



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ

ΜΑΥΡΟΣ ΗΡΑΚΛΗΣ

*Ανάπτυξη σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας
και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής
συμπεριφοράς τους*

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών της Σχολής Επιστημών και Τεχνολογιών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν
υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202,
παράγραφος 2»*

Ημερομηνία αίτησης του κ. Μαύρου Ηρακλή: 31-10-2007

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 09-11-2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επιβλέπων: Λεκάτου Αγγελική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Μέλη: Ματίκας Θεόδωρος Καθηγητής,

Γουρνης Δημήτριος Αναπληρωτής Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 09-11-2007

Τίτλος: «Ανάπτυξη σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους»

Ημερομηνία Ανασυγκρότησης Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:
10-12-2010

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επιβλέπων: Λεκάτου Αγγελική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Μέλη: Ματίκας Θεόδωρος Καθηγητής,

Καράντζαλης Αλέξανδρος Λέκτορας

Διορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

1. Λεκάτου Αγγελική (Αναπ. Καθ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
2. Ματίκας Θεόδωρος (Καθ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
3. Καράντζαλης Αλέξανδρος (Λεκ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
4. Καρακασίδης Μιχαήλ (Καθ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
5. Μπέλτσιος Κωσταντίνος (Καθ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
6. Παϊπέτης Αλκιβιάδης (Αναπ. Καθ. Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών)
7. Λουλούδη Μαρία (Καθ. Τμήματος Χημείας Παν. Ιωαννίνων)

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Αριστα» στις 06-03-2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

**Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής**

Τουτουτζόγλου Ξανθή

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Τύποι σύνθετων μήτρας αλουμινίου	3
1.2	Κύριες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων	4
1.2.1	Χύτευση με ανάδευση	7
1.2.1.1	Χύτευση με ανάδευση – Άλατα αλογόνων	9
1.3	Εφαρμογές σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου	10
1.3.1	Σύνθετα αλουμινίου – μεμονωμένων σωματιδίων ενίσχυσης	11
2	Διαβροχή.....	15
2.1	Διαβροχή.....	15
2.2	Παράγοντες που μειώνουν τη διαβροχή	19
2.3	Μέθοδοι βελτίωσης της διαβροχής	21
2.3.1	Προσθήκη κραματικών στοιχείων	22
2.3.2	Επεξεργασία των σωματιδίων ενίσχυσης	26
3	Στερεοποίηση. Αλληλεπίδραση σωματιδίου ενίσχυσης – μετώπου στερεοποίησης	29
3.1	Κατανομή σωματιδίων	29
3.1.1	Συσσωμάτωση	29
3.1.2	Καθίζηση	30
3.1.3	Εγκολλησιμότητα – Απώθηση από το μέτωπο στερεοποίησης.....	32
3.2	Κατευθυνόμενη στερεοποίηση.....	33
3.2.1	Θερμικές ιδιότητες υλικών – Θερμικό μοντέλο	34
3.2.2	Κινητική σωματιδίων – Κινητικό μοντέλο	35
3.3	Αλληλεπίδραση σωματιδίου και δένδριτικής διεπιφάνειας	42
3.4	Στερεοποίηση πολλαπλής κατεύθυνσης	44
4	Φθορά σύνθετων υλικών	47
4.1	Παράγοντες που επηρεάζουν τη φθορά των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου	48
4.1.1	Επίδραση εξωτερικών παραγόντων.....	49
4.1.1.1	Κάθετα εφαρμοζόμενο φορτίο	49
4.1.1.2	Ταχύτητα και απόσταση ολίσθησης	52
4.1.1.3	Επίδραση της θερμοκρασίας	54
4.1.1.4	Υφή επιφάνειας και σκληρότητα αντιμαχόμενου σώματος	55
4.1.1.5	Ονομαστική/Πραγματική περιοχική επαφής	56
4.1.2	Επίδραση εσωτερικών παραγόντων	56
4.1.2.1	Μέγεθος και σχήμα φάσης ενίσχυσης	56

4.1.2.2	Επίδραση διαφορετικών τύπων φάσης ενίσχυσης.....	60
4.1.2.3	Επίδραση του κλάσματος όγκου της φάσης ενίσχυσης.....	64
4.1.2.4	Επίδραση πορώδους.....	66
4.1.2.5	Επίδραση διαβροχής.....	67
4.1.2.6	Επίδραση τύπου μήτρας.....	68
4.1.3	Επίδραση του μηχανικά αναμιγμένου επιστρώματος λόγω τριβής	71
4.1.4	Θραύσματα φθοράς.....	76
4.2	Μηχανισμοί φθοράς.....	80
4.2.1	Κλασσική θεωρία φθοράς.....	80
4.2.2	Θεωρία φθοράς με αποφλοιώση.....	81
4.2.3	Θεωρία τριβής.....	83
4.2.4	Τριβοστοιβάδα.....	84
5	Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου και σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου ..	89
5.1	Εισαγωγή.....	89
5.2	Μορφές διάβρωσης.....	91
5.2.1	Γενική διάβρωση.....	92
5.2.2	Διάβρωση οπών και τοπική διάβρωση.....	92
5.3	Καμπύλες πόλωσης - Εισαγωγή.....	95
5.3.1	Καμπύλες πόλωσης.....	95
5.3.2	Κυκλική πόλωση.....	97
5.4	Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου.....	100
5.5	Διάβρωση σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου.....	102
5.5.1	Επίδραση φάσεων ενίσχυσης.....	103
5.5.2	Επίδραση της μικροδομής του σύνθετου υλικού.....	106
5.5.3	Ενδομεταλλικές ενώσεις.....	108
6	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	117
6.1	Κατασκευή καλουπιού για τη χύτευση των σύνθετων.....	117
6.2	Χύτευση σύνθετων υλικών.....	118
6.2.1	Τροποποίηση σύνθετο A6060-KBF ₄	118
6.2.2	Σύνθετα υλικά μήτρας Al με TiC σωματίδια ενίσχυσης.....	119
6.2.3	Χύτευση σύνθετων υλικών μήτρας Al με διαλυτοποίηση Al~30 vol% TiC.....	120
6.3	Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις των μικροδομών.....	121
6.4	Μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης.....	122

6.5	Μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων σε συνθήκες ηλεκτροχημικής διάβρωσης	124
6.5.1	Ηλεκτρόδια.....	126
6.5.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	127
6.5.3	Κυκλική πόλωση.....	127
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ		129
7	Μελέτη μικροδομών των υλικών που παρασκευάστηκαν.....	129
7.1	Επίδραση προσθήκης άλατος KBF_4	130
7.2	Επίδραση ταυτόχρονης προσθήκης άλατος KBF_4 και TiC σωματιδίων ενίσχυσης σε υψηλό ποσοστό	135
7.3	Παρασκευή σύνθετων υλικών με απευθείας προσθήκη άλατος KBF_4 και σωματιδίων TiC - Ανάλυση μικροδομών	140
7.4	Παρασκευή σύνθετων υλικών με διαλυτοποίηση - Ανάλυση μικροδομών	144
7.4.1	Σύνθετα $Al6060-5TiC$ και $Al6060-15TiC$	144
7.4.2	Σύνθετο $Al319-5TiC$	147
7.4.3	Σύνθετα $Al-20Cu/TiC$ και $Al-20CuFeNi/TiC$	155
7.4.4	Σύνθετα $Al356-5TiC$ και $Al356-15TiC$	159
7.4.5	Μονολιθικό υλικό $Al-7Mg-5Si$	163
7.4.6	Σύνθετα $AlMgSi-5TiC$ και $AlMgSi-15TiC$	166
	Α. Επίδραση TiC στην εκλέπτυνση του πρωτογενούς $\alpha-Al$	171
	Β. Επίδραση TiC στη ενδομεταλλική φάση Mg_2Si	171
7.5	Αλληλεπίδραση σωματιδίων ενίσχυσης – μετώπου στερεοποίησης: εκλέπτυνση κόκκου, απώθηση-παγίδευση-εγκολλισμός σωματιδίων.....	174
7.5.1	Αλληλεπίδραση σωματιδίων TiC και ισοαξονικών μη δενδριτικών κόκκων.....	174
7.5.2	Αλληλεπίδραση σωματιδίων TiC και δενδριτικών κόκκων.....	178
8	Μελέτη συμπεριφοράς μονολιθικών και σύνθετων υλικών σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης.....	185
8.1	Μονολιθικό $Al-7Mg-5Si$ και σύνθετα $Al-7Mg-5Si/5TiC$ και $Al-7Mg-5Si/15TiC$	186
8.1.1	Ρυθμοί φθοράς	188
8.1.2	Ίχνος φθοράς.....	189
8.1.3	Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα).....	196
8.1.4	Συντελεστής τριβής.....	199
8.2	Μονολιθικό $Al356$ και σύνθετα $Al356-5TiC$ και $Al356-15TiC$	201
8.2.1	Ρυθμοί φθοράς	204
8.2.2	Ίχνος φθοράς.....	204

8.2.3	Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα).....	213
8.2.4	Συντελεστής τριβής.....	215
8.3	Μονολιθικό Al6060 και σύνθετα Al6060-5TiC και Al6060-15TiC	217
8.3.1	Ρυθμοί φθοράς	219
8.3.2	Ίχνος φθοράς.....	220
8.3.3	Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα).....	226
8.3.4	Συντελεστής τριβής.....	228
8.4	Μηχανισμός φθοράς	229
8.5	Σύγκριση μονολιθικών και σύνθετων υλικών.....	231
8.5.1	Απώλειες όγκου των μονολιθικών και σύνθετων υλικών.....	232
8.5.2	Ρυθμοί φθοράς των μονολιθικών και σύνθετων υλικών.....	235
8.5.3	Ίχνη φθοράς των μονολιθικών και σύνθετων υλικών	237
8.5.4	Προϊόντα φθοράς (θραύσματα) για τα μονολιθικά και σύνθετα υλικά	242
8.5.5	Συντελεστές τριβής μονολιθικών και σύνθετων υλικών	246
9	Μελέτη συμπεριφοράς μονολιθικών και σύνθετων υλικών σε συνθήκες διάβρωσης	251
9.1	Μήτρα Al-7Mg-5Si και σύνθετα AlMgSi-5%TiC, AlMgSi-15%TiC.....	252
9.1.1	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	252
9.1.2	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al7Mg5Si και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	255
9.1.3	Μηχανισμός εξέλιξης διάβρωσης στη μήτρα AlMgSi	262
9.1.4	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS	264
9.1.5	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al7Mg5Si και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS.....	265
9.2	Μήτρα Al356 και σύνθετα Al356-5%TiC, Al356-15%TiC	270
9.2.1	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	270
9.2.2	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	271
9.2.3	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS	277
9.2.4	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS.....	279
9.3	Μήτρα Al6060 και σύνθετα Al6060-5%TiC, Al6060-15%TiC	285
9.3.1	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	285
9.3.2	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.....	286
9.3.3	Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS	290
9.3.4	Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS.....	291

9.4	Σύγκριση των κυκλικών καμπύλων πόλωσης ανάλογα τον τύπο της μήτρας των υλικών	295
9.4.1	Μονολιθικά υλικά Al6060, Al356 και AlMgSi.....	295
9.4.2	Σύνθετα Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC.....	297
9.4.3	Σύνθετα Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC	299
9.5	Επίδραση διαβρωτικού μέσου.....	302
9.5.1	AlMgSi μονολιθικής μήτρας και σύνθετα	302
9.5.2	Al356 μονολιθικής μήτρας και σύνθετα.....	304
9.5.3	Al6060 μονολιθικής μήτρας και σύνθετα.....	305
10	Συμπεράσματα	309
11	Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.....	315
12	Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά – Συνέδρια	317
13	Βιβλιογραφία	319

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. **Λεκάτου Αγγελική**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα τα χρόνια στα οποία συνεργαστήκαμε είτε ως προπτυχιακός φοιτητής είτε ως υποψήφιος διδάκτορας, η ενθάρρυνσή της, οι συμβουλές της και η αμεσότητα στην μεταξύ μας επικοινωνία ήταν πολύτιμοι παράγοντες για μένα, οι οποίοι συντέλεσαν στο να καταφέρω να ολοκληρώσω με επιτυχία την πορεία μου μέσα στο πανεπιστήμιο. Η οργάνωσή της και ο τρόπος εργασίας της αποτελούν πολύτιμα εργαλεία για τον καθένα.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής, τον κ. **Ματίκα Θεόδωρο**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άφογη συνεργασία και κυρίως για την ενθάρρυνση του στην ιδέα της αρχής μιας διδακτορικής διατριβής, τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ (ίσως και κάτι παραπάνω) το οφείλω στον κ. **Καράντζαλη Αλέξανδρο**, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Από τα χρόνια της πτυχιακής μου εργασίας μέχρι την τελευταία μέρα της παρούσας διατριβής ήταν συνεχώς δίπλα μου. Οι συμβουλές, οι παρατηρήσεις του και οι ιδέες του συνέβαλαν τα μέγιστα για την ολοκλήρωση της κάθε εργασίας μου. Οι ευχάριστες στιγμές τόσο μέσα στο πανεπιστήμιο αλλά και έξω από αυτό που περάσαμε μαζί θα μου μείνουν αξέχαστες για όλη μου τη ζωή. Long live Rock n Roll Alex...

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσαν στη διδακτορική διατριβή μου. Τον κ. **Καρακασίδη Μιχαήλ**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον κ. **Μπέλτσιο Κωσταντίνο**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον κ.

Παιπέτη Αλκιβιάδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και, τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. **Λουλούδη Μαρία** Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που δέχτηκε να μετέχει στην επταμελή επιτροπή μου και για το χρόνο που μου αφιέρωσε.

Τέσσερα και πλέον χρόνια στα Εργαστήρια Μεταλλουργίας του τμήματος συνεργάστηκα άψογα με έναν άνθρωπο ο οποίος μου έμαθε την έννοια του Μηχανικού στον τρόπο σκέψης και λειτουργίας του. Ο κ. **Γεωργάτης Μανώλης**, Μεταλλουργός Μηχανικός, ήταν πάντα εκεί σε κάθε πρόβλημα που προέκυπτε και με τις ιδέες του συνέβαλε στην άμεση επίλυσή του. Επίσης ήταν και ο άνθρωπος ο οποίος μου εμπιστεύτηκε τη μελέτη ενός κράματος το οποίο ο ίδιος σκέφτηκε και παρασκεύασε. Για την επιστημονική του βοήθεια αλλά και για τις γενικότερες κουβέντες που έκαναν το κλίμα στο εργαστήριο πιο ευχάριστο, θέλω να ευχαριστήσω και τον κ. **Κλεφτάκη Σπύρο**, Μεταλλουργό Μηχανικό.

Επιπλέον, ένα θερμό ευχαριστώ το οφείλω στον κ. **Δρακόπουλο Βασίλειο**, Ειδικό Λειτουργό Επιστήμονα Α' από το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής στην Πάτρα και την κ. **Παπαδοπούλου Λαμπρινή**, Λέκτορα του Τμήματος Γεωλογίας, του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Οικονομικής Κοιτασματολογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για τις πραγματικά πολύτιμες βοήθειές τους κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων S.E.M.

Από τα εργαστήρια στα οποία πραγματοποιήθηκε η παρούσα διατριβή πέρασαν δεκάδες προπτυχιακοί και μεταπτυχιακοί φοιτητές. Όλοι τους βοήθησαν στη δημιουργία ενός ευχάριστου κλίματος και οι μεταξύ μας συνεργασίες ήταν κάτι παραπάνω από άψογες. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς του ανθρώπους οι οποίοι πέρασαν από τα εργαστήρια της Μεταλλουργίας. Ο διδάκτορας πλέον **Δημήτρης Σιούλας** είναι ο άνθρωπος συνέβαλλε τα μέγιστα για τη δημιουργία αυτής της ατμόσφαιρας. Τον ευχαριστώ θερμά για τις στιγμές που περάσαμε μαζί εντός και εκτός εργαστηρίων. Φυσικά δεν μπορώ να ξεχάσω και να μην αναγνωρίσω το έργο των συνάδελφων **Πούλα Βασίλη** και **Τσιλιγιάννη Θησέα**, απόφοιτων του

τιμήματος, για την πολύ ενεργό συμμετοχή τους και την άριστη συνεργασία κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων της παρούσας διατριβής.

Όλα αυτά τα χρόνια στα Γιάννενα (δεν είναι και λίγα) γνώρισα αξιόλογους ανθρώπους που ζήσαμε υπέροχες στιγμές. Γιώργο, Μάνο, Γιώργο, Ηλία, Κώστα, Σπύρο, Έλλη, Αλέξη, Δημήτρη, Έυη, Βαγγέλη, Δήμητρα, Κώστα, Ευθύμη, Δήμο, Δημήτρη, Χάρη, όλα τα παιδιά του Αυτοκράτορα και πόσοι ακόμα..., σας Ευχαριστώ για όλα.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Μαρία και Χρήστο και στον αδερφό μου Γιώργο, στους οποίους και αφιερώνω την εργασία μου. Με στήριξαν οικονομικά, αλλά κυρίως ηθικά. Ήταν και είναι δίπλα μου δείχνοντας μου εμπιστοσύνη και δίνοντας μου κουράγιο. Με δίδαξαν να προσπαθώ, να σέβομαι και να μη σκύβω το κεφάλι. Τους ευχαριστώ για όλα και τους αφιερώνω αυτήν την εργασία.

Ιωάννινα 2013

Ηρακλής Μαύρος

Αντικείμενο – Κίνητρο – Πρωτοτυπία της έρευνας

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής, είναι η παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με κεραμικές φάσεις ενίσχυσης και η αξιολόγηση των μηχανικών και περιβαλλοντικών ιδιοτήτων τους. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας είναι ευρέως γνωστά σε εφαρμογές στην αεροδιαστημική, στην αυτοκινητοβιομηχανία κ.α. λόγω των βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων τους συγκριτικά με τα μη ενισχυμένα μονολιθικά κράματά τους

Οι βελτιώσεις που προκαλούνται στα κράματα μετά την προσθήκη των κεραμικών φάσεων ενίσχυσης και οι διερεύνηση των μηχανισμών μέσω των οποίων επιτυγχάνονται, αποτελούν στόχους της παρούσας έρευνας. Η μελέτη των αλλαγών στη μικροδομή των σύνθετων υλικών, η ανάπτυξη νέων φάσεων και η συσχέτιση αυτών με τις κεραμικές φάσεις ενίσχυσης, αποτελούν ένα μεγάλο τμήμα της έρευνας. Επίσης εξετάζεται η συμπεριφορά των τελικών σύνθετων υλικών σε συνθήκες φθοράς και σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας της μικροδομής των σύνθετων υλικών, η χρήση τους σε εφαρμογές όπου η διάβρωση είναι ιδιαίτερα έντονη δεν συνιστάται. Παρόλα αυτά, από τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε παρόμοιες συνθήκες προκύπτουν κάθε φορά αξιολογες παρατηρήσεις.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως μεταλλικές μήτρες των σύνθετων υλικών, κράματα γνωστά για τις εφαρμογές τους σε απαιτητικά περιβάλλοντα. Κράματα αλουμινίου όπως τα Al6060, Al319 και Al356 είναι τυπικά εμπορικά κράματα τα οποία απαντώνται σε αεροπορικές εφαρμογές, σε εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία λόγω των υψηλών τους αντοχών και της καλής τους συμπεριφοράς στη διάβρωση. Η μελέτη των σύνθετων υλικών, οι μήτρες των οποίων βασίζονται στα παραπάνω κράματα, είναι ιδιαίτερα σημαντική από τη στιγμή που οι σύγχρονες εφαρμογές τους απαιτούν τη χρησιμοποίησή τους ως σύνθετα υλικά και όχι μόνο ως μονολιθικά κράματα. Επίσης η ομοιότητα στο σχηματισμό της μικροδομής του κράματος Al-20Cu και Al-20CuFeNi με το κράμα Al356 είναι γενικά γνωστή, όμως η παρουσία του Cu σε τόσο μεγάλη ποσότητα στο κράμα, η δημιουργία των ενδομεταλλικών φάσεων και η πιθανή συσχέτισή τους με τις κεραμικές φάσεις ενίσχυσης κρίνονται άκρως ενδιαφέρουσες.

Επιπλέον δεν χρησιμοποιήθηκαν μόνο γνωστά εμπορικά κράματα. Στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, παρασκευάστηκε με μια καινοτομική παραλλαγή της μεθόδου χύτευσης το κράμα Al-7Mg-5Si, το οποίο περιέχει 7 wt% Mg και 5 wt% Si, με ολικά ποσοστά Mg και Si πολύ μεγαλύτερα από αυτά των εμπορικών κραμάτων Al-Mg-Si για συνδυασμό αντίστασης στη φθορά λόγω Mg και ευκυτότητας λόγω Si. Το κράμα στην παρούσα σύνθεση είναι πρωτότυπο ενώ θεωρείται ως «εν τω γεννάσθαι» σύνθετο Al-Mg₂Si-Si. Επομένως η μελέτη της συμπεριφοράς του νέου υλικού τόσο στη δομή του Al-Mg₂Si-Si όσο και σαν σύνθετο με την περαιτέρω προσθήκη κεραμικών φάσεων ενίσχυσης στο εσωτερικό της μήτρας, χρίζει ιδιαίτερης αναφοράς.

Στις εως τώρα πειραματικές έρευνες που περιγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία, ως κεραμικές φάσεις ενίσχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί σωματίδια SiC, Al₂O₃, TiB₂ κ.α. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια TiC, ως κεραμικές φάσεις ενίσχυσης. Το χαμηλό κόστος και η εμπορική διαθεσιμότητα των σωματιδίων TiC με τη μορφή κόνεων, ήταν κάποιοι βασικοί λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή αυτών των σωματιδίων ως φάσεις ενίσχυσης των υλικών στην έρευνα. Όμως, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που προσδίδουν και οι αλλαγές που επιφέρουν στη μικροδομή της μήτρας των σύνθετων, όπως οι εκλέπτυνση των κόκκων της μήτρας, συντελούν στην αύξηση του ενδιαφέροντος της μελέτης των σωματιδίων TiC από τους ερευνητές. Τα ποσοστά των σωματιδίων που επιδιώχθησαν να επιτευχθούν στο εσωτερικό των σύνθετων ήταν τέτοια ώστε:

- να παρασκευαστούν σύνθετα με χαμηλά ποσοστά της φάσης ενίσχυσης της τάξης του 3-5 vol%. Το συγκεκριμένο ποσοστό ενίσχυσης επιλέχθηκε για την αξιολόγηση της διαδικασίας που ακολουθήθηκε ως προς την επιτυχία της ενσωμάτωσης των σωματιδίων ενίσχυσης στα σύνθετα
- να παρασκευαστούν σύνθετα με υψηλά ποσοστά της φάσης ενίσχυσης της τάξης του 12-15 vol%. Αν και γενικά τα υψηλά ποσοστά των σωματιδίων ενίσχυσης, απαντώνται αρκετά συχνά στις περισσότερες πειραματικές μελέτες που αφορούν τα σύνθετα υλικά

μεταλλικής μήτρας, εντούτοις δεν είναι συχνή η χρησιμοποίησή τους ως σωματίδια ενίσχυσης σε μεθόδους παρασκευής όπως η χύτευση με διαλυτοποίηση.

Παράλληλα στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε εκτενής χρήση των αλάτων αλογονιδίων KBF_4 . Τα άλατα αλογονιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος πειραματικών ερευνών που σχετίζονται με τη χύτευση σύνθετων υλικών μήτρας Al, αφού δύναται να λειτουργούν ευεγερτικά στην εισαγωγή των σωματιδίων ενίσχυσης στις τηγμένες μήτρες, βοηθώντας στη διάλυση του στρώματος οξειδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των τηγμάτων Al. Επίσης είναι γνωστό πως τα άλατα αλογονιδίων αντιδρούν με τα τήγματα Al και σχηματίζουν νέες φάσεις στη μικροδομή, ενισχύοντας το υλικό. Η χρήση των αλάτων KBF_4 κατά την παρασκευή σύνθετων υλικών με τη μέθοδο της χύτευσης με διαλυτοποίηση ενός πρωτεύοντος σύνθετου, όπως επίσης και η επιτυχία της προσθήκης των αλάτων σε σύνθετα με μήτρες όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα και η τυχόν επιρροή των αλάτων στο σχηματισμό των μικροδομών των σύνθετων αποτελούν πρωτότυπες ερευνητικές δράσεις με ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η αξιολόγηση των παρασκευασθέντων υλικών και ως προς τη φθορά και ως προς την υδατική διάβρωση αποτελεί μια ολοκληρωτική προσέγγιση χαρακτηρισμού επιφανειακών ιδιοτήτων η οποία ενώ δεν παραγματοποιείται συχνά, στην παρούσα προσπάθεια κρίνεται άκρως απαραίτητη καθώς οι συνθήκες φθοράς/διάβρωσης πολύ συχνά συνυπάρχουν κατά την εφαρμογή των υλικών. Τέλος σημειώνεται η μελέτη της συμπεριφοράς των κραμάτων που αναπτύχθηκαν στο αραιωμένο διάλυμα του Harrison, που προσομοιώνει τις περιβαλλοντικές συνθήκες αεροπορικών εφαρμογών.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση κεραμικών σωματιδίων. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων υλικών της έρευνας είναι μια πρότυπη τεχνική χύτευσης με χρήση αλάτων αλογόνων χωρίς την εφαρμογή εκτενούς μηχανικής ανάδευσης. Σκοπός των αλάτων είναι η διάλυση του στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου και εμποδίζει την επιτυχή ενσωμάτωση των κεραμικών φάσεων ενίσχυσης στο τήγμα.

Παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου με την προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης TiC σε ποσοστά 5 vol% και 15 vol%. Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν είναι γνωστά εμπορικά Al6060, Al356, Al319, Al-20Cu, Al20Cu(FeNi) αλλά και ένα κράμα AlMgSi διαφορετικής σύνθεσης με 7 wt% Mg και 5 wt% Si. Η τεχνική που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων ήταν η χύτευση με απευθείας προσθήκη της φάσης TiC στο τηγμένο μέταλλο και η χύτευση με διαλυτοποίηση ενός “master composite” Al-TiC (~ 20 vol% TiC), πάντα με την παράλληλη προσθήκη αλάτων KBF₄.

Μελετήθηκε η ανάπτυξη της μικροδομής των υλικών (των μονολιθικών κραμάτων και των σύνθετων) και η κατανομή των σωματιδίων ενίσχυσης TiC επεξηγήθηκε με θερμοδυναμικά μοντέλα. Επίσης η αντοχή των υλικών που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης πραγματοποιήθηκε σε ελεγχόμενο περιβάλλον με σταθερές εξωτερικές παραμέτρους. Η εξέταση της συμπεριφοράς των σύνθετων στην ηλεκτροχημική διάβρωση πραγματοποιήθηκε σε δύο υδατικά περιβάλλοντα (διάλυμα 3.5% NaCl και DHS).

Βρέθηκε ότι τα άλατα αλογόνων KBF₄ που χρησιμοποιήθηκαν συνέβαλλαν επιτυχώς στη διάλυση του στρώματος οξειδίων καθιστώντας επιτυχή την εισαγωγή των σωματιδίων TiC στο τηγμένο Al ενισχύοντας παράλληλα τη μήτρα μέσω του σχηματισμού της κεραμικής φάσης AlB₂. Δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αντιδραστικότητα μεταξύ TiC και Al. Η χρήση του KBF₄ και η απουσία εκτενούς μηχανικής ανάδευσης του τήγματος συντέλεσαν στην ανάδειξη των πραγματικών διαβροχικών χαρακτηριστικών της τηγμένης μήτρας και της κεραμικής φάσης ενίσχυσης, κατά την παρασκευή των σύνθετων.

Η κατανομή των σωματιδίων χαρακτηρίζεται σχετικά ομοιογενής (τουλάχιστον για ποσοστά ενίσχυσης 5 vol% TiC), αποτελούμενη τόσο από μεμονωμένα σωματίδια όσο και από συσσωματώματα αυτών. Μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης εντοπίστηκαν στο εσωτερικό των κόκκων αλλά και στα όρια αυτών, ενώ τα συσσωματώματα των σωματιδίων εντοπίστηκαν στα όρια των κόκκων και στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές. Σε περιπτώσεις κραμάτων με πολλά κραματικά στοιχεία, τα συσσωματώματα των σωματιδίων συνδέονται με το σχηματισμό και την ανάπτυξη διαφόρων ενδομεταλλικών και άλλων ευτηκτικών φάσεων. Η προσθήκη των σωματιδίων TiC προκάλεσε σημαντική εκλέπτυνση των πρωτογενών κόκκων Al.

Τα σωματίδια TiC μειώνουν το ρυθμό φθοράς των μονολιθικών κραμάτων. Η μορφολογία του ίχνους φθοράς παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό διαδοχικό σχηματισμό «λόφος-κοιλιάδα-λοφος». Η μορφολογία του σχηματισμού αλλάζει ελαφρώς μετά την προσθήκη TiC. Το μέγεθος των θραυσμάτων φθοράς αλλάζει μορφολογικά αντιστρόφως ανάλογα με το ποσοστό ενίσχυσης στο σύνθετο. Τα θραύσματα φθοράς των μονολιθικών κραμάτων είναι ογκωδέστερα από εκείνα των σύνθετων. Μελέτες στο ίχνος φθοράς και στα θραύσματα οδήγησαν στην ανάπτυξη και διατύπωση ενός μηχανισμού φθοράς που βασίζεται στην επιφανειακή οξείδωση και πλαστική παραμόρφωση, στη δημιουργία ρωγμών και στην ανάπτυξή τους ως την τελική τους αποκόλληση από το υλικό. Δεν παρατηρήθηκαν ενδείξεις σφοδρής φθοράς σε καμία περίπτωση των διαφορετικών υλικών

Τέλος το νέο (ως προς τη σύνθεση) κράμα Al-7Mg-5Si αλλά και τα σύνθετά του παρουσίασαν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με εμπορικά κράματα και σύνθετα τα οποία είναι γνωστά για τις αντοχές τους στην ηλεκτροχημική διάβρωση. Η ομοιότητα στη μορφή των καμπύλων πόλωσης και οι παρόμοιες τιμές ηλεκτροχημικών μεγεθών δείχνουν παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης για όλα τα εξεταζόμενα υλικά ανεξαρτήτου ποσοστού ενίσχυσης TiC, γεγονός που φανερώνει την εξάρτηση της διάβρωσης από τα κατακρημνίσματα της μονολιθικής μήτρας των υλικών (όπως π.χ. η φάση Mg₂Si). Παρατηρήσεις των διαγραμμάτων κυκλικής πόλωσης και η εξέταση με SEM έδειξαν ότι η επικρατούσα μορφή διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών. Η εξέταση SEM επιβεβαίωσε τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα ως προς το ότι η

προσθήκη του TiC σε υψηλά ποσοστά ότι δεν επηρεάζει αρνητικά τη συμπεριφορά των υλικών στη διάβρωση. Η ομοιότητα των καμπυλών πόλωσης για όλα τα υλικά μήτρας AlMgSi και Al356 φανερώνει τη συνεκτικότητα των διεπιφανειών Al-TiC και επομένως, την καλή διαβροχή που επιτεύχθηκε μεταξύ των διεπιφανειών της μεταλλικής μήτρας Al με τα κεραμικά σωματίδια ενίσχυσης TiC. Συνεπώς η μέθοδος χύτευσης (είτε με απευθείας προσθήκη των φάσεων ενίσχυσης είτε με διαλυτοποίηση ενός master composite) με τη χρήση αλάτων KBF_4 απουσία εκτεταμένης μηχανικής ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε, κρίνεται επιτυχής. Η συμπεριφορά των υλικών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα NaCl και DHS αποκάλυψε πως το DHS παρότι έχει μικρότερο pH (pH=5) από το pH του NaCl (pH=7) εμφανίζεται ως πιο ήπιο διαβρωτικό μέσο, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης επιθετικών ιόντων (κυρίως Cl⁻).

1 Εισαγωγή

Ο όρος «σύνθετο» αναφέρεται κυρίως σε ένα σύστημα υλικών το οποίο αποτελείται από ένα ξεχωριστό συστατικό (φάση ενίσχυσης) κατανεμημένο μέσα σε μία συνεχόμενη φάση (μήτρα) και αντλεί τα διακεκριμένα χαρακτηριστικά του από τις ιδιότητες των συστατικών του, από τη γεωμετρία και την αρχιτεκτονική των συστατικών του και από τις ιδιότητες των συνόρων (διεπιφάνειες) μεταξύ των διαφορετικών συστατικών.

Τα σύνθετα υλικά συνήθως κατηγοριοποιούνται με βάση τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της μητρικής φάσης, όπως τα σύνθετα πολυμερικής, μεταλλικής και κεραμικής μήτρας. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται με σύνθετα μεταλλικής μήτρας και πιο συγκεκριμένα με τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου. Τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου αποτελούνται από αλουμίνιο ή κράμα αλουμινίου, το οποίο αποτελεί και τη βάση του σύνθετου υλικού, ενώ το άλλο συστατικό ενσωματώνεται μέσα στη μήτρα του αλουμινίου ή του κράματος αλουμινίου και αποτελεί τη φάση ενίσχυσης, η οποία είναι συνήθως μη-μεταλλική και συχνά κεραμική όπως SiC, Al₂O₃, TiC κλπ.

Οι ιδιότητες των σύνθετων μήτρας αλουμινίου υλικών καθορίζονται από τη φύση των συστατικών και κλάσμα όγκου των φάσεων ενίσχυσης. Κάποια από τα κύρια πλεονεκτήματα των σύνθετων μήτρας αλουμινίου, συγκριτικά με τα μονολιθικά (μη-ενισχυμένα) υλικά είναι τα ακόλουθα:

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

Τα συγκεκριμένα πλεονεκτήματα μπορούν να εκφραστούν ποσοτικά για την καλύτερη εκτίμησή τους. Για παράδειγμα, το μέτρο ελαστικότητας του καθαρού αλουμινίου μπορεί να εμπλουτιστεί από 70 GPa στα 240 GPa

ενισχύοντας τη μήτρα του αλουμινίου με 60 vol.% με ίνες αλούμινας. Παράλληλα, η ενσωμάτωση 60 vol.% ινών αλούμινας στο καθαρό αλουμίνιο οδηγεί στη μείωση του συντελεστή διαστολής από 24 ppm/°C σε 7 ppm/°C. Παρομοίως, είναι δυνατή η παραγωγή σύνθετων Al-9%Si/20 vol% SiC_p τα οποία έχουν αντοχή στην τριβή ίση ή καλύτερη από εκείνη των φαιών χυτοσιδήρων. Όλα αυτά τα παραδείγματα υποδηλώνουν πως είναι δυνατή η αλλαγή των διάφορων τεχνολογικών χαρακτηριστικών του αλουμινίου ή των κραμάτων αλουμινίου για περισσότερο από δύο ή τρεις τάξεις μεγέθους, ενσωματώνοντας κατάλληλες φάσεις ενίσχυσης στο επιθυμητό κλάσμα όγκου [1].

Μέχρι σήμερα, τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πλήθος δομικών και λειτουργικών εφαρμογών σε διαφορετικούς τομείς της μηχανικής. Η οδηγούσα δύναμη για τη χρησιμοποίηση των σύνθετων μήτρας αλουμινίου σε αυτούς τους τομείς περιλαμβάνει αποδοτικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Στον τομέα των μεταφορών σημαντικά πλεονεκτήματα για τη χρήση των σύνθετων μήτρας αλουμινίου είναι η μειωμένη κατανάλωση καυσίμων, η μειωμένη ηχορύπανση και οι μειωμένες εκπομπές αερομεταφερόμενων ρύπων. Με την απαίτηση εφαρμογής όλο και πιο αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών και με την έμφαση στη βελτίωση της οικονομίας των καυσίμων, η χρήση των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου στον τομέα των μεταφορών θα είναι αναπόφευκτη αλλά ταυτοχρόνως και επιθυμητή, στα επόμενα χρόνια.

Πρόσφατες επιτυχίες σε εμπορικές και στρατιωτικές εφαρμογές των σύνθετων μήτρας αλουμινίου βασίζονται εν μέρει σε καινοτόμες αλλαγές στο σχεδιασμό του σύνθετου υλικού. Η έλλειψη γνώσεων και πληροφοριών σχετικά με τις δυνατότητες χρησιμοποίησης, τις λειτουργικές ιδιότητες και τους τρόπους παραγωγής των σύνθετων υλικών, έχουν εμποδίσει την ευρύτερη χρήση των σύνθετων μήτρας αλουμινίου. Κατανοώντας αυτές τις περιφερειακές και εξωτερικές δυσκολίες, οι κοινότητες των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου στις Ηνωμένες Πολιτείες και στην Ευρώπη επιδιώκουν προσεγγίσεις δικτύωσης και κοινοπραξιών για την υλοποίηση των εφαρμογών των σύνθετων μήτρας αλουμινίου στην κοινωνική καθημερινή χρήση.

1.1 Τύποι σύνθετων μήτρας αλουμινίου

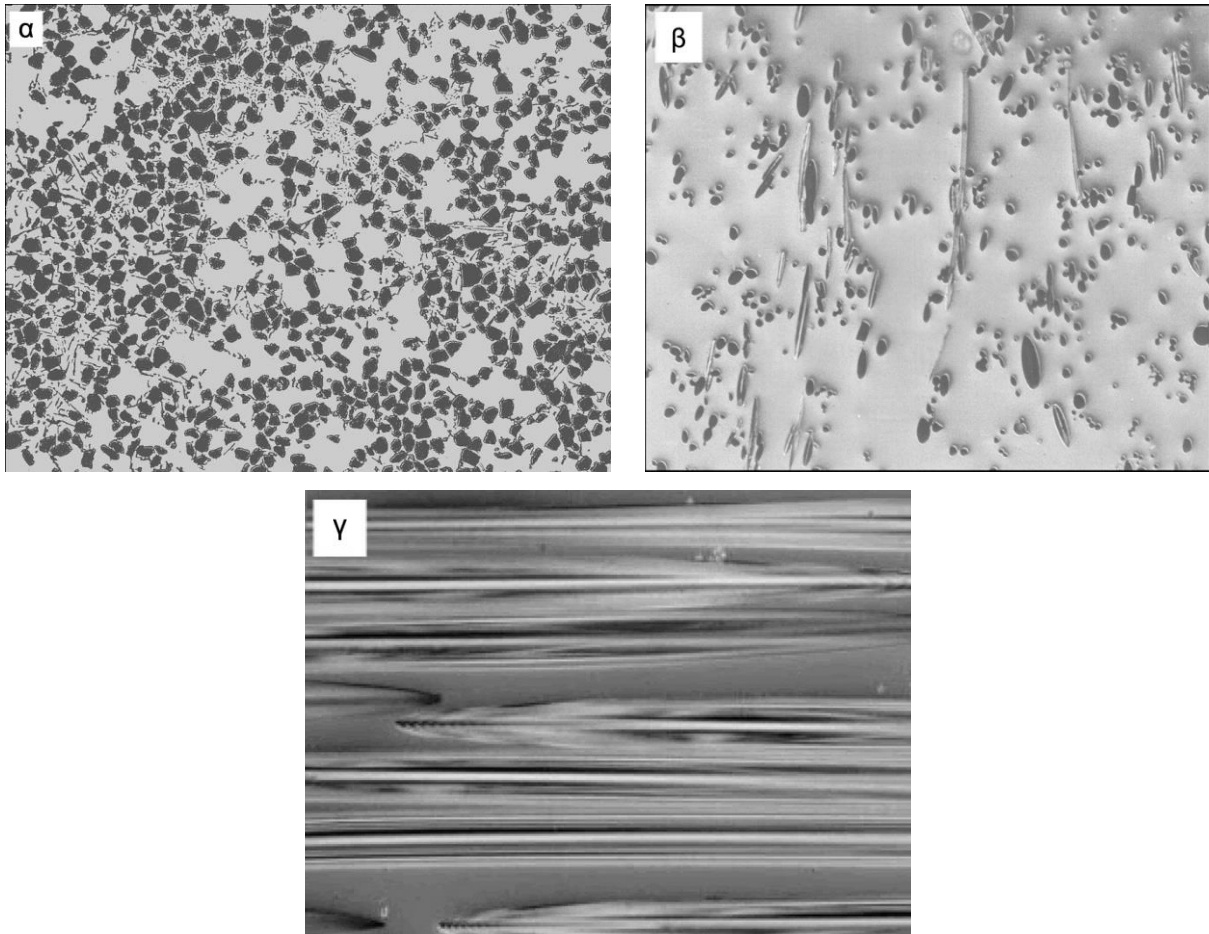
Τα σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις τύπους εξαρτώμενους από τον τύπο της φάσης ενίσχυσης:

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

Τα σύνθετα υλικά με μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης, αποτελούνται από κεραμικές ισοαξονικές φάσεις ενίσχυσης με λόγο διαστάσεων μικρότερο του 5. Κεραμικές φάσεις ενίσχυσης γενικότερα αποτελούν οξείδια (Al_2O_3 κλπ), καρβίδια (TiC κλπ) ή βορίδια (TiB_2 κλπ), με παρουσιάζονται μέσα στη μήτρα με κλάσμα όγκου λιγότερο από 30% όταν τα σύνθετα χρησιμοποιούνται σε δομικές και αντι-τριβικές εφαρμογές. Ωστόσο, σε ηλεκτρονικές εφαρμογές το κλάσμα όγκου των φάσεων ενίσχυσης εντός της μήτρας μπορεί να είναι ακόμα και υψηλότερο του 70%. Γενικά, τα σύνθετα με ενισχύσεις σωματιδίων μπορούν να κατασκευαστούν μέσα από διαδικασίες όπου τα πρόδρομα υλικά βρίσκονται σε μορφές στερεής κατάστασης (πχ κωνομεταλλουργία), αλλά και από διαδικασίες όπου τα πρόδρομα υλικά βρίσκονται υπό υγρή/τηγμένη μορφή (πχ χύτευση). Τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά έχουν χαμηλότερο κόστος συγκριτικά με τα σύνθετα συνεχόμενων ινών ενίσχυσης. Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών με ενίσχυση σωματιδίων, είναι υποδεέστερες από τις ιδιότητες των άλλων τύπων σύνθετων υλικών, αλλά παράλληλα είναι ανώτερες από τις ιδιότητες των μη ενισχυμένων κραμάτων αλουμινίου. Τέλος τα συγκεκριμένα σύνθετα είναι ισοτροπικής φύσης και μπορούν να υποστούν πλήθος δευτερογενών κατεργασιών σχηματισμού όπως έλαση, διέλαση και σφυρηλάτηση. Στην Εικόνα 1.1α παρατηρείται η μικροδομή ενός χυτού σύνθετου μεταλλικής μήτρας έχοντας SiC σωματίδια ενίσχυσης κλάσματος όγκου 40 vol.%.

