειραματική θερμοκρασία 850 °C, οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs είναι αρνητικές (-302,261 J/mole στην (3.1) και -784,224 J/mole για την (3.2)), το οποίο δείχνει την πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ του λιωμένου αλουμινίου και των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Η πρόοδος των χημικών αντιδράσεων μεταξύ του αλουμινίου και της ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκαν με τη χρήση DTA. Παρασκευάστηκαν σύνθετα αλουμινίου-κενοσφαιρών ιπτάμενης τέφρας με την τεχνική της διήθησης με χαμηλή πίεση. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την συμπίεση τηγμένου αλουμινίου σε ένα στρώμα ιπτάμενης τέφρας για την παρασκευή

συνθέτων περιεκτικότητας 40% κ.ο. κενοσφαιρών ιπτάμενης τέφρας. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι χημικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα μεταξύ αλουμινίου και κενοσφαιρών της ιπτάμενης τέφρας σε εύρος θερμοκρασιών 700 °C έως 850 °C. Στοιχεία όπως το πυρίτιο και ο σίδηρος ανάγονται αποτελεσματικά από το τηγμένο αλουμίνιο από την αρχική τους κατάσταση που βρίσκονται σε μορφή οξειδίων στην ιπτάμενη τέφρα κατά τη διαδικασία της χύτευσης και της αναθέρμανσης του συνθέτου αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας. Η θερμοκρασία στερεοποίησης του μίγματος αλουμινίου μειώθηκε συγκριτικά με το καθαρό αλουμίνιο, λόγω του εμπλουτισμού του σε Si και Fe ως αποτέλεσμα της αναγωγής τους από τα οξείδια SiO₂ και Fe₂O₃ των κενοσφαιρών της ιπτάμενης τέφρας. Τα εναπομείναντα σωματίδια περιείχαν πολύ υψηλό ποσοστό Al₂O₃ και διατήρησαν τις αρχικές τους θέσεις στα τοιχώματα των κενοσφαιρών.

Ο Radjan και άλλοι [109] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά με μητρικό υλικό το κράμα αλουμινίου A356 και ως φάση ενίσχυσης σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Η ιπτάμενη τέφρα προθερμάθηκε στους 873 K για διάστημα 2 ωρών πριν την εισαγωγή της στο τήγμα. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας καθαρίστηκαν επιφανειακά σε όξινο διάλυμα με δονήσεις υπερήχων για χρονικό διάστημα 5-10 λεπτά και ξεράθηκαν σε φούρνο. Για τη διαδικασία της παρασκευής των συνθέτων υλικών επιλέχθηκαν οι τεχνικές της χύτευσης υπό ανάδευση, comprocasting και modified comprocasting cum squeeze. Μέσα από αυτές τις τεχνικές παρασκευής παρατηρήθηκε ότι η επιφανειακή επεξεργασία των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι βασικό προαπαιτούμενο ώστε το τελικό σύνθετο να έχει μία ομοιόμορφη κατανομή της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό της μήτρας με τα μικρότερα δυνατά συσσωματώματα και το λιγότερο δυνατόν πορώδες. Η διασπορά των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στην τεχνική comprocasting παρατηρήθηκε να είναι καλύτερη σε σχέση με την τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση λόγω της διάτμησης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας από τις στερεές πρωταρχικές φάσεις που υπάρχουν στο ημιστερεό μίγμα. Στην τεχνική modified comprocasting παρατηρήθηκε ακόμη καλύτερη κατανομή των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τις άλλες δύο τεχνικές παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν. Στην τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση παρατηρήθηκαν πολλές επιφανειακές αντιδράσεις της φάσης ενίσχυσης με το μητρικό υλικό. Η φύση και η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών εξαρτάται από τον τύπο της ιπτάμενης τέφρας (κενόσφαιρες ή κανονικά σωματίδια) εξαιτίας της διαφορετικής σύστασης που

παρουσιάζει στο εσωτερικό της. Επίσης, τα σύνθετα με την τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση παρουσίασαν το υψηλότερο πορώδες.

Οι Narasaraju και Linga Raju [110] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά με μητρικό κράμα το χυτό κράμα αλουμινίου AA6061 και ως φάσεις ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά φλοιός ρυζιού και ιπτάμενη τέφρα. Για την παρασκευή των υβριδικών συνθέτων υλικών χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση. Η ενίσχυση των συνθέτων υλικών ήταν: α) 5%κ.β. ιπτάμενη τέφρα και 15% κ.β. φλοιός ρυζιού, β) 10% κ.β. ιπτάμενη τέφρα και 10% κ.β. φλοιός ρυζιού και γ) 15% κ.β. ιπτάμενη τέφρα και 5% κ.β. φλοιός ρυζιού. Για την καλύτερη διαβροχή της φάσης ενίσχυσης από το τηγμένο κράμα αλουμινίου προστέθηκε 2% κ.β. Mg κατά τη χύτευση. Τα υβριδικά σύνθετα υλικά παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το μητρικό κράμα. Συγκεκριμένα, τη βέλτιστη αντοχή σε εφελκυσμό και σε σκληρότητα παρουσίασαν τα σύνθετα με φάση ενίσχυσης 10% κ.β. ιπτάμενη τέφρα και 10% κ.β. φλοιό ρυζιού.

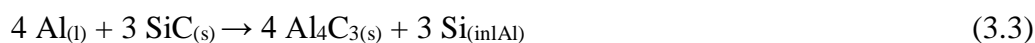


Εικόνα 3.3: Αντοχή σε εφελκυσμό υβριδικών συνθέτων υλικών ιπτάμενης τέφρας (FA) και φλοιού ρυζιού (RHA) συγκρινόμενα με το μητρικό κράμα AA6061.

Ο Kumar και άλλοι [111] παρασκεύασαν υβριδικά σύνθετα υλικά, με μητρικό υλικό το κράμα αλουμινίου 6061 και ως φάσεις ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστά 10%, 15% και 20% κ.β. και σταθερό ποσοστό (4% κ.β.) γραφίτη. Η παρασκευή των συνθέτων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη χύτευση υπό ανάδευση και ως κραματικό στοιχείο χρησιμοποιήθηκε 4% κ.β. Mg με σκοπό την καλύτερη διαβροχή των ενισχυτικών υλικών από το τήγμα του μητρικού υλικού. Η αντοχή σε εφελκυσμό των συνθέτων παρατηρήθηκε ότι αυξανόταν με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας έως 15% κ.β., ενώ, για περαιτέρω αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας η αντοχή σε εφελκυσμό μειώθηκε. Με την προσθήκη του γραφίτη

(4% κ.β.) στα σύνθετα υλικά η αντοχή τους σε εφελκυσμό μειώθηκε, αλλά παρέμεινε σε υψηλότερες τιμές από αυτές του μητρικού υλικού. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η σκληρότητα των συνθέτων αυξήθηκε με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας, όμως με την προσθήκη γραφίτη η σκληρότητα των συνθέτων μειώθηκε ελαφρώς αλλά βελτιώθηκε η κατεργασιμότητά τους. Ακόμη παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού φθοράς των συνθέτων με την αύξηση του ποσοστού έως 15% κ.β. της ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα. Με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού (20% κ.β.) της ιπτάμενης τέφρας, αναφέρεται αύξηση στη σκληρότητα των συνθέτων και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ολκιμότητα του υλικού μειώνεται και για αυτό το λόγο πιθανόν αυξάνεται και ο ρυθμός φθοράς των συνθέτων. Ενώ, με την προσθήκη και του γραφίτη στα σύνθετα ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε όσο το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας αυξανόταν.

Τέλος, αναφέρεται ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταστολή διεπιφανειακών αντιδράσεων που μπορεί να συμβούν μεταξύ της μήτρας και της φάσης ενίσχυσης στο σύνθετο υλικό. Ο Bobic και άλλοι [112] αναφέρουν ότι με την προσθήκη SiC ως ενισχυτικό υλικό σε μήτρα αλουμινίου είναι δυνατόν σε υψηλές θερμοκρασίες να πραγματοποιηθούν διεπιφανειακές αντιδράσεις κατά τη διαδικασία της παρασκευής συνθέτων υλικών ως εξής:



Η βελονοειδής φάση Al_4C_3 που σχηματίζεται στην (3.3) προσδίδει ανεπιθύμητες ιδιότητες στο παραγόμενο σύνθετο, ιδιαίτερα σε ότι αφορά την αντίσταση του υλικού σε διάβρωση και στις μηχανικές του ιδιότητες. Ο David και άλλοι [113] σε έρευνα που πραγματοποίησαν ασχολήθηκαν με την παρασκευή υβριδικού συνθέτου μήτρας αλουμινίου και φάσεων ενίσχυσης SiC και ιπτάμενης τέφρας μέσω της τεχνικής χύτευσης υπό ανάδευση. Η αντοχή σε εφελκυσμό και η σκληρότητα των συνθέτων βελτιώθηκε εξαιτίας dislocation οι οποίες προήλθαν από θερμική αναντιστοιχία μεταξύ των φάσεων ενίσχυσης και της μήτρας, οι οποίες συνδέονταν και με τη μεγάλη επιφάνεια των σκληρών κεραμικών σωματιδίων, τα οποία φέρουν τα φορτία που μεταφέρονται από τη μήτρα, όταν υποβάλλονται σε συνθήκες επιβαλλόμενων φορτίων στο υλικό. Η εξέταση της μικροδομής των συνθέτων αποκάλυψε ότι οι φάσεις ενίσχυσης (SiC και ιπτάμενη τέφρα) ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένες στη μήτρα του αλουμινίου και ότι η ιπτάμενη τέφρα έδρασε θετικά στην καταστολή της αντίδρασης δημιουργίας της φάσης Al_4C_3 από την παρουσία του SiO_2 στην ιπτάμενη τέφρα.

Κεφάλαιο 4: Φθορά σύνθετων υλικών

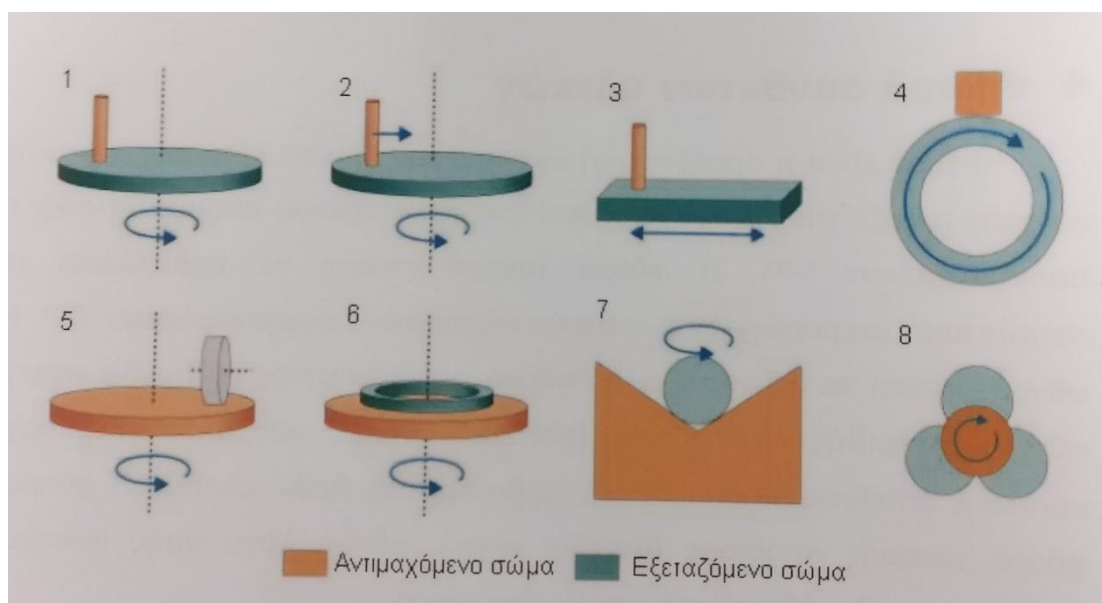
Ως φθορά είναι δυνατόν να οριστεί η προοδευτική απώλεια υλικού εξαιτίας της σχετικής κίνησης μεταξύ μιας επιφάνειας και ενός επαπτόμενου υποσυστήματος ή επαπτόμενων υποσυστημάτων [114]. Ακόμη, η φθορά μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό μικρορωγμών και τοπική πλαστική παραμόρφωση [115]. Τα διάφορα είδη φθοράς μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής[1]:

1. Φθορά προσκόλλησης (adhesive wear)
2. Φθορά εκτριβής ή απόξεσης (abrasive wear)
3. Φθορά επιφανειακής κόπωσης (surface fatigue wear)
4. Τριβοχημική φθορά (tribochemical wear)
5. Φθορά ισχυρής απόξεσης (fretting wear)
6. Φθορά λόγω ροής (erosion wear)
7. Σπηλαιώδης φθορά (cavitation wear)

Η φθορά είναι ένα ιδιαίτερα περίπλοκο φαινόμενο κατά το οποίο συγκρίνονται οι πραγματικές περιοχές ανάμεσα σε δύο στερεές επιφάνειες. Η φαινομενική περιοχή επαφής είναι αρκετά μικρή και περιορίζεται στα σημεία επαφής μεταξύ των τραχιών επιφανειών. Το εφαρμοζόμενο φορτίο στις επιφάνειες μεταφέρεται διαμέσου των σημείων επαφής και οι τοπικές δυνάμεις μπορεί να είναι αρκετά μεγάλες. Σημαντικοί παράγοντες για τον προσδιορισμό του ρυθμού φθοράς είναι οι μηχανικές ιδιότητες και η υφή της επιφάνειας του υλικού, το εφαρμοζόμενο φορτίο, η ταχύτητα της ολίσθησης, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως και οι ιδιότητες των αντιμαχόμενων επιφανειών. Η φθορά, ως σταδιακή απώλεια των λειτουργικών επιφανειών του τριβο-συστήματος μπορεί να υπολογιστεί ως απώλεια όγκου ή μάζας [1]. Σύμφωνα με τον Archard [116], ο όγκος των ψηγμάτων της φθοράς είναι ανάλογος του επιβαλλόμενου φορτίου και της απόστασης της ολίσθησης. Ενώ, ο συνολικός όγκος των ψηγμάτων της φθοράς είναι αντιστρόφως ανάλογος των μαλακών επιφανειών επαφής.

Διαφορετικές τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση δοκιμών φθοράς, όπως: α) «ακίδα σε δίσκο» (pin-on-disk), β) «ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια», γ) «ακίδα σε κύλινδρο» (block-on-disk), δ) «σφαίρα σε δίσκο» (ball-on-disk) κ.α. Με την πραγματοποίηση δοκιμών φθοράς είναι δυνατή η αξιολόγηση χαρακτηριστικών μεγεθών της συμπεριφοράς σε φθορά ενός υλικού, όπως ο συντελεστής φθοράς και ο ρυθμός φθοράς για δεδομένες συνθήκες (π.χ. ταχύτητα

ολίσθησης, θερμοκρασία, σχετική υγρασία κ.α.). Η ολίσθηση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί, είτε με την ίδια αντιμαχόμενη επιφάνεια, είτε κάτω από ξεχωριστές συνθήκες όπου η αντιμαχόμενη επιφάνεια παραμένει άφθαρτη. [1]



Εικόνα 4.1: Τεχνικές δοκιμών φθοράς υλικών: 1. Ακίδα σε δίσκο με κυκλική τροχιά, 2. Ακίδα σε δίσκο με σπειροειδή τροχιά, 3. Ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια, 4. Κορμός σε δαχτυλίδι, 5. Τροχός σε δίσκο, 6. Δαχτυλίδι σε δίσκο, 7. Σφαίρα σε πρίσμα, 8. Τέσσερις σφαίρες. Αν το αντιμαχόμενο σώμα αντί για ακίδα έχει ημισφαιρική μορφή, οι τεχνικές 1, 2 και 3 είναι γνωστές ως σφαίρα σε δίσκο ή σε επίπεδη επιφάνεια αντίστοιχα. [1]

4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίσταση στη φθορά των AMCs

Τα κράματα αλουμινίου παρουσιάζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία τα κάνουν αρκετά επιθυμητά στην εφαρμογή τους στην αυτοκινητοβιομηχανία: α) χαμηλή πυκνότητα, β) καλή αντίσταση στη διάβρωση, γ) χαμηλή θερμική διαστολή και δ) θεμελιώδεις τεχνικές μαζικής παραγωγής. [117] Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στο πεδίο της επιστήμης των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας δίνει την ευκαιρία ανάπτυξης «ελαφρών» υλικών με βάση το αλουμίνιο, τα οποία θα παρουσιάζουν ένα ισοζύγιο μεταξύ μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων, οι οποίες θα σχετίζονται και με τα τριβολογικά τους χαρακτηριστικά.[118]

Οι κύριοι παράμετροι που ελέγχουν την αντίσταση σε τριβή και φθορά των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου μπορεί να είναι μηχανικοί ή και φυσικοί παράγοντες, εξωτερικοί ως προς τις αλληλεπιδράσεις των εμπλεκόμενων επιφανειών του υλικού, όπως: α) η επίδραση του φορτίου κάθετα στην επαφή των δύο αντιμαχόμενων υλικών, β) η απόσταση της ολίσθησης, γ) η ταχύτητα της ολίσθησης, δ) η υφή της επιφάνειας του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού, ε) ο προσανατολισμός της ενίσχυσης, στ) η χρήση ή μη λιπαντικού μέσου στην επιφάνεια

του εξεταζόμενου υλικού, ζ) η θερμοκρασία και η) η υγρασία. Όμως, υπάρχουν και εσωτερικοί παράγοντες του υλικού που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη: α) ο τύπος της φάσης ενίσχυσης, β) το μέγεθος της φάσης ενίσχυσης, γ) το σχήμα και η διασπορά της, δ) η μικροδομή της μήτρας και ε) το ποσοστό του όγκου της φάσης ενίσχυσης στο υλικό [119,120]

Οι Alpas και Zhang [121], μελέτησαν την αντίσταση σε φθορά συνθέτων Al₂O₃/SiC και Al₆O₆/Al₂O₃ σε διαφορετικές εφαρμοζόμενες συνθήκες και ανέφεραν τρεις διαφορετικές καταστάσεις φθοράς:

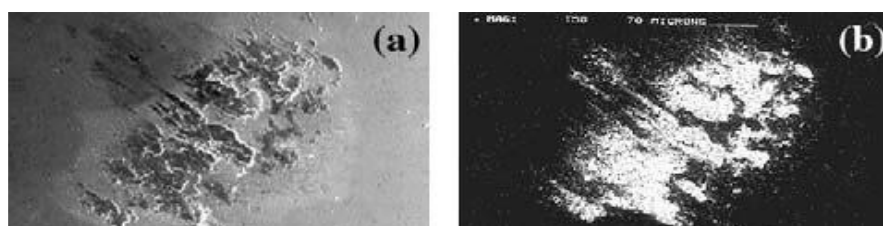
1. Σε χαμηλά φορτία (Κατάσταση 1), τα σωματίδια υποστηρίζουν το φορτίο που εφαρμόζεται και στο οποίο η αντίσταση σε φθορά των σύνθετων υλικών παρουσιάζεται ενισχυμένη σε τάξη μεγέθους συγκριτικά με αυτές των μητρικών κραμάτων αλουμινίου.
2. Στην Κατάσταση 2 (με την αύξηση των εφαρμοζόμενων φορτίων), οι ρυθμοί φθοράς των συνθέτων και των κραμάτων αλουμινίου είναι παρόμοιοι.
3. Ενώ, σε υψηλά φορτία και στη μετάβαση στη σφοδρή φθορά (Κατάσταση 3), οι επιφανειακές θερμοκρασίες υπερβαίνουν μία κρίσιμη τιμή.

Από τις παραμέτρους του εξεταζόμενου υλικού, το ποσοστό της φάσης της ενίσχυσης (V_r) παρουσιάζει την ισχυρότερη επίδραση στην αντίσταση σε φθορά [122-128]. Ωστόσο, οι μεταβολές των ρυθμών φθοράς των σύνθετων υλικών συναρτήσκει του V_r , επηρεάζονται από το σχήμα και το μέγεθος των ινών, των ασυνεχών ινών (whiskers) και των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικές φάσεις. Ακόμη, η τιμή του V_r , η οποία αντιστοιχεί στον ελάχιστο ρυθμό φθοράς εξαρτάται από τον τύπο της ενισχυτικής φάσης και του μητρικού υλικού στις συνθήκες ολίσθησης. Συμπερασματικά, είναι δύσκολη η επιλογή του τύπου της φάσης ενίσχυσης και το κλάσμα του όγκου της, τα οποία μπορούν να προσδώσουν τις βέλτιστες αντιτριβικές ιδιότητες. [129]

4.1.1 Αυτό-λιπαινόμενα AMC's

Όταν ένα μαλακό μέταλλο όπως το αλουμίνιο ολισθαίνει σε σκληρό χάλυβα χωρίς κάποιο λιπαντικό υγρής ή στερεάς μορφής, το αλουμίνιο αναμένεται προσκολληθεί πάνω στο χάλυβα, δημιουργώντας μια διεπιφάνεια χαμηλής διατμητικής αντοχής. Η μεταφορά αλουμινίου στη σφαίρα του χάλυβα κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής φθορά ολίσθησης ball-on-disk στηρίζει αυτή την υπόθεση (Εικόνα 4.2). Η

μεταφορά αλουμινίου θα συνεχίσει με την ολίσθηση και ψήγματα φθοράς μπορεί να σχηματιστούν, ως αποτέλεσμα του «οργώματος» της μαλακής επιφάνειας του αλουμινίου από τον τραχύ χάλυβα ή το ξεφλούδισμα νιφάδων από το φιλμ των οξειδίων στη ζώνη μετάβασης[130]. Ο συντελεστής φθοράς αλουμινίου-χάλυβα είναι υψηλός ~0.5-0.6 [131]. Η ανάπτυξη AMC's με τη διασπορά στερεών σωματιδίων που θα ενεργούν ως στερεά λιπαντικά είναι ένας κλάδος ο οποίος έχει δείξει ότι μπορεί να βοηθήσει σε σημαντικό βαθμό στο να ξεπεραστούν τα προβλήματα που προκύπτουν από τις τριβολογικές ιδιότητες που παρουσιάζει το αλουμίνιο και τα κράματά του.



Εικόνα 4.2: Προσκόλληση αλουμινίου σε σφαίρα χάλυβα κατά τη πραγματοποίηση δοκιμής φθοράς ολίσθησης τύπου ball-on-disk (α) εικόνα SEM, (β) Al X-ray map (x200). [130]

Ο Rohatgi και άλλοι [132-136] αρχικά μελέτησαν τη χρήση γραφίτη σε μήτρες αλουμινίου ως στερεό λιπαντικό με τεχνικές χύτευσης οι οποίες περιλάμβαναν την ανάμιξη της τηγμένης μήτρας του κράματος με τα σωματίδια του γραφίτη για τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου αιωρήματος, ακολουθούμενο από τη χύτευση. Το πρόβλημα της αποβολής του γραφίτη από το εσωτερικό του τηγμένου αλουμινίου υπάρχει πάντα και προκαλείται είτε από διαφορές στις πυκνότητες των αρχικών υλικών (Al: 2.7 g/cm^3 , γραφίτης: 2.3 g/cm^3) ή/και από τη χαμηλή διαβροχή μεταξύ των δύο. Τα προβλήματα αυτά έχουν ξεπεραστεί σε ένα μεγάλο μέρος σε εργαστηριακή κλίμακα είτε με τη χρήση μεταλλικών επιστρωμάτων (π.χ. Ni, Cu) στα σωματίδια του γραφίτη, είτε με την προσθήκη κραματικών στοιχείων (π.χ. Mg, Ti) στο τήγμα. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και άλλα υλικά για τη μελέτη τους ως προς την χρήση τους ως στερεά λιπαντικά, αλλά τα σύνθετα Al-γραφίτη έδειξαν τα περισσότερα υποσχόμενα σύνθετα υλικά για τη χρήση τους ακόμη και σε βιομηχανική κλίμακα.

Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις σχετικά με τη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης και τριβή συνθέτων υλικών κραμάτων Al-γραφίτη [137-148]. Δυστυχώς όμως, οι διάφοροι ερευνητές χρησιμοποιούν διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους για τη σκληρότητα και την τραχύτητα του αντιμαχόμενου σώματος, την ταχύτητα ολίσθησης, το φορτίο και το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται το πείραμα. Έτσι, γίνεται δύσκολη η ποσοτικοποίηση της επίδρασης της ενίσχυσης του γραφίτη στη μήτρα.

Ακόμη, η σύγκριση εμπειρικών δεδομένων φθοράς με θεωρητικές γενικεύσεις για τη συμπεριφορά σε φθορά γίνεται συχνά δύσκολη από την ύπαρξη μεγάλου εύρους συνθηκών πραγματοποίησης των δοκιμών από διάφορους ερευνητές για το χαρακτηρισμό των τριβολογικών ιδιοτήτων των συνθέτων. Παρά την έλλειψη μιας στανταρισμένης παγκόσμιας διαδικασίας, χρήσιμες γενικεύσεις που έχουν να κάνουν με την συμπεριφορά σε φθορά διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των συνθέτων υλικών, έχουν εφαρμοστεί με τη δημιουργία μηχανισμών φθοράς [149-154]. Οι μηχανισμοί φθοράς είναι αρκετά χρήσιμοι, καθώς λειτουργούν ως εργαλεία πρόβλεψης, βοηθώντας σε σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά στη φθορά κάτω από διαφορετικές συνθήκες δοκιμών.[118]

4.2 Μηχανισμοί φθοράς

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους και τους παράγοντες εσωτερικούς και εξωτερικούς που αναφέρθηκαν ότι επηρεάζουν τη συμπεριφορά στη φθορά ενός υλικού, είτε μονολιθικού, μέσα από διάφορες ερευνητικές προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει γίνει η διατύπωση κάποιων βασικών μηχανισμών, οι οποίοι επεξηγούν τον τρόπο με τον οποίο εξελίσσεται η διαδικασία της φθοράς στην επιφάνεια ενός υλικού. Ακολουθώς αναλύονται ορισμένοι από τους βασικούς μηχανισμούς φθοράς που έχουν τεκμηριωθεί μέσα από πειραματικές μελέτες με το πέρασμα των χρόνων.[1]

4.2.1 Φθορά με προσκόλληση

Η θεωρία της φθοράς προσκόλλησης όπως ορίζεται από τον Archard [155], ορίζει τον όγκο φθοράς συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης, του εφαρμοζόμενου φορτίου και της σκληρότητας του υλικού. Όμως, η θεωρία αυτή αγνοεί την επίδραση της μικροδομής του υλικού στη φθορά και κρίθηκε ανεπαρκής στο να εξιδανικεύσει τις συνθήκες της ολίσθησης. Η θεωρία αυτή βασίστηκε στο μηχανισμό προσκόλλησης σε τραχείες επιφάνειες, ενώ η διαδικασία απομάκρυνσης υλικού συνδέθηκε με μια συνεκτική θραύση των τραχέων επιφανειών. Οι διαδικασίες δημιουργίας ρωγμών και η ανάπτυξή τους δεν λήφθηκαν υπόψιν. Ενώ, με την υπόθεση ότι τα σωματίδια της φθοράς ήταν δυνατό να περιγραφούν ως ημισφαιρικά σωματίδια που είχαν διάμετρο ίδια με αυτή της περιοχής επαφής, ο Archard ανέπτυξε για την έκφραση του ρυθμού φθοράς την ακόλουθη εξίσωση (W: ο όγκος του φθαρμένου υλικού):

$$W = \frac{K*d*P}{3H} \quad (4.1)$$

Όπου, K: ο συντελεστής τριβής, d: η απόσταση ολίσθησης, P: το εφαρμοζόμενο φορτίο, και H: η σκληρότητα όγκου του υλικού. Ο Archard κατέληξε, ότι ο ρυθμός φθοράς είναι ανάλογος του εφαρμοζόμενου φορτίου (υποθέτοντας ότι το μέσο μέγεθος των περιοχών επαφής και των σωματιδίων της φθοράς είναι σταθερό) και ότι είναι ανεξάρτητος της φαινομενικής περιοχής επαφής. Επίσης η θεωρία προβλέπει ότι η βελτίωση σε αντίσταση στη φθορά ήταν συνδεδεμένη με την αύξηση της ολκιμότητας. Όμως το συμπέρασμα αυτό αποδείχθηκε ότι δεν είναι έγκυρο πάντα. Ενώ η προτεινόμενη αναλογία μεταξύ του εφαρμοζόμενου φορτίου και του ρυθμού φθοράς δεν παρατηρούνταν πάντα στα συστήματα φθοράς ολίσθησης στις μελέτες των Archard και Hirst. [156]

4.2.2 Φθορά με αποφλοίωση

Ο Suh [157] διατύπωσε ότι για χαμηλές ταχύτητες ολίσθησης, τα ψήγματα της φθοράς είναι δυνατό να περιγραφούν με τη θεωρία της αποφλοίωσης. Διαδικασίες φθοράς, όπως η φθορά με προσκόλληση, διάβρωση ή/και θραύση παρουσιάζουν συσχέτιση με τον μηχανισμό της αποφλοίωσης. Ο Suh αναφέρει ότι η φθορά εμφανίζεται με τα συγκεκριμένα βήματα [157]:

1. Κυκλική πλαστική παραμόρφωση των επιφανειακών στρωμάτων από κάθετα εφαπτόμενα φορτία
2. Δημιουργία ρωγμών ή κενών στα παραμορφωμένα στρώματα των εγκλεισμένων ή δευτερογενών σωματιδίων
3. Εξάπλωση των ρωγμών κοντά και παράλληλα στην επιφάνεια
4. Σχηματισμός λεπτών, εκτενών θραυσμάτων και μετακίνησή τους προκαλούμενη από την επέκταση των ρωγμών στην επιφάνεια.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός φθοράς παρουσιάζεται άρρηκτα συνδεδεμένος από τη μεταλλουργική δομή. Όταν η υποεπιφανειακή παραμόρφωση ελέγχει το ρυθμό φθοράς, τη σκληρότητα και την αντοχή θραύσης του υλικού, η μικροδομή του θεωρείται ως ο κύριος παράγοντας επιρροής της φθοράς. Ο Jahanmir και άλλοι [158] έδειξαν πως η για μικροδομές, οι οποίες περιέχουν σκληρά σωματίδια ως δεύτερη φάση, όταν εμφανίζεται πλαστική παραμόρφωση κατά η φθορά ολίσθησης, η δημιουργία ρωγμών ευνοείται στα συγκεκριμένα σωματίδια. Για την περίπτωση αυτή, στην οποία η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι σημαντική παράμετρος, η διάδοση των ρωγμών ελέγχει το ρυθμό της φθοράς. Ο σχηματισμός κενών αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην πλαστική ροή της μήτρας γύρω από τα σκληρά σωματίδια και

εμφανίζεται πολύ πιο εύκολα, αντίθετα από τη διάδοση των ρωγμών. Το βάθος στο οποίο αρχικά δημιουργούνται τα κενά και το μέγεθός τους τείνουν να αυξάνονται με την αύξηση του συντελεστή τριβής και του εφαρμοζόμενου φορτίου.

Η θεωρία της αποφλοίωσης αναφέρει πως τα κενά δημιουργούνται μόνο σε ένα συγκεκριμένο βάθος κάτω από την επιφάνεια φθοράς. Ο σχηματισμός τους σχετίζεται με την υδροστατική πίεση η οποία εμφανίζεται αμέσως κάτω από την περιοχή επαφής. Ωστόσο, τα κενά αυτά δημιουργούνται σε επίπεδα η υδροστατική πίεση δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να εμποδίσει το σχηματισμό τους και πάνω από ένα βάθος, στο οποίο η πλαστική παραμόρφωση είναι ικανή να δημιουργήσει κενά γύρω από τα σκληρά σωματίδια [157]. Η ύπαρξη αυτού του κρίσιμου βάθους υπαγορεύει τις απορρέουσες διαστάσεις των ψηγμάτων της φθοράς, ειδικότερα το πάχος των πεπλατυσμένων σωματιδίων. Η ύπαρξη ενός βάθους κάτω από την επιφάνεια που έχει υποστεί φθορά, στην οποία εμφανίζονται ο σχηματισμός του κενού και μία ενδεχόμενη αστάθεια αποκοπής επιβεβαιώθηκαν και από τον Rosenfield. [159]

4.2.3 Θεωρία τριβής

Ο Bowden και άλλοι [160] ανέφεραν ότι οι δύο κύριοι παράγοντες για τη δημιουργία τριβής κατά την ολίσθηση είναι η προσκόλληση και η «αυλάκωση» (ploughing) (ο σχηματισμός φαρδιών αυλακώσεων που μοιάζουν με ίχνη οργώματος). Σε νεότερη θεωρία για την τριβή, η οποία διατυπώθηκε από τον Suh και άλλους [161] εισάχθηκε και ένα τρίτος παράγοντας, η παραμόρφωση. Συγκεκριμένα:

1. Προσκόλληση των επίπεδων περιοχών των επιφανειών
2. «Αυλάκωση» (ploughing) από τα σωματίδια φθοράς και τραχιές επιφάνειες
3. Παραμόρφωση των τραχιών επιφανειών.

Η σχετική συνεισφορά αυτών των συνιστωσών εξαρτάται από τις συνθήκες της ολίσθησης, τα ποσοστά των υλικών και το περιβάλλον. Γενικά, οι συνιστώσες σε όλο το συντελεστή τριβής από «αυλάκωση» και παραμόρφωση είναι σημαντικότερες από την συνιστώσα της προσκόλλησης. [162]

4.2.4 Δημιουργία τριβοστοιβάδας

Ο Jiang και άλλοι [163] αναφέρουν ότι η παρατηρούμενη μετάβαση από τη σφοδρή στην ήπια φθορά μετά από το πέρας ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος ξηρής ολίσθησης σε κράματα, συνδέεται με το σχηματισμό ενός συμπιεσμένου στρώματος, της τριβοστοιβάδας. Τα ψήγματα της φθοράς σχηματίζουν

αυτό το στρώμα, μέσω μίας διαδικασίας μεταφοράς από μία επιφάνεια σε μία άλλη. Αυτή, η διαδικασία της μεταφοράς συμβάλλει στην κονιορτοποίηση και τη συνένωση των πλαστικά παραμορφωμένων και οξειδωμένων σωματιδίων σε ένα σκληρό προστατευτικό στρώμα, που μειώνει το ρυθμό φθοράς. Ακόμη, καταγράφηκε ότι η μετάβαση της κατάστασης της φθοράς ήταν πιο σημαντική σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις οποίες το ίχνος της φθοράς ανέπτυξε μια αρκετά λεία τριβοστοιβάδα.

4.3 Συμπεριφορά στη φθορά συνθέτων υλικών Al-ιπτάμενης τέφρας

Ξέχωρα από την επίδραση της ιπτάμενης τέφρας στη σκληρότητα και τις μηχανικές αντοχές (εφελκυσμός), και άλλοι ερευνητές αναφέρουν την βελτίωση των AMC's με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε ότι έχει να κάνει στην αντίσταση σε φθορά των σύνθετων υλικών και τη μηχανική κατεργασιμότητα τους, εξαιτίας του φαινομένου ξηρής λίπανσης που παρουσιάζουν, της χαμηλής τους πυκνότητας και του χαμηλού κόστους. Κατά συνέπεια, η ιπτάμενη τέφρα έχει την ικανότητα να χρησιμοποιηθεί είτε ως μοναδική ενισχυτική φάση σε σύνθετα υλικά είτε σε υβριδικά σύνθετα υλικά με την παρουσία κεραμικών υλικών ως δεύτερη φάση ενίσχυσης.[164]

Οι Prasat και Subramanian [165] μελέτησαν τις τριβολογικές ιδιότητες συνθέτου υλικού μήτρας του κράματος αλουμινίου AlSi10Mg και ενισχυτικών φάσεων ιπτάμενης τέφρας και γραφίτη. Παρατήρησαν ότι η αντοχή σε εφελκυσμό, η σκληρότητα και η αντοχή σε φθορά των τελικών σύνθετων υλικών ήταν αρκετά υψηλότερη σε σύγκριση με το μητρικό κράμα και σε σύγκριση με υβριδικά σύνθετα με ενίσχυση Al₂O₃-γραφίτη. Η βελτίωση στην αντίσταση στη φθορά των υλικών αποδόθηκε στη δυνατότητα της ιπτάμενης τέφρας να φέρει φορτία και στο φαινόμενο της λίπανσης που παρουσιάζει ο γραφίτης. Επίσης, ο ρυθμός φθοράς παρατηρήθηκε να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού της τέφρας στο σύνθετο υλικό.

Ο Moorthy και άλλοι [166] μελέτησαν την αντίσταση σε φθορά ολίσθησης και τη μηχανική συμπεριφορά υβριδικών σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου και ενισχυτικών φάσεων ιπτάμενης τέφρας-γραφίτη με τη χρήση της μεθόδου Taguchi και ανέφεραν ότι η παράγοντες που επηρέασαν περισσότερο την αντίσταση σε φθορά του σύνθετου υλικού ήταν κατά σειρά επίδρασης: α) το φορτίο που επιβαλλόταν στο δοκίμιο, β) η ταχύτητα της φθοράς ολίσθησης και γ) το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, παρατηρήθηκε αύξηση της σκληρότητας των συνθέτων υλικών με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα.

Ο Mishra [167] και άλλοι σε ερευνά που πραγματοποίησαν παρασκεύασαν σύνθετα υλικά μήτρας του κράματος αλουμινίου 6061 και η φάση ενίσχυσης ήταν ιπτάμενη τέφρα. Για την παρασκευή των συνθέτων χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση. Αναφέρθηκε ότι με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα του κράματος 6061 η αντοχή σε φθορά του συνθέτου αυξάνεται συγκριτικά με αυτή του μητρικού κράματος. Συγκεκριμένα σε δοκιμές φθοράς ολίσθησης με αντιμαχόμενο σώμα σκληρυνόμενο χάλυβα και ποσοστό ενισχυτικής φάσεως 15% κ.β. το σύνθετο υλικό παρουσίασε πολύ μικρές συνθήκες φθοράς.

Ο Sankar και άλλοι [168] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά και χρησιμοποίησαν ως μητρικό υλικό το κράμα αλουμινίου LM6 και ενισχυτικό υλικό ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστά ενίσχυσης 5%, 10%, 15% κ.β.. Ακολούθως συγκρίθηκε ο συντελεστής τριβής των σύνθετων υλικών με τον συντελεστή τριβής χάλυβα, ο οποίος χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία για την παρασκευή πεντάλ συμπλεκτών. Τα σύνθετα Al-ιπτάμενης τέφρας παρουσίασαν αρκετά καλύτερη αντίσταση στη φθορά σε σύγκριση με τον χάλυβα και οι συγγραφείς πρότειναν ότι τα συγκεκριμένα σύνθετα ταιριάζουν καλύτερα για τη χρήση τους σε συμπλέκτες αυτοκινήτων από τα αποτελέσματα που έδωσαν οι δοκιμές χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν. Συμπερασματικά η ανάπτυξη «ελαφρύτερων» υλικών δίνει την δυνατότητα στην αυτοκινητοβιομηχανία για την μείωση του βάρους των αυτοκινήτων, άρα και την εξοικονόμηση ενέργειας. Γενικότερα, εξαιτίας του αρκετά μικρού συντελεστή τριβής που παρουσιάζουν τα σύνθετα αλουμινίου ιπτάμενης τέφρας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αυτοκινητοβιομηχανία στο μέλλον.

Οι Ramachandra και Radhakrishna [169] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά με μητρικό υλικό κράμα αλουμινίου με 12.2% κ.β. Si και ως ενισχυτικό υλικό σωματίδια πυριτικής ιπτάμενης τέφρας με τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση. Ανέφεραν ότι σε δοκιμές φθοράς που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα, παρατηρήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί μηχανισμοί φθοράς, η οξείδωση, η εκτριβή, η αποφλοίωση, η θερμική μαλάκυνση και η προσκόλληση. Σε χαμηλά φορτία και ταχύτητες στις δοκιμές φθοράς ολίσθησης παρατηρήθηκε ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός φθοράς είναι η εκτριβή. Ενώ, για σχετικά μεσαίες ταχύτητες και υψηλά ή μεσαία εφαρμοζόμενα φορτία οι κύριοι μηχανισμοί φθοράς ήταν η αποφλοίωση και η οξείδωση. Σε περίπτωση αύξησης της ταχύτητας στα μεγαλύτερα εφαρμοζόμενα φορτία της φθοράς ολίσθησης παρατηρήθηκε μια σταδιακή μετάβαση από την εκτριβή και την αποφλοίωση στο μηχανισμό της θερμικής μαλάκυνσης και της προσκόλλησης σωματιδίων.

Σε έρευνα που πραγματοποίησαν ο Rohatgi και άλλοι [170] για την παρασκευή συνθέτων αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας, ως μητρικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το χυτό κράμα A356 και ιπτάμενη τέφρα. Το ποσοστό ενίσχυσης των συνθέτων ήταν 5% κ.ο. και η τεχνική παρασκευής των σύνθετων υλικών ήταν η χύτευση υπό ανάδευση. Στα τελικά σύνθετα παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα του συνθέτου μειώθηκε σε 2.58 g/cm^3 από 2.68 g/cm^3 που ήταν η αρχική πυκνότητα του κράματος με ποσοστό ενίσχυσης 5% κ.ο., ενώ το πορώδες του συνθέτου ήταν σχετικά χαμηλό (3% κ.ο.). Η αντίσταση σε φθορά εκτριβής του συνθέτου παρατηρήθηκε ότι είναι συγκρίσιμη με κράματα αλουμινίου που περιείχαν ίνες αλούμινας και καλύτερη από το μητρικό κράμα σε φορτία μικρότερα ή ίσα των 8 N και ταχύτητες ολίσθησης 1 m/s και 2 m/s. Για φορτία μεγαλύτερα των 8 N παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού φθοράς σε σχέση με το μητρικό κράμα και κυριότεροι παράγοντες ήταν η απόσπαση και η θραύση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, η μείωση του ρυθμού φθοράς με την αύξηση του φορτίου (έως 8 N) οφείλεται στην ενσωμάτωση ορισμένων ψηγμάτων στα κενά ανάμεσα στα εκτριβόμενα σωματίδια, οδηγώντας σε μείωση του βάθους διείσδυσης στο υλικό και τελικά στην αλλαγή, ουσιαστικά, της τριβής από τριβής δύο σωματιδίων σε τριβή τριών σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται, επίσης, στον υψηλότερο ρυθμό φθοράς σε ταχύτητες ολίσθησης 1 m/s σε σχέση με την ταχύτητα ολίσθησης 2 m/s.

Οι Kwok και Lim [171] αναφέρουν ότι μέσα από την εξέταση των μηχανισμών φθοράς συνθέτων που παρασκεύασαν οι ίδιοι αλλά και συνθέτων βιομηχανικώς παρασκευασθέντα, σε δοκιμές που είχαν τις ίδιες παραμέτρους ολίσθησης παρατηρήθηκαν πέντε κυρίαρχοι μηχανισμοί: α) φθορά απόξεσης και αποφλοίωσης, β) συνδυασμός απόξεσης, αποφλοίωσης, προσκόλλησης και τήξης, γ) φθορά τήξης, δ) ισχυρή προσκόλληση σωματιδίων και ε) ισχυρή τήξη. Οι περιοχές όπου λαμβάνουν χώρα οι διάφοροι μηχανισμοί παρουσιάζονται αναλόγως με το εφαρμοζόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης που εφαρμόζεται. Επίσης αναφέρεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων SiC της φάσης ενίσχυσης παίζει κομβικό ρόλο στην αντίσταση στη φθορά υψηλής ταχύτητας των συνθέτων που ελέγχθηκαν.

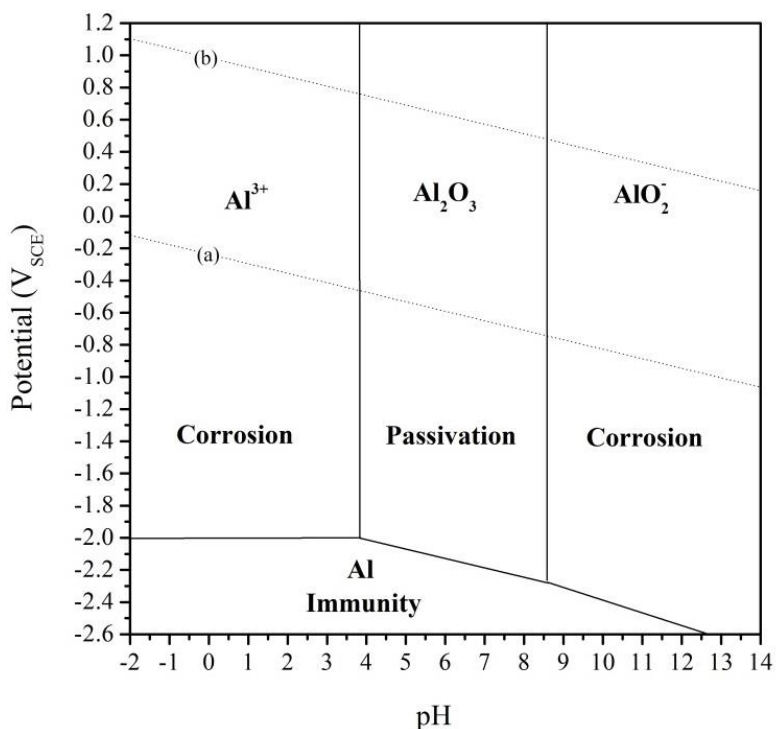
Κεφάλαιο 5: Συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα του αλουμινίου και συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο το οποίο παρουσιάζει υψηλή χημική συγγένεια με το οξυγόνο, το οποίο οφείλεται στη θέση του στις σειρές ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων των στοιχείων. Ωστόσο, το αλουμίνιο παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στις περισσότερες ατμόσφαιρες και σε ένα μεγάλο πλήθος χημικών παραγόντων. Η ανθεκτικότητα του αλουμινίου οφείλεται στο στρώμα οξειδίου του αλουμινίου, το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, ενώ ανασχηματίζεται σε περίπτωση φθοράς του και έχει αδρανή και προστατευτικό χαρακτήρα. Έχει παρατηρηθεί ότι με την έκθεση της επιφάνειας του αλουμινίου σε διαβρωτικό περιβάλλον, σχηματίζεται αμέσως ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίων πάχους 1 nm. Η ανάπτυξη του οξειδίου μπορεί να τροποποιηθεί από τυχόν ακαθαρσίες και κραματικές προσθήκες, ενώ επιταχύνεται η ανάπτυξή του από την αύξηση της υγρασίας, της θερμοκρασίας και με την εμβάπτιση του μετάλλου στο νερό. Το προστατευτικό αυτό στρώμα των οξειδίων δρα ανασταλτικά στη διάβρωση του αλουμινίου καθώς είναι ανθεκτικό στη διάλυσή του και επίσης είναι ένας μονωτής εμποδίζοντας την παραγωγή ηλεκτρονίων από την οξείδωση του μετάλλου κατά την επαφή της επιφάνειας του αλουμινίου με το διάλυμα, στο σημείο που λαμβάνει χώρα η καθοδική αναγωγή του οξυγόνου ή του νερού. [1]

Η διάβρωση του αλουμινίου είναι μία ηλεκτοχημικής φύσεως διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει τη διάλυση μορίων του μετάλλου. Συνεπώς, για την πραγματοποίησή της χρειάζεται αρχικά να διαλυθεί ή να καταστραφεί το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνειά του. Το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων εμφανίζει υψηλή σταθερότητα σε ουδέτερες συνθήκες, αλλά είναι διαλυτό σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα. Η θερμοδυναμική σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος οξειδίων του αλουμινίου εκφράζεται μέσα από τα διαγράμματα Pourbaix (Δυναμικό-pH) όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1. [172]

Το συγκεκριμένο διάγραμμα δείχνει τις θεωρητικές συνθήκες που το αλουμίνιο αναμένεται να διαβρωθεί –σε χαμηλές τιμές pH σχηματίζει Al^{3+} και AlO_2^- σε υψηλά pH- ενώ παθητικοποιείται μέσω υδραργυλίωσης ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) σε ουδέτερες τιμές pH και αδρανοποιείται σε υψηλά αρνητικά δυναμικά. Το διάγραμμα Pourbaix καταδεικνύει μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του αλουμινίου, η οποία είναι η

ικανότητα παθητικοποίησής του σε ισχυρά όξινα διαλύματα υψηλών οξειδοαναγωγικών δυναμικών όπως αυτά που περιέχουν νιτρικό οξύ.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο σε θερμοκρασία δωματίου. [172]

5.1 Μορφές διάβρωσης

Ο Fontana [173] πραγματοποίησε την κύρια κατηγοριοποίηση της διάβρωσης, σύμφωνα και με τις μορφές στις οποίες εμφανίζεται, όπως φαίνεται ακολούθως:

- Γενική διάβρωση
 1. Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση
 2. Γαλβανική διάβρωση ή διάβρωση δύο μετάλλων
- Τοπική διάβρωση
 1. Διάβρωση χαραγών
 2. Διάβρωση οπών
- Μεταλλουργική διάβρωση
 1. Περικρυσταλλική διάβρωση
 2. Διάβρωση αποκραμάτωσης
- Μηχανική διάβρωση
 1. Εργοδιάβρωση
 2. Μηχανική διάβρωση λόγω ροής

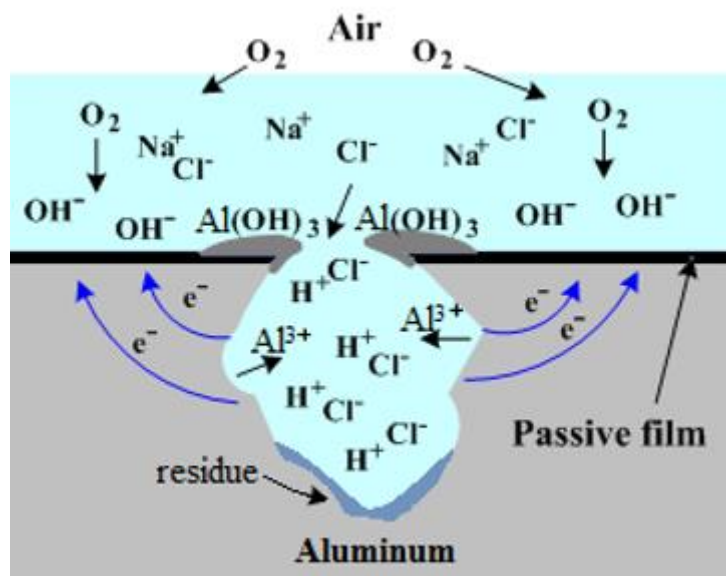
5.1.1 Γενική Διάβρωση

Η γενική διάβρωση εμφανίζεται αυθόρμητα σε ισχυρά όξινα ή αλκαλικά διαλύματα (διάγραμμα Pourbaix), υπάρχουν όμως και συγκεκριμένες εξαιρέσεις. Έτσι, σε νιτρικό οξύ υψηλής συγκέντρωσης, το αλουμίνιο εμφανίζεται παθητικό και η διαδικασία της διάβρωσής του είναι ελεγχόμενη από τη μεταφορά ιόντων μέσα στο στρώμα των οξειδίων, καθώς κάποιοι αναστολείς όπως πυριτικά άλατα επιτρέπουν τη χρήση κάποιων αλκαλικών διαλυμάτων (με $\text{pH} > 11.5$) σε συνδυασμό με το αλουμίνιο.

5.1.2 Διάβρωση οπών-τοπική διάβρωση

Η διάβρωση οπών είναι η πιο συχνά αντιμετωπίσιμη μορφή διάβρωσης του αλουμινίου. Σε ορισμένα σχεδόν ουδέτερα υδατικά διαλύματα, από τη στιγμή όπου θα σχηματιστεί οπή στο μέταλλο, αυτή θα συνεχίσει να αναπτύσσεται καθώς το διάλυμα στο εσωτερικό της οπής γίνεται όξινο, ενώ το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων (αλούμινα) δεν είναι σε θέση να σχηματιστεί πλέον για την εμπόδιση της ανάπτυξης της οπής. [174]

Η εμφάνιση των οπών πραγματοποιείται από τη δημιουργία ενός τοπικά πολύ επιθετικού περιβάλλοντος το οποίο διαρρηγνύει το ονομαστικά παθητικό και ανθεκτικό σε διάβρωση στρώμα οξειδίων του μετάλλου. Τέτοια περιβάλλοντα συνήθως περιέχουν ιόντα χαλιδίων. Πιο κοινά από τα οποία είναι τα χλωρίδια. Τα διαλύματα που εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε χλωρίδια είναι αρκετά επιζήμια ιδιαίτερα στην περίπτωση του αλουμινίου, καθώς η παρουσία τους μπορεί να δημιουργήσει τοπικές «σταγόνες» δυναμικών διάβρωσης μεταξύ της επιφάνειας του αλουμινίου και μιας μικρής περιοχής στην οποία βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση τα χλωρίδια. Ο σχηματισμός των οπών ευνοείται από την ύπαρξη ρωγμών, μηχανικών ατελειών ή από τοπικές ασυνέχειες του προστατευτικού στρώματος των οξειδίων. Οι οπές εμφανίζονται, σχεδόν, μόνο σε ουδέτερο εύρος pH , αφού το οξείδιο είναι ασταθές σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. Τα χλωρίδια βοηθάνε στην κατάρρευση του προστατευτικού στρώματος σχηματίζοντας AlCl_3 , το οποίο εμφανίζεται στα διαλύματα στο εσωτερικό των οπών. Όταν τα ιόντα του αλουμινίου απομακρύνονται από τις οπές, η αλούμινα κατακρημνίζεται σαν μία μεμβράνη, έχοντας ως αποτέλεσμα περαιτέρω απομόνωση και εντατικοποίηση της τοπικής οξύτητας και την παράταση δημιουργίας οπών.



Εικόνα 5.2: Σχηματική απεικόνιση του περιβάλλοντος μιας οπής. [175]

Επειδή το σχήμα των οπών μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, οι κοιλότητες των οπών ονομαστικά είναι ημισφαιρικές. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο του κράματος και το διαβρωτικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό είναι που διαχωρίζει τις οπές από άλλες μορφές διάβρωσης, όπως η περικρυσταλλική ή η διάβρωση με αποφλοίωση. [176] Ο Szklarska-Smialowa [177] διαχώρισε την εξέλιξη του σχηματισμού των οπών σε τέσσερα στάδια:

1. Διαδικασίες που συμβαίνουν στο παθητικό στρώμα, στα όρια του παθητικού στρώματος και του διαλύματος
2. Διαδικασίες που εμφανίζονται μέσα στο παθητικό στρώμα, όταν πραγματοποιούνται μη ορατές μικροσκοπικές αλλαγές
3. Σχηματισμός «μετασταθών οπών», που αναπτύσσονται για μικρό χρονικό διάστημα κάτω από το κρίσιμο δυναμικό οπών και ακολούθως επαναπαθητικοποιούνται
4. Ανάπτυξη σταθερών οπών, πάνω από ένα ορισμένο δυναμικό, το οποίο καλείται δυναμικό οπών.

Τα δύο πρώτα στάδια συνδέονται με τη σύνθεση και τη δομή του προστατευτικού στρώματος των οξειδίων. Τα δομικά χαρακτηριστικά των οξειδίων εξαρτώνται από την σύνθεση του υλικού, την παρουσία μικρο-ατελειών (π.χ. κενά, ρωγμές) αλλά και από μακρο-ατέλειες (π.χ. εγκλείσματα, ακαθαρσίες, δευτερογενείς φάσεις σωματιδίων).

Ακόμη, η ηλεκτρολυτική σύνθεση, η θερμοκρασία και το δυναμικό επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των οξειδίων.[177]

Σε ουδέτερα διαλύματα (pH 4-9), τα οξείδια του αλουμινίου παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή σταθερότητα και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι χαμηλή, έτσι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εμποδίζονται. Ωστόσο, ανιχνεύεται μια μικρή ποσότητα ρεύματος κατά την πόλωση του μετάλλου, ως αποτέλεσμα της παρουσίας ατελειών στο στρώμα των οξειδίων.

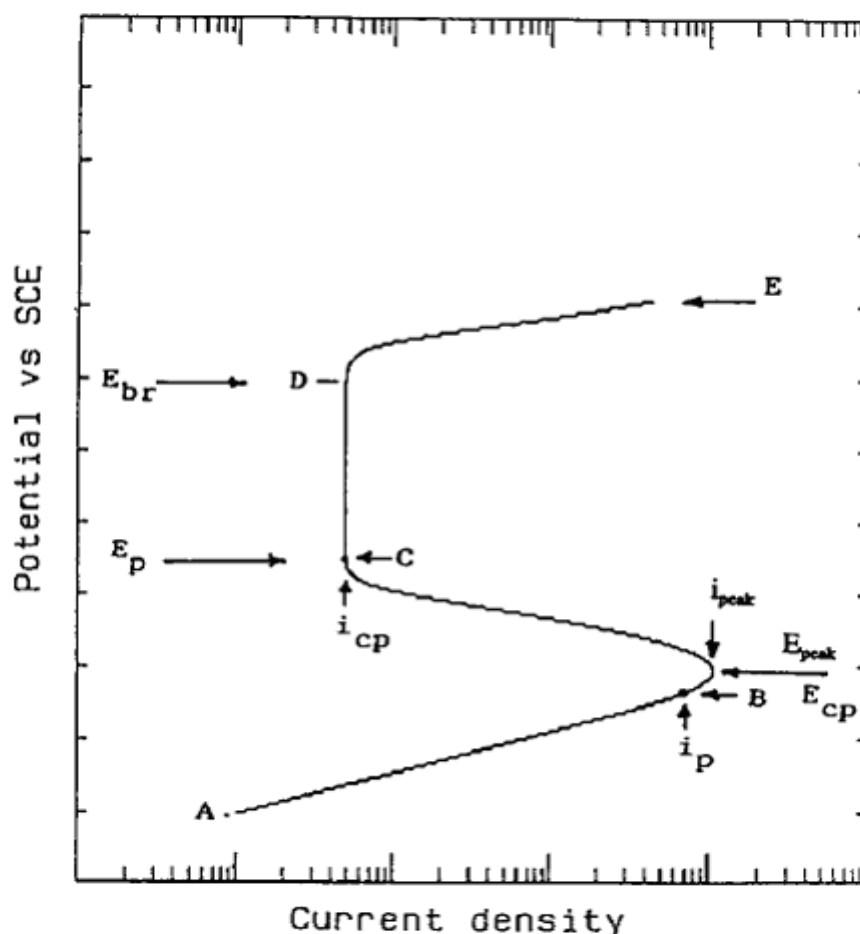
5.2 Καμπύλες πόλωσης

Για την καλύτερη μελέτη της διάβρωσης έχουν αναπτυχθεί με την πάροδο του χρόνου συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές τεχνικές. Ορισμένες από αυτές είναι: α) η ποτενσιοδυναμική πόλωση, β) η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης, γ) η ποτενσιοστατική πόλωση και δ) η κυκλική βολτομετρία. Οι συγκεκριμένες τεχνικές μπορούν να δώσουν σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με τους μηχανισμούς διάβρωσης ενός μετάλλου, τον ρυθμό διάβρωσής του και την επιδεκτικότητα του σε διάβρωση οπών σε καθορισμένα περιβάλλοντα.

Η ποτενσιοδυναμική μέθοδος είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε εργαστηριακό επίπεδο και μέσω αυτής είναι δυνατή η λήψη χαρακτηριστικών καμπυλών πόλωσης. Μέσω των καμπυλών πόλωσης μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό ισορροπίας ενός υλικού. Επίσης, οι καμπύλες πόλωσης αναλύονται με σκοπό τη μελέτη των δοκιμίων ως προς την αντίστασή τους σε τοπική διάβρωση. Ακόμη, είναι δυνατή η περιγραφή των διαγραμμάτων Pourbaix, η χρήση των οποίων αποσκοπεί στην ανάδειξη των σταθερότερων φάσεων ενός μετάλλου συναρτήσει του δυναμικού και του pH του περιβάλλοντος μέσου.

Αναλυτικότερα, οι καμπύλες πόλωσης είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού συναρτήσει του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος, $\log(i) = f(V)$ και μέσα από τις καμπύλες πόλωσης εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα, σε ότι έχει να κάνει με τον μηχανισμό της διάβρωσης αλλά και για την κινητική της διάβρωσης. Μέσω μιας συσκευής, τον γαλβανοστάτη, μεταβάλλεται ελεγχόμενα η πυκνότητα του ρεύματος με την αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού και ακολούθως απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα που συλλέγονται. Στην Εικόνα 5.3 παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης. Στη συγκεκριμένη καμπύλη εμφανίζεται και μία περιοχή δυναμικού παθητικοποίησης. Γενικά, η παθητικοποίηση εμφανίζεται μόνο υπό

ορισμένες συνθήκες και όχι σε όλα τα υλικά. Ακόμη, σημειώνεται ότι όλες οι καμπύλες πόλωσης δεν έχουν την συγκεκριμένη μορφή.



Εικόνα 5.3: Τυπική καμπύλη πόλωσης. [178]

Τα σημαντικότερα σημεία τα οποία παρατηρούνται σε μια τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης περιγράφονται ακολούθως:

- **Σημείο A:** Το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος E^0 ή E_{corr} . Το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα τείνει στο μηδέν επειδή οι ταχύτητες των ανοδικών αντιδράσεων ισούνται με των καθοδικών. Το ελάχιστο ρεύμα το οποίο διαρρέει το κύκλωμα οφείλεται στο ότι ο ποτενσιοστάτης απαιτείται να παρέχει κάποια ποσότητα ρεύματος ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος πόλωσης.
- **Ευθεία AB:** Η ενεργός περιοχή. Στη περιοχή αυτή κυριαρχεί η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

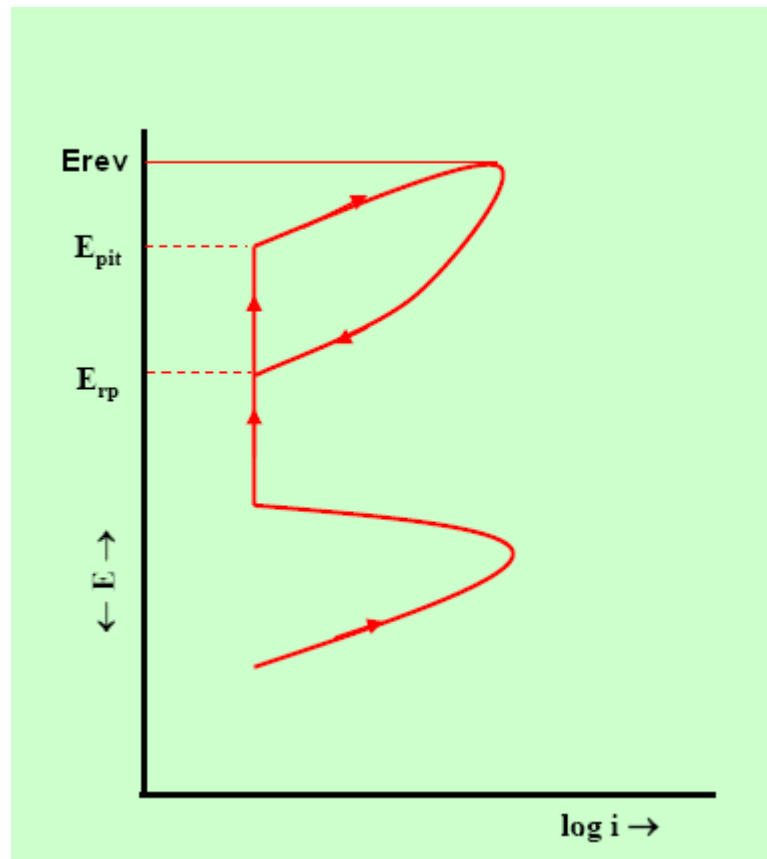


- **Ecp:** Το δυναμικό σε αυτό το σημείο ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης. Δυναμικά τα οποία είναι υψηλότερα του δυναμικού παθητικοποίησης οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος.
- **Ευθεία BC:** Περιοχή όπου παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας του ρεύματος –με αύξηση του δυναμικού.
- **Σημείο C(Ep):** Σε αυτή την περιοχή παρατηρείται σταθεροποίηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος στην ορισμένη τιμή i_p (passive current), για ένα εύρος δυναμικού. Αυτή η περιοχή δυναμικών ονομάζεται παθητική περιοχή.
- **Σημείο D(Ebr):** Στο σημείο D παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος. Το δυναμικό αυτό στο οποίο παρατηρείται η απότομη αύξηση ορίζεται ως δυναμικό αποκοπής (breakaway potential).
- **Σημείο E:** Στο σημείο E υπάρχει απότομη αύξηση του ρεύματος με ταυτόχρονη αύξηση του δυναμικού. Η περιοχή αυτή ονομάζεται μεταπαθητική ή transpassive περιοχή. Στη συγκεκριμένη περιοχή παρατηρούνται συνήθως φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως διάβρωση οπών, αλλά όχι γενικής διάβρωσης τα οποία παρατηρούνται στη περιοχή AB.

5.2.1 Κυκλική πόλωση

Η τεχνική της κυκλικής πόλωσης μπορεί να δώσει αποτελέσματα σχετικά με τη πιθανότητα που έχει ένα κράμα να υπόκειται σε διάβρωση οπών. Η παρατήρηση απότομης αύξησης του ρεύματος μετά την παθητική περιοχή οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα τοπικής φύσης, όπως ο σχηματισμός οπών. Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η ανάστροφη σάρωση από μία προκαθορισμένη τιμή δυναμικού και κάτω, η οποία παρέχει τη δυνατότητα μελέτης της σταθερότητας ή μη των οπών που σχηματίζονται.

Στην περιοχή του δυναμικού E_{pit} ή E_{br} αρχίζει η απότομη αύξηση του ρεύματος με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού. Σε προκαθορισμένο δυναμικό (E_{rev}) το δυναμικό αντιστρέφεται σε μικρότερες τιμές και τερματίζει σε ένα προκαθορισμένο σημείο, συνήθως τερματίζει στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Σε περίπτωση που η πυκνότητα του ρεύματος της ορθής σάρωσης αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές από την πυκνότητα ρεύματος της ανάστροφης σάρωσης -για τις ίδιες τιμές δυναμικού- δηλαδή η αντίστροφη καμπύλη «επιστρέφει από τα δεξιά» το κράμα εμφανίζει επιδεκτικότητα στη διάβρωση οπών.



Εικόνα 5.4 Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ανάστροφη πόλωση. [178]

Αν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος της ορθής σάρωσης είναι μεγαλύτερες από τις τιμές της ανάστροφης -για τις ίδιες τιμές δυναμικού- δηλαδή η ανάστροφη καμπύλη «επιστρέφει από τα αριστερά» οι σχηματιζόμενες οπές επαναπαθητικοποιούνται και το υλικό δεν είναι επιδεκτικό στη διάβρωση οπών. Το δυναμικό στο οποίο η ορθή καμπύλη τέμνεται με την ανάστροφη, ονομάζεται δυναμικό επαναπαθητικοποίησης E_{rp} .

Για δυναμικά άνω του E_{pit} παρατηρείται σχηματισμός οπών. Για δυναμικά ανάμεσα στο E_{pit} και E_{rp} δεν παρατηρείται ο σχηματισμός νέων οπών, αλλά παρατηρείται ανάπτυξη των ήδη υπάρχουσών. Τέλος, σε δυναμικά χαμηλότερα του E_{rp} οι οπές που ξεκινάνε να σχηματίζονται επαναπαθητικοποιούνται. Άρα υψηλή τιμή του E_{rp} συνεπάγεται και μεγαλύτερη πιθανότητα επαναπαθητικοποίησης των οπών. Ακόμη, αν η ορθή σάρωση λαμβάνει χώρα σε υψηλά δυναμικά αυξάνεται και η πιθανότητα σχηματισμού οπών, καθώς το κράμα παραμένει για αρκετό χρόνο σε δυναμικά υψηλότερα του E_{pit} .

5.3 Συμπεριφορά των AMCs σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Μία κριτική άποψη που σχετίζεται με την εφαρμογή των AMCs σε διάφορες μηχανολογικές εφαρμογές, έχει να κάνει με την επιρροή της φάσης ενίσχυσης στην αντίσταση στη διάβρωση των συνθέτων υλικών [179-183]. Αυτό σχετίζεται με την υψηλή ανομοιογένεια που εμφανίζεται στη μικροδομή των MMCs, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε επιθετικές μορφές τοπικής διάβρωσης, κυρίως είτε με τη μορφή της τοπικής διάβρωσης, είτε με τη μορφή διάβρωσης χαραγών. Αυτός ο τύπος επιθετικής διάβρωσης είναι πολύ πιθανό να σχετίζεται με τη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ της μήτρας του αλουμινίου και της φάσης ενίσχυσης. Η τοπική διάβρωση στις περιοχές που περιβάλλουν τις καθοδικές ενδομεταλλικές ενώσεις, είναι αρκετά γνωστή στα κράματα αλουμινίου [184]. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του εμπορικά καθαρού αλουμινίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ενδομεταλλικών οι οποίες είναι πλούσιες σε σίδηρο (από σωματίδια σιδήρου τα οποία περιέχονται στις ήδη στις πρωταρχικές διαδικασίες παρασκευής του εμπορικά καθαρού Al), οι οποίες μπορεί να λειτουργήσουν ως περιοχές έναρξης της τοπικής διάβρωσης, ιδιαίτερα σε επιθετικά διαλύματα που περιέχουν χλωρίδια [185]. Οι συγκεκριμένες ενδομεταλλικές που είναι πλούσιες σε σίδηρο, παίζουν το ρόλο της καθόδου κατά τη διαδικασία της διάβρωσης και παρουσιάζουν υψηλό pH στις τριγύρω περιοχές [186]. Αυτό οδηγεί σε ταχεία διάλυση της μήτρας του αλουμινίου που οδηγεί σε διάβρωση οπών. Ακόμη, είναι πιθανή η αντίδραση μεταξύ συμπλεγμάτων της ενδομεταλλικής φάσης, δημιουργώντας έτσι συνθήκες οι οποίες προάγουν σε μεγαλύτερο βαθμό την τοπική διάβρωση.

Η εμφάνιση του φαινομένου της τοπικής διάβρωσης στα AMCs μπορεί, ακόμη, να αποδοθεί σε φαινόμενα εμφάνισης μικρό-γαλβανικών κελιών τα οποία σχετίζονται με τη φάση της ενίσχυσης και είναι πιθανό να εμφανίσουν την τάση να συμπεριφερθούν αντίστοιχα με τις ενδομεταλλικές φάσεις. Η ύπαρξη πορώδους στη διεπιφάνεια μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και της μήτρας του αλουμινίου έχει αναφερθεί ότι μπορεί να λειτουργήσει ως προτιμώμενη τοποθεσία ύπαρξης τοπικής διάβρωσης στα σύνθετα μεταλλικής μήτρας, τα οποία έχουν ως φάση ενίσχυσης κεραμικά υλικά, είτε με τη μορφή ινών, είτε με τη μορφή σωματιδίων. Συγκεκριμένα, η δημιουργία ή η ύπαρξη οπών σε σύνθετα μήτρας αλουμινίου 1050, ενισχυμένα με σωματίδια SiC, είναι ισχυρά συνυφασμένη με την ύπαρξη ρωγμών στη διεπιφάνεια μήτρας και ενισχυτικής φάσης. Οι ρωγμές μπορεί να παρατηρηθούν από φτωχούς διεπιφανειακούς δεσμούς ή από την ύπαρξη ρωγμών στη φάση της ενίσχυσης. Επιπλέον, η διάδοση της διάβρωσης οπών

μπορεί να επηρεαστεί από την γεωμετρία της ενισχυτικής φάσης. Η περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ της μήτρας και του ενισχυτικού υλικού μπορεί πιθανόν να επηρεάζεται από τις αντιδράσεις που μπορεί να λάβουν χώρα μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και του μητρικού υλικού κατά τη διαδικασία παρασκευής του συνθέτου. [179]

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση διάφορων σύνθετων υλικών σε σχέση με τον τύπο και το κλάσμα του όγκου διάφορων φάσεων ενίσχυσης. Ο Buazaiga και άλλοι [187] αναφέρουν ότι σύνθετα υλικά Al356-10% SiC και 15% SiC παρουσίασαν λιγότερο ευγενή δυναμικά οπών συγκριτικά με το μητρικό υλικό. Όχι, όμως, και σύνθετα υλικά με 20% SiC φάση ενίσχυσης.

Άλλοι ερευνητές, όπως ο Aylor και άλλοι [188], ο Trzaskoma και άλλοι [189] και ο Trzaskoma [190], ανέφεραν ότι η μορφολογία των οπών αλλάζει με την παρουσία σωματιδίων SiC ως φάση ενίσχυσης. Συγκεκριμένα, οι οπές στα σύνθετα μεταλλικής μήτρας είναι πολυάριθμες, δεν έχουν μεγάλο βάθος και παρουσιάζουν μεγάλη έκταση συγκριτικά με εκείνες των μητρικών κραμάτων. Επίσης, από την εμφάνιση της οπής, η ανάπτυξή της και το αποτέλεσμα της καταστροφής που προκαλεί είναι μεγαλύτερη σε σχέση με των μητρικών κραμάτων. Έτσι, συμπέραναν ότι υλικά με βάση το αλουμίνιο, είτε είναι κράματα, είτε είναι σύνθετα υλικά θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε συνθήκες που δεν ευνοούν την δημιουργία οπών στο μέταλλο.

Ο Shimizu και άλλοι [191] παρατήρησαν ότι τα δυναμικά οπών για τα σύνθετα υλικά Al6061/20% C_f, Al6061/Al₂O_{3f} και Al6061/20% SiC_w εμφανίζονται ίδια με αυτό του μητρικού κράματος. Αντίθετα, η επιδεκτικότητα του συνθέτου με ενίσχυση ασυνεχών ινών SiC κατά την έναρξη των οπών εμφανίστηκε μεγαλύτερη από αυτή του Al6061 χωρίς ενίσχυση εξαιτίας του γαλβανικού ζεύγους μεταξύ άνθρακα και αλουμινίου. Η παρουσία του ευγενέστερου δυναμικού του άνθρακα και η αποτελεσματική του καθοδική φύση συμβάλει στην εμφάνιση τοπικής διάβρωσης στη διεπιφάνεια και στο σχηματισμό κοιλοτήτων οι οποίες επιταχύνουν την έναρξη του σχηματισμού οπών. Το καθοδικό ρεύμα για το σύνθετο υλικό Al6061/20%C παρατηρήθηκε ότι ήταν μεγαλύτερο από εκείνο του μητρικού κράματος. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τη μη αγώγιμη φύση των ενισχυτικών φάσεων SiC και Al₂O₃, συμπεραίνεται ότι τα καθοδικά ρεύματα των σύνθετων υλικών με φάσεις ενίσχυσης

SiC και Al₂O₃ είναι ελαφρώς, αλλά σαφώς μεγαλύτερα από αυτά του μητρικού κράματος. Τέτοια αύξηση του καθοδικού ρεύματος μπορεί να δικαιολογήσει τους αναφερόμενους ρυθμούς γενικής διάβρωσης στα σύνθετα Al-SiC συγκριτικά με τα μητρικά κράματα.

Ο Candan [192] αναφέρει ότι για σύνθετα Al-60% SiC το μέγεθος των σωματιδίων επαιξε καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της διάβρωσης. Συγκεκριμένα σύνθετα με σωματίδια SiC μεγέθους σωματιδίων 13 μm, παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με σύνθετα που περιείχαν σωματίδια μεγέθους 23 μm και 37 μm αντίστοιχα. Αυτό συνέβη καθώς η παρουσία των σωματιδίων SiC σε συνδυασμό με τις ενδομεταλλικές φάσεις που σχηματίστηκαν στο σύνθετο, περιόρισαν τις μεγάλες εκτάσεις καθαρής μήτρας στην οποία ευνοείται η διάβρωση.

5.3.1 Συμπεριφορά συνθέτων αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας

Σε ότι αφορά το θέμα της συμπεριφοράς σε διάβρωση, αυτό είναι ένα μείζον θέμα στην παραγωγή των MMCs ενισχυμένα με ιπτάμενη τέφρα, η οποία δύναται να περιέχει διάφορες αντιδραστικές ενώσεις, οι οποίες μπορεί τοπικά να τροποποιήσουν τους ηλεκτρολύτες (το pH, τη συγκέντρωση αντιδραστικών ενώσεων) σε επιθετικά διαλύματα [193]. Ενώ, ο Benia και άλλοι [194] αναφέρουν ότι η δημοσιευμένη βιβλιογραφία σχετικά με ανερχόμενα υλικά, όπως τα σύνθετα υλικά αλουμινίου ιπτάμενης τέφρας, είναι σχετικά περιορισμένη και κυρίως μέχρι στιγμής εστιάζει στις εφαρμογές των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας για την σύνθεση τέτοιων συνθέτων υλικών. Επίσης, υπάρχει μια έλλειψη πληροφοριών σχετικά με την επιρροή των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στην ευαισθητοποίηση των συνθέτων αυτών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε άξια αναφοράς η έρευνα: α) των χαρακτηριστικών της μικροδομής συνθέτων αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας και β) η σχέση μεταξύ της μικροδομής του συνθέτου και της συμπεριφοράς του σε διάβρωση σε ένα τυπικό διαβρωτικό περιβάλλον.

Ο Marin και άλλοι [195] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά με μητρικό υλικό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και ως υλικά ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη ιπτάμενης τέφρας, η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλοπόλεως (ITM) και η ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς (ITK). Οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης έδειξαν αξιοσημείωτη δραστηριοποίηση της διάβρωσης για τα σύνθετα υλικά συγκριτικά με τα δοκίμια εμπορικά καθαρού Al. Η συμπεριφορά αυτή των συνθέτων μπορεί να συσχετιστεί με την επίδραση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, η οποία μειώνει

την παθητική συμπεριφορά της μήτρας του Al. Τα φαινόμενα υποβάθμισης της συμπεριφοράς σε διάβρωση των συνθέτων υλικών που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα μπορούν να συσχετισθούν με τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- Μερική αποκόλληση ή διαλυτοποίηση των διαλυτών φάσεων της ιπτάμενης τέφρας, συγκεκριμένα αυτές που έχουν ως βάση Si, Fe, Ca.
- Διαλυτοποίηση της μήτρας αλουμινίου, η οποία περιβάλλει τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας εξαιτίας διάβρωσης χαραγών.
- Τοπική διαλυτοποίηση αλουμινίου, λόγω δημιουργίας γαλβανικού ζεύγους μεταξύ των ενδομεταλλικών πλούσιων σε Fe και της μήτρας.

Η διαλυτοποίηση Al εξαιτίας της δημιουργίας γαλβανικού ζεύγους, είχε ως αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί από την παρουσία μικρότερων ενδομεταλλικών φάσεων οι οποίες επίσης υπάρχουν και στο εμπορικά καθαρό Al, αλλά κυρίως από την ύπαρξη μεγαλύτερων ενδομεταλλικών, οι οποίες σχηματίστηκαν στα όρια των κόκκων της μήτρας του Al, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ της ITM και της μήτρας κατά τη πυροσυσσωμάτωση στα δοκίμια που περιείχαν το υψηλότερο ποσοστό τέφρας (20% κ.β.). Με βάση τη μορφολογία υποβάθμισης που παρουσιάζουν τα σύνθετα, μπορεί να υποστηριχθεί βάσιμα ότι η διαλυτοποίηση των διαλυτών φάσεων της ιπτάμενης τέφρας και η διάβρωση χαραγών είναι οι κυριότεροι μηχανισμοί υποβάθμισης στα σύνθετα με ενίσχυση 10% κ.β. ITM και με ΙΤΚ 10% και 20% κ.β.. Ενώ, η δημιουργία γαλβανικών κελιών και η μερική διαλυτοποίηση των διαλυτών φάσεων της ιπτάμενης τέφρας, λόγω σχηματισμού σχετικά μεγάλων ενδομεταλλικών φάσεων πλούσιων σε Fe είναι οι κύριοι μηχανισμοί υποβάθμισης στα σύνθετα με 20% κ.β. ITM. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η τοπική διάβρωση ήταν περισσότερο επιθετική για τα σύνθετα με ενίσχυση 20% κ.β. ITM σε σύγκριση με τα υπόλοιπα σύνθετα. Σε όλες τις περιπτώσεις, μπορεί να αναφερθεί ότι παρ' όλο που η προσθήκη ιπτάμενων τεφρών σε μήτρα αλουμινίου έχει παρατηρηθεί να αυξάνει αξιοσημείωτα τις μηχανικές ιδιότητες και τη σκληρότητα σε σύγκριση με το καθαρό αλουμίνιο, παρατηρήθηκε εδώ ότι μπορεί να επηρεάσει με αρνητικό τρόπο τη συμπεριφορά στη διάβρωση των συνθέτων σε σύγκριση πάντα με το μητρικό υλικό.

Ο Βενιά και άλλοι [194] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά αλουμινίου-πυριτικής ιπτάμενης τέφρας, με μητρικό υλικό το χυτό κράμα αλουμινίου AK12. Οι τελικές συγκεντρώσεις των ποσοστών των φάσεων ενίσχυσης στη μήτρα ήταν 3.7% και 9% κ.β.. Η μελέτη σε συμπεριφορά στη διάβρωση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη

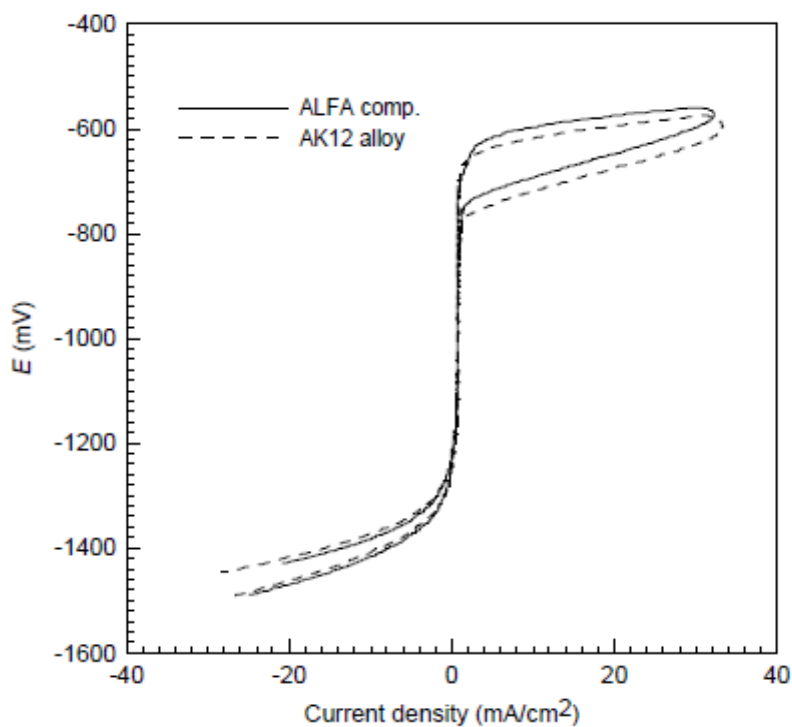
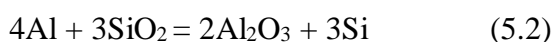
βοήθεια ηλεκτροχημικών δοκιμών με τη χρήση της ποτενσιοδυναμικής μεθόδου σε υδατικό διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl το οποίο είχε pH 7.0 σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C), ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Pt. Η φύση των καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl (Εικόνα 5.5) αποκάλυψε τυπικά χαρακτηριστικά ότι το μέταλλο υφίσταται αυθόρμητη παθητικοποίηση. Το σχήμα των καμπυλών πόλωσης και τα υπολογισμένα δυναμικά του συνθέτου και του μητρικού κράματος παρουσιάστηκαν αρκετά παραπλήσια. Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} για το σύνθετο υλικό είναι μικρότερη κατά 28 mV από αυτής του μητρικού κράματος, δείχνοντας ότι το σύνθετο υλικό είναι πιο ενεργό από το μητρικό κράμα. Όμως το δυναμικό οπών E_{pit} του κράματος AK12 παρουσιάζεται μεγαλύτερο από αυτό του συνθέτου υλικού. Η κλίση των γραμμικών περιοχών των ανοδικών καμπυλών σε σχέση με τον άξονα των x πάνω από το σημείο E_{pit} , με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, καταδεικνύει γρήγορη ανάπτυξη οπών διάβρωσης. Η πτώση της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο του δυναμικού επαναπαθητικοποίησης E_{rp} , καταδεικνύει ότι οι οπές συνεχίζουν να αυξάνονται. Οι οπές επαναπαθητικοποιούνται και η διάβρωση σταματά. Το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης E_{rp} για το σύνθετο υλικό είναι ελαφρώς μικρότερο από αυτό του μητρικού κράματος. Οι θετικότερες τιμές που εμφανίζουν τα δυναμικά που μετρήθηκαν για το μητρικό κράμα δείχνουν σχετικά υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση, αν και οι διαφορές τους δεν είναι αρκετά μεγάλες.

Πίνακας 5.1: Τιμές δυναμικών του συνθέτου υλικού και του μητρικού κράματος. [194]

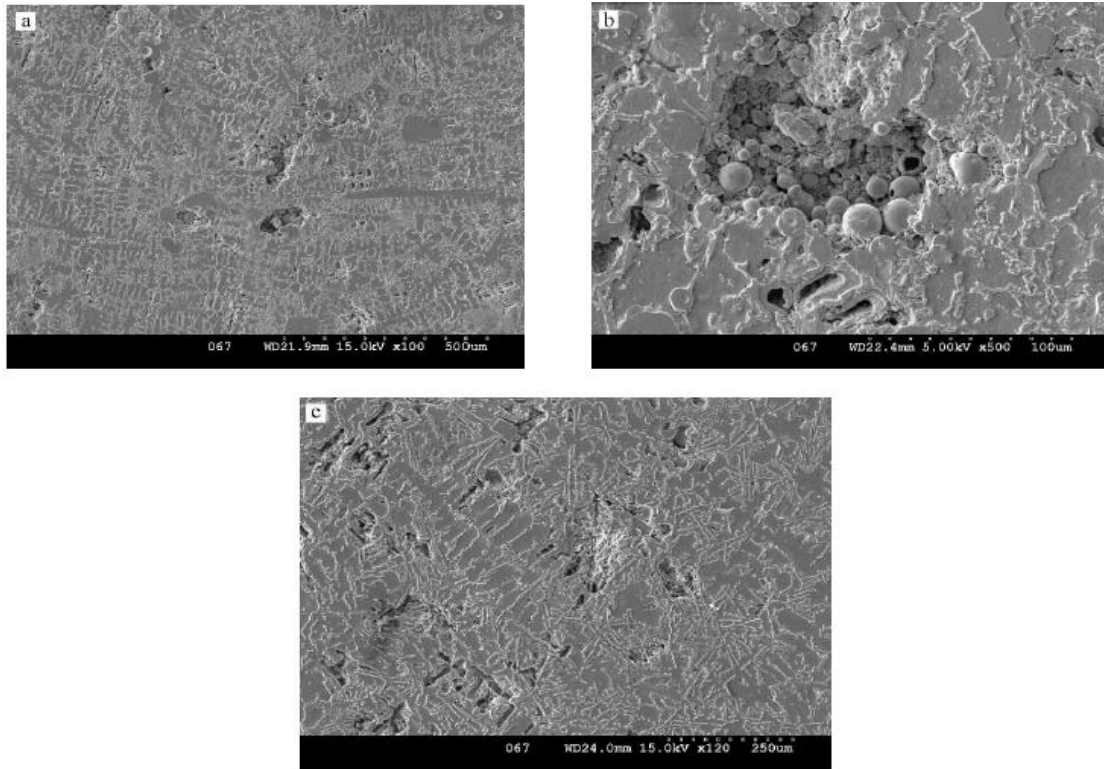
	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	E_{rp} (mV)	ΔE_{corr} (mV)	ΔE_{rp} (mV)
Κράμα AK12	-735	-613	-739	122	126
Σύνθετο υλικό (AK12/9% κ.β. ιπτάμενη τέφρα)	-763	-640	-764	123	124

Ενώ στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές μικροδομές των επιφανειών δοκιμών μετά το πέρας των δοκιμών διάβρωσης. Οι οπές της διάβρωσης και για το σύνθετο υλικό και για το μητρικό υλικό σχηματίζονται στο στερεό διάλυμα α-Al και στις γειτονικές περιοχές όπου υπάρχει πυρίτιο. Στο σύνθετο υλικό αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας παρατηρούνται επίσης οπές διάβρωσης στη διεπιφάνεια σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας και μητρικού υλικού. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας οδήγησαν στην αυξημένη διάβρωση οπών των

συνθέτων υλικών συγκριτικά με το μητρικό κράμα AK12. Η αυξημένη διάβρωση οπών που παρατηρήθηκε στα σύνθετα, σχετίζεται με την εισαγωγή της ευγενέστερης δεύτερης φάσης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, με ατέλειες που προέκυψαν με την τεχνική της χύτευσης, όπως πόροι και με την παρουσία υψηλότερου ποσοστού πυριτίου στη μήτρα το οποίο προήλθε ως προϊόν από την αντίδραση του αλουμινίου και του SiO₂ κατά τη διάρκεια της χύτευσης. Οι ίδιοι παράγοντες (τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, ατέλειες που προκύπτουν από τη χύτευση και υψηλότερο ποσοστό πυριτίου στη μήτρα) καθορίζουν επίσης τις ιδιότητες του φιλμ οξειδίων που σχηματίζεται στη διαβρωμένη επιφάνεια:



Εικόνα 5.5: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του συνθέτου AK12/9% ιπτάμενης τέφρας και του μητρικού κράματος AK12. [194]



Εικόνα 5.6: Εικόνες ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης (SEM) των επιφανειακών οπών διάβρωσης: a και b του συνθέτου υλικού και c του μητρικού κράματος AK12. [194]

B. Πειραματική διαδικασία

Κεφάλαιο 6: Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

6.1 Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή είχε ως σκοπό την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας η οποία είχε προέλευση από ελληνικά εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το μητρικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων υλικών ήταν το κράμα του εμπορικά καθαρού αλουμινίου 1050, το οποίο παρουσιάζει 99,5% καθαρότητα αλουμινίου. Επίσης, κατά τη διαδικασία της παρασκευής των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό υλικό σκόνη αλουμινίου καθαρότητας 99,9% (~325 mesh). Η παρασκευή των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση. Κατά τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση των σύνθετων υλικών υπήρξε εισαγωγή αλάτων αλογονιδίων/χαλιδίων στο τήγμα. Ενώ, πραγματοποιήθηκε και η προσπάθεια παρασκευής σύνθετων υλικών με την διαδικασία της τήξης τόξου εν κενώ (VAM) υπό την παρουσία αδρανούς αερίου αργού.

Οι συστάσεις των συνθέτων υλικών που προσπάθησαν να παρασκευαστούν ήταν: Al-2,5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T., Al-7,5% κ.β. I.T., Al-10% κ.β. I.T., Al-15% κ.β. I.T. και Al-20% κ.β. I.T.. Αξίζει σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι σε ποσοστά άνω του 7,5% κ.β. ενισχυτικού υλικού στη μήτρα δεν κατέστη εφικτή η επιτυχημένη ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό. Ενώ, στα σύνθετα υλικά που έγινε η χρήση της τήξης τόξου εν κενώ δεν ήταν εφικτή η επιτυχημένη παρασκευή τους. Καθώς, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην συγκεκριμένη τεχνική τα οξείδια από τα οποία αποτελείται η ιπτάμενη τέφρα μετατράπηκαν σε υάλους και διαχωρίστηκαν από το τήγμα του αλουμινίου.

Ακολούθως, στα παρασκευασθέντα σύνθετα υλικά πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός της μικροδομής τους με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου και μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των σύνθετων υλικών αλουμινίου ιπτάμενης τέφρας με τη δοκιμή της φθοράς ολίσθησης ball-on-disk για την εξέταση της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών στην αντίσταση σε φθορά. Και τέλος πραγματοποιήθηκε η μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

6.2 Παρασκευή συνθέτων με τη διαδικασία της χύτευσης υπό ανάδευση

6.2.1 Χύτευση υπό ανάδευση με χρήση αλάτων K_2TiF_6

Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκε ως μητρικό υλικό το κράμα του εμπορικά καθαρού αλουμινίου 1050 και ως ενισχυτικό υλικό ιπτάμενη τέφρα η οποία συλλέχθηκε από ελληνικά εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι επιθυμητές συστάσεις οι οποίες παρασκευάστηκαν ήταν: Al-2,5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T., Al-7,5% κ.β. I.T., Al-10% κ.β. I.T., Al-15% κ.β. I.T. και Al-20% κ.β. I.T..

Αρχικά, έγινε η προσπάθεια παρασκευής σύνθετων υλικών με σύσταση Al-10% κ.β. I.T., Al-15% κ.β. I.T. και Al-20% κ.β. I.T. Στις συγκεκριμένες διαδικασίες χρησιμοποιήθηκαν κατά την πραγματοποίηση της διαδικασίας άλατα K_2TiF_6 τα οποία πέρα από την αποδεδειγμένη ευεργετική τους παρουσία σε διάφορες διαδικασίες χύτευσης, χρησιμοποιήθηκαν και με σκοπό την βελτίωση της διαβροχής μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του τήγματος του αλουμινίου μέσα από την παρουσία του Ti ως κραματικό στοιχείο στο άλας K_2TiF_6 . Η τήξη του μητρικού κράματος πραγματοποιήθηκε σε γραφικό χωνευτήρι το οποίο είχε εισαχθεί σε φούρνο αντιστάσεων ο οποίος βρισκόταν στη θερμοκρασία των 750 °C. Κατά την τήξη του μητρικού κράματος το τήγμα σκεπαζόταν με κουβέρτα πετροβάμβακα έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν λιγότερη επαφή του τηγμένου αλουμινίου με το οξυγόνο, με σκοπό την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αποφυγή οξειδωσης του τήγματος. Ακολούθως, αφού αλουμίνιο είχε τηχθεί πλήρως, αφαιρούνταν η επιφανειακή σκωρία που είχε δημιουργηθεί στο τήγμα και γινόταν η εισαγωγή της ιπτάμενης τέφρας παράλληλα με την εισαγωγή των αλάτων στο τήγμα. Παράλληλα, εκείνη τη στιγμή πραγματοποιούνταν και η μηχανική ανάδευση του τήγματος με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα με σκοπό τη δημιουργία δίνης και την πλήρη ενσωμάτωση της φάσης ενίσχυσης στο τήγμα. Η διάρκεια της ανάδευσης του τήγματος μέσω του μηχανικού αναδευτήρα ήταν περίπου 30 sec και η ταχύτητα ανάδευσης του τήγματος ήταν η μέγιστη που μπορούσε να προσδώσει ο μηχανικός αναδευτήρας, έτσι ώστε να σχηματιστεί δυνατή δίνη στο τήγμα για να μπορέσει η φάση ενίσχυσης να διαβραχεί από το τήγμα και να ενσωματωθεί πλήρως στο τήγμα. Ακολούθως, αφαιρούνταν ο μηχανικός αναδευτήρας από το τήγμα και αφαιρούνταν ξανά τυχόν σκωρία που είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια του τήγματος και πραγματοποιούνταν η χύτευση του

μίγματος σε σχεδιασμένο μεταλλικό καλούπι. Η διάρκεια της στερεοποίησης του μίγματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 2-3 λεπτά καθώς το χυτό αφαιρούνταν από το καλούπι και εμβαπτίζόταν σε νερό με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας του χυτού και την συγκεκριμένη διεργασία για την απόπειρα συνθέτων υλικών αλουμινίου ιπτάμενης τέφρας δεν κρίθηκε επιτυχημένη καθώς δεν κατέστη εφικτή η ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό του τήγματος του αλουμινίου εξαιτίας της κακής διαβροχής μεταξύ του τήγματος και των οξειδίων που αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα. Συγκεκριμένα, μετά το πέρας της μηχανικής ανάδευσης στο τήγμα του μητρικού υλικού και την αφαίρεση επιφανειακής σκωρίας που δημιουργούνταν στο τήγμα, παρατηρήθηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα βρισκόταν στην επιφανειακή σκωρία η οποία αποβαλλόταν από το τήγμα. Το ποσοστό των αλάτων K_2TiF_6 που εισήχθησαν στο τήγμα του αλουμινίου ήταν ίσο με το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που εισάχθηκε στο τήγμα του αλουμινίου και μάλιστα παρατηρήθηκε κατά την εξέταση της μικροδομής των χυτών η αντίδραση των αλάτων K_2TiF_6 με το μητρικό υλικό.

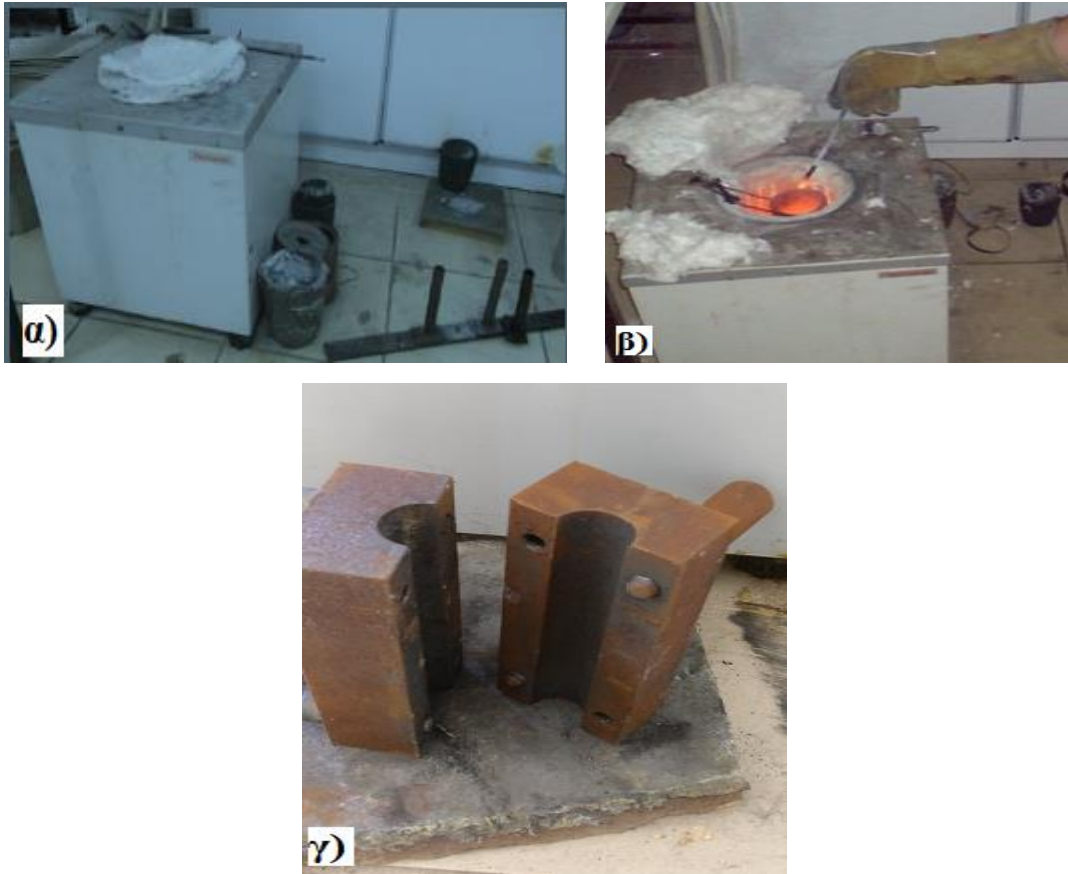
6.2.2 Χύτευση υπό ανάδευση με χρήση αλάτων KBF_4

Αφού πραγματοποιήθηκε η προσπάθεια παρασκευής συνθέτων υλικών αλουμινίου ιπτάμενης τέφρας με την βοήθεια αλάτων K_2TiF_6 , η οποία δεν κρίθηκε επιτυχημένη αποφασίστηκε να ακολουθηθεί μία ελαφρώς διαφοροποιημένη πορεία παρασκευής των σύνθετων υλικών αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας με σκοπό την επιτυχημένη παρασκευή των υλικών. Το πρόβλημα που εντοπίστηκε ήταν η κακή διαβροχή μεταξύ του τήγματος του αλουμινίου και των οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας αλλά και ότι η παρουσία των αλάτων K_2TiF_6 δεν βοήθησε ουσιαστικά με την ύπαρξη του Ti ως κραματικό στοιχείο αλλά και ότι υπήρξε αντίδραση μεταξύ των αλάτων και του μητρικού υλικού. Για αυτούς τους λόγους αποφασίστηκε η χρησιμοποίηση των αλάτων KBF_4 κατά τη χύτευση και πάλι σε ποσοστό ίσο με αυτό του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα. Επίσης τα ποσοστά της φάσης ενίσχυσης σε αυτή την περίπτωση ήταν μικρότερα σε σχέση με τα αρχικά, δηλαδή: Al-2,5% κ.β. I.T., Al-5% κ.β. I.T. και Al-7,5% κ.β. I.T.. Ενώ, τέλος υπήρξε προεργασία της ιπτάμενης τέφρας πριν την εισαγωγή της στο τήγμα του αλουμινίου με σκοπό την πιο εύκολη ενσωμάτωσή της από το τήγμα του αλουμινίου.

Συγκεκριμένα, τα οξείδια της ιπτάμενης τέφρας αλέσθηκαν μαζί με σκόνη αλουμινίου καθαρότητας 99,9% (~325 mesh) σε σφαιρόμυλο, έτσι ώστε να υπάρχει ομογενοποίηση της σκόνης της ιπτάμενης τέφρας με την σκόνη αλουμινίου με σκοπό

την καλύτερη διαβροχή της από το τήγμα του αλουμινίου. Συγκεκριμένα, ο σφαιρόμυλος και οι σφαίρες του αποτελούνταν από ζιρκονία, η άλεση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα αιθανόλης με σκοπό την καλύτερη ανάδευση των κόνεων, την προστασία του σφαιρόμυλου, την αποφυγή εισαγωγής άλλων προσμίξεων στο μίγμα και την εύκολη απομάκρυνση του λιπαντικού μέσου μέσω της εξάτμισης. Ο πολτός που δημιουργούνταν ακολούθως εισαγόταν σε φούρνο με σκοπό την ξήρανσή του και ακολούθως συλλεγόταν η ομογενοποιημένη σκόνη ιπτάμενης τέφρας-αλουμινίου.

Ακολούθως, όπως και στην χύτευση με τη χρήση αλάτων K_2TiF_6 , ο φούρνος θερμαινόταν στη θερμοκρασία των 750 °C και γινόταν εισαγωγή του μητρικού κράματος με σκοπό την τήξη του. Κατά την τήξη του μητρικού κράματος το τήγμα σκεπαζόταν με κουβέρτα πετροβάμβακα έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν λιγότερη επαφή του τηγμένου αλουμινίου με το οξυγόνο, με σκοπό την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αποφυγή οξειδωσης του τήγματος. Αφού το αλουμίνιο είχε τακεί πλήρως, αφαιρούνταν η επιφανειακή σκωρία που είχε δημιουργηθεί στο τήγμα και γινόταν η εισαγωγή της ομογενοποιημένης κόνεως αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας παράλληλα με την εισαγωγή των αλάτων στο τήγμα. Παράλληλα, πραγματοποιούνταν η μηχανική ανάδευση του τήγματος με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα με σκοπό τη δημιουργία δίνης και την πλήρη ενσωμάτωση της φάσης ενίσχυσης στο τήγμα. Η διάρκεια της ανάδευσης του τήγματος μέσω του μηχανικού αναδευτήρα ήταν περίπου 30 sec και η ταχύτητα ανάδευσης του τήγματος ήταν η μέγιστη που μπορούσε να προσδώσει ο μηχανικός αναδευτήρας, έτσι ώστε να σχηματιστεί δυνατή δίνη στο τήγμα για να μπορέσει η φάση ενίσχυσης να διαβραχεί από το τήγμα και να ενσωματωθεί πλήρως στο τήγμα. Ακολούθως, αφαιρούνταν ο μηχανικός αναδευτήρας από το τήγμα και αφαιρούνταν ξανά τυχόν σκωρία που είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια του τήγματος και πραγματοποιούνταν η χύτευση του μίγματος σε σχεδιασμένο μεταλλικό καλούπι. Η διάρκεια της στερεοποίησης του μίγματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 2-3 λεπτά καθώς το χυτό αφαιρούνταν από το καλούπι και εμβαπτίζόταν σε νερό με σκοπό τη μείωση της θερμοκρασίας του χυτού και την παύση τυχόν αντιδράσεων μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και του μητρικού υλικού.



Εικόνα 6.1: α) ο φούρνος αντιστάσεων του εργαστηρίου μεταλλουργίας, β) αφαίρεση στρώματος οξειδίων από το τήγμα στο γραφιτικό χωνευτήρι, γ) το χαλύβδινο καλούπι στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι χυτεύσεις των σύνθετων υλικών.

6.2.3 Παρασκευή συνθέτων με τήξη τόξου εν κενώ (VAM)

Σε αυτό το στάδιο της παρασκευής σύνθετων υλικών αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιήθηκε μία προσπάθεια παρασκευής συνθέτων με τη μέθοδο της τήξης τόξου σε περιβάλλον κενού (Vacuum Arc Melting). Στη συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται χρήση χειροκίνητου ηλεκτροδίου, το οποίο διοχετεύει ρεύμα με τη μορφή τόξου διαμέσου του δείγματος στη βάση της διάταξης προκαλώντας την τήξη του δείγματος. Τα δοκίμια που παρασκευάζονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο εμφανίζουν τη μορφή τύπου «σταγόνας» και όγκο μικρότερο του 1 cm^3 , κατά πολύ μικρότερα σε σχέση με τα χυτά.

Οι συστάσεις που προσπάθησαν να παρασκευασθούν με την εν λόγω τεχνική ήταν: Al-5% κ.β. I.T., Al-10% κ.β. I.T., Al-15% κ.β. I.T. Αρχικά, μίγματα κόνεων της μήτρας ζυγίζονταν στις κατάλληλες αναλογίες και ακολούθως αναμιγνύονταν χειροκίνητα για την επίτευξη μεγαλύτερης ομοιογένειας. Στη συνέχεια με τη βοήθεια υδραυλικής, μονοαξονικής πρέσας σχηματίστηκαν μπρικέτες μίγματος των κόνεων για την καλύτερη τοποθέτησή τους και τήξη τους στη διάταξη του VAM. Με σκοπό το

βέλτιστο σχηματισμό της μεταλλικής σταγόνας οι αναμίξεις των κόνεων πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία με δεδομένο σταθερό όγκο 0,8 cm³ του επιθυμητού δείγματος. Το εφαρμοζόμενο ρεύμα κατά τη διαδικασία ήταν 90 A και η θερμοκρασία τήξης ξεπερνούσε τους 2000 °C, ενώ υπήρχε συνεχόμενη ροή αερίου Ar + 5% N₂ στο θάλαμο τήξης, με σκοπό τη διατήρηση αδρανούς ατμόσφαιρας για την αποφυγή οξείδωσης του αλουμινίου με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ηλεκτρόδιο βολφραμίου και η βάση τοποθέτησης του δείγματος ήταν φτιαγμένη από χαλκό για την γρήγορη απαγωγή της θερμότητας.

