



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

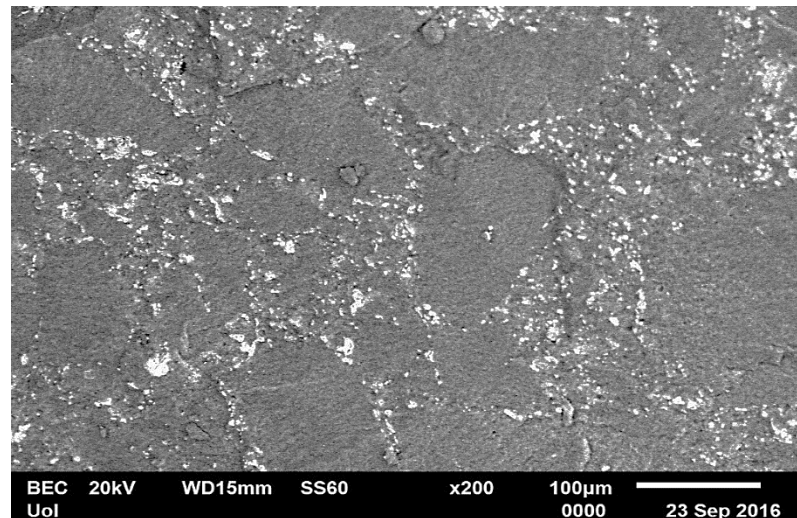


ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ανάπτυξη νανοδομημένων κεραμο-μεταλλικών ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$) σύνθετων υλικών και αξιολόγηση τους ως προς τη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών»



ΣΥΝΤΑΚΤΗΣ: ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ / ΑΜ:312

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΛΕΚΑΤΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την 4/7/2023 από την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

- 1. Αγγελική Λεκάτου**, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπουσα**
- 2. Συμεών Αγαθόπουλος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων.
- 3. Μιχαήλ Καρακασίδης**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών 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)



Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ένα μικρό, αλλά σημαντικό κομμάτι της, στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Ε.Μ.Π. Η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμβολή των καθηγητών και του διδακτικού προσωπικού των εργαστηρίων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Αγγελική Λεκάτου για την εξαιρετική συνεργασία, την επιστημονική καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτή την εργασία, με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Επίσης, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αλέξανδρο Καραντζάλη για την βοήθεια του σε ότι απορίες και ζητήματα υπήρξαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου. Τους Καθηγητές Συμεών Αγαθόπουλο και Μιχαήλ Καρακασίδη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή. Τον κ. Μανώλη Γεωργάτη και τον κ. Σπύρο Κλεφτάκη για την συνεχή παρουσία τους και τεχνική υποστήριξη σε όλα τα θέματα λειτουργίας και συντήρησης του εργαστηρίου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Δημήτρη Σιούλα, ο οποίος με βοήθησε στη διεκπεραίωση των πειραμάτων που χρειάστηκε να γίνουν στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ακόμα, να ευχαριστήσω την Δρ. Ανθή Πούλια, τον Δρ. Θανάση Σφήκα και τον Δρ. Κωνσταντίνο Λέντζαρη για την πολύτιμη βοήθειά τους σε όλα τα θέματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιάσων Κεράνογλου, πλέον κάτοχο μεταπτυχιακού διπλώματος Δ.Π.Μ.Σ Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών του πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ο οποίος με βοήθησε και με καθοδήγησε στα πρώτα βήματα των πειραμάτων της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που με στήριξαν όπως μπορούσαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	2
1.1.1 Κατηγορίες σύνθετων υλικών βάση υλικού ενίσχυσης.....	2
1.1.2 Μήτρα σύνθετων υλικών	4
1.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ CMC.....	5
1.2.1 Ιδιότητες σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC.....	11
1.2.2 Ανθεκτικότητα σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC	13
1.2.3 Εφαρμογές σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC.....	15
1.2.4 Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας αλούμινας με ενίσχυση σωματιδίων νικελίου ...	17
1.3 Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΦΑΙΡΟΜΥΛΟΥ ΩΣ ΜΕΣΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	19
1.3.1 Τεχνικές προετοιμασίας κόνεων για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών μήτρας αλούμινας.....	22
1.4 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΣΕ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	24
1.5 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ.....	28
1.5.1 Κατανάλωση νικελίου	29
1.6 Η ΑΛΟΥΜΙΝΑ.....	31
1.6.1 Παρασκευή αλούμινας και εγχώρια παραγωγή	31
1.6.2 Ιδιότητες της αλούμινας.....	33
1.6.3 Χρήσεις αλούμινας στην βιομηχανία.....	35
1.7 ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΔΕΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	42
1.7.1 Ο μπεντονίτης.....	42
1.7.2 Η χρήση του μπεντονίτη και οι εφαρμογές του στη βιομηχανία.....	43
1.7.3 Παραγωγή και εμπόριο μπεντονίτη	44
1.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ	46
1.8.1 Ορισμός διάβρωσης	46
1.8.2 Ταξινόμηση διάβρωσης.....	47
1.8.2.1 Παραδείγματα διαφόρων μορφών διάβρωσης	48
1.8.3 Περιβάλλοντα διάβρωσης.....	50
1.8.4 Επιπτώσεις διάβρωσης.....	51
1.8.4.1 Κόστος διάβρωσης.....	52
1.8.4.2 Απώλειες ενέργειας και φυσικών πόρων.....	54
1.8.4.3 Έλεγχος της διάβρωσης.....	54
1.8.5 Η συμπεριφορά της αλούμινας σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.....	55
1.8.6 Εισαγωγή Al_2O_3 σε συστήματα μη-μεταλλικών υλικών και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα	56
1.8.7 Εισαγωγή Al_2O_3 σε συστήματα μεταλλικών υλικών και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα	56
1.8.8 Η συμπεριφορά του νικελίου σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.....	57
1.9 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ	58
1.9.1 Θεωρία της οξείδωσης.....	59
1.9.2 Θερμοδυναμική της οξείδωσης των μετάλλων.....	59
1.9.3 Μηχανισμός διάχυσης στερεάς κατάστασης.....	62
1.9.4 Η σημασία του λόγου Pilling και Bedworth.....	66
1.9.5 Βασική κινητική οξείδωσης.....	68
1.9.6 Οξείδωση συστημάτων Al_2O_3 -Ni.....	70
1.9.6.1 Μηχανισμός οξείδωσης κραμάτων Ni-Al σύμφωνα με Petit.....	73

1.9.6.2 Σημασία δημιουργίας φάσης σπινελίου ($NiAl_2O_4$).....	74
1.9.7 Παραδείγματα οξείδωσης υψηλών θερμοκρασιών νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni	75
1.9.8 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni σε υψηλές θερμοκρασίες.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	85
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	85
2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al_2O_3) ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Ni)	86
2.1.1 Υγρή άλεση σε πλανητικό σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας.....	87
2.1.2 Ξήρανση σε φούρνο	88
2.1.3 Μονοαξονική συμπίεση.....	89
2.1.4 Πυροσυσσωμάτωση	89
2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ –ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	90
2.3 ΕΓΚΙΒΩΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΓΚΟΠΗ.....	93
2.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	94
2.4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) - Νόμος του Bragg.....	94
2.4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (SEM-EDX).....	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	100
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	100
3.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΕΝΑΝΤΙ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ)	101
3.1.1 Διάγραμμα οξείδωσης στους 800 °C για 265 h παραμονής στο φούρνο	101
3.1.2 Διάγραμμα οξείδωσης στους 900 °C για 532 h παραμονής στο φούρνο	102
3.1.3 Διάγραμμα οξείδωσης στους 1000 °C για 224.5 h παραμονής στο φούρνο.....	105
3.1.4 Σύγκριση διαγραμμάτων οξείδωσης για κάθε σύσταση ξεχωριστά στους 800 °C, 900 °C και 1000 °C-Επίδραση της θερμοκρασίας.....	107
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ XRD	111
3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ SEM	116
3.3.1 Μικροδομές της επιφάνειας των νανοσύνθετων.....	116
3.3.2 EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας και τομής των νανοσύνθετων μετά την οξείδωση	120
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΟΡΩΔΟΥΣ.....	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	132
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ, ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	132
4.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	133
4.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	135
4.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	137
Προκαταρκτικά πειράματα συμπεριφοράς σε μηχανική διάβρωση	137
4.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά, αλούμινας σαν μήτρα και νικελίου ως ενίσχυση. Η πρώτη ύλη αγοράστηκε σε μορφή σκόνης και αφού αλέσθηκε σε πλανητικό σφαιρόμυλο, ξηράνθηκε, μορφοποιήθηκε σε πρέσα και πυροσυσσωματώθηκε σε σωληνωτό φούρνο στους 1300 °C σε αναγωγικό περιβάλλον H₂-5% Ar (ελεύθερη πυροσυσσωμάτωση). Τα παραχθέντα σύνθετα είχαν τις εξής αναλογίες κατά βάρος: Al₂O₃-10% Ni, Al₂O₃-20% Ni, Al₂O₃-30% Ni. Έγινε ταυτοποίηση των παραχθέντων υλικών, με τη βοήθεια του XRD, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 800 °C αρχικά και μετέπειτα στους 900 °C και 1000 °C αντίστοιχα για 265 h, 532 h και 224,5 h αντίστοιχα, προκειμένου να ελεγχθεί η συμπεριφορά των νανασύνθετων ως προς την οξείδωση.

Και οι τρεις συστάσεις παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά ως προς την οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών λόγω σχηματισμού προστατευτικού επιστρώματος σπινελίου NiAl₂O₄. Το σύνθετο 30% Ni/Al₂O₃ παρουσίασε την μεγαλύτερη αύξηση μάζας, όμως και τη μεγαλύτερη δυσθραυστότητα μετά την οξείδωση.

Μετά την διαδικασία της οξείδωσης έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και περίθλασης ακτίνων X (XRD). Αρχικά οι αναλύσεις XRD έδειξαν ότι κατά την οξείδωση του νανοσύνθετου σχηματίστηκε σπινέλιος, οι κορυφές του οποίου μάλιστα γινόταν πιο έντονες όσο ανέβαιναν τα επίπεδα θερμοκρασίας, δηλαδή από τους 800 °C μέχρι τους 1000 °C. Το νικέλιο (Ni) της επιφάνειας οξειδώθηκε πλήρως και στις 3 συστάσεις και στις 3 θερμοκρασίες.

Εν συνεχεία έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τη βοήθεια SEM, κάτι το οποίο ήρθε να επιβεβαιώσει τα όσα έδειξαν οι αναλύσεις XRD, δηλαδή την δημιουργία φάσης σπινελίου. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε υψηλό πορώδες κάτι το οποίο φάνηκε και από τις αναλύσεις που έγιναν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Αύξηση του Ni οδήγησε σε μέτρια αύξηση του πορώδους λόγω αύξησης του ποσού του σπινελίου. Εμφανίστηκε ο περικρυσταλλικός τύπος οξείδωσης καθώς και το φαινόμενο της γεφύρωσης των σωματιδίων του Ni στα άκρα των ρωγμών με τη μορφή σπινελίου, λόγω ασθενών δεσμών στη διεπιφάνεια. Ύπαρξη πορώδους στη διεπιφάνεια λόγω διαφοράς παραμόρφωσης Ni και Al₂O₃, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις εμφανίστηκε και υψηλή τραχύτητα στην επιφάνεια των δοκιμών.

Abstract

In the present postgraduate thesis, nanocomposite materials of alumina (Al_2O_3) as ceramic matrix and metallic nickel (Ni) as reinforcement were prepared. The first raw materials were powders which were milled with a high energy ball mill in assistance of homogeneity, dried inside a chamber furnace, shaped with a hydraulic press and sintered (pressureless sintering) in a cylindric furnace at 1300 °C. The powder was reduced in a dry hydrogen atmosphere plus 5% argon (Ar). Final products of Ni/ Al_2O_3 nanocomposites were consisted of 10, 20 and 30% nickel (Ni). After sintering, Ni/ Al_2O_3 nanocomposites were placed inside a chamber furnace in order to be submitted in high temperatures oxidation. Ni/ Al_2O_3 nanocomposites were calcined at 800 °C for 265 h, 900 °C for 532 h and 1000 °C for 224,5 h.

The 3 different compositions (10,20 and 30%) of Ni/ Al_2O_3 nanocomposites demonstrated remarkable behavior in high temperatures oxidation because of the protective layer, spinel (NiAl_2O_4), formation. The nanocomposite consisted of 30% Ni introduced greater mass increase and better fracture toughness in comparison with 10 and 20% Ni.

After the process of high temperatures oxidation, the specimens identified with x-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Initially, XRD analysis identified the formation of spinel (NiAl_2O_4) after high temperatures oxidation. Spinel peaks were getting more and more intense with the increasing of temperature. Nickel (Ni) was completely oxidized on the surface of all the three different compositions (10, 20 and 30% Ni/ Al_2O_3) at three different temperature stages (800, 900 and 1000 °C).

SEM analysis approved the existence of spinel on nanocomposites surfaces. Oxidation of nanocomposites identified inside the structure of specimens as well. Porosity appeared at the interface of Ni/ Al_2O_3 . Intergranular type of oxidation and bridging effect of nickel inclusions (via spinel formation) at the edge of cracks identified. In some cases, on specimens' surface, high harshness appeared because of oxides deposition. Porosity measurements with Archimedes' method approved that increasing the quantity of nickel inclusion leads to higher porosity for Ni/ Al_2O_3 nanocomposites because of the spinel formation and the thermal mismatch of Al_2O_3 and Ni.

Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή νανοδομημένων σύνθετων υλικών με κεραμική μήτρα αλούμινας (Al_2O_3) και μεταλλική ενίσχυση νικελίου (Ni) και η αξιολόγηση τους ως προς την διάβρωση που υφίστανται, με παραμονή των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλα χρονικά διαστήματα και παρακολούθηση του ρυθμού μεταβολής μάζας ως προς το χρόνο παραμονής (Διαγράμματα Οξείδωσης), μελέτη των κρυσταλλογραφικών φάσεων με XRD (x-Ray Diffraction), αποτύπωση των μικροδομών μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας SEM (Scanning Electron Microscope), στοιχειακής ανάλυσης EDX (Energy Dispersive X-Ray) και χαρτογράφησης (mapping) καθώς και μελέτη του πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.

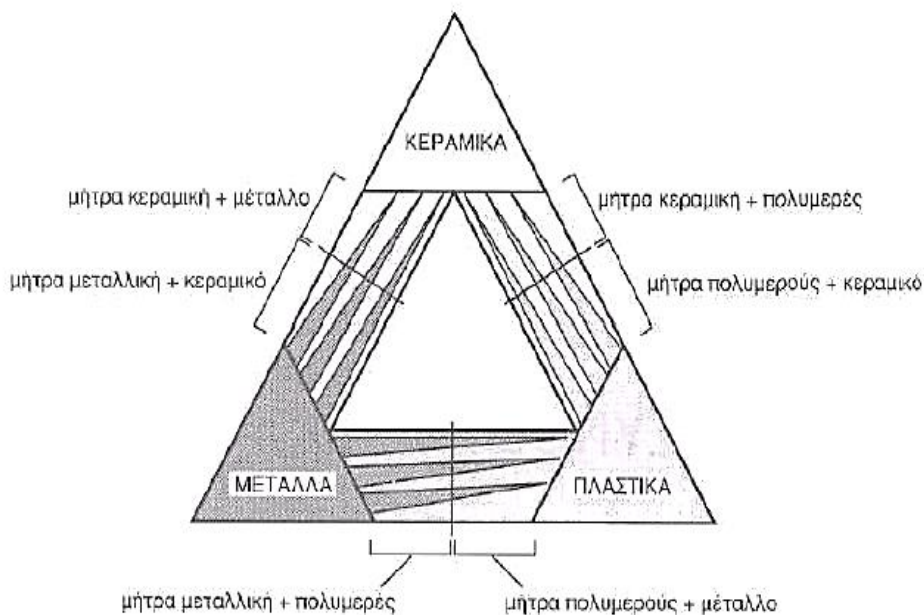
Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό Μέρος

1.1 Σύνθετα Υλικά

Ο όρος «σύνθετα υλικά» χρησιμοποιείται για την περιγραφή υλικών, τα οποία συνίσταται από δύο ή και περισσότερα (διαφορετικά ως προς τις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες) υλικά. Το σύνθετο υλικό σκοπό έχει να παρουσιάζει ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των αρχικών υλικών [1].

Τα σύνθετα υλικά απαρτίζονται από τη μήτρα και το υλικό ενίσχυσης ή αλλιώς διασπορά. Αναλόγως με τον συνδυασμό των αρχικών υλικών, ως υλικό μήτρας και υλικό ενίσχυσης, προκύπτει το Σχήμα 1.1.1:



Σχήμα 1.1.1: Συνδυασμοί υλικού ενίσχυσης και μήτρας [2]

1.1.1 Κατηγορίες σύνθετων υλικών βάση υλικού ενίσχυσης

Ανάλογα με τη μορφή του υλικού ενίσχυσης, τα σύνθετα υλικά διαφοροποιούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες: [2,3]

➤ **Ινώδη σύνθετα (fibrous composites):** τα σύνθετα με ενίσχυση ινών, εμποτισμένων σε υλικό μήτρας. Τα ινώδη σύνθετα αποτελούνται από τη μήτρα (matrix) μέσα στην οποία περιλαμβάνονται ίνες (fibers) από άλλο υλικό. Οι ίνες

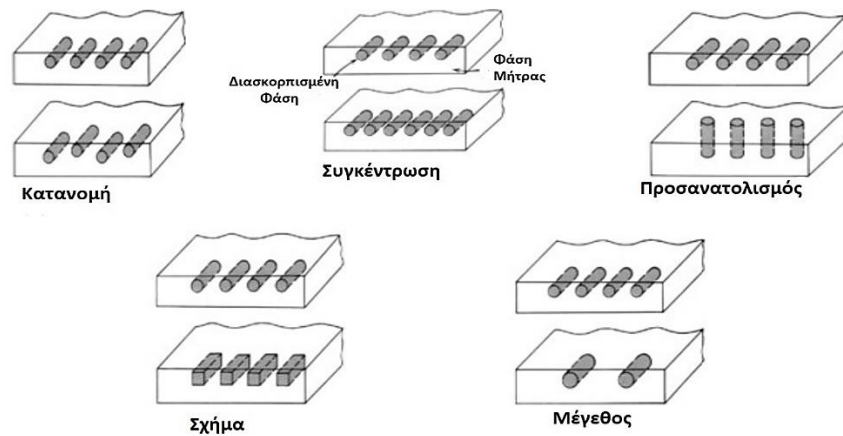
μπορεί να έχουν τυχαίο προσανατολισμό ή να είναι πεπλεγμένες με ακριβή προσανατολισμό. Η μήτρα συνηθίζεται να αποτελείται από κάποιο πολυμερές το οποίο λειτουργεί ως συνδετικό υλικό, προστατεύει και στηρίζει τις ίνες, ενώ βοηθάει στη μεταφορά φορτίων μεταξύ των σπασμένων ινών. Τα υλικά από τα οποία αποτελούνται οι ίνες τείνουν να διαφέρουν, όπως το γυαλί, ο άνθρακας και ο γραφίτης. Οι ίνες παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό κατά την έννοια του μήκους και προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του υλικού.

➤ **Στρωματικά σύνθετα (laminated composite):** τα σύνθετα με επάλληλες στρώσεις υλικών. Τα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή και περισσότερες στρώσεις (laminates) υλικών, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους. Η κατασκευή πολύστρωτων σύνθετων υλικών έχει στόχο το συνδυασμό των καλύτερων ιδιοτήτων που παρουσιάζει η κάθε στρώση, ώστε να επιτευχθεί ένα στρωματικό σύνθετο υλικό με τις επιθυμητές ιδιότητες. Μια στοιχειώδη υποκατηγορία πολύστρωτων σύνθετων υλικών αποτελούν τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες. Αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις ινωδών σύνθετων υλικών, τα οποία έχουν κολληθεί μεταξύ τους. Κάθε στρώση αποτελείται από ένα επίπεδο (μικρού πάχους) ινώδες σύνθετο υλικό, του οποίου οι ίνες έχουν ακριβή προσανατολισμό και διατάσσονται κάθετα στη διεύθυνση του πάχους.

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

➤ **Σύνθετα μεμονωμένων σωματιδίων (particulate composites):** τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων, διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας. Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα μέσα στην οποία βρίσκονται σωματίδια (particulates) από διαφορετικό υλικό. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι σφαιρίδια, νιφάδες (flakes) κτλ. Και η μήτρα αλλά και τα σωματίδια διασποράς μπορεί να είναι μεταλλικά ή μη μεταλλικά υλικά.

Στο Σχήμα 1.1.1.1 δίδονται σχηματικά οι παράμετροι που επηρεάζουν τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών βάση γεωμετρικών και διασταλτικών χαρακτηριστικών της διεσπαρμένης φάσης.



Σχήμα 1.1.1.1: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων γεωμετρικών και διασταλτικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης που επηρεάζει τις ιδιότητες των σύνθετων [132]

1.1.2 Μήτρα σύνθετων υλικών

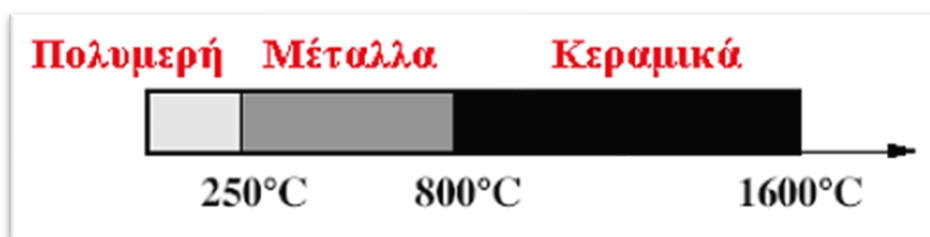
Η μήτρα είναι το υλικό του σύνθετου που δέχεται την ενίσχυση. Ο ρόλος της μήτρας διαχωρίζεται σε: [2]

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

Αναλόγως με το υλικό της μήτρας του σύνθετου, διακρίνουμε τις ακόλουθες ομάδες υλικών μήτρας για τα σύνθετα υλικά: [4]

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

Η επιλογή της κατάλληλης μήτρας εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του σύνθετου. Στο Σχήμα 1.1.2.1 παρατηρούνται τα θερμοκρασιακά όρια του κάθε υλικού.



Σχήμα 1.1.2.1: Η μέγιστη αντοχή υλικών στη θερμότητα [3]

1.2 Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας CMC

Τα κεραμικά υλικά έχουν υψηλά σημεία τήξης, παρουσιάζουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αντίσταση, χημική σταθερότητα, αυξημένη σκληρότητα, αντοχή σε οξείδωση και τριβή. Αλλά, λόγω της ύπαρξης ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών, παρουσιάζουν μικρή δυσθραυστότητα και πλαστική παραμόρφωση καθιστώντας τα ψαθυρά υλικά και επιδεκτικά σε θερμικούς αιφνιδιασμούς [139]. Τρόποι αύξησης της ανθεκτικότητας των κεραμικών υλικών είναι: (α) σκλήρυνση μέσω διασποράς σωματιδίων, (β) σκλήρυνση μέσω πολλών στρωμάτων και (γ) σκλήρυνση μέσω φάσεων μετασχηματισμού [5].

Πολλές προσπάθειες είναι σε εξέλιξη για την ανάπτυξη κεραμικών υψηλής απόδοσης, με υποσχέσεις για μηχανικές εφαρμογές, όπως υψηλής απόδοσης τουρμπίνες αερίων, υλικά αεροναυπηγικής, αυτοκίνητα κλπ. Ακόμη και τα κεραμικά της καλύτερης κατεργασίας που βρίσκουν εφαρμογές, παρουσιάζουν πολλά άλτα προβλήματα. Ανάμεσα τους είναι η σχετικά χαμηλή αντοχή σε θραύση και η σκληρότητα, ο κατακερματισμός των μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες και η φτωχή αντίσταση στον ερπυσμό, την κόπωση και στο θερμικό αιφνιδιασμό.

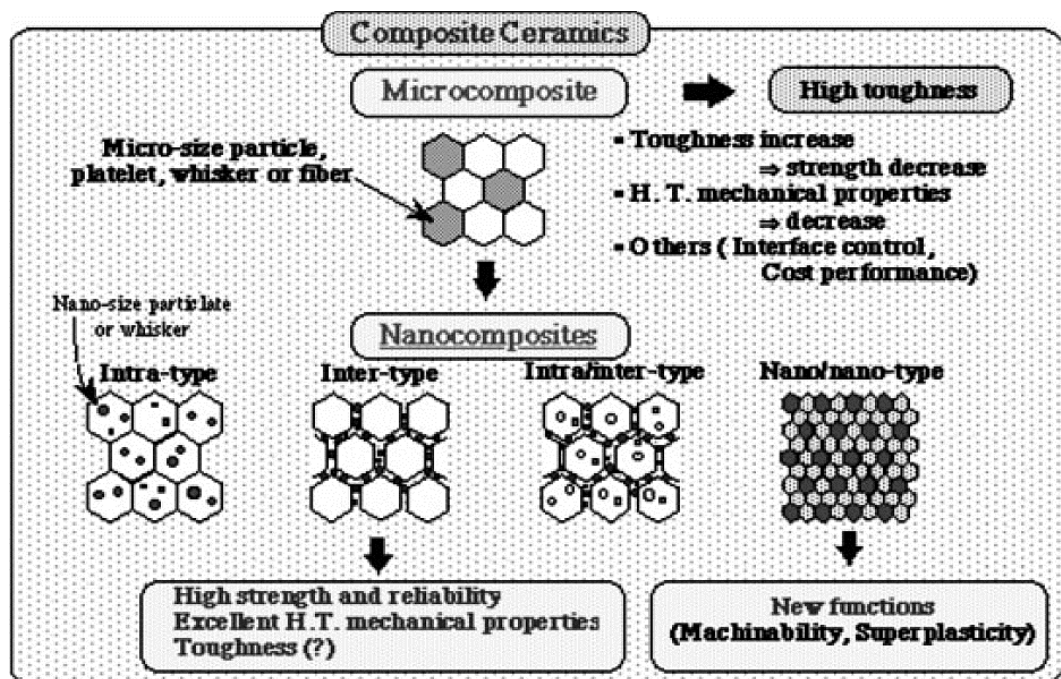
Προσπάθειες για την επίλυση αυτών των προβλημάτων έχουν γίνει με τον διασκορπισμό δεύτερων φάσεων, όπως σωματίδια, πετάλια, τριχίδια και ίνες σε κλίμακα μεγέθους μικρών σε κεραμικές μήτρες στα όρια των κόκκων.

Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα γενικώς ήταν απογοητευτικά, όταν υλικά πλήρωσης σε κλίμακα μεγέθους μικρών (μm) χρησιμοποιούνται για την επίτευξη αυτών των στόχων [5].

Πρόσφατα η ιδέα των νανοσύνθετων έχει ληφθεί υπόψη, η οποία βασίζεται στον παθητικό έλεγχο των μικροδομών μέσω της ενσωμάτωσης διασπορών δεύτερης

φάσης μεγέθους νανόμετρων (nm) σε κεραμικές μήτρες. Αυτά τα υλικά μπορούν να παραχθούν με τη διασπορά πολύ μικρού ποσοστού προσθετικού υλικού μέσα στη κεραμική μήτρα. Το προσθετικό υλικό διαχωρίζεται μέσα στη μήτρα, στα όρια των κόκκων με τη βαθμίδα συγκέντρωσης ή κατακρημνίζεται ως μοριακού ή συμπλεγματού μεγέθους σωματίδιο μέσα στους κόκκους ή στα όρια των κόκκων. Η βελτιστοποιημένη κατεργασία παραγωγής μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικό έλεγχο της μικροδομής σε μοριακό επίπεδο στα περισσότερα σύνθετα υλικά [5]. Στο Σχήμα 1.2.1 παρουσιάζεται μια περιληπτική σύγκριση κεραμικών σύνθετων σε τάξεις μεγεθών μικρών αλλά και νάνο.

Ως νανοσύνθετα χαρακτηρίζονται τα σύνθετα υλικά των οποίων το ένα συστατικό έχει τουλάχιστον μια διάσταση νανομετρικής κλίμακας (συγκεκριμένα, ίση ή μικρότερη από 100 nm). Γενικά, το συστατικό αυτό είναι η φάση της ενίσχυσης, η οποία μπορεί να έχει μορφή νανοσωλήνων, νανοϊνών, ή νανοσωματιδίων [140].

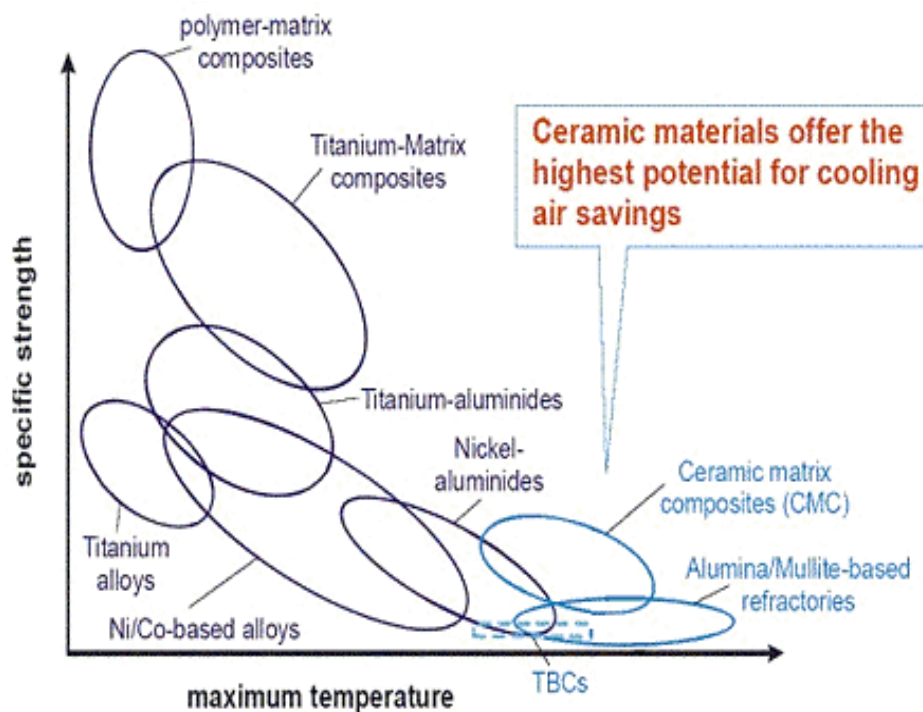


Σχήμα 1.2.1: Σύγκριση κεραμικών σύνθετων σε τάξεις μεγεθών μικρού και νάνο [6]

Ο διασκορπισμός δεύτερης φάσης μεταλλικών σωματιδίων στα κεραμικά βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες (π.χ. αντοχή στη φθορά). Ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων που περιλαμβάνει τις μαγνητικές, ηλεκτρικές και οπτικές τους ιδιότητες μπορεί επίσης να προσαρμοστεί στα σύνθετα λόγω της επίδρασης της διασποράς μεταλλικών σωματιδίων σε μεγέθη νάνο. Συμβατικές μέθοδοι κωνομεταλλουργίας και χημικών διαλυμάτων, όπως η μέθοδος sol-gel και συνιζηματοποίησης, έχουν

χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία σύνθετων κόνεων για νανοσύνθετα κεραμικής μήτρας/μεταλλικής διασποράς, όπως: Al_2O_3/W , Ni, Cu, Co, Fe, ZrO_2/Ni , Mo, MgO/Fe , κ.ο.κ. Η αντοχή στη φθορά και η σκληρότητα αυξάνονται λόγω λεπτότητας της μικροδομής μέσω των νανοδιασπορών και της πλαστικότητας τους [7].

Στο Σχήμα 1.2.2 αποτυπώνονται διάφορα συστήματα σύνθετων υλικών με πολυμερική, κεραμική και μεταλλική μήτρα και η ειδική τους αντοχή σε σχέση με την θερμοκρασία. Όπως φαίνεται, τα CMC (ceramic matrix composites) αποδίδουν καλύτερα σε υψηλές θερμοκρασίες βάση και της ειδικής τους αντοχής, κάτι που τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές στην αεροδιαστημική (τουρμπίνες κ.α), λόγω των πολύ ισχυρών και σταθερών ομοιοπολικών δεσμών που δημιουργούν [8].



Σχήμα 1.2.2: Διάγραμμα ειδικής αντοχής και μέγιστης θερμοκρασίας σύνθετων υλικών πολυμερικής, μεταλλικής και κεραμικής μήτρας [8]

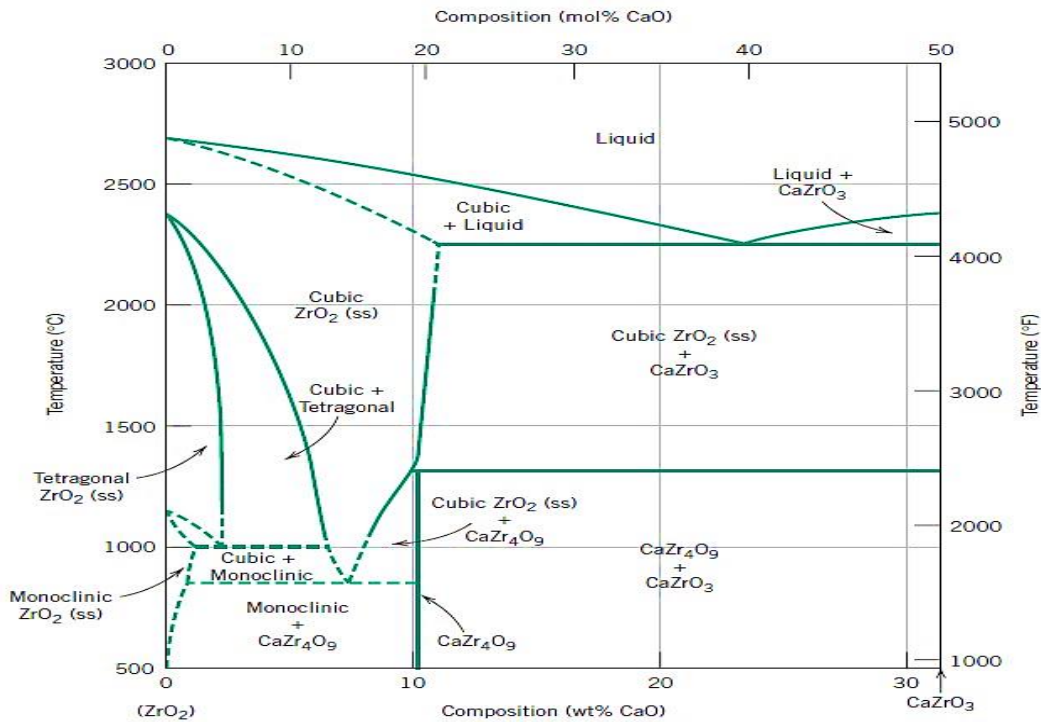
Τα κεραμικά υλικά είναι από την φύση τους πιο ανθεκτικά στην οξείδωση και στην υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες. Εάν δεν ήταν ενδοτικά στην ψαθυρή θραύση, μερικά από αυτά τα υλικά θα ήταν ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες και για χρήσεις σε υψηλές τάσεις ειδικά για εξαρτήματα αυτοκινήτων και για στροβιλομηχανές αέρος των αεροπλάνων. Οι τιμές δυσθραυστότητας για τα κεραμικά υλικά είναι χαμηλές και συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 1 και 5 $Mpa\sqrt{m}$. Για σύγκριση, για τα περισσότερα μέταλλα είναι πολύ υψηλότερες (15 με 150 $Mpa\sqrt{m}$).

Η δυσθραυστότητα των κεραμικών μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την ανάπτυξη μιας νέας γενιάς συνθέτων υλικών κεραμικής μήτρας, για παράδειγμα κόκκους, ίνες ή βελόνες ενός κεραμικού υλικού που έχουν ενσωματωθεί στην μήτρα ενός άλλου κεραμικού. Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας έχουν μεγαλύτερο εύρος δυσθραυστότητας μεταξύ 6 και 20 $\text{Mpa}\sqrt{\text{m}}$ [106].

Ουσιαστικά, αυτή η βελτίωση στις ιδιότητες θραύσης είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αναπτυσσόμενων ρωγμών και των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης. Η έναρξη ρωγμής συνήθως λαμβάνει χώρα στη μητρική φάση ενώ η διάδοση ρωγμής συνήθως εμποδίζεται ή δυσκολεύεται από τα σωματίδια, τις ίνες ή τις βελόνες [106].

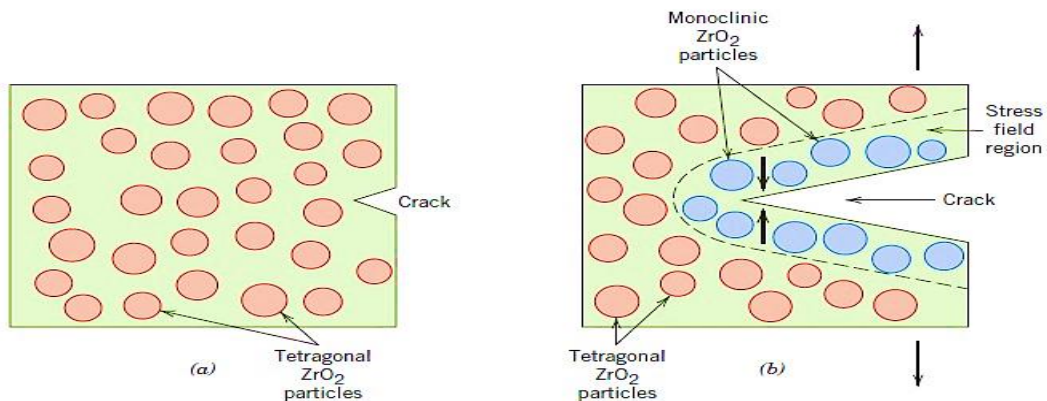
Μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την καθυστέρηση της διάδοσης ρωγμής προκειμένου να αυξηθεί η δυσθραυστότητα είναι η αλλαγή φάσης μέσω μετασχηματισμού. Για παράδειγμα, τα μικρά σωματίδια του οξειδίου του ζirkονίου που έχουν μερικώς σταθεροποιηθεί είναι διασκορπισμένα εντός του μητρικού υλικού που συχνά είναι η αλουμίνα (Al_2O_3). Τυπικά το CaO , MgO , Y_2O_3 και το CeO χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές. Η μερική σταθεροποίηση επιτρέπει τη διατήρηση της μετασταθούς τετραγωνικής φάσης σε θερμοκρασίες δωματίου αντί για τη σταθερή μονοκλινική φάση [106].

Στο Σχήμα 1.2.3 αποτυπώνονται αυτές οι δύο φάσεις στο διάγραμμα φάσης $\text{ZrO}_2\text{-ZrCaO}_3$. Στο σύστημα του Σχήματος 1.2.3 παρατηρούνται φάσεις με 3 διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του ZrO_2 , συγκεκριμένα η τετραγωνική, η μονοκλινής και η κυβική. Το καθαρό ZrO_2 υφίσταται μια μετάβαση φάσης από το τετραγωνικό στο μονοκλινές περίπου στους 1150 °C. Αυτή συνοδεύεται από μια σχετικά μεγάλη μεταβολή του όγκου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρωγματώσεις και το κεραμικό υλικό να γίνεται άχρηστο. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί προσθέτοντας CaO σε ποσοστό από 3-7% κ.β. Σε αυτή τη σύσταση και σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C, υπάρχει η κυβική και η τετραγωνική φάση. Με ψύξη μέχρι την θερμοκρασία δωματίου υπό κανονικές συνθήκες ψύξης, η μονοκλινής φάση και η φάση του CaZr_4O_9 δεν σχηματίζονται. Σαν συνέπεια διατηρείται η κυβική και η τετραγωνική φάση με αποτέλεσμα να αποφεύγονται οι ρωγματώσεις [107].



Σχήμα 1.2.3: Ένα τμήμα του διαγράμματος φάσης ζirkονίας-καλσίας [108]

Το τασικό πεδίο μπροστά από μια διαδόμενη ρωγή προκαλεί το μετασχηματισμό των παραμένοντων μετασταθών σωματιδίων τετραγωνικής δομής στη σταθερή μονοκλινική φάση. Μια μικρή αύξηση του όγκου των σωματιδίων συνοδεύει αυτόν τον μετασχηματισμό και το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι οι θλιπτικές τάσεις εμφανίζονται στις επιφάνειες των ρωγμών κοντά στα άκρα, οι οποίες τείνουν να κλείσουν το άνοιγμα της ρωγμής και έτσι, να σταματήσουν την ανάπτυξη της. Αυτή η διαδικασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.4.



Σχήμα 1.2.4: Σχηματική αναπαράσταση της σκλήρυνσης μέσω μετασχηματισμού φάσεων. α) ρωγή που παρακινείται από την αλλαγή φάσεων των σωματιδίων ZrO₂, β) Παρεμπόδιση διάδοσης της ρωγμής λόγω τασικών πεδίων στα άκρα της [106]

Άλλες πρόσφατα αναπτυγμένες τεχνικές αύξησης της δυσθραυστότητας χρησιμοποιούν βελόνες κεραμικών, συνήθως SiC ή Si₃N₄ [106]. Αυτές οι βελόνες μπορούν να εμποδίσουν τη διάδοση της ρωγμής μέσα από:

- Εκτροπή των άκρων των ρωγμών
- Το σχηματισμό γεφυρών μεταξύ των επιφανειών των ρωγμών
- Απορροφώντας ενέργεια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της διέγκυσης καθώς οι βελόνες αποκολλώνται από τη μήτρα
- Προξενώντας μια ανακατανομή των τάσεων σε περιοχές γειτονικές στα άκρα των ρωγμών

Γενικά η αύξηση της περιεκτικότητας σε ίνα βελτιώνει την αντοχή και τη δυσθραυστότητα και αυτό καταδεικνύεται στον Πίνακα 1.2.1 για μήτρα αλούμινας (Al₂O₃) ενισχυμένη με βελόνες SiC. Συνήθως αυτά τα σύνθετα παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε θερμικό σοκ [106].

Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία, ισοστατική συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία και τεχνικές συμπίκνωσης υγρής φάσης. Όσον αφορά εφαρμογές, οι μήτρες αλουμίνας (Al₂O₃) ενισχυμένες με βελόνες SiC χρησιμοποιούνται ως προσθήκες σε εργαλεία κοπής για την επεξεργασία σκληρών μεταλλικών κραμάτων. Οι ζωές των συγκεκριμένων εργαλείων είναι μεγαλύτερες από αυτές των τσιμέντων και των καρβιδίων [106]. Προσθήκη νανοσωματιδίων γραφενίου σε σύνθετο Al₂O₃/Zr₂O₃ αύξησε τη δυσθραυστότητα κατά 40% [12]. Σύνθετα Al₂O₃/Zr₂O₃ έχει δειχθεί ότι είναι βιοσυμβατά με ευρείες εφαρμογές σε προσθετικά αρθρώσεων [44].

Πίνακας 1.2.1: Αντοχές θραύσης και δυσθραυστότητας στη θερμοκρασία δωματίου για διάφορες περιεκτικότητες βελονιών SiC μέσα σε Al₂O₃ [119]

Περιεκτικότητα σε βελόνα SiC (vol%)	Αντοχή στη θραύση (Mpa)	Δυσθραυστότητα (Mpa√m)
0	-	4,5
10	455±55	7,1
20	655±135	7,5-9,0

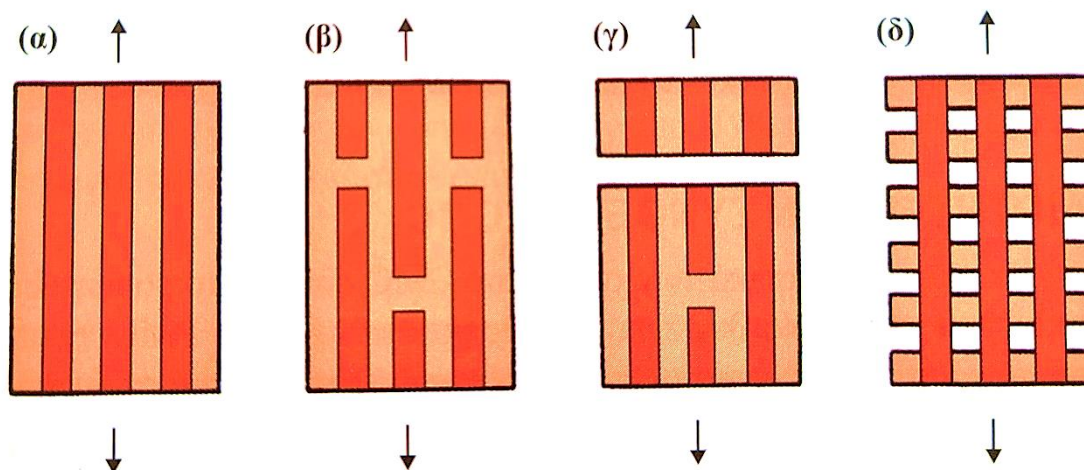
1.2.1 Ιδιότητες σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σύνθετων CMC είναι η μικρορωγμάτωση της μήτρας, φαινόμενο το οποίο δεν έχει αντίστοιχο στα MMC ή PMC. Η σχέση μεταξύ των τιμών του μέτρου ελαστικότητας των υλικών ίνας, E_f και μήτρας, E_m , είναι πολύ σημαντική στα CMC. Ο λόγος E_f/E_m καθορίζει τον βαθμό μικρορωγμάτωσης της μήτρας. Τυπικά, η τιμή παραμόρφωσης θραύσης για μια κεραμική μήτρα είναι πολύ χαμηλή. Κατά συνέπεια, στα MMC και σε θερμοπλαστικά PMC, η παραμόρφωση αστοχίας της μήτρας (ϵ_m) είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερη από αυτή των ινών. Τα περισσότερα μέταλλα χωρίς ενίσχυση, επιδεικνύουν παραμόρφωση θραύσης $\epsilon_m > 10\%$, ενώ τα περισσότερα πολυμερή αστοχούν σε τιμές παραμόρφωσης μεταξύ 3 και 5%. Αυτό σημαίνει ότι τόσο στα MMC όσο και στα PMC, η παραμόρφωση αστοχίας των ινών είναι αυτή που ελέγχει την παραμόρφωση αστοχίας του σύνθετου. Τυπικά, ίνες από υλικά όπως βόριο, άνθρακας και καρβίδιο του πυριτίου επιδεικνύουν τιμές παραμόρφωσης αστοχίας στην τάξη μεγέθους 1-2%. Συγκριτικά, οι παραμορφώσεις αστοχίας για τα περισσότερα υλικά κεραμικής μήτρας είναι μικρότερη από 0,05% [140].

Οι "καταστάσεις" αστοχίας ινών και μήτρας απεικονίζονται με απλοποιημένο τρόπο, στο Σχήμα 1.2.1.1 Στην εικόνα α του Σχήματος 1.2.1.1 φαίνεται η αρχική, άνευ ρωγμών κατάσταση. Στην περίπτωση των MMC και PMC, οι ίνες αστοχούν πρώτες, σε διάφορα ασθενή σημεία κατανεμημένα κατά το μήκος τους (εικόνα β Σχήματος 1.2.1.1). Η τελική ολική αστοχία του σύνθετου θα συμβεί κατά μήκος ενός επιπέδου όπου υπάρχουν οι περισσότερες θραύσεις ινών. Σε ένα CMC με ισχυρή σύνδεση ινών-μήτρας, οι ίνες και η μήτρα θα πρέπει να αστοχούν ταυτόχρονα, στην παραμόρφωση αστοχίας της μήτρας, υπό συνθήκες όπως αυτές που απεικονίζονται στην εικόνα γ του Σχήματος 1.2.1.1. Εν αντιθέσει, σε ένα CMC με ασθενή σύνδεση ινών-μήτρας, η μήτρα θα αρχίσει να ρωγματώνεται πρώτη και οι ίνες θα λειτουργούν ως μηχανισμός γεφύρωσης των τμημάτων της μήτρας (fiber bridging), όπως φαίνεται και στην εικόνα δ του Σχήματος 1.2.1.1 [140].

Συνεπώς, από την άποψη της ανθεκτικότητας (υπό την έννοια της αντίστασης στη διάδοση ρωγμών), γενικά, σε ένα CMC η πολύ ισχυρή σύνδεση ινών-μήτρας δεν είναι επιθυμητή, επειδή οδηγεί σε διάδοση των ρωγμών σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Από την άλλη, με ασθενή διεπιφάνεια εκδηλώνεται το φαινόμενο γεφύρωσης, με αποτέλεσμα οι ίνες να συγκρατούν ικανοποιητικά το

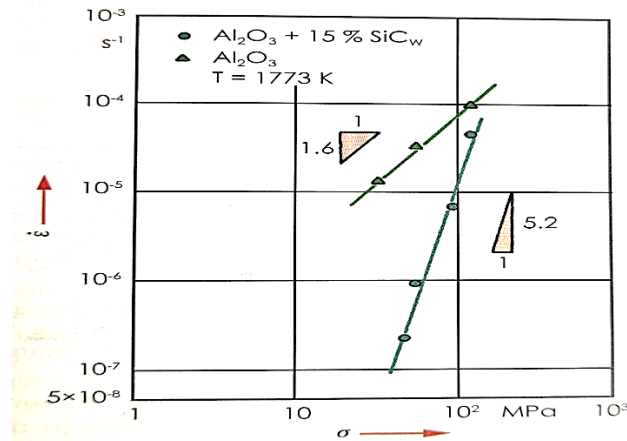
μητρικό υλικό παρά τις μικρορωγμές. Ακόμα και με μικρορωγμές στην κεραμική μήτρα, ένα CMC μπορεί να διατηρήσει έναν εύλογο βαθμό αντοχής. Βεβαίως, το μειονέκτημα είναι ότι οι μικρορωγμές της μήτρας παρέχουν μια εύκολη οδό για την προσβολή των ινών και της διεπιφάνειας από περιβαλλοντικούς παράγοντες.



Σχήμα 1.2.1.1: α) Αρχική, άνευ ρωγμών κατάσταση, β) Στην περίπτωση των MMC και PMC, οι ίνες αστοχούν πρώτες σε διάφορα ασθενή σημεία κατά το μήκος τους. Το σύνθετο θα αστοχήσει κατά μήκος του επιπέδου με το μέγιστο πλήθος θραύσεων ινών, γ) Σε ένα CMC με ισχυρή σύνδεση ινών-μήτρας, οι ίνες και η μήτρα θα πρέπει να αστοχήσουν ταυτόχρονα στην παραμόρφωση αστοχίας της μήτρας, δ) Σε ένα CMC με ασθενή σύνδεση ινών-μήτρας, η μήτρα αρχίζει να ρωγματώνεται πρώτη και οι ίνες λειτουργούν ως μηχανισμός γεφύρωσης που συγκρατεί τα τμήματα μήτρας.

Η αντίσταση σε ερπυσμό κεραμικών υλικών όπως η αλούμινα μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη ινών ή νηματιδίων. Σε σχετικά πειράματα, το σύστημα αλούμινα-ενίσχυση νηματιδίων SiC έδειξε ανώτερη αντίσταση σε ερπυσμό έναντι της πολυκρυσταλλικής αλούμινας [141]. Αυτό είναι εμφανές στο Σχήμα 1.2.1.2, το οποίο απεικονίζει, σε λογαριθμικό γράφημα, το ρυθμό παραμόρφωσης λόγω ερπυσμού ως συνάρτηση της τάσης, σε σταθερή θερμοκρασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι το σύνθετο έχει υψηλότερο εκθέτη ερπυσμού έναντι του μητρικού υλικού χωρίς ενίσχυση. Ο υψηλότερος εκθέτης ερπυσμού υποδεικνύει αλλαγή του εν ενεργεία μηχανισμού ερπυσμού.

Ο εκθέτης ερπυσμού για την πολυκρυσταλλική αλούμινα χωρίς ενίσχυση είναι περίπου 2 και αυτό αιτιολογείται με το σκεπτικό ότι ο μηχανισμός ελέγχου είναι κάποιο είδος ερπυσμού λόγω διάχυσης (diffusion creep). Η τιμή περίπου 5 που έχει παρατηρηθεί για τον εκθέτη ερπυσμού του σύνθετου, είναι ενδεικτική του γεγονότος ότι ο εν ενεργεία μηχανισμός ερπυσμού βασίζεται σε κίνηση διαταραχών του πλέγματος [140].



Σχήμα 1.2.1.2: Καμπύλες ρυθμού παραμόρφωσης λόγω ερπυσμού ως συνάρτηση της τάσης, σε T =σταθερή, για Al_2O_3 με ενίσχυση νηματιδίων SiC και Al_2O_3 χωρίς ενίσχυση [141]

1.2.2 Ανθεκτικότητα σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC

Ο Πίνακας 1.2.2.1 παραθέτει μηχανισμούς αύξησης της δυσθραυστότητας των σύνθετων CMC, υπό την έννοια της αντίστασης τους στη διάδοση ρωγμών.

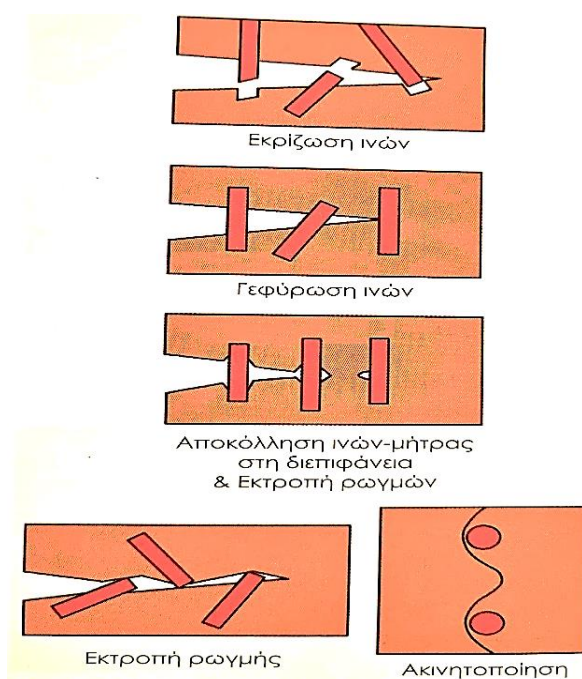
Πίνακας 1.2.2.1: Μηχανισμοί ισχυροποίησης σε σύνθετα κεραμικής μήτρας [140]

Μηχανισμός	Παραδοχή
Προένταση της μήτρας σε θλίψη	Εάν $a_f^1 > a_m^2$, μετά την παραγωγή του το μητρικό υλικό τελεί υπό αξονική θλίψη
Παρεμπόδιση ρωγμών	Η δυσθραυστότητα της 2 ^{ης} φάσης (ίνες ή σωματίδια) είναι μεγαλύτερη της μήτρας, σε τοπικό επίπεδο. Η ρωγμή αναχαιτίζεται και σταματά (φαινόμενο γραμμικής επιφανειακής τάσης)
Εκρίζωση ινών	Οι ίνες (ή νηματίδια) με υψηλή δυσθραυστότητα στην εγκάρσια διεύθυνση προκαλούν αστοχία στη διεπιφάνεια ίνας/μήτρας, η οποία οδηγεί σε εκρίζωση ινών ή περαιτέρω παραμόρφωση
Εκτροπή ρωγμών	Οι ασθενείς διεπιφάνειες ινών/μήτρας εκτρέπουν τη διαδιδόμενη ρωγμή μακριά από την κύρια διεύθυνση
Ισχυροποίηση μέσω μετασχηματισμού φάσεων	Το τασικό πεδίο που επικρατεί στη μήτρα στη θέση απόληξης της ρωγμής μπορεί να υποχρεώσει τα εκεί σωματίδια 2 ^{ης} φάσης (ίνες) σε μετασχηματισμό φάσης που οδηγεί σε διαστολή ($\Delta V > 0$). Αυτή η αύξηση όγκου προκαλεί συμπίεση ικανή να κλείσει τη ρωγμή

¹ a_f =συντελεστής γραμμικής διαστολής ίνας

² a_m =συντελεστής γραμμικής διαστολής μήτρας

Οι μικρορωγματώσεις της μήτρας, οι αποκολλήσεις ινών/μήτρας που οδηγούν σε εκτροπή ρωγμών και εκρίζωση ινών, όπως επίσης και η ισχυροποίηση μέσω μετασχηματισμού φάσεων, είναι διεργασίες ανάλωσης ενέργειας που οδηγούν σε αύξηση του έργου θραύσης, δηλαδή της αντίστασης που προβάλλει το υλικό στην ανάπτυξη και διάδοση ρωγμών. Το Σχήμα 1.2.2.1 δίνει μια σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών ανάλωσης ενέργειας που μπορούν να ενεργοποιηθούν σε σύνθετα CMC [140].