Στην παρούσα εργασία ο τύπος της φάσης ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης. Για πληροφορίες

σχετικά με τους άλλους 3 τύπους ενίσχυσης, συνιστάται η παραπομπή του αναγνώστη στη βιβλιογραφία [1].



Εικόνα 1.1 Μικροδομές (α) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με σωματίδια ενίσχυσης SiC 40 vol.%, (β) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με κοντές ίνες ενίσχυσης, (γ) σύνθετο μήτρας αλουμινίου με συνεχόμενες ίνες ενίσχυσης [1]

1.2 Κύριες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων

Οι κύριες διαδικασίες παρασκευής σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου σε βιομηχανική κλίμακα, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές ομάδες:

1. Διαδικασίες στερεής κατάστασης
2. Διαδικασίες υγρής κατάστασης

Οι διαδικασίες στερεής κατάστασης περιλαμβάνουν ανάμειξη κόνεων ακολουθούμενη από ενοποίηση (διαδικασίες κονεομεταλλουργίας), συνένωση μέσω διάχυσης και τεχνικές εναπόθεσης ατμών. Οι τεχνικές υγρής κατάστασης περιλαμβάνουν χύτευση υπό ανάδευση, διήθηση, χύτευση με ψεκασμό και τεχνικές «επί τόπου» αντιδράσεων (in situ). Η επιλογή της κάθε διαδικασίας παρασκευής εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένου του

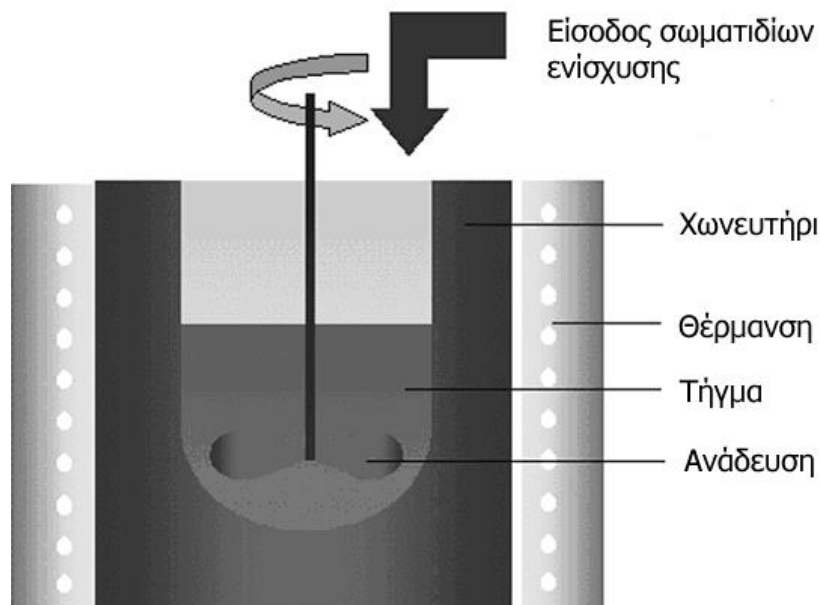
τύπου και του επιπέδου της ενίσχυσης και του επιθυμητού βαθμού της ακεραιότητας της μικροδομής. Στον Πίνακα 1.1 δίνεται η πιθανή επιλογή των διάφορων κύριων διαδικασιών για την παρασκευή διαφορετικών τύπων σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.1, αρκετά συχνά είναι δυνατή η παρασκευή σύνθετων υλικών συγκεκριμένης μορφής (έχοντας την ίδια σύνθεση μήτρας-φάσης ενίσχυσης) από διαφορετικές διαδικασίες σύνθεσης.

Πίνακας 1.1 Κύριες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων μήτρας αλουμινίου ^[1]

Τύπος Σύνθετων Μήτρας Αλουμινίου	Ανάμειξη-Ενοποίηση	Συνένωση μέσω Διάχυσης	Εναπόθεση Ατμών	Χύτευση υπό Ανάδευση	Διήθηση	Χύτευση με Ψεκάσμο	Επί Τόπου Αντιδράσεις
Ενίσχυση Μεμονωμένων Σωματιδίων	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται	Σε χρήση	Σε χρήση	Σε χρήση	Σε χρήση	Σε χρήση
Ενίσχυση Κοντών Ινών	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται	Σε χρήση	Δεν συνίσταται	Δεν συνίσταται	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται
Ενίσχυση Συνεχόμενων Ινών	Δεν χρησιμοποιείται	Δεν χρησιμοποιείται	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται	Δεν χρησιμοποιείται
Μονοηματοειδής Ενίσχυση	Δεν χρησιμοποιείται	Σε χρήση	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται	Δεν συνίσταται	Σε χρήση	Δεν χρησιμοποιείται

1.2.1 Χύτευση με ανάδευση

Η συγκεκριμένη διαδικασία, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2, περιλαμβάνει την ενσωμάτωση κεραμικών σωματιδίων μέσα στο τηγμένο μέταλλο και στη συνέχεια την απόψυξη και στερεοποίηση του μίγματος. Εδώ, ο κρίσιμος παράγοντας είναι η δημιουργία καλής διαβροχής μεταξύ των σωματιδίων ενίσχυσης και του τηγμένου μετάλλου. Η απλούστερη και πιο διαδεδομένη εφαρμογή της εν λόγω διαδικασίας, είναι γνωστή ως χύτευση με δίνη. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την εισαγωγή των κεραμικών σωματιδίων μέσα στο τηγμένο μέταλλο, το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση δίνης που προκαλείται από την περιστροφή περωτού άξονα, Εικόνα 1.2. Ο Lloyd ^[2] ανέφερε πως τεχνική μίξης υπό δίνη για την κατασκευή σύνθετου μήτρας αλουμινίου με διεσπαρμένα κεραμικά σωματίδια, αναπτύχθηκε πρωταρχικά, από τους Surappa και Rohatgi ^[3] στο Ινστιτούτο Επιστήμης της Ινδίας. Ακολούθως αρκετές εταιρείες παραγωγής και επεξεργασίας αλουμινίου, τελειοποίησαν και τροποποίησαν περαιτέρω τη διαδικασία η οποία σήμερα χρησιμοποιείται για την παρασκευή σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου σε εμπορική κλίμακα.



Εικόνα 1.2 Χύτευση με ανάδευση

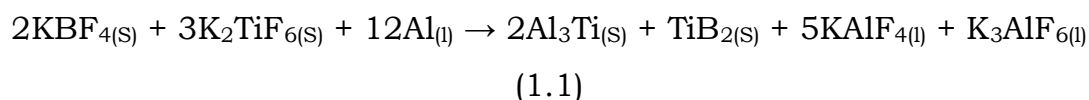
Πιθανά προβλήματα [1, 2, 4, 5] κατά τη διάρκεια των τεχνικών παραγωγής με χύτευση μπορεί να είναι τα ακόλουθα:

1. Ανεπαρκής διαβροχή μεταξύ σωματιδίων και τήγματος (εκτενέστερη αναφορά στο θέμα πραγματοποιείται σε επόμενες παραγράφους)
2. Αύξηση ιξώδους. Το μέτωπο, λόγω της παρουσίας σωματιδίων/ινών, μπορεί να αυξήσει το ιξώδες κατά έναν παράγοντα 2 για προσθήκη της τάξεως του 20%. Αυτό το ιξώδες είναι αρκετά χαμηλό για να επιτρέψει τις διαδικασίες χύτευσης να πραγματοποιηθούν
3. Ανομοιογένειες της μικροδομής, όπως συσσωμάτωση των φάσεων ενίσχυσης και καθίζηση στο τηγμένο μέταλλο.
4. Η απώθηση των σωματιδίων από το αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης, η οποία μπορεί να περιοριστεί όταν η στερεοποίηση είναι γρήγορη, λόγω της ύπαρξης μιας κρίσιμης ταχύτητας ανάπτυξης πάνω από την οποία τα σωματίδια θα περικυκλωθούν από το μέτωπο στερεοποίησης
5. Χημική αντίδραση μεταξύ της κεραμικής φάσης και του τήγματος. Η χύτευση με ανάδευση συχνά περιλαμβάνει την παρατεταμένη επαφή υγρού-κεραμικού, η οποία δύναται να προκαλέσει κάποια ενδιάμεση αντίδραση. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί λεπτομερώς για τα σύνθετα Al-SiC, στα οποία ο σχηματισμός Al_4C_3 και του Si μπορεί να είναι εκτενής. Το γεγονός αυτό και υποβιβάζει τις τελικές ιδιότητες των σύνθετων και αυξάνει το ιξώδες τους, κάτι που καθιστά την ακόλουθη χύτευση δύσκολη.

Με τη μέθοδο της χύτευσης με ανάδευση έχουν ασχοληθεί αρκετοί ερευνητές με σκοπό την ενίσχυση του αλουμινίου και των κραμάτων του. Μερικά από τα πιο διαδεδομένα σωματίδια ενίσχυσης που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι τα Al_2O_3 [6-9], TiC [8],[10-13], TiO_2 [10], SiC [6-8].

1.2.1.1 Χύτευση με ανάδευση – Άλατα αλογόνων

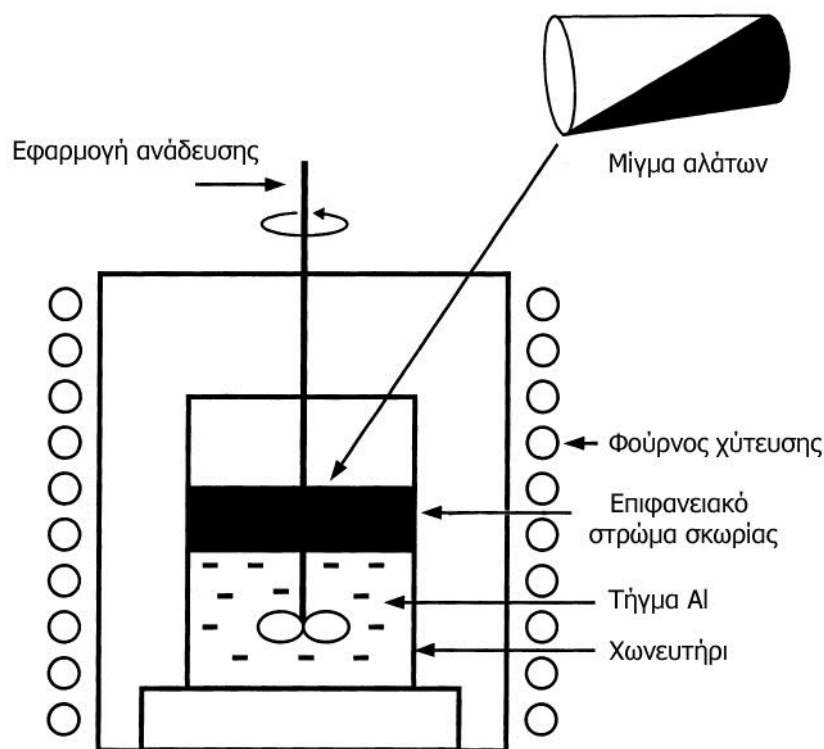
Άλατα αλογόνων χρησιμοποιούνται εκτενώς για περισσότερο από δύο δεκαετίες στην παραγωγή κραμάτων αλουμινίου και την εκλέπτυνση των κόκκων των μικροδομών τους. Ένα πλήθος από εμπορικούς εκλεπτυντές κόκκων (Al-Ti-B) είναι διαθέσιμοι και γενικά παράγονται από την προσθήκη μίγματος KBF_4 και K_2TiF_6 αλάτων σε τηγμένο αλουμίνιο σε θερμοκρασία πάνω από $700\text{ }^\circ\text{C}$ [14-16]. Η σύνθεση, οι συνθήκες προετοιμασίας και οι προκύπτουσες φάσεις σε σχέση με την επίδραση στην τελική εκλέπτυνση των κόκκων, έγιναν αντικείμενο πολυάριθμων πειραματικών μελετών [17-23]. Πρακτικά, όπως συνοψίζεται στους Mahallaway et al. [24], αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση του μίγματος των αλάτων στο τηγμένο αλουμίνιο. Ο δε σχηματισμός των Al_3Ti , TiB_2 σωματιδίων και της σκωρίας K-Al-F δίνεται στην ακόλουθη αντίδραση [24]:



Τα δύο πρώτα προϊόντα της αντίδρασης είναι υπεύθυνα για τα φαινόμενα εκλέπτυνσης κόκκων και τα δύο τελευταίες υγρές ενώσεις αποτελούν την επιπλέον σκωρία στην επιφάνεια του τήγματος. Σημειώνεται πως η παραπάνω αντίδραση αναφέρεται στην παραγωγή ενός πρότυπου Al-5Ti-B κράματος για εκλέπτυνση κόκκων.

Ένα από τα κύρια προβλήματα κατά την παραγωγή σύνθετων χυτών μήτρας αλουμινίου είναι η παρουσία ενός στρώματος οξειδίων στην επιφάνεια του τήγματος το οποίο εμποδίζει τις δύο φάσεις (τήγμα-κεραμική ενίσχυση) να έρθουν σε πραγματική επαφή και να αναπτύξουν τα διαβροχικά τους χαρακτηριστικά. Η χρήση των αλάτων μπορεί να είναι μια λύση για αυτό το πρόβλημα. Η προκύπτουσα από τα άλατα σκωρία, με τη σύνθεσή της, παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις φάσεις των οξειδίων [6, 7]. Αυτή η συγγένεια οδηγεί στη διάλυση του στρώματος των οξειδίων, επιτρέποντας ταυτόχρονα τις εμπλεκόμενες φάσεις να εκφράσουν τα πραγματικά τους διαβροχικά χαρακτηριστικά, τα οποία

στην περίπτωση του Al και TiC είναι πολύ έντονα. Υπό αυτές τις συνθήκες, η είσοδος των σωματιδίων στο τήγμα καθίσταται ευνοϊκή [8-12]. Στην Εικόνα 1.3 παρατίθεται σχηματικά η προσθήκη αλάτων σε τήγμα Al υπό ανάδευση.



Εικόνα 1.3 Χύτευση με τη χρήση αλάτων και σχηματισμός επιφανειακού στρώματος σκωρίας [16]

Ο Birol [13] παράγαγε σύνθετα Al-TiC_p με in-situ μέθοδο αντιδρώντας K₂TiF₆ και σωματίδια γραφίτη με το λειωμένο αλουμίνιο. Παρατήρησε ότι στο σύστημα Al/K₂TiF₆/γραφίτη έναντι του συστήματος Al-Ti/γραφίτη, σχηματίζονται σωματίδια TiC και φαίνεται ότι αυτό οφείλεται στα άλατα καλιδίων. Ακόμη παρατήρησε στη μικροδομή τη δημιουργία σωματιδίων Al₃Ti μόλις το μίγμα του άλατος K₂TiF₆ και του γραφίτη προστεθούν στο λειωμένο μέταλλο.

1.3 Εφαρμογές σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου

Τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου, θεωρούνται από τα πιο επιτυχημένα υλικά υψηλής τεχνολογίας για διάφορες εφαρμογές. Η

χρήση τέτοιων σύνθετων παρέχει σημαντικά οφέλη, συμπεριλαμβανομένων πλεονεκτημάτων σε απόδοση (ωφέλιμη ζωή του σύνθετου, βελτιωμένη παραγωγικότητα), οικονομικά οφέλη (εξοικονόμηση ενέργειας ή χαμηλό κόστος συντήρησης) και περιβαλλοντικά οφέλη (χαμηλά επίπεδα ηχορύπανσης και περιορισμένες εκπομπές αερομεταφερόμενων ρύπων). Τα σύνθετα μήτρας αλουμινίου που φέρουν διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης (μεμονωμένα σωματίδια/whiskers/κοντές ίνες/συνεχόμενες ίνες) και έχουν παραχθεί είτε από στερεής κατάστασης διαδικασίες είτε από υγρής, έχουν αξιοποιηθεί σε πολλές πρακτικές εφαρμογές. Παρακάτω αναλύονται κάποιες από τις εφαρμογές των σύνθετων που περιέχουν μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης. Για περισσότερες λεπτομέρειες, συστήνεται η παραπομπή στη βιβλιογραφία της παρούσας εργασίας ^[1].

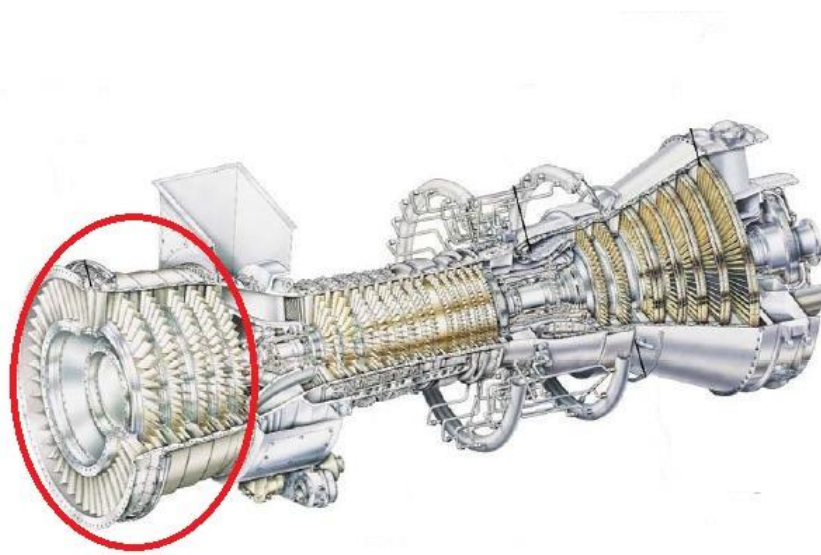
1.3.1 Σύνθετα αλουμινίου – μεμονωμένων σωματιδίων ενίσχυσης

Από όλα τα σύνθετα αλουμινίου, τα σύνθετα που περιέχουν μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης αποτελούν ποσοτικά (σύνολο όγκου και βάρους) το μεγαλύτερο μέρος των παραγόμενων και εφαρμοσμένων σύνθετων υλικών. Αυτού του είδους τα σύνθετα σε βιομηχανική κλίμακα, παράγονται κυρίως με τεχνικές χύτευσης με ανάδευση, διήθησης και επί τόπου αντιδράσεων. Οι εφαρμογές των εν λόγω σύνθετων συναντώνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική, οπτικό-μηχανικά συστήματα και στη διαχείριση της θερμότητας. Τέτοια σύνθετα έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα εξόδου μηχανών αεροτουρμπίνων (Εικόνα 1.4), σε κοιλιακά πτερύγια και θύρες πρόσβασης στις δεξαμενές καυσίμων στην πολεμική αεροπορία. Επίσης σύνθετα αλουμινίου έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία και σε περιστρεφόμενα μέρη ελικοπτέρων (Εικόνα 1.5).

Τα πιο αξιοσημείωτα σύνθετα υλικά, από άποψη όγκου και μεγέθους, έχουν εφαρμοστεί σε συστήματα πέδησης τρένων και οχημάτων. Σήμερα δίσκοι φρένων κατασκευασμένοι από σύνθετα μήτρας

αλουμινίου χρησιμοποιούνται ευρέως στις Ευρωπαϊκές βιομηχανίες σιδηροδρόμων. Επίσης από το 2004 και μετά, ίδιου τύπου δίσκοι φρένων εφαρμόζονται και στα συστήματα πέδησης επιβατικών και εμπορικών αυτοκινήτων (Εικόνα 1.6). Άλλες εφαρμογές σύνθετων υλικών αλουμινίου στην αυτοκινητοβιομηχανία μπορούν να απαντηθούν σε βαλβίδες, στροφαλοφόρους άξονες και εξαρτήματα ανάρτησης.

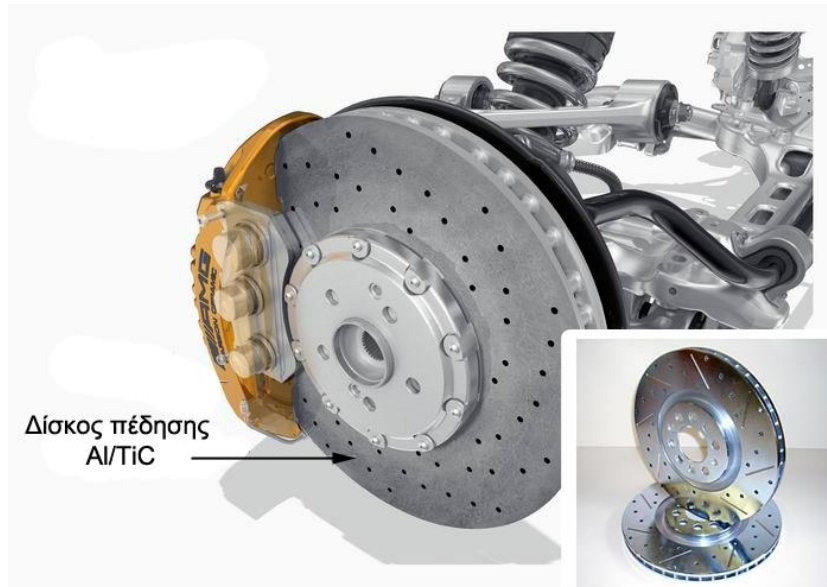
Τέλος, σύνθετα αλουμινίου χρησιμοποιούνται και σε προϊόντα ψυκαγωγίας και αθλητικού εξοπλισμού (Εικόνα 1.7). Σύνθετα με υψηλό κλάσμα όγκου ενίσχυσης χρησιμοποιούνται και σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως θήκες μικροεπεξεργαστών και ενσωματωμένες ψήκτρες.



Εικόνα 1.4 Εφαρμογή σύνθετων υλικών αλουμινίου σε συστήματα εξόδου μηχανών αεροτουρμπινών ^[1]



Εικόνα 1.5 Σύνθετα αλουμινίου σε περιστρεφόμενα μέρη ελικοπτήρων ^[1]



Εικόνα 1.6 Δίσκοι συστημάτων πέδησης στην αυτοκινητοβιομηχανία όπου χρησιμοποιούνται σύνθετα αλουμινίου [1]



Εικόνα 1.7 Αθλητικός εξοπλισμός η κατασκευή του οποίου βασίζεται σε σύνθετα αλουμινίου [1]

2 Διαβροχή

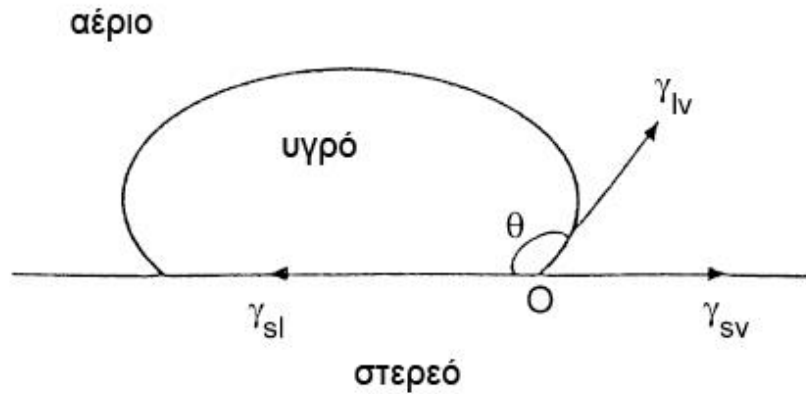
Η καλή διαβροχή μεταξύ μιας στερεής κεραμικής φάσης και της υγρής μεταλλικής μήτρας είναι μια θεμελιώδης συνθήκη για τη δημιουργία ενός ικανοποιητικού δεσμού μεταξύ των δύο φάσεων κατά τη χύτευση [25]. Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων μεταλλικής μήτρας υλικών, ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή και τις ιδιότητες της διεπιφάνειας του υλικού ενίσχυσης και της μεταλλικής μήτρας [26-29]. Πιστεύεται πως μια ισχυρή διεπιφάνεια επιτρέπει τη μεταφορά και τη διασπορά του φορτίου από τη μήτρα στο υλικό ενίσχυσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής. Από μεταλλουργικής προσέγγισης, το επιθυμητό εύρος διεπιφάνειας σε ένα σύνθετο βασίζεται σε διάφορους παράγοντες, όπως [30]:

- Στενή επαφή μεταξύ του ενισχυτικού μέσου και της μήτρας προς την ανάπτυξη ικανοποιητικής διαβροχής του ενισχυτικού με τη μήτρα
- Πολύ χαμηλός ρυθμός χημικής αντίδρασης στη διεπιφάνεια και λίγη έως καθόλου διάχυση μεταξύ των φάσεων του σύνθετου, ώστε να μην υποβαθμιστεί η ενισχυτική φάση.

Παρά τη σπουδαιότητα της διαβροχής στην παρασκευή σύνθετων με χύτευση, αρκετές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, αλλά και πολλά θεμελιώδη ερωτήματα μένουν αναπάντητα.

2.1 Διαβροχή

Ως διαβροχή ορίζεται η ικανότητα ενός υγρού μέσου να απλωθεί σε μία στερεή επιφάνεια. Η διαβροχή εκφράζεται από την έκταση της στενής επαφής μεταξύ του υγρού και του στερεού. Μπορεί να περιγραφεί από τη γωνία επαφής μεταξύ μιας υγρής σταγόνας που ισορροπεί πάνω σε στερεό υπόστρωμα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Δοκιμή sessile drop για τη μέτρηση της γωνίας επαφής ^[31]

Η γωνία επαφής στην ισορροπία, θ , καθορίζεται από την παρακάτω εξίσωση, συχνά αναφερόμενη ως εξίσωση Young-Dupre ^[32]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.1)$$

όπου γ_{sv} διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-αερίου, γ_{sl} διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού γ_{lv} διεπιφανειακή ενέργεια υγρού-αερίου. Κάθε διεπιφανειακή ενέργεια είναι ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας ή δύναμη τάσης επιφάνειας.

Όταν μια υγρή σταγόνα τοποθετηθεί στο στερεό υπόστρωμα, θα σχηματιστεί μια γωνία μεταξύ της διεπιφάνειας στερεού-αερίου και της διεπιφάνειας υγρού-αερίου. Η εξάπλωση του υγρού θα πραγματοποιηθεί μόνο αν προκύψει μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η ισχύς του δεσμού μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης, μπορεί να εκτιμηθεί από το έργο συνάφειας, W_a , το οποίο ορίζεται ως ^[32]:

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (2.1) και (2.2) προκύπτει ότι

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

Επομένως, η ισχύς του δεσμού μεταξύ υγρής και στερεής φάσης μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της γωνίας επαφής και της επιφανειακής τάσης του υγρού.

Το μέγεθος της γωνίας επαφής θα περιγράψει τη διαβροχή:

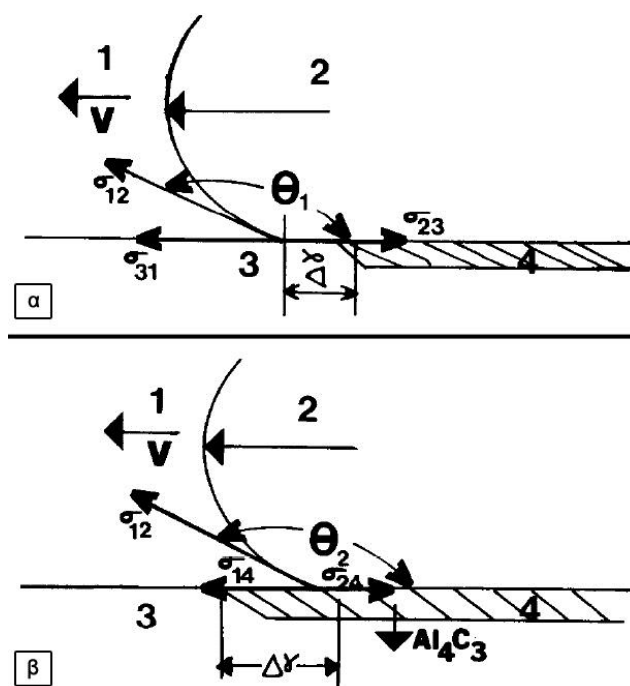
- $\theta = 0$, τέλεια διαβροχή
- $\theta = 180^\circ$, καθόλου διαβροχή
- $0 < \theta < 180^\circ$, μερική διαβροχή

Αυτό σημαίνει πως μια μικρή γωνία επαφής υποδηλώνει καλή διαβροχή. Ένα υγρό λέγεται πως διαβρέχει μια στερεή επιφάνεια όταν $\cos\theta > 0$ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), για παράδειγμα όταν $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$. Σύμφωνα με τους Delannay et al. [33], υπό κενό, η οδηγούσα δύναμη της διαβροχής επηρεάζεται από δύο μόνο παράγοντες, την επιφανειακή τάση του υγρού και την δύναμη της αλληλεπίδρασης στερεού-υγρού στην διεπιφάνεια.

Συνήθως, οι ιδιότητες της διαβροχής υπολογίζονται από την τεχνική της sessile drop, η οποία βασίζεται στη μέτρηση του έργου προσκόλλησης και γενικά επιτυγχάνεται σε θερμοκρασιακό εύρος 400-2000 °C [32, 34, 35]. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει την τοποθέτηση μιας σταγόνας υγρού μετάλλου σε στερεό υπόστρωμα (Εικόνα 2.1). Για τον υπολογισμό των διέδρων γωνιών, το σύστημα ψύχεται ταχέως για να παγώσει σε κατάσταση ισορροπίας. Μετρώντας τη γωνία επαφής θ , αρκετή προσοχή πρέπει να δοθεί στον έλεγχο διαφόρων σημαντικών παραμέτρων περιλαμβάνοντας: α) τη σύνθεση και το φινίρισμα της επιφάνειας του στερεού, β) την καθαρότητα του τήγματος και γ) τη σύνθεση και την πίεση της αέριας φάσης. Όλα αυτά μπορούν να επιδράσουν σημαντικά στη γωνία θ . Τέτοιος απόλυτος έλεγχος είναι αρκετά δύσκολος να επιτευχθεί και η βιβλιογραφία περιέχει πολλές αντιφάσεις και σφάλματα που αποδίδονται κυρίως σε σφάλματα στις πειραματικές συνθήκες.

Οι Wang et al. [36] μέσω μιας μεταβαλλόμενης κατεργασίας του σχήματος της sessile drop και αναλύοντας την επιφανειακή ενέργεια και την οδηγούσα δύναμη για τη διάδοση της σταγόνας, απέδειξαν πως η εξίσωση Young (2.1) όντως δίνει τη γωνία ισορροπίας σ' ένα περιβάλλον ελεύθερο από βαρύτητα.

Σε συνθήκες μη ισορροπίας όπως γενικά συμβαίνει κατά την υγρή κατάσταση του μετάλλου, μεταφορά μάζας από την ενδοδιάχυση δια μέσου μιας επιφάνειας μπορεί να προκαλέσει αιφνίδια μείωση της επιφανειακής ενέργειας. Αυτή η αιφνίδια μεταβολή της ενέργειας μπορεί να προκαλέσει την εξάπλωση του υγρού στο στερεό αν οι ρυθμοί διάχυσης των αντιδρώντων συστατικών στο στερεό είναι αρκετά αργοί σε σχέση με το ρυθμό ροής του υγρού, για να προκαλέσουν δυναμική επαφή του υγρού στο όριο των τριών φάσεων με το στερεό [31]. Αυτή η κατάσταση περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 2.2, όπου εμφανίζονται δύο υποθέσεις αντιδράσεων για τη δυναμική εξάπλωση του τήγματος σε μια εξιδανικευμένη κεραμική επιφάνεια. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα, το μετακινούμενο υγρό όριο μπορεί να έρθει σε επαφή και με την ατόφια κεραμική επιφάνεια αλλά και με ένα προϊόν μετασχηματισμού (το οποίο μπορεί να σχηματιστεί πριν ακόμα το υγρό όριο έρθει σε επαφή με την περιοχή), εξαρτώμενο από το μέγεθος της εξάπλωσης και τις ταχύτητες αντίδρασης.



Εικόνα 2.2 Επιρροή του ρυθμού αντίδρασης και της ταχύτητας εξάπλωσης (V) στη διεπιφανειακή ισορροπία σε ένα αντιδρόν σύστημα μέταλλου-κεραμικού. **α)** Η ταχύτητα του υγρού μετώπου (1) είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης: το μέταλλο (2) έρχεται σε άμεση επαφή με το στερεό (3). **β)** Το παραγόμενο προϊόν (4) αναπτύσσεται γρηγορότερα από την τοπική ταχύτητα του υγρού μετώπου λόγω της επιφανειακής διάλυσης των διαλυμένων ουσιών: το υγρό μέταλλο (2) έρχεται σε επαφή με τα προϊόντα της αντίδρασης (4) και όχι με τη στερεή φάση (3) [37]

Το παραπάνω φαινόμενο μελετήθηκε από τον Contreras [38] για το σύνθετο Al-Cu/TiC, με την τεχνική sessile drop. Το κράμα Al-Cu αντιδρά με το TiC στη διεπιφάνεια σχηματίζοντας ένα εκτεταμένο στρώμα αντίδρασης. Ο σχηματισμός των προϊόντων της αντίδρασης, Al_4C_3 , $CuAl_2O_4$, $CuAl_2$ και $TiCu_x$ κυρίως, οδήγησε στη μείωση της γωνίας επαφής. Καθώς η γωνία επαφής μειώθηκε, το έργο συνάφειας αυξήθηκε. Οι μορφολογία των επιφανειών θραύσης παραπέμπουν σε ισχυρή διεπιφάνεια μήτρας – σωματιδίων ενίσχυσης.

2.2 Παράγοντες που μειώνουν τη διαβροχή

Γενικά, η παρουσία λεπτών στρωμάτων οξειδίων στην τηγμένη επιφάνεια οδηγεί στη μη-διαβροχή των σωματιδίων ενίσχυσης από τα τηγμένα κράματα. Αυτό το στρώμα οξειδίου δημιουργεί μια αντίσταση στη διείσδυση του σωματιδίου ενίσχυσης εντός της υγρής μήτρας, ειδικότερα όταν τα σωματίδια προστίθενται από την πάνω επιφάνεια του κυτού. Η επίδραση του στρώματος οξειδίων στη διαβροχή των σωματιδίων ενίσχυσης από την τηγμένη μήτρα, έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές κατά το παρελθόν [39, 40]. Το αλουμίνιο παρουσιάζει υψηλή έλξη με το οξυγόνο και π.χ. στους 400 °C, ένα λεπτό στρώμα (50 nm) σχηματίζεται μετά από 4 h [37]. Είναι ωστόσο πολύ δύσκολο να αποφευχθεί ο σχηματισμός του στρώματος σε συστήματα βασισμένα στο αλουμίνιο. Διαβροχή συνήθως δεν παρατηρείται κάτω από τους 900 °C και οι Eustathopoulos et al. [40] έδειξαν πως αυτό το ιδιαίτερο φαινόμενο οφείλεται στην παρουσία του στρώματος του οξειδίου στο αλουμίνιο, το οποίο εμποδίζει την επαφή του αλουμινίου με, σε αυτήν την περίπτωση, τον άνθρακα. Ως κανόνας, η διαβροχή ομοιοπολικών καρβιδίων όπως το SiC και το B_4C , ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά στα μέταλλα, με αυτήν του άνθρακα.

Έχει παρατηρηθεί πως μια κεραμική επιφάνεια ενός σωματιδίου φυσιολογικά καλύπτεται από ένα αέριο στρώμα [41]. Οι Zhou και Xu [42] πρότειναν πως αυτό το στρώμα ίσως να είναι ο κύριος λόγος της φτωχής διαβροχής. Το στρώμα εμποδίζει το υγρό μέταλλο να έρθει σε επαφή με

την επιφάνεια ξεχωριστών σωματιδίων και επιπρόσθετα, όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων στο υγρό φτάσει ένα κρίσιμο επίπεδο, τα αέρια στρώματα μπορούν να σχηματίσουν μια γέφυρα, οδηγώντας στην πλήρη απόρριψη των σωματιδίων από το τήγμα, σύμφωνα με τους Warren et al. [43]. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο αυτά τα στρώματα αερίων των επιφανειών των σωματιδίων να απορροφηθούν κατά την παρασκευή του σύνθετου ή, εναλλακτικά, να καταστραφούν από μηχανικά μέσα. Φαινόμενο που εξαρτάται από την πυκνότητα του κεραμικού υλικού, είναι ότι πλήρως διαβρεχόμενα σωματίδια μπορεί να τείνουν σε καταβύθιση προς τον πυθμένα του χυτού παρά να επιπλέουν στην επιφάνειά του.

Η διαβροχή ή η γωνία επαφής για διάφορες κεραμικές φάσεις από το υγρό αλουμίνιο, όπως μετρήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής sessile drop, καταγράφονται στον Πίνακα 2.1 [31]. Φαίνεται πως γενικά η τιμή της γωνίας επαφής μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού αλουμινίου, π.χ. η διαβροχή βελτιώνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 900 °C.

Πίνακας 2.1 Γωνίες επαφής μεταξύ υγρού αλουμινίου και διαφόρων κεραμικών υλικών [31]

Κεραμική φάση	Θερμοκρασία (°C)	Γωνία θ (°)	Κενό (Torr)
SiC	900	150	2.7×10^{-4}
	1100	34	1.5×10^{-5}
	1100	42	2.7×10^{-4}
B₄C	900	135	$10^{-5} \times 10^{-6}$
	1100	120	$10^{-5} \times 10^{-6}$
	1100	119	1.5×10^{-4}
Al₂O₃	900	90	2.6×10^{-5}
	900	120	10^{-5}
	1100	70	2.6×10^{-5}
	1100	80	10^{-4}
	1100	83	10^{-5}

Οι ιδιότητες της επιφάνειας των σωματιδίων επιδρούν επίσης στη διαβροχική ικανότητα, η οποία μπορεί να μειωθεί από επιμολύνσεις στο κεραμικό υπόστρωμα. Η διαβροχή του SiC από μέταλλα συχνά εμποδίζεται από την παρουσία ενός στρώματος οξειδίου του πυριτίου στη στερεή επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα της παρουσίας του στρώματος, μια απότομη μεταφορά από την κατάσταση μη-διαβροχής στην κατάσταση διαβροχής παρατηρείται σε ένα ιδιαίτερο όριο της θερμοκρασίας [43]. Αυτή η θερμοκρασία μετάβασης καθορίζεται από την κινητική της διάχυσης του μετάλλου μέσω του στρώματος οξειδίου.

2.3 Μέθοδοι βελτίωσης της διαβροχής

Πλήθος επιστημονικών προσεγγίσεων έχει πραγματοποιηθεί μελετώντας τη βελτίωση της διαβροχής των σωματιδίων ενίσχυσης από μια τηγμένη μεταλλική μήτρα [7, 44, 45]. Αυτές περιλαμβάνουν

- την προσθήκη κραματικών στοιχείων στη μεταλλική μήτρα
- την επεξεργασία των κεραμικών σωματιδίων

Οι αρχές σύμφωνα με τις οποίες προσεγγίζεται η βελτίωση της διαβροχικής ικανότητας βασίζονται, στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού, στη μείωση της επιφανειακής τάσης του υγρού

κράματος ή στη μείωση της διεπιφανειακής ενέργειας στερεού-υγρού [46, 47].

Επίσης αρκετές επιστημονικές μελέτες έχουν σαν στόχο τη βελτίωση της διαβροχής μέσω της επικάλυψης των σωματιδίων ενίσχυσης με κάποιο μέταλλο με καλή διαβροχική ικανότητα. Αυτό συμβαίνει διότι τα υγρά μέταλλα, σχεδόν πάντα, διαβρέχουν τα στερεά μέταλλα και η διαβροχή είναι μέγιστη στην περίπτωση αμοιβαίας διαλυτότητας ή σχηματισμού ενδομεταλλικών συνθέσεων [33, 42, 48-52].