Μετά το πέρας κάθε τήξης ακολουθούσαν πέντε ανατήξεις με σκοπό την καλύτερη τήξη των δοκιμίων και την εμφάνιση καλύτερης ομοιογένειας των σύνθετων υλικών. Ακολούθως πραγματοποιούνταν μέτρηση του τελικού βάρους κάθε σταγόνας. Αφού η διαδικασία παρασκευής των σύνθετων υλικών ολοκληρώθηκε παρατηρήθηκε ότι εξαιτίας της πολύ υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσονταν κατά τη διάρκεια της δημιουργίας τόξου στον θάλαμο της τήξης (άνω των 2000 °C) τα οξείδια που αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα και στις τρεις διαφορετικές συστάσεις είχαν τηχθεί με αποτέλεσμα τη δημιουργία υάλου. Επίσης, ο υάλος που σχηματίστηκε εμφανίστηκε να είναι αποκομμένος σχεδόν από το τηγμένο αλουμίνιο και τα τελικά υλικά παρουσίασαν πολύ κακή ομοιογένεια. Για το λόγο αυτό δεν επιχειρήθηκε η περαιτέρω προσπάθεια παρασκευής σύνθετων υλικών με τη μέθοδο του VAM.

6.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων

Η μεταλλογραφική προετοιμασία έχει ως σκοπό την κατάλληλη επιφανειακή επεξεργασία των δοκιμίων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η όσο το δυνατόν καλύτερη παρατήρηση της μικροδομής των σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν. Τα στάδια που ακολουθούνται κατά τη μεταλλογραφική προετοιμασία είναι κατά σειρά: η κοπή, ο εγκιβωτισμός, η λείανση και η στίλβωση. Μετά την στερεοποίηση του χυτού στο εσωτερικό του καλουπιού, το παρασκευασθέν σύνθετο υλικό αφαιρείται από το καλούπι και αρχικά κόβεται με τη βοήθεια τροχού κοπής σε μικρότερα τμήματα για να είναι εφικτή η περαιτέρω κοπή του σε μικρότερα, πιο επιθυμητά, κομμάτια μέσω του κοπτικού μηχανήματος.



Εικόνα 6.2: Η διάταξη τήξης τόξου σε περιβάλλον κενού (VAM) του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας.

Η κοπή στα επιθυμητά τμήματα πραγματοποιήθηκε με το κοπτικό μηχάνημα Accutom-5 της Struers. Η κοπή έγινε με συνεχή παροχή νερού (υγρή κοπή) και η ταχύτητα της κοπής ήταν 0.15 mm/s. Ακολούθως, τα δοκίμια που κοβόταν στα επιθυμητά κομμάτια εγκιβωτίστηκαν σε φαινολική ρητίνη έτσι ώστε να «προστατευθούν» και να είναι ευκολότερη η περαιτέρω επεξεργασία τους. Ο εγκιβωτισμός πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής Struers Labopress 1 και η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου multifast της εταιρείας Struers. Τα δοκίμια τοποθετούνταν στον θάλαμο προς εγκιβωτισμό, ακολούθως τοποθετούνταν και η ρητίνη και θερμαινόταν στους 180 °C για διάστημα 5 λεπτών με την επίδραση δύναμης ίση με 25 kN. Τέλος, ο θάλαμος ψυχόταν με συνεχή ροή νερού γύρω από τον θάλαμο για διάστημα ίσο με 5 λεπτά και πραγματοποιούνταν η λήψη του εγκιβωτισμένου δοκιμίου.

Ακολουθούσε η λείανση του εγκιβωτισμένου δοκιμίου με σκοπό την απομάκρυνση ατελειών που υπήρχαν στην επιφάνεια του. Η λείανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής Rotopol-25 της εταιρείας Struers. Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ήταν 300 rpm και η δύναμη που ασκούνταν στα δοκίμια κατά τη λείανση έγινε δια χειρός, ενώ υπήρχε συνεχή παροχή νερού κατά τη διαδικασία. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την λείανση είχαν λειαντικό μέσο SiC και αποξεστική ικανότητα 500, 600, 800, 1000, 1200 και 2400 particle/in² αντίστοιχα.

Μετά το πέρας της λείανσης το δοκίμιον το τελικό στάδιο της μεταλλογραφικής προετοιμασίας των δοκιμίων ήταν η στίλβωση. Στο στάδιο αυτό αφαιρούνται τυχόν γρατσουνιές και ρωγμές από την επιφάνεια του δοκιμίου, έτσι ώστε να είναι όσο το δυνατόν καλύτερη η παρατήρηση της μικροδομής του δοκιμίου. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε επίσης στη συσκευή Rotorol-25 της εταιρείας Struers και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά πανιά στίλβωσης. Επίσης ως λιπαντικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το λιπαντικό υγρό Lupe DP-Lubricant Blue της εταιρείας Struers και σπρί με αδαμάντινους κόκκους με μέγεθος 3 και 1 μm . Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου κατά τη στίλβωση ήταν 300 rpm και η δύναμη που ασκήθηκε στα δοκίμια πραγματοποιήθηκε δια χειρός.



α)



β)



γ)

Εικόνα 6.3: α) Συσκευή κοπής Accutom-5, β) Συσκευή εγκιβωτισμού Laborpress-1, γ) Συσκευή λείανσης Rotorol-25.

6.4 Σκληρομέτρηση-μικροσκληρομέτρηση σύνθετων υλικών

6.4.1 Σκληρομέτρηση σύνθετων υλικών με τη μέθοδο Brinell

Η ενίσχυση της μεταλλικής μήτρας του αλουμινίου με τα οξείδια που εμπεριέχονται στην ιπτάμενη τέφρα είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση της σκληρότητας των τελικών σύνθετων υλικών. Για το λόγο αυτό ελέγχθηκε η σκληρότητα των σύνθετων υλικών τα οποία παρουσίασαν ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό της μήτρας. Οι μετρήσεις της σκληρότητας των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του σκληρόμετρου Innovatest IN-700M (Εικόνα 6.4).

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ήταν η Hardness Brinell (HB 10), κατά την οποία χαλύβδινη σφαίρα διαμέτρου 10 mm διεισδύει κάθετα και σταθερά στο δοκίμιο με σταθερό φορτίο F για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα σταθεροποίησης. Η τελική τιμή της σκληρότητας είναι αποτέλεσμα κατάλληλης μαθηματικής επεξεργασίας των διαστάσεων του αποτυπώματος, οι οποίες μετρώνται με βαθμονομημένο μικροσκόπιο και ακολούθως γίνεται σύγκριση με τις τιμές ειδικού οδηγού (handbook), οι οποίες βρίσκονται σε αντιστοιχία με τιμές σκληρότητας.

6.4.2 Μικροσκληρομέτρηση σύνθετων υλικών με τη μέθοδο Vickers

Καθώς ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο, τουλάχιστον, φάσεις που παρουσιάζουν διαφορετική σκληρότητα, οι μετρήσεις της μακροσκληρότητας επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως: η κοκκομετρία, η δημιουργία στερεού διαλύματος, η ύπαρξη πορώδους ή ακαθαρσιών αλλά και από την αλληλεπίδραση της ενίσχυσης με τη μήτρα. Έτσι, είναι επιθυμητή η μελέτη της συμπεριφοράς της μήτρας και ο τρόπος με τον οποίο έχει επηρεαστεί από την παρουσία παρένθετων ατόμων ή την εκλέπτυνση της μικροδομής χωρίς τη συμβολή της φάσης ενίσχυσης. Αντίστοιχα, είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας της ενίσχυσης.

Ακολούθως, για τη μέτρηση της σκληρότητας της μητρικής φάσης και στις φάσης ενίσχυσης πραγματοποιήθηκε μικροσκληρομέτρηση με τη μέθοδο Vickers. Το όργανο της μέτρησης ήταν το HMV-2 της εταιρείας Shimadzu. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος ενός πυραμοειδούς διαμαντιού και μέσω μαθηματικού υπολογισμού προκύπτει η τιμή HV της σκληρότητας. Για υψηλότερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν δέκα συνολικά διεισδύσεις με χρήση φορτίου 0.01 N χρονικής διάρκειας 10 s.



α)



β)

Εικόνα 6.4: α) Σκληρόμετρο Innovatest IN-700M, β) Μικροσκληρόμετρο Shimadzu HMV-2.

6.5 Οπτική μικροσκοπία σύνθετων υλικών

Ως αρχικό μέλημα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μετά το πέρας των τεχνικών παρασκευής των σύνθετων υλικών που αναφέρθηκαν νωρίτερα ήταν η παρατήρηση της μικροδομής των σύνθετων υλικών με σκοπό την εξακρίβωση της επιτυχημένης ενσωμάτωσης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα αλλά και της ομοιόμορφης κατανομής της στη μήτρα. Για το λόγο αυτό μετά την ολοκλήρωση της χύτευσης και της στερεοποίησης των σύνθετων υλικών, ακολουθούσε η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων και υποβάλλονταν σε οπτική μικροσκοπία. Κατά την οπτική μικροσκοπία λήφθηκαν εικόνες σε διάφορες μεγεθύνσεις των σύνθετων υλικών για την εξέταση της μικροδομής τους και την επιτυχία της τεχνικής η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους.

Η οπτική μικροσκοπία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου DM-4000 της εταιρείας Leica (Εικόνα 6.6.), το οποίο δίνει τη δυνατότητα λήψης εικόνων σε πέντε διαφορετικές μεγεθύνσεις (x50, x100, x200, x500 και x1000) και μέσω κατάλληλου υπολογιστικού συστήματος κατέστη δυνατή η λήψη των φωτογραφιών της μικροδομής σε όλες τις διαθέσιμες μεγεθύνσεις.



Εικόνα 6.6: Οπτικό μικροσκόπιο Leica DM-4000.

6.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Ένας σημαντικός παράγοντας για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής και για την μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν σχετικά με τις μεταβάσεις στη μικροδομή πριν και μετά το πέρας των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στα παραχθέντα σύνθετα υλικά είναι η εξέταση των δοκιμίων με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Καθώς η παρατήρηση της επιφάνειας των σύνθετων υλικών με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου δεν επαρκεί πλήρως για να προσδώσει τις αναγκαίες πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, χρησιμοποιεί την εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία σκεδάζονται ή εκπέμπονται από την επιφάνεια του προς εξέταση δοκιμίου. Συγκεκριμένα, κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δοκιμίου προκύπτουν δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα και ακτίνες-X. Οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης με το δοκίμιο καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Μέσω αυτής της τεχνικής δημιουργείται «βάθος» στην εστίαση και καθώς η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσης, η τελική εικόνα παρουσιάζει τρισδιάστατη απεικόνιση.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων το μοντέλο JSM 6510LV της εταιρείας JEOL, το οποίο έχει μέγιστη διακριτική ικανότητα 3 nm, τάση επιτάχυνσης από 0,5 έως 30 kV, διαθέτει ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και στοιχειακό αναλυτή διασποράς ακτίνων-X (EDS) δίνοντας τη δυνατότητα πραγματοποίησης στοιχειακής ανάλυσης σημείου, γραμμής, χαρτογράφησης (mapping) κ.α.



Εικόνα 6.7: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JSM 6510LV.

6.7 Μελέτη της συμπεριφοράς σε φθορά ολίσθησης των σύνθετων υλικών

Από τις σημαντικότερες ιδιότητες ενός υλικού, ιδιαίτερα ενός σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας, είναι η συμπεριφορά του σε συνθήκες τριβής. Έτσι, στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε η αξιολόγηση στην αντίσταση σε φθορά των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας μέσω της τεχνικής ball-on-disk. Οι συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων ήταν πρότυπες, έτσι ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τριβόμετρο της εταιρείας CSM Instruments, το οποίο βρίσκεται στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν: εφαρμοζόμενο φορτίο 1 N, ταχύτητα ολίσθησης 10 cm/s, συχνότητα μέτρησης 60 Hz, ακτίνα περιστροφής 3 mm και η απόσταση της ολίσθησης ήταν 1000 m. Κατά την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, η

διαδικασία διακοπτόταν ανά 200 m για την καταγραφή των απωλειών μάζας σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Ενώ, ως αντιμαχόμενο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα ανοξείδωτου χάλυβα (100Cr6 steel). Ο ρυθμός φθοράς με βάση την απώλεια μάζας δίδεται από την εξίσωση 6.1:

$$k = \frac{V}{F_n d} = \frac{m}{\rho F_n d} \quad (6.1)$$

Όπου: k είναι ο ρυθμός φθοράς, V: η απώλεια όγκου, F_n : το εφαρμοζόμενο φορτίο, d: η συνολική απόσταση, m: η απώλεια μάζας και ρ : η πυκνότητα.



Εικόνα 6.8: Τριβόμετρο της εταιρείας CSM Instruments.

6.8 Μελέτη των σύνθετων υλικών στη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Το καθαρό αλουμίνιο έχει δείχθει ότι παρουσιάζει εξαιρετικά καλή συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα που δεν περιέχουν χλωριόντα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του στρώματος οξειδίων Al_2O_3 που σχηματίζεται στην επιφάνεια του Al αλλά και της αναδημιουργίας του σε περίπτωση κατάρρευσής του. Στην περίπτωση των συνθέτων υλικών μήτρας αλουμινίου όμως η συμπεριφορά του αλουμινίου σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, μπορεί να διαφοροποιηθεί ακόμη και σε μεγάλο βαθμό. Σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του συνθέτου στη διάβρωση έχει δείχθει ότι παίζει η φάση της ενίσχυσης και το ποσοστό της οποίας βρίσκεται μέσα στη μήτρα.

Η συμπεριφορά των συνθέτων υλικών σε διάβρωση, αξιολογήθηκε με την τεχνική της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Τα περιβάλλοντα στα οποία

πραγματοποιήθηκε η μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών ήταν σε διάλυμα 3,5% w.t. NaCl, το οποίο προσομοιάζει το θαλασσινό περιβάλλον και σε διάλυμα 0.01 M NaOH. Τα σύνθετα υλικά που εκτέθηκαν σε αυτά τα περιβάλλοντα ήταν τα σύνθετα με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστά 2,5%, 5% και 7,5% κ.β., καθώς ήταν αυτά τα οποία ήταν τα πιο επιτυχώς παραχθέντα σύνθετα υλικά.

6.8.1 Προετοιμασία δοκιμίων

Αρχικά, πριν πραγματοποιηθούν τα πειράματα της διάβρωσης τα προς εξέταση δοκίμια ήταν αναγκαίο να έχουν προετοιμαστεί καταλλήλως. Στο πρώτο στάδιο της προετοιμασίας των δοκιμίων πραγματοποιούνταν μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων με κοπή τους στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα και την λείανση και στίλβωσή τους, όπως αναφέρεται και προηγουμένως. Ακολουθούσε, η συγκόλληση του πίσω μέρους του δοκιμίου με τη βοήθεια αλουμινοταινίας σε μερικώς απογυμνωμένο καλώδιο και τέλος το δοκίμιο περιτυλιγόταν με ταινία Teflon εκτός από την επιφάνεια (~ 1 cm²) που εκτείθωταν στο διαβρωτικό περιβάλλον, εξασφαλίζοντας έτσι την μόνωση του υπόλοιπου δοκιμίου από το υδατικό διάλυμα.

6.8.2 Διαλύματα διάβρωσης

Για την παρασκευή του περιβάλλοντος στο οποίο προσομοιάζε το θαλασσινό νερό (3,5% w.t. NaCl), χρησιμοποιήθηκαν 500 ml απιονισμένου νερού στο οποία διαλύονταν 17.5 g NaCl μετά από συνεχή ανάδευση. Ακολούθως, βασικό ρόλο έπαιξε η μέτρηση της τιμής του pH του διαλύματος που παρασκευαζόταν, η οποία έπρεπε να είναι 7, καθώς η τιμή του pH έχει δειχθεί ότι παίζει καθοριστικό ρόλο στη διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Ενώ, για την παρασκευή του διαλύματος 0.01 M NaOH, χρησιμοποιήθηκαν 500 ml απιονισμένου νερού και 0.2 g NaOH σε μορφή pellets, τα οποία μετά από συνεχή ανάδευση διαλύονταν στο υδατικό διάλυμα. Ακολούθως η μέτρηση του pH του διαλύματος έπρεπε να εμφανίζει τιμή 12.

6.8.3 Διεξαγωγή των πειραμάτων της διάβρωσης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ο γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης Gill AC της εταιρείας ACM Instruments με σειριακό αριθμό 1044 (**Εικόνα 6.9α**). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) σε κορεσμένο διάλυμα KCl (**Εικόνα 6.9β**). Όλα τα αποτελέσματα των δυναμικών αναφέρονται με βάση το δυναμικό αναγωγής του Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} + 200 \text{ mV}$). Ενώ, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνα, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM

G5-94 και G61. Τα ηλεκτρόδια φυλάσσονταν σε δοχείο που περιείχε διάλυμα 3 M KCl. Ακολούθησε η συνδεσμολογία του ηλεκτροδίου αναφοράς, του ηλεκτροδίου Pt και του προς εξέταση δοκιμίου με τον γαλβανοστάτη και η εμφάνισή τους στο εκάστοτε διαβρωτικό περιβάλλον. Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού το οποίο βρισκόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος συνδεόταν με τον γαλβανοστάτη, ρυθμίστηκαν οι συνθήκες της διάβρωσης.

Για την διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl οι συνθήκες της διάβρωσης ήταν: 2 ώρες ηρεμία στον ηλεκτρολύτη για τη σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης, ενώ το δυναμικό της πόλωσης είχε εύρος -1500 mV έως +1000 mV και ρυθμό σάρωσης 10 mV/min. Για την διάβρωση στο υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH οι συνθήκες της διάβρωσης ήταν: 1 ώρα ηρεμία στον ηλεκτρολύτη για τη σταθεροποίηση του δυναμικού διάβρωσης, ενώ το δυναμικό της πόλωσης είχε εύρος -1000 mV έως +1500 mV και ρυθμό σάρωσης 10 mV/min. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκε χυτό καθαρού Al, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάβρωσης.



Εικόνα 6.9: α) Ο γαλβανοστάτης Gill AC της εταιρείας ACM Instruments, β) τα ηλεκτρόδια χλωριούχου αργύρου (διάφανο) και πλατίνας (γκρι) που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές διάβρωσης.

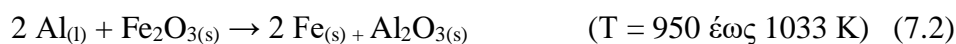
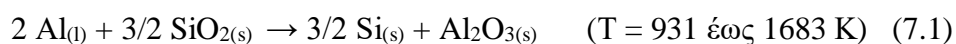
Γ. Αποτελέσματα-Συζήτηση

Κεφάλαιο 7: Μελέτη μικροδομής των συνθέτων Al-I.T.

7.1 Μελέτη των μικροδομικών χαρακτηριστικών των σύνθετων υλικών Al-I.T.

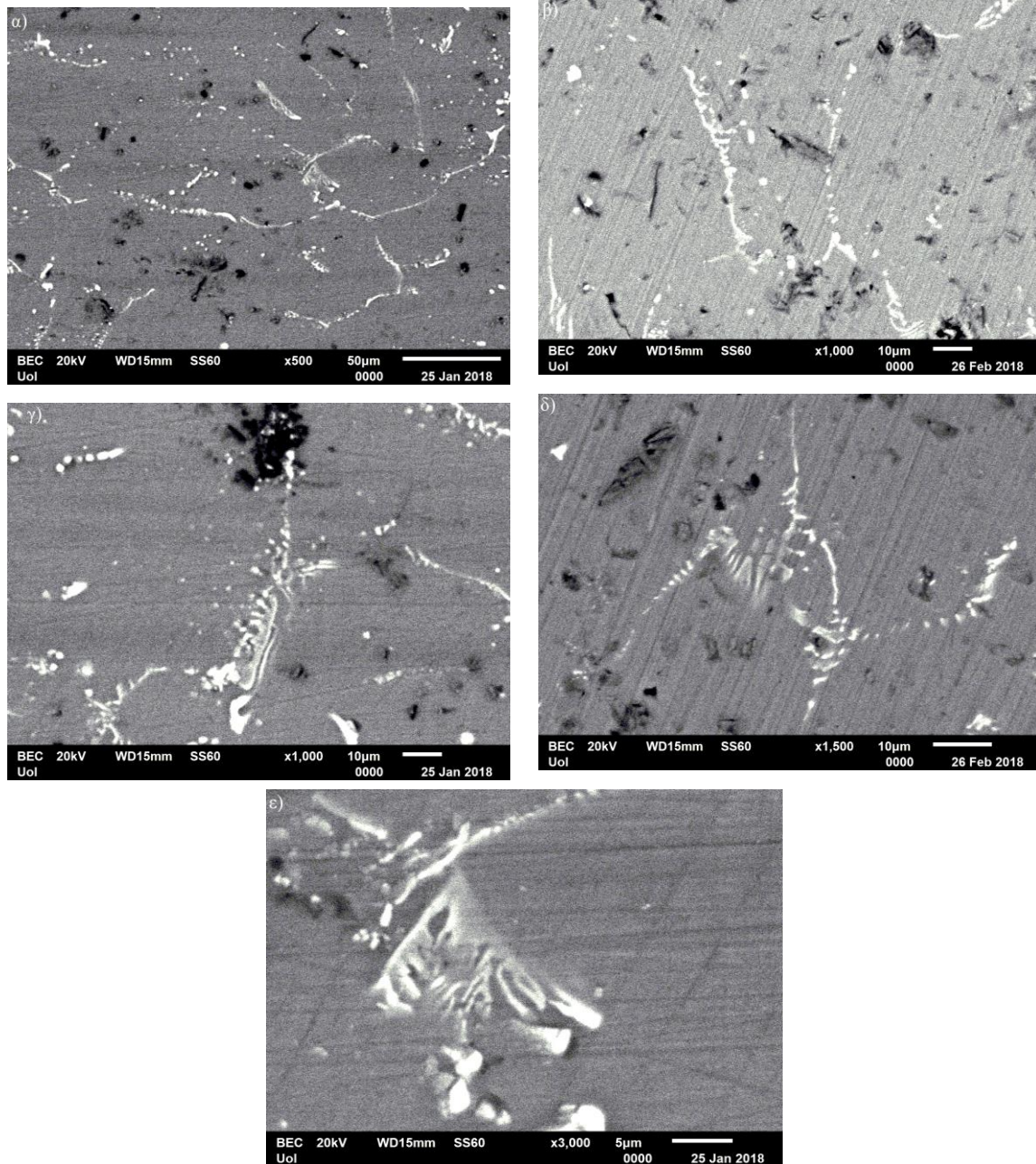
Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής και χύτευσης των επιτυχημένων σύνθετων υλικών, ακολούθησε, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και του EDX (χαρτογράφηση επιφάνειας και σημειακή ανάλυση), η παρατήρηση και ανάλυση της μικροδομής τους με σκοπό αρχικά την επιβεβαίωση της ενσωμάτωσης της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό του μητρικού υλικού κατά τη διαδικασία της χύτευσης, την παρατήρηση της μικροδομής του τελικού σύνθετου υλικού και την παρατήρηση τυχόν αλληλεπιδράσεων που είναι πιθανόν να έλαβαν χώρα κατά τη διαδικασία της χύτευσης μεταξύ του αλουμινίου και της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, για την πιο ακριβή παρατήρηση και λήψη αποτελεσμάτων σχετικά με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των σύνθετων υλικών, πραγματοποιήθηκε η εξέταση δύο διαφορετικών περιοχών του χυτού, ενός ανώτερου τμήματος (up) και ενός κατώτερου τμήματος (bottom) για κάθε σύσταση που παρασκευάστηκε (2,5%I.T., 5%I.T., 7,5%I.T.), καθώς σύμφωνα και με αναφορές στη βιβλιογραφία [9,15] είναι δυνατή η διαφορετική κατανομή της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού, ιδιαίτερα εάν η φάση ενίσχυσης παρουσιάζει αρκετά διαφορετική πυκνότητα συγκριτικά με το μητρικό υλικό, όπως και στην περίπτωση του αλουμινίου και της ιπτάμενης τέφρας.

➤ Al-2.5% κ.β. I.T. up: Στον **Πίνακα 7.1** παρατηρούνται στις μικρότερες μεγεθύνσεις η δημιουργία δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων γύρω από τα όρια των κόκκων. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει από την αλληλεπίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού και της ιπτάμενης τέφρας κατά την παρασκευή του συνθέτου όπως αναφέρουν οι Guo και Rohatgi [108] υπάρχει η πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ του τήγματος του αλουμινίου και των οξειδίων που αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα, όπως το SiO₂, το Fe₂O₃ ή Fe₃O₄ με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

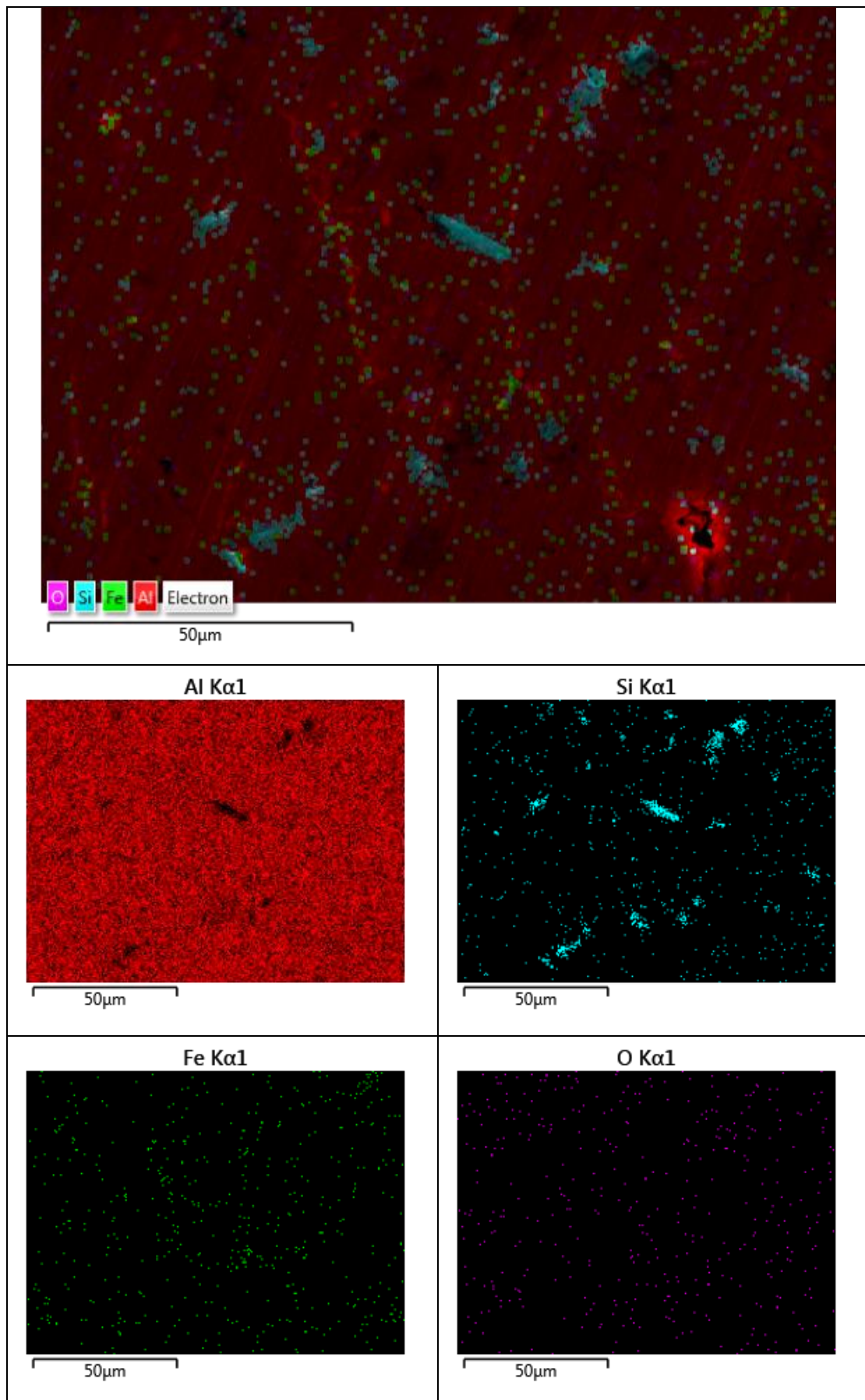


Ενώ στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις παρατηρείται εκτενέστερα η μορφή των ενδομεταλλικών ενώσεων που δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία της παρασκευής των σύνθετων υλικών. Επίσης, παρατηρείται η ενσωμάτωση σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό κατά την χύτευση.

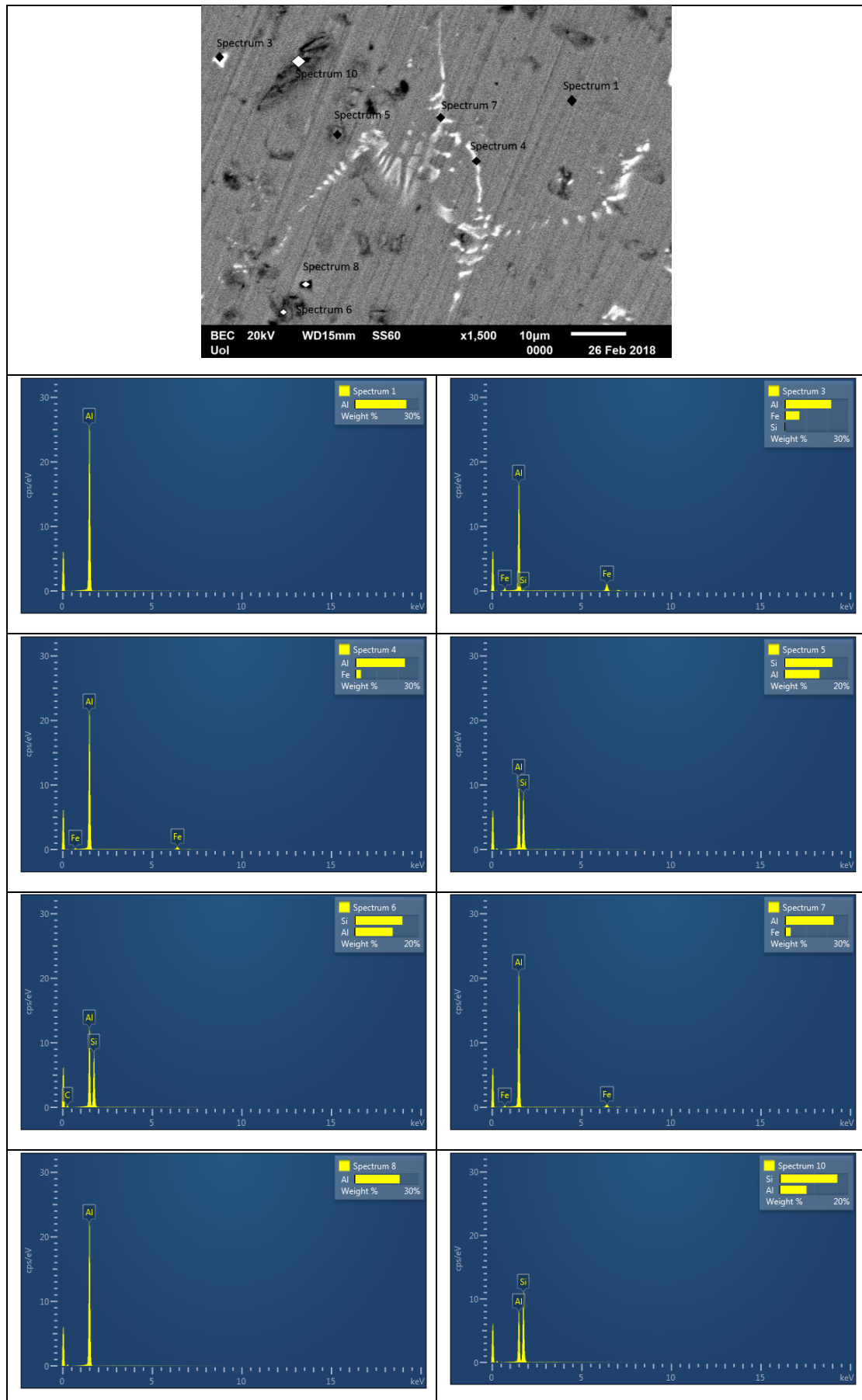
Πίνακας 7.1: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. Ι.Τ. up



Πίνακας 7.2: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.3: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από τον **Πίνακα 7.2** και την ανάλυση με χαρτογράφηση του σύνθετου υλικού διακρίνονται με πυκνό μπλε χρώμα σημεία πλούσια σε Si τα οποία πιθανώς είναι σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Ο Fe εμφανίζεται κυρίως στα σημεία τα οποία φαίνεται να σχηματίζονται γύρω από τα όρια των κόκκων οι ενδομεταλλικές ενώσεις. Η παρουσία του οξυγόνου μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από οξειδία κατά βάση και από την καλή συγγένεια που παρουσιάζει το αλουμίνιο με το οξυγόνο και είναι πολύ πιθανό κατά τη χύτευση να δημιουργήθηκαν σωματίδια Al_2O_3 .

Ακόμη, στον **Πίνακα 7.4** παρατηρούνται στα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

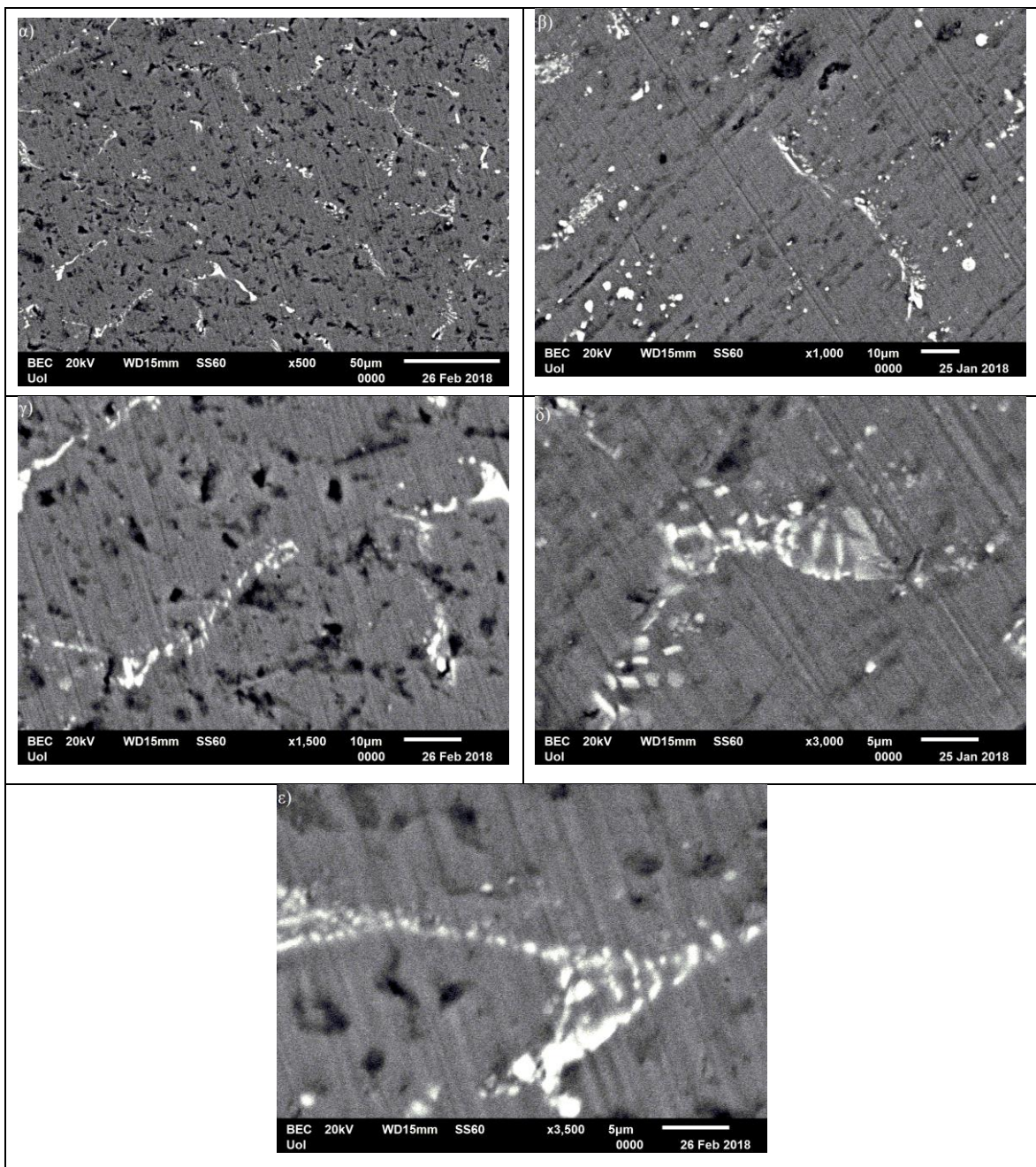
Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-2.5% κ.β. I.T. up).

	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 1	100	-	-	α Al
Spectrum 3	86.2	0.82	12.98	Ενδομεταλλική Al_3Fe
Spectrum 4	94.91	-	5.09	Ευτηκτικό Al- Al_xFe
Spectrum 5	43.23	56.77	-	Σωματίδια I.T.
Spectrum 6	45.42	54.58	-	Σωματίδια I.T.
Spectrum 7	94.58	-	5.42	Ευτηκτικό Al- Al_xFe
Spectrum 8	100	-	-	α Al
Spectrum 10	32.88	67.12	-	Σωματίδια I.T.

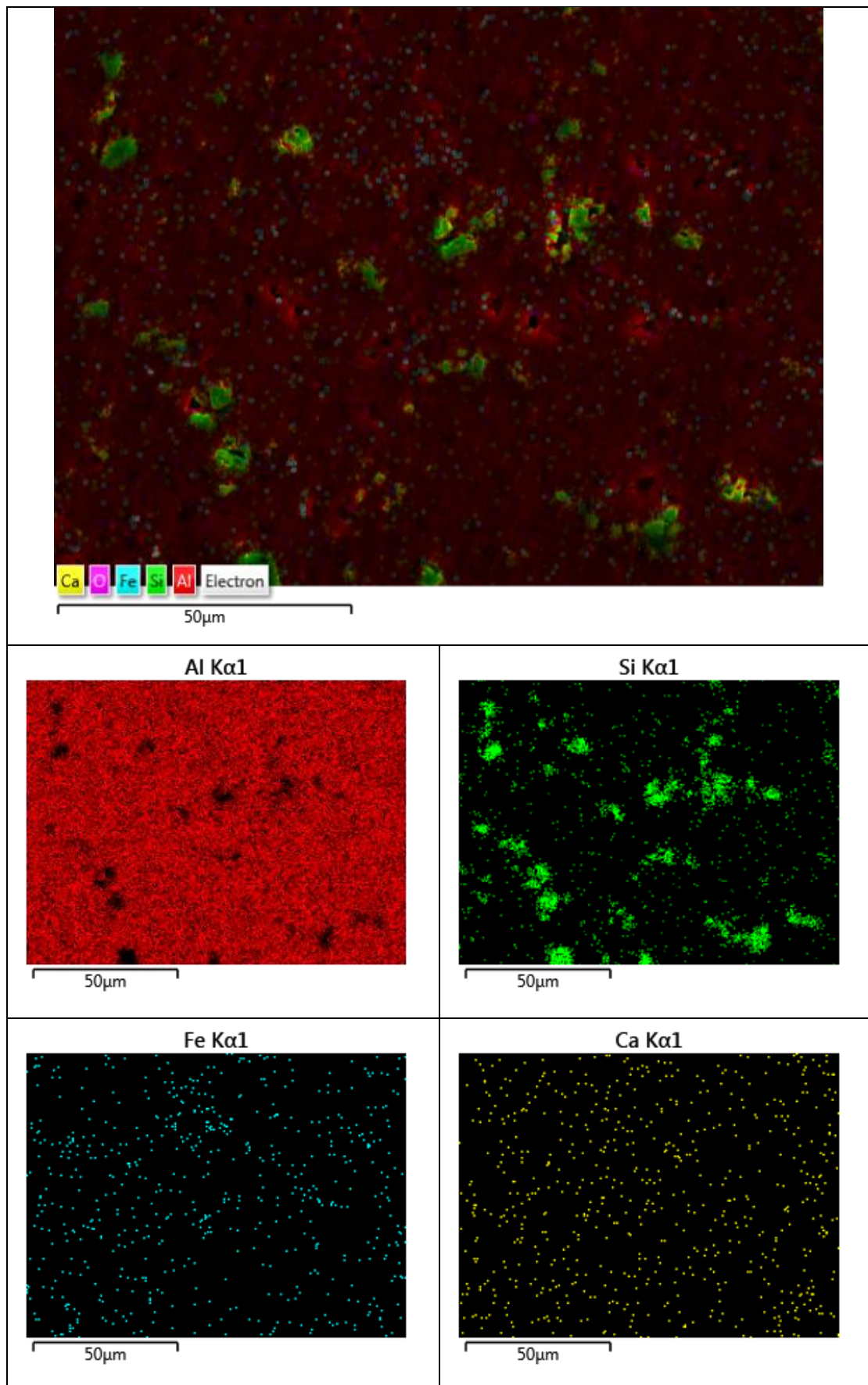
Από τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης προκύπτει ότι στο Spectrum 1 παρατηρείται μητρικό υλικό, όπως και στο Spectrum 8 το οποίο πιθανότατα είναι πορώδες. Στο Spectrum 3 πιθανότατα παρατηρείται η δημιουργία ενδομεταλλικής φάσης Al_3Fe και σε αυτό συνηγορεί το υψηλό ποσοστό (12.98% a.t.) του Fe που εμφανίζεται. Ακόμη, τα Spectrum 4 και Spectrum 7 εμφανίζουν ποσοστό ανώτερο του 5% a.t. Fe και συνηγορούν στη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si καθώς παρατηρείται και η ύπαρξη ποσοστού έστω και χαμηλού σε Si. Συγκεκριμένα, Ενώ, τα Spectrum 5, Spectrum 6 και Spectrum 10 εμφανίζουν πολύ υψηλά ποσοστά Si (άνω του 50% a.t.) και δείχνουν ότι πιθανόν πρόκειται για σωματίδια ιπτάμενης τέφρας.

- **Al-2.5% κ.β. I.T. bottom:** και εδώ στον **Πίνακα 7.5**, παρατηρείται η δημιουργία δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων (Al-Fe-Si) γύρω από τα όρια των κόκκων του μητρικού υλικού, ιδιαίτερα στις μικρότερες μεγεθύνσεις (α, β). Παρατηρείται, όμως ότι η δημιουργία των ενδομεταλλικών ενώσεων δεν είναι τόσο εκτεταμένη, όσο στο ανώτερο τμήμα. Επίσης φαίνεται να υπάρχει και εδώ καλή ενσωμάτωση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα του αλουμινίου. Ενώ σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις μπορεί να παρατηρηθεί εκτενέστερα η μορφολογία των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si του υλικού.

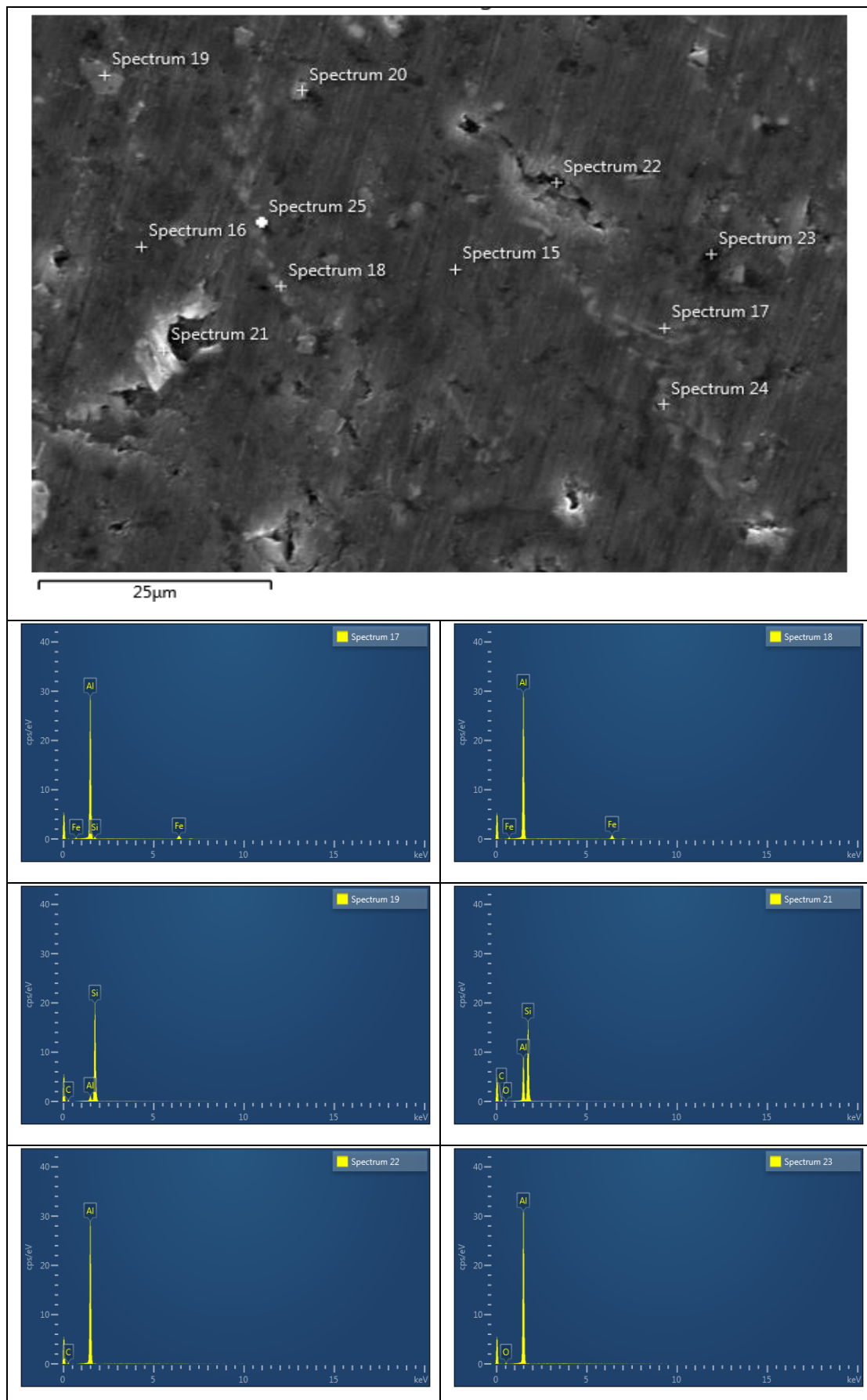
Πίνακας 7.5: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. bottom.



Πίνακας 7.6: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.7: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από την ανάλυση με χαρτογράφηση στο κατώτερο τμήμα του χυτού με 2,5% κ.β. Ι.Τ., παρατηρείται και εδώ με πυκνό πράσινο χρώμα σημεία πλούσια σε πυρίτιο, τα οποία πιθανόν είναι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, ο σίδηρος παρουσιάζεται κυρίως σε σημεία γύρω από τα όρια των κόκκων στα οποία παρατηρείται και η ύπαρξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ενώ, παρατηρείται από την χαρτογράφηση μέσω του EDX η ύπαρξη Ca, πράγμα αναμενόμενο καθώς η ελληνική ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει υψηλά ποσοστά Ca.

Στον **Πίνακα 7.8** παρατηρούνται τα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-2.5% κ.β. Ι.Τ. bottom).

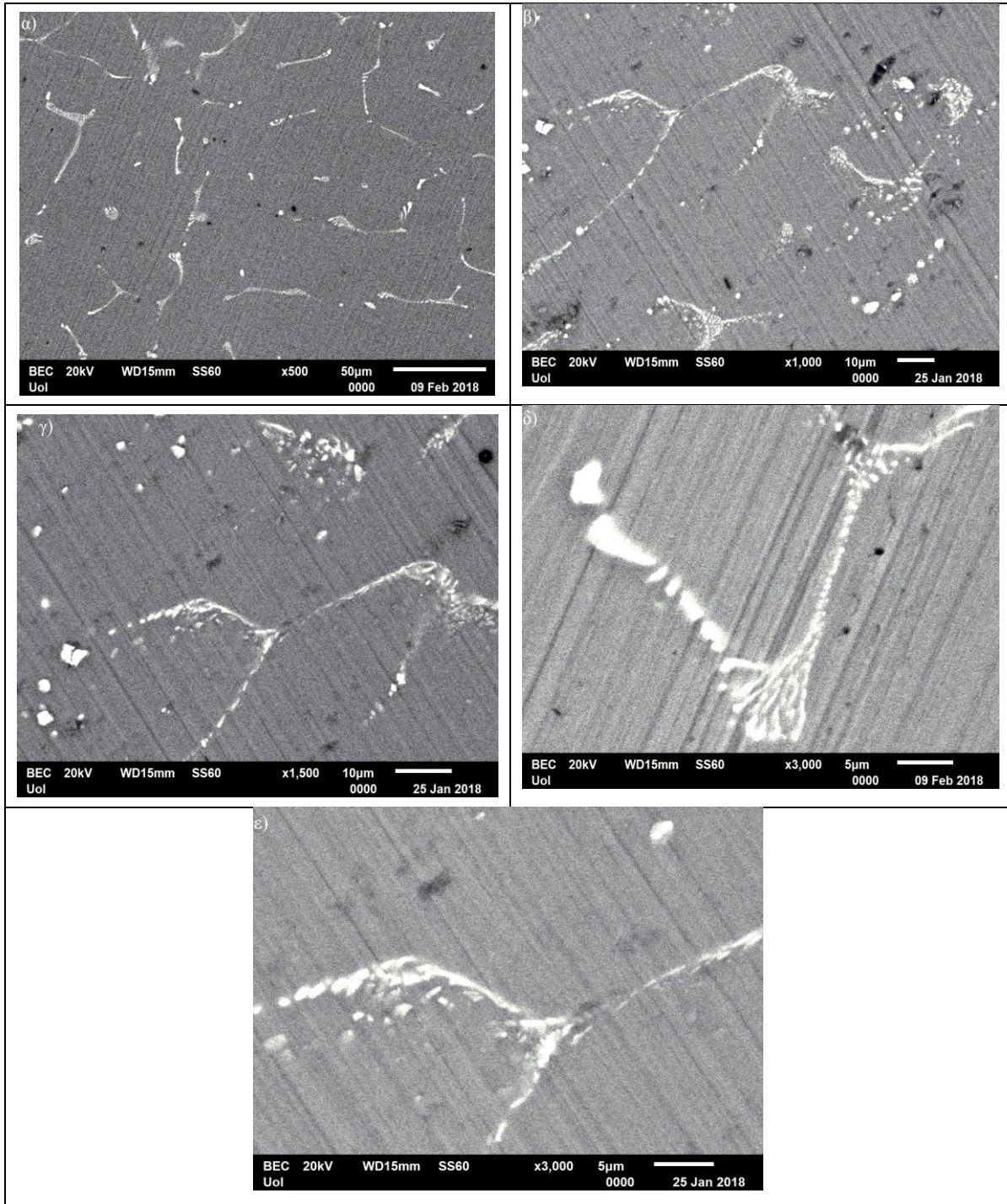
	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	O (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 17	91,81	2,38	5,81	-	Ευτηκτικό Al-Al _x Fe
Spectrum 18	93,54	-	6,46	-	Ευτηκτικό Al-Al _x Fe
Spectrum 19	4,40	95,60	-	-	Προευτηκτικό Si
Spectrum 21	26,84	67,65	-	5,51	Σωματίδια Ι.Τ.
Spectrum 22	100	-	-	-	αAl
Spectrum 23	91,52	-	-	8,48	Οξείδιο

Από τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης προκύπτει ότι στο Spectrum 17 και Spectrum 18 παρατηρείται η δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si. Το Spectrum 19 πιθανότατα είναι προϊόν αντίδρασης της τέφρας με το Al, το οποίο κατά τη στερεοποίηση σχημάτισε προευτηκτικό ή πρωτογενές Si. Ενώ, Spectrum 21 από το υψηλό ποσοστό Si που εμφανίζει (> 67% a.t. Si) πιθανόν είναι σωματίδια της φάσης ενίσχυσης. Μάλιστα στο Spectrum 21 εμφανίζεται και ποσοστό 5,51% a.t. οξυγόνου, καθώς τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται από οξείδια, στην προκειμένη περίπτωση SiO₂. Το Spectrum 22 είναι καθαρό μητρικό υλικό, ενώ το Spectrum 23 εμφανίζει υψηλά ποσοστά οξυγόνου και αυτό καταδεικνύει την ύπαρξη οξειδίων του μητρικού υλικού στο εσωτερικό του συνθέτου.

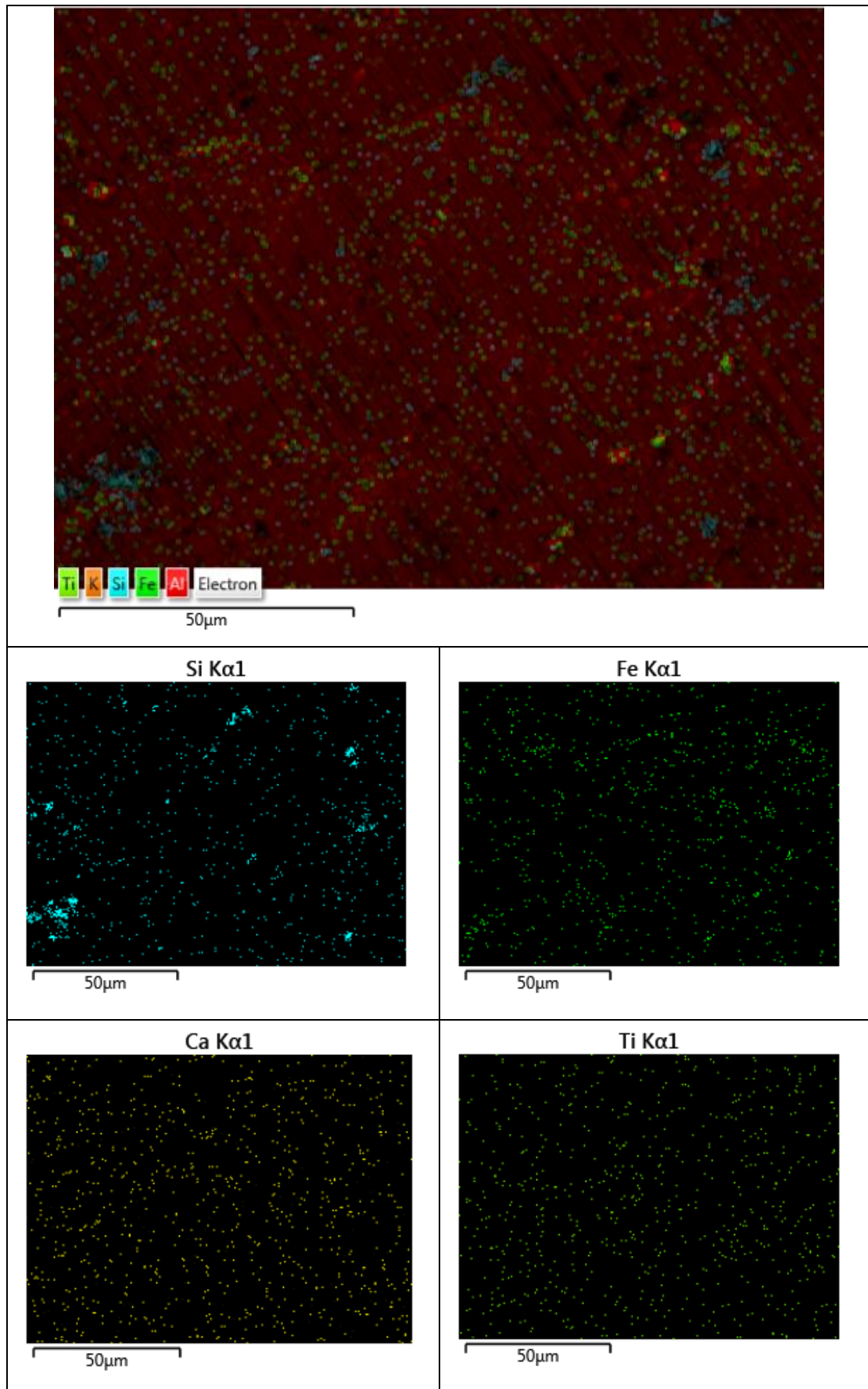
- **Al-5% κ.β. Ι.Τ. up:** Στον **Πίνακα 7.9** στις μικρότερες μεγεθύνσεις παρατηρείται η δημιουργία λεπτόμορφου δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων γύρω από τα όρια

των κόκκων. Αυτό πιθανότατα, όπως και στο σύνθετο με 2,5% κ.β. ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας συμβαίνει από την αλληλεπίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού και της ιπτάμενης τέφρας κατά την παρασκευή του συνθέτου μέσω των αντιδράσεων (7.1) και (7.2) και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία Al-Fe-Si.

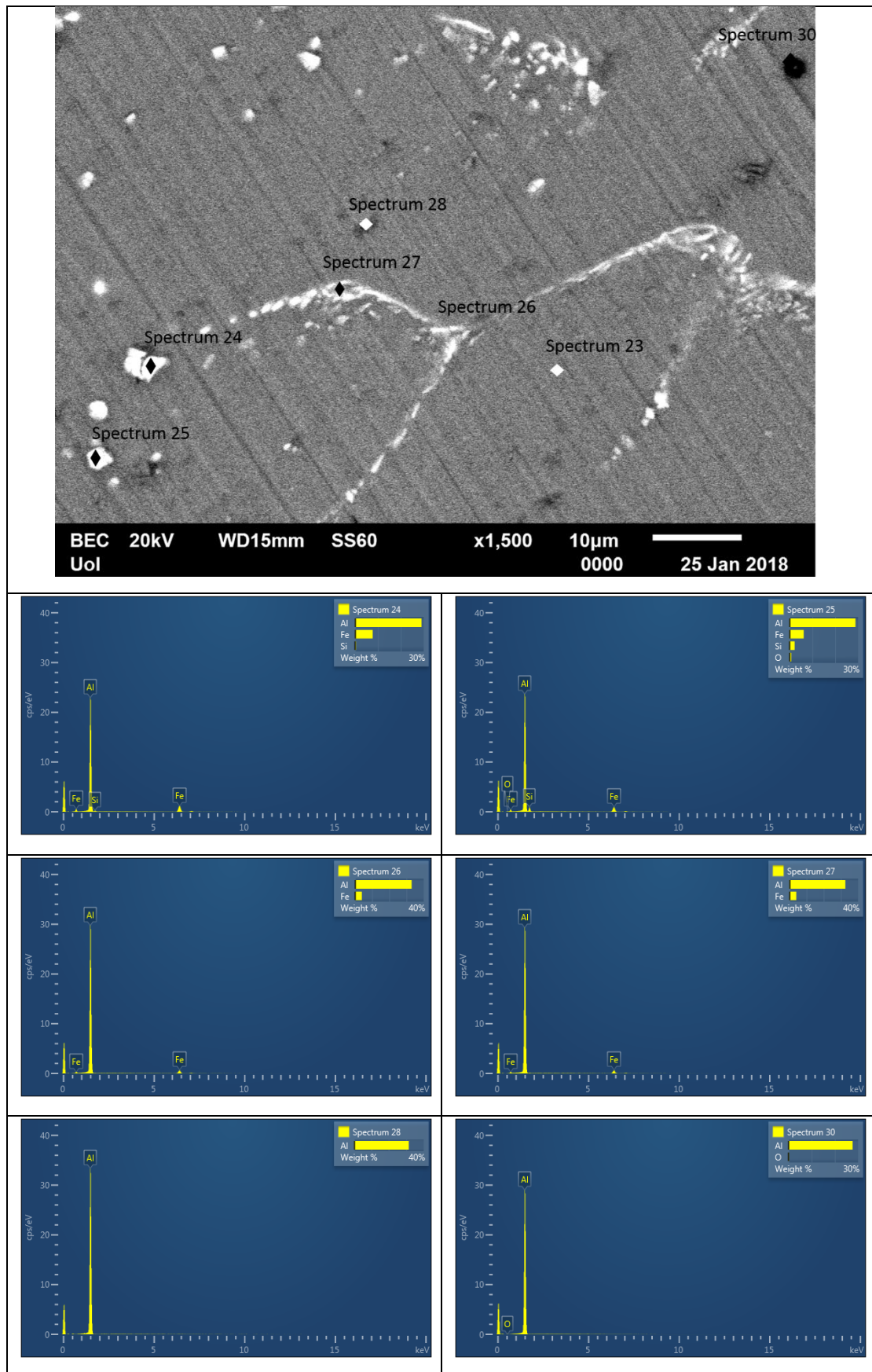
Πίνακας 7.9: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. up.



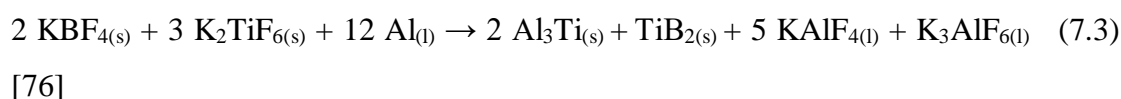
Πίνακας 7.10: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.11: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από την ανάλυση με χαρτογράφηση στο ανώτερο τμήμα του χυτού με 5% κ.β. Ι.Τ., παρατηρούνται με πυκνό μπλε χρώμα σημεία πλούσια σε Si, τα οποία πιθανόν είναι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, ο σίδηρος παρουσιάζεται και σε αυτή την περίπτωση κυρίως σε σημεία γύρω από τα όρια των κόκκων στα οποία παρατηρείται και η ύπαρξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ενώ, παρατηρείται από την χαρτογράφηση μέσω του EDX η ύπαρξη Ca, πράγμα αναμενόμενο καθώς η ελληνική τέφρα παρουσιάζει υψηλά ποσοστά Ca. Ακόμη από την ανάλυση με χαρτογράφηση εμφανίζεται η ύπαρξη στοιχείων όπως το Ti και το K, τα οποία υπάρχουν με τη μορφή οξειδίων στην ιπτάμενη τέφρα σε μικρότερα ποσοστά. Παράλληλα, όμως, όπως έχει αναφερθεί ήδη κατά τη διαδικασία της χύτευσης των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν άλατα KBF_4 και όπως έχει επισημανθεί από τη βιβλιογραφία [76,78,79] το K είναι δυνατόν να αντιδράσει με τη μήτρα του αλουμινίου σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Στον **Πίνακα 7.12** παρατηρούνται στα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

Πίνακας 7.12: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-5% κ.β. Ι.Τ. up).

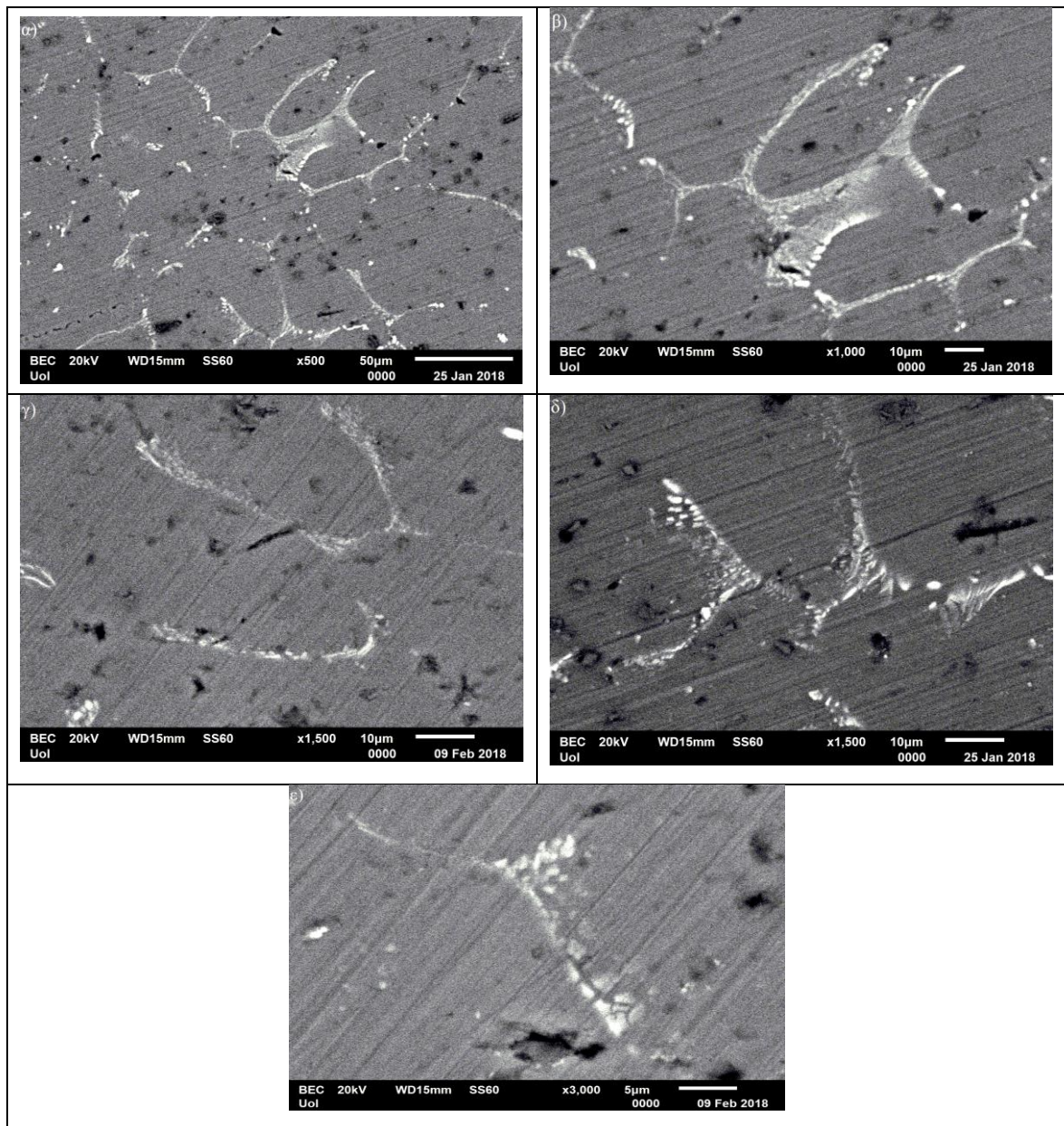
	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	O (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 24	87.56	1.17	11.26	-	Ενδομεταλλική Al_3Fe
Spectrum 25	81.49	6.25	8.55	3.71	Σωματίδια Ι.Τ.
Spectrum 26	94.48	-	5.52	-	Ευτηκτικό Al- Al_xFe
Spectrum 27	94.42	-	5.58	-	Ευτηκτικό Al- Al_xFe
Spectrum 28	100	-	-	-	αAl
Spectrum 30	98.15	-	-	1.85	Οξείδιο

Τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης δείχνουν ότι στο Spectrum 24, Spectrum 26 και Spectrum 27 παρατηρούνται ενδομεταλλικές ενώσεις του κράματος Al-Fe-Si. Στο Spectrum 25 παρατηρείται σχετικά υψηλό ποσοστό Si (6.25% a.t.) κοντά

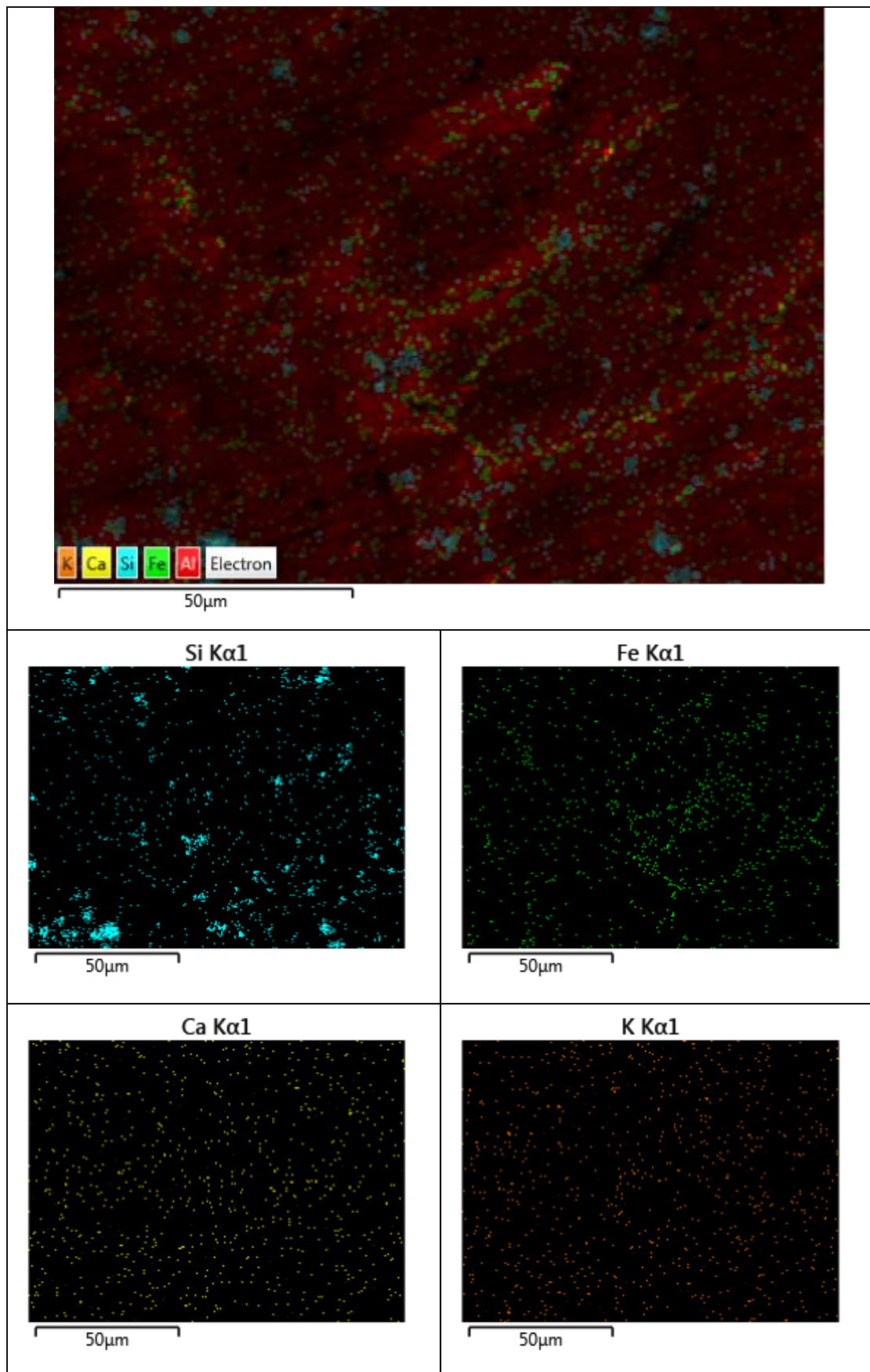
στο ποσοστό του Fe και ένα χαμηλό ποσοστό οξυγόνου. Για το λόγο αυτό πιθανόν να είναι σωματίδιο της φάσης ενίσχυσης. Το Spectrum 28 είναι καθαρό μητρικό υλικό, ενώ στο Spectrum 30 εμφανίζεται η παρουσία οξυγόνου και αυτό καταδεικνύει την ύπαρξη οξειδίων του μητρικού υλικού στο εσωτερικό του συνθέτου.

- **Al-5% κ.β. I.T. bottom:** Στον **Πίνακα 7.13** στις μικρότερες μεγεθύνσεις παρατηρείται η δημιουργία εκτενούς δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων γύρω από τα όρια των κόκκων του κράματος Al-Fe-Si. Επιπλέον, στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις παρατηρείται η έκταση των ενδομεταλλικών ενώσεων που δημιουργήθηκαν στα όρια των κόκκων.

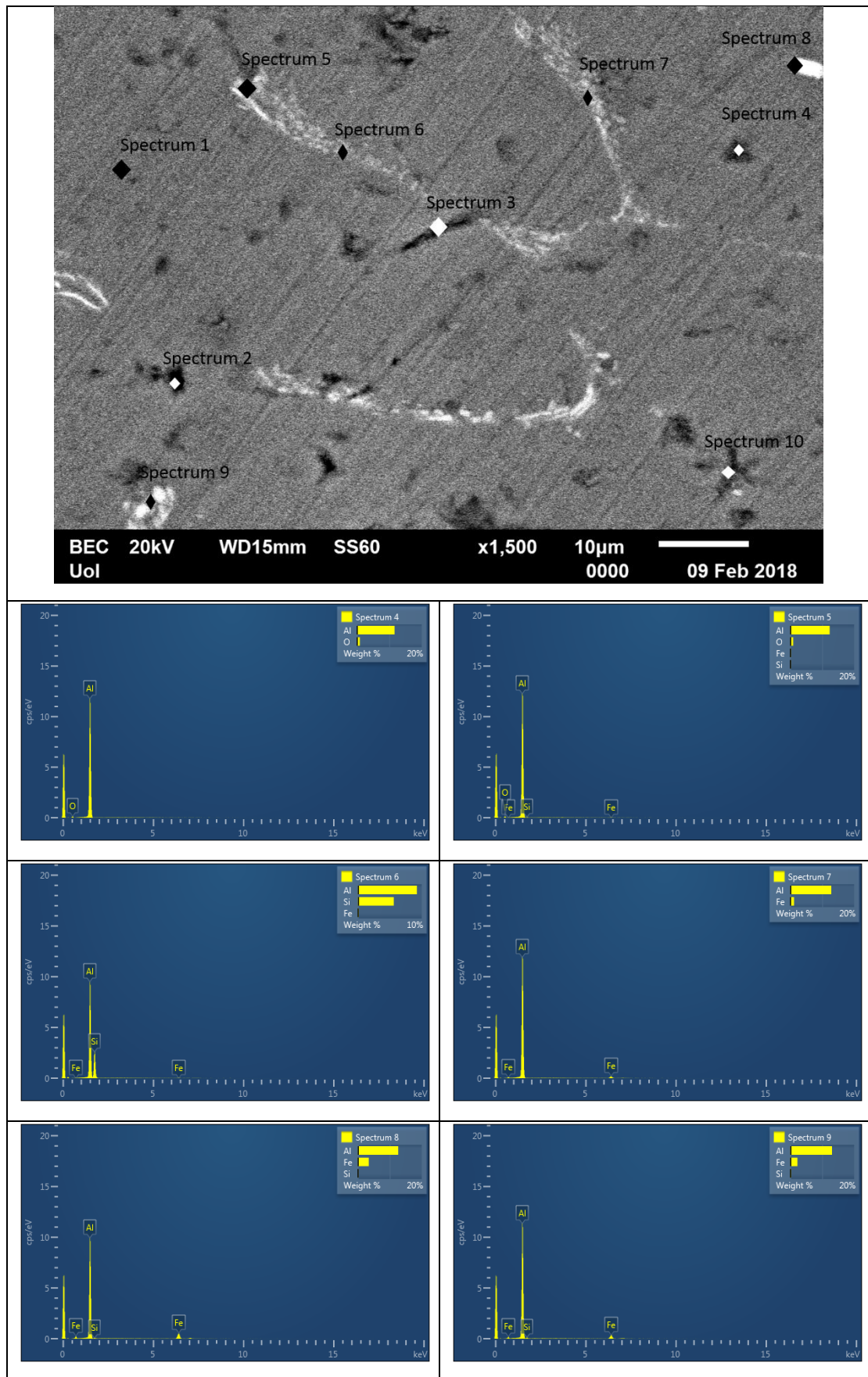
Πίνακας 7.13: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. bottom.



Πίνακας 7.14: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.15: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από την ανάλυση με χαρτογράφηση στο κατώτερο τμήμα του χυτού με 5% κ.β. Ι.Τ., παρατηρούνται με πυκνό μπλε χρώμα σημεία πλούσια σε Si, τα οποία πιθανόν είναι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, ο σίδηρος παρουσιάζεται κυρίως σε σημεία γύρω από τα όρια των κόκκων στα οποία παρατηρείται και η ύπαρξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ενώ, παρατηρείται από την χαρτογράφηση μέσω του EDX η ύπαρξη Ca, πράγμα αναμενόμενο καθώς η ελληνική τέφρα παρουσιάζει υψηλά ποσοστά Ca. Ακόμη από την ανάλυση με χαρτογράφηση εμφανίζεται η ύπαρξη στοιχείων όπως το K, το οποίο υπάρχει με τη μορφή οξειδίων στην ιπτάμενη τέφρα, σε μικρότερα ποσοστά.

Στον **Πίνακα 7.16** παρατηρούνται στα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

Πίνακας 7.16: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-5% κ.β. Ι.Τ. bottom).

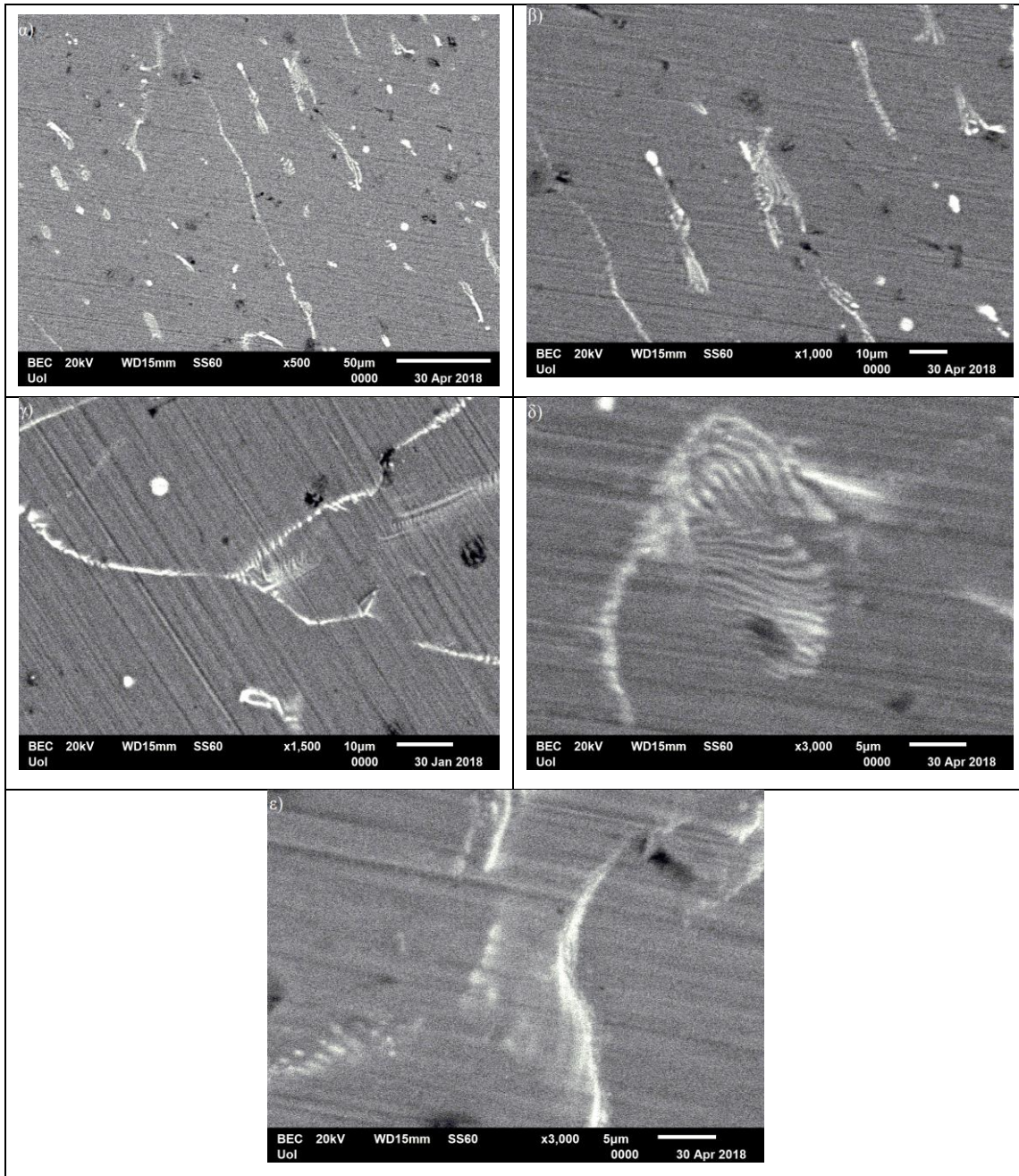
	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	O (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 4	88,53	-	-	11,47	Οξείδιο
Spectrum 5	88,45	0,61	0,42	10,51	Οξείδιο
Spectrum 6	62,89	36,73	0,38	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 7	95,87	-	4,13	-	Ευτηκτικό Al-Al _x Fe
Spectrum 8	87,97	0,67	11,36	-	Ευτηκτικό Al-Al _x Fe
Spectrum 9	91,18	1,4	7,42	1,85	Ευτηκτικό Al-Fe-Si

Τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης δείχνουν στο Spectrum 4 και Spectrum 5 την ύπαρξη υψηλού ποσοστού οξυγόνου, άνω του 10% a.t., το καταδεικνύει την ύπαρξη οξειδίων του Al στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού. Το Spectrum 6 πιθανότατα είναι προϊόν αντίδρασης της τέφρας με το Al, το οποίο κατά τη στερεοποίηση σχημάτισε προευτηκτικό ή πρωτογενές Si. Στα Spectrum 7 και Spectrum 8 παρατηρείται η ύπαρξη ευτηκτικής αντίδρασης Al-Al_xFe, ενώ στο Spectrum 9 παρατηρείται ο σχηματισμός ενδομεταλλικής ένωσης Al-Fe-Si.

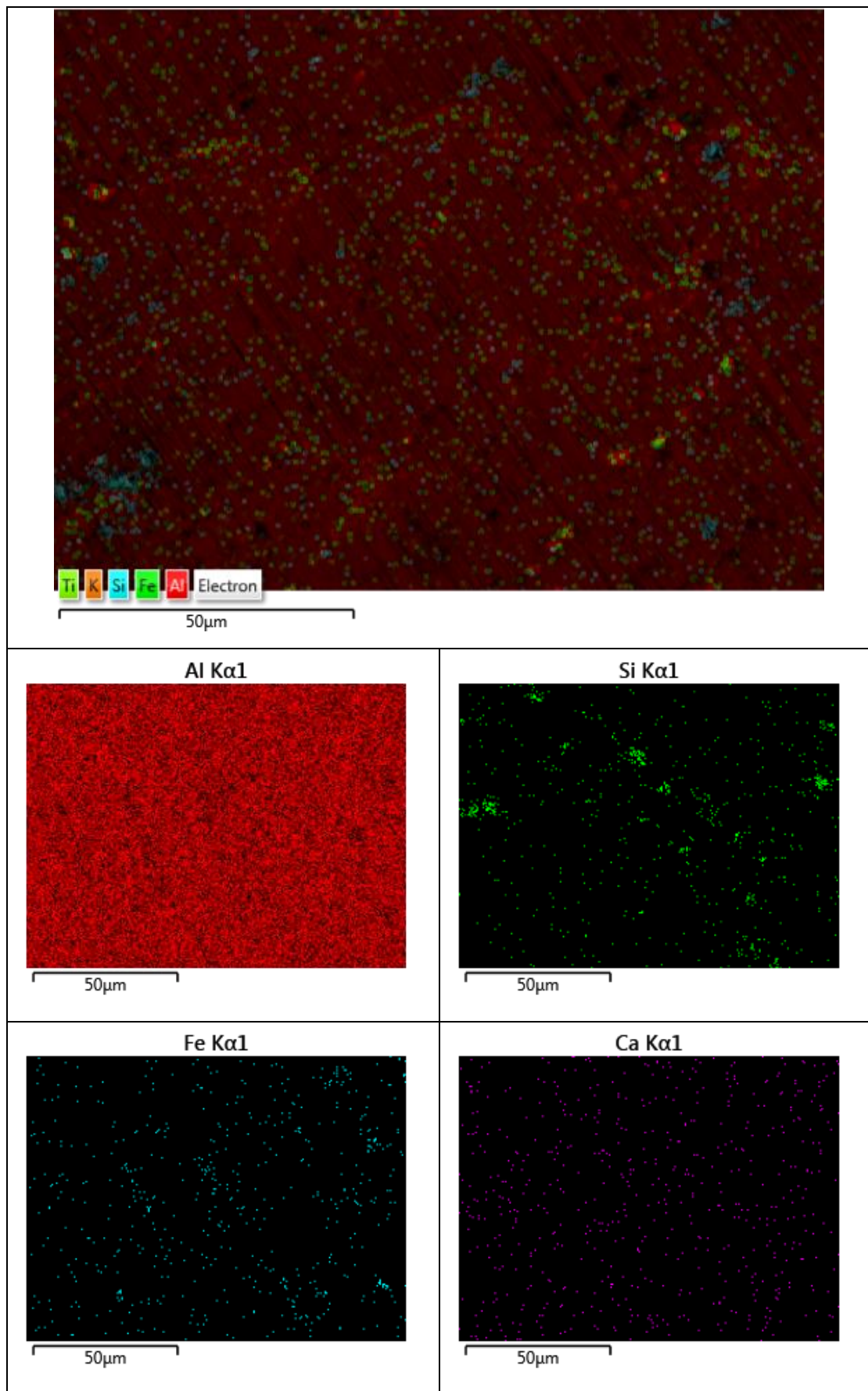
- **Al 7.5% κ.β. Ι.Τ. up:** Στον **Πίνακα 7.17** παρατηρείται η δημιουργία λεπτομερούς δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων γύρω από τα όρια των κόκκων. Αυτό πιθανότατα, όπως και στα σύνθετα υλικά με 2,5% κ.β. και 5% κ.β. ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας συμβαίνει από την αλληλεπίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού

και της ιπτάμενης τέφρας κατά την παρασκευή του συνθέτου μέσω των αντιδράσεων (7.1) και (7.2) και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία Al-Fe-Si.

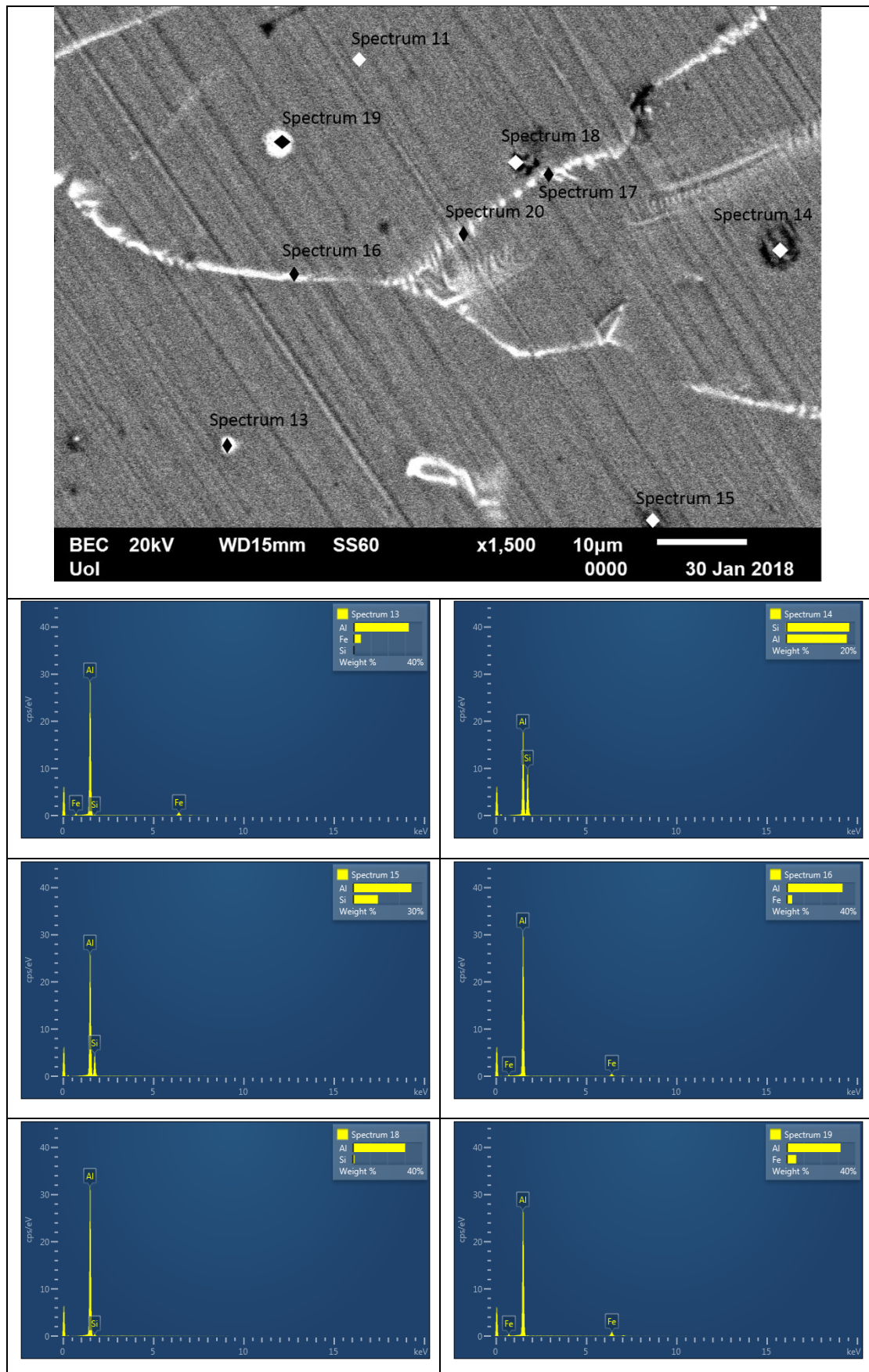
Πίνακας 7.17: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. Ι.Τ. up.



Πίνακας 7.18: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.19: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από την ανάλυση με χαρτογράφηση στο ανώτερο τμήμα του χυτού με 7,5% κ.β. Ι.Τ., παρατηρούνται με πυκνό πράσινο χρώμα τα σημεία πλούσια σε Si, τα οποία πιθανόν είναι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, ο σίδηρος παρουσιάζεται κυρίως σε σημεία γύρω από τα όρια των κόκκων στα οποία παρατηρείται και η ύπαρξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ενώ, παρατηρείται από την χαρτογράφηση μέσω του EDX η ύπαρξη Ca, πράγμα αναμενόμενο καθώς η ελληνική τέφρα παρουσιάζει υψηλά ποσοστά Ca.

Στον **Πίνακα 7.20** παρατηρούνται στα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

Πίνακας 7.20: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-7.5% κ.β. Ι.Τ. up).

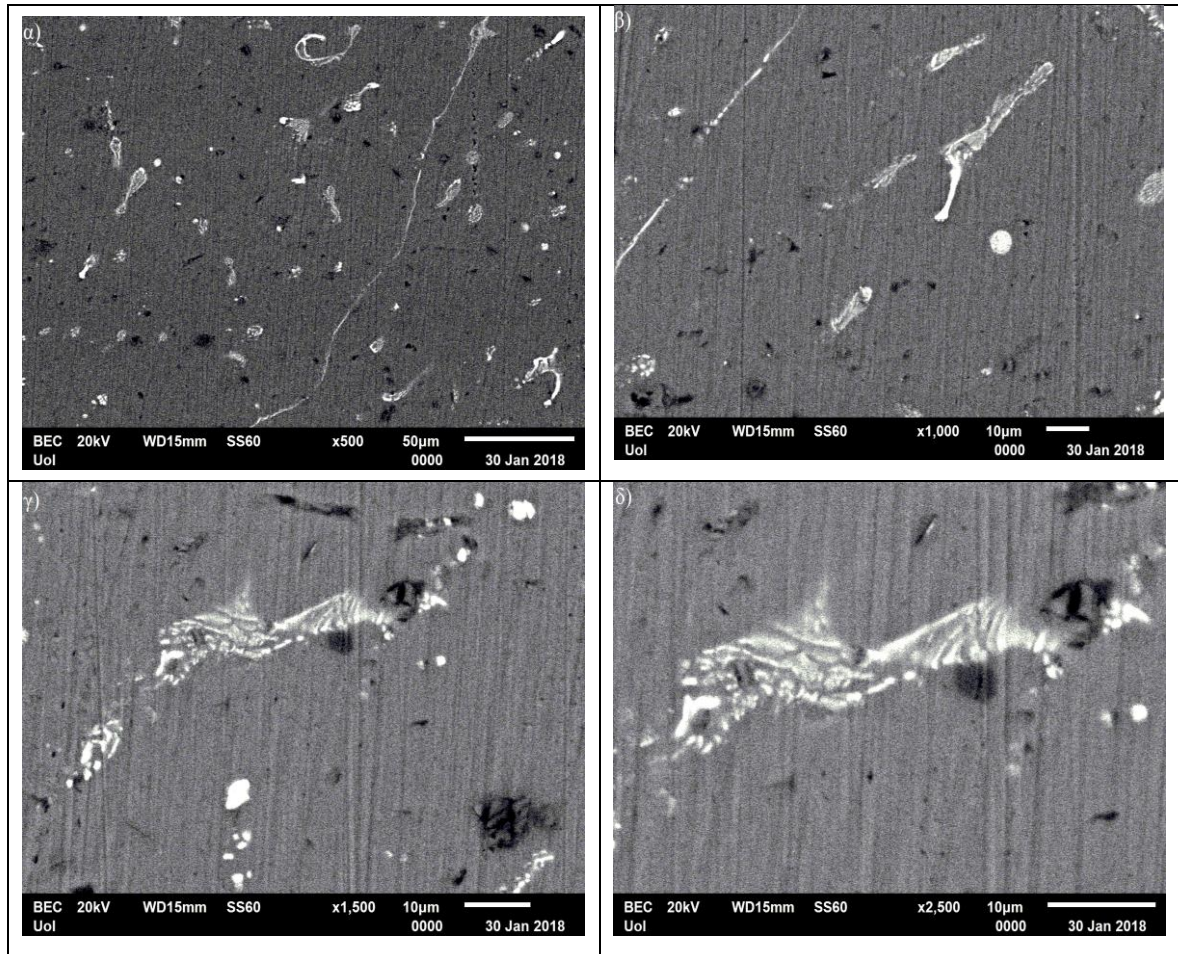
	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	O (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 13	93,68	0,49	5,82	-	Ευτηκτικό Al-Fe-Si
Spectrum 14	50,05	49,95	-	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 15	70,77	29,23	-	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 16	95,49	-	4,51	-	Ευτηκτικό Al-Fe-Si
Spectrum 18	96,71	3,29	-	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 19	92,12	-	7,88	-	Ευτηκτικό Al-Al _x Fe

Τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης δείχνουν ότι στο Spectrum 13 και στο Spectrum 16 πιθανόν σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις του κράματος Al-Fe-Si, οι οποίες όμως δεν πρόλαβαν κατά την διαδικασία της στερεοποίησης να αναπτυχθούν και να πάρουν τη χαρακτηριστική τους μορφή. Ενώ, στο Spectrum 14, Spectrum 15 και στο Spectrum 18 παρατηρείται υψηλό ποσοστό Si τα οποία πιθανόν είναι προϊόντα αντίδρασης της τέφρας με το Al, όπου κατά τη στερεοποίηση σχημάτισαν προευτηκτικό ή πρωτογενές Si. Τέλος, τα Spectrum 16 και Spectrum 19 εμφανίζουν σχετικά υψηλό ποσοστό Fe καταδεικνύοντας την ύπαρξη ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si.

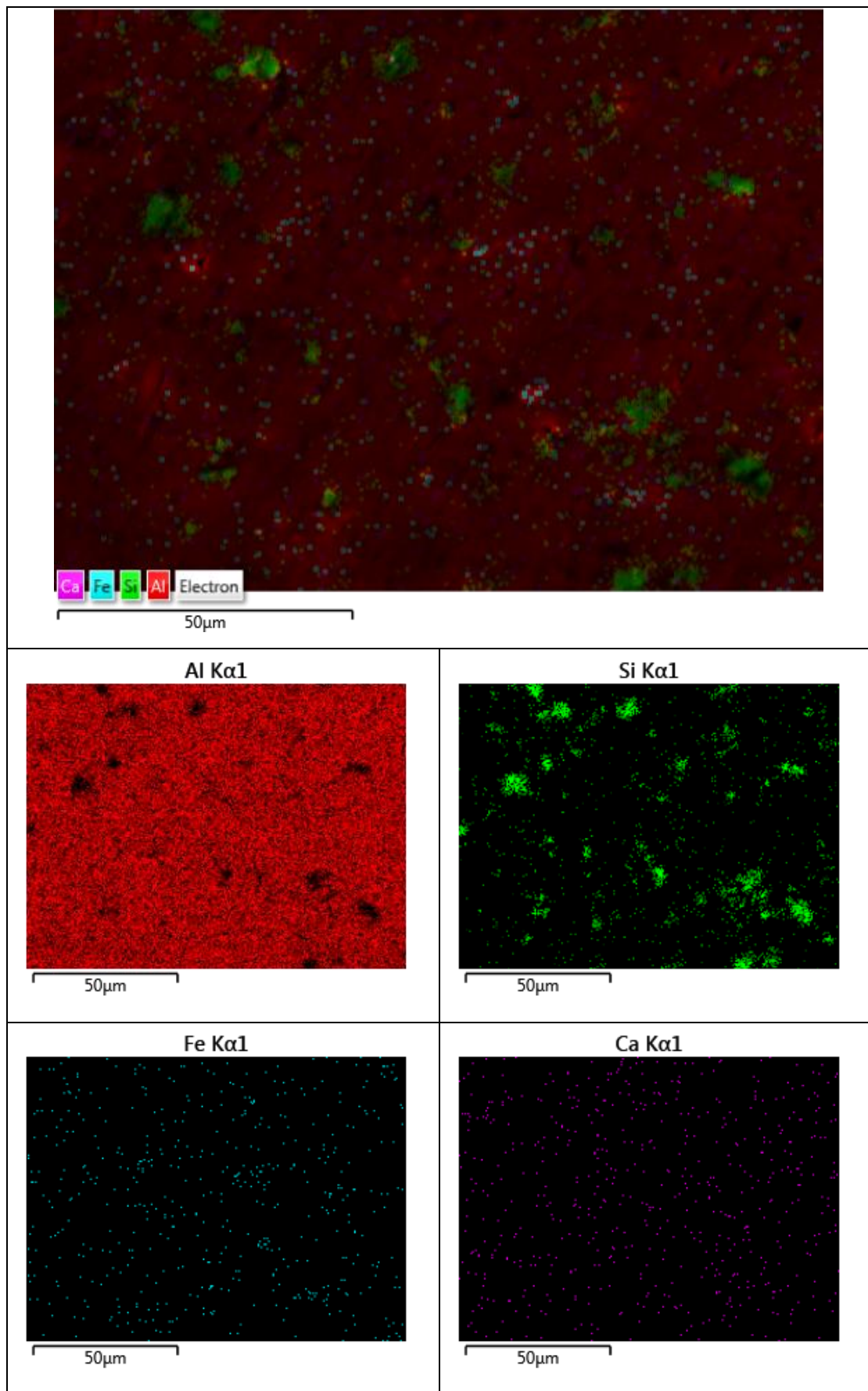
- **Al 7.5% κ.β. Ι.Τ. bottom:** Στον **Πίνακα 7.21** παρατηρείται η δημιουργία ιδιαίτερος λεπτόμερους δικτύου ενδομεταλλικών ενώσεων γύρω από τα όρια των κόκκων. Επίσης, φαίνεται οι ενδομεταλλικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά την αλληλεπίδραση της φάσης ενίσχυσης με τη μήτρα να παίρνουν περισσότερο ένα σφαιρικό σχήμα παρά τη μορφή δικτύου συγκριτικά με τα προηγούμενα

αποτελέσματα. Βέβαια χαρακτηριστικές μορφές του δικτύου των ενδομεταλλικών ενώσεων παρατηρούνται ακόμα, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (γ και δ).

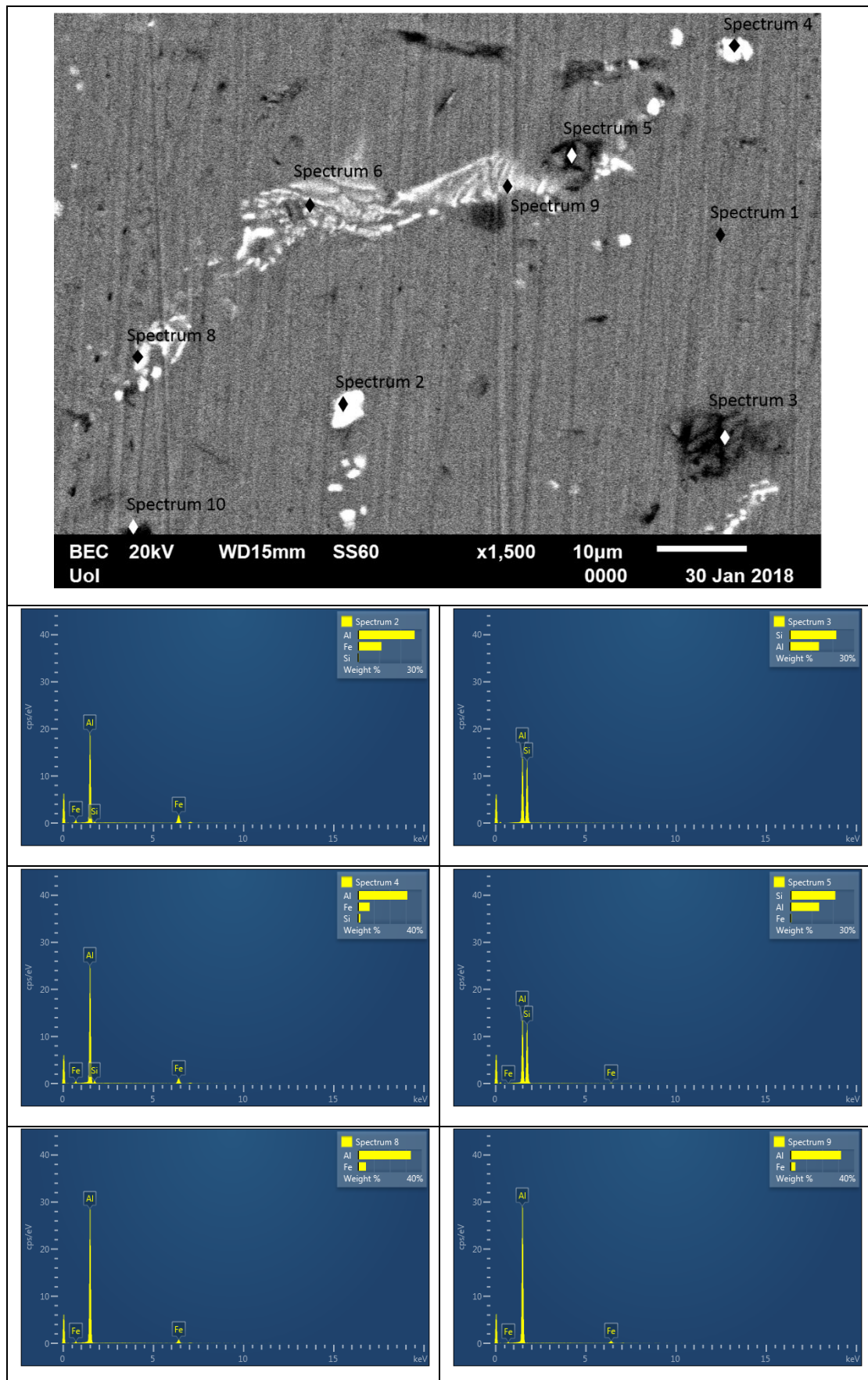
Πίνακας 7.21: Εικόνες SEM μικροδομών για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom.



Πίνακας 7.22: Χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX:



Πίνακας 7.23: Σημειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDX:



Από την ανάλυση με χαρτογράφηση στο κατώτερο τμήμα του χυτού με 7.5% κ.β. I.T., παρατηρούνται με πυκνό πράσινο χρώμα σημεία πλούσια σε Si, τα οποία πιθανόν είναι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμη, ο σίδηρος παρουσιάζεται κυρίως σε σημεία γύρω από τα όρια των κόκκων στα οποία παρατηρείται και η ύπαρξη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ενώ, παρατηρείται από την χαρτογράφηση μέσω του EDX η ύπαρξη Ca, πράγμα αναμενόμενο καθώς η ελληνική τέφρα παρουσιάζει υψηλά ποσοστά Ca.

Στον **Πίνακα 7.24** παρατηρούνται στα σημεία που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX:

Πίνακας 7.24: Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (% a.t.) (Al-7.5% κ.β. I.T. bottom).

	Al (% a.t.)	Si (% a.t.)	Fe (% a.t.)	O (% a.t.)	Μικροδομή
Spectrum 2	82,23	1.34	16,44	-	Ενδομεταλλική Al-Al _x Fe
Spectrum 3	39,61	60.39	8.55	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 4	86,18	3,97	9,85	-	Ενδομεταλλική Al-Al _x Fe
Spectrum 5	39,72	59,60	0,68	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 8	91,18	6,82	-	-	Ευτηκτικό Al-Si
Spectrum 9	95.47	-	4.53	-	Ευτηκτικό Al-Fe-Si

Τα ποσοστά των στοιχείων στα σημεία ανάλυσης δείχνουν ότι στο Spectrum 2, Spectrum 4 παρατηρούνται ενδομεταλλικές ενώσεις του κράματος Al-Al_xFe σφαιροειδούς μορφής. Αυτό γίνεται αντιληπτό από τα υψηλά ποσοστά του Fe σε συγκριτικά με το Si. Στα Spectrum 3, Spectrum 5 και Spectrum 8 παρατηρείται αρκετά υψηλό ποσοστό Si (άνω του 44% a.t.). Πιθανότατα αυτά να είναι προϊόντα αντίδρασης της τέφρας με το Al, όπου κατά τη στερεοποίηση σχημάτισαν προευτηκτικό ή πρωτογενές Si. Τέλος, στο Spectrum 9 παρατηρείται μία κλασική μορφή του ενδομεταλλικού δικτύου Al-Fe-Si, όπως και στις υπόλοιπες απεικονίσεις των δικτύων των άλλων συνθέτων με 2.5% κ.β. και 5% κ.β. φάση ενίσχυσης.