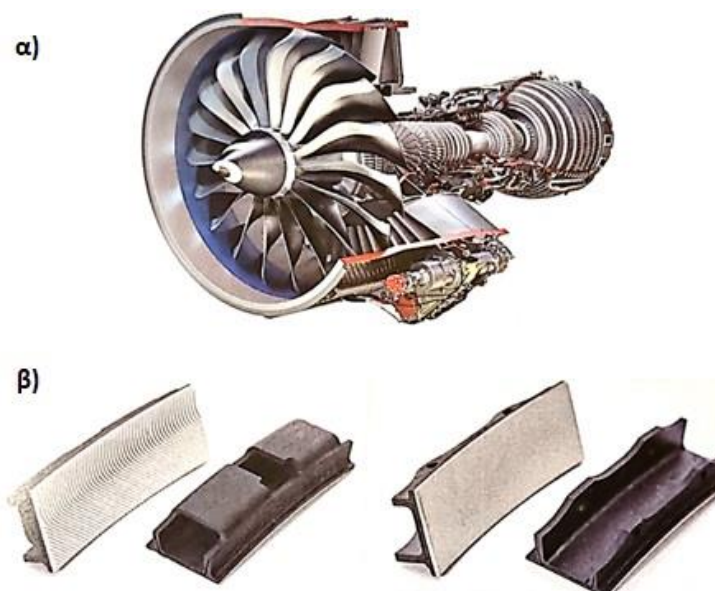


Σχήμα 1.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση ορισμένων μηχανισμών αύξησης ανθεκτικότητας (διεργασίες ανάλωσης ενέργειας) που μπορούν να επενεργούν σε σύνθετα CMC [140]

Βασικός στόχος στα σύνθετα CMC είναι η αύξηση της ανθεκτικότητας. Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή έχουν εξ αρχής υψηλές τιμές στα περισσότερα κεραμικά. Εάν η ανάπτυξη των ρωγμών μπορεί να παρεμποδιστεί με κάποιο τρόπο τότε θα απαιτείται μεγαλύτερη τάση για να συνεχιστεί η διάδοσή τους. Η προσθήκη ινών (κεραμικών ή μεταλλικών) αναλαμβάνει αυτό το ρόλο. Ο μηχανισμός ισχυροποίησης μέσω εκτροπής ρωγμών αναφέρεται σε μια ρωγμή του μητρικού υλικού που καθώς φτάνει στη διεπιφάνεια, εκτρέπεται από την πορεία της και διαδίδεται κατά μήκος της διεπιφάνειας αντί να διαπεράσει την ίνα. Η γεφύρωση (bridging) ρωγμών από τις ίνες έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση μεγέθους ατελειών στη μήτρα [140].

1.2.3 Εφαρμογές σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας CMC

Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Μια βολική κατηγοριοποίηση βασίζεται στη διάκριση μεταξύ αεροκατασκευών και λοιπών εφαρμογών. Τα σύνθετα CMC μπορούν να επιφέρουν βελτιώσεις στην απόδοση πάσης φύσεως εναέριων οχημάτων. Στο Σχήμα 1.2.3.1(α) φαίνεται σε προοπτική μια τομή του κινητήρα LEAP της εταιρίας General Electric, στον οποίο χρησιμοποιούνται καλύμματα κατασκευασμένα από σύνθετο SiC/SiC, ενώ στο Σχήμα 1.2.3.1(β) παρουσιάζονται διάφορα καλύμματα. Τα εξαρτήματα αυτά χρησιμοποιούνται στο τμήμα υψηλών θερμοκρασιών των στροβιλοκινητήρων πολιτικών αεροσκαφών. Ο LEAP ήταν ο πρώτος εμπορικά διαθέσιμος αεριοστρόβιλος κινητήρας στον οποίο χρησιμοποιήθηκαν καλύμματα από CMC στο τμήμα υψηλής πίεσης του στρόβιλου. Με το σύνθετο CMC να έχει το 1/3 της πυκνότητας των υπερκραμάτων νικελίου, αυτά τα ελαφροβαρή εξαρτήματα οδηγούν σε μείωση του συνολικού βάρους του κινητήρα και κατ' επέκταση, βελτίωση απόδοσης καυσίμου. Επιπλέον, η εξαιρετική αντοχή των CMC στη θερμότητα μειώνει τις απαιτήσεις ψύξης στο τμήμα υψηλών θερμοκρασιών του κινητήρα [140].



Σχήμα 1.2.3.1: α) Προοπτική τομή αεριοστρόβιλου κινητήρα LEAP, όπου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σύνθετα CMC SiC/SiC, β) Καλύμματα από σύνθετο SiC/SiC, τα οποία χρησιμοποιούνται στα τμήματα υψηλής πίεσης του στρόβιλου του κινητήρα [142]

Ένας άλλος σημαντικός τομέας εφαρμογής των CMC είναι η κατασκευή ένθετων πλακιδίων για εργαλειομηχανές κοπής. Ειδικότερα, σύνθετα με ενίσχυση νηματιδίων SiC σε μήτρα από αλούμινα (SiC/Al₂O₃) χρησιμοποιούνται ως εργαλεία κοπής σε υψηλής ταχύτητας εξοπλισμό κοπής υπερκραμάτων. Για παράδειγμα, κατά την κοπή τεμαχίων από κράμα Inconel 718, τα εργαλεία από SiC/Al₂O₃ επιδεικνύουν απόδοση βελτιωμένη κατά το τριπλάσιο έναντι των συμβατικών κεραμικών εργαλείων και κατά το οκταπλάσιο έναντι των εργαλείων από επι-στοιχειωμένα καρβίδια [140].

Σύνθετα κεραμικών ιών Nextel 312 σε μήτρα SiC μπορούν να αξιοποιηθούν σε φίλτρα τύπου candle, για τη συλλογή και απομάκρυνση ανεπιθύμητων σωματιδίων από ροές αερίων υψηλών θερμοκρασιών, έως 1000 °C. Τα συλλεγόμενα σωματίδια απομακρύνονται μέσω ενός συστήματος παλμικού ψεκασμού. Τα φίλτρα αυτά εξαλείφουν την ανάγκη ψύξης της ροής αερίου πριν από το φιλτράρισμα. Αυτό αυξάνει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας και μειώνει το κόστος και την πολυπλοκότητα που συνεπάγεται η χρήση εναλλακτικών μεθόδων καθαρισμού. Ισχυροποιούν τη δομή σύνθετου με αποτέλεσμα αυτά τα κεραμικά φίλτρα να επιδεικνύουν άριστη αντίσταση σε θερμικό αιφνιδιασμό. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε προηγμένων τεχνολογιών συστήματα παραγωγής ενέργειας, όπως οι σταθμοί καύσης ρευστοποιημένης κλίνης υπό πίεση [140].

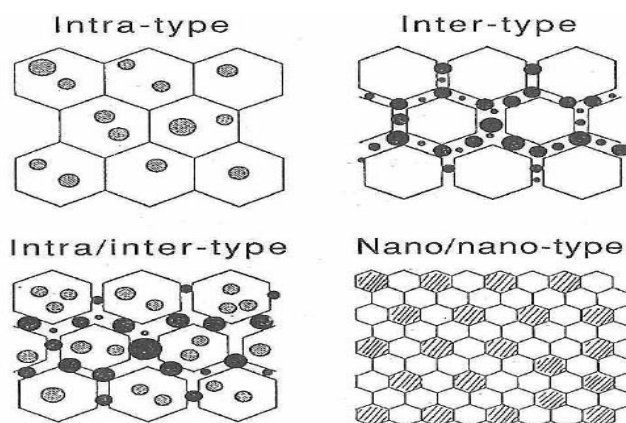
Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα εφαρμογή των CMC είναι στην κατασκευή συστημάτων θέρμανσης (λέβητες, καυστήρες) τα οποία μεταδίδουν τη θερμότητα δια ακτινοβολίας (radiant burners). Η μεταφορά θερμότητας ανάμεσα σε δύο αντικείμενα μπορεί να πραγματοποιηθεί με αγωγή, όταν τα δύο αντικείμενα βρίσκονται σε επαφή, με συναγωγή ή με ακτινοβολία. Στους καυστήρες τύπου radiant, η θερμότητα από την καύση (συνήθως αερίων) μεταφέρεται στους κεραμικούς αγωγούς του συστήματος και από εκεί, η θερμική ενέργεια μεταδίδεται, δια ακτινοβολίας, στο εκάστοτε φορτίο (το προς θέρμανση υλικό) [140].

Προκειμένου να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα τα CMC πρέπει να ξεπεραστούν τα εξής εμπόδια: α) τα υψηλά κόστη παραγωγής, β) η καθιερωμένη φιλοσοφία σχεδιασμού, γ) η έλλειψη μοντέλων για την εκτίμηση της αντοχής και της δυσθραυστότητας. Η κατασκευή εξαρτημάτων πολύπλοκης γεωμετρίας μέσω συμπίεσης εν θερμώ δεν είναι πάντοτε οικονομικά πρόσφορη. Δύο εναλλακτικές οδοί παραγωγής, για CMC με μη-υαλώδεις μήτρες, είναι η πυροσυσσωμάτωση και ο συνδυασμός πυροσυσσωμάτωσης με ισοστατική συμπίεση εν θερμώ [140].

1.2.4 Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας αλούμινας με ενίσχυση σωματιδίων νικελίου

Ένα βασικό κεραμικό που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία προηγμένων κεραμικών υλικών και θεωρείται βασικό δομικό υλικό είναι η αλούμινα (Al_2O_3). Κεραμικά μήτρας αλούμινας χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των μοναδικών μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους, αλλά και λόγω της βιοσυμβατότητας τους. Παρ' όλ' αυτά όμως, λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας πυροσυσσώματωσης τους αλλά και της χαμηλής αντοχής τους σε θραύση, έχει περιοριστεί η ευρεία εφαρμογή τους. Έχει δειχθεί όμως, ότι ενσωματώνοντας τις κατάλληλες δεύτερες φάσεις σε κεραμικά μήτρας αλούμινας μπορεί να μειωθεί η θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης τους, να ελεγχθεί η μικροδομή τους και να αυξηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες [9].

Ο Niihara το 1991 [10] ανέφερε ότι νανοσύνθετα ενισχυμένα με δεύτερη φάση, τάξης υπο-μικρόμετρου ή νανόμετρου, δείχνουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 1.2.4.1, ταξινόμησε τα νανοσύνθετα υλικά σε 3 κατηγορίες. Πρώτον, ο διακρυσταλλικός τύπος, όπου τα σωματίδια 2^{ης} φάσης βρίσκονται μέσα στους κόκκους της μήτρας. Δεύτερον, ο περικρυσταλλικός τύπος, όπου τα σωματίδια 2^{ης} φάσης βρίσκονται στα όρια των κόκκων της μήτρας. Τρίτον, ο νάνο/νάνο τύπος, όπου τα σωματίδια 2^{ης} φάσης και οι κόκκοι της μήτρας έχουν το ίδιο περίπου μέγεθος.



Σχήμα 1.2.4.1: Κατηγοριοποίηση νανοσύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας [10]

Ο Yoshida το 1998 [10] παρατήρησε ότι ένα μικρό ποσοστό από οξειδία σπάνιων γαιών βελτίωσε σημαντικά την αντοχή ερπυσμού της αλούμινας. Τα ιόντα των σπάνιων γαιών βρέθηκαν να διεισδύουν στα όρια των κόκκων χωρίς να

σχηματίζουν άμορφης ή δεύτερης φάσης σωματίδια. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι ένα μικρό ποσοστό κατάλληλων προσθετικών βελτιώνει τον ατομικό δεσμό στα όρια μήτρας/σωματιδίων στα νανοσύνθετα.

Η ανάπτυξη σύνθετων με κεραμική μήτρα και μεταλλικά σωματίδια γίνεται με σκοπό τη βελτίωση μηχανικών και λειτουργικών ιδιοτήτων των κεραμικών υλικών, όπως ευθραυστότητα, σκληρότητα, φερρομαγνητισμό και διηλεκτρική συνέχεια. Η μικροδομή αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από συνέχεια δύο ή παραπάνω φάσεων. Και τα υλικά παρουσιάζουν πολυλειτουργικές μακροσκοπικές ιδιότητες, σαν άμεσο αποτέλεσμα των ειδικών ιδιοτήτων κάθε φάσης. Οι συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές κατεργασίας για τέτοια σύνθετα περιλαμβάνουν: ελεύθερη ή με βοήθεια πίεσης διείσδυση τηγμένου μετάλλου σε πορώδη κεραμικά, διήθηση αντιδραστικών μετάλλων και αντιδράσεις αντικατάστασης [7].

Η διασπορά νικελίου σε νανοσύνθετα κεραμικής μήτρας, αποτελούμενη από αλούμινα, έχει τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια. Ένας από τους λόγους είναι ότι οι μηχανικές ιδιότητες της αλούμινας βελτιώνονται σημαντικά με την προσθήκη νικελίου. Επιπλέον, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί τεχνική ελεύθερης πυροσυσσωμάτωσης για τη συνένωση νικελίου (Ni) - σκληρυνόμενης αλούμινας (Al₂O₃), η οικονομική δυναμική των σύνθετων είναι υψηλή. Όμως, παρά το γεγονός ότι η αντίσταση σε οξείδωση του νικελίου είναι εξάισια ανάμεσα στα μέταλλα, η προσθήκη εγκλεισμάτων νικελίου σε αλούμινα υποβαθμίζει τη φυσική του αντίσταση σε οξείδωση. Ένα παράδειγμα σημαντικής βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων της αλούμινας με την προσθήκη νικελίου φαίνεται στον Πίνακα 1.2.4.1.

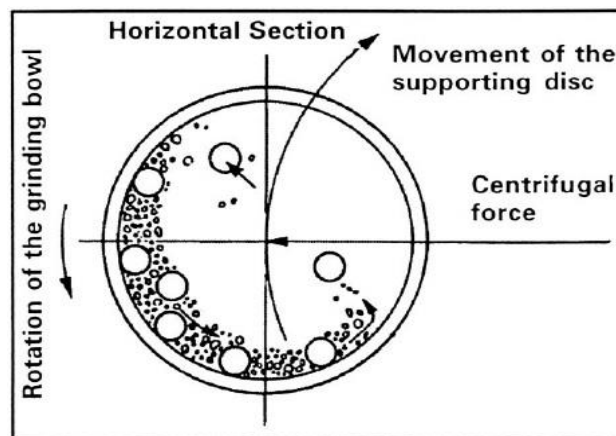
Πίνακας 1.2.4.1: Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων αλούμινας (Al₂O₃) με την προσθήκη νικελίου (Ni) σε αντοχή και σκληρότητα σε διάφορες συστάσεις [112]

Σύσταση (%)	Σχετική Πυκνότητα(%)	Δυσθραυστότητα (MPa√m)	Τεχνική πυκνοποίησης
Al ₂ O ₃ +4.7% Ni	97	5,5	Συμπίεση εν θερμώ
Al ₂ O ₃ +5.0% Ni	100	3,5	Συμπίεση εν θερμώ
Al ₂ O ₃ +13.5% Ni	98	6,5	Ελεύθερη Πυροσυσσωμάτωση
Al ₂ O ₃ +35.0% Ni	97	12,1	Αντιδραστική συμπίεση

1.3 Η χρήση του σφαιρόμυλου ως μέσου ομογενοποίησης των κόνεων σε νανοσύνθετα υλικά

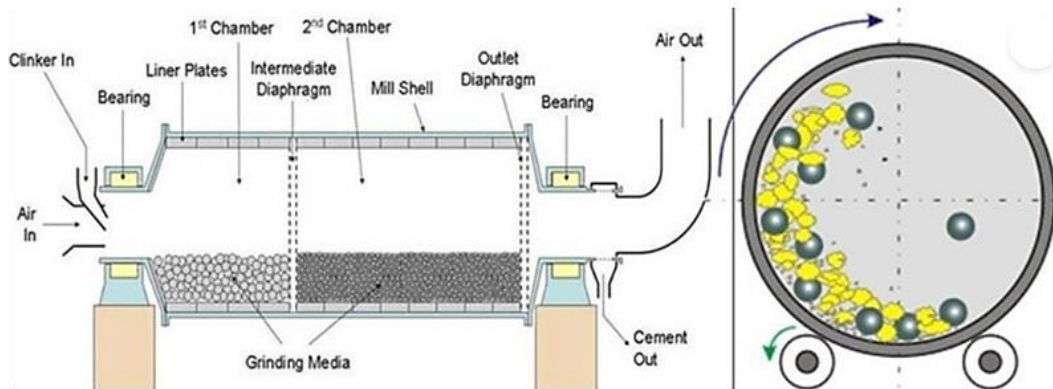
Παρακάτω, αναλύονται διάφοροι τύποι συσκευών σφαιρόμυλων που χρησιμοποιούνται για την ομογενοποίηση μειγμάτων:

➤ **Πλανητικοί σφαιρόμυλοι:** χρησιμοποιούνται πολύ συχνά, ειδικά στην Ευρώπη. Είναι κατάλληλοι εξαιτίας της μικρής ποσότητας που απαιτείται (λίγα μόνο γραμμάρια) για πειραματικές διαδικασίες σε εργαστηριακό επίπεδο. Η ενέργεια της κρούσεως μπορεί να μεταβληθεί, αν μεταβάλουμε την ταχύτητα περιστροφής. Μπορούμε να έχουμε ακόμη χαμηλής ή υψηλής ενέργειας σφαιρόμυλους. Στο Σχήμα 1.3.1 αναπαρίσταται ο τρόπος λειτουργίας ενός πλανητικού σφαιρόμυλου [15].



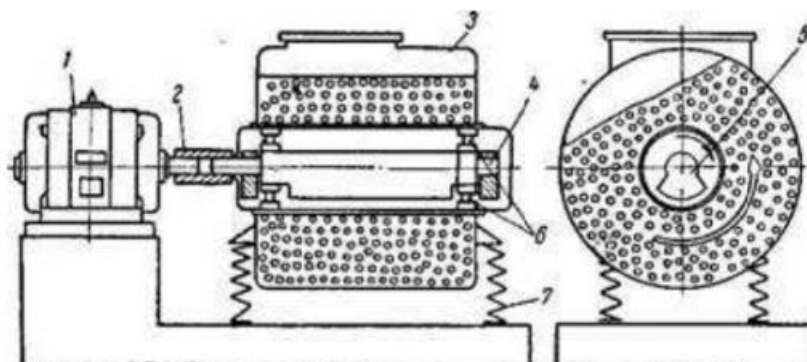
Σχήμα 1.3.1: Αναπαράσταση κίνησης σφαιρών σε πλανητικό σφαιρόμυλο [15]

➤ **Οριζόντιοι σφαιρόμυλοι:** Οι οριζόντιοι σφαιρόμυλοι είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συσκευές για τη μηχανική κραματοποίηση. Η διάμετρος του δοχείου είναι αρκετά μεγάλη - της τάξεως του 1m. Η περιστροφή γίνεται γύρω από οριζόντιο άξονα και η μέγιστη ταχύτητα περιστροφής θα πρέπει να διευθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να εμποδίζεται η διαφυγή των σφαιρών από τα εσωτερικά τοιχώματα του μύλου. Στην ταχύτητα αυτή οι σφαίρες πέφτουν από το μέγιστο ύψος επιτυγχάνοντας μέγιστη ενέργεια σύγκρουσης. Χρησιμοποιούνται συνήθως σε βιομηχανική κλίμακα λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. Χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 1.3.2 η διάταξη ενός οριζόντιου σφαιρόμυλου.



Σχήμα 1.3.2: Διάταξη οριζόντιου σφαιρόμυλου [16]

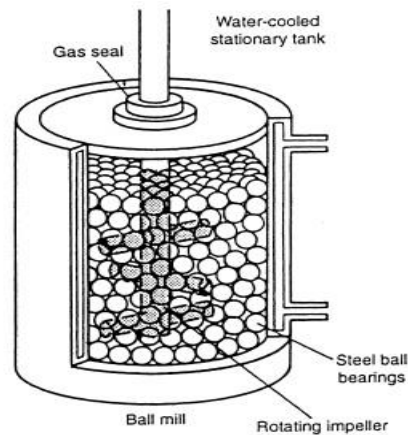
➤ **Δονούμενοι σφαιρόμυλοι:** Οι κρουστικοί σφαιρόμυλοι χρησιμοποιούνται για μικρές ποσότητες μίγματος κόνεων. Αυτό το είδος των μύλων, το οποίο είναι κατάλληλο για ερευνητικούς σκοπούς, είναι ευρύτατα διαδεδομένο στις Η.Π.Α. Ανακινεί τις σφαίρες και το μίγμα των κόνεων στις τρεις ορθογώνιες διευθύνσεις. Συγκρινόμενοι με τους σφαιρόμυλους τριβής και ταλάντωσης έχουν απόδοση υψηλής ενέργειας. Είναι δυνατό να επιτευχθεί υψηλή ενέργεια αλέσεως χρησιμοποιώντας υψηλές συχνότητες και μεγάλο εύρος ταλάντωσης. Στο Σχήμα 1.3.3 αναπαρίσταται η αρχή λειτουργίας και η βασική διάταξη ενός δονούμενου σφαιρόμυλου.



Σχήμα 1.3.3: Αρχή λειτουργίας ενός δονούμενου σφαιρόμυλου. 1) Μοτέρ, 2) Μεταφορά ενέργειας, 3) Κυρίως σώμα, 4) Άξονας, 5) Ανισορροπία που προκαλείται από την διαφορά της μάζας γύρω από τον άξονα, 6) ρουλεμάν, 7) ελατήρια [17]

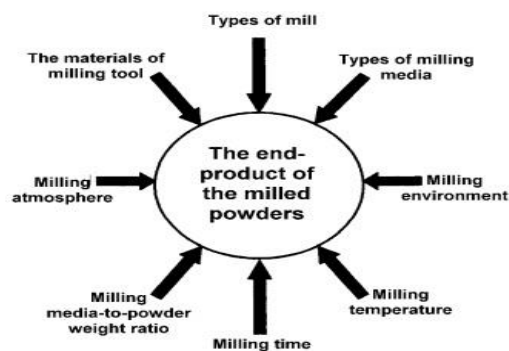
➤ **Σφαιρόμυλοι τριβής:** Η μηχανική τριβή είναι μια πολλαπλών εφαρμογών διαδικασία και μια από τις τελευταίες - με μηχανική διαδικασία - μεθόδους για τη σύνθεση διαφορετικών τύπων υλικών σε μεγάλες ποσότητες. Ένας κεντρικός

άξονας, στον οποίο προσαρμύζονται πτερωτές, περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα και προσκρούει με σφαίρες και μίγμα κόνεων δημιουργώντας υψηλή ενέργεια τριβής μεταξύ τους και με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται μηχανική κραματοποίηση. Η μέγιστη ταχύτητα περιστροφής συνήθως δεν ξεπερνά τα 250rpm, ενώ μπορεί να παρατηρηθεί μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας από 100 ως 200 °C. Στο Σχήμα 1.3.4 φαίνεται η διάταξη ενός σφαιρόμυλου τριβής.



Σχήμα 1.3.4: Μία βασική διάταξη και η αρχή λειτουργίας ενός σφαιρόμυλου τριβής με τους περιστρεφόμενους βραχίονες γύρω από έναν άξονα [15]

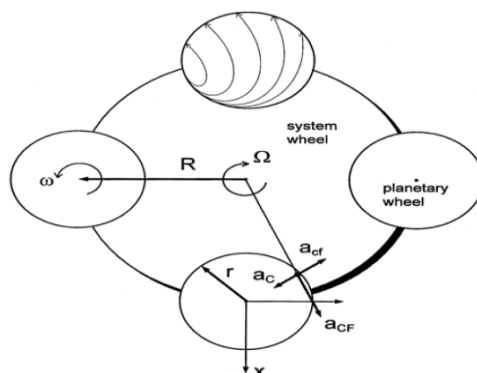
Στο Σχήμα 1.3.5 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση των παραγόντων που επηρεάζουν την διαδικασία μηχανικής κραματοποίησης (Mechanical Alloying) κατά την άλεση στα διάφορα είδη μύλων.



Σχήμα 1.3.5: Σχηματική αναπαράσταση των παραγόντων που επηρεάζουν την διαδικασία της μηχανικής κραματοποίησης (Mechanical Alloying) [13]

Η σημαντικότερη παράμετρος στους πλανητικούς μύλους είναι η ένταση της πρόσκρουσης των σφαιρών άλεσης. Έτσι, για την απλή ανάμειξη χρειάζεται

μικρή ένταση πρόσκρουσης των σφαιρών, ενώ για τον μηχανικό κατακερματισμό και τη μηχανική συσσωμάτωση είναι αναγκαίες υψηλές ενέργειες πρόσκρουσης. Στο Σχήμα 1.3.6 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του δοχείου και του κεντρικού υποδοχέα του δοχείου, ο οποίος περιστρέφεται με αντίθετη φορά από αυτή του δοχείου.



Σχήμα 1.3.6: a_{cf} είναι η φυγόκεντρος επιτάχυνση του δοχείου και a_{cF} η φυγόκεντρος επιτάχυνση του κεντρικού υποδοχέα [19]

1.3.1 Τεχνικές προετοιμασίας κόνων για τη δημιουργία νανოსύνθετων υλικών μήτρας αλούμινας

Για την δημιουργία νανოსύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας, έχει δειχθεί, μέσα από σύνθετα κεραμικής μήτρας, η αναγκαιότητα της ομογενοποίησης και το σωστό μέγεθος των εγκλεισμάτων διασποράς. Για αυτό έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες με σκοπό την επιθυμητή κατασκευή των σύνθετων αυτών και την εξασφάλιση της επιθυμητής μικροδομής. Έτσι για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης του υλικού και τη λήψη της επιθυμητής μικροδομής, απαιτείται αρχικά η σωστή σύνθεση και προετοιμασία των κόνων που θα χρησιμοποιηθούν, ώστε τελικά να επιτευχθεί μια αρκετά ομογενοποιημένη δομή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μετά από τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, ένα καλό νανοςύνθετο υλικό το οποίο μετά θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη αλλά και χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Παρατίθενται μερικά παραδείγματα τεχνικών παραγωγής κόνων προς δημιουργία νανοςύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας.

➤ *Παράδειγμα 1:* Για την παρασκευή νανοςύνθετων υλικών μήτρας αλούμινας (Al_2O_3) και διασποράς νικελίου (Ni), αρχικά σκόνη αλούμινας αλέσθηκε σε

σφαιρόμυλο μαζί με σκόνη οξειδίου του νικελίου (NiO) σε αιθυλική αλκοόλη για 24 ώρες (h). Τα μέσα άλεσης ήταν μύλος και σφαίρες ζirkονίας. Ο πολτός των αναμειγμένων σκονών ξηράθηκε σε περιστροφικό αποστακτήρα. Οι ξηραμένοι σβώλοι συνθλίφθηκαν και κοσκινίσθηκαν. Έπειτα σχηματίστηκαν συσσωματώματα της αναμειγμένης πούδρας με μονοαξονική συμπίεση σε πρέσα στα 44 Mpa [112].

➤ *Παράδειγμα 2:* Μια άλλη περίπτωση παρασκευής νανοσύνθετων υλικών μήτρας αλούμινας (Al_2O_3) και διασποράς νικελίου (Ni) με διαφορετικό τρόπο προετοιμασίας των κόνεων είναι αρχικά οι σκόνες να είναι οξείδια του νικελίου (NiO) και $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, μέσα σε απεσταγμένο νερό. Για τη δημιουργία πολφού χρησιμοποιείται και 2% κ.β του ολικού βάρους των δύο κόνεων, πολύ-αιθυλενογλυκόλη ως μέσο διασποράς, με τη χρήση υπερήχων. Στον πολφό προστίθεται μεγάλη ποσότητα $NH_3 \cdot H_2O$ για την υδρόλυση του $Al(NO_3)_3$ σε $Al(OH)_3$. Τα τελικά κατακρημνίσματα φιλτράρονται, εκπλένονται σε απεσταγμένο νερό και ξηραίνονται στους 70 °C για 24 h. Το στερεό μείγμα θερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία για 2 h για να αναχθεί το $Al(OH)_3$ σε Al_2O_3 . Οι σύνθετες πούδρες αλέσθηκαν σε σφαιρόμυλο σε υγρό περιβάλλον καθαρής αιθανόλης για 24 h με σφαιρίδια $\alpha-Al_2O_3$ και ανάχθηκαν στους 700 °C για 4 h σε ατμόσφαιρα H_2 [113].

➤ *Παράδειγμα 3:* Σε ακόμα ένα σύστημα νανοσύνθετων υλικών μήτρας αλούμινας (Al_2O_3) και διασποράς νικελίου (Ni), η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών ξεκίνησε από πούδρες αλούμινας και νιτρικού του νικελίου $Ni(NO_3)_2$. Οι αρχικές πούδρες αναμείχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Το ποσοστό νικελίου ελέγχθηκε για να δώσει τελικά 5% κ.β νικέλιο στο σύνθετο μετά την πυροσυσσωμάτωση. Η αφύγρανση έγινε με ξήρανση σε θερμαινόμενη πλάκα. Το υπόλειμμα εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό δύο φορές και ξηράθηκε σε φούρνο για 24 h. Η αποξηραμένη μάζα συνθλίφθηκε και περάστηκε από πλαστικό κόσκινο. Ακολούθησε αναγωγή της πούδρας σε ξηρό υδρογόνο στους 150 °C για 12 h. Η ανηγμένη πούδρα αλέσθηκε ξανά σε αιθυλική αλκοόλη για 4 h για να σπάσουν τα όποια συσσωματώματα είχαν δημιουργηθεί. Το μείγμα ξηράθηκε σε συσκευή εξάτμισης με περιστροφικό εξάτμιστή και κοσκινίστηκε. Ακολούθως δημιουργήθηκαν συσσωματώματα ομογενοποιημένης πούδρας με μονοαξονική πίεση σε πρέσσα, με την πίεση που ασκήθηκε να είναι 56 Mpa [14].

Αυτό το οποίο διακρίνεται στις τεχνικές προετοιμασίας και ομογενοποίησης νανοσύνθετων υλικών που αναφέρθηκαν, προκειμένου να ομογενοποιηθούν, είναι η σημαντικότητα της υγρής άλεσης καθώς και ο σφαιρόμυλος στη διαδικασία.

1.4 Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης και διάφορες τεχνικές της σε νανοσύνθετα υλικά

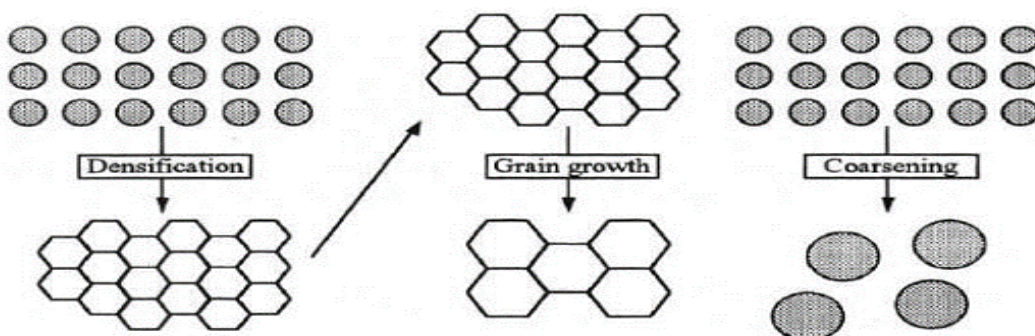
Πυροσυσσωμάτωση ονομάζεται η διαδικασία όπου επέρχεται δομική διασύνδεση των επιμέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και μέγεθος των πόρων [139]. Η πυροσυσσωμάτωση είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο κατά το οποίο αρκετές διεργασίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και μπορεί να συμβεί είτε με την παρουσία είτε με την απουσία υγρής φάσης.

Όταν η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας τήγματος το οποίο δρα ως συνδετικό ονομάζεται πυροσυσσωμάτωση μέσω αντιδρώντος υγρού (reactive liquid phase sintering), ενώ όταν η πυροσυσσωμάτωση γίνεται χωρίς τήξη των πρώτων υλών, η διεργασία ονομάζεται πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης (solid state sintering) [139].

Η μακροσκοπική κινητήριος δύναμη κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης είναι η μείωση της περίσσειας ενέργειας που σχετίζεται με τις επιφάνειες. Αυτό συμβαίνει με δύο μηχανισμούς: [20]

- Με τη μείωση του εμβαδού της συνολικής επιφάνειας, αυξάνοντας το μέγεθος των σωματιδίων (coarsening).
- Με την εξάλειψη στερεών ή αέριων διεπιφανειών και τη δημιουργία περιοχών κόκκων, ακολουθούμενη από ανάπτυξη μικροδομών, που οδηγεί στη συμπύκνωση (densification/grain-growth).

Η χαρακτηριστική περίπτωση πυροσυσσωμάτωσης στερεάς κατάστασης (solid state sintering) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.1.



Σχήμα 1.4.1: Πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης [20]

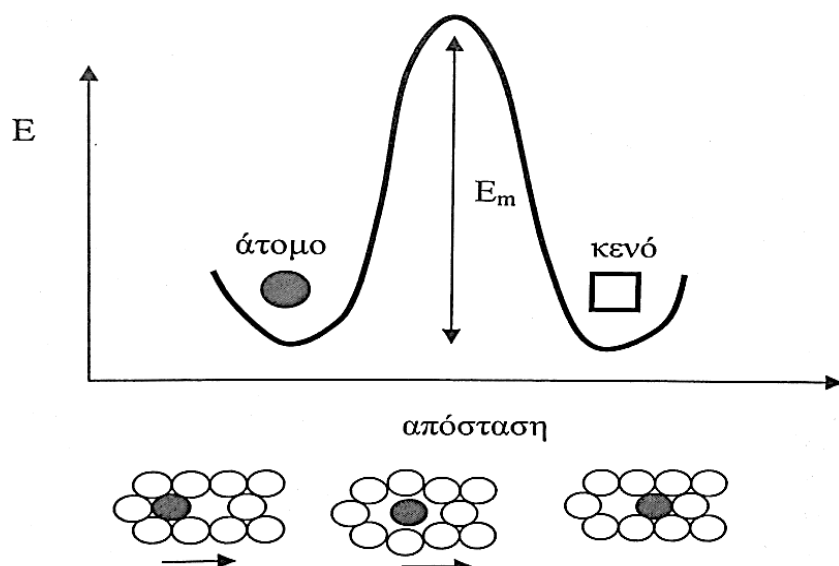
Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης αρχίζει συνήθως σε θερμοκρασία ίση με την μισή ή τα 2/3 της θερμοκρασίας του σημείου τήξεως των πρώτων υλών του κεραμικού σώματος. Πριν το θερμαινόμενο κεραμικό φτάσει σε αυτή τη θερμοκρασία λαμβάνουν χώρα ξήρανση, αποσύνθεση των οργανικών προσθέτων, απομάκρυνση με εξάτμιση του χημικά προσδεμένου νερού από τις επιφάνειες, πυρόλυση των σωματιδίων από τα οργανικά των πρώτων υλών, αλλαγές της οξειδωτικής κατάστασης ορισμένων μετάλλων μετάβασης και ιόντων αλκαλικών γαιών, αποσύνθεση ανθρακικών, θειικών και άλλων προσθετικών υλικών. Ημιτελής απομάκρυνση του συνδετικού και ανεξέλεγκτη θερμόλυση του υλικού μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία πολλαπλών ατελειών στο προϊόν [139].

Κατά τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης παρατηρούνται αλλαγές στη μικροδομή του κεραμικού, όπως αλλαγές στο σχήμα και μέγεθος των πόρων και των κόκκων. Οι μεταβολές αυτές οδηγούν σε ένα μετασχηματισμό της μικροδομής προκαλώντας μετατροπή από πορώδες και μηχανικά αδύναμο σε ένα σταθερό πυκνής δομής κεραμικό υλικό. Πριν την έψηση ένα κεραμικό σώμα, μορφοποιημένο από συμπίεση σκόνης, συνήθως αποτελείται από διακεκριμένους κόκκους που διαχωρίζονται μεταξύ τους με πόρους που καταλαμβάνουν από 25-60% του συνολικού όγκου του υλικού [139].

Η φύση και η ένταση των δεσμών που δημιουργούνται κατά την πυροσυσσωμάτωση στηρίζεται σε μηχανισμούς μεταφοράς μάζας. Οι μεταβολές οφείλονται στη μείωση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας του υλικού που μπορεί να προκληθεί με αναδιάταξη των ατόμων του στερεού λόγω της επίδρασης θερμοκρασίας. Τα άτομα του στερεού μετακινούνται υπό την επίδραση της θερμοκρασίας τείνουν να μεταβάλλουν το σχήμα των κόκκων ώστε να μειωθεί η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του συστήματος. Δύο σωματίδια που έρχονται σε επαφή δένονται μεταξύ τους σχηματίζοντας λαιμό στο σημείο επαφής. Το μήκος του λαιμού μεγαλώνει με τον χρόνο.

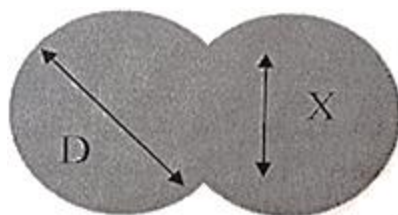
Η διάχυση είναι μια διαδικασία που ενεργοποιείται με τη θερμοκρασία. Θα πρέπει να προσφερθεί στο σύστημα μια ελάχιστη ενέργεια ικανή να μετακινήσει άτομα ή ιόντα σε γειτονικές θέσεις που θα είναι κενές ή θα δημιουργηθούν. Ο αριθμός των πλεγματικών κενών σε ένα κρύσταλλο είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες ένας σημαντικός αριθμός ατόμων αλλάζει θέσεις τυχαία στο πλέγμα δημιουργώντας κενές θέσεις (πλεγματικά κενά). Η απαραίτητη ενέργεια για να μεταπηδήσει ένα άτομο από την πλεγματική θέση που

βρίσκεται σε μια κενή θέση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης E_m για κίνηση των κενών (Σχήμα 1.4.2) [139].



Σχήμα 1.4.2: Διάγραμμα ενέργειας ενεργοποίησης απόστασης ατόμου με πλεγματο κενό σε κρυσταλλικό πλέγμα [139]

Ο αντικειμενικός σκοπός της πυροσυσσωμάτωσης είναι η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας, που πραγματοποιείται με αντίστοιχη μείωση της ειδικής επιφάνειας του κεραμικού. Μια εκτίμηση του βαθμού πυροσυσσωμάτωσης ενός κεραμικού είναι ο σχετικός λόγος του λαιμού, X/D , δηλαδή ο λόγος της διαμέτρου του λαιμού που σχηματίζεται (X) ως προς τη διάμετρο του σωματιδίου (D), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4.3. Παράλληλα με την αύξηση του λαιμού, το κεραμικό σώμα συρρικνώνεται, πυκνοποιείται και αυξάνει σε μηχανική αντοχή [139].

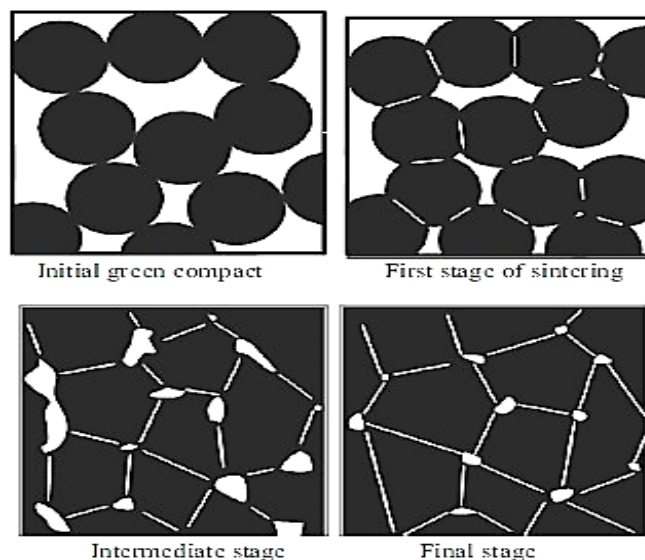


Σχήμα 1.4.3: Δύο σωματίδια που σχηματίζουν «λαιμό» κατά τη συσσωμάτωσή τους

Τα γεωμετρικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης διαχωρίζονται σε τρία στάδια. Το αρχικό στάδιο όπου τα σωματίδια σχηματίζουν δεσμούς στα σημεία επαφής, το ενδιάμεσο στάδιο όπου δημιουργείται μια συνεχής πορώδης δομή με την

πυκνότητα του υλικού να έχει τιμή το 70-92% της θεωρητικής και το τελικό στάδιο όπου η ανάπτυξη των κόκκων οδηγεί σε σφαιρικούς και απομονωμένους πόρους.

Στο Σχήμα 1.4.4 απεικονίζονται οι αλλαγές αυτές στη μικροδομή του υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωση.



Σχήμα 1.4.4: Αλλαγές στη μικροδομή του υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωση [20]

Στα σύνθετα υλικά συνήθως εφαρμόζεται η πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης και περισσότερο χρησιμοποιείται ο μηχανισμός δημιουργίας περιοχών κόκκων, ακολουθούμενη από ανάπτυξη μικροδομών που οδηγεί στη συμπύκνωση. Η πυροσυσσωμάτωση των κόνεων γίνεται πάντα σε αδρανή ή αναγωγική ατμόσφαιρα για να δώσει ως αποτέλεσμα ομογενοποιημένα υλικά και με κυριότερο σκοπό την αποφυγή αντίδρασης των αρχικών υλικών με το περιβάλλον, δηλαδή την αποφυγή οξείδωσής τους. Διάφορες τεχνικές όμως χρησιμοποιούνται. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη, πιθανόν και λόγω κόστους αλλά και απλούστευσης της διαδικασίας, είναι η ελεύθερη πυροσυσσωμάτωση ενός σταδίου (pressureless sintering). Κατά την ελεύθερη πυροσυσσωμάτωση οι αρχικές σκόνες, μετά τα στάδια της προετοιμασίας και της ομογενοποίησης, έχουν συμπιεστεί μονοαξονικά με τη βοήθεια μονοαξονικής ή πολυαξονικής πρέσας σε συσσωματώματα. Έπειτα εισάγονται σε κυλινδρικό - συνήθως - φούρνο, όπου εκεί λαμβάνει χώρα η θερμική τους κατεργασία σε κάποιο αδρανές περιβάλλον και όχι οξυγόνου, ώστε να μην υπάρχει παρουσία καύσης αλλά και σχηματισμός οξειδίων των αρχικών υλικών [14]. Σημειώνεται ότι στις περισσότερες διαδικασίες πυροσυσσωμάτωσης η διαδικασία εκτελείται σε αδρανές περιβάλλον για τον ίδιο λόγο που αναφέρεται παραπάνω. Μία

ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη, αν και μεταγενέστερη διαδικασία, είναι η πυροσυσσωμάτωση με εν θερμώ πίεση (hot-pressing sintering), κατά την οποία η συμπίεση των αρχικών κόνεων γίνεται κατά την θερμική κατεργασία τους. Μία ακόμη αρκετά νεότερη μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης που έχει προταθεί είναι η θερμαινόμενη πυροσυσσωμάτωση με υψηλή συχνότητα επαγωγής (HF/HS).

Η HF/HS χρησιμοποιεί μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας παραγόμενο με εφαρμογή -υψηλής συχνότητας- ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από πλέγμα που περιέχει τα αρχικά υλικά. Είναι και αυτός τύπος διαδικασίας στερεάς πυροσυσσωμάτωσης υπό πίεση, συνδυασμένος με υψηλή εν θερμώ συμπίεση και ταχύτατο ρυθμό θέρμανσης [7].

1.5 Το νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα μέταλλα, λόγω των ιδιοτήτων του: [21]

- Πάρα πολύ καλή ολκιμότητα, λόγω κρυστάλλωσης στο εδροκεντρομένο σύστημα.
- Καλή αντίσταση στη διάβρωση, κυρίως σε αλκαλικά περιβάλλοντα και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Καλή αντίσταση στην οξείδωση, λόγω συνεκτικού επιστρώματος οξειδίου.
- Υψηλό σημείο τήξης (1435 °C)
- Καλή μηχανική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 358 °C.
- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (~16% της αγωγιμότητας του χαλκού).
- Σχηματίζει κράματα εύκολα και ως διαλύτης και ως διαλυμένη ουσία.

Το σχετικά υψηλό κόστος του, όμως, που οφείλεται στα χαμηλά ποσοστά του μετάλλου στα μεταλλεύματά του και στις πολύπλοκες μεθόδους εξαγωγής του, περιορίζει τις εφαρμογές των κραμάτων νικελίου σε συγκεκριμένες συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Λόγω της υψηλής

ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες, το καθαρό νικέλιο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρικός αγωγός σε υψηλές θερμοκρασίες. Στον Πίνακα 1.5.1 φαίνονται και κάποιες βασικές ιδιότητες του νικελίου.

Πίνακας 1.5.1: Φυσικές ιδιότητες νικελίου [21]

Ιδιότητα	Νικέλιο (Ni)
Πυκνότητα (g/cm ³)	8.9
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	207
Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας (μm/(m*°C))	15.1
Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m*K))	110
Σημείο τήξης (°C)	1441
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (μΩ*cm)	10

Το νικέλιο βρίσκεται στην ίδια περίοδο του περιοδικού συστήματος με το χαλκό και μάλιστα δίπλα του, οπότε έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Όπως και ο χαλκός, έτσι και το νικέλιο είναι ανθεκτικό στη διάβρωση. Το νικέλιο παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στην καυστική διάβρωση (σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150 °C), στην οξείδωση, στη διάβρωση από το ουδέτερο νερό και στη διάβρωση από το θαλάσσιο νερό. Επίσης, είναι ανθεκτικό στη διάβρωση μερικών οξέων. Και τέλος η θερμοκρασία οξείδωσης του νικελίου είναι 400° C [21].

1.5.1 Κατανάλωση νικελίου

Το νικέλιο βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό του καταναλώνεται στη χρήση του ως κραματικό στοιχείο. Περίπου το 57% της παγκόσμιας παραγωγής του νικελίου καταναλώνεται στην παραγωγή των οστενιτικών ανοξειδωτών χαλύβων, όπου σταθεροποιεί τη δομή του οστενίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Περίπου το 13% της παγκόσμιας παραγωγής καταναλώνεται στην παραγωγή κραμάτων νικελίου, τα οποία χρησιμοποιούνται για

την αντίστασή τους στη διάβρωση και την αντοχή τους στις υψηλές θερμοκρασίες. Περίπου το 10% της παγκόσμιας παραγωγής του νικελίου χρησιμοποιείται ως καθαρό μέταλλο επιμετάλλωσης, ενώ το 11,8% χρησιμοποιείται ως κραματικό στοιχείο των χαλύβων χαμηλής κραμάτωσης και του χαλκού. Αναλυτικότερα, φαίνονται στον Πίνακα 1.5.1.1 και άλλα πεδία κατανάλωσης του νικελίου.

Πίνακας 1.5.1.1: Πεδία κατανάλωσης νικελίου [21]

Πεδίο κατανάλωσης	Ρόλος νικελίου	Ποσοστό κατανάλωσης (%)
Ανοξειδωτοι χάλυβες	Σταθεροποίηση της όλκιμης και δύσθραυστης ωστενιτικής δομής και ευνοϊκή επίδραση στην αντίσταση στη διάβρωση	57
Κράματα νικελίου	Αντίσταση στη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Πρόσφυση σε κεραμικές επιφάνειες λόγω χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής. Μέτρηση και έλεγχος ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Θερμαντικά στοιχεία. Ηλεκτρομαγνητική προστασία ηλεκτρονικών συσκευών. Μνήμη αρχικού σχήματος.	13
Επιμεταλώσεις	Αντίσταση στη διάβρωση, διακοσμητικό φινίρισμα, δημιουργία υποστρώματος για επιχρωμίσεις, επιμεταλώσεις σε πλαστικά για αντίσταση σε διάβρωση και διακοσμητικούς σκοπούς. Οι επιμεταλώσεις συνήθως είναι ηλεκτρολυτικές αλλά και μη ηλεκτρολυτικές με άλλες μεθόδους επιμεταλλώσεων.	10.4
Χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης	Αντίσταση στη διάβρωση σε μη οξειδωτικά ή ελαφρώς οξειδωτικά περιβάλλοντα και ολκιμότητα.	9.5
Χυτά προϊόντα νικελίου	Πολυπλοκότητα σχήματος	4.4
Κράματα χαλκού	Αντίσταση στη θαλάσσια διάβρωση	2.3
Διάφορες χρήσεις	Κατάλυση σε χημικές διεργασίες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, κλπ	3.3

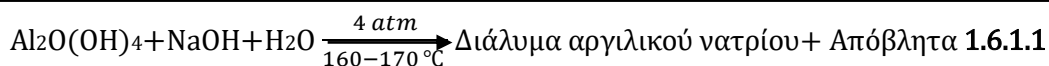
1.6 Η Αλούμινα

1.6.1 Παρασκευή αλούμινας και εγχώρια παραγωγή

Η αλούμινα (Al_2O_3) ανήκει στα κεραμικά υλικά και είναι γνωστή κυρίως ως το ενδιάμεσο υλικό προτού ληφθεί το μεταλλικό αλουμίνιο. Προτού όμως γίνει αυτό, η αλούμινα προέρχεται κυρίως από το ορυκτό του βωξίτη που συναντάται με τη μορφή $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η συνηθέστερη διεργασία που ακολουθείται προκειμένου να ληφθεί αλούμινα είναι η διεργασία Bayer [91].

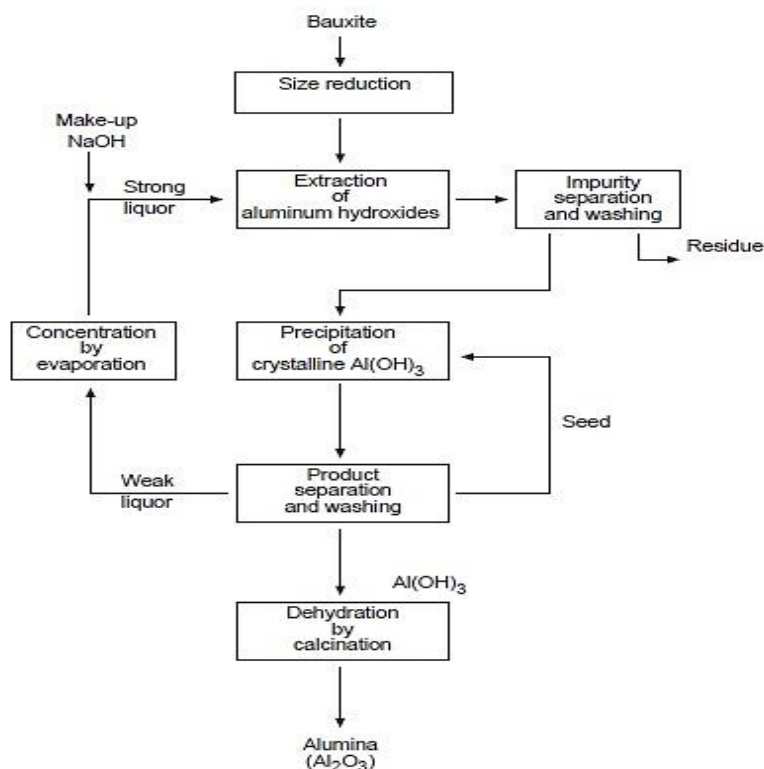
Στις μεγαλύτερες ποσότητες φθηνής αλούμινας που εξάγονται από το βωξίτη, χρησιμοποιείται η διεργασία Bayer, με κόστος από 0,1-1 €/Kg, εξαρτώμενο από το βαθμό καθαρότητας και την κοκκομετρική διαβάθμιση που απαιτεί ο καταναλωτής. Η εξίσωση 1.6.1.1 συνοψίζει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία Bayer. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από 5 στάδια: [91]

- ✓ Προετοιμασία πρώτης ύλης
- ✓ Πέψη
- ✓ Καθαρισμός
- ✓ Καταβύθιση
- ✓ Πύρωση



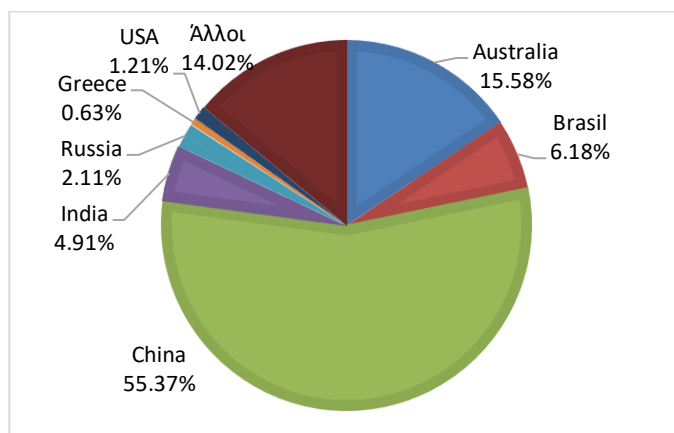
Το διαχωριζόμενο διάλυμα αργλικού νατρίου συμπυκνώνεται μέχρι κορεσμού, και μετά από γήρανση, για να σχηματιστεί λεπτόκοκκος γυψίτης, δημιουργείται με υδρόλυση ένα παχύρευστο ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_3$ και ακολουθεί πύρωση. Οι συνθήκες της γήρανσης: θερμοκρασία, ανάδευση και χρόνος κατά τη διάρκεια της καθίζησης ελέγχονται αυστηρά για να επιτευχθεί ο σχηματισμός γυψίτη, όσο το δυνατό οικονομικότερα και να ελεγχθεί το μέγεθος κόκκων, η υφή και καθαρότητα. Οι ιδιότητες αυτές είναι τελικά εκείνες που καθορίζουν την ποιότητα της πυρωμένης κεραμικής αλούμινας. Η τελική πύρωση γίνεται σε θερμοκρασία στους 1200°C για να μετατραπεί ο γυψίτης σε κεραμική αλούμινα. Οι κύριες προσμίξεις που απομακρύνονται στο στάδιο της πέψης είναι ο σίδηρος, το πυρίτιο και το τιτάνιο, οι μεγαλύτερες ποσότητες των οποίων απορρίπτονται ως ερυθρή ιλύ [91].

Στο Σχήμα 1.6.1.1 απεικονίζεται η διαδικασία παραγωγής αλούμινας από βωξίτη με την μέθοδο Bayer.



Σχήμα 1.6.1.1: Διαδικασία παραγωγής αλούμινας με την μέθοδο Bayer [92]

Οι πωλήσεις της ένυδρης αλούμινας σε εθνικό επίπεδο, για το έτος 2014, εκτιμήθηκαν στους 131.000 tn με αξία 32.200.000 €. Για το ίδιο έτος, οι πωλήσεις της άνυδρης αλούμινας έφτασαν τους 407.800 tn με αξία 84.600.000 € [102]. Στο Σχήμα 1.6.1.2 αποτυπώνονται οι πιο σημαντικοί παραγωγοί αλούμινας στον κόσμο, με την Ελλάδα να παράγει 800.000 περίπου tn/yr.



Σχήμα 1.6.1.2: Παγκόσμια παραγωγή αλούμινας ανά τον κόσμο, για το έτος 2018, όπως καταγράφηκε από το αμερικανικό ινστιτούτο γεωλογικών ερευνών (USGS) [101]

1.6.2 Ιδιότητες της αλούμινας

Η αλούμινα απαντά σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Η σταθερότερη είναι η α - Al_2O_3 (κορούνδιο), που κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Η γ - Al_2O_3 που είναι κυβική, παράγεται με διάσπαση υδροξειδίων του Al σε χαμηλή θερμοκρασία και μετατρέπεται στην α μορφή με θέρμανση πάνω από 950 °C. Κατά την ψύξη η αντίστροφη μετατροπή είναι εξαιρετικά βραδεία, έτσι ώστε τελικά να παραμείνει και στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος η α - Al_2O_3 . Η γ μορφή είναι πορώδης και πολύ ενεργή, ενώ η α είναι αδρανής. Μια άλλη μορφή είναι η β - Al_2O_3 που σχηματίζεται μόνο με παρουσία Na_2O , K_2O ή CaO . Το κορούνδιο σε καθαρή μορφή παράγεται με ηλεκτροτήξη Al_2O_3 . Απαντά και στη φύση με ακαθαρσίες (σμίρις). Οι καθαρές φυσικές μορφές είναι ημιπολύτιμοι λίθοι (ρουμπίνι, σάπφειρος) [90].

Η α φάση αλούμινας (α - Al_2O_3) χαρακτηρίζεται από υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα και θερμοδυναμική σταθερότητα σε αντίθεση με τις υπόλοιπες φάσεις που είναι θερμοδυναμικά ασταθείς [117]. Στον Πίνακα 1.6.2.1 αποτυπώνονται μερικές από τις φυσικές ιδιότητες της αλούμινας (Al_2O_3) καθαρότητας 99.9% και άνω.