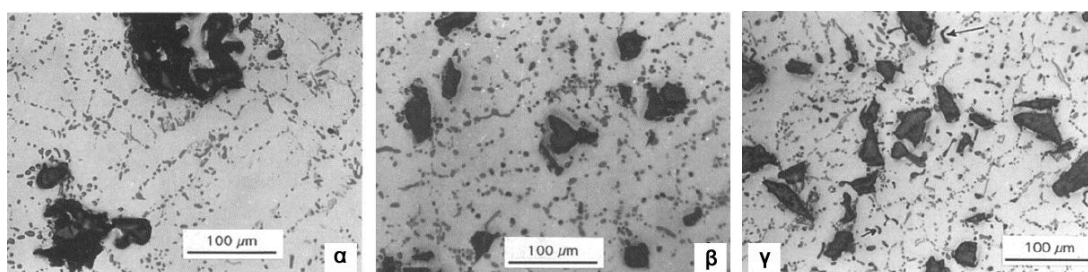
2.3.1 Προσθήκη κραματικών στοιχείων

Τα σύνθετα που παράγονται από υγρές διαδικασίες παραγωγής, γενικά επιδεικνύουν ισχυρούς δεσμούς μεταξύ της κεραμικής φάσης και της τηγμένης μήτρας όταν αντιδραστικά στοιχεία προστίθενται για να επηρεάσουν τη διαβροχή [53]. Για παράδειγμα, η προσθήκη μαγνησίου, ασβεστίου, τιτανίου ή ζirkονίου στο τήγμα μπορούν να βελτιώσουν τη διαβροχή: *α)* μειώνοντας την επιφανειακή τάση του τήγματος, *β)* μειώνοντας την διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού και/ή *γ)* βελτιώνοντας τη διαβροχή μέσω χημικών αντιδράσεων.

Οι Kobashi et al. [54] και οι Agarwala et al. [55] αναφέρουν ότι για σύνθετα με μήτρα αλουμινίου, το μαγνήσιο έχει σημαντικότερη επίδραση στην ενσωμάτωση των σωματιδίων ενίσχυσης στο τήγμα και βελτιώνεται η διασπορά τους, από άλλα στοιχεία όπως Ce, La, Zr, Ti [54], Bi, Pb, Zn, και Cu [55]. Ο Ray [53] υποστηρίζει ότι η προσθήκη του μαγνησίου στο τηγμένο αλουμίνιο προωθεί τη διαβροχή της αλούμινας. Πράγματι πιστεύεται πως το μαγνήσιο είναι επιθυμητό στο αλουμίνιο για τις περισσότερες ενισχυτικές φάσεις [56, 57].

Το μαγνήσιο είναι ένας ισχυρός «μειωτής» επιφανειακής τάσης. Η προσθήκη μαγνησίου σε ένα τήγμα αλουμινίου βελτιώνει τη διαβροχή εξαιτίας της χαμηλότερης επιφανειακής του τάσης (0.599 Nm^{-1}) συγκρινόμενη με την τάση του αλουμινίου (0.760 Nm^{-1}) ή του κράματος Al-11.8 wt%Si (0.817 Nm^{-1}) [58]. Η προσθήκη 3 wt% μαγνησίου στο αλουμίνιο μειώνει την επιφανειακή τάση από 0.760 σε 0.620 Nm^{-1} στους

720 °C. Η μείωση είναι πολύ απότομη για την αρχική προσθήκη 1 wt% μαγνησίου, για παράδειγμα προσθήκη 1 wt% μαγνησίου, οδήγησε στη μείωση της επιφανειακής ενέργειας του αλουμινίου από 860 σε 650 dyn cm⁻¹ [58, 59]. Στη μελέτη των Sukumaran et al. [58] τονίστηκε πως η προσθήκη του μαγνησίου είναι απαραίτητη κατά την παρασκευή του σύνθετου A356-SiC με τη μέθοδο χύτευσης υπό ανάδευση. Βρέθηκε πως η ιδανική προσθήκη μαγνησίου, για την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς και μέγιστων μηχανικών ιδιοτήτων, κυμαίνεται στο 1 wt% (Εικόνα 2.3). Η προσθήκη ποσότητας μαγνησίου λιγότερης από την ιδανική τιμή έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων των σωματιδίων και την ανομοιόμορφη διασπορά τους στο χυτό.



Εικόνα 2.3 Σύνθετο A356-SiC με (α) 0.5 wt% Mg, (β) 1 wt% Mg, (γ) 3.2 wt% Mg. Παρατηρείται: **(α)** συσσωμάτωση των SiC σωματιδίων και ανομοιόμορφη κατανομή, **(β)** διάλυση συσσωματωμάτων και ομοιόμορφη κατανομή, **(γ)** αύξηση μεγέθους των κατακρημνισμάτων ως και 3 φορές [58]

Το μαγνήσιο επίσης μειώνει τη διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού βοηθώντας την αντίδραση στην επιφάνεια της φάσης ενίσχυσης και σχηματίζοντας νέες σύνθετες φάσεις στη διεπιφάνεια. Πολύ μικρές προσθήκες των στοιχείων αντίδρασης μπορεί να είναι αρκετά αποτελεσματικές στη βελτίωση της διαβροχής αφού μπορούν να διαχωριστούν είτε στην τηγμένη επιφάνεια είτε στη διεπιφάνεια τήγματος-σωματιδίου. Ο Levi et al. [57] ανακάλυψαν πως η ενσωμάτωση, η διαβροχή και ο δεσμός των ενισχυτικών μπορούν να επιτευχθούν κραματοποιώντας το αλουμίνιο με ένα στοιχείο το οποίο μπορεί να αντιδράσει χημικώς με τη φάση ενίσχυσης προς την παραγωγή νέας φάσης στη διεπιφάνεια η οποία μπορεί να διαβραχεί. Στην περίπτωση ενός σύνθετου μήτρας Al-Mg, πρότειναν πως ο δεσμός επιτυγχάνεται μέσω του σχηματισμού ενός στρώματος MgAl₂O₄ (σπινέλιος) λόγω της

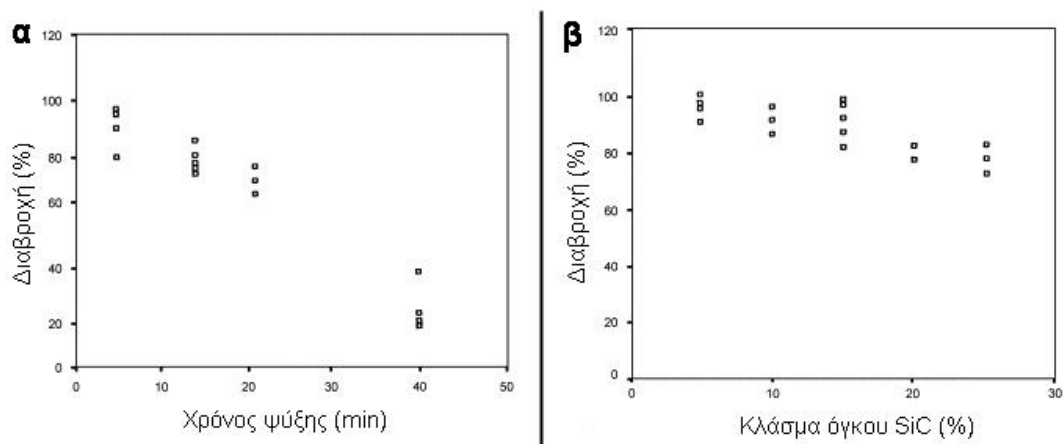
αντίδρασης μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και του μαγνησίου στο υγρό αλουμίνιο.

Το μαγνήσιο επίσης συνεργάζεται αποτελεσματικά με το οξυγόνο. Αντιδρά με το οξυγόνο που υπάρχει στην επιφάνεια των σωματιδίων ενίσχυσης, εξασθενίζοντας τη λεπτή μεμβράνη αερίου βελτιώνοντας τη διαβροχή, ενώ παράλληλα μειώνεται και η τάση συσσωμάτωσης. Προσθήκη Mg σε τήγμα A356 ακολουθούμενη από εισαγωγή σωματιδίων SiC 80-100 μm , έδειξε ότι βοήθησε στην εξασθένιση του στρώματος αερίου, το οποίο παρουσιάζονταν πάνω στα σωματίδια των καρβιδίων σύμφωνα με τον Mondolfo ^[60].

Επιπροσθέτως, η παρουσία του μαγνησίου στα σύνθετα μεταλλικής μήτρας, δεν ισχυροποιεί μόνο τη μήτρα, αλλά επίσης απομακρύνει το οξυγόνο από την επιφάνεια των σωματιδίων, οδηγώντας σε μια αύξηση της επιφανειακής ενέργειας τους. Ωστόσο, πρέπει να δοθεί προσοχή στην προσθήκη του μαγνησίου διότι η εκτενής παρουσία μαγνησίου στη μήτρα του αλουμινίου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ευτηκτικών φάσεων, οι οποίες υποβαθμίζουν τις μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η προσθήκη 3 wt% μαγνησίου σε ένα κράμα A356 οδηγεί στο σχηματισμό της φάσης Mg_5Al_8 , με χαμηλό σημείο τήξης στους 450 °C ^[61]. Επιπρόσθετα, ο Korolkov ^[61] προειδοποίησε πως η προσθήκη του μαγνησίου στο τηγμένο αλουμίνιο μπορεί να μειώσει τη ρευστότητα του χυτού.

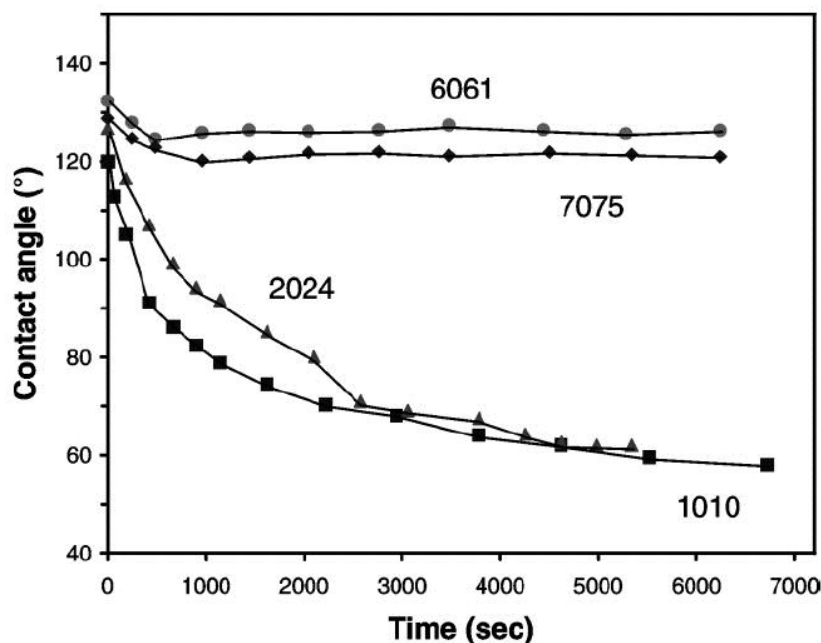
Παράλλα, οι Hashim et al. ^[62] ασχολήθηκαν με την αύξηση της διαβροχής σωματιδίων SiC από κράμα A359, μέσω προσθήκης μαγνησίου. Εκτελέστηκε ανάδευση υπό διαφορετικές συνθήκες και μελετήθηκε η επίδραση της ανάδευσης στον εμπλουτισμό της διαβροχής. Το ποσοστό των παγιδευμένων σωματιδίων στο σύνθετο χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο υπολογισμού διαβροχής σε συνάρτηση του χρόνου ψύξης και του κατ' όγκου ποσοστού των σωματιδίων SiC. Η χρήση των σωματιδίων SiC, του Mg ως κύριου παράγοντα διαβροχής και η συνεχόμενη ανάδευση καθώς η σκωρία στερεοποιείται, βρέθηκε πως βελτιώνουν τη διαβροχή του SiC από το A359. Μειώνοντας το χρόνο στερεοποίησης βελτιώνεται η διαβροχή (Εικόνα 2.4a), όμως η αύξηση του κατ' όγκου

ποσοτού SiC οδήγησε στη μείωση της διαβροχής, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4β.



Εικόνα 2.4 Επίδραση α) χρόνου ψύξης, β) κατ' όγκου ποσοτού SiC στη διαβροχή σωματιδίων SiC από κράμα A359 [62]

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στη συμπεριφορά της διαβροχής του υποστρώματος TiC από εμπορικά κράματα αλουμινίου (1010, 2024, 6061, 7075) και η σχέση της με τον σχηματισμό φάσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-κεραμικού, ερευνήθηκαν στους 900 °C με τη χρήση της μεθόδου sessile drop, από τους Aguilar et al. [63]. Βρέθηκε πως η συμπεριφορά της διαβροχής του συστήματος Al-κράμα/TiC είναι τυπική των συστημάτων αντίδρασης. Επιπλέον, το σύστημα TiC/Al1010 επέδειξε την καλύτερη διαβροχή από τα άλλα συστήματα (Εικόνα 2.5). Εξέταση των διεπιφανειών φανέρωσε το σχηματισμό Al_4C_3 σε όλες τις περιπτώσεις. Το πάχος του στρώματος αντίδρασης ποικίλλει ανάλογα με τα δείγματα και ήταν ασυνεχές, ιδιαίτερα για τα συστήματα TiC/Al7075 και TiC/Al6061, που επέδειξαν φτωχή διαβροχή. Ο σχηματισμός φάσεων μεταξύ των κραματικών στοιχείων στις κεραμικές επιφάνειες μειώνει το πλήθος της ανεπιθύμητης Al_4C_3 φάσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-κεραμικού.



Εικόνα 2.5 Διαβροχική συμπεριφορά των Al κραμάτων στα TiC σωματίδια στους 900 °C [63]

2.3.2 Επεξεργασία των σωματιδίων ενίσχυσης

Η θερμική κατεργασία των σωματιδίων πριν τη διασπορά τους στο χυτό βοηθά τη μεταφορά τους εντός χυτού αποβάλλοντας το απορροφημένο αέριο από την επιφάνειά τους. Οι Agarwala et al. [55] παρατήρησαν τη σημασία της προθέρμανσης στην ενσωμάτωση των σωματιδίων γραφίτη σε ένα κράμα αλουμινίου. Δεν υπάρχει συνοχή όταν τα σωματίδια γραφίτη δεν είναι προθερμασμένα, ενώ αντίθετα τα σωματίδια συγκρατούνται όταν είναι προθερμασμένα. Θέρμανση των σωματιδίων SiC στους 900 °C βοηθάει στην απομάκρυνση επιφανειακών ακαθαρσιών, στην εξάλειψη των αερίων και στη μεταβολή της επιφανειακής σύνθεσης λόγω του σχηματισμού ενός στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια, όπως σημειώνεται από τους Ribes et al. [64]. Η θετική συμβολή του συγκεκριμένου στρώματος οξειδίων στη βελτίωση της διαβροχής των SiC σωματιδίων από ένα τήγμένο κράμα έχει σημειωθεί από αρκετούς ερευνητές [65, 66] και η δράση του είναι ευκρινώς διαφορετική από εκείνη του στρώματος οξειδίων του τήγματος το οποίο εμποδίζει τη διαβροχή. Η προσθήκη προθερμασμένων σωματιδίων

αλουμίνας στο τήγμα Al-Mg βρέθηκε επίσης να βελτιώνει τη διαβροχή της αλουμίνας [31].

Μια καθαρή επιφάνεια δημιουργεί προϋποθέσεις για καλύτερη αλληλεπίδραση του τήγματος με τα σωματίδια βελτιώνοντας έτσι τη διαβροχή. Τεχνικές υπερήχων, διάφορες τεχνικές χημικής προσβολής και θέρμανση υπό κατάλληλες ατμόσφαιρες μπορούν να καθαρίσουν τις επιφάνειες των σωματιδίων [32]. Το στρώμα του διοξειδίου του πυριτίου που αναπτύσσεται φυσικά ή τεχνητά στην επιφάνεια σωματιδίων SiC σε σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου, αναφέρεται πως έχει δύο λειτουργίες: α) προστατεύει το SiC από αντίδραση με το αλουμίνιο προς το σχηματισμό Al_4C_3 και β) βελτιώνει τη διαβροχή του SiC από το αλουμίνιο, η οποία θα προέκυπτε από την αντίδραση μεταξύ αλουμινίου και του στρώματος SiO_2 [35].

Εξάλλου από τον Bardal [67], εξετάστηκε η διαβροχή του οξειδωμένου SiC (μετά από θέρμανση στους 1100 °C) και μη οξειδωμένου SiC από κράματα AlSi-6Mg. Χρησιμοποιώντας μια τεχνική εμποτισμού σε τηγμένο αλουμίνιο, βρέθηκε πως το οξειδωμένο SiC είναι πιο επιδεκτικό στη διαβροχή από το μη οξειδωμένο SiC. TEM εξέταση στα οξειδωμένα SiC σωματίδια έδειξε πως εμφανίζονται δυο διακριτοί τύποι της διεπιφάνειας σε αυτά τα υλικά. Στη διεπιφάνεια SiC και Al, κρυσταλλίτες σπινελίου Mg-Al ανιχνεύτηκαν σε υψηλές πυκνότητες. Στις διεπιφάνειες μεταξύ SiC και ευτηκτικού Si, ένα άμορφο οξείδιο ανιχνεύτηκε με ποικίλους λόγους συγκέντρωσης Al:Si και λίγο Mg. Οι παρατηρήσεις δηλώνουν πως οι σπινέλιοι είναι πιο επιδεκτικοί στη διαβροχή απ' ό,τι τα άμορφα οξείδια.

Τέλος οι Lopez et al. [68] έδειξαν ότι η χρήση ρευστού K-Al-F κατά την εισαγωγή TiC σε τηγμένο αλουμίνιο, διευκολύνει τη γρήγορη διάδοση σε μια τέλεια κατάσταση διαβροχής. Το ρευστό K-Al-F διαλύει το οξείδιο του αλουμινίου, που περικλείει το αλουμίνιο. Έτσι όταν το αλουμίνιο τηχθεί και το στρώμα οξειδίου αδυνατίσει ή απομακρυνθεί, επιτυγχάνεται ισχυρή επαφή μεταξύ του τηγμένου Al και του TiC, διευκολύνοντας την αυθόρμητη διάδοση και ακαριαία διαβροχή του TiC από το Al.

3 Στερεοποίηση. Αλληλεπίδραση σωματιδίου ενίσχυσης – μετώπου στερεοποίησης

Το φαινόμενο της αλληλεπίδρασης σωματιδίων ενίσχυσης με τις διεπιφάνειες στερεού-υγρού μελετώνται από τη δεκαετία του 60. Πλήθος πειραματικών και θεωρητικών ερευνών επικεντρώθηκαν στις εφαρμογές των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας παραγόμενων με χύτευση [69, 70] ή με τεχνικές εναπόθεσης ψεκασμού [71, 72]. Στα πιο κοινά χυτά σύνθετα υλικά (Al-Si κράματα με SiC σωματίδια ενίσχυσης), τα σωματίδια συνήθως κατανέμονται στα όρια των κόκκων, με αποτέλεσμα τη μείωση των πλαστικών ιδιοτήτων των σύνθετων. Παρόμοια προβλήματα εμφανίζονται και στην επεξεργασία του χάλυβα [73]. Οι αντιδράσεις στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού βρέθηκαν να παίζουν σπουδαίο ρόλο και στη στερεοποίηση τριμερών ευτηκτικών [74] καθώς επίσης και στο σχηματισμό μικροπορώδους κατά τη στερεοποίηση [75].

3.1 Κατανομή σωματιδίων

Ουσιαστικά τρία διαφορετικά φαινόμενα συμβάλλουν στην τελική κατανομή της στερεής φάσης των σωματιδίων και αυτά είναι, *α*) η συσσωμάτωση, *β*) η καθίζηση και *γ*) η απώθηση από το μέτωπο στερεοποίησης. Στη συνέχεια αναλύονται και τα τρία φαινόμενα.

3.1.1 Συσσωμάτωση

Ως συσσωμάτωση θεωρείται το φαινόμενο όπου διασκορπισμένα σωματίδια σ' ένα υγρό μέσο τείνουν να συνενωθούν μεταξύ τους. Παρόλο που εκτεταμένες πειραματικές αποδείξεις δεν είναι διαθέσιμες, αναφορικά με τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας, διάφοροι μηχανισμοί προτάθηκαν για να εξηγήσουν αυτό το φαινόμενο. Σύμφωνα λοιπόν με τον Rumpf [76], η συσσωμάτωση βασίζεται στην προσκόλληση μεταξύ των σωματιδίων.

Ποιοτικά το συγκεκριμένο φαινόμενο θα μπορούσε να προσεγγισθεί δίνοντας σημασία: *α)* στις φυσικές έλξης ανάμεσα στα σωματίδια, *β)* στο σχηματισμό του υγρού και *γ)* στις γέφυρες αερίων που πιθανόν να υπάρχουν ανάμεσα στα σωματίδια. Ο πιο σημαντικός μηχανισμός σ' αυτό το φαινόμενο είναι αυτός της επιφανειακής ενέργειας των ίδιων των σωματιδίων, η οποία συνδέεται ισχυρά με τη γενική συμπεριφορά διαβροχής των σωματιδίων μέσα στο υγρό. Αν η διεπιφανειακή ενέργεια σωματιδίου-σωματιδίου, γ_{pp} , είναι μικρότερη από τη διεπιφανειακή ενέργεια σωματιδίου-υγρού, γ_{pl} , τότε τα σωματίδια θα συνενωθούν αν συγκρουστούν στο τήγμα, με σκοπό να μειωθεί η ολική ενέργεια του συστήματος. Έτσι κάθε τροποποίηση που μεταβάλλει την επιφάνεια των σωματιδίων έτσι ώστε $\gamma_{pp} < 2\gamma_{pl}$, θα οδηγήσει στο σχηματισμό συσσωματώσεων. Αυτή η συνθήκη είναι κοινή σε περιπτώσεις φτωχής διαβροχής των σωματιδίων από τα υγρά μέταλλα.

Εκτός από τις θερμοδυναμικές συνθήκες, συσσωμάτωση μπορεί να σχηματισθεί και λόγω μηχανικών μεθόδων έλξης, όπως είναι η παράσυρση. Εξαιτίας της παρουσίας οξειδίων τα οποία εισέρχονται στο τήγμα από την επιφάνεια του υγρού μετάλλου (παράλληλα με την εισαγωγή των σωματιδίων), οι φάσεις ενίσχυσης εμφανίζονται ως συσσωματώματα. Επίσης συσσωματώματα εμφανίζονται και κατά την στερεοποίηση πολλών κατευθύνσεων στα όρια των κόκκων λόγω της απώθησης της φάσης ενίσχυσης σε αυτές τις περιοχές.

3.1.2 Καθίζηση

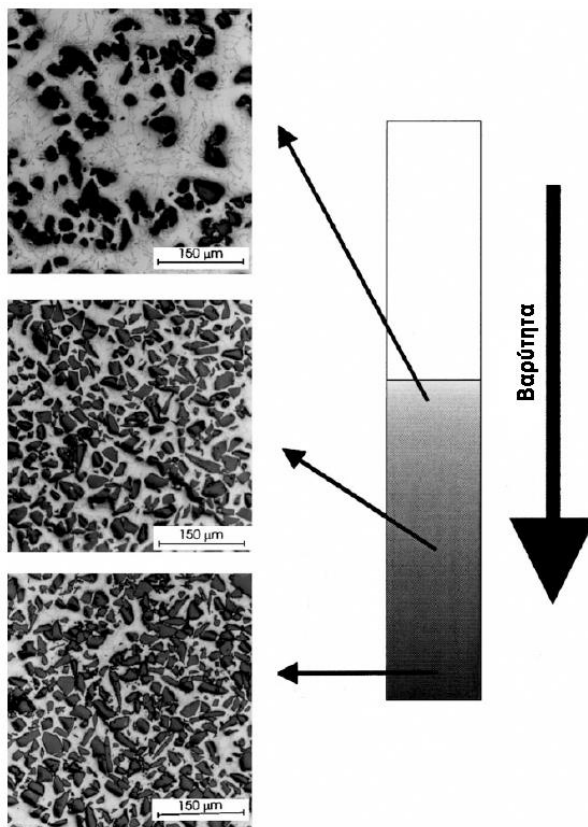
Ως καθίζηση ορίζεται ο διαχωρισμός ενός στερεού σωματιδίου από μια άπειρη έκταση του υγρού και μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση του Stoke ^[77], η οποία δίνει το σταθερό ρυθμό καθίζησης για ένα σφαιρικό σωματίδιο:

$$U_0 = \frac{2gR^2[p_p - p_l]}{9\eta} \quad (3.1)$$

όπου: R η ακτίνα του σωματιδίου, p_p η πυκνότητα του σωματιδίου, p_l η πυκνότητα του υγρού, η το δυναμικό ιξώδες του υγρού και g η επιτάχυνση της βαρύτητας

Η περίπτωση του ενός σωματιδίου είναι η απλούστερη, ενώ στην πραγματικότητα πολλοί άλλοι παράγοντες συμβάλλουν στο φαινόμενο. Αν η συγκέντρωση των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα, η ανακατανομή ενός ξεχωριστού σωματιδίου θα είναι επηρεασμένη από την παρουσία άλλων σωματιδίων στο αιώρημα, οδηγώντας σε αυτό που ονομάζεται παρεμποδισμένη κατανομή. Γίνεται αντιληπτό πως σταδιακά μέσα στη μήτρα του σύνθετου δημιουργούνται διαφορετικές περιοχές με διαφορετικά κλάσματα όγκου της ενίσχυσης και με την πάροδο του χρόνου διαχωρίζεται η τελική κατανομή των σωματιδίων σε δυο περιοχές, μια περιοχή στα χαμηλά επίπεδα της μήτρας πλούσια στην παρουσία των σωματιδίων ενίσχυσης και μια περιοχή στα υψηλότερα επίπεδα της μήτρας φτωχή σε παρουσία των σωματιδίων.

Η παραπάνω παρατήρηση συμφωνεί και με το αποτέλεσμα της εργασίας του Van Vugt et al. ^[78] (Εικόνα 3.1), όπου μελετήθηκε η κατανομή των φάσεων ενίσχυσης σε σχέση με την επίδραση της βαρύτητας. Παρατηρήθηκε πως η κατανομή των σωματιδίων ενίσχυσης ήταν πιο ομοιογενής κατά τη στερεοποίηση απουσία βαρύτητας, σε σχέση με την κατανομή παρουσία βαρύτητας.



Εικόνα 3.1 Το κλάσμα όγκου των SiC σωματιδίων μειώνεται από τον πυθμένα του υλικού προς τα πάνω λόγω της βαρύτητας που έλκει τα σωματίδια προς τα κάτω [78]

Το φαινόμενο της καθίζησης εκμεταλλεύτηκαν οι Kambakas et al. [79] και σχεδίασαν μια νέα τεχνική χύτευσης σύνθετων υλικών. Η καθίζηση προσφέρει μια υψηλή συγκέντρωση των σωματιδίων ενίσχυσης στην επιφάνεια εργασίας και κάτω από αυτήν, παράγοντας έτσι υλικά με επίπεδη επιφάνεια και με καλή αντοχή στη φθορά.

Οι Drenchev et al. [80] ανέπτυξαν ένα νέο μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή του φαινομένου λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους της κίνησης όχι ενός μοναδικού σωματιδίου, αλλά ενός πλήθους σωματιδίων.

3.1.3 Εγκολπισμός – Απώθηση από το μέτωπο στερεοποίησης

Οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων ενίσχυσης με το μέτωπο στερεοποίησης εντούτοις, δεν περιορίζονται μόνο στα φαινόμενα συσσωμάτωσης ή καθίζησης αλλά πρόκειται για ένα πιο περίπλοκο

πρόβλημα, καθώς στα περισσότερα εμπορικά κράματα πρέπει να μελετούνται σοβαρά και οι αναπτύξεις δενδριτικών μορφολογιών. Πράγματι, τα περισσότερα διαθέσιμα δεδομένα στα μεταλλικά κράματα, όπως συνοψίζονται από τους Juretzko et al. [81], αναφέρονται στις δενδριτικές δομές. Είναι γνωστό ότι σε υψηλές ταχύτητες στερεοποίησης (V_{SL}) ή σε χαμηλούς ρυθμούς βάρμωσης θερμοκρασίας (G_T) θα αναπτυχθούν δενδριτικές ή ισοαξονικές διεπιφάνειες. Οι άκρες των δενδριτών μπορούν να εναγκαλίσουν τα σωματίδια. Εξάλλου, διάλυμα παγιδευμένο ανάμεσα στη διεπιφάνεια σωματιδίου-υγρού μειώνει την καμπυλότητα της διεπιφάνειας σε σημείο να αλλάζει σχήμα, με αποτέλεσμα τη διάσπαση της άκρης που ακολουθείται από τον εγκολπισμό. Ωστόσο, εξαιτίας της συναγωγής της θερμότητας, τα σωματίδια θα μετακινηθούν στις διαδενδριτικές περιοχές και θα παγιδευτούν μεταξύ των δενδριτών. Γενικά, η πιθανότητα εγκολπισμού στις δενδριτικές ή ισοαξονικές διεπιφάνειες είναι μικρότερη από αυτήν της παγίδευσης. Συνεπώς, τα περισσότερα σωματίδια θα κατανεμηθούν στα όρια των κόκκων [82]. Η φύση των δυο φαινομένων είναι εντελώς διαφορετική.

3.2 Κατευθυνόμενη στερεοποίηση

Για την επεξήγηση των πειραματικών παρατηρήσεων σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων ενίσχυσης με το μέτωπο της στερεοποίησης, προτάθηκαν διάφορες θεωρίες οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- θεωρίες οι οποίες αποδίδουν τη μετάβαση απόθησης-εγκολπισμού στην επιλογή των ιδιοτήτων του υλικού όπως η επιφανειακή ενέργεια ή οι θερμικές ιδιότητες (θερμικό μοντέλο)
- θεωρίες οι οποίες αναγνωρίζουν το ρόλο της στερεοποίησης και της κινητικής των σωματιδίων (κινητικό μοντέλο)

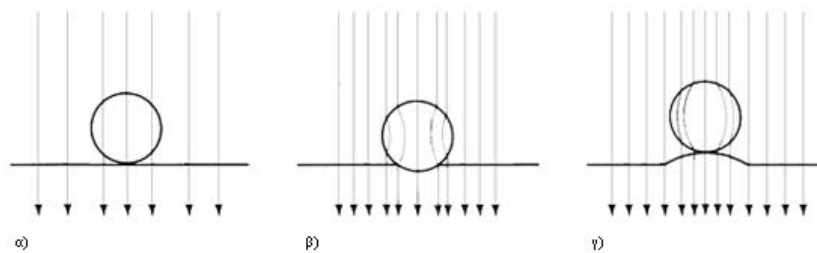
Πλήθος αριθμητικών μοντέλων έχουν προταθεί βασισμένα στις παραπάνω θεωρίες.

3.2.1 Θερμικές ιδιότητες υλικών – Θερμικό μοντέλο

Η καθαρή μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια ενός απλού σφαιρικού σωματιδίου το οποίο κινείται από την υγρή στη στερεή κατάσταση της μεταλλικής μήτρας δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\gamma_0 = \gamma_{PS} - \gamma_{PL} < 0 \quad (3.2)$$

όπου γ_{PS} και γ_{PL} είναι οι διεπιφανειακές ενέργειες του σωματιδίου-στερεού και σωματιδίου-υγρού αντίστοιχα. Οι Omenyi et al. [83] θεώρησαν ότι όταν $\Delta\gamma_0 < 0$, αναμένεται εγκολπισμός, ενώ όταν $\Delta\gamma_0 > 0$, το αποτέλεσμα είναι απώθηση (Εικόνα 3.2).

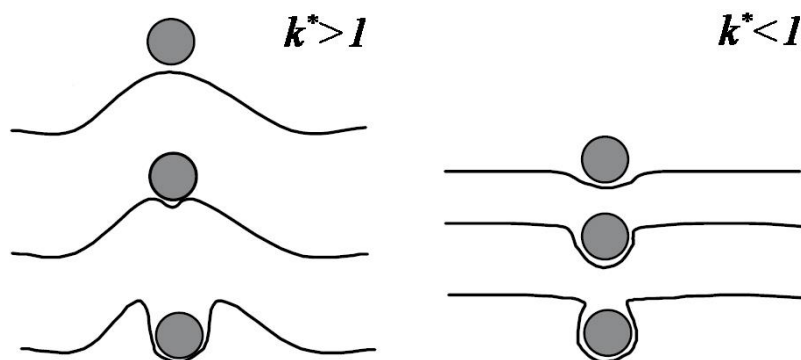


Εικόνα 3.2 Επίδραση των θερμικών αγωγιμοτήτων του σωματιδίου (γ_P), του υγρού (γ_L) και του στερεού (γ_S) στο σχήμα της διεπιφάνειας στερεού/υγρού. **α)** επίπεδες διεπιφάνειες: $\gamma_{PS}-\gamma_{PL} \rightarrow 0$, **β)** εγκολπισμός: $\Delta\gamma_0 > 1$ και **γ)** δημιουργία «εξογκώματος» απώθηση: $\Delta\gamma_0 < 1$ [84]

Καθώς οι θερμικές ιδιότητες του σωματιδίου και του υγρού επηρεάζουν το σχήμα της διεπιφάνειας, μερικοί ερευνητές υπέθεσαν πως ο λόγος μεταξύ αυτών των ιδιοτήτων, $\mathbf{k}^* = \mathbf{k}_P/\mathbf{k}_L$ (\mathbf{k}_P θερμική αγωγιμότητα σωματιδίου, \mathbf{k}_L θερμική αγωγιμότητα υγρής μήτρας) καθορίζει τη συμπεριφορά του σωματιδίου. Οι Zubko et al. [84] εισηγήθηκαν πως η τιμή της \mathbf{k}^* καθορίζει το αποτέλεσμα. Αν $\Delta\gamma_0 > 1$, η τάφος που σχηματίζει η διεπιφάνεια στερεού-υγρού θα εγκολπίσει το σωματίδιο. Αντίθετα, αν $\Delta\gamma_0 < 1$, σχηματίζεται ένα εξογκωμα και το σωματίδιο θα απωθείται συνεχώς (Εικόνα 3.3). Ακολουθώντας μια παρόμοια θεώρηση, οι Surappa et al. [3] πρότειναν ένα εμπειρικό κριτήριο θερμικής διάχυσης. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, εγκολπισμός συμβαίνει όταν:

$$\left(\frac{k_P c_P \rho_P}{k_L c_L \rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} > 1 \quad (3.3)$$

όπου c είναι η ειδική θερμότητα και ρ η πυκνότητα (οι δείκτες P και L αναφέρονται στο σωματίδιο και στο υγρό, αντίστοιχα).



Εικόνα 3.3 Σχήμα επιφάνειας μετώπου στερεοποίησης κατά τον εγκολπισμό του σωματιδίου [85]

Το σχήμα της διεπιφάνειας σε καθαρά τήγματα δεν εξαρτάται μόνο από το λόγο της θερμικής αγωγιμότητας, αλλά επίσης και από την τοπική πίεση [85]. Στα κράματα οι τηγμένες περιοχές επηρεάζουν επίσης το σχήμα της διεπιφάνειας.

3.2.2 Κινητική σωματιδίων – Κινητικό μοντέλο

Ένα μεγάλο μέρος πειραματικών δεδομένων για διάφορα συστήματα [69, 73, 83, 84, 86, 87] έδειξαν πως υπάρχει μια κρίσιμη ταχύτητα μιας επίπεδης διεπιφάνειας στερεού-υγρού κάτω από την οποία τα σωματίδια απωθούνται μπροστά από το αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης, ενώ πάνω από την κρίσιμη ταχύτητα εμφανίζεται εγκολπισμός των σωματιδίων.

Έχει παρατηρηθεί σε στερεοποιημένα υγρά με επίπεδα μέτωπα στερεοποίησης πως οι διεπιφάνειες μπορούν να:

- εγκολπίσουν τα σωματίδια
- απωθήσουν τα σωματίδια
- απωθήσουν τα σωματίδια για μια συγκεκριμένη απόσταση και στη συνέχεια να τα εγκολπίσουν [83]

Τα περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα κατέληξαν στην ύπαρξη μιας κρίσιμης ταχύτητας V_{cr} , πάνω από την οποία τα σωματίδια εγκολπίζονται (η μετάβαση απώθησης-εγκολπισμού). Επίσης η κρίσιμη ταχύτητα

διεπιφάνειας στερεού/υγρού \mathbf{V}_{cr} είναι αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας του σωματιδίου r_p . Η σχέση $\mathbf{V}_{cr}-r_p$ μπορεί να περιγραφεί με τη συνάρτηση [85]:

$$V_{cr} = Mr_p^{-m} \quad (3.2)$$

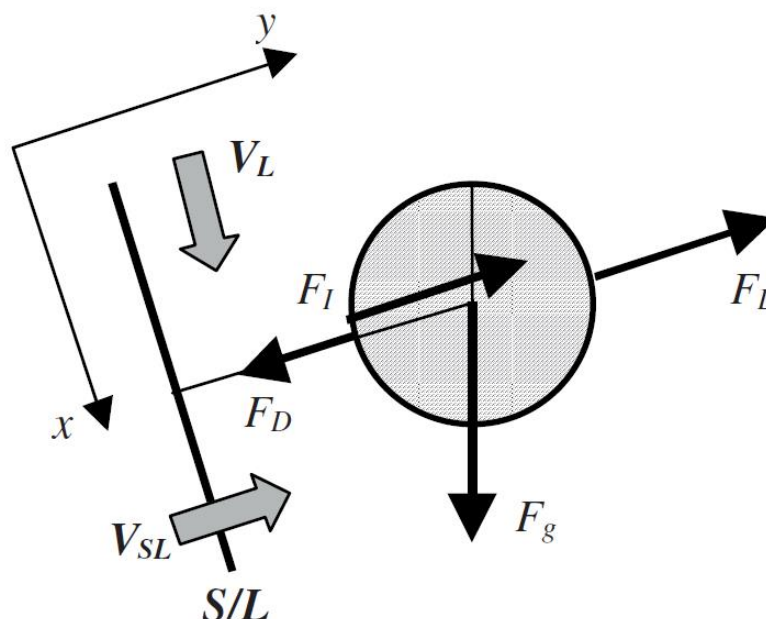
όπου \mathbf{M} είναι μια σταθερά του υλικού και \mathbf{m} είναι ένας εκθέτης που μπορεί να πάρει διαφορετικές τιμές.

Η μετάβαση της απόθησης-εγκολλπισμού επηρεάζεται επίσης και από τη ροή του υγρού στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Όπως σχηματίζεται στην Εικόνα 3.4, υπάρχουν δύο ευδιάκριτοι τύποι ροής: (i) ροή προερχόμενη από τη στερεοποίηση μέσα στη διεπιφάνεια και (ii) ροή παράλληλη της διεπιφάνειας με ταχύτητα \mathbf{V}_L φερόμενη από τη φυσική μεταγωγή θερμότητας. Αναγνωρίζονται τέσσερις κύριες δυνάμεις:

- η δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ του σωματιδίου και του μετώπου στερεοποίησης \mathbf{F}_I (τυπικά μια απωθητική δύναμη)
- η δύναμη έλξης ασκούμενη από τη στερεοποίηση επιφέροντας ροή του υγρού γύρω από το σωματίδιο μέσα στη διεπιφάνεια \mathbf{F}_D , η οποία ωθεί το σωματίδιο μέσα στο μέτωπο στερεοποίησης
- η δύναμη ανύψωσης παραγόμενη από την παράλληλη στη διεπιφάνεια ροή του υγρού \mathbf{F}_L , η οποία απωθεί το σωματίδιο μακριά από το μέτωπο στερεοποίησης
- η δύναμη της βαρύτητας \mathbf{F}_g .

Υπάρχει συμφωνία στο γεγονός πως σε συνθήκες χαμηλής συναγωγής θερμότητας στο τήγμα, η αλληλεπίδραση σωματιδίου-μετώπου στερεοποίησης ελέγχει τη μετάβαση της απόθησης-εγκολλπισμού, ενώ υπό συνθήκες υψηλής συναγωγής δεν υπάρχει αλληλεπίδραση σωματιδίου-διεπιφάνειας και τα σωματίδια απωθούνται συνεχώς. Λαμβάνοντας υπόψη τις ταχύτητες \mathbf{V}_{sl} και \mathbf{V}_L , μπορεί να θεωρηθεί ότι η συμπεριφορά του σωματιδίου ελέγχεται είτε από την αλληλεπίδραση της διεπιφάνειας με την επιφάνεια είτε από την ταχύτητα της ροής του ρευστού μεταξύ του σωματιδίου και του μετώπου

στερεοποίησης. Οι συνθήκες αλληλεπίδρασης σωματιδίων ενίσχυσης-μετώπου στερεοποίησης συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.



Εικόνα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση των δυνάμεων που δρουν σε ένα σωματίδιο στη γεινιάζουσα περιοχή της διεπιφάνειας στερεού-υγρού ^[85]

Πίνακας 3.1 Συνθήκες αλληλεπίδρασης σωματιδίου-μετώπου στερεοποίησης ^[85]

Συναγωγή Θερμότητας	Ταχύτητα διεπιφάνειας	Κυρίαρχο φαινόμενο	Κατάληξη
μηδενική ή χαμηλή	χαμηλή	αλληλεπίδραση διεπιφάνειας	απόθεση
μηδενική ή χαμηλή	υψηλή	αλληλεπίδραση διεπιφάνειας	εγκολπισμός
υψηλή	μηδενική	ροή ρευστού	καμία αλληλεπίδραση σωματιδίου- μετώπου στερεοποίησης (απόθεση)

Η κινητική της στερεοποίησης είναι μια περίπλοκη προσπάθεια περιγραφής της φύσης της μετάβασης απόθεση-εγκολπισμού και εμπεριέχει: α) μεταφορά ενέργειας και μάζας (διάχυση και συναγωγή

θερμότητας), β) κινήσεις του σωματιδίου και δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ του σωματιδίου και του μετώπου στερεοποίησης. Η κινητική στερεοποίησης δεν έχει πλήρως διαλευκανθεί ακόμα.