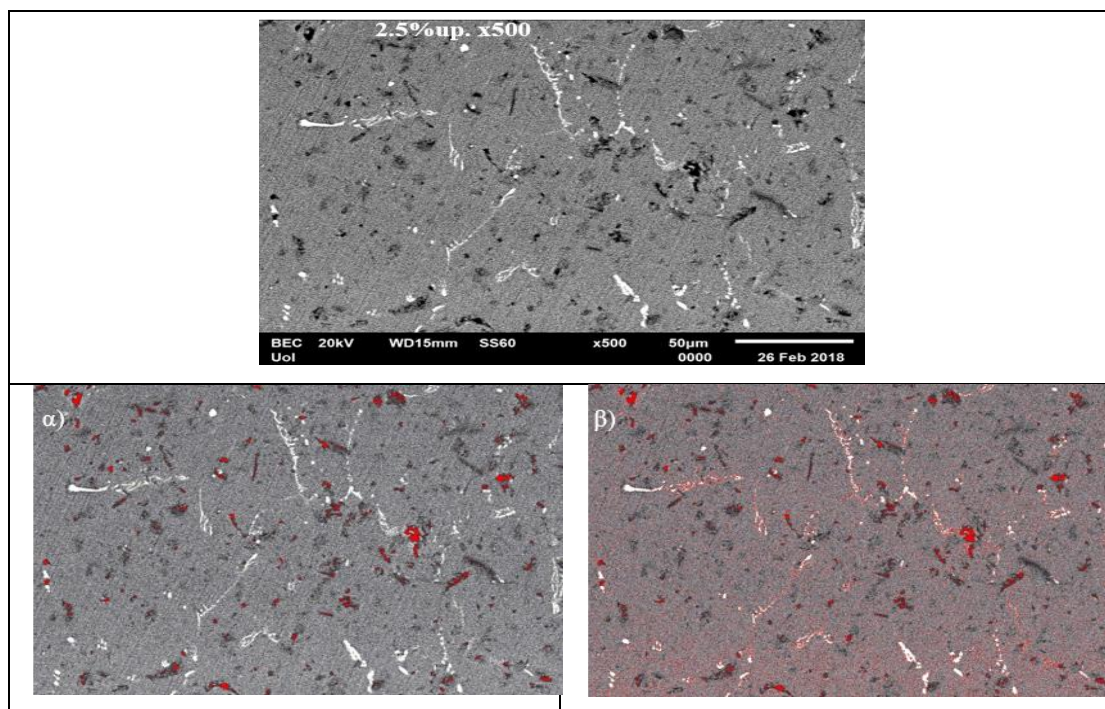
7.2 Μέτρηση ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας από την ιπτάμενη τέφρα στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών

Η μέτρηση των ποσοστών της ιπτάμενης τέφρας και των ευτηκτικών που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία της χύτευσης των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με σκοπό να διερευνηθεί εάν υπάρχει διαφορετική κατανομή της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών. Ιδιαίτερα στα ανώτερα και κατώτερα τμήματα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος ImageJ. Δεν κατέστη όμως εφικτός ο προσδιορισμός ποσοστού κ.ο. ή κ.β. εξαιτίας του μεγάλου εύρους που μπορεί να εμφανίσουν τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, αλλά και της διαφορετικής πυκνότητας που μπορεί να εμφανίσουν τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, λόγω της ύπαρξης των κενοσφαιρών κυρίως.

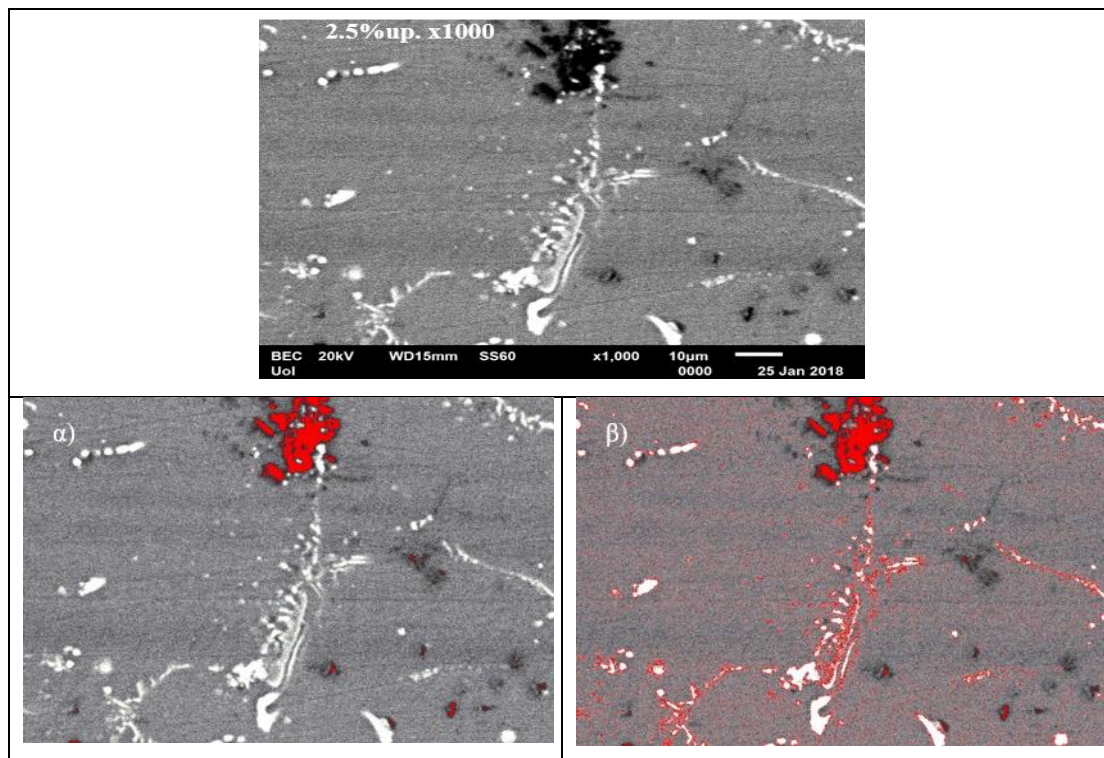
Για κάθε ποσοστό αρχικής εισαγωγής της ιπτάμενης τέφρας (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το ανώτερο και κατώτερο τμήμα του χυτού. Οι φωτογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις λήφθηκαν με τη βοήθεια του μικροσκοπίου SEM, ενώ για τη μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων αφαιρέθηκε από τις αρχικές εικόνες η “φάσα” των εικονών και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις (x500 και x1000).

➤ Al-2.5% w.t. I.T. up

Πίνακας 7.25: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-2.5% κ.β. I.T. up x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.26: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-2.5% κ.β. Ι.Τ. up x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ. και ενδομεταλλικών ενώσεων.

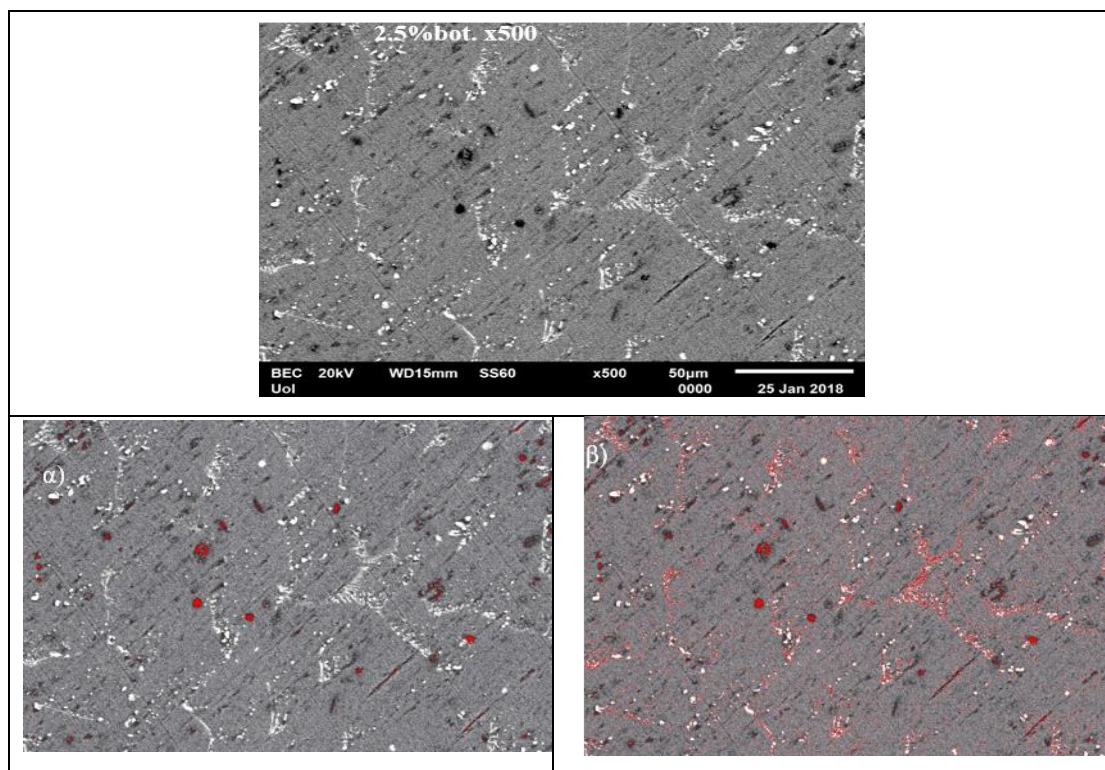


Πίνακας 7.27: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

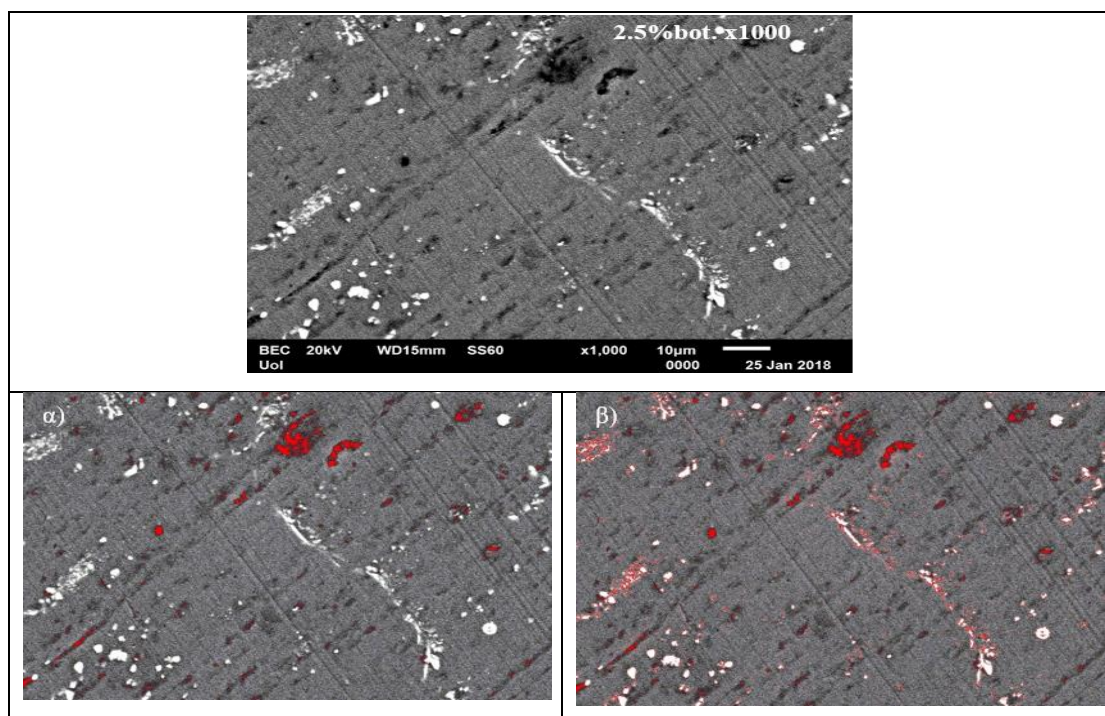
Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
2.5%up x500	0.82	6.81
2.5%up x1000	1.40	7.38

➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 7.28: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-2.5% κ.β. I.T. bottom x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.29: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-2.5% κ.β. I.T. bottom x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



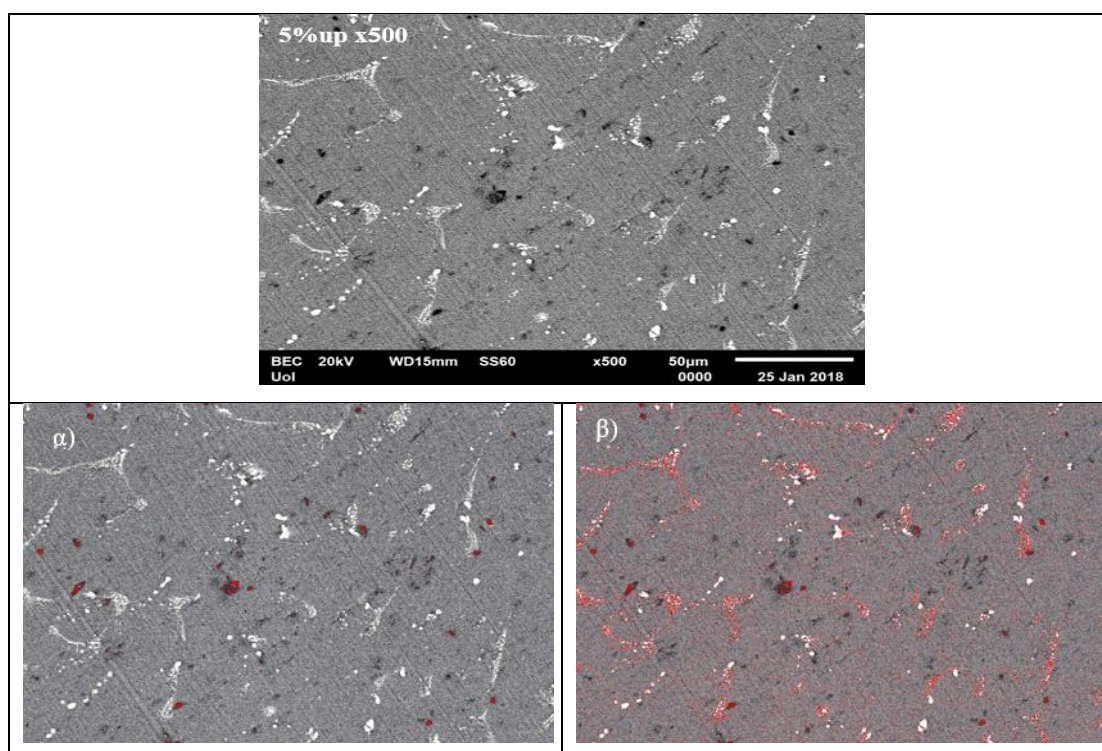
Πίνακας 7.30: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
2.5% bot x500	0.37	4.89
2.5% bot x1000	0.95	2.78

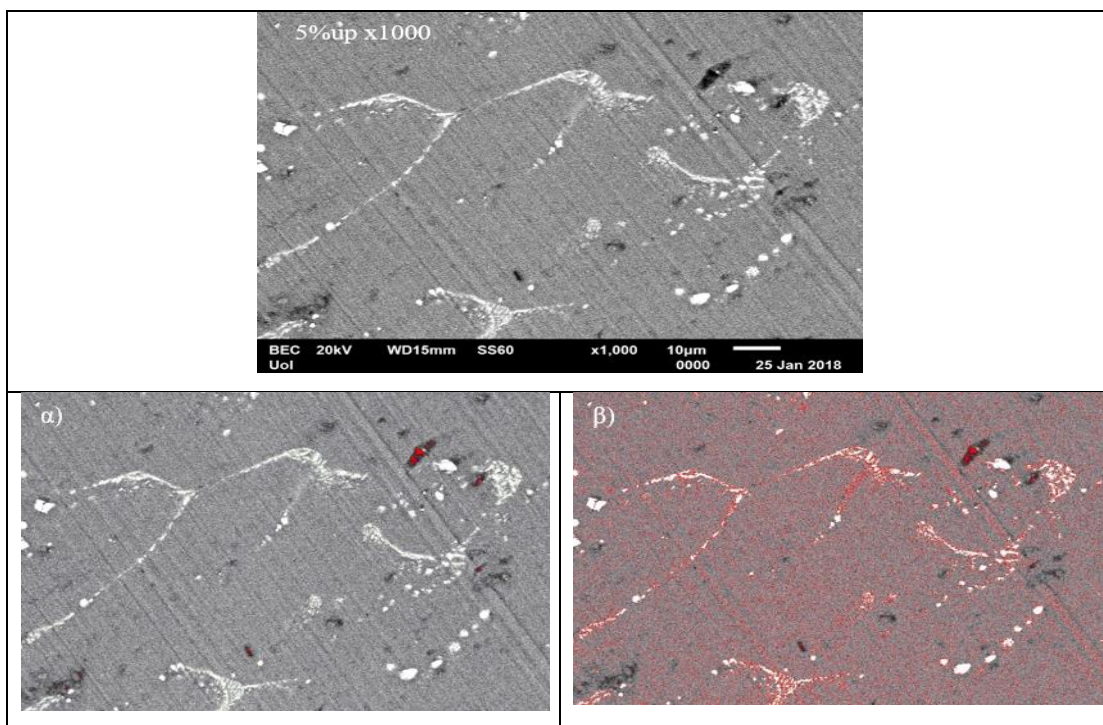
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια της Ι.Τ. και των ενδομεταλλικών που δημιουργήθηκαν κατά τη χύτευση από την αλληλεπίδραση μεταξύ Al και σωματιδίων της Ι.Τ. , για το σύνθετο με 2.5% κ.β. ποσοστό ενίσχυσης με ιπτάμενη τέφρα, φαίνεται ότι το άνω τμήμα του χυτού παρουσιάζει μεγαλύτερη κάλυψη στην επιφάνεια. Αυτό γίνεται εμφανές και από το ποσοστό που καταλαμβάνει στην επιφάνεια η φάση ενίσχυσης, αλλά και από το ποσοστό που καταλαμβάνουν οι ενδομεταλλικές ενώσεις και τα σωματίδια της φάσης ενίσχυσης στην επιφάνεια του μητρικού υλικού συγκριτικά με το κατώτερο τμήμα του χυτού. Επίσης, επιβεβαιώνεται η ραγδαία αύξηση του ποσοστού κάλυψης επιφάνειας από τις ενδομεταλλικές, το οποίο υποδεικνύει την υψηλή αντιδραστικότητα της Ι.Τ. με το μονολιθικό Al.

➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 7.31: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-5% κ.β. I.T. up x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.32: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-5% κ.β. Ι.Τ. up x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της Ι.Τ. και ενδομεταλλικών ενώσεων.

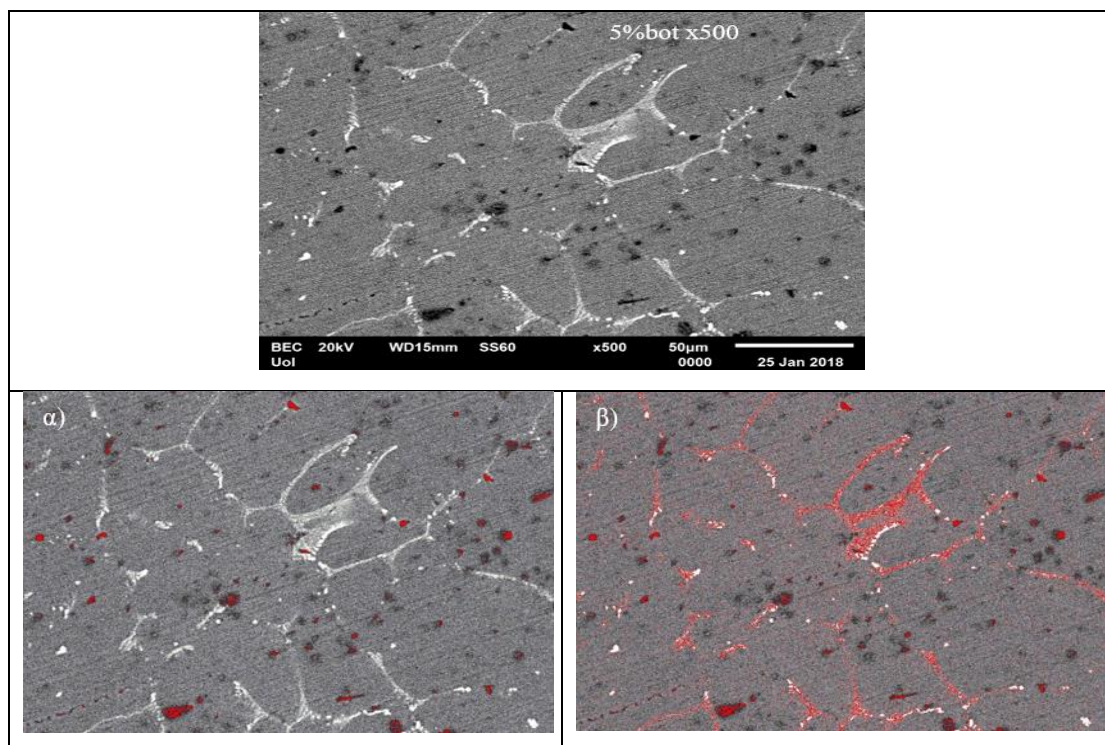


Πίνακας 7.33: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

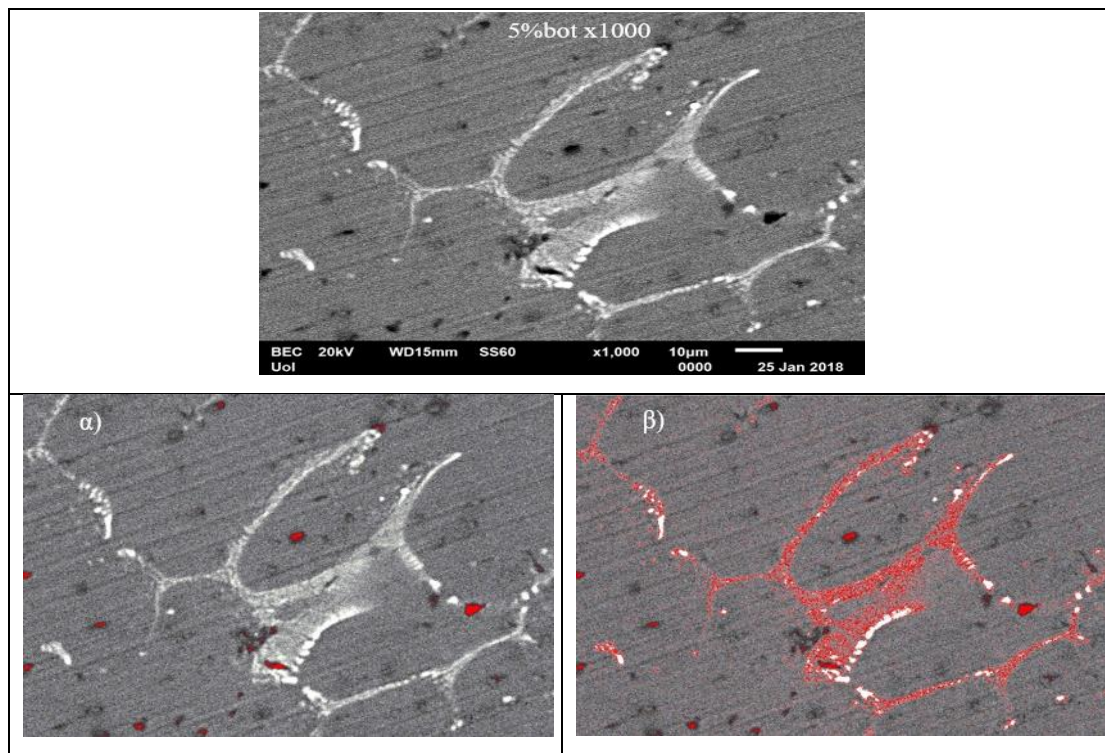
Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
5% up x500	0.18	5.83
5% up x1000	0.08	11.35

➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 7.34: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-5% κ.β. I.T. bottom x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.35: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-5% κ.β. I.T. bottom x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



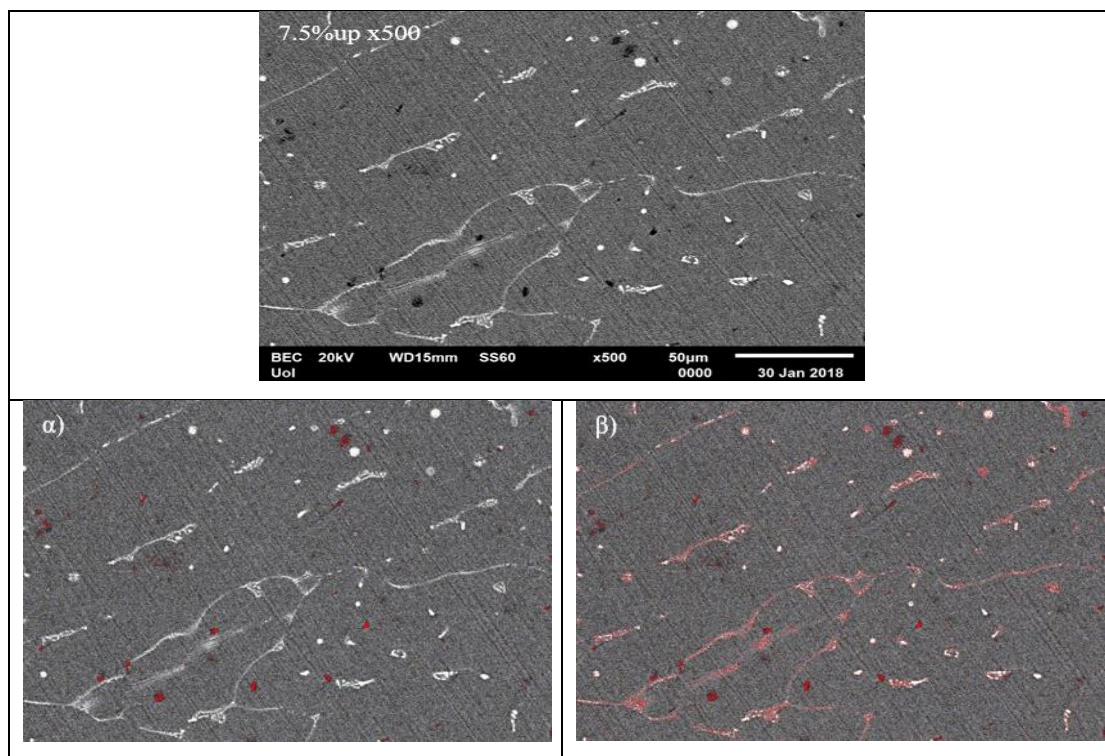
Πίνακας 7.36: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
5% bot x500	0.49	5.28
5% bot x1000	0.28	5.92

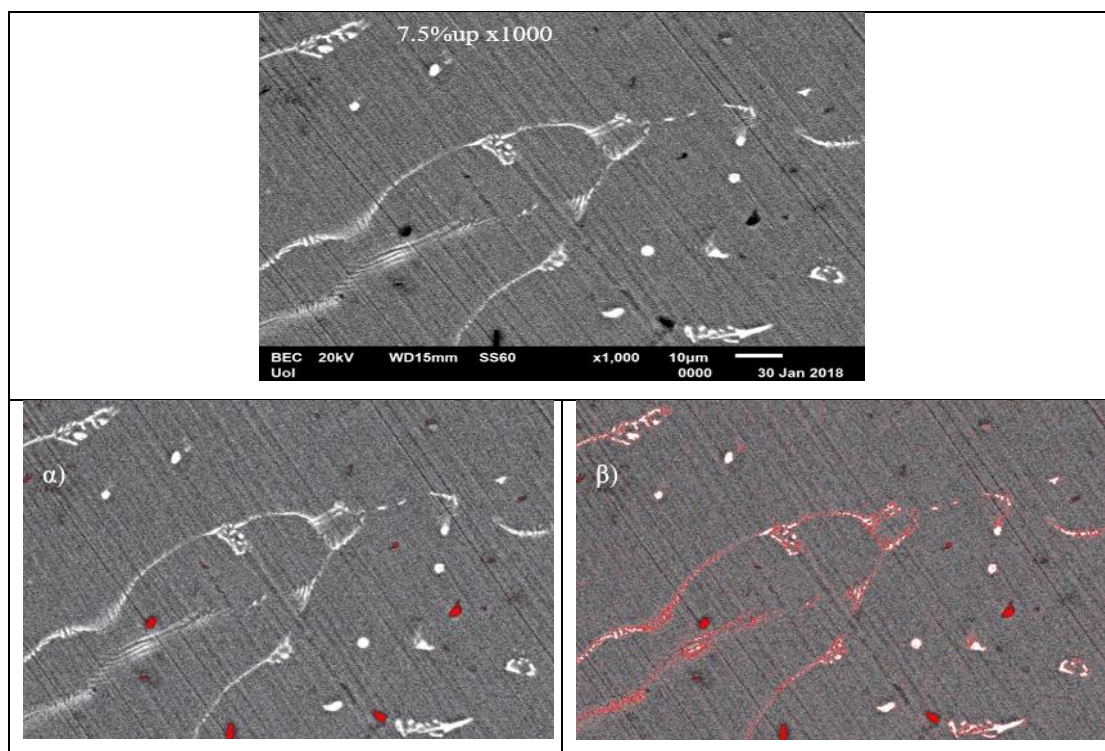
Και στην περίπτωση του συνθέτου με 5% κ.β. ενίσχυσης με ιπτάμενη τέφρα παρατηρείται συνολικά διαφορά στα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια και τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si μεταξύ του ανώτερου και του κατώτερου τμήματος. Όμως, σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται το κατώτερο τμήμα του χυτού εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας από σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας συγκριτικά με το άνω τμήμα του χυτού. Εν αντιθέσει, στο συνολικό ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια της Ι.Τ. και τις ενδομεταλλικές ενώσεις το άνω τμήμα του χυτού εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας. Ιδιαίτερα στις φωτογραφίες με μεγέθυνση x1000. Κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι πιθανόν στο ανώτερο μέρος του χυτού έχει συμβεί μεγαλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ της Ι.Τ. και του Al κατά τη διαδικασία της χύτευσης, δημιουργώντας έτσι περισσότερες ευτηκτικές ενδομεταλλικές ενώσεις τύπου Al-Fe-Si.

➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 7.37: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-7.5% κ.β. I.T. up x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.38: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-7.5% κ.β. I.T. up x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.

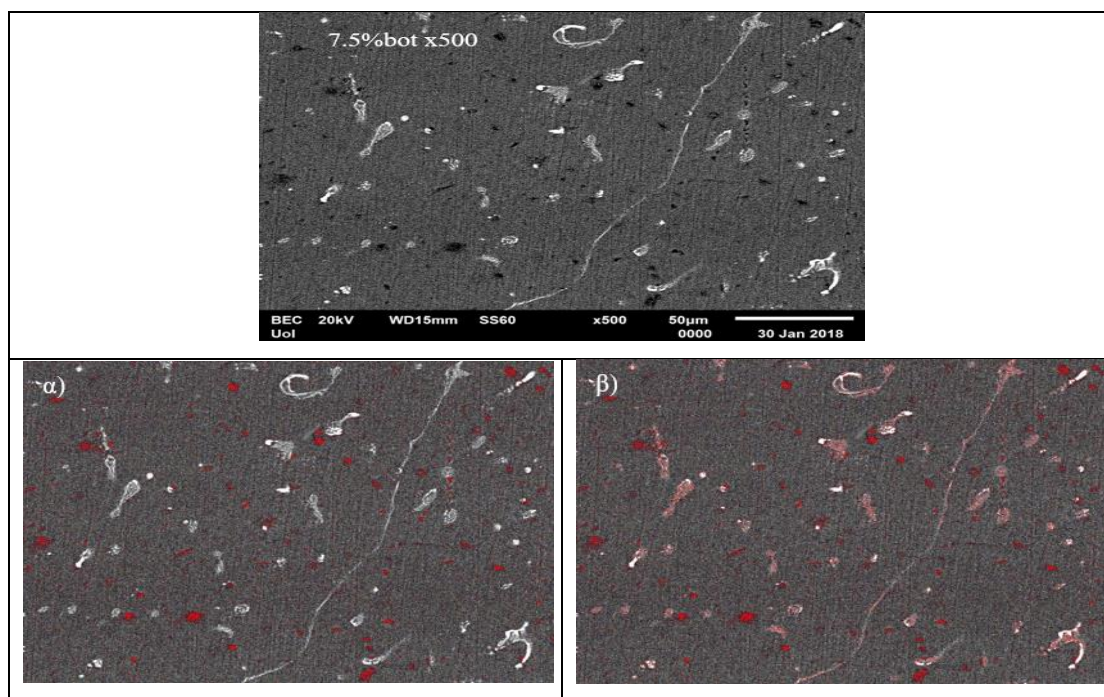


Πίνακας 7.39: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

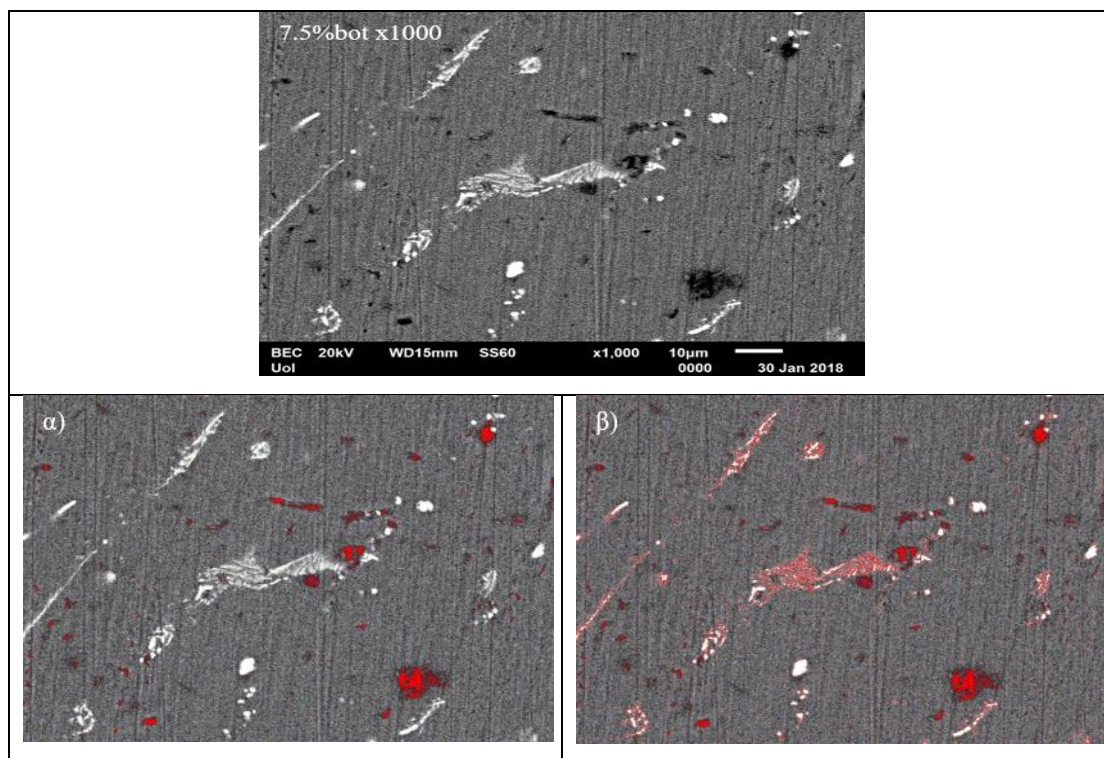
Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
7.5%up x500	1.05	4.57
7.5%up x1000	0.93	4.97

➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 7.40: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-7.5% κ.β. I.T. bottom x500: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.41: Ανάλυση με Image J του συνθέτου Al-7.5% κ.β. I.T. bottom x1000: α) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T., β) μέτρηση ποσοστού σωματιδίων της I.T. και ενδομεταλλικών ενώσεων.



Πίνακας 7.42: Ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας σύμφωνα με την ανάλυση του ImageJ.

Εικόνα ανάλυσης	% α)	% β)
7.5%bot x500	2.42	3.15
7.5%bot x1000	1.03	2.94

Για το σύνθετο υλικό με 7.5% κ.β. ενίσχυση I.T παρατηρούνται και εδώ διαφορετικά ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας και από τα σωματίδια της I.T. και από το συνολικό ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια της I.T. και τις ευτηκτικές ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si. Στην συγκεκριμένη περίπτωση εμφανίζονται και εδώ, όπως και στα σύνθετα με 5% κ.β. ενίσχυση I.T., μεγαλύτερα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια της I.T. στο κατώτερο τμήμα του χυτού και μάλιστα δείχνουν να εμφανίζουν μεγαλύτερες διαφορές συγκριτικά με το σύνθετο με ενίσχυση 5% κ.β. I.T.. Όμως και εδώ τα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας από τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si και τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας δείχνουν να είναι μεγαλύτερα στο άνω τμήμα του χυτού. Υποδεικνύοντας και εδώ ότι στο άνω τμήμα του χυτού κατά τη διαδικασία της χύτευσης υπήρξε μεγαλύτερη

αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του μητρικού υλικού, δημιουργώντας έτσι περισσότερες ευτηκτικές ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si.

7.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων της μελέτης των μικροδομικών χαρακτηριστικών των συνθέτων Al-I.T.

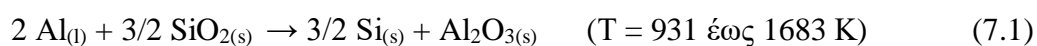
Ανακεφαλαιώνοντας τα αποτελέσματα των φωτογραφιών SEM και των αναλύσεων (χαρτογράφηση και σημειακή ανάλυση) με τη βοήθεια του EDX στα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση, αρχικά παρατηρείται και στις τρεις διαφορετικές συστάσεις (2,5% κ.β., 5% κ.β. και 7,5% κ.β.) φάσης ενίσχυσης στα σύνθετα περιορισμένη ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό του μητρικού υλικού. Η περιορισμένη ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό του μητρικού υλικού, όπως και οι αρχικές προσπάθειες που έγιναν χωρίς επιτυχία ενσωμάτωσης της ιπτάμενης τέφρας στο τηγμένο Al, οφείλεται στην περιορισμένη διαβροχή που παρουσιάζουν τα οξειδία της ιπτάμενης τέφρας με το τηγμένο Al. Όπως αναφέρεται και στο **Κεφάλαιο 2.3** η διαβροχή ενός στερεού από ένα υγρό εξαρτάται από την γωνία επαφής τους και όπως αποτυπώνεται από τον Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (2.2)$$

Για να υπάρχει ικανοποιητική διαβροχή μεταξύ των δύο συστημάτων (υγρού και στερεού) θεωρείται ζωτικής σημασίας η γωνία θ να είναι μικρότερη των 90° . Όπως όμως έχει μελετηθεί και αναφέρεται εκτενώς [44,47,59,60] για διάφορα συστήματα μη μεταλλικών υλικών (οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια) και τηγμένου μετάλλου η γωνία επαφής συνήθως αρκετά μεγαλύτερη των 90° . Συγκεκριμένα, μάλιστα για οξειδία όπως Al_2O_3 και SiO_2 (τα οποία υπάρχουν σε μεγάλα ποσοστά μέσα στην ιπτάμενη τέφρα) σε τηγμένο Al η γωνία επαφής τους είναι μεγαλύτερη των 100° σε θερμοκρασία $700^\circ C$. Επίσης, ένας ακόμα λόγος φτωχής διαβροχής είναι ότι το τηγμένο Al κοντά στο σημείο τήξης του σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα (φιλμ) οξειδίων στην επιφάνεια του υγρού μετάλλου. Το φιλμ αυτό εμποδίζει την άμεση επαφή μεταξύ υγρού μετάλλου και της κεραμικής ενίσχυσης, ανεξάρτητα από τη σύστασή της (οξείδιο, καρβίδιο, νιτρίδιο κ.α.), έτσι μπορεί να παρατηρηθούν πολύ υψηλές γωνίες επαφής στη διεπιφάνεια, φτάνοντας ακόμη και στις 160° . [54,55,57,58] Για να υπερκεραστούν αυτά τα «εμπόδια» της φτωχής διαβροχής μεταξύ των οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας και του τηγμένου μητρικού υλικού, αρχικά ήταν η αντιμετώπιση των επιφανειακών τάσεων που αναπτύσσονται με κάποιου είδους μηχανική δύναμη και στη συγκεκριμένη

περίπτωση ήταν η μηχανική ανάδευση του τήγματος σε υψηλές ταχύτητες. Ο Zhou και άλλοι [62], όμως αναφέρουν ότι ακόμη με βελτιστοποίηση των συνθηκών της μηχανικής ανάδευσης δεν κατέστη εφικτό να αντιμετωπιστούν πλήρως τα ζητήματα της φτωχής διαβροχής. Για τον λόγο αυτό κατά τη διαδικασία της χύτευσης και συγκεκριμένα τη στιγμή που εγχέονταν στο τηγμένο Al το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης, εγχέονταν παράλληλα και άλατα αλογόνων KBF_4 στο τήγμα, καθώς σύμφωνα με τους Asthana και Tewari [60] είναι δυνατή η βελτίωση της διαβροχής με την προσθήκη αλάτων. Τέλος για την βελτίωση της διαβροχής πραγματοποιήθηκε ανάδευση της ιπτάμενης τέφρας πριν τη διαδικασία της χύτευσης με σκόνη καθαρού Al, η οποία μάλιστα κρίθηκε ευεργετική.

Παράλληλα, όμως, παρατηρήθηκε εκτενής αλληλεπίδραση της ιπτάμενης τέφρας με το αλουμίνιο κατά τη διαδικασία της χύτευσης δημιουργώντας ευτηκτικές συστάσεις Al-Fe-Si στα όρια κόκκων, ενδομεταλλικές ενώσεις Al_xFe και ευτηκτικές δομές Al-Si σε όλα τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις: [108]



Επιπλέον, σε όλα τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν παρατηρήθηκε η ύπαρξη πορώδους στο εσωτερικό τους αλλά σε μικρά μεγέθη και κατέστη δυνατό να παρατηρηθεί μόνο μέσω του SEM και με τη βοήθεια της σημειακής ανάλυσης EDX. Είναι, όμως, πιθανόν το τόσο μικρού μεγέθους πορώδες να έχει δημιουργηθεί από την αλληλεπίδραση κενόσφαιρων της ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με τις αντιδράσεις (7.1) και (7.2) με το μητρικό υλικό κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης και έτσι δεν κατέστη δυνατή η αναπλήρωσή του κενού, σύμφωνα και με αποτελέσματα που παρουσίασαν οι Guo και Rohatgi [108]. Ακόμη, παρατηρήθηκε και στις τρεις διαφορετικές συστάσεις (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.), ότι τα τελικά σύνθετα υλικά παρουσιάζουν ελαφρώς διαφορετική μορφολογία των ενδομεταλλικών που σχηματίστηκαν στα όρια των κόκκων για κάθε σύσταση.

Τα αποτελέσματα της χαρτογράφησης και της σημειακής ανάλυσης της επιφάνειας μέσω EDX έδειξαν συγκεντρωτικά ότι το Si της αρχικής τέφρας κατανέμεται σε τρεις διαφορετικές μικροδομές: α) σε ευτηκτικές ενδομεταλλικές Al-Fe-Si, β) σε προευτηκτικό ή πρωτογενές Si το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης με το

μητρικό υλικό και σχηματίστηκε κατά τη στερεοποίηση και γ) στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας υπό την μορφή SiO_2 .

Ακόμη, οι περικρυσταλλικές ευτηκτικές ενδομεταλλικές φάσεις σιδήρου Al-Fe πιθανόν προέκυψαν όχι μόνο από την αντίδραση της ιπτάμενης τέφρας με το μητρικό υλικό, αλλά προϋπήρχαν ως ακαθαρσίες στο αρχικό κράμα Al . Στοιχεία τα οποία αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα, όπως Ca , K , Ti εμφανίστηκαν στις συστάσεις 5% κ.β. και 7,5% κ.β. ενίσχυσης της μήτρας, πιθανώς λόγω του υψηλότερου ποσοστού ιπτάμενης τέφρας στο εσωτερικό της μήτρας.

Πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι σύμφωνα με την αντίδραση (7.3) υπάρχει η δημιουργία σκωρίας K-Al-F κατά την αντίδραση των αλάτων αλογόνων, με το τηγμένο Al , δημιουργώντας τις φάσεις KAlF_4 και K_3AlF_6 . Οι φάσεις αυτές είναι «ελαφριές» και βρίσκονται στην επιφάνεια του τηγμένου αλουμινίου. Αμέσως, πριν την χύτευση των σύνθετων υλικών η τυχόν σκωρία που δημιουργούνταν στην επιφάνεια του υλικού αφαιρούνταν από το τήγμα και για αυτό το λόγο πιθανόν δεν εμφανίζονται ενώσεις τύπου K-Al-F στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών.

Τέλος, σε όλες τις χαρτογραφήσεις παρατηρήθηκε η ύπαρξη οξυγόνου αλλά όχι σε υψηλά ποσοστά, πράγμα το οποίο είναι απολύτως λογικό καθώς η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κατά βάση από οξειδία αλλά και το Al παρουσιάζει υψηλή συγγένεια με το οξυγόνο, έτσι είναι δυνατή η ανάπτυξη οξειδίων Al_2O_3 κατά τη διαδικασία της χύτευσης.

Σε ότι αφορά τα αποτελέσματα της εξέτασης των σύνθετων υλικών με το πρόγραμμα ImageJ για την μέτρηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας των συνθέτων για το χυτό με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας 2.5% κ.β. το άνω τμήμα του χυτού παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας και από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας αλλά και από ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si που προέρχονται από την αντίδραση του μητρικού υλικού με την φάση της ενίσχυσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι τα οξειδία από τα οποία αποτελείται η ιπτάμενη τέφρα έχουν χαμηλό ειδικό βάρος και έτσι κατά τη διαδικασία της χύτευσης ανεβαίνουν στα υψηλότερα τμήματα του χυτού.

Για τα σύνθετα με 5% και 7.5% κ.β. ενίσχυση με ιπτάμενη τέφρα, τα αποτελέσματα διαφέρουν ελαφρά συγκριτικά με τα σύνθετα υλικά με 2.5% κ.β. I.T. , καθώς σε αυτή την περίπτωση το τμήμα του χυτού που παρουσιάζει μεγαλύτερο

ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας είναι το κατώτερο τμήμα. Όμως, σε αυτή την περίπτωση οι ενδομεταλλικές φάσεις Al-Fe-Si που δημιουργήθηκαν από την αντίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού και της I.T. παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά στα ανώτερα τμήματα των χυτών με 5% και 7.5% κ.β. ενίσχυση. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει καθώς τα αρχικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα και το μονολιθικό αλουμίνιο, συνέχισαν να δημιουργούν ενδομεταλλικές φάσεις κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης και καθώς όπως αναφέρθηκε λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους των οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας βρισκόταν μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων στο ανώτερο τμήμα των χυτών, για τον λόγο αυτό πιθανόν παρουσιάζουν τα τελικά σύνθετα υλικά μεγαλύτερο ποσοστό ενδομεταλλικών φάσεων στα ανώτερα τμήματά τους.

Κεφάλαιο 8: Μελέτη της σκληρότητας και συμπεριφοράς σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης των μονολιθικών και σύνθετων υλικών

8.1 Μετρήσεις σκληρότητας και μικροσκληρότητας των σύνθετων υλικών.

Αφού εξετάστηκε η μικροδομή των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας, οι οποίες συγκρίθηκαν και με τα αποτελέσματα σε αντίστοιχες μετρήσεις για χυτό εμπορικά καθαρού αλουμινίου. Οι μετρήσεις σκληρότητας και μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν σε κάθε σύσταση (2.5%, 5%, και 7.5% w.t. I.T.) και επίσης τα σύνθετα υλικά χωρίστηκαν σε τμήματα (άνωτερο-κατώτερο), όπως και στην εξέταση της μικροδομής τους. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 5 μετρήσεις και ακολούθως μετρήθηκε η μέση τιμή των μετρήσεων για κάθε δείγμα με σκοπό την αποφυγή τυχόν λαθών. Ακόμη, μετρήσεις σκληρότητας και μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν για λόγους σύγκρισης σε εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, σε χυτό καθαρά εμπορικού αλουμινίου (1050) και σε έλασμα.

Στους Πίνακες 8.1-8.4 και στις Εικόνες 8.1-8.8 γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν μετά το πέρας των δοκιμών σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας στα σύνθετα υλικά Al-I.T..

Πίνακας 8.1: Αποτελέσματα σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας μήτρας του Al για το σύνθετο υλικό με 2,5% κ.β. Ιπτάμενη Τέφρα.

Δοκίμια	Σκληρότητα (HB_{10})	Μικροσκληρότητα (HV 1gf/10s)
Al_2,5%w.t.F.A._bottom	44,95 ± 1,62	45,92 ± 2,13
Al_2,5%w.t.F.A._up	45,56 ± 3,50	47,24 ± 1,34
Al_2,5%w.t.F.A.	45,26 ± 2,56	46,58 ± 1,73

Πίνακας 8.2: Αποτελέσματα σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας μήτρας του Al για το σύνθετο υλικό με 5% κ.β. Ιπτάμενη Τέφρα.

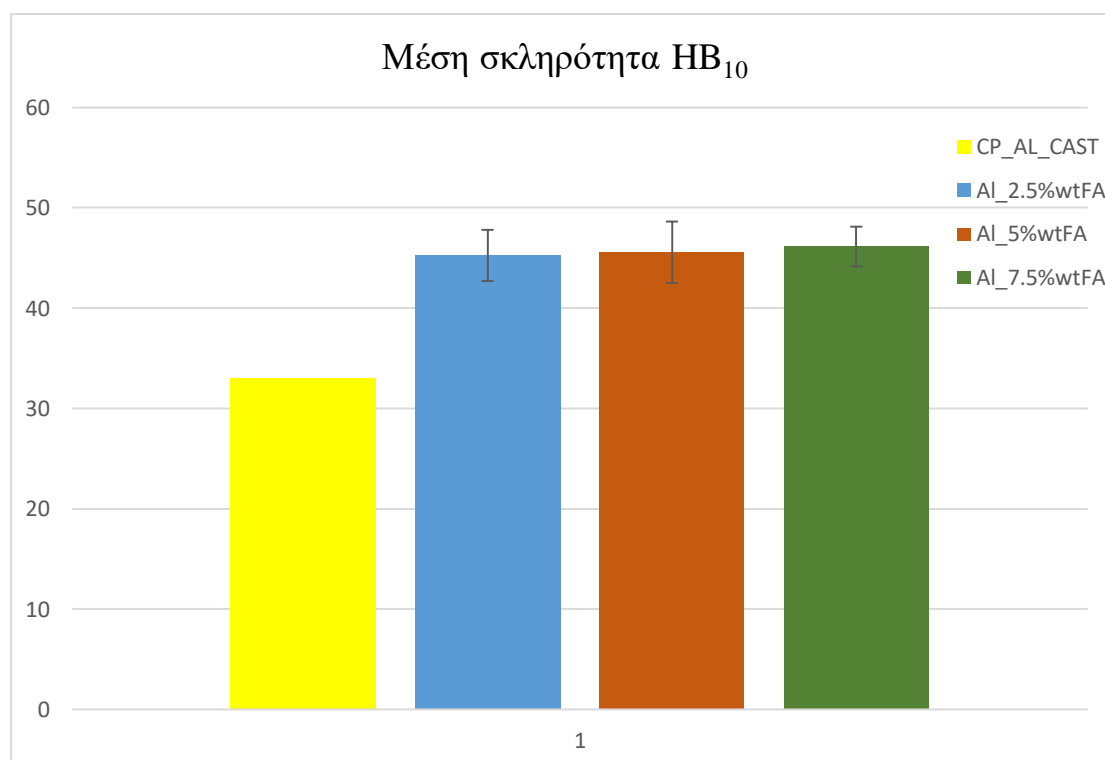
Δοκίμια	Σκληρότητα (HB_{10})	Μικροσκληρότητα (HV 1gf/10s)
Al_5%w.t.F.A._bottom	45,20 ± 2,67	46,06 ± 1,15
Al_5%w.t.F.A._up	45,92 ± 3,44	47,62 ± 2,56
Al_5%w.t.F.A.	45,56 ± 3,05	46,84 ± 1,86

Πίνακας 8.3: Αποτελέσματα σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας μήτρας του Al για το σύνθετο υλικό με 7,5% κ.β. Ιπτάμενη Τέφρα.

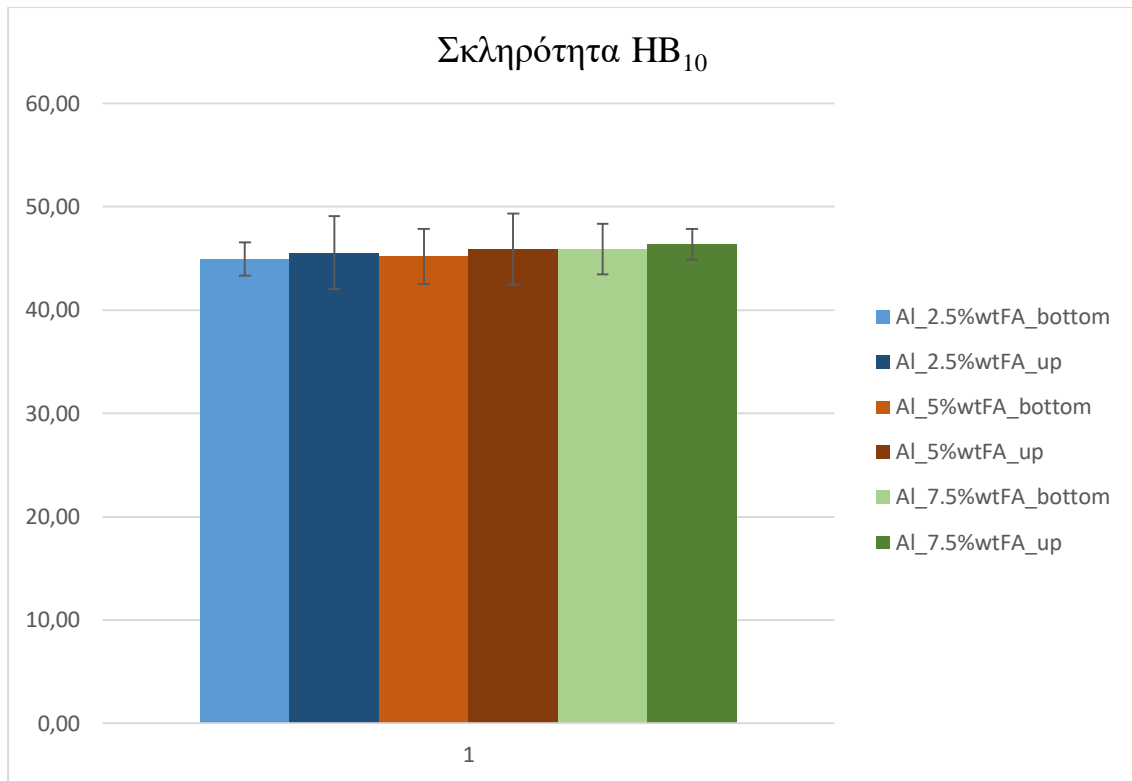
Δοκίμια	Σκληρότητα (HB_{10})	Μικροσκληρότητα (HV 1gf/10s)
Al_7,5%w.t.F.A._bottom	45,90 ± 2,46	48,52 ± 1,03
Al_7,5%w.t.F.A._up	46,38 ± 1,49	50,92 ± 1,66
Al_7,5%w.t.F.A.	46,14 ± 1,98	49,72 ± 1,35

Πίνακας 8.4: Σύγκριση σκληρότητας (HB_{10}) και μικροσκληρότητας μήτρας του Al των συνθέτων υλικών με χυτό καθαρά εμπορικού αλουμινίου.

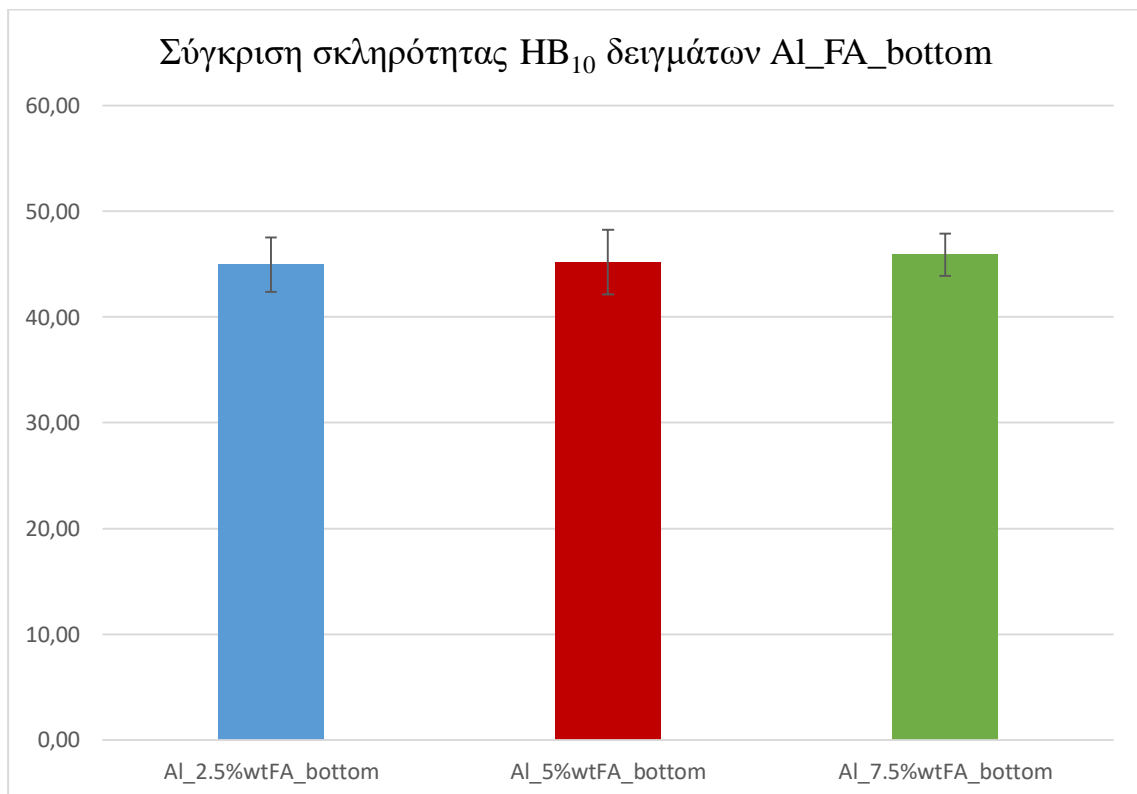
Δοκίμια	Σκληρότητα (HB_{10})	Μικροσκληρότητα (HV 1gf/10s)
CP_Al_CAST	32 ± 0	33 ± 2
CP_Al_SHEET	35 ± 1	-
CP_Al_VAM	39 ± 2	-
Al_2,5%w.t.F.A.	45,26 ± 2,56	46,58 ± 1,73
Al_5%w.t.F.A.	45,56 ± 3,05	46,84 ± 1,86
Al_7,5%w.t.F.A.	46,14 ± 1,98	49,72 ± 1,35



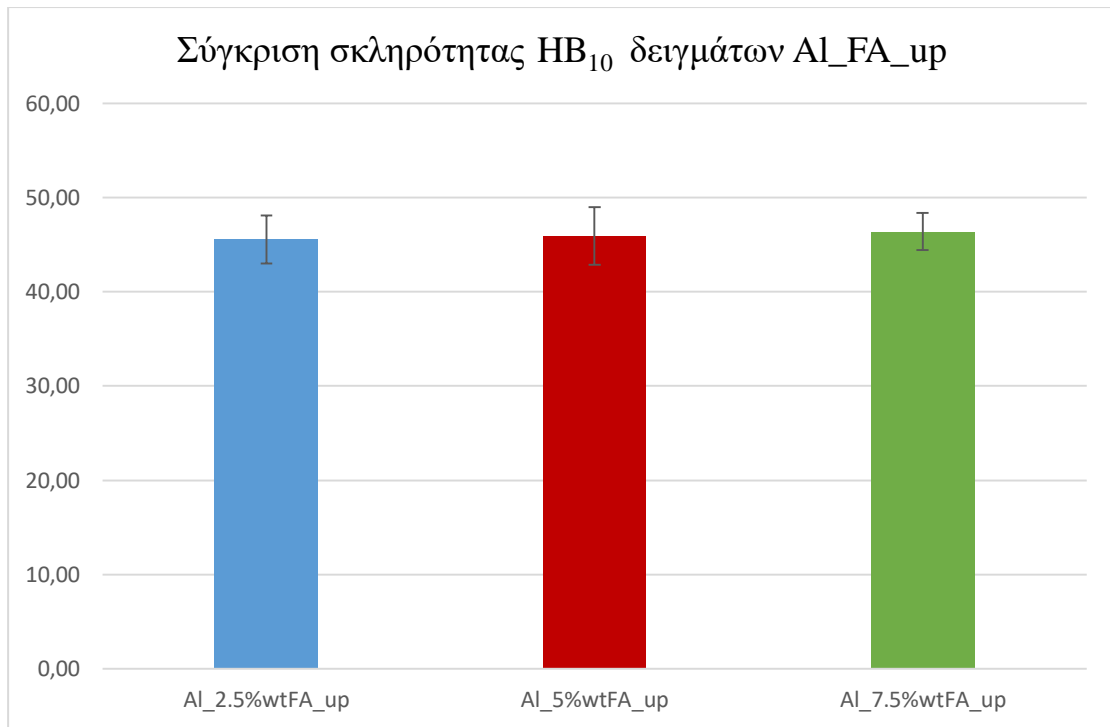
Εικόνα 8.1: Διάγραμμα σύγκρισης σκληρότητας (HB_{10}) των συνθέτων υλικών και του εμπορικά καθαρού αλουμινίου.



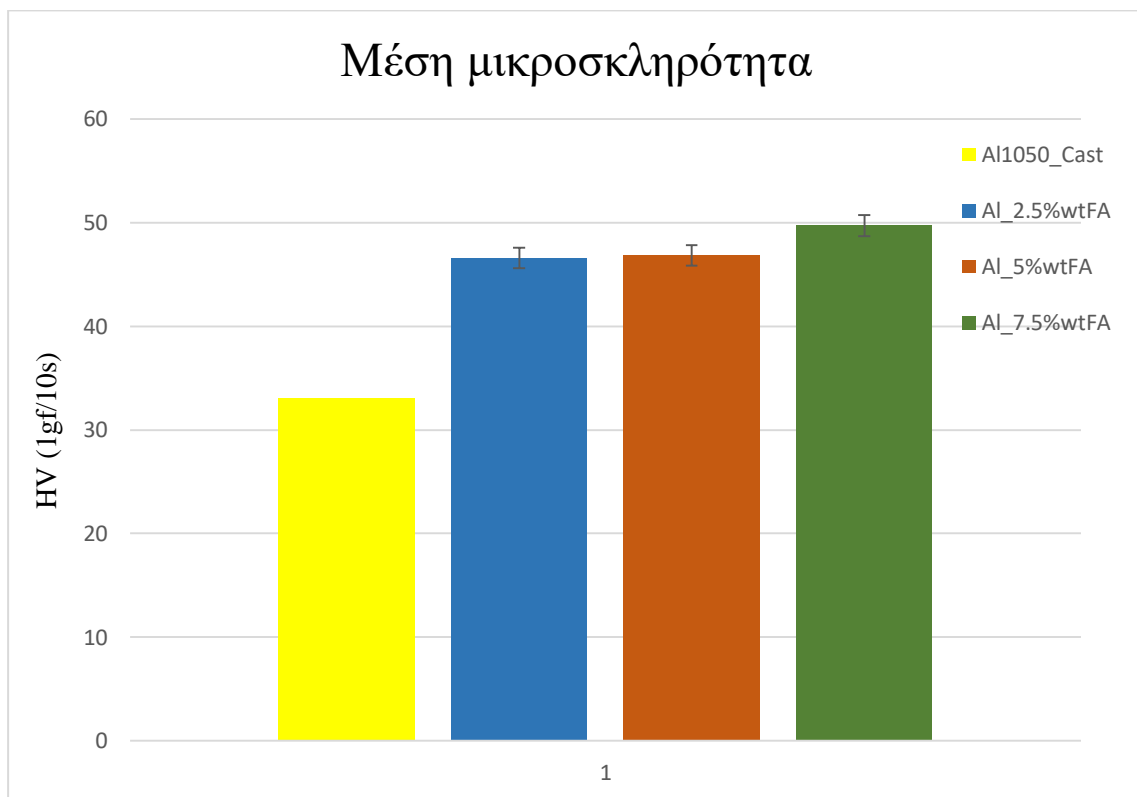
Εικόνα 8.2: Διάγραμμα σύγκρισης σκληρότητας (HB₁₀) των συνθέτων υλικών για τα ανώτερα και κατώτερα τμήματα του υλικού (bottom-up).



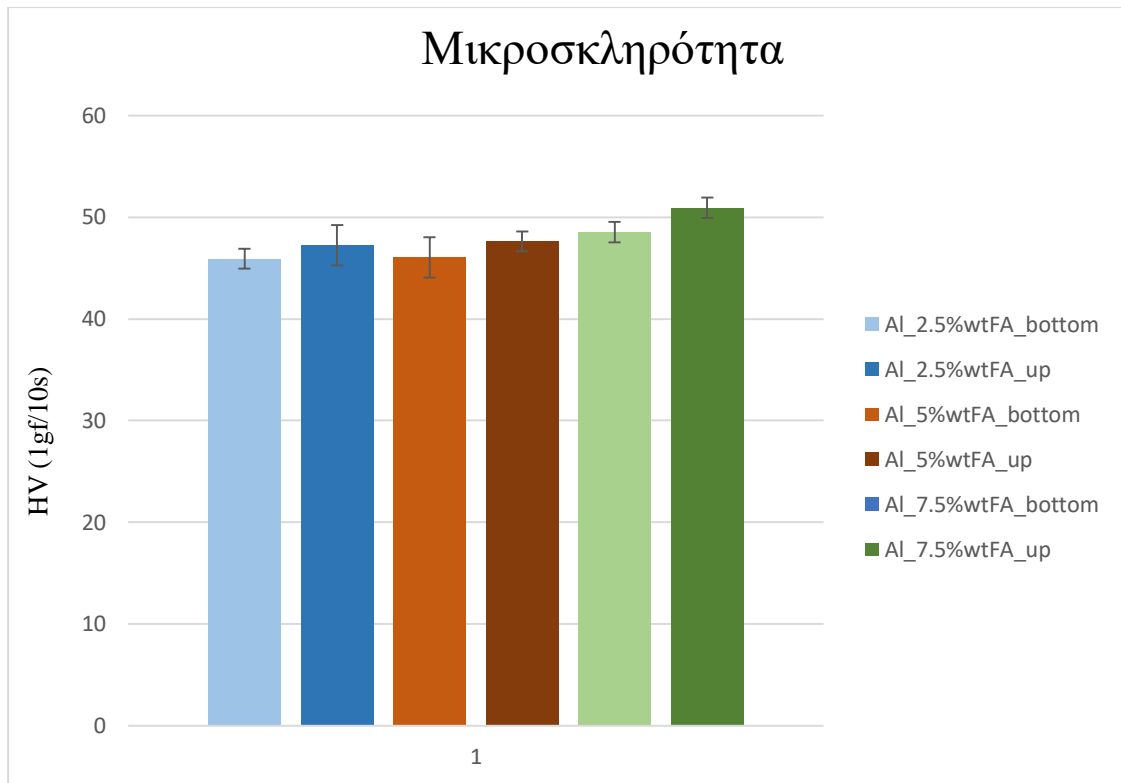
Εικόνα 8.3: Διάγραμμα σύγκρισης σκληρότητας (HB₁₀) των κατώτερων τμημάτων των συνθέτων υλικών (Al_FA_bottom).



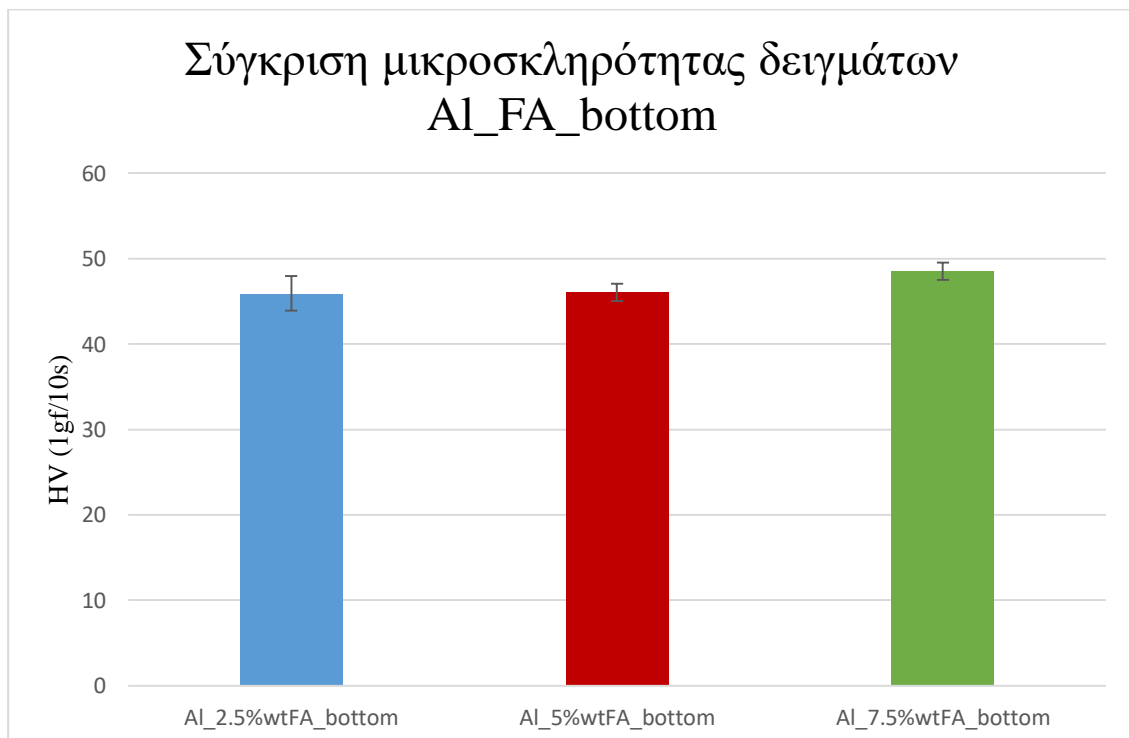
Εικόνα 8.4: Διάγραμμα σύγκρισης σκληρότητας (HB₁₀) των ανώτερων τμημάτων των συνθέτων υλικών (Al_FA_up).



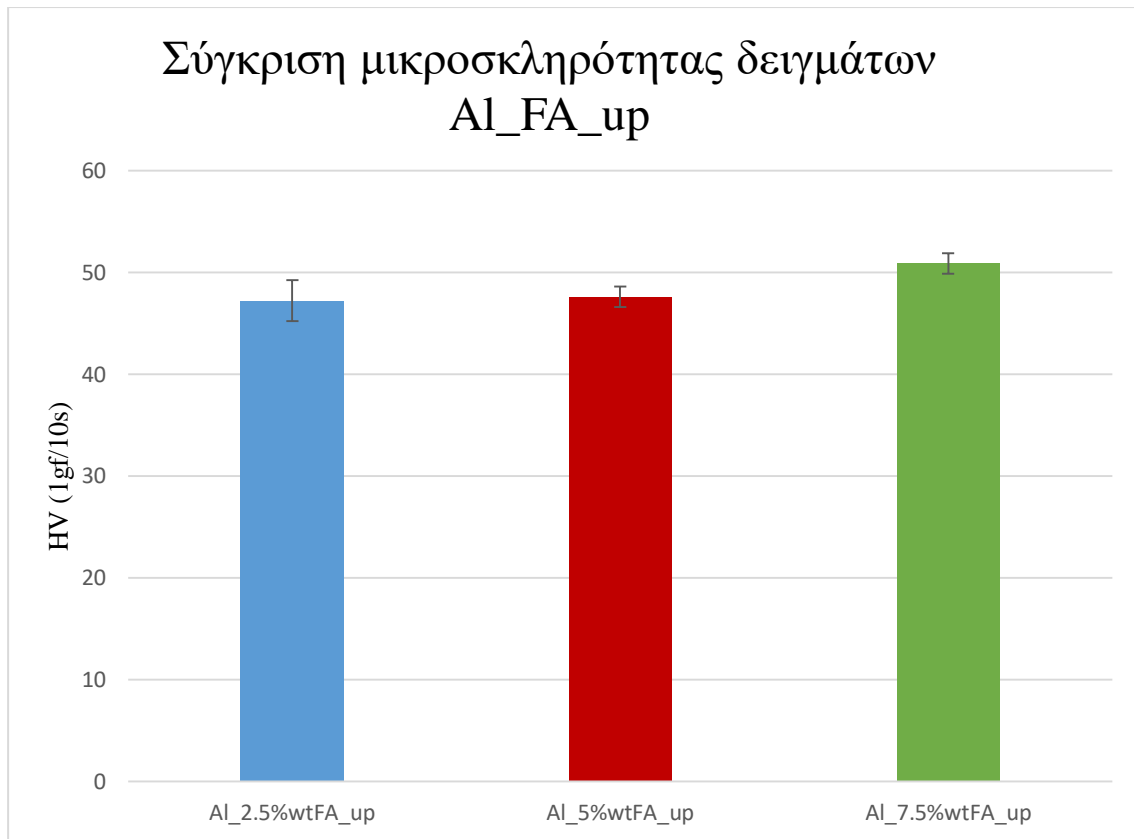
Εικόνα 8.5: Διάγραμμα σύγκρισης μικροσκληρότητας των συνθέτων υλικών και του εμπορικά καθαρού αλουμινίου.



Εικόνα 8.6: Διάγραμμα σύγκρισης μικροσκληρότητας των συνθέτων υλικών για τα ανώτερα και κατώτερα τμήματα του υλικού (bottom-up).



Εικόνα 8.7: Διάγραμμα σύγκρισης μικροσκληρότητας των κατώτερων τμημάτων των συνθέτων υλικών (Al_FA_bottom).



Εικόνα 8.8: Διάγραμμα σύγκρισης μικροσκληρότητας των ανώτερων τμημάτων των συνθέτων υλικών (Al_FA_up).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα υλικά φαίνεται ότι πιθανόν η σκληρότητα των σύνθετων υλικών αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας που επιχειρήθηκε να εισαχθεί στο μητρικό υλικό. Ακόμη, παρατηρήθηκε αύξηση της σκληρότητας των συνθέτων υλικών στο σύνολό τους συγκριτικά με το μονολιθικό, μητρικό υλικό. Επίσης, για κάθε διαφορετικό ποσοστό που παράχθηκε με τη μέθοδο της χύτευσης η σκληρότητα δείχνει να διαφοροποιείται. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνει το ποσοστό της ενίσχυσης, δείχνει να αυξάνει και η σκληρότητα του συνθέτου υλικού. Ενώ και σε αυτό το σημείο παρατηρούνται διαφορές στις σκληρότητες του ανώτερου και του κατώτερου τμήματος του χυτού κάθε σύνθετου υλικού. Τα ανώτερα τμήματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας για κάθε ποσοστό κάτι που πιθανότατα οφείλεται σε ανομοιόμορφη κατανομή των οξειδίων της φάσης ενίσχυσης στο χυτό.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μικροσκληρότητας για τα σύνθετα υλικά συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της σκληρότητας για τα σύνθετα

υλικά. Αναλυτικότερα και εδώ παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση της μικροσκληρότητας των συνθέτων υλικών όσο το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης αυξάνεται στο εσωτερικό της μήτρας. Επιπλέον η μικροσκληρότητα των συνθέτων υλικών παρουσιάζει μια αρκετά αξιόλογη συμπεριφορά σε σχέση με τη μικροσκληρότητα που παρουσιάζει το χυτό του μητρικού υλικού. Ενώ και σε αυτή την περίπτωση τα ανώτερα τμήματα των χυτών κάθε σύνθετου υλικού παρουσιάζουν αυξημένη μικροσκληρότητα σε σχέση με τα κατώτερα τμήματα.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από τις μετρήσεις σκληρότητας HB₁₀ και μικροσκληρότητας των σύνθετων υλικών που παράχθηκαν, αρχικά φαίνεται τα σύνθετα υλικά στο σύνολό τους να παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας HB₁₀ και μικροσκληρότητας. Επιπλέον, όσο αυξάνεται το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης που εισήχθη στο μητρικό υλικό κατά τη διαδικασία της χύτευσης τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν, υψηλότερες μέσες τιμές σκληρότητας HB₁₀ και μικροσκληρότητας. Ακόμη, τα διαφορετικά τμήματα του χυτού (up και bottom) για κάθε μία από τις διαφορετικές συστάσεις της φάσης ενίσχυσης που παρήχθησαν έδειξαν διαφορετικά αποτελέσματα στις τιμές σκληρότητας τους, το οποίο είναι δυνατόν να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η κατανομή της φάσης ενίσχυσης μπορεί να είναι ανόμοια μέσα σε όλο το εύρος του χυτού. Φαινόμενο το οποίο επιβεβαιώνεται από την εξέταση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας και των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si με τη βοήθεια του προγράμματος ImageJ. Συγκεκριμένα, τα άνω τμήματα των χυτών εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας HB₁₀ και μικροσκληρότητας.

Σύμφωνα και με αναφορές που γίνονται στη βιβλιογραφία [9,15] η διαφορετική κατανομή της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του χυτού είναι κάτι που είναι αρκετά πιθανό να συμβεί, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα που παρουσιάζει η φάση ενίσχυσης, συγκριτικά με το μητρικό υλικό, όπως συμβαίνει και εν προκειμένω με την ιπτάμενη τέφρα. Μελετώντας και τα αποτελέσματα των μικροδομών (κεφάλαιο 7), πρέπει να επισημανθεί ότι πέρα από την ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο αλουμίνιο, υπήρξαν και αντιδράσεις μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και του μητρικού υλικού, δίνοντας έτσι ενδομεταλλικές ενώσεις με τη μορφή Al-Fe-Si και Al_xFe. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για την σκλήρυνση των σύνθετων υλικών που παρατηρείται δεν ευθύνεται αποκλειστικά η εισαγωγή των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό, αλλά και η αλληλεπίδραση

μεταξύ του μητρικού υλικού και της ιπτάμενης τέφρας με τη δημιουργία στερεού διαλύματος.

8.2 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης συνθέτων Αλουμινίου-Ιπτάμενης Τέφρας

Στο παρόν υποκεφάλαιο επιχειρήθηκε η πραγματοποίηση μιας προσέγγισης της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν σύνθετα αλουμινίου με φάση ενίσχυσης ελληνική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης, όταν τα σύνθετα έρχονται σε επαφή με μια αντιμαχόμενη επιφάνεια. Το κράμα του μητρικού υλικού, όπως και η φάση ενίσχυσης της μήτρας, είναι ίσως οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν:

- α) την απώλεια όγκου του υλικού
- β) το ρυθμό φθοράς του
- γ) το συντελεστή φθοράς
- δ) το σχηματισμό του ίχνους της τροχιάς της αντιμαχόμενης επιφάνειας στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού
- ε) το μέγεθος των θραυσμάτων του εξεταζόμενου υλικού κ.α.

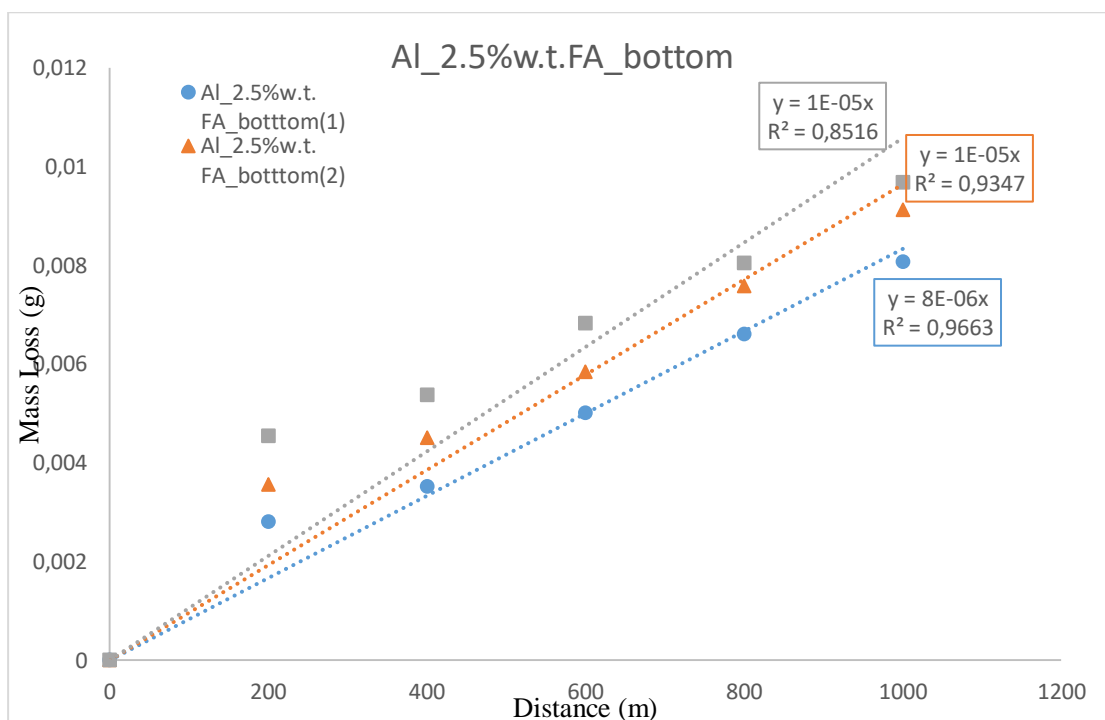
Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται συναρτήσει του μητρικού υλικού (Al 1050) και της φάσης ενίσχυσης της μήτρας (I.T.) για κάθε σύνθετο ξεχωριστά σύμφωνα με το ποσοστό ενίσχυσης της μήτρας (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.). Επιπλέον, για κάθε σύνθετο πραγματοποιήθηκε όπως και στην εξέταση της μικροδομής τους και της σκληρότητας και μικροσκληροτητάς τους διαχωρισμός σε ανώτερο και κατώτερο (up-bottom) τμήμα του χυτού. Τέλος, έγινε μια προσπάθεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων της φθοράς και για τα τρία διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης της μήτρας και συγκριτικά με το μητρικό υλικό, καθώς και για τα ανώτερα και κατώτερα τμήματα των χυτών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μελέτης της αντίστασης σε φθορά ολίσθησης των σύνθετων υλικών, πραγματοποιούνταν παύσεις στην κίνηση του αντιμαχόμενου σώματος στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού κάθε 200 m, ώστε το εξεταζόμενο υλικό να ζυγιστεί και να καταγραφεί η απώλεια της μάζας του. Ο ρυθμός φθοράς υπολογίστηκε από την εξίσωση της εφαπτομένης, στα διαγράμματα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε δείγμα το πείραμα φθοράς ολίσθησης επαναλήφθηκε 3 φορές για βέλτιστη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

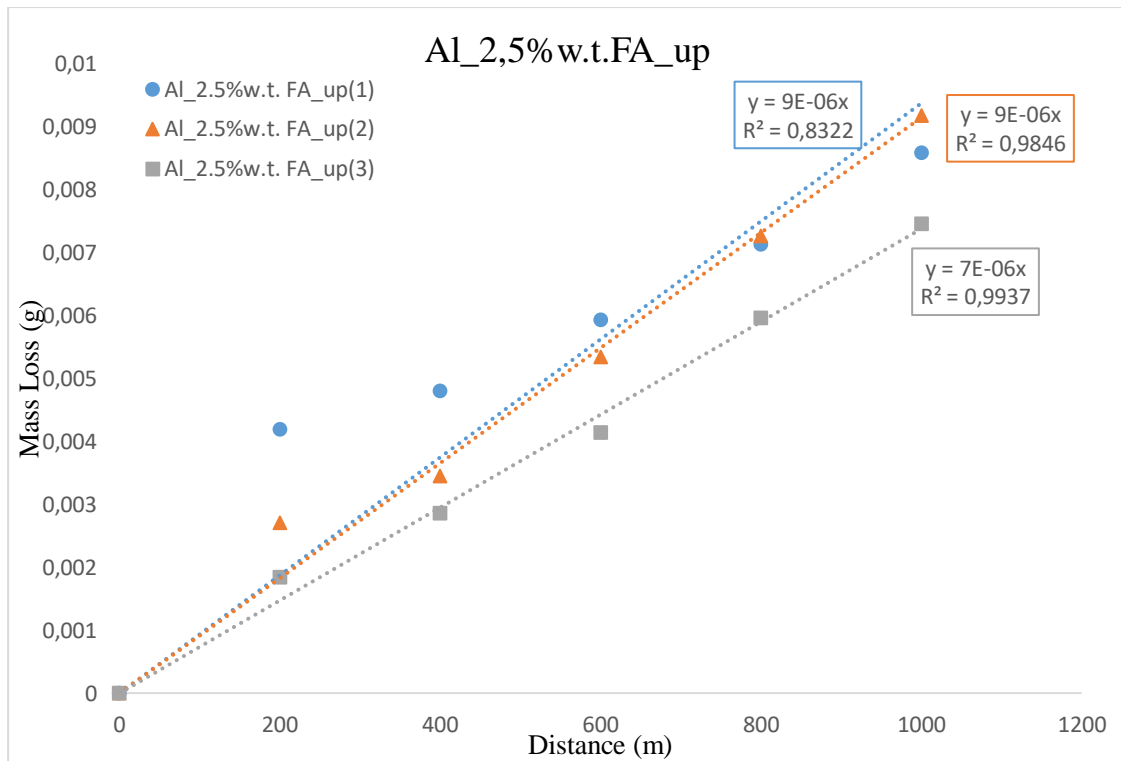
Πίνακας 8.5: Δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για δοκιμές φθοράς ολίσθησης και επαναλήψεις δοκιμών σε κάθε δείγμα.

Δοκίμια	Επαναλήψεις Φθοράς Ολίσθησης
Al_2,5%w.t._F.A._bottom	3
Al_2,5%w.t._F.A._up	3
Al_5%w.t._F.A._bottom	3
Al_5%w.t._F.A._up	3
Al_7,5%w.t._F.A._bottom	3
Al_7,5%w.t._F.A._up	3

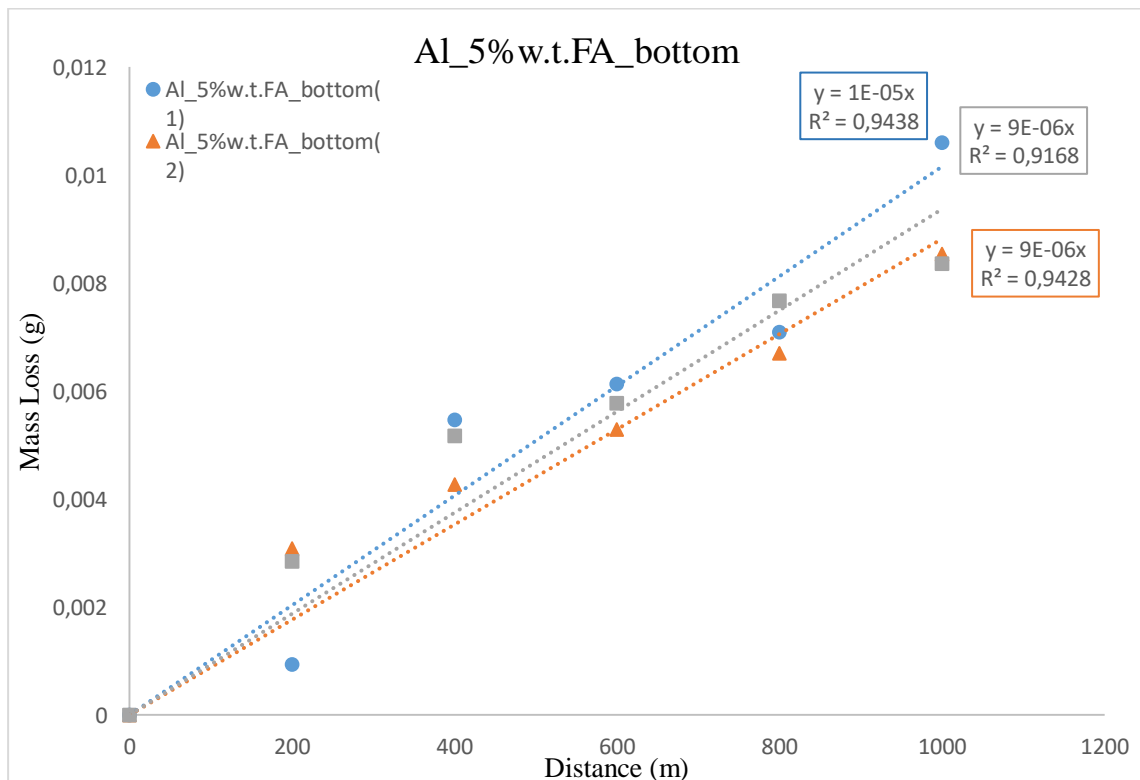
8.2.1 Διαγράμματα απώλειας μάζας



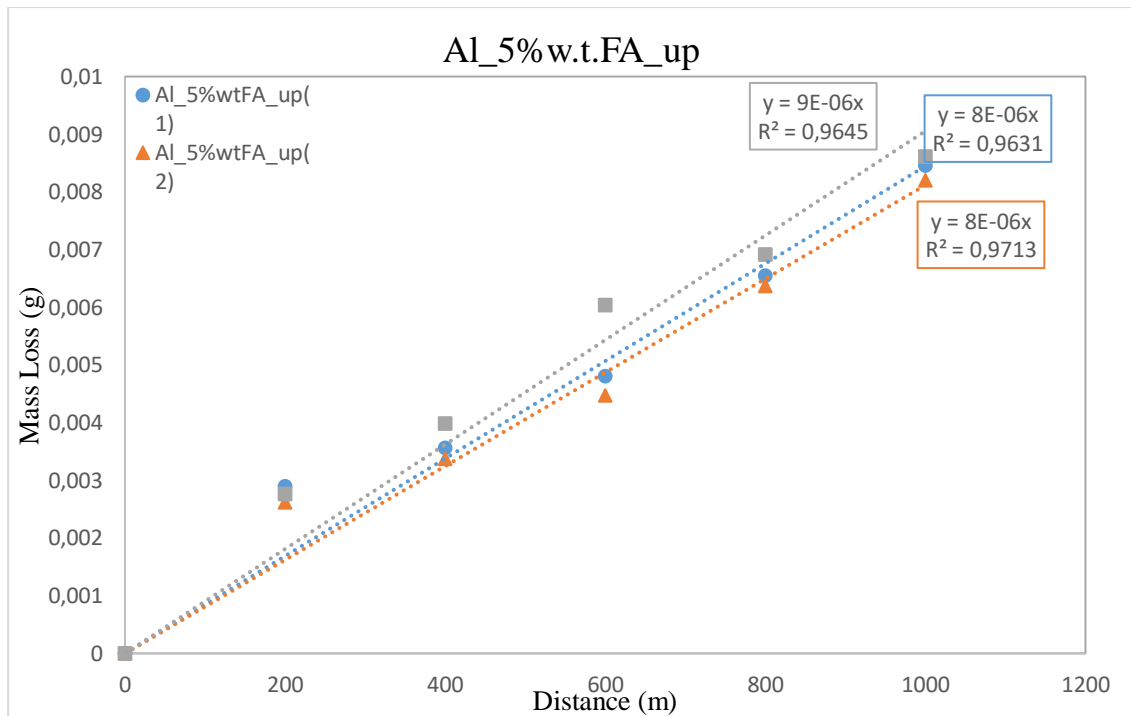
Εικόνα 8.9: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_2,5%w.t.F.A._bottom.



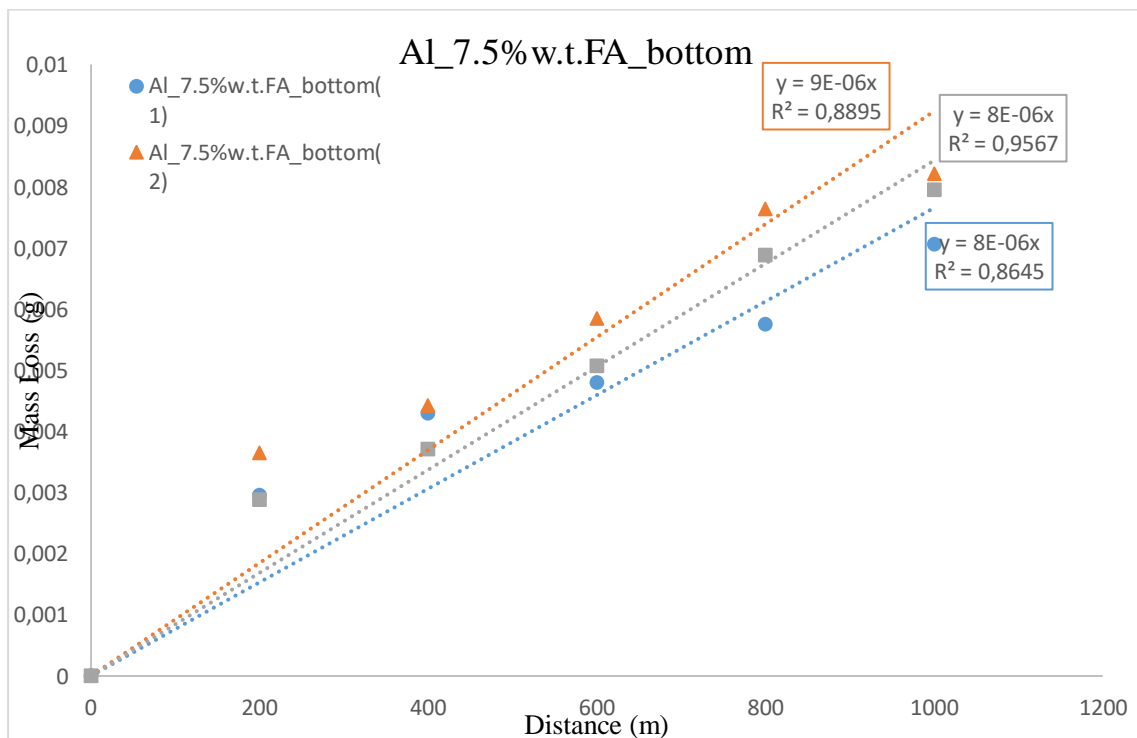
Εικόνα 8.10: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_2,5%w.t.F.A._up.



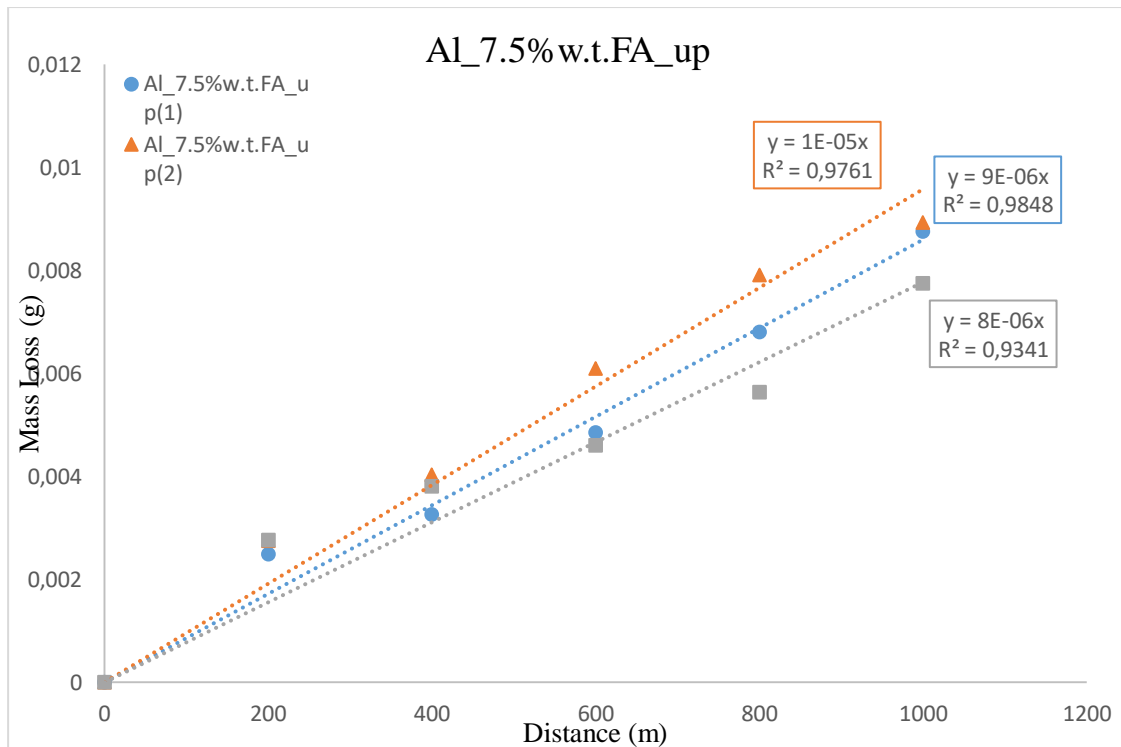
Εικόνα 8.11: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_5%w.t.F.A._bottom.



Εικόνα 8.12 Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_5%w.t.F.A._up.



Εικόνα 8.13: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_7,5%w.t.F.A._bottom.



Εικόνα 8.14: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το σύνθετο υλικό Al_7,5% w.t.F.A._up.

8.2.2 Ρυθμοί φθοράς συνθέτων υλικών

Οι ρυθμοί φθοράς των συνθέτων υλικών υπολογίστηκαν για το κάθε δείγμα ξεχωριστά από την εξίσωση της εφαπτομένης, στα διαγράμματα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης (**Εικόνα 8.9-8.14**).

Πίνακας 8.6: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_2,5% w.t.FA_bottom

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς ($g \cdot 10^{-6} / (N \cdot m)$)
Al_2,5% w.t.F.A._bottom(1)	8.33
Al_2,5% w.t.F.A._bottom(2)	9.64
Al_2,5% w.t.F.A._bottom(3)	10.6
Al_2,5% w.t.F.A._bottom	9.52 ± 1,14

Πίνακας 8.7: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_2,5% w.t.FA_up

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς ($g \cdot 10^{-6} / (N \cdot m)$)
Al_2,5% w.t.F.A._up(1)	9,38
Al_2,5% w.t.F.A._up(2)	9.15
Al_2,5% w.t.F.A._up(3)	7.38
Al_2,5% w.t.F.A._up	8,64 ± 1,09

Πίνακας 8.8: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{2,5%}w.t.FA

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{2,5%} w.t.F.A._bottom	9,52
Al _{2,5%} w.t.F.A._up	8,64
Al_{2,5%}w.t.F.A.	9,08 ± 0,31

Πίνακας 8.9: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{5%}w.t.FA_bottom

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{5%} w.t.F.A._bottom(1)	8.82
Al _{5%} w.t.F.A._bottom(2)	9.37
Al _{5%} w.t.F.A._bottom(3)	10.2
Al_{5%}w.t.F.A._bottom	9.46 ± 0,69

Πίνακας 8.10: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{5%}w.t.FA_up

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{5%} w.t.F.A._up(1)	8,45
Al _{5%} w.t.F.A._up(2)	8.12
Al _{5%} w.t.F.A._up(3)	9,06
Al_{5%}w.t.F.A._up	8,54 ± 0,48

Πίνακας 8.11: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{5%}w.t.FA

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{5%} w.t.F.A._bottom	9.46
Al _{5%} w.t.F.A._up	8,54
Al_{5%}w.t.F.A.	9,01 ± 0,31

Πίνακας 8.12: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{7,5%}w.t.FA_bottom

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{7,5%} w.t.F.A._bottom(1)	7,66
Al _{7,5%} w.t.F.A._bottom(2)	9,24
Al _{7,5%} w.t.F.A._bottom(3)	8,43
Al_{7,5%}w.t.F.A._bottom	8,44 ± 0,47

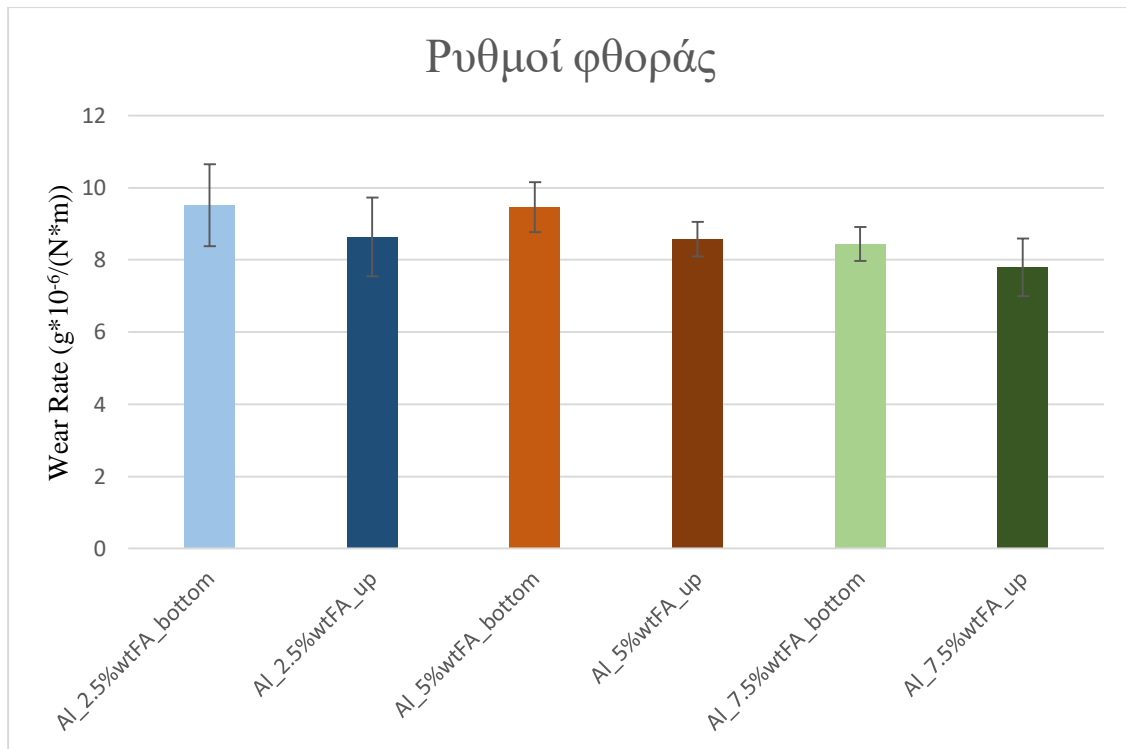
Πίνακας 8.13: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{7,5%}w.t.FA_{up}

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{7,5%} w.t.F.A._up(1)	8,60
Al _{7,5%} w.t.F.A._up(2)	7,00
Al _{7,5%} w.t.F.A._up(3)	7,77
Al_{7,5%}w.t.F.A._up	7,79 ± 0,80

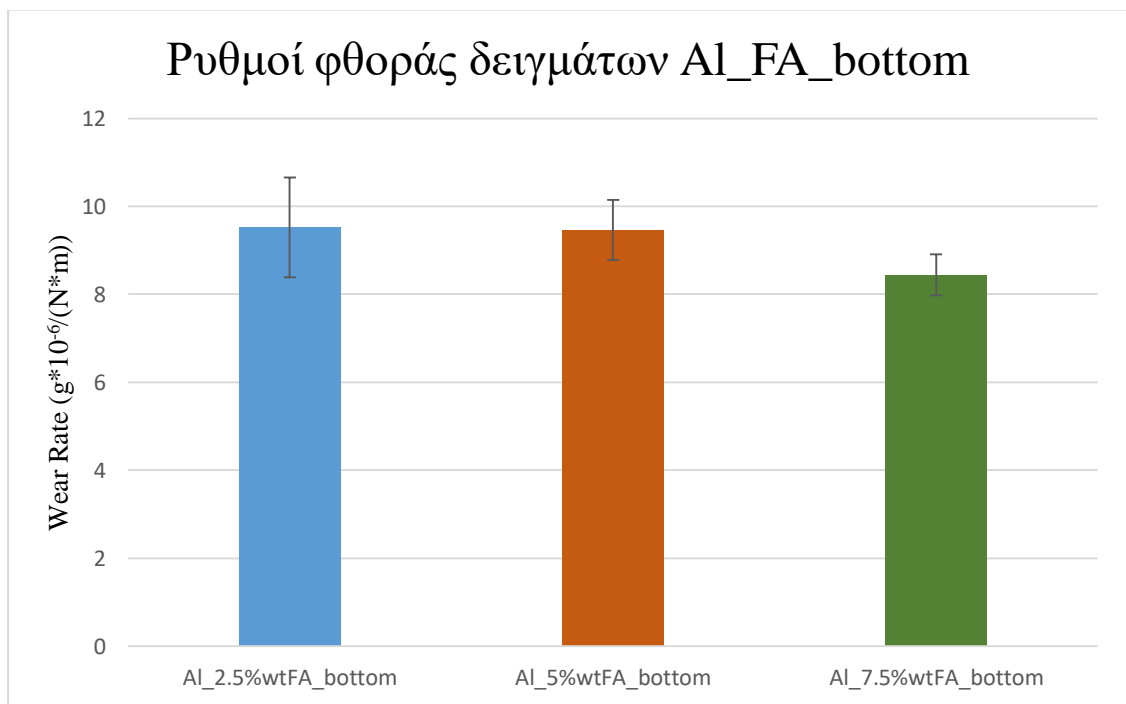
Πίνακας 8.14: Ρυθμοί φθοράς και μέσος όρος που προκύπτει για το σύνθετο Al_{7,5%}w.t.FA

Δοκίμια	Ρυθμός Φθοράς (g*10 ⁻⁶ /(N*m))
Al _{7,5%} w.t.F.A._bottom	8,44
Al _{7,5%} w.t.F.A._up	7,79
Al_{7,5%}w.t.F.A.	8,12 ± 0,23

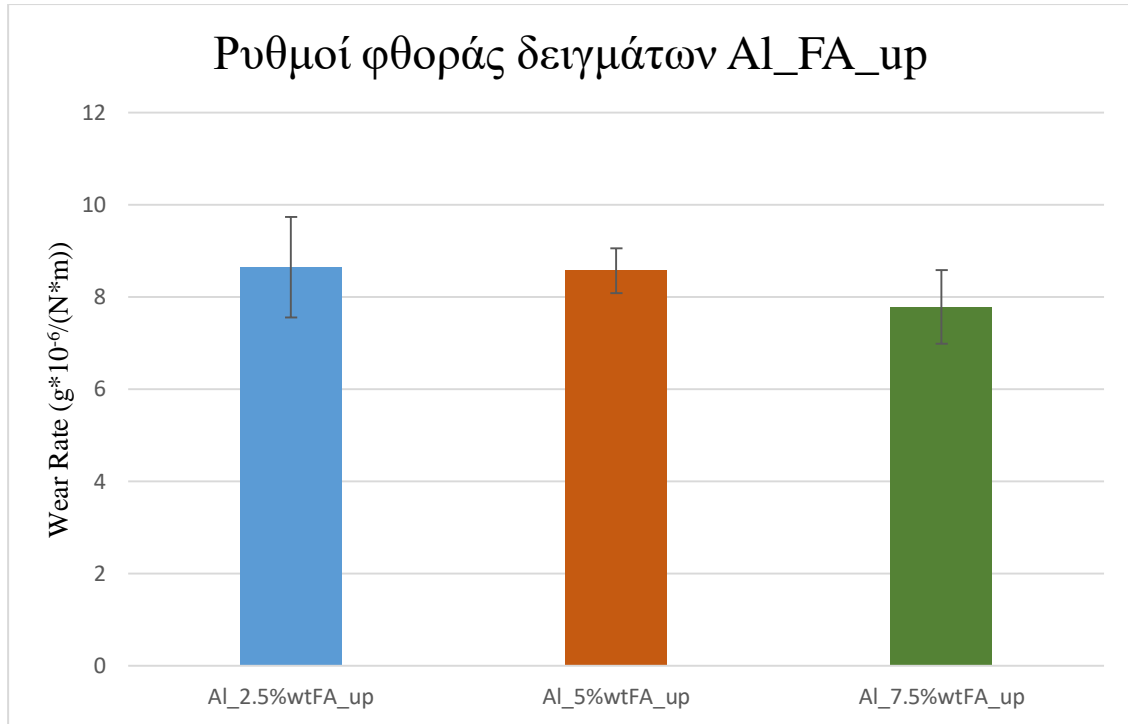
Αναλυτικότερα, στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ρυθμοί φθοράς των σύνθετων υλικών όπως προέκυψαν από τις δοκιμές φθοράς ολίσθησης και η αντίστασή τους στη φθορά όπως προκύπτει από τους ρυθμούς φθοράς τους. Ενώ γίνεται και σύγκριση με τους ρυθμούς φθοράς ολίσθησης εμπορικά καθαρού αλουμινίου που έχει παραχθεί με τη μέθοδο της χύτευσης, με τήξη τόξου (VAM) και άλλων κραμάτων ευρέως χρησιμοποιημένων:



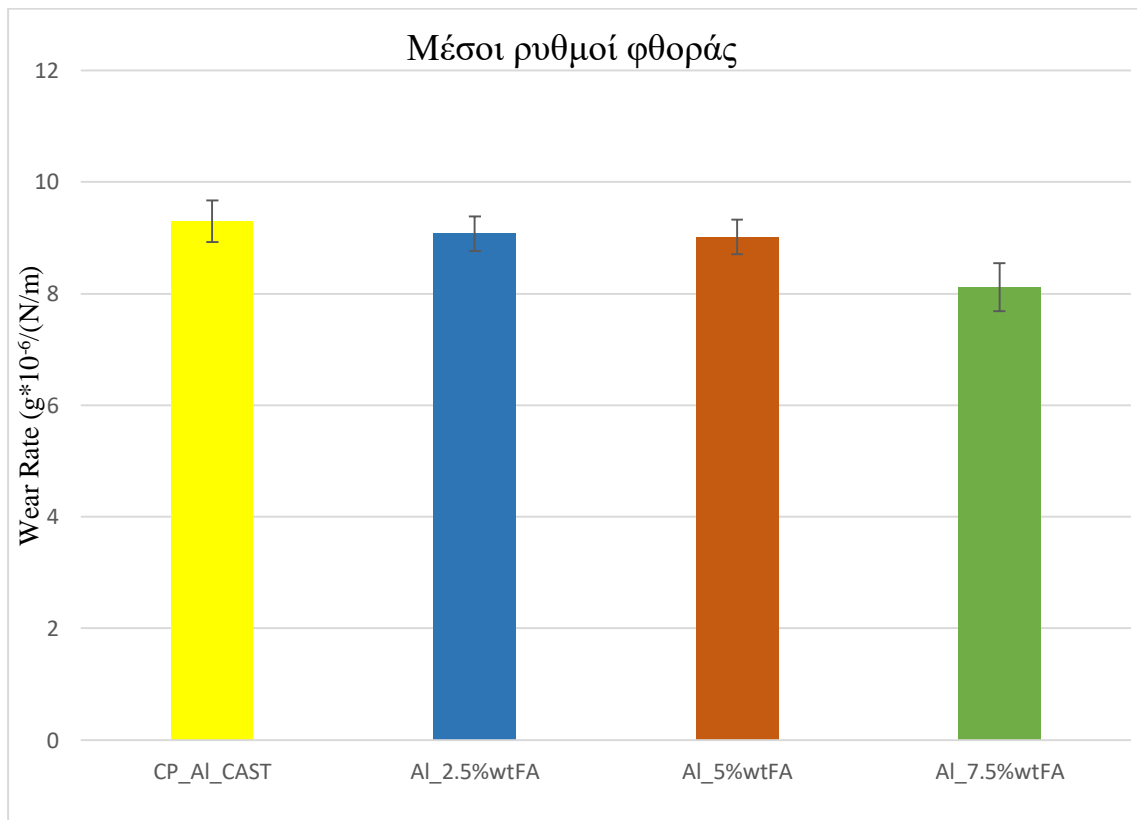
Εικόνα 8.15: Ρυθμοί φθοράς κάθε δείγματος των συνθέτων υλικών (bottom-up).