Πίνακας 1.6.2.1: Φυσικές ιδιότητες της αλούμινας ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,9 \%$) [90,91,104]

Ιδιότητα	Αλουμίνα (Al_2O_3)
Πυκνότητα (g/cm^3)	3.98
Θερμική Αγωγιμότητα ($\text{W}/(\text{m}^*\text{K})$)	39
Ειδική θερμοχωρητικότητα ($\text{J}/\text{Kg}^*\text{K}$)	775
Ηλεκτρική Αντίσταση (Ωm)	$>10^{13}$
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	380
Δυσθραυστότητα ($\text{MPa}^*\sqrt{\text{m}}$)	4.2-5.9
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	2050
Σκληρότητα (Mohs)	8

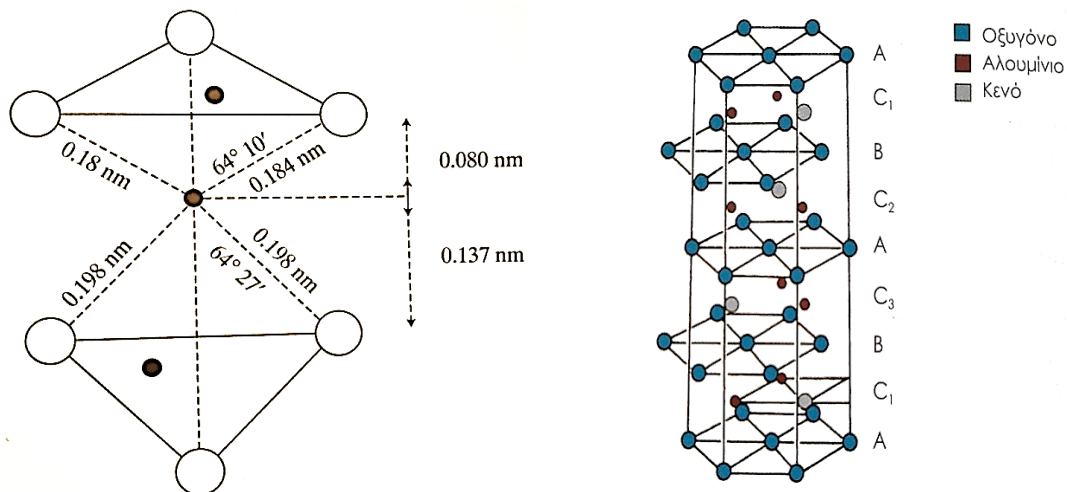
Για τα κρυσταλλικά κεραμικά, όπως και η αλούμινα (Al_2O_3), η πλαστική παραμόρφωση συμβαίνει ακριβώς όπως και στα μέταλλα, με την κίνηση των διαταραχών. Ένας λόγος που ευθύνεται για το ψαθυρό αυτών των υλικών είναι η δυσκολία στην ολίσθηση (ή αλλιώς στην κίνηση διαταραχών). Στους ιοντικούς δεσμούς, υπάρχουν πολύ λίγα συστήματα ολίσθησης (κρυσταλλογραφικά επίπεδα και διευθύνσεις σε αυτά τα επίπεδα) κατά μήκος των οποίων μπορεί να επέλθει διαταραχή. Αυτό είναι συνέπεια της ηλεκτρικά φορτισμένης φύσης των ιόντων. Για την ολίσθηση σε ορισμένες διευθύνσεις, τα ιόντα με όμοια φορτία φέρονται σε κοντινή απόσταση το ένα με το άλλο. Λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης, αυτό το μοντέλο ολίσθησης είναι περιορισμένο. Αυτό δεν είναι πρόβλημα στα μέταλλα, εφόσον όλα τα άτομα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα [29].

Στα κεραμικά υλικά των οποίων οι δεσμοί είναι κατά βάση ομοιοπολικοί, η ολίσθηση είναι επίσης δύσκολη και είναι ψαθυρά για τους εξής λόγους: [29]

- Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι σχετικά ισχυροί
- Υπάρχει επίσης περιορισμένος αριθμός συστημάτων ολίσθησης
- Οι δομές των διαταραχών είναι σύνθετες

Κυρίαρχο ρόλο στην μηχανική αντοχή των κεραμικών αλούμινας (Al_2O_3) παίζει το μέγεθος των κόκκων καθώς και η κοκκομετρική διανομή [97,98].

Η περιγραφή της δομής, με πυκνά στοιβαγμένα ιόντα O^{2-} σε μια εξαγωνική διάταξη με τα $2/3$ των ενδιάμεσων οκταεδρικών πλευρών να καταλαμβάνονται από τα ιόντα Al^{3+} , έτσι ώστε κάθε ιόν Al^{3+} να έχει 6 πλησιέστερα γειτονικά ιόντα O^{2-} και κάθε O^{2-} να έχει 4 Al^{3+} κατανομημένα στις 4 κορυφές του τριγωνικού πρίσματος, πρέπει να είναι μια υπεραπλούστευση, γιατί δείχνει μια υπερβολικά σύμμετρη διάταξη. Το ιόν Al^{3+} είναι μικρό και υψηλά φορτισμένο και πρέπει επομένως να δίνει την αναγκαία πολωτική δύναμη για να παραμορφώσει αυτή την απλή διάταξη. Υπάρχει αρκετή πόλωση που δικαιολογεί την απομάκρυνση της δομής αρκετά πέρα από την ιδανική ιοντική με σημαντικό ποσοστό ομοιοπολικού χαρακτήρα. Χρησιμοποιώντας τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας Pauling, προβλέπεται ομοιοπολικός χαρακτήρας 37%, κάτι που δικαιολογεί και τη μειωμένη πυριμαχικότητα ($T_m=2050\text{ }^\circ\text{C}$) [91]. Στο Σχήμα 1.6.2.1 παρουσιάζεται η γειτονική διάταξη των τριών οξυγόνων προς κάθε ιόν Al^{3+} (αριστερά) και η πυκνή εξαγωνική δομή της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (δεξιά).



Σχήμα 1.6.2.1: Αριστερά: Διάταξη των ιόντων O^{2-} γύρω από το Al^{3+} στην Al_2O_3 [91], Δεξιά: Κρυσταλλική (εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας) δομή $\alpha-Al_2O_3$. Τα επίπεδα A και B περιέχουν άτομα οξυγόνου. Τα επίπεδα C_1 , C_2 και C_3 περιέχουν άτομα Al (είναι κατειλημμένα μόνο κατά τα 2/3) [140]

1.6.3 Χρήσεις αλούμινας στην βιομηχανία

Λόγω των ιδιοτήτων της, η αλούμινα χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι οι εξής: [94,95,105,139]

- Χρήση της αλούμινας σαν υλικό λειοτρίβησης/απόξεσης
- Στην υαλουργεία με στόχο την παραγωγή ενισχυμένων υάλων
- Σαν ηλεκτρικός μονωτής λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης
- Σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπως παράθυρα προστασίας τεθωρακισμένων, προστατευτικά φιλμ σε λάμπες μεταλλικών αλογονιδίων και αισθητήρων IR καθώς και σε κεφαλές βαλλιστικών πυραύλων.
- Στα πυρίμαχα υλικά εντός χαλυβουργείου (tundish, castable dams, rings, fire-bricks) και τσιμεντοβιομηχανίες (κλίβανοι).
- Κοπτικά εργαλεία, παξιμάδια, αντιτριβικά

Στους Πίνακες 1.6.3.1, 1.6.3.2 και 1.6.3.3 παρατίθενται δείγματα αλούμινας υψηλής καθαρότητας 99% και άνω (A1-A5) και δείγματα χαμηλής καθαρότητας 80-99% (A6-A9) με διαφορετικό τρόπο παρασκευής και παρουσιάζονται οι διαφορές που προκύπτουν στις μηχανικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες τους καθώς και τις

εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.6.3.1, μειώνοντας το ποσοστό της αλούμινας μειώνεται και η πυκνότητα. Ενώ από τον Πίνακα 1.6.3.2 προκύπτει ότι όσο μειώνεται το ποσοστό της αλούμινας μειώνεται και η θερμική αγωγιμότητα του υλικού. Από τον Πίνακα 1.6.3.3 προκύπτει ότι όσο μειώνεται το ποσοστό της αλούμινας μειώνεται αντίστοιχα και το μέτρο ελαστικότητας καθώς και το μέτρο διάτμησης του υλικού. Για αυτό το λόγο, ανάλογα με το ποσοστό καθαρότητας αλούμινας που επιλέγεται, είναι και διαφορετικές οι εφαρμογές της.

Πίνακας 1.6.3.1: Μηχανικές ιδιότητες και εφαρμογές αλούμινας, υψηλής καθαρότητας (A1-A5) και χαμηλής καθαρότητας (A6-A9) [96]

Δείγμα	Al ₂ O ₃ (%)	Είδος Προϊόντος και εφαρμογές	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Εφαρμογές
A1	>99,6	Μηχανικές & ηλεκτρικές	0,2-3	3,75-3,95	Δομικές
A2	>99,8	Διαφανής	<1	3,90-3,99	Λαμπτήρες Νατρίου
A3	>99,5	Πίεση εν θερμώ	<1	3,80-3,99	Εργαλεία μηχανουργικά
A4	>99,6	Ανακρυσταλλωμένη με φρύξη	3-6	3,75-3,85	Πυρίμαχα
A5	99-99,6	Χαμηλή διηλεκτρικότητα	1-5	3,76-3,94	Μικροκύματα
A6	99-99,5	Μηχανικές & ηλεκτρικές	1-5	3,71-3,92	Μηχανικές και ηλεκτρικές
A7	94,5-96,5	Μηχανικές & ηλεκτρικές	2-5	3,60-3,90	Μονωτικές και αντιδιαβρωτικές
A8	86-94,5	Μηχανικές & ηλεκτρικές	2-5	3,40-3,90	Μονωτικές, αντιδιαβρωτικές και πυρίμαχα
A9	80-86	Μηχανικές & ηλεκτρικές	3-6	3,30-3,60	Μονωτικές, αντιδιαβρωτικές και πυρίμαχα

Πίνακας 1.6.3.2: Θερμικές ιδιότητες αλούμινας, υψηλής καθαρότητας (A1-A5) και χαμηλής καθαρότητας (A6-A9) σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) [96]

Δείγμα	Συντελεστής θερμικής διαστολής $10^{-6}*(1/K)$	Ειδική θερμοχωρητικότητα (J/gK)	Θερμική αγωγιμότητα (W/mK)
A1	5.4	0.775	30-40
A2	5.4	0.775	30-40
A3	5.4	0.775	27-40
A4	5.4	0.775	25-35
A5	5.4	0.780	30-40
A6	5.1-5.4	0.780	25-30
A7	5.1-5.4	0.760-0.780	20-30
A8	4.9-5.5	0.755-0.785	15-20
A9	4.9-5.5	0.750-0.785	15-20

Πίνακας 1.6.3.3: Μηχανικές ιδιότητες αλούμινας, υψηλής καθαρότητας (A1-A5) και χαμηλής καθαρότητας (A6-A9) [96]

Δείγμα	Al ₂ O ₃ (%) / Πορώδες (%)	Μέτρο ελαστικότητας GPa	Μέτρο διάτμησης GPa
A1	≥ 99.6 / 0-2	410-370	164-158
A2	≥ 99.8 / < 1	405-380	164-161
A3	≥ 99.5 / < 1	400-370	163-140
A4	≥ 99.6 / 3-6	380-340	150-140
A5	≥ 99.0 / 1-5	380-340	145-130
A6	96.5-99.0 / 1-5	375-340	140-120
A7	94.5-96.5 / 1-5	370-300	140-110
A8	86.0-94.5 / 2-5	330-260	130-100
A9	80.0-86.0 / 3-6	330-260	130-100

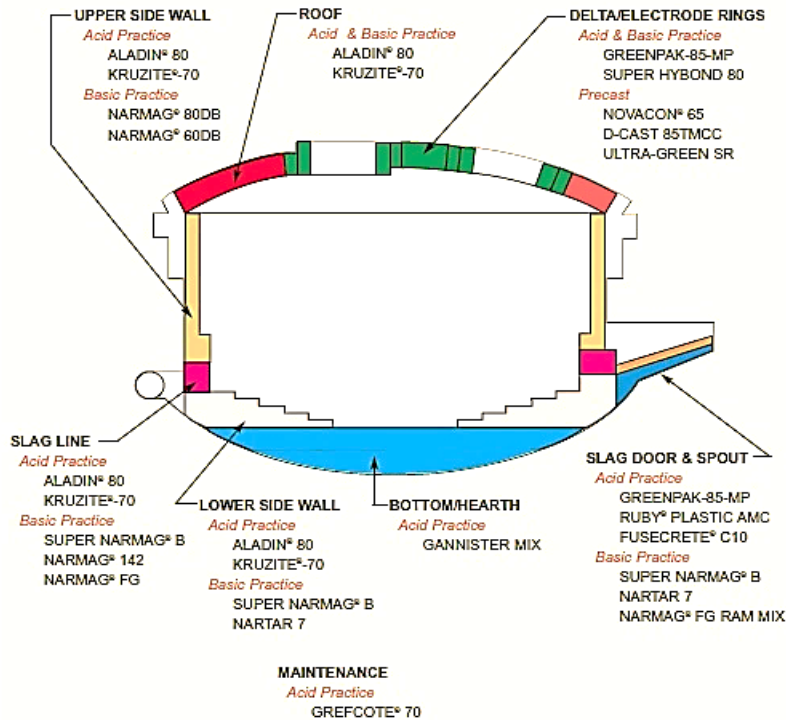
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εφαρμογές της αλούμινας σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως είναι τα εργαστηριακά χωνευτήρια (Σχήμα 1.6.3.1) και οι εφαρμογές στη χαλυβουργία, τις τσιμεντοβιομηχανίες και την υαλουργία. Η μεγαλύτερη απορρόφηση της αλούμινας παρουσιάζεται σαν πυρίμαχο υλικό στα χαλυβουργεία. Αυτό συμβαίνει γιατί η αλούμινα πέρα του υψηλού σημείου τήξεως (2070 °C), έχει εξαιρετική αντίσταση σε θερμικά σοκ, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής καθώς και αντίσταση στην σκωρία (MgO, CaO, FeO, Fe₂O₃, MnO₂) που δημιουργείται στους κλιβάνους τήξεως μετάλλων [93].

Η χρήση της αλούμινας βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην παρασκευή πυρότουβλων που προορίζονται για κλιβάνους υψηλών θερμοκρασιών (τσιμεντοβιομηχανίες, χαλυβουργεία). Ανάλογα με τις απαιτήσεις των εφαρμογών των πυρότουβλων, κυμαίνεται και το ποσοστό αλούμινας που συμμετέχει στην τελική παρασκευή πυρότουβλων. Συνήθως το ποσοστό αλούμινας που συμμετέχει στο τελικό μείγμα πυρότουβλων κυμαίνεται από 50-99% [93].

Στο Σχήμα 1.6.3.2 απεικονίζεται η δομή πυριμάχων σε ένα κλίβανο ηλεκτρικού τόξου (eaf) και στο Σχήμα 1.6.3.3 περιγράφονται οι φυσικές ιδιότητες καθώς και η χημική ανάλυση μερικών εμπορικών προϊόντων της Harbison-Walker, που χρησιμοποιούνται σε οξειδωτικές καταστάσεις, όπου και κυριαρχεί όπως φαίνεται σε ποσοστό η αλούμινα.



Σχήμα 1.6.3.1: Εργαστηριακά χωνευτήρια της εταιρείας Thermansys [118]

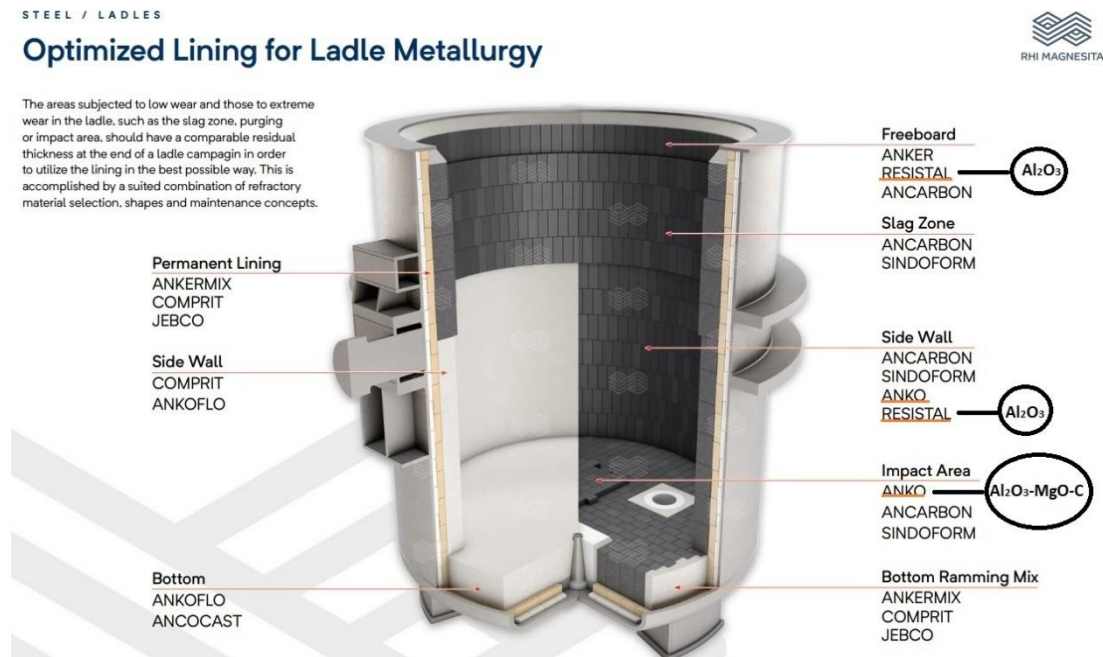


Σχήμα 1.6.3.2: Πυρίμαχα αλουμινικά της εταιρείας Harbison-Walker, που βρίσκουν εφαρμογή σε έναν τυπικό κλίβανο ηλεκτρικού τόξου (eaf) [99]

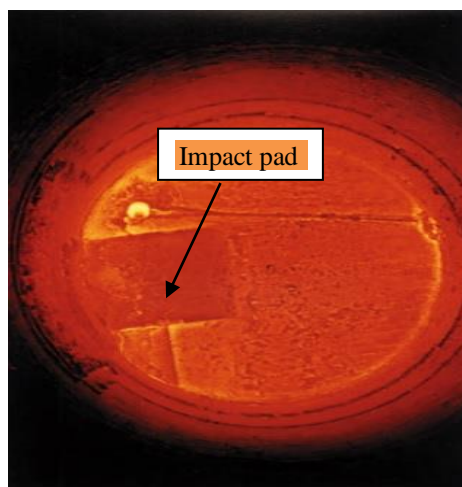
ACID PRACTICE BRICK & MONOLITHICS								
BRAND	ALADIN® 80	KRUZITE®-70	D-CAST 85TMCC	GREENPAK-85-MP	NOVACON® 65	RUBY® PLASTIC AMC	FUSECRETE® C10	GREFCOTE® 70
Density, lb/ft³	170	165	182	178	155	180	189	130
Modulus of Rupture, lb/in² At 70°F/After 230°F	1,610	1,700	1,400	750	1,490	(500°F) 1,160	1,040	600
Crushing Strength, lb/in² At 70°F/After 230°F	9,610	8,500	9,200	--	7,950	--	3,225	2,000
Apparent Porosity, %	19.5	18.7	13.5	--	--	--	--	--
Chemical Analysis, % (Approximate)								
Silica (SiO₂)	15.2%	23.0%	11.0%	11.0%	31.1%	18.1%	0.6%	22.0%
Alumina (Al₂O₃)	78.6	71.0	83.1	80.0	64.8	61.0	85.6	70.5
Titania (TiO₂)	3.4	3.4	2.8	2.5	2.2	1.7	1.7	3.3
Iron Oxide (Fe₂O₃)	1.8	1.6	1.0	1.4	0.9	0.7	0.2	1.4
Lime (CaO)	0.3	0.2	1.4	0.1	0.1	0.1	1.7	2.0
Magnesia (MgO)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Alkalies (Na₂O+K₂O)	0.4	0.6	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1	0.6
Chromic Oxide (Cr₂O₃)	--	--	--	--	--	14.3	9.9	--
Phosphorous Pentoxide (P₂O₅)	--	--	--	4.0	0.4	3.7	--	--

Σχήμα 1.6.3.3: Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση προϊόντων της εταιρείας Harbison-Walker που χρησιμοποιούνται σε έναν κλίβανο ηλεκτρικού τόξου σε οξειδωτικές καταστάσεις [99]

Στο Σχήμα 1.6.3.4 παρουσιάζεται ένας τυπικός κάδος χύτευσης στο χαλυβουργείο καθώς και τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται εκ μέρους της εταιρείας RHI [100]. Στο Σχήμα 1.6.3.5 παρουσιάζεται ένα από τα σημεία του κάδου (impact pad) όπου και είναι το σημείο που δέχεται τα πρώτα θερμικά σοκ από την ροή του ρευστού τηγμένου μετάλλου [94].

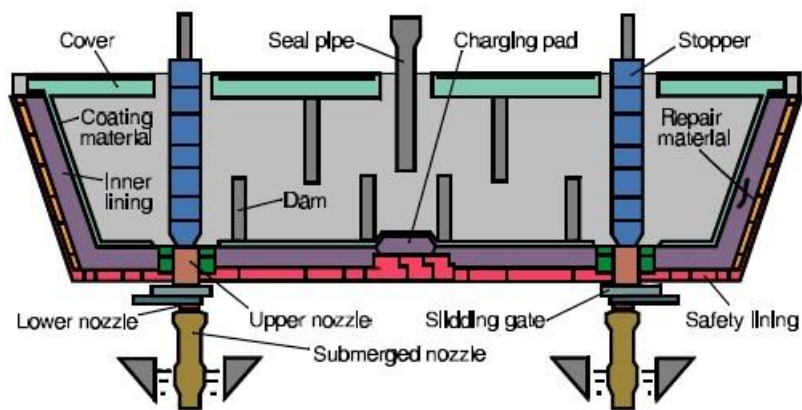


Σχήμα 1.6.3.4: Προϊόντα της εταιρείας RHI που χρησιμοποιούνται σε έναν τυπικό κάδο μεταφοράς [100]



Σχήμα 1.6.3.5: Μια κάτοψη ενός κάδου χύτευσης και της πρώτης επαφής των αλουμινικών impact pads με ρευστό χυτό μέταλλο [94]

Καθοριστικό ρόλο παίζει η αλούμινα σε μια ακόμα πολύ σημαντική εφαρμογή κατά τη διαδικασία παραγωγής χάλυβα. Πρόκειται για τα tundish που αποτελούν τον συνδετικό κρίκο κάδου μεταφοράς και της τελικής μορφοποίησης. Είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο όπου γίνεται ουσιαστικά εξευγενισμός του μετάλλου από ακαθαρσίες [103]. Στα tundish, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 1.6.3.6, υπάρχουν αρκετές κατασκευές όπου και βρίσκει χρήση η αλούμινα. Μερικές από αυτές, είναι η μόνιμη επένδυση (inner lining), τα φράγματα ελέγχου ροής (dam) καθώς και τα impact pads προς έλεγχο του πιτσιλίσματος (splashing) [94].



Σχήμα 1.6.3.6: Η δομή ενός τυπικού tundish [94]

Στο Σχήμα 1.6.3.7 διακρίνεται μια ακόμα πολύ σημαντική διαδικασία, όπου βρίσκει εφαρμογή η αλούμινα. Πρόκειται για τις σωλήνες έκχυσης οξυγόνου στο τήγμα μετάλλου, όπου και απαιτείται υψηλή αντίσταση σε θερμικό σοκ αλλά και αντίσταση στη διάβρωση [94].



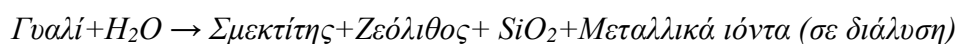
Σχήμα 1.6.3.7: Σωλήνα (καλυμμένη με κυρίως αλουμινικά πυρίμαχα) έκχυσης παραγόντων αποθείωσης και αερίων προκειμένου να αυξηθεί η ποιότητα του μετάλλου [94]

1.7 Χρήση συνδετικών υλικών στην παρασκευή σύνθετων υλικών

1.7.1 Ο μπεντονίτης

Οι σμεκτίτες είναι μια οικογένεια αργιλικών ορυκτών που διογκώνονται όταν έρθουν σε επαφή με νερό ή άλλα υγρά που περιέχουν πολικά μόρια και εμφανίζουν πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Αυτά τα αργιλικά ορυκτά αποτελούνται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου περικλείοντας ένα στρώμα τετραεδρικής συμμετρίας αργιλίου και μαγνησίου. Ελλείψεις ή αντικατάσταση κατιόντων δημιουργούν αρνητικά φορτισμένες θέσεις, οι οποίες συνήθως εξισορροπούνται από μονοσθενή και δισθενή κατιόντα. Το φορτίο και το μέγεθος του μονοσθενούς ή δισθενούς κατιόντος ελέγχει και καθορίζει την ικανότητα διασποράς των σμεκτιτών στο νερό, μια θεμελιώδους σημασίας ιδιότητα για τις εφαρμογές τους. Τα ενυδατωμένα κατιόντα, καθώς και τα μόρια νερού που απορροφώνται στις πυριτικές επιφάνειες των σμεκτιτών, επηρεάζουν επίσης την ικανότητα διασποράς καθώς και άλλες φυσικές ιδιότητες [22].

Μεταξύ της ομάδας των σμεκτιτών, ο μοντμοριλλονίτης είναι ο πιο σημαντικός οικονομικά, ενώ ο μπεντονίτης είναι ένα πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Πρόκειται για ένα μαλακό, πλαστικό και πορώδες ορυκτό που αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη και κολλοειδές SiO₂. Σχηματίζεται κυρίως κατά την εξαλλοίωση ηφαιστειακών υλικών. Η εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού σε σμεκτίτη θεωρείται αντίδραση υδρόλυσης και συμβαίνει ως εξής:



Το χρώμα του μπεντονίτη ποικίλλει από λευκό μέχρι ανοικτό πράσινο ή ανοικτό κυανό, όταν είναι νεαρής ηλικίας, γίνεται όμως ανοικτό κίτρινο στην ατμοσφαιρική έκθεση και βαθμιαία ερυθρό ή καστανό. Είναι λιπαρός ή σαπυνοειδής και έχει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων νερού με παράλληλη αύξηση του όγκου του μέχρι οκτώ φορές. Σήμερα ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο και αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτίτη και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους κόκκων τους [23].

1.7.2 Η χρήση του μπεντονίτη και οι εφαρμογές του στη βιομηχανία

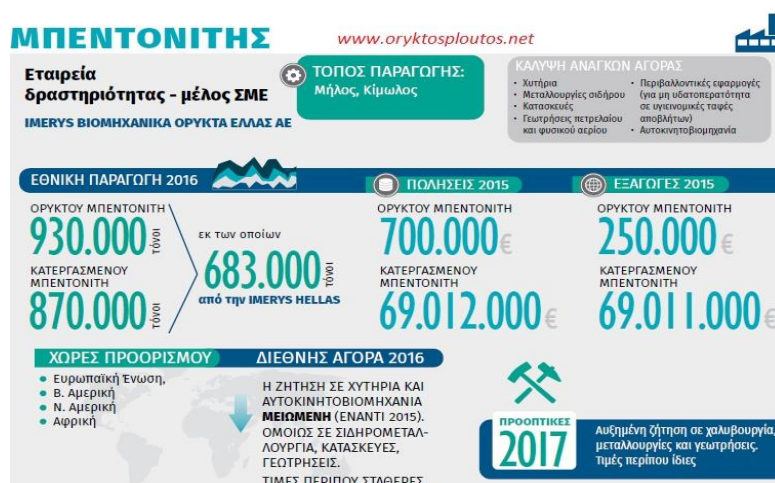
Η χρήση του μπεντονίτη, εξαιτίας κυρίως των χαρακτηριστικών που αναφέρονται παραπάνω, είναι ευρεία. Λόγω της μεγάλης προσροφητικής του ικανότητας, της υψηλής πλαστικότητας, της δυνατότητας ιοντοανταλλαγής, της θιξοτροπίας σε ιζώδη αιωρήματα και της δυνατότητας να δρα ως συνδετικό υλικό, ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογή σε: [25]

- **Χυτήρια:** στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων, ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μείγματα με προϊόντα του άνθρακα και άλλων πρόσθετων υλικών στην παραδοσιακή και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο «καλουπιών άμμου χυτηρίων» και δρα ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή των καλουπιών.
- **Μέταλλα:** ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη συσφαίρωση του λειοτριβημένου σιδηρομεταλλεύματος ως συνδετικό υλικό για την παρασκευή συσφαιρωμάτων, τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτοσίδηρου ή χάλυβα.
- **Γεωτρήσεις Πετρελαίου:** ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στον πολφό των γεωτρήσεων πετρελαίου και νερού. Ο ρόλος του μπεντονίτη είναι να δρα σαν λιπαντικό στο κοπτικά άκρα των γεωτρυπάνων και να στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Επίσης, λόγω της θιξοτροπίας του, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των τοιχωμάτων τους. Ο μπεντονίτης για τη συγκεκριμένη χρήση χρησιμοποιείται κυρίως στις γεωτρήσεις πετρελαίου αλλά και στις γεωτρήσεις νερού, λιγότερα συχνά.
- **Βιομηχανία Χάρτου:** ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χάρτου, καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, χρωμάτων και άλλων βλαπτικών ουσιών από τον χαρτοπολτό. Σε συνδυασμό με πολυμερή, μπορεί να συμβάλλει και στη βελτίωση της αντοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος νερού.
- **Έργα Πολιτικών Μηχανικών:** ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε έργα πολιτικών μηχανικών, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσήραγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Ακόμη, σύμφωνα

με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο μπεντονίτης συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή των χώρων ταφής απορριμμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων νερών από ρυπαίνουσες ουσίες.

- **Ειδικές Εφαρμογές:** πέρα από τις προαναφερθείσες χρήσεις, ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογή σε άλλες ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία. Τα απορρυπαντικά, τα καλλυντικά, τα χρώματα, τα πλαστικά, τα κεραμικά και η βιομηχανία τροφίμων είναι μόνο κάποιες από τις πολλές τελικές αγορές του μπεντονίτη.

Στο Σχήμα 1.7.2.1 διακρίνεται η εξορυκτική δυνατότητα μπετονίτη στη Μήλο καθώς και τα οικονομικά στοιχεία των εξαγωγών και πωλήσεων της εταιρείας Imerys κατά το έτος 2015-2016.

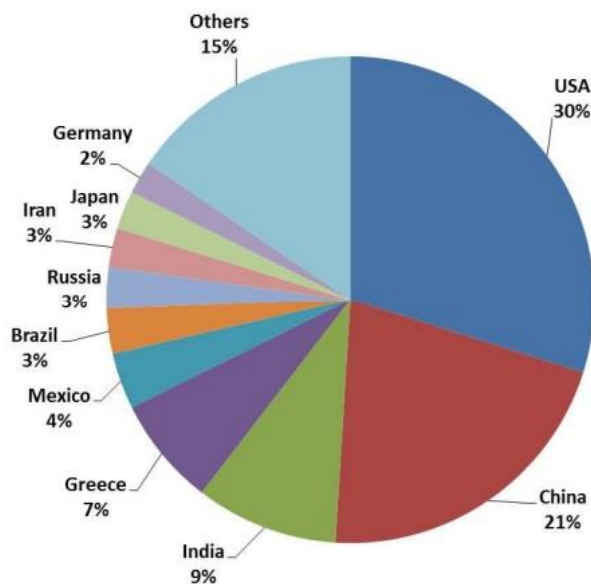


Σχήμα 1.7.2.1: Στα ορυχεία μπεντονίτη της εταιρείας IMERYS στη Μήλο, εξορύσσονται περίπου 1 εκατομμύριο τόνοι μπεντονίτη ετησίως που εξάγονται μετά από κατάλληλη κατεργασία σε πολλές χώρες του κόσμου [24]

1.7.3 Παραγωγή και εμπόριο μπεντονίτη

Η ανακάλυψη του μπεντονίτη έγινε στην πολιτεία Wyoming των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής το 1888 και πήρε την ονομασία του από την τοποθεσία Fort Benton. Ο μπεντονίτης του Wyoming θεωρείται ως πρότυπο στη βιομηχανία. Για αυτό το λόγο και οι Η.Π.Α. αποτελούν τον κύριο εξαγωγέα μπετονίτη (800 χιλιάδες έως 1 εκατομμύριο τόνοι) με κύριο προορισμό τον Καναδά, το Μεξικό, τη Νότια

Αμερική, την Ιαπωνία και την Ευρώπη. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.7.3.1, η Ελλάδα αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παραγωγείς μπετονίτη παγκοσμίως με κύρια εξαγωγική δραστηριότητα στην Ευρωπαϊκή αγορά. Άλλες σημαντικές χώρες εξαγωγής μπετονίτη είναι η Κίνα, η Ινδία και το Μεξικό [26].



Σχήμα 1.7.3.1: Ποσοστιαία κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής μπετονίτη 2013, όπως προκύπτει από το βρετανικό ινστιτούτο γεωλογικών ερευνών (BGS) [26]



1.8 Διάβρωση

1.8.1 Ορισμός διάβρωσης

Διάβρωση είναι η κατάρρευση ενός υλικού ή των ιδιοτήτων του λόγω αντίδρασης με το περιβάλλον του. Η διάβρωση μπορεί να εκδηλωθεί με μείωση του βάρους, αύξηση του βάρους ή μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Η διάβρωση είναι μια φυσική διεργασία. Κατά το μεγαλύτερο μέρος της είναι ήσυχη και προχωράει βαθμιαία. Μπορεί να εμποδιστεί ή τουλάχιστον να ελεγχθεί έτσι ώστε τα υλικά να μπορέσουν να εκτελέσουν τις απαιτούμενες λειτουργίες τους [28].

Διάβρωση συμβαίνει κυρίως στα μέταλλα διότι είναι θερμοδυναμικά ασταθή, δηλαδή τείνουν αυθόρμητα να γυρίσουν στην αρχική τους κατάσταση όπου και απαντώνται στη φύση (οξειδία). Τα ευγενή μέταλλα όπως η πλατίνα και κυρίως ο χρυσός, δύσκολα παθαίνουν διάβρωση διότι είναι θερμοδυναμικά σταθερά και στη φύση απαντώνται ως καθαρά μέταλλα. Διάβρωση συμβαίνει και στα πολυμερή αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από ότι στα μέταλλα και συνήθως εκδηλώνεται με κατάρρευση των ιδιοτήτων τους. Παράδειγμα διάβρωσης πολυμερών είναι η ρωγμάτωση των ελαστικών αυτοκινήτων λόγω προσβολής από το όζον. Τα κεραμικά δεν παθαίνουν διάβρωση διότι βρίσκονται στη θερμοδυναμικά σταθερά μορφή των οξειδίων, νιτριδίων, καρβιδίων, σουλφιδίων κ.λ.π. [28].

Η διάβρωση, κυρίως, αλλά όχι πάντα, είναι μια ηλεκτροχημική αντίδραση, δηλαδή μια αντίδραση που περιλαμβάνει ταυτόχρονα οξείδωση και αναγωγή. Για να πραγματοποιηθεί, χρειάζεται ροή ηλεκτρονίων. Αυτός είναι ένας άλλος λόγος για

τον οποίον η διάβρωση παρατηρείται στα μέταλλα και όχι στα πολυμερή και κεραμικά. Τα κεραμικά και τα πολυμερή είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού [28].

1.8.2 Ταξινόμηση διάβρωσης

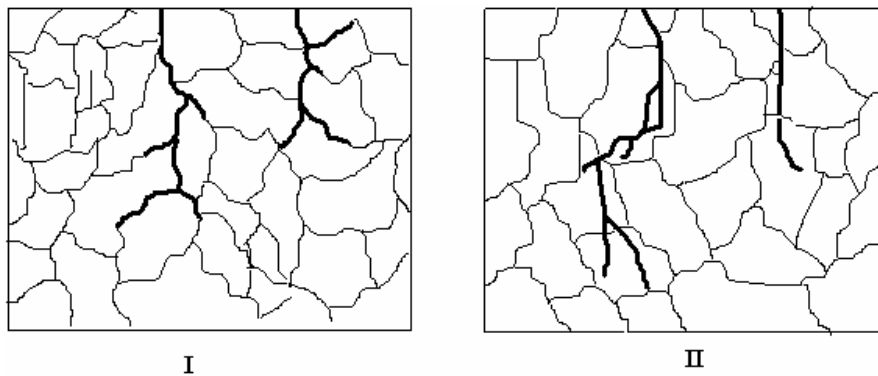
Στον Πίνακα 1.8.2.1 γίνεται κατηγοριοποίηση των διαφόρων μορφών διάβρωσης ανάλογα με τους μηχανισμούς διάβρωσης.

Πίνακας 1.8.2.1: Ταξινόμηση διάβρωσης ανάλογα με τους μηχανισμούς διάβρωσης [89]

Γενικές κατηγορίες διάβρωσης	Μορφές διάβρωσης ανά γενική κατηγορία
Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση <ul style="list-style-type: none"> • Προσβολή ολόκληρης της επιφάνειας του μετάλλου ή μεγάλου τμήματος της που χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη μείωση του πάχους του αρχικού μετάλλου. 	Ατμοσφαιρική διάβρωση
	Γαλβανική διάβρωση
	Διάβρωση διαφυγόντος ρεύματος
	Γενική βιολογική ή βακτηριακή
<ul style="list-style-type: none"> • Η διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών συχνότερα εμφανίζεται ως γενική διάβρωση. 	Διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών
	Διάβρωση σε τήγματα αλάτων
	Διάβρωση σε τήγματα μετάλλων
	Οξείδωση
	Θείωση
	Καταστροφική ενανθράκωση
	Διάβρωση παρουσία αλογόνων ή αζώτου
	Μηχανική διάβρωση με ροή
Μεταλλουργική διάβρωση <ul style="list-style-type: none"> • Διάβρωση που οφείλεται σε μεταλλουργικούς παράγοντες, οι οποίοι προξενούν ηλεκτρεγερτική δύναμη μεταξύ περιοχών διάβρωσης και των υπόλοιπων περιοχών του μετάλλου 	Περικρυσταλλική διάβρωση
	Διάβρωση αποφλοίωσης
	Επιλεκτική διάβρωση ή αποκραμάτωση
	Διάβρωση πολυφασικού κράματος
Τοπική διάβρωση <ul style="list-style-type: none"> • Τοπική προσβολή του υλικού σε μια μικρή επιφάνεια, συνήθως λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε αυτή την επιφάνεια και στο υπόλοιπο μέταλλο. 	Διάβρωση με οπές
	Διάβρωση σε χαραγές ή ρωγμές
	Διάβρωση γραμμής νερού
	Τοπική βιολογική ή βακτηριακή
	Ινώδης διάβρωση
Διάβρωση με συνεργία τάσεων <ul style="list-style-type: none"> • Μηχανική αστοχία υλικού λόγω δράσης διαβρωτικού περιβάλλοντος και τάσεων. Η διάβρωση οφείλεται στην ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης μεταξύ των περιοχών του μετάλλου όπου δεν ασκούνται ή ασκούνται λιγότερες τάσεις 	Διάβρωση συμπίκνωσης
	Εργοδιάβρωση
	Διάβρωση με κόπωση
Μηχανική διάβρωση <ul style="list-style-type: none"> • Διάβρωση υλικού λόγω συνέργειας διαβρωτικού περιβάλλοντος και μηχανικού παράγοντα (ταχύτητα ρευστού, τριβή, αποξেসτική δράση, κρούση κλπ.) 	Διάβρωση υδρογόνου
	Μηχανική διάβρωση λόγω ροής
	Σπληλαιώδης διάβρωση
	Διάβρωση με απόξεση

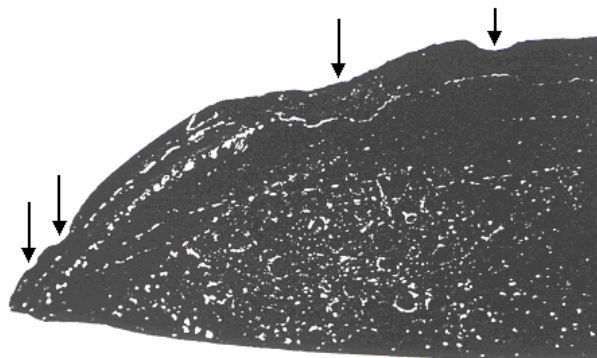
1.8.2.1. Παραδείγματα διαφόρων μορφών διάβρωσης

➤ Στην περικρυσταλλική διάβρωση, αν και η απώλεια είναι σχετικά μικρή, οι κρύσταλλοι χάνουν τη συνοχή τους, με αποτέλεσμα την επιφανειακή αποσάθρωση του υλικού. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι χαρακτηριστική στους ωστενιτικούς χάλυβες χρωμίου/νικελίου. Η αποσάθρωση των κόκκων μπορεί να είναι εκτός από περικρυσταλλική και διακρυσταλλική, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8.2.1.1.



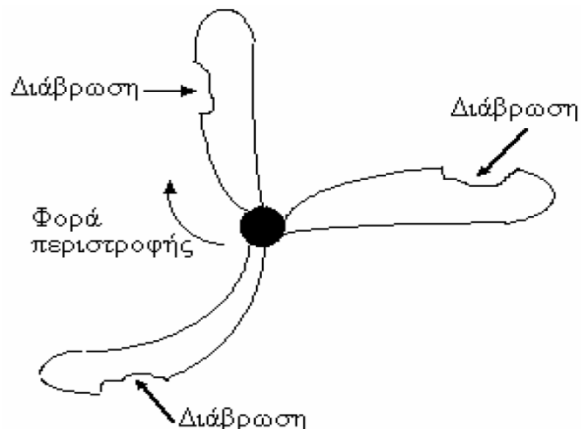
Σχήμα 1.8.2.1.1: I) Περικρυσταλλική διάβρωση, II) Διακρυσταλλική διάβρωση [27]

➤ Η ρευστομηχανική διάβρωση (διάβρωση λόγω ροής διαβρωτικού μέσου) εμφανίζεται σε μεταλλικά υλικά, όπου το διαβρωτικό περιβάλλον είναι υγρό σε κίνηση και μάλιστα σε τυρβώδη ροή. Παρατηρείται συνήθως σε κράματα Fe. Παράδειγμα τέτοιων διαβρώσεων είναι οι μεταλλικές σωληνώσεις σε συστήματα ύδρευσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8.2.1.2.



Σχήμα 1.8.2.1.2: Ρευστομηχανική διάβρωση πεταλοειδούς μορφής που έχει υποστεί βάνια τύπου πεταλούδας της ΕΥΔΑΠ

➤ Η σπηλαιώδης μορφή διάβρωσης, όπως και η ρευστομηχανική οφείλεται σε μηχανικά αίτια. Συνήθως εμφανίζεται σε τουρμπίνες, έλικες πλοίων, πτερύγια αντλιών κλπ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του Σχήματος 1.8.2.1.3.

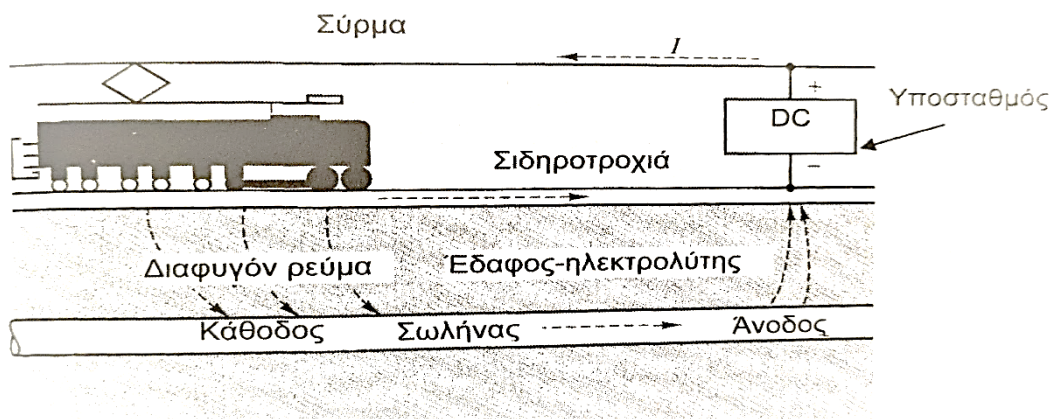


Σχήμα 1.8.2.1.3: Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση σε περιστρεφόμενο έλικα [27]

Το φαινόμενο αποδίδεται κυρίως στη δημιουργία στο ταχύτατα ρέον νερό φυσαλίδων που περιέχουν οξυγόνο (από το εν διαλύσει νερό) και υδρατμό σε πολύ χαμηλή πίεση. Η ρήξη των φυσαλίδων συνοδεύεται από ισχυρότατες πιέσεις που μηχανικά αποκολλούν το υλικό στην επιφάνεια (σε εξάρσεις).

➤ Η διάβρωση λόγω ρευμάτων διαφυγής μπορεί να παρατηρηθεί σε οποιαδήποτε μεταλλική κατασκευή ή σωλήνωση υπόγεια ή όχι που γειτνιάζει με γειωμένες πηγές συνεχούς ρεύματος, όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 1.8.2.1.4.

Τα ρεύματα διαφυγής εισέρχονται από τη μια περιοχή της μεταλλικής κατασκευής και εξέρχονται από μια άλλη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Στις ανοδικές περιοχές η διάβρωση είναι έντονη και μπορεί να οδηγήσει στην αχρήστευση της εγκατάστασης ή της σωλήνωσης.



Σχήμα 1.8.2.1.4: Διάβρωση μέσω ρευμάτων διαφυγής λόγω γειτνίασης με ρευματοφόρο αγωγό [136]

1.8.3 Περιβάλλοντα διάβρωσης

Η διάβρωση είναι φαινόμενο τεράστιας σημασίας γιατί προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην οικονομία, στην ασφάλεια, στην κατανάλωση ενέργειας και στο περιβάλλον. Δυστυχώς, σχεδόν όλα τα περιβάλλοντα προξενούν διάβρωση, ο αέρας, η υγρασία, το νερό, το θαλασσινό νερό, ο ατμός, τα καυσαέρια, τα αέρια Cl_2 , H_2S , S_2 , SO_2 , η αμμωνία, τα οξέα, το αλκοόλ, οι τροφές κ.λ.π. Μερικά από τα κυριότερα περιβάλλοντα διάβρωσης είναι τα εξής: [28]

- *Το περιβάλλον της πυρηνικής βιομηχανίας* αντιμετωπίζει ίσως τα σημαντικότερα προβλήματα διάβρωσης από όλες τις βιομηχανίες. Οι αντιδραστήρες πεπιεσμένου νερού, οι αντιδραστήρες ζέοντος νερού και οι αντιδραστήρες ελαφριού νερού, όχι μόνο χάνουν τουλάχιστον 10% από τη χωρητικότητα τους λόγω διάβρωσης απαιτώντας τεράστια κόστη συντήρησης, αλλά και μπορεί να οδηγήσουν σε ραδιενεργές εκπομπές της τάξης των 100 rem/y. Επίσης η μακροχρόνια αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων αντιμετωπίζει σοβαρό πρόβλημα διάβρωσης, καθώς η διάβρωση εντείνεται με την ραδιενέργεια [32].
- *Το θαλάσσιο περιβάλλον* θεωρείται ίσως το πιο εχθρικό για την εφαρμογή μετάλλων. Οι χαλύβδινες υπερκατασκευές/πλατφόρμες για άντληση πετρελαίου στις βαθιές και ταραγμένες θάλασσες, όπως η Βόρειος θάλασσα και ο κόλπος του Μεξικού, έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν με ασφάλεια για πάνω από 25 χρόνια. Σε αυτές τις περιπτώσεις εφαρμόζεται καθοδική προστασία. Η διάβρωση στη θάλασσα επιταχύνεται από την παρουσία αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών, η παρουσία των οποίων κοντά σε αποβάθρες και εκβολές ποταμών έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες λόγω πηγών όπως τα αγροτικά προϊόντα. Η καθοδική προστασία δεν προστατεύει από την βιολογική διάβρωση.
- *Τα περιβάλλοντα των χημικών βιομηχανιών* είναι επίσης πολύ διαβρωτικά. Από τα πιο διαβρωτικά είναι το υδροφθορικό οξύ (HF) και το θερμό συμπυκνωμένο υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Η αντιμετώπιση της είναι πολύ δύσκολη και οι επιπτώσεις της μπορεί να είναι τραγικές. Ακόμη και μια μικρή μεταβολή στις συνθήκες λειτουργίας ή στη συγκέντρωση ενός χημικού

ή η παρουσία μιας ακαθαρσίας μπορεί να οδηγήσει σε δραματική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης.

- *Το περιβάλλον της όξινης βροχής που δημιουργείται από τις εκπομπές αερίων SO₂ και NO_x που αντιδρούν με μόρια νερού της ατμόσφαιρας για να σχηματίσουν οξέα. Οι εκπομπές αυτές προέρχονται κυρίως από βιομηχανίες ηλεκτρικής ενέργειας, αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων και βιομηχανίες χάρτου και χαρτοπολτού. Τα αυτοκίνητα είναι επιρρεπή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, η οποία είναι πιο επιθετική με την παρουσία όξινης βροχής. Η όξινη βροχή προκαλεί ταχεία διάβρωση και στα μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς ειδικά αυτά που είναι κατασκευασμένα από πετρώματα που εμπεριέχουν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) όπως το μάρμαρο. Το θειικό οξύ H₂SO₄ αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο CaCO₃ σχηματίζοντας εύθρυπτο γύψο:*



1.8.4 Επιπτώσεις διάβρωσης

Στην κυριολεξία, όλα τα μέταλλα παθαίνουν διάβρωση και σχεδόν όλα τα περιβάλλοντα προξενούν διάβρωση. Η διάβρωση επηρεάζει την κοινωνία σε καθημερινή βάση προξενώντας βλάβες σε οικιακές συσκευές, αυτοκίνητα, αεροπλάνα, γέφυρες, συστήματα παραγωγής και διανομής ενέργειας κ.λ.π. Κατ' επέκταση λοιπόν, οι επιπτώσεις της διάβρωσης αφορούν όλες τις πτυχές του ανθρώπινου περιβάλλοντος. Αυτό το δεδομένο αναδεικνύει τη σπουδαιότητα που έχουν η κατανόηση και ο έλεγχος της διάβρωσης [28].

1.8.4.1 Κόστος διάβρωσης

Τα άμεσα κόστη για τη διάβρωση (αντικατάσταση υλικού, εξαρτήματος, αντιδιαβρωτική προστασία κλπ.) υπολογίζονται στο 4% του ετήσιου ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος ενός ανεπτυγμένου έθνους. Τα έμμεσα κόστη της διάβρωσης όπως τα κόστη της διακοπής λειτουργίας μονάδων και της απώλειας ή μόλυνσης προϊόντων, δύσκολα μπορούν να υπολογισθούν αλλά πιστεύεται ότι είναι τουλάχιστον όσο και τα άμεσα κόστη [28].

Στις ΗΠΑ, το 2002, μελέτη της NACE (National Association of Corrosion Engineers) σε συνεργασία με την FHWA (U.S Federal Highway Administration) ανέφερε ότι τα ετήσια συνολικά άμεσα κόστη της διάβρωσης για τις ΗΠΑ ανέρχονται στα 276 δισεκατομμύρια δολάρια, δηλαδή περίπου το 3,1% του ΑΕΠ. Τα έμμεσα κόστη υπολογίσθηκαν σε 552 δισεκατομμύρια δολάρια ανά έτος [33]. Στον Πίνακα 1.8.4.1.1 παρουσιάζεται η κατανομή των άμεσων κοστών διάβρωσης σε πέντε κύρια πεδία της οικονομίας των ΗΠΑ.

Εκτιμάται ότι το 1/3 των κοστών διάβρωσης στις γέφυρες αυτοκινητοδρόμων των ΗΠΑ θα εξοικονομείτο εάν είχαν εφαρμοστεί τεχνολογίες παρεμπόδισης της διάβρωσης στα καταστρώματα και τις υποδομές τους [36].

Τα περισσότερα κόστη διάβρωσης δεν γίνεται να αποφευχθούν. Τα μέταλλα πολλές φορές πρέπει να χρησιμοποιούνται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, οπότε η βιομηχανία πρέπει να επιλέξει εάν θα χρησιμοποιήσει πολύ ακριβά μέταλλα με υψηλή αντίσταση σε διάβρωση ή χημικούς αναστολείς ή επικαλύψεις ή απλά θα αντικαταστήσει το μέταλλο όταν διαβρωθεί. Η επιλογή ενός υλικού ή συστήματος λαμβάνοντας σοβαρά υπόψη τη μεγιστοποίηση της αντίστασης στη διάβρωση μπορεί μεν να αυξήσει το αρχικό κόστος, όμως το συνολικό κόστος για την συντήρηση κατά την διάρκεια ζωής της εφαρμογής είναι σίγουρα πολύ μικρότερο. Υπολογίζεται ότι το 20-30% των εξόδων που γίνονται για τη διάβρωση είναι περιττό, λόγω λανθασμένης ή ανεπαρκούς επιλογής μεθόδου προστασίας και ελέγχου [28].

Πίνακας 1.8.4.1.1: Άμεσα κόσθη διάβρωσης σε 5 κύρια πεδία της οικονομίας ΗΠΑ [33]

Πεδίο	Κόστος (x10⁹ \$/y)	Ποσοστό (%)
Υπηρεσίες	47,9	34,7
Ύδρευση και αποχέτευση	36	75
Ηλεκτρισμός	6,9	14
Διανομή αερίου	5	10
Μεταφορές	29,7	21,5
Αυτοκίνητα	23,4	79
Πλοία	2,7	9
Αεροσκάφη	2,2	7
Μεταφορά επικίνδυνων υλικών	0,9	3
Τραίνα	0,5	2
Υποδομές	22,6	16,4
Γέφυρες αυτοκινητοδρόμων	8,3	37
Αποθήκευση επικίνδυνων υλικών	7	31
Σωληνώσεις μεταφοράς αερίων και υγρών	7	31
Λιμάνια και υδάτινες οδοί	0,3	1
Κυβέρνηση	20,4	14,6
Άμυνα	20	98
Αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων	0,4	2
Βιομηχανία	17,6	12,8
Χάρτου & Χαρτοπολτού	6	34
Δύλισης πετρελαίου	3,7	21
Διαχείρισης τροφίμων	2,1	12
Χημικών, πετροχημικών, φαρμακευτική	1,7	10
Οικιακές συσκευές	1,5	9
Εξόρυξης και παραγωγής πετρελαίου και αερίου	1,4	8
Αγροτική	1,1	6
Μεταλλείων και ορυχείων	0,1	1

1.8.4.2 Απώλειες ενέργειας και φυσικών πόρων

Σε αυτήν την ενότητα περιγράφονται μερικά παραδείγματα απώλειας ενέργειας και φυσικών πόρων που συμβαίνουν λόγω διάβρωσης, προκειμένου να αναδειχθεί περαιτέρω η σημαντικότητα του φαινομένου της διάβρωσης [28].

- ✓ *Παράδειγμα 1:* Οι εναλλάκτες θερμότητας (συσκευές διατήρησης και μεταφοράς θερμότητας από ένα ρευστό σε άλλο) χάνουν την αποδοτικότητα τους, όταν η σκουριά σαν φτωχός αγωγός της θερμότητας, μειώνει τη μεταφορά θερμότητας. Η διάβρωση των πιστονιών του αυτοκινήτου μειώνει την ισχύ της μηχανής.
- ✓ *Παράδειγμα 2:* Στη Μεγάλη Βρετανία, 1 tn χάλυβα μετατρέπεται ολικά σε σκουριά κάθε 90 s εξαιτίας της διάβρωσης. Εκτός της απώλειας μετάλλου η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή 1 tn χάλυβα από σιδηρομέταλλευμα είναι αρκετή για να ικανοποιήσει τις ανάγκες σε ενέργεια μια μέσης οικογενειακής οικείας.
- ✓ *Παράδειγμα 3:* Η British Gas (Βρετανική εταιρεία Φυσικού αερίου) χάνει το 1% του φυσικού αερίου κυρίως λόγω διάβρωσης των στροφίγγων.
- ✓ *Παράδειγμα 4:* Στην Ευρώπη, το 30% του διαθέσιμου πόσιμου νερού δεν φτάνει στον καταναλωτή λόγω διάβρωσης των συστημάτων μεταφοράς και διανομής.
- ✓ *Παράδειγμα 5:* Τα πλοία υποφέρουν από βιολογική διάβρωση λόγω της δράσης οστρακόδερμων και άλλων μικροοργανισμών που αυξάνουν την κατανάλωση καυσίμων κατά 8%.

1.8.4.3 Έλεγχος της διάβρωσης

Η χρήση κατάλληλων μεθόδων πρόληψης και ελέγχου της διάβρωσης μπορεί να προστατέψει τη δημόσια ασφάλεια, να παρεμποδίσει περιβαλλοντικές καταστροφές και να εξοικονομήσει δισεκατομμύρια δολάρια. Οι βιομηχανίες πρέπει να εφαρμόζουν συγκεκριμένο πρόγραμμα ελέγχου κατά της διάβρωσης. Βασική προϋπόθεση για τη λειτουργία του προγράμματος, είναι η γνώση του προβλήματος

της διάβρωσης σε μια εφαρμογή, η οποία δίνει τη δυνατότητα στον έλεγχο του προβλήματος. Ένα πρόγραμμα ελέγχου της διάβρωσης πρέπει να λαμβάνει υπόψη τους εξής παράγοντες: [28]

- Χαρακτηριστικά της διαδικασίας (τοξικότητα, ευφλεκτότητα κ.λ.π.)
- Εντοπισμός και γνώση του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- Προσεχτική επιλογή υλικών και καλός σχεδιασμός ώστε να εμποδιστεί η εκδήλωση σοβαρών προβλημάτων διάβρωσης
- Εφαρμογή αντιδιαβρωτικής προστασίας, όπως προστατευτικές επικαλύψεις, χημικοί αναστολείς, καθοδική και ανοδική προστασία
- Έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας
- Παρακολούθηση και μέτρηση της διάβρωσης με ειδικές μεθόδους στο εργαστήριο, στη βιομηχανία και στα εργοτάξια

1.8.5 Η συμπεριφορά της αλούμινας σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Η αλούμινα είναι ένα ευρέως γνωστό κεραμικό υλικό. Κατά κύριο λόγο είναι γνωστό και προτιμάται είτε ως υλικό μήτρας σε σύνθετα, είτε ως υλικό ενίσχυσης για τις ιδιότητες που εμφανίζει σε υψηλές θερμοκρασίες, τα υψηλά επίπεδα σκληρότητας του και επίσης για την εξαιρετική θερμοδυναμική σταθερότητα ενάντια στη διάβρωση.