Ένα αναλυτικό μοντέλο για την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός αδιάλυτου σωματιδίου με ένα αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης έχει παρουσιαστεί από τους Shangguan et al. [88], στο οποίο κατάφεραν να ορίσουν την ιδέα της κρίσιμης ταχύτητας της διεπιφάνειας, V_{cr} , κάτω από την οποία το σωματίδιο θα απωθηθεί και πάνω από την οποία το σωματίδιο θα εγκολληθεί. Επίσης τόνισαν την εξάρτηση της V_{cr} από τις ενεργειακές αλλαγές των επιφανειών και με το μέγεθος των σωματιδίων.

Πολλά άλλα μοντέλα βασίστηκαν στην ιδέα της κρίσιμης ταχύτητας του μετώπου στερεοποίησης όπως οι εργασίες των Stefanescu et al. [89], Han και Hunt [90], Juretzko et al. [81], Sibata et al. [73], Kimura et al. [91], Catalina et al. [92], Mukherjee και Stefanescu [93, 94], Youssef et al. [95], Garvin et al. [96, 97] και Stefanescu [98].

Οι Stefanescu και Dhindaw [69] συνόψισαν τις παραμέτρους που επηρεάζουν την κρίσιμη ταχύτητα για διαφορετικές περιπτώσεις συνθηκών στερεοποίησης (πολυκατευθυνόμενη και μονοκατευθυνόμενη) και για διαφορετικές μορφολογίες του μετώπου στερεοποίησης (επίπεδο, κυτταρικό, δενδριτικό). Κατέληξαν πως η κρίσιμη ταχύτητα V_{cr} μπορεί να αποδοθεί ποιοτικά ως:

$$V_{cr} = f(\Delta\sigma, 1/\eta, 1/r, K_l/K_p, G) \quad (3.5)$$

Όπου $\Delta\sigma$ είναι η αλλαγή στις διεπιφανειακές ενέργειες, η είναι το ιξώδες του τήγματος, r η ακτίνα του σωματιδίου, K_l και K_p οι θερμικές αγωγιμότητες του υγρού και του σωματιδίου αντίστοιχα, και G η βύθμωση της θερμοκρασίας στο μέτωπο στερεοποίησης. Για μια συνοπτική προσέγγιση των φαινομένων που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των αδιάλυτων σωματιδίων με το μέτωπο στερεοποίησης στα χυτά μεταλλικά σύνθετα, προτείνεται η παραπομπή στις ερευνητικές εργασίες των Asthana και Tewari [99] και Asthana [100].

Στον Πίνακα 3.2, καταγράφονται μοντέλα που προβλέπουν την απόθεση ή τον εγκολλησμό των σωματιδίων από το αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης, τα οποία προήλθαν από μελέτες των παραμέτρων

του συστήματος της στερεοποίησης, όπως οι ασκούμενες δυνάμεις στο σωματίδιο (δύναμη διεπιφάνειας, δύναμη έλξης, δύναμη βαρύτητας), η ακτίνα του σωματιδίου, το ιξώδες του υγρού, επιφανειακή ενέργεια του σωματιδίου, του υγρού και του στερεού, η συσσώρευση των σωματιδίων, το επίπεδο της μεταγωγής της θερμότητας του υγρού, ο ρυθμός στερεοποίησης και οι πυκνότητες του σωματιδίου και του υγρού.

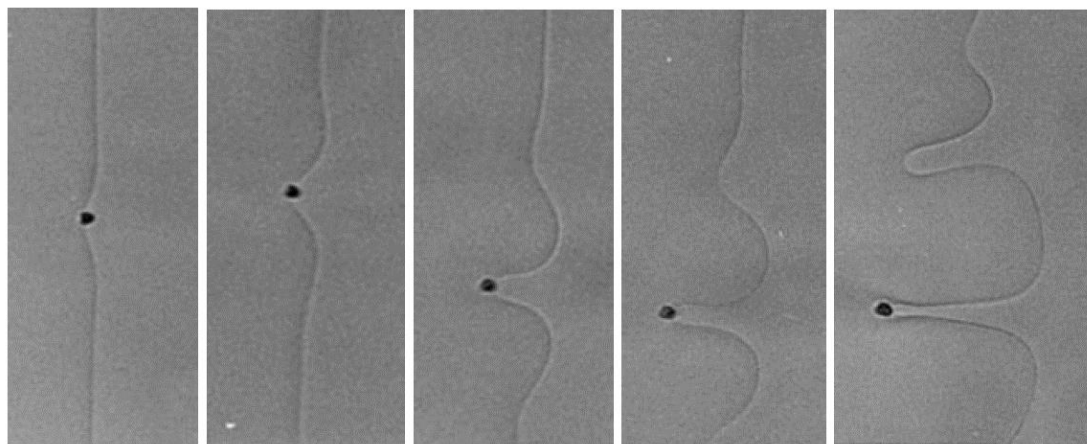
Πίνακας 3.2 Μοντέλα πρόβλεψης απόθησης ή εναγκαλισμού των σωματιδίων από το αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης [85]

Μοντέλο	Κρίσιμη ταχύτητα V_{cr}	Εκθέτης n από την εξίσωση 3.2	Εκτίμηση για το d_{cr}
Uhlmann/Chalmers/Jackson (UCJ)	$\frac{n+1}{2} \left(\frac{\Delta H_f a_0 v_\alpha D}{k_B T r_p^2} \right)$	2	
Bolling/Cisse (BC)	$\left(\frac{1.36 k_B T \alpha_0 \gamma_{SL}}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{3 \eta r_p^{3/2}}$	$\frac{3}{2}$	μέγιστη δύναμη
Chernov/Temkin/Melnikova (CTM)	$r_p > 500 \mu\text{m} \frac{B^{3/4} (\Delta s_f G_T)^{1/4}}{24 \eta r_p (k^*)^{3/4}}$ $r_p < 500 \mu\text{m} \frac{0.14 B^{2/3} \gamma_{SL}^{1/3}}{\eta r_p^{4/3}}$	1 $\frac{4}{3}$	
Pötsche/Rogge (PR)	$\frac{0.084 \alpha_0 \Delta \gamma_0}{\eta k^* r_p}$	1	$\frac{dV_e}{dd} = 0$
Sen/Kaukler/Curreri/Stefanescu (modified SAS)	$\frac{\Delta \gamma_0 \alpha_0}{156 \eta k^* r_p}$	1	$d_{cr} = 50 a_0$
Stefanescu/Catalina (SC)	$\left(\frac{\Delta \gamma_0 \alpha_0^2}{3 \eta k^* r_p} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{dV_e}{dd} = -1$
Kim/Rohatgi (KR)	$\frac{\alpha_0 \Delta \gamma_0}{18 \eta} \left[\frac{G \alpha_0}{\Gamma} \left(\frac{k^* - 1}{3} + \frac{1}{r_p} \right) \right]$	1	$d_{cr} = a_0$
Hadgi	$ A G_L \left[\frac{36 \eta [\Delta T_L + (1 - k^*) \Delta T_P]}{\pi r_p + 6 \pi \eta (1 - k^*)} \frac{12 (3\pi)^{1/3} \gamma_{SL} v_\alpha r_p^{2/3}}{ A ^{1/3} \Delta H_f} \right]$		όριο της πίεσης της αποσύνδεσης

A: Hammker σταθ.
 $\Delta T_L, \Delta T_P$: αλλαγή θερμοκρασίας υγρού και σωματιδίου

Διάφορες εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια δίνοντας βαρύτητα στις δυνάμεις που ασκούνται στο σωματίδιο [101, 102], στους ρυθμούς ψύξης [103-107], στις ταχύτητες της ροής του ρευστού τήγματος [108], στις θερμικές προσεγγίσεις [109, 110], την ταχύτητα του σωματιδίου [111] κ.α.

Οι Stefanescu et al. [89] εξήγησαν τον εγκολλισμό των σωματιδίων μέσω εισχώρησης των σωματιδίου στο μέτωπο στερεοποίησης λόγω της συνδυασμένης επίδρασης του θερμικού πεδίου. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.5, τοπικές περιοχές της διεπιφάνειας επιτρέπουν το στερεό να αναπτυχθεί γύρω από το σωματίδιο και να το εγκολλίσει. Επομένως, δεν είναι απαραίτητη η παρεμπόδιση της διεπιφάνειας από το σωματίδιο για να εμφανιστεί ο εγκολλισμός.



Εικόνα 3.5 Εγκολλισμός σωματιδίου SiC από το αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης του διαφανούς οργανικού υλικού, succinonitrile [85]

Υπάρχει μια αξιόπιστη πειραματική απόδειξη που στηρίζει την εφαρμογή ενός τέτοιου μηχανισμού στα κράματα. Ένα παράδειγμα παρέχεται από την εργασία στα διαυγή οργανικά υλικά [89]. Φαίνεται πως ένα σωματίδιο SiC αποσταθεροποιεί αρχικά τη διεπιφάνεια και σταδιακά εγκολλίζεται από το στερεό. Καθώς η διεπιφάνεια προσεγγίζει το σωματίδιο, το σωματίδιο εμποδίζει τη διάχυση του διαλύματος. Η βάρθρωση της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια μειώνεται και το μέτωπο στερεοποίησης κάτω από το σωματίδιο επιβραδύνεται, ενώ το υπόλοιπο μέτωπο κινείται με την ταχύτητα που επιβάλλει το θερμικό πεδίο, σχηματίζοντας μια «τάφος» στη διεπιφάνεια. Αυτή η «τάφος»

εμφανίζεται στο «εξόγκωμα» του συστήματος όταν $k^* > 1$ ή αυξάνεται όταν $k^* < 1$, (Εικόνα 3.3). Στην περίπτωση καθαρών υλικών, ο σχηματισμός της «τάφρου» στο σύστημα με $k^* < 1$ εξηγεί τον εγκολλισμό.

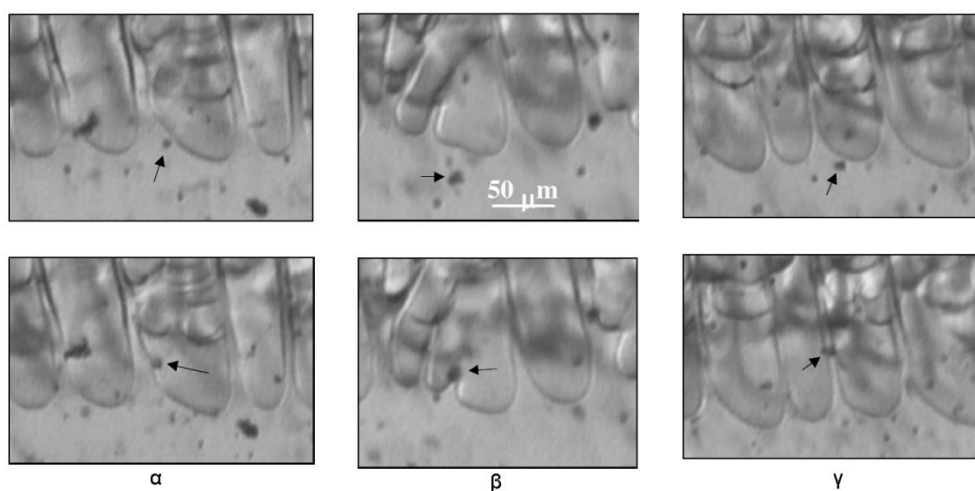
Οι Lierfeld et al. [108] αποκάλυψαν πως ο εγκολλισμός των σωματιδίων από ένα δενδριτικό μέτωπο στερεοποίησης μπορεί να επιτευχθεί μόνο κάτω από συνθήκες πολύ μειωμένης θερμικής αγωγιμότητας σε μειωμένες συνθήκες βαρύτητας.

3.3 Αλληλεπίδραση σωματιδίου και δενδριτικής διεπιφάνειας

Πληροφορίες για την αλληλεπίδραση του σωματιδίου και των δενδριτικών διεπιφανειών μπορούν να αντληθούν από αρκετές επιστημονικές εργασίες [69, 70, 112-115]. Ωστόσο λεπτομέρειες των αντιδράσεων είναι δύσκολο να περιγραφούν με ακρίβεια καθώς η ανάλυση πρέπει να γίνει σε ταχέως ψυχόμενα δείγματα. Μια καλύτερη κατανόηση μπορεί να προέλθει από τη πειραματική μελέτη διαφανών οργανικών υλικών. Οι Sekhar et al. [116] παρατήρησαν πως ο εγκολλισμός εμφανίζεται στα κελιά και στους δενδρίτες, όπως και για τις επίπεδες επιφάνειες. Ο εγκολλισμός των σωματιδίων μέσα στις άκρες των δενδριτών προκάλεσε διαχωρισμό των άκρων. Παγίδευση των σωματιδίων παρατηρήθηκε στους δευτερογενείς δενδρίτες.

Οι Stefanescu et al. [82] σημείωσαν ένα πλήθος συμπεριφορών των σωματιδίων κατά τα πειράματα μικροβαρύτητας σε ένα σύστημα succinonitrile – σωματιδίων πολυστυρενίου, καθώς το πρώτο στερεοποιείται με δενδριτική δομή. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα σωματίδια εγκολλίστηκαν όπως και στις επίπεδες διεπιφάνειες με τοπικές παραμορφώσεις της διεπιφάνειας (Εικόνα 3.6α). Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις, ρευστό παγιδευμένο στο κενό μεταξύ σωματιδίου-διεπιφάνειας μειώνει την καμπυλότητα της διεπιφάνειας σε σημείο η τελευταία να αλλάζει σχήμα. Αυτό σημαίνει πως η άκρη του κελιού διασπάται (Εικόνα 3.6β). Ο διαχωρισμός της άκρης του δενδρίτη-κελιού οδηγεί στον εγκολλισμό. Έτσι, ακόμα και στη δενδριτική στερεοποίηση ο

εγκολπισμός είναι πιθανός. Ωστόσο, επειδή σε ένα 1g περιβάλλον η διάδοση θερμότητας θα μετακινήσει τα σωματίδια, ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου σε μια ειδική δενδριτική άκρη είναι σύντομος. Το σωματίδιο πιθανότατα θα μετακινηθεί μέσα στις διαδενδριτικές περιοχές όπου θα παγιδευτεί. Σε συνθήκες μg η άκρη του κελιού/δενδρίτη θα απωθήσει το σωματίδιο, το οποίο στη συνέχεια είναι παγιδευμένο στο διαδενδριτικό χώρο (Εικόνα 3.6γ). Συμπερασματικά, για διεπιφάνειες κελιών/δενδριτών η πιθανότητα εγκολπισμού είναι πολύ μικρότερη από αυτήν της παγίδευσης. Έτσι, ένας μεγάλος αριθμός των σωματιδίων θα κατανεμηθούν στα όρια των κόκκων. Στην περίπτωση της κιονοειδούς στερεοποίησης, αυτό θα οδηγήσει σε ευθυγράμμιση-προσανατολισμό των σωματιδίων.



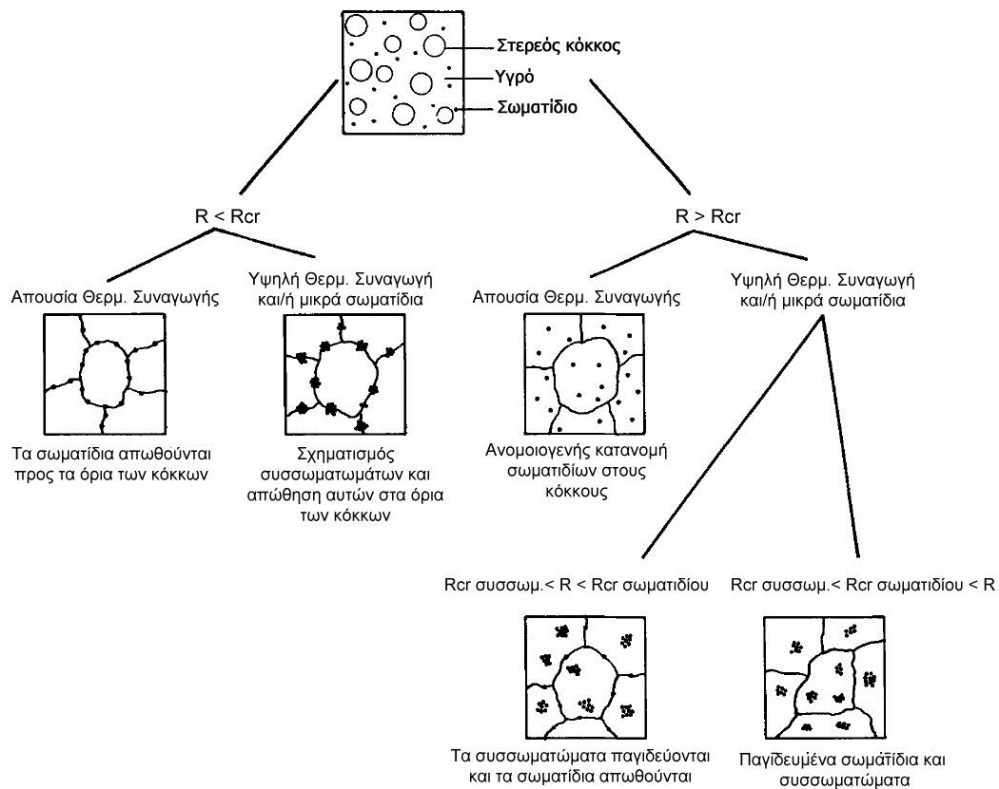
Εικόνα 3.6 α) εγκολπισμός, **β)** διαχωρισμός άκρης κελιού, **γ)** απώθηση και ευθυγράμμιση κατά τη δενδριτική στερεοποίηση [85]

Οι Dutta et al. [117] επιχειρήσαν μια θεωρητική ανάλυση της αλληλεπίδρασης του σωματιδίου με ένα δενδρίτη υποθέτοντας ότι δεν συμβαίνει καμία διάδοση θερμότητας. Κατέληξαν πως απαιτείται ταχύτητα ανάπτυξης για να εγκολπιστεί ένα σωματίδιο στη δενδριτική στερεοποίηση που είναι υψηλότερη από την ταχύτητα της επίπεδης στερεοποίησης. Ωστόσο συμπέραναν πως αν η ταχύτητα ανάπτυξης είναι σημαντικά χαμηλή, μπορεί να συμβεί παγίδευση των σωματιδίων. Ξεκάθαρα, το επίπεδο της διάδοσης θερμότητας στο υγρό θα παίξει ιδιαίτερος σημαντικό ρόλο στη μετάβαση απώθηση-εγκολπισμού της δενδριτικής διεπιφάνειας αφού μπορεί να εμποδίσει οποιαδήποτε

σημαντική αλληλεπίδραση με τα δενδριτικά άκρα. Έτσι, η κατάληξη δεν μπορεί να προβλεφθεί μόνο βάσει της μεταφοράς ενέργειας και διαλύματος.

3.4 Στερεοποίηση πολλαπλής κατεύθυνσης

Η στερεοποίηση πολλαπλής κατεύθυνσης αποδόθηκε ποιοτικά από τους Stefanescu et al. [69]. Πιο συγκεκριμένα, για ένα σωματίδιο με μέγεθος ίδιας τάξης μεγέθους με τα κενά ανάμεσα στους δευτερογενείς δενδριτικούς βραχίονες ή μικρότερο, και για μηδενική διαβροχή ανάμεσα στα σωματίδια και στο υγρό, ο εγκολπισμός των σωματιδίων δεν είναι πιθανός σε φυσιολογικούς ρυθμούς στερεοποίησης. Τότε τα σωματίδια απωθούνται και παγιδεύονται στις διαδενδριτικές περιοχές όπου και στερεοποιούνται τελευταία. Όταν τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από τα διαδενδριτικά κενά, τότε γίνεται μερική απώθηση προς τις άκρες των δενδριτών ακολουθούμενη από ενδεχόμενη παγίδευση των σωματιδίων στα όρια των κόκκων. Στην περίπτωση σχηματισμού ισο-αξονικών κόκκων και για μεγέθη σωματιδίων μικρότερα από τα μεγέθη των κόκκων, τα σωματίδια θα απωθηθούν προς τα όρια των κόκκων. Μεγάλα επίπεδα συναγωγής θερμότητας θα οδηγήσουν στη συσσωμάτωση των σωματιδίων με το τελικό συσσωμάτωμα να απωθείται προς την περικρυσταλλική περιοχή. Αν υπάρχει καλή διαβροχή και $V > V_{cr}$, τότε αναμένεται ο εγκολπισμός των σωματιδίων με αποτέλεσμα την καλή διασπορά μέσα στους κόκκους. Αν η διάδοση θερμότητας είναι υψηλή, τότε η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη. Στην Εικόνα 3.7 καταγράφονται οι διαφορετικοί τύποι στερεοποίησης.



Εικόνα 3.7 Πιθανές δομές στη στερεοποίηση πολλαπλών κατευθύνσεων [69]

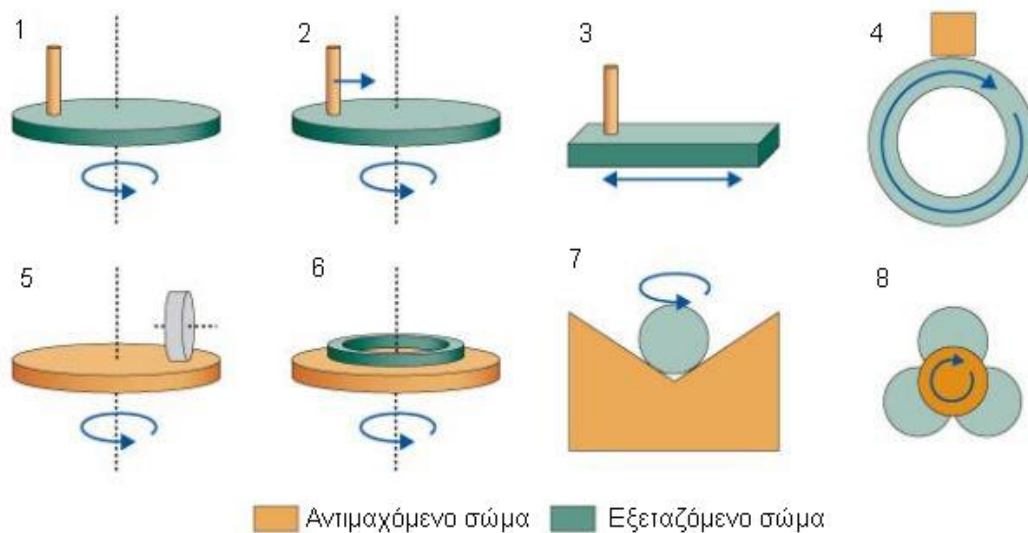
Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά του αναπτυσσόμενου μετώπου στερεοποίησης και την αλληλεπίδραση του με τα αδιάλυτα σωματίδια μέσα στη μήτρα των σύνθετων υλικών, μπορούν να εντοπιστούν στις εργασίες των Hashim et al. [118] και Asta et al. [119] καθώς και στο βιβλίο του D.M. Stefanescu [85].

4 Φθορά σύνθετων υλικών

Φθορά είναι η προοδευτική απώλεια του υλικού λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ μιας επιφάνειας και του εφαιπτόμενου υποσυστήματος ή υποσυστημάτων ^[120]. Η φθορά μπορεί επίσης να προκαλέσει το σχηματισμό μικρορωγμών ή τοπικών πλαστικών παραμορφώσεων ^[121]. Η φθορά μπορεί να ταξινομηθεί ως φθορά προσκόλλησης (adhesive wear), φθορά εκ τριβής ή απόξεσης (abrasion wear), φθορά επιφανειακής κόπωσης (surface fatigue wear), τριβο-χημική (tribo-chemical) φθορά, φθορά ισχυρής απόξεσης (fretting wear), φθορά λόγω ροής (erosion wear) και σπηλαιώδη φθορά (cavitation wear).

Η φθορά είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο στο οποίο συγκρίνονται οι πραγματικές περιοχές επαφής μεταξύ δύο στερεών επιφανειών, με τη φαινομενική περιοχή επαφής να είναι αμετάβλητα πολύ μικρή και περιορισμένη στα σημεία επαφής μεταξύ των τραχειών επιφανειών. Το εφαρμοζόμενο φορτίο στις επιφάνειες μεταφέρεται μέσω αυτών των σημείων επαφής και οι τοπικές δυνάμεις μπορούν είναι πολύ μεγάλες. Οι μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού, η υφή της επιφάνειας, το εφαρμοζόμενο φορτίο, η ταχύτητα ολίσθησης, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και οι ιδιότητες των αντιμαχόμενων επιφανειών είναι σημαντικές παράμετροι για τον καθορισμό του ρυθμού φθοράς.

Η φθορά ως σταδιακή απώλεια των λειτουργικών επιφανειών ενός τριβο-συστήματος μπορεί να υπολογιστεί με όρους απώλειας μάζας ή όγκου. Η δοκιμή φθοράς γίνεται με παραπλήσιες τεχνικές, όπως: είναι η «ακίδα σε δίσκο», η «ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια», η «ακίδα σε κύλινδρο», η «σφαίρα σε δίσκο» κ.α. Με τη δοκιμή φθοράς, ελέγχονται χαρακτηριστικά μεγέθη της αντίστασης σε φθορά εκ τριβής όπως ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς με συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, γωνιακής ταχύτητας και ταχύτητας ολίσθησης ή απόξεσης. Η ολίσθηση μπορεί να επαναλαμβάνεται με την ίδια αντιμαχόμενη επιφάνεια ή κάτω από ξεχωριστές συνθήκες όπου η αντιμαχόμενη επιφάνεια είναι κάθε φορά άφθαρτη.



Εικόνα 4.1 Τεχνικές δοκιμών φθοράς υλικών. **1)** Ακίδα σε δίσκο με κυκλική τροχιά, **2)** ακίδα σε δίσκο με σπειρωειδή τροχιά, **3)** ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια, **4)** κορμός σε δακτυλίδι, **5)** τροχός σε δίσκο, **6)** δακτυλίδι σε δίσκο, **7)** σφαίρα σε πρίσμα, **8)** τέσσερις σφαίρες. Αν το αντιμαχόμενο σώμα αντί για ακίδα έχει ημισφαιρική μορφή, τότε οι τεχνικές 1, 2 και 3 είναι γνωστές και ως σφαίρα σε δίσκο ή επίπεδη επιφάνεια ^[122]

4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φθορά των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου

Οι κύριες παράμετροι που ελέγχουν την τριβή και την απόδοση της φθοράς των ενισχυμένων σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου μπορεί να είναι μηχανικοί και φυσικοί παράγοντες εξωτερικοί ως προς τις αλληλεπιδράσεις των εμπλεκόμενων επιφανειών του υλικού όπως: *α)* η επίδραση του φορτίου κάθετα στην επαφή των δυο αντιμαχόμενων υλικών, *β)* η ταχύτητα ολίσθησης, *γ)* η απόσταση ολίσθησης, *δ)* ο προσανατολισμός της ενίσχυσης, *ε)* η θερμοκρασία, *στ)* η υγρασία, *ζ)* η υφή της επιφάνειας του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού, *η)* η χρήση ή μη λιπαντικού μέσου στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού, αλλά και εσωτερικοί παράγοντες του όπως: *α)* ο τύπος της φάσης ενίσχυσης, *β)* το μέγεθός της, *γ)* το σχήμα και η διασπορά της, *δ)* η μικροδομή της μήτρας και *ε)* το ποσοστό του όγκου της ενισχυτικής φάσης στο υλικό ^[123, 124]. Οι Alpas και Zhang ^[125], ερευνώντας τη φθορά των σύνθετων Al2014/SiC και Al6061/Al₂O₃ υπό διαφορετικές εφαρμοζόμενες συνθήκες, ταυτοποίησαν τρεις διαφορετικές καταστάσεις φθοράς:

- Σε χαμηλά φορτία (Κατάσταση I), τα σωματίδια υποστηρίζουν το εφαρμοζόμενο φορτίο στο οποίο οι αντιστάσεις στη φθορά των σύνθετων είναι καλύτερες σε τάξη μεγέθους από αυτές των κραμάτων αλουμινίου.
- Στην Κατάσταση II, οι ρυθμοί φθοράς των σύνθετων και των κραμάτων αλουμινίου είναι παρόμοιοι.
- Σε υψηλά φορτία και στη μετάβαση στη σφοδρή φθορά (Κατάσταση III), οι επιφανειακές θερμοκρασίες υπερβαίνουν μια κρίσιμη τιμή.

Σε σχέση με τους παράγοντες του υλικού, το ποσοστό όγκου της φάσης ενίσχυσης (\mathbf{V}_r) έχει την πιο ισχυρή επίδραση στην αντίσταση στη φθορά [126-132]. Ωστόσο, μεταβολές των ρυθμών φθοράς των σύνθετων υλικών σε συνάρτηση του \mathbf{V}_r , επηρεάζονται από το σχήμα και το μέγεθος των κρυστάλλων (whiskers), των ινών και των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως φάσεις ενίσχυσης. Επιπρόσθετα, η τιμή του \mathbf{V}_r , που αντιστοιχεί στον ελάχιστο ρυθμό φθοράς εξαρτάται από τον τύπο της φάσης ενίσχυσης και της μήτρας του υλικού στις συνθήκες ολίσθησης. Συνεπώς, είναι δύσκολο να επιλεγεί ο τύπος της φάσης ενίσχυσης και το κλάσμα όγκου της, τα οποία θα μπορούσαν να δώσουν τις βέλτιστες αντιτριβικές ιδιότητες [133]. Πολλοί ερευνητές πραγματοποίησαν δοκιμές στη συμπεριφορά σε φθορά των σύνθετων ως προς διαφορετικές αντιμαχόμενες επιφάνειες σε διαφορετικές συνθήκες. Στις παρακάτω παραγράφους, αναλύονται οι επιδράσεις των διαφορετικών παραμέτρων στη φθορά των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

4.1.1 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων

4.1.1.1 Κάθετα εφαρμοζόμενο φορτίο

Το εφαρμοζόμενο φορτίο επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό φθοράς των κραμάτων και των σύνθετων και είναι ο κύριος παράγοντας που μπορεί να ελεγχθεί σε δοκιμές συμπεριφοράς στην φθορά [134]. Ο ρυθμός φθοράς ποικίλει με το κάθετο φορτίο, σύμφωνα με έναν ενδεικτικό νόμο

του Archard ^[135] (Παράγραφος 4.2.1) και είναι σημαντικά χαμηλός στην περίπτωση των σύνθετων ^[136]. Η συσσωρευμένη απώλεια όγκου αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου ^[137-140]. Επιπλέον, με την αύξηση του φορτίου αυξάνεται η θερμοκρασία της επιφάνειας επαφής. Μετρώντας τον ρυθμό φθοράς σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο φορτίο, έχει αναφερθεί ^[141-143] πως υπάρχει ένα κρίσιμο φορτίο κάτω από το οποίο ο ρυθμός φθοράς είναι μέτριος και σταθερός (ήπια φθορά), ενώ πάνω από το κρίσιμο φορτίο εμφανίζεται ένας γρήγορος ρυθμός φθοράς (σφοδρή φθορά). Το κρίσιμο φορτίο μειώνεται με την θερμοκρασία ^[144]. Εάν το φορτίο αυξηθεί περαιτέρω, τότε τα σύνθετα υλικά τελικά καταρρέουν. Το γεγονός της κατάρρευσης συνοδεύεται από μια αιφνίδια αύξηση του ρυθμού φθοράς, ισχυρό θόρυβο και δονήσεις. Τέτοιου είδους καταρρεύσεις έχουν αναφερθεί ως «αγκιστρώσεις – γδαρσίματα λόγω τριβής» (galling seizure) ^[145].

Οι Gul και Acilar ^[146] αναφέρουν ότι ο μηχανισμός φθοράς σύνθετων Al-10Si/SiC είναι η οξείδωση σε χαμηλά φορτία και η απόξεση καθώς και «αποφλοιώση» σε υψηλότερα φορτία.

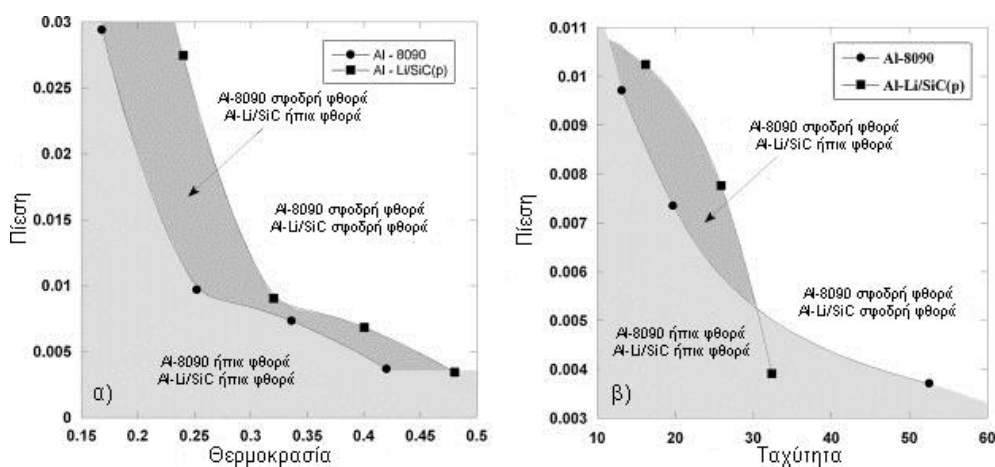
Τα κράματα αλουμινίου εξασθενούν εύκολα με θέρμανση και ανακρυσταλλώνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα σύνθετα διότι η σκλήρυνση των σύνθετων σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός φθοράς των κραμάτων αλουμινίου αυξάνεται δραματικά με την αύξηση του φορτίου. Σε χαμηλά φορτία, καθώς τα σωματίδια δρουν ως απορροφητές των φορτίων, η απευθείας εμπλοκή των κραμάτων αλουμινίου στη διαδικασία φθοράς παρεμποδίζεται ^[147]. Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις σε χαμηλά φορτία έδειξαν πως υπήρχαν λιγότερες χημικές αντιδράσεις των σύνθετων με την επιφάνεια του αντιμαχόμενου υλικού λόγω της μικρότερης πραγματικής περιοχής επαφής ^[143].

Το μέγεθος των θραυσμάτων φθοράς σε υψηλά φορτία είναι της τάξης των χιλιοστών, ενώ σε χαμηλότερα είναι της τάξης μερικών εκατοντάδων μικρομέτρων ^[148]. Καθώς το φορτίο αυξάνεται, η αναλογία των μεταλλικών θραυσμάτων ποσοτικά αυξάνεται και το μέγεθος της αποφλοιώσης του σύνθετου αυξάνεται. Στα υψηλότερα φορτία, η

φθαρμένη επιφάνεια των υλικών μπορεί να λειτουργήσει ως αναστολέας φθοράς.

Η μετάβαση στο ρυθμό φθοράς που παρατηρήθηκε για πολλά σύνθετα εξαρτάται από τη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Πιστεύεται δε πως είναι το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης της φάσης ενίσχυσης ή ρωγμάτωσης στη διεπιφάνεια μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και της μήτρας [149]. Και οι δύο οδηγούν στο θρυμματισμό και αποφλοιώση της επιφάνειας. Συνεπώς, το μέγιστο φορτίο που μπορεί να αντέξει ένα σύνθετο κατά την ολίσθηση χωρίς υπερβολική φθορά μπορεί να ληφθεί από τις τιμές της αντοχής στη θραύση της ενίσχυσης [150].

Η μετάβαση από την ήπια στη σφοδρή φθορά παρατηρήθηκε από του Gomez-del Rio et al. [151] στο κράμα Al8090 και στο σύνθετο Al8090-SiC. Η μετάβαση χαρακτηρίζεται από μια απότομη αύξηση του ρυθμού φθοράς και μια αλλαγή στο μέγεθος, τη μορφολογία και στη σύνθεση των θραυσμάτων. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός στρώματος μηχανικής ανάμιξης κατά τη διαδικασία της φθοράς στην κορυφή της φθαρμένης επιφάνειας. Η κρίσιμη ταχύτητα ολίσθησης και η θερμοκρασία, καθορίστηκαν συναρτήσει του εφαρμοζόμενου φορτίου. Δύο απλά διαγράμματα μετάβασης της φθοράς που περιλαμβάνουν την επίδραση του φορτίου και της θερμοκρασίας και την επίδραση του φορτίου και της ταχύτητας ολίσθησης, δίνονται στην Εικόνα 4.2.



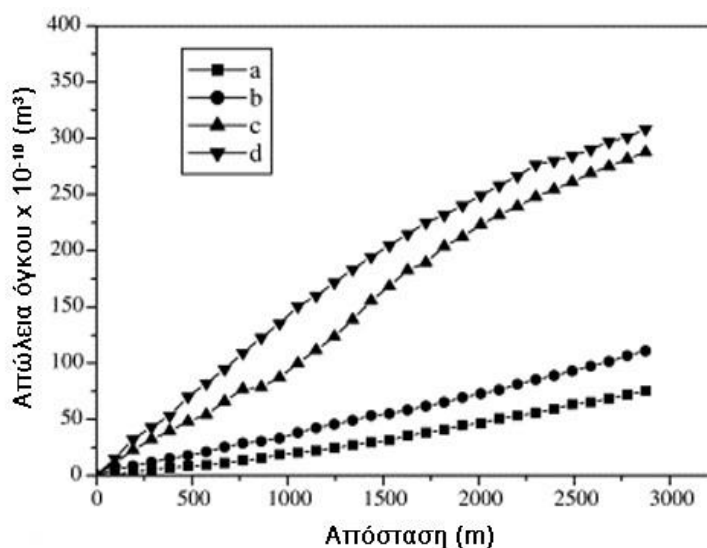
Εικόνα 4.2 Ποιοτικός χάρτης φθοράς. Απεικονίζονται τα όρια μεταξύ ήπιας και σφοδρής φθοράς για διαφορετικές ταχύτητες ολίσθησης και θερμοκρασίες. **α)** Πίεση - Θερμοκρασία, **β)** Πίεση - Ταχύτητα [151]

Οι Shipway et al. ^[152] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου με σωματίδια ενίσχυσης TiC με τη μέθοδο της χύτευσης, επιτυγχάνοντας την αυθόρμητη ενσωμάτωση των φάσεων ενίσχυσης μέσα στο χυτό και ισχυρό δεσμό μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας. Η συμπεριφορά στη φθορά των σύνθετων μελετήθηκε συναρτήσει του φορτίου και του ποσοστού ενίσχυσης και συγκρίθηκε με τη συμπεριφορά στη φθορά ενός εμπορικά διαθέσιμου σύνθετου ενισχυμένου με σωματίδια SiC. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ενίσχυση επέδρασε θετικά στη μείωση του ρυθμού φθοράς και στην αύξηση του φορτίου το οποίο προκαλεί τη μετάβαση του χαμηλού ρυθμού φθοράς στον υψηλό. Στην κατάσταση του χαμηλού ρυθμού φθοράς, όλοι οι συντελεστές φθοράς των υλικών τόσο της μονολιθικής μήτρας όσο και του σύνθετου A356-TiC, ήταν παρόμοιοι και αφού το σύνθετο A356-TiC σκλήρυνε (εξαιτίας της μερικής εκλέπτυνσης κόκκων λόγω του TiC), παρουσίασε τον χαμηλότερο ρυθμό φθοράς (χαμηλότερο του σύνθετου με SiC). Η φθορά του καλύβδινου αντιμαχόμενου μέσου τριβής εξαρτάται από τον μηχανισμό φθοράς του σύνθετου. Αυξάνοντας το ποσοστό ενίσχυσης των σωματιδίων στο χυτό μειώνει το ρυθμό φθοράς του σύνθετου, αλλά γενικά αυξάνει το ρυθμό φθοράς του αντιμαχόμενου μέσου τριβής. Οι Shipway et al. κατέληξαν πως όταν και το σύνθετο και το μέσο φθοράς λαμβάνονται υπόψη, υπάρχει ένα ιδανικό κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο οποίο η φθορά είναι μικρότερη.

4.1.1.2 Ταχύτητα και απόσταση ολίσθησης

Με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης και της απόστασης ολίσθησης, η συσσωρευμένη απώλεια όγκου αυξάνει για όλα τα υλικά ^[153] και η τάση της καμπύλης τείνει να είναι γραμμική ^[136, 148] (Εικόνα 4.3). Η ταχύτητα ολίσθησης επηρεάζει ισχυρά το μηχανισμό φθοράς και σε χαμηλή ταχύτητα, ο ρυθμός φθοράς των σύνθετων είναι χαμηλότερος. Αυτό μπορεί να συμβαίνει επειδή στις υψηλές ταχύτητες, μειώνεται η σκληρότητα της μήτρας ^[154] λόγω της αύξησης της θερμότητας της

μήτρας του υλικού. Ως συνέπεια, ελαττώνεται η ισχύς του δεσμού των σωματιδίων ενίσχυσης με τη μήτρα του υλικού [155].