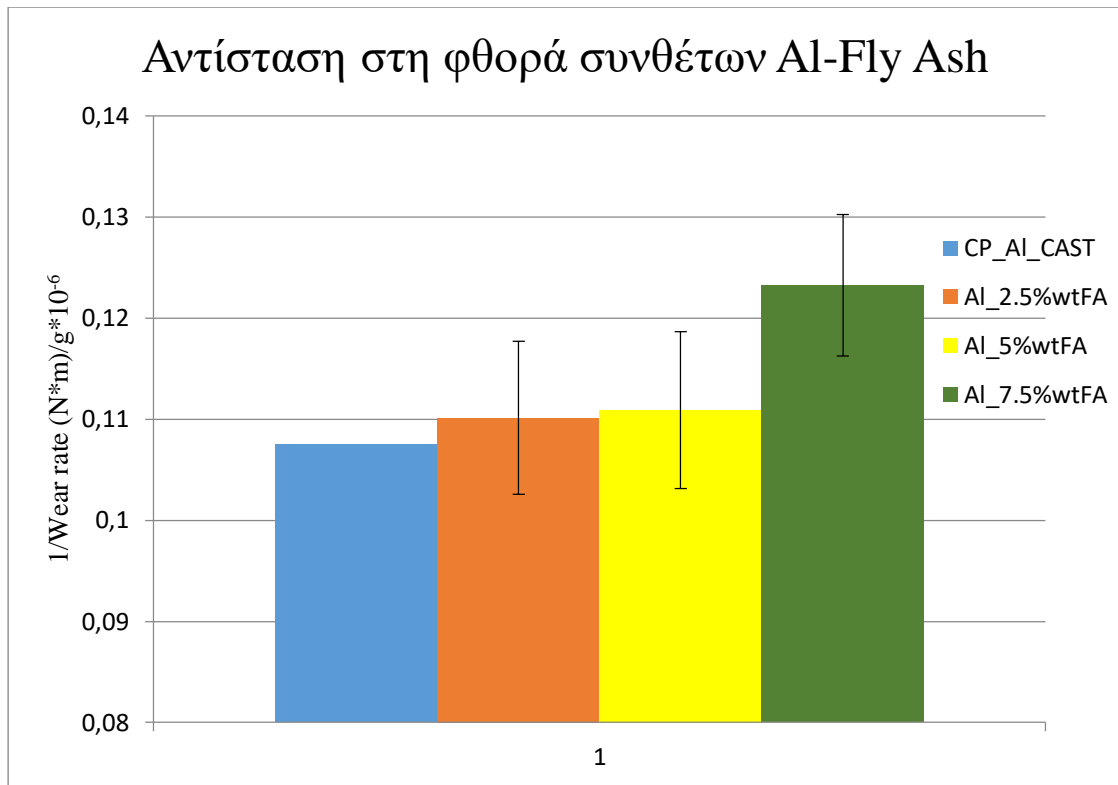
Εικόνα 8.16: Ρυθμοί φθοράς για το κατώτερο τμήμα των συνθέτων υλικών (AI_FA_bottom).



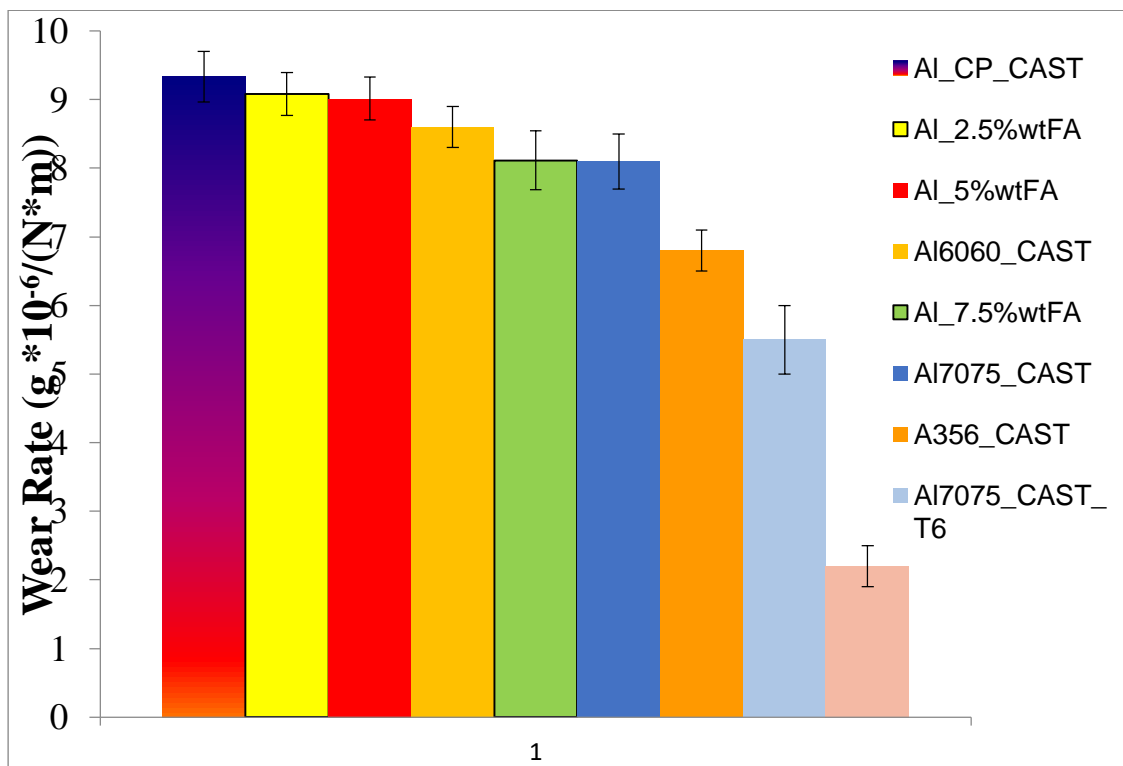
Εικόνα 8.17: Ρυθμοί φθοράς για το ανώτερο τμήμα των συνθέτων υλικών (Al_FA_up).



Εικόνα 8.18: Μέσοι ρυθμοί φθοράς για κάθε σύνθετο υλικό που παράχθηκε και σύγκριση με το χυτό εμπορικά καθαρού αλουμινίου.



Εικόνα 8.19: Αντίσταση στη φθορά των συνθέτων υλικών συγκριτικά με το χυτό εμπορικά καθαρού αλουμινίου.

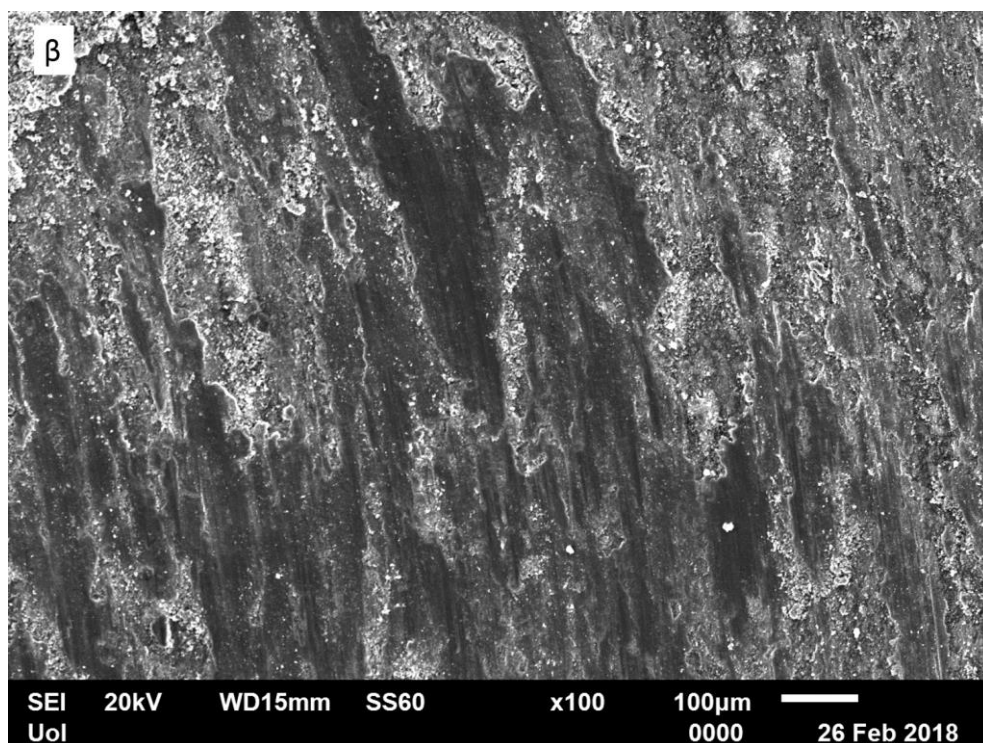
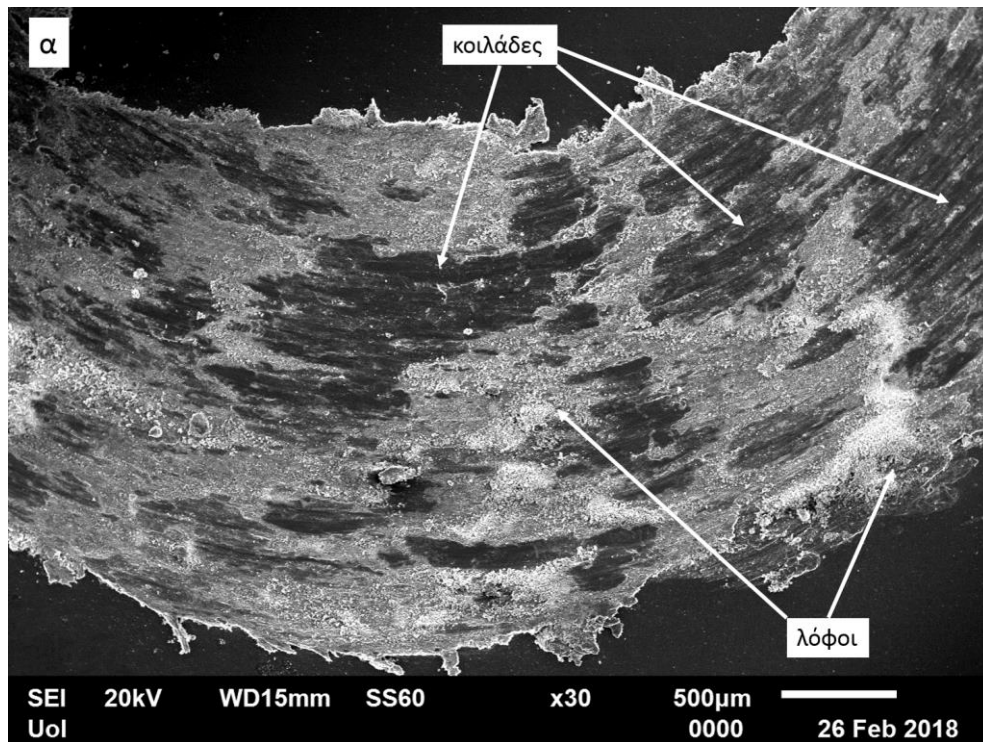


Εικόνα 8.20: Σύγκριση μέσων ρυθμών φθοράς των συνθέτων υλικών με εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματά του.

8.2.3 Ίχνη φθοράς ολίσθησης

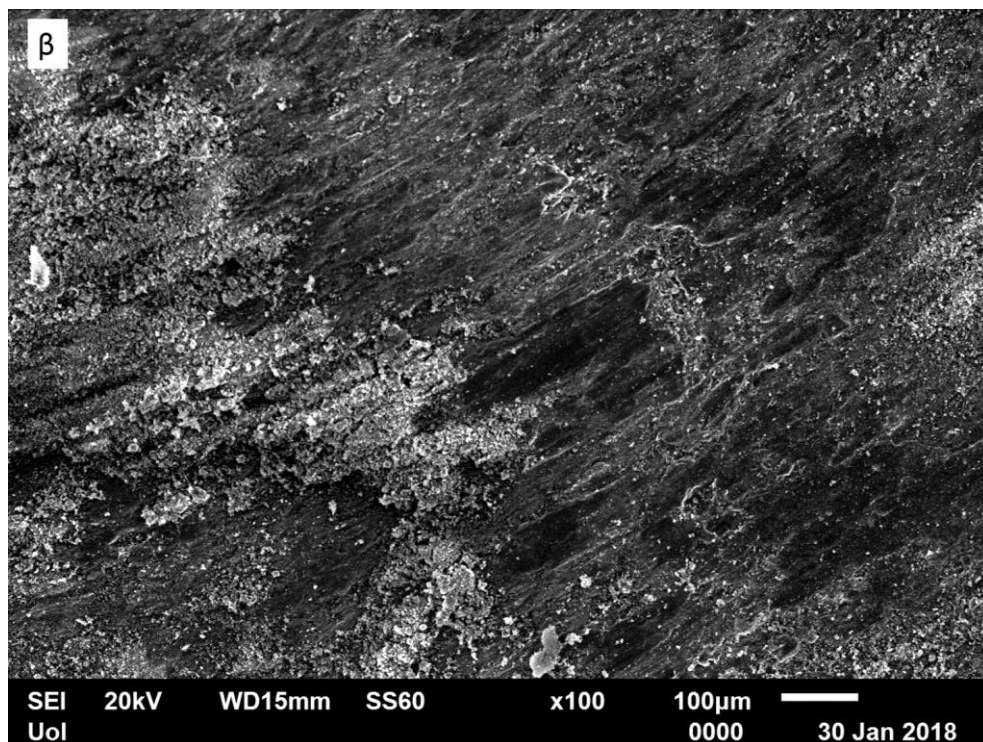
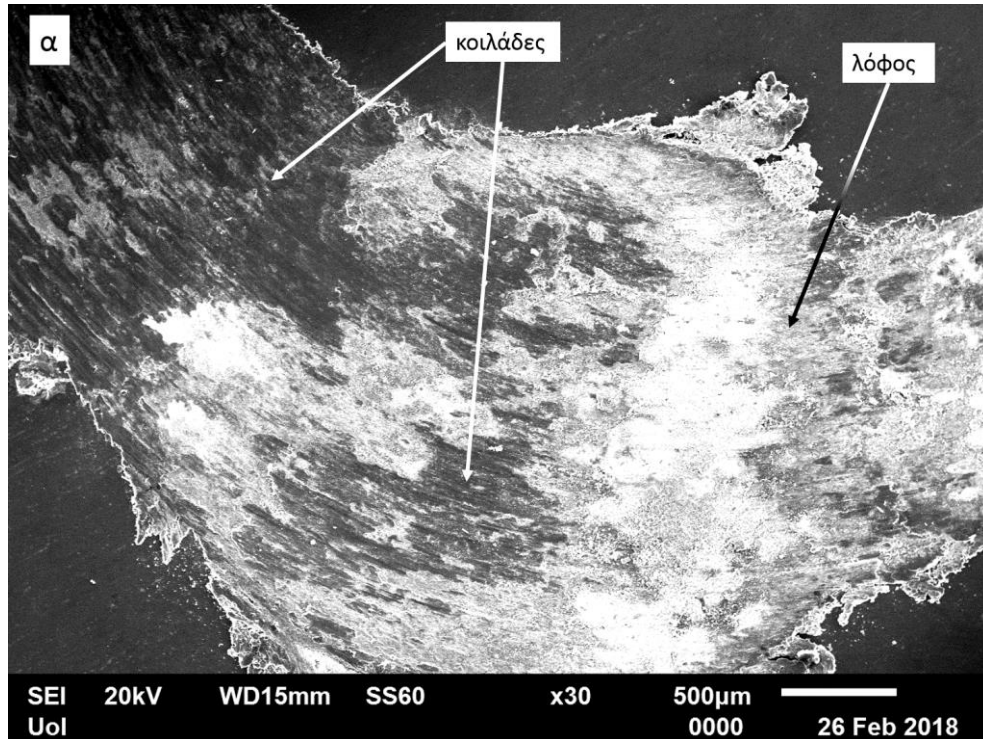
Η απεικόνιση των ίχνων φθοράς των σύνθετων υλικών που υπέστησαν δοκιμές φθοράς ολίσθησης ακολουθούν στις **Εικόνες 8.21-8.29**. Σε όλα τα υλικά με διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης παρουσιάζεται στο εσωτερικό του ίχνους της τροχιάς η μορφολογία «λόφος-κοιλάδα». Το πλάτος του ίχνους της φθοράς στους λόφους είναι πιο ευρύ, ενώ στις κοιλάδες δείχνει να στενεύει. Αυτό υποδεικνύει ότι συμβαίνει μια σημαντική μετακίνηση υλικού από τις περιοχές των «κοιλάδων» στις περιοχές των «λόφων». Επίσης, η φορά της τροχιάς ολίσθησης μπορεί να υποδειχθεί καθαρά σε όλα τα φθαρμένα δοκίμια, πράγμα το οποίο δείχνει ότι τα υλικά αντιμετώπισαν σοβαρά προβλήματα κατά τη διάρκεια των δοκιμών φθοράς ολίσθησης.

➤ Al-2.5% κ.β. I.T. bottom:



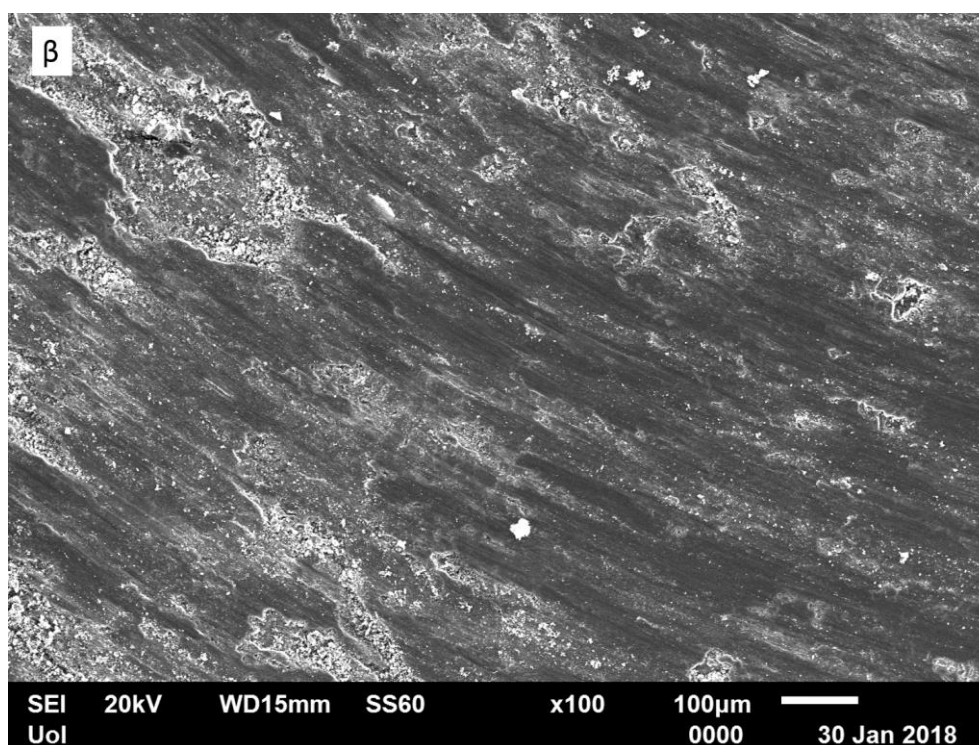
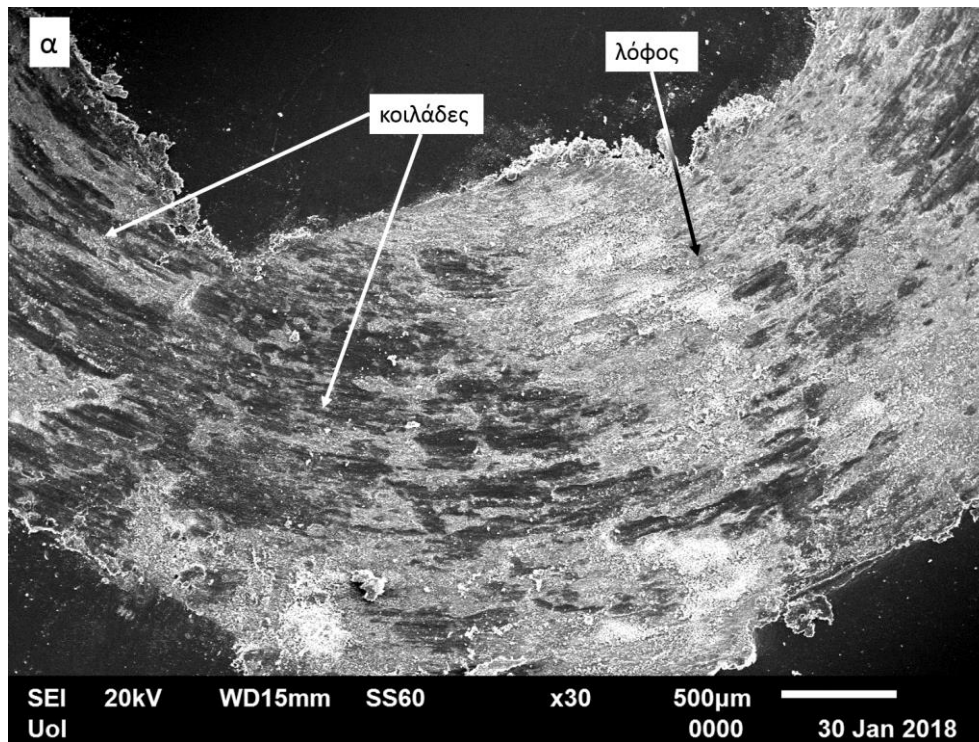
Εικόνα 8.21: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-2.5% κ.β. I.T. bottom. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

➤ Al-2.5% κ.β. I.T. up:



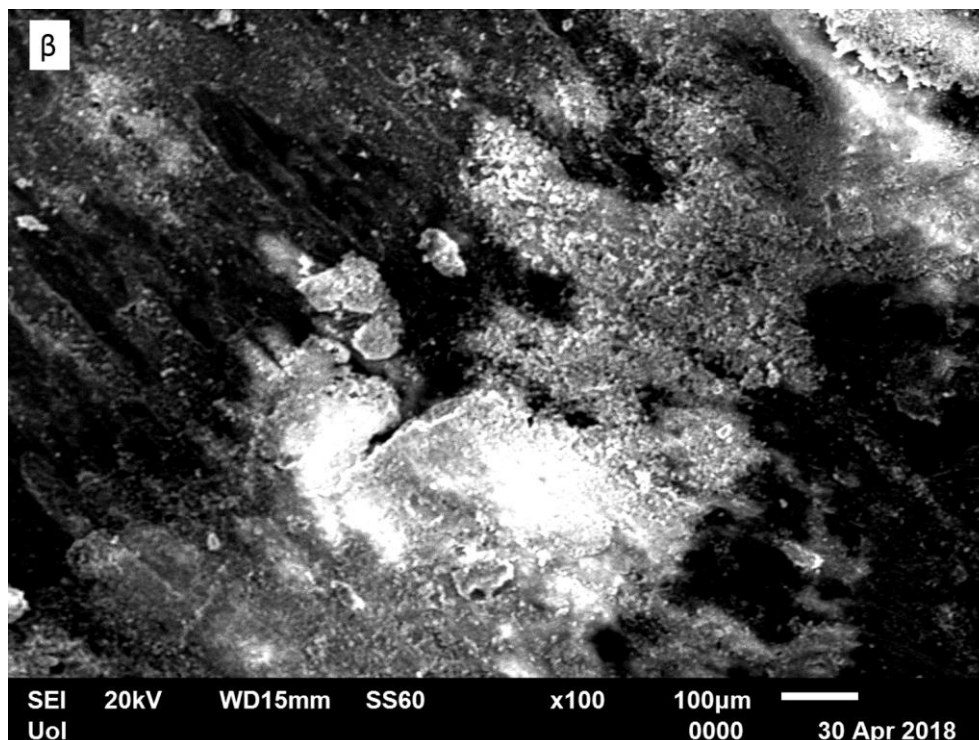
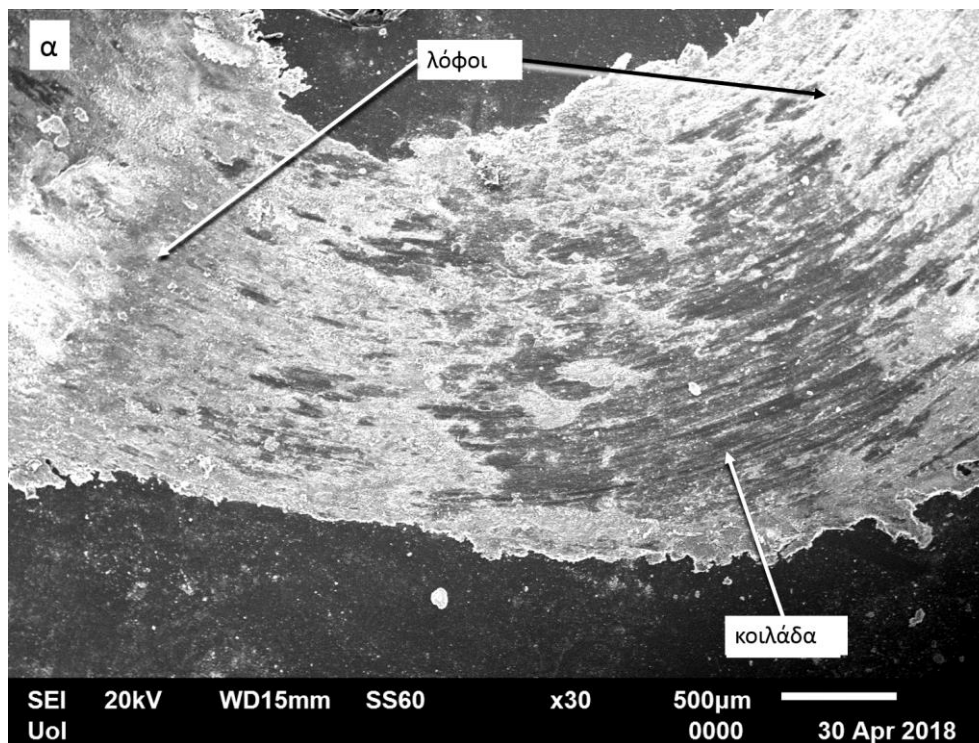
Εικόνα 8.22: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-2.5% κ.β. I.T. up. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

➤ Al-5% κ.β. I.T. bottom:



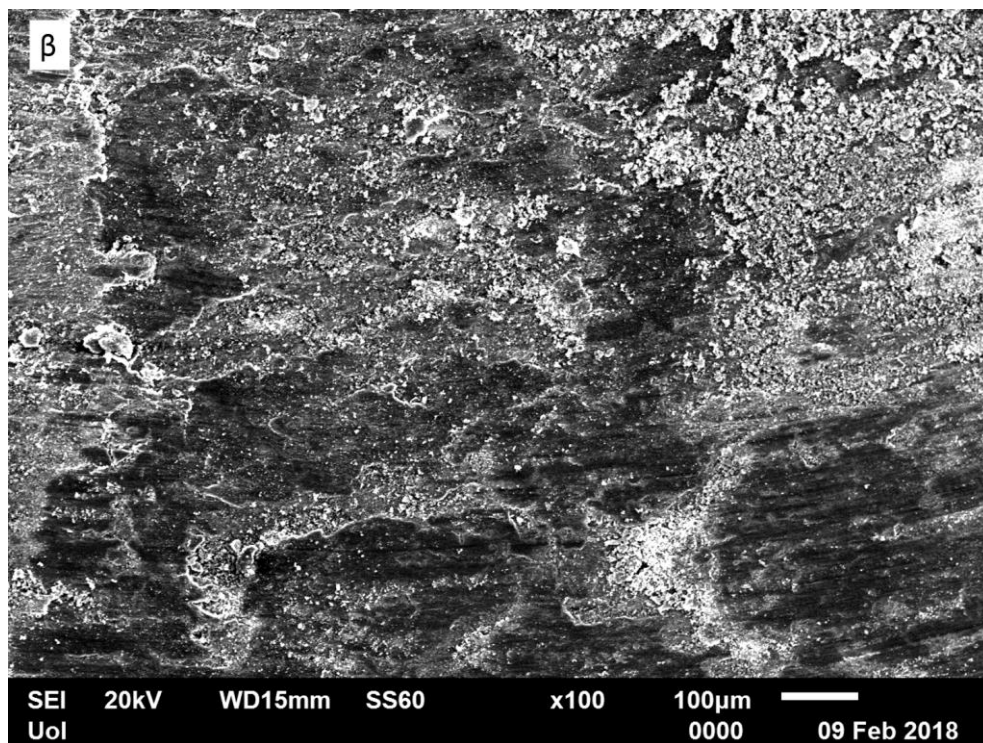
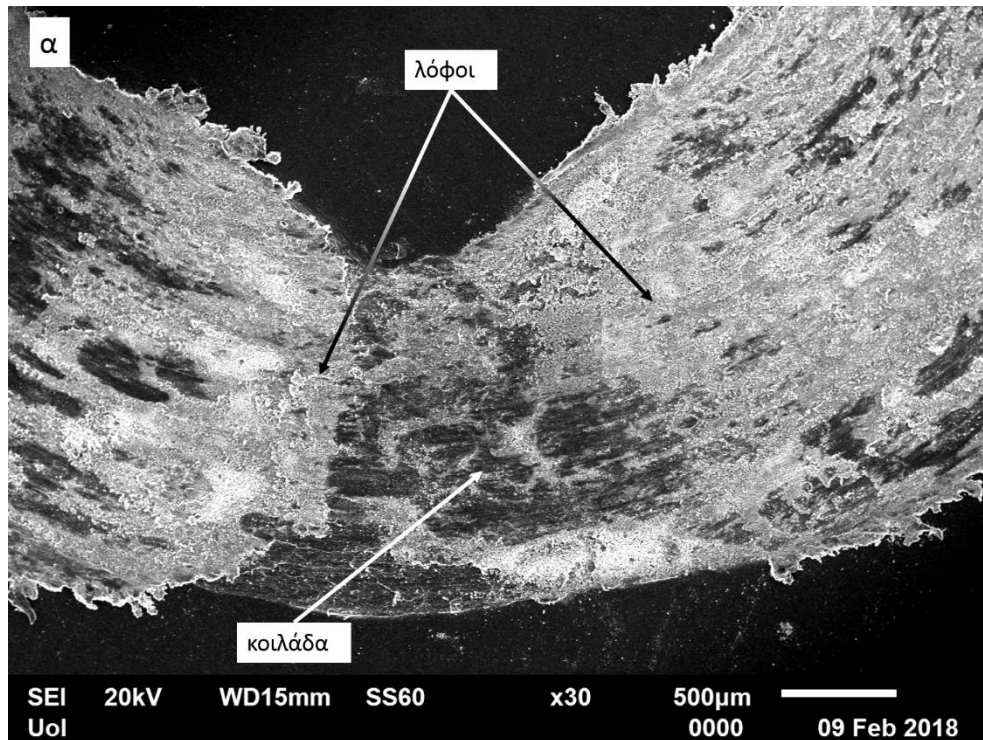
Εικόνα 8.23: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-5% κ.β. I.T. bottom. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

➤ Al-5% κ.β. I.T. up:



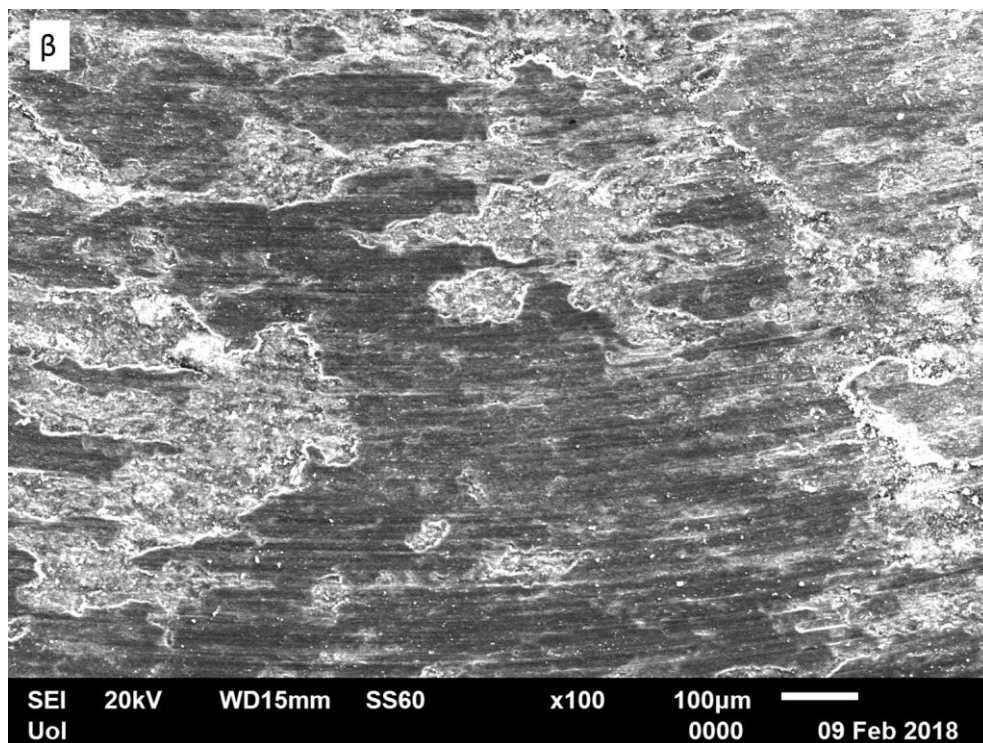
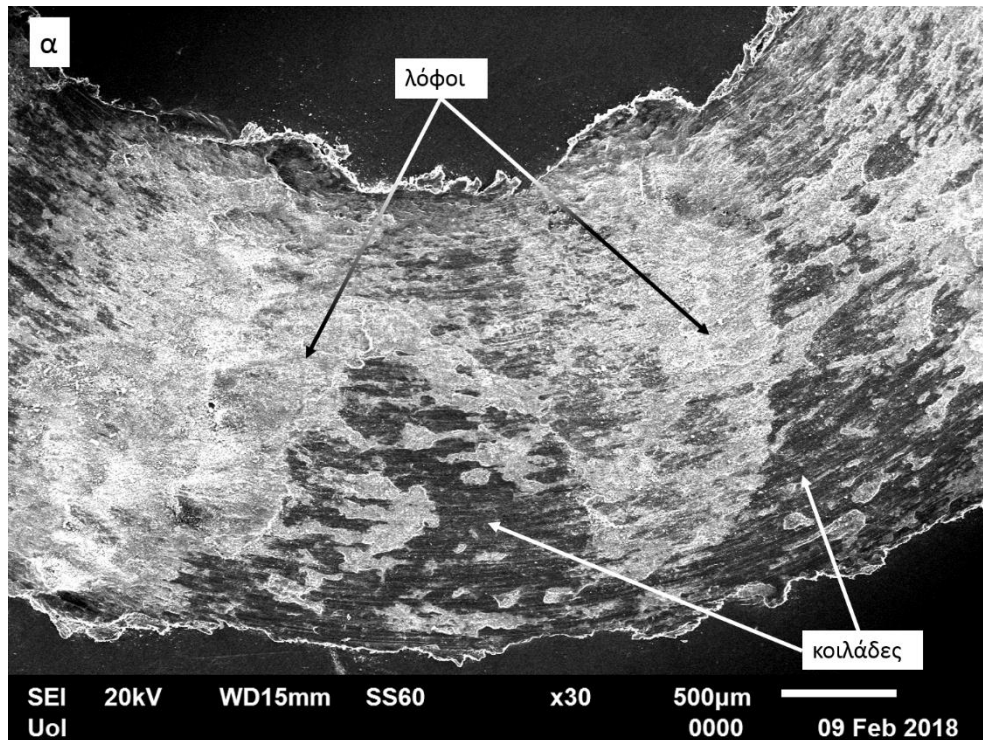
Εικόνα 8.24: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-5% κ.β. I.T. up. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

➤ Al-7.5% κ.β. I.T. bottom:



Εικόνα 8.25: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-7.5% κ.β. I.T. bottom. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

➤ Al-7.5% κ.β. I.T. up:

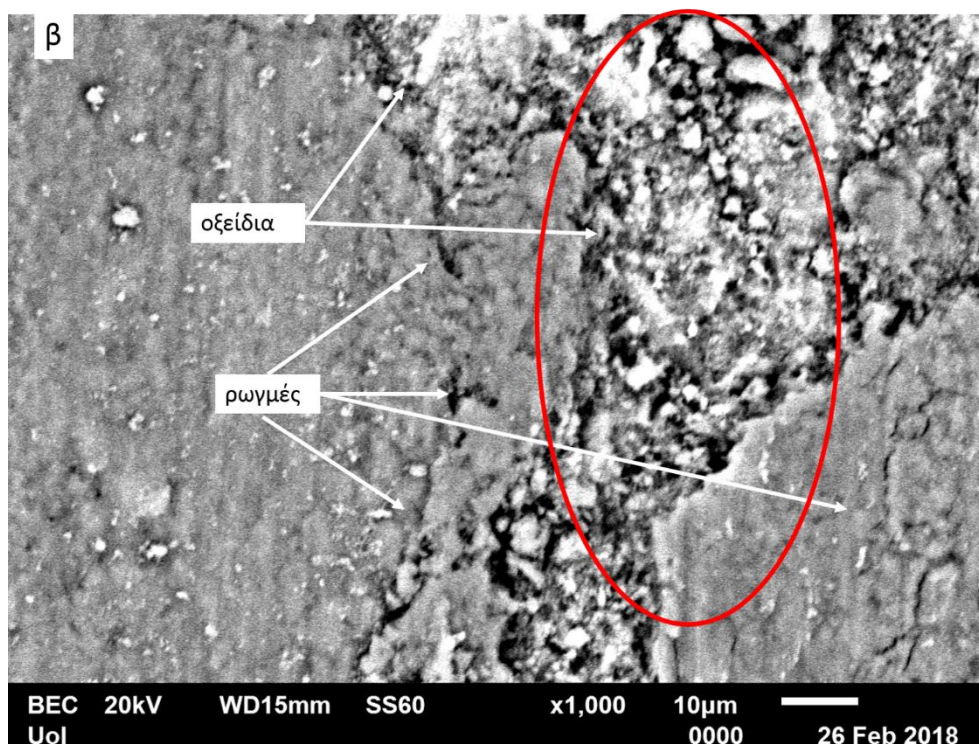
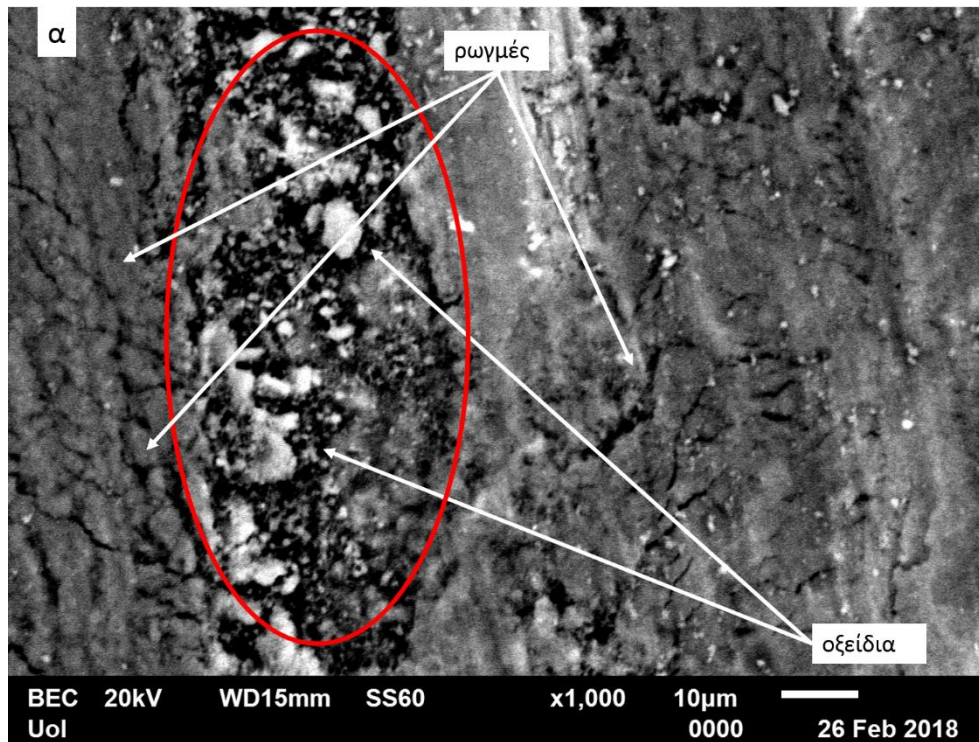


Εικόνα 8.26: Φωτογραφίες SEM πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας του Al-7.5% κ.β. I.T. up. α) σημειώνεται με βέλη η μορφολογία «λόφων» και «κοιλάδων», β) παρατηρείται χαρακτηριστικά η φορά της τροχιάς της φθοράς.

Στις **Εικόνες 8.27-8.29** παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί σχηματισμοί των ιχνών των δοκιμών φθοράς ολίσθησης για τα σύνθετα υλικά σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

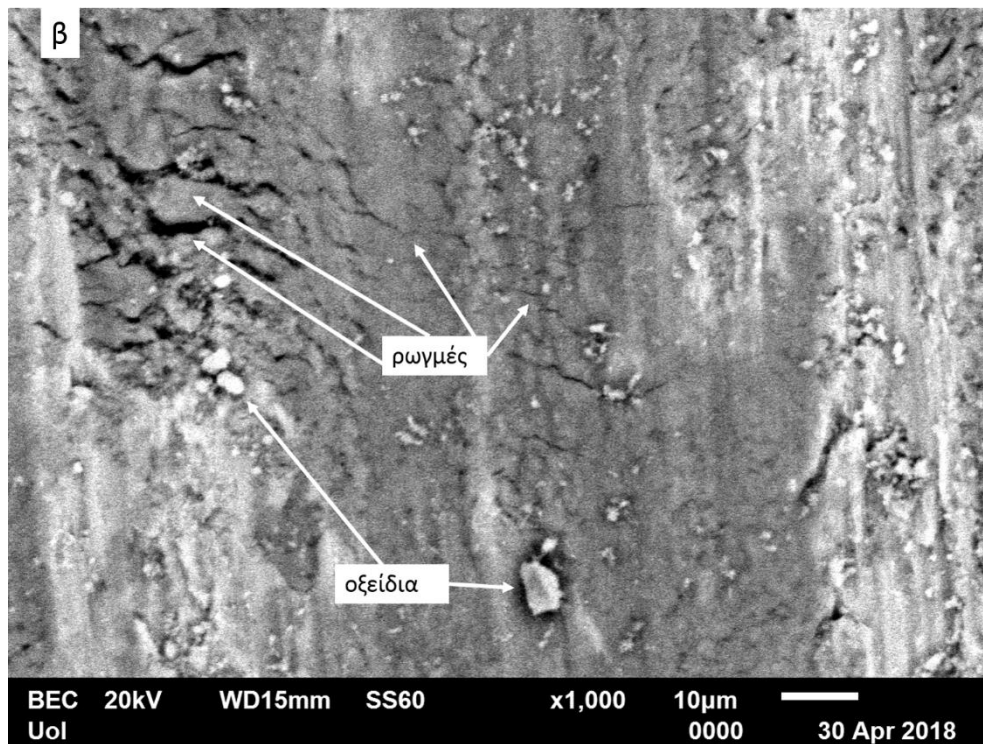
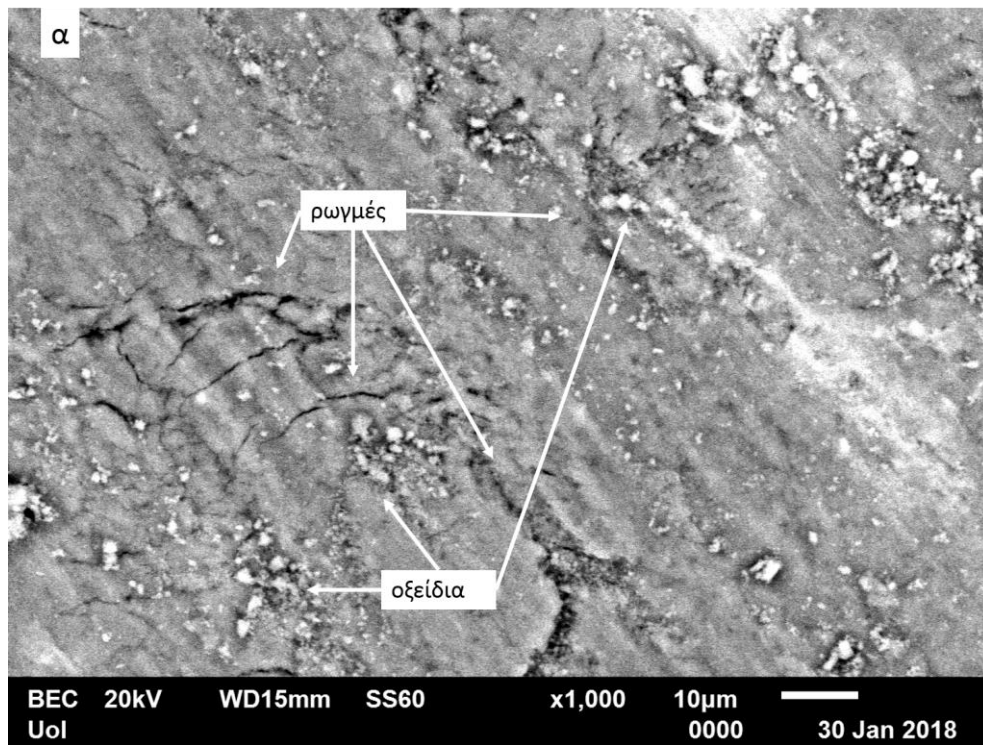
και σε λειτουργία BSE του SEM για την καλύτερη παρατήρηση του εσωτερικού του ίχνους φθοράς και της κατάστασής του.

➤ Al-2.5% κ.β. I.T.:



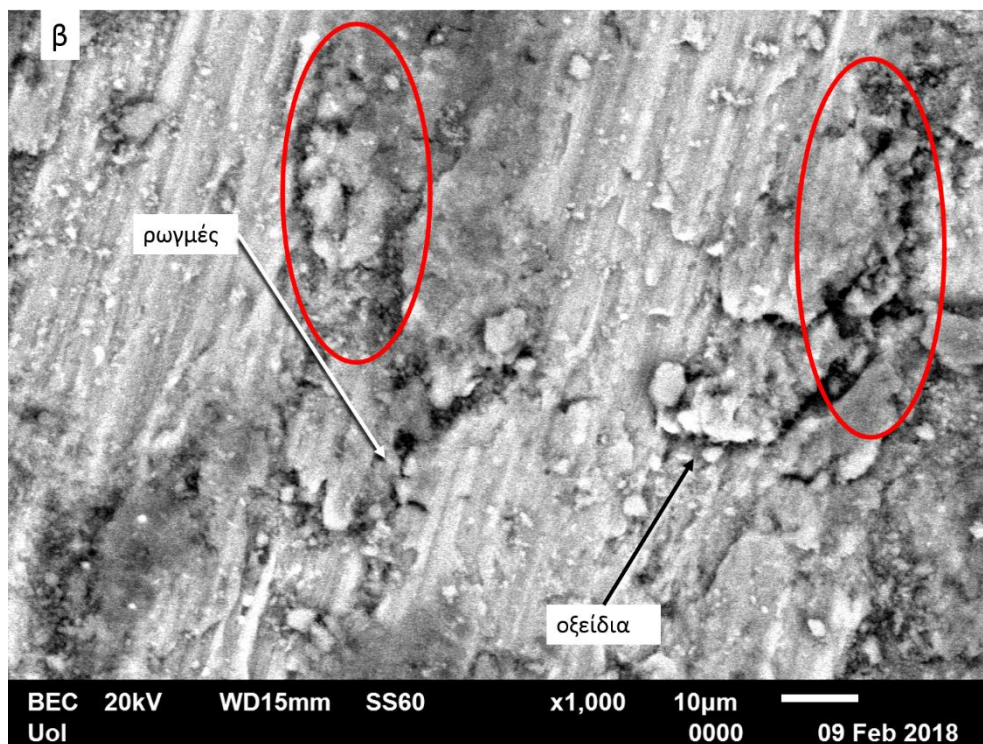
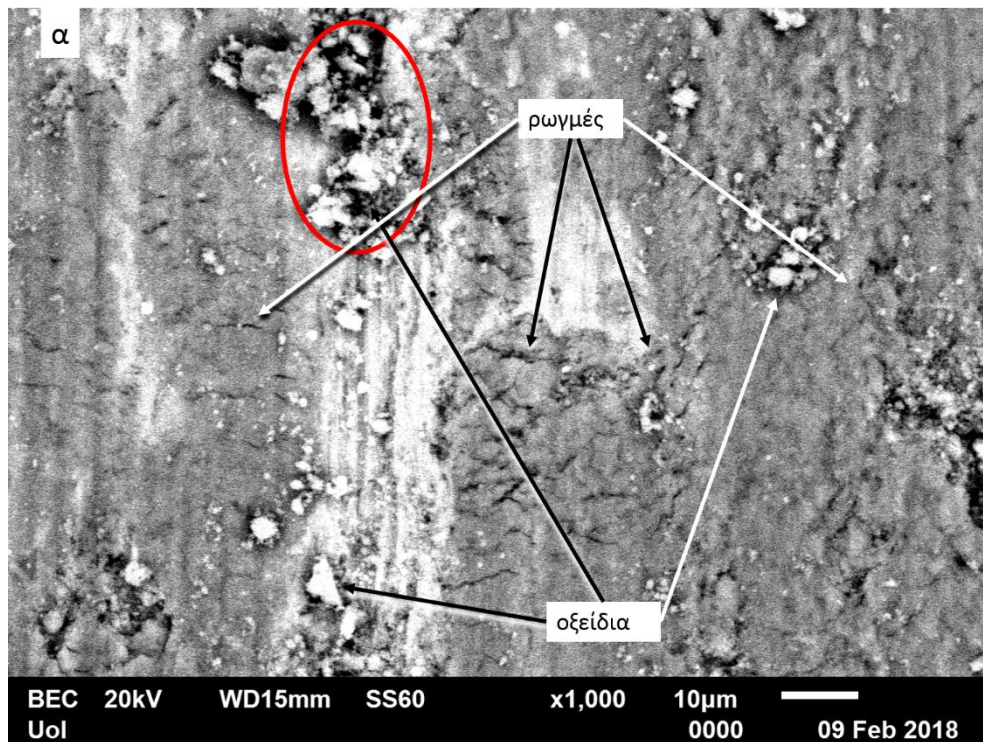
Εικόνα 8.27: Φωτογραφίες SEM ίχνους φθοράς των συνθέτων με ενίσχυση 2.5% κ.β. I.T. α) Al-2.5% κ.β. I.T. bottom, β) Al-2.5% κ.β. I.T. up.

➤ Al-5% κ.β. I.T.:



Εικόνα 8.28: Φωτογραφίες SEM ίχνους φθοράς των συνθέτων με ενίσχυση 5% κ.β. I.T. α) Al-5% κ.β. I.T. bottom, β) Al-5% κ.β. I.T. up..

➤ Al-7.5% κ.β. I.T.:



Εικόνα 8.29: Φωτογραφίες SEM ίχνους φθοράς των συνθέτων με ενίσχυση 7.5% κ.β. I.T. α) Al-7.5% κ.β. I.T. bottom, β) Al-7.5% κ.β. I.T. up.

Ο σχηματισμός ρωγμών μέσα στα στρώματα των οξειδίων απεικονίζεται χαρακτηριστικά στις **Εικόνες 8.27-8.29**. Οι ρωγμές, αυτές, συνεισφέρουν καταλυτικά

στο μηχανισμό της φθοράς. Καθώς, κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων τείνουν να πολλαπλασιάζονται και να οδηγούν σε σταδιακή αποφλείωση και στην απομάκρυνση μητρικού υλικού. Με κόκκινο σημειώνονται χαρακτηριστικά τέτοιες περιοχές στα σύνθετα.

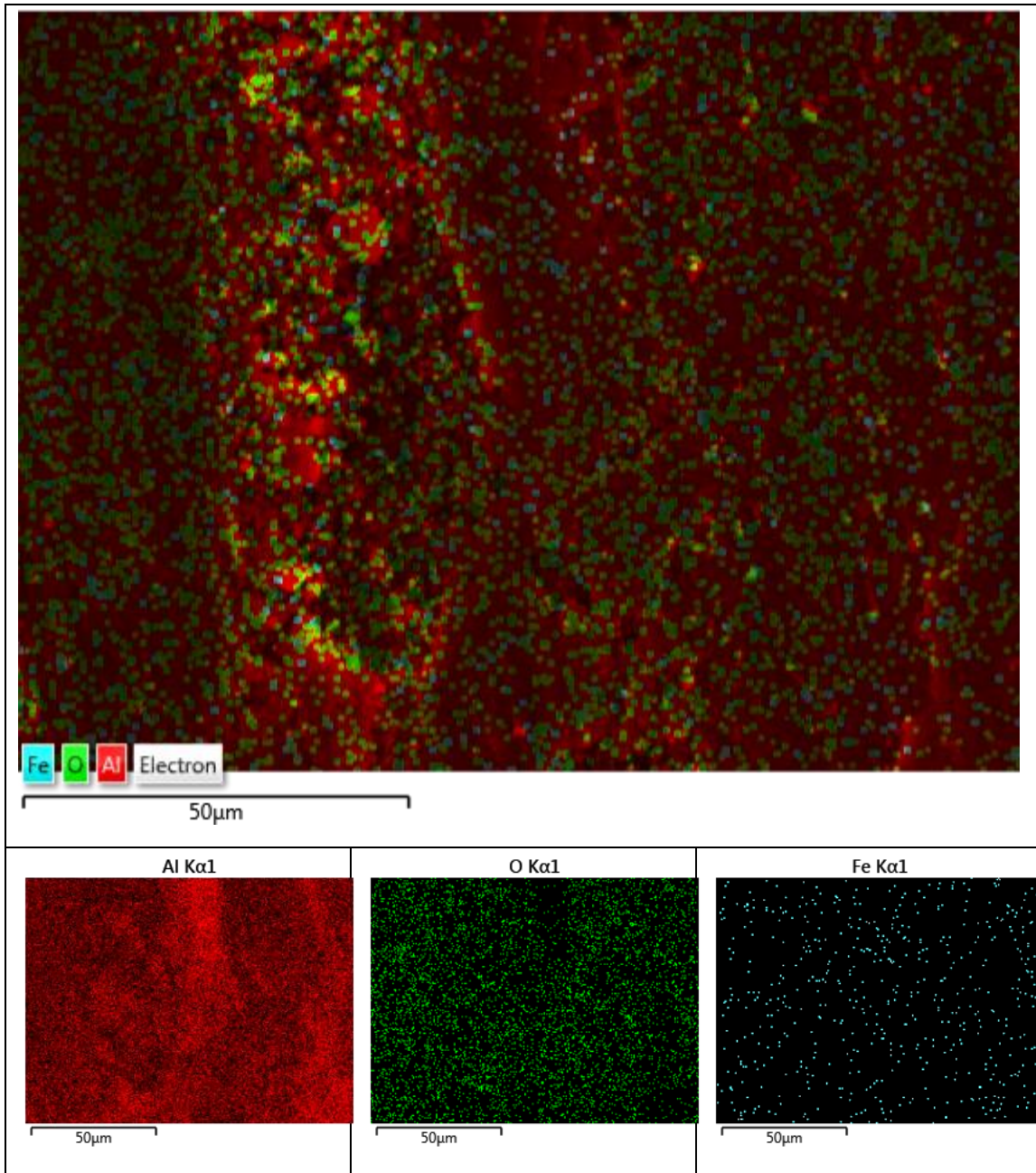
Έχει αναφερθεί [196-199] ότι τέτοιου είδους ρωγμές δημιουργούνται με την εκτενή πλαστική παραμόρφωση ή/και την αποκόλληση μεταξύ της μήτρας και σωματιδίου της φάσης ενίσχυσης για τα σύνθετα υλικά προκαλώντας τη σταδιακή απομάκρυνση υλικού. Εν προκειμένω όμως, υπάρχει μια διαφορετική πιθανή αιτία για το σχηματισμό των ρωγμών, η οποία συνδέεται με την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας: κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, υπήρξαν διακοπές στη διαδικασία της κίνησης του αντιμαχόμενου σώματος στην εξεταζόμενη επιφάνεια, σε συγκεκριμένες αποστάσεις για τις απαραίτητες μετρήσεις απώλειας μάζας του σύνθετου υλικού που υποβαλλόταν σε δοκιμή φθοράς ολίσθησης. Οπότε, είναι πιθανόν, οι διακοπές αυτές να προκάλεσαν ένα είδος θερμικού κύκλου στο σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίων Al στην επιφάνεια της επαφής του με το αντιμαχόμενο σώμα και εξαιτίας της χαμηλής αντίστασης που παρουσιάζει το Al_2O_3 σε θερμικές μεταπτώσεις μπορεί να προκλήθηκε ένας μηχανισμός «θερμικής κόπωσης», ο οποίος και οδήγησε σε σχηματισμό ρωγμών.

8.2.4 Εξέταση ιχνών φθοράς ολίσθησης με EDX

Στο σημείο αυτό πραγματοποιήθηκε η εξέταση των ιχνών της φθοράς ολίσθησης με τη τεχνική της χαρτογράφησης με EDX που διαθέτει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

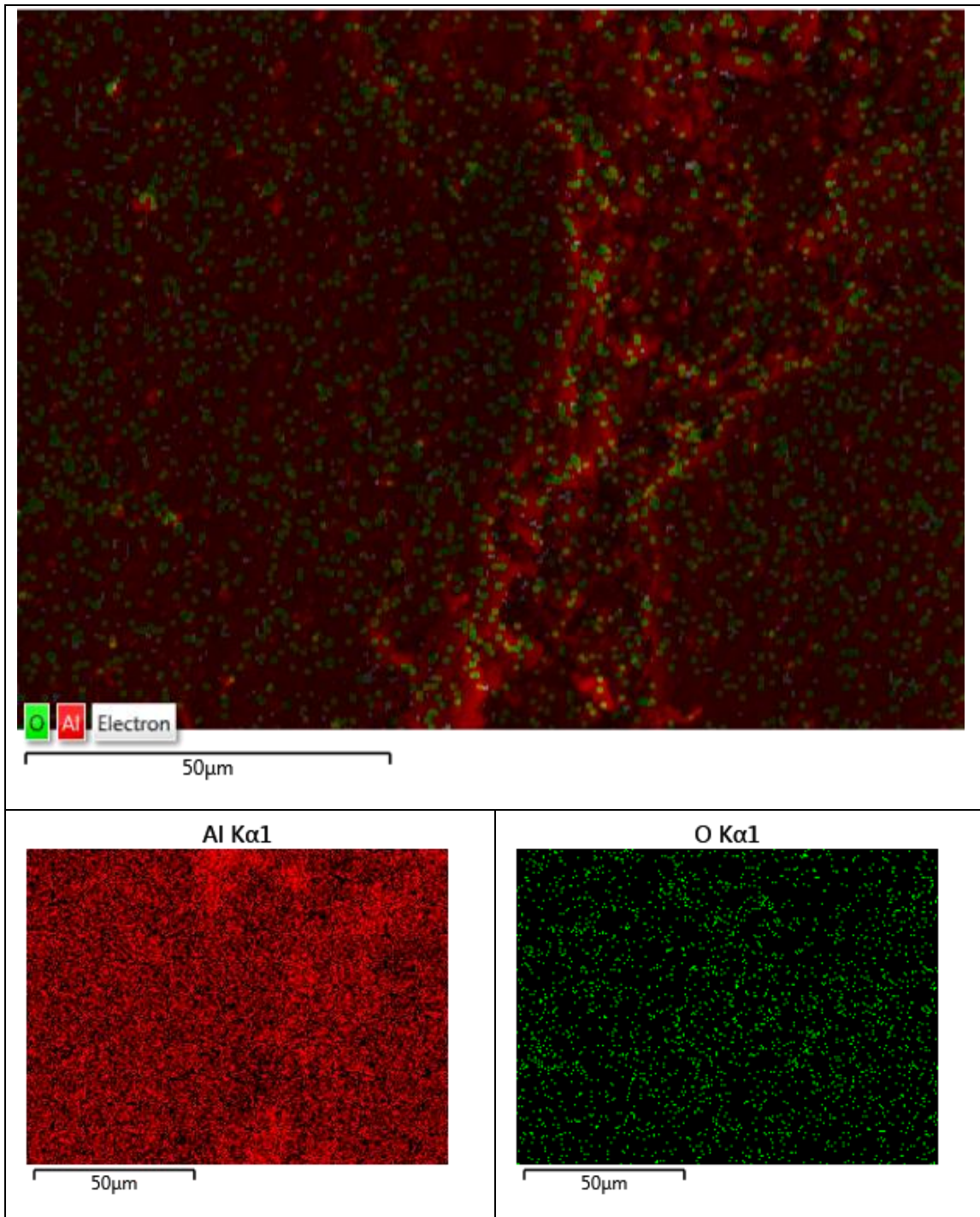
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.15: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. bottom.



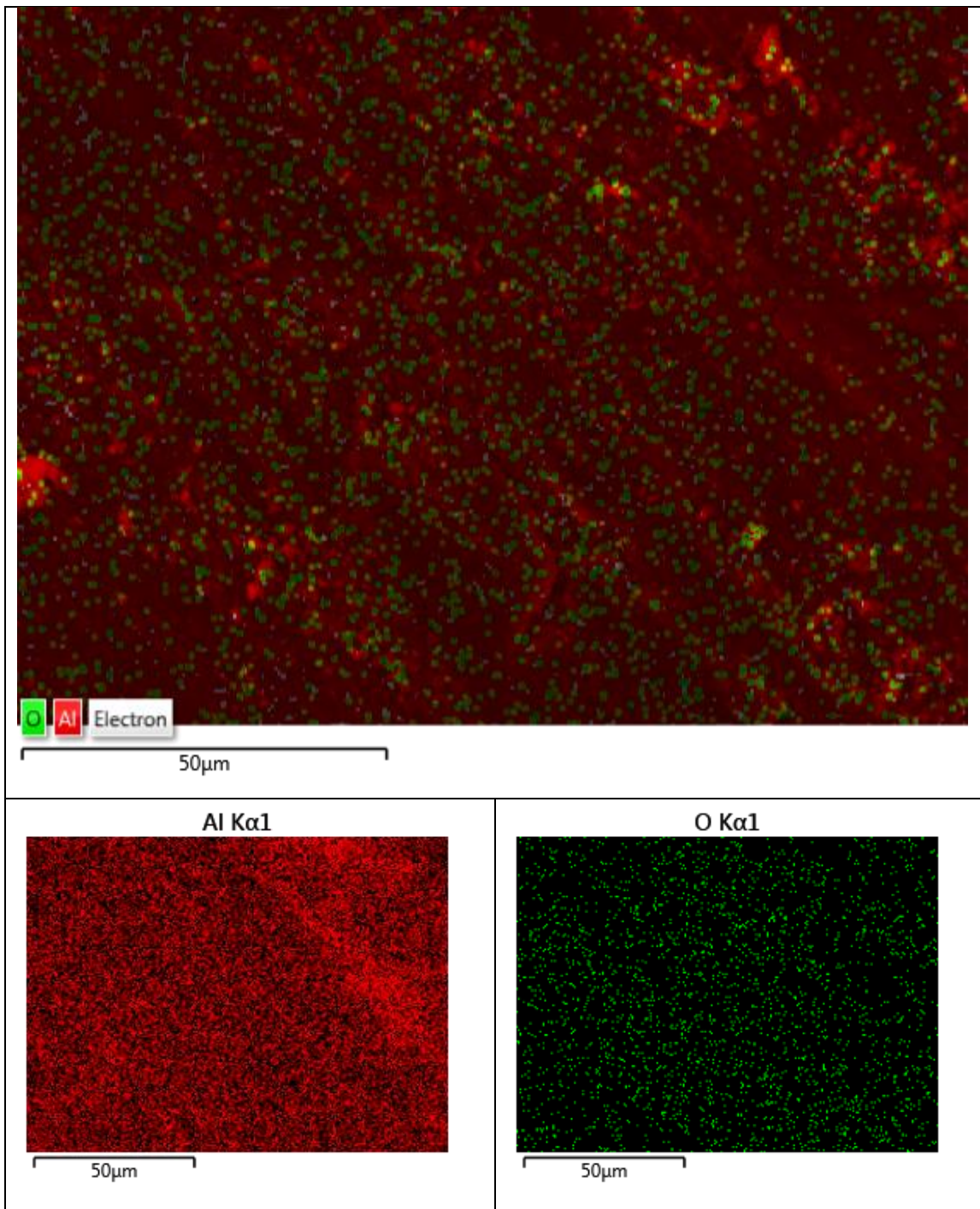
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.16: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. up.



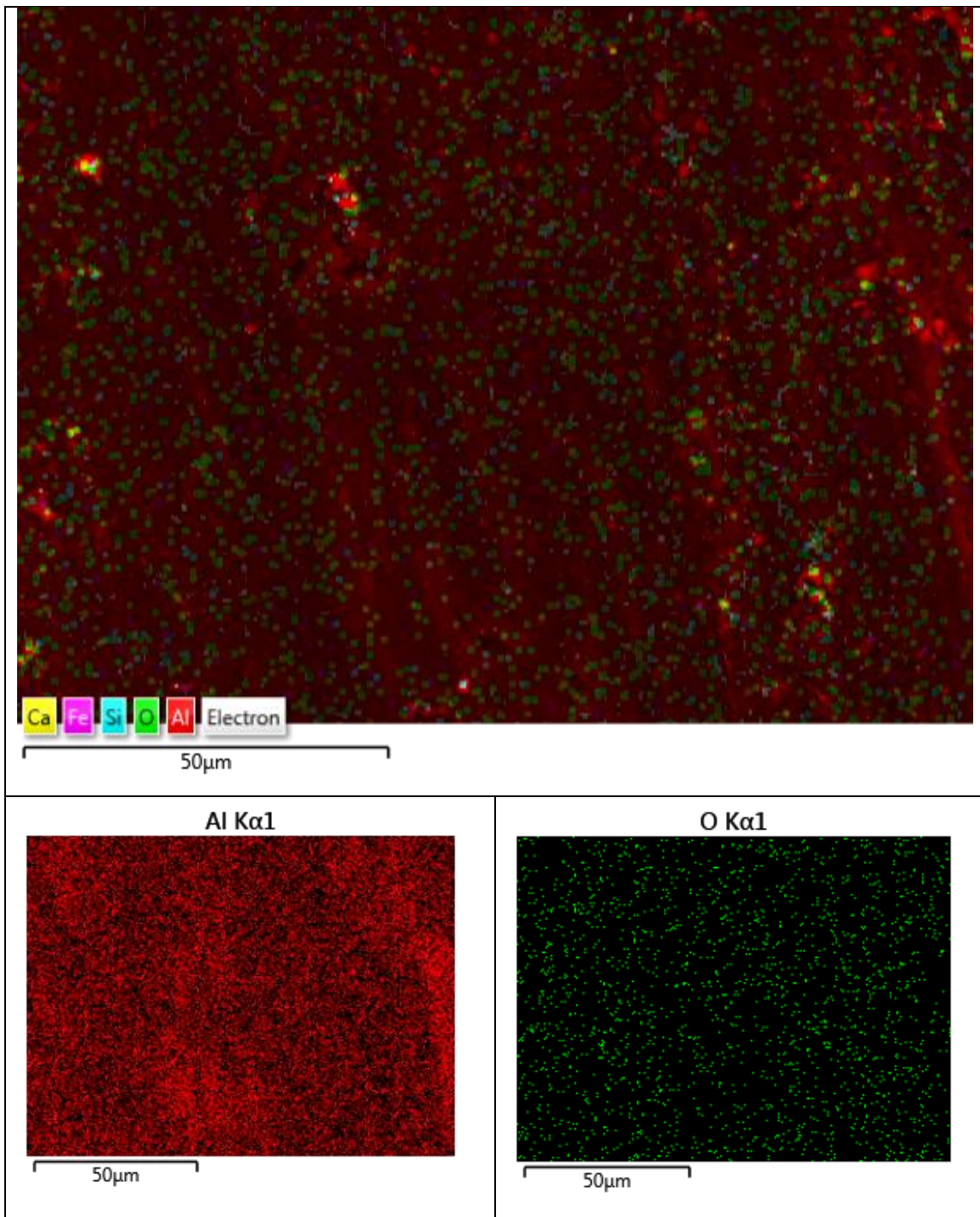
➤ Al-5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.17: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. bottom.



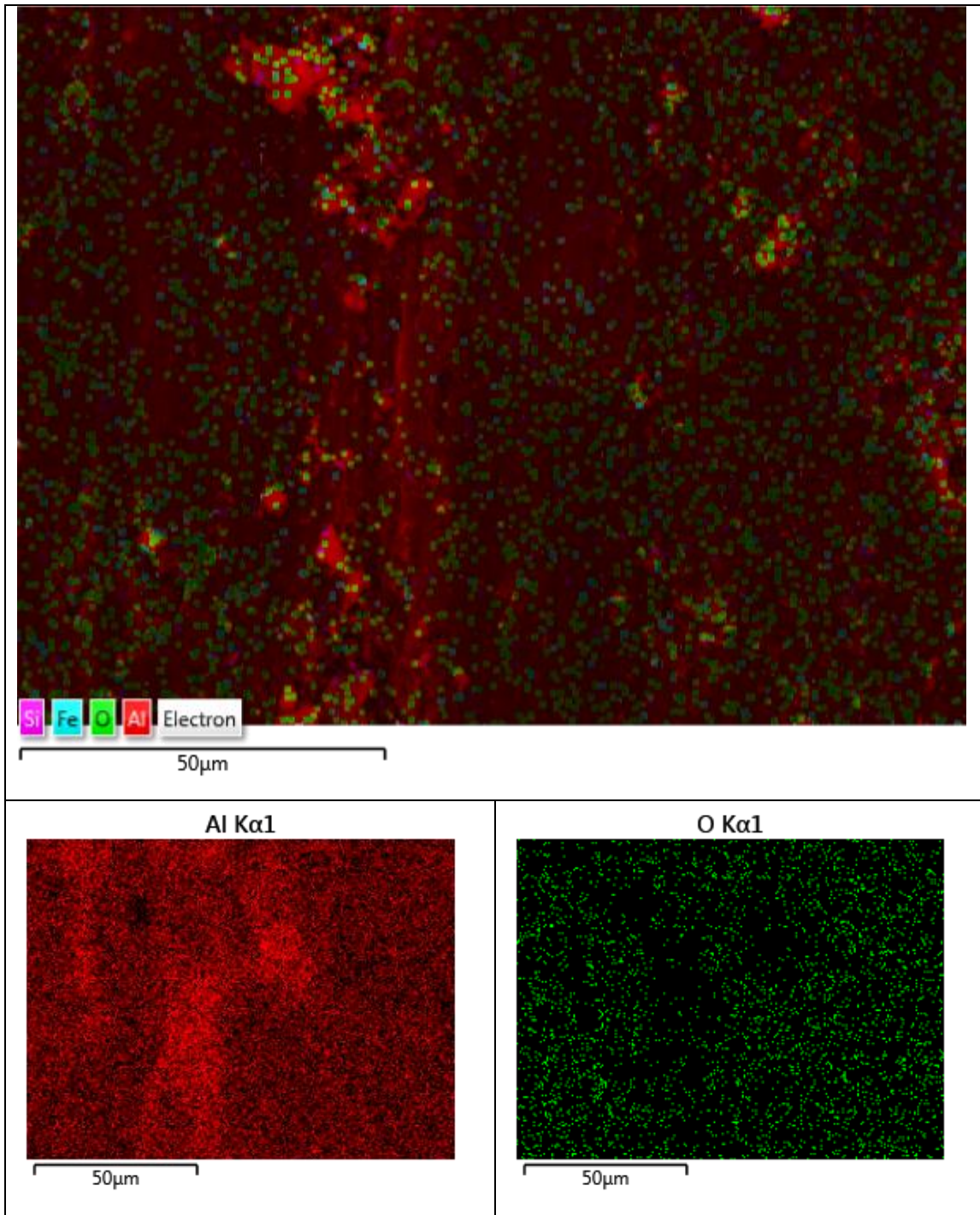
➤ Al-5% κ.β. Ι.Τ. υρ:

Πίνακας 8.18: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. Ι.Τ. υρ.



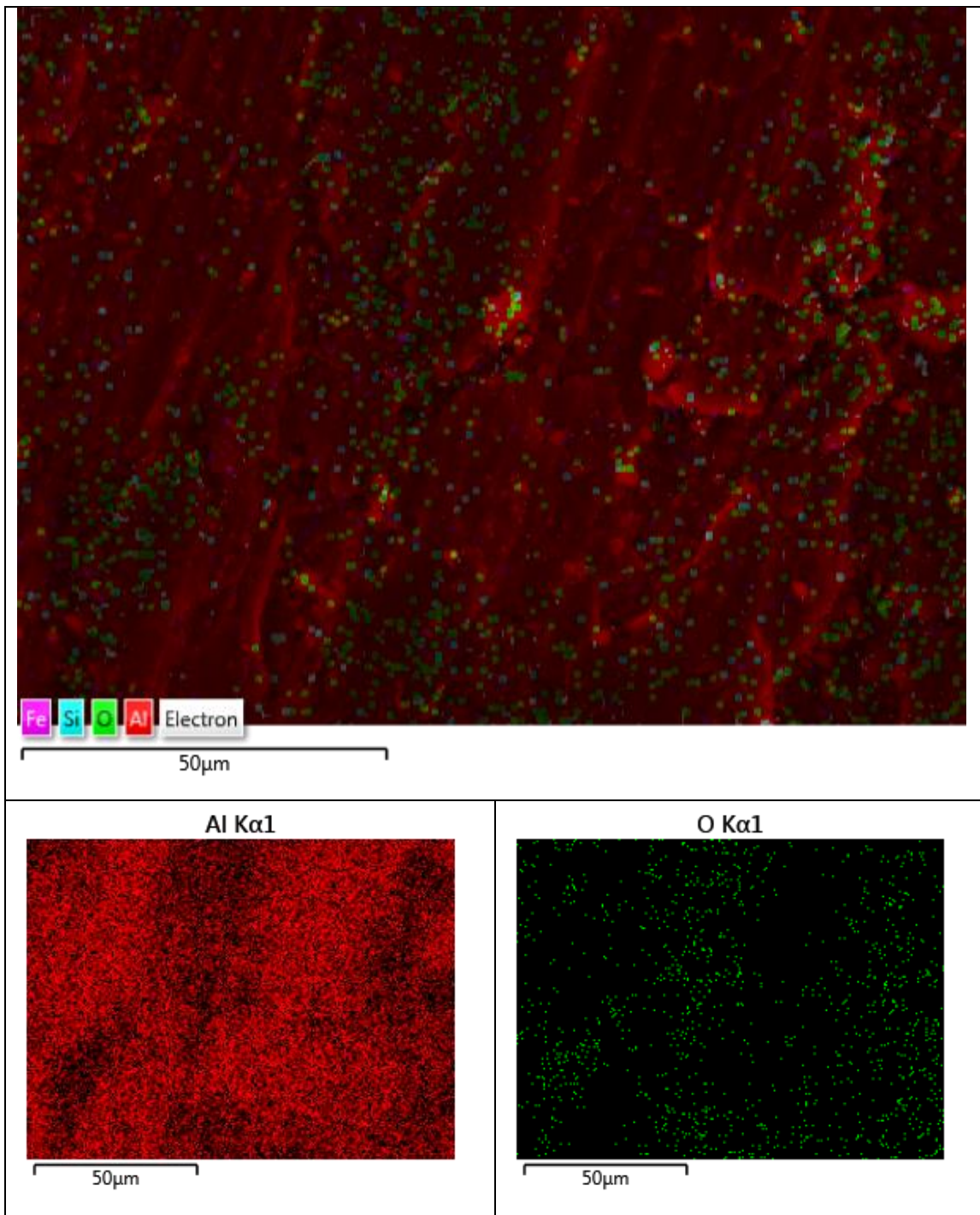
➤ Al-7.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.19: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom.



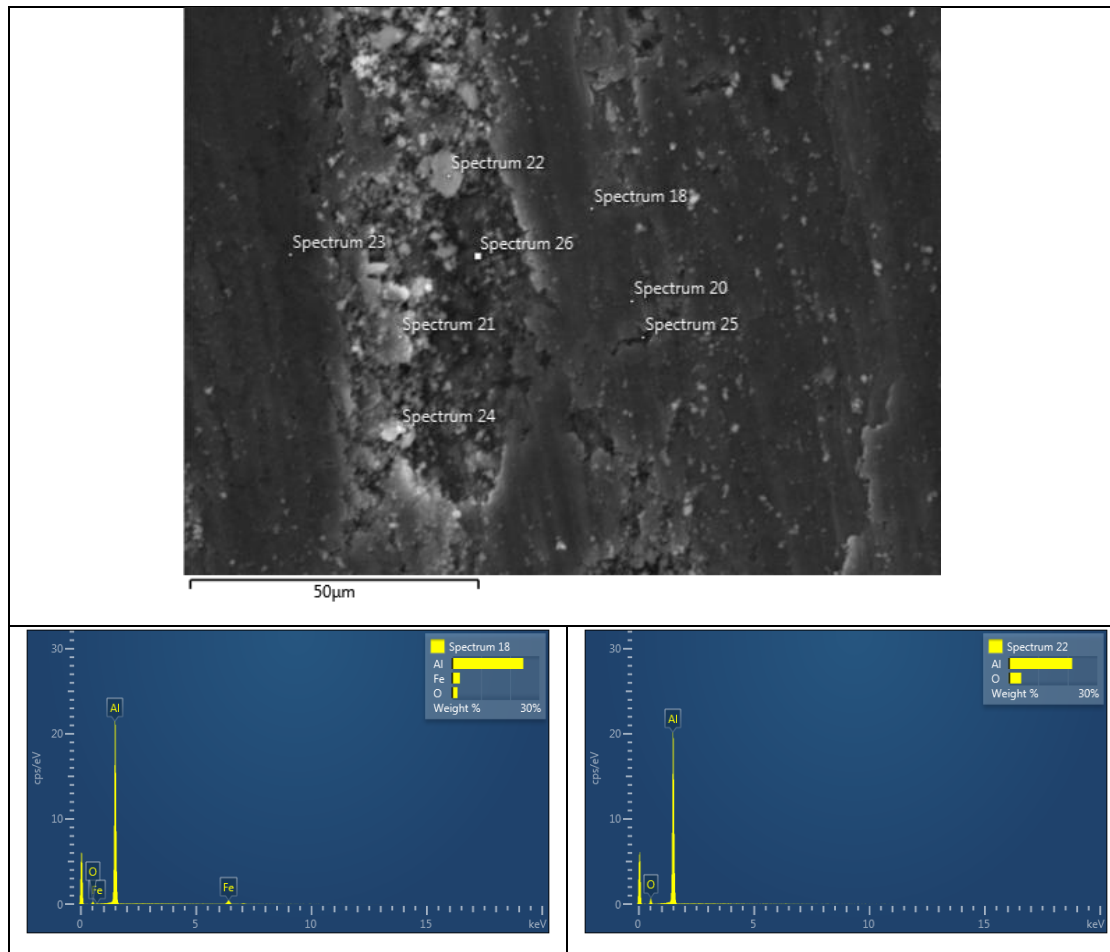
➤ Al-7.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.20: Χαρτογράφηση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. up.

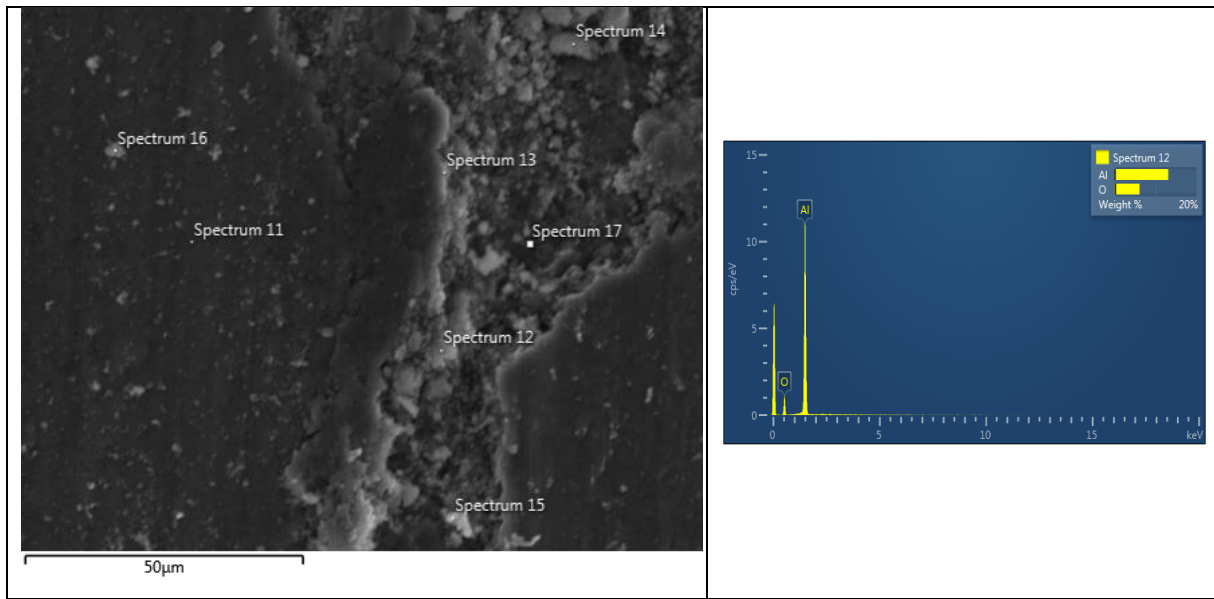


Ακολούθως μετά την εξέταση των ιχνών της φθοράς ολίσθησης με την τεχνική της χαρτογράφησης πραγματοποιήθηκε σημειακή ανάλυση με EDX των ιχνών της φθοράς.

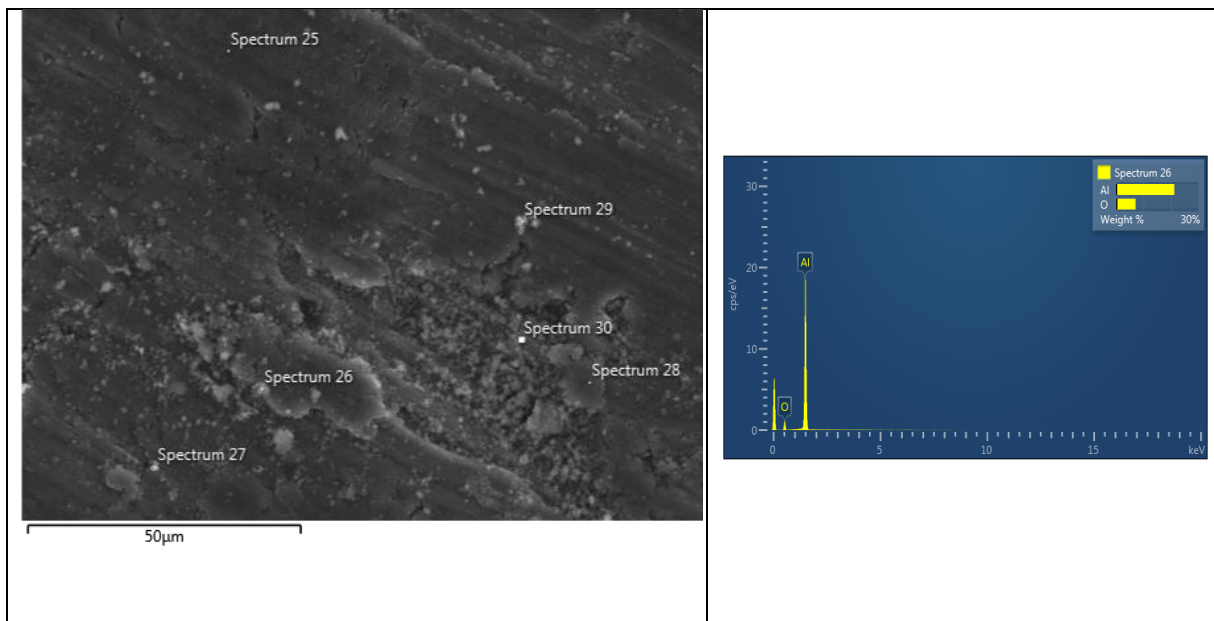
Πίνακας 8.21: Σημειακή ανάλυση ιχνους φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. bottom.



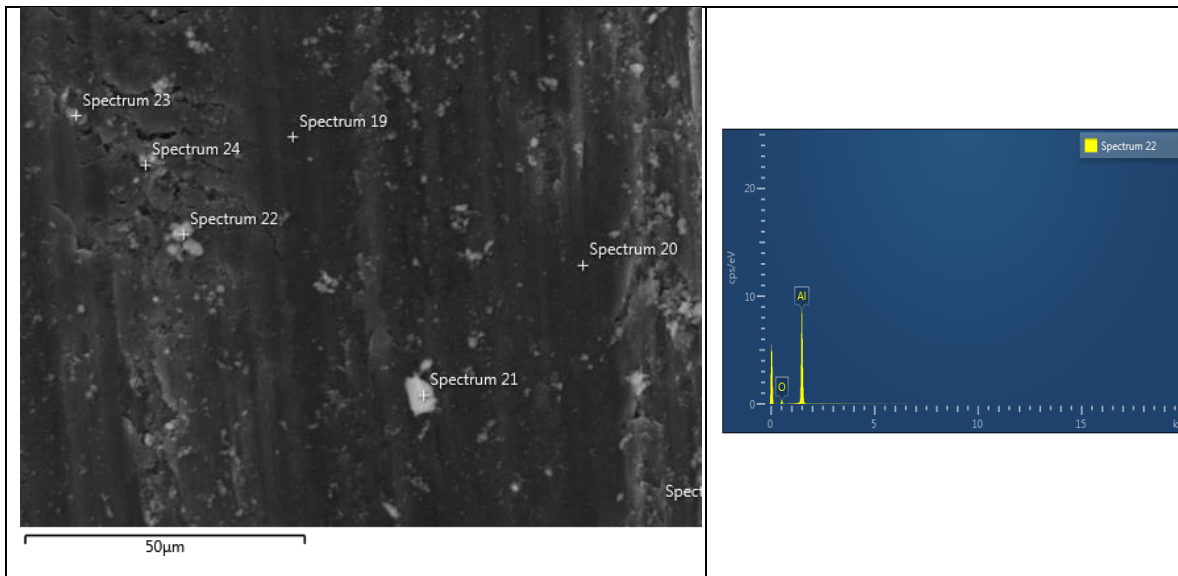
Πίνακας 8.22: Σημειακή ανάλυση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. υπ.



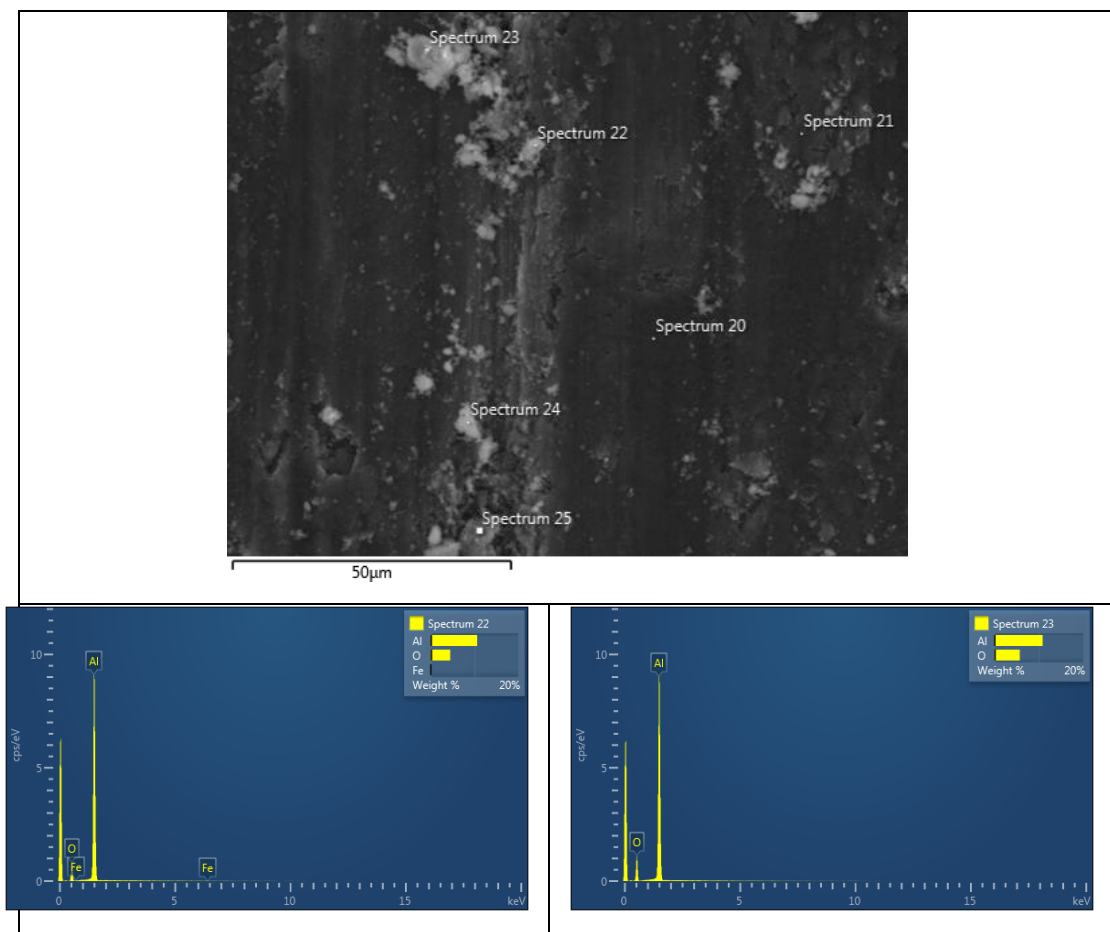
Πίνακας 8.23: Σημειακή ανάλυση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. bottom.



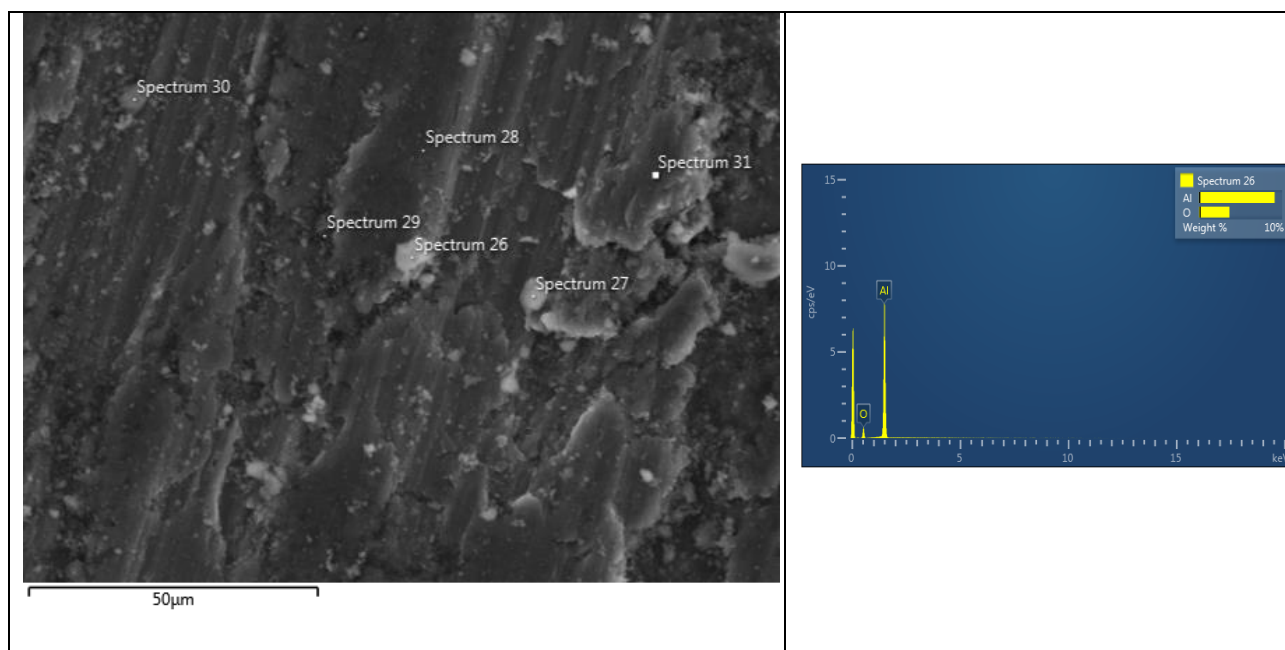
Πίνακας 8.24: Σημειακή ανάλυση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. up.



Πίνακας 8.25: Σημειακή ανάλυση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom.



Πίνακας 8.26: Σημειακή ανάλυση ίχνους φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. Ι.Τ. υρ.

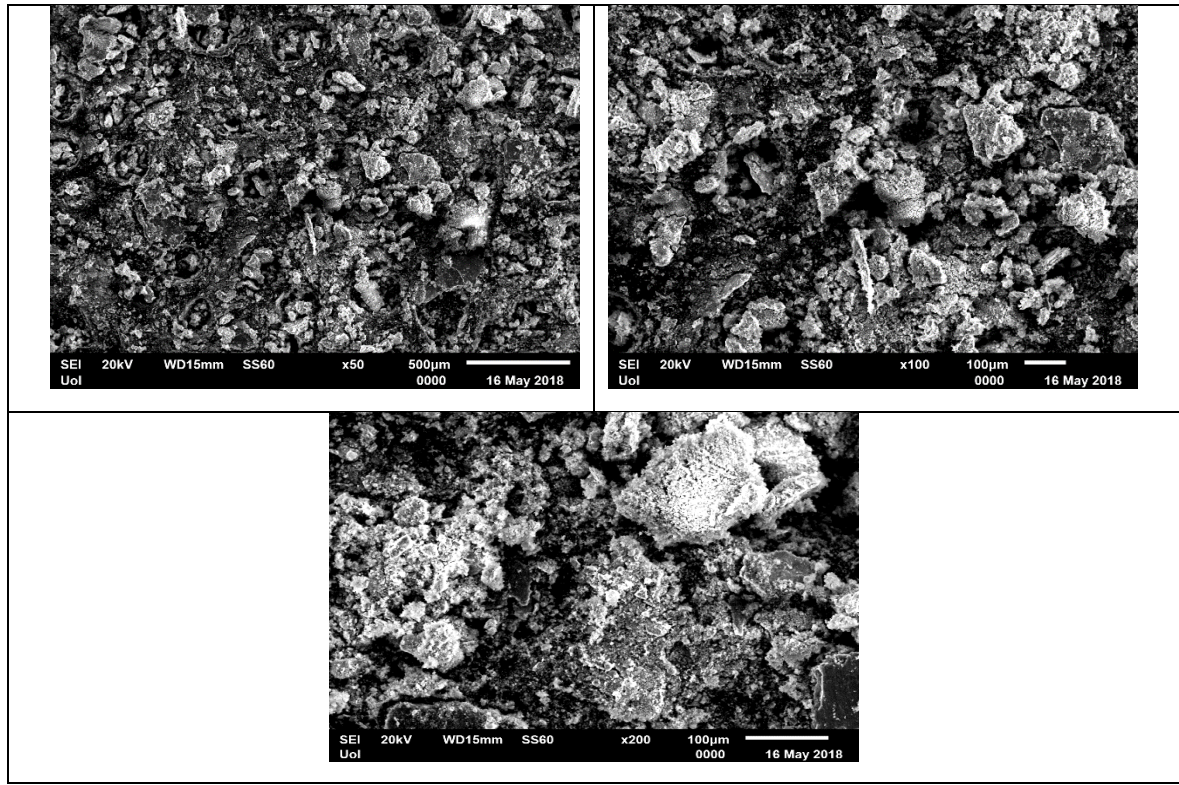


8.2.5 Ψίγματα φθοράς ολίσθησης

Στους **Πίνακες 8.27-8.32** απεικονίζονται τα ψίγματα που συλλέχθηκαν από τα σύνθετα υλικά κατά τη διαδικασία των δοκιμών φθοράς ολίσθησης. Οι φωτογραφίες για την εξέταση των ψιγμάτων της φθοράς λήφθηκαν με τη βοήθεια του Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης και η εξέτασή τους πραγματοποιήθηκε μέσω του EDX του Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης με την τεχνική της σημειακής ανάλυσης.