Έχει αναφερθεί ότι η εισαγωγή σωματιδίων Al_2O_3 μπορεί να συντελέσει στην αύξηση της παθητικοποίησης επιστρώσεων Ni, λόγω αυξημένης απορρόφησης οξυγόνου, η οποία προκύπτει από την αταξία της δομής του επιστρώματος και ότι τα σωματίδια Al_2O_3 μπορούν να μειώσουν το δυναμικό της διάβρωσης, καθώς τα αδρανή σωματίδια Al_2O_3 παρουσιάζουν ένα φαινόμενο προστασίας της ενεργής ανοδικής μεταλλικής περιοχής [18,30,31]. Από την άλλη, όμως, άλλες αναφορές δείχνουν ότι η ενσωμάτωση αδρανών σωματιδίων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μεγάλο αριθμό περιοχών διεπιφανειών και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προωθηθεί η επιθετική διάβρωση, δίνοντας αυξημένο ρεύμα διάβρωσης [31,35].

1.8.6 Εισαγωγή Al_2O_3 σε συστήματα μη-μεταλλικών υλικών και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Έχει αποδειχθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επιστρώσεων μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά με τη χρήση νανοσωματιδίων Al_2O_3 [110]. Ιδιαίτερα έχει αποδειχθεί ότι η εισαγωγή νανοσωματιδίων Al_2O_3 μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αντίσταση στη διάβρωση οργανικών επιστρώσεων. Οι Dhoke και Khanna [110,111] μελέτησαν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες επιστρώσεων που είχαν ως βάση τους κάποια ρητίνη, τα οποία περιείχαν σωματίδια μεγέθους νανόμετρων Al_2O_3 σε υπόστρωμα μαλακού χάλυβα.

Αυτά έδειξαν ότι η προσθήκη σωματιδίων αλούμινας συντέλεσαν στη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων των ρητινών. Ακόμη μετά από έρευνες που διεξήχθησαν σε συστήματα σύνθετων επιστρώσεων αλούμινας-εποξειδικών ρητινών, τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά. Καθώς με την ύπαρξη νανοσωματιδίων Al_2O_3 παρατηρήθηκε βελτίωση στην αντίσταση σε διάβρωση των επιστρώσεων σε υποστρώματα κράματος αλουμινίου. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι όσο η συγκέντρωση της αλούμινας αυξανόταν τόσο αυξανόταν και η αντίσταση των επιστρώσεων στη διάβρωση [34].

1.8.7 Εισαγωγή Al_2O_3 σε συστήματα μεταλλικών υλικών και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Περισσότερες μελέτες ακόμη έχουν γίνει όσον αφορά την επίδραση της εισαγωγής Al_2O_3 σε μεταλλικά υλικά στη συμπεριφορά τους στη διάβρωση. Αν και έχουν γίνει αρκετές μελέτες, τα αποτελέσματα που εμφάνισαν τα σύνθετα συστήματα μεταλλικών υλικών- Al_2O_3 ποικίλουν ως προς την επίδραση της αλούμινας στην αντιδιαβρωτική δράση των μεταλλικών υλικών. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που έδωσε η μελέτη συστημάτων μη-μεταλλικών υλικών- Al_2O_3 , όπου κατά κύριο λόγο τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εισαγωγή Al_2O_3 βοήθησε στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των μη-μεταλλικών αυτών υλικών [34].

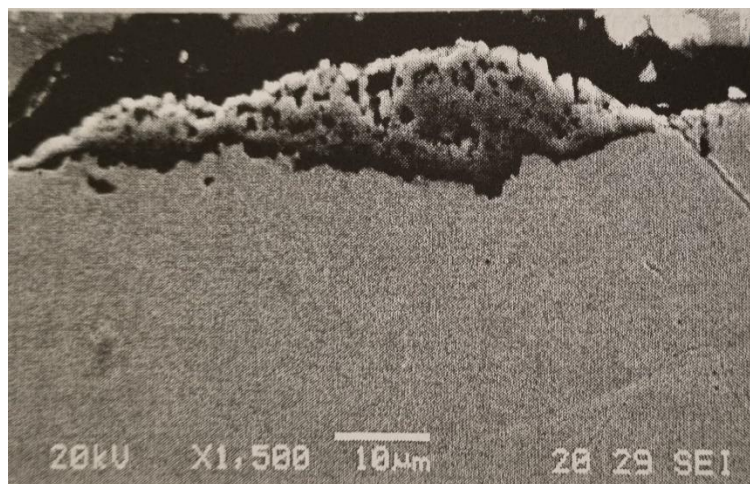
Αρχικά έγιναν δοκιμές σύνθετων επιστρώσεων μήτρας Fe και διασποράς σωματιδίων αλούμινας σε διάλυμα ηλεκτρολύτη 3,5% wt NaCl. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών έδειξαν ότι τα συγκεκριμένα σύνθετα επιστρώματα παρουσίασαν πολύ καλά αποτελέσματα σε σχέση με το άμορφο επίστρωμα Fe, καθώς τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη σωματιδίων Al_2O_3 δεν υποβαθμίζει την αντίσταση σε διάβρωση του υλικού της μήτρας, αφού οι επιστρώσεις παρουσίασαν παρόμοια πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης και δυναμικών. Τέλος, το σύνθετο επίστρωμα με διασπορά σωματιδίων Al_2O_3 έδειξε πολλές υποσχόμενες εφαρμογές στη μηχανική επιφανειών, όπου η αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση παίζει σημαντικό ρόλο [109].

1.8.8 Η συμπεριφορά του νικελίου σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την έρευνα των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων των κραμάτων νικελίου. Τα κράματα νικελίου τα οποία εμπεριέχουν χρώμιο και μολυβδένιο βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλο εύρος από περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων και των διαβρωτικών μέσων. Καθώς τα στοιχεία Cr και Mo βελτιώνουν σημαντικά τη συμπεριφορά των κραμάτων αυτών στη διάβρωση. Ακόμη κράματα νικελίου-φωσφόρου έχουν αποκτήσει με τον καιρό μεγάλη αποδοχή αλλά και χρήση σε εφαρμογές της μηχανικής, εξαιτίας των μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, κυρίως όμως για την αντίσταση στη διάβρωση που εμφανίζουν. Εναποθέσεις Ni-P με περιεκτικότητα σε φώσφορο μεγαλύτερη του 9% κ.β. βρίσκουν εφαρμογή σε μεταλλικές επιφάνειες ως αποτελεσματικές μέθοδοι προστασίας ενάντια στη διάβρωση [37,114].

1.9 Διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών

Όταν ένα κράμα εκτίθεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως σχηματίζεται επίστρωμα οξειδίου (scale) το οποίο καθυστερεί περαιτέρω οξείδωση (Σχήμα 1.9.1). Εάν η θερμοκρασία του μετάλλου υπερβεί μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (scaling temperature), η ταχύτητα αύξησης του οξειδίου θα αυξηθεί. Το παχύ και ψαθυρό επίστρωμα τελικά θα ρωγματοωθεί και θα αποφλοιωθεί, χάνοντας την προστατευτική του ικανότητα. Παρότι η οξείδωση σπάνια αποτελεί την κύρια αιτία αστοχίας σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, η συμπεριφορά των κραμάτων έναντι της οξείδωσης υψηλών θερμοκρασιών έχει σημαντικό ενδιαφέρον, διότι οι ιδιότητες του επιφανειακού οξειδίου καθορίζουν και την αντίσταση του υλικού στα πιο επιθετικά συστατικά του περιβάλλοντος υψηλών θερμοκρασιών. Η δυσθραυστότητα και η πρόσφυση του επιφανειακού οξειδίου στο μεταλλικό υπόστρωμα επίσης καθορίζουν την αντίσταση του μετάλλου στη μηχανική διάβρωση με ροή [137].



Σχήμα 1.9.1: Τομή χυτού υπερωστενιτικού χάλυβα CN-7M μετά από οξείδωση στον αέρα (1000 °C για 5h) [137]

1.9.1 Θεωρία της οξείδωσης

Όταν χρησιμοποιούνται κράματα σε οξειδωτικά περιβάλλοντα σχηματίζεται μια στοιβάδα οξειδίου. Ο ρυθμός σχηματισμού και οι ιδιότητες του οξειδίου δείχνουν αν αυτή η στοιβάδα θα είναι προστατευτική ή όχι. Γενικά, για να είναι προστατευτική μια στοιβάδα οξειδίου θα πρέπει να είναι λεπτή, πυκνή, να σχηματίζεται αργά και θερμοδυναμικά σταθερά μέσα στο πεδίο της θερμοκρασίας που συμβαίνει η οξείδωση [53].

1.9.2 Θερμοδυναμική της οξείδωσης των μετάλλων

Όταν ένα καθαρό μέταλλο αντιδρά με οξυγόνο $O_2(g)$, το οξείδιο M_aO_b σχηματίζεται και μπορεί να εκφραστεί με την σχέση 1.9.2.1 [115,116] ως:



Για το ποιες αντιδράσεις θα συμβούν, αυτό είναι κάτι το οποίο αποφασίζεται από την μεταβολή ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με το σχηματισμό του οξειδίου. Μόνο όταν η ελεύθερη ενέργεια ΔG , από τα αντιδρώντα προς τα προϊόντα είναι αρνητική, τότε η αντίδραση (1.9.2.1) από τα δεξιά στα αριστερά γίνεται αυθόρμητα [115,116].

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG για την σχέση 1.9.2.1 δίνεται από την σχέση 1.9.2.2: [115,116]

$$\Delta G^0_f = 2/bG^0_{M_aO_b(g)} - G^0_{O_2(g)} - 2a/bG^0_M \quad \mathbf{1.9.2.2}$$

Όπου $\Delta G^0_f = -RT \ln K$, με $K = \text{σταθερά}$, που δίνεται από τη σχέση 1.9.2.3: [115,116]

$$K = a^{2/b}_{M_aO_b} / a^{2a/b}_{M(s)} * p_{O_2} \quad \mathbf{1.9.2.3}$$

η οποία έρχεται σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία της 1.9.2.1. Στην παραπάνω σχέση $a_{M_aO_b}$ και $a_{M(s)}$ είναι οι ενεργότητες του οξειδίου και του μετάλλου αντίστοιχα, και p_{O_2} η μερική πίεση για το αέριο οξυγόνο. Εφόσον το οξείδιο και το μέταλλο είναι καθαρά, στην σταθερή τους κατάσταση ισχύει $a_{M_aO_b} = a_{M(s)} = 1$. Έτσι διαμορφώνεται η σχέση 1.9.2.4 [115,116].

$$\Delta G^0_f = -RT \ln(1/p_{O_2}) \quad \mathbf{1.9.2.4}$$

Έτσι για σταθερή θερμοκρασία, υπάρχει ισορροπία της αντίδρασης σε συγκεκριμένη τιμή p_{O_2} , τότε η πίεση απόσπασης εκφράζεται σαν, $p^{diss}_{O_2}$ με την σχέση 1.9.2.5 [115,116].

$$p^{diss}_{O_2} = \exp(\Delta G^0_f / RT)$$

1.9.2.5

Αν $p_{O_2} > p^{diss}_{O_2}$ σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορεί να συμβεί αυθόρμητα οξείδωση του μετάλλου. Αν $p_{O_2} = p^{diss}_{O_2}$, υπο την προϋπόθεση ότι οι φάσεις του μετάλλου και του οξειδίου του είναι ακόμα παρούσες, η διάσπαση του οξειδίου και η οξείδωση συμβαίνουν σε ίσα ποσοστά. Αν $p_{O_2} > p^{diss}_{O_2}$, αντίστοιχα θα έχουμε τη φάση διάσπασης του οξειδίου [38,39,45].

Η ενέργεια Gibbs μπορεί να εκφραστεί και με όρους ενθαλπίας και εντροπίας με τη σχέση 1.9.2.6: [116]

$$\Delta G^0_f = \Delta H^0_f - T\Delta S^0_f$$

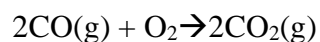
1.9.2.6

Η ενθαλπία δίνει την πραγματική ενέργεια που απελευθερώνεται όταν συμβαίνει η αντίδραση. Αν είναι αρνητική τότε η αντίδραση αποβάλλει ενέργεια, ενώ αν είναι θετική, τότε απορροφά ενέργεια. Η εντροπία από την άλλη είναι το μέγεθος της τάξης-αταξίας που παρατηρείται σε ένα σύστημα προϊόντων-αντιδρώντων. Η μεταβολή της εντροπίας είναι πολύ αρνητική για μια μετάβαση από φάση αταξίας σε μια φάση τάξης. Το διάγραμμα Ellingham [38], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9.2.1 μας δείχνει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^0_f αντίδρασης οξειδίων μετάλλων, σουλφιδίων, καρβιδίων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σχηματισμού. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0_f) της αντίδρασης οξείδωσης για τα περισσότερα μέταλλα είναι αρνητική. Η μερική πίεση του οξυγόνου σε πρότυπη κατάσταση λαμβάνεται ως 1 atm και όλες οι αντιδράσεις κανονικοποιούνται ώστε να καταναλώνουν 1 mol O_2 . Σύμφωνα με τη σχέση 1.9.2.6 κατά μήκος της ευθείας του μετάλλου/οξειδίου όπου $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, έχουμε $\Delta G^0_f = \Delta H^0_f$ και το $-\Delta S^0_f$ δίνεται από την κλίση αυτής της ευθείας. Η κλίση της ευθείας προς τα πάνω είναι πολύ σημαντική, επειδή τόσο το μέταλλο αλλά και το οξείδιο παρουσιάζονται σαν συμπυκνωμένες φάσεις έτσι ώστε $\Delta S^0_f \approx -\Delta S_{O_2}$. Επομένως οι αντιδράσεις τείνουν από κατάσταση αταξίας σε κατάσταση τάξης, πράγμα το οποίο

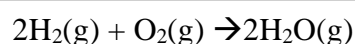
μειώνει την εντροπία. Η μεταβολή της κλίσης των ευθειών σε συγκεκριμένα σημεία υποδεικνύει μια αλλαγή στη φάση του μετάλλου, η οποία μπορεί να είναι τήξη, βρασμός ή ακόμα και αλλαγή στη δομή [115,116].

Η θέση της ευθείας για μια συγκεκριμένη αντίδραση οξείδωσης στο διάγραμμα του Ellingham υποδεικνύει τη σταθερότητα του οξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το πιο σταθερό οξείδιο έχει τη μεγαλύτερη αρνητική τιμή ΔG°_f και αντιπροσωπεύεται από την χαμηλότερη ευθεία στο διάγραμμα. Αντίστοιχα, οι αντιδράσεις που βρίσκονται πιο κοντά στην κορυφή του διαγράμματος ανήκουν στα πιο ευγενή μέταλλα και τα οξείδια τους περιορίζονται πιο εύκολα. Η κλίμακα (P_{O_2}) στα δεξιά του διαγράμματος, χρησιμοποιείται για να διευκρινίσει τη μερική πίεση απόσπασης του O_2 σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Για να βρεθεί η $p^{diss}_{O_2}$, από το σημείο O της ευθείας στα αριστερά του διαγράμματος και τέμνοντας την ευθεία της αντίδρασης σε σημείο που να αντιστοιχεί στη θερμοκρασία που ζητείται και επεκτείνεται στη άκρη της δεξιάς ή κάτω κλίμακας [115,116].

Στην πράξη, χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου των γύρω αέριων μπορεί να επιτευχθεί με ένα μείγμα αερίων όπου το οξυγόνο είναι ένα από τα συστατικά. Η ενδεχόμενη οξείδωση ελέγχεται από τους λόγους των p_{CO}/p_{CO_2} ή p_{H_2}/p_{H_2O} και καθορίζεται από τις σχέσεις 1.9.2.7 και 1.9.2.8: [115,116]

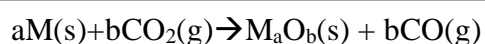


1.9.2.7

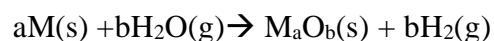


1.9.2.8

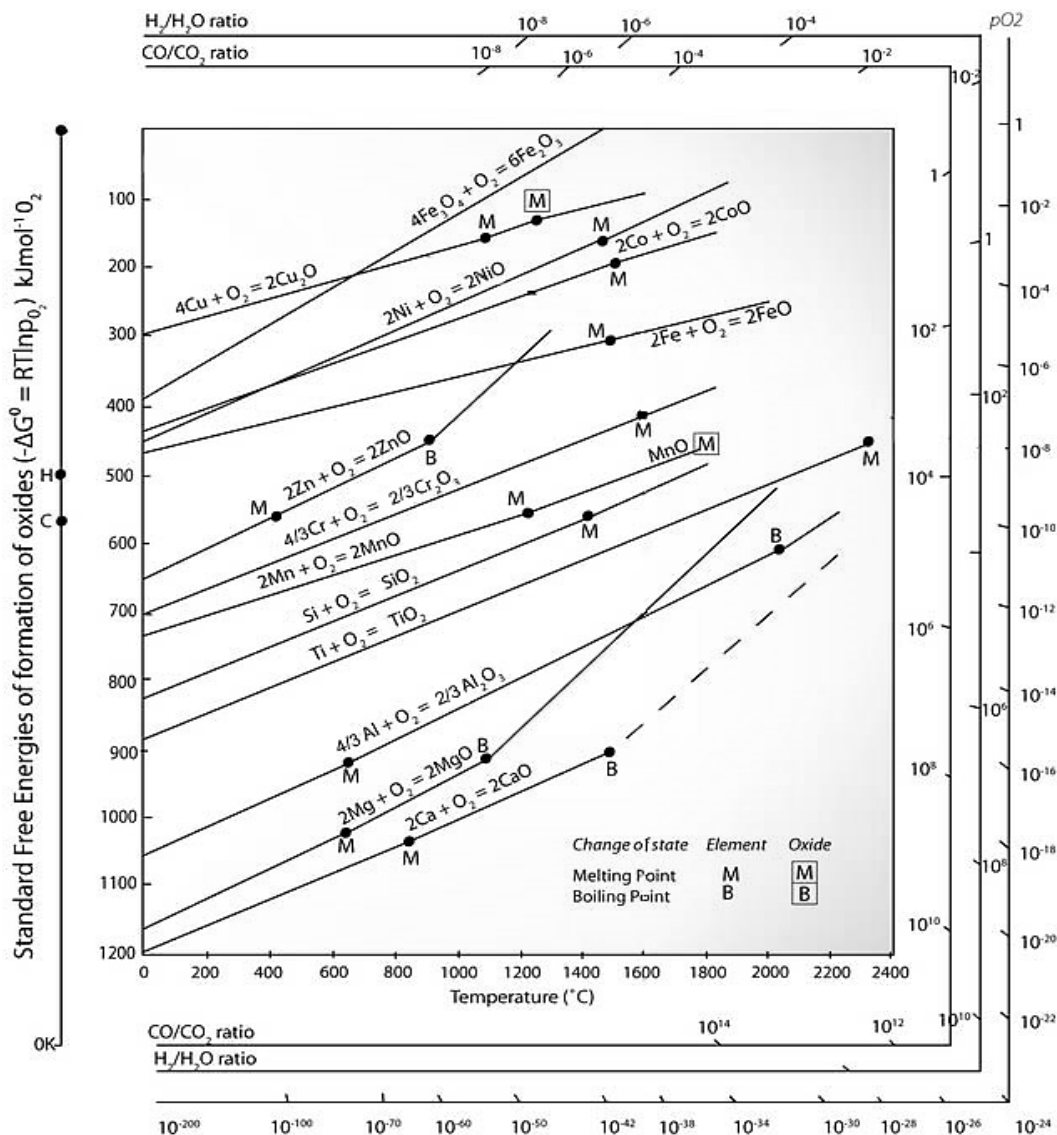
Τα μέταλλα οξειδώνονται από αυτά τα είδη όπως δείχνεται και από τις σχέσεις 1.9.2.9 και 1.9.2.10: [115,116]



1.9.2.9



1.9.2.10



Σχήμα 1.9.2.1: Διάγραμμα Ellingham, ένα διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των αντιδράσεων οξειδωσης μετάλλων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [38]

1.9.3 Μηχανισμός διάχυσης στερεάς κατάστασης

Όταν σχηματίζεται ένα πυκνό στρώμα οξειδίου, η αντίδραση πιθανότατα προηγείται από διάχυση οξυγόνου ή μεταλλοϊόντων μέσω της στοιβάδας. Η διάχυση ιόντων βασίζεται στην παρουσία ατελειών στα οξείδια. Βασισμένοι σε διαφορετικές ατέλειες, οι μηχανισμοί διάχυσης μπορούν να ταξινομηθούν σε διάχυση όγκου και διάχυση στα όρια των κόκκων.

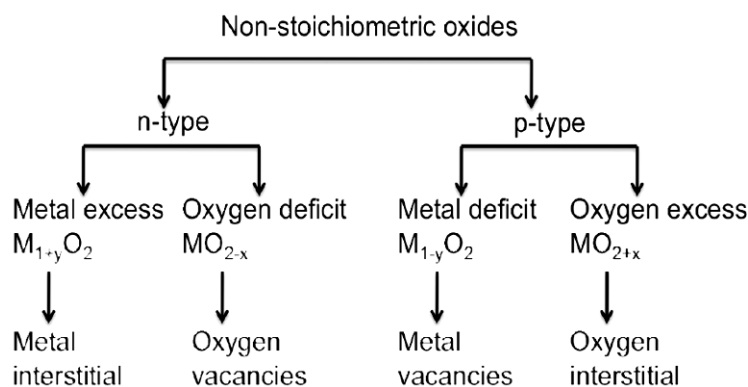
Οι ατέλειες διαχωρίζονται σε τρεις κύριες ομάδες: ατέλειες σημείων, ατέλειες ευθειών και ατέλειες επιπέδων. Οι ατέλειες σημείων είναι υπεύθυνες για την διάχυση πλέγματος, ενώ η διάχυση στα όρια των κόκκων εξαρτάται κυρίως από

την ύπαρξη των ατελειών ευθείας και επιπέδου. Η σχετική συνεισφορά του όγκου ή της διάχυσης στα όρια κόκκων, στην ανάπτυξη της στοιβάδας εξαρτάται από την θερμοκρασία και το μέγεθος των κόκκων των οξειδίων [39].

Για τα οξείδια των μετάλλων, καταρχήν υπάρχουν δυο κατηγορίες για ατέλειες δομών σημείων: [53]

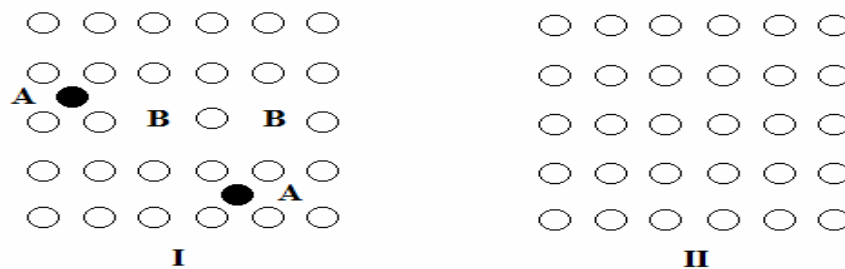
- Μη-στοιχειομετρικές ατέλειες δομών, οι οποίες πάντα έχουν έλλειψη οξυγόνου ή μετάλλου σχετικά με την στοιχειομετρική σύσταση.
- Στοιχειομετρικές ατέλειες δομών, στις οποίες σχηματίζονται συμπληρωματικά σημεία ατελειών για να διατηρήσουν την ισορροπία μεταξύ των ατόμων μετάλλου και οξυγόνου.

Μη-στοιχειομετρικές ατέλειες δομών: Οι μη-στοιχειομετρικές ατέλειες δομών είναι οι πιο συνηθισμένες στα οξείδια των μετάλλων και έχουν είτε πλεόνασμα είτε έλλειμμα μετάλλου, το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συνηθέστερες ατέλειες είναι μεταλλοϊόντα σε παραπλεγματικές θέσεις ή σε κενές θέσεις στη δομή. Οι ατέλειες δομών των οξειδίων των μετάλλων συνοψίζονται στο Σχήμα 1.9.3.1. Όταν το οξείδιο έχει πλεόνασμα μετάλλου, π.χ $M_{1+y}O_y$, τότε τα μεταλλοϊόντα βρίσκονται στις παραπλεγματικές θέσεις του κρυστάλλου. Αν το οξείδιο έχει έλλειμμα σε οξυγόνο MO_{2-x} , τότε θα υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνων στη δομή. Αν τέτοια είδη ατελειών δομών φορτισθούν, τότε αποδίδεται ένα θετικά φορτισμένο δίκτυο, το οποίο θα αντισταθμιστεί από το σχηματισμό ενός ίσου ποσού αρνητικά φορτισμένου δικτύου ατελειών. Έτσι, κάποια οξείδια είναι η-ημιαγωγοί. Από την άλλη, τα μη στοιχειομετρικά οξείδια με έλλειμμα μετάλλου, π.χ $M_{1-y}O_y$, ή πλεόνασμα μετάλλου, π.χ MO_{2+x} , έχουν κενές θέσεις μετάλλων και οξυγόνα σε παραπλεγματικές θέσεις σαν κυρίαρχες ατέλειες. Τέτοια μη στοιχειομετρικά οξείδια ανήκουν στους p-ημιαγωγούς [39,40].



Σχήμα 1.9.3.1: Επισύναψη μη στοιχειομετρικών δομών για οξείδια μετάλλων [53]

Στοιχειομετρικές ατέλειες δομών: Στο Σχήμα 1.9.3.2 I) φαίνονται οι δυο πιο γνωστές ατέλειες δομών στα μέταλλα: οι ατέλειες Schottky (B) και Frenkel (A) αντίστοιχα (θεωρεία αταξίας Schottky - Frenkel). Στην ατέλεια Frenkel (A) ένα άτομο (ή ιόν) αφήνει την κανονική του θέση και καταλαμβάνει μια ενδοπλεγματική. Όταν ένα άτομο που άφησε πίσω του το κενό, μετακινηθεί μέχρι την επιφάνεια του στερεού λέμε ότι έχουμε ένα κενό ή ατέλεια Schottky (B) [138]. Στο Σχήμα 1.9.3.2 II) απεικονίζεται ένα τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα. Γνωστά οξειδία με ατέλειες δομής είναι π.χ ZrO_2 , NiO , ZnO .



Σχήμα 1.9.3.2: I) Ατέλειες δομής, II) Ιδανικό κρυσταλλικό πλέγμα

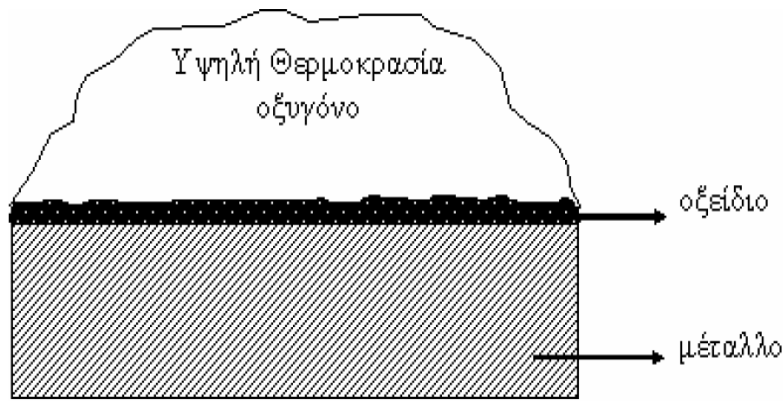
Θερμοδυναμικά είναι επιτρεπτή η ύπαρξη ορισμένου αριθμού ατελειών δομής σε ένα κατά τα άλλα τέλειο κρύσταλλο, σε θερμοκρασία άνω του απολύτου μηδενός. Με την άνοδο της θερμοκρασίας αυξάνει εκθετικά και ο αριθμός ατελειών δομής [27]. Με τη βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής, μέσω της σχέσης 1.9.3.1 υπολογίζεται η συγκέντρωση των θερμικών ατελειών x_F : [27]

$$x_F = \exp(-\Delta E_F / RT) \quad 1.9.3.1$$

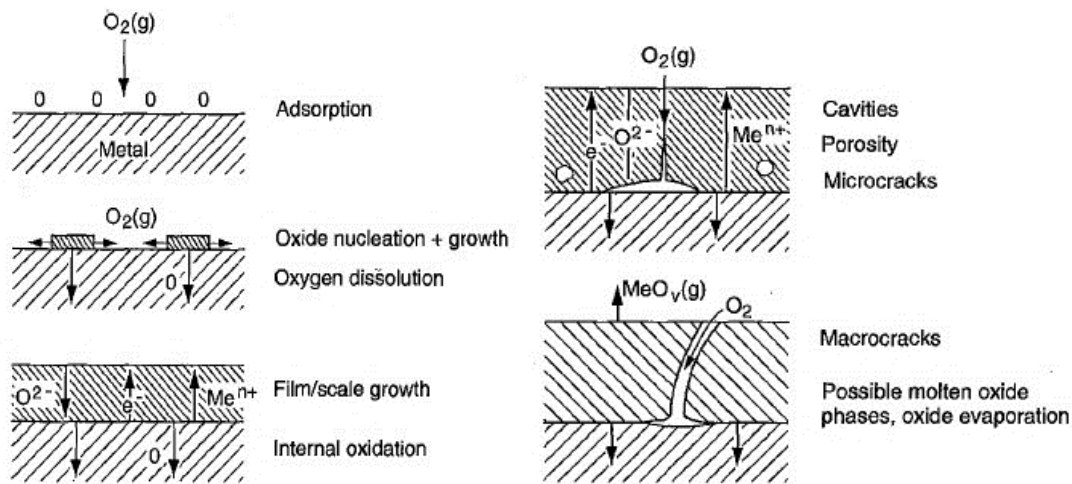
Όπου, E_F : η ενέργεια παραγωγής ατελειών δομής (ενέργεια ενεργοποίησης)

Η θεωρία της αταξίας επέτρεψε την ερμηνεία της οξείδωσης των μετάλλων και κραμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες σε ατμόσφαιρα αερίων όπως αέρα, υδρατμών, οξυγόνου, ατμών θείου, αλογόνων και καυσαερίων.

Έχει παρατηρηθεί ότι στην επιφάνεια του σιδήρου π.χ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε υψηλή θερμοκρασία ($\theta < (T_m)$ σημείου τήξης δημιουργείται συμπαγές στερεό οξείδιο που καλύπτει την επιφάνεια και χωρίζει τα αντιδρώντα. Αν και, η στοιβάδα του οξειδίου είναι συμπαγής και αδιαπέραστη από το αέριο, εν τούτοις συνεχίζεται με την πάροδο του χρόνου η αύξηση του πάχους του οξειδίου. Για να ερμηνευθεί η περαιτέρω αύξηση πρέπει να γίνει δεκτό ότι διαχέεται μέταλλο προς τα έξω ή οξυγόνο από έξω προς το εσωτερικό της στοιβάδας του οξειδίου (Σχήματα 1.9.3.3 και 1.9.3.4) [27].



Σχήμα 1.9.3.3: Διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας [27]



Σχήμα 1.9.3.4: Τα στάδια σχηματισμού στρώματος οξειδίου κατά την οξείδωση μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες [41]

Έχει αποδειχτεί ότι επικρατέστερη είναι η διάχυση μεταλλοϊόντων λόγω της σχετικά μικρής τους ιοντικής ακτίνας. Στη συνολική ερμηνεία του φαινομένου καθοριστική υπήρξε η συμβολή του Carl Wagner [42]. Σύμφωνα με τη θεωρία του Wagner κινούνται ιόντα μετάλλου και ηλεκτρόνια προς τη στιβάδα του οξειδίου όπου η κίνηση γίνεται μέσω των ατελειών της δομής. Τελικά η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων είναι διαφορετική στη διεπιφάνεια στοιβάδας οξειδίου/μετάλλου από αυτή στη διεπιφάνεια στοιβάδας οξειδίου ατμόσφαιρα οξυγόνου. Δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο βάρθρωση της συγκέντρωσης που δρα ως κινούσα δύναμη της διάχυσης.

Ο ρυθμός οξειδωσης μπορεί να μειωθεί αν το στρώμα οξειδίου που έχει σχηματιστεί, έχει τις εξής ιδιότητες: [115]

1. Το στρώμα θα πρέπει να έχει καλή πρόσφυση για να αποφευχθεί η αποφλοιώση
2. Το σημείο τήξης του οξειδίου να είναι υψηλό
3. Το οξείδιο θα πρέπει να έχει χαμηλή τάση ατμών
4. Το στρώμα οξειδίου και το μέταλλο θα πρέπει να έχουν παρόμοιες τιμές συντελεστών θερμικής διαστολής
5. Το στρώμα οξειδίου θα πρέπει να έχει πλαστικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
6. Το στρώμα οξειδίου θα πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα

1.9.4 Η σημασία του λόγου Pilling και Bedworth

Με δεδομένο ότι σε πολλές εφαρμογές τα μεταλλικά υλικά εκτίθενται σε οξειδωτικά περιβάλλοντα σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ αεριοστρόβιλοι) η μελέτη της συμπεριφοράς τους έχει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η αντοχή των μετάλλων στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από τη σχέση όγκου του σχηματιζόμενου οξειδίου προς τον όγκο μετάλλου. Για την αντίδραση της οξείδωσης:



Οι Pilling και Bedworth [43] πρότειναν πρώτοι (1932) ότι η τιμή του λόγου:

$$\frac{M_{\text{Οξειδίου}} \cdot \rho_{\text{Μετάλλου}}}{n \cdot M_{\text{Μετάλλου}} \cdot \rho_{\text{Οξειδίου}}} \quad 1.9.4.2$$

Όπου,

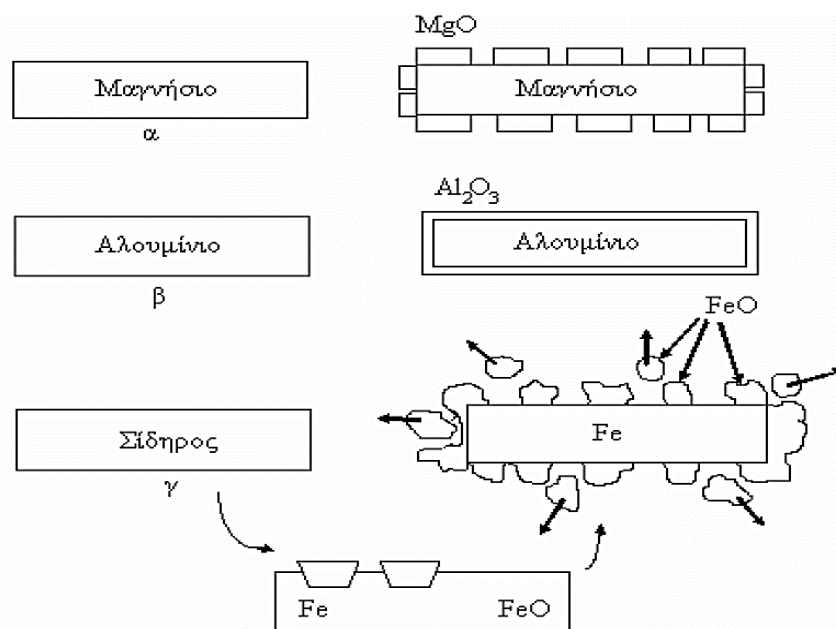
M: η γραμμομοριακή ή γραμμοατομική μάζα

ρ: η πυκνότητα

n: αριθμός ατόμων μετάλλου στο οξείδιο

μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν κριτήριο για την πρόβλεψη αντοχής στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Με βάση τον λόγο PB έχουν παρατηρηθεί τρεις γενικοί τύποι συμπεριφοράς του οξειδίου (Σχήμα 1.9.4.1 α) β) γ)). Αν ο λόγος PB είναι μικρότερος από την μονάδα, τότε το οξείδιο καταλαμβάνει μικρότερο όγκο σε σχέση με αυτόν του μετάλλου από το οποίο σχηματίζεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη εφελκυστικών τάσεων στον υμένα του οξειδίου που οδηγούν σε

ρηγμάτωση και γενικά σε πορώδη δομή. Η οξείδωση του μετάλλου μπορεί να συνεχισθεί με ταχύ ρυθμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του τύπου αυτού οξείδωσης υψηλών θερμοκρασιών είναι το μαγνήσιο (PB=0,8). Αν ο λόγος PB ισούται με τη μονάδα, τότε οι όγκοι οξειδίου μετάλλου συμπίπτουν, οπότε σχηματίζεται υμένας οξειδίου με καλή πρόσφυση στο μέταλλο, χωρίς πόρους [27].



Σχήμα 1.9.4.1: Οι τρεις τύποι οξειδίων με βάση τον λόγο PB [27]

Στην περίπτωση αυτή το οξείδιο δρα προστατευτικά. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα μπορεί να θεωρηθεί το αλουμίνιο. Γενικά τα προστατευτικά οξείδια εμφανίζονται σε λόγους PB μέχρι το 2. Αν ο λόγος PB υπερβεί το 2, τότε ο όγκος του οξειδίου είναι μεγαλύτερος από αυτόν του μετάλλου. Αρχικά σχηματίζεται οξείδιο με προστατευτικές ιδιότητες. Όμως στη συνέχεια με την αύξηση του πάχους του υμένα, αναπτύσσονται ισχυρές θλιπτικές τάσεις, με αποτέλεσμα την απολέπιση της επιφάνειας, οπότε καθαρό μέταλλο εκτίθεται εκ νέου στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σίδηρος είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα μετάλλου με οξείδια μειωμένης πρόσφυσης.

Από τη συστηματική μελέτη της συμπεριφοράς των μεταλλικών υλικών στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών προέκυψε ότι ο λόγος PB έχει εμπειρικό χαρακτήρα και ότι πέραν του όγκου του οξειδίου υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την τελική συμπεριφορά του οξειδίου. Στον Πίνακα 1.9.4.1 δίνεται ο λόγος PB ορισμένων μετάλλων.

Πίνακας 1.9.4.1: Ο λόγος PB (Pilling-Bedworth) ορισμένων συστημάτων μετάλλου-μεταλλοξειδίου [115]

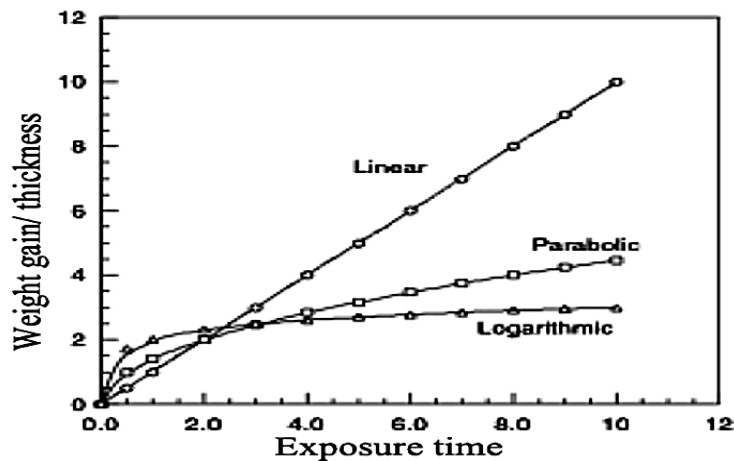
ΜΕΤΑΛΛΟ	ΛΟΓΟΣ PB	ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ³	ΤΥΠΟΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ⁴
Mg-MgO	0.81	P	n/p
Al-Al ₂ O ₃	1.28	P	n
Ti-Ti ₂ O ₃	1.76	NP	n/p
Zr-ZrO ₂	1.57	P	n
Fe-FeO	1.78	P	p
Cr-Cr ₂ O ₃	2.02	P	p
Cu-Cu ₂ O	1.67	P	p
Ni-NiO	1.70	P	p
Si-SiO ₂	2.15	P	n
Ca-CaO	0.64	NP	n
Co-Co ₂ O ₃	2.40	P	p
Pb-PbO	1.28	NP	p
Mo-MoO ₃	3.27	NP	p
U-UO ₂	1.9	NP	p

1.9.5 Βασική κινητική οξείδωσης

Η κινητική της οξείδωσης μπορεί να περιγραφεί μετρώντας την αύξηση βάρους ή το πάχος του οξειδίου. Γενικά η κινητική της οξείδωσης μπορεί να περιέχει τρεις κοινές συμπεριφορές οξείδωσης: παραβολική, λογαριθμική και γραμμική (Σχήμα 1.9.5.1).

³ P: Προστατευτικό, NP: Μη Προστατευτικό

⁴ n: ημιαγωγός n-τύπου, πλεόνασμα οξειδίου
p: ημιαγωγός p-τύπου, έλλειμμα οξειδίου



Σχήμα 1.9.5.1: Εξιιώσεις ρυθμού διάβρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες [115]

Παραβολική οξείδωση: σε υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός οξείδωσης των περισσότερων μετάλλων, ακολουθεί την παραβολική σχέση κινητικής. Σε ένα τέτοιο τρόπο ανάπτυξης της οξείδωσης, το τετράγωνο του πάχους του οξειδίου είναι ανάλογο του χρόνου.

$$x^2=k_p t \quad \mathbf{1.9.5.1}$$

όπου k_p είναι η σταθερά παραβολικής σχέσης, t ο χρόνος έκθεσης και x η αύξηση της μάζας ή πάχος του οξειδίου [115]. Για να χρησιμοποιηθεί ο μηχανισμός παραβολικής αύξησης θα πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω συνθήκες:

- Το στρώμα οξειδίου θα πρέπει να είναι συμπαγές και τέλεια προσκολλημένο.
- Ο ρυθμός αποδέσμευσης των ιόντων να είναι ελεγχόμενος.

Γενικά, η παραβολική σχέση εφαρμόζεται για να αναλυθεί η κινητική υψηλών θερμοκρασιών, όπου οι ρυθμοί αντιδράσεων ελέγχονται από τη διάχυση μέσω σχετικά πυκνών στοιβάδων οξειδίου.

Λογαριθμική οξείδωση: σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο σχηματισμός λεπτών οξειδίων συνήθως υπακούει στη λογαριθμική σχέση:

$$x=k_e \log(at+1) \quad \mathbf{1.9.5.2}$$

όπου το k_e η σταθερά λογαριθμικής σχέσης, x το πάχος του οξειδίου, t ο χρόνος και a μια σταθερά. Έχει διαπιστωθεί ότι ισχύει λογαριθμική σχέση αύξησης βάρους συναρτήσει του χρόνου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και σε εξαιρετικά λεπτές

στοιβάδες, αλλά όλα αυτά μέχρι να γίνει το οξείδιο λίγο πιο πυκνό, όπου και αρχίζει να ισχύει μετά η παραβολική σχέση.

Γραμμική οξείδωση: σε αντίθεση με την παραβολική και λογαριθμική σχέση, ο ρυθμός οξείδωσης δε μεταβάλλεται σε σχέση με το χρόνο σε αυτή την περίπτωση. Μια γραμμική οξείδωση μπορεί να συμβεί στα πρώιμα στάδια της οξείδωσης, όπου η λεπτή μεμβράνη οξειδίου δεν είναι προστατευτική. Ωστόσο η γραμμική οξείδωση μπορεί να παρατηρηθεί και όταν σχηματιστεί πυκνό οξείδιο (π.χ η αντίδραση στη διεπιφάνεια στοιβάδας/μετάλλου συχνά ακολουθείται από γραμμική σχέση οξείδωσης). Επιπλέον αν υπάρχουν μικρορωγμές ή δημιουργία πορώδους, τότε η κινητική της οξείδωσης μπορεί να μετατραπεί από παραβολική σε γραμμική. Τέτοιες περιπτώσεις είναι πολύ συχνές όταν μια προστατευτική μεμβράνη οξειδίου σπάει σε όλο και περισσότερα σημεία. Η εξίσωση που εκφράζει το συγκεκριμένο τύπο οξείδωσης είναι η εξής:

$$x = k_1 t + C \quad \mathbf{1.9.5.3}$$

όπου x είναι το πάχος του οξειδίου, k_1 η σταθερά της γραμμικής σχέσης, t ο χρόνος έκθεσης και C το πάχος κατά την έναρξη θραύσης της γραμμικής ανάπτυξης [115].

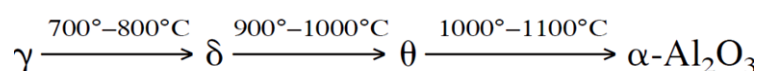
1.9.6 Οξείδωση συστημάτων Al_2O_3-Ni

Τα εμπορικά κράματα υψηλής θερμοκρασίας περιέχουν έναν αριθμό κραματικών στοιχείων, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Τέτοια κραματικά στοιχεία έχουν διαφορετικές σχέσεις προς το οξυγόνο και δε διαχέονται με τον ίδιο ρυθμό στο οξείδιο ή στο κράμα. Συνεπώς οι σχέσεις απλής κινητικής συχνά δε εφαρμόζονται και έτσι η σύνθεση της μεμβράνης και του κράματος μεταβάλλεται με ένα πολύπλοκο τρόπο σε σχέση με το χρόνο. Ένα δεύτερο στοιχείο μπορεί να εισβάλει στη μεμβράνη, επιδρώντας στη δομή της ή μπορεί να συσσωρευτεί ως μέταλλο ή ως οξείδιο κάτω από την κύρια μεμβράνη. Επίσης, αν το οξυγόνο διαχέεται μέσα στο κράμα, η κατακρήμνιση του οξειδίου των λιγότερο ευγενών μετάλλων μπορεί να γίνει σαν εσωτερικό οξείδιο.

Το χρώμιο και το αλουμίνιο είναι σημαντικά κραματικά στοιχεία για τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, επειδή ο ρυθμός ανάπτυξης των οξειδίων τους είναι αργός και οι σχηματιζόμενες μεμβράνες είναι πιο σταθερές από άλλα οξείδια, όπως το NiO.

Γενικά οι σχηματισμοί αλούμινας προσφέρουν καλύτερη αντίσταση στις υψηλές θερμοκρασίες από ότι τα αντίστοιχα οξείδια του χρωμίου. Και αυτό λόγω του ότι η μεταφορά των αντιδρώντων κομματιών μέσω της αλούμινας είναι εκ φύσεως πιο αργή από ότι αυτό του οξειδίου του χρωμίου. Επιπλέον η αλούμινα σε αντίθεση με το οξείδιο του χρωμίου δεν υποφέρει από εξαέρωση σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C και έτσι τα κράματα που σχηματίζονται λόγω αλούμινας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε υψηλότερες θερμοκρασίες [46,47].

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των σχηματιζόμενων συστημάτων αλούμινας, όπως NiAl, Al₂O₃ μπορούν να σχηματισθούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή σε πρώιμα στάδια της οξείδωσης, συχνά σχηματίζονται τα μετασταθή οξείδια γ-Al₂O₃, δ-Al₂O₃ και θ-Al₂O₃. Μετά από περαιτέρω οξείδωση σχηματίζεται α-Al₂O₃. Εξαιτίας της πρόσφατης τέλει στοιχειομετρίας, το α-Al₂O₃ επιδεικνύει χαμηλή διαχυτικότητα σε κατιόντα και ανιόντα καθώς παραμένει και εξαιρετικά σταθερό. Επομένως ο σχηματισμός των «ώριμων» μεμβρανών α-Al₂O₃ μειώνει το ρυθμό παραγωγής οξειδίων. Η μεταφορά της ακολουθίας από τα μετασταθή οξείδια αλούμινας σε φάση σταθερής α-Al₂O₃, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, μπορεί να εκφραστεί ως εξής [48,49]:



Η ύπαρξη της δ ή θ-Al₂O₃ μεμβράνης στο NiAl σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών, δεν αναφέρεται ιδιαίτερα επειδή αυτές οι φάσεις εμφανίζονται μόνο μετά από σύντομες εκθέσεις και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Στις περισσότερες των περιπτώσεων σχηματίζεται α-Al₂O₃. Οι δομές της αλούμινας (λεπτομέρειες για τις κρυσταλλικές δομές φαίνονται στον Πίνακα 1.9.6.1) μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: fcc (face centered cubic) και hcp (hexagonal closed pack) δομές. Η αλληλουχία των ανιόντων οξυγόνου σε μετασταθή Al₂O₃ που έχει συσσωρευτεί είναι κατά τρόπο τινά ...ABCABC..., όπου τα κατιόντα του Al

καταλαμβάνουν κυρίως τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις [48,49]. Αυτά τα στάδια της αλούμινας περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις κενών θέσεων και ατέλειες πλέγματος, που οδηγούν σε ανάπτυξη οξειδίου με εξωτερική διάχυση κατιόντων αλουμινίου.

Πίνακας 1.9.6.1: Κρυσταλλική δομή κύριων φάσεων αλούμινας [50]

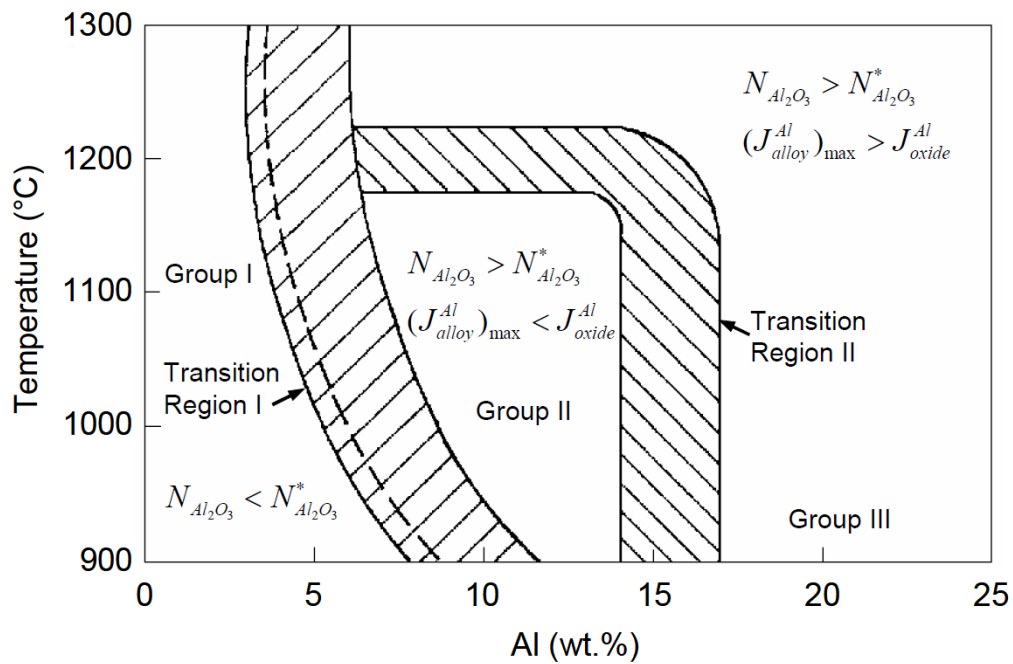
Al ₂ O ₃ Phase	Crystal system	Lattice parameters (Å)	Oxygen sub-lattice	Type of occupied vacancies
γ - Al ₂ O ₃	Cubic	a=7.911	fcc	Octahedral and tetrahedral
δ - Al ₂ O ₃	Tetragonal	a = 7.96 c = 11.7	fcc	Octahedral and tetrahedral
θ - Al ₂ O ₃	Monoclinic	a = 5.64, b = 2.92, c = 11.83, β = 104°	fcc	Octahedral and tetrahedral
α - Al ₂ O ₃	Rhombohedral Hexagonal	a = 4.7589 c =12.991	hcp	Octahedral

Το α-Al₂O₃, γνωστό και ως κορούνδιο, είναι η πιο σταθερή φάση αλούμινας και σχηματίζεται με μη αντιστρεπτή μεταφορά από τη μετασταθή φάση. Εξαιτίας του χάσματος και της υψηλής ενέργειας πλέγματος, οι συγκεντρώσεις των ατελειών των ιόντων και των ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά μικρές [41]. Επομένως η τέλεια στοιχειομετρία και σταθερότητα του α-Al₂O₃ βοηθάει στο να φτιαχτεί ένα σημαντικό συστατικό μέρος πολλών προστατευτικών στοιβάδων οξειδίου σχηματιζόμενων στην επιφάνεια μετάλλων και κραμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αλληλουχία των επιπέδων ιόντων οξυγόνου που συσσωρεύονται είναι ...ABAB... και το Al καταλαμβάνει τα 2/3 των οκταεδρικών θέσεων. Το α-Al₂O₃ αναπτύσσεται κυρίως με τη διάχυση οξυγόνου ανάμεσα στα όρια των κόκκων, λόγω της υψηλής πυκνότητας και του χαμηλού αριθμού πλεγματικών ατελειών.

Έχει αναφερθεί ότι με την προσθήκη πλατίνας μπορεί να μειωθεί ή να ελεγχθεί εν μέρει η διαδικασία κατά την οποία εκβάλλουν θραύσματα από στοιβάδες αλούμινας είτε λόγω πίεσης είτε λόγω πρόσκρουσης [51]. Ένας από τους πιθανούς λόγους είναι ότι η πλατίνα καθυστερεί τη διαδικασία από την μετασταθή αλούμινα (γ, δ ή θ-Al₂O₃) σε σταθερή αλούμινα (α-Al₂O₃). Αυτό βοηθάει στο να χαλαρώσουν οι τάσεις που προκαλούνται από την ταχεία μεταβολή του όγκου [51,52].

1.9.6.1 Μηχανισμός οξείδωσης κραμάτων Ni-Al σύμφωνα με Petit

Ο Petit [54] διατύπωσε την συμπεριφορά των κραμάτων Ni/Al σε θερμοκρασίες μεταξύ 900 °C και 1300 °C αναγνωρίζοντας έτσι 3 διαφορετικές περιοχές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9.6.1.1. Η ομάδα I αντιστοιχεί σε εσωτερική οξείδωση του αλουμινίου με εξωτερικό σχηματισμό NiO ενισχυμένο με Al. Η ομάδα II αποτελείται από κράματα που περιέχουν αρκετό Al για να δημιουργήσουν το σχηματισμό ενός εξωτερικού στρώματος α -Al₂O₃, αλλά αυτό είναι κάτι που μπορεί να αρχίσει να φθείρει την επιφάνεια, σε σημείο που αν επέλθει θραύση της στοιβάδας, μπορεί να δημιουργηθεί NiO και NiAl₂O₄. Ένα προστατευτικό στρώμα Al₂O₃ μπορεί να δημιουργηθεί με την πάροδο του χρόνου. Με την προσθήκη ακόμα περισσότερου Al, το στρώμα Al₂O₃ διατηρείται και αυτή είναι η ομάδα III.



Σχήμα 1.9.6.1.1: Εξάρτηση του μηχανισμού οξείδωσης κραμάτων Ni-Al από τη θερμοκρασία και την σύνθεση του κράματος σύμφωνα με Petit [54]

1.9.6.2 Σημασία δημιουργίας φάσης σπινελίου (NiAl_2O_4)

Έχει αναφερθεί από τον Petit [55], ότι για τον πλήρη σχηματισμό σπινελίου NiAl_2O_4 από Al_2O_3 και NiO χρειάζεται να αναπτυχθούν θερμοκρασίες μεταξύ 1200-1500 °C για συγκεκριμένα μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Τα σύνθετα που περιέχουν τη φάση του σπινελίου χαρακτηρίζονται από σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίσταση στην τριβή και τη διάβρωση, έχουν υψηλό σημείο τήξης και υψηλή σκληρότητα [56-58]. Κάποιοι τύποι τέτοιων υλικών είναι σύνθετα από $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ και $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, με την φάση του σπινελίου να εκφράζεται ως NiAl_2O_4 . Τα σύνθετα που περιέχουν τη φάση του σπινελίου χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον τα τελευταία χρόνια χρήζουν θέμα αρκετής μελέτης. Για παράδειγμα τα σύνθετα $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ αναφέρονται σαν δομικά κεραμικά υλικά [59]. Σύνθετα με τέτοια φάση (NiAl_2O_4) χρησιμοποιούνται επίσης σαν καταλύτες σε διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και άλλα χρήσιμα προϊόντα από υδρογονάνθρακες όπως το φυσικό αέριο. Επίσης χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρόδιο σε κελιά καυσίμων (μετατρέπεται η χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, μέσω μιας χημικής αντίδρασης των θετικά φορτισμένων ιόντων υδρογόνου με οξυγόνο) λόγω της ασυνήθιστης αγωγιμότητας που εμφανίζουν [59].