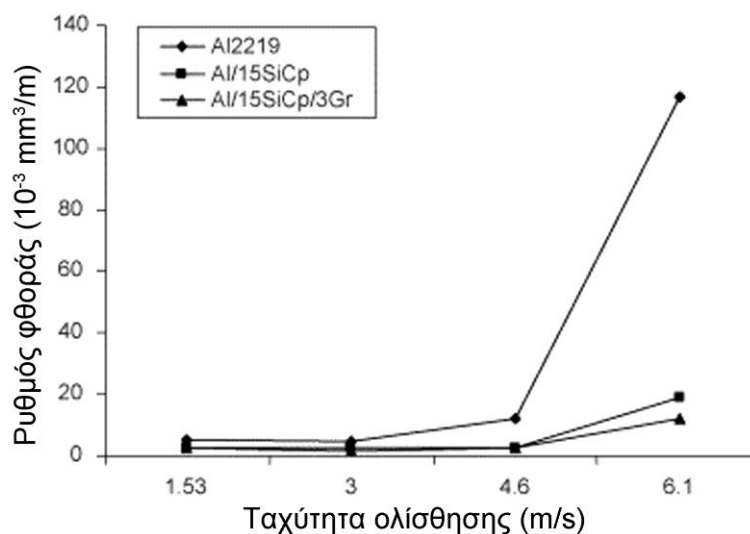


Εικόνα 4.3 Μεταβολή απώλειας όγκου σε σχέση με την απόσταση ολίσθησης για το Al-2Mg-11TiO₂ σύνθετο. Εφαρμοζόμενο φορτίο a) 1kg, b) 2kg, c) 3kg, d) 4kg [148]

Σε υψηλές ταχύτητες ολίσθησης, ο ρυθμός φθοράς είναι μικρότερος για τα σύνθετα και αυτό λόγω του σχηματισμού ενός συμπιεσμένου μεταφερόμενου στρώματος (Παράγραφος 4.1.3) στην περιοχή των φθαρμένων επιφανειών. Το σύνολο των συνιστωσών του αντιμαχόμενου σώματος στο μεταφερόμενο στρώμα φαίνεται να αυξάνεται, καθώς αυξάνεται και η ταχύτητα ολίσθησης, σχηματίζοντας έτσι ένα προστατευτικό στρώμα το οποίο τείνει να μειώσει τον ρυθμό φθοράς [156]. Οι Kowk et al. [157] ανέφεραν πως μαζική φθορά εμφανίζεται αν τα σωματίδια είναι μικρότερα από μια οριακή τιμή σε υψηλότερες ταχύτητες.

Οι Basavarajappa et al. [158] ερεύνησαν την επίδραση της ταχύτητας ολίσθησης στη συμπεριφορά στη φθορά και στην έκταση της αλλοίωσης του υποστρώματος σε σύνθετα μήτρας αλουμινίου A2219/15SiC και A2219/15SiC-3graphite, όλα παρασκευασμένα με χύτευση (Εικόνα 4.4). Η αλλοίωση του υποστρώματος καθορίστηκε ως ένα μέτρο του εύρους της μικροσκληρότητας κατά μήκος του βάθους κάθετα προς τη διατομή της φθαρμένης επιφάνειας. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν πως με την αύξηση των ταχυτήτων ολίσθησης στην περιοχή

της ήπιας φθοράς, ο βαθμός της αλλοίωσης του υποστρώματος αυξάνεται. Το σύνθετο γραφίτη αποκάλυψε χαμηλότερου βαθμού αλλοίωση υποστρώματος σε σύγκριση με το σύνθετο χωρίς γραφίτη.



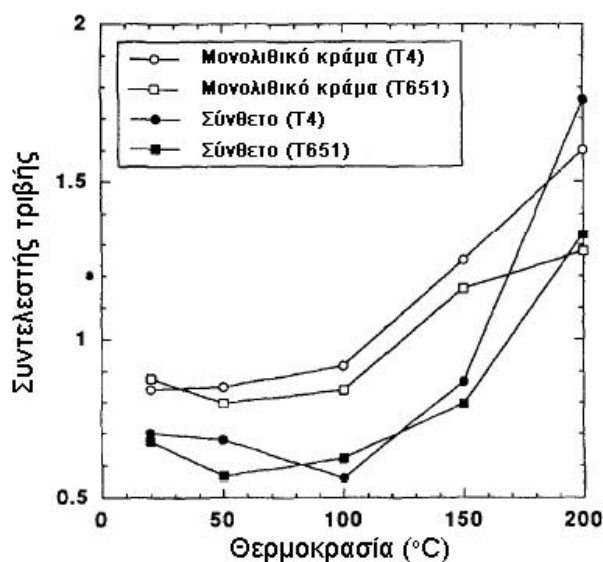
Εικόνα 4.4 Μεταβολή ρυθμού φθοράς τριών υλικών συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης ^[158]

Οι Rao et al. ^[159] περιέγραψαν τα αποτελέσματα δοκιμών φθοράς σε κράματα αλουμινίου και σύνθετα Al-Zn-Mg-Cu/SiC, τα οποία εξετάστηκαν υπό διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία πίεσης (0.2-2.6 MPa) και ταχύτητες ολίσθησης (0.52-5.23 m/s). Ο συντελεστής φθοράς του κράματος σημειώθηκε να είναι σημαντικά υψηλότερος από αυτόν του σύνθετου και να καταστέλλεται περαιτέρω λόγω της προσθήκης SiC και της εφαρμοζόμενης πίεσης. Σημειώθηκε πως οι πειραματικές τιμές είναι σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές. Η μέγιστη απόκλιση των πειραματικών τιμών από τις θεωρητικές καταγράφηκε να είναι γύρω στο 10-15%. Αυτό υποστήριξε την αξιοπιστία των δοκιμών και την ικανότητα αναπαραγωγής των πειραματικών δεδομένων.

4.1.1.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Ο όγκος φθοράς αυξάνεται ^[138, 160] σημαντικά πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία που υπάρχει μεταξύ της μετάβασης από την ήπια στη σφοδρή φθορά (Εικόνα 4.5). Αυτή η μετάβαση εμφανίζεται όταν η παραγόμενη από την τριβή θερμότητα αυξάνει τη θερμοκρασία

της επιφάνειας επαφής πάνω από μια κρίσιμη τιμή ^[145] (περίπου 0.4 φορές την απόλυτη θερμοκρασία τήξης της μήτρας). Η θερμοκρασία της μετάβασης του σύνθετου είναι υψηλότερη από αυτή του μονολιθικού κράματος και ως εκ τούτου το σύνθετο υφίσταται χαμηλότερο όγκο φθοράς. Όσο η πίεση είναι υψηλότερη, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία μετάβασης ^[161].



Εικόνα 4.5 Συντελεστής τριβής συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται η μεταβολή από της φθοράς από ήπια σε σφοδρή, στους 100-150°C για το μονολιθικό κράμα και στους 150-200°C για το σύνθετο ^[160]

4.1.1.4 Υφή επιφάνειας και σκληρότητα αντιμαχόμενου σώματος

Η υφή της επιφάνειας επηρεάζει το ρυθμό φθοράς. Όσο υψηλότερη είναι η τραχύτητα, τόσο υψηλότερος είναι και ο ρυθμός φθοράς ^[121]. Η σκληρότητα της αντιμαχόμενης επιφάνειας είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον ρυθμό φθοράς έτσι ώστε το αντιμαχόμενο υλικό με μια χαμηλή σκληρότητα μειώνει την αντίσταση στη φθορά λόγω της κοινής απόξεσης μεταξύ του αντιμαχόμενου υλικού και της επιφάνειας του δείγματος υπό μελέτη ^[137]. Η φθορά της αντιμαχόμενης επιφάνειας εξαρτάται από το μηχανισμό φθοράς του σύνθετου. Μια αύξηση στο φορτίο γενικά δρα θετικά στην αύξηση του ρυθμού φθοράς και των δύο υλικών που έρχονται σε επαφή. Αυξάνοντας το ποσοστό όγκου της φάσης ενίσχυσης στο σύνθετο, μειώνεται ο ρυθμός φθοράς του

αλλά αυξάνεται ο ρυθμός φθοράς της αντιμαχόμενης επιφάνειας. Συνεπώς όταν λαμβάνονται υπόψη οι φθορές του σύνθετου και τις αντιμαχόμενης επιφάνειας, υπάρχει μια βέλτιστη τιμή στο κλάσμα όγκου των σωματιδίων στην οποία η φθορά και των δύο επιφανειών είναι μικρότερη ^[152].

4.1.1.5 Ονομαστική/Πραγματική περιοχή επαφής

Ο Yang ^[162] υπογράμμισε την εξάρτηση του συντελεστή και του ρυθμού φθοράς από την ονομαστική περιοχή επαφής. Μια μικρότερη ονομαστική περιοχή επαφής θα αποφέρει μια μικρότερη τιμή του συντελεστή φθοράς, καθώς είναι μικρότερος ο διαθέσιμος όγκος της επιφάνειας. Επίσης πρέπει να παρατηρηθεί γενικά, πως μια αύξηση στο φορτίο ή στην ταχύτητα ολίσθησης αυξάνουν επίσης την απώλεια όγκου και συνεπώς το συντελεστή φθοράς. Από τη βιβλιογραφία μπορεί να εξαχθεί, πως οι τιμές των συντελεστών φθοράς που λαμβάνονται από τις ακίδες με μια μικρότερη ονομαστική περιοχή επαφής είναι όντως μικρότερες περίπου κατά 12% από αυτές που λαμβάνονται από μεγαλύτερες ονομαστικές περιοχές, λόγω του μικρότερου διαθέσιμου προς φθορά όγκου. Ως εκ τούτου, θα πρέπει κανείς να δίνει ιδιαίτερη προσοχή στην ερμηνεία των δεδομένων του συντελεστή φθοράς που λαμβάνονται από τις διάφορες μεθόδους δοκιμών ή τη χρήση των διαφορετικών ονομαστικών περιοχών επαφής του δείγματος.

4.1.2 Επίδραση εσωτερικών παραγόντων

4.1.2.1 Μέγεθος και σχήμα φάσης ενίσχυσης

Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει πως η αντίσταση στη φθορά ενός υλικού εξαρτάται από την σκληρότητά του, την αντοχή του, την ολκιμότητά του, τον τύπο της ενίσχυσης, το ποσοστό του όγκου της (V_f) και το μέγεθος των σωματιδίων ^[163-171]. Από τους εσωτερικούς παράγοντες, τα σωματίδια ενίσχυσης είναι αυτά που επιδρούν περισσότερο στη βελτίωση της αντίστασης στη φθορά των σύνθετων

μεταλλικής μήτρας υλικών εξασφαλίζοντας τον προϋπάρχοντα καλό διεπιφανειακό δεσμό μεταξύ της φάσης ενίσχυσης και της μήτρας.

Η αντίσταση στη φθορά των σύνθετων βελτιώνεται παρεμποδίζοντας την απευθείας μεταλλική επαφή, μεταξύ της μήτρας και του αντιμαχόμενου σώματος, η οποία προκαλεί την παραμόρφωση των υποστρωμάτων [172]. Η προσθήκη σκληρών κεραμικών σωματιδίων, βελτιώνει την αντίσταση στην αποκόλληση σε υψηλές θερμοκρασίες. Το σωματίδιο ως φτωχός αγωγός θερμότητας αμβλύνει τη μετάδοση υψηλών ποσών θερμότητας στο μέταλλο εμποδίζοντας την ανάπτυξη φαινομένων ενάντιων στη συμπεριφορά στη φθορά, όταν τα πειράματα εκτελούνται σε υψηλές θερμοκρασίες [173]. Η ενίσχυση επίσης προσφέρει υψηλότερη σκληρότητα, εξαιρετικό μέτρο ελαστικότητας, καλύτερη ικανότητα απορρόφησης δονήσεων και χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής στο κράμα της μήτρας [174-177]. Η παρουσία των κεραμικών σωματιδίων παρέχει μια υψηλότερη θερμική σταθερότητα, αυξάνει την αντίσταση στην απόξεση [178] και στη φθορά ολίσθησης στις υψηλές θερμοκρασίες και επίσης καθυστερεί τη μετάβαση από την ήπια στη σφοδρή φθορά [160, 179].

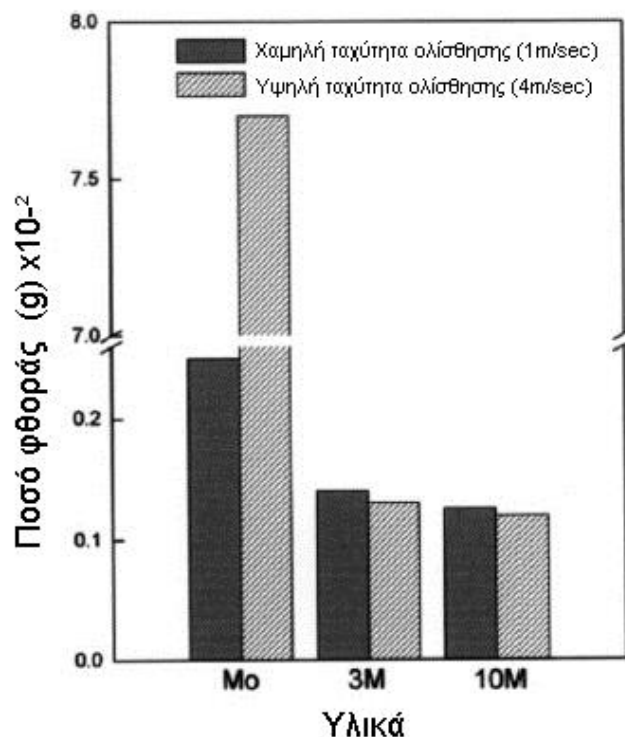
Σύμφωνα με τους Sannino et al. [180] ο επικρατέστερος μηχανισμός τριβής για μεγέθη σωματιδίων ενίσχυσης μικρότερα από 13 μm περιλαμβάνει προσκόλληση και μικρο-αποκόλληση, φαινόμενα τα οποία και αυξάνονται με την απόξεση από το σκληρό τρίτο σώμα SiC με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Προσκόλληση και μικρο-ρωγμές είναι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί φθοράς για σύνθετα με μικρότερα σωματίδια ενίσχυσης. Οι υψηλότεροι ρυθμοί φθοράς παρατηρήθηκαν στα σύνθετα με τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια ενίσχυσης, οι οποίοι συνδέονται με την αύξηση των ρωγμών στα σωματίδια προκαλώντας υπο-επιφανειακή αποφλοιώση.

Ο Gahr [181] επικεντρώθηκε στο ρόλο των σωματιδίων ενίσχυσης παρέχοντας εντοπισμένες περιοχές υψηλής συγκέντρωσης τάσεων, οι οποίες επηρεάζουν την τάση ροή και το ρυθμό φθοράς. Η υψηλότερη αντίσταση στη φθορά παρατηρήθηκε στις μικροδομές με τα λεπτότερα, καλώς διεσπαρμένα, ημι-συνεκτικά σωματίδια. Για υλικά που

ενισχύονται με καρβίδια διασκορπισμένα σε μαλακίες μήτρες, μια μείωση στην μέση ελεύθερη απόσταση των σωματιδίων, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της αντίστασης στη φθορά. Η αντίσταση στη φθορά των σύνθετων, σε σύγκριση με τα κράματα, αποδίδεται στην ευνοϊκή διασπορά των σωματιδίων με ένα σχετικά μικρό μέγεθος [182].

Το μεγάλο πρόβλημα των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου είναι πως, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του όγκου και όσο λεπτότερο το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το κόστος των σύνθετων. Για το λόγο αυτό υπάρχει μια ανάγκη μείωσης του κόστους του σύνθετου βελτιστοποιώντας το ποσοστό όγκου και αποφεύγοντας ή ελαχιστοποιώντας τη χρήση των λεπτότερων σωματιδίων [129]. Τα σωματίδια Al_2O_3 , ως φάσεις ενίσχυσης, ενισχύουν τη μήτρα αλουμινίου και αυξάνουν την αντίσταση στη φθορά [183]. Η παραμένουσα φάση του κράματος και η παρουσία ενός κεραμικού σκελετού, επιτρέπουν τη μείωση της φθοράς ή την λίπανση του κράματος προσδίδοντας ικανοποιητικά τριβολογικά χαρακτηριστικά [184].

Οι Kim et al. [185] παρασκεύασαν μέσω διπλής διαδικασίας (διείσδυση υπό πίεση και χύτευση υπό πίεση) σύνθετα Al-Si-Cu-Mg-(Ni)/(3, 5, 10 μm) SiC, τα οποία και επέβαλαν σε διαδικασία γήρανσης. Η σκληρότητα των σύνθετων αυξήθηκε με τη μείωση του μεγέθους των SiC σωματιδίων και την προσθήκη του νικελίου στο χυτό καθώς και στο γηρασμένο σύνθετο. Η σκλήρυνση λόγω γήρανσης που απαντάται στα σύνθετα είναι μεγαλύτερη από το μη ενισχυμένο κράμα. Στο σύνθετο των 3 μm SiC, ο χρόνος γήρανσης μειώθηκε λόγω της υψηλότερης πυκνότητας διαταραχών η οποία μπορεί να επιταχύνει τα φαινόμενα γήρανσης σε σχέση με τα σύνθετα των 5 και 10 μm . Στα σύνθετα των 10 μm SiC, το ποσό της φθοράς μειώθηκε με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης λόγω των παγιδευμένων θραυσμάτων φθοράς. Η αντίσταση στην φθορά των σύνθετων με 10 μm SiC βελτιώθηκε περισσότερο από αυτή των σύνθετων με 3 μm και 5 μm (Εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.6 Αλλαγές στο ποσό της φθοράς ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων ενίσχυσης SiC για το κράμα AlSiCuMg και το σύνθετο AlSiCuMg/SiC ^[185]

Οι Kaftelen et al. ^[186] ερεύνησαν την επίδραση των σωματιδίων TiC σε διάφορα ποσοστά όγκου και μεγέθη στην αντοχή στη φθορά του κράματος Al-4 wt%Cu. Τα σύνθετα παρασκευάστηκαν με διαδικασίες κονεομεταλλουργίας και χύτευσης. Στη διαδικασία κονεομεταλλουργίας στη μήτρα ενσωματώθηκαν 10 wt% TiC σωματίδια μεγέθους 13 μm και 93 μm, τα οποία αναμίχθηκαν μηχανικά και πυροσυσσωματώθηκαν. Με τη διαδικασία της χύτευσης παρασκευάστηκαν σύνθετα Al-4 wt%CU/xTiC (x=5, 10, 15, 20 vol%). Και στα δυο σύνθετα, η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά βελτιώθηκαν με την προσθήκη του TiC. Το πυροσυσσωματωμένο σύνθετο που περιέχει μικρότερα σωματίδια TiC (0.6-3.5μm) παρουσίασε υψηλότερη σκληρότητα απ' αυτήν που έδειξε το σύνθετο με πιο χονδροειδή TiC σωματίδια (0.8-5.6 μm). Ωστόσο, η αποκόλληση των καρβιδίων από τις φθαρμένες επιφάνειες των σύνθετων με TiC 0.6-3.5 μm συνέβαλε στην επιδείνωση της αντίστασης στη φθορά.

Η συνέργεια μικρών και μεγάλων SiC σωματιδίων μέσα στην ίδια μήτρα προτάθηκε ως αίτια βελτιστοποίησης της αντίστασης στη φθορά και των μηχανικών ιδιοτήτων σύνθετων χαμηλού κλάσματος όγκου

σωματιδίων ενίσχυσης, από τους Bindumadhavan et al. [132], για σύνθετα Al-Si-Mg/SiC. Μεταλλογραφικές έρευνες έδειξαν πως η ζώνη φθοράς του μη ενισχυμένου κράματος αποτελείται από ένα σκληρό στρώμα, στο οποίο παρατηρήθηκε η ύπαρξη κατακερματισμένης φάσης Si, η οποία ήταν ανακατανεμημένη και ευθυγραμμισμένη παράλληλα στην κατεύθυνση της φθοράς. Η αποφλοιώση του υλικού από το σκληρό στρώμα ήταν υπεύθυνη για την υψηλότερη απώλεια της φθοράς που παρατηρήθηκε στο μη ενισχυμένο κράμα. Το πάχος του σκληρού στρώματος που σχηματίστηκε στα ενισχυμένα σύνθετα μειώθηκε λόγω του κατακερματισμού των σωματιδίων SiC. Ο κατακερματισμός της φάσης Si βρέθηκε να είναι πολύ μικρότερης τάξης μεγέθους από αυτόν των ενισχυμένων δειγμάτων και αυτό οδήγησε στη λιγότερη φθορά τους. Η βελτίωση στην αντίσταση στη φθορά των σύνθετων μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα των μεγαλύτερων σωματιδίων SiC να αντέχουν μεγαλύτερο μέρος του εφαρμοζόμενου φορτίου, καθώς και στη λειτουργία τους στο να προστατεύουν τα μικρότερα από το να αποσπαστούν κατά τη φθορά, αφού η αντιμαχόμενη επιφάνεια έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να έρθει σε επαφή με τα μεγαλύτερα σωματίδια ενίσχυσης. Επιπλέον η ενσωμάτωση μεγάλων σωματιδίων αυξάνει την ενέργεια κρούσης Charpy των σύνθετων με σωματίδια διαφόρων μεγεθών σε σχέση με τα σύνθετα με μικρότερου μεγέθους σωματίδια.

4.1.2.2 Επίδραση διαφορετικών τύπων φάσης ενίσχυσης

Οι Gurcan et al. [179] κατέληξαν πως η κεραμική φάση ενίσχυσης SiC στα σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου αντιστέκεται περισσότερο στη θραύση από ότι η φάση Al₂O₃ και το Si. Τα σωματίδια SiC είναι σκληρότερα από άλλα σωματίδια ενίσχυσης και παρέχουν ένα πιο δραστικό φράγμα στην αποκοπή της επιφάνειας από την κίνηση του χαλύβδινου αντιμαχόμενου σώματος. Όμως, αυτό το αποτέλεσμα είναι πιθανό λόγω των διαφορετικών μεγεθών των σωματιδίων, όπως έχει σημειωθεί και από τους Garcia-Cordonila et al. [187]. Ένα πρόσθετο μειονέκτημα των σύνθετων μήτρας αλουμινίου με φάσεις ενίσχυσης όπως

SiC και Al₂O₃ είναι η τάση των σωματιδίων ενίσχυσης να δρουν ως ένα δευτερογενές αποξυστικό μέσον εναντίον της αντιμαχόμενης επιφάνειας αυξάνοντας έτσι το ρυθμό φθοράς [147]. Επιπρόσθετα, απελευθερωμένες φάσεις ενίσχυσης δρουν ως τριτογενή σώματα απόξεσης και στις δυο επιφάνειες μέσω των θραυσμάτων. Τα δύο φαινόμενα (απόξεση δευτερογενούς σώματος και απόξεση τριτογενούς σώματος) συντελούν στην αύξηση του ρυθμού φθοράς του σύνθετου σε σχέση με το μονολιθικό. Ο βαθμός αυτού του προβλήματος εξαρτάται και από τις μηχανικές ιδιότητες του αντιμαχόμενου υλικού [143].

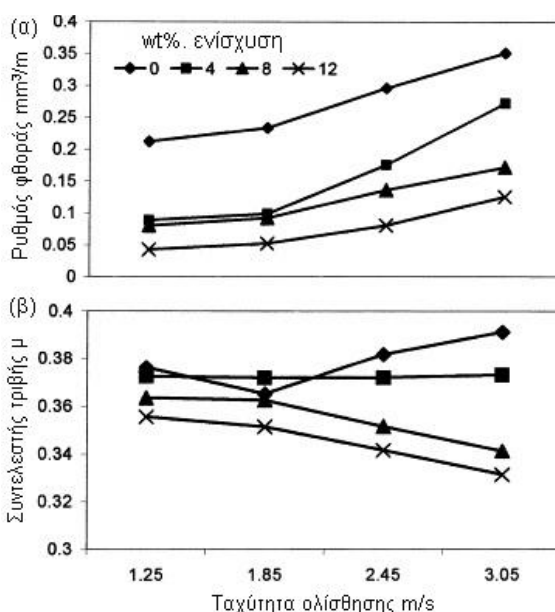
Η παρουσία οξειδίων του σιδήρου στα θραύσματα που είναι εντός του ίχνους της φθοράς παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς έχει αναφερθεί ότι προξενούν τη μείωση της αντίστασης στην τριβή για σύνθετα ενισχυμένα με Al₂O₃ ή SiC σωματίδια που ολισθαίνουν ενάντια σε χάλυβα [188]. Τα θραύσματα της ήπιας φθοράς αποτελούνται κυρίως από οξειδία του αιματίτη (Fe₂O₃), ενώ τα θραύσματα της σφοδρής φθοράς αποτελούνται από Al₂O₃, Al και α-Fe φάσεις. Επιπλέον, η παρουσία του ευτηκτικού μικροσυστατικού Si-Fe και των σωματιδίων Al₂O₃ υπερτριπλασιάζει το φορτίο μετάβασης από την ήπια στη σφοδρή φθορά του κράματος Al2024 και μειώνει το συντελεστή τριβής, σύμφωνα με τον Korkut [189].

Η ενσωμάτωση των σωματιδίων TiO₂ αλλάζει τη συμπεριφορά στη φθορά ενός υλικού. Τα σωματίδια TiO₂ φαίνεται πως μειώνουν και την πλαστική ροή της μήτρας αλλά και τη μεταφορά μετάλλου από το αντιμαχόμενο σώμα [148]. Το ενισχυμένο με TiC κράμα Al356 ήταν το σκληρότερο, παρουσίασε το χαμηλότερο ρυθμό φθοράς και μια αύξηση στο φορτίο στο οποίο πραγματοποιείται η μετάβαση από το χαμηλό ρυθμό φθοράς στον υψηλό [164]. Ένα σύνθετο Al-Cu αυξάνει της αντοχές του στην αποξυστική φθορά και στη φθορά ολίσθησης με την παρουσία TiC σωματιδίων [190].

Οι Yang et al. [162] έδειξαν πως το σύνθετο Al5083/B₄C παρουσιάζει μια σημαντική βελτίωση στην αντίσταση στη φθορά σε σχέση με το μονολιθικό κράμα. Κρυογενικά επεξεργασμένα σύνθετα μπορούν να παρουσιάσουν αξιοσημείωτη μείωση στο ρυθμό φθοράς με μια αύξηση στην σκληρότητα και στην αντοχή σε υψηλότερα

εφαρμοζόμενα φορτία, σύμφωνα με τον Hemanth [139]. Ενώ οι Walker et al. [191] έρευνήσαν σύνθετα κράματα Al2124 και Al5056 με MoSi₂ και Cr₃Si αντίστοιχα, εμφανίζοντας τους χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς. Επίσης η αντοχή στη φθορά των σύνθετων βελτιώνεται με την ενσωμάτωση TiB₂ σωματιδίων ενίσχυσης [161]. Η εκλέπτυνση των κόκκων της μήτρας βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων, όπως σημειώνουν οι Roza et al. [161]. Επιπλέον, τα σωματίδια TiB₂ βελτιώνουν την αντίσταση στη φθορά του κράματος Al-4Cu. Τέλος μπορεί να ειπωθεί πως τα σωματίδια TiB₂ όχι μόνο προστατεύουν τη μήτρα λόγω της υψηλής τους σκληρότητας, αλλά δημιουργώντας επίσης θραύσματα πλούσια σε λεπτό σίδηρο ο οποίος δρα ως ένα αποτελεσματικό λιπαντικό μέσο, σύμφωνα με τους Mandal et al. [192].

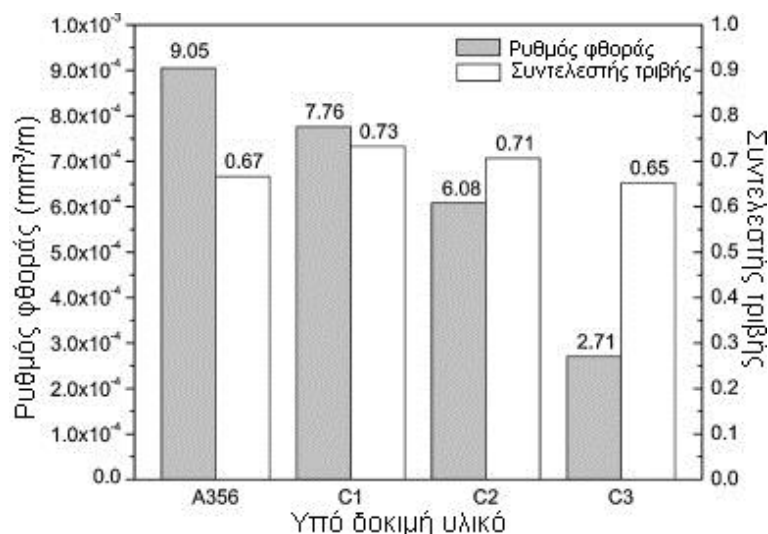
Η προσθήκη γρανίτη σε κράμα Al6061 από τον Sharma [193] έδειξε πως όχι μόνο επιβραδύνει τη μετάβαση της φθοράς, αλλά και μειώνει το ρυθμό φθοράς και το συντελεστή τριβής, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.7.



Εικόνα 4.7 Μεταβολές του α) ρυθμού φθοράς και β) συντελεστή τριβής σε σχέση με την ταχύτητα ολίσθησης για το σύνθετο A6061-γραφίτη [193]

Οι Vencl et al. [194] παρασκεύασαν σύνθετα A356 με τρεις διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός φθοράς και ο συντελεστής τριβής ήταν χαμηλότεροι στα σύνθετα με σωματίδια SiC απ’

ότι στα σύνθετα με Al_2O_3 , ενώ η προσθήκη γραφίτη βελτίωσε περαιτέρω τις τριβολογικές ιδιότητες (Εικόνα 4.8)



Εικόνα 4.8 Ρυθμοί φθοράς και συντελεστές τριβής για το A356 κράμα και τα σύνθετά του, C1: 10 wt% Al_2O_3 , C2: 10 wt% SiC, C3: 10 wt% SiC και 1 wt% γραφίτη [194]

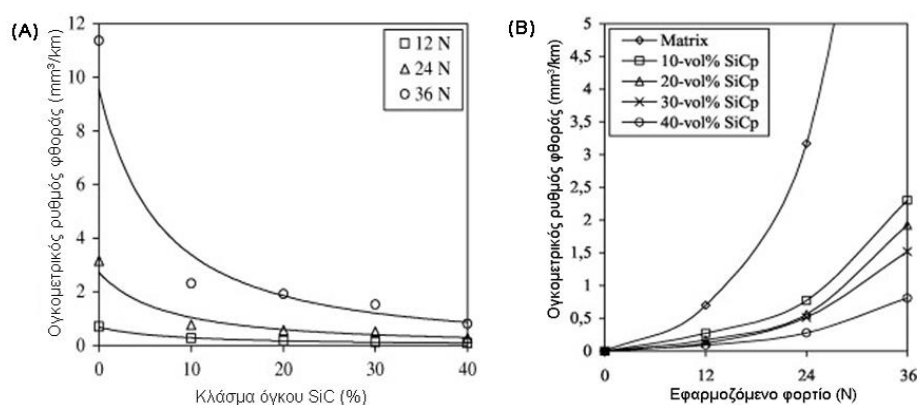
Οι Ureña et al. [195], συνέκριναν τη συμπεριφορά στη φθορά των σύνθετων A6061-20SiC και A6061-20SiC-2C με τη συμπεριφορά σύνθετων με την ίδια περιεκτικότητα φάσης ενίσχυσης αλλά χρησιμοποιώντας επικαλυμμένα σωματίδια και ίνες γραφίτη. Μελέτησαν τη μετατροπή της μήτρας λόγω της ενσωμάτωσης των επικαλύψεων στις φάσεις ενίσχυσης σε συνθήκες ήπιας φθοράς. Η αντίσταση στη φθορά των σύνθετων αυξήθηκε όταν προστέθηκαν ίνες ως δευτερογενής ενίσχυση και όταν χρησιμοποιήθηκαν τα επικαλυμμένα ενισχυτικά σωματίδια.

Έχει δειχθεί από τους Staia et al. [196] πως η παρουσία σωματιδίων WC ενός σύνθετου υλικού μήτρας A356, έχει μια αποξεστική δράση στην αντιμαχόμενη επιφάνεια του υλικού και αυτή η δράση παρατηρήθηκε να μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Συμπεραίνεται πως η ενσωμάτωση των σκληρών σωματιδίων WC στο κράμα A356 δεν ήταν ευεργετική όσο αφορά την αντίσταση στη φθορά, όταν το αντιμαχόμενο μέσω είναι επίσης ενισχυμένο με σωματίδια WC.

4.1.2.3 Επίδραση του κλάσματος όγκου της φάσης ενίσχυσης

Έχει αναφερθεί πως η αντίσταση στη φθορά ενός σύνθετου αυξάνει με την αύξηση του κλάσματος όγκου της φάσης ενίσχυσης [165-169]. Η αντίσταση στη φθορά των σύνθετων μεταλλικής μήτρας μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση του ποσοστού του όγκου της κεραμικής φάσης ενίσχυσης μέχρι 70% [170]. Επίσης η αντίσταση στη φθορά στην ξηρή ολίσθηση αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του όγκου των σωματιδίων. Σε υψηλότερα κλάσματα όγκου, ο συντελεστής τριβής βρέθηκε να είναι υψηλότερος και δεν υπήρχε σχεδόν καμία επίδραση του φορτίου στο συντελεστή τριβής [124].

Οι ρυθμοί φθοράς στην επιφάνεια του αντιμαχόμενου υλικού αυξάνουν με την αύξηση του ποσοστού του όγκου των κεραμικών σωματιδίων. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω του γεγονότος πως η σκληρότητα και η αντοχή των σύνθετων είναι υψηλότερες και αυξάνουν με την αύξηση του περιεχομένου πλήρωσης [183]. Ο ογκομετρικός ρυθμός φθοράς μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του όγκου της ενίσχυσης στο υλικό ενώ αυξάνεται με την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου [146] όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.9.

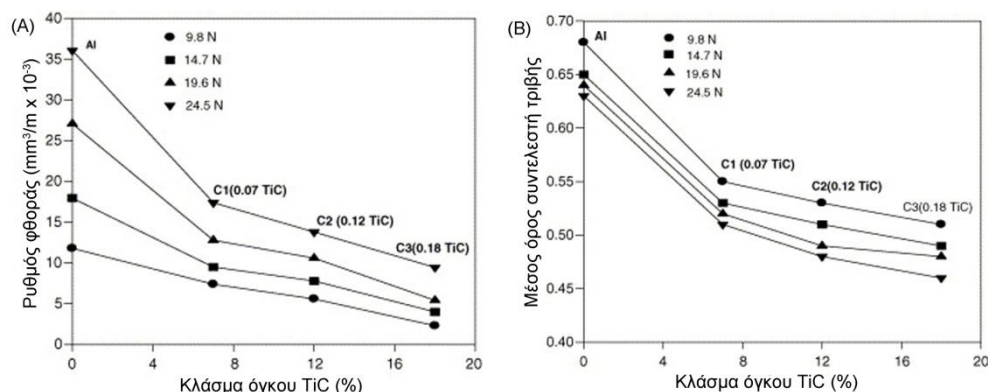


Εικόνα 4.9 Α) Επίδραση του ποσοστού SiC στον ογκομετρικό ρυθμό φθοράς, υπό την εφαρμογή διάφορων φορτίων. **Β)** Μεταβολή του ογκομετρικού ρυθμού φθοράς ως προς το εφαρμοζόμενο φορτίο, για διάφορα ποσοστά ενίσχυσης του σύνθετου υλικού [146]

Το γεγονός αυτό μπορεί να συμβαίνει εξαιτίας της προσθήκης της κεραμικής φάσης που συμβάλλει στην πτώση της ολκιμότητας [197, 198] συνοδευόμενη από μια αύξηση στη σκληρότητα η οποία περαιτέρω,

μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της αντίστασης στη φθορά των σύνθετων. Σε οποιοδήποτε σταθερό φορτίο, ο ρυθμός φθοράς μειώνεται με την αύξηση της προσθήκης SiC. Η αύξηση της προσθήκης SiC βελτιώνει τη συμπεριφορά του κράματος Al σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης. Αύξηση στην προσθήκη του SiC περιορίζει τη ροή ή την παραμόρφωση της μήτρας του υλικού σε σχέση με το φορτίο [137].

Η συνολική απώλεια όγκου, ο ρυθμός φθοράς και ο μέσος όρος του συντελεστή τριβής μειώνονται παραβολικά με την αύξηση του ποσοστού όγκου του TiC στο καθαρό Al, όπως συμπέρανε ο Tyagi [199] (Εικόνα 4.10). Αύξηση στο κλάσμα όγκου του TiC αυξάνει το ρυθμό φθοράς της αντιμαχόμενης επιφάνειας. Γι' αυτό το λόγο ο Tyagi πρότεινε πως όταν συγκρίνονται και η φθαρμένη επιφάνεια και το αντιμαχόμενο σώμα, το βέλτιστο ποσοστό όγκου των σωματιδίων υπάρχει εκεί που η φθορά είναι η μικρότερη.



Εικόνα 4.10 **A)** Μεταβολή του ρυθμού φθοράς σε σχέση με το ποσοστό ενίσχυσης των σωματιδίων TiC για διάφορα φορτία. **B)** Μεταβολή του μέσου όρου του συντελεστή τριβής σε σχέση με το ποσοστό ενίσχυσης των σωματιδίων TiC για διάφορα φορτία [199]

Εξάλλου η προσθήκη σωματιδίων TiB_2 στο κράμα Al-4Cu για διάφορα ποσοστά όγκου (0, 2.5, 5, 7.5 και 10 vol%) βελτίωσαν αξιοσημείωτα τη συμπεριφορά στη φθορά του κράματος, σύμφωνα με τους Mandal et al. [192]. Η αντίσταση στη φθορά αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού TiB_2 . Η ικανότητα απορρόφησης φορτίου από το κράμα κατά τη φθορά αυξάνει με την παρουσία των TiB_2 . Από τη μελέτη των φθαρμένων επιφανειών και των θραυσμάτων αποκαλύφθηκε πως: *a)* η βελτίωση στην αντίσταση στη φθορά είναι κυρίως αποτέλεσμα του

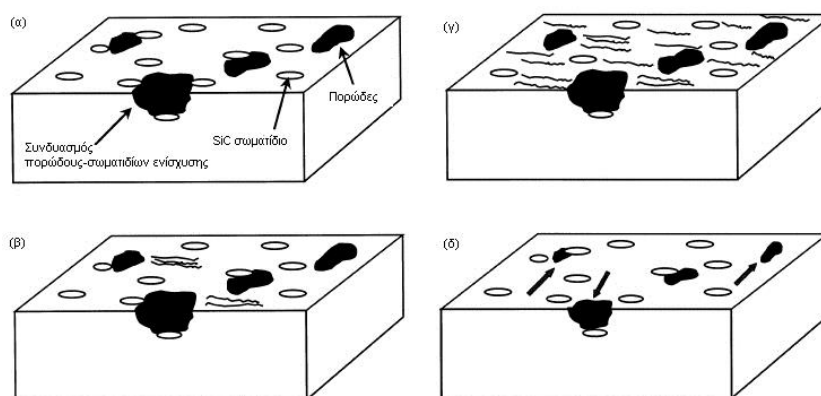
σχηματισμού λεπτότερων θραυσμάτων και β) πως ο μηχανισμός σχηματισμού των θραυσμάτων οφείλεται στην οξείδωση της επιφάνειας.

Οι Chung et al. [200], ασχολήθηκαν με το ρυθμό φθοράς σύνθετων Al/SiC και κράματος Al, καθώς το μέγεθος και το ποσοστό των SiC ποικίλουν συστηματικά. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως τα ενισχυμένα δοκίμια αντιστάθηκαν περισσότερο στην τριβή από τα μη ενισχυμένα. Για ένα σταθερό μέγεθος SiC, η αντίσταση στη φθορά αυξήθηκε με την αύξηση του ποσοστού σε SiC. Παρατηρήσεις της μικροδομής δεν έδειξαν ούτε αποκολλήσεις ούτε ψαθυρή θραύση των σωματιδίων SiC. Αντ' αυτού, ο κύριος μηχανισμός για την απομάκρυνση των σωματιδίων SiC σχετίζεται με ανάμιξη των σωματιδίων με τα στρώματα της μήτρας Al και την απομάκρυνσή τους, καθώς τα τελευταία αποσπώνται από την επιφάνεια του δείγματος. Συσσωρεύσεις των λεπτών θραυσμάτων είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων φθαρμένων σωματιδίων τα οποία προκαλούσαν σημαντική απόξεση στην επακόλουθη διαδικασία τριβής.

4.1.2.4 Επίδραση πορώδους

Ο ρυθμός φθοράς των σύνθετων που περιέχουν σχετικά χαμηλό ποσοστό σωματιδίων ενίσχυσης αυξάνει σταδιακά με την αύξηση του κλάσματος όγκου του πορώδους, για μια κρίσιμη τιμή αυτού πάνω από 4 vol%, αλλά κάτω από αυτό το επίπεδο, ο ρυθμός φθοράς αυξάνει ταχέως. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη συνδυασμένη επίδραση της πραγματικής περιοχής επαφής και στον πολλαπλασιασμό υπο-επιφανειακών ρωγμών. Επίσης, ο ρυθμός φθοράς αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του πορώδους σε αυτήν την ομάδα των χυτών σύνθετων, στη μήτρα των οποίων προϋπάρχει σχηματισμένος ένας αριθμός πορώδους. Μερικές φορές, η συνεισφορά των ενισχυτικών σωματιδίων στη βελτίωση της αντίστασης στη φθορά εξαλείφεται από την αύξηση του πορώδους και συνεπώς θα έπρεπε να ελεγχθεί στα χυτά σύνθετα. Ωστόσο, ένα περιορισμένο ποσοστό πορώδους στα σύνθετα θα ήταν ανεκτό χωρίς να χειροτερεύει σημαντικά την αντίσταση στη φθορά [201].