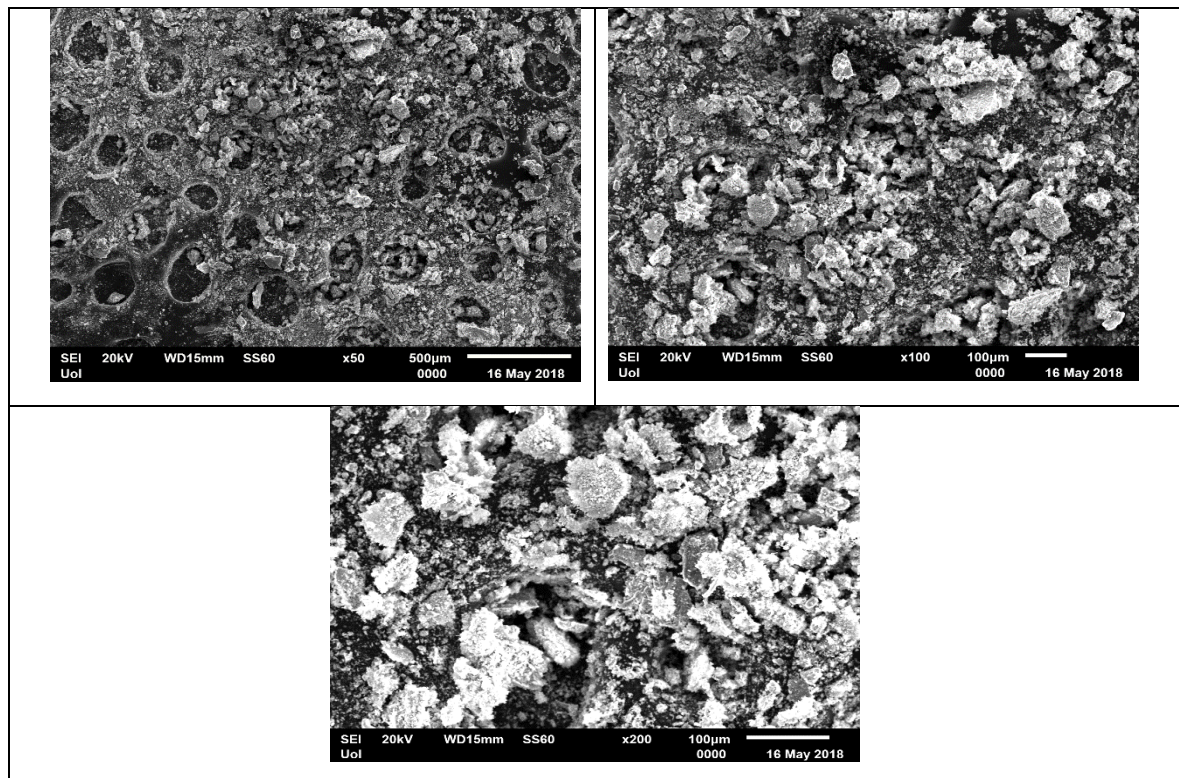
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.27: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. bottom σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



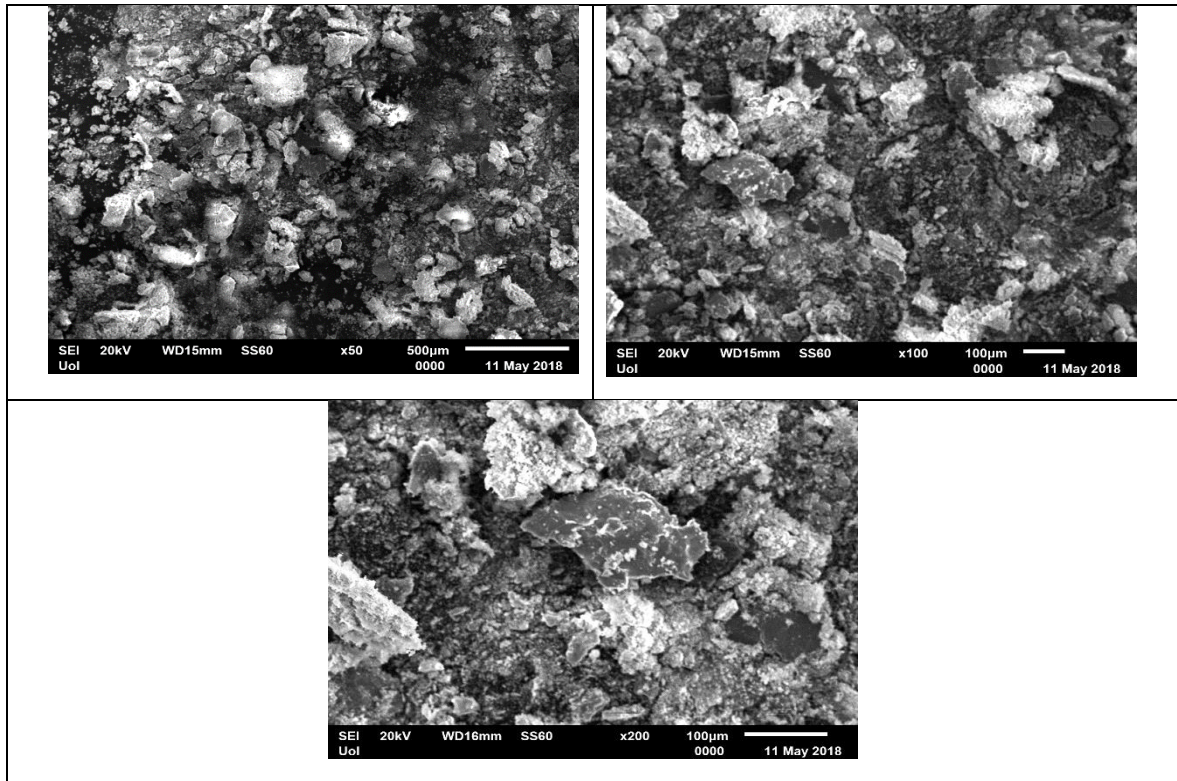
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.28: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. up σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



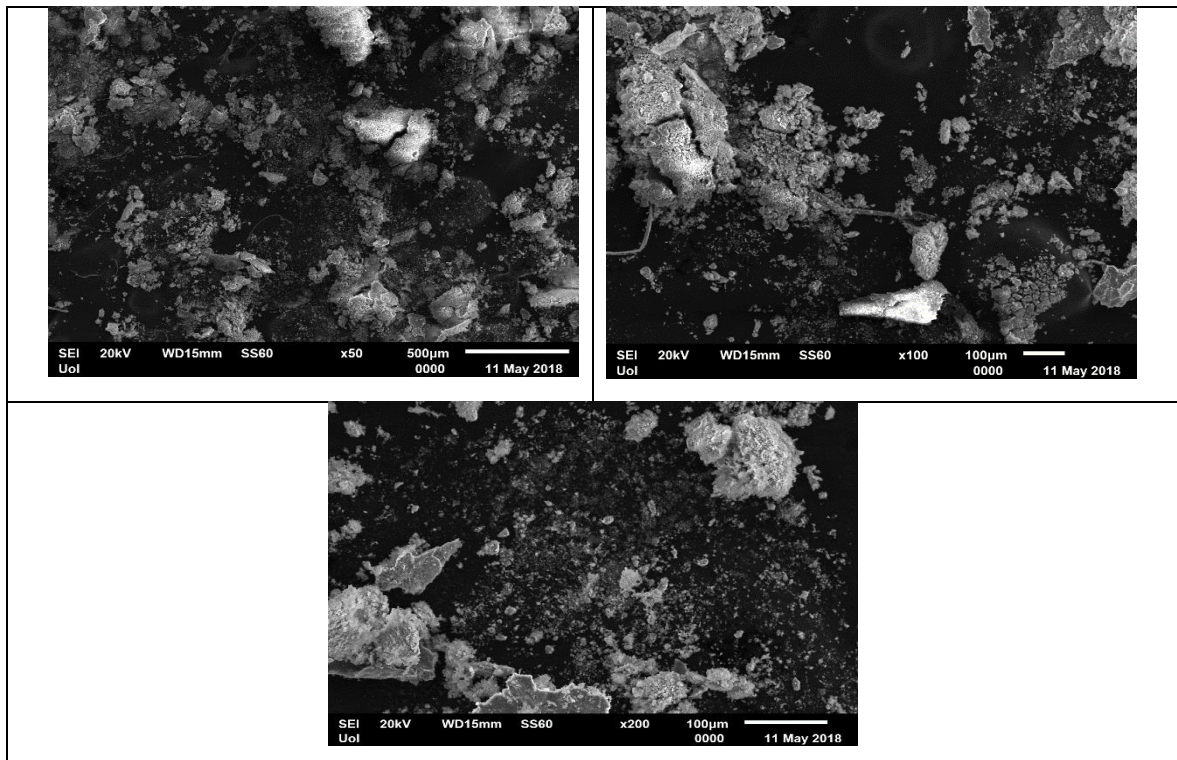
➤ Al-5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.29: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. bottom σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



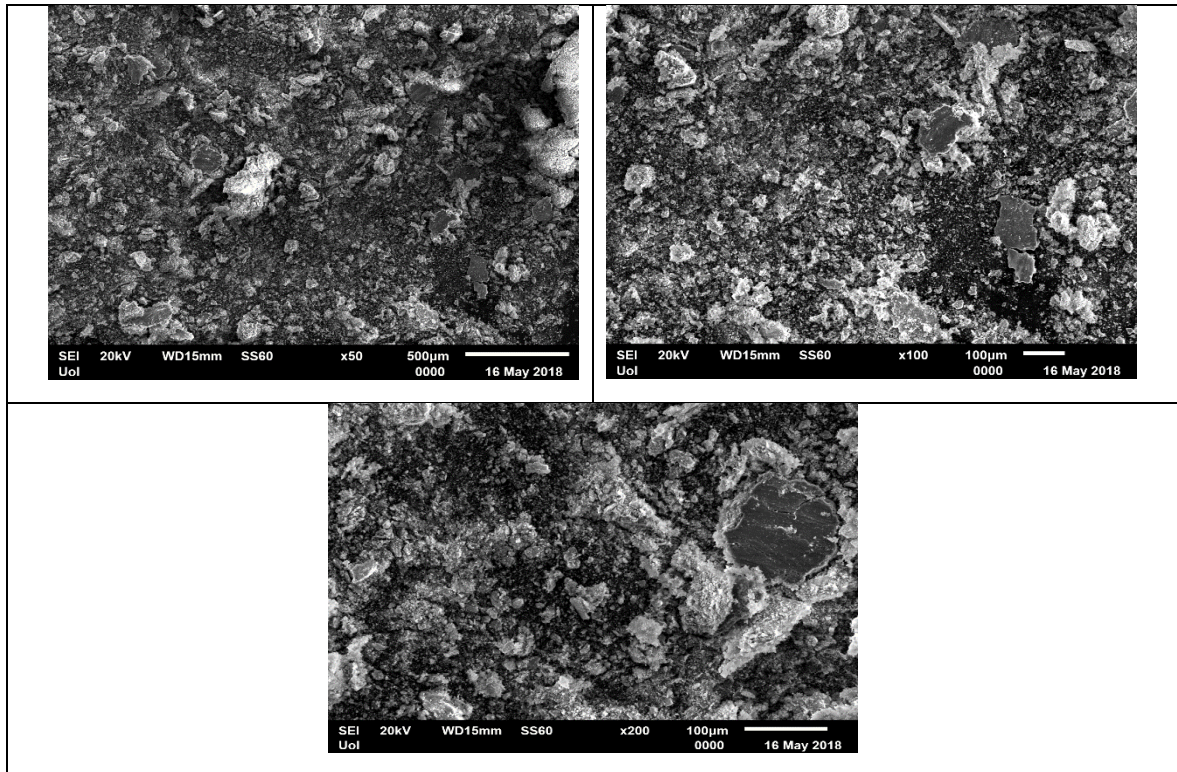
➤ Al-5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.30: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. up σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



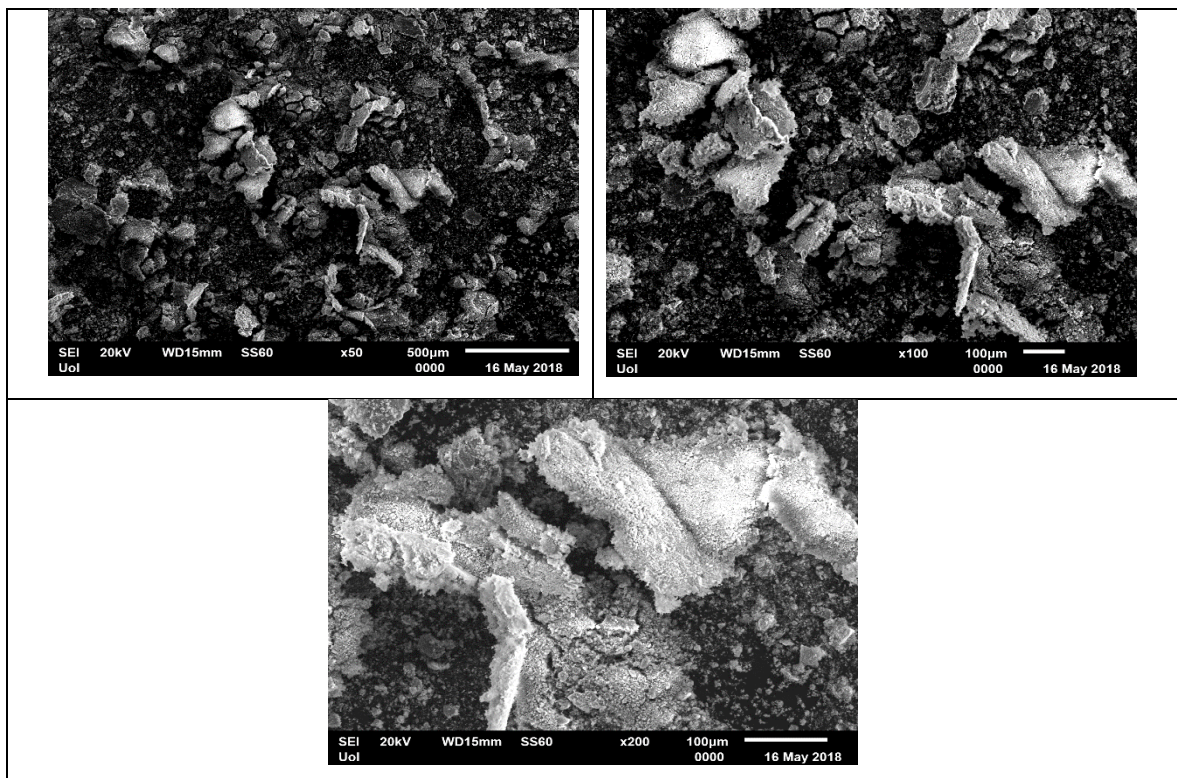
➤ Al-7.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.31: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



➤ Al-7.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.32: Εικόνες SEM των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. up σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

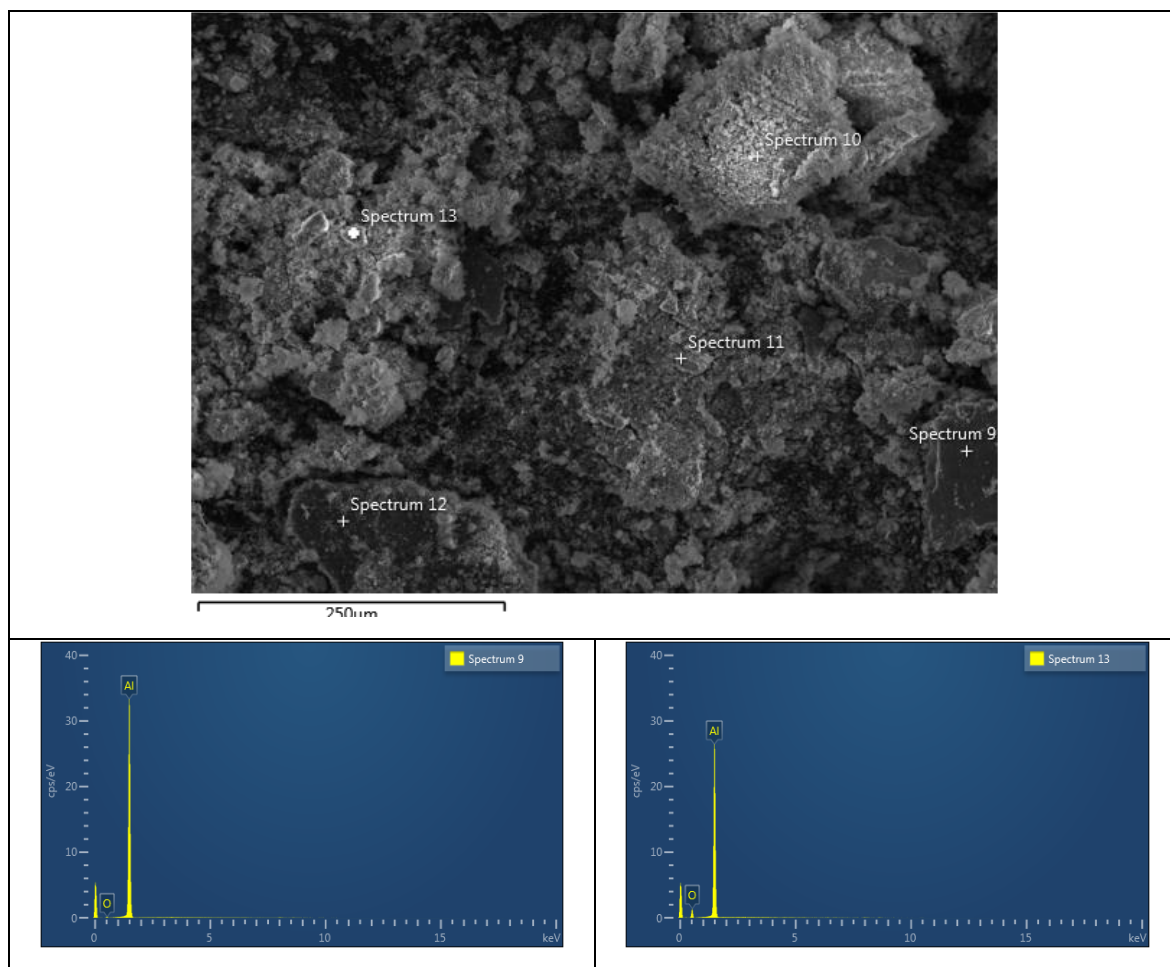


8.2.6 Εξέταση των ψιγμάτων φθοράς με EDX

Η εξέταση των ψιγμάτων της φθοράς πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής σημειακής ανάλυσης μέσω EDX που διαθέτει το SEM.

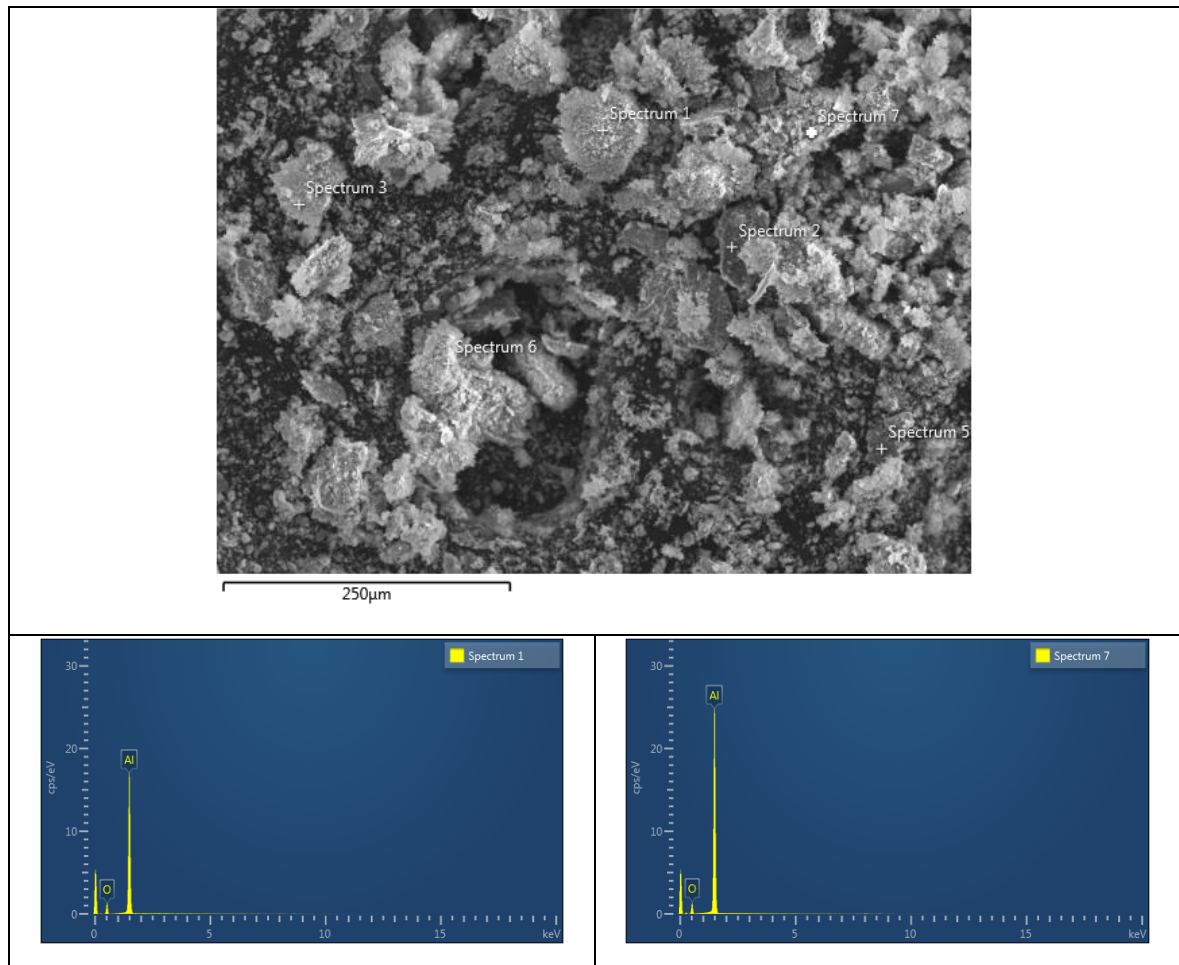
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.33: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. bottom.



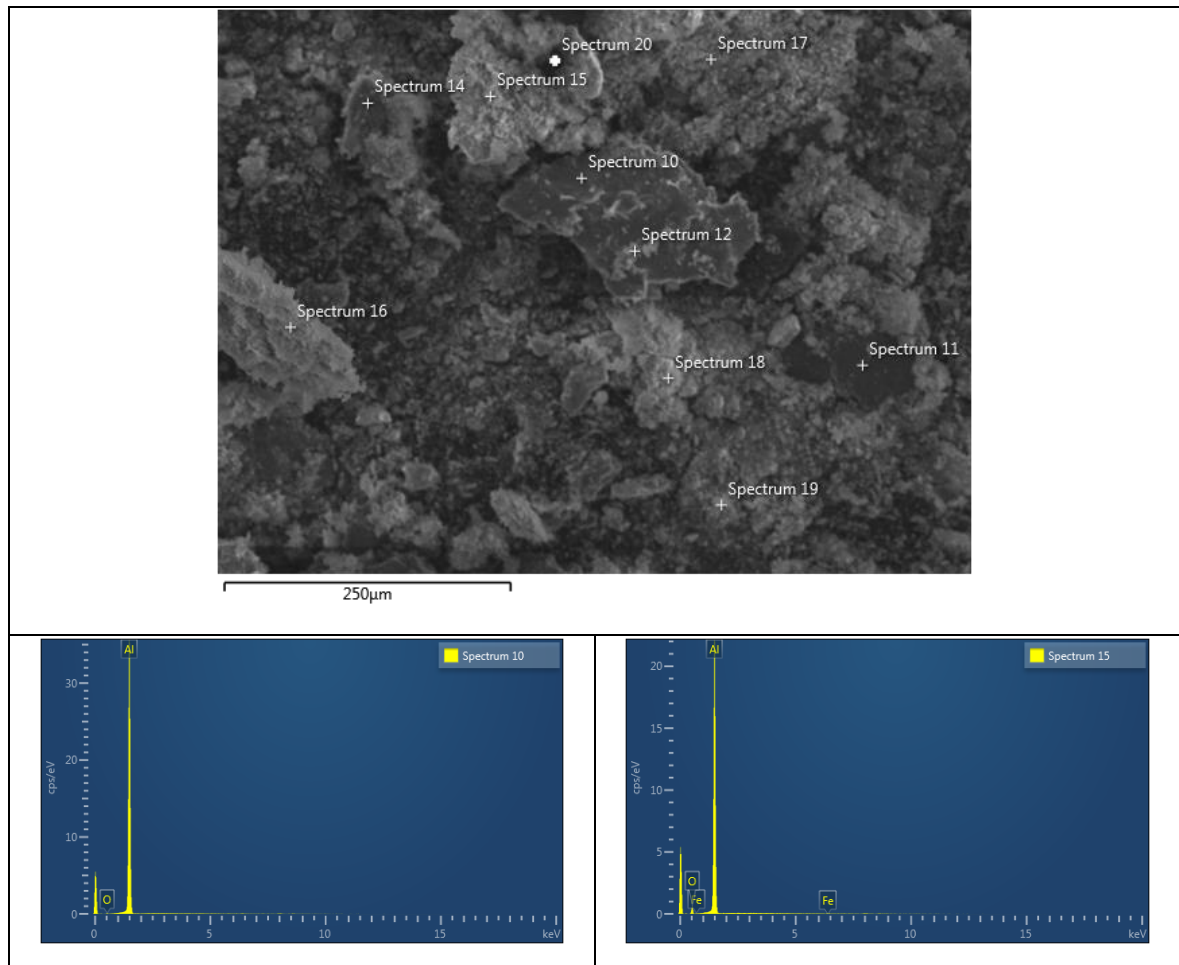
➤ Al-2.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.34: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-2.5% κ.β. I.T. up.



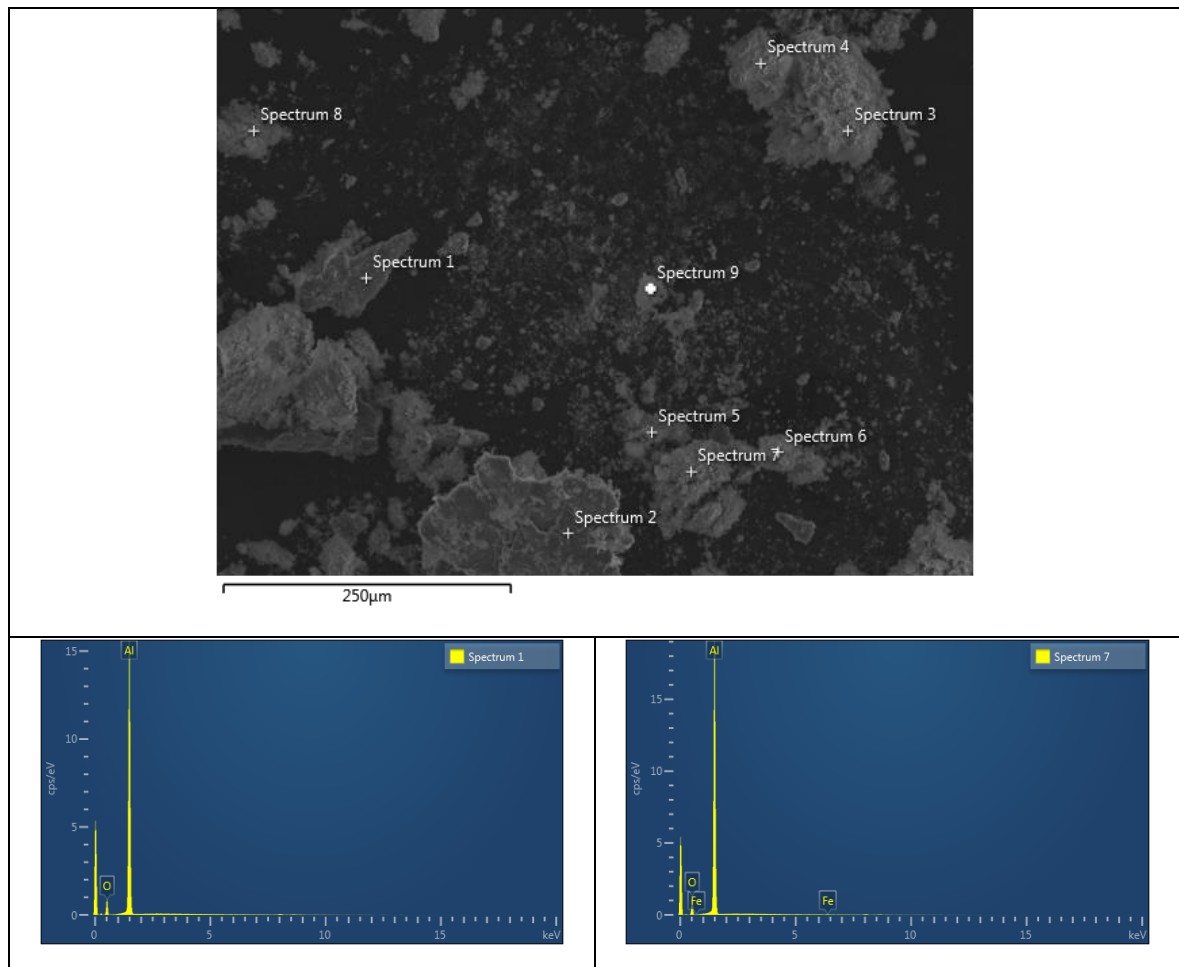
➤ Al-5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.35: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. bottom.



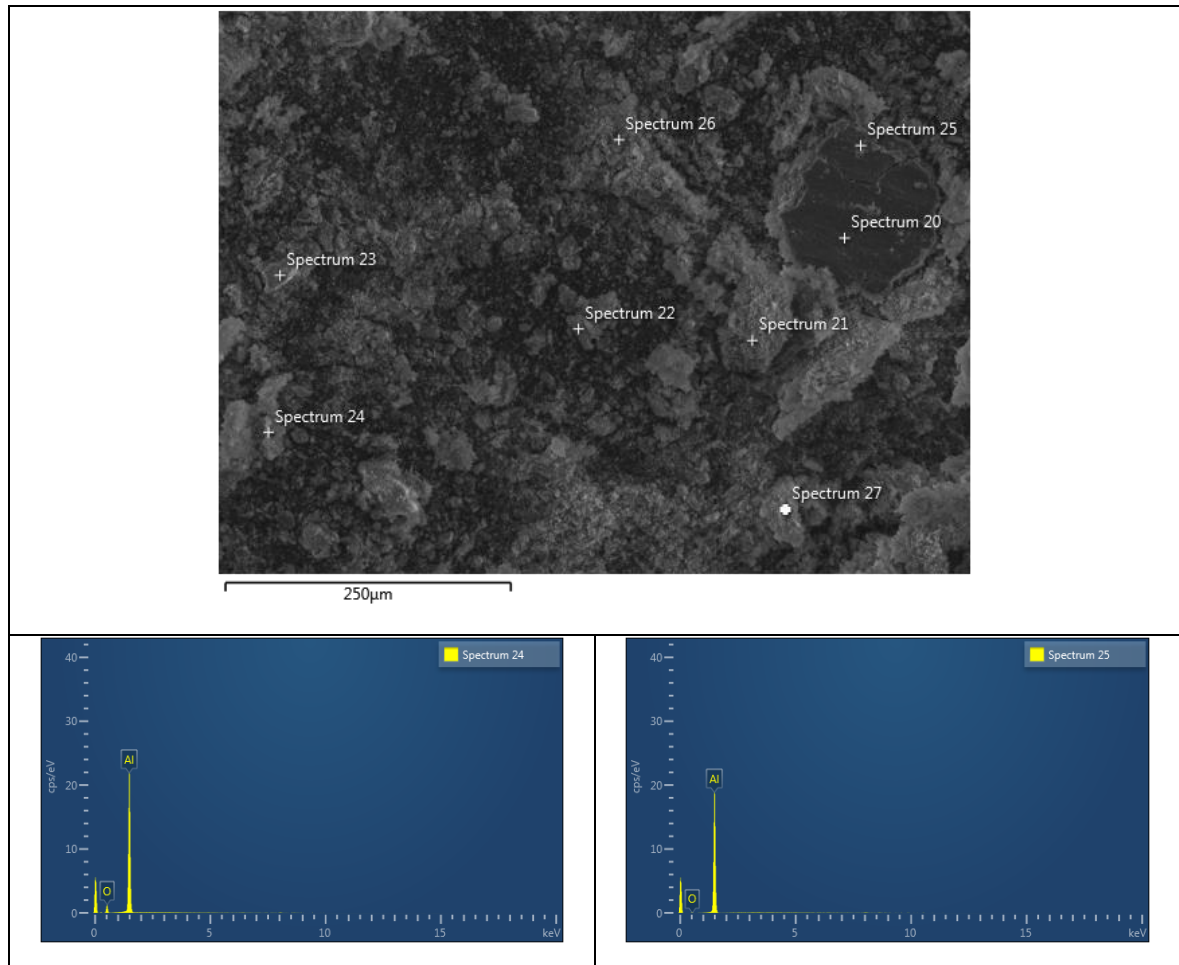
➤ Al-5% κ.β. I.T. υρ:

Πίνακας 8.36: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φοροράς για το σύνθετο Al-5% κ.β. I.T. υρ.



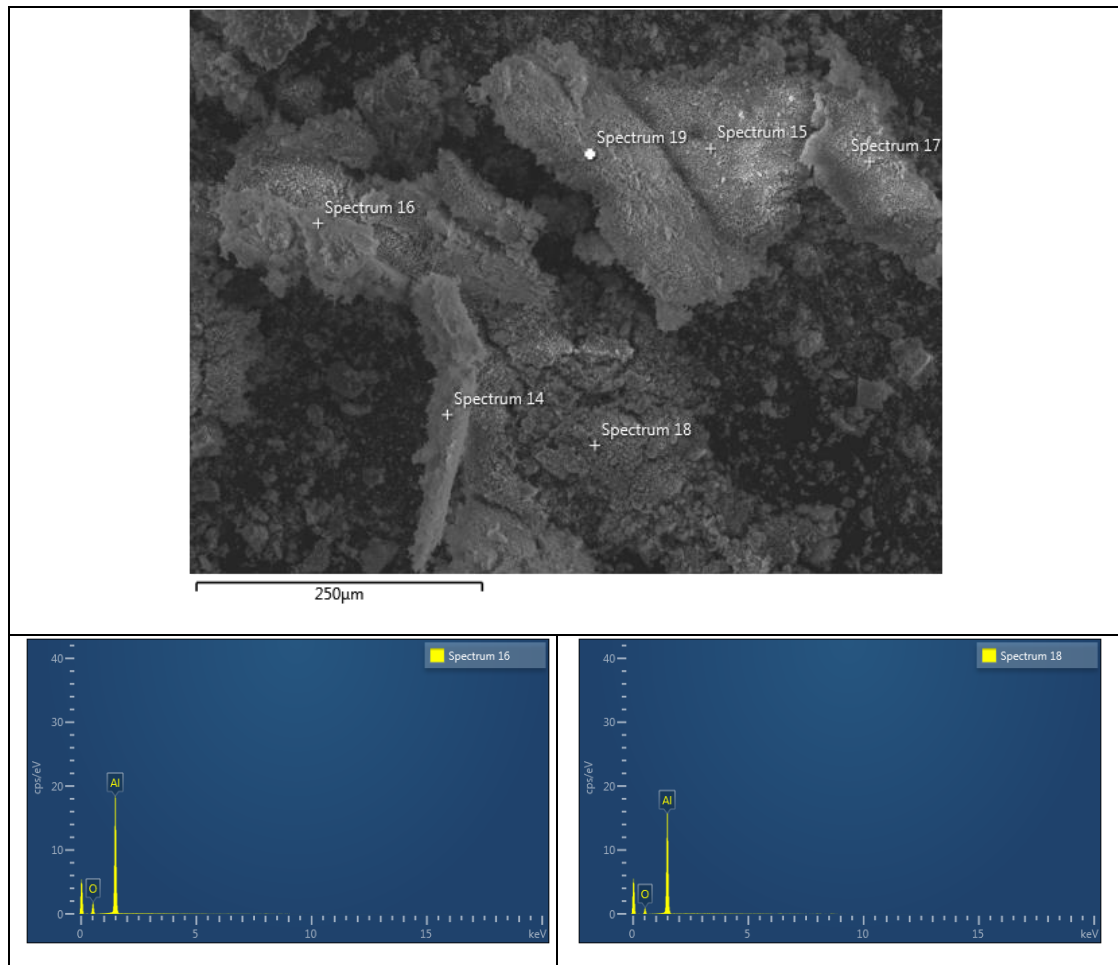
➤ Al-7.5% κ.β. I.T. bottom:

Πίνακας 8.37: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom.



➤ Al-7.5% κ.β. I.T. up:

Πίνακας 8.38: Σημειακή ανάλυση των ψιγμάτων φθοράς για το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. up.



Μελετώντας τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται να υπάρχει διαφορά στο σχήμα και τα μεγέθη των ψιγμάτων της φθοράς των σύνθετων υλικών για κάθε σύσταση ξεχωριστά, αλλά και για κάθε τμήμα του χυτού που εξετάστηκε (bottom και up). Τα ψίγματα της φθοράς για τα σύνθετα υλικά που παρουσίασαν υψηλότερους ρυθμούς φθοράς είναι πεπλατυσμένα και ογκώδη, ενώ όσο ο ρυθμός φθοράς των συνθέτων μειώνεται φαίνεται και το μέγεθος των ψιγμάτων τους να μειώνεται σταδιακά, φτάνοντας σε πιο εκλεπτυσμένα και ισοαξονικά σχήματα σε κάποιες περιπτώσεις. Ο Mandal και άλλοι [200,201] σημειώνουν ότι η εκλέπτυνση των ψιγμάτων της φθοράς πιθανότατα οφείλεται στη λειαντική δράση των σκληρότερων σωματιδίων που εισάγονται στο μητρικό υλικό, τα οποία κατακερματίζουν/κονιορτοποιούν το αρχικό στρώμα των οξειδίων, το οποίο αποτελεί τη βάση σχηματισμού των θραυσμάτων της φθοράς. Ένα ακόμη σημαντικό

χαρακτηριστικό που συνδέεται με τη μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων είναι η αύξηση του περιεχόμενου Fe στα ψίγματα, η οποία πιθανόν να οφείλεται επίσης στη λειαντική δράση των σωματιδίων της ενίσχυσης στην επιφάνεια του αντιμαχόμενου σώματος. Ωστόσο είναι βασικό να αναφερθεί ότι οι υποθέσεις αυτές αφορούν καταστάσεις ήπιας φθοράς.

Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες ερευνητικές εργασίες αλλά και ο Lee και άλλοι [202] συνδύασαν την αλλαγή του μεγέθους και της μορφολογίας των ψιγμάτων της φθοράς με το εφαρμοζόμενο φορτίο. Συγκεκριμένα, υπό έντονες συνθήκες φθοράς, λαμβάνουν χώρα αποφλοιώση και αποκολλήσεις, σχηματίζοντας έτσι ψίγματα με μορφολογίες νιφάδων. Επιπλέον ο Del Rio και άλλοι [203], παρατήρησαν ότι σε συνθήκες σφοδρής φθοράς η περιεκτικότητα των ψιγμάτων σε Fe μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο ότι σε έντονες συνθήκες φθοράς, όπως υψηλή ταχύτητα και υψηλό φορτίο, η μήτρα του αλουμινίου υποφέρει σε μεγαλύτερο βαθμό εξαιτίας του χαμηλού ορίου αντοχής της.

Η εξέταση των ψιγμάτων με EDX ανάλυση έδειξε πως τα ψίγματα αποτελούνται από τις φάσεις οξειδίων του Al, με την περιεκτικότητα τους σε Fe να αυξάνεται για την περίπτωση του συνθέτου με ποσοστό ενίσχυσης 5% κ.β. I.T. Η ανίχνευση Fe στα ψίγματα των συνθέτων πιθανόν οφείλεται σε δύο περιπτώσεις: α) είτε από την παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si και Al_xFe οι οποίες παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών και β) είτε από την απομάκρυνση υλικού από τα αντιμαχόμενα σφαιρίδια το οποίο υποδεικνύει υψηλότερη αντίσταση σε συνθήκες τριβής των συνθέτων. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση μεγέθους των θραυσμάτων της φθοράς (**Πίνακας 8.27-8.32**) και τα αποτελέσματα της εξέτασης με EDX, ο μηχανισμός του σχηματισμού των ψιγμάτων της φθοράς που προτάθηκε από τον Mandal και άλλους [200,201] συμφωνεί ως ένα βαθμό για την επεξήγηση της παρουσίας των θραυσμάτων και στην παρούσα έρευνα. Καθώς, αναφέρεται σε καταστάσεις ήπιας φθοράς, ενώ στην προκειμένη περίπτωση τα υπό εξέταση σύνθετα υλικά έδειξαν ότι υπέφεραν.

8.2.7 Συζήτηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών φθοράς ολίσθησης για τα σύνθετα υλικά Al-I.T.

Αρχικά, μετά το πέρας των δοκιμών φθοράς ολίσθησης και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων είναι εμφανές ότι τα τελικά υλικά που παρήχθησαν στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του

Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα διαγράμματα απώλειας μάζας, παρουσιάζουν στο σύνολό τους καλύτερη συμπεριφορά ως προς την αντίστασή τους στη φθορά σε σχέση με το χυτό εμπορικά καθαρού αλουμινίου. Ακόμη και από τη μικρότερη ενίσχυση (2,5% κ.β. Ι.Τ.), σε σχέση με τις άλλες δύο συστάσεις που παρασκευάστηκαν (5% κ.β. και 7,5% κ.β.) τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Επίσης, είναι εμφανές ότι με την αύξηση του ποσοστού της ενισχυτικής φάσης ιπτάμενης τέφρας στη μήτρα του αλουμινίου ο ρυθμός φθοράς μειώνεται, άρα αυξάνεται η αντίσταση του συνθέτου στη φθορά ολίσθησης.

Ειδικότερα, για το σύνθετο με ποσοστό ενίσχυσης 7.5% κ.β. F.A. παρατηρείται μία αρκετά μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά σε σχέση με τα ποσοστά 2.5% και 5% κ.β. F.A. Επίσης, είναι εμφανές για κάθε σύνθετο υλικό (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) που παράχθηκε, ότι το ανώτερο και το κατώτερο τμήμα του χυτού παρουσιάζουν διαφορετικούς ρυθμούς φθοράς. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα υπάρχει διαφορετικό ποσοστό ενίσχυσης μέσα στο εύρος του χυτού. Ιδιαίτερα, τα ανώτερα τμήματα των χυτών των συνθέτων υλικών παρουσιάζουν μικρότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με τα κατώτερα τμήματα της αντίστοιχης σύστασης και αυτό δείχνει ότι πιθανότατα υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση οξειδίων (ιπτάμενης τέφρας) στο ανώτερο τμήμα του κάθε χυτού. Επίσης, ο μεγαλύτερος ρυθμός ψύξης της επιφάνειας οδηγεί σε λεπτοκρυσταλλικότερες δομές και συνεπώς σε ενίσχυση λόγω ορίων κόκκων (grain boundary strengthening) εμπορικού αλουμινίου 1050, αλλά και καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το χυτό του εμπορικού κράματος Al6060 και σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης με το χυτό του εμπορικού κράματος Al7075.

Από την εξέταση των ιχνών φθοράς των σύνθετων υλικών που εξετάστηκαν επιφανειακά με SEM, παρατηρήθηκε αρχικά η χαρακτηριστική μορφολογία με διαδοχικό σχηματισμό «λόφος-κοιλάδα-λόφος» στο εσωτερικό των ιχνών φθοράς σε όλα τα υλικά. Η μορφολογία του σχηματισμού δείχνει να αλλάζει ελαφρώς με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στο μητρικό υλικό, παραμένει, όμως, κοινή σε όλα τα σύνθετα υλικά.

Μέσα από την μελέτη των ιχνών φθοράς με χαρτογράφηση EDX και σημειακή ανάλυση προκύπτει η δημιουργία ενός στρώματος οξειδίων του Al, τα οποία δεν

βοηθάνε στην καλύτερη ανάλυση της φθαρμένης επιφάνειας. Σε κάποια σημεία, **(Πίνακας 8.21 και 8.25)** υπάρχει η εμφάνιση ποσοστού Fe στο ίχνος της φθοράς, μην μπορώντας όμως να προσδιοριστεί η προέλευσή του, καθώς Fe εμφανίζεται με τη μορφή οξειδίων στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, στα όρια των κόκκων των σύνθετων υλικών με τη μορφή ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si και Al_xFe, αλλά και στο αντιμαχόμενο σώμα (σφαιρίδια χάλυβα Steel 100 Cr (AISI 52100)).

Επίσης, μέσα από τη μελέτη των ιχνών της φθοράς κατέστη δυνατή η ανάπτυξη ενός μηχανισμού φθοράς, ο οποίος βασίζεται στην επιφανειακή οξείδωση του υλικού και την πλαστική του παραμόρφωση, ακολουθούμενη από τη δημιουργία ρωγμών και στην ανάπτυξή τους ως την τελική αποκόλληση από το υλικό.

Ακόμη, παρατηρώντας τα αποτελέσματα της σκληρότητας των σύνθετων υλικών, αλλά και τα αποτελέσματα των ρυθμών φθοράς τους, δείχνει να επιβεβαιώνεται ο νόμος του Archard [204] για την φθορά ολίσθησης, ο οποίος αναφέρει ότι όσο αυξάνεται η σκληρότητα ενός αντικειμένου που υποβάλλεται σε φθορά ολίσθησης, ο ρυθμός απώλειας μάζας ενός υλικού μειώνεται, άρα μειώνεται και ο ρυθμός φθοράς του σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Q = \frac{K W L}{H},$$

Όπου, Q: ο συνολικός όγκος των παραγόμενων debris του υλικού κατά τη διαδικασία της φθοράς ολίσθησης, K: μία σταθερά, W: το φορτίο που επιβάλλεται στο υλικό, L: η απόσταση της ολίσθησης και H: η σκληρότητα του υλικού.

Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έδωσαν τα πειράματα της φθοράς ολίσθησης και όπως σημειώθηκε φαίνεται ότι τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μικρότερους ρυθμούς φθοράς όσο το ποσοστό της ενίσχυσης στο μητρικό υλικό αυξάνεται, αλλά και παρατηρώντας παράλληλα τις μικροδομές των σύνθετων υλικών όπως παρατηρήθηκαν και εξετάστηκαν μέσω SEM και EDX, όπου πέρα από την μερικώς επιτυχημένη ενσωμάτωση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό, παρατηρήθηκε και η αλληλεπίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού και των σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης με τη δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών. Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι υπήρξε ισχυροποίηση του μητρικού υλικού με τη διασπορά σωματιδίων στο εσωτερικό του, αλλά και παράλληλα ισχυροποίηση με δημιουργία στερεού διαλύματος.

Τα ψίγματα της φθοράς ολίσθησης παρουσίασαν διαφορά στο σχήμα και τα μεγέθη των ψιγμάτων της φθοράς των σύνθετων υλικών για κάθε σύσταση ξεχωριστά, αλλά και για κάθε τμήμα του χυτού που εξετάστηκε (bottom και up). Τα ψίγματα της φθοράς για τα σύνθετα υλικά που παρουσίασαν υψηλότερους ρυθμούς φθοράς είναι πεπλατυσμένα και ογκώδη, ενώ όσο ο ρυθμός φθοράς των συνθέτων μειώνεται φαίνεται και το μέγεθος των ψιγμάτων τους να μειώνεται σταδιακά, φτάνοντας σε πιο εκλεπτυσμένα και ισοαξονικά σχήματα σε κάποιες περιπτώσεις.

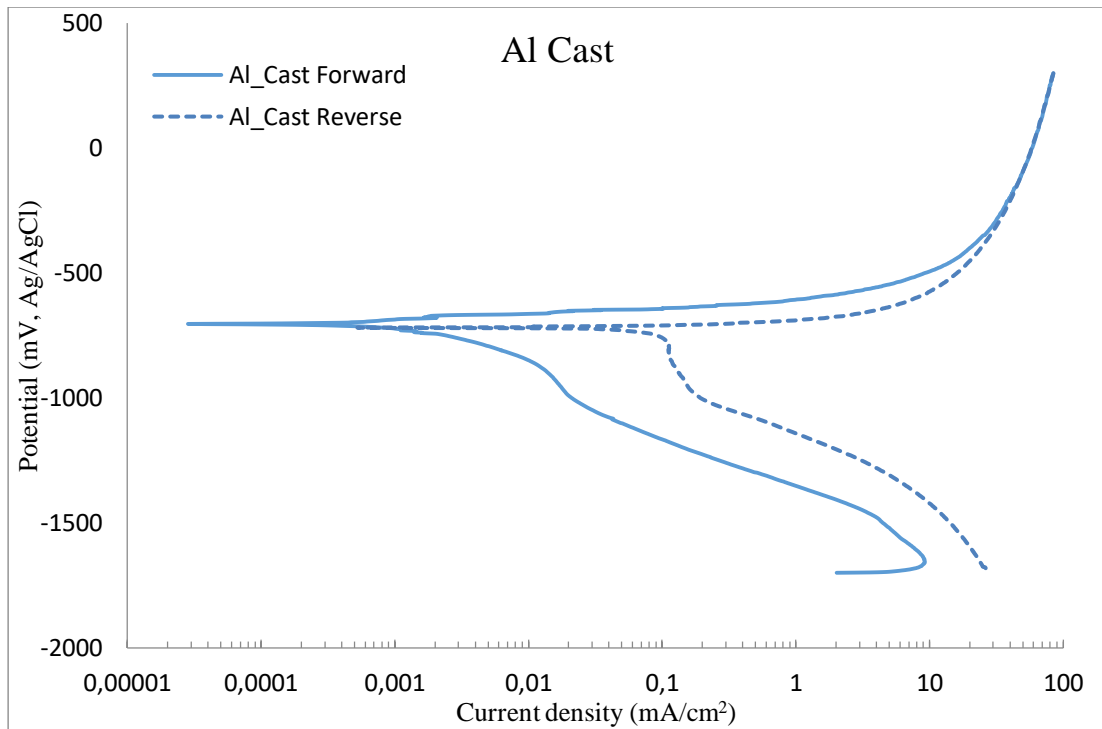
Από την εξέταση των ψιγμάτων με EDX παρατηρήθηκε πως τα ψίγματα της φθοράς αποτελούνται από τις φάσεις οξειδίων του Al, με την περιεκτικότητά τους σε Fe να αυξάνεται για την περίπτωση του συνθέτου με ποσοστό ενίσχυσης 5% κ.β. I.T. Η ανίχνευση Fe στα ψίγματα των συνθέτων πιθανόν οφείλεται σε δύο περιπτώσεις: α) είτε από την παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si και Al_xFe οι οποίες παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό των σύνθετων υλικών και β) στην απομάκρυνση υλικού από τα αντιμαχόμενα σφαιρίδια το οποίο υποδεικνύει υψηλότερη αντίσταση σε συνθήκες τριβής των συνθέτων.

Κεφάλαιο 9: Μελέτη συμπεριφοράς του μητρικού υλικού και των παρασκευασθέντων σύνθετων υλικών Al-I.T. σε συνθήκες διάβρωσης

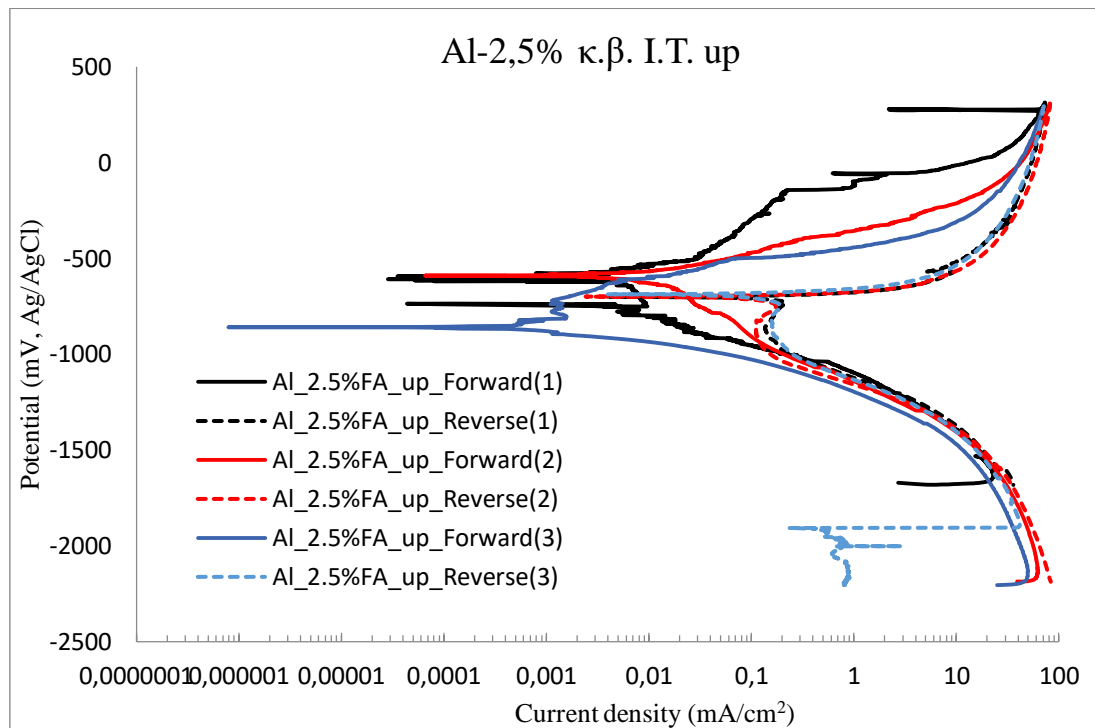
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάβρωσης που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα υλικά Al-I.T. που παρασκευάστηκαν και σε χυτό του μητρικού υλικού. Τα σύνθετα υλικά Al-I.T. εκτός από τις διαφορετικές συστάσεις ενίσχυσης (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.), χωρίστηκαν και εδώ όπως και στις προηγούμενες δοκιμές χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν σε άνω και κάτω τμήμα. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα γαλβανικών μετρήσεων και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με αναλυτή EDX. Η συμπεριφορά σε διάβρωση του χυτού μητρικού υλικού και των σύνθετων υλικών μελετήθηκαν σε δύο διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl (ph=7) το οποίο προσομοιάζει το περιβάλλον του θαλασσινού νερού και σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH (ph=12).

9.1 Κυκλική πόλωση σε διάλυμα 3.5% NaCl

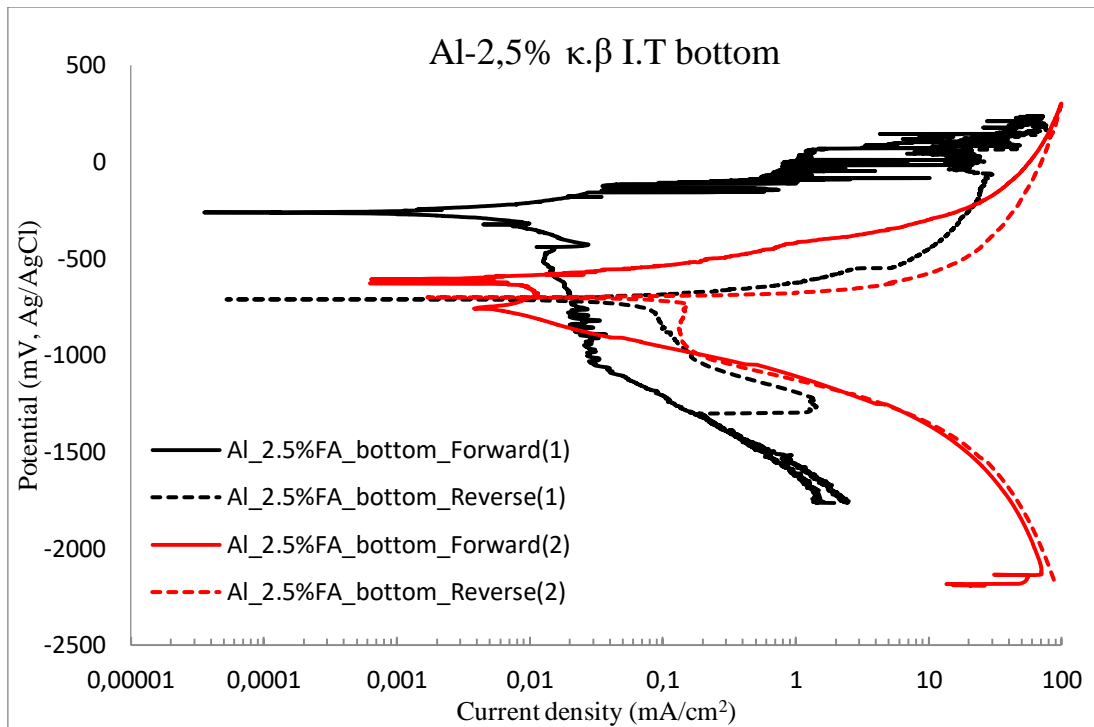
Στα διαγράμματα των Εικονών που ακολουθούν απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση του μητρικού υλικού και των σύνθετων υλικών Al-I.T. σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl. Ακόμη, παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα των bottom και up και συνολικά συγκριτικά διαγράμματα όλων των υλικών. Για την μεγαλύτερη ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης, στα σύνθετα υλικά πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές κυκλικές πολώσεις, οι οποίες και παρουσιάζονται στις **Εικόνες 9.1-9.10**.



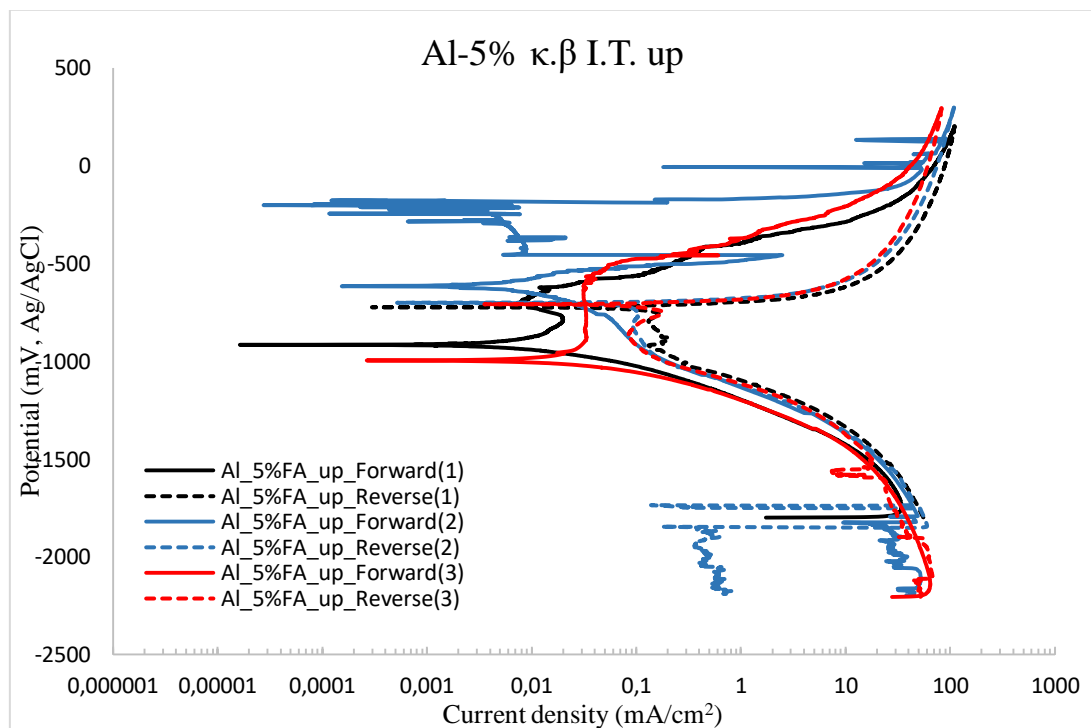
Εικόνα 9.1: Κυκλική πόλωση χυτού Al του μητρικού υλικού των σύνθετων υλικών σε 3.5% w.t. NaCl.



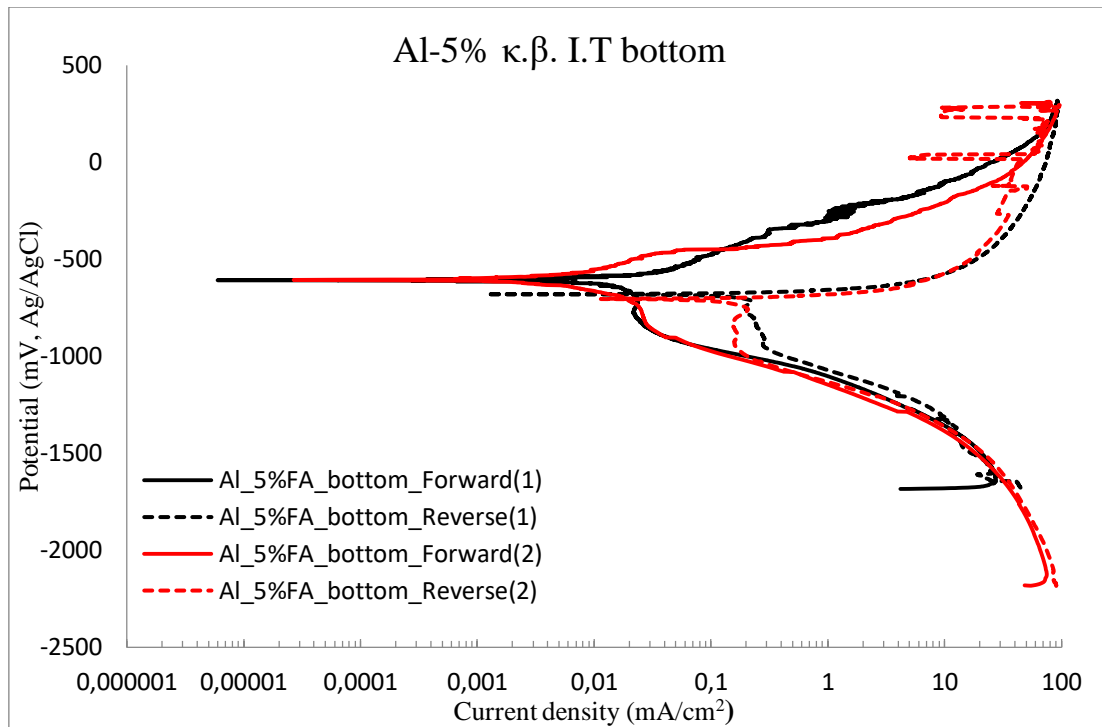
Εικόνα 9.2: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-2.5% κ.β. I.T. up σε 3.5% w.t. NaCl.



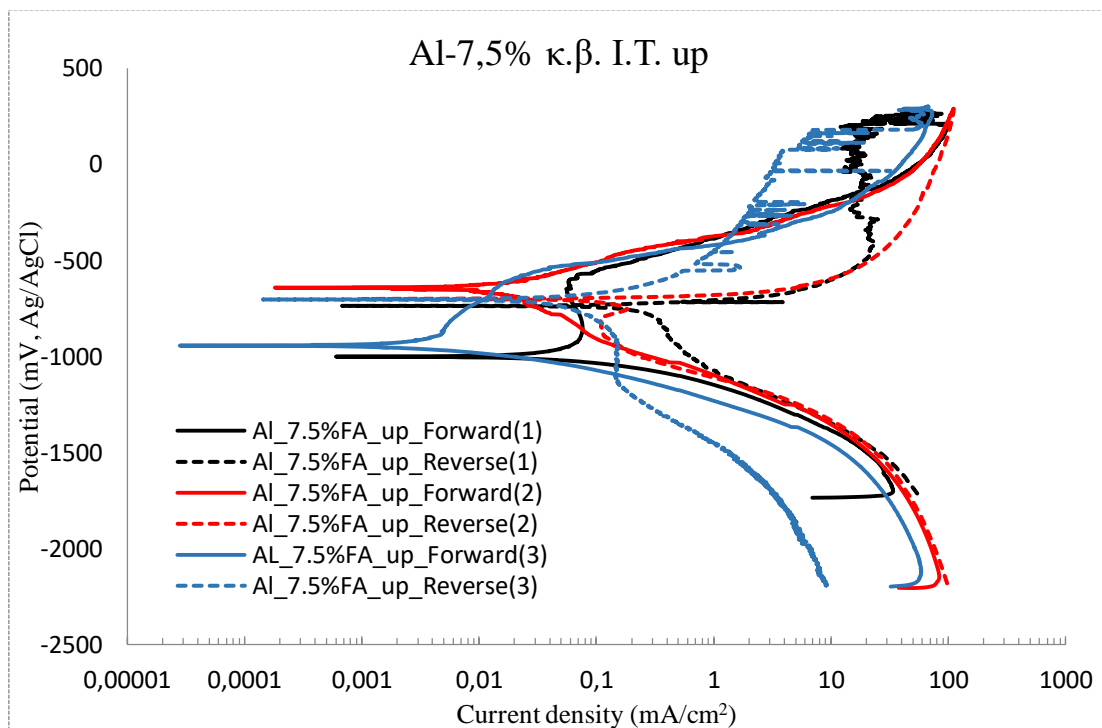
Εικόνα 9.3: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-2.5% κ.β. I.T. bottom σε 3.5% w.t. NaCl.



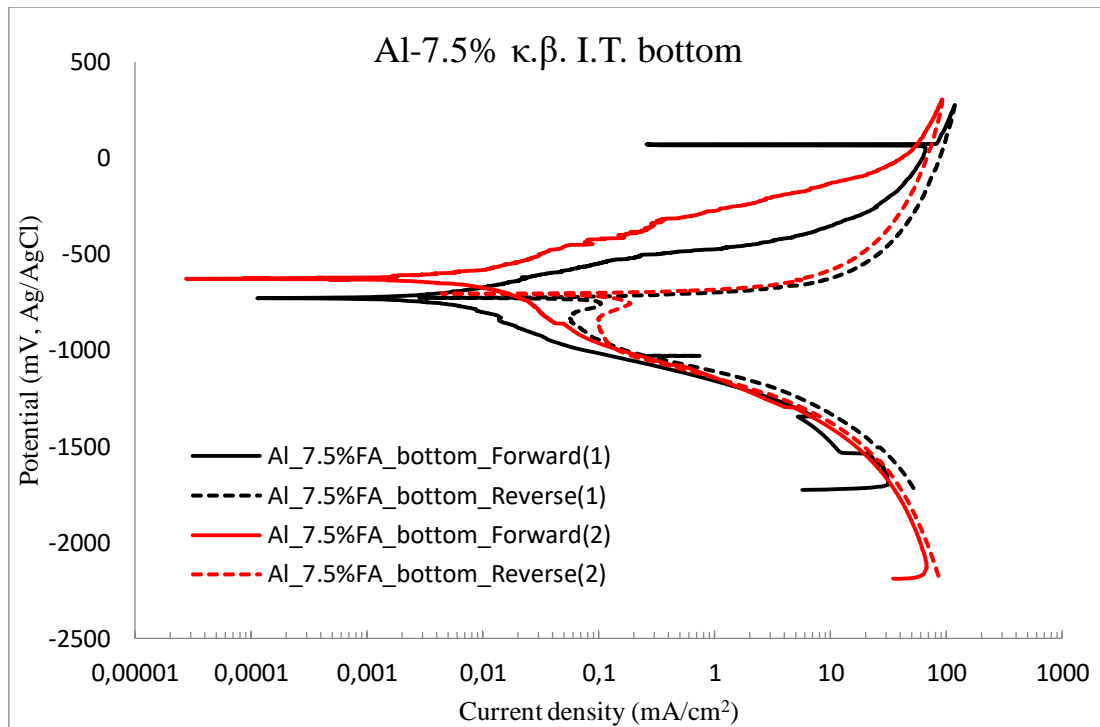
Εικόνα 9.4: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-5% κ.β. I.T. up σε 3.5% w.t. NaCl.



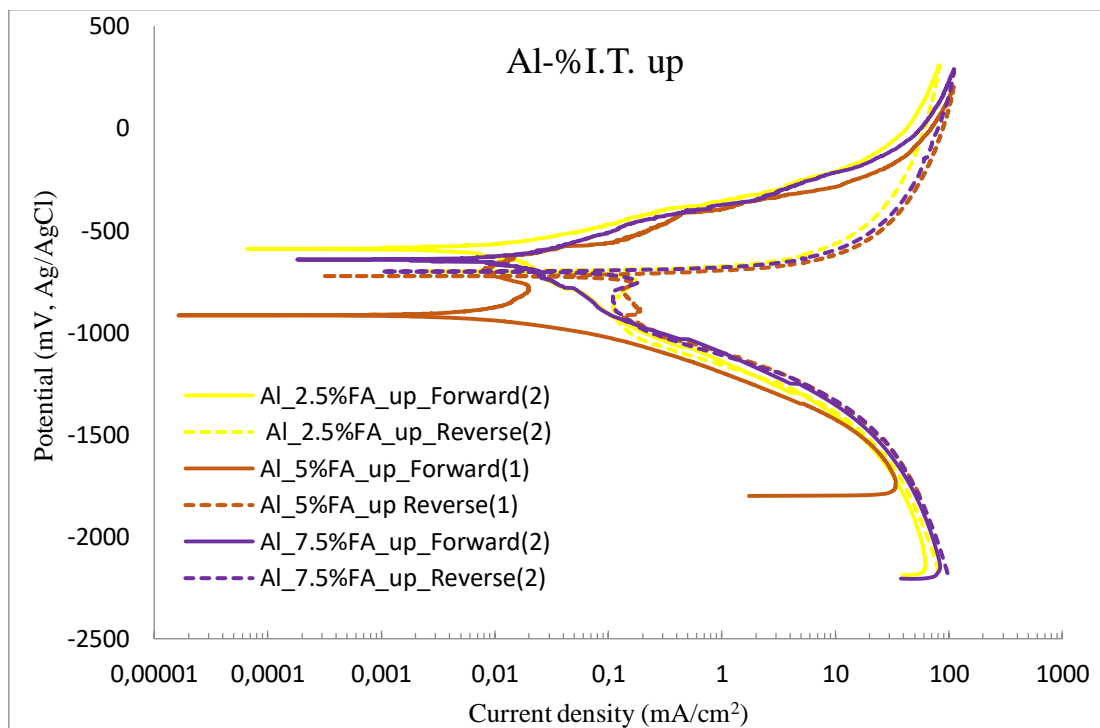
Εικόνα 9.5: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-5% κ.β. I.T. bottom σε 3.5% w.t. NaCl.



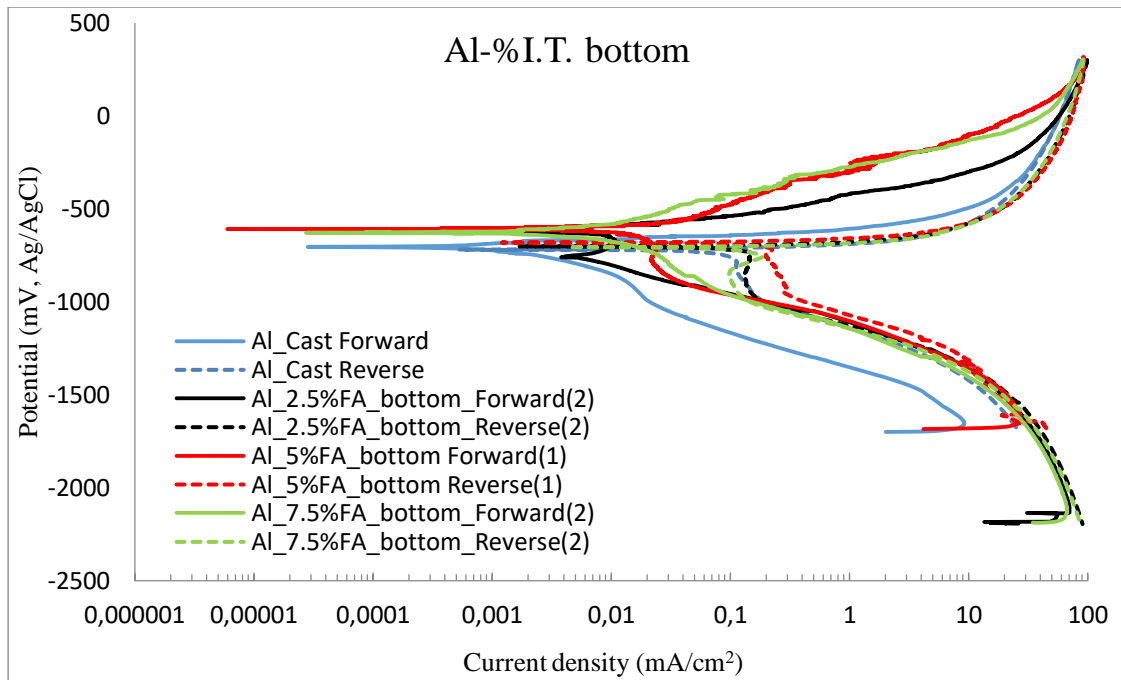
Εικόνα 9.6: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-7.5% κ.β. I.T. up σε 3.5% w.t. NaCl.



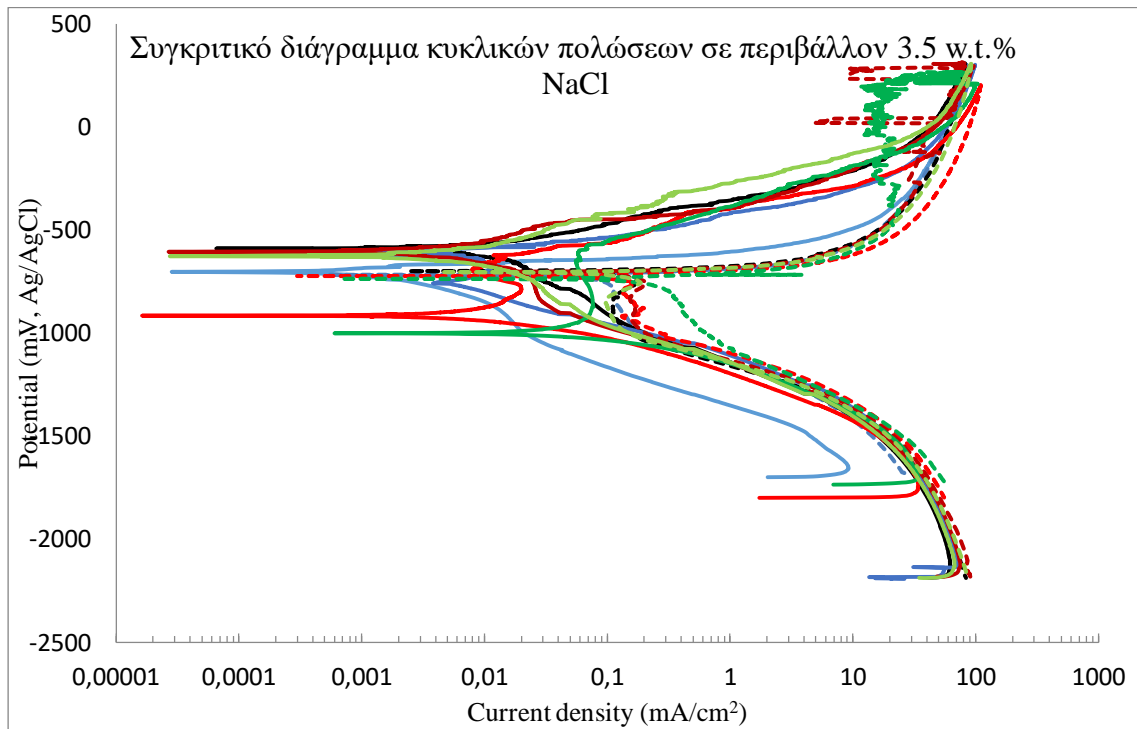
Εικόνα 9.7: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-7.5% κ.β. I.T. bottom σε 3.5% w.t. NaCl.



Εικόνα 9.8: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων των άνω τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε 3.5% w.t. NaCl.



Εικόνα 9.9: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων των κατώτερων τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε 3.5% w.t. NaCl.



Εικόνα 9.10: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων του χυτού Al του μητρικού κράματος, των άνω και κάτω τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε 3.5% w.t. NaCl.

9.1.1 Καθορισμός ηλεκτροχημικών μεγεθών για τις κυκλικές πολώσεις σε περιβάλλον 3.5% w.t. NaCl

Στο κεφάλαιο αυτό από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας και του μητρικού κράματος σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl προσδιορίστηκαν κρίσιμα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν τα αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης. Οι τιμές των δυναμικών αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Αναλυτικά:

- E_{corr} (mV): το δυναμικό διάβρωσης
- $E_{corr,rev}$ (mV): δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης

Ενώ, με βάση την τεχνική Tafel υπολογίστηκε το ρεύμα της διάβρωσης, i_{corr} (mA/cm^2), καθώς επίσης και τα R^2 και β_c .

Πίνακας 9.1: Ηλεκτροχημικά μεγέθη για τις κυκλικές πολώσεις και τις επαναληπτικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του μητρικού κράματος Al και των σύνθετων υλικών Al-I.T.

	E_{corr} (mV)	$E_{corr,rev}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	R^2	β_c
Al Cast	-703	-718	0.0175	0.9932	-1231
2.5% up(2)	-590	-700	1.9742	0.9878	-318
2.5% up(3)	-859	-688	3.2184	0.9857	-64
2.5% bottom	-262	-700	-	-	-
2.5% bottom (2)	-604	-711	-	-	-
5% up	-915	-724	1.9726	0.9862	-117
5% up(3)	-996	-708	0.0987	0.984	-294
5% bottom	-607	-679	3.2585	0.981	-190
5% bottom(2)	-606	-705	2.894	0.9926	-116
7.5 % up	-1001	-737	1.0321	0.9847	-143
7.5 % up(3)	-943	-704	2.2503	0.9919	-102
7.5 % bottom	-728	-726	2.3135	0.9906	-240
7.5 % bottom (2)	-627	-706	2.0154	0.9814	-336

Πίνακας 9.2: Μέσα ηλεκτροχημικά μεγέθη των κυκλικών πολώσεων του μητρικού κράματος Al και των σύνθετων υλικών Al-I.T σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.

	E_{corr} (mV)	$E_{\text{corr rev}}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R^2	β_c
Al Cast	-703	-718	0.0175	0.9932	-1231
2.5% up	-725 ± 190	-694 ± 9	2.5963 ± 0.88	0.9868 ± 0.0015	-191 ± 179
2.5% bottom	-433 ± 242	-706 ± 8	-	-	-
5% up	-956 ± 57	-716 ± 11	1.0356 ± 1.325	0.9851 ± 0.002	-206 ± 125
5% bottom	-607 ± 1	-692 ± 18	3.0763 ± 0.258	0.9868 ± 0.008	-173 ± 26
7.5 % up	-972 ± 41	-721 ± 23	1.6412 ± 0.8614	0.9883 ± 0.005	-123 ± 29
7.5 % bottom	-678 ± 71	-716 ± 14	2.1645 ± 0.21	0.986 ± 0.007	-288 ± 68

Από τη μελέτη των καμπυλών πόλωσης και τον προσδιορισμό των ηλεκτροχημικών μεγεθών που προκύπτουν από τις καμπύλες πόλωσης φαίνεται καθαρά ότι το μονολιθικό αλουμίνιο παρουσιάζει, όπως αναμενόταν, τον μικρότερο ρυθμό γενικής διάβρωσης. Το μέγεθος αυτό, όμως, δεν έχει καμία πρακτική σημασία, αφού το αλουμίνιο εμφανίζει έντονες οπές ήδη κατά την καθοδική πόλωση και η τιμή του δυναμικού διάβρωσης, E_{corr} , κοντά στην οποία υπολογίστηκε το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} , στην πράξη είναι πολύ κοντά στο δυναμικό κατάρρευσης E_b .

Ακόμη, παρατηρείται ότι οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης για τα σύνθετα υλικά Al-I.T. είναι πιο αρνητικές συγκριτικά με το μονολιθικό αλουμίνιο, καθώς το μονολιθικό αλουμίνιο στη τιμή του δυναμικού διάβρωσης, E_{corr} , που επισημαίνεται βρίσκεται εμφανώς σε κατάσταση διάβρωσης οπών. Για τον λόγο αυτό και οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης E_{corr} των σύνθετων υλικών Al-I.T. δεν είναι δυνατόν να συγκριθούν μεταξύ τους, καθώς κάποιες περιοχές των επιφανειών των σύνθετων υλικών βρίσκονται επίσης σε κατάσταση οπών. Οι πολύ αρνητικές τιμές των δυναμικών διάβρωσης που παρατηρούνται οφείλονται στο γεγονός ότι τα σύνθετα υλικά στις αντίστοιχες τιμές δεν έχουν παρουσιάσει ή παρουσιάζουν σε πολύ μικρό βαθμό το φαινόμενο της δημιουργίας οπών.

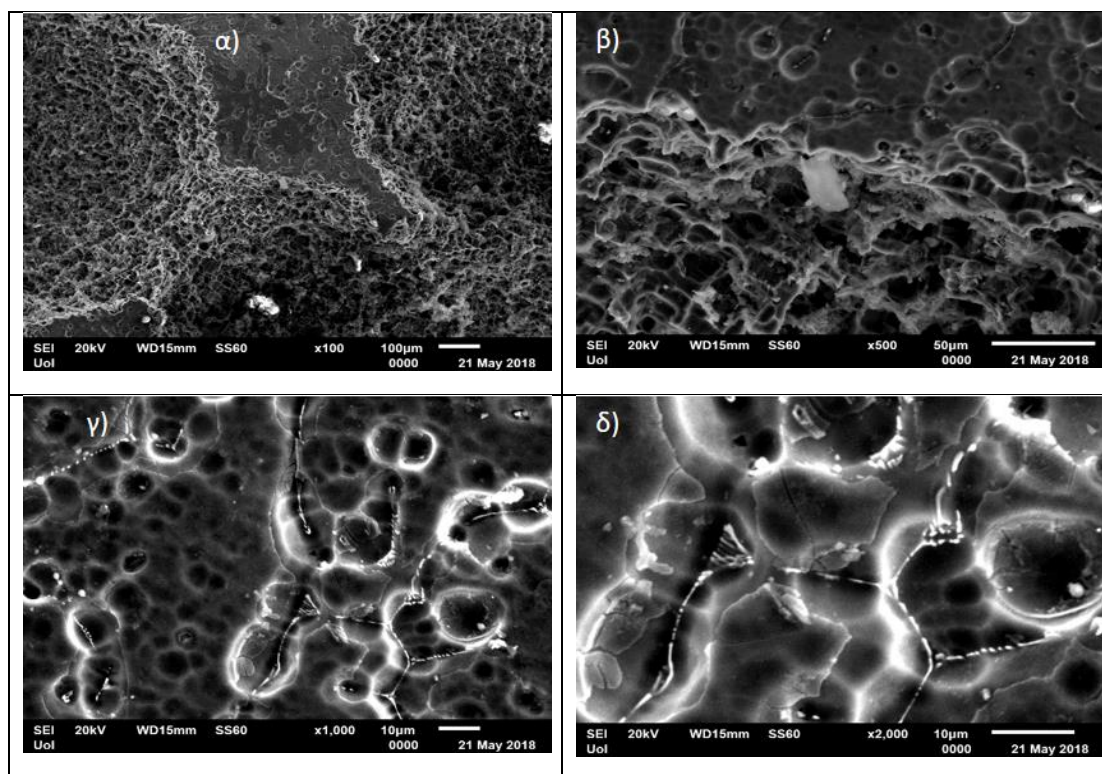
Οι τρεις συστάσεις των σύνθετων υλικών (2.5%, 5% και 7.5% κ.β. ενίσχυση με I.T.) εμφανίζουν συγκρίσιμους ρυθμούς γενικής διάβρωσης. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τις τιμές των ηλεκτροχημικών μεγεθών που προσδιορίστηκαν για το άνω μέρος των δοκιμίων, διαπιστώνεται ότι η σύσταση με 2.5% κ.β. IT παρουσιάζει το χαμηλότερο ρεύμα διάβρωσης. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί, ότι η τιμή για το σύνθετο υλικό Al-5% κ.β. I.T. up είναι αναξιόπιστη λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης που εμφανίζει. Ενώ, συγκρίνοντας τις τιμές των ηλεκτροχημικών μεγεθών για το κάτω μέρος των δοκιμίων, διαπιστώνεται ότι το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom παρουσιάζει μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} , συγκριτικά με το Al-5% κ.β. I.T. bottom. Επομένως, υποδεικνύεται ότι με την προσθήκη τέφρας είναι πιθανό το σύνθετο να παρουσιάσει χαμηλότερους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με το μονολιθικό αλουμίνιο.

9.2 Μικροδομές διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3,5% w.t. NaCl

Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl, το οποίο παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας, παρατηρήθηκαν οι μικροδομές των επιφανειών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών με τη βοήθεια του μικροσκοπίου SEM.

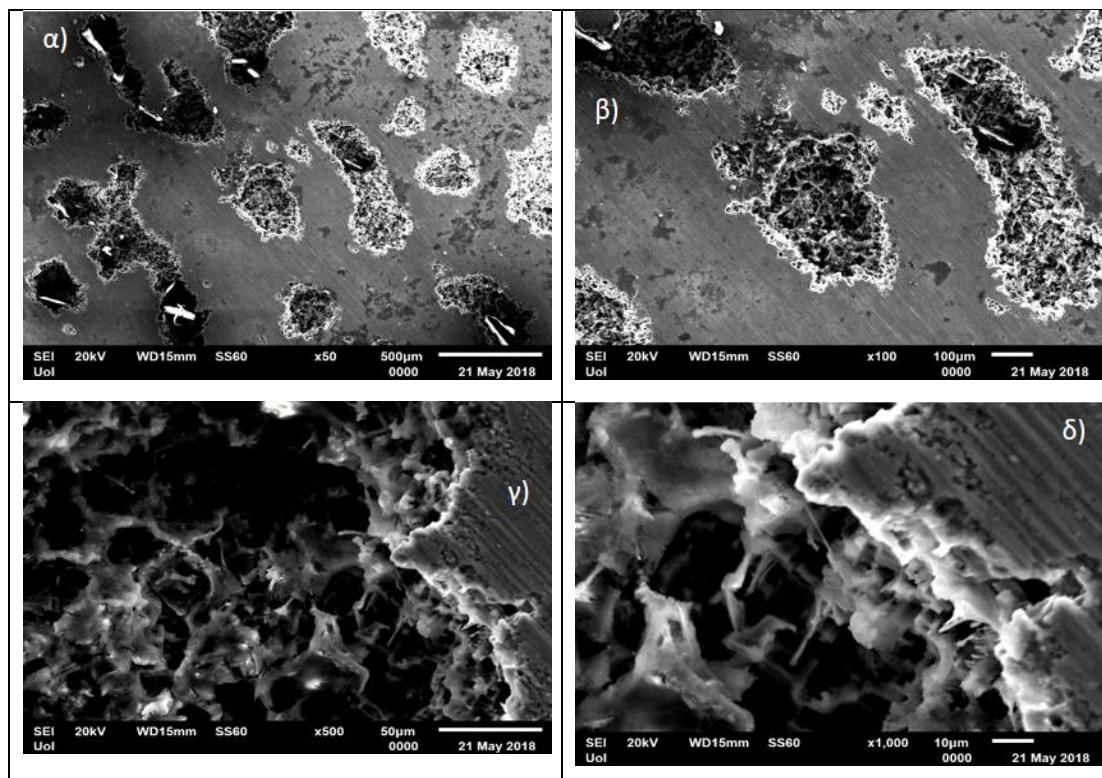
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.3: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up.



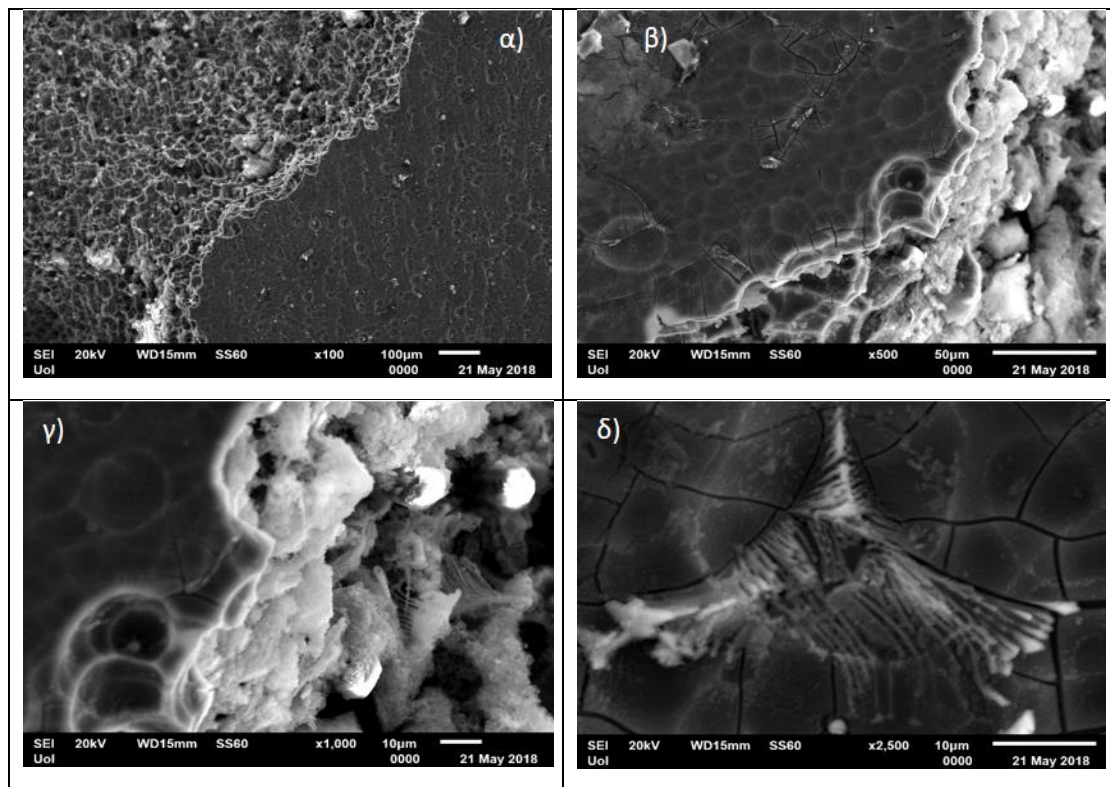
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.4: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



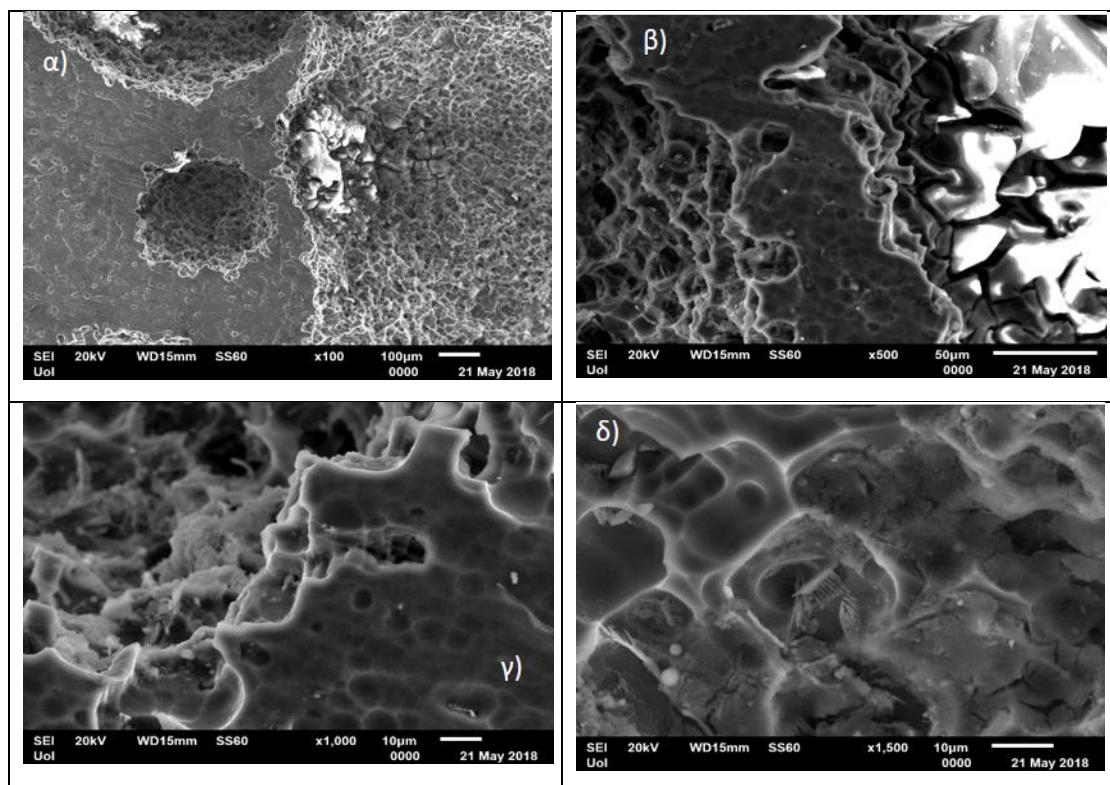
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.5: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up.



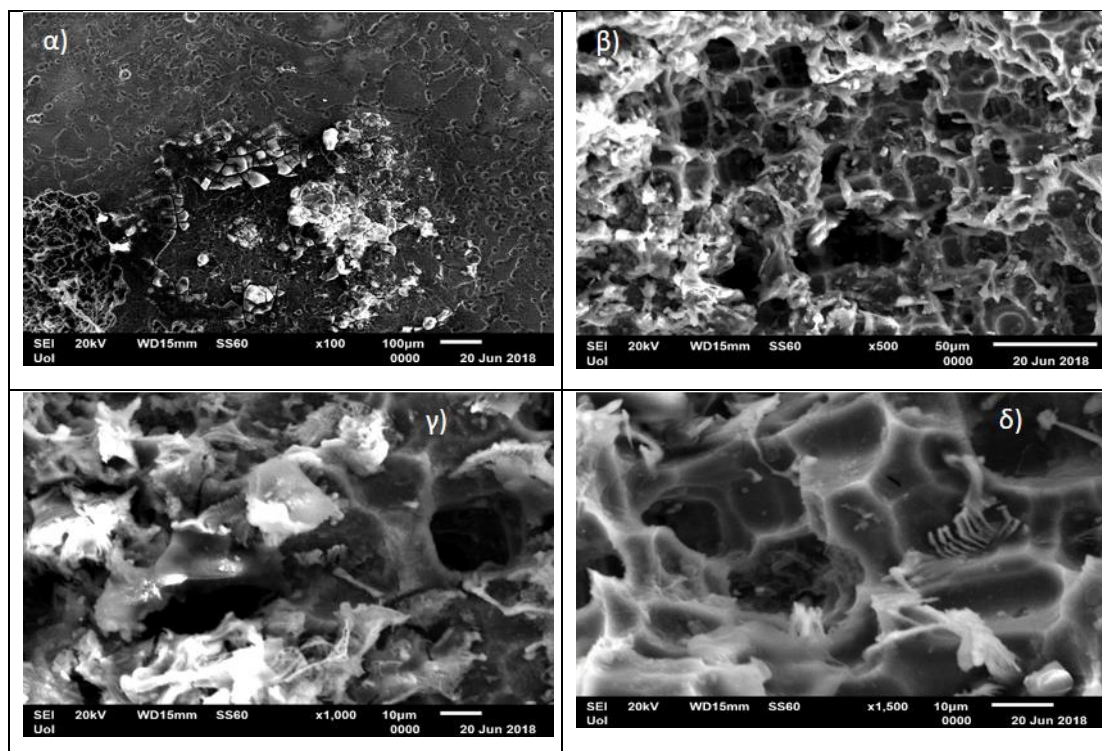
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.6: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom.



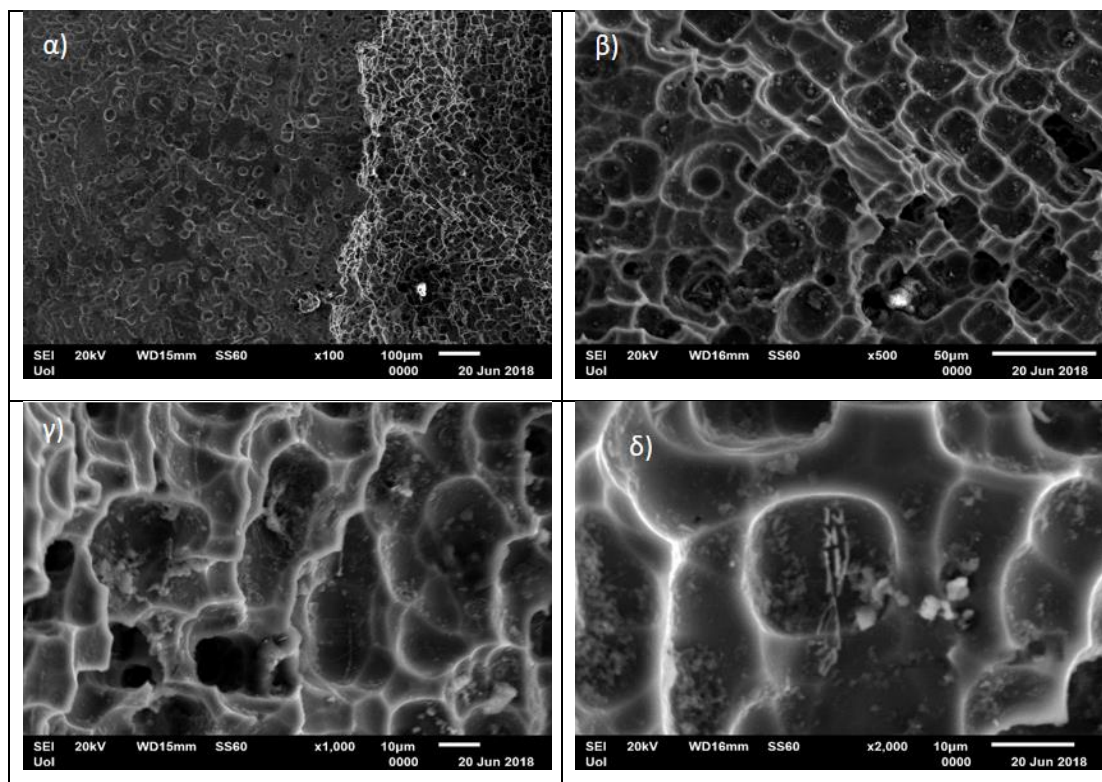
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.7: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.8: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom.

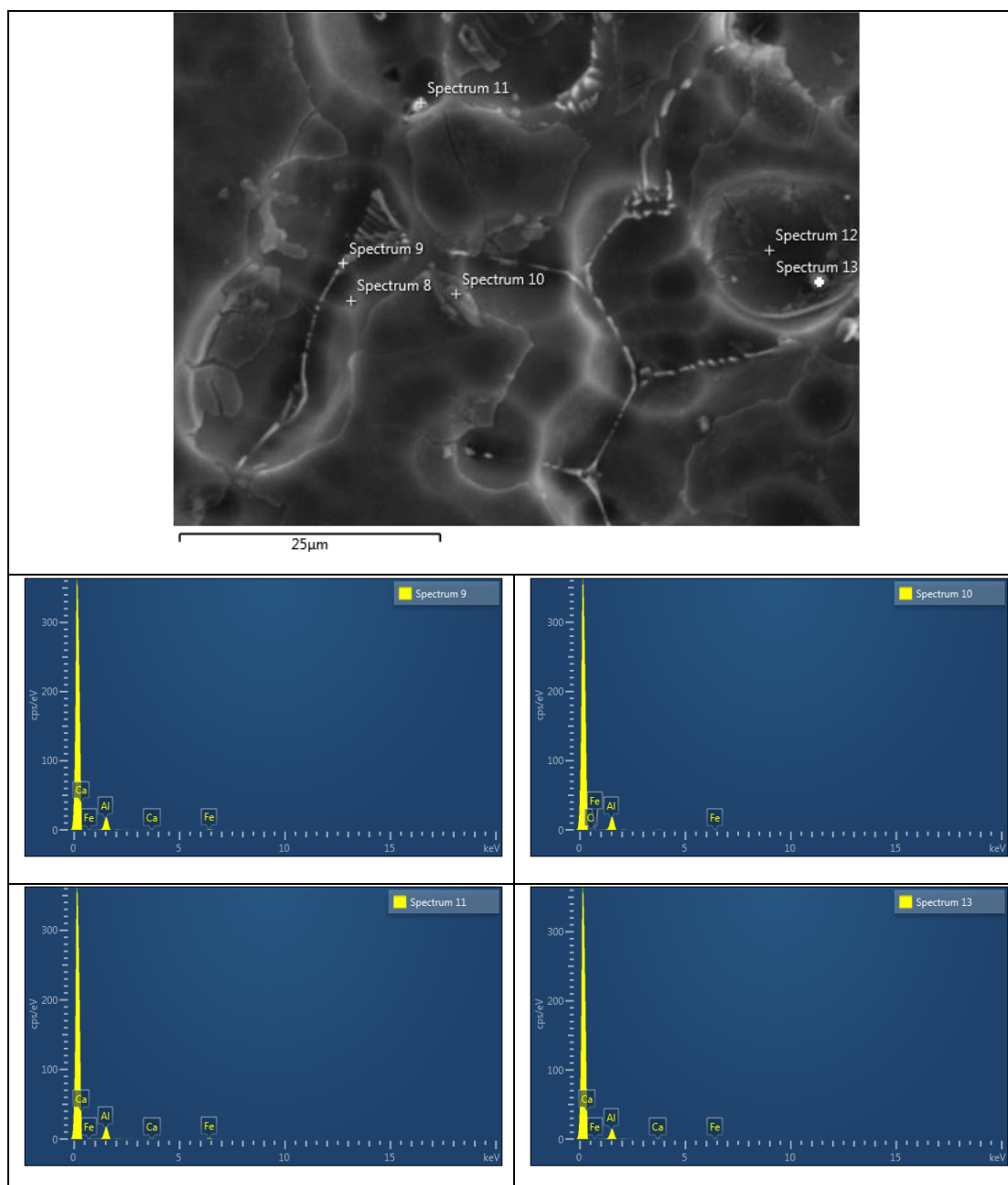


9.2.1 Εξέταση των μικροδομών των διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρασμα των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3,5% w.t. NaCl με τη βοήθεια του EDX.

Αφού παρατηρήθηκαν οι μικροδομές των επιφανειών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών, στα διαβρωμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών των σύνθετων υλικών Al-I.T. με την τεχνική σημειακής ανάλυσης του EDX.

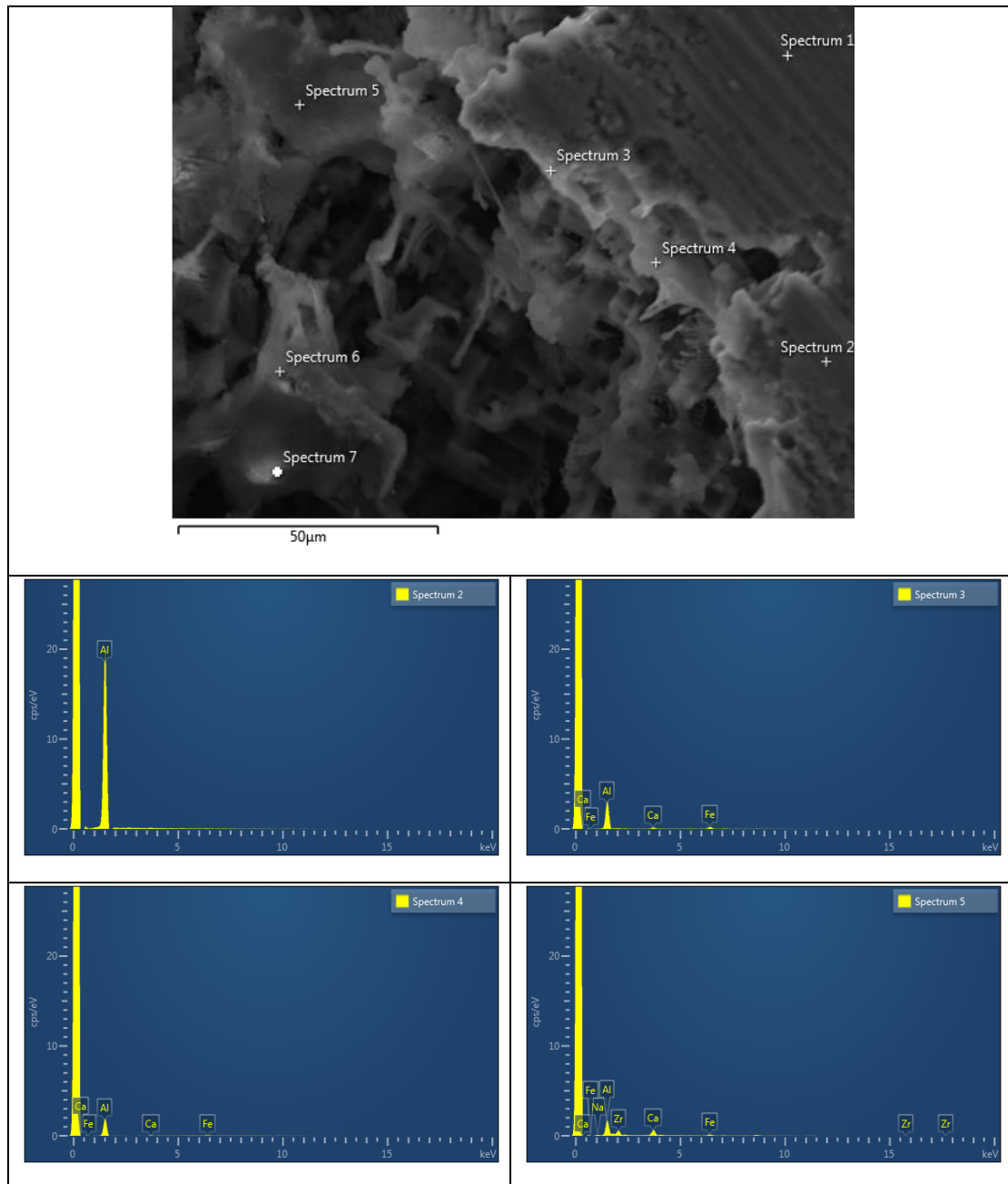
➤ Al-2.5% w.t. I.T. up

Πίνακας 9.9: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up.



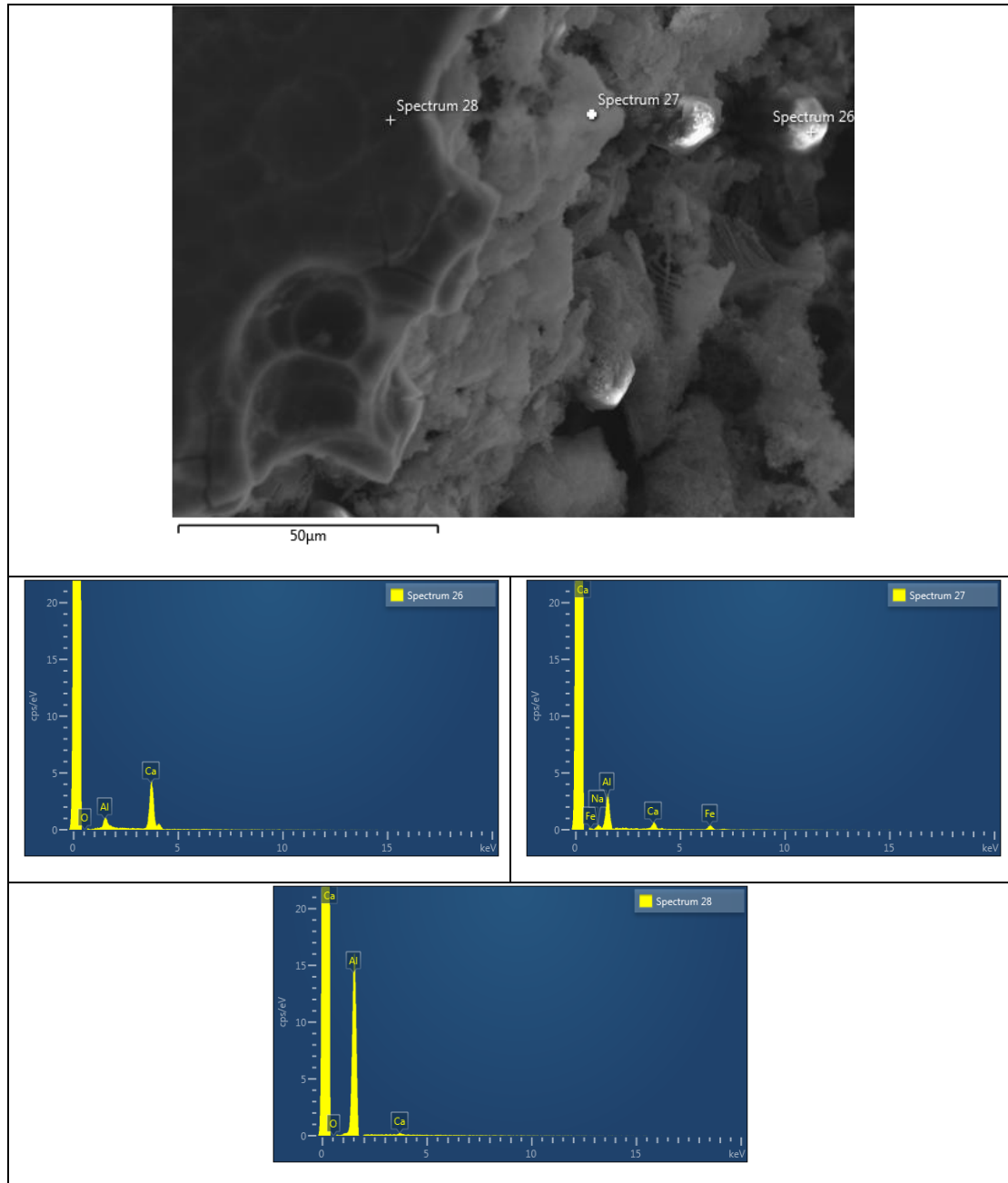
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.10: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



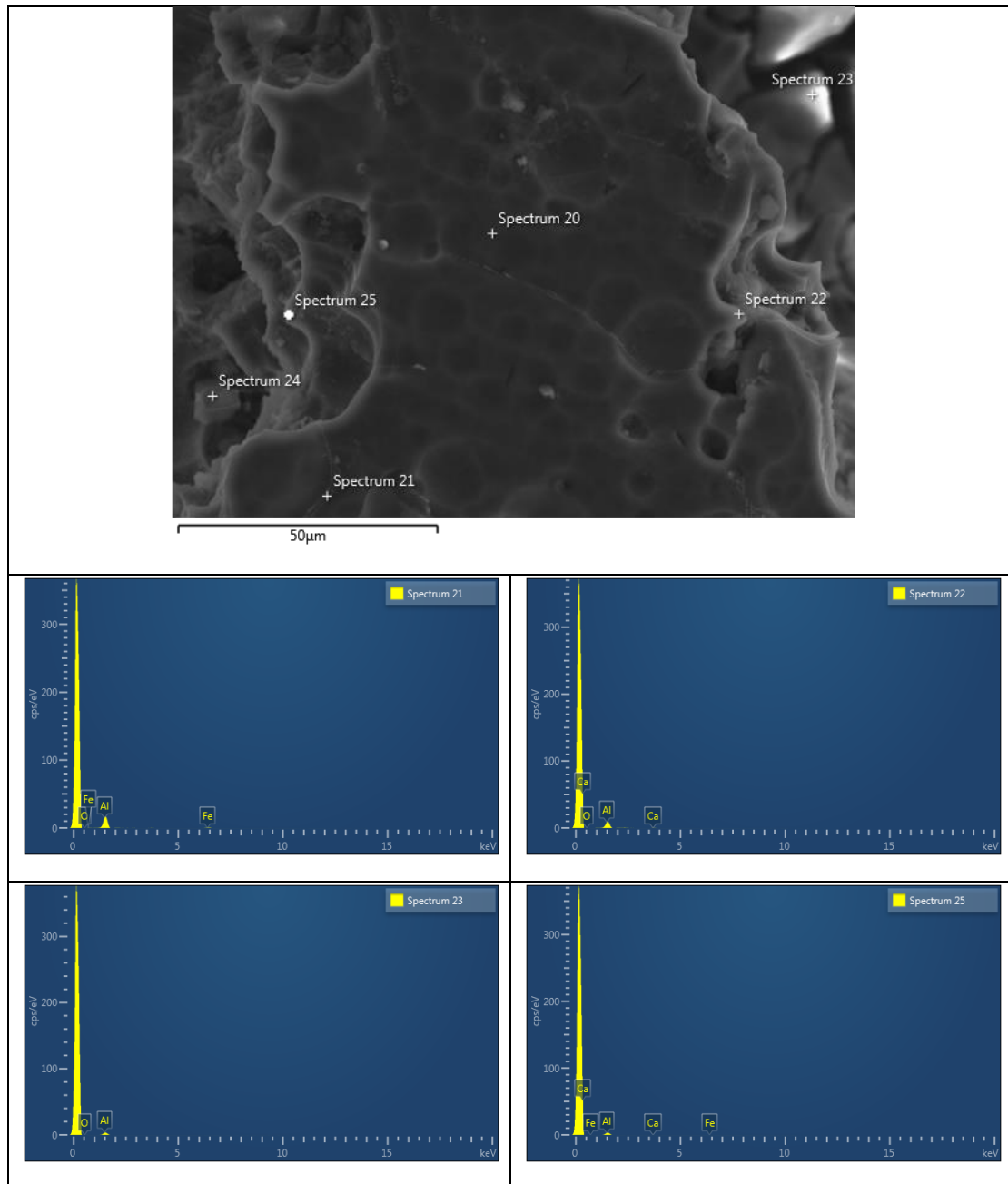
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.11: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up.