Η φάση του NiAl_2O_4 μπορεί να δημιουργηθεί με διάφορους τρόπους, μερικές εκ των οποίων είναι και η τεχνική sol-gel [60-62], η σολβοθερμική, η υδροθερμική μέθοδος [63] και η αντίδραση στερεάς κατάστασης [64]. Ο σχηματισμός του σπινελίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, τα αρχικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία και ακόμα δε έχουν βρεθεί όλοι οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν το σχηματισμό του. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το σχηματισμό της φάσης του σπινελίου είναι οι ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης [65-68].

Ο σπινέλιος είναι εν μέρει αντίθετος με τα ιόντα νικελίου στα οκταεδρικά επίπεδα και αντίθετος με τα ιόντα της αλούμινας στα τετραεδρικά [69]. Αυτή η αντίστροφη του δομή δείχνει και τις σιδηρομαγνητικές ιδιότητες του και αν συντίθεται σαν νανοκρυσταλλικό θα παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες σε εφαρμογές υψηλής πυκνότητας μαγνητικών καταγραφών, σε συσκευές μικροκυμάτων και γενικά σε μαγνητικές ροές [70].

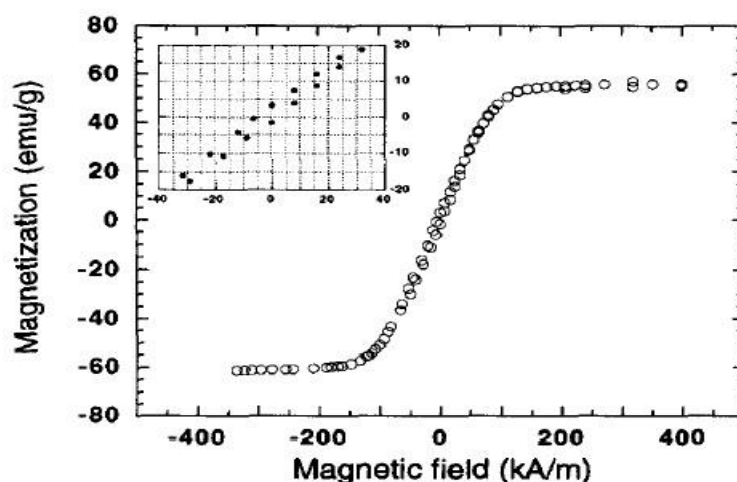
1.9.7 Παραδείγματα οξειδωσης υψηλών θερμοκρασιών νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αλούμινα εμφανίζει εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες αλλά και την αντίσταση στη φθορά. Παρ'όλα αυτά, συχνά αποτυγχάνουν να ανακουφιστούν από τις τάσεις που δημιουργούνται στα άκρα μιας ρωγμής. Έτσι, η αλούμινα όπως και τα περισσότερα κεραμικά, χαρακτηρίζεται από χαμηλή δυσθραυστότητα, περιορίζοντας το εύρος των εφαρμογών της. Προκειμένου να αυξηθεί η δυσθραυστότητα, έχουν προταθεί μηχανισμοί διάχυσης μετάλλων, όπως Ni, NiAl, Co, SiC σε μήτρα αλούμινας [74-77]. Το νικέλιο επιλέγεται ως ένα μέταλλο διάχυσης σε μήτρα αλούμινας καθώς έχει αναφερθεί ότι το τελικό σύνθετο εμφανίζει καλύτερες μηχανικές, θερμικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες [120,121]. Το Ni διαθέτει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος κρυστάλλου [122].

Οι Sekino, Nakajima και Niihara [120] παρασκεύασαν νανοσύνθετα κεραμικής μήτρας αλούμινας με διάχυση νικελίου. Χρησιμοποίησαν υψηλής καθαρότητας σκόνη $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ σαν διασκορπιστή Ni, με τελική ποσότητα στο μίγμα 5% κ.β Ni. Τα νιτρικά διαλύθηκαν μέσα σε βουτανόλη στους 60 °C. Το μέγεθος σωματιδίων της αλούμινας ήταν 0,2 μm. Το στεγνό μίγμα θερμάνθηκε στους 450 °C για 2h σε θαλαμωτό φούρνο για να παρθεί τελικό μίγμα Al_2O_3/NiO . Έπειτα τοποθετήθηκε το μίγμα σε σφαιρόμυλο και εν συνεχεία σε γραφιτικό έμβολο για να αναχθεί με υδρογόνο στους 700 °C για 1h σε συνθήκες Ar εφαρμόζοντας πίεση 30 Mpa.

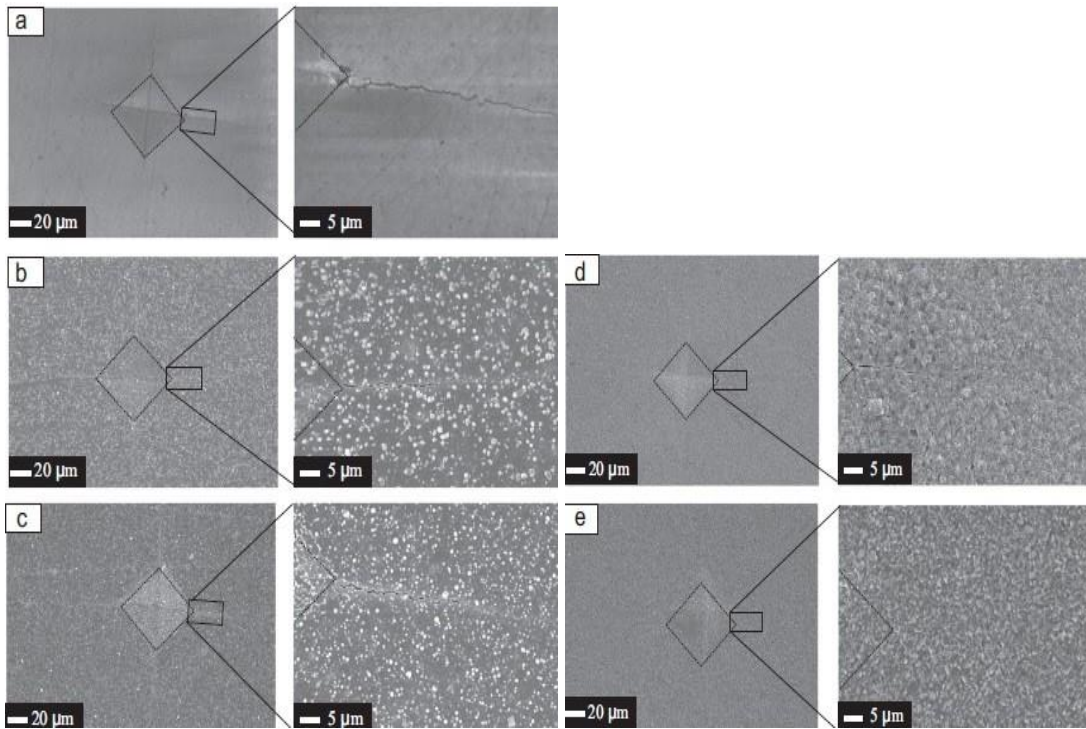
Στο Σχήμα 1.9.7.1 αναπαρίσταται η καμπύλη μαγνήτισης του νανοσύνθετου 5% Ni/ Al_2O_3 . Όπως φαίνεται, δημιουργείται καμπύλη υστέρησης μεταξύ μαγνήτισης και μαγνητικού πεδίου, κάτι το οποίο καθιστά το σύνθετο σιδηρομαγνητικό υλικό. Η παραμένουσα μαγνήτιση σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκε 58,9 emu/g της διασποράς Ni, που έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με την τιμή του καθαρού Ni 58,57 emu/g. Η ένταση του μαγνητικού πεδίου μετρήθηκε 3,1 kA/m, η οποία χαρακτηρίζεται σαν 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού Ni, 70A/m [122]. Η αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου στο συγκεκριμένο σύνθετο αποδίδεται στο μειωμένο μέγεθος των απομονωμένων σωματιδίων του Ni. Οι εναπομένουσες τάσεις καθώς και η πυκνότητα διαταραχών είναι επίσης υπεύθυνες για τις μαγνητικές ιδιότητες. Οι εσωτερικές τάσεις μεταβάλουν το πεδίο

ενέργειας των τοιχωμάτων των κόκκων και έτσι η ένταση του μαγνητικού πεδίου αυξάνεται [123].

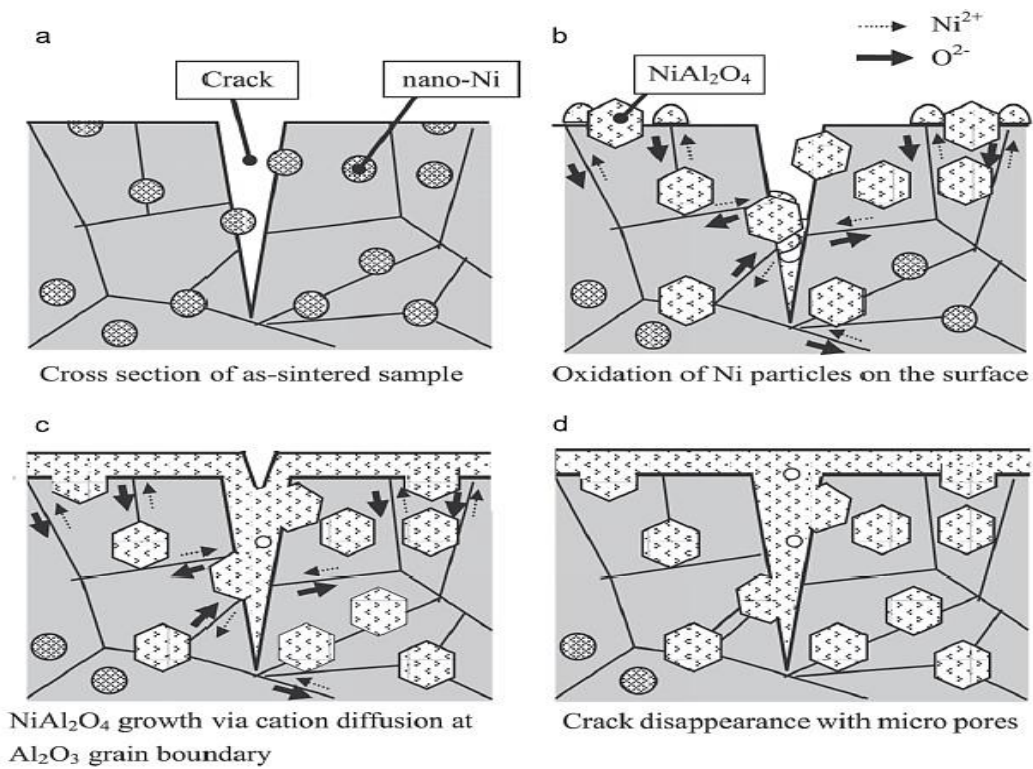


Σχήμα 1.9.7.1: Καμπύλη μαγνήτισης για το σύνθετο 5% Ni/Al₂O₃ στους 1450 °C. Στην καμπύλη εφαρμόστηκε μαγνητικό πεδίο ± 0.4 MA/m [120]

Μια άλλη έρευνα των Maruoka και Namko [82] παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Χρησιμοποίησαν νικέλιο (Ni) 5% κ.β. σε μήτρα Al₂O₃, τα οποία πυροσυσσωματώθηκαν με τεχνολογία παλμικού συνεχούς ρεύματος (PECS). Το αρχικό μίγμα ετοιμάστηκε με ξήρανση πολφού Al₂O₃ (προέκυψε από προσθήκη απεσταγμένου νερού) με μέσο μέγεθος κόκκου 0.44 μm καθαρότητας 99,9% και Ni(NO₃)₂·6H₂O καθαρότητας 99,9%. Μετά την ξήρανση στους 400 °C και άλεση με γουδί για 10 min, έγινε αναγωγή στους 600 °C για 12h σε συνθήκες Ar 1% παρουσία υδρογόνου. Εν συνεχεία, δημιουργήθηκαν αρχικές ρωγμές (χάραξη πάχους 200μm) με την μέθοδο Vickers και κόπηκαν δείγματα σε μεγέθη 3x4x26mm. Έπειτα, θερμάνθηκαν σε θερμοκρασιακά στάδια από 600-1200 °C για 1 και 6h με ρυθμό 400 K/h. Η θέρμανση έγινε με θερμοστοιχεία τύπου R πλάι των δειγμάτων. Στα Σχήματα 1.9.7.2 και 1.9.7.3 φαίνεται η ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου λόγω δημιουργίας της φάσης σπινέλιου NiAl₂O₄ που δημιουργήθηκε με διάχυση ιόντων Ni στα όρια των κόκκων της αλουμινικής μήτρας. Έτσι, έγινε επικάλυψη των αρχικών ρωγμών μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των τάσεων που είχαν δημιουργηθεί στα άκρα των ρωγμών. Η ανάκτηση μηχανικών ιδιοτήτων εξαρτάται και από το βάθος και μήκος της ρωγμής. Η ανάκτηση μηχανικών ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί όταν έχουμε εξάλειψη της επιφανειακής ρωγμής κατά 50% τουλάχιστον.



Σχήμα 1.9.7.2: Εικόνες SEM a) της επιφάνειας ρωγμής, b) μετά από θέρμανση στους 600 °C για 1h, c) στους 1000 °C για 1h, d) στους 1200 °C για 1h, e) στους 1200 °C για 6h σε συνθήκες αέρα [82]



Σχήμα 1.9.7.3: Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού σπινέλιου NiAl₂O₄ κατά την οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών προς επούλωση των ρωγμών [82]

1.9.8 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni σε υψηλές θερμοκρασίες

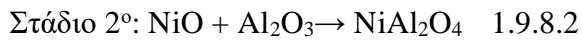
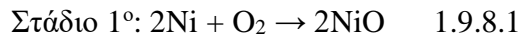
Η αλούμινα (Al_2O_3) έχει υψηλή μηχανική αντοχή, χημική σταθερότητα, εξαιρετική θερμική αντίσταση καθώς και αντίσταση στη διάβρωση. Λόγω της χαμηλής δυσθραυστότητας και ολκιμότητας, καθίσταται ανεπαρκή ειδικά για δομικές εφαρμογές [124].

Οι διασπορείς μη-οξειδίων που οξειδώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν οξειδωτικά προϊόντα που γεμίζουν τις ρωγμές, συμβάλλοντας έτσι στην ανακούφιση (μείωση) των τάσεων στα άκρα των ρωγμών. Άλλος ένας τρόπος ανακούφισης από τις επιφανειακές τάσεις στα άκρα των ρωγμών είναι η λείανση, η οποία όμως είναι ακριβή μέθοδος [83]. Η παρουσία φάσεων μη-οξειδίων, όπως $NiAl$, επιτρέπει στο υλικό να αυτό-επούλωθεί σε υψηλές θερμοκρασίες [75,78-80]. Όμοια, τα νανοσωματίδια Ni που διασκορπίζονται σε μήτρα Al_2O_3 , έχουν την δυνατότητα αυτό-επούλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες [81-83].

Η οξείδωση στα νανοσύνθετα Ni/Al_2O_3 είναι μια διαδικασία διάχυσης ιόντων Ni^{2+} προς τα έξω και ιόντων O^{2-} προς τα μέσα. Παρόλο που το Ni έχει εξαιρετικές αντιστάσεις στην διάβρωση, η προσθήκη του σε μήτρα Al_2O_3 υποβαθμίζει την γενική αντίσταση σε διάβρωση, λόγω δημιουργίας μονοπατιών από την προσθήκη του Ni και ευκολότερης διάδοσης των ιόντων O^{2-} στο εσωτερικό της μήτρας. Σε υψηλές θερμοκρασίες το O_2 διεισδύει στη μήτρα Al_2O_3 και προκαλεί την οξείδωση των κόκκων Ni μέσα της. Η αντίσταση στην οξείδωση των υλικών εξαρτάται από τη διάχυση ιόντων O^{2-} στα όρια των κόκκων [125].

Ένα από τα προϊόντα οξείδωσης είναι ο σπινέλιος $NiAl_2O_4$. Ο σχηματισμός $NiAl_2O_4$ σχετίζεται με την διάχυση ιόντων Ni στα όρια των κόκκων της μήτρας Al_2O_3 και με τη διαδικασία αυτό-επούλωσης των ρωγμών και τη μείωση του τασικού πεδίου στα άκρα τους. Μικρότερο μέγεθος κόκκων μήτρας Al_2O_3 οδηγεί σε καλύτερη επούλωση των ρωγμών λόγω επιτάχυνσης διάχυσης ιόντων O^{2-} στα όρια κόκκων. Το πάχος του $NiAl_2O_4$ στην επιφάνεια αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του Ni . Επίσης αυξάνεται και με την αύξηση θερμοκρασίας. Στην αρχή της οξείδωσης το ποσοστό του $NiAl_2O_4$ είναι μικρό και τα ιόντα Ni^{2+} διαχέονται ανάμεσα στα όρια των κόκκων της μήτρας Al_2O_3 . Μετέπειτα δημιουργείται πυκνό στρώμα $NiAl_2O_4$ και η οξείδωση σταματάει την διάχυση ιόντων O^{2-} ανάμεσα σε Al_2O_3 και $NiAl_2O_4$ [112,125].

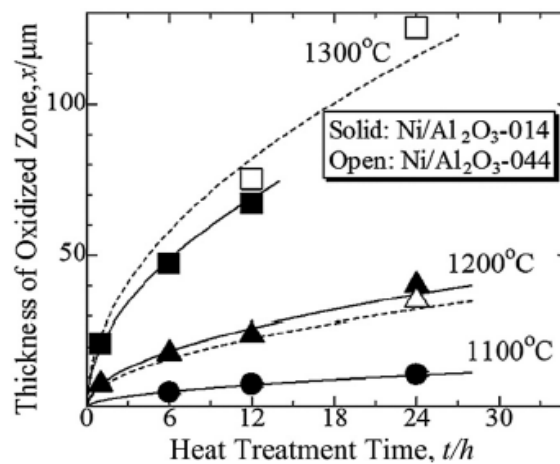
Κατά τη διάρκεια θέρμανσης παρουσία οξυγόνου (O₂) το νικέλιο (Ni) ή το οξείδιο του νικελίου (NiO) μπορεί να αντιδράσει με την αλούμινα (Al₂O₃) και να σχηματίσουν NiAl₂O₄ σύμφωνα με τη σχέση:



Η οξειδωτική ζώνη αποτελείται από κόκκους NiAl₂O₄ και Al₂O₃. Η αύξηση της οξειδωτικής ζώνης ακολουθεί τον παραβολικό νόμο που εκφράζεται από την σχέση 1.9.8.3:

$$x^2 = k_p \cdot t \quad 1.9.8.3$$

όπου x είναι το πάχος της οξειδωτικής ζώνης, k_p η σταθερά παραβολής και t ο χρόνος (διάρκεια) οξείδωσης. Η σχέση αυτή υποδηλώνει την εξάρτηση του πάχους οξείδωσης με τον χρόνο οξείδωσης. Στο Σχήμα 1.9.8.1 φαίνεται η εξάρτηση του πάχους οξειδωτικής ζώνης σε σχέση με τον χρόνο οξείδωσης σύμφωνα με την παραβολική σχέση. Παρουσιάζονται 2 διαφορετικά δείγματα, Ni/Al₂O₃-014 με 5% προσθήκη Ni με μέγεθος κόκκου Al₂O₃ 0.14μm και Ni/Al₂O₃-014 με 5% προσθήκη Ni με μέγεθος κόκκου Al₂O₃ 0.44μm [125].

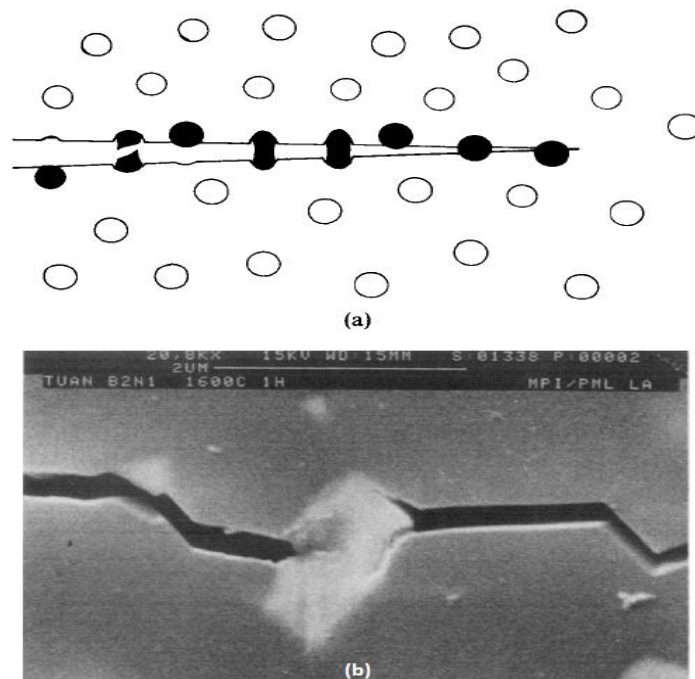


Σχήμα 1.9.8.1: Εξάρτηση του πάχους οξειδωτικής ζώνης με την διάρκεια οξείδωσης για διάφορες θερμοκρασίες νανοςύνθετων Al₂O₃/Ni [125]

Για να υπάρξει πλαστική παραμόρφωση θα πρέπει να ισχύσουν 2 συνθήκες: [121]

- Για να βεβαιωθούμε ότι μια ρωγμή έλκεται από τα μεταλλικά σωματίδια θα πρέπει το μέτρο ελαστικότητας του μετάλλου να είναι μικρότερο από αυτό της κεραμικής μήτρας.
- Τα μεταλλικά σωματίδια θα πρέπει να είναι σταθερά δεμένα στην ψαθυρή μήτρα κάτι το οποίο σημαίνει ότι θα πρέπει να παραμένουν κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος, όπου η αναντιστοιχία θερμικών τάσεων είναι επαρκής να προκαλέσει ρωγμές [126].

Με την πλαστική παραμόρφωση αυξάνεται η δυσθραυστότητα του νανოსύνθετου, ο μηχανισμός της οποίας συνδέεται με το τέντωμα (stretching) των μεταλλικών κόκκων και το γεφύρωμα (bridging) τους στο σημείο της θραύσης [127,128]. Όσο η ρωγμή προχωρά προς την διεπιφάνεια κεραμικού/μετάλλου, η διαφορά πλαστικής παραμόρφωσης μεταξύ των όγκιμων σωματιδίων και της ψαθυρής μήτρας προκαλούν τοπική άμβλυνση της ρωγμής. Τα τμήματα της ρωγμής αναγκάζονται να παρακάμψουν το σωματίδιο και έτσι η ρωγμή γεφυρώνεται από τα τεντωμένα σωματίδια (Σχήμα 1.9.8.2).



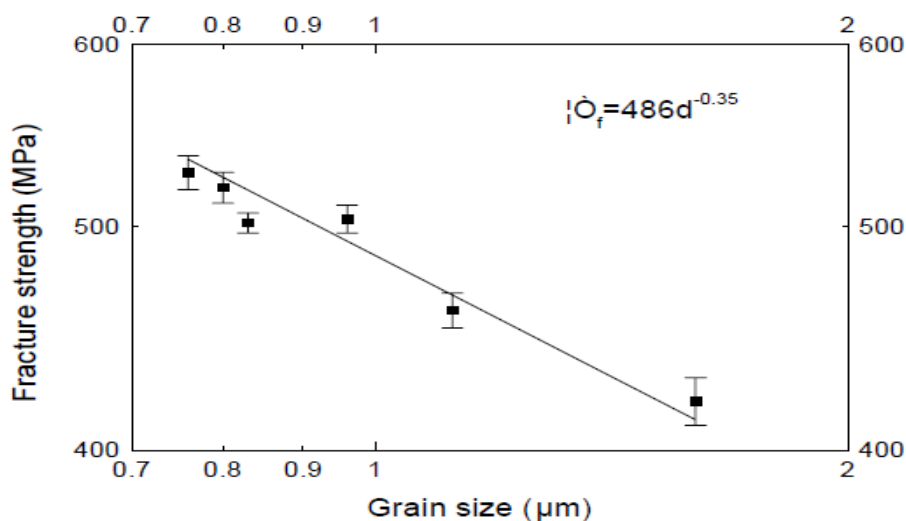
Σχήμα 1.9.8.2: a) Σχηματική αναπαράσταση τεντωμένων μεταλλικών σωματιδίων ανάμεσα σε μια ρωγμή, b) Γεφυροποίηση σωματιδίων Ni σε ρωγμή νανοςύνθετου $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [121]

Μια κεραμική μήτρα ρωγματώνεται όταν ασκηθεί φορτίο, όπως όλα τα κεραμικά, σε επιμήκυνση 0.05%. Τα σωματίδια ενίσχυσης γεφυρώνουν αυτές τις ρωγμές όταν η μήτρα ολισθαίνει κατά μήκος των σωματιδίων ενίσχυσης, κάτι το οποίο σημαίνει ότι θα πρέπει να δημιουργηθεί ένα αδύναμο δέσιμο ανάμεσα σε μήτρα και υλικό ενίσχυσης. Ισχυροί δεσμοί μεταξύ μήτρας και υλικού ενίσχυσης απαιτούν πολύ υψηλά ποσοστά επιμήκυνσης προκειμένου να επέλθει γεφύρωση των ρωγμών [143].

Η αντοχή στη θραύση των κεραμικών είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους κόκκου λόγω των αδύναμων δεσμών στα όρια κόκκων [129]. Σύμφωνα με την *θεωρία του Griffith* η αντοχή στη θραύση (σ_f) ενός ψαθυρού υλικού εκφράζεται από την σχέση 1.9.8.4: [130]

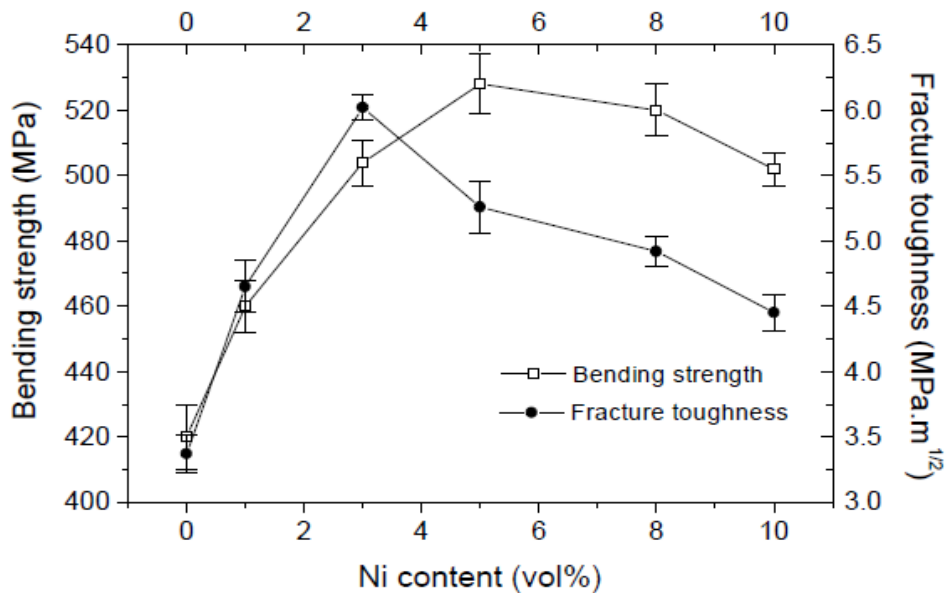
$$\sigma_f = (1/Y) * (K_{IC}/c^{1/2}) \quad \mathbf{1.9.8.4}$$

όπου K_{IC} η δυσθραυστότητα, c το μισό του πλάτους της αρχικής ρωγμής και Y η γεωμετρική παράμετρος της ρωγμής. Γενικά, το c είναι ανάλογο του μεγέθους κόκκου για τα πολυκρυσταλλικά υλικά. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.9.8.3 η αντοχή στη θραύση μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος κόκκου. Τα αποτελέσματα που περιγράφονται στο Σχήμα 1.9.8.3 προέκυψαν από την έρευνα που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1.3.1 (Παράδειγμα 2). Υψηλότερη αντοχή στη θραύση αποδίδεται σε μείωση του κόκκου Al_2O_3 . Η αντοχή στη θραύση για ποσοστά Ni από 0-10% εξαρτάται μόνο από το μέγεθος κόκκου της Al_2O_3 και δεν επηρεάζεται καθόλου από το Ni [113].



Σχήμα 1.9.8.3: Σχέση εξάρτησης αντοχής στη θραύση με το μέγεθος κόκκου για νανοσύνθετα Al_2O_3/Ni [113]

Στο Σχήμα 1.9.8.4 αναπαρίσταται η σχέση εξάρτησης ποσοστού Ni με την δυσθραυστότητα σε νανοσύνθετα Al_2O_3/Ni . Τα αποτελέσματα που περιγράφονται στο Σχήμα 1.9.8.4 προέκυψαν από την έρευνα του Παραδείγματος 2 στο Κεφάλαιο 1.3.1.

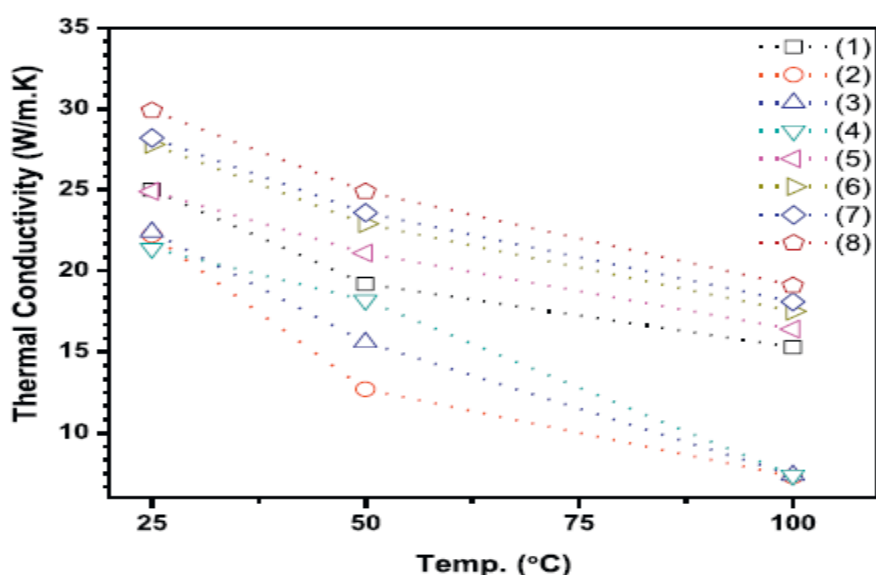


Σχήμα 1.9.8.4: Εξάρτηση της δυσθραυστότητας σε σχέση με το ποσοστό του Ni σε νανοσύνθετα Al_2O_3/Ni [113]

Η σχετική πυκνότητα των νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό Ni λόγω μαλάκωσης των κόκκων Ni. Η μείωση της πυκνότητας πιστεύεται ότι οφείλεται στη διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής του Ni, η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτήν της Al_2O_3 , για αυτό και κατά την ψύξη των σύνθετων η συρρίκνωση του Ni είναι μεγαλύτερη από αυτήν της Al_2O_3 δημιουργώντας έτσι κενά [113,131]. Κατά την οξείδωση στις υψηλές θερμοκρασίες η μεταλλική επίστρωση του Ni οξειδώνεται προσλαμβάνοντας άτομα O_2 και δημιουργεί την διογκωμένη φάση του NiO. Η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα όχι μόνο εξαρτώνται από τα όγκια σωματίδια του Ni αλλά και από τα κενά που δημιουργούνται στα όρια των κόκκων [131]. Η προσθήκη σωματιδίων Ni αυξάνουν την κίνηση διαταραχών και έτσι αυξάνεται και η δυσθραυστότητα λόγω μήκους διάδοσης ρωγμής [10].

Η θερμική αγωγιμότητα εξαρτάται από τα κενά, την διεπιφανειακή αντίσταση και το μέγεθος των σωματιδίων που εισάγονται στη μήτρα καθώς και των σωματιδίων της ίδιας της μήτρας [133,134]. Έχει αναφερθεί ότι για να αυξηθεί η

θερμική αγωγιμότητα θα πρέπει το μέγεθος των σωματιδίων των διασπορέων να είναι όσο μεγαλύτερο γίνεται [135]. Το μέγεθος της μήτρας Al_2O_3 παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην θερμική αγωγιμότητα. Μήτρα Al_2O_3 με μέγεθος νανόμετρων (nm) αύξησε την θερμική αγωγιμότητα του νανοσύνθετου Al_2O_3/Ni με την αύξηση του ποσοστού Ni. Αντίθετα, μήτρα Al_2O_3 με μέγεθος μικρόμετρων (μm) μείωσε την θερμική αγωγιμότητα του νανοσύνθετου Al_2O_3/Ni με την αύξηση του ποσοστού Ni, λόγω αυξημένου μεγέθους Al_2O_3 και αυξημένου ποσοστού Ni, δημιουργήθηκαν κενά (πορώδες) τα οποία μειώνουν την θερμική αγωγιμότητα [131]. Στο Σχήμα 1.9.8.5 απεικονίζεται η σχέση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με την θερμοκρασία για 8 δείγματα σύνθετων Al_2O_3/Ni [131]. Τα δείγματα 1-4 αφορούν μήτρα Al_2O_3 μεγέθους μικρόμετρων (μm) και ποσοστό Ni 0, 15, 30 και 45% αντίστοιχα. Τα δείγματα 5-8 αφορούν μήτρα Al_2O_3 μεγέθους νανόμετρων (nm) και ποσοστό Ni 0, 15, 30 και 45% αντίστοιχα. Τα δείγματα 1-4 παρασκευάστηκαν με Al_2O_3 μεγέθους <100 mesh και μέγεθος Ni 100 μm . Τα δείγματα 5-8 παρασκευάστηκαν με Al_2O_3 μεγέθους 150 nm και μέγεθος Ni 100 μm . Ομογενοποιήθηκαν σε υπερηχητικό ανιχνευτή με αιθανόλη. Θερμάνθηκαν στους 80 °C για 24h και έπειτα κονιορτοποιήθηκαν με γουδί. Εν συνεχεία τοποθετήθηκαν σε γραφικό έμβολο ασκώντας πίεση 50MPa με βήμα θέρμανσης 100 °C/min. Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θέρμανση 1400 °C για 10min [131].



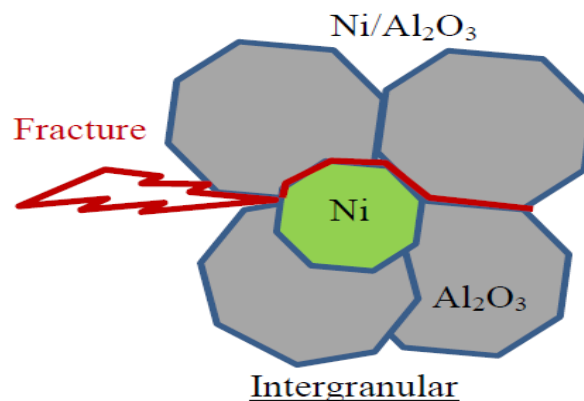
Σχήμα 1.9.8.5: Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων Al_2O_3/Ni σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, το ποσοστό του Ni και το μέγεθος κόκκου της μήτρας Al_2O_3 [131]

Η αντίσταση σε θερμικό αιφνιδιασμό είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των κεραμικών υλικών γενικά και των κεραμικών σύνθετων ειδικότερα, τα οποία προορίζονται για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι πιθανό να υφίστανται κυκλικά επαναλαμβανόμενη θερμική καταπόνηση. Ορίζουμε την παράμετρο αντίστασης σε θερμικό αιφνιδιασμό (Thermal Shock Resistance, TSR) με την σχέση 1.9.8.5,

$$\text{Αντίσταση σε θερμικό αιφνιδιασμό} = \frac{\sigma k}{E\alpha} \quad \mathbf{1.9.8.5}$$

όπου σ είναι η αντοχή σε θραύση, k είναι η θερμική αγωγιμότητα, E είναι το μέτρο ελαστικότητας και α είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Τα περισσότερα κεραμικά έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία είναι από μόνη της ένα πρόβλημα, αλλά η κατάσταση επιδεινώνεται ακόμα περισσότερο στην περίπτωση υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής, α . Η αλούμινα έχει υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, α , περίπου $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ και ως εκ τούτου, η επίδοση της ως προς τον θερμικό αιφνιδιασμό είναι εξαιρετικά φτωχή [140]. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη παραδοχή αλλά και τα αποτελέσματα ερευνών που προαναφέρθηκαν, αύξηση του ποσοστού νικελίου οδήγησε σε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και μείωση της σκληρότητας κάτι το οποίο οδηγεί, σύμφωνα με τη σχέση 1.9.8.5, σε αύξηση της αντίστασης σε θερμικό αιφνιδιασμό των νανοσύνθετων Ni/Al₂O₃.

Η διεπιφανειακή ενέργεια θραύσης, για τα συστήματα Ni/Al₂O₃, είναι μικρότερη της διακρυσταλλικής [71]. Αυτό σημαίνει ότι τα συστήματα Ni/Al₂O₃ ακολουθούν, κυρίως, τον περικρυσταλλικό τύπο οξείδωσης (Σχήμα 1.9.8.6). Τα σωματίδια Ni διευκολύνουν την ολίσθηση στα όρια των κόκκων Al₂O₃.



Σχήμα 1.9.8.6: Περικρυσταλλικός τύπος οξείδωσης νανοσύνθετων Ni/Al₂O₃

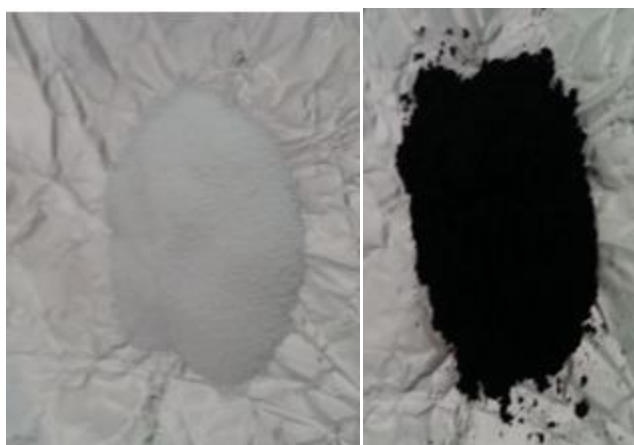
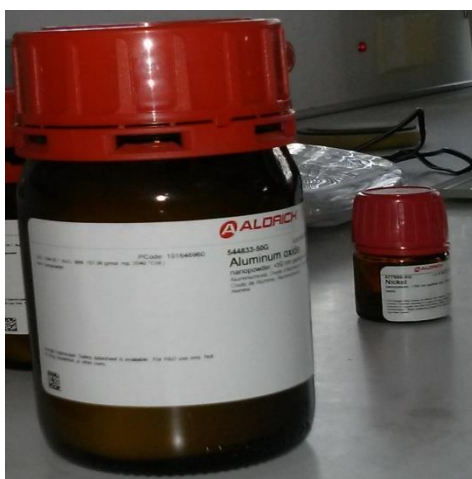
Κεφάλαιο 2

Πειραματικό Μέρος

2.1 Προετοιμασία και παρασκευή νανοσύνθετων δοκιμίων κεραμικής μήτρας αλούμινας (Al_2O_3) με ενίσχυση νικελίου (Ni)

Αρχικά ορίστηκαν κάποιες παράμετροι σχετικά με τα υλικά καθώς και τις συσκευές που θα χρησιμοποιούνταν για την προετοιμασία και κατασκευή των δοκιμίων.

Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρή αλούμινα (Al_2O_3) και αντίστοιχα καθαρό μέταλλο (Ni). Και τα δύο υλικά ήταν της εταιρίας Aldrich. Η σκόνη αλούμινας είχε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 50 nm, ενώ η σκόνη νικελίου είχε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 100 nm. Στο Σχήμα 2.1.1 φαίνονται και οι δύο πούδρες αναλυτικά.



Σχήμα 2.1.1: Πούδρα αλούμινας (άσπρη), πούδρα νικελίου (μαύρη)

Στον παρακάτω Πίνακα 2.1.1 φαίνονται οι συστάσεις των σύνθετων υλικών που παρήχθησαν με την προσθήκη πάντα 1 % συνδετικού υλικού μπετονίτη.

Πίνακας 2.1.1: Συστάσεις % που παρήχθησαν με την προσθήκη 1% μπετονίτη.

89 % Al ₂ O ₃	10% Ni	1% Be
79% Al ₂ O ₃	20% Ni	1% Be
69% Al ₂ O ₃	30% Ni	1% Be

Επιγραμματικά αναφέρονται τα επόμενα στάδια που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή με την εξής σειρά:

1. Υγρή άλεση σε πλανητικό σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας
2. Ξήρανση της ομογενοποιημένης σκόνης
3. Μονοαξονική συμπίεση των σκόνων σε μορφή μπρικετών
4. Πυροσυσσωμάτωση

2.1.1 Υγρή άλεση σε πλανητικό σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας

Στο Σχήμα 2.1.1.1 φαίνεται ο σφαιρόμυλος που χρησιμοποιήθηκε καθώς και το δοχείο ζirkονίας, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Σύνθετων και Κεραμικών του ΤΜΕΥ.

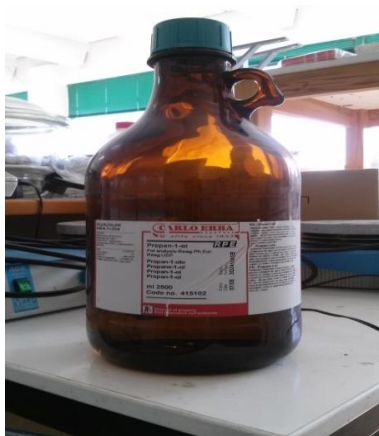


α)

β)

Σχήμα 2.1.1.1: α) Πλανητικός σφαιρόμυλος της εταιρίας Fritsch, β) δοχείο ζirkονίας.

Πριν ξεκινήσει η άλεση, προστέθηκαν μες το δοχείο 0,15 gr νερού. Το ποσό του νερού που χρησιμοποιήθηκε θα πρέπει να είναι το δεκαπλάσιο του βάρους του μετονίτη (0,015 gr), εφόσον το τελικό δοκίμιο θα έπρεπε να έχει βάρος περίπου 1.5 gr. Επίσης προστέθηκαν 50 ml διαλυτικού μέσου ισοπροπανόλης (Σχήμα 2.1.1.2). Ο χρόνος άλεσης ήταν 6 h και ο ρυθμός περιστροφής 150 στροφές το λεπτό (rpm). Το αντίβαρο ορίστηκε περίπου στα 3,6 Kg μετά και από τη ζύγιση του δοχείου ζirkονίας που πραγματοποιήθηκε.



Σχήμα 2.1.1.2: Ισοπροπανόλη της εταιρίας Carlo Erba που χρησιμοποιήθηκε

2.1.2 Ξήρανση σε φούρνο

Μετά το πέρας 6 h, το δοχείο ζirkονίας με το ομογενοποιημένο μίγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 75 °C για 18 h, με σκοπό να ληφθούν οι τελικές αναλογίες των συνθέτων (Σχήμα 2.1.2.1).



Σχήμα 2.1.2.1: Ομογενοποιημένη πούδρα μετά την ξήρανση στους 75 °C για 18 h.

2.1.3 Μονοαξονική συμπίεση

Ακολούθησε μονοαξονική συμπίεση των σκόνεων με σκοπό να λάβουν την τελική μορφή και βάρος, δηλαδή μπρικέτες 1 gr. Η συμπίεση έγινε με δύναμη 3,5 T, στην πρέσα (Σχήμα 2.1.3.1) του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του ΤΜΕΥ και προέκυψαν οι μικροποσότητες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.3.2.



Σχήμα 2.1.3.1: Πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης της εταιρίας PIKE



Σχήμα 2.1.3.2: Τελική μορφή μπρικέτας πριν το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης

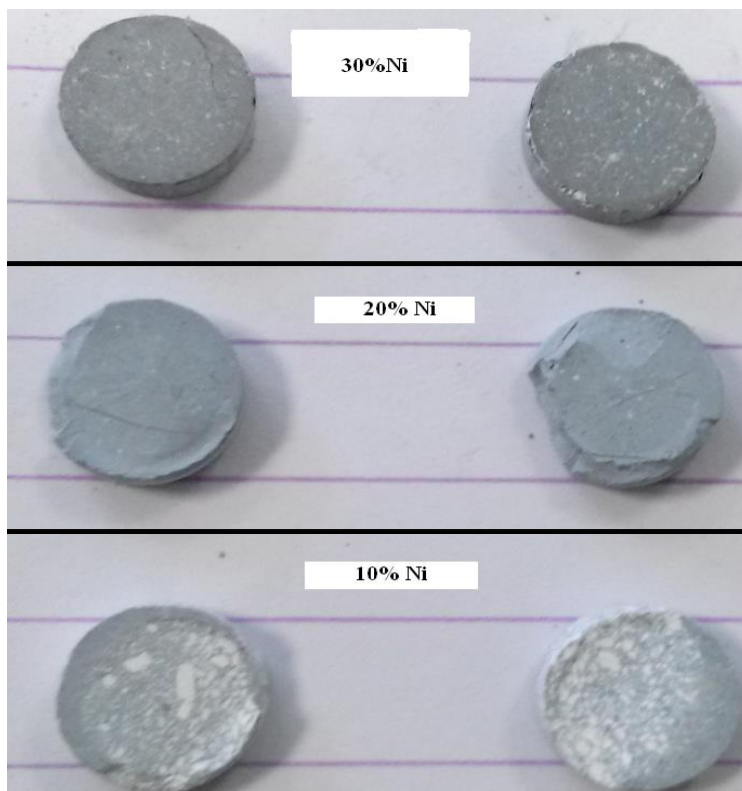
2.1.4 Πυροσυσσωμάτωση

Το τελευταίο και σημαντικότερο στάδιο είναι αυτό της πυροσυσσωμάτωσης των συνθέτων. Επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί ελεύθερη πυροσυσσωμάτωση, η οποία πραγματοποιήθηκε σε σωληνωτό φούρνο του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας του Ε.Μ.Π. Σύμφωνα με προηγούμενη έρευνα που έγινε από το εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του ΤΜΕΥ, αποφασίστηκε τελικά η πυροσυσσωμάτωση να γίνει υπό τις εξής συνθήκες:

- Θερμοκρασία 1300 °C
- Παραμονή στο φούρνο για 4h
- Παρουσία 5% Ar σε ατμόσφαιρα H₂ (ελαφρώς αναγωγικό περιβάλλον)
- Βήμα θέρμανσης 10 °C/min

2.2 Μελέτη οξείδωσης –δοκιμές διάβρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες

Μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, αποφασίστηκε τα σύνθετα να δοκιμαστούν σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών για να ελεγχθεί η αντίσταση των σύνθετων σε οξείδωση. Στο Σχήμα 2.2.1 φαίνονται τα δείγματα αμέσως μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, έχοντας ένα χρώμα γκρίζο το οποίο γίνεται πιο σκούρο όσο αυξάνεται η σύσταση Ni, όπως άλλωστε είναι και φυσιολογικό λόγω του μαύρου χρώματος της σκόνης Ni καθώς και της άσπρης σκόνης αλούμινας που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 2.2.1: Σύνθετα Ni-Al₂O₃ μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης

Εν συνεχεία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θαλαμωτό φούρνο (Σχήμα 2.2.2) του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του ΤΜΕΥ, σε διάφορες θερμοκρασίες για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Σε αυτό το σημείο να επισημανθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν έξι στο σύνολο δείγματα, δηλαδή δύο από κάθε σύσταση. Αυτό έγινε για να μπορέσει να γίνει περαιτέρω ανάλυση τους σε περίπτωση τυχόν αλλοίωσης ή πλήρους καταστροφής ενός δείγματος, όπως για

παράδειγμα θα δειχθεί και παρακάτω στην περίπτωση χαρακτηρισμού των δειγμάτων με SEM, όπου το υλικό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο λείο γίνεται για να παρθούν πιο ευκρινή αποτελέσματα και να μην δημιουργηθούν «θολά σημεία» στις εικόνες. Στον Πίνακα 2.2.1 φαίνονται οι χρόνοι παραμονής, τα ποσοστά των δειγμάτων καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες έγινε η θέρμανση τους στο φούρνο παρουσία οξυγόνου, πράγμα το οποίο επιταχύνει τη διαδικασία της μηχανικής καταπόνησης του σύνθετου, μιας και προκαλεί ταχύτερα τη διαδικασία της οξειδωσης.

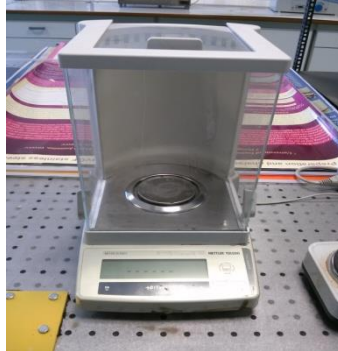
Πίνακας 2.2.1: Θερμοκρασίες καθώς και χρόνοι παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο

Συστάσεις Ni-Al ₂ O ₃	Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος Παραμονής(h)
10% Ni-Al ₂ O ₃ / 20% Ni-Al ₂ O ₃ / 30% Ni-Al ₂ O ₃	800 (°C)	265 (h)
10% Ni-Al ₂ O ₃ / 20% Ni-Al ₂ O ₃ / 30% Ni-Al ₂ O ₃	900 (°C)	532 (h)
10% Ni-Al ₂ O ₃ / 20% Ni-Al ₂ O ₃ / 30% Ni-Al ₂ O ₃	1000 (°C)	224,5 (h)



Σχήμα 2.2.2: Ψήσιμο των δοκιμίων σε φούρνο της εταιρίας Thermowatt

Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης όλο αυτό το διάστημα, κρίθηκε απαραίτητο, προκειμένου να ελεγχθεί η συμπεριφορά των δειγμάτων στην οξείδωση, η συνεχής καταγραφή καθημερινά της διακύμανσης της μάζας των δοκιμίων με ζυγαριά ακριβείας (Σχήμα 2.2.3). Στην ίδια ώρα της ημέρας γίνονταν δύο με τρεις μετρήσεις, λαμβάνοντας τα δείγματα από το φούρνο προσεκτικά με τη βοήθεια πυρίμαχων γαντιών και τσιμπιδας.



Σχήμα 2.2.3: Ζυγαριά ακριβείας της εταιρίας Mettler Toledo

Εκτός από τον καθημερινό έλεγχο της μάζας, παρατηρήθηκε και αλλαγή στο χρώμα των σύνθετων, με το πράσινο να διαδέχεται αυτό του γκριζου που εμφανίστηκε μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (Σχήμα 2.2.4).



Σχήμα 2.2.4: Σύνθετα Ni-Al₂O₃ μετά από ψήσιμο στους 900 °C για 532h

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2.4, το 30% Ni-Al₂O₃ παρουσιάζει πιο έντονο πράσινο χρώμα από ότι τα ποσοστά 20% και 10% αντίστοιχα. Το πράσινο αυτό χρώμα οφείλεται στην οξείδωση του νικελίου, πράγμα το οποίο εξηγεί και την μεγαλύτερη ένταση του χρώματος σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες νικελίου.

2.3 Εγκιβωτισμός και εγκοπή

Μετά το πέρας της δοκιμής των δειγμάτων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, κρίθηκε απαραίτητος ο εγκιβωτισμός τους σε ρητίνη (Σχήμα 2.3.1), για να διευκολυνθεί το αμέσως επόμενο στάδιο της διαδικασίας υγρής εγκοπής (Σχήμα 2.3.2). Ο λόγος που έγινε τομή, ήταν η μετέπειτα εξέταση του εσωτερικού των δειγμάτων με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι διαδικασίες του εγκιβωτισμού και της εγκοπής πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του ΤΜΕΥ.



α)



β)

Σχήμα 2.3.1: α) Μηχανή εγκιβωτισμού της Struers LaboPress-1, β) Μηχανή υγρής εγκοπής της εταιρίας Struers Accutom-5



Σχήμα 2.3.2: Εγκιβωτισμένο δείγμα μετά την εγκοπή

2.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) - Νόμος του Bragg

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^{-5} - 100 \AA , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή $0,1$ - 25 \AA ($1 \text{ \AA}=0,1 \text{ nm}=10^{-10} \text{ m}$) [73].

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας [73].

Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (Σχήμα 2.4.1.1). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα [73].

Το 1912, ο W.L Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που δείχνεται στο Σχήμα 2.4.1.1. Εδώ, η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία θ . Η σκέδαση

είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Στο Σχήμα 2.4.1.1, εάν δεχθούμε ότι ισχύει η παρακάτω σχέση 2.4.1.1,

$$AP+PC=n\lambda \quad (2.4.1.1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι αντανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση 2.4.1.2,

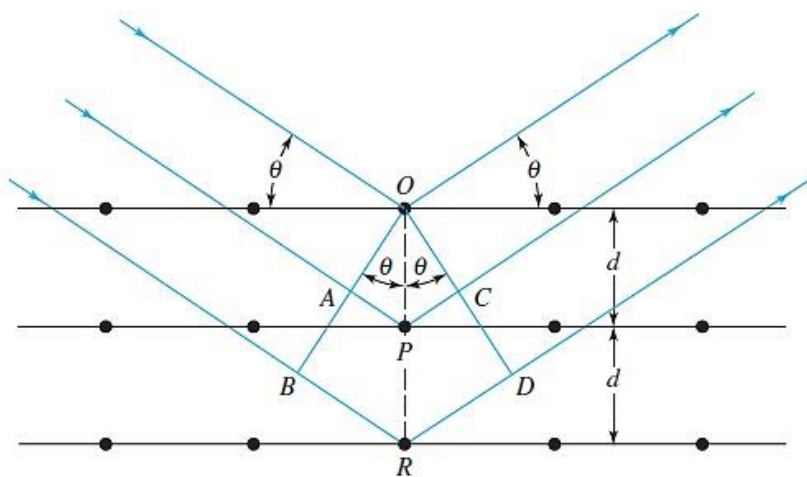
$$AP=PC=d\sin\theta \quad (2.4.1.2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση 2.4.1.3,

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.4.1.3)$$

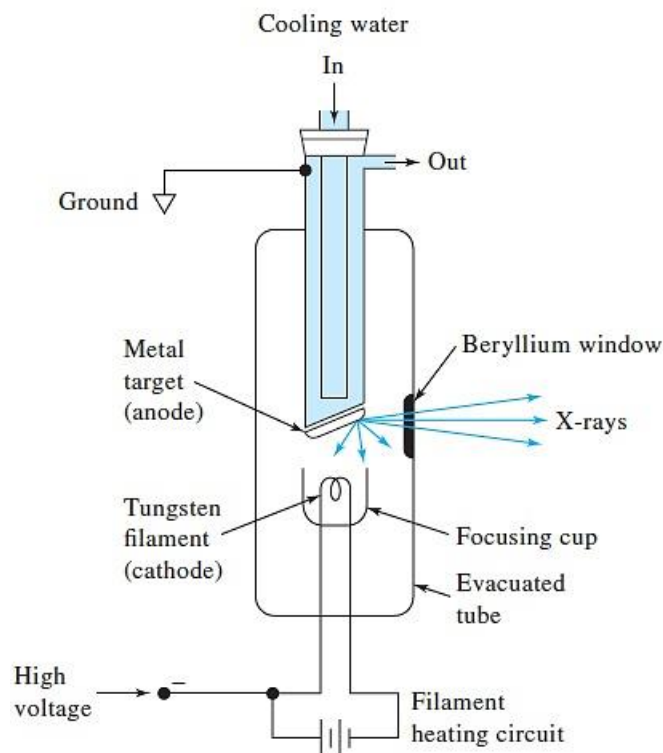
Η σχέση 2.1.4.3 είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδης σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται σαν να αντανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση 2.4.1.4. Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή θεωρείται καταστρεπτική.

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.4.1.4)$$



Σχήμα 2.4.1.1: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [73]

Η συνηθέστερη πηγή ακτίνων X για αναλυτικές εφαρμογές, είναι ο σωλήνας (ή λυχνία) ακτίνων X, ο οποίος μπορεί να κατασκευαστεί σε διάφορα σχήματα και τύπους. Ένας από αυτούς παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4.1.2.