Οι Bindumadhavan et al. [202] μελέτησαν την επίδραση του πορώδους στο σύνθετο A356-SiC και κατέληξαν πως υπάρχει μια σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των τιμών του γινομένου πίεσης επί ταχύτητα ολίσθησης (PV) και της έκτασης πορώδους και σωματιδίων ενίσχυσης στη μήτρα του σύνθετου, που αφορά τη συμπεριφορά του σύνθετου στη φθορά. Σε χαμηλές και μέτριες τιμές του γινομένου PV, σωματίδια αποκολλούνται από το συνδυασμό πορώδες-σωματίδια ενίσχυσης και επιφέρουν επιπλέον φθορά στη μήτρα του σύνθετου, λόγω φαινομένων απόξεσης, αυξάνοντας έτσι τη φθορά. Ωστόσο, σε υψηλές τιμές του γινομένου PV, η πλαστική παραμόρφωση της μήτρας προκαλεί τοπικές ή μεγάλης έκτασης φραγές του πορώδους, εμποδίζοντας μηχανικά την αποκόλληση των σωματιδίων ενίσχυσης και βελτιώνοντας έτσι τη συμπεριφορά του υλικού σε συνθήκες φθοράς (Εικόνα 4.11).



Εικόνα 4.11 α) Σχηματική αναπαράσταση της μικροδομής του σύνθετου, διακρίνονται το πορώδες και τα σωματίδια SiC. **β)** Φθορά σε χαμηλές τιμές PV: αποκόλληση σωματιδίων και πρόκληση φθορών στη μήτρα. **γ)** Φθορά σε μεσαίες τιμές PV: αποκόλληση περισσότερων σωματιδίων και πρόκληση σφοδρότερης φθοράς. **δ)** Φθορά σε υψηλές τιμές PV: τοπικό φραγμό του πορώδους, δημιουργία ισχυρότερων δεσμών μήτρας-σωματιδίων, ελάττωση φθοράς στο υλικό [202]. Τα βέλη δείχνουν τη φορά της μετακίνησης του υλικού

4.1.2.5 Επίδραση διαβροχής

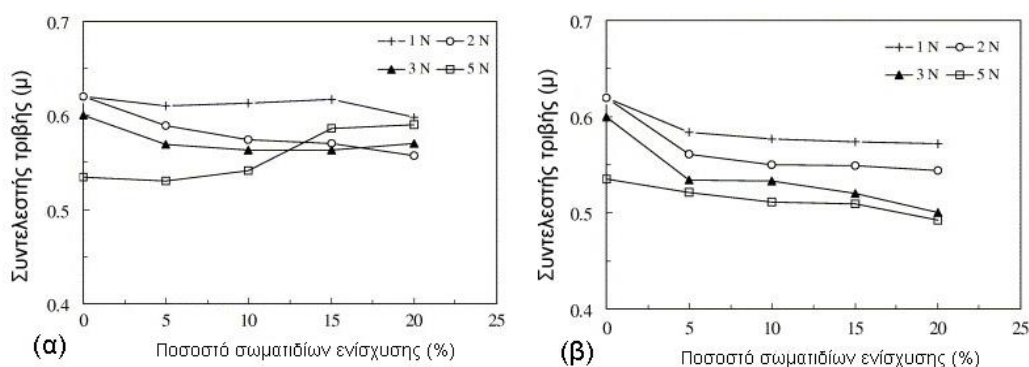
Μπορεί να ειπωθεί πως η διαβροχή της φάσης ενίσχυσης από τη μήτρα και η δύναμη που ασκείται στη διεπιφάνεια σχετίζονται με τη μικροσκληρότητα, το συντελεστή τριβής και τις αντιτριβικές ιδιότητες του σύνθετου μεταλλικού υλικού. Βελτίωση της διαβροχής της φάσης ενίσχυσης από τη μήτρα οδηγεί στην καλύτερη διασπορά των σωματιδίων

στη μήτρα που με τη σειρά της οδηγεί στη μείωση του συντελεστή τριβής και στην αύξηση της αντίστασης στη φθορά [203].

4.1.2.6 Επίδραση τύπου μήτρας

Σημαντικό ρόλο στις αντιτριβικές ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας παίζουν ο τύπος της μήτρας, η παρουσία κραματικών στοιχείων εντός αυτής, οι θερμικές κατεργασίες που ενδεχομένως να έχει υποστεί, η διαδικασία που επιλέγεται για την παρασκευή των σύνθετων κ.α.

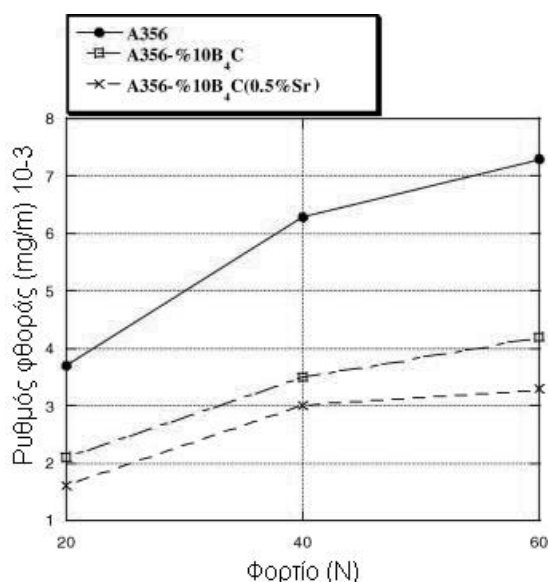
Οι Yalcin et al. [204] παρασκεύασαν σύνθετα A356/SiC με διαλυτοποίηση και με απευθείας χύτευση. Τα δείγματα που προήλθαν από τη διαλυτοποίηση παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές του συντελεστή τριβής σε σχέση με αυτά που προήλθαν από την απευθείας χύτευση (Εικόνα 4.12). Αυτό αποδίδεται στον αδύναμο δεσμό της μήτρας με τα σωματίδια στα υλικά της απευθείας χύτευσης και σε συνδυασμό με το υψηλό πορώδες. Η διαφορά του συντελεστή τριβής μεταξύ των σύνθετων με διαλυτοποίηση (μικρότερος συντελεστής τριβής) και των σύνθετων με απευθείας χύτευση (μεγαλύτερος συντελεστής τριβής) αυξανόταν με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων ενίσχυσης και την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου.



Εικόνα 4.12 Μεταβολές τιμών του συντελεστή τριβής σε σχέση με το ποσοστό ενίσχυσης της μήτρας A356, για φορτία 1, 2, 3 και 5 N. **α)** Απευθείας χύτευση, **β)** χύτευση με διαλυτοποίηση [204]

Η επίδραση του Sr στη μικροδομή και τις ιδιότητες φθοράς των σύνθετων A356-10% B₄C μελετήθηκαν από τους Lashgari et al. [205]. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η προσθήκη του Sr στο σύνθετο μπορεί να

οδηγήσει στη μείωση του ρυθμού φθοράς μέσω ενός ισχυρού δεσμού μεταξύ B_4C , μήτρας και τροποποιημένου πυριτίου (Εικόνα 4.13). Ο σχηματισμός ενός συμπιεσμένου στρώματος από θραύσματα της επιφάνειας του υλικού μετά από την εφαρμογή φορτίου 60 N, μπορεί να μειώσει περαιτέρω το ρυθμό φθοράς δρώντας ως προστατευτική επικάλυψη στην επιφάνεια του υλικού.



Εικόνα 4.13 Η προσθήκη στρόντιου βελτιώνει το ρυθμό φθοράς του σύνθετου A356/B₄C για δεδομένο φορτίο [205]

Το κράμα Al-Si και τα σύνθετα Al-Si/SiC εμφανίζουν ελάχιστο ρυθμό φθοράς μετά από θερμικές κατεργασίες (θέρμανση στους 495 °C για 8 h, βαφή σε νερό και γήρανση στους 175 °C για 6 h) λόγω της βελτίωσης της σκληρότητάς τους [183]. Στην περίπτωση των χυτών κραμάτων, η φθορά ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του θερμικά κατεργασμένου κράματος και σύνθετου. Κατά τη θερμική διαδικασία, οι ρωγμές αναπτύσσονται κυρίως στις διεπιφάνειες της μήτρας και των φάσεων ενίσχυσης.

Ένα θερμικά κατεργασμένο κράμα Al-Si (T6 θερμική κατεργασία) και ένα σύνθετο Al-Si/SiC παρουσίασαν μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα με αποτέλεσμα την ελάττωση της ανάπτυξης ρωγμών και την αύξηση της αντοχής στη φθορά, σύμφωνα με τις μελέτες των Vencl et al. [182] και Sawla et al. [206]. Στην περίπτωση του θερμικά κατεργασμένου κράματος, η επίδραση της εφαρμοζόμενης πίεσης στην επιφάνεια του κατά τη διαδικασία φθοράς είναι μικρότερη λόγω της υψηλής αντοχής

και της ολκιμότητας της μήτρας αλουμινίου. Η θερμική κατεργασία σκληραίνει τη μήτρα καθώς λαμβάνει χώρα η σκλήρυνση από κατακρήμνιση, η οποία οδηγεί σε υψηλότερες σκληρότητες και αντοχές [182].

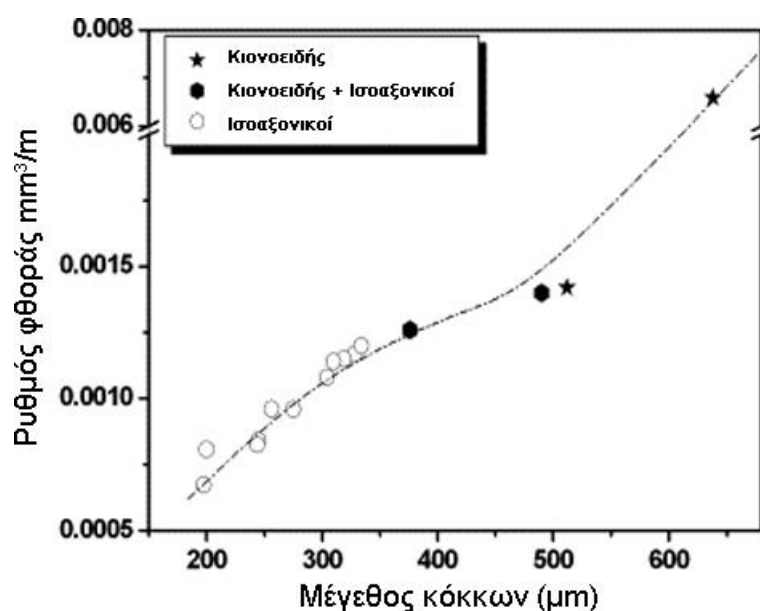
Οι Song et al. [207] κατά τη θέρμανση σύνθετων A2024 και A6061 με 3 μm και 20 μm SiC για χαμηλές θερμοκρασίες (50-150 $^{\circ}\text{C}$), αποκάλυψαν μέσω TEM μικροσκοπίας, την παρουσία διαλυμένων συσσωματωμάτων (ζωνών GP) και μικρών συνεκτικών κατακρημνισμάτων στις μήτρες, τα οποία μπορούν εύκολα να αποκολληθούν. Επομένως η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά αυτών των υπογεγρασμένων σύνθετων βρέθηκε να είναι σχετικά χαμηλή. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία γήρανσης στους 200 $^{\circ}\text{C}$, αυξάνεται η σκληρότητα και η αντοχή στη φθορά, λόγω της κατακρήμνισης μικρών μεσομεταλλικών φάσεων. Στους 250 $^{\circ}\text{C}$ η υπεργήρανση των σύνθετων είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας και της αντοχής στη φθορά λόγω της τραχύτητας των ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων. Τα σύνθετα που περιείχαν SiC 20 μm ήταν ελαφρώς πιο ανθεκτικά στη φθορά από αυτά που περιείχαν σωματίδια 3 μm .

Σύμφωνα με τους Gomez de Salaraz et al. [208] η υψηλότερη αντοχή στη φθορά παρατηρήθηκε για την T6 θερμική κατεργασία, του σύνθετου Al6092-25SiC. Οι μελέτες τους έδειξαν πως η μέγιστη σκληρότητα της μήτρας εμφανίζεται όταν το σύνθετο υλικό ομογενοποιείται σε θερμοκρασία 560 $^{\circ}\text{C}$ για 3 ώρες, ψύχεται σε παγωμένο νερό στους 0 $^{\circ}\text{C}$ και υπόκεινται σε γήρανση πραγματοποιείται στους 175 $^{\circ}\text{C}$ για 7 ώρες. Οι παραπάνω ερευνητές βρήκαν πως η θερμική κατεργασία T6 για 7 ώρες ήταν αυτή που εξασφάλισε τη μέγιστη σκληρότητα και, συνεπώς, ήταν η μοναδική που έδωσε στο σύνθετο τη μέγιστη αντίσταση στη φθορά.

Παράλληλα, όπως σημειώνεται από τους Singh et al. [209] η υψηλότερη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου (κράμα αλουμινίου LM6 με ενίσχυση γρανίτη 10 wt%) μετά από T6 θερμική κατεργασία παρέχουν το πλεονέκτημα της παρεμπόδισης του

σχηματισμού θραυσμάτων αλουμινίου και τη μείωση της μεταφοράς του στην επιφάνεια της αντιμαχόμενης επιφάνειας.

Η Εικόνα 4.14 δείχνει ότι ο ρυθμός φθοράς μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην σκλήρυνση του Al, λόγω των ορίων των κόκκων, οδηγώντας σε δυσκολότερη παραμόρφωση. Τέτοια συμπεριφορά μπορεί να αποδίδεται στην αλλαγή του σχήματος των κόκκων από ισοαξονική μορφή σε κιονοειδή [210]. Τα σωματίδια ενίσχυσης με μέγεθος μερικών μικρομέτρων έχουν υψηλότερη δύναμη δεσμού με τη μήτρα, η οποία δύναμη υποστηρίζει το εφαρμοζόμενο φορτίο αποτελεσματικά και εμποδίζει την ανάπτυξη και διάδοση των ρωγμών στις υπο-επιφανειακές φθαρμένες περιοχές. Επομένως, η αντίσταση στη φθορά των σύνθετων βελτιώνεται σημαντικά [211].

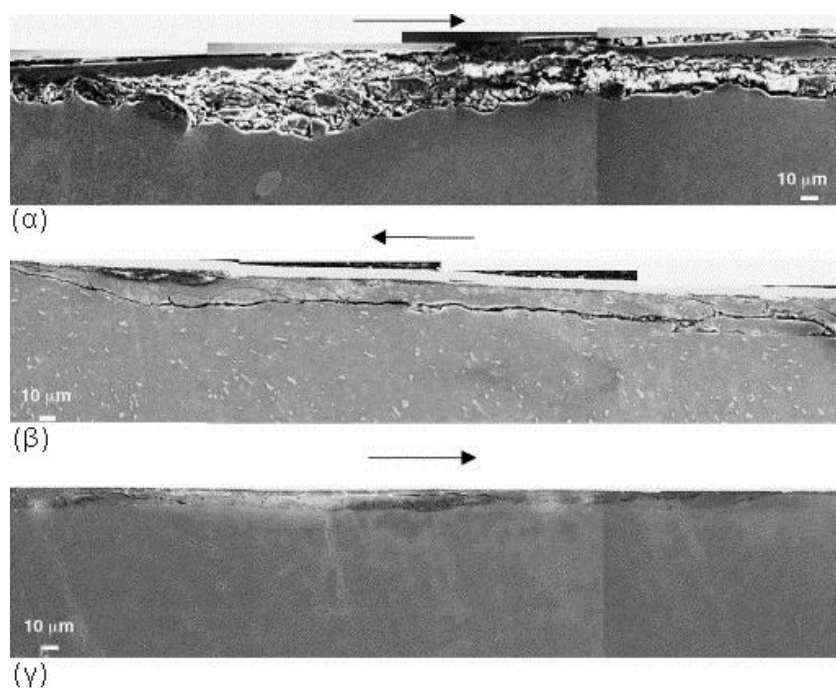


Εικόνα 4.14 Επίδραση του μεγέθους των κόκκων του αλουμινίου στο ρυθμό φθοράς εκλεπτυσμένου αλουμινίου [210]

4.1.3 Επίδραση του μηχανικά αναμιγμένου επιστρώματος λόγω τριβής

Κατά την ολίσθηση σε υψηλότερους ρυθμούς φθοράς, αναπτύσσεται μεγάλη θερμοκρασία στην επιφάνεια εξαιτίας της οποίας το δείγμα εξασθενεί και υπόκειται σε πλαστική παραμόρφωση. Η επιφάνεια αντιδρά με το διαθέσιμο οξυγόνο της ατμόσφαιρας και

σχηματίζει οξειδία. Το σκληρό και εύθραυστο οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται λεπτότερο και συνεχόμενο, καλύπτοντας ολόκληρη την επιφάνεια (Εικόνα 4.15). Το στρώμα των οξειδίων του αλουμινίου λειτουργεί εν μέρει ως θερμικά μονωτικό. Αυτό το μηχανικά αναμιγμένο επίστρωμα είναι υπεύθυνο για τη μείωση του ρυθμού φθοράς και τριβής των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας [212].



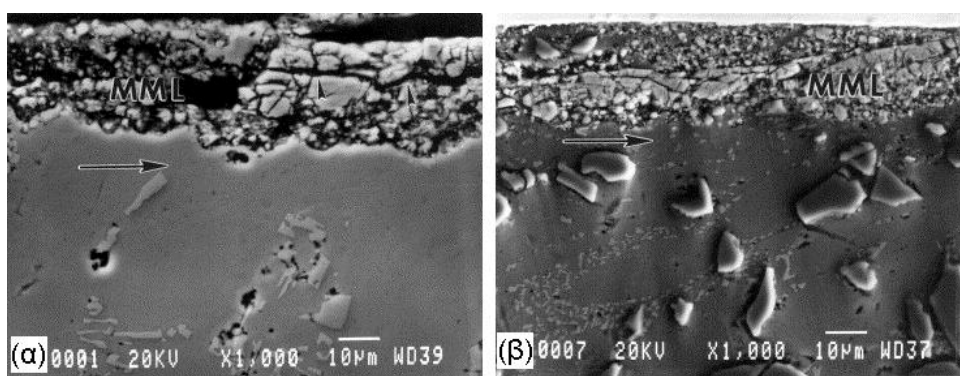
Εικόνα 4.15 Τομή υλικών που υπέστησαν φθορά ολίσθησης: **α)** A3004, **β)** A5056 και **γ)** A6092. Διακρίνεται στην επιφάνεια των υλικών η παρουσία του μηχανικά αναμιγμένου επιστρώματος. Τα βέλη δείχνουν τη φορά της ολίσθησης [212]

Η μεταφορά εγκλεισμάτων σιδήρου από τις αντιμαχόμενες επιφάνειες στις φθαρμένες επιφάνειες του σύνθετου είναι ένας άλλος μηχανισμός ο οποίος συμβάλλει στην αύξηση της αντίστασης στη φθορά των σύνθετων, όπως έχει σημειωθεί από τους Antonίου et al. [213]. Αυτό υποδηλώνει πως τα εγκλείσματα δρουν ως πρόσθετα ενισχυτικά στη φθαρμένη επιφάνεια του σύνθετου, μπορούν να αντέξουν το φορτίο [173]. Ο ρυθμός φθοράς μειώνεται με την αύξηση του πάχους του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος [212]. Το στρώμα αποτελεί ένα προστατευτικό μέσο [124, 146] και ένα στερεό λιπαντικό.

Οι Ravikiran et al. [214] μετά από πειραματικές μελέτες, υποστήριξαν πως σε σύνθετα A356-SiC που έχουν χαμηλό ποσοστό όγκου ενίσχυσης, το αναμιγμένο στρώμα είναι σταθερό για χαμηλά

φορτία και ασταθές για υψηλότερα. Στα σύνθετα που έχουν υψηλότερο ποσοστό όγκου ενίσχυσης (ως και 30 vol%), το συγκεκριμένο στρώμα είναι σταθερό και σε μεγάλα φορτία.

Το στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια κάτω από ποικίλα φορτία. Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των αναμιγμένων στρωμάτων περιλαμβάνουν μια μίξη δομών εξαιρετικά λεπτών κόκκων και εξαρτώνται από τα εφαρμοζόμενα φορτία [215] (Εικόνα 4.16). Οι Venkataraman et al. [216] κατέληξαν πως το πάχος του επιστρώματος αυξάνει καθώς αυξάνει και το φορτίο. Λόγω της ύπαρξης του στρώματος, οι ρυθμοί φθοράς και των δυο αντιμαχόμενων επιφανειών είναι χαμηλότεροι σε υψηλές ταχύτητες.



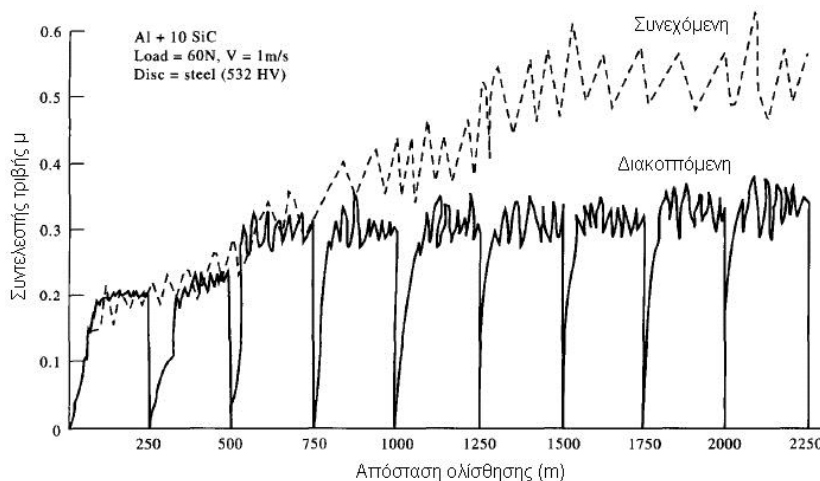
Εικόνα 4.16 SEM μικρογραφία που παρουσιάζει τη μορφολογία 2 μηχανικά αναμιγμένων στρωμάτων για διαφορετικά εφαρμοζόμενα φορτία. **α)** 7N και **β)** 10N [215]

Με αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης το ποσό του σχηματιζόμενου στρώματος αυξάνει λόγω των υψηλότερων παραγόμενων θερμοκρασιών [214]. Η έκταση του επιστρώματος καθορίζεται από το φορτίο, την ταχύτητα ολίσθησης, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και αυξάνει με την αύξηση του φορτίου εξαιτίας της αύξησης της θερμότητας από την τριβή. Για αυτό το λόγο, παρουσιάζει καλύτερη συμπύκνωση, σύμφωνα με τους Saka et al. [217] και Tyagi et al. [218].

Το επίστρωμα δεν είναι ομοιόμορφο σε πάχος καθ' όλο το ίχνος της φθοράς. Συγκεκριμένα παρουσιάζει ένα κυματοειδές σχήμα στη διατομή της φθαρμένης επιφάνειας. Συνεπώς ο ρυθμός φθοράς θα μπορούσε να επηρεάζεται από το σχηματισμό και την αποκόλληση του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος στο χρησιμοποιούμενο εύρος φορτίων [215].

Ο σχηματισμός του επιστρώματος από τριβή καθυστερεί τη μετάβαση από ήπια σε σφοδρή φθορά στα σύνθετα αλουμινίου. Μόλις το επίστρωμα αφαιρεθεί από την επιφάνεια επαφής, ο όγκος του υλικού έρχεται σε απευθείας επαφή με την αντιμαχόμενη επιφάνεια και είναι δύσκολο να σχηματίσει νέο στρώμα στη θερμή και εξασθενημένη επιφάνεια, όπως παρατηρήθηκε από τους Riahi et al. [219].

Οι Venkataraman et al. [216, 220] εφαρμόζοντας περαιτέρω ολίσθηση σε σύνθετο υλικό μήτρας Al και ενίσχυσης 10, 20, 30 και 40 vol% SiC, παρατήρησαν πως το στρώμα διασκορπίζεται πέρα από την επιφάνεια λόγω της αποφλοιώσης αφήνοντας πίσω νέα άφθαρτη επιφάνεια, κάτι που συμβάλλει στην πτώση της δύναμης της τριβής και συνεπώς του συντελεστή της τριβής (Εικόνα 4.17). Οι παρατηρήσεις αποκάλυψαν πως το επίστρωμα σχηματίζεται από τρεις πηγές: το αντιμαχόμενο σώμα (περιέχοντας Fe περίπου 20%), τη μήτρα και τα σωματίδια ενίσχυσης. Σημειώνεται πως το στρώμα δεν σχηματίζεται στο μη ενισχυμένο υλικό, κυρίως λόγω της απουσίας ίχνους σιδήρου στη φθαρμένη επιφάνεια.



Εικόνα 4.17 Μεταβολή του συντελεστή τριβής σε σχέση με την απόσταση ολίσθησης για διακοπτόμενη και συνεχόμενη ολίσθηση [220]

Οι Rosenberger et al. [221] κατηγοριοποίησαν κάποια χαρακτηριστικά του μηχανικά αναμιγμένου επιστρώματος, από τα οποία το επίστρωμα μπορεί να ξεχωρίσει από το απλό σύνθετο υλικό:

- ένα πιο σκούρο χρώμα από το απλό υλικό,

- η παρουσία χημικών στοιχείων προερχόμενα από την αντιμαχόμενη επιφάνεια,
- υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας εντός του στρώματος και απότομη αλλαγή σε χαμηλότερες τιμές εκτός αυτού

Η σκληρότητα του επιστρώματος βρέθηκε από τους Riahi et al. [219] να είναι πολύ σκληρότερη από αυτή της μήτρας στο σύνθετο. Συγκεκριμένα, η σκληρότητα του στρώματος εξαρτάται από το σύνθετο και η τιμή είναι συγκρίσιμη με τη σκληρότητα της χαλύβδινης αντιμαχόμενης επιφάνειας.

Οι Li et al. [222] ήταν μεταξύ των ερευνητών που αναφέρθηκαν στο σχηματισμό επιστρωμάτων πλούσιων σε οξείδια του σιδήρου στις επιφάνειες επαφής. Λεπτομερέστερες έρευνες στα επιστρώματα τριβής στο κράμα Al-Si παρουσιάστηκαν επίσης από τον Biswas [223]. Η μετάβαση μεταξύ της ήπιας στη σφοδρή φθορά αποδίδεται στην απομάκρυνση αυτών των επιστρωμάτων, σύμφωνα από τους Las et al. [224]. Σχεδόν όλες οι έρευνες που διεξήχθησαν ως σήμερα στο σχηματισμό του επιστρώματος λόγω τριβής και στα φαινόμενα μεταφοράς του υλικού σχετιζόμενα με τη φθορά ολίσθησης των κραμάτων Al-Si διεξάγονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης. Τα σωματίδια SiC υπόκεινται σε τριβο-χημικές αντιδράσεις κατά την ολίσθηση και σχηματίζουν SiO₂, τα οποία δρουν ως λιπαντικά, ειδικότερα σε υψηλότερες ταχύτητες [214].

Οι Saka et al. [217] και Tyagi et al. [218] παρατήρησαν ότι το προστατευτικό επίστρωμα λόγω τριβής αυξάνει ποσοτικά με την αύξηση του κλάσματος όγκου του TiC. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην υψηλότερη σκληρότητα του υποστρώματος έχοντας σχετικά υψηλότερο ποσοστό TiC, η οποία είναι ικανή να διατηρεί ένα λεπτότερο στρώμα μεταφοράς συμπιεσμένων οξειδίων σε σχέση με ένα υπόστρωμα χαμηλότερης σκληρότητας. Όταν η ενίσχυση της μήτρας έχει ευρεία κατανομή εντός αυτής, ο ρυθμός φθοράς και οι συντελεστές τριβής βρέθηκαν να είναι υψηλότεροι συγκριτικά με ενισχύσεις στενού εύρους μεγέθους [124].

Οι Venkataraman et al. [220] ασχολήθηκαν με την εξέταση του υποστρώματος κάτω από τη φθαρμένη επιφάνεια και τα θραύσματα. Αυτή η εξέταση αποκάλυψε πως το υποεπιφανειακό παραμορφωμένο στρώμα, κάτω από τις φθαρμένες επιφάνειες, αποτελείται από ένα πλήθος ευδιάκριτων στρωμάτων όπως α) το μηχανικά αναμιγμένο στρώμα, β) τα αποκομμένα παραμορφωμένα και γ) ογκώδη στρώματα.

4.1.4 Θραύσματα φθοράς

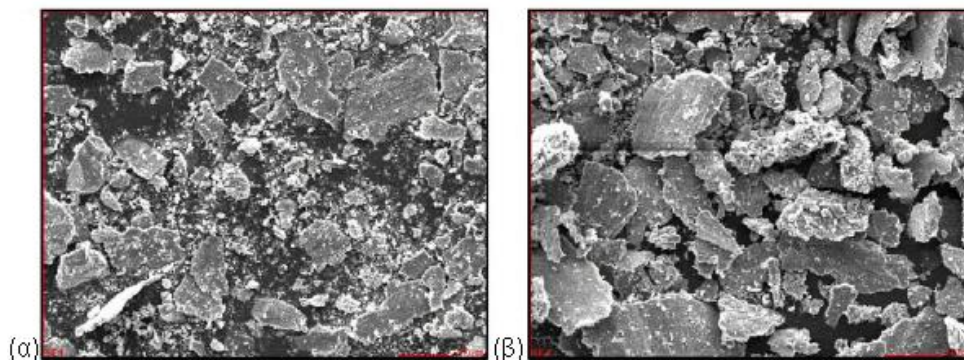
Η επαναλαμβανόμενη εξέταση των προϊόντων φθοράς (θραύσματα), αποφέρει αξιοποιήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση της φθαρμένης επιφάνειας και έτσι μπορεί να κατασκευαστεί ένας χάρτης για την τριβή κάτω από διάφορες συνθήκες φορτίου και ταχύτητας [225, 226].

Η τραχύτητα της επιφάνειας της μήτρας λαμβάνει κβάντα ενέργειας κατά την επαφή της με την αντιμαχόμενη επιφάνεια. Καθώς περνάει η αντιμαχόμενη επιφάνεια, ένα ποσό της παραμένουσας πίεσης αφήνεται στο σημείο επαφής. Οι επαναλήψεις των κύκλων της πίεσης συνεχίζονται έως ότου η αποθηκευμένη συσσωρευμένη ενέργεια υπερβεί το έργο της προσκόλλησης των τραχείων επιφανειών του υποστρώματος προς τη δημιουργία σωματιδίων φθοράς. Το μέγεθος των σωματιδίων R συνδέεται με τη σκληρότητα του υλικού H και το εφαρμοζόμενο φορτίο W ως εξής:

$$R > 3x \left(\frac{W}{H} \right) 10^4 \quad [227] \quad (4.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει πως τα σκληρά μέταλλα θα έχουν μικρό λόγο W/H επομένως αναμένονται μικρά σωματίδια φθοράς. Κατά τα αρχικά στάδια της ολίσθησης, οι τραχείες επιφάνειες ισοπεδώνονται και απομακρύνονται από πιέσεις αποκοπής. Αν το φορτίο αυξηθεί, η πραγματική περιοχή επαφής αυξάνεται και έτσι η μάζα θραυσμάτων γίνεται επίσης μεγαλύτερη (Εικόνα 4.18). Ένα σωματίδιο φθοράς αποκολλάται είτε επειδή οι επαπτόμενες δυνάμεις δημιουργούν ρωγμές

είτε εξαιτίας της περαιτέρω αποδυνάμωσης των ζωνών επαφής, όπως σημειώνεται από τον Dwivedi [227].



Εικόνα 4.18 Επίδραση φορτίου στη μορφολογία των θραυσμάτων φθοράς που δημιουργούνται κατά τη φθορά Al-Si κράματος, με ταχύτητα ολίσθησης 0.5 m/s. **α)** 10N και **β)** 50N [227]

Η εξέταση των σωματιδίων φθοράς μπορεί επίσης να βοηθήσει στην αποσαφήνιση των μηχανισμών φθοράς, αν και ο εντοπισμός των περιοχών ανάπτυξης των θραυσμάτων στη μικροδομή ακόμα δεν έχει επιτευχθεί ικανοποιητικά. Η θραύση των σωματιδίων του πυριτίου στα υπερευθηκτικά κράματα Al έχει αναφερθεί από τον Sarkar [228], όπου τα πρωταρχικά σωματίδια πυριτίου παραμορφώνονται στην κατεύθυνση της ολίσθησης. Η θραύση αυτών των σωματιδίων αυτών εμφανίζεται στη γενική ή και τοπική πλαστική παραμόρφωση της μήτρας κάτω από φορτίο.

Έχει παρατηρηθεί πως η αποφλοιώση των θραυσμάτων από την επιφάνεια φθοράς στην πραγματικότητα δεν είναι ίδια με αυτή του υλικού βάσης, δομικά ή χημικά. Απεναντίας, τα θραύσματα μετατρέπονται σε πολύ λεπτόκοκκα μέταλλα, τα οποία απορρέουν από τα συνεργαζόμενα μέρη ενός συστήματος τριβής και μπορούν να εμπεριέχουν ένα ή περισσότερα συστατικά από το σύστημα. Η απόδειξη της απευθείας αποφλοιώσης από το μέταλλο βάσης είναι πολύ πενιχρή και μη πειστική. Είναι απαραίτητος ο προσεκτικός χαρακτηρισμός των θραυσμάτων και της επιφάνειας του μετάλλου. Σφαιρικού σχήματος θραύσματα μπορούν να προκληθούν από διάφορες πηγές περιλαμβάνοντας παγίδευση των θραυσμάτων στην επιφανειακή

κοιλότητα, εγκλείσματα από το μέταλλο βάσης, τοπική τήξη και μολύνσεις από τον αέρα, όπως σημειώνεται από Dee [229].

Τα θραύσματα είναι σύνθετα και προέρχονται από την ανάμιξη μικρών κομματιών και των δυο αντιμαχόμενων σωμάτων, μηχανικά αναμιγμένα προς το σχηματισμό μικρο-σύνθετων. Τα θραύσματα, όπως υποστηρίζει ο Dee [229] έχουν ίδια δομή και σύνθεση με αυτή του μεταφερόμενου στρώματος και σχηματίστηκαν από την αποφλοιώση του στρώματος αυτού.

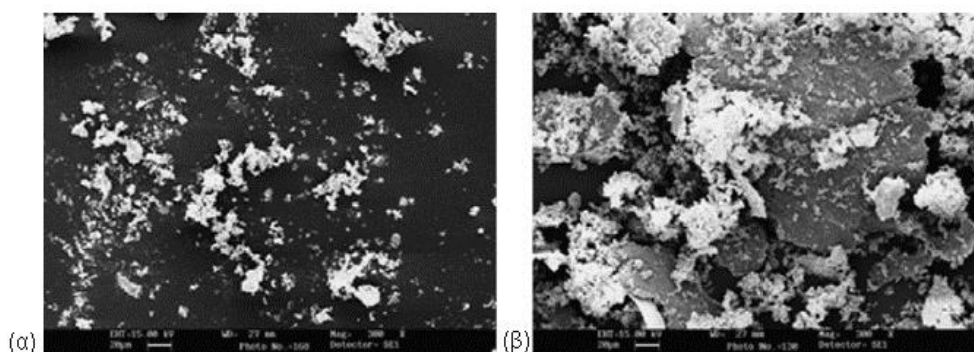
Όπως διατυπώνεται από τους Rabinowicz [225] και Pramila Bai et al. [230] ο σχηματισμός των θραυσμάτων, για ευτηκτικά και υπερευτηκτικά Al-Si κράματα, συνδέεται με την ανάπτυξη μιας ρωγμής στην επιφάνεια του υλικού και την μετέπειτα διάδοσή της. Η ισχυρή ανάπτυξη ρωγμών προαναγγέλλει το σχηματισμό των θραυσμάτων και είναι ένα σημαντικό φαινόμενο, διότι αυτός ο μηχανισμός θεωρείται υπεύθυνος για το σχηματισμό θραυσμάτων μεγάλων διαστάσεων σε ολίσθηση κάτω από ελαφριά φορτία. Η κοκκώδης αποφλοιώση συμβάλλει στη δημιουργία πολύ λεπτών σωματιδίων φθοράς.

Οι Sarkar et al. [231] αναφέρουν πως η ύπαρξη λεπτών σημείων φθοράς στην επιφάνεια ολίσθησης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των θραυσμάτων, τα οποία μπορούν να δράσουν ως ένα τρίτο σώμα ανάμεσα από τις δύο αντιμαχόμενες επιφάνειες. Το μέγεθος των κρατήρων και των θραυσμάτων δεν έχει πολύ σημασία. Ο Subramanian [232] αποκάλυψε πως τα σωματίδια φθοράς σχηματίζονται από την ανάπτυξη ρωγμών στις υποεπιφανειακές περιοχές και όχι κατά μήκος του επιφανειακού οξειδίου. Ωστόσο, κάποια οξείδωση μπορεί να συμμετέχει και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των υποεπιφανειακών ρωγμών ή μετά τη θραύση.

Υπό ελαφριά φορτία και συνθήκες ξηρής ολίσθησης, τα θραύσματα είναι γενικά σφαιρικά και εύθραυστα ενώ στα υψηλότερα φορτία τα θραύσματα βρέθηκαν να είναι κυρίως μεταλλικής φύσης. Η παρουσία ενός μεγάλου ποσού πεπλατυσμένων θραυσμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα, κατά τους Clegg et al. [233] και Dwivedi [234] πως η αποφλοιώση είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός φθοράς για τα υψηλά

φορτία και ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ μεγέθους των σωματιδίων και περιεκτικότητας σε πυρίτιο, για υπερευθηκτικά κράματα Al-Si.

Εξάλλου οι Tesfay et al. [235] εξέτασαν την επίδραση των θραυσμάτων στο ρυθμό φθοράς για σύνθετα μήτρας Al-5Mg με φάσης ενίσχυσης TiO_2 και MoO_3 . Η απώλεια όγκου στα σύνθετα αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης και ο ρυθμός φθοράς αυξάνει περισσότερο ή λιγότερο γραμμικά αυξάνοντας το φορτίο. Η αύξηση των περιεχόμενων σωματιδίων μειώνει το ρυθμό φθοράς σ' ένα δεδομένο φορτίο. Η απώλεια όγκου είναι αρκετά υψηλότερη όταν τα θραύσματα φθοράς απομακρύνονται κατά τη φθορά. Η φύση των θραυσμάτων βρέθηκε να αποτελείται κυρίως από οξειδία. Το στρώμα οξειδίων μπορεί να γίνει αντιληπτό με ανάλυση SEM, ως φωτεινές νησίδες διεσπαρμένες στη φθαρμένη περιοχή των σύνθετων (Εικόνα 4.19). Αφού η απώλεια όγκου είναι σχετικά περισσότερη όταν τα θραύσματα απομακρύνονται κατά τη διαδικασία φθοράς, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα πως τα θραύσματα, μπορούν να αποδειχθούν ευεργετικά για την αντίσταση στη φθορά μέσω του σχηματισμού ενός στρώματος εκ μεταφοράς.



Εικόνα 4.19 SEM μικρογραφία τυπικών δειγμάτων θραυσμάτων φθοράς **α)** σύνθετο Al-Mg/ TiO_2MoO_3 και **β)** κράμα Al-Mg. Διακρίνονται τα οξειδία του υλικού ως έντονα φωτεινά στρώματα [235]

Στα υψηλότερα φορτία οι νησίδες εκ μεταφοράς των θραυσμάτων οξειδίων αναμένεται να μεγαλύτερο βαθμό συμπύκνωσης και μεγαλύτερη έκταση διασποράς στην επιφάνεια ολίσθησης. Έτσι η απομάκρυνσή τους προκαλεί μεγαλύτερη φθορά συγκριτικά με τη φθορά όταν δεν συμβαίνει

η απομάκρυνσή τους. Ωστόσο, μια μεγαλύτερη επιφάνεια που καλύπτεται από νησιδές του επιστρώματος, σε υψηλότερα φορτία, δεν σημαίνει απαραίτητα μείωση της συσσωρευμένης απώλειας όγκου διότι η διαδικασία φθοράς είναι πιο επιθετική στα υψηλότερα φορτία. Εκτός από την πρόσφυση, τη μικρο-κοπή και την τριβή, το επίστρωμα εκ μεταφοράς επίσης αποφλοιώνεται κατά τη ξηρή φθορά κάτι που φαίνεται από την παρουσία πεπλατυσμένων φύλλων οξειδίων στα θραύσματα.

4.2 Μηχανισμοί φθοράς

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω παραμέτρους, όλους τους παράγοντες (εσωτερικούς και εξωτερικούς) που επηρεάζουν τη συμπεριφορά ενός υλικού (μονολιθικού ή σύνθετου) κατά τη φθορά του, εργασίες χρόνων έχουν καταλήξει στη διατύπωση κάποιων μηχανισμών που επεξηγούν τον τρόπο που εξελίσσεται η διαδικασία της φθοράς στην επιφάνεια ενός υλικού. Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται μια προσπάθεια ανάλυσης κάποιων από τους πιο βασικούς μηχανισμούς φθοράς που έχουν τεκμηριωθεί μέσα από πειραματικές μελέτες.