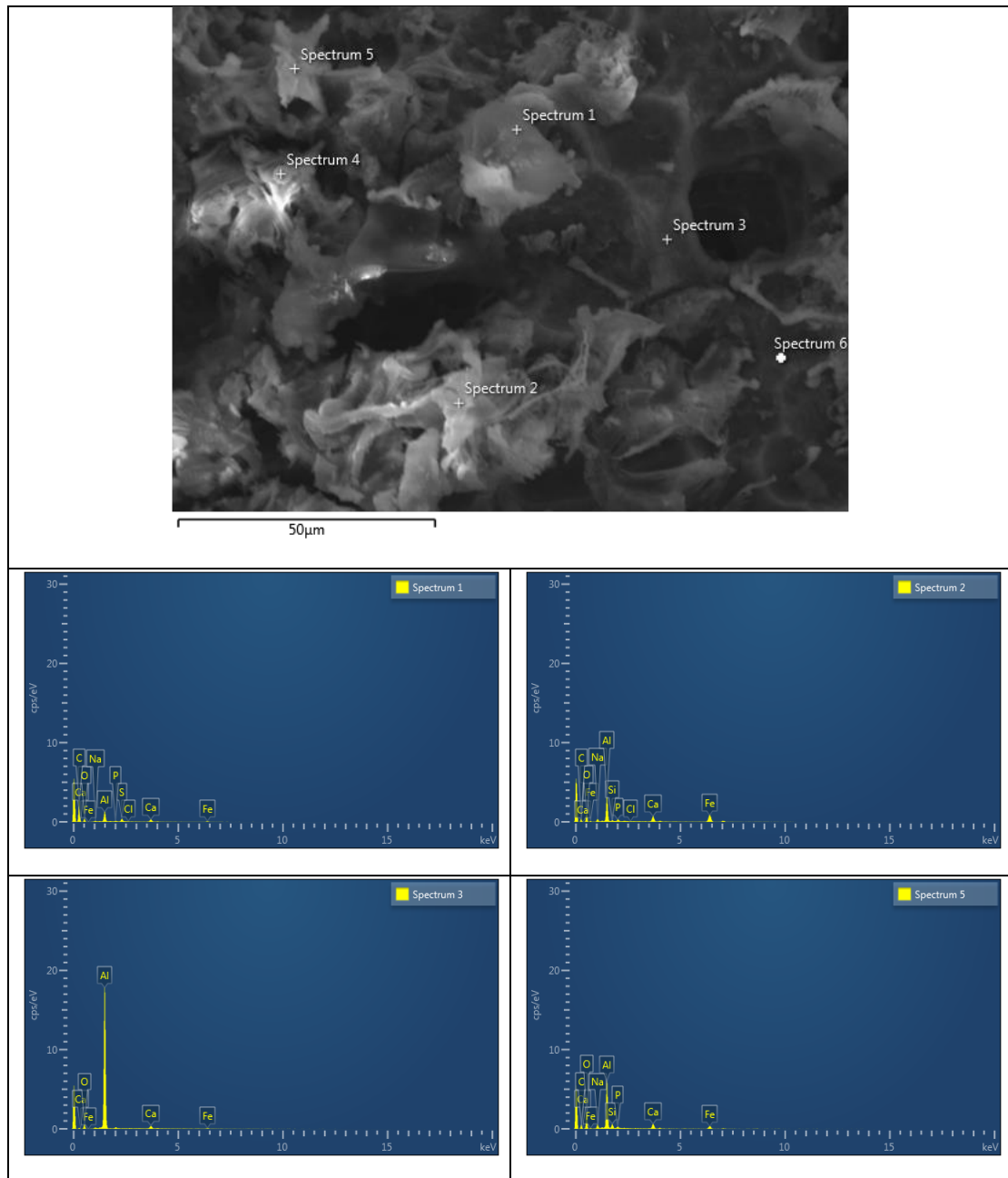
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.12: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom.



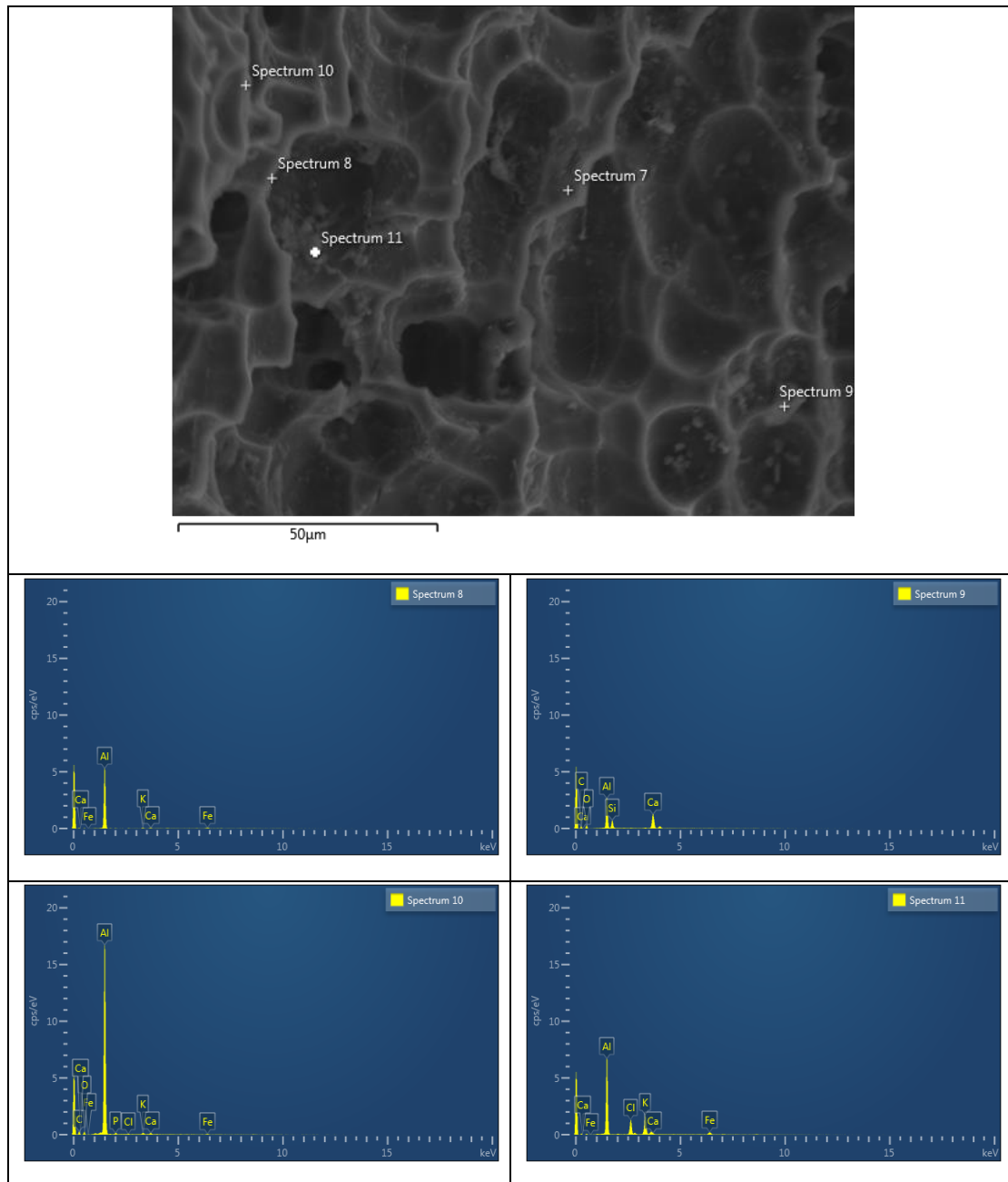
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.13: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

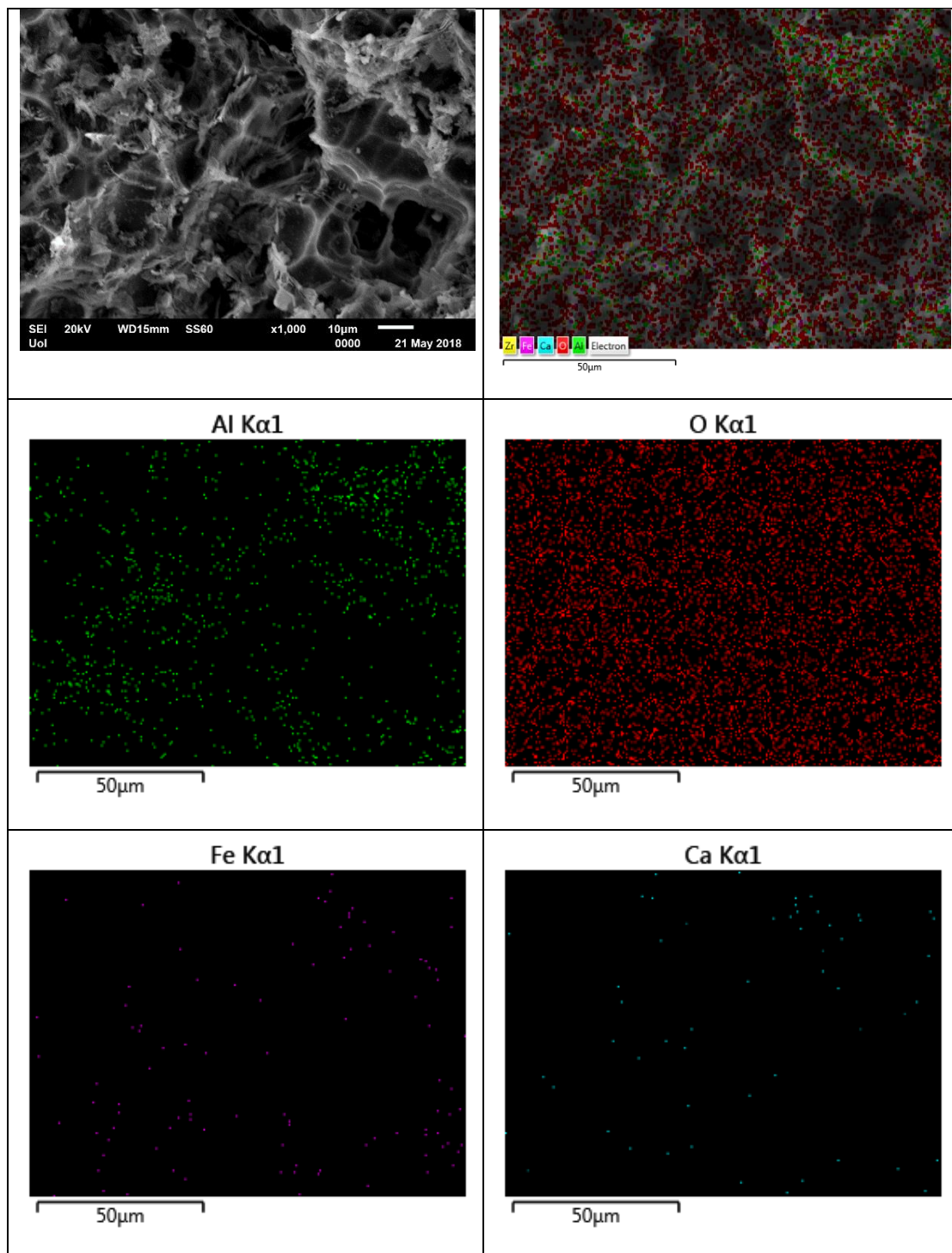
Πίνακας 9.14: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom.



Αφού πραγματοποιήθηκε εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών με σημειακή ανάλυση, ακολούθησε η χαρτογράφηση EDX των επιφανειών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών Al-I.T. και των προϊόντων της διάβρωσης σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.

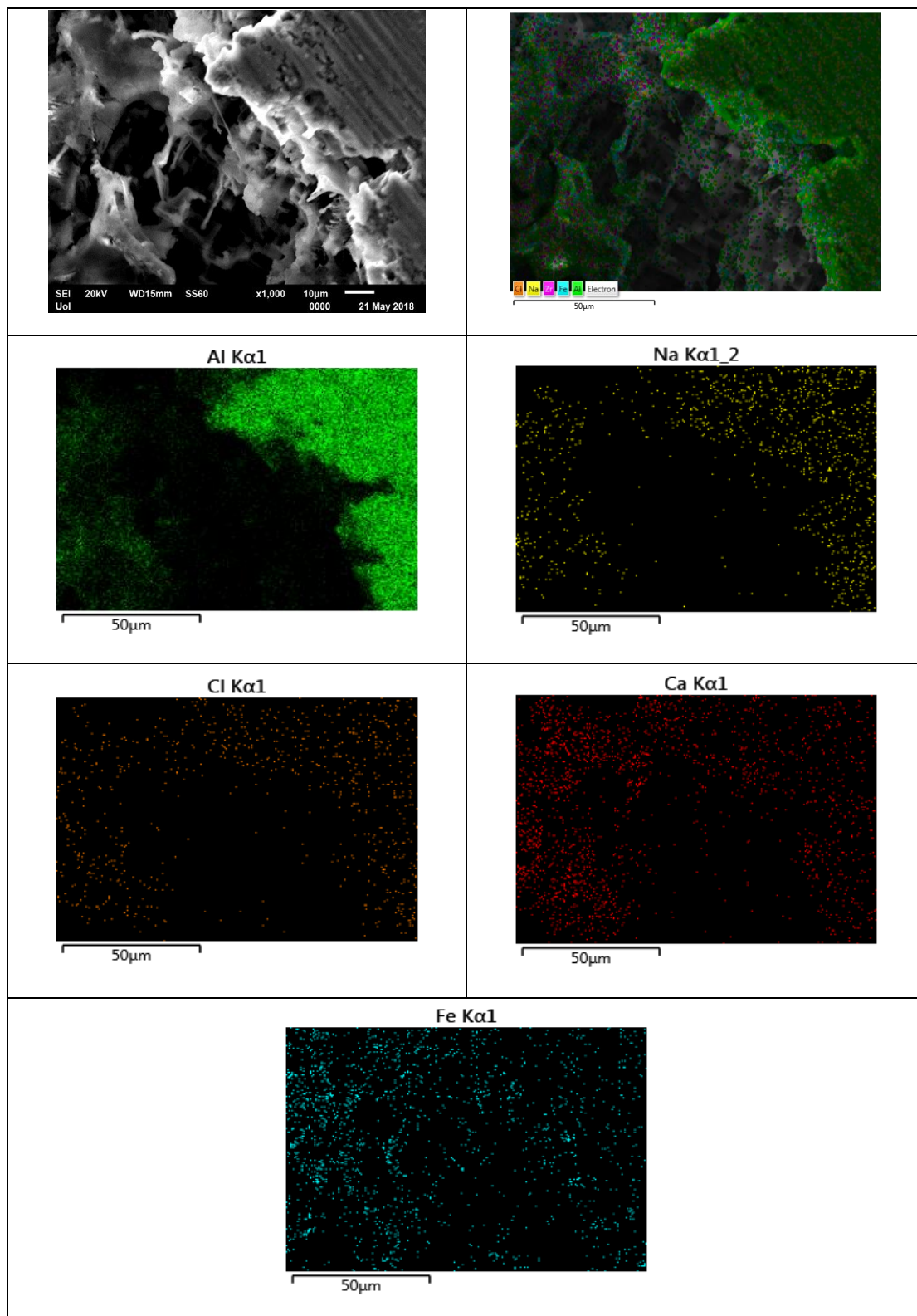
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.15: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



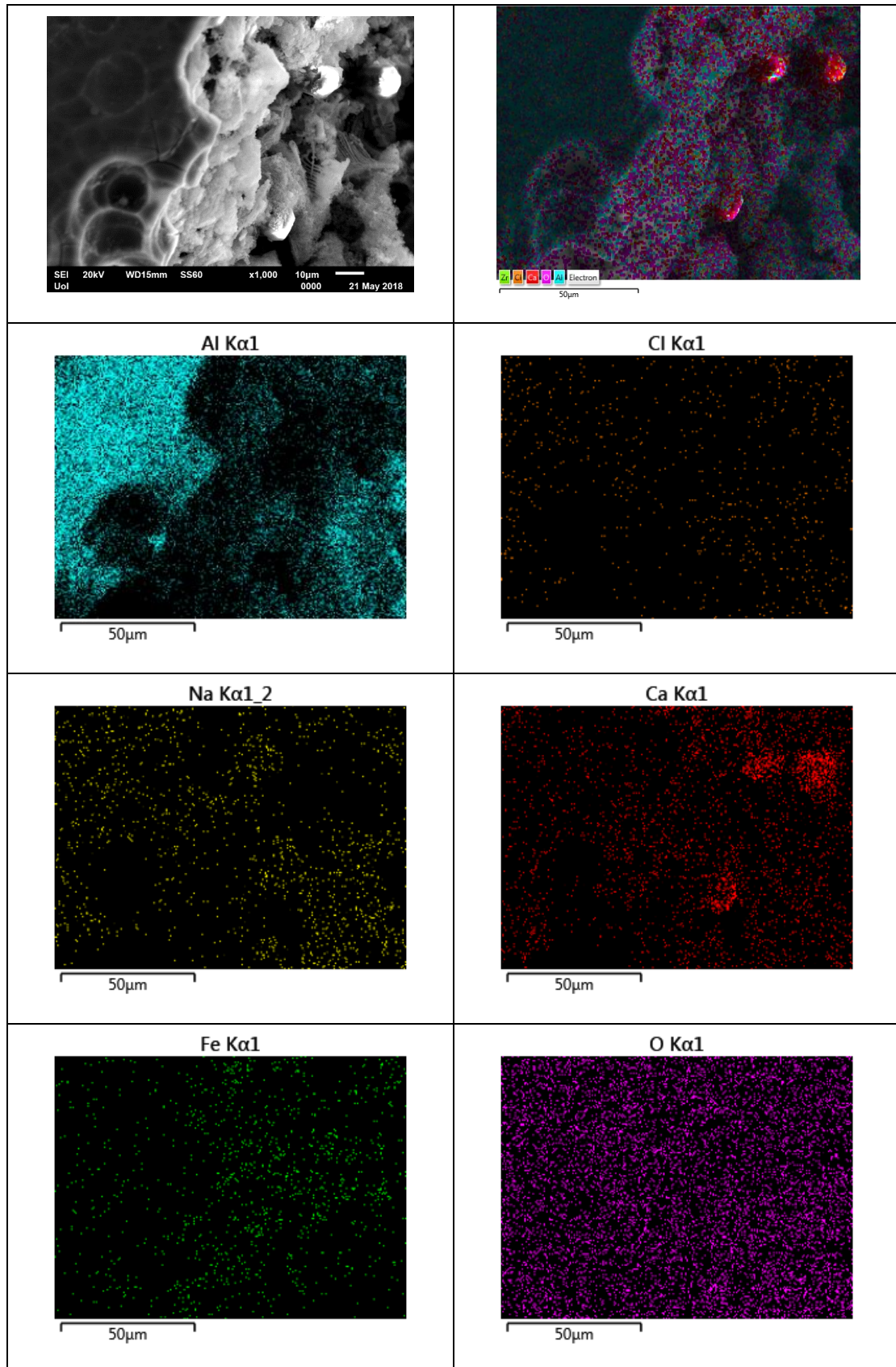
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.16: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



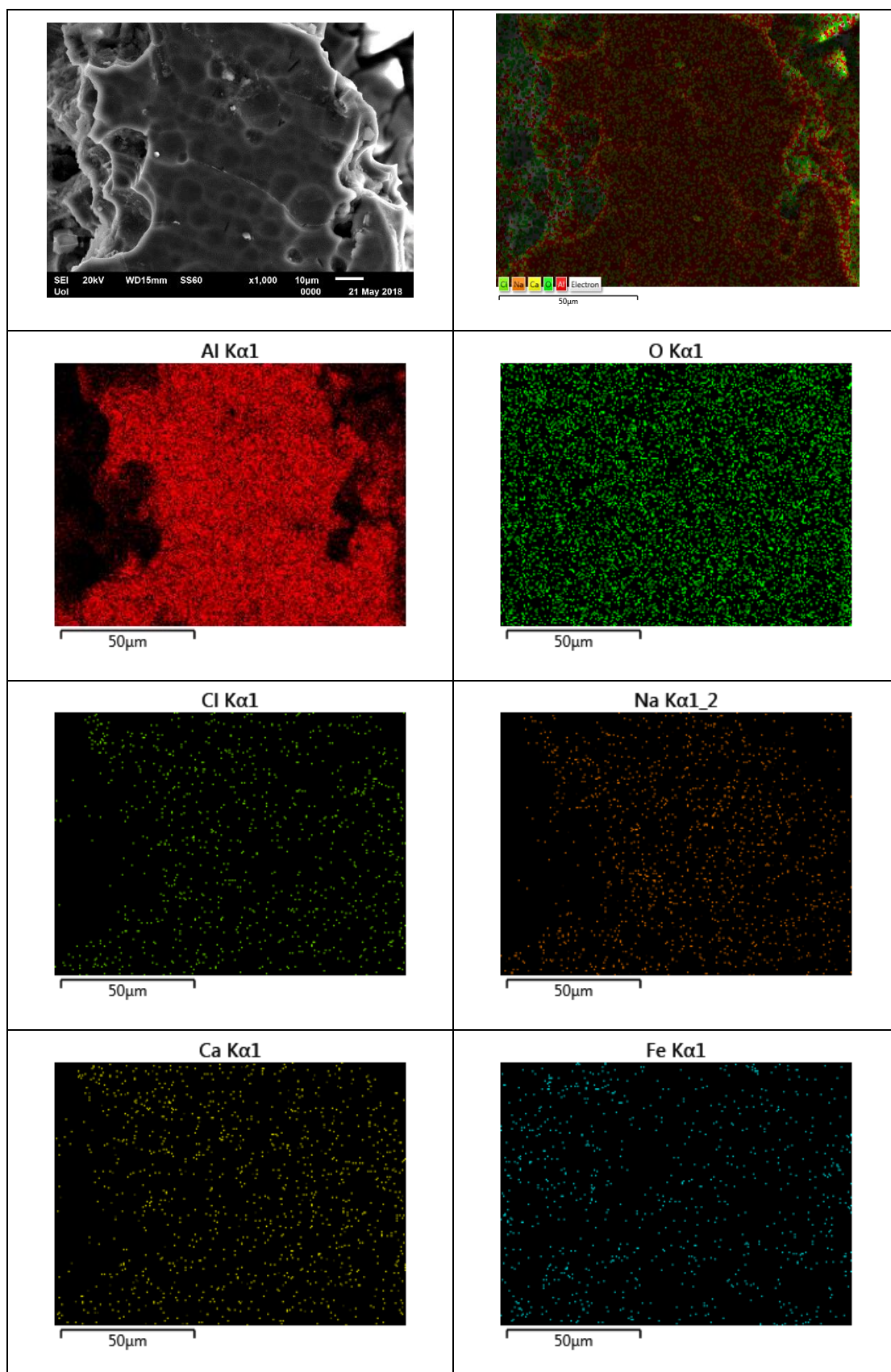
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.17: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



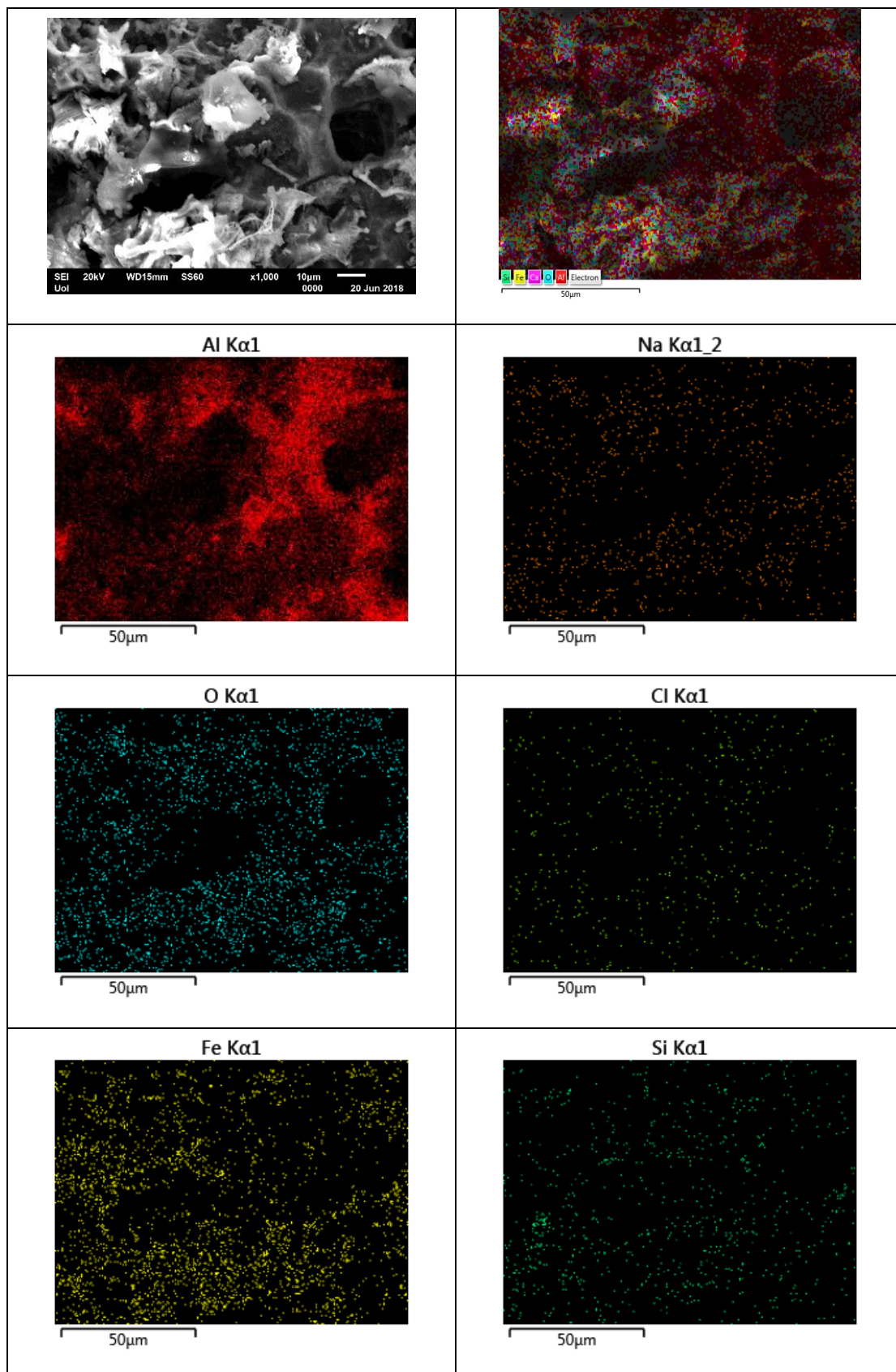
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.18: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



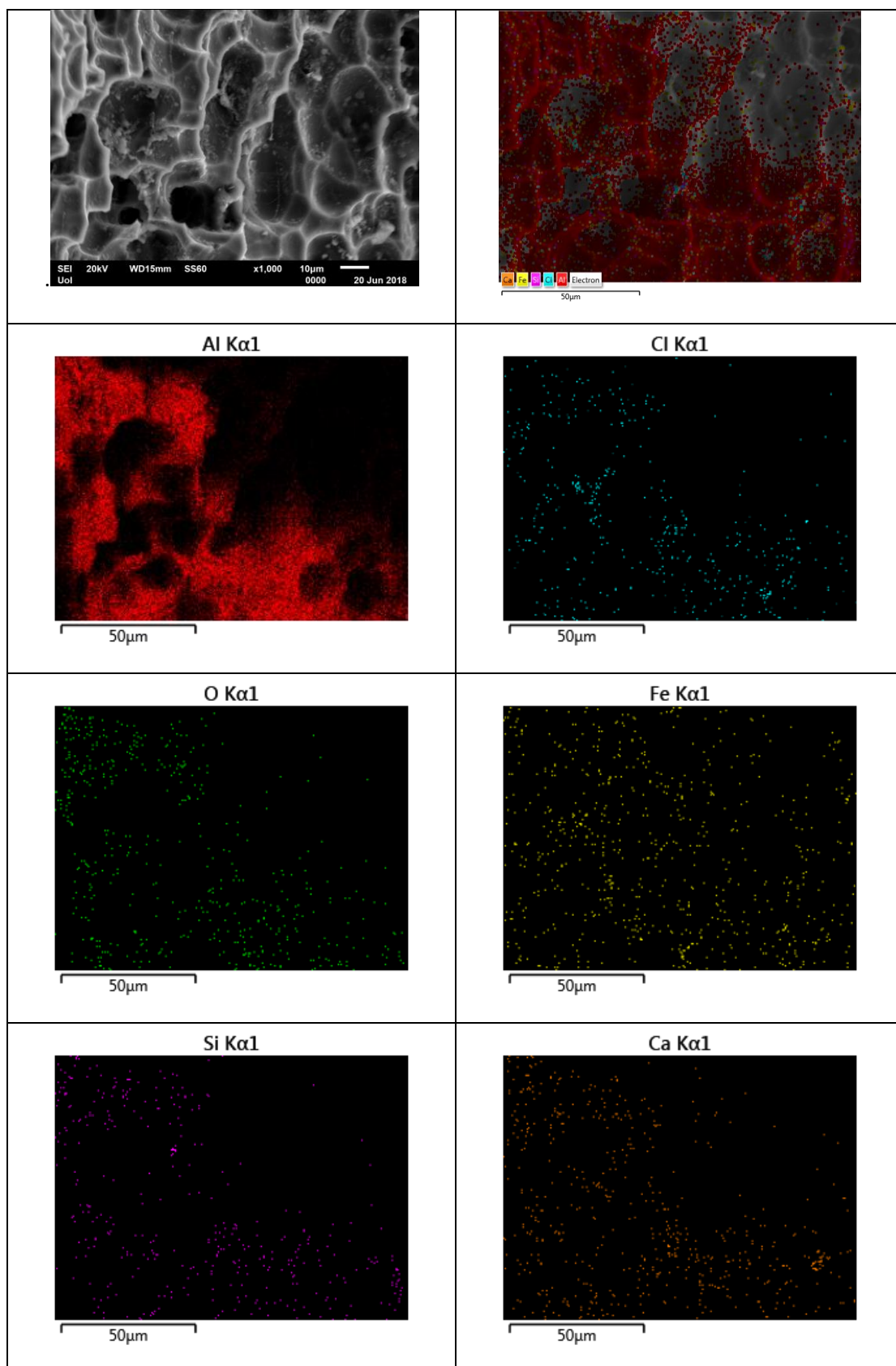
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.19: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφιση EDX.

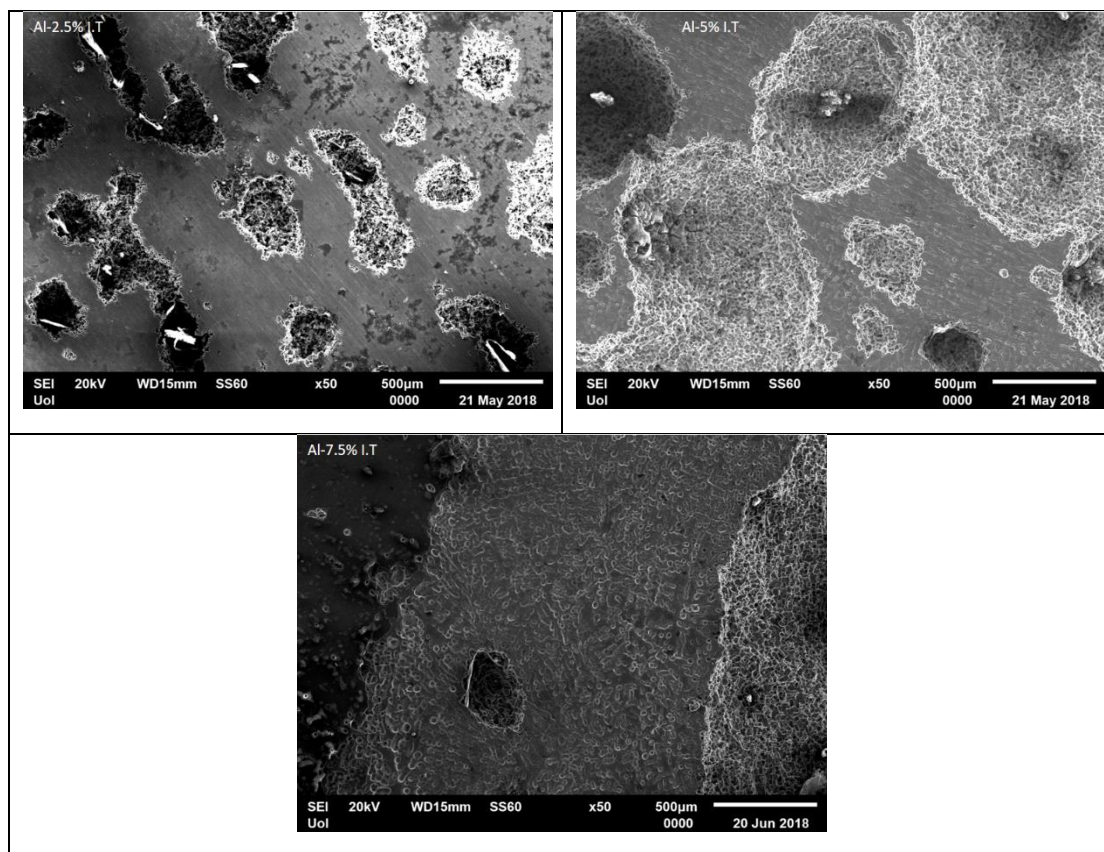


➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.20: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 3,5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



Πίνακας 9.21: Σύγκριση έκτασης οπών των διαβρωμένων επιφανειών των σύνθετων υλικών σε διαφορετικές συστάσεις (2.5%, 5% και 7.5% κ.β. I.T.) στο διάλυμα 3.5% NaCl.



Από την σύγκριση των μεγάλων οπών (**Πίνακας 9.21**) που παρουσιάζονται στις φωτογραφίες των διαβρωμένων επιφανειών φαίνεται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του μητρικού υλικού παρατηρείται και αύξηση της έκτασης των προϊόντων της αντίδρασης μεταξύ Al και I.T. κυρίως με τη μορφή περικρυσταλλικών ευτηκτικών ενδομεταλλικών τύπου Al-Fe-Si. Αυτό συνεπάγεται και την αύξηση της διάβρωσης του Al στο εσωτερικό του ευτηκτικού μικροσυστατικού Al/Al-Fe-Si ή στην περιφέρεια του ευτηκτικού μικροσυστατικού Al/AlFeSi. Το οποίο οδηγεί σε συνένωση των οπών σε μεγάλες επιφάνειες όπου έχει απομείνει ο σκελετός AlFeSi και εκεί έχει γίνει εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης με τη μορφή αγωγίμου (έντονα ενυδατωμένου) παχέος φιλμ.

Πιο συγκεκριμένα, για το δοκίμιο **Al-2.5% I.T up**, παρατηρείται κατά την εξέταση των φωτογραφιών SEM στις εικόνες γ) και δ) του **Πίνακα 9.3** ότι υπάρχει διάβρωση του Al γύρω από τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si που παρατηρούνται στα όρια των κόκκων του χυτού. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης της διαβρωμένης επιφάνειας του **Al-2.5% FA**

up που παρατηρείται στον **Πίνακα 9.9** και πιο συγκεκριμένα στα Spectrum 9, Spectrum 10 και Spectrum 11.

Παράλληλα στο δοκίμιο **Al-2.5% FA bottom** και πιο συγκεκριμένα στην εικόνα β) του **Πίνακα 9.4** η κεντρική οπή που παρατηρείται σχετίζεται με την ύπαρξη Fe στο εσωτερικό των κόκκων του Al. Το οποίο επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση με χαρτογράφηση (**Πίνακας 9.16**) της διαβρωμένης επιφάνειας του χυτού. Επίσης, ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται και από την σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας (**Πίνακας 9.10**) και τα αποτελέσματα των Spectrum 3 και Spectrum 4 που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη Fe στο εσωτερικό των κόκκων του Al. Ακόμη το έντονο ύφος που παρουσιάζει η διάβρωση στο δοκίμιο **Al-2.5% FA bottom** πιθανότατα να οφείλεται και στην εκτεταμένη παρουσία πορώδους που παρατηρείται στο σύνθετο καθώς το πορώδες δύναται να δράσει θετικά στην έναρξη της διάβρωσης οπών. Επιπλέον, στις εικόνες γ) και δ) του **Πίνακα 9.4** παρατηρείται η διαλυτοποίηση του Al γύρω από ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si και η παραμονή ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si βελονοειδούς μορφής, οι οποίες εξέχουν.

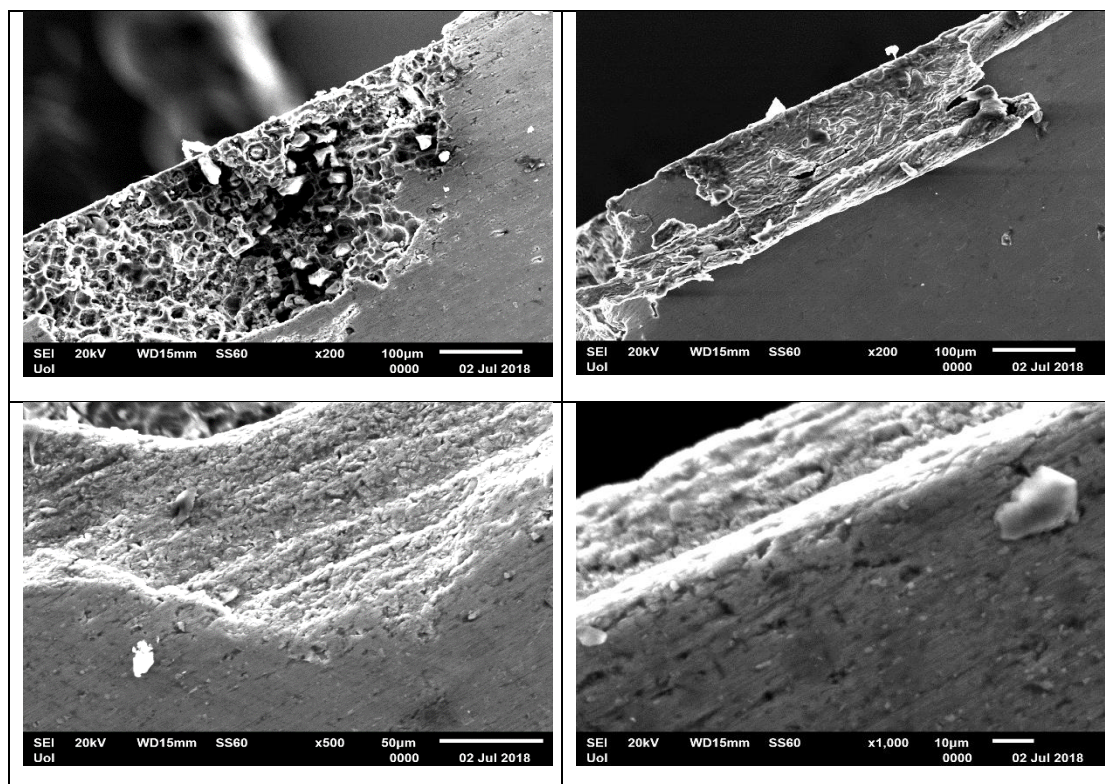
Ακόμη, για το δοκίμιο **Al-5% FA bottom** στην εικόνα β) του **Πίνακα 9.6** παρατηρείται στο μέσον της φωτογραφίας ότι υπάρχει διαλυτοποίηση Al στο εσωτερικό των περιοχών που έχουν σχηματιστεί ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si, αλλά και γύρω από τις περιοχές αυτές. Ενώ, κατά τη χαρτογράφηση (mapping) στον **Πίνακα 9.18** του συγκεκριμένου δοκιμίου παρατηρείται, πιθανόν, η διαλυτοποίηση του Al γύρω από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Καθώς παρατηρούνται στα αποτελέσματα της ανάλυσης υψηλά ποσοστά Ca, Al και O, το οποίο και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας στο εξεταζόμενο σημείο του δοκιμίου. Ενώ, κατά τη σημειακή ανάλυση προκύπτουν κάποια αρκετά ενδιαφέρον αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στο Spectrum 22 παρατηρείται πιθανότατα η ύπαρξη της ένωσης $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, η οποία παρατηρείται στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, ή σπινέλιος της μορφής $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}((\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, ο οποίος επίσης παρατηρείται στην ιπτάμενη τέφρα. Οπότε και εδώ υπάρχει η ένδειξη ότι κατά τη διαδικασία της διάβρωσης λαμβάνει χώρα η διαλυτοποίηση του αλουμινίου γύρω από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας. Ενώ, στο Spectrum 25 παρατηρείται παραμένουσα φάση μετά τη διαλυτοποίηση του Al, πιθανότατα η φάση $\text{CaAl}_8\text{Fe}_4\text{O}_{19}$ η οποία μπορεί να είναι είτε σωματίδιο της ιπτάμενης τέφρας είτε σύνθετο συστατικό το οποίο προέκυψε από την αντίδραση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του Al.

9.3 Μικροδομές τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl

Μετά το πέρας της εξέτασης των μικροδομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών με τη βοήθεια του μικροσκοπίου SEM και EDX (σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση), πραγματοποιήθηκαν τομές στα διαβρωμένα δοκίμια. Ακολούθως, έγινε μεταλλογραφική προετοιμασία στις τομές των διαβρωμένων σύνθετων υλικών για την παρατήρηση με SEM και εξέταση με EDX των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών.

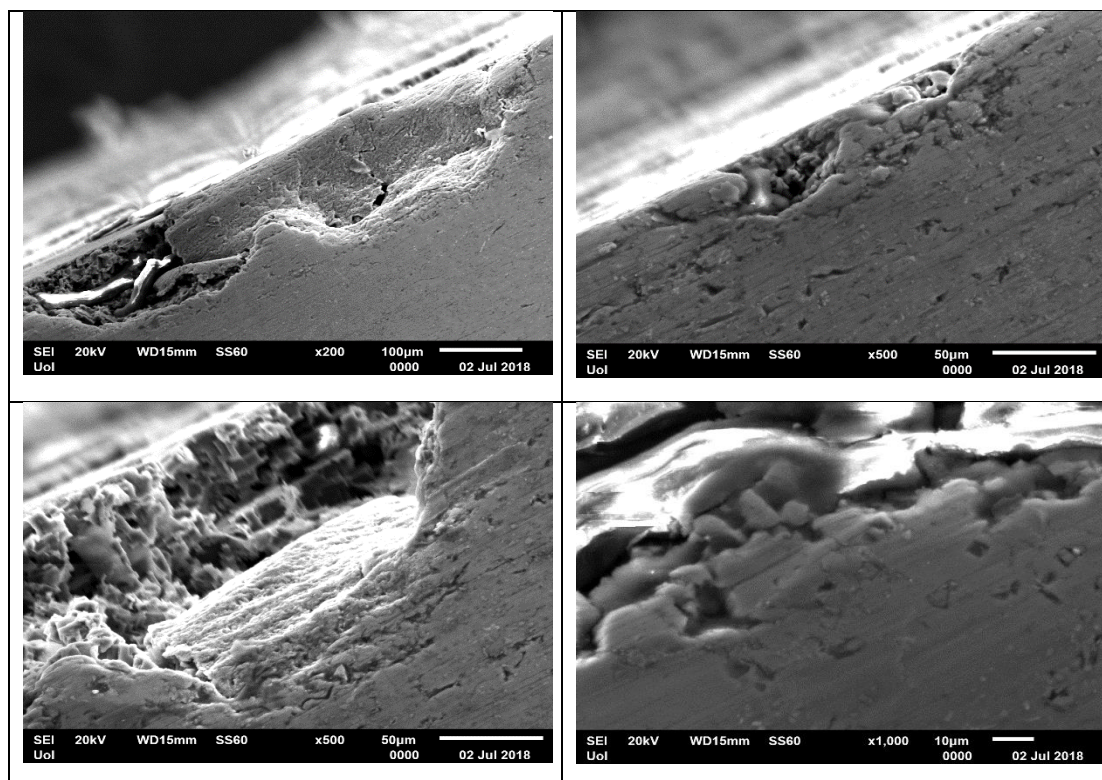
➤ Al-2.5% w.t. I.T. up

Πίνακας 9.22: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-2.5% w.t. I.T. up.



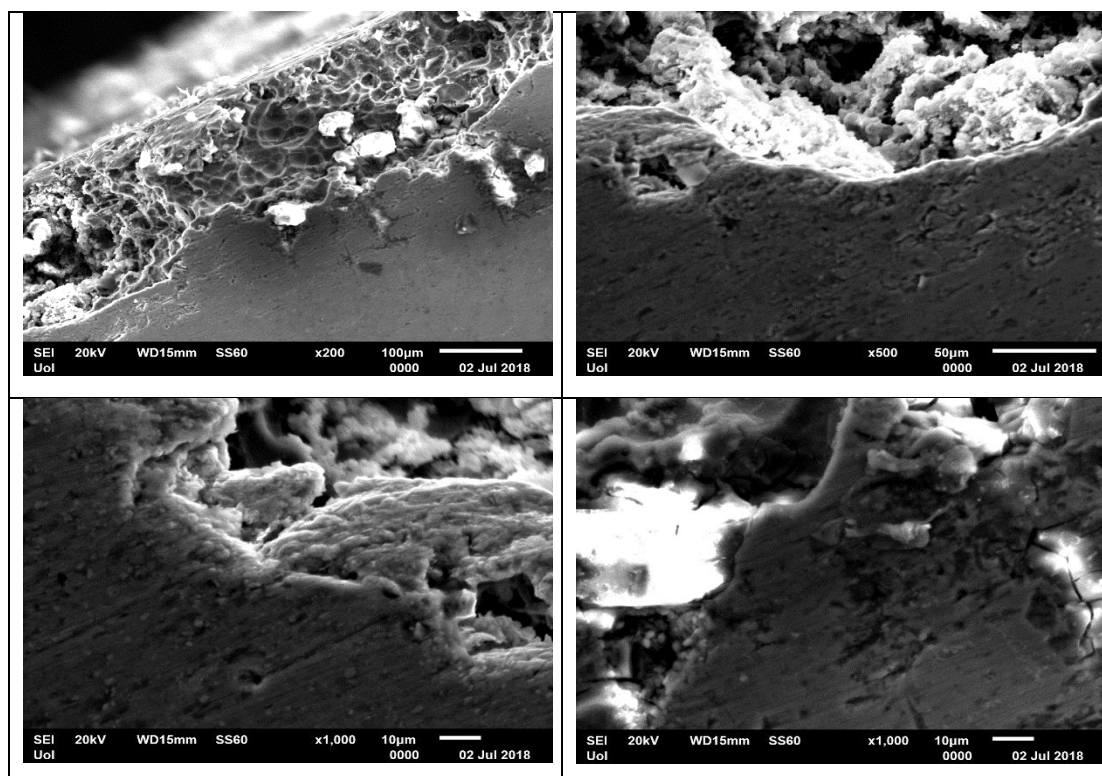
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.23: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



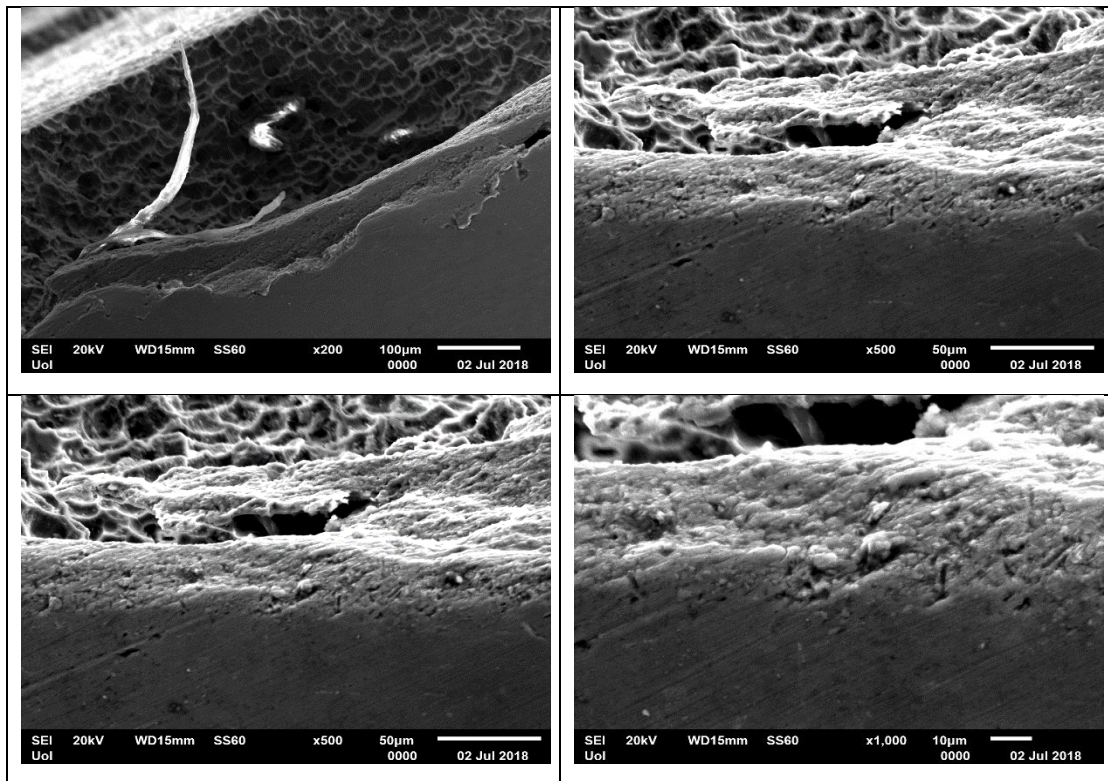
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.24: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-5% w.t. I.T. up.



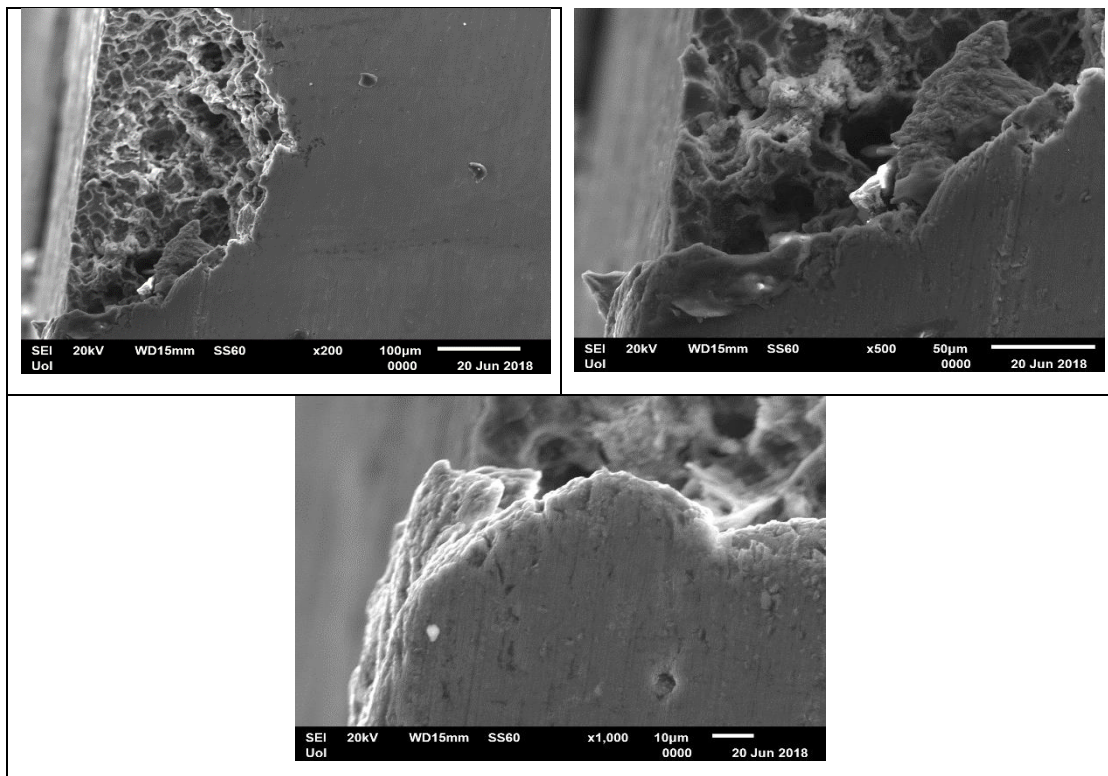
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.25: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-5% w.t. I.T. bottom.



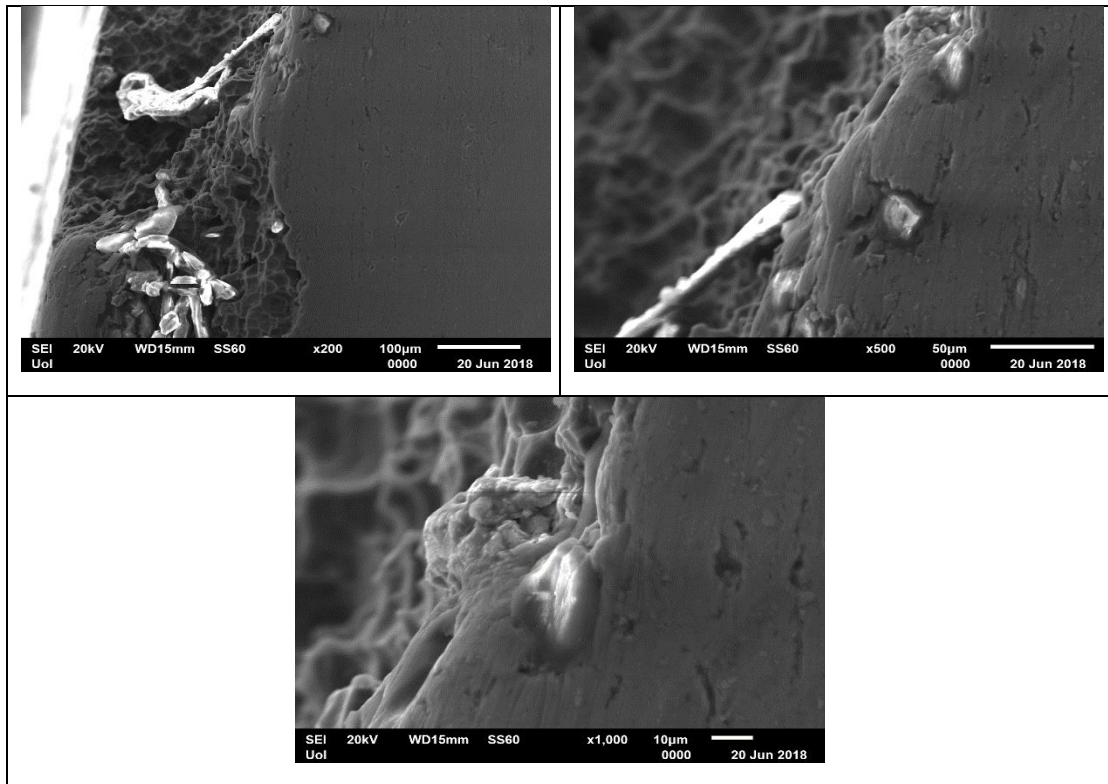
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.26: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.27: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl για το δοκίμιο Al-7.5% w.t. I.T. bottom.

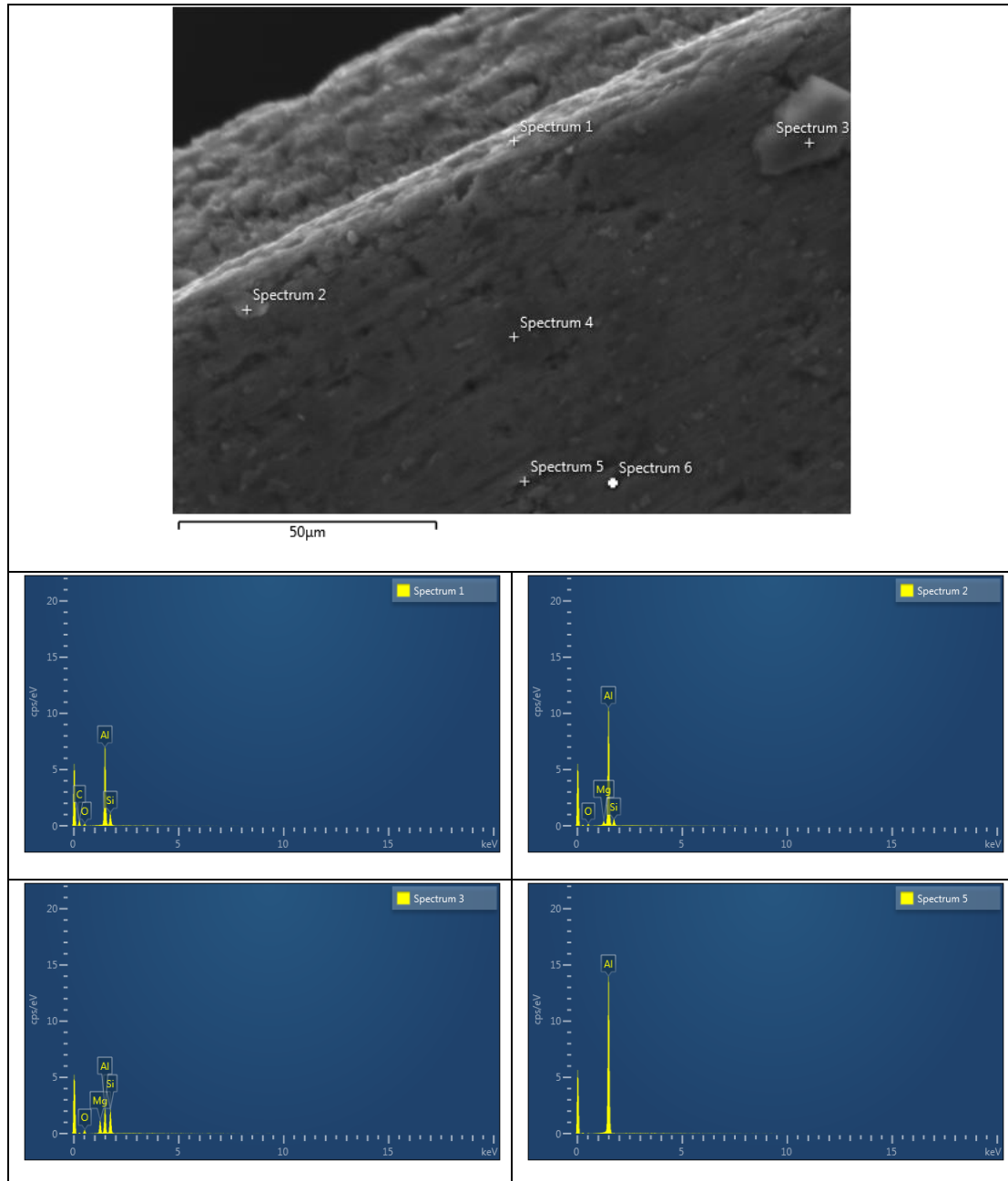


9.3.1 Εξέταση των τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl με τη βοήθεια του EDX.

Αφού παρατηρήθηκαν οι μικροδομές των τομών των διαβρωμένων συνθέτων, στα διαβρωμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε εξέταση των τομών με την τεχνική σημειακής ανάλυσης του EDX.

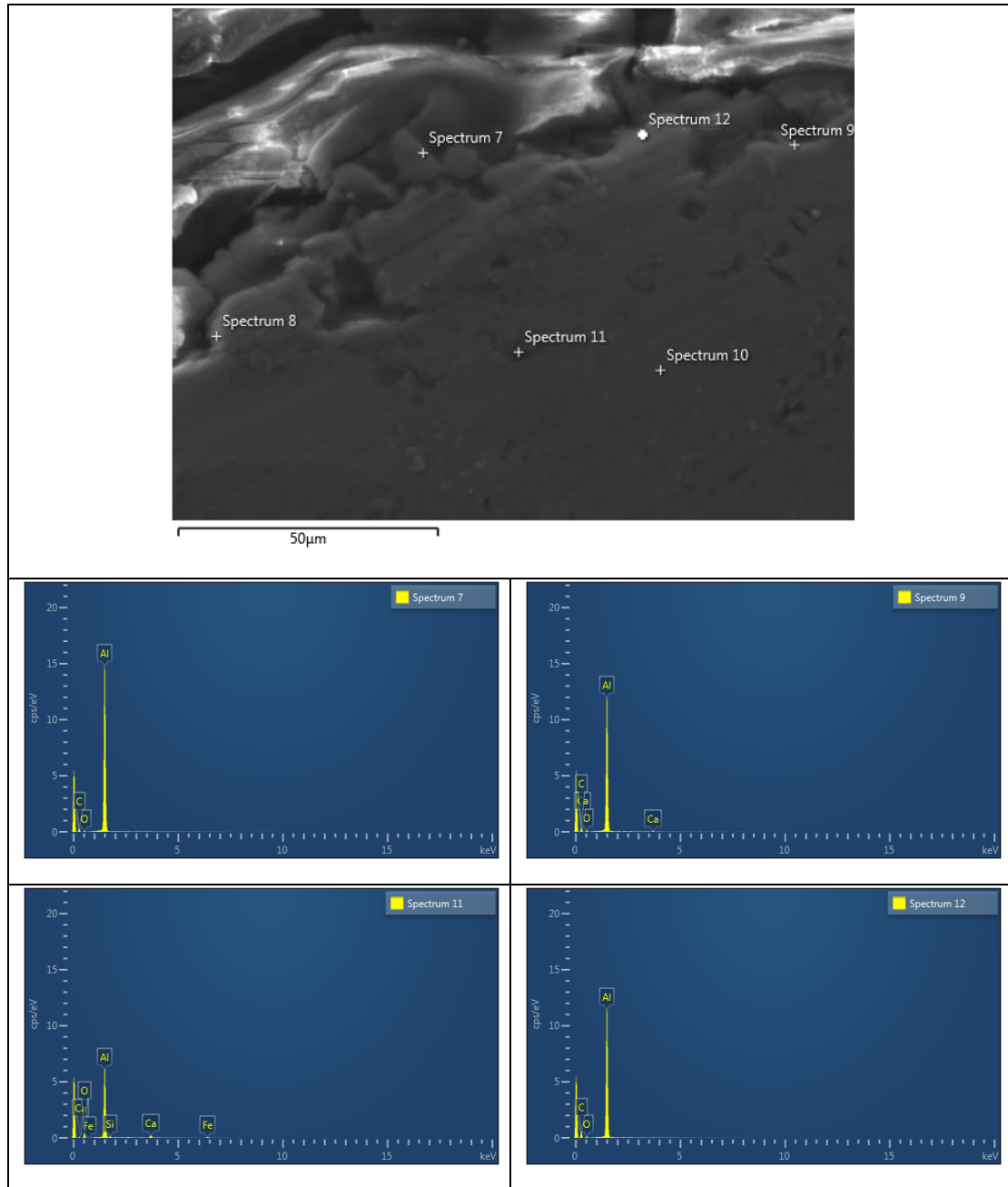
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.28: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-2.5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



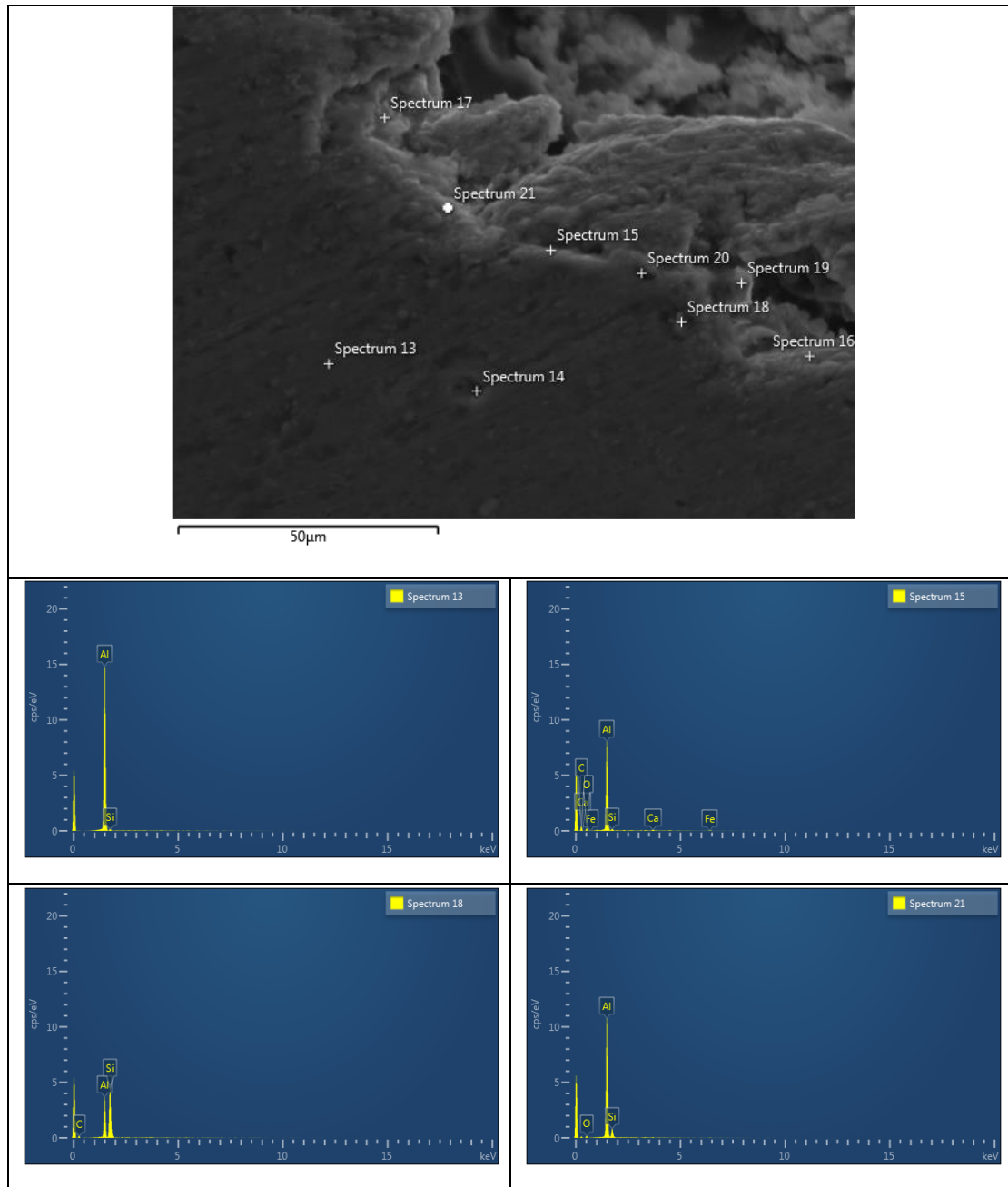
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.29: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-2.5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



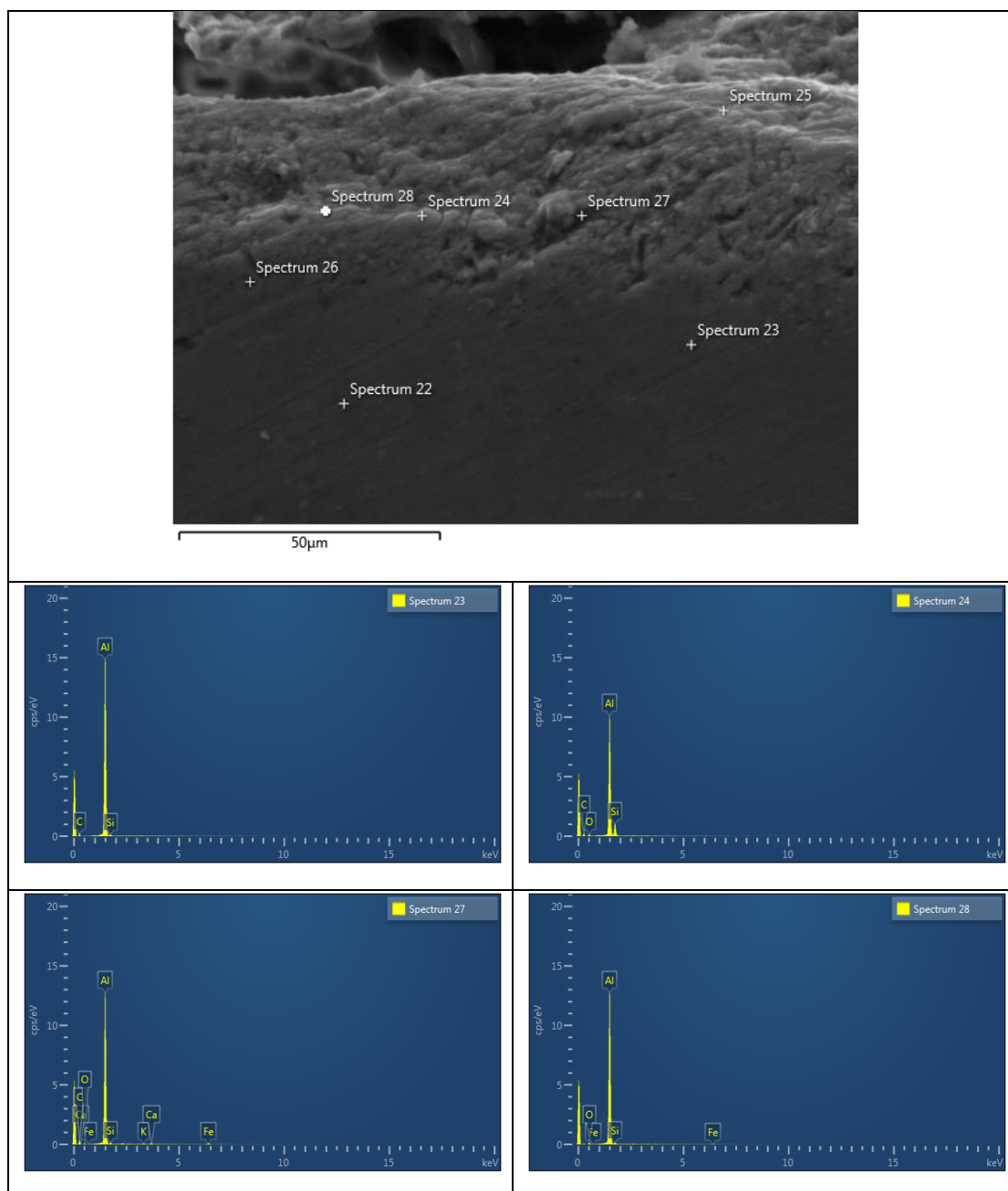
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.30: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



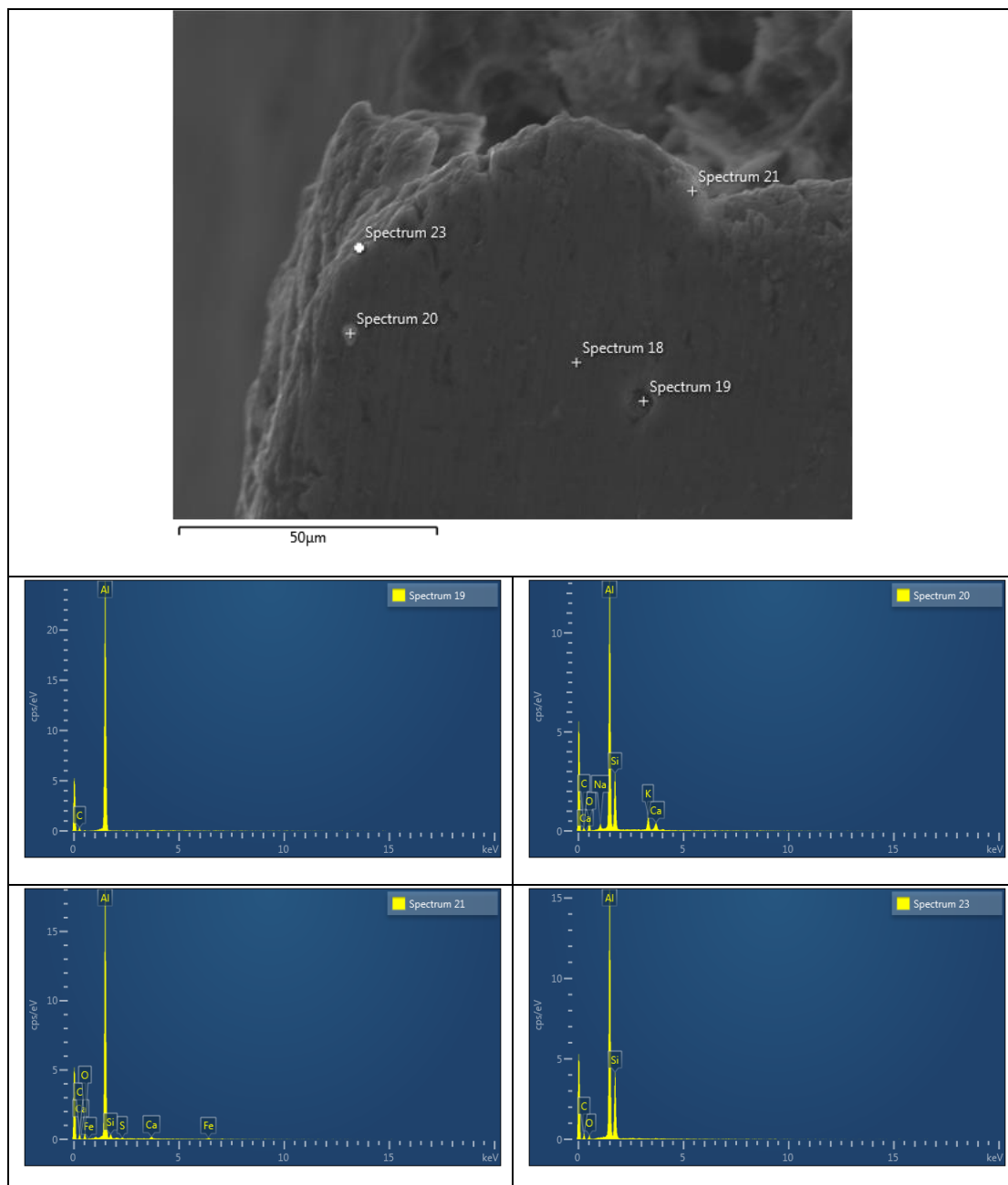
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.31: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



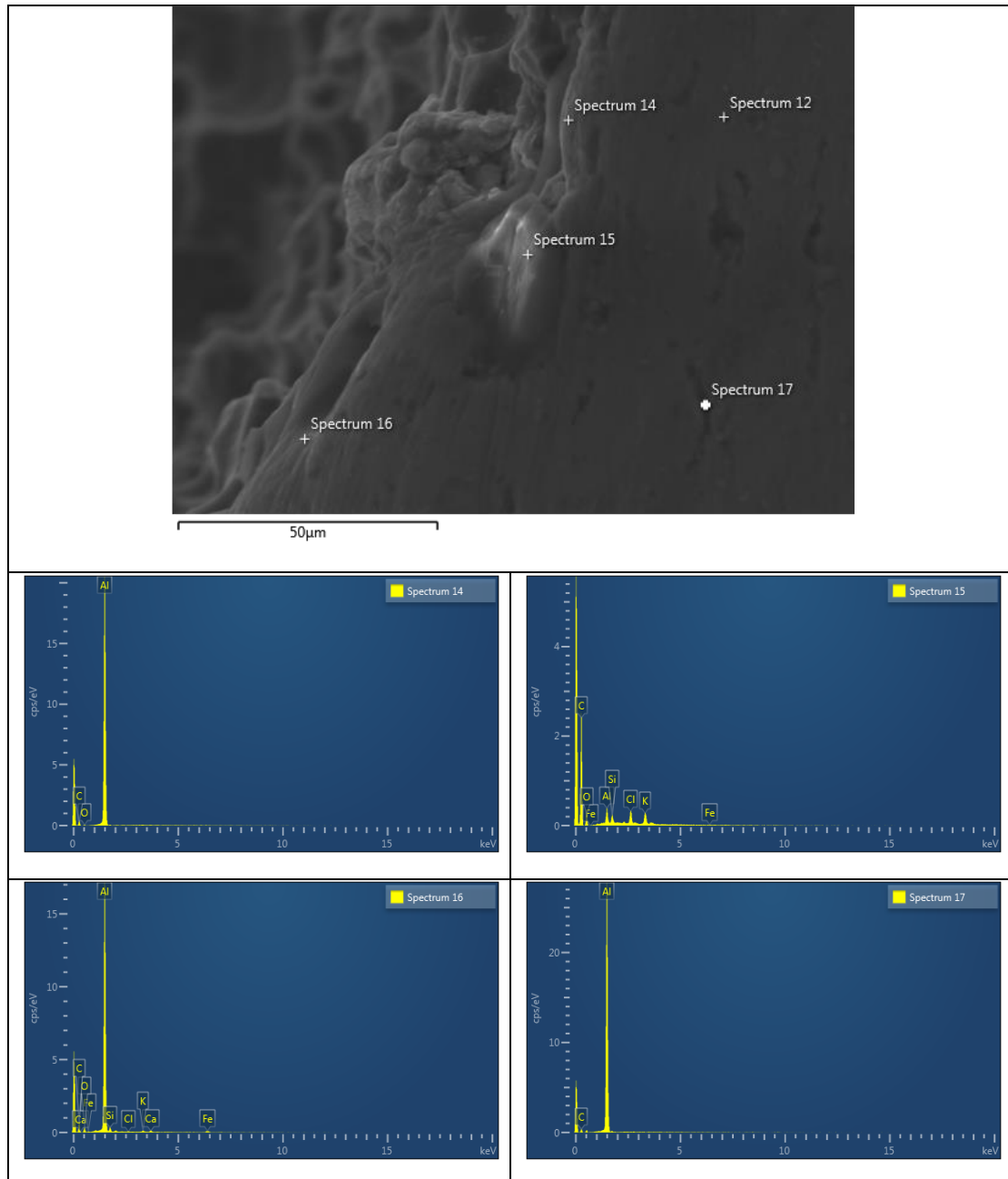
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.32: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-7.5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

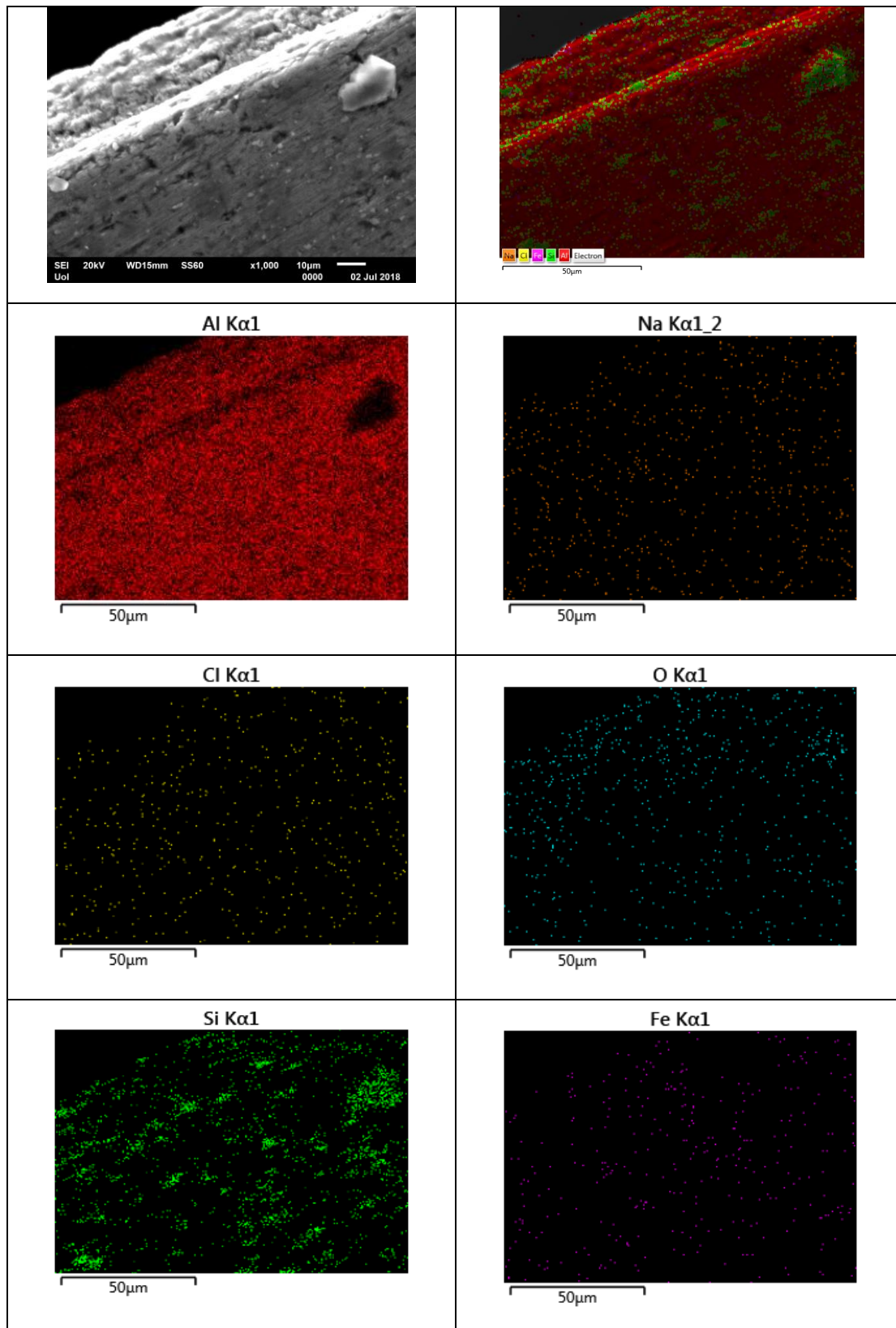
Πίνακας 9.33: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-7.5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.



Μετά την εξέταση των τομών των διαβρωμένων συνθέτων με σημειακή ανάλυση, ακολούθησε η χαρτογράφηση EDX των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών Al-I.T. και των προϊόντων της διάβρωσης σε διάλυμα 3.5% w.t. NaCl.

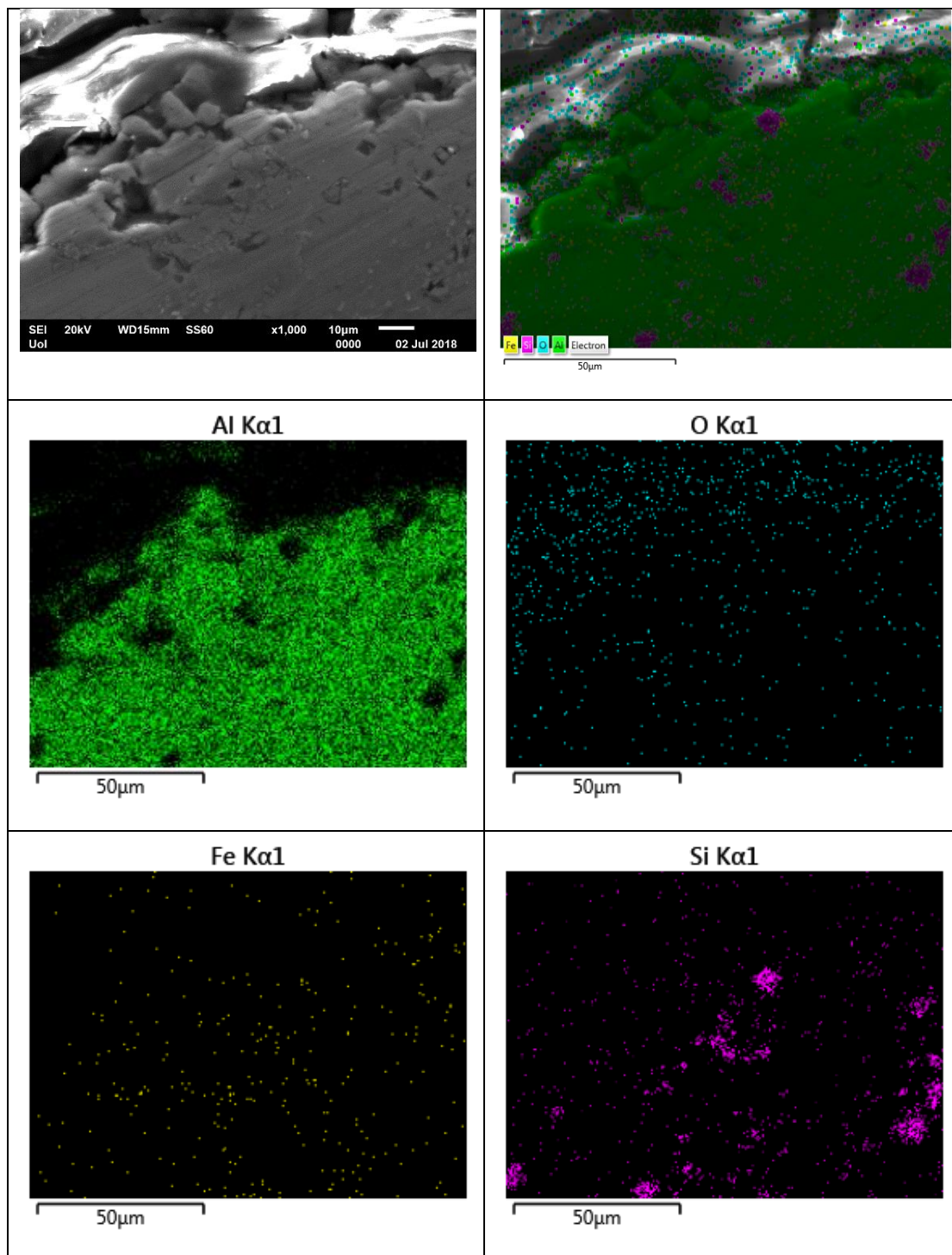
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.34: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



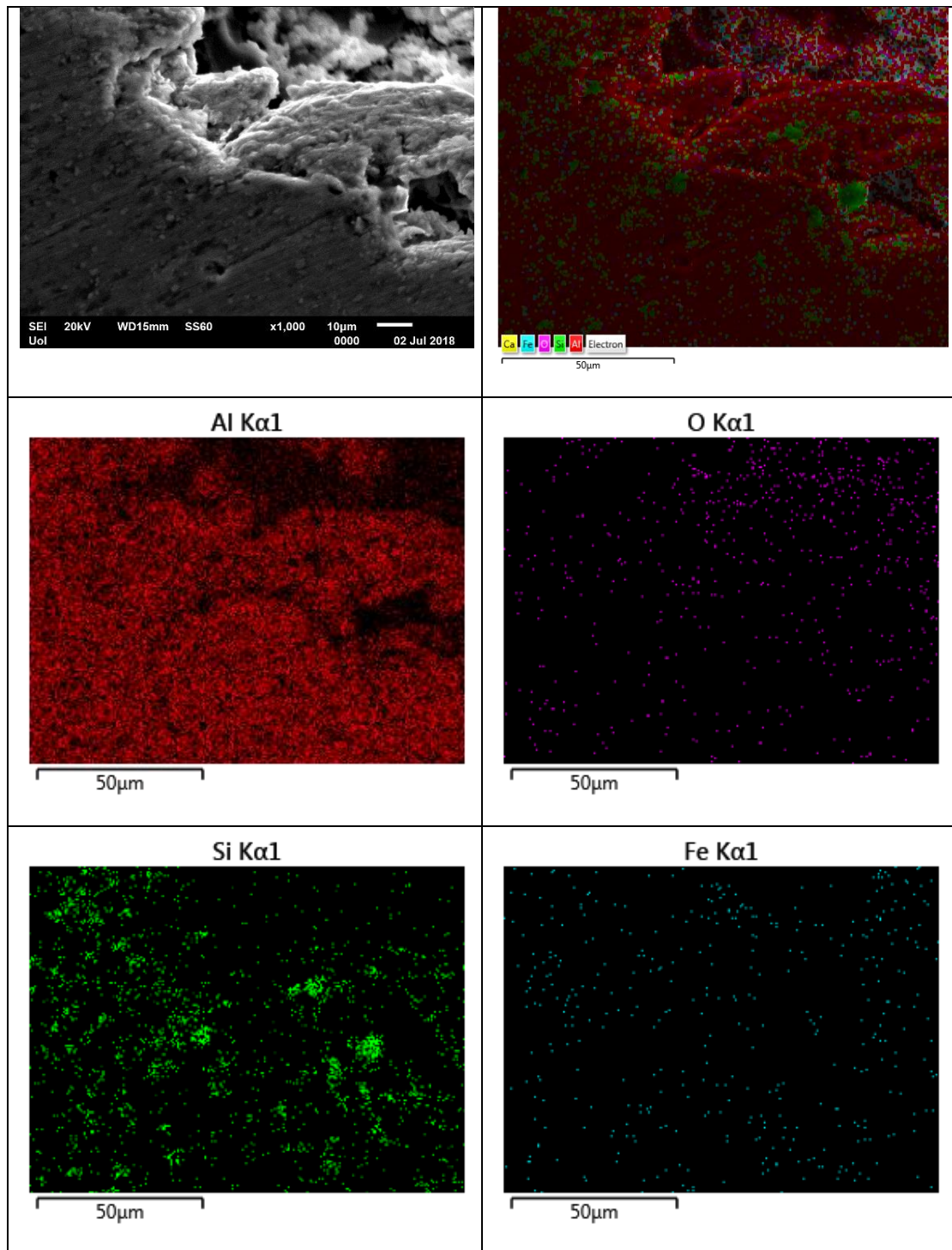
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.35: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



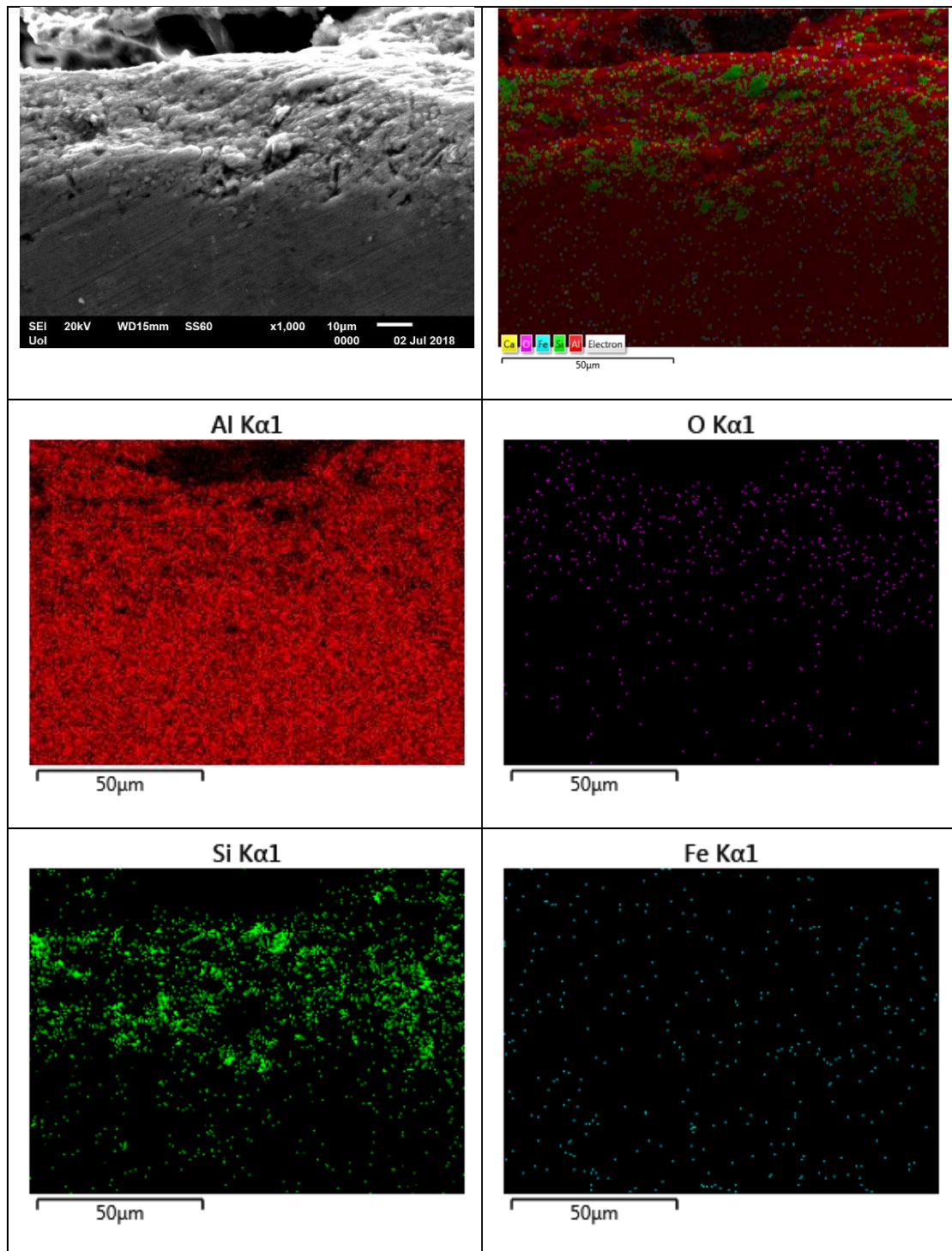
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.36: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



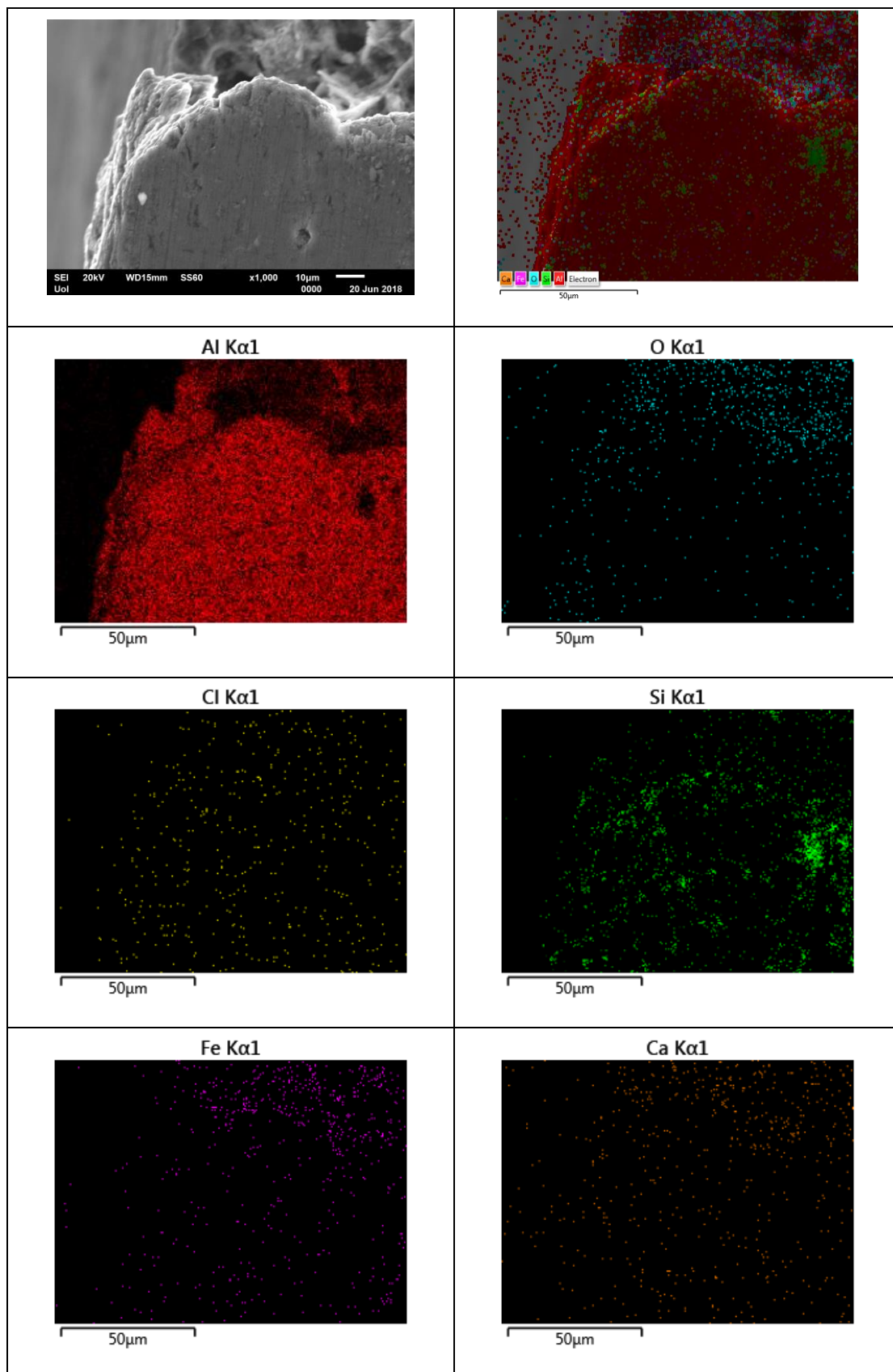
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.37: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



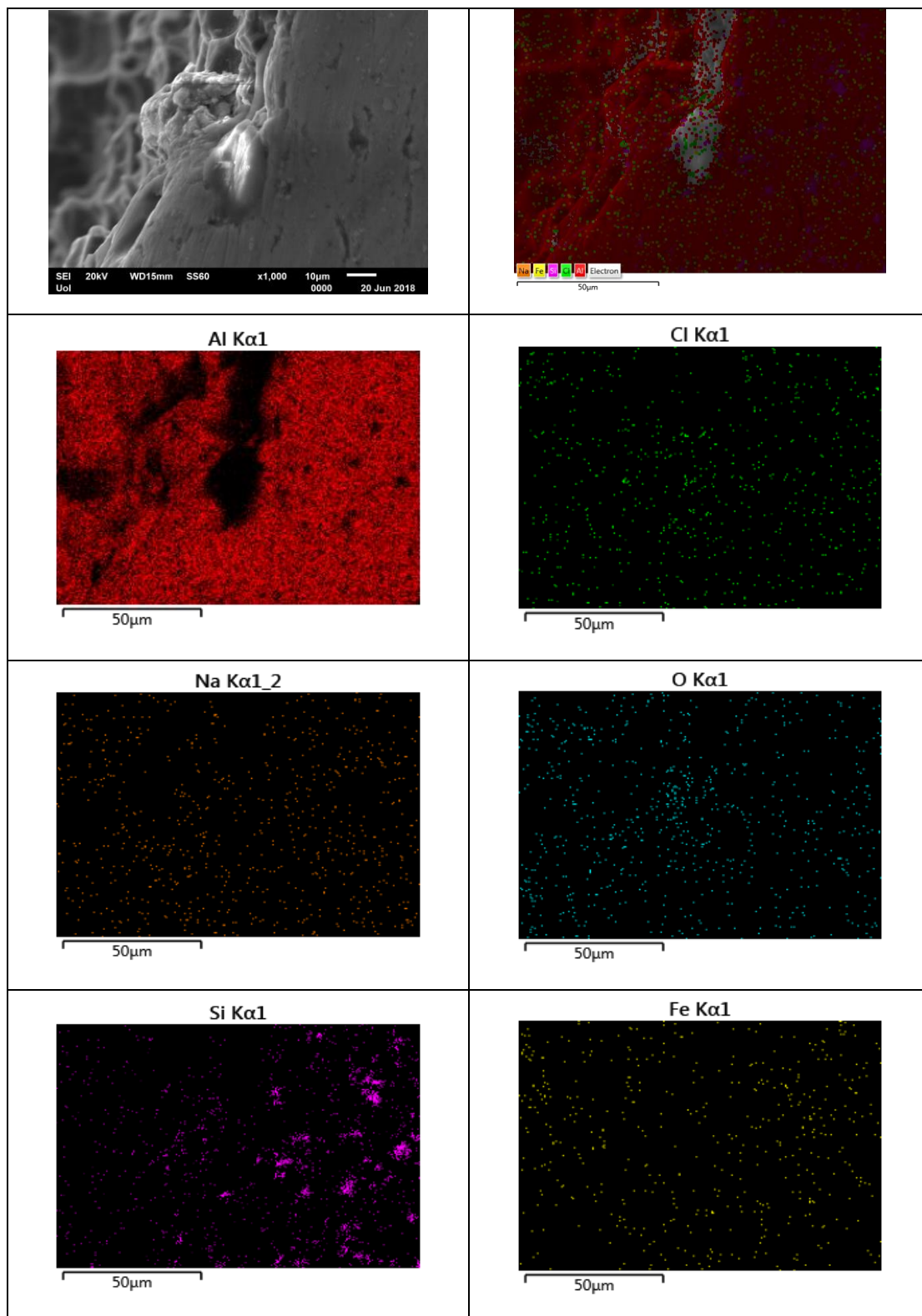
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.38: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.39: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 3.5% w.t. NaCl του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



9.4 Αποτελέσματα διαβρώσεων κυκλικών πολώσεων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl

Από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης, αλλά και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την εξέταση των διαβρωμένων δοκιμίων των σύνθετων υλικών και του μητρικού κράματος Al προέκυψαν κάποια αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Αρχικά, στις καμπύλες πόλωσης μετά το αρχικά ενεργό στάδιο που εμφανίζεται, η αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους στις καμπύλες πόλωσης δίνει την εντύπωση της ύπαρξης ενός σταδίου περιορισμού της διάβρωσης. Παράλληλα, όμως, το σχήμα που παρουσιάζουν οι καμπύλες των πολώσεων για τα υλικά ενισχυμένα με ιπτάμενη τέφρα, συγκριτικά με τις πολώσεις του χυτού αλουμινίου διαφέρει σε μεγάλο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα, το στάδιο στο οποίο εμφανίζεται ένας περιορισμός της τιμής του ρεύματος είναι δυνατόν να δικαιολογηθεί από τον ακόλουθο ισχυρισμό: τα ευγενή προϊόντα της αντίδρασης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του Al καταλαμβάνουν ένα σημαντικό ποσοστό της επιφάνειας του συνθέτου, σχηματίζοντας ένα ισχύο επιφανειακό φιλμ σε ένα μεγάλο ποσοστό της εκτιθέμενης επιφάνειας. Το συγκεκριμένο φιλμ χαρακτηρίζεται ως ισχύο καθώς είναι δυνατό να ενυδατωθεί αφού περιορίζεται τοπικά από άλλες φάσεις που εμφανίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, όπως Al, ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si, πόρους κ.α.. Φωτογραφίες που υποδεικνύουν την εναπόθεση αυτού του φιλμ στα δοκίμια **Al-2.5% I.T. up** στις εικόνες γ) και δ) του **Πίνακα 9.3**, **Al-5% I.T. up** στις εικόνες β), γ) και δ) του **Πίνακα 9.5** και στο δοκίμιο **Al-2.5% I.T. up** στην εικόνα α) του **Πίνακα 9.6**. Η επιφάνεια στην οποία εμφανίζεται το συγκεκριμένο επιφανειακό φιλμ ευθύνεται για τα στάδια «περιορισμού» της διάβρωσης στα ανοδικά τμήματα των δοκιμίων **Al-2.5% I.T. bottom**, **Al-5% I.T. bottom**, **Al-7.5% I.T. bottom** και **Al-2.5% I.T. up** όπως και για τα στάδια που εμφανίζεται ψευδοπαθητικοποίηση στα δοκίμια **Al-5% I.T. up** και **Al-7.5% I.T. up**.

Επίσης, στα δοκίμια 2.5%, 5% και 7.5% bottom δεν παρατηρείται τόσο επιθυμητή επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δοκίμια της σειράς up. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατός ο έλεγχος της σύστασης του συνθέτου στο κατώτερο τμήμα του χυτού. Επιπλέον, μετά το αρχικά ενεργό στάδιο της διάβρωσης, η αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους που παρατηρήθηκε στις καμπύλες πόλωσης δίνει την εντύπωση της ύπαρξης ενός σταδίου περιορισμού της διάβρωσης. Παράλληλα, όμως, το σχήμα που

παρουσιάζουν οι καμπύλες των πολώσεων για τα υλικά ενισχυμένα με ιπτάμενη τέφρα, συγκριτικά με τις πολώσεις του χυτού αλουμινίου διαφέρει σε μεγάλο βαθμό. Παρ' όλα αυτά, η συνεχόμενη αύξηση της τιμής του ρεύματος, ιδιαίτερα στις καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων 2.5%, 5% και 7.5% bottom, αλλά και επίσης στις καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων 2.5%, 5% και 7.5% up μετά τα στάδια της ψευδοπαθητικοποίησης ως το τελικό στάδιο σταθεροποίησης του ρεύματος, είναι δυνατόν να αποδοθεί α) στη συνεχιζόμενη διαλυτοποίηση του Al μέσα αλλά και στις γύρω περιοχές των ευτηκτικών μικροσυστατικών Al/Al-Fe-Si και β) στη συνεχιζόμενη μείωση της επιφανειακής περιοχής που είναι πλούσια σε Al συγκριτικά με την επιφάνεια του χυτού που λειτουργεί ως κάθοδος κατά τη διαδικασία της διάβρωσης.

Σε γενικές γραμμές από το σύνολο των παρατηρήσεων που έχουν γίνει, μπορεί να ειπωθεί ότι η αύξηση της προσθήκης σε I.T. στα σύνθετα υλικά οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος ψευδοπαθητικοποίησης (ή ρεύμα σταδίου περιορισμού) i_p . Η παρατήρηση αυτή είναι δυνατόν να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι:

α) όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας, αυξάνεται και το ποσοστό των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si στο εσωτερικό του χυτού(ως προϊόν αντίδρασης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του Al). Έτσι η ανοδική περιοχή (Al) μειώνεται και η διάβρωση γίνεται πιο σφοδρή και σε μεγαλύτερη έκταση. Ακόμη, οι οπές στη διεπιφάνεια Al/Al-Fe-Si στο εσωτερικό και τριγύρω από τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si ενώνονται και διαπλατώνονται. Ενώ, παράλληλα, γεμίζουν οι οπές με επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης ή/και επιφανειακό φιλμ, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελείται από τα ευγενή προϊόντα της αντίδρασης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του Al.

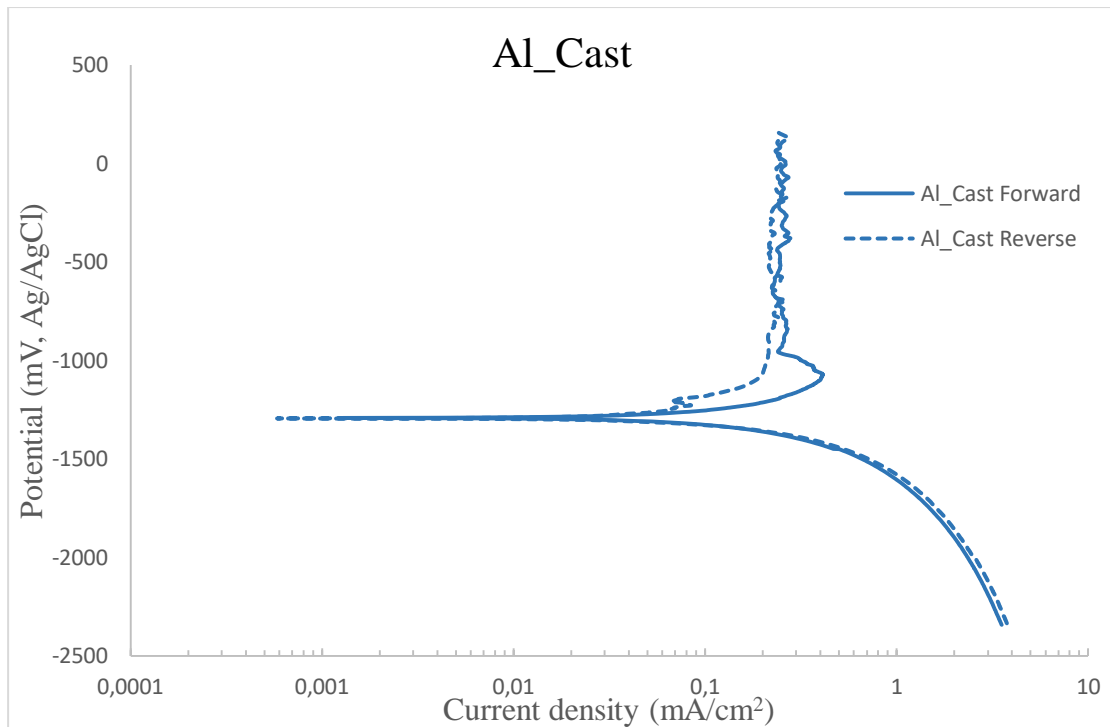
β) όσο αυξάνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας, αυξάνεται και το ποσοστό των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si. Επιπλέον, αυξάνεται και η τραχύτητα των κατακρημνισμάτων στο εσωτερικό των κόκκων. Έτσι, ως συνέπεια έχει να αυξάνεται η έκταση του επιφανειακού φιλμ στα χονδροειδή Al-Fe-Si κατακρημνίσματα. Το φιλμ αυτό, όμως, όπως έχει αναφερθεί νωρίτερα είναι αναποτελεσματικό και σχετικά αδύναμο. Για το λόγο αυτό η αγωγιμότητά του αυξάνεται, οδηγώντας σε αύξηση της πυκνότητας του παθητικού ρεύματος. Η τάση αυτή δεν είναι τόσο εμφανής στα δοκίμια 2.5%, 5% και 7.5% bottom, καθώς η αύξηση των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si, οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού της I.T., δεν είναι τόσο μεγάλη

εξαιτίας της μικρότερης ύπαρξης σωματιδίων I.T. στα κατώτερα τμήματα των συνθέτων υλικών.