Σχήμα 2.4.1.2: Σχηματική διάταξη σωλήνα ακτίνων X [73]

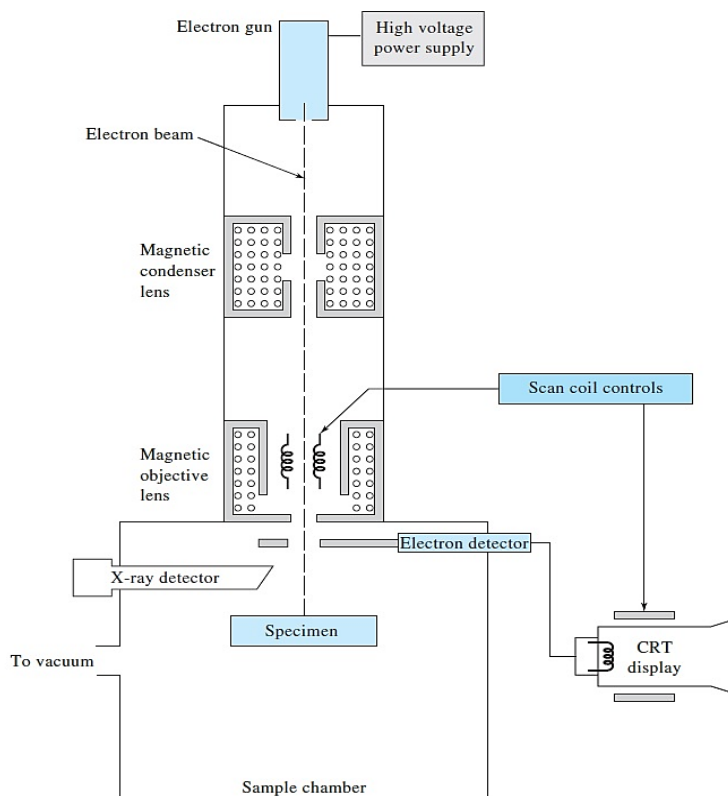
2.4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (SEM-EDX)

Πολλές τεχνικές μικροανάλυσης ανιχνεύουν τα σωματίδια, που εκπέμπονται μετά από μια ακριβή εστίαση δέσμης ηλεκτρονίων, που προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Για τη λήψη εικόνας SEM, εστιάζεται με ακρίβεια μια δέσμη ηλεκτρονίων και προσκρούει στην επιφάνεια του στερεού δείγματος. Στα αναλογικά όργανα, η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνεται σε όλο το δείγμα, με σάρωση ράστερ, με πηνία σάρωσης (ράστερ: σύνολο κουκίδων που δημιουργούν οπτική εντύπωση αυξομειούμενου ή συνεχούς γκριζου για την παράσταση όγκου και σχημάτων). Το παραγόμενο αντίγραφο της σάρωσης ράστερ είναι όμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων (CRT) μιας τηλεόρασης όπου η ηλεκτρονική δέσμη: (1) σαρώνει γραμμικά την επιφάνεια (τη διεύθυνση x), (2) επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση, (3) μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η

διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας [73].

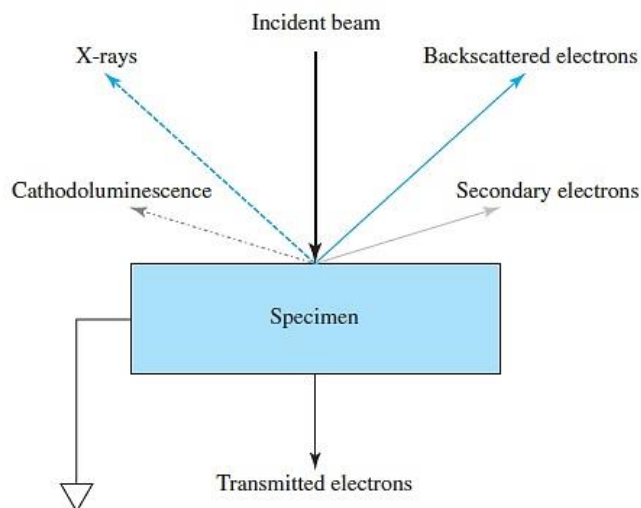
Στα πιο σύγχρονα όργανα, λαμβάνεται το ίδιο αποτέλεσμα με ψηφιακό έλεγχο της θέσης της δέσμης πάνω στο δείγμα. Είτε με την αναλογική σάρωση είτε με τα ψηφιακά συστήματα, λαμβάνεται από την επιφάνεια προς την κατεύθυνση z ένα σήμα και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε μια εικόνα. Σε μια τέτοια διεργασία δημιουργούνται διάφοροι τύποι σημάτων από μια επιφάνεια, όπως από οπισθοσκεδαζόμενα, δευτερογενή και ηλεκτρόνια Auger, από φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλες αυτές οι διεργασίες έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών. Στα όργανα SEM, τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή εικόνας. Πολλά σύγχρονα όργανα SEM διαθέτουν επίσης, για χημικές αναλύσεις, ανιχνευτές ακτίνων X, που επιτρέπουν ποιοτικούς και ποσοτικούς προσδιορισμούς με φθορισμό ακτίνων X [73].

Στο Σχήμα 2.4.2.1 δείχνεται ένα σχηματικό διάγραμμα ενός SEM με προσάρτημα μικροανευτητήρα. Υπάρχουν τόσο ο ανιχνευτής ηλεκτρονίων όσο και των ακτίνων X. Για λόγους απλότητας δείχνεται ένα αναλογικό σύστημα.



Σχήμα 2.4.2.1: Σχηματικό διάγραμμα ενός σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με ανιχνευτές ηλεκτρονίων και ακτίνων X

Η πολλαπλή χρησιμότητα της τεχνικής SEM για τη μελέτη στερεών οφείλεται στην ποικιλότητα σημάτων, που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Στο Σχήμα 2.4.2.2 δείχνονται όλα τα δυνατά σημεία που μπορεί να εμφανιστούν. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωριστούν σε 2 κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειες τους και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος.

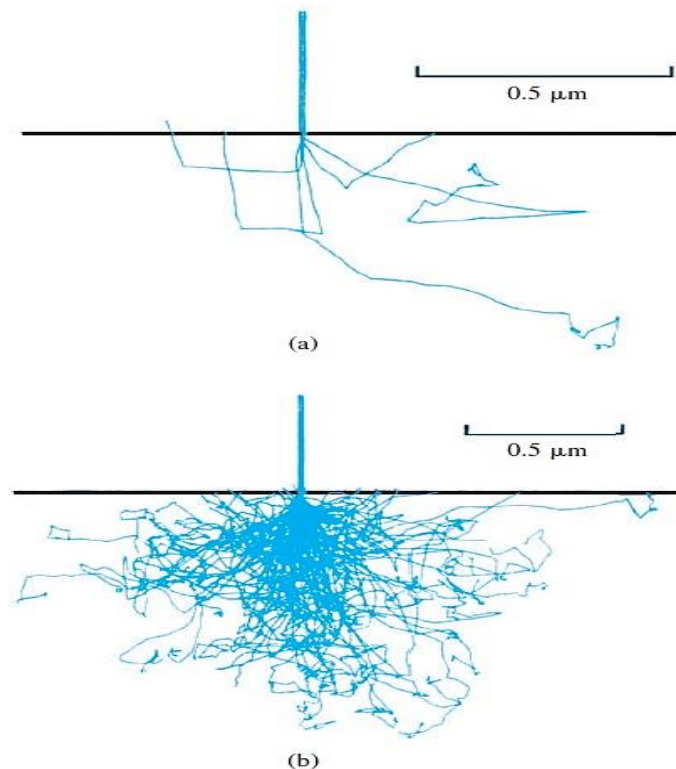


Σχήμα 2.4.2.2: Απεικόνιση μερικών από τα σήματα που παράγονται με ένα SEM [73]

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, μεταβάλλεται η κατεύθυνση του, αλλά η ταχύτητα του ουσιαστικά δεν επηρεάζεται, δηλαδή η κινητική του ενέργεια παραμένει σταθερή. Η γωνία εκτροπής για μια δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να κυμαίνεται από 0-180 °. Στο Σχήμα 2.4.2.3 παρουσιάζεται μια προσομοίωση με υπολογιστή αυτής της τυχαίας συμπεριφοράς για 5 και 100 ηλεκτρόνια, όταν πέφτουν κάθετα στην επιφάνεια. Κάποια από τα ηλεκτρόνια πιθανώς να χάνουν ενέργεια λόγω ανελαστικών συγκρούσεων και παραμένουν μέσα στο στερεό δείγμα, ενώ η πλειονότητα τους υπόκειται σε πολυάριθμες συγκρούσεις και τελικά εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια [73].

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό και οδηγεί σε εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV [73].

Η ανάλυση ακτίνων X στα περισσότερα SEM γίνεται με αναλυτή ενεργειακής διασποράς χρησιμοποιώντας ανιχνευτή ημιαγωγό, όπως ο ανιχνευτής πυριτίου με διαχεόμενο λίθιο [lithium-drifted silicon, Si(Li)] ή γερμανίου με διαχεόμενο λίθιο [lithium-drifted germanium, Ge(Li)].



Σχήμα 2.4.2.3: Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου, α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια [72]

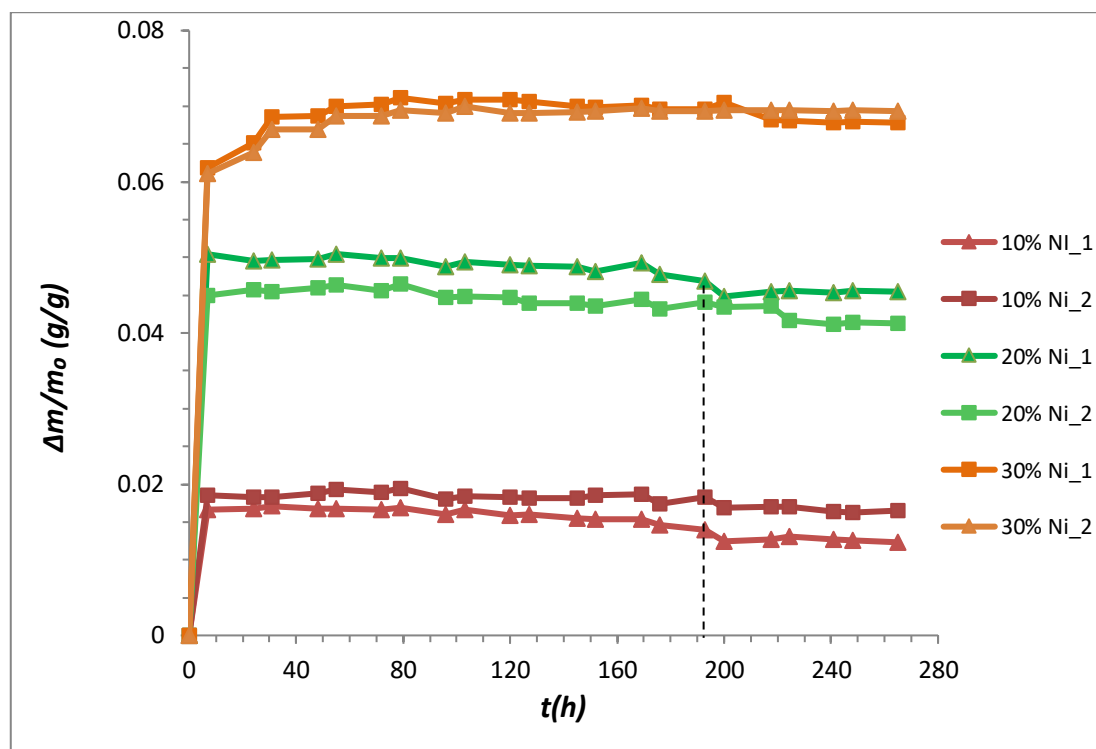
Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Συμπεριφορά του υλικού έναντι στην οξείδωση (διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών)

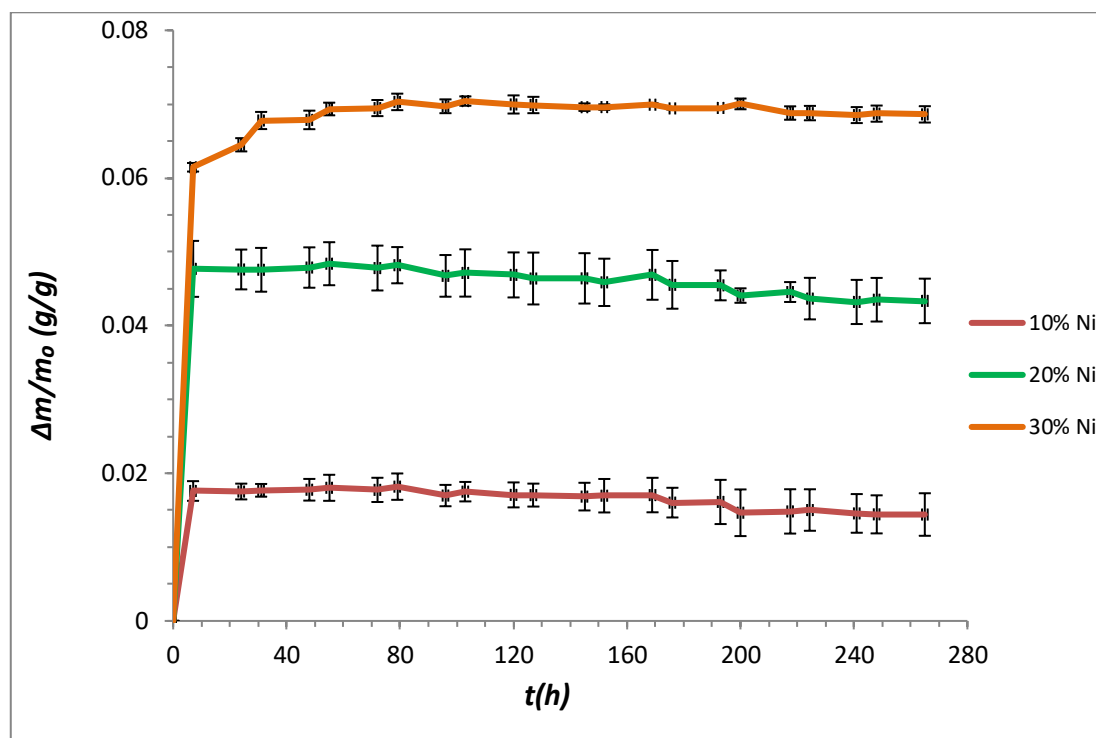
3.1.1 Διάγραμμα οξείδωσης στους 800 °C για 265 h παραμονής στο φούρνο

Στο Σχήμα 3.1.1.1 (α) παρουσιάζεται το διάγραμμα οξείδωσης του υλικού στους 800 °C κατά την διάρκεια παραμονής του στο φούρνο για 265 h. Η απότομη αρχική αύξηση μάζας λόγω οξείδωσης, ακολουθείται από σταθεροποίηση μάζας, υποδηλώνοντας τον σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος οξειδίου. Αύξηση του ποσοστού του Ni οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού οξείδωσης, όπως αναμένεται, καθώς το Ni ως μέταλλο είναι η φάση που οξειδώνεται. Η σταθεροποίηση μάζας δείχνει την πολύ καλή συμπεριφορά του υλικού στους 800 °C για 265 h έναντι στην οξείδωση.



Σχήμα 3.1.1.1 (α): Διάγραμμα οξείδωσης στους 800 °C και χρόνο παραμονής 265 h

Στο Σχήμα 3.1.1.1 (β) παρουσιάζεται το διάγραμμα οξείδωσης του υλικού στους 800 °C κατά την διάρκεια παραμονής του στο φούρνο για 265 h, με την προσθήκη, αυτή τη φορά, των μέσων όρων των 2 δοκιμίων για κάθε σύσταση και τις τυπικές αποκλίσεις (stdev) αυτών με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines).

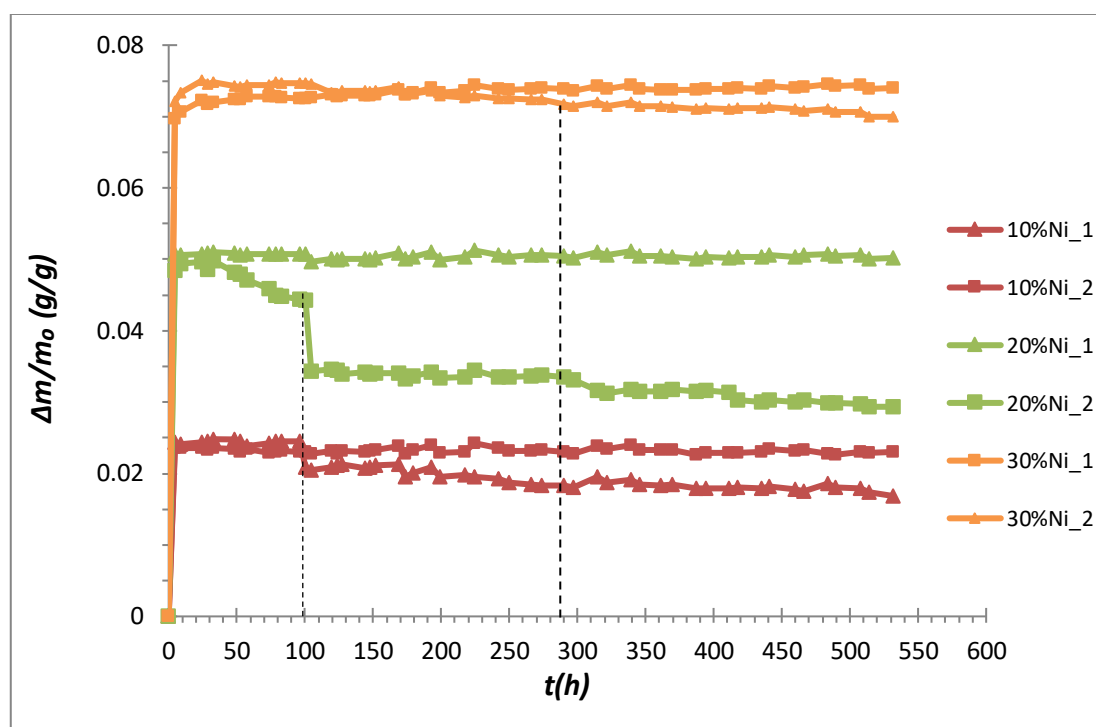


Σχήμα 3.1.1.1 (β): Μέσοι όροι δειγμάτων, για κάθε σύσταση ξεχωριστά του Σχήματος 3.1.1.1 (α), προστεθειμένων των τυπικών αποκλίσεων (Stdev) με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines)

3.1.2 Διάγραμμα οξείδωσης στους 900 °C για 532 h παραμονής στο φούρνο

Στο Σχήμα 3.1.2.1(α) δίδεται το διάγραμμα οξείδωσης και των 6 δειγμάτων του υλικού κατά την διάρκεια παραμονής στο φούρνο για 532 h. Τα δείγματα στους 900 °C έδειξαν να έχουν πάρα πολύ καλή αντίσταση στην οξείδωση μιας και άντεξαν για 532 h. Στα περισσότερα δείγματα υπάρχει σταθεροποίηση της μάζας μετά την απότομη αρχική αύξηση, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανότητα ύπαρξης

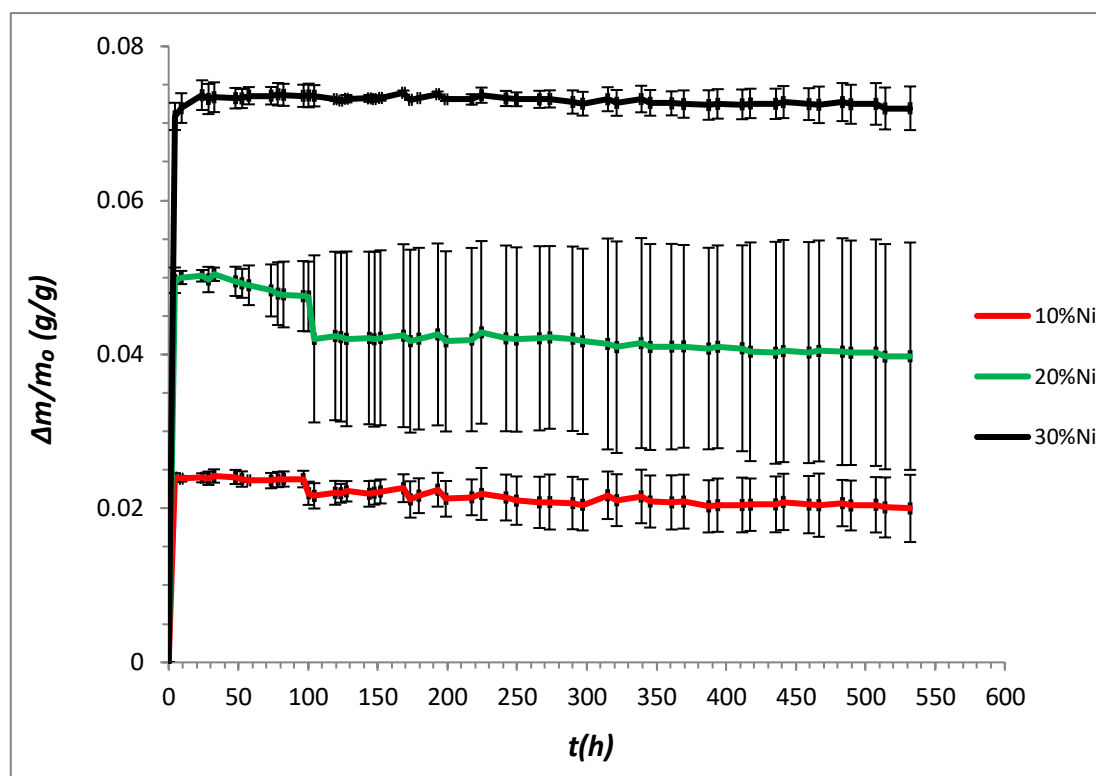
οξειδίων που λειτούργησαν ως προστατευτικά στρώματα απέναντι στην οξείδωση. Και οι 3 συστάσεις έδειξαν καλή συμπεριφορά έναντι στην οξείδωση, κάτι το οποίο φάνηκε και στους 800 °C. Όμως, το δείγμα 20%Ni-Al₂O₃ (2), όπως φαίνεται στο διάγραμμα, περίπου στις 100 h, παρουσιάζει ραγδαία μείωση μάζας. Ουσιαστικά έχει ξεκινήσει από πολύ νωρίτερα η κατάρρευση του υλικού, αμέσως μετά δηλαδή τις πρώτες στιγμές της οξείδωσης του Ni. Πιθανότατα, το μέγεθος των επιφανειακών ρωγμών που δημιουργήθηκαν κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης ήταν τέτοιο που δεν κατάφεραν τα προστατευτικά οξείδια να τις επουλώσουν πλήρως, κάτι το οποίο ίσως οφείλεται σε μερική ή κακή ομογενοποίηση κατά την μηχανική σύνθεση του μίγματος. Επίσης, υπάρχει η πιθανότητα να δημιουργήθηκαν ισχυροί δεσμοί μεταξύ κεραμικής μήτρας Al₂O₃ και μεταλλικών σωματιδίων Ni κάτι το οποίο οδήγησε σε ταυτόχρονη θραύση κεραμικής μήτρας και μεταλλικών σωματιδίων μετά την απότομη αύξηση μάζας, λόγω οξείδωσης του Ni (διόγκωσης Ni→NiO).



Σχήμα 3.1.2.1: Διάγραμμα οξείδωσης στους 900 °C και χρόνο παραμονής 532 h

Στο Σχήμα 3.1.2.1 (β) παρουσιάζεται το διάγραμμα οξείδωσης του υλικού στους 900 °C κατά την διάρκεια παραμονής του στο φούρνο για 532 h, με την προσθήκη, αυτή τη φορά, των μέσων όρων των 2 δοκιμίων για κάθε σύσταση και τις

τυπικές αποκλίσεις (stdev) αυτών με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines). Εμφανής είναι η μεγάλη απόκλιση τιμών που παρουσιάζεται στη σύσταση 20% Ni/Al₂O₃ λόγω της ραγδαίας μείωσης μάζας που παρουσίασε το 1 από τα 2 δείγματα, όπως αναφέρθηκε.



Σχήμα 3.1.2.1 (β): Μέσοι όροι δειγμάτων, για κάθε σύσταση ξεχωριστά του Σχήματος 3.1.2.1 (α), προστεθειμένων των τυπικών αποκλίσεων (Stdev) με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines)

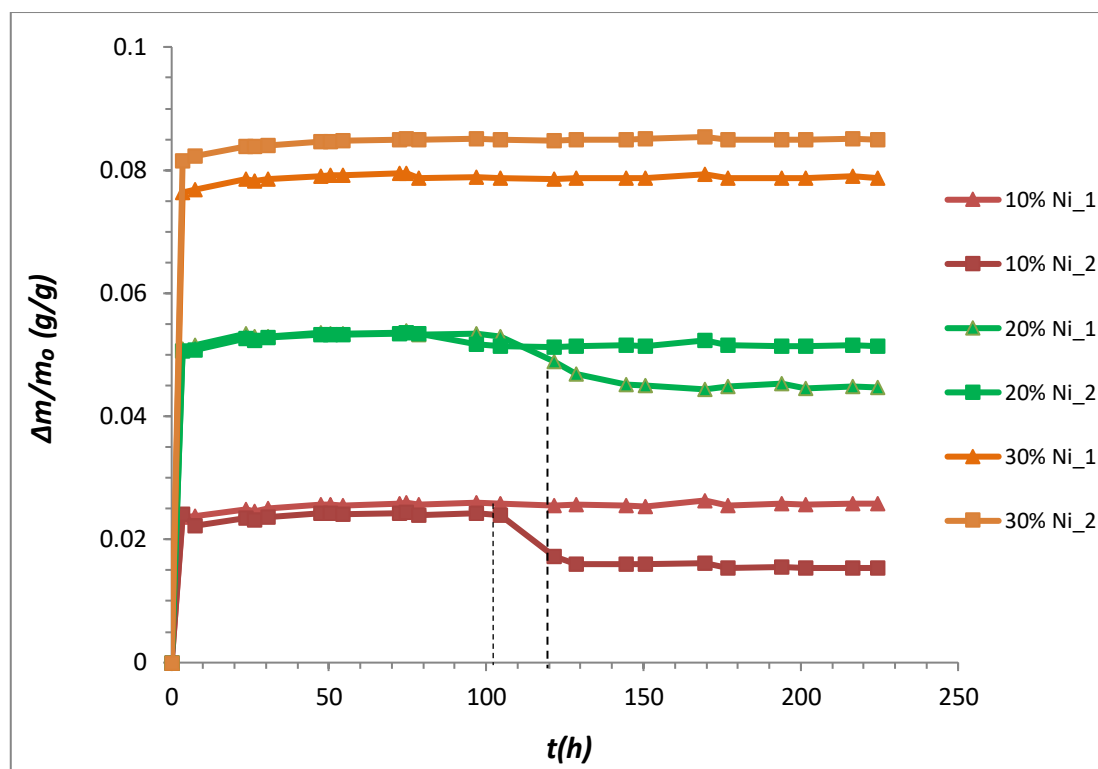
Στο Σχήμα 3.1.2.2 διακρίνεται το 1 από τα 2 δοκίμια της σύστασης 20% Ni/Al₂O₃ (20% Ni_2 του Σχήματος 3.1.2.1 (α)) που υπέστη ραγδαία μείωση μάζας λόγω θραύσης και απομάκρυνσης θραυσμάτων.



Σχήμα 3.1.2.2: Θραύση δοκιμίου σύστασης 20% Ni/Al₂O₃ κατά τα πρώτα στάδια θέρμανσης στους 900 °C, στην οποία αποδίδεται η πτωτική τάση της καμπύλης 20% Ni_2 του Σχήματος 3.1.2.1 (α)

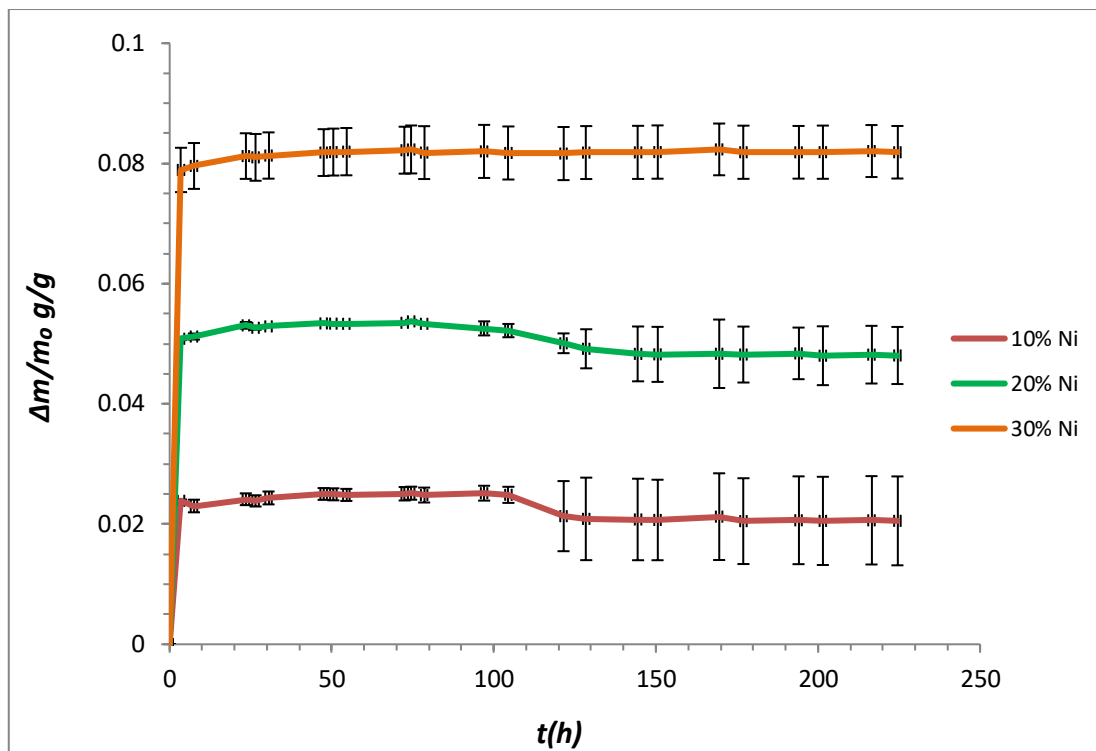
3.1.3 Διάγραμμα οξείδωσης στους 1000 °C για 224.5 h παραμονής στο φούρνο

Στο Σχήμα 3.1.3.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα οξείδωσης του υλικού σε θερμοκρασία 1000 °C για παραμονή στο φούρνο 224.5 h. Φαίνεται η σταθεροποίηση της μάζας μετά από απότομη αρχική οξείδωση. Όμως οι πιο φτωχές συστάσεις (1 στα 2 δείγματα), εμφάνισαν ρωγμές με αποτέλεσμα την μερική επιφανειακή αποφλοίωση και μείωση της μάζας.



Σχήμα 3.1.3.1: Διάγραμμα οξείδωσης στους 1000 °C και χρόνο παραμονής 224.5 h

Στο Σχήμα 3.1.3.1 (β) παρουσιάζεται το διάγραμμα οξείδωσης του υλικού στους 1000 °C κατά την διάρκεια παραμονής του στο φούρνο για 224,5 h, με την προσθήκη, αυτή τη φορά, των μέσων όρων των 2 δοκιμίων για κάθε σύσταση και τις τυπικές αποκλίσεις (stdev) αυτών με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines).



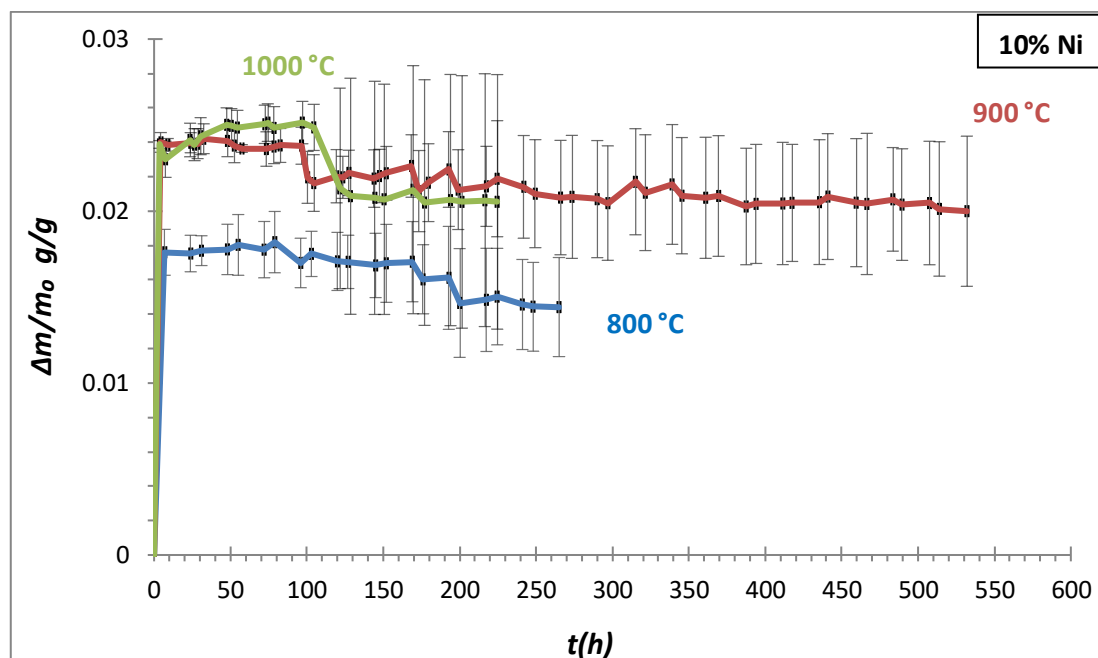
Σχήμα 3.1.2.1 (β): Μέσοι όροι δειγμάτων, για κάθε σύσταση ξεχωριστά του Σχήματος 3.1.3.1 (α), προστεθειμένων των τυπικών αποκλίσεων (Stdev) με τη μορφή κατακόρυφων γραμμών σφάλματος (standard error vertical lines)

Συμπερασματικά, σε όλες τις συστάσεις και στις 3 θερμοκρασίες, υπήρξε γρήγορη αρχική οξείδωση η οποία άμεσα οδήγησε σε σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων. Αύξηση του ποσοστού Ni οδήγησε σε μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης. Από την άλλη με την αύξηση του ποσοστού Ni, αυξήθηκε η δυσθραυστότητα των υλικών, με αποτέλεσμα αποφυγή αστοχίας λόγω θερμικού σοκ της Al_2O_3 . Στους 800 °C, κανένα από τα δοκίμια δεν παρουσίασε αστοχία, όμως αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση των αστοχιών στις συστάσεις 10 και 20% Ni. Φαίνεται να υπάρχει μια κρίσιμη τιμή χρονικής διάρκειας, στην αντοχή στη θραύση, στις 100 h, όσον αφορά τα δείγματα 10% Ni/ Al_2O_3 (1) 900 °C και 10% Ni/ Al_2O_3 (2) στους 1000 °C και τις 120 h για το δείγμα 20% Ni/ Al_2O_3 (1) στους 1000 °C. Αυτό πιθανότατα συνέβη λόγω μικρότερου πάχους προστατευτικού οξειδίου, σε σχέση με τα δείγματα 30% Ni/ Al_2O_3 , το οποίο κάποια στιγμή άρχισε να αποφλοιώνεται σε αυτά τα χρονικά σημεία.

3.1.4. Σύγκριση διαγραμμάτων οξείδωσης για κάθε σύσταση ξεχωριστά στους 800 °C, 900 °C και 1000 °C-Επίδραση της θερμοκρασίας

Στα Σχήματα 3.1.4.1, 3.1.4.2 και 3.1.4.3 παρουσιάζονται τρία διαφορετικά διαγράμματα, όπου θα γίνει μια προσπάθεια πιο αναλυτικής προσέγγισης της συμπεριφοράς, κατά την οξείδωση της κάθε σύστασης του υλικού, στα θερμοκρασιακά στάδια που υποβλήθηκαν (800, 900, 1000 °C). Έτσι, θα δειχθεί πώς αντέδρασαν τα δείγματα 10, 20 και 30% Ni/Al₂O₃ στην οξείδωση.

Στο Σχήμα 3.1.4.1, όπου γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς του δείγματος 10% Ni/Al₂O₃ κατά την οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών, το δείγμα γενικά δείχνει να έχει καλή συμπεριφορά στην οξείδωση μέχρι τις 100 h παραμονής στο φούρνο και για τις 3 θερμοκρασίες. Στο σημείο των 100 h παραμονής στο φούρνο, φαίνεται να υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο κατά το οποίο το νανοσύνθετο με 10% Ni/Al₂O₃ αρχίζει να αποφλοιώνεται με αποτέλεσμα την περαιτέρω οξείδωση και μείωση μάζας. Στους 1000 °C, συγκεκριμένα, η μείωση μάζας του δείγματος δείχνει να είναι πιο απότομη (σε σχέση με τους 800 και 900 °C που φαίνεται να είναι πιο ομαλή), πιθανότατα λόγω αυξημένου ρυθμού οξείδωσης και θερμικών τάσεων.



Σχήμα 3.1.4.1: Συμπεριφορά της σύστασης 10% Ni/Al₂O₃ κατά την οξείδωση, σε θερμοκρασίες 800 °C, 900 °C και 1000 °C για 265, 532 και 224,5 h αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.4.1, που παρουσιάζονται οι τιμές απόκλισης (STDEV) των τιμών (μέσων όρων), στους 1000 °C αποδίδεται υψηλότερη απόκλιση τιμών, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές απόκλισης (STDEV) για 800 °C και 900 °C, οι οποίες είναι χαμηλότερες.

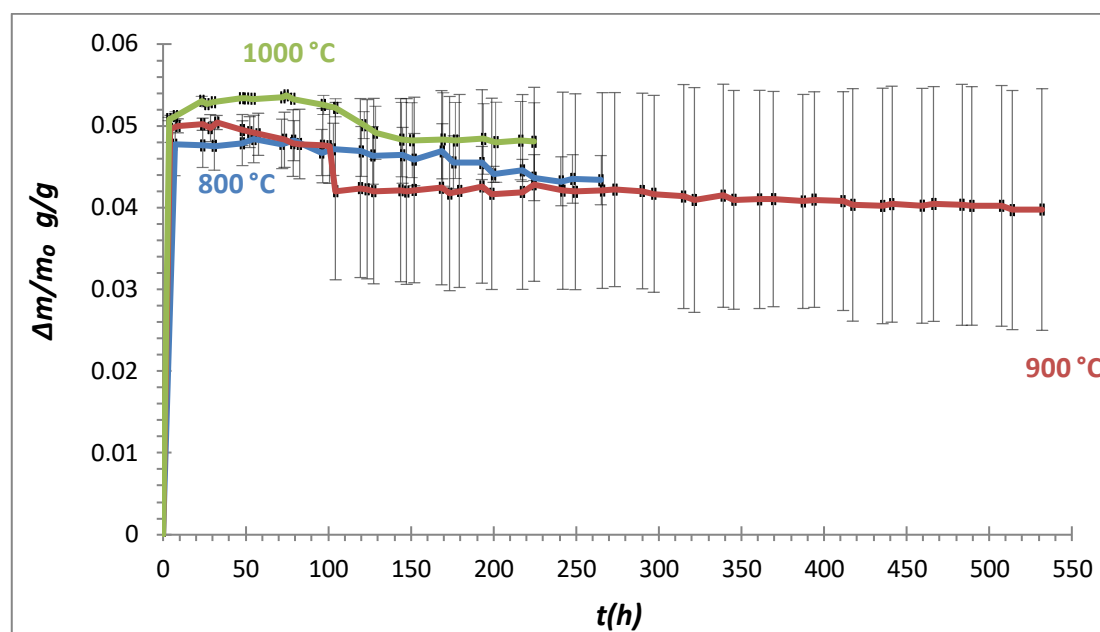
Πίνακας 3.1.4.1: Τιμές STDEV (M.O) για τις καμπύλες οξείδωσης στους 800, 900 και 1000 °C για το νανοσύνθετο 10% Ni/Al₂O₃

% Ni/Al ₂ O ₃	θ (°C)	Time Range (h)	M.O	± STDEV
10	800	0-265	0.01583	0.00368
	900	0-532	0.02136	0.00326
	1000	0-224.5	0.02195	0.00506

Αύξηση θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του βαθμού οξείδωσης του Ni, λόγω αύξησης του ρυθμού διάχυσης του O₂ και του Ni. Η σταθεροποίηση του βαθμού οξείδωσης μετά από πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, υποδεικνύει σχηματισμό προστατευτικών επιστρωμάτων οξειδίων. Στους 800 °C ο βαθμός οξείδωσης είναι μικρότερος και υπάρχει μια πιθανότητα, τοπικά, να διεισδύει μέσα στο μέταλλο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών, ψαθυροποίηση και απομάκρυνση μετάλλου. Αντίθετα σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται η δημιουργία ομοιόμορφων σταθερών επιστρωμάτων που οδηγούν σε σταθεροποίηση της μάζας παρεμποδίζοντας περαιτέρω οξείδωση.

Στο Σχήμα 3.1.4.2 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του δείγματος 20% Ni/Al₂O₃ στην οξείδωση και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που υποβλήθηκε το υλικό (800 °C, 900 °C και 1000 °C αντίστοιχα). Όπως και στο διάγραμμα του Σχήματος 3.1.4.1, έτσι και εδώ φαίνεται η καλή συμπεριφορά του υλικού έναντι στην οξείδωση, ειδικά μέχρι το διάστημα των 100 h. Όσον αφορά την καμπύλη των 900 °C, διακρίνεται η μεγάλη απόκλιση τιμών λόγω του ότι 1 στα 2 δείγματα υπέστη πρόωρη θραύση με ραγδαία και συνεχή απώλεια μάζας. Στους 800 και 1000 °C διακρίνεται και πάλι (όπως και στο Σχήμα 3.1.4.1) μείωση μάζας μετά το χρονικό σημείο των 100 h. Στους 800 °C ακόμα και μετά το χρονικό σημείο των 100 h παρατηρείται συνεχής ομαλή μείωση μάζας, πιθανότατα λόγω μη επαρκούς δημιουργίας προστατευτικών οξειδίων. Στους 1000 °C φαίνεται ότι μετά την απότομη (πιθανότατα λόγω αυξημένου ρυθμού διάβρωσης) μείωση μάζας, που

πιθανότατα συνέβη από μερική αποφλοίωση (φθορά προστατευτικής μεμβράνης), στο χρονικό σημείο των 100 h, ακολουθεί σταθεροποίηση της καμπύλης.



Σχήμα 3.1.4.2: Συμπεριφορά της σύστασης 20% Ni/Al₂O₃ κατά την οξείδωση, σε θερμοκρασίες 800 °C, 900 °C και 1000 °C για 265, 532 και 224,5 h αντίστοιχα.

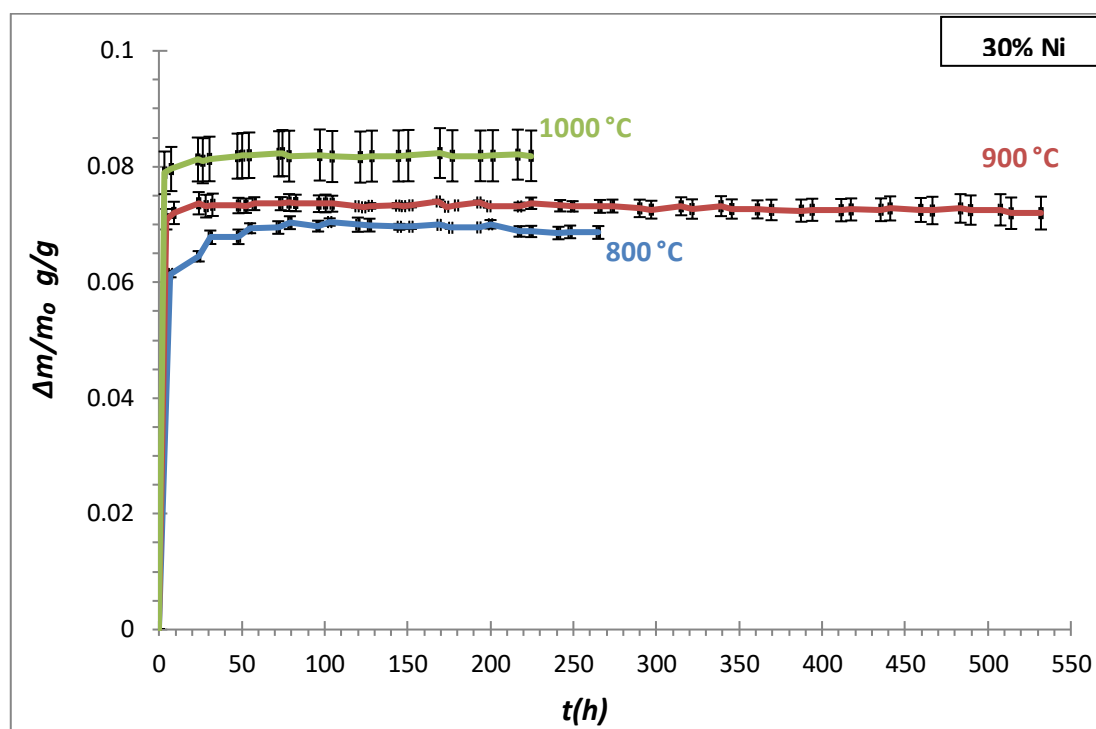
Στον Πίνακα 3.1.4.2 παρουσιάζονται οι τιμές απόκλισης (STDEV) των τιμών (μέσων όρων) για τις καμπύλες του Σχήματος 3.1.4.2. Από τις τιμές απόκλισης (STDEV), επιβεβαιώνεται ότι στους 1000 °C υπάρχει μεγαλύτερη απόκλιση τιμών σε σχέση με τις θερμοκρασίες των 800 °C και 900 °C για τη σύσταση 20% Ni/Al₂O₃.

Πίνακας 3.1.4.2: Τιμές STDEV (M.O) για τις καμπύλες οξείδωσης στους 800, 900 και 1000 °C για το νανοσύνθετο 20% Ni/Al₂O₃

% Ni/Al ₂ O ₃	θ (°C)	Time Range (h)	M.O	± STDEV
20	800	0-265	0.04412	0.00976
	900	0-532	0.04245	0.00685
	1000	0-224.5	0.04879	0.01063

Στο Σχήμα 3.1.4.3 παρουσιάζεται η συμπεριφορά στην οξείδωση των δειγμάτων 30% Ni/Al₂O₃ και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Ni, το υλικό δείχνει να έχει καλή συμπεριφορά στην οξείδωση και στις τρεις θερμοκρασίες (800 °C, 900 °C και 1000 °C). Μετά την οξείδωση του Ni και την δημιουργία προστατευτικών οξειδίων μεγαλύτερου πάχους σε σχέση με τα δείγματα 10 και 20% Ni/Al₂O₃, ακολουθεί σταθεροποίηση μάζας καθ' όλη την διάρκεια της δοκιμασίας. Αυτό το γεγονός

πιθανότατα οφείλεται στην πολύ καλή ολκιμότητα του Ni, το οποίο συμβάλλει στην αύξηση της δυσθραυστότητας της Al₂O₃.



Σχήμα 3.1.4.3: Συμπεριφορά της σύστασης 30% Ni/Al₂O₃ κατά την οξείδωση, σε θερμοκρασίες 800 °C, 900 °C και 1000 °C για 265, 532 και 224,5 h αντίστοιχα.

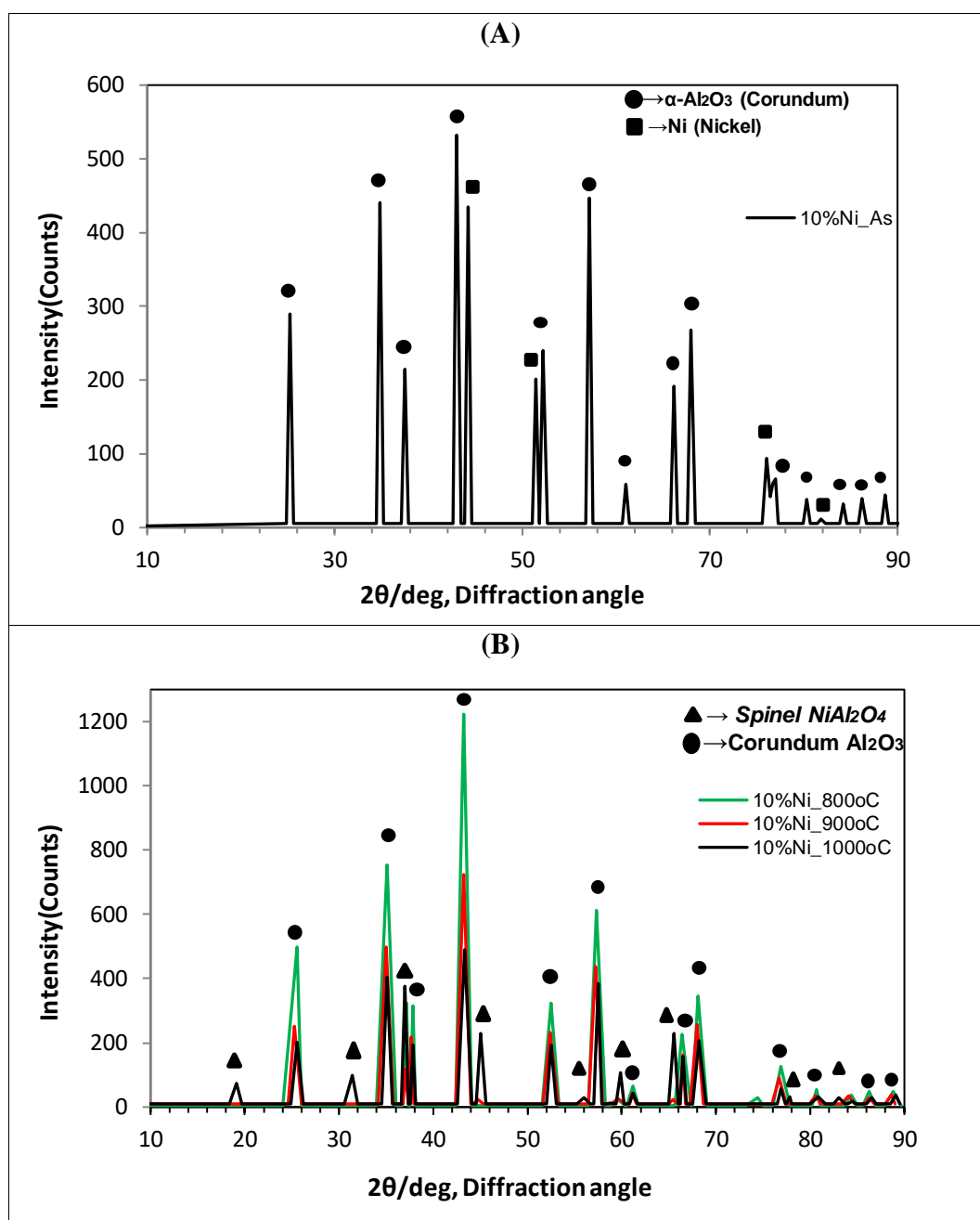
Στον Πίνακα 3.1.4.3 δίδονται οι τιμές απόκλισης (STDEV) των καμπυλών του Σχήματος 3.4.1.3. Η καμπύλη των 1000 °C εμφανίζει αυξημένη τιμή απόκλισης σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές απόκλισης των καμπυλών των 800 και 900 °C. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, λόγω της αύξησης του ρυθμού οξείδωσης που σχετίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της διάχυσης ιόντων οξυγόνου στο νανοσύνθετο 30% Ni/Al₂O₃.

Πίνακας 3.1.4.3: Τιμές STDEV (M.O) για τις καμπύλες οξείδωσης στους 800, 900 και 1000 °C για το νανοσύνθετο 30% Ni/Al₂O₃

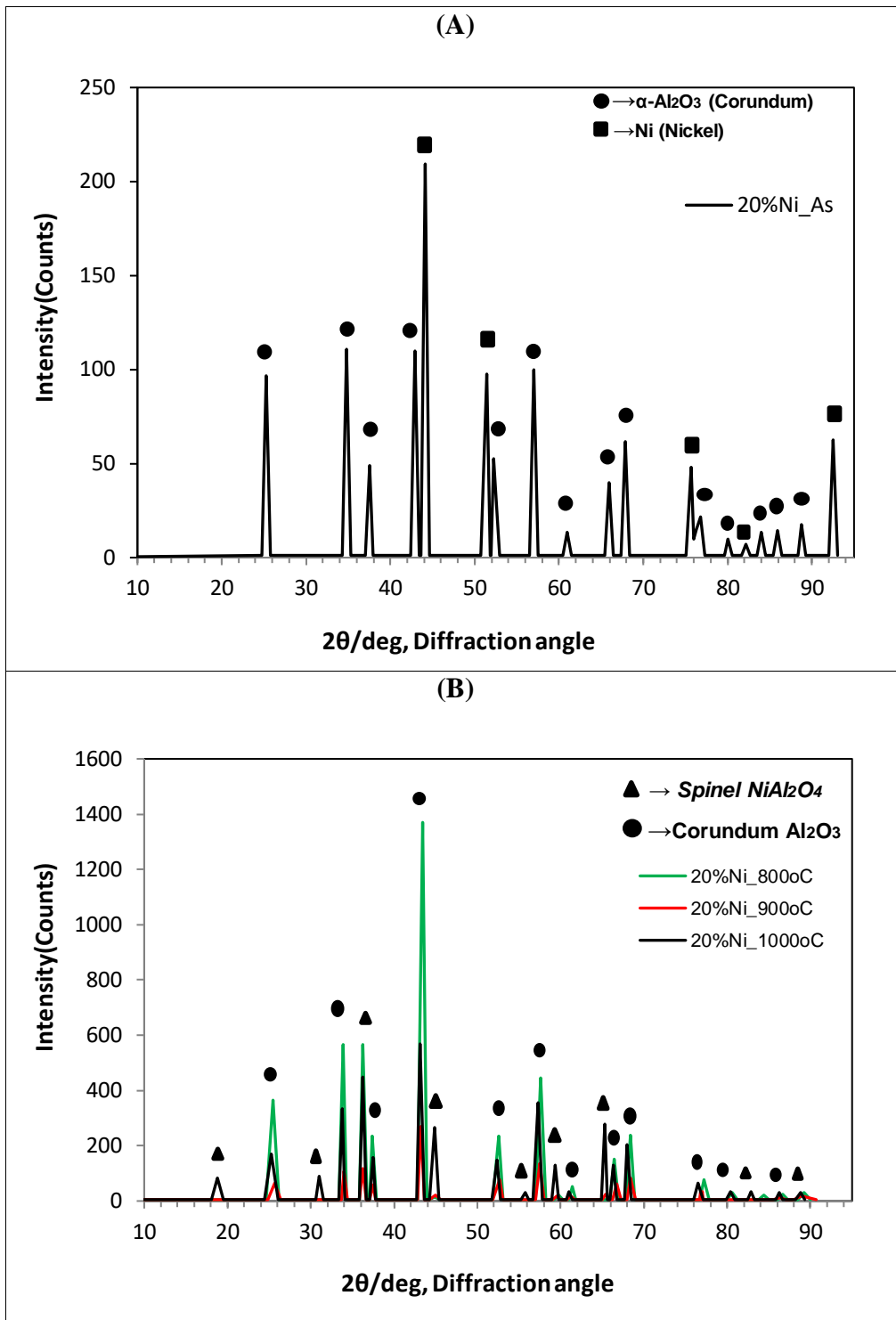
% Ni/Al ₂ O ₃	θ (°C)	Time Range (h)	M.O	± STDEV
30	800	0-265	0.065748	0.01447
	900	0-532	0.071601	0.01004
	1000	0-224.5	0.078202	0.01668

3.2 Χαρακτηρισμός των προϊόντων οξείδωσης με τη μέθοδο XRD

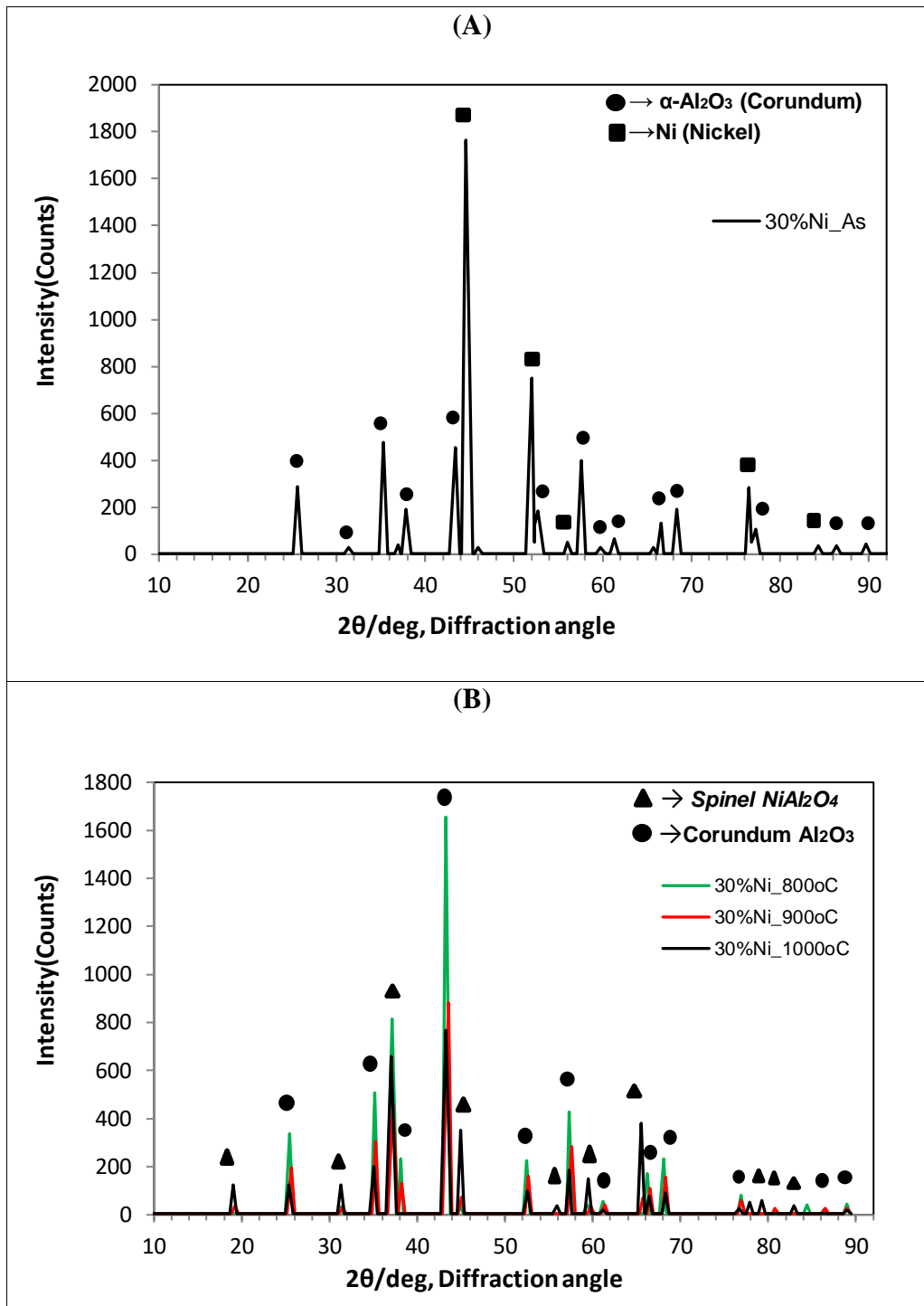
Στα Σχήματα 3.2.1-3.2.3 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης καθώς και για το στάδιο μετά την οξείδωση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υψηλών Ενεργειών του Τμήματος Φυσικής με XRD της εταιρείας Bruker (D8 Advance Diffractometer).