4.2.1 Κλασική θεωρία φθοράς

Η θεωρία της φθοράς προσκόλλησης όπως εκφράστηκε από τον Archard ^[135], όρισε τον όγκο φθοράς ως μια συνάρτηση της ταχύτητας ολίσθησης, του φορτίου και της σκληρότητας του υλικού. Ωστόσο, αυτή η θεωρία αγνόησε την επίδραση της μικροδομής του υλικού στη φθορά και/ή ήταν ανεπαρκής στο να εξιδανικεύσει τις συνθήκες ολίσθησης. Αυτή η θεωρία βασίστηκε στο μηχανισμό της προσκόλλησης στις τραχείες επιφάνειες, η δε διαδικασία απομάκρυνσης υλικού συνδέονταν με μια συνεκτική θραύση των τραχέων επιφανειών. Οι διαδικασίες δημιουργίας ρωγμών και η περαιτέρω ανάπτυξή τους δεν ελήφθησαν υπόψιν. Με την υπόθεση ότι τα σωματίδια της φθοράς θα μπορούσαν να περιγραφούν ως ημισφαιρικά σωματίδια διαμέτρου ίδιας με αυτή της

περιοχής επαφής, ο Archard ανέπτυξε την παρακάτω έκφραση για το ρυθμό φθοράς, W (όγκος του φθαρμένου υλικού):

$$W = \frac{KdP}{3H} \quad (4.2)$$

όπου **K**: ο συντελεστής τριβής, **d**: η απόσταση ολίσθησης, **P**: το εφαρμοζόμενο φορτίο και **H**: η σκληρότητα όγκου του υλικού. Ο Archard κατέληξε στο ότι ο ρυθμός φθοράς είναι ανάλογος με το εφαρμοζόμενο φορτίο (υποθέτοντας πως το μέσο μέγεθος των περιοχών επαφής και των σωματιδίων φθοράς ήταν σταθερό) και ο ρυθμός φθοράς είναι ανεξάρτητος της φαινομενικής περιοχής επαφής. Η θεωρία προβλέπει πως η βελτιωμένη αντίσταση στη φθορά ήταν συνδεδεμένη με την αύξηση της σκληρότητας. Ωστόσο, αυτό το συμπέρασμα δεν βρέθηκε να είναι πάντα έγκυρο. Η προτεινόμενη αναλογία μεταξύ εφαρμοζόμενου φορτίου και ρυθμού φθοράς δεν παρατηρούνταν πάντα στα συστήματα φθοράς ολίσθησης στις μελέτες των Archard και Hirst ^[236].

4.2.2 Θεωρία φθοράς με αποφλοιώση

Ο Suh ^[237] διατύπωσε πως σε χαμηλές ταχύτητες ολίσθησης, τα θραύσματα φθοράς θα μπορούσαν να περιγραφούν με τη θεωρία της αποφλοιώσης. Διαδικασίες φθοράς όπως η φθορά με ή λόγω προσκόλληση, διάβρωση και θραύση ήταν όλες συσχετισμένες με αυτόν το μηχανισμό. Ο Suh δήλωσε πως η φθορά εμφανίζεται με τα ακόλουθα βήματα:

- i. Κυκλική πλαστική παραμόρφωση των επιφανειακών στρωμάτων από κάθετα και εφαπτόμενα φορτία
- ii. Δημιουργία ρωγμών ή κενών στα παραμορφωμένα στρώματα των εγκλεισμένων ή δευτερογενών σωματιδίων
- iii. Ανάπτυξη των ρωγμών κοντά και παράλληλα στην επιφάνεια
- iv. Σχηματισμός λεπτών, εκτενών θραυσμάτων και μετακίνησή τους προκαλούμενη από επέκταση των ρωγμών στην επιφάνεια.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός φθοράς παρουσιάζει εξάρτηση από τη μεταλλουργική δομή. Όταν η υποεπιφανειακή παραμόρφωση ελέγχει το ρυθμό φθοράς, τη σκληρότητα και την αντοχή θραύσης η μικροδομή θεωρείται ως ο κύριος παράγοντας επιρροής της φθοράς.

Οι Jahanmir et al. ^[238] έδειξαν πως για μικροδομές που περιέχουν σκληρά σωματίδια ως δεύτερη φάση, αν εμφανιστεί σαφής πλαστική παραμόρφωση κατά τη φθορά ολίσθησης, η δημιουργία ρωγμών ευνοείται σε αυτά τα σωματίδια. Σε αυτήν την περίπτωση, όπου η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι μια σημαντική παράμετρος, η διάδοση των ρωγμών ελέγχει το ρυθμό φθοράς. Ο σχηματισμός κενών αποδίδεται κυρίως στην πλαστική ροή της μήτρας γύρω από αυτά τα σκληρά σωματίδια και εμφανίζεται πολύ εύκολα σε αντίθεση με τη διάδοση των ρωγμών. Το βάθος στο οποίο αρχικά δημιουργούνται τα κενά και το μέγεθός τους τείνουν να αυξάνονται με την αύξηση του συντελεστή της τριβής και του εφαρμοζόμενου φορτίου.

Η θεωρία αποφλοιώσης προτείνει πως τα κενά δημιουργούνται μόνο σε ένα συγκεκριμένο βάθος κάτω από την επιφάνεια φθοράς. Ο σχηματισμός τους έχει σχέση με την υδροστατική πίεση η οποία εμφανίζεται απευθείας κάτω από την περιοχική επαφή. Ωστόσο τα κενά δημιουργούνται σε επίπεδα όπου η υδροστατική πίεση δεν είναι αρκετά μεγάλη για να εμποδίσει τον σχηματισμό τους και πάνω από ένα βάθος όπου η πλαστική παραμόρφωση ήταν ικανή να δημιουργήσει κενά γύρω από τα σκληρά σωματίδια ^[237]. Η ύπαρξη αυτού του κρίσιμου βάθους υπαγορεύει τις απορρέουσες διαστάσεις των θραυσμάτων φθοράς, ειδικότερα το πάχος των πεπλατυσμένων σωματιδίων. Η ύπαρξη ενός βάθους κάτω από τη φθαρμένη επιφάνεια όπου εμφανίζονται ο σχηματισμός του κενού και μια ενδεχόμενη αστάθεια αποκοπής, επιβεβαιώθηκαν και από τον Rosenfield ^[239].

Σε μία μελέτη ξηρής φθοράς ολίσθησης κραμάτων με διασπαρμένα σκληρά σωματίδια, από τους Saka et al. ^[217], η θεωρία της αποφλοιώσης ταυτοποιήθηκε ως ο κύριος μηχανισμός φθοράς. Η σκληρότητα και ο συντελεστής τριβής έπαιξαν σπουδαίο ρόλο στην όλη διαδικασία φθοράς. Η αντίσταση στη φθορά μειώθηκε με την αύξηση του

κλάσματος όγκου της φάσης οξειδίου, ακόμα και όταν η σκληρότητα αυξήθηκε. Η διάδοση των ρωγμών θεωρήθηκε ως ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ελέγχου του ρυθμού φθοράς. Οι ρωγμές ξεκίνησαν από τις διεπιφάνειες σωματιδίων/μήτρας ή από την θραύση των σωματιδίων. Για την δημιουργία των ρωγμών στις διεπιφάνειες σωματιδίων/μήτρας, θεωρήθηκαν σημαντικές οι παρακάτω συνθήκες:

- Η τάση εφελκυσμού δια μέσω της διεπιφάνειας υπερβαίνει τη δύναμη του διεπιφανειακού δεσμού
- Η ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης που απελευθερώνεται κατά τη διάρρηξη της διεπιφάνειας, θα πρέπει να είναι επαρκής ώστε να περιγραφεί η επιφανειακή ενέργεια που δημιούργησε τη ρωγμή.

Φθορά με αποφλοίωση και επακόλουθη ανάπτυξη των κενών στη διεπιφάνεια σύνθετου Al/SiC κατά τη φθορά, αναφέρθηκε και στην εργασία των Venkataraman et al. [220].

4.2.3 Θεωρία τριβής

Οι Bowden et al. [240] πρότειναν πως οι δύο κύριοι συμβαλλόμενοι παράγοντες για τη δημιουργία της τριβής κατά τη διάρκεια της ολίσθησης θα μπορούσαν να περιγραφούν από έναν όρο προσκόλλησης και έναν όρο «αυλάκωσης» (ploughing) (σχηματισμός φαρδιών αυλακώσεων σαν ίχνη οργώματος). Μια νέα θεωρία για την τριβή διατυπώθηκε από τους Suh et al. [241] στην οποία εισήχθηκε ένας τρίτος παράγοντας, η παραμόρφωση.

- Προσκόλληση των επίπεδων περιοχών των επιφανειών
- «Αυλάκωση» (Ploughing) από σωματίδια φθοράς και σκληρές τραχιές επιφάνειες
- Παραμόρφωση των τραχιών επιφανειών.

Η σχετική συνεισφορά αυτών των συνιστωσών εξαρτάται από τις συνθήκες ολίσθησης, τα ποσοστά των υλικών και το περιβάλλον. Γενικά, οι συνιστώσες σε όλο το συντελεστή τριβής από «αυλάκωση» (ploughing)

και παραμόρφωση των τραχέων περιοχών ήταν μεγαλύτερες από τη συνιστώσα της προσκόλλησης [144].

Για τον καθορισμό του συντελεστή τριβής για την ξηρή ολίσθηση του κράματος Al-Si-Cu ενάντια μιας αντιμαχόμενης επιφάνειας AISI 52100, ο Blau [242] ακολούθησε μια μικτής προσέγγισης θεωρία. Ο συντελεστής τριβής ενός σύνθετου, μ_{mix} , δόθηκε από την παρακάτω εξίσωση

$$\mu_{mix} = f_{Si}\mu_{Si} + f_{Al}\mu_{Al} \quad (4.3)$$

όπου f_{Si} , f_{Al} είναι το κλάσμα περιοχής της φάσης Si και Al αντίστοιχα, στην επιφάνεια ολίσθησης, ενώ μ_{Si} , μ_{Al} οι συντελεστής τριβής Si και Al αντίστοιχα.

Αυτή η σχέση απέδειξε τον προκύπτοντα συντελεστή τριβής με αρκετή ακρίβεια. Ένας περιορισμός αυτής της προσέγγισης είναι πως μπορεί να αποδείξει μόνο την αρχική run-in συμπεριφορά, έως ότου η ολίσθηση δημιουργήσει ένα συμπαγές στρώμα με διαφορετικές μικροδομές στην φθαρμένη επιφάνεια.

4.2.4 Τριβοστοιβάδα

Οι Jiang et al. [243] ανέφεραν πως η παρατηρούμενη μετάβαση από τη σφοδρή στην ήπια φθορά μετά από έναν ορισμένο χρόνο ξηρής ολίσθησης σε κράματα, συνδέεται με το σχηματισμό ενός σταθερού και συμπιεσμένου στρώματος (τριβοστοιβάδα). Τα θραύσματα φθοράς σχηματίζουν αυτό το στρώμα μέσω μιας διαδικασίας μεταφοράς από μια επιφάνεια σε άλλη. Η διαδικασία μεταφοράς συμβάλλει στην κονιορτοποίηση και στη συνένωση αυτών των πλαστικά παραμορφωμένων και οξειδωμένων σωματιδίων προς ένα σκληρό προστατευτικό στρώμα, το οποίο μειώνει το ρυθμό φθοράς. Καταγράφηκε πως αυτή η μετάβαση στην κατάσταση της φθοράς ήταν πιο σημαντική σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου το ίχνος φθοράς ανέπτυξε μια πολύ λεία τριβοστοιβάδα.

Το υλικό μπορεί να μεταφερθεί μπροστά και πίσω αρκετές φορές κατά την ολίσθηση και σταδιακά να παραχθούν σωματίδια φθοράς [244].

Οι Heilmann et al. [244] πρότειναν πως ο σχηματισμός τέτοιων σωματιδίων μπορεί να συμβάλλει απευθείας στην εργοσκήρυνση της επιφάνειας.

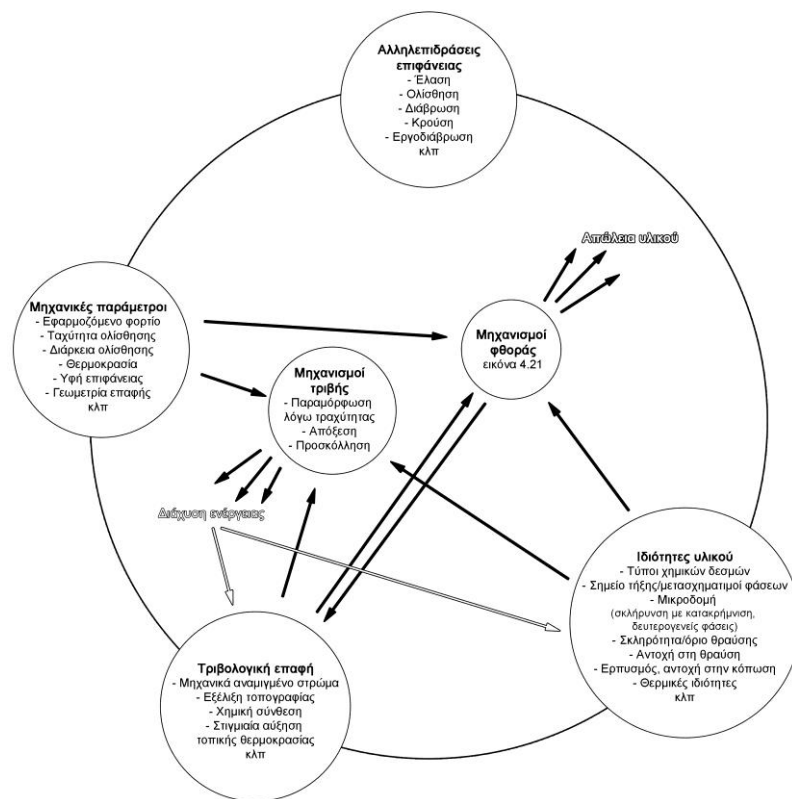
Υπάρχει ένα κρίσιμο πάχος του στρώματος εκ μεταφοράς για κάθε κατάσταση ολίσθησης. Σε αυτήν την κρίσιμη τιμή, τα σωματίδια φθοράς πιστεύεται πως σχηματίζονται από την αποφλοιώση [237] στην ή κοντά στην διεπιφάνεια του μεταφερόμενου υλικού και του υλικού βάσης.

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί προσπάθειες χαρτογράφησης των μηχανισμών φθοράς από διάφορους μελετητές, στην προσπάθειά τους να ταξινομήσουν τις πληροφορίες που λαμβάνονται από τη φθορά και να αναδείξουν τη σχέση μεταξύ διαφορετικών διαδικασιών φθοράς σε συνθήκες ξηρής ολίσθησης. Οι Lim et al. [245], οι Antoniou et al. [246], οι Wang et al. [247], οι Liu et al. [248] και πολλοί άλλοι ασχολήθηκαν με τέτοιου είδους χαρτογράφηση. Στην εργασία των Sannino et al. [123], η οποία είναι η συνέχεια της προσπάθειας των Lim et al. [245], καταγράφηκαν τρεις κυρίαρχοι μηχανισμοί φθοράς

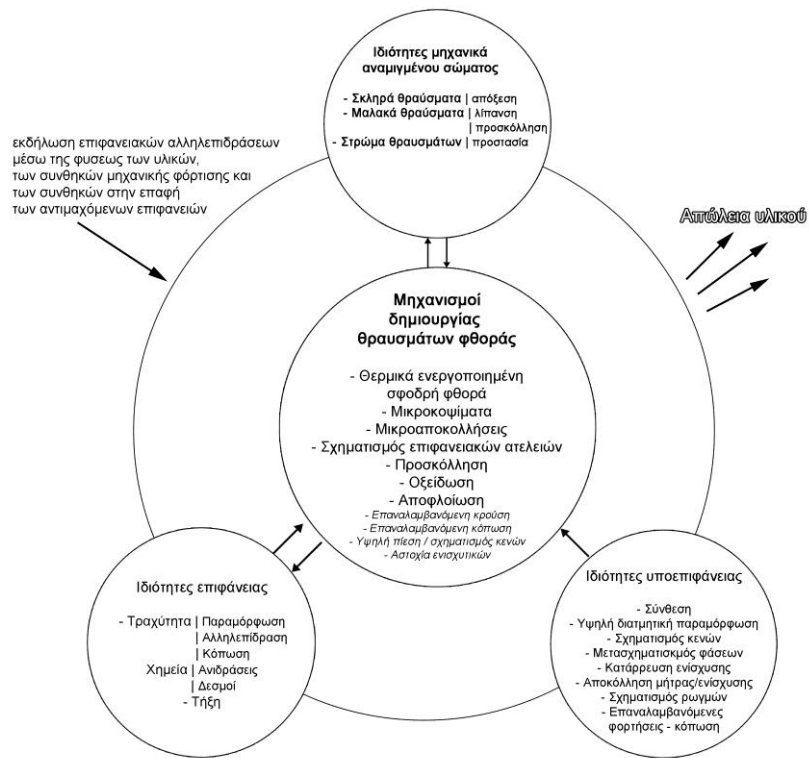
- Η οξείδωση κυριαρχεί στη φθορά. Αυτός ο μηχανισμός φθοράς αναφέρθηκε σε σχετικά χαμηλές ταχύτητες ολίσθησης και φορτία
- Φθορά λόγω αποφλοιώσης και φθορά σφοδρής πλαστικής παραμόρφωσης. Αυτοί οι δύο μηχανισμοί βασίστηκαν στη θεωρία αποφλοιώσης του Suh [237]
- Φθορά τήξης. Αυτή η κατάσταση φθοράς αναφέρθηκε ως επικρατέστερη σε υψηλά φορτία και ταχύτητες ολίσθησης, όπου ένας υψηλός ρυθμός φθοράς χαρακτηρίζεται από ογκώδη μεταφορά υλικού, λόγω της σφοδρής πλαστικής παραμόρφωσης.

Για περαιτέρω μελέτη σχετικά με τους μηχανισμούς της φθοράς και παράγοντες που επηρεάζουν την φθορά των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στις βιβλιογραφικές εργασίες των Sannino et al. [123], Deuis et al. [249] και

Kumar et al. [201]. Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω δεδομένα οι Sannino et al. [123], κατέληξαν στη δημιουργία δύο οργανογραμμάτων που περιγράφουν συνοπτικά *α)* τις σχέσεις μεταξύ των αλληλεπιδράσεων των ιδιοτήτων της επιφάνειας, των μηχανικών παραμέτρων, των εσωτερικών ιδιοτήτων των υλικών και των τριβολογικών επαφών με τους μηχανισμούς τριβής (Εικόνα 4.20) και *β)* τις σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων της επιφάνειας και υπο-επιφάνειας του εξεταζόμενου υλικού και του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος, με τους μηχανισμούς σχηματισμού των θραυσμάτων (Εικόνα 4.21).



Εικόνα 4.20 Οργανόγραμμα τριβολογίας [123]



Εικόνα 4.21 Οργανόγραμμα μηχανισμών φθοράς [123]

5 Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου και σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου

5.1 Εισαγωγή

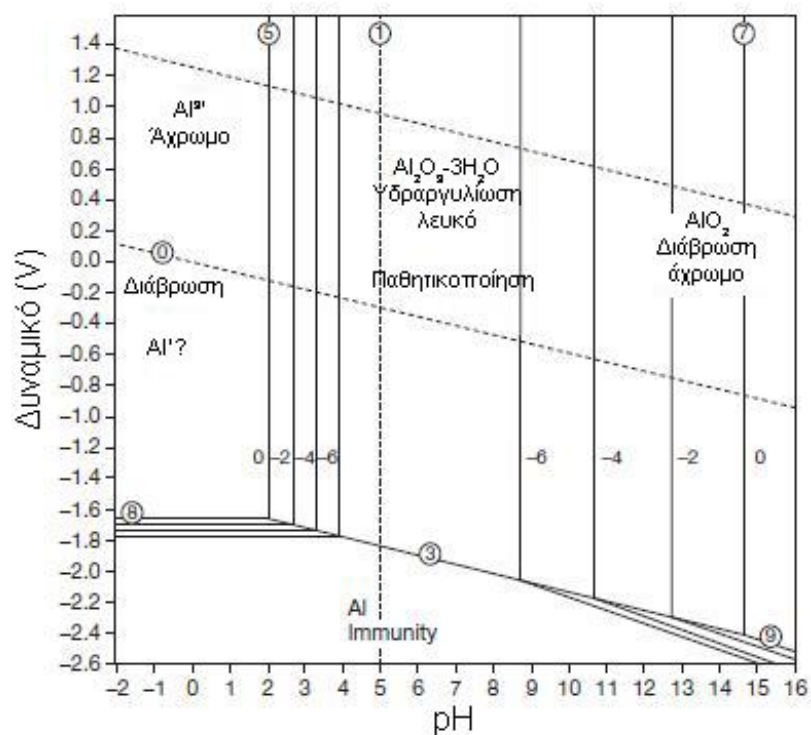
Το αλουμίνιο είναι ένα πολύ αντιδραστικό μέταλλο με υψηλή έλξη στο οξυγόνο. Αυτή οφείλεται στη θέση του στις σειρές των ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων των στοιχείων. Ωστόσο το μέταλλο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις περισσότερες ατμόσφαιρες και σε πλήθος χημικών παραγόντων. Αυτή η αντίσταση οφείλεται στον αδρανή και προστατευτικό χαρακτήρα του οξειδίου του αλουμινίου που σχηματίζεται σαν στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου και ανασχηματίζεται ταχέως σε περίπτωση φθοράς του. Στα περισσότερα περιβάλλοντα, επομένως, ο ρυθμός της διάβρωσης του αλουμινίου μειώνεται γρήγορα σε σχέση με το χρόνο.

Το προστατευτικό στρώμα στο αλουμίνιο σχηματίζει ένα στρώμα πάχους μόλις 1 nm σε λίγα δευτερόλεπτα μετά την έκθεση της επιφάνειας του μετάλλου στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η ανάπτυξη του οξειδίου τροποποιείται από ακαθαρσίες και κραματικές προσθήκες και επιταχύνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, της υγρασίας και εμφάνισης στο νερό. Το προστατευτικό στρώμα οξειδίων αναστέλλει τη διάβρωση διότι αφενός είναι ανθεκτικό στη διάλυση του και αφετέρου είναι ένας καλός μονωτής που εμποδίζει την παραγωγή ηλεκτρονίων από την οξείδωση του μετάλλου κατά την επαφή της επιφάνειας του μετάλλου με το διάλυμα, όπου λαμβάνει μέρος η καθοδική αναγωγή του οξυγόνου ή του νερού. Περιορίζοντας αυτές τις καθοδικές αντιδράσεις μειώνεται ο βαθμός της οξείδωσης του αλουμινίου που μπορεί να εμφανιστεί.

Η οξείδωση του αλουμινίου σε θερμοκρασία δωματίου φέρεται να συμφωνεί με μια αντίστροφη λογαριθμική εξίσωση για περιόδους ανάπτυξης πάνω από 5 χρόνια ^[250]. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση μελετάται σε πιο σύντομες περιόδους εικονογραφώντας παραβολικές, γραμμικές και λογαριθμικές σχέσεις σύμφωνα με το χρόνο και τη θερμοκρασία. Αυτές οι κινητικές μεταβολές οφείλονται στους

διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού του στρώματος των οξειδίων [251, 252].

Η διάβρωση του αλουμινίου είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία που περιλαμβάνει τη διάλυση των μορίων του μετάλλου, συνεπώς μπορεί να πραγματοποιηθεί μόλις διαλυθεί η καταστραφεί το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων. Το αλουμίνιο στη φύση είναι επαμφοτερίζων, κάτι που σημαίνει πως το στρώμα οξειδίων του είναι σταθερό σε ουδέτερες συνθήκες αλλά είναι διαλυτό σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα. Η θερμοδυναμική σταθερότητα του στρώματος των οξειδίων του αλουμινίου εκφράζεται από τα διαγράμματα Pourbaix (δυναμικό-pH) (Εικόνα 5.1) [252].



Εικόνα 5.1 Διαγράμματα Pourbaix για το αλουμίνιο [252]

Αυτό το διάγραμμα δείχνει τις θεωρητικές συνθήκες στις οποίες το αλουμίνιο θα διαβρωθεί (σχηματίζοντας Al³⁺ σε χαμηλές τιμές pH και AlO₂⁻ σε υψηλά pH αντίστοιχα), θα παθητικοποιηθεί μέσω υδραργυλίωσης, Al₂O₃·3H₂O (κοντά σε ουδέτερες τιμές pH) και θα αδρανοποιηθεί (σε υψηλά αρνητικά δυναμικά). Η φύση των οξειδίων διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία και πάνω από τους 75°C ο

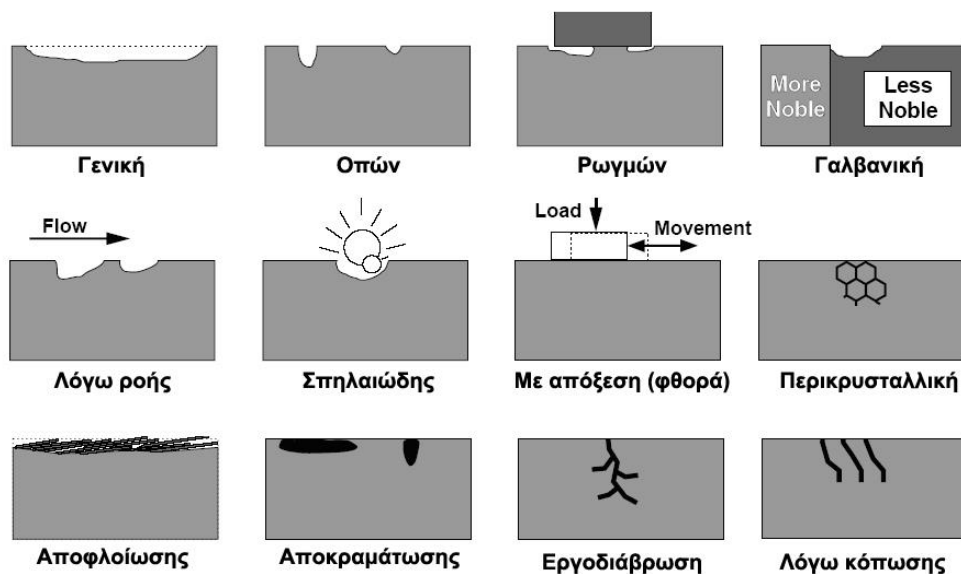
βοημίτης ($Al_2O_3-3H_2O$) είναι η σταθερή μορφή. Σημειώνεται πως το διάγραμμα δυναμικό-pH δηλώνει μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του αλουμινίου, την ικανότητά του να παθητικοποιηθεί σε ισχυρά όξινα διαλύματα υψηλών οξειδοαναγωγικών δυναμικών όπως αυτά που περιέχουν νιτρικό οξύ.

5.2 Μορφές διάβρωσης

Η κύρια κατηγοριοποίηση της διάβρωσης έγινε από τον Fontana [253], σύμφωνα με τις μορφές που εμφανίζεται σε οκτώ κύριες κατηγορίες:

- Γενική διάβρωση
 1. Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση
 2. Γαλβανική ή δύο μετάλλων διάβρωση
- Τοπική διάβρωση
 3. Διάβρωση ρωγμών
 4. Διάβρωση οπών
- Μεταλλουργική διάβρωση
 5. Περικρυσταλλική διάβρωση
 6. Διάβρωση αποκρυστάτωσης
- Μηχανική διάβρωση
 7. Εργοδιάβρωση
 8. Μηχανική διάβρωση λόγω ροής

Στην Εικόνα 5.2 παρατίθενται οι βασικές μορφές διάβρωσης σύμφωνα με τον Fontana, με την προσθήκη νέων μορφών διάβρωσης όπως η σπηλαιώδης και η διάβρωση απόξεσης.



Εικόνα 5.2 Μορφές διάβρωσης [254]

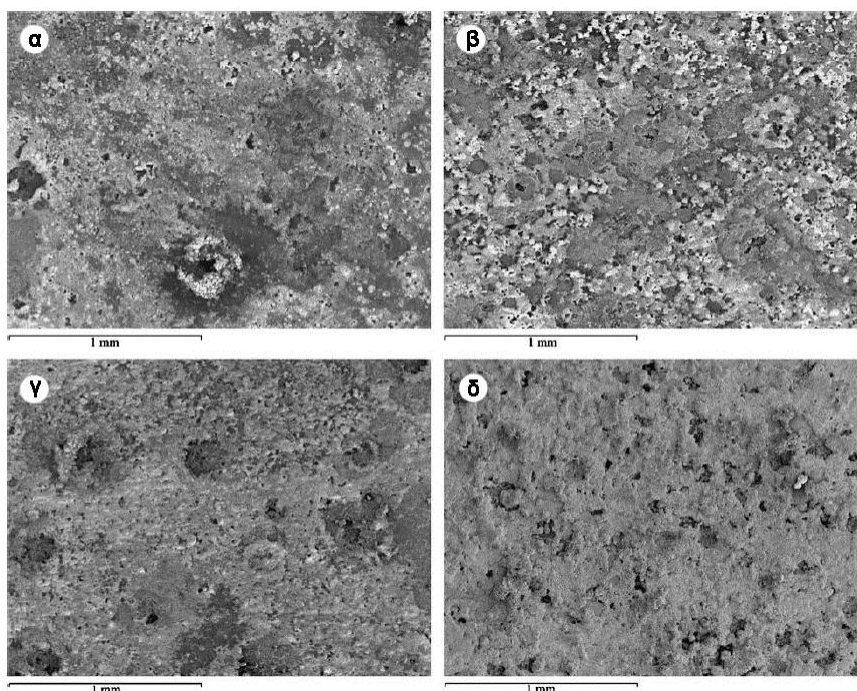
5.2.1 Γενική διάβρωση

Ως γενικός κανόνας, η γενική διάλυση εμφανίζεται αυθόρμητα σε ισχυρά όξινα ή αλκαλικά διαλύματα (όπως προβλέπεται και από το διάγραμμα Pourbaix), αλλά υπάρχουν συγκεκριμένες εξαιρέσεις. Έτσι, σε συγκεντρωμένο νιτρικό οξύ, το μέταλλο είναι παθητικό και η διαδικασία είναι ελεγχόμενη από μεταφορές ιόντων μέσα από το στρώμα οξειδίων, καθώς αναστολές όπως πυριτικά άλατα επιτρέπουν τη χρήση κάποιων αλκαλικών διαλυμάτων ($\text{pH} > 11.5$) σε συνδυασμό με το αλουμίνιο. Ακόμα και όπου η διάβρωση εμφανίζεται σε περιορισμένη έκταση, το αλουμίνιο προτιμάται συχνά από άλλα μέταλλα διότι τα προϊόντα διάβρωσής του είναι άχρωμα.

5.2.2 Διάβρωση οπών και τοπική διάβρωση

Η διάβρωση οπών, Εικόνα 5.3, είναι ο πιο συχνά αντιμετωπίσιμος σχηματισμός της διάβρωσης του αλουμινίου. Σε ορισμένα σχεδόν ουδέτερα υδατικά διαλύματα, από τη στιγμή που θα σχηματιστεί η οπή θα συνεχίσει να αναπτύσσεται καθώς το διάλυμα μέσα στην οπή γίνεται

όξινο και η αλούμινα (στρώμα οξειδίων) πλέον δεν είναι σε θέση να σχηματιστεί και να εμποδίσει την ανάπτυξη της οπής [255].



Εικόνα 5.3 SEM μικρογραφίες, α) A361, β) A360-10% SiC, γ) A360-20% SiC, δ) A380-10% SiC, εμβαπτισμένα σε διάλυμα 3.5% NaCl για 28 ημέρες [256]

Η εμφάνιση οπών προκαλείται από την δημιουργία ενός τοπικού και πολύ επιθετικού περιβάλλοντος το οποίο σπάει το ονομαστικά παθητικό και ανθεκτικό στη διάβρωση, στρώμα οξειδίων του μετάλλου. Τέτοιο περιβάλλον συνήθως περιέχει ιόντα χλωρίδων, από τα οποία τα πιο κοινά είναι τα χλωρίδια. Διαλύματα που περιέχουν χλωρίδια είναι αρκετά επιζήμια, αφού η παρουσία χλωριδίων μπορεί να δημιουργήσει τοπικές «σταγόνες» δυναμικών διάβρωσης μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και κλειστής περιοχής στην οποία είναι συγκεντρωμένα τα χλωρίδια. Οι οπές μπορούν να σχηματιστούν σε ρωγμές, γδαρσίματα, μηχανικές ατέλειες ή τοπικές ασυνέχειες του στρώματος οξειδίων. Οι οπές εμφανίζονται μόνο σε σχεδόν ουδέτερο εύρος pH αφού το οξείδιο είναι ασταθές στο κύριο μέρος του σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες. Τα χλωρίδια διευκολύνουν την κατάρρευση του στρώματος με το σχηματισμό $AlCl_3$, το οποίο επίσης εμφανίζεται συνήθως στα διαλύματα μέσα στις οπές. Όταν τα ιόντα αλουμινίου απομακρύνονται από τις οπές, η αλούμινα κατακρημνίζεται ως μια μεμβράνη, με αποτέλεσμα την

περαιτέρω απομόνωση και εντατικοποίηση της τοπικής οξύτητας και την παράταση της δημιουργίας οπών.

Καθώς το σχήμα των οπών μπορεί να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το διαβρωτικό περιβάλλον, οι κοιλότητες των οπών είναι ονομαστικά ημισφαιρικές. Αυτό διαχωρίζει τις οπές από άλλες μορφές διάβρωσης όπως η περικρυσταλλική ή η αποφλοίωση. Η δημιουργία οπών είναι ισχυρά συνδεδεμένη με τον τύπο του κράματος και τη μικροδομή του. Λεπτομερέστερη ανάλυση θα μπορούσε να βρεθεί στο έργο των Scamans et al. [257].

Ο Szklarska-Smialowska [258] διαχώρισε σε τέσσερα στάδια την εξέλιξη σχηματισμού οπών:

- i. διαδικασίες που συμβαίνουν στο παθητικό στρώμα, στα όρια του παθητικού στρώματος και του διαλύματος,
- ii. διαδικασίες που εμφανίζονται μέσα στο παθητικό στρώμα, όταν πραγματοποιούνται μη ορατές μικροσκοπικές αλλαγές,
- iii. σχηματισμός των αποκαλούμενων «μετασταθών οπών», οι οποίες αναπτύσσονται για σύντομη διάρκεια κάτω από το κρίσιμο δυναμικών οπών και στη συνέχεια επαναπαθητικοποιούνται και
- iv. ανάπτυξη σταθερών οπών, πάνω από ένα ορισμένο δυναμικό που καλείται «κρίσιμο δυναμικό οπών».

Τα δύο πρώτα στάδια συνδέονται με τη σύνθεση και τη δομή του στρώματος των οξειδίων. Τα δομικά χαρακτηριστικά των οξειδίων εξαρτώνται από τη σύνθεση του υλικού, την παρουσία μικρο-ατελειών (κενά, ρωγμές, κλπ) αλλά και από μακρο-ατέλειες (εγκλείσματα, ακαθαρσίες, δευτερογενείς φάσεις σωματιδίων κλπ). Επίσης η ηλεκτρολυτική σύνθεση, το δυναμικό και η θερμοκρασία επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των οξειδίων.

Σε ουδέτερα (ανάμεσα σε pH 4-9) διαλύματα, τα οξείδια των αλουμινίων έχουν πολύ χαμηλή σταθερότητα, όπως και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι χαμηλή επίσης και για αυτό οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εμποδίζονται. Ωστόσο, μια μικρή ποσότητα ρεύματος

ανικνεύεται κατά τη πόλωση του μετάλλου ως αποτέλεσμα της παρουσίας των ατελειών στο στρώμα των οξειδίων.

5.3 Καμπύλες πόλωσης - Εισαγωγή

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι και οι αρχές που διέπουν τις μεθόδους αυτές, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την κατανόηση του φαινομένου της διαβρώσεως. Ορισμένες ηλεκτροχημικές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την καλύτερη μελέτη της διάβρωσης είναι η ποτενσιοστατική πόλωση, η ποτενσιοδυναμική πόλωση, η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης και η κυκλική βολτομετρία. Οι τεχνικές αυτές δίνουν σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με τον μηχανισμό διάβρωσης, τον ρυθμό διάβρωσης και την επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών των υλικών σε καθορισμένα περιβάλλοντα.

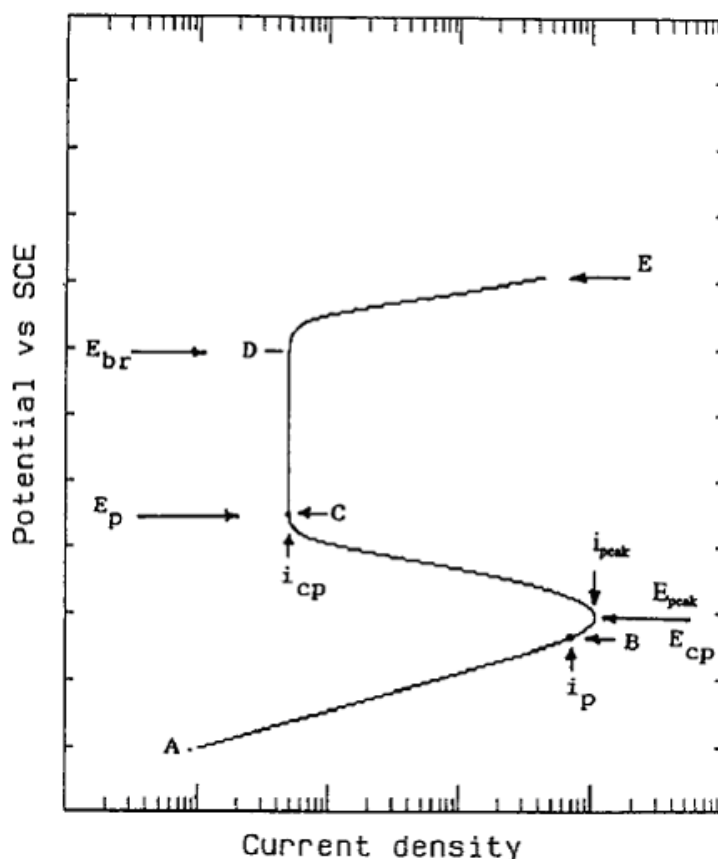
Η ποτενσιοδυναμική μέθοδος είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη εργαστηριακά. Από αυτή λαμβάνονται χαρακτηριστικές καμπύλες πόλωσης, μέσω των οποίων υπολογίζεται ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό ισορροπίας. Επιπλέον αναλύονται οι κυκλικές καμπύλες πόλωσης για την μελέτη των δοκιμίων ως προς την αντίστασή τους σε τοπική διάβρωση. Τέλος περιγράφονται τα διαγράμματα Pourbaix των οποίων η χρήση αποσκοπεί στην ανάδειξη των σταθερότερων φάσεων ενός μετάλλου ως συνάρτηση του δυναμικού και του pH του περιβάλλοντος μέσου.

5.3.1 Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνάρτηση με το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος $\text{Log}i=f(\mathbf{V})$. Από τις καμπύλες αυτές εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα τόσο για τον μηχανισμό διαβρώσεως, όσο και για την κινητική της. Μέσω μιας συσκευής (γαλβανοστάτης) μεταβάλλεται ελεγχόμενα η πυκνότητα

του ρεύματος με αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού και απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα.

Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη πόλωσης (ανοδική πόλωση). Όλες οι καμπύλες πόλωσης δεν έχουν απαραίτητα τη δεδομένη μορφή. Στη συγκεκριμένη εμφανίζεται περιοχή δυναμικού παθητικοποίησης, ενώ γενικά η παθητικοποίηση εμφανίζεται μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες και όχι σε όλα τα υλικά.

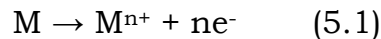


Εικόνα 5.4 Διάγραμμα πόλωσης [254]

Περιγράφονται τα σημαντικότερα σημεία που παρατηρούνται σε μια τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης:

- **A.** Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος E^o ή E_{corr} . Το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα τείνει στο μηδέν, καθώς οι ταχύτητες ανοδικών αντιδράσεων ισούνται των καθοδικών. Το ελάχιστο ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα οφείλεται στο γεγονός ότι ο ποτενσιοστάτης απαιτείται να παρέχει κάποια ποσότητα έτσι ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος πόλωσης.

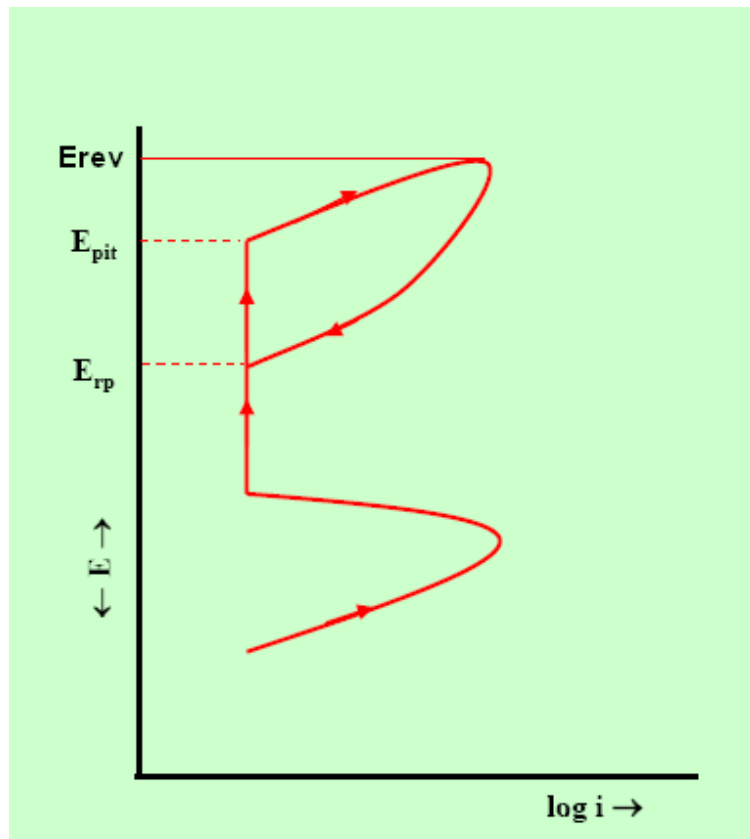
- **AB (ευθεία).** Ενεργός περιοχή. Σε αυτή την περιοχή κυριαρχεί η αντίδραση οξειδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση:



- **E_{cp}.** Το δυναμικό στο σημείο αυτό ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης. Δυναμικά υψηλότερα του δυναμικού παθητικοποίησης οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος.
- **E_{cp} (ευθεία)** Περιοχή που παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του δυναμικού.
- **C(E_p).** Στην περιοχή αυτή παρατηρείται η σταθεροποίηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος σε μια ορισμένη τιμή i_p (passive current) για ένα εύρος δυναμικού. Η περιοχή αυτή δυναμικών ονομάζεται παθητική περιοχή.
- **D(E_{br}).** Στο σημείο D το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η αύξηση ορίζεται ως δυναμικό αποκοπής ή breakaway potential.
- **E.** Το ρεύμα αυξάνει απότομα με αύξηση του δυναμικού. Ονομάζεται μεταπαθητική περιοχή ή transpassive περιοχή. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως διάβρωση οπών, και όχι γενικής διάβρωσης που παρατηρούνται στην περιοχή AB [254].