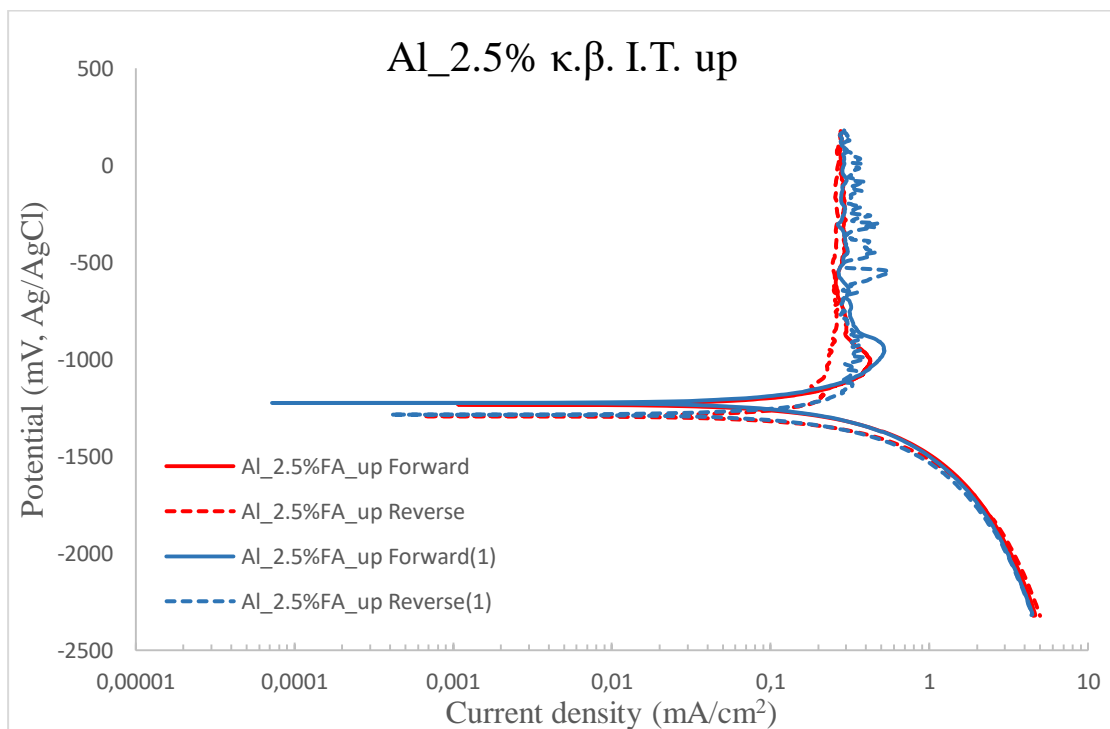
Συμπερασματικά, για το περιβάλλον 3.5% NaCl μπορεί να ειπωθεί με ασφάλεια ότι και το μητρικό κράμα Al αλλά και τα σύνθετα υλικά Al-I.T. που παρασκευάστηκαν υποφέρουν από εκτεταμένη διάβρωση οπών. Ενώ, για τα σύνθετα υλικά Al-I.T. που ελέγχθηκαν σε περιβάλλον 3.5% NaCl φάνηκε ότι η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό οδηγεί σε σημαντικά διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά συγκριτικά με το μονολιθικό αλουμίνιο. Επίσης, και οι τρεις συστάσεις (2.5%, 5%, 7.5%) εμφανίζουν ευδιάκριτο δυναμικό οπών, E_b , σε αρκετές εκατοντάδες mV άνω του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} . Ακόμη, μία στις τρεις επαναλήψεις στα δοκίμια **Al-2.5% I.T. up** και **Al-7.5% I.T. up** παρουσιάζουν πραγματική παθητικοποίηση. Τέλος, η αύξηση της προσθήκης σε ιπτάμενη τέφρα στα σύνθετα υλικά οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διάβρωσης, όπως και στον περιορισμό του φαινομένου της διάβρωσης οπών.

9.5 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH

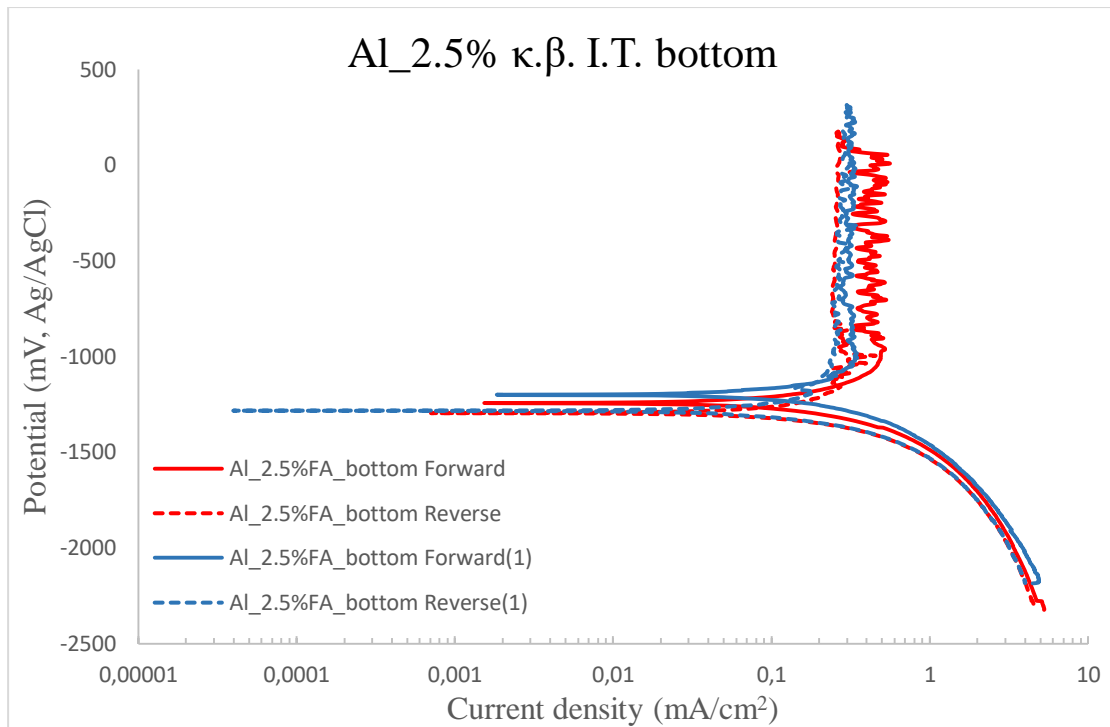
Το υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH ήταν το δεύτερο κατά σειρά μέσο χαρακτηρισμού των σύνθετων υλικών Al-I.T. σε συνθήκες διάβρωσης. Στα διαγράμματα των Εικονών που ακολουθούν απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση του μητρικού υλικού (Al-Cast) και των σύνθετων υλικών Al-I.T. Ακόμη, παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα των bottom και up και συνολικά συγκριτικά διαγράμματα όλων των υλικών. Για την μεγαλύτερη ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης, στα σύνθετα υλικά πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές κυκλικές πολώσεις, οι οποίες και παρουσιάζονται στις **Εικόνες 9.11-9.20**.



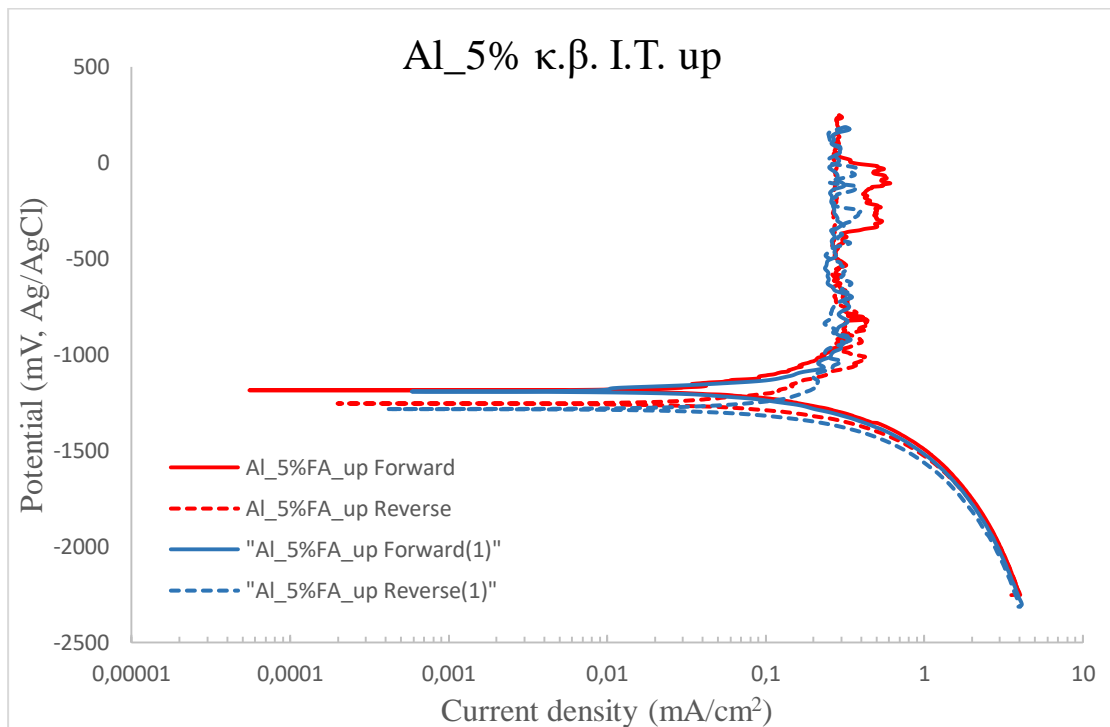
Εικόνα 9.11: Κυκλική πόλωση χυτού Al του μητρικού υλικού των σύνθετων υλικών σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



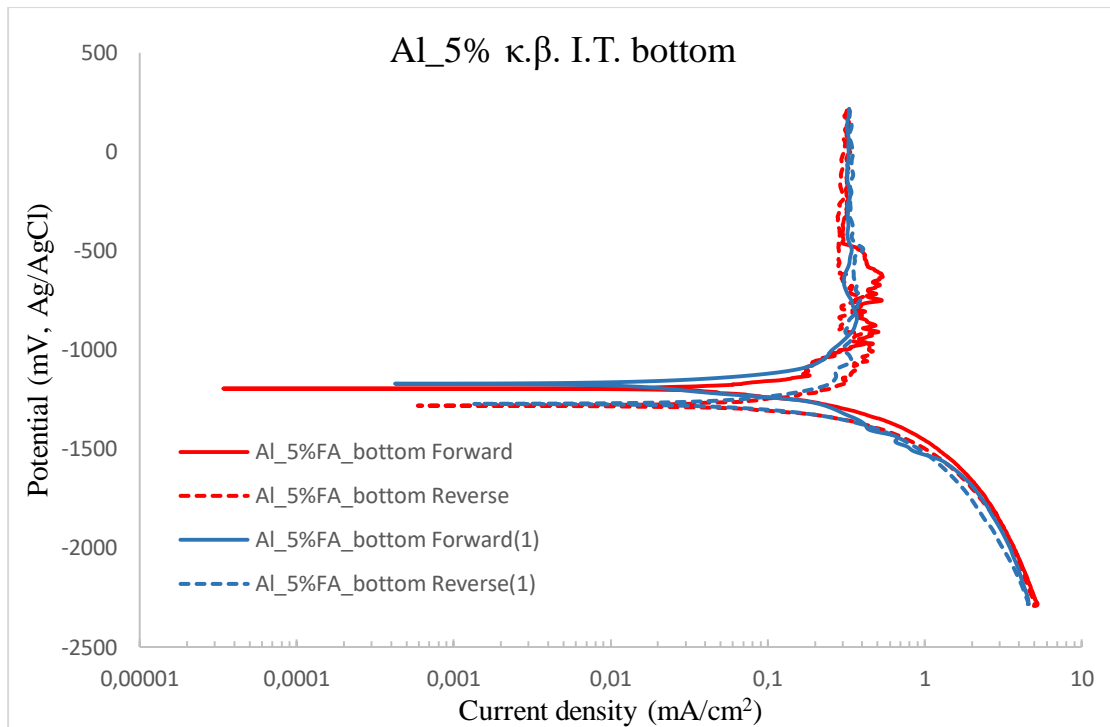
Εικόνα 9.12: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-2.5% κ.β. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



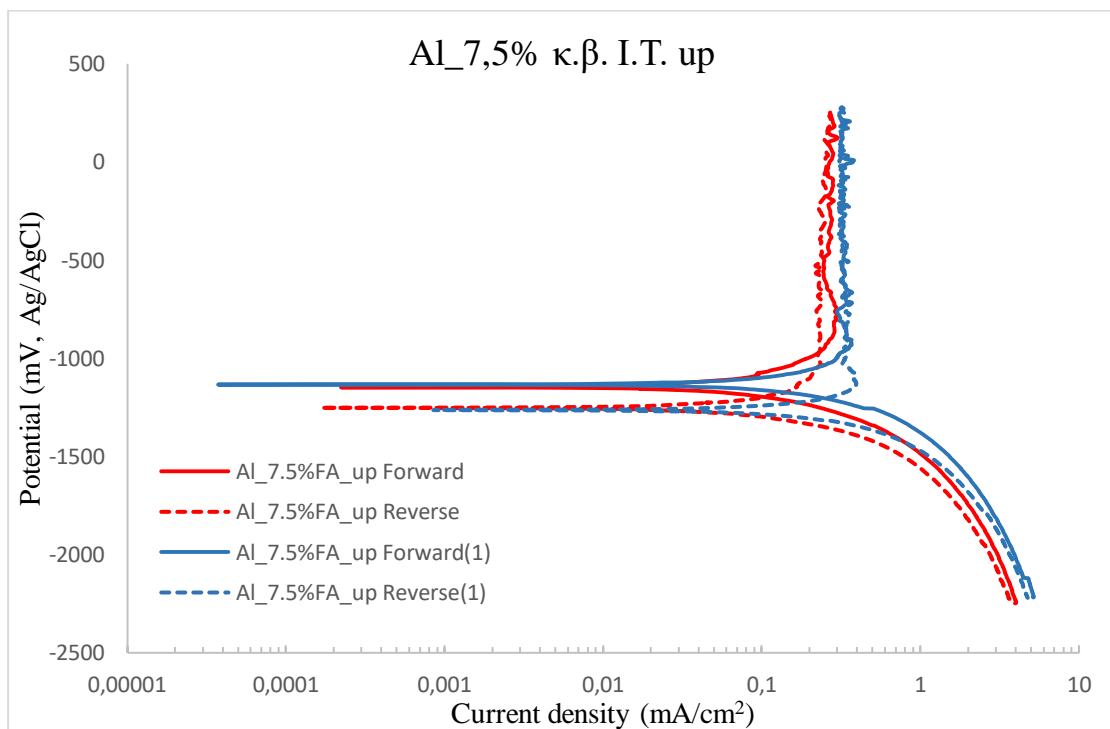
Εικόνα 9.13: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-2.5% κ.β. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



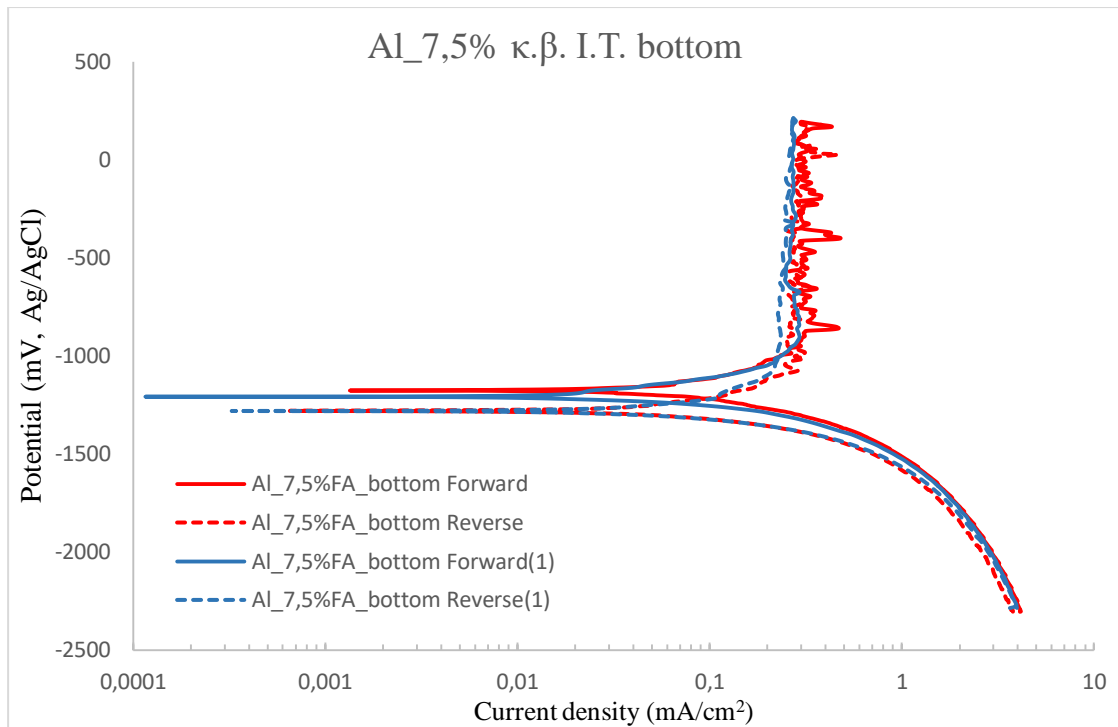
Εικόνα 9.14: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-5% κ.β. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



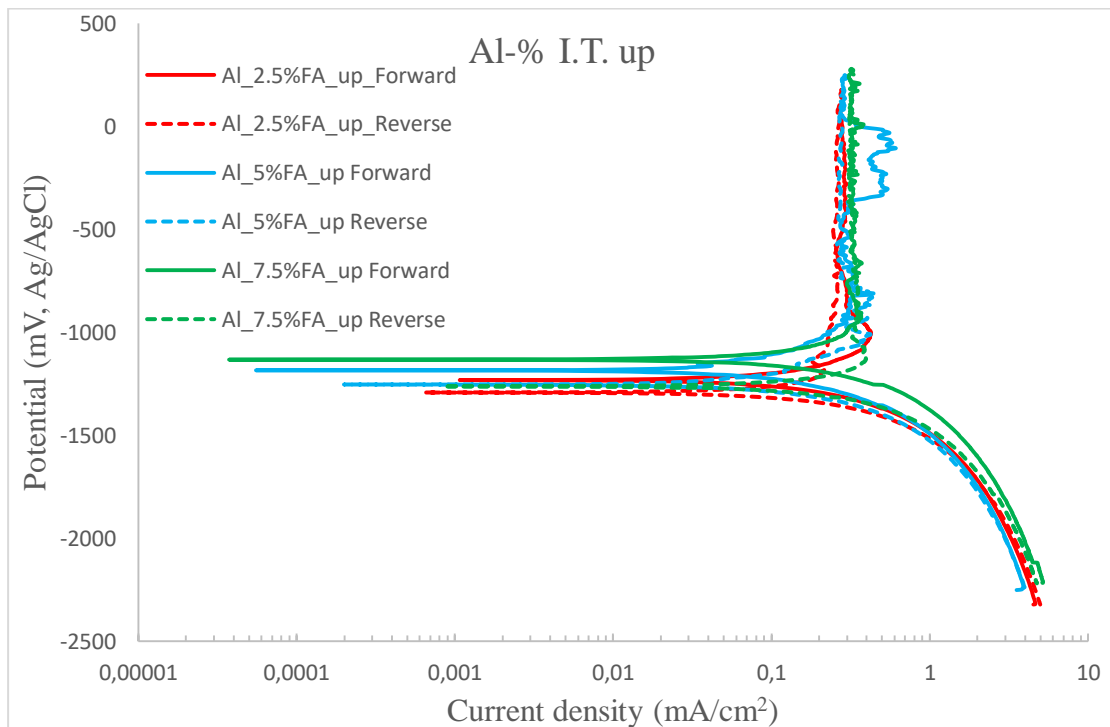
Εικόνα 9.15: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-5% κ.β. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



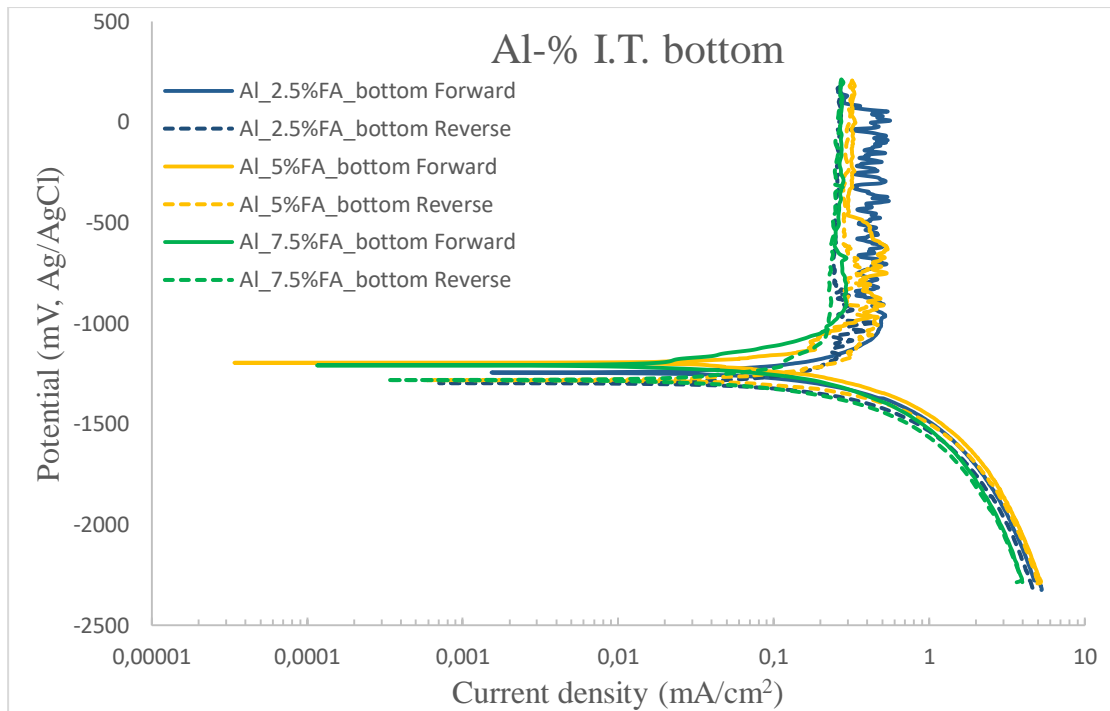
Εικόνα 9.16: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-7.5% κ.β. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



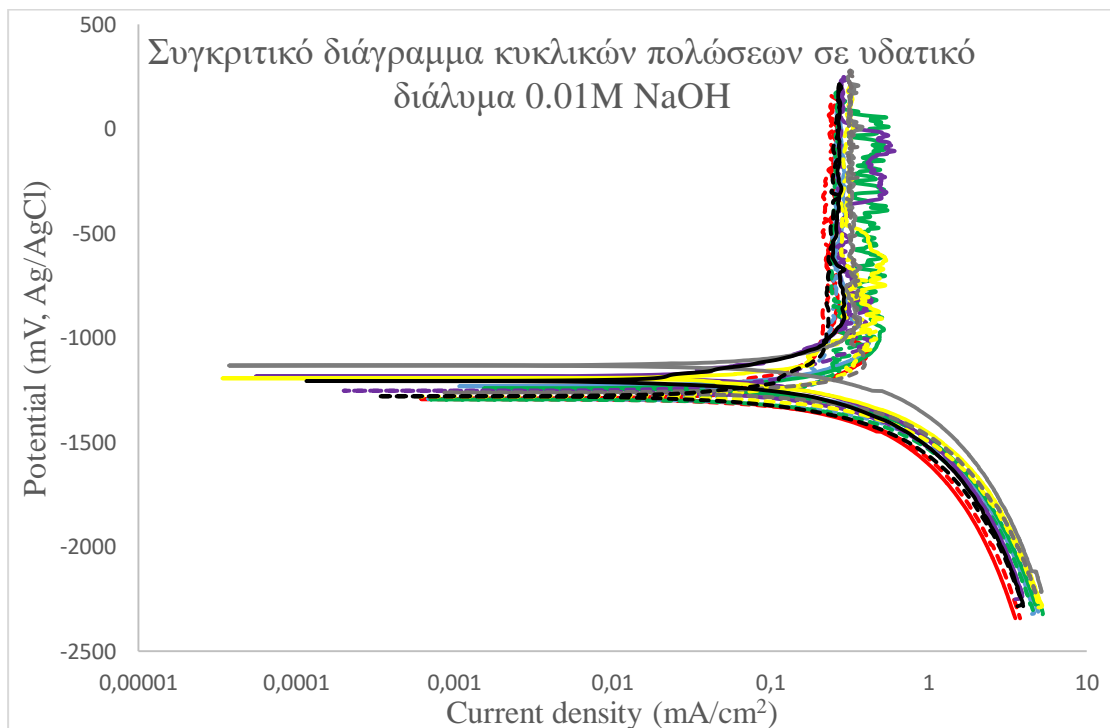
Εικόνα 9.17: Κυκλική πόλωση του σύνθετου Al-7.5% κ.β. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



Εικόνα 9.18: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων των άνω τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



Εικόνα 9.19: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων των κατώτερων τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.



Εικόνα 9.20: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων του χυτού Al του μητρικού κράματος, των άνω και κάτω τμημάτων των συνθέτων Al-I.T. (2.5%, 5% και 7.5% κ.β.) σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.

9.5.1 Καθορισμός ηλεκτροχημικών μεγεθών για τις κυκλικές πολώσεις σε περιβάλλον 0.01 M NaOH

Στο κεφάλαιο αυτό από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας και του μητρικού κράματος σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH προσδιορίστηκαν κρίσιμα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν τα αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης. Οι τιμές των δυναμικών αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Αναλυτικά:

- E_{corr} (mV): το δυναμικό διάβρωσης
- $E_{\text{corr,rev}}$ (mV): δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης

Ενώ, με βάση την τεχνική Tafel υπολογίστηκε το ρεύμα της διάβρωσης, i_{corr} (mA/cm^2), καθώς επίσης και τα R^2 και β_c .

Πίνακας 9.40: Ηλεκτροχημικά μεγέθη για τις κυκλικές πολώσεις και τις επαναληπτικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH του μητρικού κράματος Al και των σύνθετων υλικών Al-I.T.

	E_{corr} (mV)	$E_{\text{corr,rev}}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	R^2	β_c
Al Cast	-1291	-1295	0,0749	0,9999	-295
2.5% up(2)	-1232	-1293	0,0722	0,9995	-238
2.5% up(3)	-1224	-1285	0,0707	0,9994	-256
2.5% bottom	-1243	-1296	0,0757	0,9997	-226
2.5% bottom (2)	-1201	-1283	0,0731	0,9977	-236
5% up	-1185	-1254	0,1048	0,9981	-279
5% up(3)	-1191	-1283	0,1065	0,9967	-299
5% bottom	-1195	-1281	0,1278	0,9976	-231
5% bottom(2)	-1170	-1271	0,0286	0,9802	-461
7.5 % up	-1150	-1252	0,1003	0,9963	-307
7.5 % up(3)	-1133	-1262	0,0491	0,9993	-231
7.5 % bottom	-1176	-1279	0,1536	0,9976	-286
7.5 % bottom (2)	-1207	-1281	0,0719	0,9968	-293

Πίνακας 9.41: Μέσα ηλεκτροχημικά μεγέθη των κυκλικών πολώσεων του μητρικού κράματος Al και των σύνθετων υλικών Al-I.T σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH.

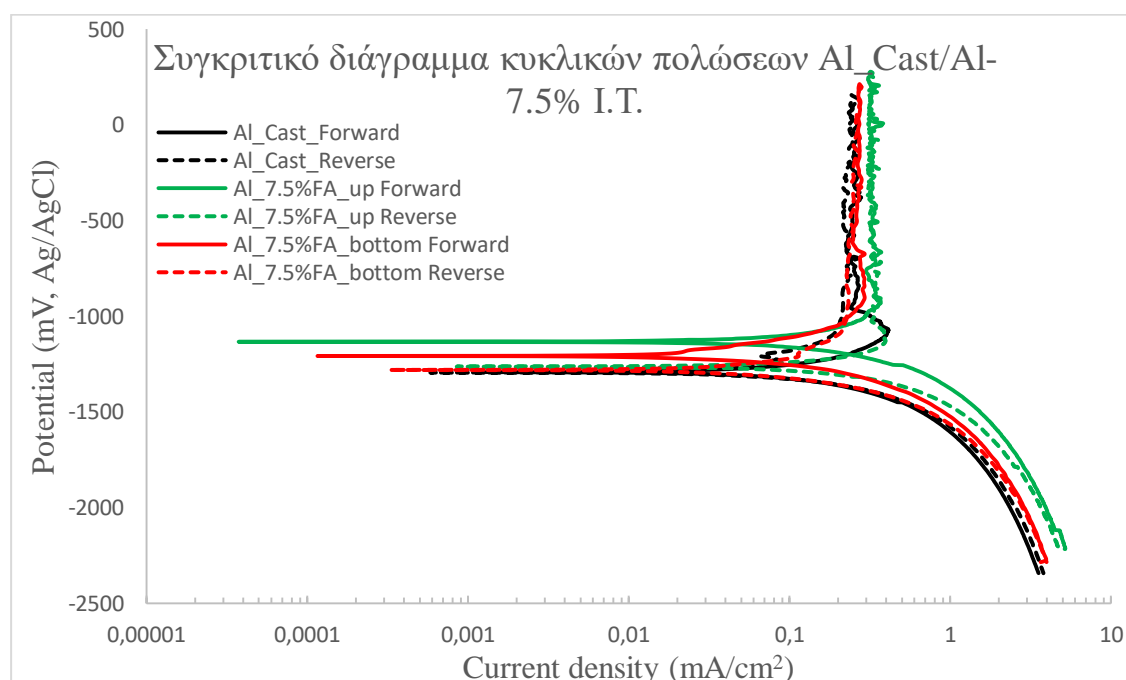
	E_{corr} (mV)	$E_{\text{corr rev}}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R^2	β_c
Al Cast	-1291	-1295	0,0749	0,9999	-295
2.5% up	-1228 ± 6	-1289 ± 6	0.0715 ± 0.0011	0.99945 ± 0.0007	-247 ± 13
2.5% bottom	-1222 ± 29	-1290 ± 9	0.0744 ± 0.0018	0.9987 ± 0.0014	-231 ± 8
5% up	-1188 ± 4	-1269 ± 21	0.1057 ± 0.0012	0.9974 ± 0.001	-289 ± 14
5% bottom	-1183 ± 18	-1276 ± 7	0.0782 ± 0.0702	0.9889 ± 0.0123	-346 ± 162
7.5 % up	-1142 ± 12	-1257 ± 7	0.0747 ± 0.0362	0.9978 ± 0.0021	-269 ± 53
7.5 % bottom	-1192 ± 22	-1280 ± 1	0.1128 ± 0.0578	0.9972 ± 0.0006	-290 ± 4

Από την εξέταση των καμπυλών πόλωσης και τον καθορισμό των ηλεκτροχημικών μεγεθών τους, μπορεί να ειπωθεί με ασφάλεια ότι η κύρια μορφή διάβρωσης που επικρατεί στα σύνθετα υλικά Al-I.T. σε περιβάλλον 0.01 M NaOH, είναι η γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση. Η οποία, παρουσιάζει ασταθή παθητικοποίηση και αυτό γίνεται ευδιάκριτο από το γεγονός ότι οι καμπύλες πόλωσης στο στάδιο της παθητικοποίησης εμφανίζουν ένα οδοντωτό στάδιο, αλλά και από το γεγονός ότι τα ρεύματα της παθητικοποίησης, i_p , εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες του 0.1 mA/cm². Επίσης σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των συνθέτων σε περιβάλλον 3.5% NaCl, τα σύνθετα δεν εμφανίζουν δυναμικό διάβρωσης E_{pit} , και έτσι συμπεραίνεται ότι κατά τη διαδικασία της πόλωσης δεν παρατηρείται διάβρωση οπών.

Ακόμη, οι ελαφρώς αρνητικοί βρόγχοι υστέρησης που παρατηρούνται κατά την ανάστροφη πόλωση στο παθητικό στάδιο υποδηλώνουν την αύξηση των ενεργών επιφανειών στα σύνθετα υλικά κατά τη διαδικασία της αναστροφής εξαιτίας της συνεχούς διάλυσης του επιφανειακού φιλμ που έχει δημιουργηθεί. Λόγω αυτού του γεγονότος, μπορούν να αποδοθούν και τα αρνητικότερα $E_{a/c \text{ tr}}$ που παρατηρούνται ως προς το δυναμικό της διάβρωσης, E_{corr} . Επίσης, τα σύνθετα που εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης. Το

γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι όσο αυξάνει το ποσοστό της Ι.Τ. στο εσωτερικό των συνθέτων τόσο αυξάνεται και η αντιδραστικότητα της Ι.Τ. με το μονολιθικό αλουμίνιο, οδηγώντας, έτσι, σε περισσότερες φάσεις προϊόντων αντίδρασης. Οι περισσότερες, αυτές, φάσεις ευγενών προϊόντων, οι οποίες πιθανότατα είναι κυρίως φάσεις πλούσιες σε πυρίτιο, αλλάζουν και τη χημεία της επιφάνειας του σύνθετου, έχοντας ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης.

Συγκεκριμένα, τα σύνθετα υλικά με ποσοστό ενίσχυσης 7.5% κ.β. Ι.Τ. παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη κινητική εικόνα. Δηλαδή, παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις στις τιμές των παθητικών ρευμάτων, i_p . Η εξήγηση αυτού του φαινομένου θα δοθεί από την ανάλυση της μικροδομής με SEM και EDX των επιφανειών των διαβρωμένων δοκιμίων. Επιπλέον, τα τελικά καθοδικά ρεύματα μετά την αναστροφή εμφανίζονται ελαφρώς πιο αρνητικά από τα αρχικά καθοδικά κατά την ορθή πόλωση. Φαινόμενο το οποίο υποδεικνύει την ένδειξη ότι λαμβάνει χώρα μικρής έκτασης βλάβη λόγω διάβρωσης, η οποία αποδίδεται στην απόθεση παχέων ψευδοπαθητικών επιστρωμάτων στην επιφάνεια των υπό διάβρωση υλικών (εικόνας SEM εξέτασης επιφάνειας των διαβρωμένων υλικών). Μόνη εξαίρεση αποτελεί το μονολιθικό αλουμίνιο. Τέλος η ελαφριά υπεροχή του συνθέτου με ποσοστό ενίσχυσης 7.5% κ.β. Ι.Τ. ως προς το μονολιθικό αλουμίνιο φαίνεται στην **Εικόνα 9.21**.



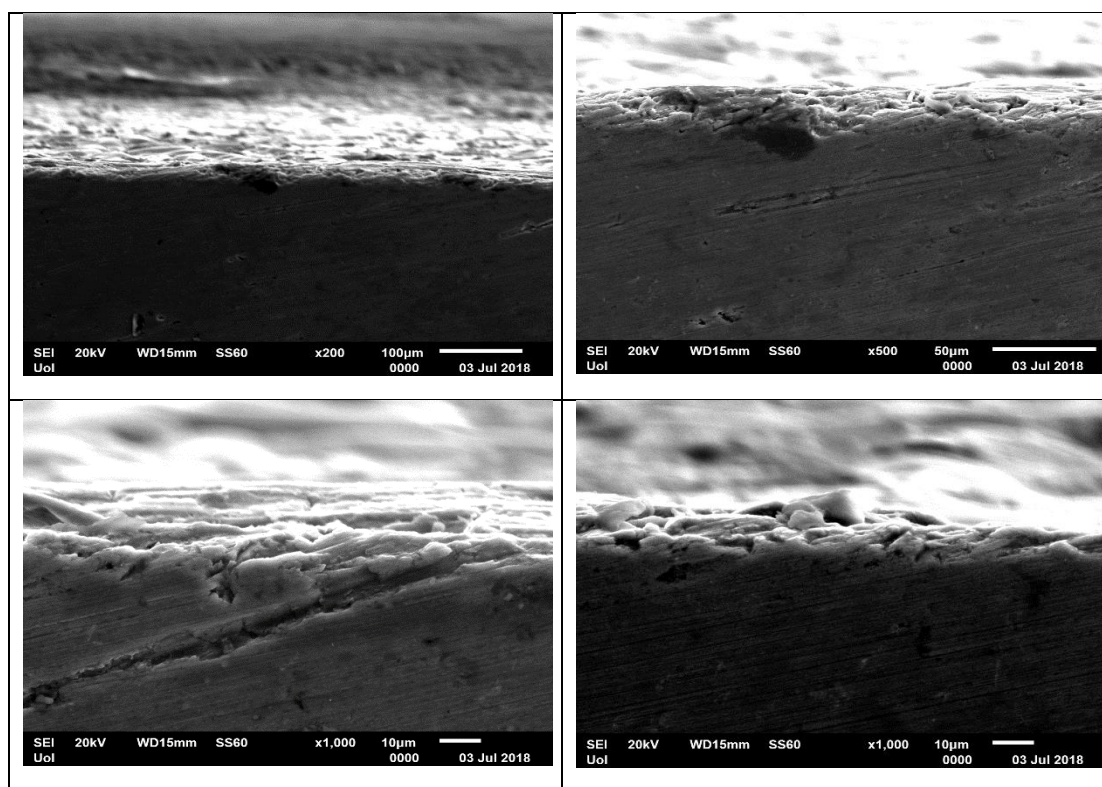
Εικόνα 9.21: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών πολώσεων του χυτού Al του μητρικού κράματος και των άνω και κάτω τμημάτων του σύνθετου Al-7.5% κ.β. Ι.Τ. σε υδατικό διάλυμα 0.01M NaOH.

9.6 Μικροδομές τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH

Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH, το οποίο παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα αλουμινίου-ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιήθηκαν τομές στα διαβρωμένα δοκίμια ώστε να παρατηρηθούν οι μικροδομές των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών με τη βοήθεια του μικροσκοπίου SEM και EDX (σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση). Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική προετοιμασία στις τομές των διαβρωμένων σύνθετων υλικών για την παρατήρηση με SEM και εξέταση με EDX των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών.

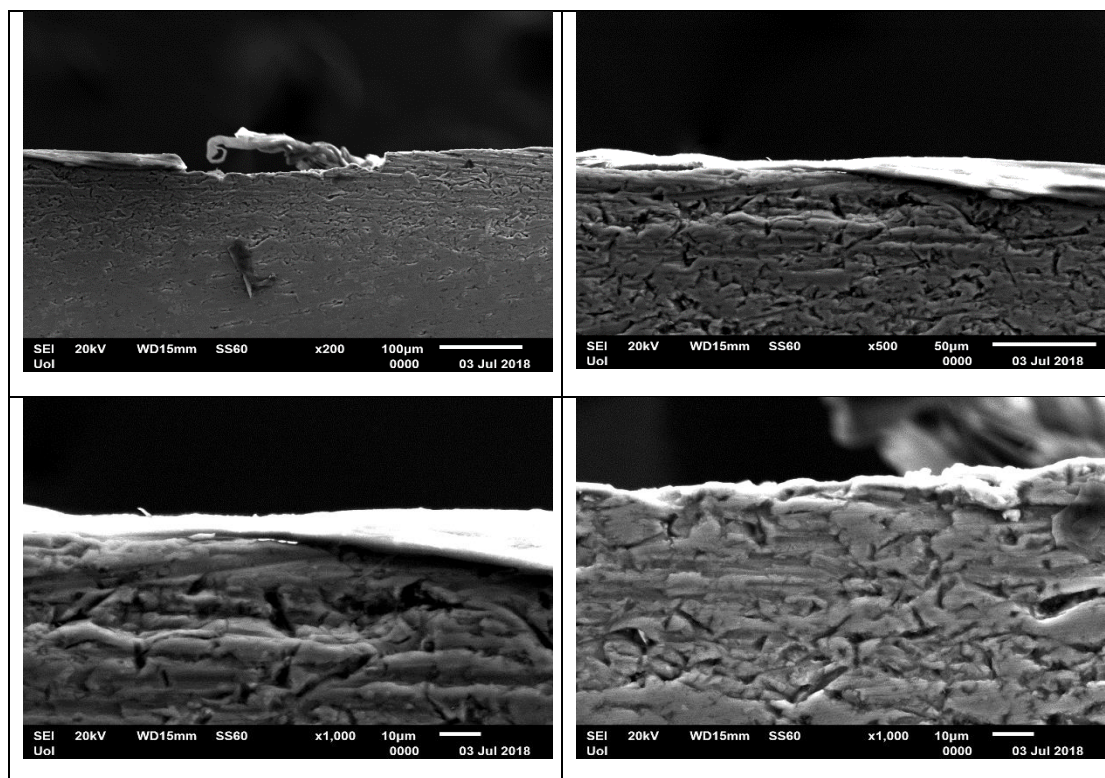
➤ Al-2.5% w.t. I.T. up

Πίνακας 9.42: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-2.5% w.t. I.T. up.



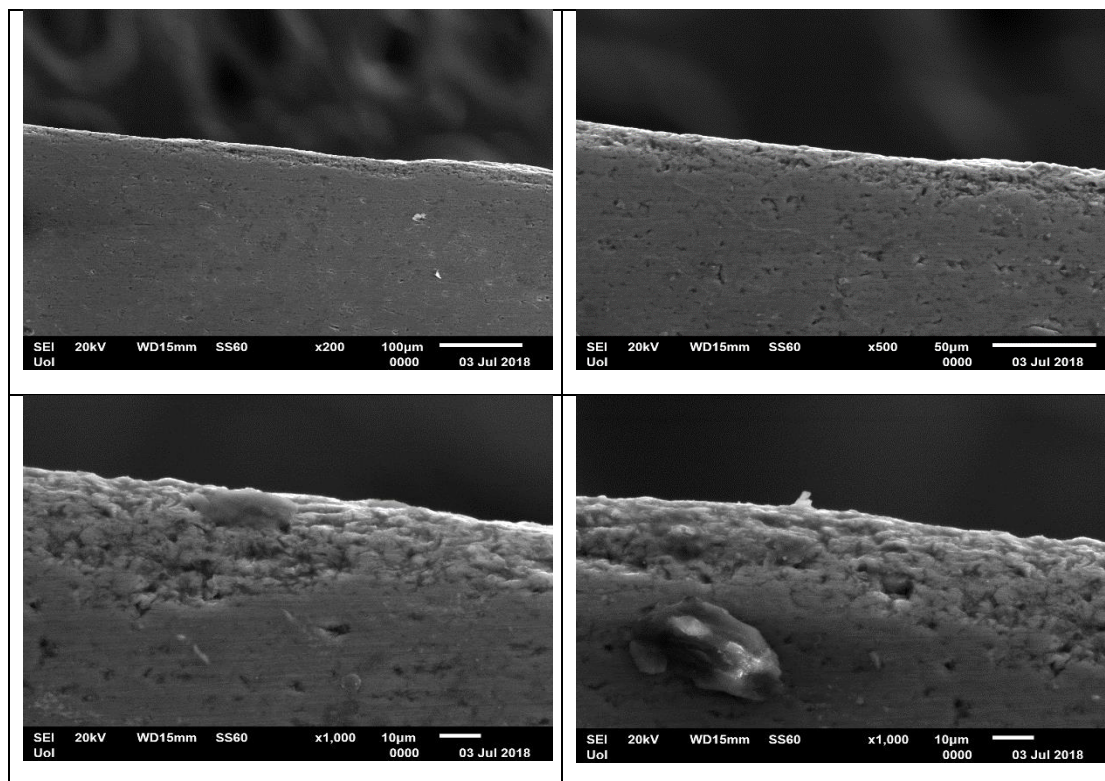
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.43: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



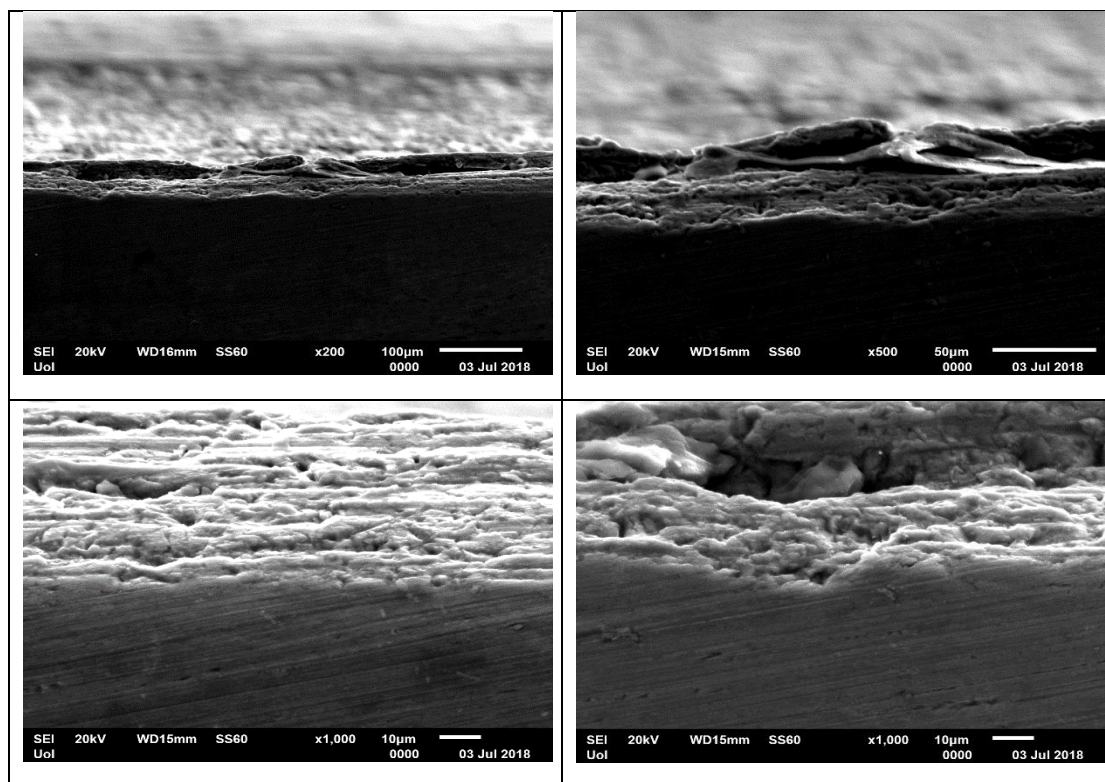
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.44: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-5% w.t. I.T. up.



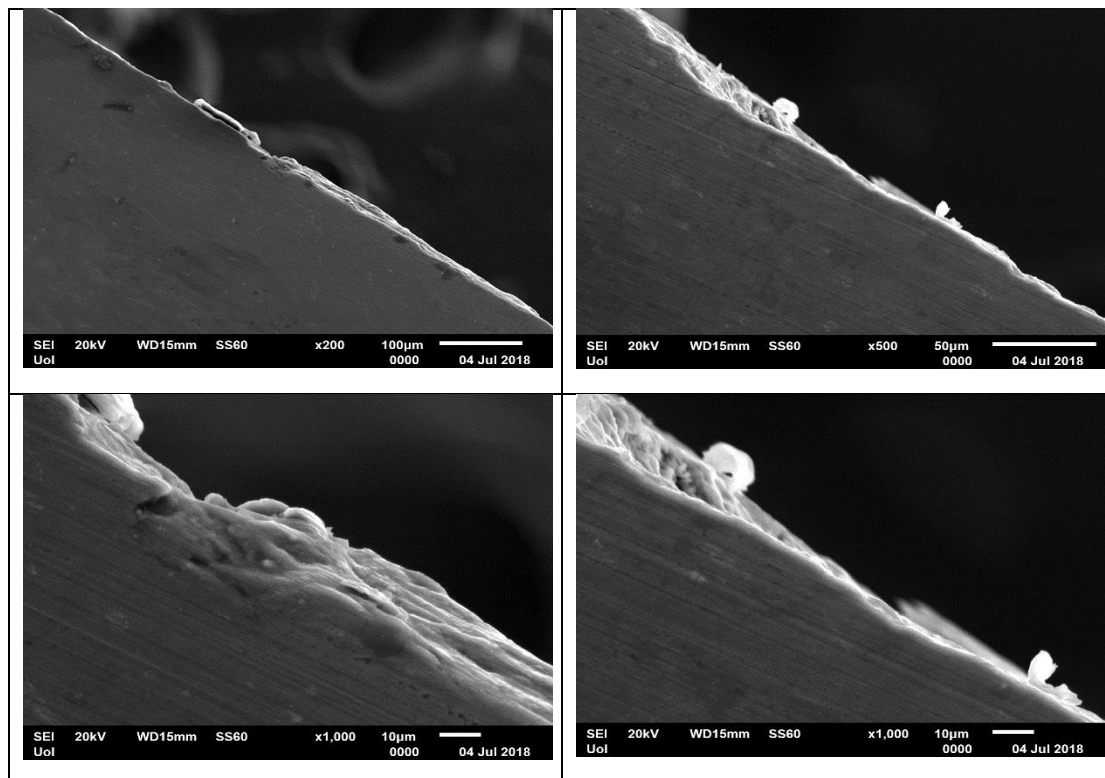
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.45: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-5% w.t. I.T. bottom.



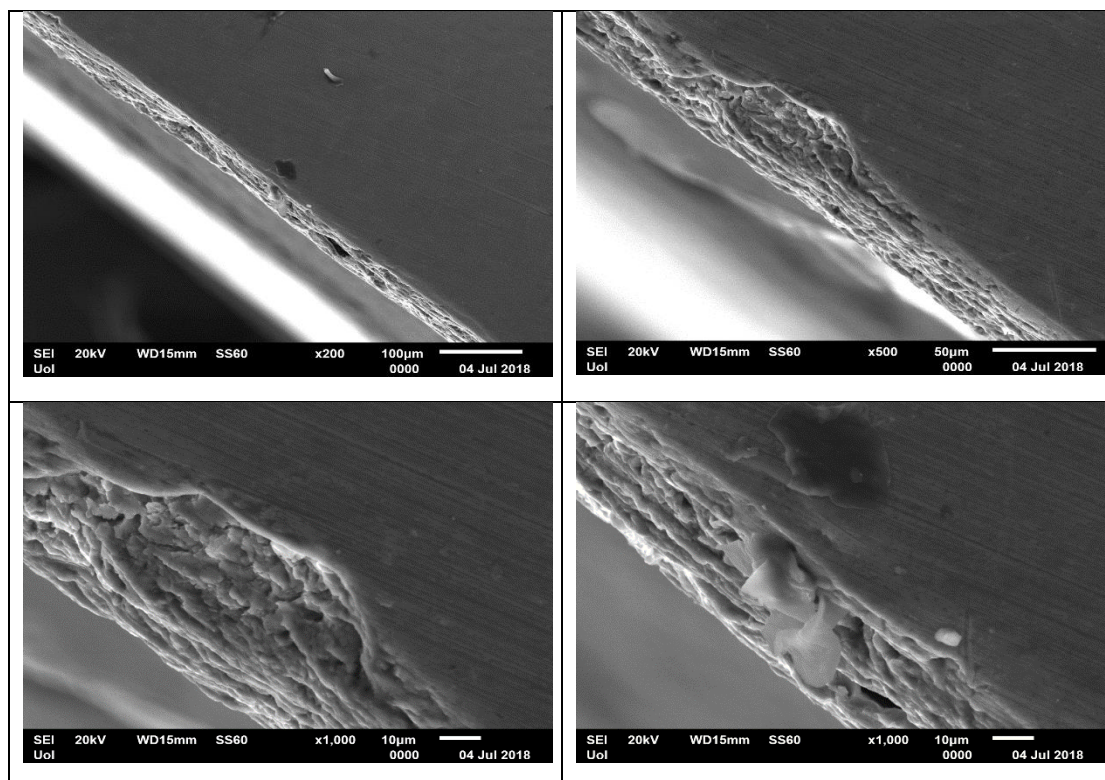
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.46: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.47: Εικόνες SEM των τομών των διαβρωμένων συνθέτων κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH για το δοκίμιο Al-7.5% w.t. I.T. bottom.

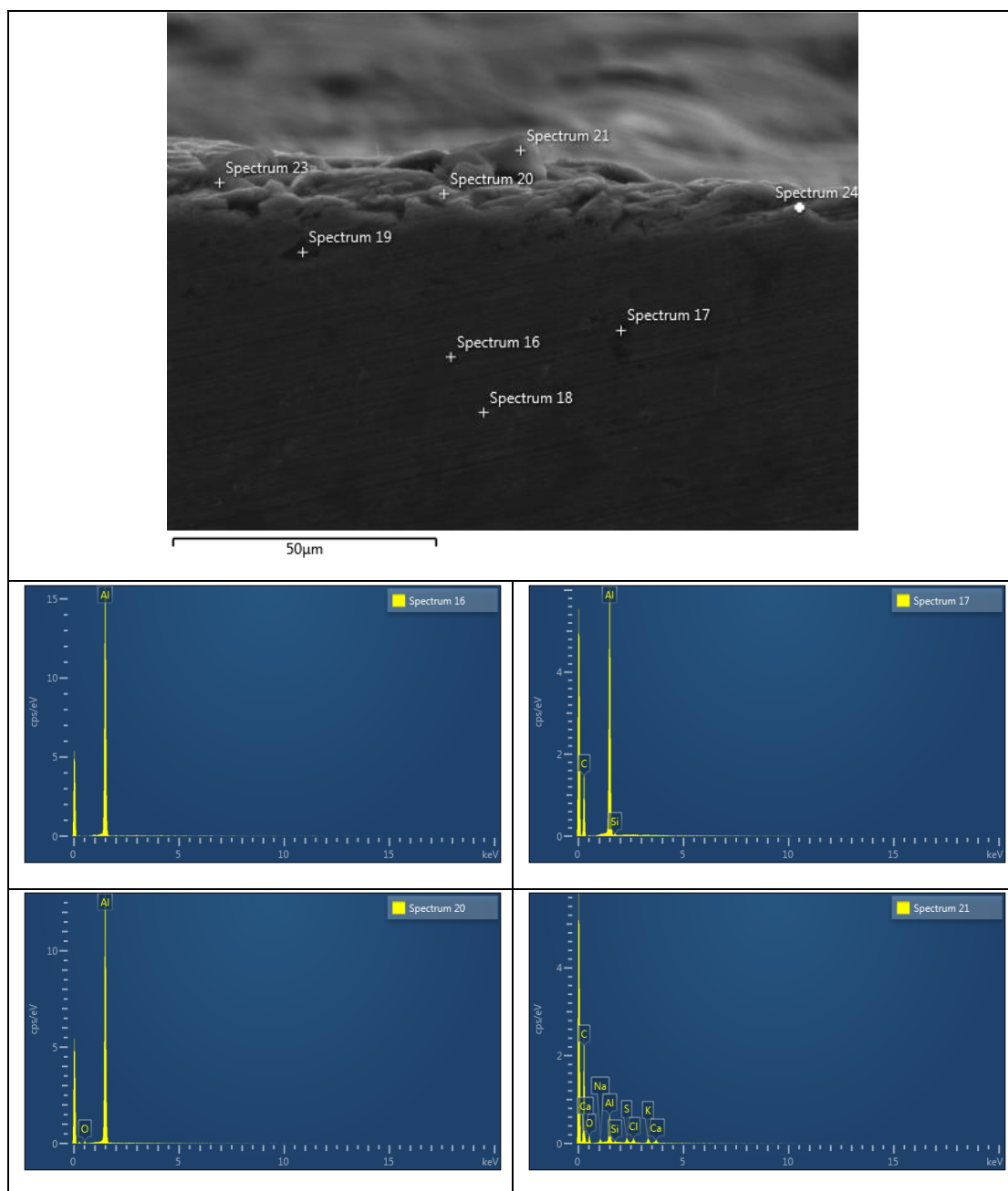


9.6.1 Εξέταση μικροδομής των τομών των διαβρωμένων συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρας των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH με τη βοήθεια του EDX.

Αφού παρατηρήθηκαν οι μικροδομές των τομών των διαβρωμένων συνθέτων, στα διαβρωμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε εξέταση των τομών με την τεχνική σημειακής ανάλυσης του EDX.

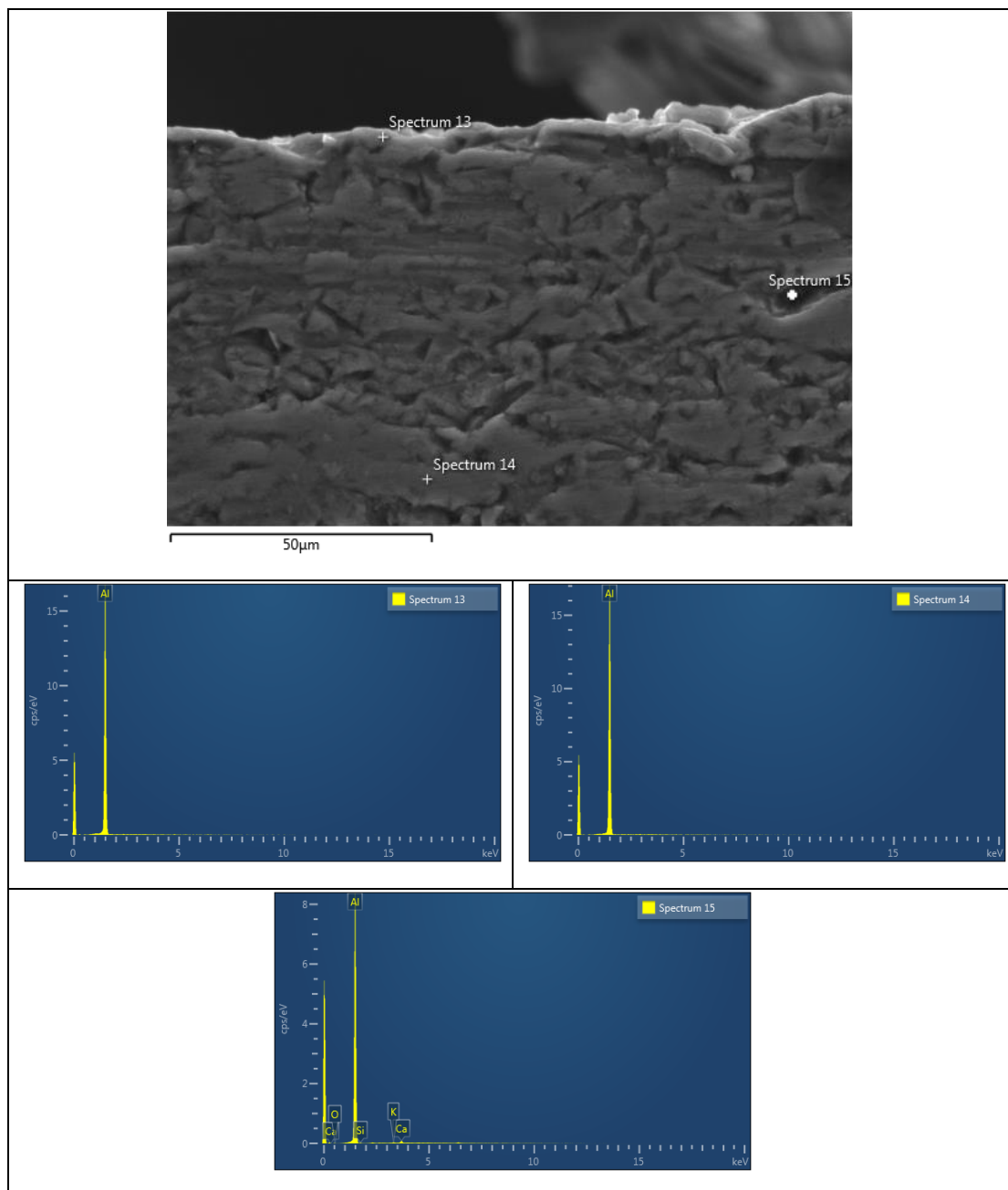
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.48: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-2.5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



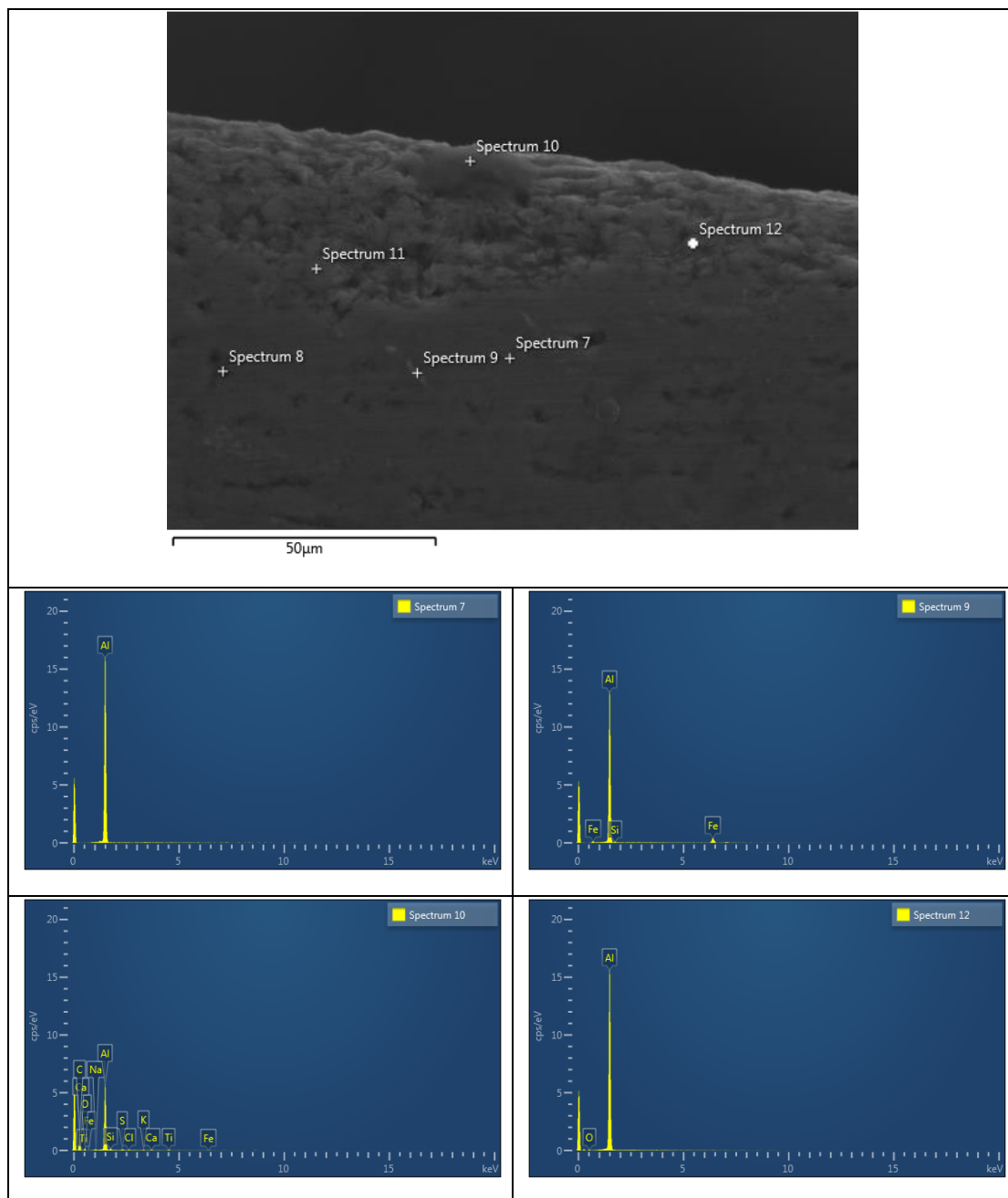
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.49: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-2.5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



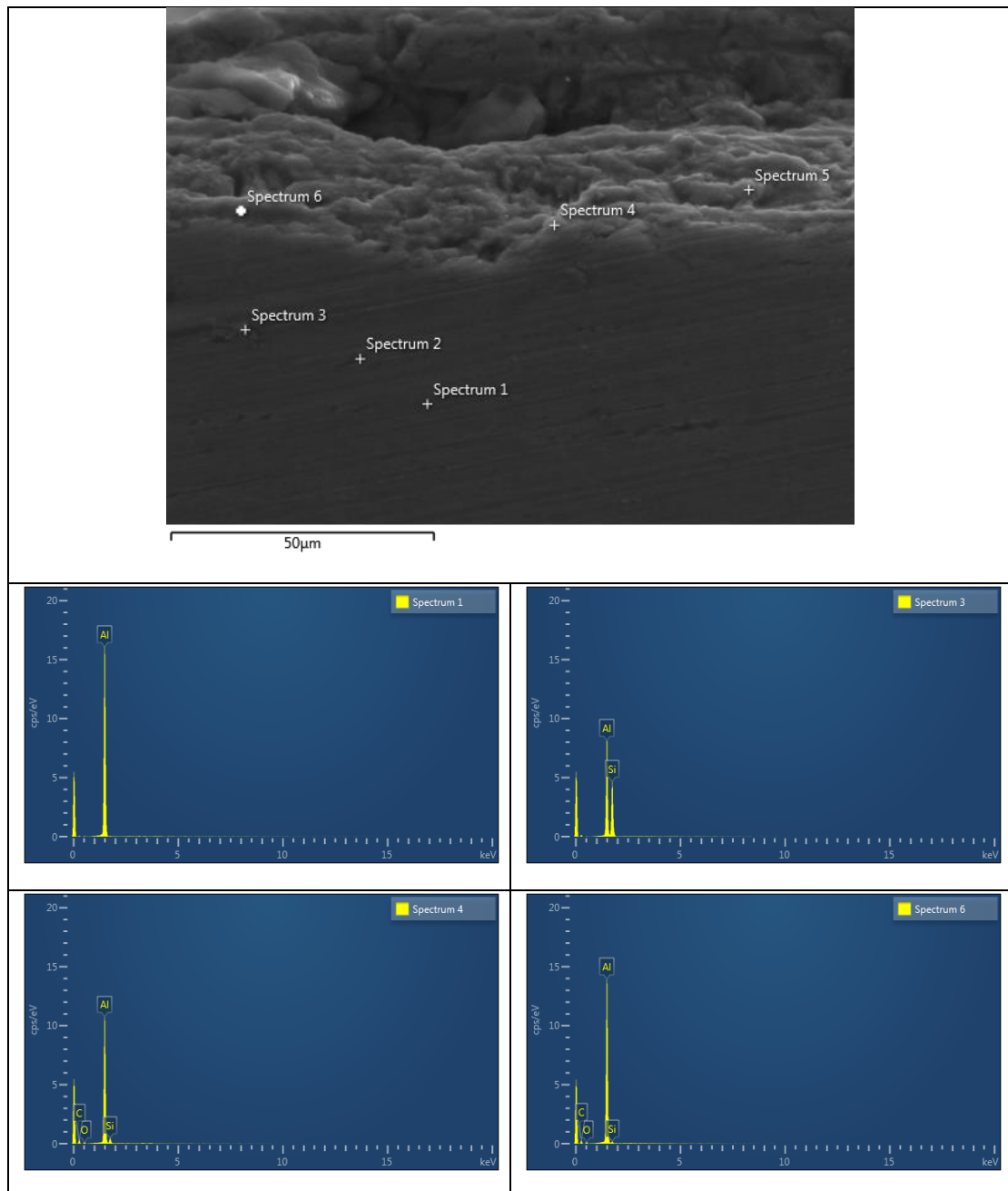
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.50: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



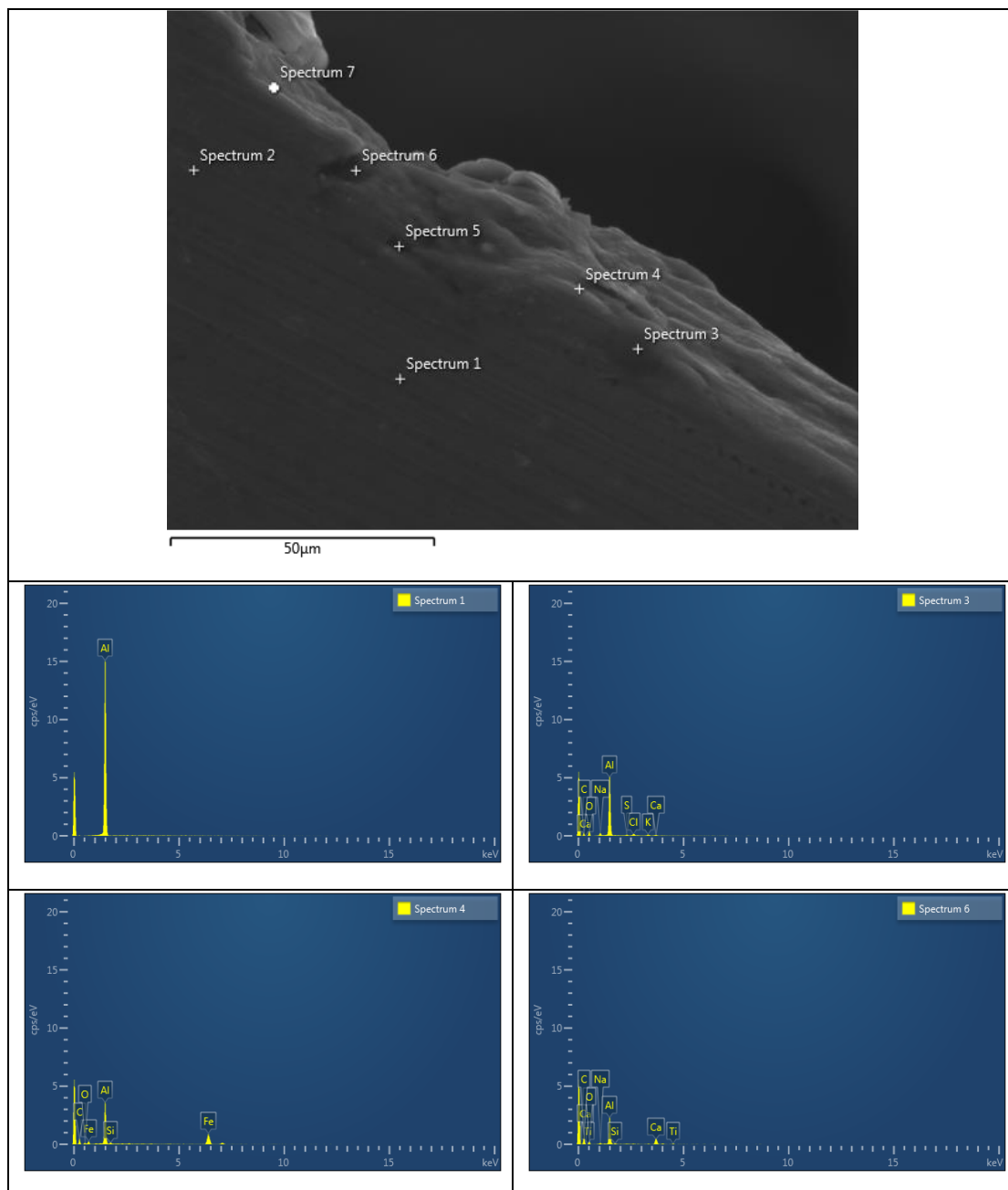
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.51: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



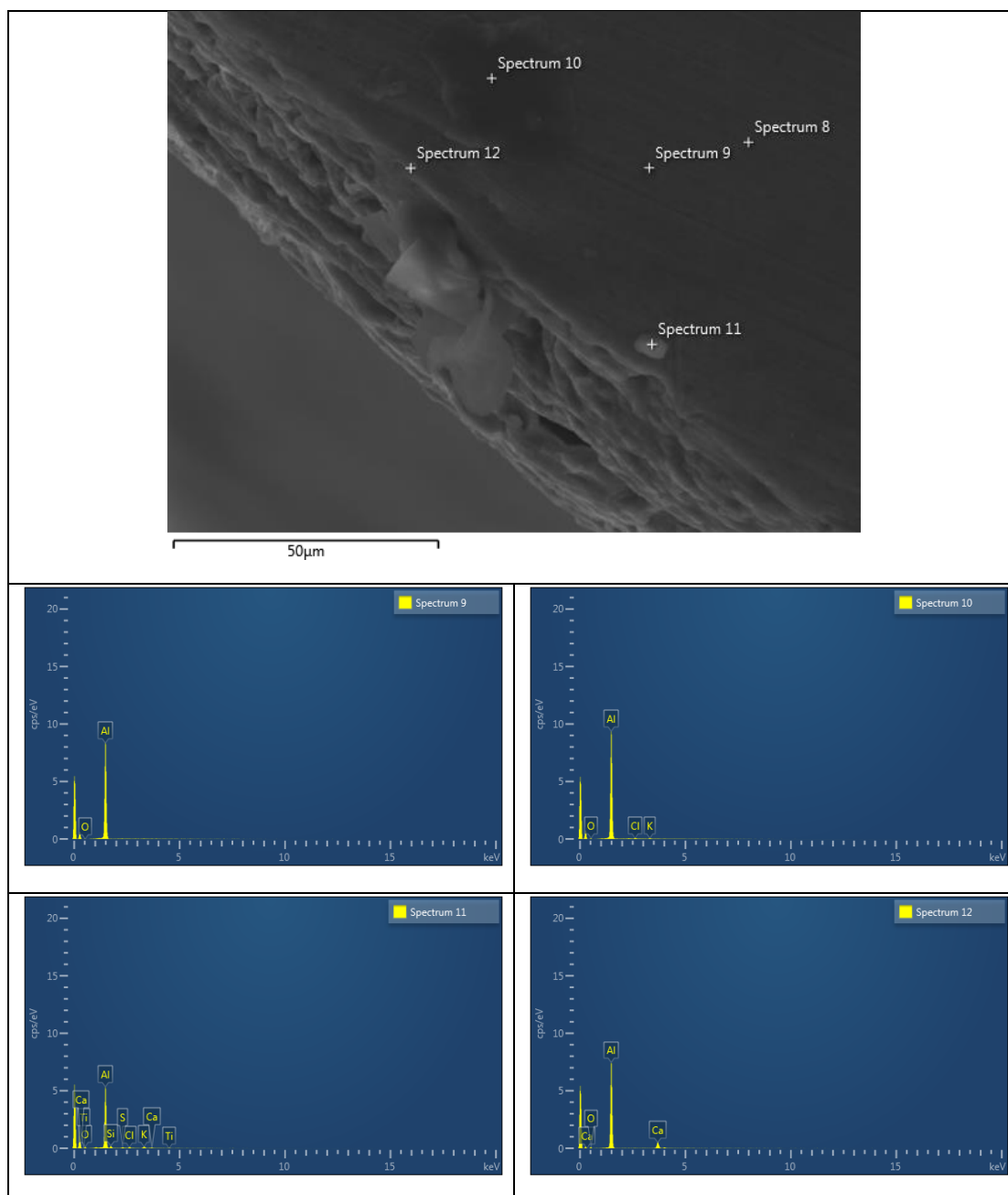
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.52: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-7.5% w.t. I.T. up σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

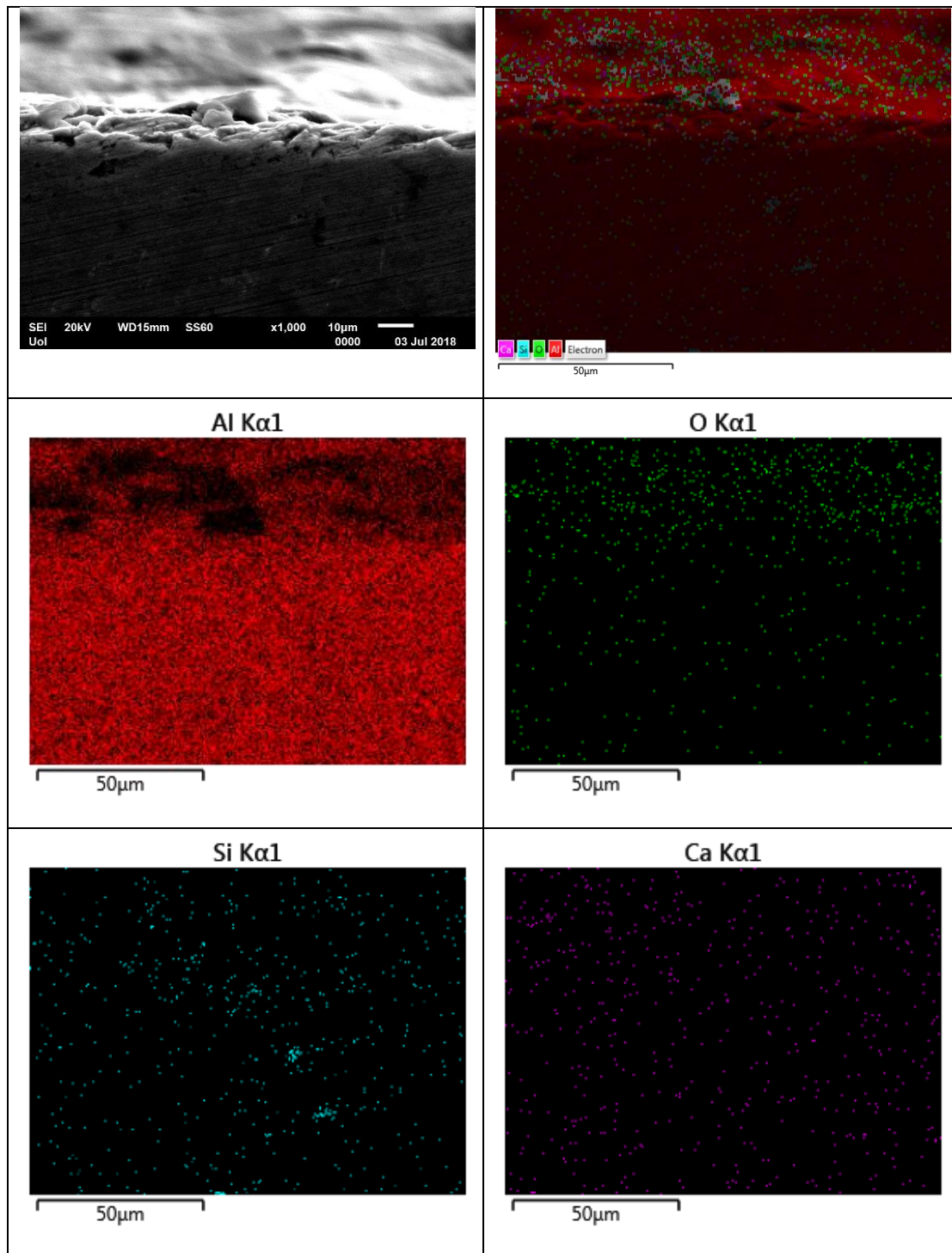
Πίνακας 9.53: Σημειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου Al-7.5% w.t. I.T. bottom σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.



Αφού πραγματοποιήθηκε εξέταση των τομών των διαβρωμένων συνθέτων με σημειακή ανάλυση, ακολούθησε η χαρτογράφηση EDX των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών Al-I.T. και των προϊόντων της διάβρωσης σε διάλυμα 0,01M NaOH.

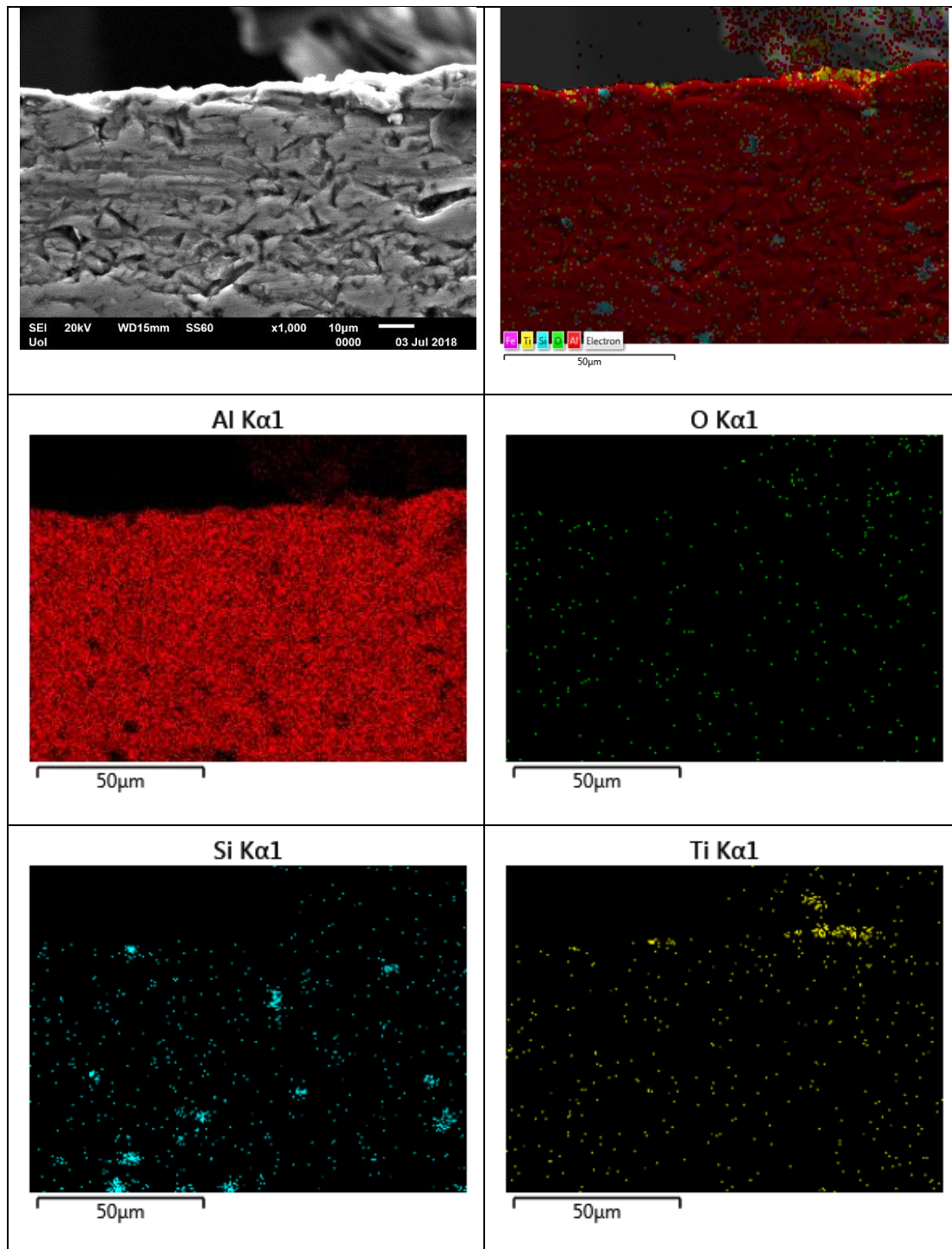
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.54: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



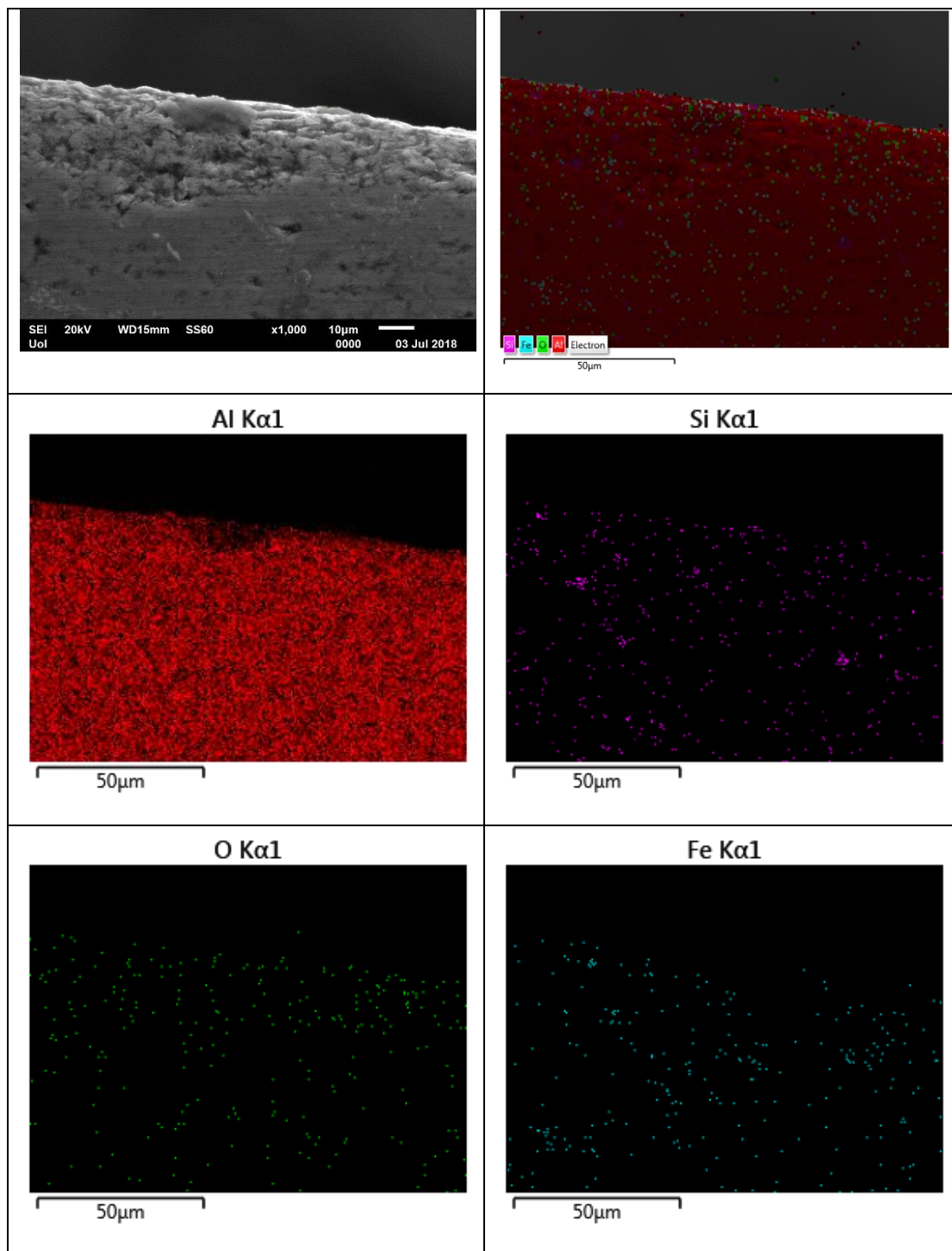
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.54: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφιση EDX.



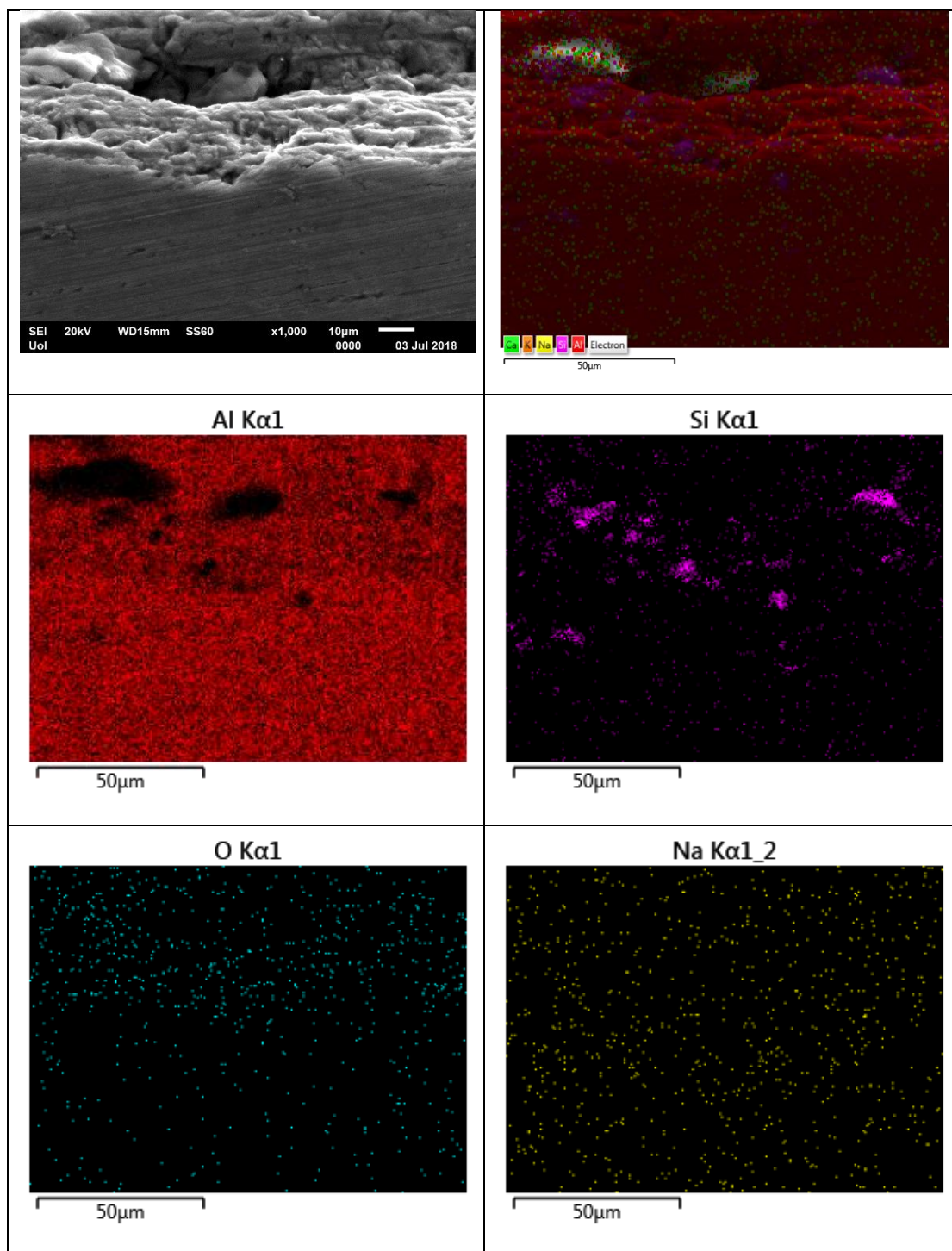
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.55: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



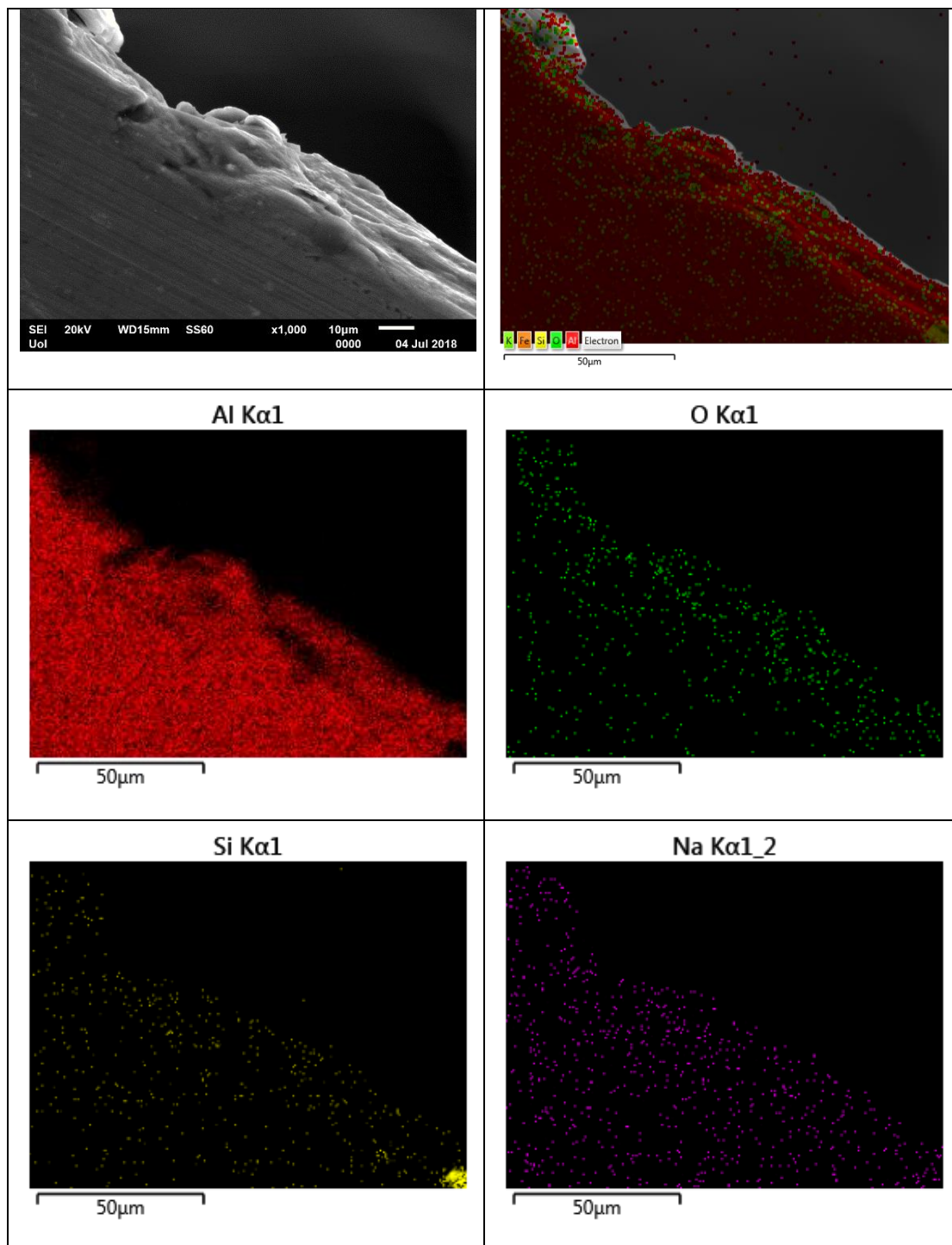
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.56: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



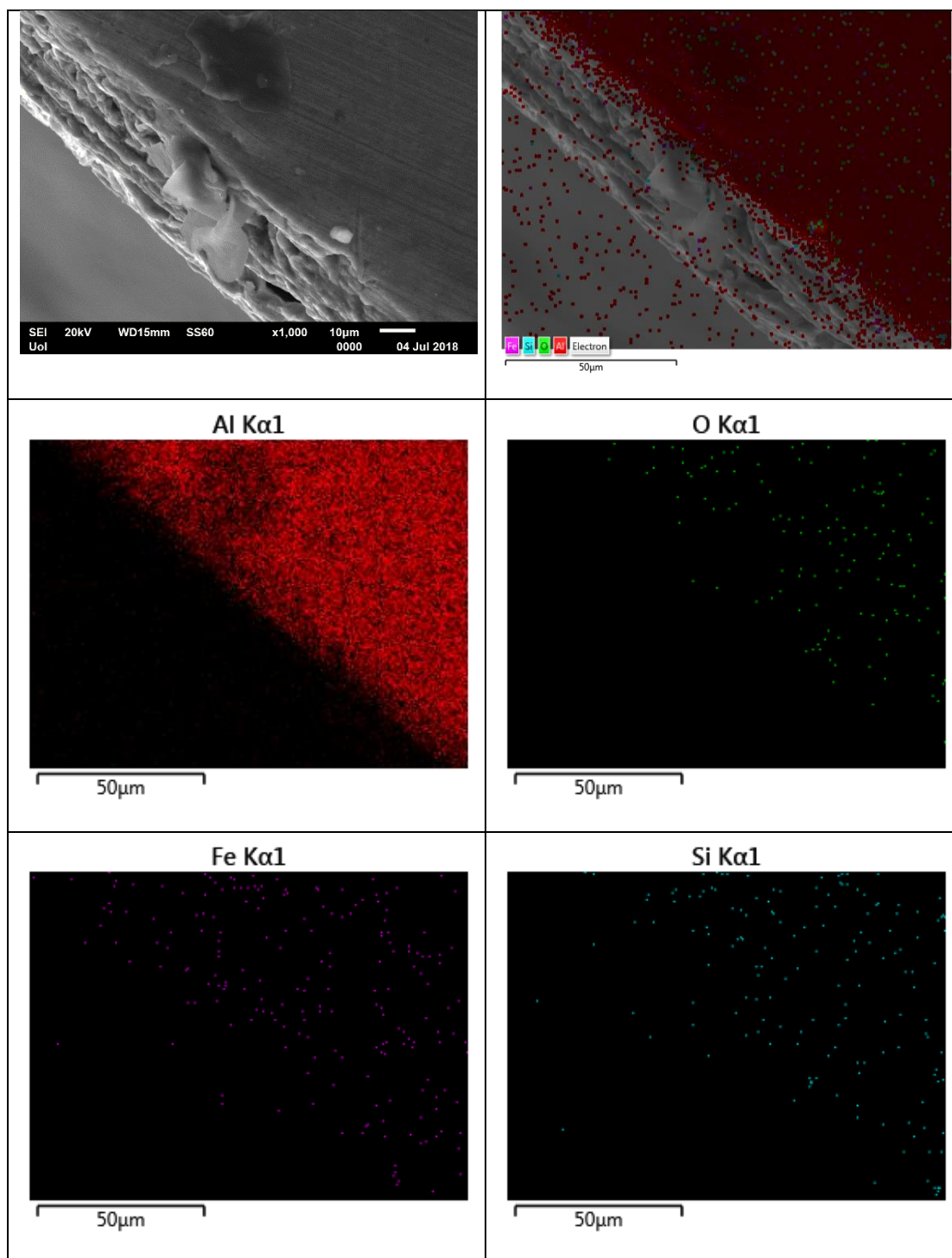
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.57: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.58: Εξέταση της τομής του διαβρωμένου συνθέτου σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



Αρχικά, όπως παρατηρείται από τις εικόνες των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών Al-I.T. σε περιβάλλον 0.01 M NaOH η κύρια μορφή διάβρωσης των σύνθετων υλικών είναι η γενική ή ομοιόμορφη. Επιπλέον, στις εικόνες των τομών των

διαβρωμένων δοκιμίων παρατηρείται ότι κατά τη διαδικασία της πόλωσης η επιφάνεια των σύνθετων υλικών παθητικοποιείται. Η οποία, παθητικοποίηση, όμως δεν εμφανίζει ικανοποιητική προστασία για τα διαβρωμένα δοκίμια, σύμφωνα και με τις καμπύλες πόλωσης των σύνθετων υλικών. Καθώς, οι «οδοντωτές» μορφές που εμφανίζουν τα στάδια παθητικοποίησης όπως και οι υψηλές τιμές των παθητικών ρευμάτων ($i_p > 0.1 \text{ mA/cm}^2$) δηλώνουν την ύπαρξη ασταθών επιφανειακών φιλμ οξειδωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς σύμφωνα και με το διάγραμμα Pourbaix [205] (Al-H₂O), το Al είναι ασταθές στα αλκαλικά περιβάλλοντα. Σύμφωνα με το διάγραμμα Pourbaix [172], το οξυγόνο που ανιχνεύεται στις επιφάνειες των δοκιμίων ανήκει σε ευδιάλυτα σύμπλοκα με ανιόντα της μορφής AlO_2^- .

Από την εξέταση με χαρτογράφηση με τη βοήθεια του EDX των δοκιμίων **Al-2.5% I.T. up**, **Al-2.5% I.T. bottom**, **Al-5% I.T. bottom** και **Al-7.5% I.T. up** φαίνεται να υπάρχει εναπόθεση οξειδίων των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η ιπτάμενη τέφρα, δηλαδή κατά κύριο λόγο Si, και σε κάποιες περιπτώσεις και πιο αραιά Ti και K. Σε ότι αφορά την πρόοδο της διάβρωσης, οι χειρότερες εικόνες εμφανίζονται για τα δοκίμια **Al-2.5% I.T. bottom** και **Al-5% I.T. up**, τα οποία δείχνουν μάλιστα να υποφέρουν περισσότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα σύνθετα υλικά. Και στις δύο περιπτώσεις, η γενική διάβρωση των συνθέτων σχετίζεται με:

α) την ανοδική διάλυση του μονολιθικού Al σε ελαττώματα που παρουσιάζει το ευδιάλυτου επιφανειακό φιλμ, η οποία είναι και η κύρια αιτία της γενικής διάβρωσης που παρουσιάζουν τα σύνθετα υλικά. Η ανάλυση των επιφανειών της διάβρωσης θα δώσει περισσότερες πληροφορίες για τη φύση των ελαττωμάτων αυτών.

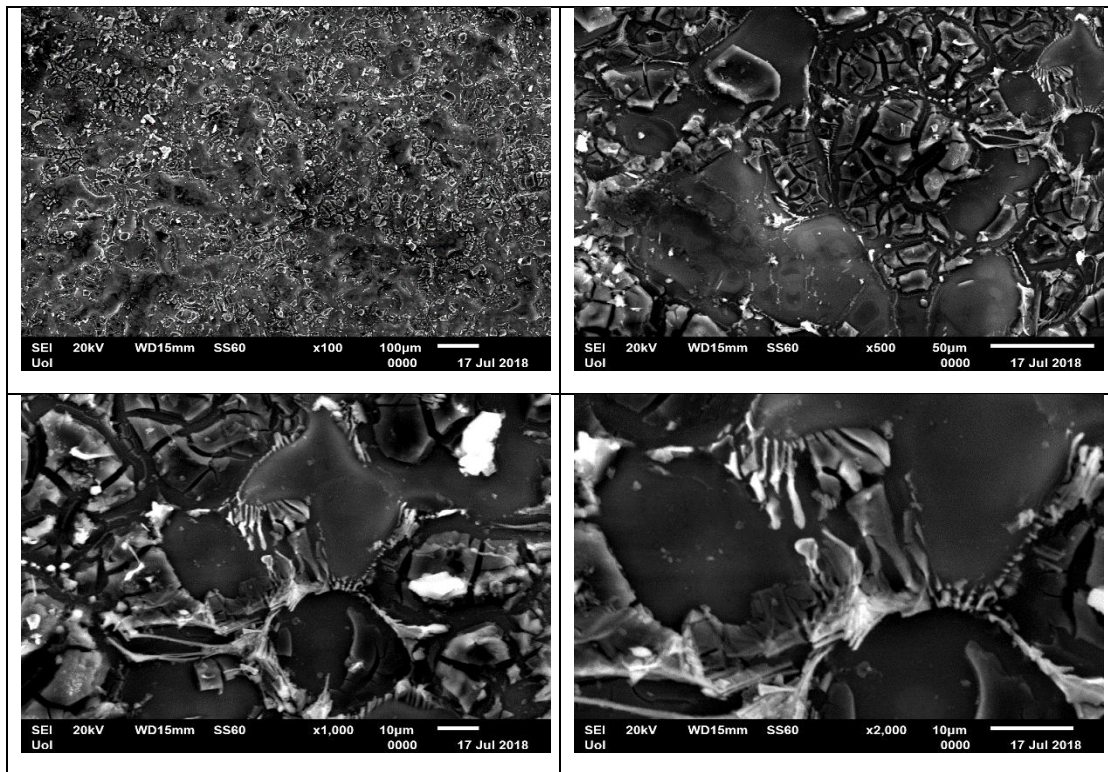
β) η γαλβανική διάβρωση του μονολιθικού Al στη διεπιφάνεια Al και των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας.

9.7 Μικροδομές διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH

Μετά το πέρας της εξέτασης της μικροδομής των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών με τη βοήθεια του μικροσκοπίου SEM και EDX (σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση), πραγματοποιήθηκε εξέταση της επιφάνειας των διαβρωμένων σύνθετων υλικών με SEN και EDX (σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση).

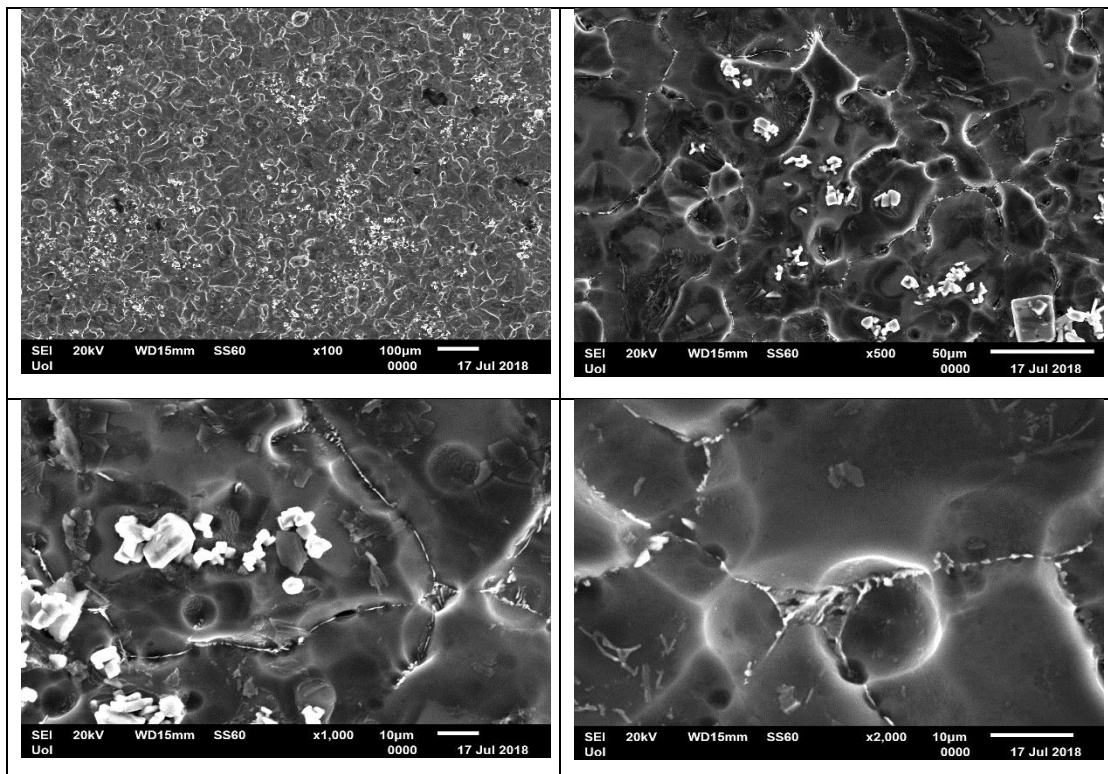
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.59: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up.