Σχήμα 3.2.1: Σύγκριση φάσεων που έχουν δημιουργηθεί για σύσταση 10% Ni/Al₂O₃ μετά την πυροσυσσωμάτωση ((A) επάνω διάγραμμα) με αυτές που έχουν δημιουργηθεί μετά την οξείδωση σε θερμοκρασίες 800/900/1000 °C, 265,532 και 224,5 h ((B) κάτω διάγραμμα)



Σχήμα 3.2.2: Σύγκριση φάσεων που έχουν δημιουργηθεί για σύσταση 20% Ni/Al₂O₃ μετά την πυροσυσσωμάτωση ((A) επάνω διάγραμμα) με αυτές που έχουν δημιουργηθεί μετά την οξείδωση σε θερμοκρασίες 800/900/1000 °C για 265,532 και 224,5 h ((B) κάτω διάγραμμα)



Σχήμα 3.2.3: Σύγκριση φάσεων που έχουν δημιουργηθεί για σύσταση 30% Ni/Al₂O₃ μετά την πυροσυσσωμάτωση ((A) επάνω διάγραμμα) με αυτές που έχουν δημιουργηθεί μετά την οξείδωση σε θερμοκρασίες 800/900/1000 °C, για 265,532 και 224,5 h ((B) κάτω διάγραμμα)

Στα Σχήματα 3.2.1A, 3.2.2A και 3.2.3A διακρίνονται οι κρυσταλλογραφικές φάσεις των δειγμάτων με συστάσεις 10, 20 και 30% Ni/Al₂O₃ μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, σε συνθήκες 5% Ar H₂, 1300 °C και παραμονή για 4 h στο σωληνωτό φούρνο. Στα Σχήματα 3.2.1B, 3.2.2B και 3.2.3B απεικονίζονται οι κρυσταλλογραφικές φάσεις των δειγμάτων με συστάσεις 10, 20 και 30% Ni/Al₂O₃ που έχουν δημιουργηθεί μετά την οξείδωση, σε θερμοκρασίες 800/900/1000 °C για 265, 532 και 224,5 h αντίστοιχα.

Στα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάλυση XRD αμέσως μετά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (διαγράμματα (A)/επάνω μέρος σχημάτων), φαίνεται καθαρά ότι οι φάσεις οι οποίες κυριαρχούν είναι το νικέλιο (Ni) και το κορούνδιο (α -Al₂O₃) και στις 3 συστάσεις (10, 20 και 30% Ni/Al₂O₃). Στο Σχήμα 3.2.3, της σύστασης 30% Ni/Al₂O₃, φαίνεται έντονη η παρουσία του Ni, διακρίνοντας περισσότερες κορυφές (Ni) με μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις φτωχότερες συστάσεις 10 και 20% Ni/Al₂O₃ όπου κυριαρχεί περισσότερο η φάση του κορούνδιου (α -Al₂O₃).

Οι φάσεις που έχουν δημιουργηθεί μετά την οξείδωση (Διαγράμματα (B)/κάτω μέρος σχημάτων) είναι το κορούνδιο (α -Al₂O₃) και ο σπινέλιος (NiAl₂O₄). Η απουσία της φάσης του νικελίου (Ni) που υπήρχε στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, υποδηλώνει ότι η φάση του νικελίου (Ni) έχει αντιδράσει πλήρως με την αλούμινα (Al₂O₃) και το οξυγόνο (O₂) προς σχηματισμό σπινελίου (NiAl₂O₄).

Στο Σχήμα 3.2.1 παρουσιάζεται η σύγκριση των φάσεων για το δείγμα σύστασης 10% Ni/Al₂O₃ μετά την οξείδωση σε θερμοκρασίες 800/900/1000 °C. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται σε αυτό το σημείο, είναι ότι η ένταση των κορυφών του κορούνδιου (α -Al₂O₃) μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 800 °C στους 1000 °C, ενώ παράλληλα η ένταση των κορυφών του σπινελίου (NiAl₂O₄) αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς παρατηρείται και αύξηση του αριθμού των κορυφών σπινελίου αντίστοιχα. Ομοίως και για τα σχήματα 3.2.2 και 3.2.3 για τα δείγματα σύστασης 20% και 30% Ni/Al₂O₃. Οι κορυφές Ni δεν εμφανίζονται μετά από οξείδωση στους 800, 900, 1000 °C και για τις 3 συστάσεις, υποδεικνύοντας την ολοκληρωτική οξείδωση του Ni στην επιφάνεια.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις αναλύσεις XRD μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

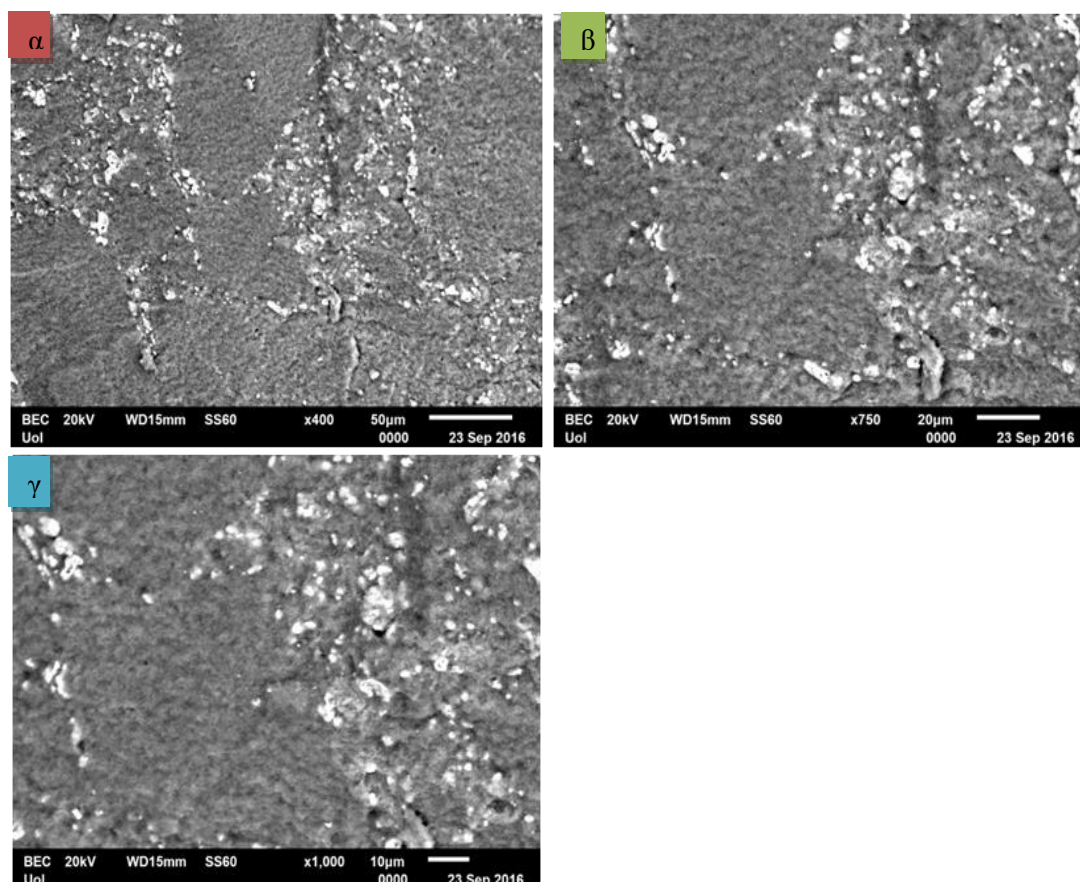
- Σε όλες τις αναλύσεις XRD διακρίνονται έντονες και απότομες κορυφές, κάτι που υποδηλώνει την πολυκρυσταλλικότητα των συγκεκριμένων νανοσύνθετων.
- Αύξηση του ποσοστού Ni οδήγησε σε αύξηση της οξειδωσης κατά τα πειράματα οξειδωσης, με συνέπεια την αύξηση σπινελίου (NiAl_2O_4).
- Το Ni μετά από παρατεταμένη οξειδωση για περισσότερες από 224 h οξειδώθηκε πλήρως στην επιφάνεια και των 3 συστάσεων.
- Αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού σπινελίου NiAl_2O_4 .

3.3 Χαρακτηρισμός προϊόντων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Η μελέτη μικροδομών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πολυμερών του ΤΜΕΥ με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) Jeol JSM 6510 LV (SEI & BEC) εξοπλισμένο με Oxford Instruments X-Act EDX.

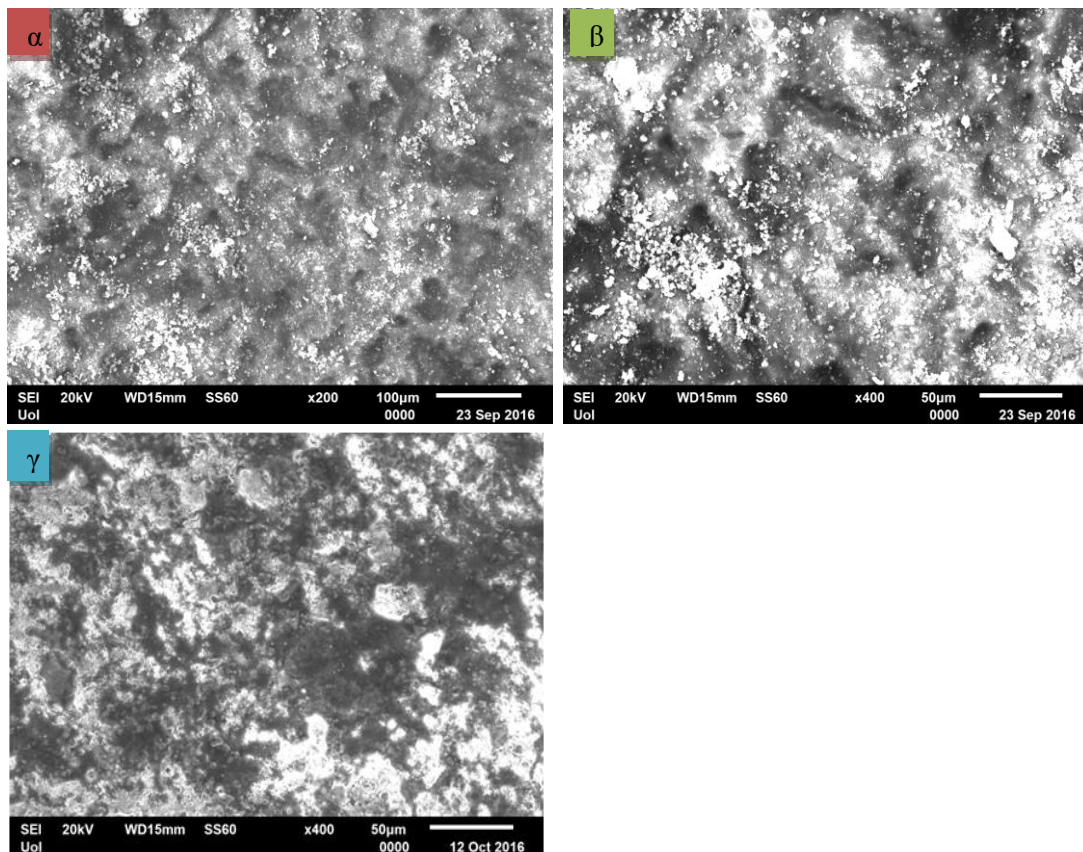
3.3.1 Μικροδομές της επιφάνειας των νανοσύνθετων

Στο Σχήμα 3.3.1.1, στην Εικόνα (α) γίνεται ευδιάκριτη η κατανομή του σπινελίου (λευκή φάση σε BEC) γύρω από τους κόκκους της αλούμινας ενώ στην Εικόνα (β) φαίνεται πορώδες στη διεπιφάνεια του σπινελίου με την αλούμινα. Στην Εικόνα (γ) υπάρχει πορώδες αλλά συνάμα φαίνεται και η καλή σύνδεση του σπινελίου με την αλούμινα. Το πορώδες συνάδει και με την πτωτική τάση της καμπύλης του δείγματος 10% Ni_1 του Σχήματος 3.1.1.1.



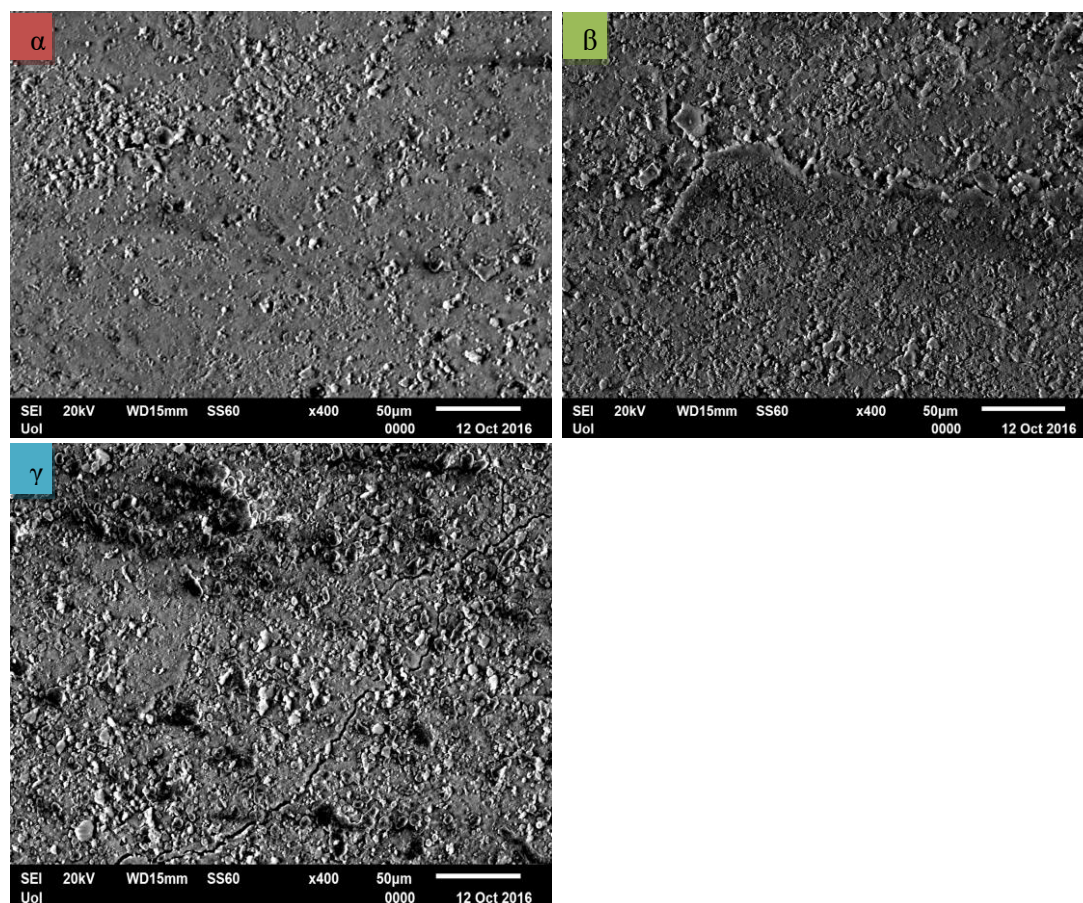
Σχήμα 3.3.1.1: Μικροδομές επιφανειών νανοσύνθετων για 10% Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στους 800°C για 265 h.

Στο Σχήμα 3.3.1.2, στις Εικόνες α και β φαίνεται η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων σπινελίου γύρω από τους κόκκους αλούμινας. Στην Εικόνα γ γίνεται ορατή η παρουσία αυξημένης τραχύτητας στην επιφάνεια, πράγμα που πιθανότατα να οφείλεται στην εκτεταμένη απόθεση οξειδίων. Σημαντικό ρόλο στην τραχύτητα παίζει και το μικρό μέγεθος των κόκκων Al_2O_3 . Τραχεία διεπιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα ισχυρή μηχανική σύνδεση, η οποία μπορεί να αποτρέψει φαινόμενα διεπιφανειακής αποκόλλησης. Η τραχεία επιφάνεια αποδίδει περισσότερη επιφάνεια δίνοντας τη δυνατότητα για πιο πολλούς δεσμούς ενώ προωθεί τη μηχανική εμπλοκή δημιουργώντας ένα φυσικό εμπόδιο στη διάδοση ρωγμών στη διεπιφάνεια



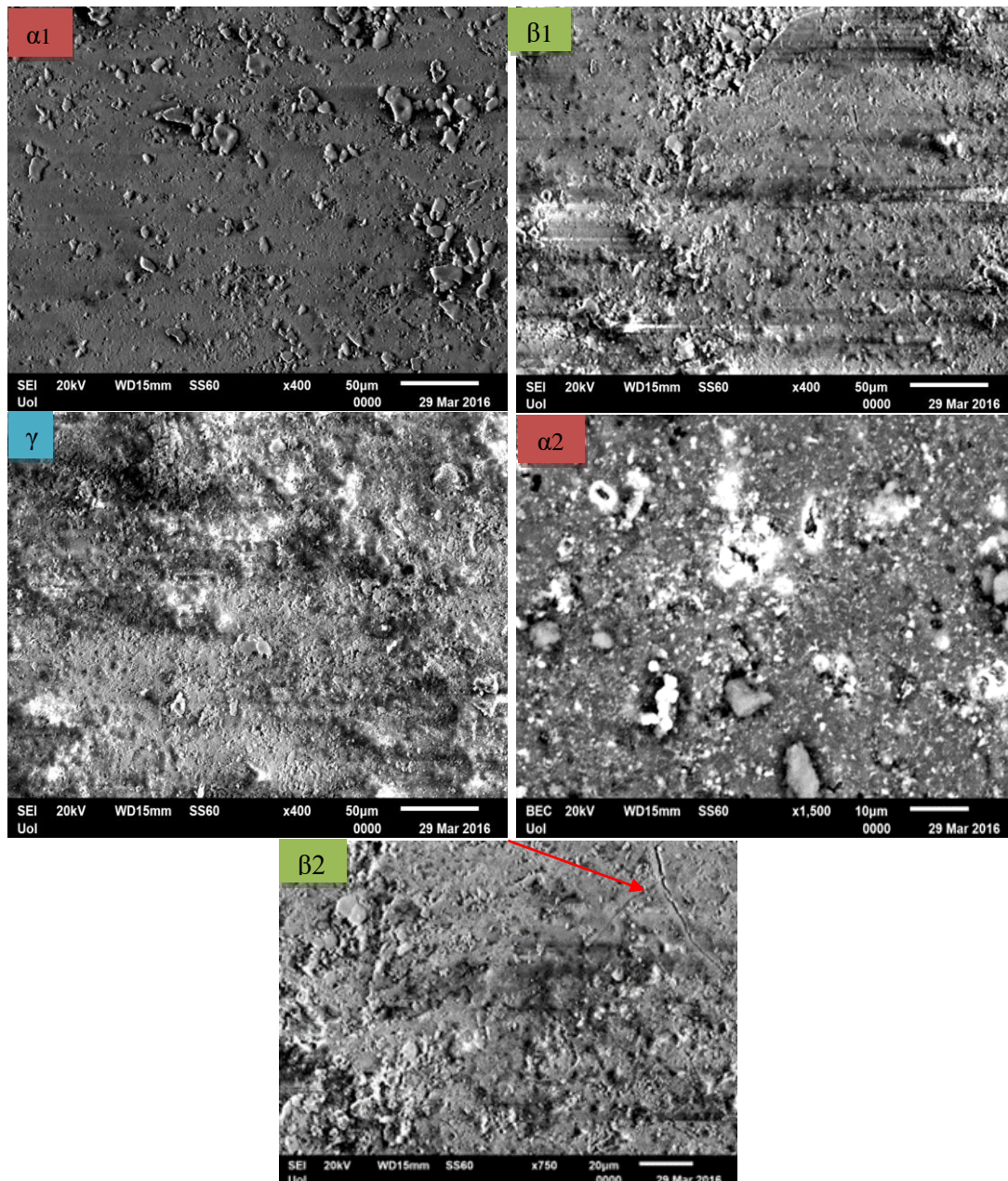
Σχήμα 3.3.1.2: Μικροδομές επιφάνειας νανοσύνθετων α) και β) για 20% Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στους 800 °C για 265 h και γ) 30% Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στους 800 °C για 265 h

Στο Σχήμα 3.3.1.3 φαίνεται μια ελαφριά αύξηση πορώδους που συνάδει με την πτωτική τάση της καμπύλης 10% Ni_1 ($t > 95\text{h}$) στο Σχήμα 3.1.2.1 και της καμπύλης 30% Ni_2 ($t > 285\text{h}$) στο Σχήμα 3.1.2.1, πιθανόν λόγω αυξημένου πάχους επιφανειακού σπινελίου και συνεπώς λόγω αυξημένης ψαθυρότητας. Επίσης, το επιφανειακό πορώδες αποδίδεται στην εξωτερική διάχυση των ιόντων Ni^{+2} κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, για αυτό και παρατηρείται αυξημένο επιφανειακό πορώδες στην εικόνα γ για τη σύσταση 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Στην Εικόνα γ) γίνονται ορατές κάποιες μικρές ρωγμές. Βεβαίως, οι ρωγμές οφείλονται στην ψαθυρότητα της αλούμινας και στο χαμηλό ποσοστό επιμήκυνσης της υπό φορτίο, οι οποίες όμως και μετά από 532h έκθεσης στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ έχουν συγκρατηθεί με τη γεφύρωση του υλικού ενίσχυσης λόγω ασθενών δεσμών στη διεπιφάνεια $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Σχήμα 3.3.1.3: Μικροδομές επιφάνειας νανοσύνθετων μετά από οξειδωση στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ για 532 h α) για 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ β) 20% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και γ) για 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

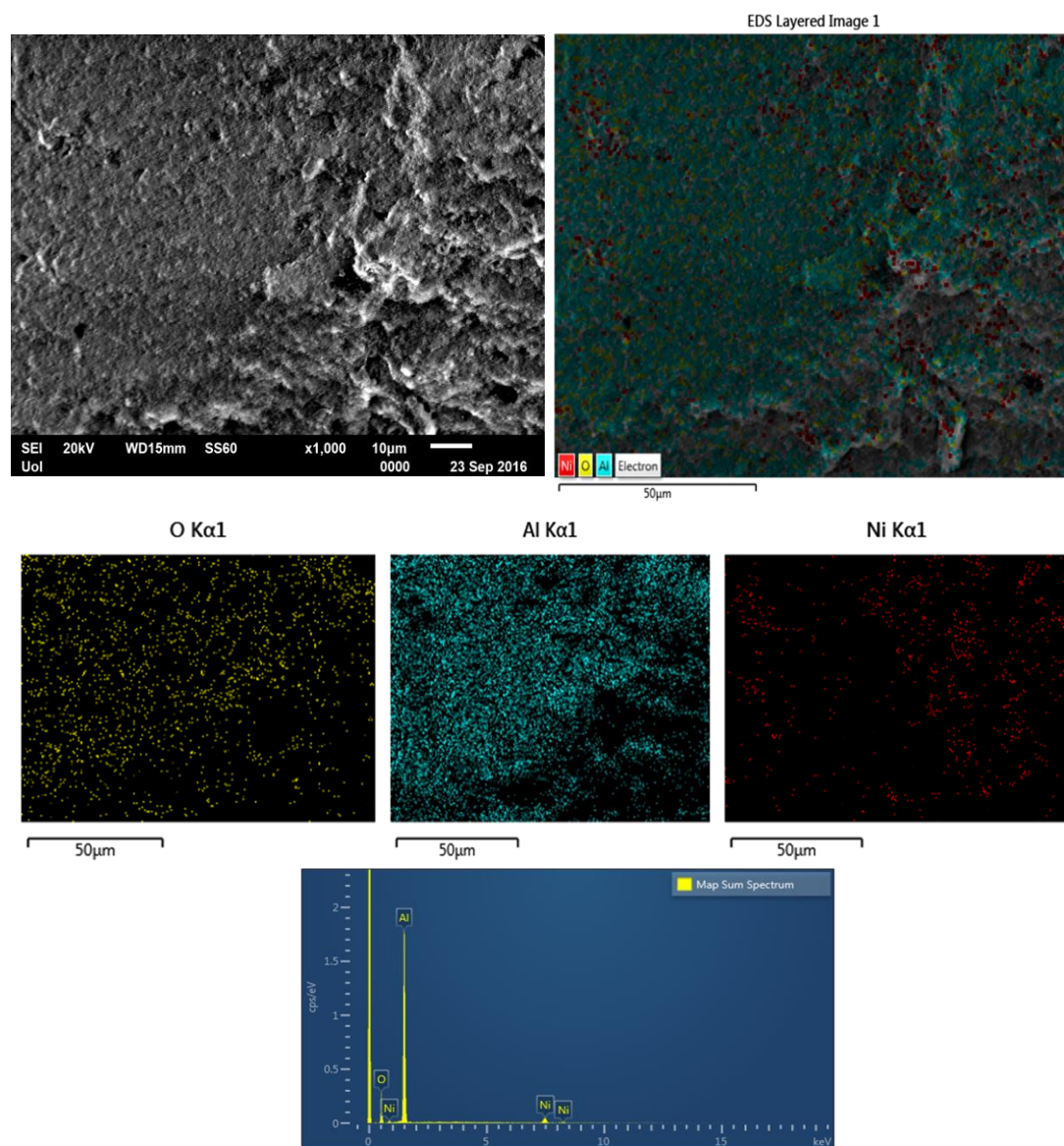
Στο Σχήμα 3.3.1.4, στις εικόνες α1 και γ παρατηρείται καλή κατανομή του σπινελίου στη μήτρα αλούμινας, ενώ στην εικόνα β1 διακρίνεται μικροπορώδες στο οποίο αποδίδεται η πτωτική τάση της καμπύλης 20% Ni_1 του Σχήματος 3.1.3.1. Στην εικόνα α2, όπου γίνεται μεγαλύτερη εστίαση (x1500), διακρίνεται πορώδες μέσα στη φάση του σπινελίου (λευκή φάση σε BEC), που δικαιολογεί την πτωτική τάση της καμπύλης 10% Ni_2 του Σχήματος 3.1.3.1. Στην εικόνα β2, όπου γίνεται μεγαλύτερη εστίαση σε σχέση με την β1, διακρίνονται και ρωγμές.



Σχήμα 3.3.1.4: Μικροδομές επιφάνειας νανοσύνθετων μετά από οξείδωση στους 1000 °C για 224,5 h α1) 10% Ni/Al₂O₃ (SEI x400), α2) 10% Ni/Al₂O₃ (BEC x1500), β1) 20% Ni/Al₂O₃ (SEI x400), β2) 20% Ni/Al₂O₃ (SEI x750) και γ) 30% Ni/Al₂O₃

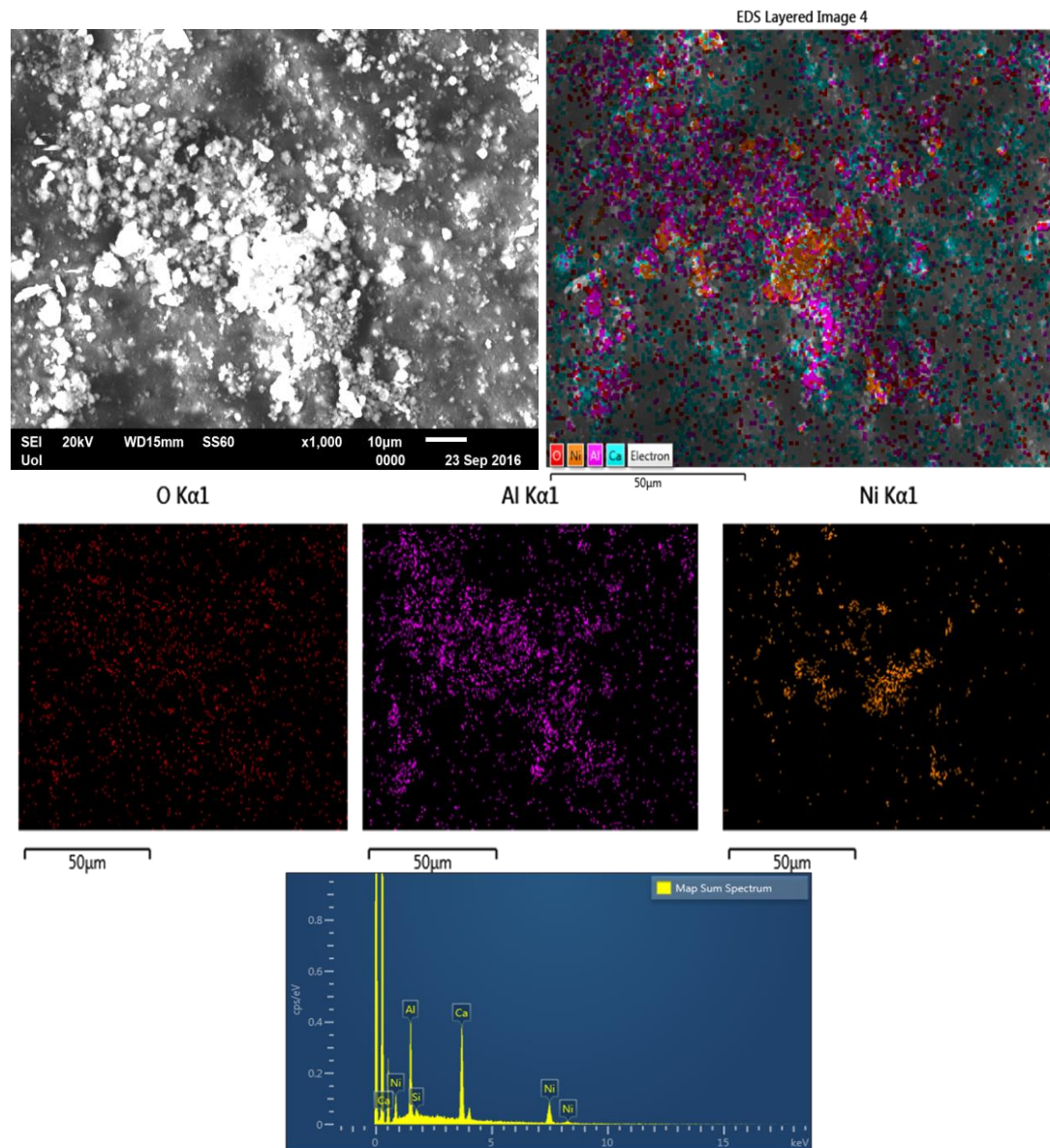
3.3.2 EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας και τομής των νανოსύνθετων μετά την οξείδωση

Στο Σχήμα 3.3.2.1 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου στην διεπιφάνεια αλούμινας-νικελίου. Η οξείδωση των σωματιδίων του νικελίου φαίνεται να είναι περικρυσταλλικά της αλούμινας. Ο περικρυσταλλικός τύπος οξείδωσης, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1.9.8, οφείλεται στη χαμηλή διεπιφανειακή ενέργεια Ni/Al₂O₃.



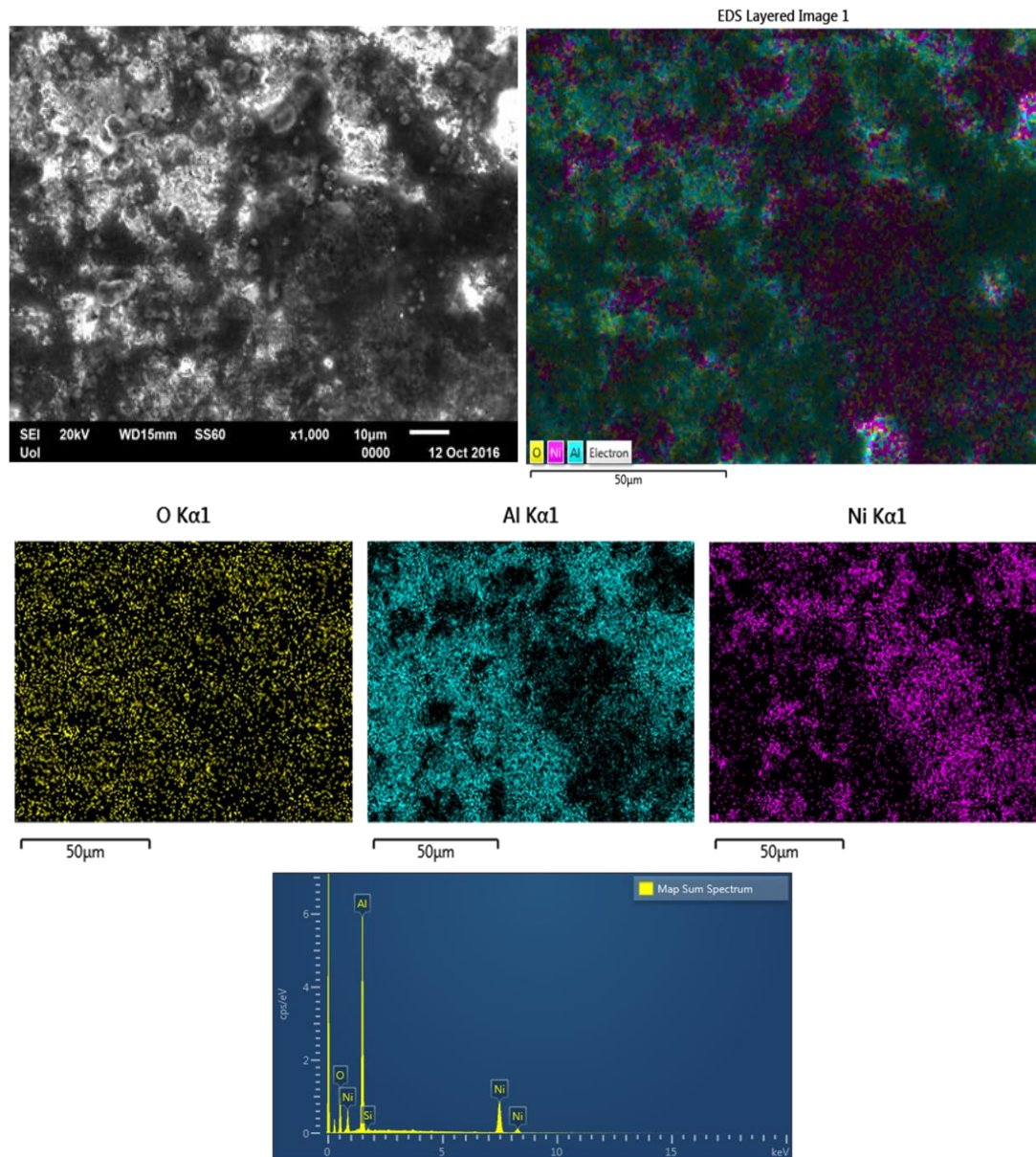
Σχήμα 3.3.2.1: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 10% Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 800°C, για 265 h.

Στο Σχήμα 3.3.2.2, φαίνεται η οξείδωση του νικελίου, αφού μπορεί να γίνει διακριτή η συνύπαρξη οξυγόνου αλούμινας και νικελίου, η οποία, όπως φάνηκε και στις αναλύσεις XRD επιφανειακά, οδηγεί στη δημιουργία σπινελίου.



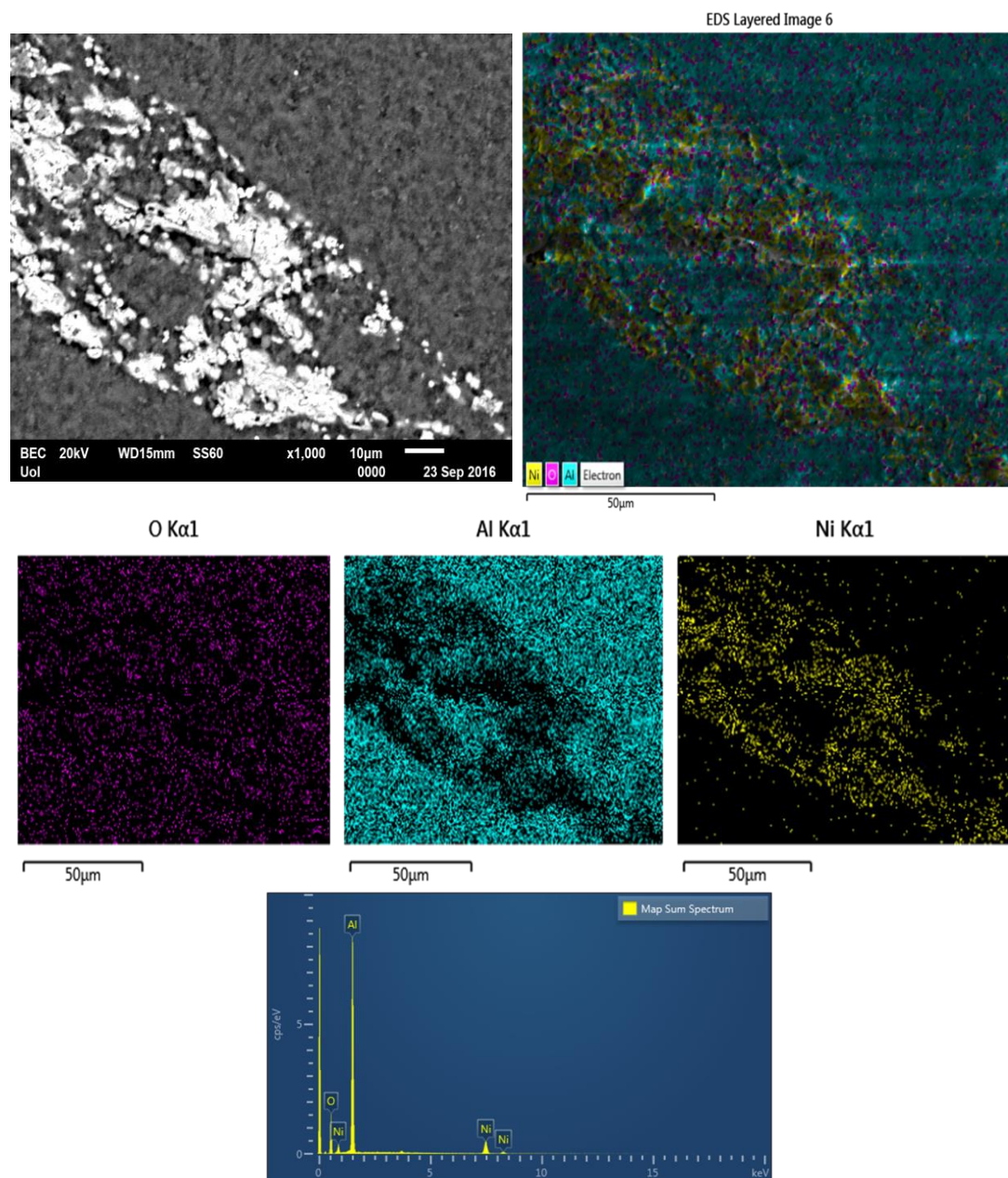
Σχήμα 3.3.2.2: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 20 % Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 800°C, για 265 h.

Στο Σχήμα 3.3.2.3, διακρίνεται η συνύπαρξη νικελίου-οξυγόνου (οξείδωση του Ni) και αλούμινας, υποδεικνύοντας σύμφωνα και με τις αναλύσεις XRD, την παρουσία σπινελίου.



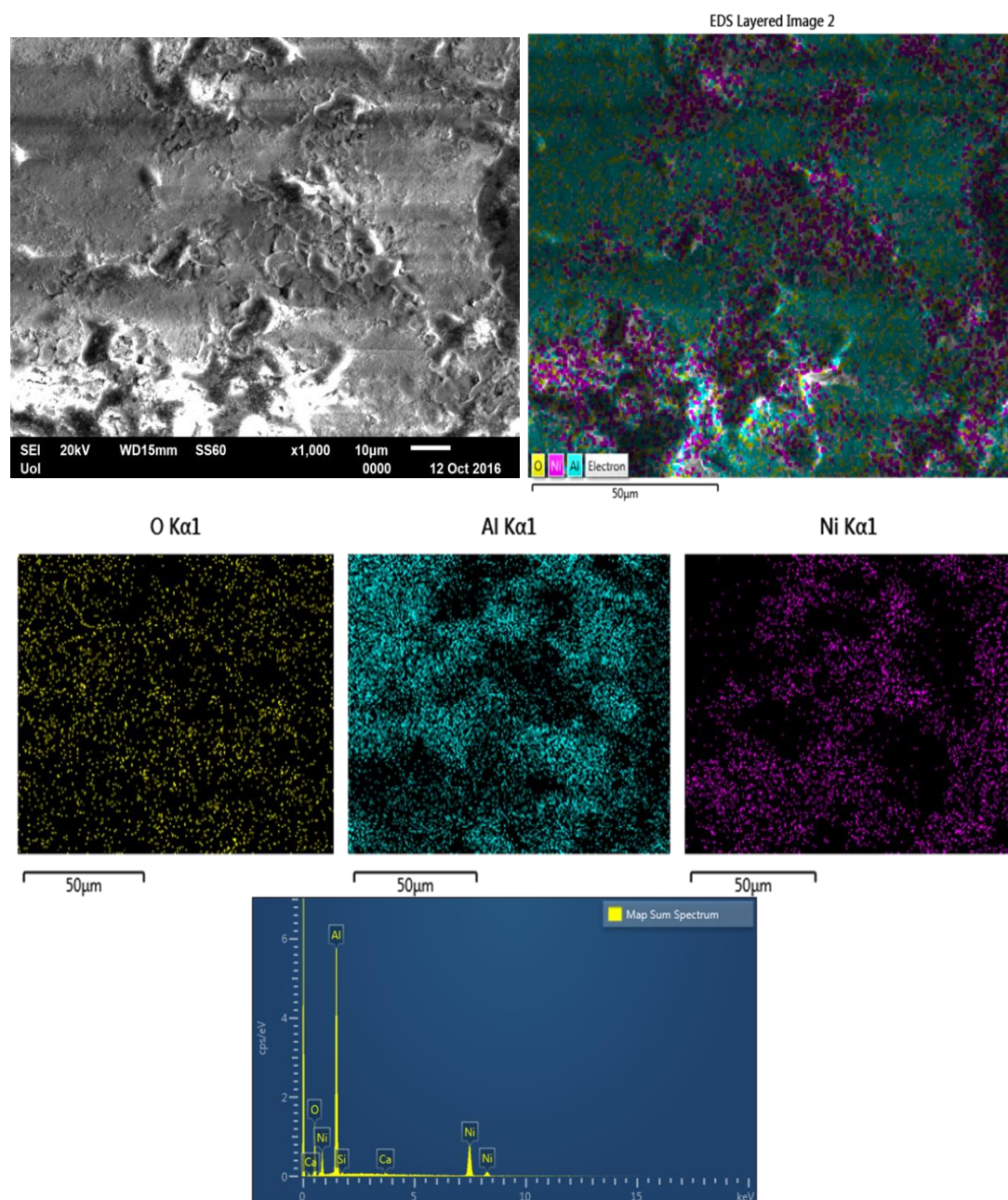
Σχήμα 3.3.2.3: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 30 % Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 800°C, για 265 h.

Στο Σχήμα 3.3.2.4 διακρίνεται πορώδες στη διεπιφάνεια νικελίου (Ni)-αλούμινας (Al_2O_3) καθώς και οξείδωση στη διεπιφάνεια νικελίου/αλούμινας. Το πορώδες στην διεπιφάνεια $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ αποδίδεται στη διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής ανάμεσα στη μήτρα Al_2O_3 και υλικού ενίσχυσης Ni. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του Ni είναι μεγαλύτερος από αυτόν της Al_2O_3 και έτσι κατά την ψύξη έχει μεγαλύτερη συρρίκνωση σε σχέση με τη μήτρα Al_2O_3 .



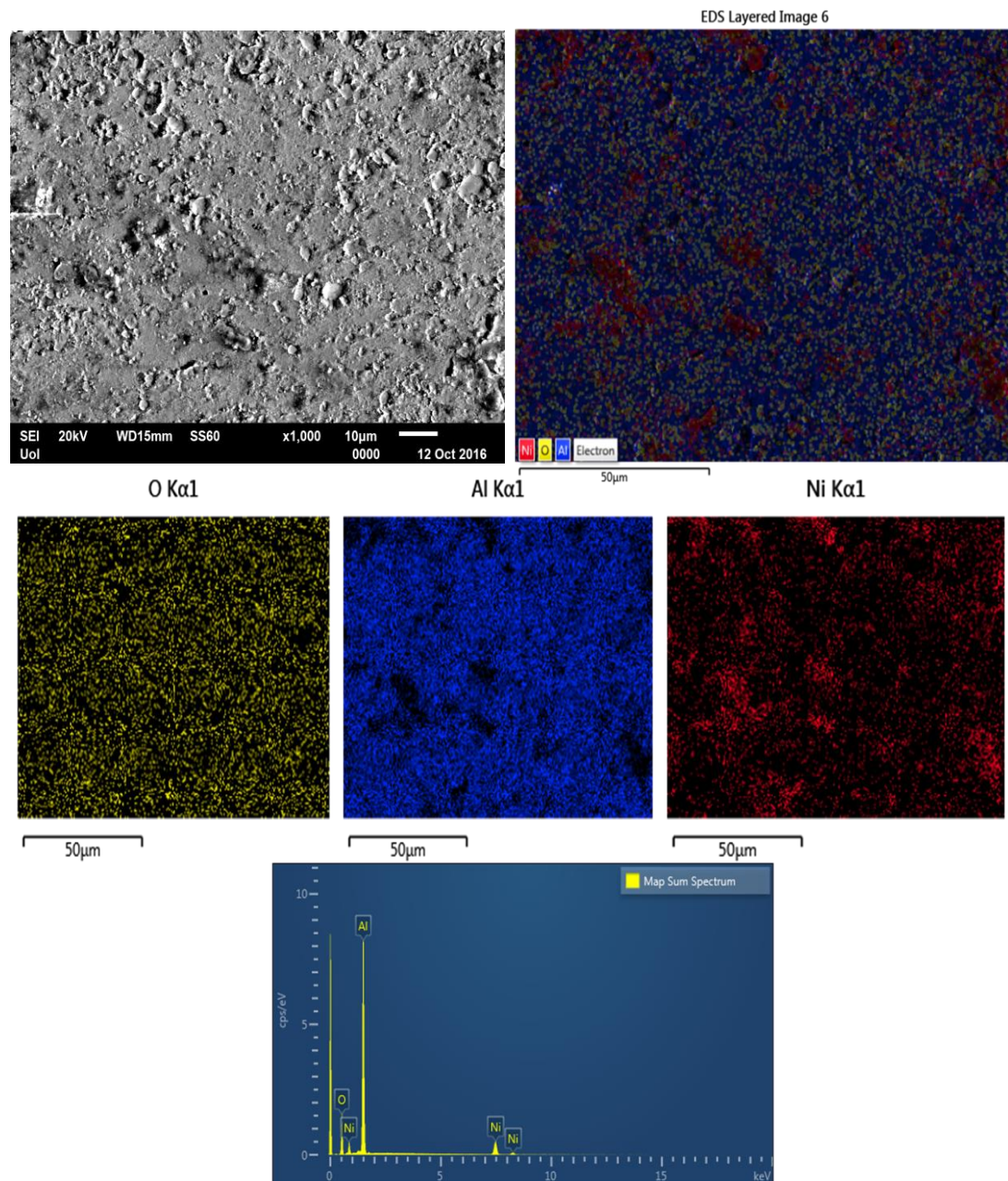
Σχήμα 3.3.2.4: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της τομής του σύνθετου 20 % Ni/ Al_2O_3 μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 800°C, για 265 h.

Στο Σχήμα 3.3.2.5 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου να έχει προχωρήσει προς το εσωτερικό των σωματιδίων του νικελίου, ενώ παρατηρείται και εδώ η περικρυσταλλική περίπτωση οξείδωσης.



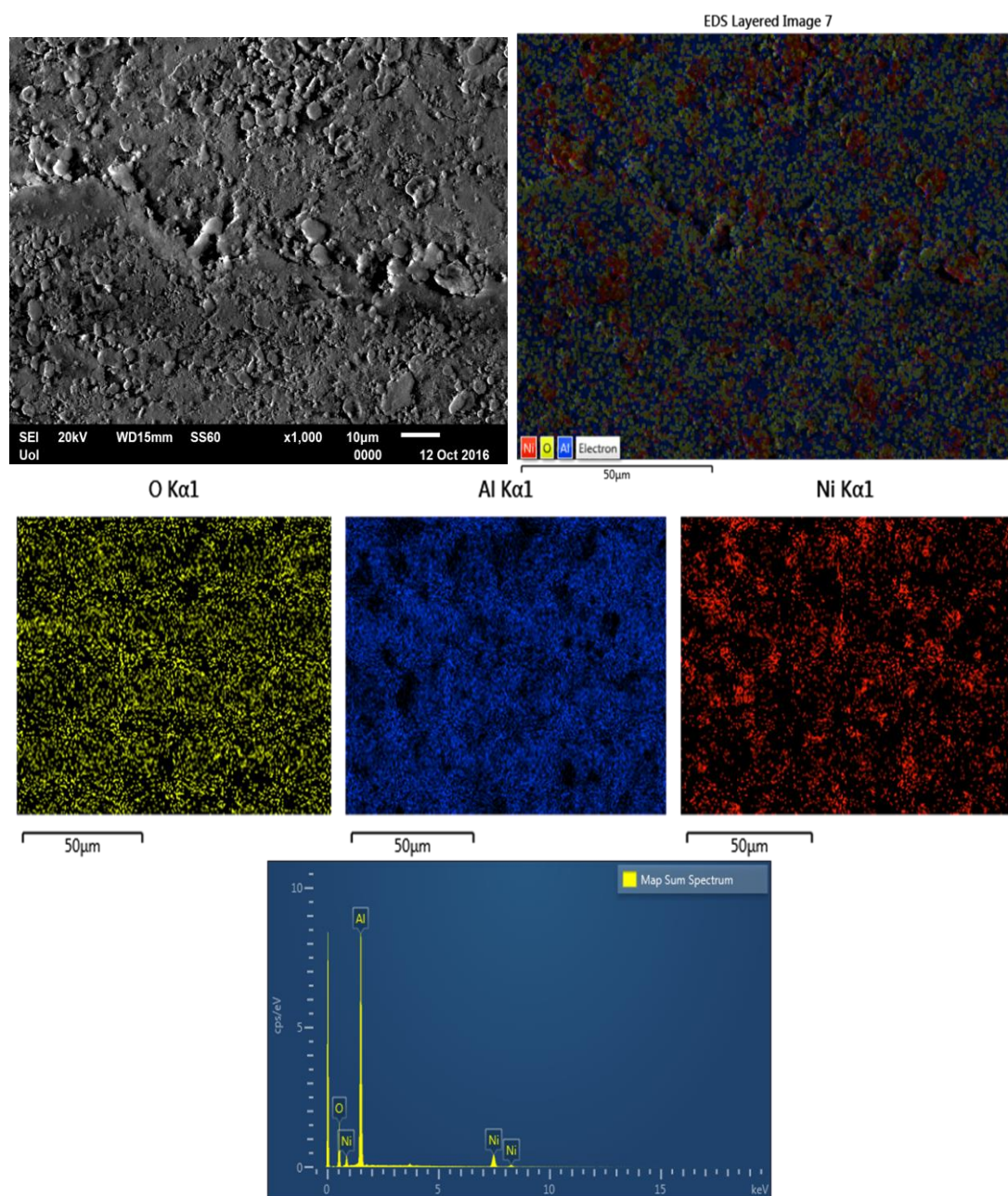
Σχήμα 3.3.2.5: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της τομής του σύνθετου 30 % Ni/Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 800°C, για 265h.

Στο Σχήμα 3.3.2.6 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου κυρίως στη διεπιφάνεια Ni/Al₂O₃. Και σε αυτήν την περίπτωση διακρίνουμε την συνύπαρξη σωματιδίων οξυγόνου, αλούμινας και νικελίου πράγμα που υποδηλώνει τη δημιουργία σπινελίου, όπως έδειξαν και οι αναλύσεις XRD.



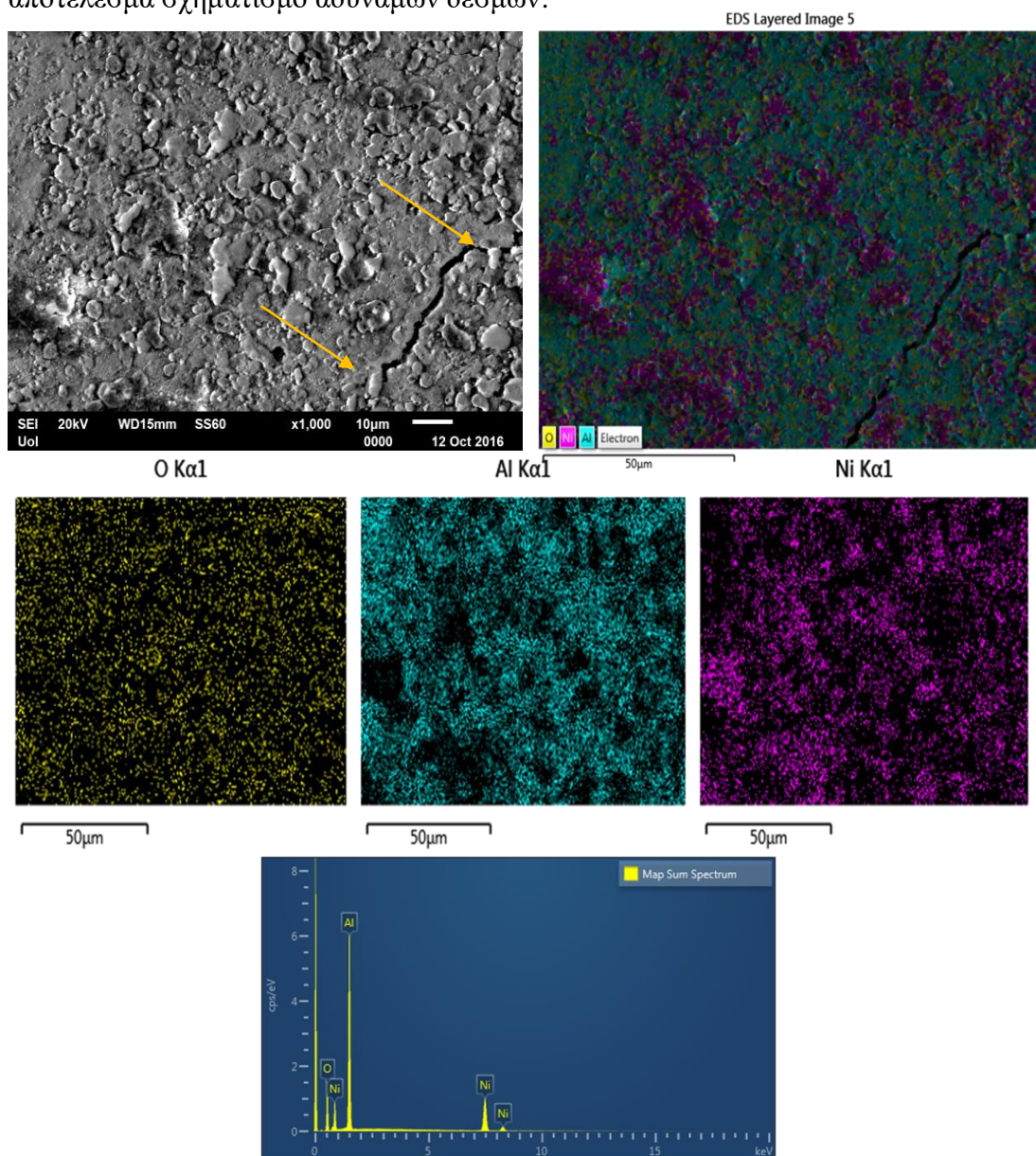
Σχήμα 3.3.2.6: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 10 % Ni/ Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 900°C, για 532h.