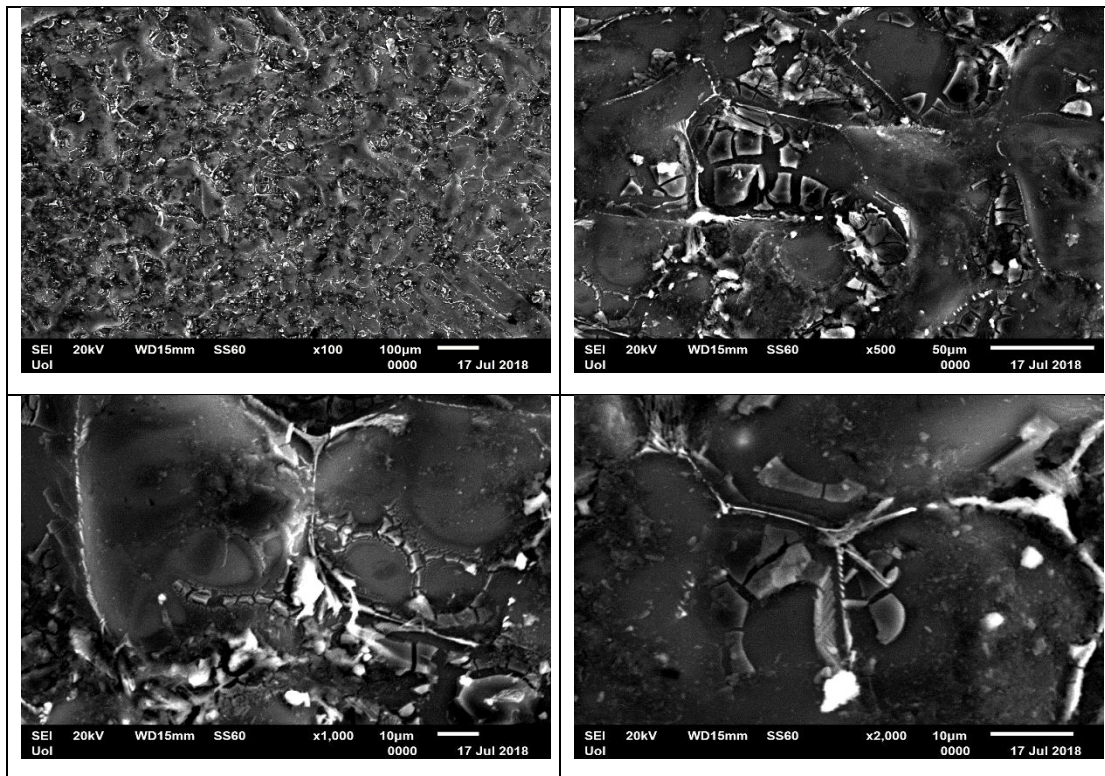
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.60: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



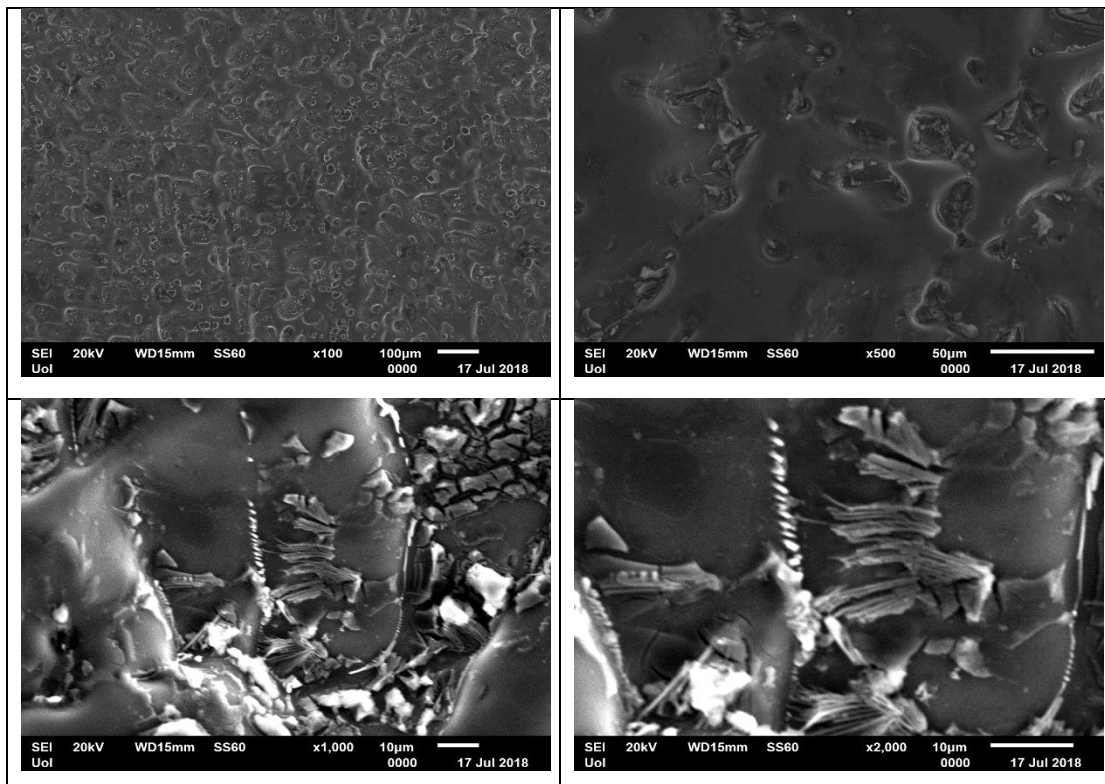
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.61: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up.



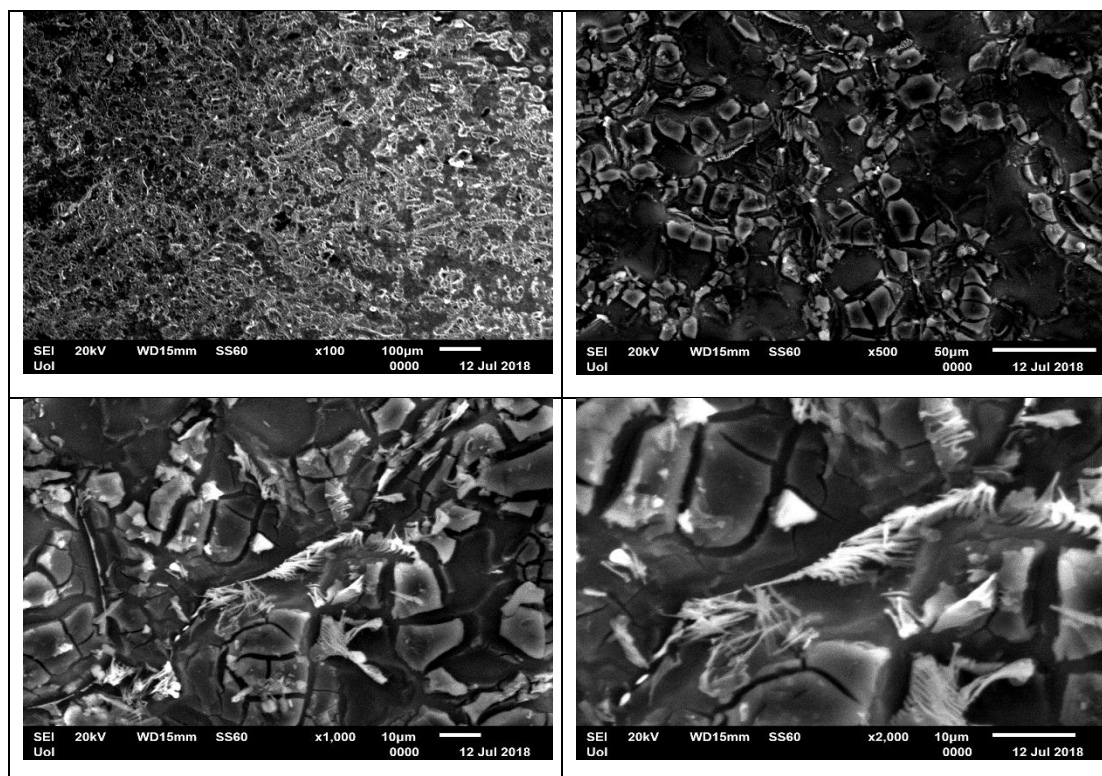
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.62: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom.



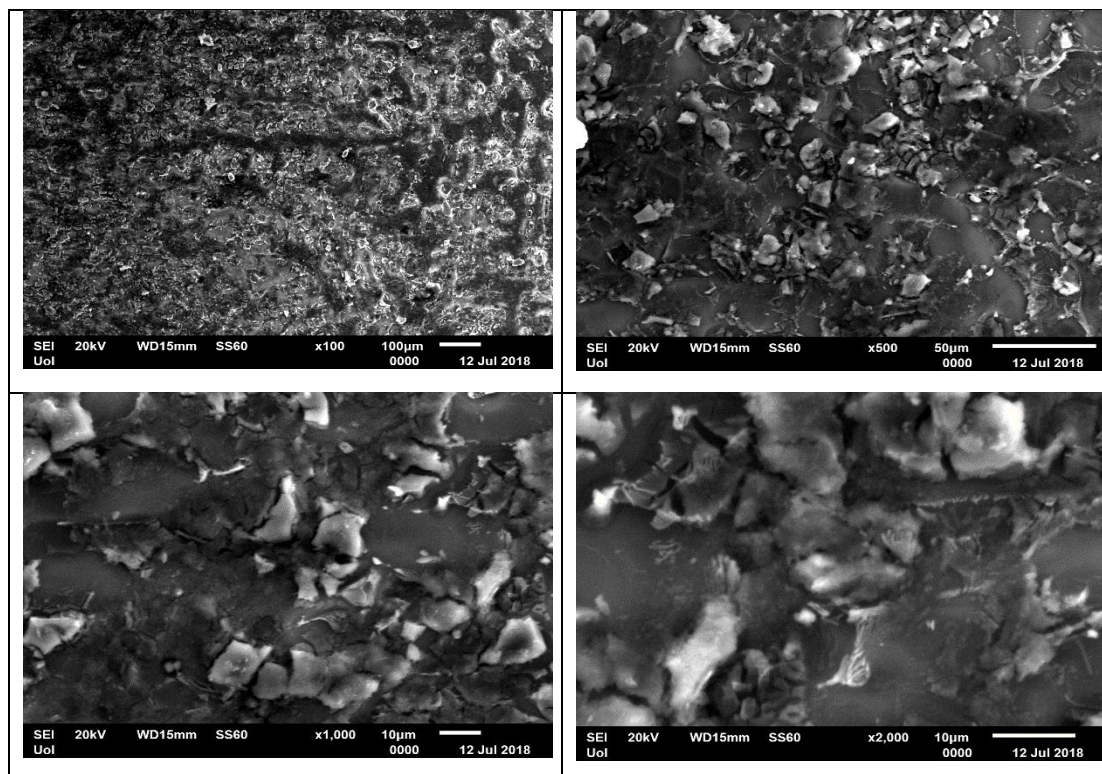
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.63: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.64: Εικόνες SEM των διαβρωμένων επιφανειών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom.

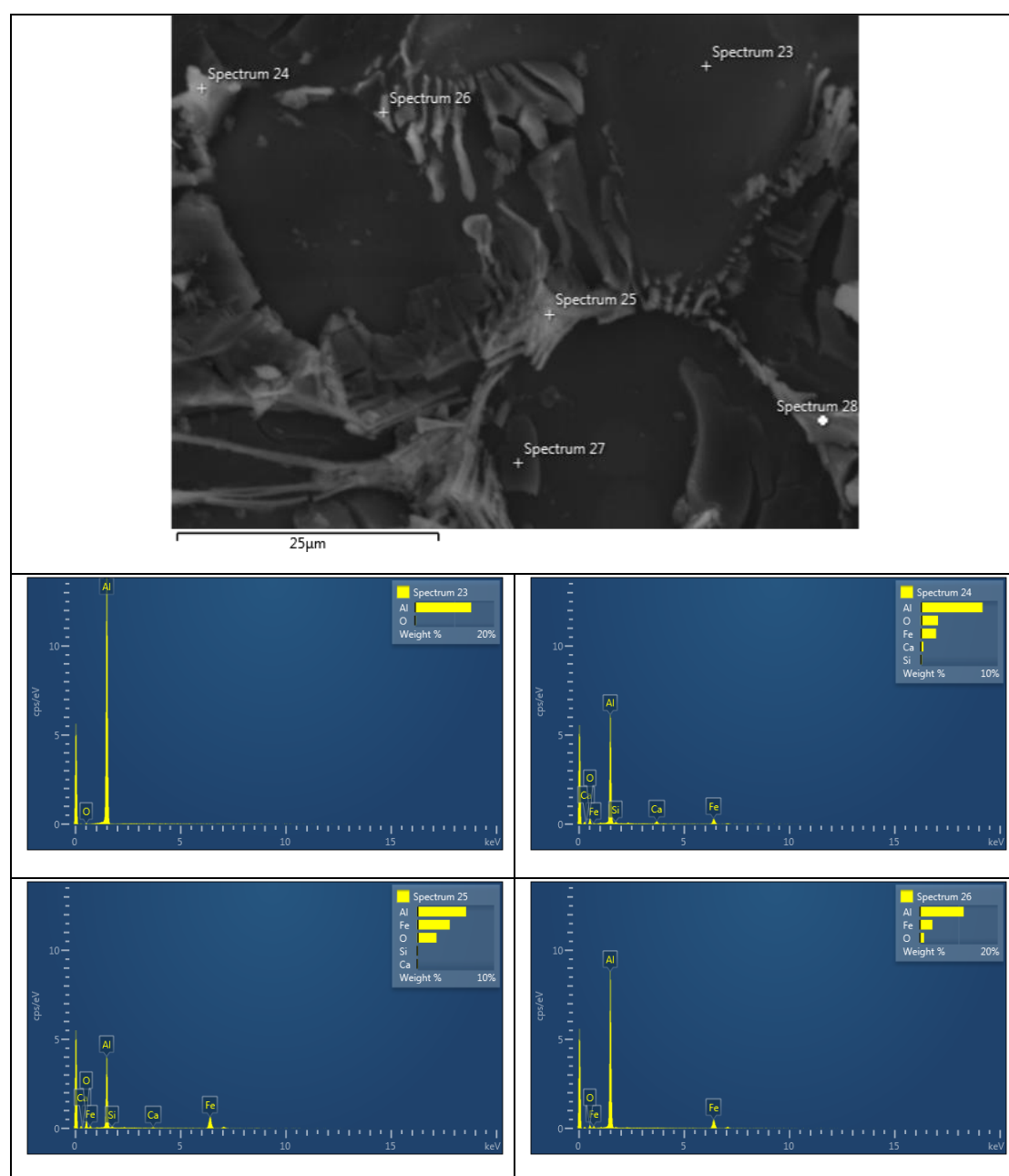


9.7.1 Εξέταση των μικροδομών των διαβρωμένων επιφανειών συνθέτων Al-I.T. μετά το πέρασμα των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα 0,01M NaOH με τη βοήθεια του EDX.

Αφού παρατηρήθηκαν οι μικροδομές των επιφανειών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών, στα διαβρωμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών των σύνθετων υλικών Al-I.T. με την τεχνική σημειακής ανάλυσης του EDX.

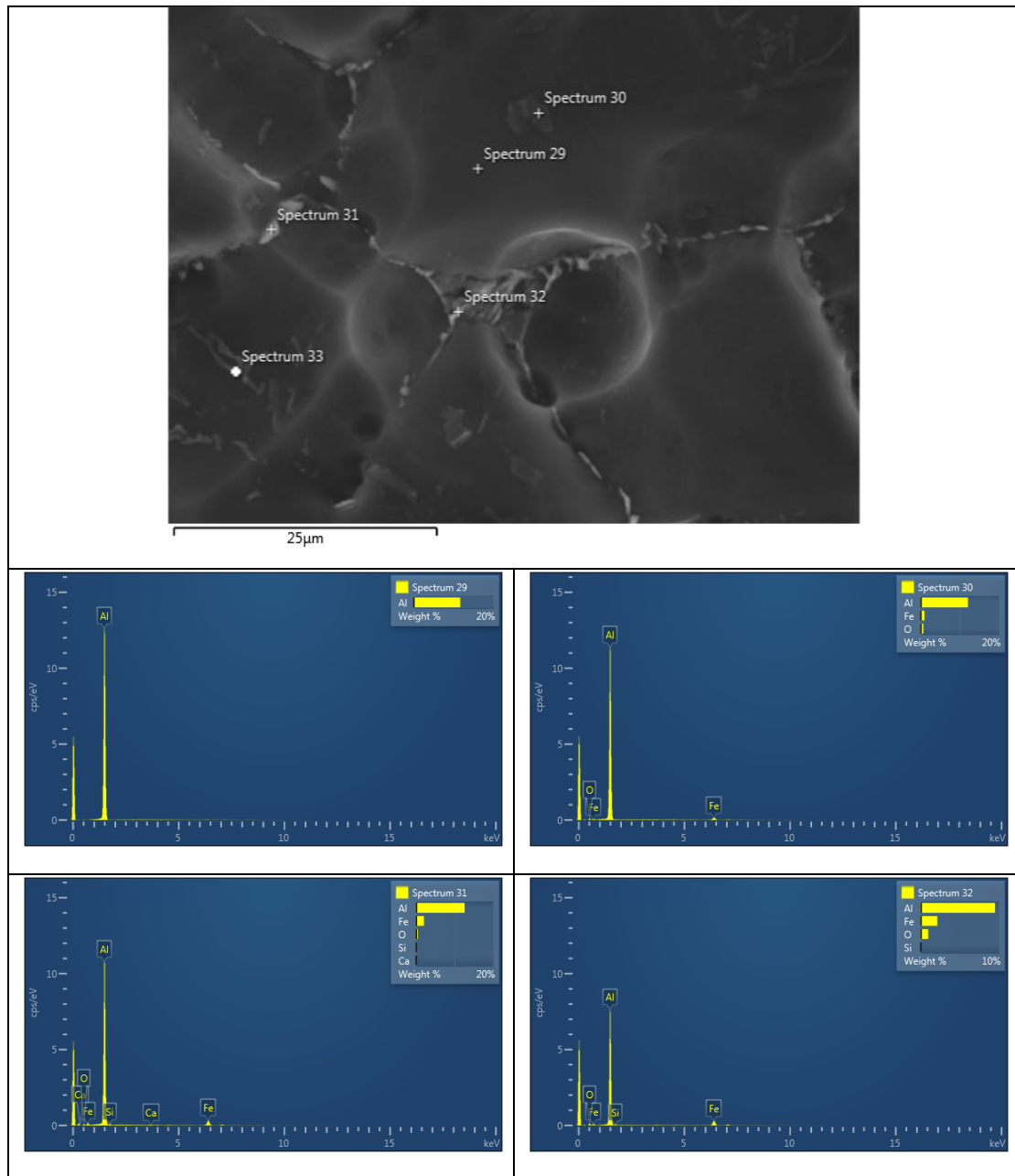
➤ Al-2.5% w.t. I.T. up

Πίνακας 9.65: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up.



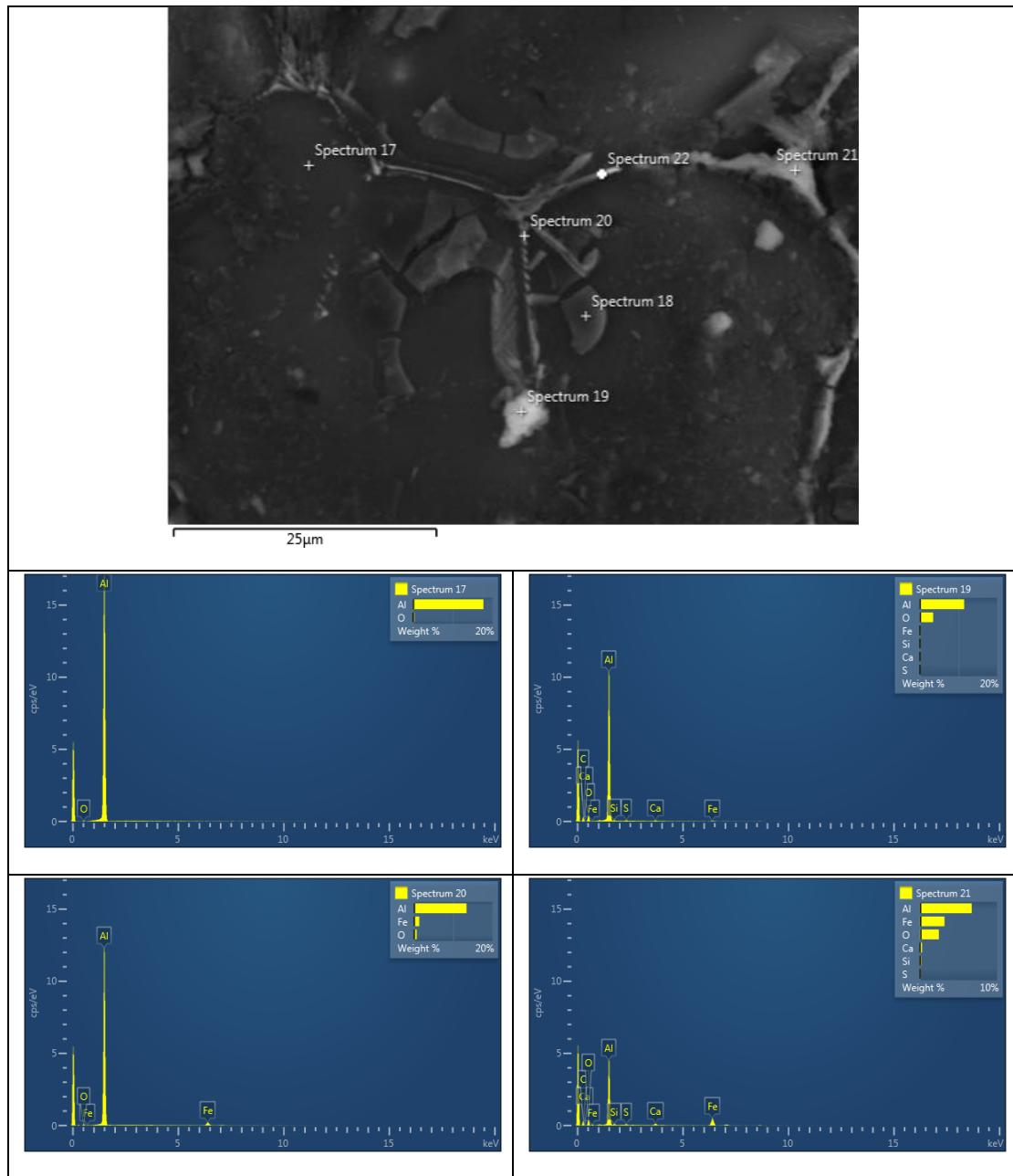
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.66: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom.



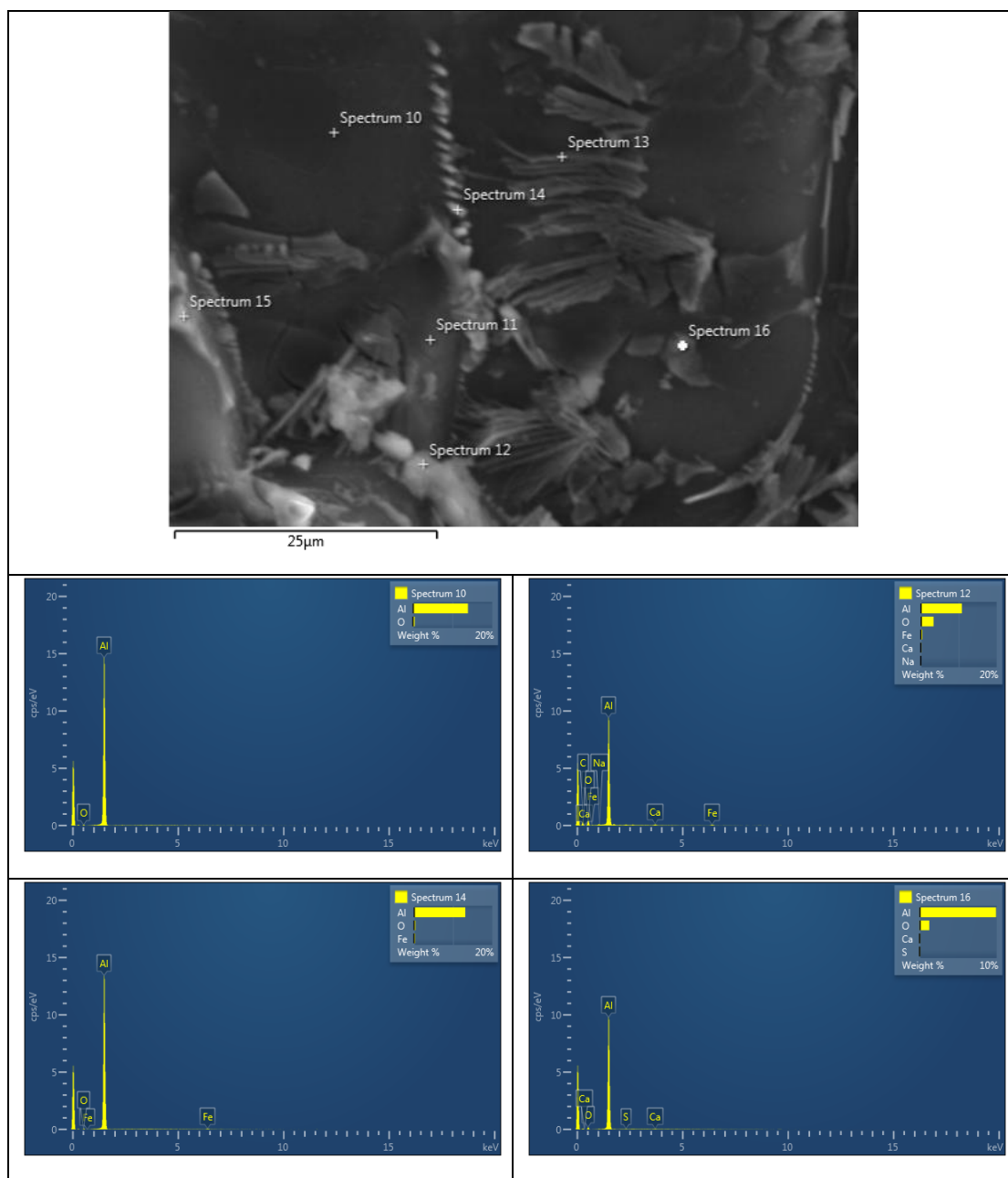
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.67: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up.



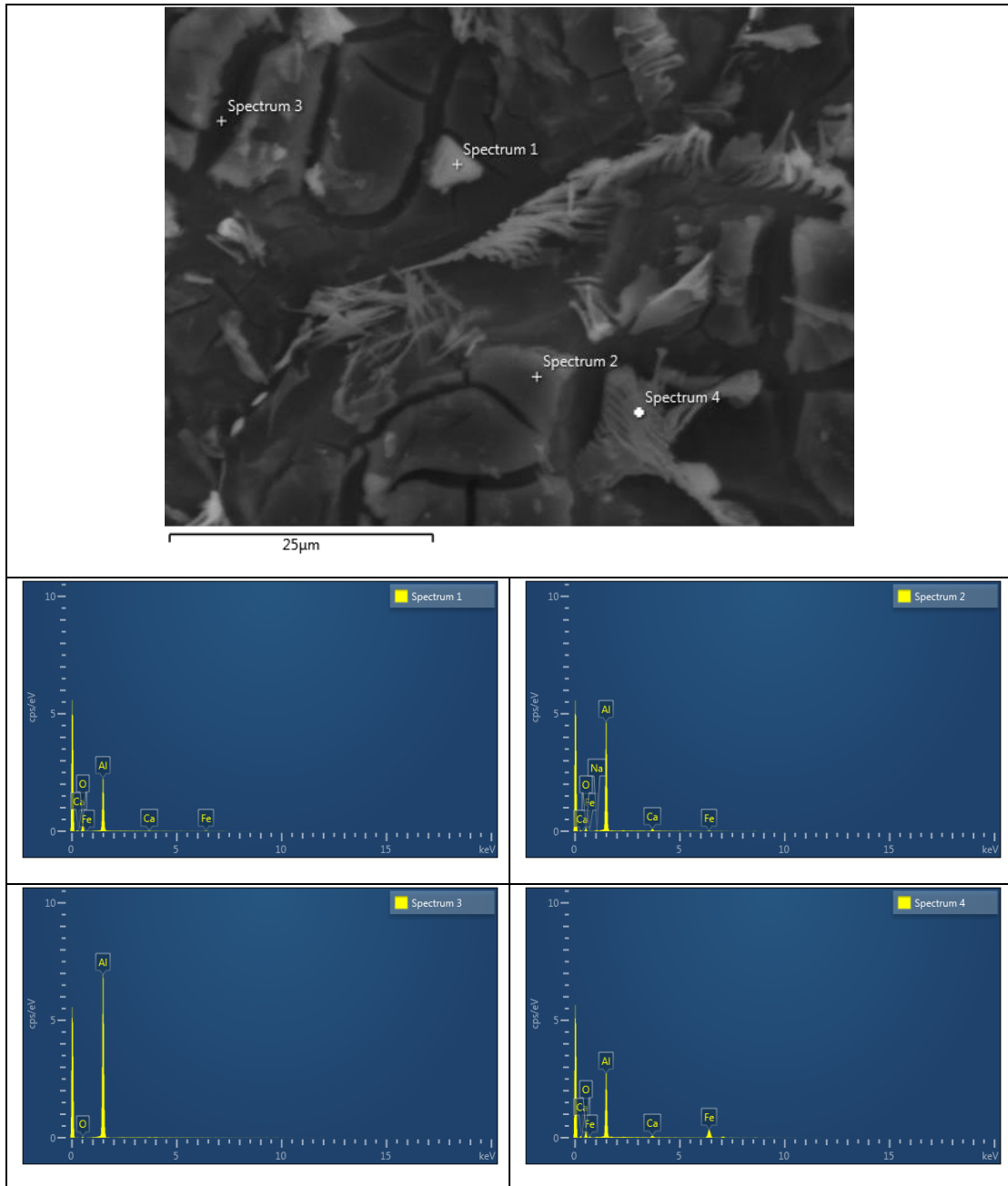
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.68: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom.



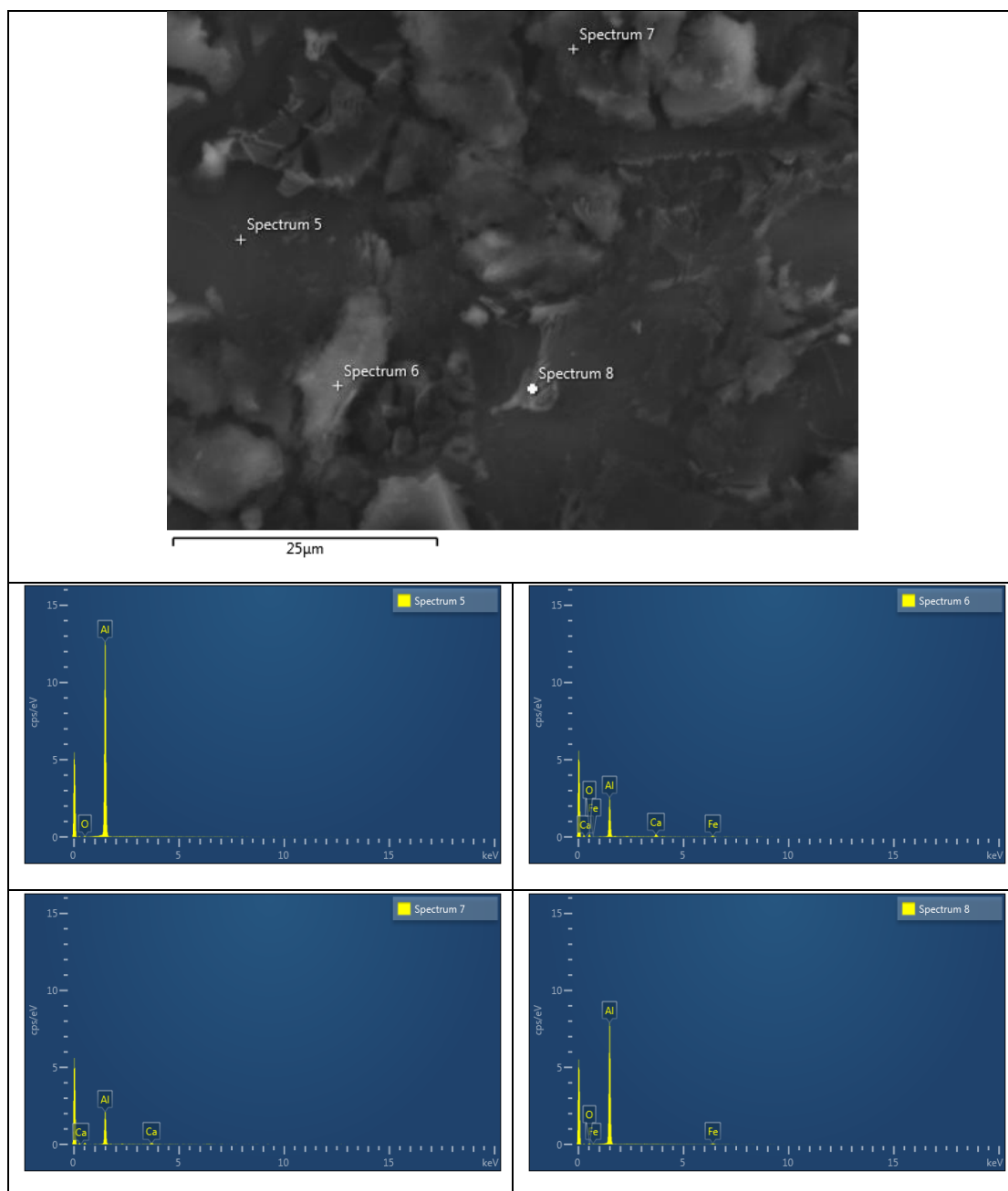
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.69: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

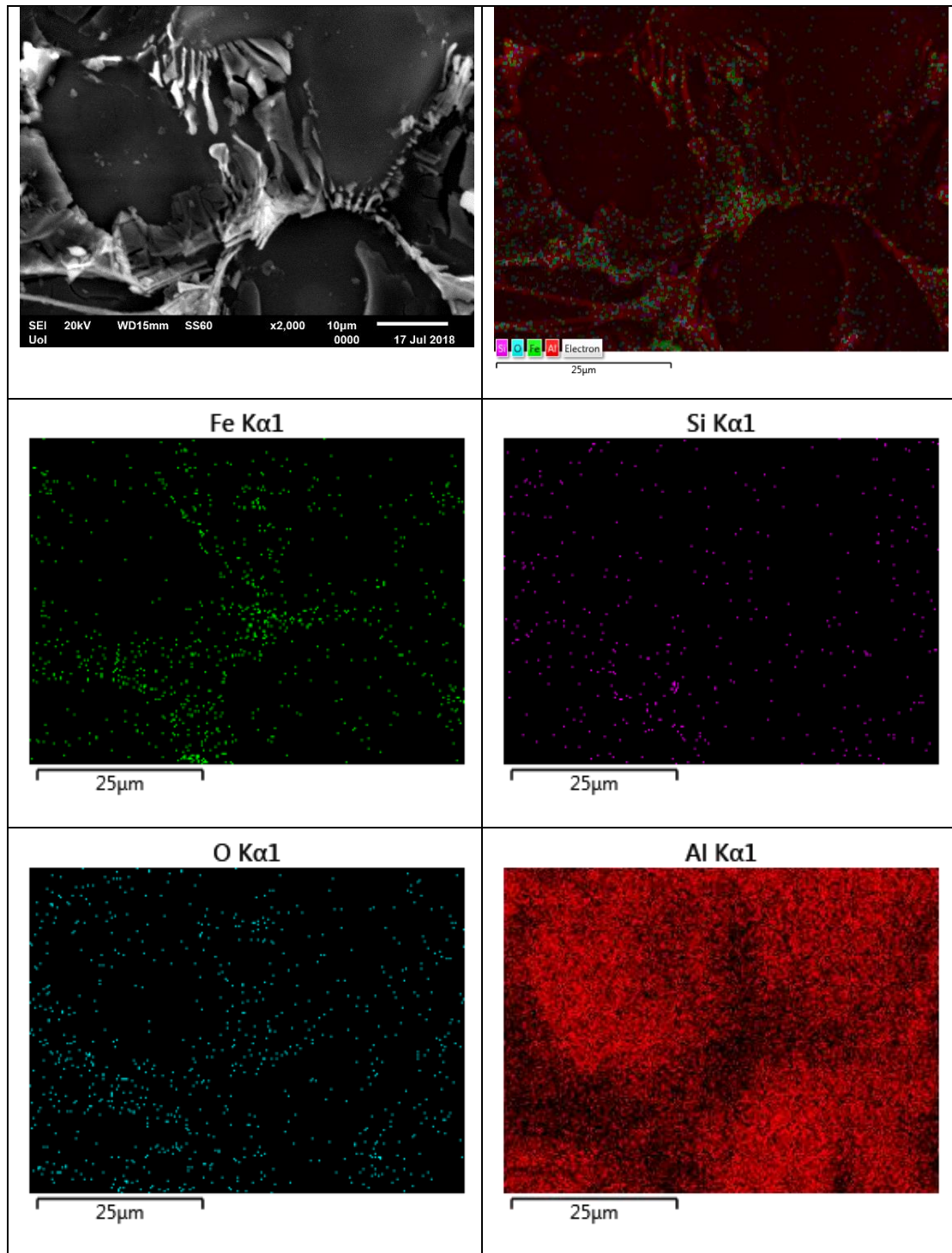
Πίνακας 9.70: Σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom.



Αφού πραγματοποιήθηκε εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών με σημειακή ανάλυση, ακολούθησε η χαρτογράφηση EDX των επιφανειών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών Al-I.T. και των προϊόντων της διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH.

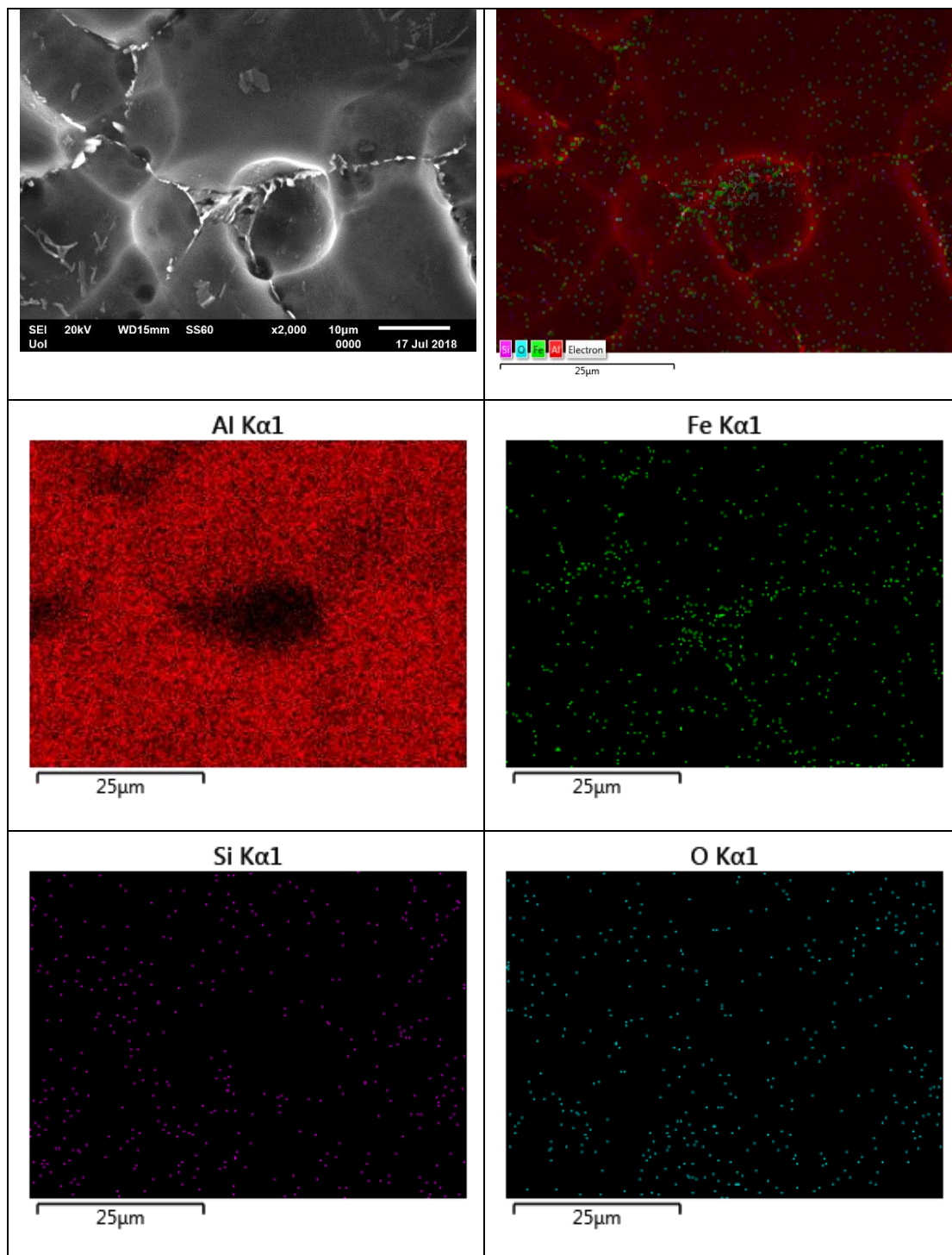
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.71: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



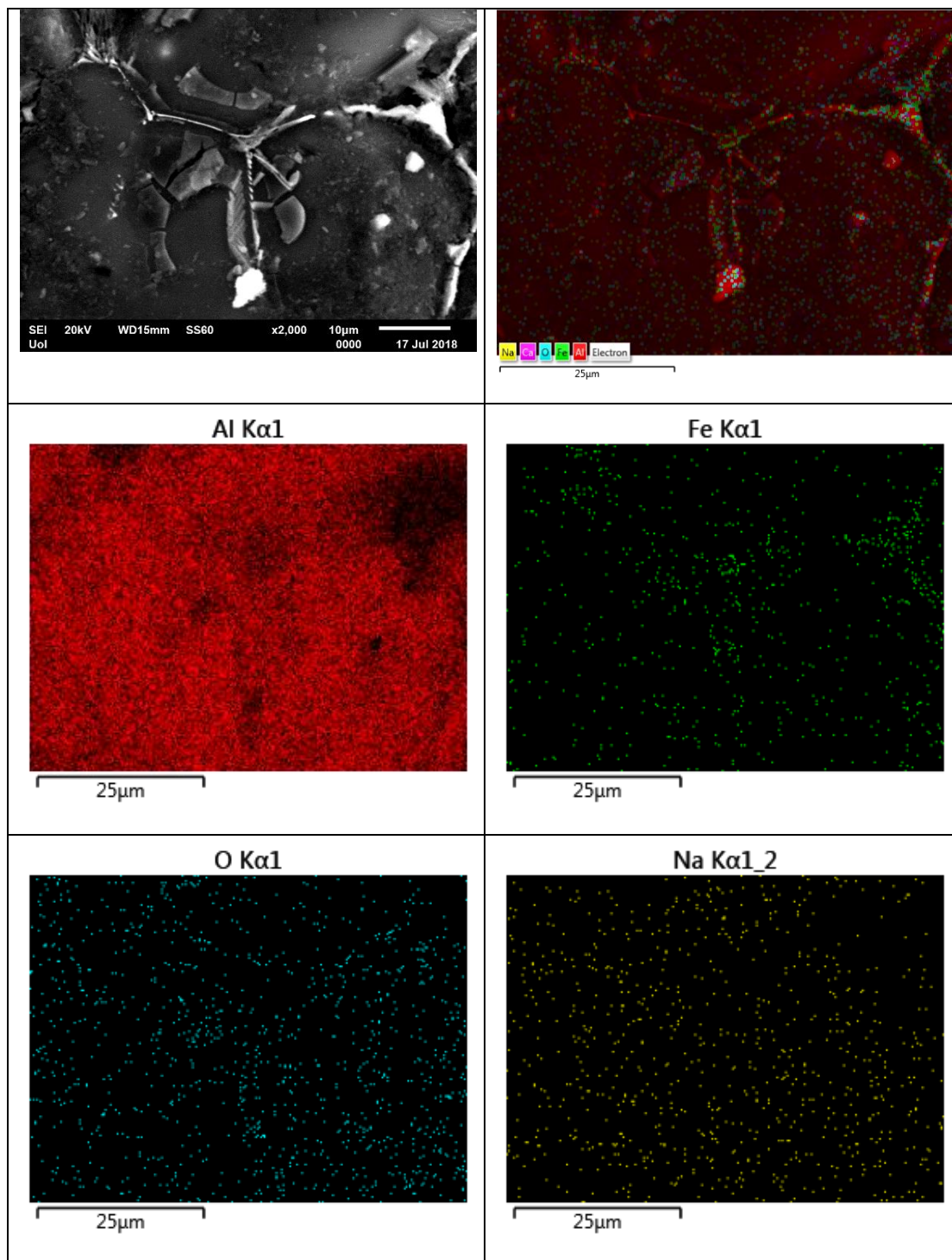
➤ **Al-2.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.72: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-2.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



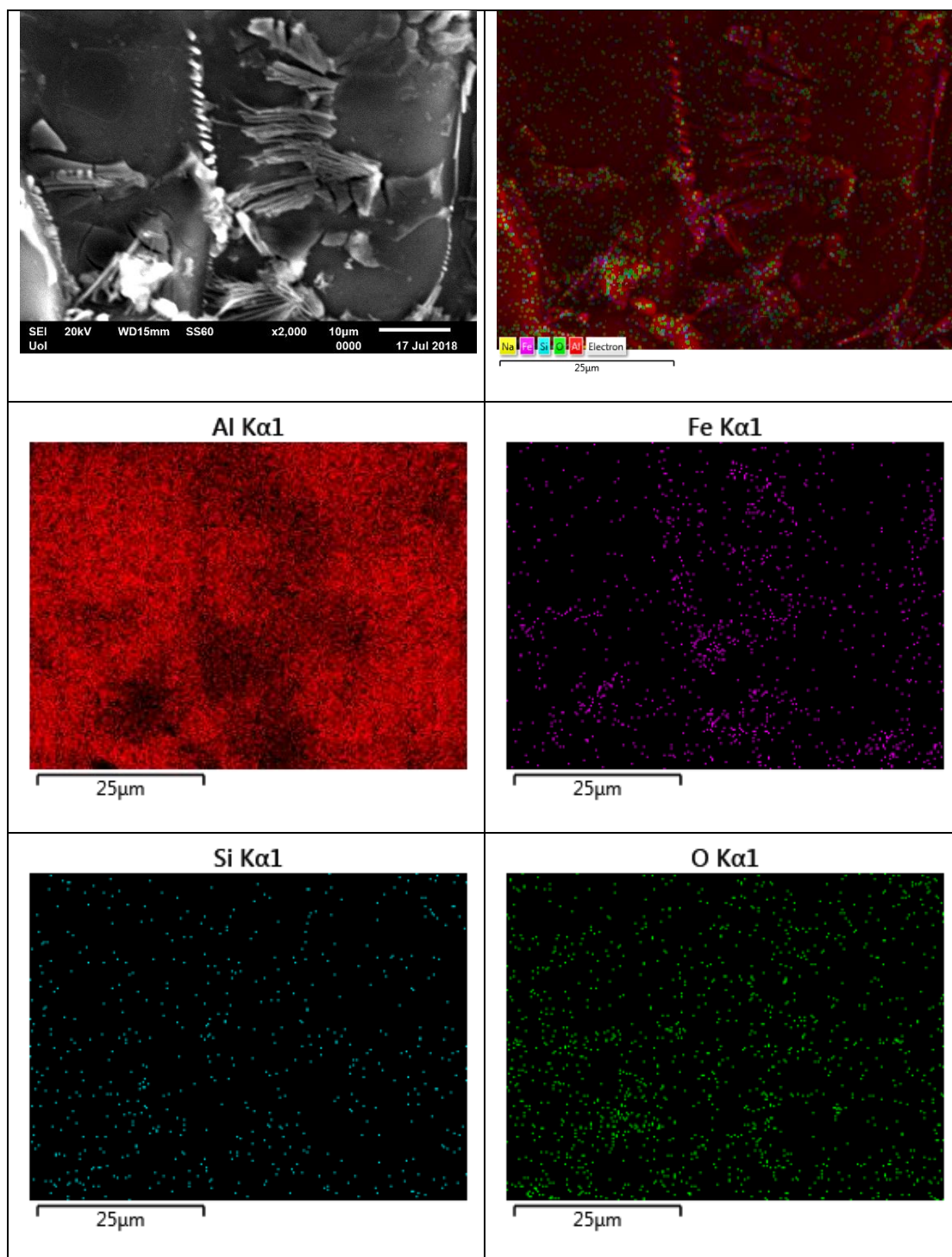
➤ **Al-5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.73: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. up με χαρτογράφηση EDX.



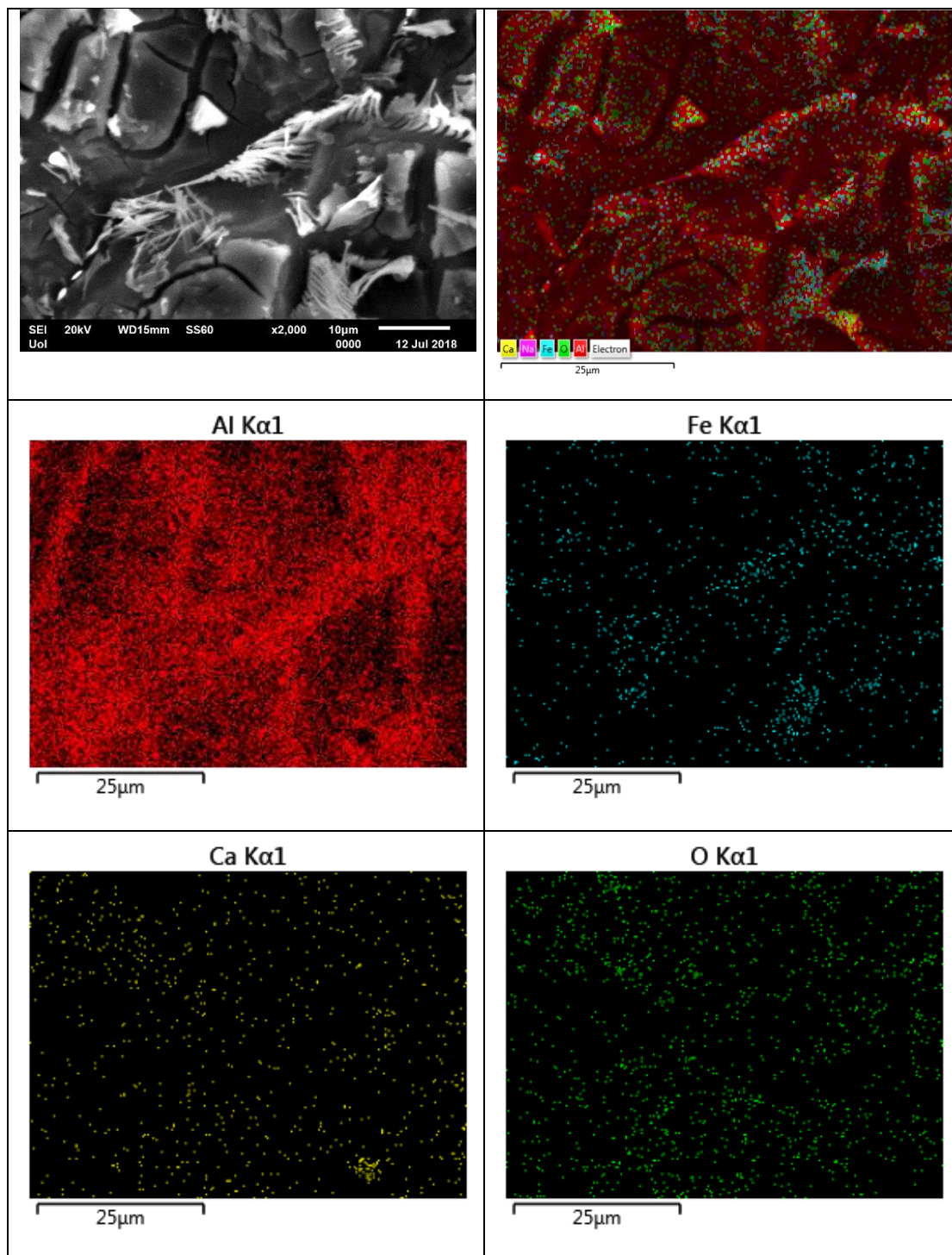
➤ **Al-5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.74: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφιση EDX.



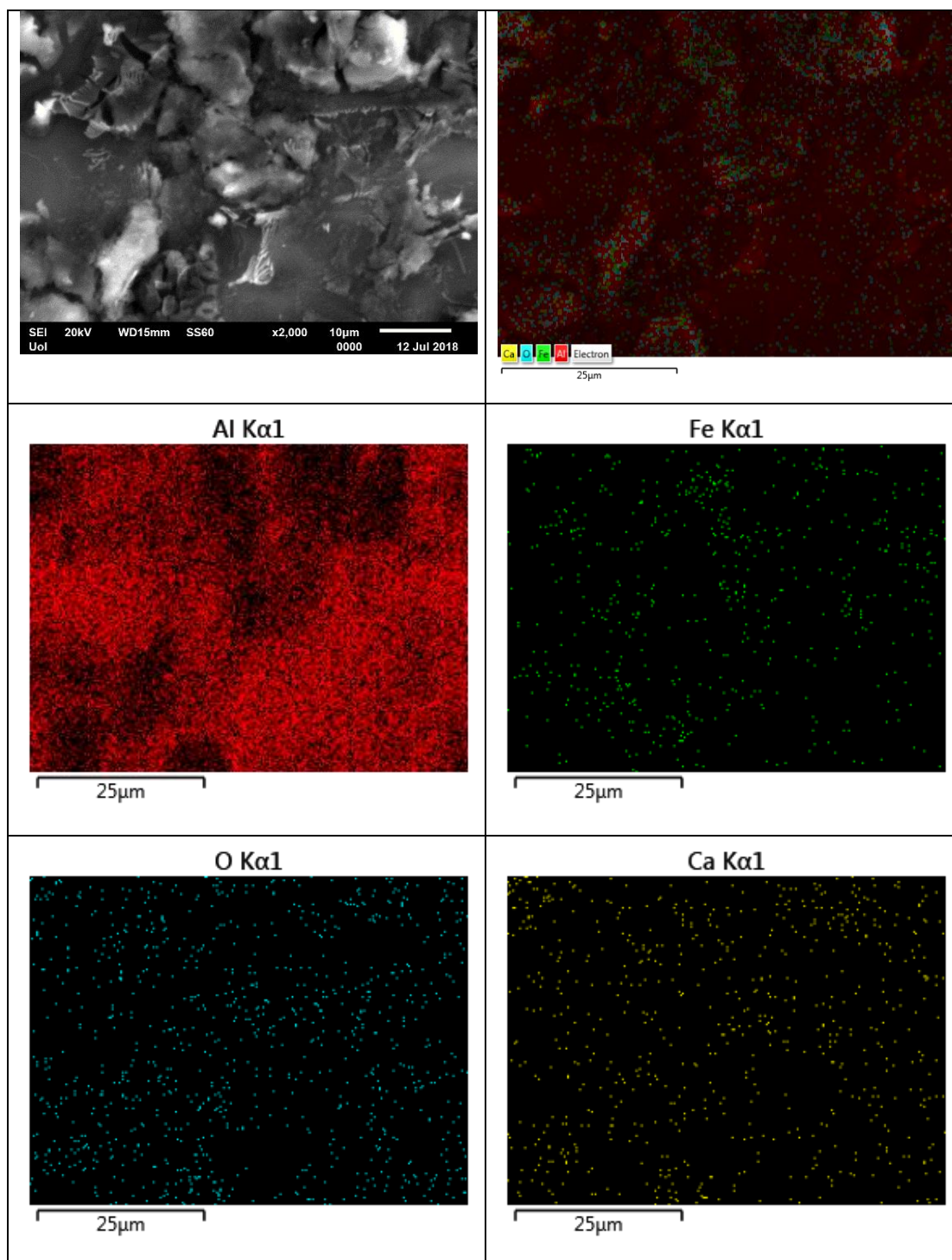
➤ **Al-7.5% w.t. I.T. up**

Πίνακας 9.75: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. up με χαρτογράφιση EDX.



➤ **Al-7.5% w.t. I.T. bottom**

Πίνακας 9.76: Εξέταση της διαβρωμένης επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα 0,01M NaOH του δοκιμίου Al-7.5% w.t. I.T. bottom με χαρτογράφηση EDX.



Τα αποτελέσματα των μικροδομών των επιφανειών των διαβρωμένων δοκιμίων μέσα από τις εικόνες SEM φαίνονται να είναι πιο αποκαλυπτικές συγκριτικά με τις εικόνες των τομών των διαβρωμένων σύνθετων υλικών σε υδατικό διάλυμα 0.01 M

NaOH. Καθώς φαίνεται ότι η γενική διάβρωση του Al που έχει επισημανθεί νωρίτερα είναι περικρυσταλλικής μορφής. Δηλαδή οφείλεται στον σχηματισμό γαλβανικών κελιών μεταξύ του αλουμινίου και των περιβαλλόντων ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si, οι οποίες εντοπίζονται στα όρια των κόκκων του αλουμινίου στα σύνθετα υλικά. Στα σημεία αυτά, το φιλμ που σχηματίζει το αλουμίνιο είναι πολύ ασθενές και λόγω του ότι οι ενδομεταλλικές Al-Fe-Si καθώς και τα όρια κόκκων σχηματίζουν ασθενή φιλμ οξειδίων [206-208] αλλά και διότι, όπως έχει προαναφερθεί, τα οξείδια του Al στα αλκαλικά περιβάλλοντα είναι ασταθή [205].

Επιπλέον, για τα σύνθετα υλικά με 7.5% κ.β. προσθήκη ιπτάμενης τέφρας οι εικόνες εξέτασης της διαβρωμένης επιφάνειας, δείχνουν έναν σχετικό περιορισμό της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει λόγω του ότι σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας ή προϊόντα αντίδρασης μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του μονολιθικού αλουμινίου είτε προϊόντα αντίδρασης μεταξύ της I.T. και των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si έχουν εναποτεθεί στα όρια των κόκκων με τη μορφή σφαιροειδών ή μη-βελονοειδών σωματιδίων, μειώνοντας έτσι την περικρυσταλλική ύπαρξη βελονοειδούς μορφής ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Si.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι και οι ηλεκτροχημικές καμπύλες και η εξέταση των διαβρωμένων δοκιμίων με SEM και EDX δείχνουν ότι όλα τα σύνθετα υπόκεινται σε ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση στο υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH. Η παθητικοποίηση που εμφανίζουν τα προς εξέταση υλικά είναι ασταθής. Επίσης, διακρίνεται μία ελαφριά υπεροχή για τα σύνθετα υλικά με ποσοστό ενίσχυσης 7.5% κ.β. I.T. καθώς εμφανίζουν μικρότερες διακυμάνσεις στα ρεύματα στην περιοχή παθητικοποίησης και ελαφρώς ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης. Η υπεροχή αυτή μπορεί να αποδοθεί από το γεγονός πως: α) υπάρχει εναπόθεση σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στην επιφάνεια των διαβρωμένων υλικών και β) φαίνεται να υπάρχει μείωση του ποσοστού των βελονοειδών περικρυσταλλικών φάσεων Al-Fe-Si, λόγω της εναπόθεσης σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ή προϊόντων αντίδρασης μεταξύ της I.T. και του αλουμινίου, είτε εξαιτίας προϊόντων αντίδρασης μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και των ενδομεταλλικών φάσεων Al-Fe-Si, περικρυσταλλικών των κόκκων του αλουμινίου. Πιο διαφωτιστικά και πιο ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της ιπτάμενης τέφρας στη συμπεριφορά του Al σε περιβάλλον 0.01 M NaOH μπορούν να εξαχθούν με μεγαλύτερες προσθήκες τέφρας.

Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα

Από τις παρατηρήσεις που των αποτελεσμάτων τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι:

Μικροδομή συνθέτων Al-I.T.

- Ο μεγαλύτερος σκόπελος που έπρεπε να ξεπεραστεί για την προσθήκη της ενίσχυσης I.T. στη μήτρα του μονολιθικού Al ήταν η φτωχή διαβροχή των οξειδίων από τα οποία αποτελείται η ιπτάμενη τέφρα και του υγρού Al.
- Άλατα αλογόνων KBF_4 χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας Al, με σκοπό το σχηματισμό υγρής σκωρίας, για την εν μέρη διάλυση του στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου κατά την τήξη του.
- Το ζήτημα της διαβροχής, τελικά, κατέστη εφικτό να ξεπεραστεί μέσω της χρήσης αλάτων αλογόνων KBF_4 , την ανάμειξη της σκόνης μονολιθικού Al με την ιπτάμενη τέφρα πριν την προσθήκη της στο τηγμένο αλουμίνιο και με την συνεισφορά έργου στο τήγμα μέσω της μηχανικής ανάδευσης.
- Σύνθετα μεταλλικής μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση ιπτάμενης τέφρας τελικά κατέστη εφικτό να παρασκευαστούν σε τρεις διαφορετικές αρχικές συστάσεις 2.5%, 5% και 7.5% κ.β. προσθήκης της φάσης ενίσχυσης στο μητρικό υλικό.
- Η ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στη μεταλλική μήτρα αλουμινίου κρίθηκε περιορισμένη και ανομοιόμορφη.
- Ανομοιόμορφη κατανομή είναι δυνατόν να παρατηρηθεί στα σύνθετα υλικά λόγω της μεγάλης διαφοράς στην πυκνότητα που παρουσιάζουν τα αρχικά υλικά.
- Λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους που παρουσιάζει η ιπτάμενη τέφρα είναι αναμενόμενη η παραμονή υψηλότερου ποσοστού στο ανώτερο τμήμα του χυτού συγκριτικά με το κατώτερο τμήμα του.
- Από την παρατήρηση της μικροδομής των σύνθετων υλικών με μικροσκόπιο SEM φάνηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα παρουσίασε υψηλή αντιδραστικότητα με το μονολιθικό αλουμίνιο, δημιουργώντας ενδομεταλλικές ενώσεις τύπου Al-Fe-Si.
- Το Si της αρχικής τέφρας κατανέμεται σε τρεις διαφορετικές μικροδομές: α) σε ευτηκτικές ενδομεταλλικές Al-Fe-Si, β) σε προευτηκτικό ή πρωτογενές Si το οποίο είναι προϊόν της αντίδρασης με το μητρικό υλικό και σχηματίστηκε κατά

τη στερεοποίηση και γ) στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας υπό την μορφή SiO_2

- Μεμονωμένα σωματίδια της Ι.Τ. παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό των κόκκων και διαφόρων σχημάτων ενδομεταλλικές φάσεις Al-Fe-Si, ως προϊόντα της αντίδρασης της ιπτάμενης τέφρας και του μονολιθικού Al.
- Οι περικρυσταλλικές ευτηκτικές ενδομεταλλικές φάσεις σιδήρου Al-Al_xFe πιθανόν προέκυψαν όχι μόνο από την αντίδραση της ιπτάμενης τέφρας με το μητρικό υλικό, αλλά προϋπήρχαν ως ακαθαρσίες στο αρχικό κράμα Al.
- Στοιχεία τα οποία αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα, όπως Ca, K, Ti εμφανίστηκαν στις συστάσεις 5% κ.β. και 7,5% κ.β. ενίσχυσης της μήτρας.
- Σε όλες τις χαρτογραφήσεις EDX παρατηρήθηκε η ύπαρξη οξυγόνου σε χαμηλά ποσοστά, το οποίο οφείλεται πιθανώς στην Ι.Τ. αλλά και λόγω της υψηλής συγγένειας που παρουσιάζει το Al με το οξυγόνο, αναπτύσσοντας έτσι οξειδία Al_2O_3 κατά τη διαδικασία της χύτευσης.
- Σε όλα τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν παρατηρήθηκε η ύπαρξη πορώδους σε μικρά σχετικά μεγέθη, το οποίο πιθανόν να έχει δημιουργηθεί από την αλληλεπίδραση κενόσφαιρων της ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με το μητρικό υλικό κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης και έτσι δεν κατέστη δυνατή η αναπλήρωσή του κενού.
- Η εξέταση των συνθέτων με ImageJ έδειξε για το σύνθετο με 2.5% κ.β. ενίσχυση Ι.Τ. ότι το άνω τμήμα του χυτού παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας και από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας αλλά και από ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si συγκριτικά με το κατώτερο τμήμα.
- Τα σύνθετα με 5% και 7.5% κ.β. ενίσχυση Ι.Τ. παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης με σωματίδια της Ι.Τ. στα κατώτερα τμήματα τους συγκριτικά με τα ανώτερα, αλλά εμφανώς μεγαλύτερα ποσοστά ενδομεταλλικών φάσεων Al-Fe-Si στα ανώτερα τμήματα των χυτών.

Σκληρότητα HB₁₀-Μικροσκληρότητα HV

- Τα σύνθετα υλικά παρουσίασαν στο σύνολό τους αύξηση της σκληρότητας HB₁₀ και της μικροσκληρότητας HV συγκριτικά με το μονολιθικό Al.
- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης που εισήχθη στο μητρικό υλικό κατά τη διαδικασία της χύτευσης τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν, υψηλότερες μέσες τιμές σκληρότητας HB₁₀ και μικροσκληρότητας.

- Παρατηρήθηκαν διαφορές στις σκληρότητες και τις μικροσκληρότητες του ανώτερου και του κατώτερου τμήματος του χυτού κάθε σύνθετου υλικού.
- Τα ανώτερα τμήματα των χυτών παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σκληρότητας και μικροσκληρότητας συγκριτικά με τα αντίστοιχα κατώτερα τμήματά τους.

Φθορά Ολίσθησης

- Η προσθήκη σωματιδίων I.T. στο μητρικό υλικό μειώνει το ρυθμό φθοράς ολίσθησης της μονολιθικής μήτρας Al.
- Ο ρυθμός φθοράς μειώνεται των σύνθετων υλικών μειώνεται με την αύξηση της προσθήκης σε I.T. στο μητρικό υλικό.
- Τα σύνθετα παρουσίασαν και σε αυτή την περίπτωση διαφορετικούς ρυθμούς φθοράς για κάθε τμήμα του χυτού, bottom και up.
- Τα ανώτερα τμήματα των χυτών (up) παρουσίασαν χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς συγκριτικά με τα κατώτερα τμήματα των χυτών με ίδια ποσοστά ενίσχυσης της μήτρας.
- Η μορφολογία των ιχνών φθοράς των σύνθετων υλικών είναι παρόμοια για όλα τα σύνθετα υλικά, αφού παρουσίασε μια χαρακτηριστική μορφολογία με διαδοχικό σχηματισμό «λόφος-κοιλάδα-λόφος». Η μορφολογία του σχηματισμού δείχνει να αλλάζει ελαφρώς με την αύξηση του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στο μητρικό υλικό, παραμένει, όμως, ίδια σε όλα τα σύνθετα υλικά.
- Από τη μελέτη των ιχνών της φθοράς κατέστη δυνατή η ανάπτυξη ενός μηχανισμού φθοράς, ο οποίος βασίζεται στην επιφανειακή οξειδωση του υλικού και την πλαστική του παραμόρφωση, ακολουθούμενη από τη δημιουργία ρωγμών και στην ανάπτυξή τους ως την τελική αποκόλληση από το υλικό.

Ηλεκτροχημική διάβρωση

- Τα σύνθετα υλικά Al-I.T., όπως και το μονολιθικό αλουμίνιο παρουσίασαν έντονη διάβρωση οπών σε περιβάλλον 3.5% w.t. NaCl.
- Η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό οδηγεί σε σημαντικά διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά συγκριτικά με το μονολιθικό αλουμίνιο.

- Οι τρεις συστάσεις των σύνθετων υλικών εμφανίζουν συγκρίσιμους ρυθμούς γενικής διάβρωσης.
- Το σύνθετο Al-7.5% κ.β. I.T. bottom παρουσιάζει μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} , συγκριτικά με το Al-5% κ.β. I.T. bottom, υποδεικνύοντας ότι με την προσθήκη τέφρας είναι πιθανό το σύνθετο να παρουσιάσει χαμηλότερους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με το μονολιθικό αλουμίνιο.
- Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης από την εξέταση με SEM παρατηρήθηκε ότι τα ευγενή προϊόντα της αντίδρασης μεταξύ των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και του Al καταλαμβάνουν ένα σημαντικό ποσοστό της επιφάνειας του συνθέτου, σχηματίζοντας ένα ισχνό επιφανειακό φιλμ σε ένα μεγάλο ποσοστό της εκτιθέμενης επιφάνειας.
- Μία στις τρεις επαναλήψεις στα δοκίμια Al-2.5% I.T. up και Al-7.5% I.T. up παρουσιάζουν πραγματική παθητικοποίηση.
- Η αύξηση της προσθήκης σε ιπτάμενη τέφρα στα σύνθετα υλικά οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διάβρωσης, όπως και στον περιορισμό του φαινομένου της διάβρωσης οπών.
- Η κύρια μορφή διάβρωσης που επικρατεί στα σύνθετα υλικά Al-I.T. και στο μονολιθικό αλουμίνιο σε περιβάλλον 0.01 M NaOH, είναι η γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση, η οποία παρουσιάζει ασταθή παθητικοποίηση.
- Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των συνθέτων σε περιβάλλον 3.5% NaCl, τα σύνθετα δεν εμφανίζουν δυναμικό διάβρωσης οπών, E_{pit} .
- Στις εικόνες των τομών των διαβρωμένων δοκιμίων παρατηρείται ότι κατά τη διαδικασία της πόλωσης η επιφάνεια των σύνθετων υλικών παθητικοποιείται, η οποία, παθητικοποίηση, όμως δεν εμφανίζει ικανοποιητική προστασία για τα διαβρωμένα δοκίμια, λόγω της ύπαρξης ασταθών επιφανειακών φιλμ οξειδωσης.
- Από την εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών σε περιβάλλον 0.01 M NaOH, φαίνεται ότι η γενική διάβρωση του Al είναι περικρυσταλλικής μορφής.
- Τα σύνθετα υλικά με 7.5% κ.β. προσθήκη ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν έναν σχετικό περιορισμό της περικρυσταλλικής διάβρωσης.
- Προσθήκη τέφρας σε ποσοστά 2.5%-7.5% κ.β. δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση του αλουμινίου σε διάλυμα 0.01 M NaOH.
- Μία ελαφριά βελτίωση παρατηρείται για τη σύσταση Al-7.5% IT, βασισόμενη στην εικόνα της μικροδομής μετά από κυκλική πόλωση, στο ευγενέστερο

δυναμικό διάβρωσης και στις μικρότερες διακυμάνσεις του παθητικού ρεύματος.

Κεφάλαιο 11: Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η μελέτη των υλικών που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, δεν είναι δυνατόν να ολοκληρωθεί πλήρως μέσα στα στενά πλαίσια μιας μεταπτυχιακής διατριβής. Οι παρατηρήσεις που έγιναν και οι δυνατότητες των υλικών που παρήχθησαν, αφήνουν αρκετά περιθώρια για περαιτέρω μελέτη σε οποιονδήποτε ερευνητή επιθυμεί να εμβαθύνει στην εξέταση των σύνθετων υλικών.

Η προσθήκη πυριτικής ιπτάμενης τέφρας σε μήτρα μονολιθικού αλουμινίου και κραμάτων του, έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια σε ένα σημαντικό ποσοστό από αρκετούς και αξιόλογους ερευνητές. Η έρευνα, όμως, της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας που έχει ως βάση το Ca, όπως είναι η ελληνική ιπτάμενη τέφρα, δεν έχει εμβαθύνει αρκετά. Από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας φάνηκε ότι υπάρχουν αρκετές δυνατότητες οι οποίες αξίζουν προσοχής. Ειδικά από τη στιγμή που η ιπτάμενη τέφρα είναι υλικό με μηδενικό αρχικό κόστος και χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων υλικών μία διαδικασία όπως η χύτευση υπό ανάδευση, η οποία είναι εύκολη και δεν απαιτεί, εξίσου, υψηλό κόστος.

Αρχικά, θα ήταν σκόπιμη η βελτιστοποίηση των προδιαγραφών για την βελτίωση της διαβροχής της φάσης ενίσχυσης από το τήγμα του μητρικού υλικού, ώστε να υπάρχει η μέγιστη δυνατή ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στο μητρικό υλικό. Μέσω τη βελτίωσης αυτού του βασικού προβλήματος θα ήταν αρκετά ενδιαφέρουσα η εξέταση της συμπεριφοράς σύνθετων υλικών με μεγαλύτερα ποσοστά I.T. στο μητρικό υλικό. Όπως επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει και η παράλληλη ενίσχυση του μητρικού υλικού και με άλλες κεραμικές φάσεις ενίσχυσης, όπως οξειδία ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3$), καρβίδια ($\text{TiC}, \text{WC}, \text{SiC}$) ή νιτρίδια (TiN, BN).

Ακόμη, ενδιαφέρον παρουσιάζει η υψηλή αντιδραστικότητα που παρουσίασαν τα σωματίδια της I.T. με το μονολιθικό αλουμίνιο, δημιουργώντας ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si. Το φαινόμενο αυτό θα ήταν αρκετά ενδιαφέρον να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος, πιθανότατα κατά το στάδιο της στερεοποίησης του χυτού. Επίσης, τα σύνθετα υλικά Al-I.T. παρουσίασαν ιδιαίτερος ενδιαφέρον αποτελέσματα σε ότι έχει να κάνει με τη συμπεριφορά τους σε περιβάλλοντα στα οποία το μονολιθικό Al υποφέρει, όπως το περιβάλλον που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό (3.5% w.t. NaCl), αλλά και σε υδατικό διάλυμα 0.01 M NaOH. Υψηλό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη αντίστοιχων σύνθετων υλικών με μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης της μήτρας.

Βιβλιογραφία

1. Διδακτορική διατριβή, Ηρακλής Μαύρος «Ανάπτυξη σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους» Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2013.
2. Ramme-Tharaniyl, Coal Combustion Products Utilization Handbook. We Energies Publication, Second Edition, Chapter 8. 2004.
3. T. W. Clyne – P .J. Withers, An Introduction to Metal Matrix Composites. Cambridge University Press, 1993.
4. E. Hajjari, M.Divandari, 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, 2008.
5. Rohatgi P.K., Metal-matrix Composites. Defence Science Journal 43 (4): 323-349, 1993
6. Surrappa MK. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities, Sadhana. 2003;28:319-35.
7. <http://sela.gr/selagr/wp-content/uploads/2016/10/road-bike-handlebar-1-750x440.jpg>
8. http://www.e-tennis.gr/media/catalog/product/cache/5/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/1/5/152054-2_1.jpg
9. Διδακτορική Διατριβή, Γ.Σ. ΙΤΣΚΟΣ, «Επίδραση της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη και λιθάνθρακα στις ιδιότητες σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας κραμάτων αλουμινίου», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2012.
10. Irving R.R., Metal Matrix Composites pose a big challenge to conventional alloys. Iron Age. 1983.
11. Rohatgi P.K., Liu Y., Ray S., Friction and Wear Characteristics of Metal Matrix Particulate Composite Materials. Invited paper for Metals Handbook of Friction and Wear of Materials 18:801. 1992.
12. S. Skolianos, G. Kiourtsidis, T. Xatzifotiou, «Effect of applied pressure on the microstructure and mechanical properties of squeeze-cast aluminum AA6061 alloy» Materials Science and Engineering: A 231, 1997.
13. D.M. Skibo, D.M. Schuster, L. Jolla, «Process for preparation of composite materials containing nonmetallic particles in a metallic matrix and composite materials US Patent No 4786467.

14. F. Thummler, W. Thomma, «The sintering process», Metallurgical Reviews 115, 1967.
15. J. Hashim, The production of cast metal matrix composite by a modified stir casting method, Jurnal Teknologi 35, 2001.
16. S. Boghosian, A.A. Goda, H. Mediaas, W. Ravlo, T. Ostvold, Oxide complexes in alkali-alkaline-earth chloride melts, Acta Chemica Scandinavica-Series A, 1991.
17. H. Mediaas, J.F. Vindstad, T. Ostvold, Solubility of MgO mixed chloride-fluoride melts containing MgCl₂, Acta Chemica Scandinavica-Series A, 1997.
18. A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis, J.V. Wood, J.D. Ellis, J.L.F. Kellie, Metal Matrix composites GB 2316092A ed1998.
19. A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis, The incorporation of ceramic particles into molten aluminium and the relationship to contact angle data. Materials Science Engineering A, 1999.
20. A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis, S.M. Wyatt, The microstructure and the mechanical properties of TiC and TiB₂ reinforced cast metal matrix composites. Journal Materials Science, 1999.
21. A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis, The grain refining action of TiB₂ and TiC particles added to Al by a stir-casting method, Materials Science Forum, 1996
22. A.E. Karantzalis, S.M. Wyatt, A.R. Kennedy, The mechanical properties of Al-TiC metal matrix composites fabricated by a stir-casting technique, Materials Science Engineering A, 1997
23. Y. Byrol, In situ synthesis of Al-TiC composites by reacting K₂TiF₆ and particulate graphite in molten aluminium, Journal of Alloys and Compounds, 2008.
24. M.T. Sijo, K.R. Jayadevan, Analysis of Stir Cast Aluminum Silicon Carbide Metal Matrix Composite: A Comprehensive Review. 2016.
25. S.N. Ramrattan, 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, 1994.
26. B.P. Khrishnan, M.K. Surappa, P.K. Rohatgi, The UPAL process: a direct method of preparing cast aluminium alloy-graphite composites. Journal of materials science 16, 1981.

27. J. Wannasin, M.C. Flemings, Fabrication of metal matrix composites by a higher-pressure centrifugal infiltration process. *Journal of Materials Processing Technology* 169, 2005.
28. N. Harnby, M.F. Edward, A.W. Nienow, *Mixing in Process Industries*, AIChE Journal 32, 1985.
29. F.A. Giro, L. Albingre, J.M. Quenisset, R. Naslain, Rheocasting Al matrix composites, *Journals of Metals* 39, 1987.
30. L. Lajoie, M. Suery, Solidification processing. Proceedings of the third international conference organized by the Department of Metallurgy, University of Sifffield, 1987.
31. A.M. Samuel, A. Gotmare, F.H. Samuel, Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg, *Alloy Composites Science and Technology* 53, 1994.
32. D.J. Lloyd, H. Lagace, A.D. McLeod, P.L. Morris, Microstructural aspects of aluminium-silicon carbide particulate composites produced by a casting method, *Materials Science and Engineering A107*, 1989.
33. P.K. Ghosh, S. Ray, Fabrication and properties of compocast aluminium-aluminiuma particulate composites, *Indian Journal ofTechnology* 26, 1988
34. R.K. Sinnott, *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, Third Edition, Butterworth-Heinemann, 2003.
35. D.J. Lloyd, The solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites, *Composites Science and Technology* 35, 1989.
36. M. Samuel, H. Liu, F.H. Samuel, On the castability of Al-Si/SiC particle reinforced metal-matrix composites: Factors affecting fluidity and soudness, *Composites Science and Technology* 49, 1993.
37. M. Samuel, H. Liu, F.H. Samuel, Effect of melt, solidification and heat treatmentprocessing parameters on the properties of Al-Si-Mg/SiC (p) composites, *Journal of material Science* 28, 1993.
38. J. Narciso, A. Alonso, A. Pannies, C.G. Cordovita, E. Louis, Wettability of binary and ternary alloys of the system Al-Si-Mg with SiC particulates. *Scripta Metall.* 3. 1994.
39. A.E. Karantzalis, Characterisation of Al MMCs Manufactured by a Flux Casting Process, A thesis submitted to the University of Nottingham for the

- degree of Philosophy Doctorate, University of Nottingham, Department of Materials Engineering & Materials Design, December 1997.
40. G.S. Hanumath, G.A. Irons, Particle incorporation by melt stirring for the production of metal matrix composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 28, 1459-1465, 1993.
 41. A. Dupre, *Theorie mechanique de la cheur*, Gauthler Villars, Paris, 1869.
 42. T. Young, *Philosophical transactions*, Royal Society, Vol. 95, p 65, 1805.
 43. B.J. Keene, Review data for the surface tension of pure metals, *International Materials Reviews*, Vol. 38, No 4, 157-192, 1993.
 44. J.V. Naidich, The wettability of solids by liquid metals, *Progress in surface and Membrane Science*, Vol 22, 1-16, 1981.
 45. F. Delannay, L. Froyen, A. Deruyttere, Review: The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites, *Journal of Materials Science*, Vol 22, 1-16, 1987.
 46. M. Gautier, J.P. Duraud, Formation of metal-ceramic interfaces: a surface science approach, *Journal de Physique 3 (France)*, Vol 4, 1779-1794, 1994.
 47. J.G. Li, Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements, *Ceramic International*, Vol 20, No 6, 391-412.
 48. L. Jianguo, Importance of the liquid metal-solid wetting in modern science and technology, *Rare Metals (English Edition)*, Vol 3, No 2, 81-91, 1994.
 49. F. Ernst, Metal-oxide interfaces, *Materials Science and Engineering*, R14, No 3, 97-156, 1995.
 50. M.W. Finnis, The theory of metal-ceramic interfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol 8, 5811-5836, 1996.
 51. A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, 5th Edition, John Wiley and Sons Inc., Chap. X, 379-419.
 52. A. Mortensen, Interfacial phenomenon in the solidification processing metal matrix composites, *Materials Science and Engineering*, A135, 1-11, 1991.
 53. R.M. Cannon, E. Saiz, A.P. Tomsia, W.C. Carter, Reactive wetting taxonomy in Structures and Properties of Interfaces in Ceramics, *Materials Research Society*, 279-293, Boston, USA, 28 Nov.- 2 Dec. 1994.
 54. N. Eustathopoulos, B. Drevet, Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems, *Journal de Physique 3 (France)*, Vol 4, 1865-1881.1994.

55. N. Eustathopoulos, B. Drevet, Relationship between reactivity and wettability in metal/oxide systems, *Composite Interfaces*, Vol 2, No 1, 29-42, 1994.
56. S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman, *Fundamentals of metal matrix composites* Butterworth and Heinemann, Chapt. 3, 42-60, 1993.
57. R. Mitra, Y.R. Mahjan, Interfaces in discontinuously reinforced metal matrix composites-an overview, *Bulletin of Materials Science*, Vol 18, No 4, 404-434, 1995.
58. E.A. Feest, Interfacial phenomena in metal matrix composites, *Composites* Vol 25, No 2, 75-86, 1994.
59. K.C. Russel, *Interfaces in metal matrix composites*, edited by Dhingra A.K. and Fishman S.G., AIME, New Orleans, Louisiana. 62-91, 1986.
60. R. Ashtana, S.N. Tewari, Interfacial and capillary phenomena in solidification processing of metal matrix composites, *Composites Manufacturing*, Vol 4, No 1, 3-25, 1993.
61. B.C. Pai, G. Ramani, R.M. Pillari, K.G. Satyanarayana, Review: role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites, *Journal of Materials Science*, Vol 30, 1903-1911, 1995.
62. W. Zhou, Z.M. Xu, Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites. *Journal of Materials Processing Technology* 63. 1997.
63. M. Yilmaz, S. Altintas, Properties of Al-Mg-SiC Composites Produced by a Modified Compocasting Technique. *Proceedings of the 2nd Biennial European Joint Conference on Engineering System*, ASME New York, 119-124. 1994.
64. S.W. Ip, R. Sridhar, J.M. Toguri, T.F. Stephenson, A.E.M. Warner, Wettability of nickel coated graphite by aluminum. *Materials Science and Engineering* A244. 1998.
65. N. Shao, J.W. Dai, G.Y. Li, H. Nakae, T. Hane, Effect of La on the wettability of Al₂O₃ by molten aluminum. *Materials Letters* 58. 2004.
66. D.K. Young, W.C. Setzer, F.P. Koch, R.A. Rapp, M.J. Pryor, N. Jarett, Aluminium base alloy and method for preparing same, US Patent 5.415.708 ed1995.
67. L. Backerund, R. Kiusalaas, H. Klang, M. Vader, J. Noordegraaf, E.H.K. Nagelvoort, Method for production of master alloys for grain refining treatment of aluminium melts. US Patent 5.10.616 ed1992.

68. P. Davies, J.L.F. Kellie, D.P. Patron, J.V. Wood, Metal matrix alloys. US Patent 6.228.185 ed2001
69. J. Fjellstendt, A.E.W. Jarforfs. On the precipitation of TiB₂ in aluminium melts from the reaction of KBF₄ and K₂TiF₆. Materials Science engineering A. 2005.
70. J. Fjellstendt, A.E.W. Jarforfs, L. Svendsen, Experimental analysis of the intermediary phases AlB₂, AlB₁₂ and TiB₂ in the Al-Ti-B systems. Journal of Alloys and Compounds. 1999.
71. Y. Birol, An improved practice to manufacture Al-Ti-B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. Journal of Alloys and Compounds. 2006.
72. Y.Birol, Effect of the salt addition practice on the grain refining efficiency of Al-Ti-B master alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2006.
73. Y. Birol, The effect of holding conditions in the conventional halide salt procession the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2007.
74. Y. Birol, Production of Al-Ti-B grain refining master alloys from B₂O₃ and K₂TiF₆. Journal of Alloys and Compounds. 2007.
75. Y. Birol, Production of Al-Ti-B master alloys from Ti sponge and KBF₄. Journal of Alloys and Compounds. 2007.
76. N.E. Mahallawy, M.A. Taha, A.E.W. Jarfors, H. Fredriksson, On the reaction between K₂TiF₆ and KBF₄. Journal of Alloys and Compounds. 1992.
77. Y. Birol, In-situ synthesis of Al-TiC composites by reacting K₂TiF₆ and particulate graphite in molten aluminium. Journal of Alloys and Compounds. 2008.
78. H. Hancock, GB Patent no. 12688 12, 1969.
79. P. Davies, J.L.F. Kellie, J.V. Wood, GB Patent no. ZWZG 7985A.
80. R.C. Joshi, R.P. Lohtia, Fly Ash in Concrete Production, Properties and Uses. Gordon and Breach Science Publishers: 1-47. 1997.
81. R.A. Helmuth, Fly Ash in Cement and Concrete. Portland Cement Association: 1-64. 1987.
82. J. Bijen, Fly Ash Aggregates. Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete, 2nd Ed., V. M. Malhotra. 1983.
83. N. Berkowitz, An Introduction to Coal Technology. 2nd edn, Academic Press. 1994.

84. Sudarshan, M.K. Surappa, Dry sliding wear of fly ash particle reinforced A356 Al Composites. *Wear* 265: 349-360. 2008.
85. Σ.Γ. Ίτσκος, Ιπτάμενη τέφρα-οι δύο όψεις, βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν. Πτολεμαΐδα. 2000.
86. 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*.
87. Liang-Jing Fan, Shueiwan H. Juang, Reaction effect of fly ash with Al-3Mg melt on the microstructure and hardness of aluminum matrix composites. *Materials and Design* 89. 2016.
88. S. Tsimas, A. Moutsatsou-Tsima, High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement & Concrete Composites* 27: 231–237. 2005.
89. R. Casati, M. Vedani. Metal matrix composites reinforced by nanoparticles—a review. *Metals* 2014;4(1):65–83.
90. K.K. Alaneme, P.A. Olubambi. Corrosion and wear behaviour of rice husk ash-alumina reinforced Al-Mg-Si alloy matrix hybrid composites. *J Mater Res Technol* 2013;2(2):188–94.
91. J.E. Oghenevweta, V.S. Aigbodion, G.B. Nyior, F. Asuke. Mechanical properties and microstructural analysis of Al-Si-Mg/carbonized maize stalk waste particulate composites. *J King Saud Univ–Eng Sci* 2014.
92. K.K. Alaneme, A.O. Aluko, Fracture toughness (K_{1C}) and tensile properties of as-cast and age-hardened aluminium(6063)–silicon carbide particulate composites. *Sci Iran* 2012; 19(4):992–6.
93. K.K. Alaneme, M.O. Bodunrin, Mechanical behaviour of alumina reinforced AA6063 metal matrix composites developed by two step–stir casting process. *Acta Tech Corvininesis – Bull Eng* 2013; 6(3):105–10.
94. K.K. Alaneme, A.O. Aluko, Production and age-hardening behaviour of borax premixed SiC reinforced Al-Mg-Si alloy composites developed by double stir-casting technique. *West Indian J Eng* 2012; 34(1–2):80–5.
95. K.K. Alaneme. Corrosion behaviour of heat-treated Al-6063/SiCp composites immersed in 5 w.t. % NaCl solution. *Leonardo J Sci* 2011; 18(18):55–64.

96. H.C. Anilkumar, H.S. Hebbar, K.S. Ravishankar. Mechanical properties of fly ash reinforced aluminium alloy (Al6061) composites. *Int J Mech Mater Eng* 2011; 6(1):41–5.
97. N. Panwar, A. Chauhan. Development of aluminum composites using Red mud as reinforcement – a review. *Engineering and Computational Sciences (RAECS) Recent Advances in IEEE 2014*:1–4
98. E. Gikunoo, O. Omotoso, I.N.A. Oguocha, Effect of fly ash particles on the mechanical properties of aluminium casting alloy A535. *Mater Sci Technol* 2005; 21(2):143–52.
99. P.K. Rohatgi, Synthesis of Metal Matrix Composites Containing Fly Ash, Graphite, Glass, Ceramics or Other Metals. US Patent No: 5.228.494. 1993.
100. E. Gikunoo, O. Omotoso, I.N.A. Oguocha, Effect of fly ash particles on the mechanical properties of aluminium casting alloy A535. *Mater Sci Technol* 2005; 21(2):143–52.
101. H.C. Anilkumar, H.S. Hebbar, K.S. Ravishankar, Mechanical properties of fly ash reinforced aluminium alloy (Al6061) composites. *Int J Mech Mater Eng* 2011; 6(1):41–5.
102. P.K. Rohatgi, A. Daoud, B.F. Schultz, T. Puri, Microstructure and mechanical behavior of die casting AZ91D-Fly ash cenosphere composites. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2009; 40(6-7):883–96.
103. P.K. Rohatgi, “Compressive Characteristics of A356/Fly Ash Cenosphere Composites Synthesized by Pressure Infiltration Technique,” *Composites Part A*, 37 (3) (2006), pp. 430–437.
104. P.K. Rohatgi, N. Gupta, and Simon Alaraj, “Thermal Expansion of Aluminum–Fly Ash Cenosphere Composites Synthesized by Pressure Infiltration Technique,” *Journal of Composite Materials*, 40 (2006), pp. 1163–1174.
105. P.K. Rohatgi et al., “Thermal Expansion of Aluminum/Fly Ash Cenosphere Synthesized by Pressure Infiltration Technique,” *Journal of Composite Materials*, 40 (13) (2006), pp. 1163–1174.
106. P.K. Rohatgi et al., “Friction and Abrasion Resistance of Cast Aluminum Alloy–Fly Ash Composites,” *Metall. Mater. Trans. A*, 28A (1997), pp. 245–250.
107. P.K. Rohatgi, D. Weiss, N. Gupta «Applications of Fly Ash in Synthesizing Low-Cost MMCs for Automotive and Other Applications», *JOM* 2006.

108. R.Q. GUO and P.K ROHATGI, «Chemical Reactions between Aluminum and Fly Ash during Synthesis and Reheating of Al–Fly Ash Composite», *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 29B, 1998.
109. T.P.D. Rajan , R.M. Pillai, B.C. Pai, K.G. Satyanarayana, P.K. Rohatgi «Fabrication and characterization of Al–7Si–0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes», *Composites Science and Technology* 67, 2007.
110. G.Narasaraju, D. Linga Raju, « Characterization of Hybrid Rice Husk and Fly ash-Reinforced Aluminium alloy (AlSi10Mg) Composites», *Materials Today: Proceedings* 2, 2015.
111. V. Kumar, R. Dev Gupta, N. K. Batra, «Comparison of Mechanical Properties and effect of sliding velocity on wear properties of Al 6061, Mg 4%, Fly ash and Al 6061, Mg 4%, Graphite 4%, Fly ash Hybrid Metal matrix composite.», *Procedia Materials Science* 6, 2014.
112. B. Bobic, S. Mitrovic, M. Babic, I. Bobic, «Corrosion of metal-matrix composites with aluminium alloy substrate». *Tribol Ind* 32(1):3–11. 2010.
113. J. David Raja Selvam, D.S. Robinson Smart, I. Dinaharan, «Synthesis and characterization of Al6061-Fly Ashp-SiCp composites by stir casting and compocasting methods». *Energy Procedia* 34: 637–46. 2013.
114. P.J. Blau, Fifty years of research on the wear of metals. *Tribology International*, 30: 321-331. 1997.
115. U. Sanchez-Santana, C. Rubio-Gonzalez, G. Gomez-Rosas, J.L. Ocana, C. Molpeceres, J. Porro, et al. “Wear and friction 6061-T6 aluminum alloy treated by laser shock processing. *Wear*. 2006; 260: 847-54.
116. J.F. Archard, “Contact and rubbing of flat surfaces”, *Journal of Applied Physics*, 24: 981-988. 1953.
117. D.L. Zalensas, *Aluminum Casting Technology*, ed. Amer. Foundry Soc., Inc., 2nd ed., 1997.
118. S.V. Prasad, R. Asthana, «Aluminum metal–matrix composites for automotive applications: tribological considerations», *Tribology Letters*, Vol. 17, 2004.
119. A.P. Sannino, H.J. Rack, «Dry sliding wear of discontinuously reinforced aluminium composites: review and discussion. *Wear*, 189: 1-19, 1995.

120. R.K. Uyyuru, M.K. Surappa, S. Brusethaug, «Effect of reinforcement volume fraction and size distribution on the tribological behaviour of Al-composite/brake pad tribocouple. *Wear*, 260: 1248-1255. 2006.
121. A.T. Alpas, J. Zhang, Effect of microstructure (particulate size and volume fraction) and counterface material on the sliding wear resistance of particulate-reinforced aluminium matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25: 969-84. 1994.
122. M.K. Surappa, S.V. Prasad, P.K. Rohatgi, «Wear and abrasion of cast Al-alumina particle composites. *Wear*, 77: 295-302. 1982.
123. A. Wang, H.J. Rack, «Dry sliding wear in 2124 Al-SiCw/17-4 PH stainless steel system», *Wear*, 147:355-374. 1991.
124. J.P. Tu, Y.Z. Yang, «Tribological behavior of Al₁₈B₄O₃₃-whisker reinforced hypoeutectic Al-Si-Mg-matrix composites under dry sliding conditions», *Composite Science Technology*, 60:1801-1809. 2000.
125. M. Bai, Q. Xue, X. Wang, Y. Wan, W. Liu, «Wear mechanism of SiC Whisker-reinforced 2024 Al-alloy matrix composites in oscillating sliding wear tests. *Wear*, 185:197-202. 1995
126. A. Alahelsten, F. Bergma, M. Olsson, S. Hogmark, «On the wear of aluminum and magnesium metal matrix composites», *Wear*, 165:221-226. 1993.
127. J.Q. Jiang, R.S. Tan, A.B. Ma, «Dry sliding wear behavior of Al₂O₃-Al composites produced by centrifugal force infiltration. *Materials Science Technology*, 12:438-448. 1996.
128. P.N. Bindumadhavan, H.K. Wah, O. Prabhakar, «Dual particle size (DPS) composites: effect on wear and mechanical properties of particulate matrix composites», *Wear*, 223:131-148. 2001.
129. T. Miyajima, Y. Iwai, «Effects of reinforcements on sliding wear behavior of aluminium matrix composites», *Wear*, 255:606-616. 2003.
130. A.D. Sarkar, «Friction and Wear». Academic Press, London. 1980.
131. S.V. Prasad and K.R. Mecklenburg, *Lubri. Engi.* 50. 1994.
132. B.C. Pai, P.K. Rohatgi and S. Venaktesh, *Wearbol* 30(1). 1974.
133. P.K. Rohatgi and B.C. Pai, *Wear* 59, 323. 1980.
134. B.P. Krishnan, N. Raman, K. Narayanswamy and P.K. Rohatgi, *Wear* 80 205. 1980.
135. S. Biswas and P.K. Rohatgi, *Tribol. Int.* 16(2), 89. 1983.

136. M.K. Surappa and P.K. Rohatgi, *Metals Technol.* 5, 358. 1978.
137. P.R. Gibson, A.J. Clegg and A.A. Das, *Wear* 95, 193. 1984.
138. S. Das, S.V. Prasad and T.R. Ramachandran, *Wear* 133, 173. 1989.
139. S. Das, S.V. Prasad and T.R. Ramachandran, *Mater. Sci. Eng. A* 138, 123. 1991.
140. S.V. Prasad and P.K. Rohatgi, *J. Metals* 39, 22. 1987.
141. P.K. Rohatgi, Y. Liu, M. Yin and T.L. Barr, *Mater. Sci. Eng. A* 123, 213. 1990.
142. P.K. Rohatgi, S. Ray and Y. Liu, *Int. Mater. Rev.* 37(3), 129. 1992.
143. A.K. Jha, S.V. Prasad and G.S. Upadhyaya, *Wear* 133, 163. 1989.
144. Y. Liu, P.K. Rohatgi, and S. Ray, *Metall. Trans.* 24 A, 151. 1993.
145. E. Yuasa, T. Morooka and F. Hayama, *J. Japan Inst. Metals* 50, 1032. 1986.
146. M. Suwa, K. Komuro and K. Soeno, *J. Japan Inst. Metals* 42, 1034. 1978.
147. S.K. Biswas and B.N. Pramilla Bai, *Wear* 68, 347. 1981.
148. W.K. Choo and C.H. Horng, *J. Korean Inst. Metals*, 17, 474. 1979.
149. S.C. Lim and M.F. Ashby, *Acta Mater.* 35(1), 1. 1987.
150. S.C. Lim and M.F. Ashby, *J. Japan Soc. Tribol.* 37(10), 793. 1992.
151. S.C. Lim, *Tribol. Int.* 31, 87. 1998.
152. S. Wilson and A.T. Alpas, *Wear* 212(1), 41. 1997.
153. P.K. Rohatgi, Y. Liu and R. Asthana: in *Tribology of Composite Materials* eds. P.K. Rohatgi, P.J. Blau and C.S. Yust (ASM Int., Materials Park, OH, 1990) 69.
154. Y. Liu, R. Asthana and P.K. Rohatgi, *J. Mater. Sci.* 26, 99. 1991.
155. J.F. Archard, «Contact and rubbing of flat surfaces». *Journal of applied Physics* 4: 981-988. 1953.
156. J.F. Archard, W. Hirst, «The wear of metals under unlubricated conditions». *Proceedings of Royal Society A.* 236: 397-410. 1977.
157. N.P. Suh, «The delamination theory of wear». *Wear* 25: 111-124. 1973.
158. S. Jahanmir, N.P. Suh, «Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear». *Wear* 44: 17-38. 1977.
159. A.R. Rosenfield, «A shear instability model of sliding wear». *Wear* 116: 319-329. 1987.
160. F.P. Bowden, D. Tabor, «The friction and lubrication of solids». Vol I-II: Oxford University Press. 1964.
161. N.P. Suh, H.C. Sin, «Test of a rule of mixtures for dry sliding friction of 52100 steel on an Al-Si-Cu alloy». *Wear* 81: 187-192. 1982.

162. S.Y. Yu, H. Ishii, K. Togho, Y.T. Cho, D. Diao, «Temperature dependence of sliding wear behavior in SiC whisker or SiC particulate reinforced aluminum alloy composite». *Wear* 213: 21-28. 1997.
163. J. Jiang, F.H. Stott, M.M. Stack, «A mathematical model for sliding wear of metals at elevated temperatures». *Wear* 181: 20-31. 1995.
164. M. O. Bodunrin, K. K. Alaneme, L. H. Chown, «Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics», *Journal of Materials Research and Technology*, 2015.
165. S. Venkat Prasat, R. Subramanian «Tribological properties of AlSi10Mg/fly ash/graphite hybrid metal matrix composites». *Ind Lubr Tribol* 65(6):399–408. 2013.
166. A. Moorthy, D.N. Natarajan, R. Sivakumar, M. Manojkumar, M. Suresh, «Dry sliding wear and mechanical behavior of aluminium/fly ash/graphite hybrid metal matrix composites using taguchi method». *Int J Mod Eng Res IJMER* 2(3):1224–1230. 2012.
167. R. Mishra, H.C. Anilkumar, H. Suresh Hebbar, «Tribological Characterisation of Fly Ash Reinforced Aluminium Alloy (Al6061) Composites», *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 2011.
168. Sankar L., Srinivasan R., Viswanathan P., Subramanian R., «Comparison study of Al-Fly Ash composites in automobile clutch plates», Sri Krishna College of Technology, Kovaipudur, Coimbatore, Tamilnadu, India.
169. M. Ramachandra, K. Radhakrishna, «Effect of reinforcement of fly ash on sliding wear, slurry erosive wear and corrosive behavior of aluminium matrix composite», *Wear* 262. 2007.
170. P.K. ROHATGI, R.Q. GUO, P. HUANG, S. RAY, «Friction and Abrasion Resistance of Cast Aluminum Alloy–Fly Ash Composites», *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOLUME 28A*, 1997.
171. J.K.M. Kwok, S.C. Lim, «High-speed tribological properties of some Al/SiCp composites: II», *Wear Mech. Compos. Sci. Technol.* 59: 65–75. 1999.
172. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions*: National Association of Corrosion Engineers. 1974.
173. M. Fontana, *Corrosion Engineering*. 3rd ed: McGraw Hill. 1986.

174. G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. *Journal of reinforcement proportion and matrix composites (A3xx.x/SiC)*. *Corrosion Science* 47: 2186-2198. 1998.
175. Z. Szklarska, Insight into the pitting corrosion behavior of aluminum alloys. *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 8, pp. 1193-1202. 1992.
176. G.M. Scamans, N. Birbilis, R.G. Buchheit, *Corrosion of Aluminium and its alloys*. *Comprehensive Corrosion* 2010.
177. Z. Szklarska-Smialowa, Pitting corrosion of aluminium. *Corrosion Science* 41: 1743-1767. 1999.
178. Μεταπτυχιακή διατριβή, Δημήτριος Σιούλας, Ηλεκτροχημική διάβρωση υπερκράματος Ni-CrNb-Fe. 2009.
179. A.J. Trowsdale, B. Noble, S.J. Harris, I.S.R. Gibbins, G.E. Thompson, G.C Wood, The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium. *Corros Sci* 1996;38:177–91.
180. S.L. Coleman, V.D Scott, B. McEnaney, Corrosion behaviour of aluminium-based metal matrix composites. *J Mater Sci* 1994;29:2826–34.
181. A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Influence of reinforcement proportion and matrix composition on pitting corrosion behaviour of cast aluminium matrix composites (A3xx.x/SiCp). *Corros Sci* 2005;47:1750–64.
182. Z. Ahmad, P.T. Paulette, B.J.A. Aleem, Mechanism of localized corrosion of aluminum-silicon carbide composites in a chloride containing environment. *J Mater Sci* 2000;35:2573–9.
183. G.W. Roper, P.A. Attwood, Corrosion behaviour of aluminium matrix composites. *J Mater Sci* 1995;30:898–903.
184. N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys. *J Electrochem Soc* 152:140–51. 2005.
185. K. Nisancioglu, K.Y. Davanger, O Strandmyr, Cathodic behavior of impure aluminum in aqueous media. *J Electrochem Soc* 128:1523–6. 1981.
186. J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl. *J Electrochem Soc* 146:517–23. 1999.

187. M.M. Buarzaiga, S.J. Thorpe, Corrosion behavior of as-cast silicon carbide particulate aluminium alloy metal-matrix composites. *Corrosion of Metals and Alloys* 50: 176-185. 1994.
188. D.M. Aylor, P.J. Moran, Effect of reinforcement on pitting behavior of Aluminum-base metal matrix composites. *Journal of Electrochemical Society* 132: 1277-1281. 1985
189. P.P. Trzaskoma, E. McCafferty, C.R. Crowe, Corrosion behavior of SiC/Al metal matrix composites. *Journal of Electrochemical Society* 130: 1804-1809. 1983.
190. P.P. Trzaskoma, Pit morphology of aluminum alloy and silicon carbide/aluminum alloy metal matrix composites. *Corrosion of Metals and Alloys* 46: 402-409. 1990.
191. Y. Shimizu, T. Nishimura, I. Matsushima, Corrosion resistance of Al-based metal matrix composites. *Materials Science and Engineering* 198: 113-118. 1995.
192. S. Candan, Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution. *Materials Letters* 58: 3601-3065. 2004.
193. A. Moutsatsou, G. Itskos, P. Vounatsos, N. Koukouzas, C. Vasilatos, Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash. *Mater Sci Eng A* 527:4788–95. 2010.
194. J. Bienia, M. Walczak, B. Surowska, J. Sobczak, «MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINUM FLY ASH COMPOSITES», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 2, 2003.
195. E. Marin, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, G. Itskos, A. Moutsatsou, N. Koukouzas, N. Kouloumbi, «Electrochemical study of Aluminum-Fly Ash composites obtained by powder metallurgy», *Materials Characterization* 69, 2012.
196. G.B.V. Kumar, C.S.P. Rao, N. Selvaraj, “Mechanical and tribological behavior of particulate reinforced aluminum metal matrix composites – a review”. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2011; 10: 59-92.
197. B. Venkataraman, G. Sundararajan, “The sliding wear behavior of Al-SiC particulate composites – II. The characterization of subsurface deformation and correlation with wear behavior”. *Acta Materialia*. 1996;44:461-473.

198. R.L. Deuis, C. Subramanian, J.M. Yellup, "Dry sliding wear of aluminium composites – A review". *Composites Science and Technology*, 1997;57:415-435.
199. B. Venkataraman, G. Surajaman, "The sliding wear behavior of Al-SiC particulate composites – I. Macrobehaviour". *Acta Materialia*. 1996;44:451-461.
200. A. Mandal, B.S. Murty, M. Chakraborty, "Sliding wear behaviour of T6 treated A356-TiB₂ in situ composites", *Wear*, 266:865-872, 2009.
201. A. Mandal, M. Chakraborty, B.S. Murty, "Effect of TiB₂ particles on sliding wear behavior of Al-4Cu alloy", *Wear*, 262: 160-167, 2007.
202. J.M. Lee, S.B. Kang, J. Han, "Dry sliding wear of MAO-coated A356/20 vol% SiC composites in the temperature range of 25-180 oC", *Wear*, 264: 75-85, 2008.
203. T. Gomez Del Rio, Rico A., M.A. Garrido, P. Poza, J. Rodriguez, "Temperature and velocity transitions in dry sliding wear of Al-Li/SiC composites", *Wear*, 268: 700-707, 2010.
204. Archard, John Frederick (1953). "Contact and Rubbing of Flat Surface". *Journal of Applied Physics*. 24 (8): 981–988.
205. M. Pourbaix, J.V. Muylder, E.D. Verink, A. Pourbaix, "Études électrochimiques concernant les corrosions en cellules occluses C.C.O. et protection contre ces corrosions: corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion fissurante sous tension, corrosion sélective d'alliages: Applications au fer et aux aciers, au cuivre, aux cupronickels et aux laitons". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 62: Issue 1, 219-229, 1975.
206. N. Birbilis, R. G. Buchheit "Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion". *J. Electrochem. Soc.* 2005, Volume 152, Issue 4, B140-B151.
207. A. G. Lekatou, N. Gkikas, V. Gousia, K. Lentzaris, A. E. Karantzalis, "Effects of In Situ Intermetallics on the Microstructural Array and Saline Corrosion Performance of Cast Al/WCp Composites". *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, Volume 27, Issue 10, pp 5164–5176.
208. A. Lekatou, A.E.Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gácsi, P. Baumli, A. Simon, "Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behavior" *Materials & Design*, Volume 65, 1121-1135, 2015.