Στο Σχήμα 3.3.2.7 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου καθώς και η παρουσία του σπινελίου, όπως διαπιστώθηκε με τις αναλύσεις επιφάνειας με XRD.



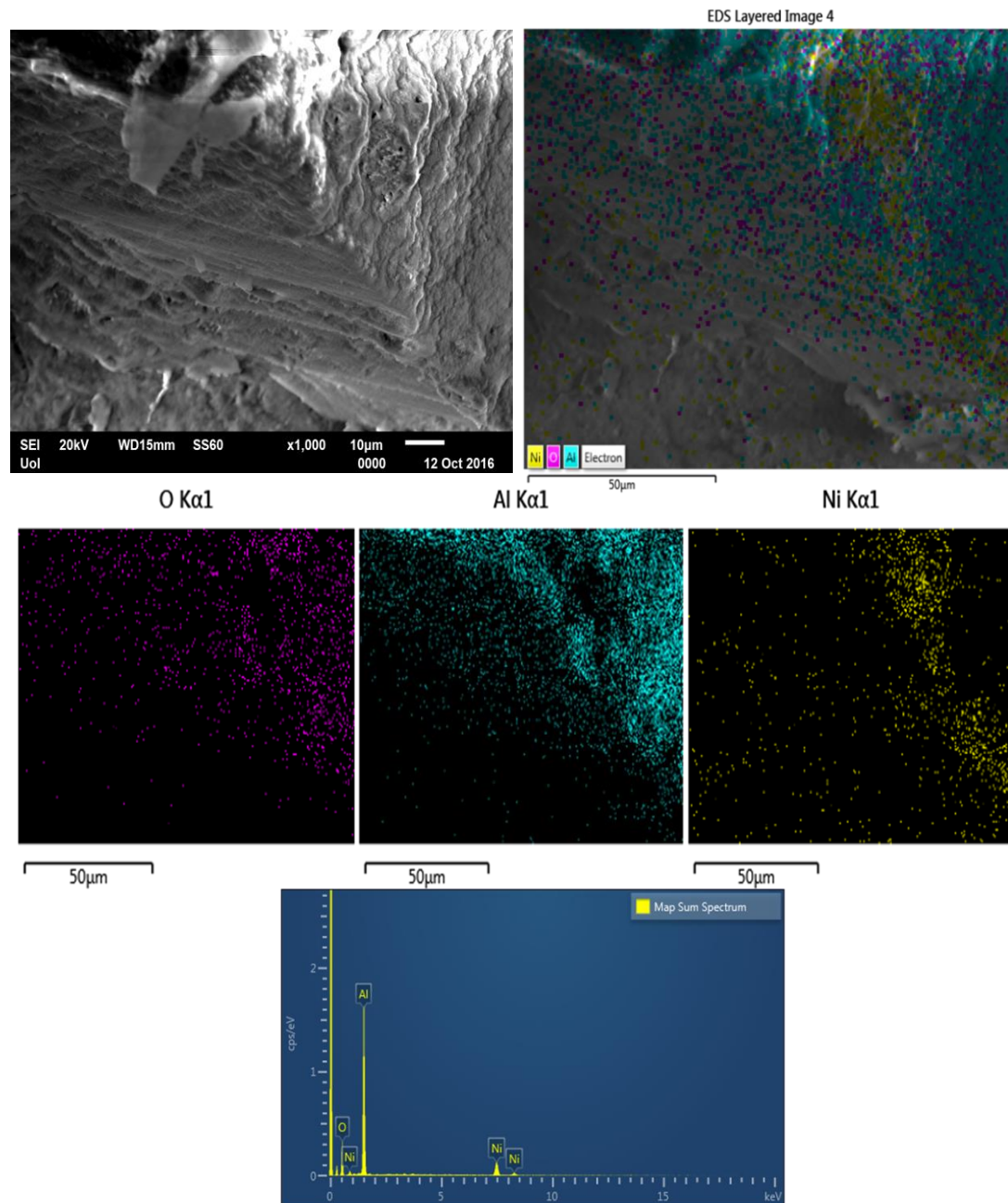
Σχήμα 3.3.2.7: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 20 % Ni/ Al₂O₃ μετά από οξείδωση στην θερμοκρασία των 900°C, για 532h.

Στο Σχήμα 3.3.2.8 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου. Ορατή επίσης είναι και μια ρωγμή η οποία συνάδει με την πτωτική τάση της καμπύλης του δείγματος 30% Ni_2 του Σχήματος 3.1.2.1. Από την χαρτογράφηση διακρίνεται ότι η ρωγμή κινείται στη διεπιφάνεια κεραμικής μήτρας Al_2O_3 και σπινελίου $NiAl_2O_4$. Ευδιάκριτη είναι επίσης η γεφύρωση των σωματιδίων του Ni ανάμεσα στη ρωγμή, με το σχηματισμό σπινελίου, κάτι το οποίο βοήθησε στη διακοπή διάδοσης της ρωγμής και εν τέλει αστοχία του δοκιμίου. Η διαφορά παραμόρφωσης ανάμεσα σε μήτρα Al_2O_3 και υλικού ενίσχυσης Ni έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων στη διεπιφάνεια και έτσι, ασκείται ακτινική εφελκυστική τάση στη διεπιφάνεια με αποτέλεσμα σχηματισμό αδύναμων δεσμών.



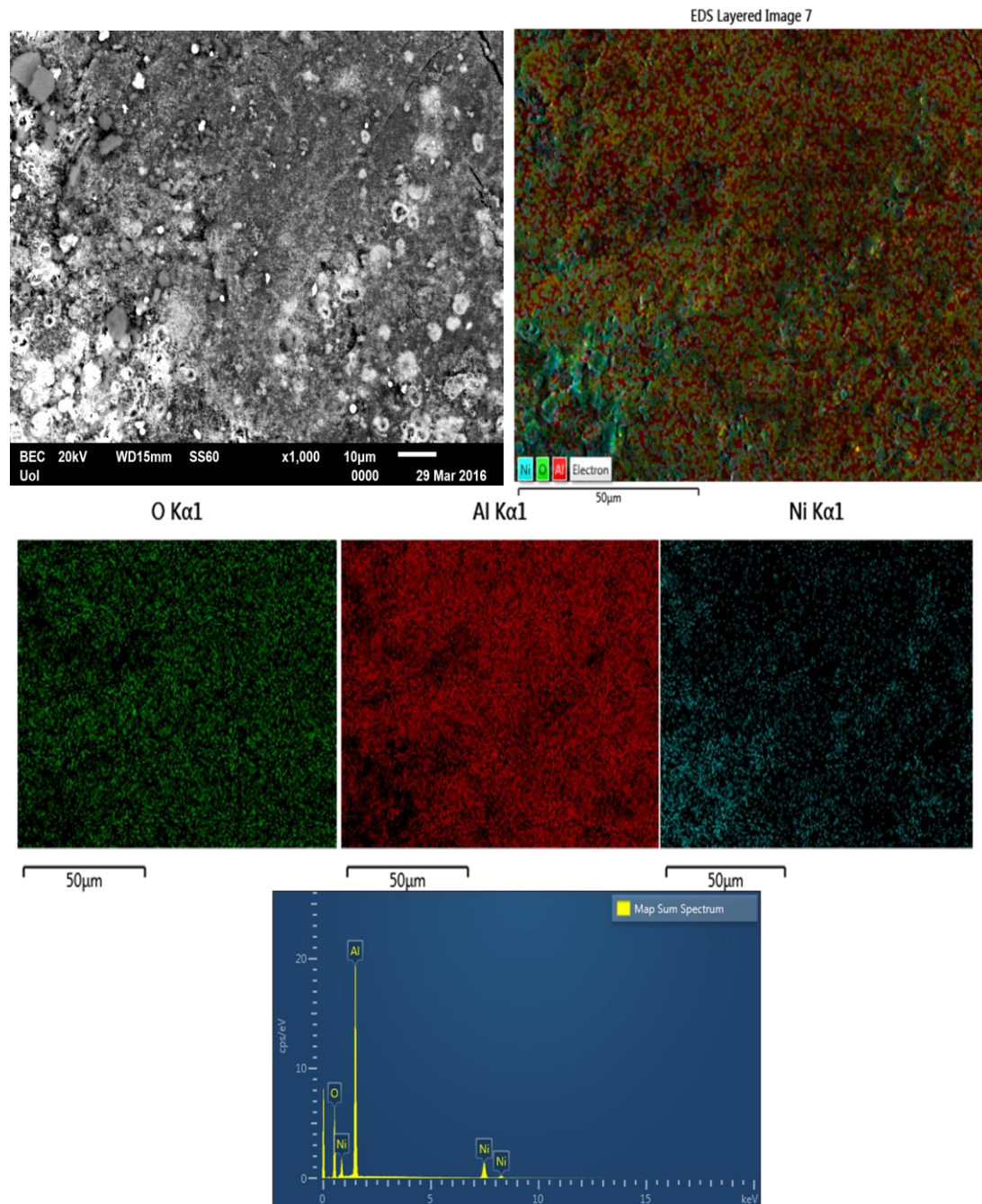
Σχήμα 3.3.2.8: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 30 % Ni/ Al_2O_3 μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 900°C, για 532h.

Στο Σχήμα 3.3.2.9 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου στην διεπιφάνεια Ni/Al₂O₃ στο εσωτερικό του υλικού. Η οξείδωση του νικελίου εσωτερικά, στα όρια των κόκκων της μήτρας αλούμινας, δημιούργησε μικροπορώδες, κατά την ψύξη, πιθανότατα λόγω διαφοράς συντελεστή θερμικής διαστολής.



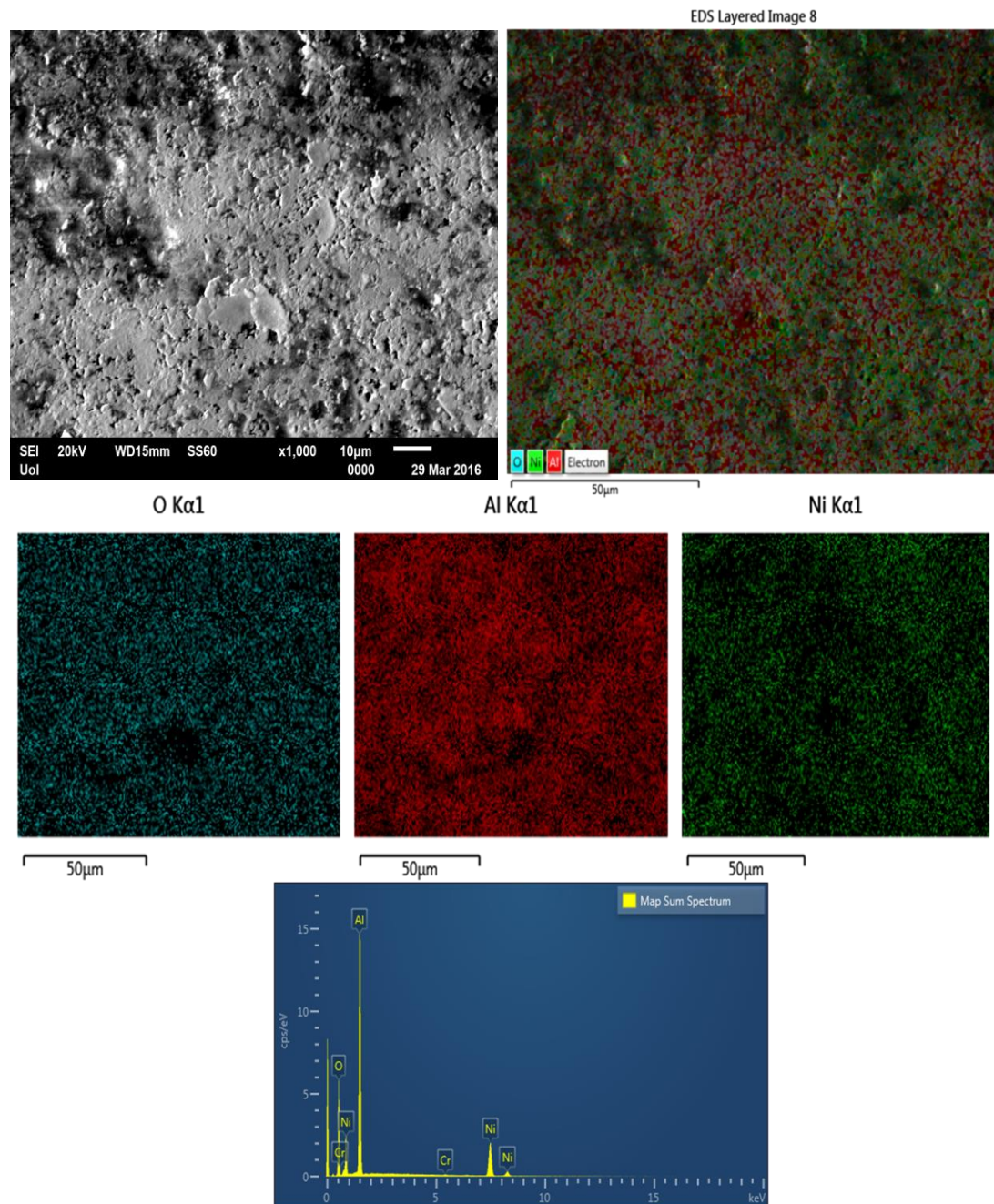
Σχήμα 3.3.2.9: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της τομής του σύνθετου 10 % Ni/ Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 1000°C, για 224,5h.

Στο Σχήμα 3.3.2.10 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου καθώς και «νεφελώματα» που ουσιαστικά πρόκειται για ζώνες σπινελίου στην επιφάνεια, όπως δείχθηκε και από τις αναλύσεις XRD.



Σχήμα 3.3.2.10: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 20% Ni/Al₂O₃, μετά από οξείδωση στην θερμοκρασία των 1000°C, για 224,5h.

Στο Σχήμα 3.3.2.11 φαίνεται η οξείδωση του νικελίου καθώς και η συνύπαρξη οξυγόνου, νικελίου και αλούμινας που δείχνει την παρουσία σπινελίου σύμφωνα και με τις αναλύσεις XRD.



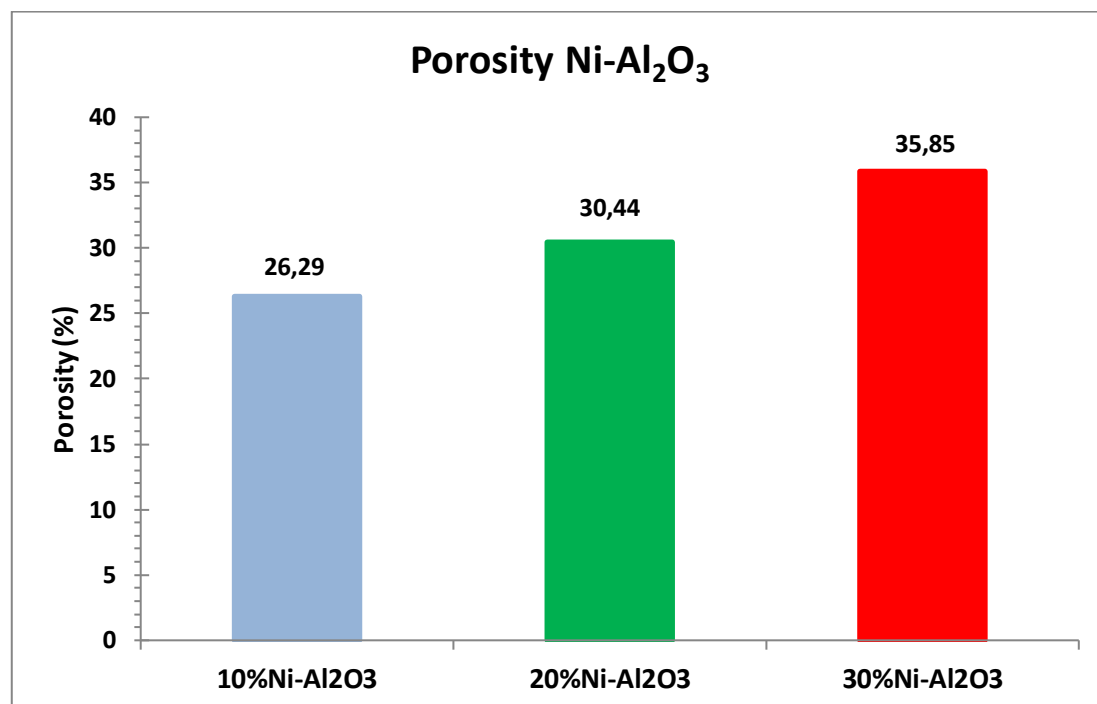
Σχήμα 3.3.2.11: Εικόνα SEM, EDX στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση της επιφάνειας του σύνθετου 30 % Ni/ Al₂O₃ μετά από οξείδωση στη θερμοκρασία των 1000°C, για 224,5h.

3.4 Αποτελέσματα μετρήσεων πορώδους

Μετρήθηκαν 3 διαφορετικά δείγματα, κεραμικής μήτρας αλούμινας με μεταλλική ενίσχυση 10%, 20% και 30% νικελίου αντίστοιχα, ως προς το ποσοστό πορώδους τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του ΤΜΕΥ και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή του Αρχιμήδη.

Στο Σχήμα 3.4.1 φαίνεται ότι όσο αυξάνει το ποσοστό του νικελίου, τόσο αυξάνει και το ποσοστό του πορώδους. Βάση των πληροφοριών που συλλέχθηκαν από την βιβλιογραφία, διαπιστώθηκε ότι ο σπινέλιος ουσιαστικά είναι υπεύθυνος για την επιβράδυνση της πυκνοποίησης [86-88]. Επίσης η πυκνοποίηση των δειγμάτων που περιέχουν τη φάση του σπινελίου εξαρτάται κυρίως από τον όγκο της φάσης του σπινελίου. Ο τύπος της αρχικής σκόνης καθώς επίσης και το μέγεθος των σωματιδίων των αρχικών σκόνων παίζει σημαντικό ρόλο στο πορώδες.

Επίσης, η ύπαρξη πορώδους στην οξειδωτική ζώνη αποδίδεται στην εξωτερική διάχυση των ιόντων Ni [125]. Η μείωση της σχετικής πυκνότητας με την αύξηση του ποσοστού Ni πιστεύεται ότι οφείλεται και στη διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ Al_2O_3 και Ni, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία κενών κατά την ψύξη [131].



Σχήμα 3.4.1: Γράφημα ένδειξης πορώδους μετά την οξείδωση για κάθε σύσταση

Κεφάλαιο 4

**Συμπεράσματα, μελλοντικές προτάσεις,
παράρτημα, βιβλιογραφία**

4.1. Συμπεράσματα Οξείδωσης

1. Οι αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD), των δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση (σε σωληνωτό φούρνο στους 1300 °C για 4 ώρες σε αναγωγικό περιβάλλον H₂-5% Ar), με σύσταση 10 και 20% Ni/Al₂O₃, έδειξαν την παρουσία των φάσεων Ni και α-Al₂O₃. Πιο έντονες κορυφές Ni εμφανίστηκαν στη σύσταση 30% Ni/Al₂O₃, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω αυξημένου ποσοστού Ni.
2. Έγιναν αναλύσεις XRD για να ταυτοποιηθούν οι φάσεις που δημιουργήθηκαν μετά την οξείδωση. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια στις 3 συστάσεις (10, 20 και 30% Ni/Al₂O₃) και στα 3 διαφορετικά θερμοκρασιακά στάδια (800, 900 και 1000 °C) που υποβλήθηκαν στη διαδικασία της οξείδωσης, εμφάνισαν την φάση του κορούνδιου (α-Al₂O₃) και του σπινελίου (NiAl₂O₄), υποδεικνύοντας την πλήρη οξείδωση του Ni στην επιφάνεια των νανოსύνθετων.
3. Η ένταση των κορυφών του σπινελίου αυξάνεται όσο αυξάνει και η θερμοκρασία, ενώ αντίθετα μειώνεται η ένταση των κορυφών του κορούνδιου. Αύξηση του ποσοστού Ni οδήγησε σε αύξηση του βαθμού οξείδωσης κατά τα πειράματα οξείδωσης με συνέπεια την αύξηση του NiAl₂O₄.
4. Κατά την διάρκεια της οξείδωσης το σύνθετο παρέμεινε στους 800 °C για 265h, στους 900 °C για 532h και στους 1000 °C για 224,5h. Και στις 3 περιπτώσεις τα νανοσύνθετα έδειξαν να έχουν καλή συμπεριφορά στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών, λόγω σχηματισμού προστατευτικού επιστρώματος σπινελίου NiAl₂O₄. Αύξηση του ποσοστού Ni στο νανοσύνθετο οδηγεί σε αύξηση της οξείδωσης. Επίσης αύξηση του ποσοστού Ni στο νανοσύνθετο οδηγεί σε αύξηση της δυσθραυστότητας και συνεπώς μείωση των αστοχιών λόγω θερμικού σοκ και κόπωσης της Al₂O₃. Ο σπινέλιος (NiAl₂O₄) και η περικρυσταλλική του παρουσία καθυστερούν το σχηματισμό και την πρόοδο των ρωγμών.
5. Και για τις 3 συστάσεις και για τις θερμοκρασίες, η κινητική της οξείδωσης ακολουθεί το μοτίβο της «παθητικοποίησης», δηλαδή απότομη αρχική αύξηση μάζας που ακολουθείται από σταθεροποίηση της μάζας για όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.
6. Οξείδωση σε χαμηλή θερμοκρασία (800 °C) για τις χαμηλές συστάσεις (10 και 20% Ni/Al₂O₃) οδηγεί σε απώλεια μάζας που ακολουθείται από σταθεροποίηση

της μάζας μετά από 200h έκθεσης σε οξειδωτικές συνθήκες, υποδεικνύοντας ανεπαρκή «παθητικοποίηση». Στην υψηλότερη σύσταση (30% Ni/Al₂O₃), τα δοκίμια εμφανίζουν επαρκή «παθητικοποίηση».

❖ Μεγαλύτερο ποσοστό Ni αυξάνει την πυκνότητα διαταραχών, αυξάνοντας έτσι την δυσθραυστότητα, λόγω αύξησης μήκους μονοπατιού διάδοσης ρωγμής (δημιουργία πεδίου ολίσθησης). Οι ρωγμές αμβλύνουν τοπικά όταν φτάνουν στη διεπιφάνεια κεραμικού/μετάλλου λόγω διαφοράς παραμόρφωσης ψαθυρής μήτρας Al₂O₃ και όλκιμων μεταλλικών επιστρώσεων Ni, δημιουργώντας πόρους στη διεπιφάνεια. Αυτή η αναντιστοιχία θερμικής διαστολής δημιουργεί πόρους στη διεπιφάνεια ασκώντας ακτινική εφελκυστική τάση και έτσι δημιουργούνται αδύναμοι δεσμοί στη διεπιφάνεια. Έτσι, επέρχεται γεφύρωση (bridging) στα άκρα των ρωγμών από τα όλκιμα μεταλλικά σωματίδια Ni, συγκρατώντας τις ρωγμές και αυξάνοντας την δυσθραυστότητα.

❖ Στην αρχή της οξείδωσης το Ni οξειδώνεται πρώτο στην επιφάνεια δημιουργώντας οξείδια NiO. Έπειτα, και όσο προχωράει η οξείδωση, αντιδρούν με την μήτρα Al₂O₃ σχηματίζοντας σπινέλιο NiAl₂O₄. Το πάχος του σπινελίου NiAl₂O₄ είναι μικρό και τα σωματίδια Ni διαχέονται στα όρια των κόκκων Al₂O₃. Μετέπειτα, δημιουργείται πυκνό στρώμα NiAl₂O₄ και έτσι ελέγχεται η οξείδωση με το να μπλοκάρεται η διαδικασία διάχυσης των ιόντων O²⁻ ανάμεσα σε Ni και Al₂O₃. Έτσι, μεγαλύτερο ποσοστό Ni οδηγεί στο σχηματισμό πιο πυκνού στρώματος NiAl₂O₄ ελέγχοντας την οξείδωση.

7. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (900 και 1000 °C), οι πιο φτωχές συστάσεις (10 και 20% Ni/Al₂O₃) εμφανίζουν πιο έντονη απώλεια μάζας σε σχέση με τις αντίστοιχες συστάσεις στην χαμηλή θερμοκρασία των 800 °C, λόγω αύξησης ρυθμού οξείδωσης και διάχυσης ιόντων O²⁻. Η σύσταση 30% Ni/Al₂O₃ παρουσιάζει καλή συμπεριφορά και στις υψηλότερες θερμοκρασίες (1000 °C), κάτι το οποίο (αναφορά συμπέρασμα 6) οφείλεται στη δημιουργία περισσότερων και μεγαλύτερου πάχους προστατευτικών οξειδίων σπινελίου NiAl₂O₄ και στην αύξηση της δυσθραυστότητας.
8. Από τον χαρακτηρισμό της τομής των σύνθετων (SEM) διαπιστώθηκε ότι η οξείδωση του Ni είχε προχωρήσει προς το εσωτερικό των σωματιδίων του Ni.
9. Η οξείδωση παρατηρήθηκε περικρυσταλλικά των κόκκων Al₂O₃ με τη μορφή σπινελίου (NiAl₂O₄), λόγω χαμηλής διεπιφανειακής ενέργειας.

10. Αύξηση του ποσοστού Ni οδηγεί σε αύξηση του πορώδους μετά την οξείδωση, η οποία συνδέεται με την αύξηση του νικελιούχου σπινελίου (NiAl_2O_4) καθώς και με την εξωτερική διάχυση των ιόντων Ni^{+2} κατά την οξείδωση.
11. Στη διεπιφάνεια $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ανιχνεύθηκε μικροπορώδες το οποίο αποδίδεται στην διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ κεραμικής μήτρας Al_2O_3 και μεταλλικής ενίσχυσης Ni. Κατά την ψύξη και λόγω υψηλότερου συντελεστή θερμικής διαστολής, η συρρίκνωση του Ni είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της μήτρας Al_2O_3 σχηματίζοντας έτσι πόρους στη διεπιφάνεια.

4.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κατά τη διάρκεια της έρευνας που έγινε γύρω από τα νανοσύνθετα με κεραμική μήτρα και επιστρώσεις μεταλλικών σωματιδίων και ειδικότερα της κεραμικής μήτρας από αλούμινα με επιστρώσεις νικελίου, βρέθηκαν κάποιες ενδιαφέρουσες έρευνες γύρω από το θέμα αυτό. Αρχικά πρέπει να επισημανθεί ότι ο τρόπος παρασκευής κεραμικών υλικών είναι αρκετά πολύπλοκος και εξαρτάται από αρκετές και σημαντικές παραμέτρους.

Μια πάρα πολύ σημαντική παράμετρος είναι η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, εκεί δηλαδή που ουσιαστικά «δένει» το μίγμα και οι κόκκοι μεταξύ τους. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης με ενδιαφέροντα αποτελέσματα, όπως η πίεση εν θερμώ και η SPS (Spark Plasma Sintering). Θα ήταν ενδιαφέρον, λοιπόν, να ερευνηθούν και αυτοί οι τρόποι πυροσυσσωμάτωσης.

Η SPS είναι μια μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης κεραμικών και μεταλλικών σκόνων με θέρμανση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για μικρό χρονικό διάστημα [85]. Μοιάζει με τη συμβατική μέθοδο της πίεσης εν θερμώ HP (Hot Pressure), μόνο που εδώ χρησιμοποιείται παλμικό συνεχές ρεύμα και τα έμβολα δρουν ως θερμαντικές πλάκες.

Σε μια έρευνα των Qinfang Yan, Guillaume Yangshu Wang, Zhengren Huang και Dongliang Jiang, μελετήθηκε η μικροδομή των νανοσύνθετων $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SPS για πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων [84].

Χρησιμοποίησαν αλούμινα γ φάσης (γ - Al_2O_3), η οποία, όπως προαναφέρθηκε, είναι χημικά ενεργή καθώς μετατρέπεται σε αλούμινα α φάσης (α - Al_2O_3) με αύξηση της θερμοκρασίας άνω των $700\text{ }^\circ\text{C}$. Με την χρησιμοποίηση γ - Al_2O_3 και σε συνδυασμό με το υψηλό βήμα θέρμανσης ($200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) κατά την SPS, η αύξηση του μεγέθους της αλούμινας έγινε ταχύτερα σε σχέση με το νικέλιο, με αποτέλεσμα η αλούμινα να «φακελώσει» και να εσωκλείσει τα σωματίδια νικελίου.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου SPS ήταν ενθαρρυντικά έναντι της συμβατικής μεθόδου HP. Επιτεύχθηκαν μικρότεροι κόκκοι, μεγαλύτερη πυκνότητα διαταραχών και πυκνότητα πόρων οδηγώντας σε μεγαλύτερη δυσθραυστότητα.

Μία από τις έρευνες που θα μπορούσε επίσης να είναι μελλοντική έρευνα στο εργαστήριο, ήταν μια έρευνα των Hafiz Muzammil Irshad, Abbas Saeed Hakeem, Bilal Anjum Ahmed, Sharafat Ali, Sadaqat Ali, Sameer Ali, Muhammad Ali Ehsan και Tahar Laoui [131]. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 2 τύποι σκόνων α φάσης αλούμινας (α - Al_2O_3) σαν κεραμική μήτρα, μια σε μέγεθος nm και μια σε μέγεθος μm . Προστέθηκαν σαν μεταλλικοί διασπορείς 3 διαφορετικές συστάσεις (15, 30 και 45% κ.β Ni) νικελίου (Ni) μεγέθους $100\mu\text{m}$. Η μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η SPS. Εν συνεχεία, έγινε αξιολόγηση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυξάνοντας το ποσοστό νικελίου αυξήθηκε και η θερμική αγωγιμότητα, ενώ αντίθετα μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, ανεξαρτήτου του μεγέθους των σωματιδίων κεραμικής μήτρας αλούμινας. Η πυκνότητα και η σκληρότητα μειώθηκαν, ενώ η θερμική διαστολή και η δυσθραυστότητα αυξήθηκαν με την αύξηση του ποσοστού νικελίου. Μείωση του μεγέθους σωματιδίων της κεραμικής μήτρας αλούμινας οδήγησε σε αύξηση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου. Μικρότερο μέγεθος κεραμικής μήτρας αλούμινας σε συνδυασμό με μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου οδήγησε σε αύξηση των θερμικών ιδιοτήτων του σύνθετου σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που χρησιμεύει στην αύξηση αντίστασης των σύνθετων $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ σε θερμικό αιφνιδιασμό.

4.3 Παράρτημα

Προκαταρκτικά πειράματα συμπεριφοράς σε μηχανική διάβρωση

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρατίθενται και αναλύονται κάποια πρώτα αποτελέσματα που αφορούν τη μηχανική διάβρωση των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Τα πειράματα μηχανικής διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Σκυροδέματος του ΤΜΕΥ σύμφωνα με τις παρακάτω συνθήκες:

- Εγκιβωτισμός μπρικετών
- Λείανση 2400 grit
- Στίλβωση 1μ
- Χρόνος αμμοβολής 5 s (αμμοβολή ανά 5 δευτερόλεπτα)
- Γωνία πρόσκρουσης 90°
- Πίεση 2 bar
- Μάσκα 5 mm διατομή
- Απόσταση όπλου - δοκιμίου 10 mm
- Μέσο διάβρωσης - γωνιώδης αλούμινα 170-250 μm
-

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές μηχανικής διάβρωσης φαίνεται στο Σχήμα 4.3.1.

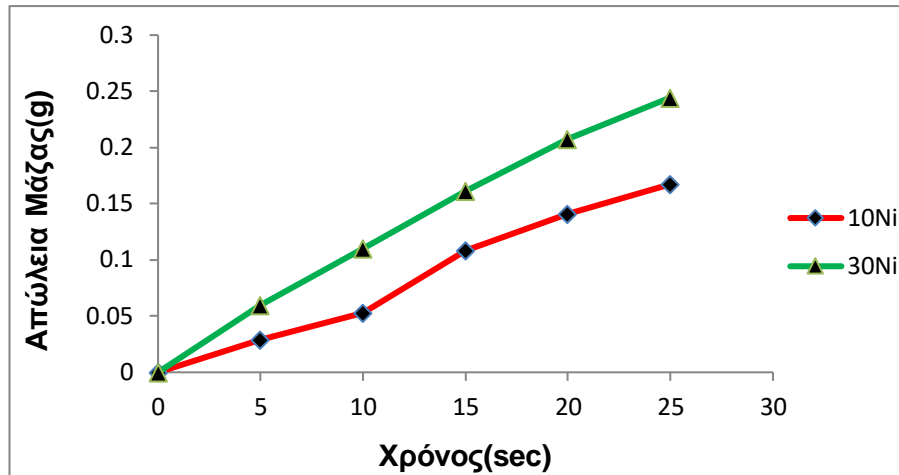


Σχήμα 4.3.1: Συσκευή μηχανικής διάβρωσης

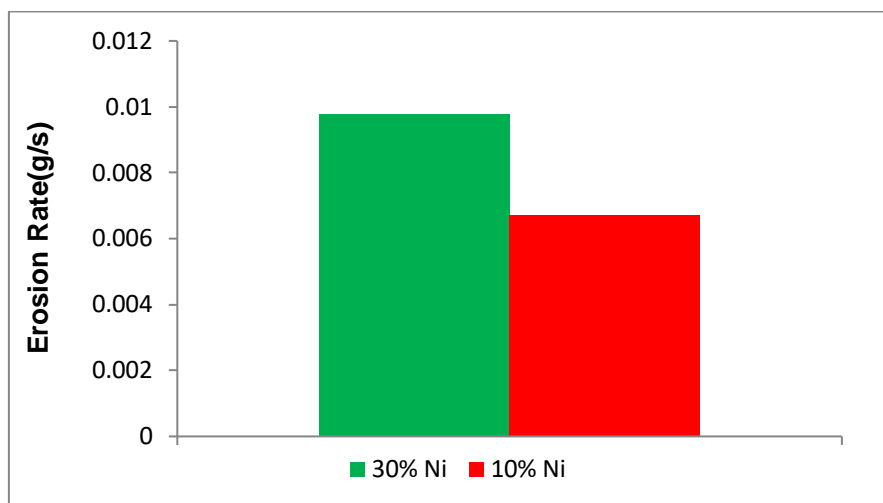
Τα αποτελέσματα μηχανικής διάβρωσης που ακολουθούν αποτελούν πρωταρχικά αποτελέσματα που παρέχουν μία πρώτη ένδειξη της συμπεριφοράς των

υλικών που παρασκευάστηκαν. Συγκεκριμένα στις δοκιμές μηχανικής διάβρωσης εξετάστηκαν τα υλικά: 10% Ni/Al₂O₃ και 30% Ni/Al₂O₃.

Στο Σχήμα 4.3.2 δίνεται το διάγραμμα απομάκρυνσης υλικού σε σχέση με το χρόνο, ενώ στο Σχήμα 4.3.3 δίνεται ο ρυθμός φθοράς.



Σχήμα 4.3.2: Απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο αμμοβολής



Σχήμα 4.3.3: Ρυθμός απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο αμμοβολής για τα δύο υλικά

Με βάση τα δεδομένα των Σχημάτων 4.3.2 και 4.3.3, φαίνεται ότι το ποσοστό του Ni μειώνει την αντίσταση σε μηχανική διάβρωση. Με την αύξηση της ποσότητας σε Ni, ενισχύεται ο πλαστικός και όλκιμος χαρακτήρας του υλικού, μειώνοντας τη σκληρότητά του και αυξάνοντας κατά συνέπεια το ρυθμό φθοράς.

4.4 Βιβλιογραφία

1. D.D.L Chung, Composite Materials: Science and Applications, Springer, 2010
2. Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, Σύνθετα Υλικά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007
3. Κ. Γαλιώτης, Δ. Μουζάκης, Γ. Χ. Ψαρράς, Σύνθετα Υλικά, Εκτυπωτικό Κέντρο Πανεπιστημίου Πατρών, 2004
4. W.D. Callister, JR., Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
5. Hideo Awaji, Seong-Min Choi, Eisuke Yagi, Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites, Mechanics of Materials, 34, 2002, 411–422
6. W. Krenkel, Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications, Willey Publishers, 2008
7. Young-In Lee, Jun-Tae Lee, Yong-Ho Choa, Effects of Fe–Ni alloy nanoparticles on the mechanical properties and microstructures of Al₂O₃/Fe–Ni nanocomposites prepared by rapid sintering, Ceramics International, 38, 2012, 4305-4312
8. http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/strength-temp/basic.html
9. Jingguo Li, Lian Gao, Jingkun Guo, Mechanical properties and electrical conductivity of TiN–Al₂O₃ nanocomposites, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2003, 69–74
10. K. Niihara, New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites, Journal of Ceramic Society of Japan, 99, 1991, 974-982
11. H. Yoshida, Y. Kato, T. Hattori, Photoinduced non-oxidative coupling of methane over silica-alumina and alumina around room temperature, Chemical Communications, 21, 1998, 2389-2390
12. J. Liu, Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, Journal of the European Ceramic Society, 32, 2012, 4185-4193
13. M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, 1st Edition, William-Andrew Publishing, 2001
14. R.Z. Chen, W.H. Tuan, Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites, Journal of the European Ceramic Society, 19, 1999, 463-468
15. C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, Progress in Materials Science, 46, 2001, 1-184

16. <https://www.cementequipment.org/home/cement-grinding-system/grinding-ball-data/>
17. R.S Fediuk, R.A Ibragimov, V.S Lesovik, A.A Pak, V.V Krylov, M.M Poleschuk, N.Y Stoyushko, N.A Gladkova, Processing equipment for grinding of building powders, Materials Science and Engineering, IOP Conference Series, 327, 2018
18. Qiuyuan Feng, Tingju Li, Haitao Teng, Xiaoli Zhang, Yu Zhang, Changsheng Liu, Junze Jin, Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition, Surface and Coating Technology, 202, 2008, 4137-4144
19. J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, H.J Meyer, Synthesis of thermoelectrical materials by mechanical alloying in planetary ball mills, Powder Technology, 105, 1999, 149-154
20. P. Patro, R.K. Lenka, T. Mahata, Shape Forming and Sintering of Ceramics, In book: Chapter 1, Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials, Volume-II: Processing and Functionalization of Materials, 2022, 1-54
21. Α. Λεκάτου, Βιομηχανικά Κράματα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2005, 205-209
22. N. Kantiranis, A. Filippidis, S. Vouta, A. Drakoulis, Th. Koutles, E. Tzamos, The cation exchange capacity of industrial minerals and rocks of Milos island, 11th Congress of the Geological Society of Greece, 2007, 775-780
23. Α. Τσιραμπίδης, Ελαφρά Αδρανή και Χαλαζιακή Άμμος: Παραγωγή-Ιδιότητες-Είδη, Ημερίδα «Αδρανή πετρώματα και δομικοί λίθοι» Α.Π.Θ., 2003, 23-47
24. https://www.oryktosploutos.net/2017/05/2016_29/
25. Κ. Μιχαηλίδης, Μ. Βαβελίδης, Α. Φιλιππίδης, Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ, 1987
26. https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/world_statistics/2010s/WMP_2014_2018.pdf
27. Δ. Κ. Υφαντής, Υλικά: Διάβρωση και Προστασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, 2008, 7-64
28. Α. Λεκάτου, Η Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων με Απλά Λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, 21-36
29. W.D. Callister, JR, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008, 498-499

30. Bogdan Szczygiel, Malgorzata Kolodziel, Coatings and their Corrosion Resistance, *Electrochimica Acta*, 50, 2005, 4188-4195
31. Alina Crina Ciubotariu, Lidia Benea, Magda Lakatos Varsanyi, Viorel Dragan, Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of Al₂O₃-Ni nanocomposite coatings, *Electrochimica Acta*, 53, 2008, 4557-4563
32. B. Baroux, D. Gorse, In *Modelling aqueous corrosion: from individual pits to system management*, K.R. Tretheway and P.R Roberge (eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 266, 1994, 201-238
33. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G Thompson, Y.P Virmani, J.H Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, 2002, 156
34. Sharifi Golrua, M.M. Attara, B. Ramezanzadeh, Studying the influence of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050S, *Progress in Organic Coatings*, 77, 2014, 1391–1399.
35. F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhauser, Interface behavior in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 3063-3073
36. G. Schmitt, No Major Technological Progress without New Solutions in Corrosion Mitigation and Service Integrity Management, WCO Workshop at EUROCORP Edinburg/Scotland, organized by the European Federation of Corrosion, U.K, Sept.11 2008
37. Aezeden Mohamed, Fatigue and Corrosion Behavior of Nickel Alloys in Saline Solution, *International Journal of Modern Engineering Research*, 3, 2013, 1529-1533
38. D. R. Gaskell, *Introduction to metallurgical Thermodynamics*, 2nd Edition, Hemisphere Publishing Corporation, 1981
39. N. Birks, G.H Meier, F.S Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2nd Edition, Cambridge University Press, 2006
40. D. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 1st Edition, Elsevier Corrosion Series, Oxford U.K., 2008
41. P. Kofstad, *High Temperature corrosion*, Elsevier Science Publishing CO. INC. N.Y., 1988
42. C. Wagner, Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures, *Corrosion Science*, 5, 1965, 751-764

43. N. B. Pilling and R.E Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures, The Journal of the Institute of Metals 1923-Πρωτογενής Δημοσίευση 1932, 529-591
44. A. De Aza, Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joints prostheses, Biomaterials, 23, 2002, 937-945
45. A.S Khana, Introduction to high temperature oxidation and corrosion, ASM International, 2002
46. M.A. Smith, W.A. Frazier, B.A. Pregger, Effect of Sulfur on the cyclic oxidation behavior of a single crystalline, nickel base superalloy, Materials Science and Engineering, 203, 1995, 388-398
47. J. L. Smialek, G.M. Meier, High temperature oxidation, Chapter 11 of Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, Wiley Publications, 1987, 293-325
48. I. Levin and D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, Journal of the American Ceramic Society, 81, 1998, 1995-2012
49. G. C. Rybicki and J. L. Smialek, Effect of the θ - α - Al_2O_3 transformation on the oxidation behavior of β -NiAl+Zr, Oxidation of Metals, 31, 1989, 275-304
50. W.E. Lee, W.M Rainforth, Ceramic microstructures: Property control by processing, Chapman and Hall Publications, 1994
51. H. Svensson, M. Christensen, P. Knutsson, G. Wahnström and K. Stiller, Influence of Pt on the metal/oxide interface during high temperature oxidation of NiAl bulk materials, Corrosion Science, 51, 2009, 539-546
52. J. M. Alvarado-Orozco, R. Morales-Estrella, M. S. Boldrick, J. L. Ortiz-Merino, D. G. Konitzer, G. Trápaga-Martínez & J. Muñoz-Saldaña, First Stages of Oxidation of Pt-Modified Nickel Aluminide Bond Coat Systems at Low Oxygen Partial Pressure, Oxidation of Metals, 78, 2012, 269–284
53. H. Lai, High Temperature Oxidation and Corrosion of Ni-based Superalloys for Industrial Gas Turbines, Doctoral Thesis, Department of Applied Physics, Chalmers University, Goteborg Sweden, 2014
54. F.S Pettit, Oxidation Mechanisms for Nickel Aluminum Alloys at Temperatures Between 900 °C and 1300 °C, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239, 1967, 1296-1305

55. F.S. Pettit, E.H. Randklev, E.J. Felten, Formation of NiAl_2O_4 by solid state reaction, *Journal American Ceramic Society*, 49, 1966, 199-203
56. Y. Zengbin, H. Chuanzhen, Z. Bin, L. Hanlian, Z. Hongtao, W. Jun, Effects of particulate metallic phase on microstructure and mechanical properties of carbide reinforced alumina ceramic tool materials, *Ceram Int.*, 40, 2014, 2809–2817
57. J.B. Wachtman, *Mechanical properties of ceramics*, New York: Wiley Publications, 1996
58. K. Konopka, M. Maj, K.J Kurzydłowski, Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Materials Characterization*, 51, 2003, 335–340
59. T.J Nathan, A.J Pottebaum, V. Uz, R.M Laine, The bottom up approach is not always the best processing method: Dense $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ composites, *Advanced Functional Materials*, 24, 2014, 3392–3398
60. P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken, Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method, *Mater. Sci. Eng.*, 90, 2002, 125–132
61. E.D Rodeghiero, O.K Tse, E.P Giannelis, Interconnected metalceramic composites by chemical means, *Synthesizing Advanced Materials*, 47, 1995, 26–28
62. E. Breval, Z. Deng, S. Chiou, C.G. Pantano, Sol–gel prepared Ni–alumina composite materials, part 1, microstructure and mechanical properties, part 1, microstructure and mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, 27, 1992, 26–8.
63. F. Zhou, X. Zhao, C. Yuan, L. Li, Vanadium pentoxide nanowires: hydrothermal synthesis, formation mechanism and phase control parameters, *Crystal Growth and Design*, 8, 2008, 723–727
64. N.J. Van der Laag, M.D Snel, PCMM Magusin, G. With, Structural elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 2417–2424
65. W.H Tuan, H.H Wu, R.Z Chen, Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1997, 735-741
66. W.H Tuan, M.C Lin, Reaction sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ composites, *Journal of Material Science Letters*, 15, 1996, 735–737

67. J. Zygmuntowicz, A. Miazga, K. Konopka, Morphology of nickel aluminate spinel (NiAl_2O_4) formed in the Al_2O_3 -Ni composite system sintered in air, *Composite Theory and Practice*, 14, 2014, 106–110
68. I. Halevy, D. Dragoi, E. Ustundag, A.F. Yue, E.H. Arredondo, J. Hu, M.S. Somayazulu, The effect of pressure on the structure of NiAl_2O_4 , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 107, 2002, 10511–10516
69. C.O. Areal, M.P. Mentrail, A.J.L. Lopez, J.B. Parra, High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method, *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 180, 2001, 253–258
70. R.E. Ayala, D.W. Marsh, Characterization and long-range reactivity of zinc ferrite in high-temperature desulfurization processes, *Industrial and Chemical Research*, 30, 1991, 55–60
71. R.Z. Chen, W.H. Tuan, Interfacial fracture energy of Al_2O_3 /Ni nanocomposites, *Journal of Materials Science Letters*, 20, 2001, 2029-2030
72. J.I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York: Plenum Press, 1981, 62
73. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Κωστανάκη, 2021
74. T. Sekino, T. Nakajima, T. Ueda and K. Niihara, Reduction and sintering of a Nickel-dispersed-alumina composite and its properties, *Journal American Ceramic Society*, 80, 2005, 1139–1148
75. O. Abe, Y. Ohwa and Y. Kuranobu, Possibility of enhanced strength and self recovery of surface damages of ceramics composites under oxidation conditions, *Journal European Ceramic Society*, 26, 2005, 689–695
76. W.P. Tai and T. Watanabe, Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 reinforced by submicrometer Co particles, *Journal Materials Science*, 33, 1998, 5795–5801
77. A. Sawaguchi, K. Toda and K. Niihara, Mechanical and electrical properties of Al_2O_3 -SiC nano-composites, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 99, 1991, 510–513
78. D. Maruoka, T. Itaya, T. Misaki and M. Nanko, Recovery of mechanical property of Nano-Co particles dispersed Al_2O_3 via high temperature oxidation, *Materials Transactions*, 53, 2012, 1816–1821

79. A.L. Salas-Villasenor, J. Lemus-Ruiz, M. Nanko and D. Maruoka, Crack disappearance by high temperature oxidation of alumina toughened by Ni nanoparticles, *Advanced Materials Research*, 68, 2009, 34–43
80. S.K. Lee, K. Takahashi, M. Yokouchi, H. Suenaga and K. Ando, High temperature fatigue strength of crack healed Al_2O_3 toughened by SiC whiskers, *Journal American Ceramic Society*, 87, 2004, 1259–1264
81. D. Maruoka, Y. Sato and M. Nanko, Crack healing effectiveness of nano Ni-SiC-Co-dispersed alumina hybrid materials, *Advanced Materials Research*, 89, 2010, 365–370
82. D. Maruoka and M. Nanko, Crack healing of nano Ni- Al_2O_3 hybrid materials via high temperature oxidation, *Materials Science Forum*, 696, 2011, 378–383
83. D. Maruoka and M. Nanko, Recovery of mechanical strength by surface crack disappearance via thermal oxidation for nano-Ni/ Al_2O_3 hybrid materials, *Ceramics International*, 39, 2013, 3221–3229
84. Q. Yan, Z. Huang, G. Wang, D. Jiang, A microstructure study of Ni/ Al_2O_3 composite ceramics, *Journal Alloys Compounds*, 461, 2008, 436–439.
85. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark Plasma Sintering of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 2002, 1921-1927
86. J. Michalski, T. Wejrzanowski, R. Pielaszek, K. Konopka, W. Łojkowski, K.J Kurzydłowski, Application of image analysis for characterization of powders, *Materials Science-Poland*, 23, 2005, 79–86
87. K. Konopka, Nickel aluminate spinel (NiAl_2O_4) in Al_2O_3 -Ni composites, *Inżynieria Materiałowa.*, 3, 2010, 457–493
88. W.H Tuan, MCHH Wu, Preparation of Al_2O_3 /Ni composites by pressureless sintering in H_2 , *Ceramics International*, 21, 1995, 221–225
89. Α. Λεκάτου, Η Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων με Απλά Λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, 116-121
90. Α. Κοντόπουλος, Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά, Αθήνα, 1983, 238-239
91. Χ.Π Φτίκος, Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2005
92. D.H. Hubble, Chapter 3: Steel Plant Refractories, in Book: Ironmaking, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, 1999, 161-228
93. Harbison-Walker Company, Handbook of Refractory Practice, 2005, 16-17

94. M.W. Vance, K.J. Moody, Steel Plant Refractories Containing Alphasbond Hydrated Alumina, Alcoa (Aluminum Company of America) Industrial Chemicals Technical Bulletin, 1996, 1-31
95. X.H Jin, L. GaO, J. Sun, Highly transparent alumina spark plasma sintered from common grade commercial powder: The effect of powder treatment, Journal of the American Ceramic Society, 93, 2010, 1232-1236
96. R. Morrell, Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics, Part 2, Data Reviews, Section I, High-alumina ceramic, H.M.S.O Publishers, London, 1987
97. A. Krell, The effects of load, grain size and grain boundaries on the hardness of alumina, In Book: 22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 19, 2010, 159-168
98. A. Krell, J. Klimke, Effects of homogeneity of particle coordination on solid state sintering of transparent alumina, Journal of the American Ceramic Society, 89, 2006, 1985-1992
99. Harbison-Walker Company, Handbook of Refractory Practice, 2005, 308-309
100. <https://www.rhimagnesita.com/wp-content/uploads/2019/11/steel-ladles-1909-en-190917-eb-mon.pdf>
101. <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-bauxi.pdf>
102. Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Η εξορυκτική/μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα, Στατιστικά δεδομένα 2014, 2015, 11-12
103. Sahai Yogeshwar, Emi Toshihiko, Tundish technology for clean steel production, World Scientific Publishing Co. Pte, 2007, 174-175
104. William D. Callister, Jr, G. David G. Rethwisch, Materials science and engineering. An introduction, 8th edition, 2015, Appendix B-A22, Tables B.2-B.4-B.5-B.7-B.8-B.9
105. William D. Callister Jr, David G. Rethwisch, Materials science and engineering. An introduction, 8th edition, 2015, 503-508
106. William D. Callister Jr, David G. Rethwisch, Materials science and engineering. An introduction, 8th edition, 2015, 655-656
107. William D. Callister Jr, David G. Rethwisch, Materials science and engineering. An introduction, 8th edition, 2015, 478-479

- 108.V.S Stubican, S.P. Ray, Phase Equilibria and Ordering in the System Zr_2O_3 -CaO, *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 1977, 534-537
- 109.Muhammad Yasir, Cheng Zhang, Wei Wang, Peng Xu, Lin Liu, Wear behaviors of Fe-based amorphous composite coatings reinforced by Al_2O_3 particles in air and in NaCl solution, *Materials and Design*, 88, 2015, 207–213
- 110.S.K. Dhoke, A.S. Khana, Electrochemical impedance spectroscopy study of nano-alumina modified alkyd based waterborne coatings, *Progress in Organic Coatings*, 74, 2012, 92-99
- 111.S.K. Dhoke, T. Jai Mangal Sinha, A.S Khana, Effect of nano- Al_2O_3 particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings, *Journal of Coatings Technology and research*, 6, 2009, 353-368
- 112.T.C. Wang, R.Z. Chen, W.H Tuan, Oxidation resistance of Ni-toughened Al_2O_3 , *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2003, 927-934
- 113.Guo-Jun Li, Xiao-Xian Huangb, Jing-Kun Guob, Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 /Ni nanocomposites by a chemical method, *Materials Research Bulletin*, 38, 2003, 1591-1600
- 114.C. Leon, E. Garcia, J. Garcia-Guerra, J. Gonzalez-Sanchez, Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni-P and Ni-P- Al_2O_3 coatings in artificial seawater, *Surface & Coatings Technology*, 205, 2010, 2425-2431
- 115.Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd edition, Prentice Hall Publisher, 1996, 408-420
- 116.Nan Mu, High temperature oxidation behavior of Ni+(gamma) Ni_3Al alloys and coatings modified with Pt and reactive elements, Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, 2007, 5-8
- 117.E. Dorre, H. Hubner, Alumina: Processing, Properties and Applications, Springer-Verlag Publisher, Berlin, 1984, 1-267
- 118.[CA-January-2023.pdf \(thermansys.com\)](#)
- 119.C.A Dostal, Engineered Materials Handbook: Composites, Volume 1, CRC Press Publishers, 1987
- 120.T. Sekino, T. Nakajima, K. Niihara, Mechanical and magnetic properties of nickel dispersed alumina-based nanocomposite, *Materials Letters*, 29, 1996, 165-169

- 121.W.H Tuan, R. J. Brook, The toughening of Alumina with Nickel inclusions, *Journal of European Society Ceramics*, 6, 1990, 31-37
- 122.S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism, Magnetic Characteristics and Engineering Applications*, 1st Edition, Oxford Science Publications, 1984
- 123.R. Kamel, A. Reffat, On the effect of lattice disorders on the reversible magnetization process in pure nickel, *Solid State Communications*, 8, 1970, 821-823
- 124.H. Awaji, *Strength of Ceramic Materials*, 1st Edition, Corona Publication, Tokyo, 2001
- 125.H.V Pham, D. Maruoka, M. Nanko, Influences of Al₂O₃ grain size on high temperature oxidation of nano-Ni/Al₂O₃ composites, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 2016, 120-123
- 126.R.W Davidge, T.J Green, The Strength of two-phase ceramic/glass materials, *Journal of Materials Science*, 3, 1968, 629-634
- 127.A.F. Ashby, F.J. Blunt, M. Bannister, Flow characteristics of highly constrained metal wires, *Acta Metallurgica*, 37, 1989, 1847-1857
- 128.B. Budiansky, J.C Amaziga, A.G Evans, Small scale crack bridging and the fraction toughness of particulate reinforced ceramics, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 36, 1988, 167-187
- 129.M. Sakai, The quest of fracture mechanism of ceramic materials, *Bulletin of Ceramic Society of Japan*, 27, 1992, 281-287
- 130.A.A Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 221, 1921, 163-198
- 131.Hafiz Muzammil Irshad, Abbas Saeed Hakeem, Bilal Anjum Ahmed, Sharafat Ali, Sadaqat Ali, Sameer Ali, Muhammad Ali Ehsan, Tahar Laoui, Effect of Ni content and Al₂O₃ particle size on the thermal and mechanical properties of Al₂O₃/Ni composites prepared by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 76, 2018, 25-32
- 132.R.E. Flinn, P.K. Trojan, *Engineering Materials and their Applications*, 4th Edition, John Wiley and Sons Publishing, 1990
- 133.S.S Akhtar, A computational and experimental study on the effective properties of Al₂O₃-Ni composites, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14, 2017, 766-778

- 134.S. Ivanov, Propagation of nonequilibrium phonons in ceramic materials, Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, 102, 1992, 123-129
- 135.D. Hasselman, K. Y Donaldson, A.I. Geiger, Effect of reinforcement particle size on the thermal conductivity of a particulate-silicon carbide-reinforced aluminum matrix composite, Journal of American Ceramic Society, 75, 1992, 3137-3140
- 136.A. Λεκάτου, Η Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων με Απλά Λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, 193
- 137.A. Λεκάτου, Η Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων με Απλά Λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, 341-342
- 138.E.N Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος II: Τάξη, Αταξία, Συσχετίσεις, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2003, 269-270
- 139.A.M Καρακασίδης, Σημειώσεις Κεραμικά Υλικά, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, 2007
- 140.K.K Chawla, Σύνθετα Υλικά Επιστήμη και Τεχνολογία, 4^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2021
- 141.H. Chokshi, J.R. Porter, Creep Deformation of an Alumina Matrix Composite Reinforced with Silicon Carbide Whiskers, Journal of the American Ceramic Society, 68, 1985, 144-145
- 142.<https://www.ge.com/news/reports/tag/CMCs>
- 143.A.G Basutkar, A. Kolekar, A Review on Properties and Applications of Ceramic Matrix Composites, International Journal of Innovation and Scientific Research, 2, 2015, 28-30