5.3.2 Κυκλική πόλωση

Η τεχνική της κυκλικής πόλωσης δίνει αποτελέσματα αναφορικά με την πιθανότητα που έχει ένα κράμα να υπόκειται σε διάβρωση οπών. Η απότομη αύξηση του ρεύματος μετά την παθητική περιοχή οφείλεται σε φαινόμενα τοπικής φύσης, όπως σχηματισμός οπών. Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζεται η ανάστροφη σάρωση από μια προκαθορισμένη τιμή δυναμικού και κάτω που παρέχει τη δυνατότητα μελέτης της σταθερότητας ή μη των σχηματιζόμενων οπών.



Εικόνα 5.5 Ποτενοιοδυναμική καμπύλη με ανάστροφη πόλωση ^[254]

Στο δυναμικό E_{pit} ή E_{br} αρχίζει η απότομη αύξηση του ρεύματος με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού. Σε ένα προκαθορισμένο δυναμικό (E_{rev}) το δυναμικό αντιστρέφεται προς μικρότερες τιμές και τερματίζει σε ένα προκαθορισμένο σημείο, συνήθως στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} .

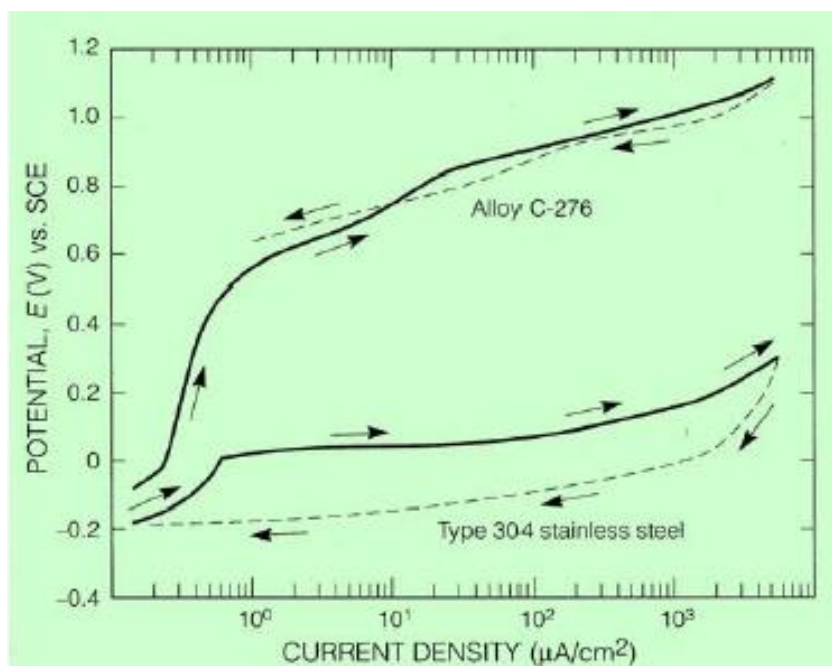
Στην περίπτωση που η πυκνότητα ρεύματος της ορθής σάρωσης αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές από την πυκνότητα ρεύματος της ανάστροφης σάρωσης, για τις ίδιες τιμές δυναμικού, δηλαδή η αντιστροφή καμπύλη “επιστρέφει από τα δεξιά” το κράμα είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών.

Αν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος της ορθής σάρωσης είναι μεγαλύτερες από τις τιμές της ανάστροφης, για τις ίδιες τιμές δυναμικού, δηλαδή η ανάστροφη καμπύλη “επιστρέφει από τα αριστερά” οι σχηματιζόμενες οπές επαναπαθητικοποιούνται και το υλικό δεν είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών. Στην Εικόνα 5.5 η αναστροφή καμπύλη επιστρέφει από δεξιά, άρα το υλικό είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών.

Το σημείο όπου η ορθή καμπύλη τέμνεται με την ανάστροφη ονομάζεται δυναμικό επαναπαθητικοποίησης E_{rp} .

Στην περιοχή δυναμικών άνω του E_{pit} παρατηρείται ο σχηματισμός οπών. Σε δυναμικά ανάμεσα στο E_{pit} και E_{rp} δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων οπών, αλλά η ανάπτυξη των ήδη υπαρχουσών και τέλος σε δυναμικά χαμηλότερα του E_{rp} οι σχηματιζόμενες οπές επαναπαθητικοποιούνται. Συνεπώς υψηλή τιμή για το E_{rp} συνεπάγεται μεγαλύτερη πιθανότητα επαναπαθητικοποίησης των οπών. Επίσης αν η ορθή σάρωση πραγματοποιείται σε υψηλά δυναμικά αυξάνεται η πιθανότητα σχηματισμού οπών, διότι το κράμα παραμένει περισσότερο χρόνο σε δυναμικά υψηλότερα του E_{pit} .

Τέλος, μέτρο για την αντίσταση ενός κράματος στην τοπική διάβρωση είναι το εμβαδόν του σχηματιζόμενου βρόγχου μεταξύ της ορθής και της ανάστροφης σάρωσης. Μικρότερο εμβαδόν βρόγχου συνεπάγεται και υψηλότερη αντίσταση στον σχηματισμό οπών. Στην Εικόνα 5.6 φαίνεται η διάφορα μεγέθους των σχηματιζόμενων εμβαδών κατά την ανάστροφη πόλωση, για δυο διαφορετικά υλικά. Στην περίπτωση του κράματος C-276 το εμβαδόν του σχηματιζόμενου βρόγχου είναι πολύ μικρότερο, συγκρινόμενο με αυτό του ανοξείδωτου χάλυβα 304. Συνεπώς παρουσιάζει μικρότερη επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών [254].



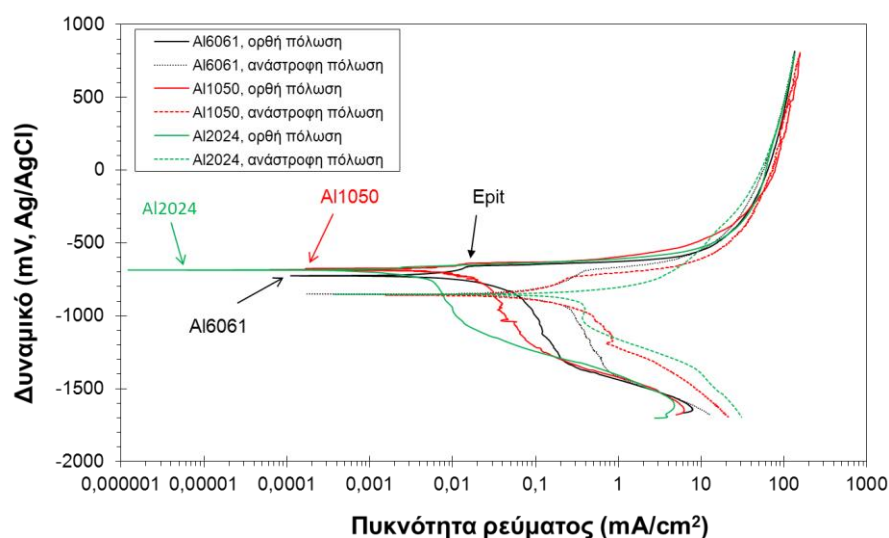
Εικόνα 5.6 Κυκλικές καμπύλες πόλωσης για το κράμα C-276 και τον ανοξείδωτο χάλυβα 304 [254]

5.4 Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου

Η αντίσταση στη διάβρωση ενός καθαρού (μη κραματοποιημένου) αλουμινίου, αυξάνει με την αύξηση της καθαρότητάς του. Η χρήση αλουμινίων με βαθμό καθαρότητας 99.8% και 99.9% είναι συνηθισμένη σε εφαρμογές που απαιτούν πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση και υψηλή ολκιμότητα. Η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί επωφελώς μέταλλα τέτοιας καθαρότητας για τη διαχείριση των προϊόντων της, αλλά λόγω των χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων αυτών, η χρήση τους περιορίζεται ως υλικά επικάλυψης άλλων πιο ισχυρών μεταλλικών υποστρωμάτων. Η μείωση της καθαρότητας συμβάλλει στη μετριοπαθή αύξηση της αντοχής των αλουμινίων 99% και 99.5%, τα οποία παραμένουν ανθεκτικά στη διάβρωση. Το καθαρό αλουμίνιο 99% μπορεί να θεωρηθεί ως το πιο χρήσιμο για γενικούς σκοπούς μέταλλο όπως σε εφαρμογές χαμηλών τάσεων, πχ σκεύη μαγειρικής. Όμως για πιο απαιτητικές χρήσεις των αλουμινίων έχουν αναπτυχθεί κράματα τα οποία έχουν και υψηλές μηχανικές αντοχές και είναι ανθεκτικά στη διάβρωση. Τέτοια κράματα περιέχουν διάφορα στοιχεία ενίσχυσης όπως

μαγγάνιο, μαγνήσιο, πυρίτιο, χαλκός κ.α. οι επιπτώσεις των οποίων στις αντιδιαβρωτικές ικανότητες αναλύονται στο έργο των Scamans et al. [257].

Η Εικόνα 5.7 παρουσιάζει τη συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση εμπορικά καθαρού Al (1050) και του κράματος 6061 σε αεριζόμενο διάλυμα 3.5% NaCl. Η μεγάλη επιδεκτικότητα των κραμάτων στην τοπική διάβρωση είναι προφανής από: *α)* τον αρνητικό βρόγχο υστέρησης, *β)* την απότομη αύξηση του ρεύματος στο δυναμικό οπών κατά 3 τάξεις μεγέθους και *γ)* από το χαμηλότερο δυναμικό ανοδικής προς καθοδική μετάβαση σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης κατά 2-3 εκατοντάδες mV. Τα δυναμικά διάβρωσης των κραμάτων Al είναι μόλις μερικές δεκάδες mV κατώτερα των δυναμικών οπών, καθώς στα αεριζόμενα διαλύματα αλογόνων, η καθοδική αντίδραση αναγωγής οξυγόνου είναι αρκετή για να υψώσει το δυναμικό διάβρωσης στο δυναμικό οπών [259, 260].



Εικόνα 5.7 Διάγραμμα κυκλικής πόλωσης εμπορικά καθαρού Al και Al6061 σε διάλυμα 3.5% NaCl

Είναι ευρέως γνωστό, ότι η επιδεκτικότητα των κραμάτων Al συνδέεται με τα ενδομεταλλικά εγκλείσματα, τα οποία μπορεί να είναι καθοδικότερα ή ανοδικότερα της μήτρας Al (Παράγραφος 5.5.3) με συνέπεια τη δημιουργία γαλβανικών κελιών στις διεπιφάνειες εγκλεισμάτων-Al, όπου το ανοδικότερο μικροσυστατικό διαλύεται σχηματίζοντας οπές. Οι οπές μεγαλώνουν σε βάθος και πλάτος και

τελικά συνενώνονται για να σχηματίσουν μεγάλες οπές [261]. Όταν ενδομεταλλικά σωματίδια εκτίθενται στην επιφάνεια του κράματος, σχηματίζεται ένα «διακοπτόμενο» στρώμα οξειδίων στη διεπιφάνεια μετάλλου-εγκλείσματος. Το στρώμα είναι χημικώς και φυσικώς ασθενές [262]. Επιπλέον, έκθεση των κραμάτων Al σε θαλάσσια περιβάλλοντα προκαλεί αποσταθεροποίηση του παθητικού φιλμ (λόγω Cl⁻) και προώθηση τοπικής διάβρωσης γύρω από τα ενδομεταλλικά εγκλείσματα.

5.5 Διάβρωση σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου

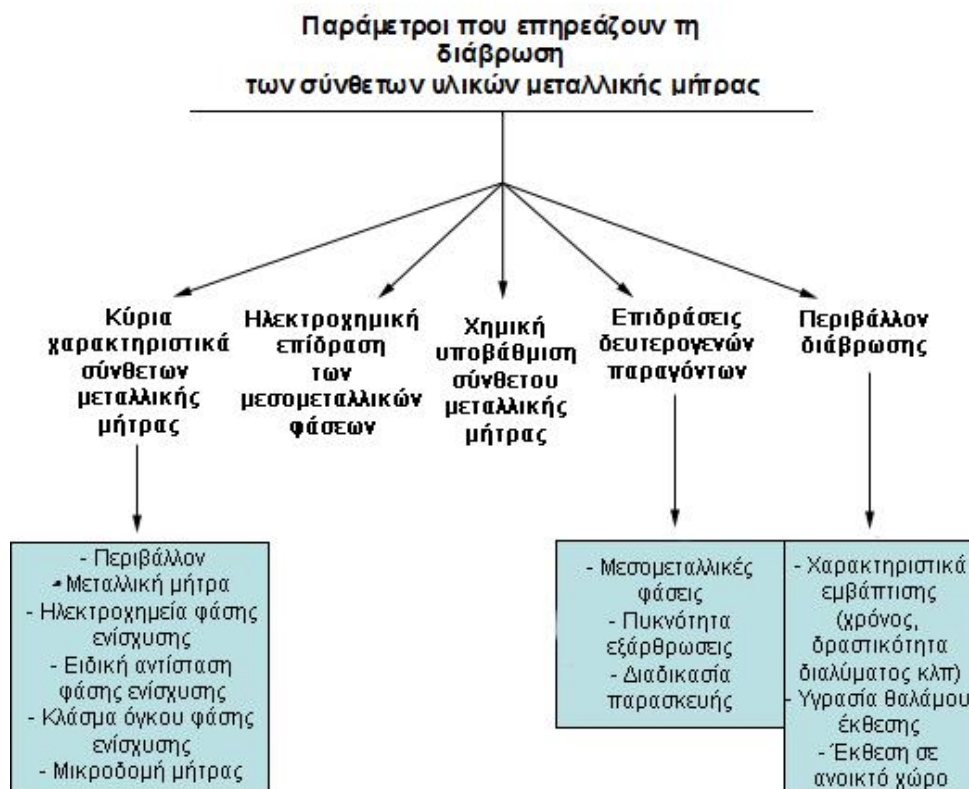
Η συμπεριφορά των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου στη διάβρωση είναι συνήθως σημαντικά διαφορετική από εκείνη των μονολιθικών κραμάτων εξαιτίας της παρουσίας των φάσεων ενίσχυσης τα οποία επηρεάζουν τη μικροδομή, τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες και τη μορφολογία της διάβρωσης.

Η παρουσία των φάσεων ενίσχυσης και η διαδικασία παρασκευής των σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου μπορούν να οδηγήσουν στην επιτάχυνση της διάβρωσης των μεταλλικών μήτρων. Οι συγκρίσεις των σύνθετων υλικών με τα μονολιθικά κράματα ως προς τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση, αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Επιταχυνόμενη διάβρωση στα σύνθετα υλικά μπορεί να προέρχεται από τις ηλεκτροχημικές, τις χημικές και τις φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών των σύνθετων λόγω των περίπλοκων ιδιοτήτων τους ή εκείνων που εισάγονται στην παραγωγική διαδικασία. Γαλβανικές αντιδράσεις μεταξύ των φάσεων ενίσχυσης, της μήτρας και των διεπιφανειών μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση. Οι διεπιφάνειες και οι φάσεις ενίσχυσης μπορούν να επιφέρουν χημικές υποβαθμίσεις, οι οποίες δεν είναι ηλεκτροχημικές στη φύση. Η μικροδομή των σύνθετων μπορεί να επηρεάσει τη διάβρωση προκαλώντας διαχωρισμό, σχηματισμό μεσομεταλλικών φάσεων και δημιουργία εξαρθρώσεων. Ατέλειες της παραγωγής μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες μορφές διάβρωσης [263].

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση στα σύνθετα μεταλλικής μήτρας είναι:

- οι ηλεκτροχημικές επιδράσεις σχετικές με τα κύρια συστατικά του σύνθετου,
- οι ηλεκτροχημικές επιδράσεις των διεπιφανειών,
- η χημική υποβάθμιση του σύνθετου,
- οι δευτερογενείς επιδράσεις προερχόμενες από τη μικροδομή και τη διαδικασία παραγωγής και
- τα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Συνοπτικά οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση δίνονται στο σχεδιάγραμμα της Εικόνας 5.8.



Εικόνα 5.8 Παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας

5.5.1 Επίδραση φάσεων ενίσχυσης

Σε μερικές περιπτώσεις όπου η γαλβανική διάβρωση είναι υπό καθοδικό έλεγχο, ο τύπος της φάσης ενίσχυσης μπορεί να έχει σπουδαία επίδραση στο ρυθμό της γαλβανικής διάβρωσης. Επίσης σημειώνεται

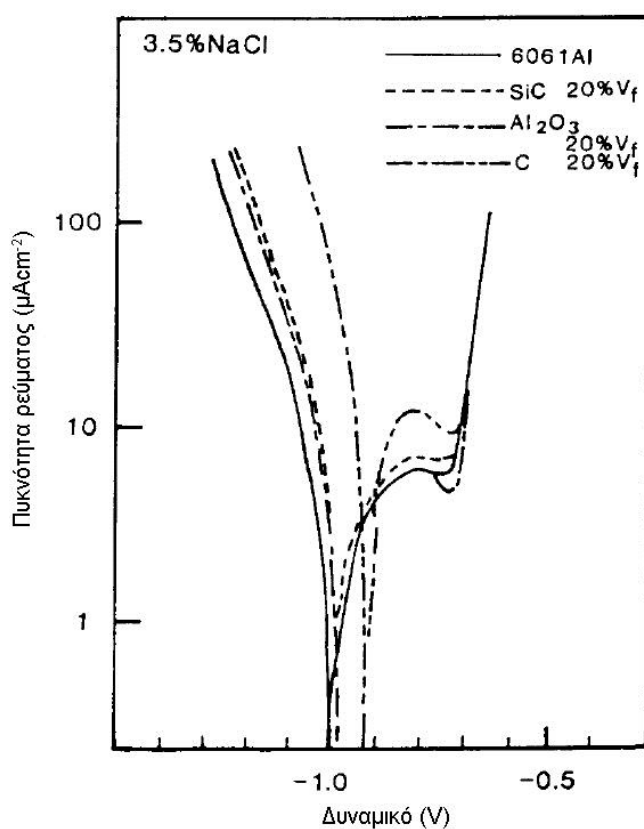
πως οι κεραμικές φάσεις ενίσχυσης διαφέρουν σε καθαρότητα και δομή και μερικές φάσεις τυχαίνει να είναι και σύνθετα υλικά. Ο προσανατολισμός του ενισχυτικού επηρεάζει επίσης και την ηλεκτροχημική του συμπεριφορά. Επίσης, η σύνθεση της φάσης ενίσχυσης είναι σημαντική στο βαθμό που αυτή επηρεάζει την κινητική της εξέλιξης του υδρογόνου και της αναγωγής του οξυγόνου. Για ενισχυτικά πολύ μεγάλης ειδικής αντίστασης, η γαλβανική διάβρωση μπορεί να περιοριστεί από μια μεγάλη ωμική πτώση μέσω του της φάσης ενίσχυσης. Τέλος το κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης επηρεάζει τη γαλβανική διάβρωση: υψηλό κλάσμα όγκου \rightarrow υψηλός ρυθμός διάβρωσης.

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, στις οποίες ελέγχθηκε η διάβρωση σύνθετων υλικών σε σχέση με τον τύπο και το κλάσμα όγκου των φάσεων ενίσχυσης. Οι Buazaiga et al. [264] ανέφεραν πως το σύνθετο Al356-10% SiC και 15% SiC, αλλά όχι με 20% SiC, παρουσίασε λιγότερο ευγενή δυναμικά οπών από το βασικό μέταλλο.

Αντίθετα, άλλοι ερευνητές όπως οι Aylor et al. [265], οι Trzaskoma et al. [266] και Trzaskoma [267], ανακάλυψαν πως η μορφολογία των οπών αλλάζει από την παρουσία των SiC σωματιδίων ενίσχυσης. Οι οπές στα σύνθετα μεταλλικής μήτρας είναι σημαντικά πολυάριθμες, ρηχές και ευρέως εκτεταμένες από εκείνες που απαιτώνται στα μη ενισχυμένα κράματα. Επίσης, από την εμφάνιση της οπής, η ανάπτυξή της και το αποτέλεσμα της καταστροφής που προκαλεί θα είναι μεγαλύτερα από τις οπές των μη ενισχυμένων κραμάτων. Έτσι κατέληξαν πως τα υλικά με βάση το αλουμίνιο, είτε είναι κράματα είτε σύνθετα, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε συνθήκες όπου δεν ευνοείται η δημιουργία οπών.

Οι Shimizu et. al [268] κατέληξαν πως τα δυναμικά οπών στα Al6061-20% C_f , Al6061-20% Al_2O_{3f} και Al6061-10% SiC_w είναι τα ίδια με εκείνο του μη ενισχυμένου κράματος. Αντίθετα, η επιδεκτικότητα του Al6061-10%SiC σύνθετου στην έναρξη των οπών θα ήταν μεγαλύτερη από το κράμα της μήτρας εξαιτίας του γαλβανικού ζεύγος άνθρακα και αλουμινίου. Η παρουσία του ευγενέστερου δυναμικού του C και η αποτελεσματική του καθοδική φύση προκαλεί τοπική διάβρωση στη

διεπιφάνεια και σχηματίζονται κοιλότητες που επιταχύνουν την έναρξη σχηματισμού οπών. Το καθοδικό ρεύμα για το Al6061-20%C είναι μεγαλύτερο από εκείνο του μη ενισχυμένου κράματος (Εικόνα 5.9). Λαμβάνοντας υπόψη τη μη αγωγίμη φύση του SiC και Al₂O₃, συμπεραίνεται πως τα καθοδικά ρεύματα των SiC και Al₂O₃ είναι ελαφρώς, αλλά σαφώς, μεγαλύτερα από αυτά των μονολιθικών κραμάτων. Τέτοια αύξηση στο καθοδικό ρεύμα μπορεί να εξηγήσει τους αναφερόμενους υψηλούς ρυθμούς γενικής διάβρωσης στα σύνθετα Al-SiC σε σύγκριση με τα μητρικά τους κράματα.



Εικόνα 5.9 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης για Al6061 και σύνθετο Al6061-(SiC/Al₂O₃/C) σε αναέριο 3.5% NaCl διάλυμα στους 25°C [268]

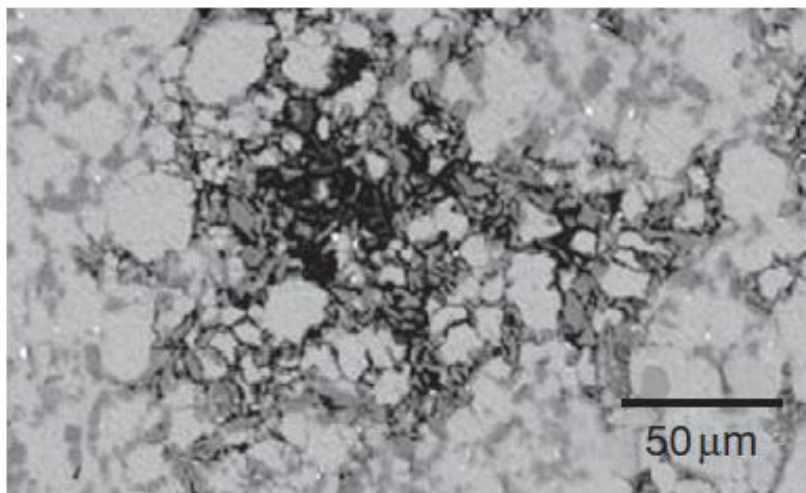
Οι Pardo et al. [256] παρατήρησαν πως η διάβρωση στα A3xx.x/SiC είχε τη μορφή διάβρωσης οπών, με την κύρια περιοχή ανάπτυξης των οπών να είναι η διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και σωματιδίων ενίσχυσης. Η διαδικασία διάβρωσης ήταν περισσότερο επηρεασμένη από τη συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων της μήτρας και όχι από το ποσοστό και το μέγεθος των SiC σωματιδίων.

Αντίθετα ο Candan [269] παρατήρησε στο σύνθετο Al-60% SiC ότι το μέγεθος των σωματιδίων επηρέασε την εξέλιξη της διάβρωσης. Το σύνθετο με φάσεις ενίσχυσης μεγέθους 13 μm , παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση από τα σύνθετα με μεγέθη SiC 23 μm και 37 μm αντίστοιχα και αυτό γιατί η παρουσία πλήθους σωματιδίων SiC σε συνδυασμό με τις ενδομεταλλικές φάσεις που σχηματίστηκαν στο σύνθετο, περιόρισαν τις μεγάλες εκτάσεις καθαρής μήτρας όπου ευνοείται η διάβρωση.

Οι μηχανικές ατέλειες ενός σύνθετου υλικού οδηγούν στην αύξηση της επιδεκτικότητας του υλικού στη διάβρωση. Βρέθηκε πως ένα σύνθετο παρουσιάζει αυξημένη τάση προς διάβρωση οπών συγκριτικά με το μη ενισχυμένο κράμα του και ο κύριος λόγος της αύξησης προέρχεται από τα κενά μεταξύ των διεπιφανειών μήτρας/φάσης ενίσχυσης. Τα κενά μπορεί να σχηματίζονται είτε ως αποτέλεσμα φτωχής διαβροχής του ενισχυτικού από τη μήτρα είτε από της παρουσία ρωγμών στα σωματίδια της ενίσχυσης [270].

5.5.2 Επίδραση της μικροδομής του σύνθετου υλικού

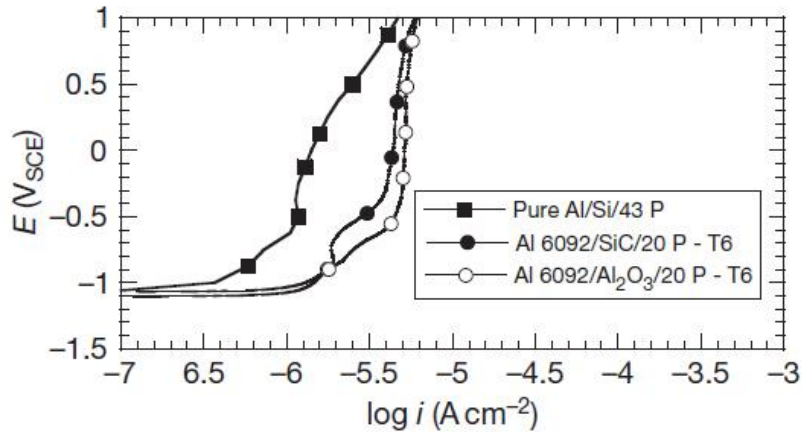
Η φυσική παρουσία των σωματιδίων ενίσχυσης επίσης επιδρά στη διάβρωση των σύνθετων μεταλλικής μήτρας. Τα σωματίδια ενίσχυσης που συνήθως είναι αδρανή σε σχέση με τη μήτρα, συχνά παραμένουν ανεπηρέαστα καθώς η μήτρα διαβρώνεται, αφήνοντας πίσω ένα δίκτυο σχισμών, το οποίο παγιδεύει τα προϊόντα διάβρωσης και επιδεινώνει τη διάβρωση (Εικόνα 5.10).



Εικόνα 5.10 SEM μικρογραφία της περιοχής της τοπικής διάβρωσης στο Al6092-20% SiC T6 σύνθετο εκτεθειμένο για 24h σε αεριζόμενο διάλυμα 0.5 M Na₂SO₄ στους 30°C σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος [256]

Η έναρξη και ο πολλαπλασιασμός των περιοχών διάβρωσης γενικά επηρεάζονται από την ειδική ηλεκτρική αντίσταση και το κλάσμα όγκου των συστατικών του σύνθετου, περικλείοντας τις φάσεις ενίσχυσης, τις διεπιφάνειες και τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Η συμπεριφορά στη διάβρωση του σύνθετου σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που αναμένεται βάση των διαγραμμάτων ανοδικής πόλωσης. Για παράδειγμα, σε σχεδόν ουδέτερο διάλυμα 0.5M Na₂SO₄, διάφορα σύνθετα αλουμινίου παθητικοποιούνται, Εικόνα 5.11 [263, 271], κατά την ανοδική πόλωση, αλλά σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, τα ίδια σύνθετα είναι επιδεκτικά σε τοπική διάβρωση.

Αυτή η διάβρωση προκαλείται από την δημιουργία τοπικών ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Η αλκαλικότητα των καθοδικών περιοχών και η οξύτητα των ανοδικών αναδεικνύονται από το σχηματισμό μικροκοιλοτήτων στο δίκτυο των ενισχυτικών σωματιδίων. Στην περίπτωση των σύνθετων αλουμινίου, το αλουμίνιο χάνει την παθητικότητά του στα όξινα και στα αλκαλικά περιβάλλοντα εξαιτίας της ατμοσφαιρικής φύσης των οξειδίων.



Εικόνα 5.11 Καμπύλες ανοδικής πόλωσης διάφορων σύνθετων Al εκτεθειμένων σε 0.5 M Na₂SO₄ στους 30°C [263]

Η σχέση της αντίστασης στη διάβρωση με τις παραμέτρους της μικροδομής για κράματα Al-Si μελετήθηκε από τους Osorio et al. [272]. Η αύξηση της περιεκτικότητας του Si προκάλεσε την εκλέπτυνση των δενδριτικών σχηματισμών και την πιο εκτενή διασπορά της ευτηκτικής μορφολογίας με αποτέλεσμα την μείωση της αντίστασης του κράματος στη διάβρωση.

5.5.3 Ενδομεταλλικές ενώσεις

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά δυναμικά διάβρωσης και διαφορετική αντίσταση στη διάβρωση από τη μήτρα. Στον Πίνακα 5.1, καταγράφονται τα δυναμικά διάβρωσης, τα δυναμικά οπών και οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης για διάφορα μέταλλα και ενδομεταλλικές ενώσεις [273]. Ευγενείς ενδομεταλλικές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν τη γαλβανική διάβρωση στη μήτρα. Ενεργές ενδομεταλλικές μπορούν να διαλυθούν αφήνοντας ρωγμές και κοιλότητες.

Πίνακας 5.1 Δεδομένα διάβρωσης μεσομεταλλικών ενώσεων σε αεριζόμενο διάλυμα 0.1M NaCl με pH 6 [273]

Σύνθεση	E_{corr} (mV_{SCE})	E_{pit} (mV_{SCE})	i_{corr} (Acm⁻²)
Cu (99.9)	-232	-30	1.8 x 10 ⁻⁶
Si (99.9995)	-441		
Cr (99.0)	-506	297	
Al ₃ Fe	-539	106	2.1 x 10 ⁻⁶
Al ₇ Cu ₂ Fe	-551	-448	6.3 x 10 ⁻⁶
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-565	-428	3.4 x 10 ⁻⁷
Al-4% Cu	-602	-406	2.3 x 10 ⁻⁶
Al ₃ Ti	-603	-225	5.6 x 10 ⁻⁷
Al ₂ Cu	-665	-544	7.3 x 10 ⁻⁶
Al-2% Cu	-672	-471	1.3 x 10 ⁻⁶
Al ₃ Zr	-776	-275	2.5 x 10 ⁻⁶
Al ₆ Mn	-779	-755	6.3 x 10 ⁻⁶
Al ₁₂ Mn ₃ Si	-810	-621	1.7 x 10 ⁻⁶
Al (99.9999)	-823	-610	3.9 x 10 ⁻⁶
Al ₂ CuMg	-883	80	2.0 x 10 ⁻⁶
Mg (AlCu)	-943	-2	2.3 x 10 ⁻⁵
7075-T651 Al	-965	-739	1.1 x 10 ⁻⁶
Zn (99.99)	-1000		1.2 x 10 ⁻⁶
Al ₃₂ Zn ₄₉	-1004		1.4 x 10 ⁻⁶
Mg ₂ Al ₃	-1013	-846	4.8 x 10 ⁻⁶
MgZn ₂	-1029		8.4 x 10 ⁻⁵
Mn (99.9)	-1323		
Mg ₂ Si	-1538		7.7 x 10 ⁻⁶
Mg (99.9)	-1586	-1391	5.5 x 10 ⁻⁶

Από τον Πίνακα 5.1 εξάγονται οι εξής παρατηρήσεις:

- Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης των ενδομεταλλικών ενώσεων εξαρτώνται από τη χημική σύσταση. Ενώσεις πλούσιες στα καθοδικότερα (του Al) Cu, Ti, Cr, Fe, Si (Al₃Fe, Al₇Cu₂Fe, Al₃Ti, Al₁₂Mn₃Si, Al₂Cu, Al₃Zr) είναι ευγενέστερες από το Al. Ενώσεις πλούσιες στα ανοδικότερα (του Al) Mg, Zn (Al₃₂Zn₄₉, Mg₂Al₃, MgZn₂, Mg₂Si) είναι αντιδραστικότερες από το Al.

- Οι αρκετά ανοδικότερες του Al ενδομεταλλικές ενώσεις ($Al_{32}Zn_{49}$, $MgZn_2$, Mg_2Si) δεν παθητικοποιούνται. Έτσι, σε μία μήτρα αλουμινίου αναμένεται να διαλυθούν επιλεκτικά.
- Οι ενώσεις Al_3Fe και Al_3Ti όχι μόνο είναι αρκετά ευγενέστερες του Al αλλά και παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό οπών. Έτσι, παρουσία ηλεκτρολύτη, αναμένεται η επιλεκτική διάβρωση της μήτρας Al.
- Η ενδομεταλλική ένωση Al_2Cu , παρότι είναι αρκετά ευγενέστερη του Al, παρουσιάζει υψηλό ρυθμό γενικής διάβρωσης. Αυτό δείχνει ότι οι μηχανισμοί διάβρωσης που συμβαίνουν δεν μπορούν να εξηγηθούν βάσει μόνο της σχετικής διαφοράς δυναμικών διάβρωσης. Πιθανόν, η ταχύτερη κινητική της αλληλεπίδρασης της Al_2Cu με τον ηλεκτρολύτη οδηγεί σε ταχύτερη παθητικοποίηση. Η υπόθεση αυτή σε συνδυασμό με το ότι το δυναμικό οπών της Al_2Cu είναι ανώτερο του δυναμικού οπών του Al οδηγεί και πάλι στην αναμενόμενη κατάσταση της επιλεκτικής διάβρωσης της μήτρας.
- Η ένωση Al_2CuMg , παρότι εμφανίζει αρνητικότερο δυναμικό διάβρωσης από το δυναμικό διάβρωσης του Al, παρουσιάζει πολύ υψηλό δυναμικό οπών, το οποίο αντιστοιχεί και σε πολύ υψηλά ρεύματα της τάξης των 100 mA/cm^2 . Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στον εμπλουτισμό της φάσης σε Cu, λόγω αποκραμάτωσης, με συνέπεια τα ηλεκτροχημικά μεγέθη δυναμικό οπών και ρεύμα στο δυναμικό οπών να αντιστοιχούν στο πλούσιο σε χαλκό υπόλειμμα.
- Εφόσον η ένωση Mg_2Al_3 παρουσιάζει δυναμικό οπών, σημαίνει ότι υπόκειται σε παθητικοποίηση. Όμως, επειδή το δυναμικό οπών της είναι αρνητικότερο από το δυναμικό διάβρωσης του Al, ακόμη και από το δυναμικό διάβρωσης του Al7075, σε σχέση με το Al θεωρείται ως ενεργό

συστατικό. Επομένως, παρουσία ηλεκτρολύτη, η Mg_2Al_3 θα υποστεί επιλεκτική διάλυση.

- Εάν η ενδομεταλλική ένωση υπόκειται σε παθητικοποίηση, το φιλμ του οξειδίου στη διεπιφάνεια ενδομεταλλικού κατακρημνίσματος (μη συνεκτικού) / μήτρας Al είναι αρκετά ασθενές για να προστατεύσει τη διεπιφάνεια από τη διάβρωση. Έτσι, επιθετικά ιόντα, όπως τα ιόντα Cl^- , θα προσβάλουν επιλεκτικά τη διεπιφάνεια και η ενδομεταλλική φάση θα λειτουργήσει ως κάθοδος ως προς τη μήτρα Al.

Συμπερασματικά, λοιπόν, η ενδομεταλλική διασπορά μέσα στο αλουμίνιο διακρίνεται ανάλογα με τα ηλεκτροχημικά της χαρακτηριστικά, στις εξής κατηγορίες:

- Κατακρημνίσματα ευγενέστερα του Al. Εάν τα κατακρημνίσματα αυτά είναι υπομικροσκοπικά ($<0.05 \mu m$) και ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα, δεν έχουν σημαντική επίδραση στη διάβρωση υπό τη μορφή τοπικής διάβρωσης και περικρυσταλλικής διάβρωσης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δευτερογενή κατακρημνίσματα (συνεκτικά και ημισυνεκτικά) που προέκυψαν με τη γήρανση, και πρωτογενή κατακρημνίσματα που δρουν ως διασπορά εκλέπτυνσης κόκκων.
- Κατακρημνίσματα ανοδικότερα του Al που διαλύονται επιλεκτικά
- Κατακρημνίσματα ανοδικότερα του Al που περιέχουν ευγενές συστατικό και παθαίνουν αποκραμάτωση και ανομοιογενή διάλυση.

Από τα παραπάνω, λοιπόν, γίνεται φανερό ότι η επίδραση ενός ενδομεταλλικού κατακρημνίσματος στη διάβρωση του αλουμινίου, δεν είναι μόνο θέμα των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του αλλά και άλλων παραμέτρων, όπως το μέγεθος και η διασπορά του. Για παράδειγμα, τα Al_3Zr και Al_3Ti , των οποίων η παρουσία κύριο στόχο έχει τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων του κράματος, δεν προξενούν σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του κράματος στην τοπική

διάβρωση λόγω μικρού μεγέθους κόκκων και ομοιόμορφης διασποράς. Αντίθετα, οι μεγάλες καθοδικές επιφάνειες πρωτογενών ενδομεταλλικών σωματιδίων (π.χ. Al_7Cu_2Fe , Al_3Fe) μπορούν τοπικά να ικανοποιούν συνδυασμούς μεγάλης καθόδου-μικρής ανόδου, ενισχύοντας έτσι την καθοδική αντίδραση αναγωγής οξυγόνου, και οδηγώντας σε ταχεία διάβρωση της ανοδικής μήτρας. Εάν τα δευτερογενή κατακρημνίσματα γίνουν μη συνεκτικά και αποκτήσουν μεγαλύτερο μέγεθος, λόγω υπεργήρανσης, τότε το κράμα καθίσταται επιδεκτικό σε εκτεταμένη τοπική διάβρωση.

Στα σύνθετα $Al-Al_2O_3$, οι Al_8Mg_5 και Mg_2Si ενδομεταλλικές ενώσεις παρέχουν πορείες διάβρωσης κατά μήκος της διεπιφάνειας μήτρας-ενίσχυσης [274]. Οπές στα σύνθετα $Al-Al_2O_3$ τα οποία εκτίθενται σε διαλύματα $NaCl$ (που περιέχουν H_2O_2) αποδίδονται στη διάλυση του $MgAl_3$, το οποίο δέχεται ταχύτερα τη διάβρωση σε χαμηλά δυναμικά [263]. Ενώ στο Al -mica σύνθετο, μια δενδριτική φάση, η οποία πιθανόν να είναι ή Mg_2Al_3 ή Al_8Mg_5 ή σφαιροποιημένη $CuMgAl_2$, δέχεται επιλεκτική διάβρωση σε μη αεριζόμενα διαλύματα 3.5% $NaCl$, σύμφωνα με τους Deo Nath et al. [275].

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη της επίδρασης των ενδομεταλλικών φάσεων στη διάβρωση των σύνθετων υλικών. Οι Park et al. [276], οι Seri et al. [277], ο Nisacioglu [278] και οι Golubev et al. [279] ασχολήθηκαν με την επίδραση της φάσης Al_3Fe . Αντίθετα, οι Mazurkiewicz et al. [280, 281] και οι Scully et al. [282] μελέτησαν τη Al_2Cu φάση. Ενώ, στις εργασίες του ο Buchheit [283, 284] εξέτασε τη συμπεριφορά στη διάβρωση των σύνθετων AA2024-T3 και AA2090, αντίστοιχα.

Υπάρχουν πολλά σωματίδια δευτερογενών φάσεων, τα οποία φαίνεται να είναι ανέπαφα από τη διάβρωση, όπως τα $AlMgMn$, τα $AlMnCr$ και τα $AlMnSi$, τα οποία δεν είναι καθοδικά ως προς τη μήτρα. Ωστόσο, αναμένεται και αυτά τα σωματίδια να αποτελούν περιοχές ανάπτυξης οπών, διότι η διάλυση τους θα παρέχει μικρές οπές όπου θα εμφανιστεί συσσώρευση επιθετικών ιόντων [258].

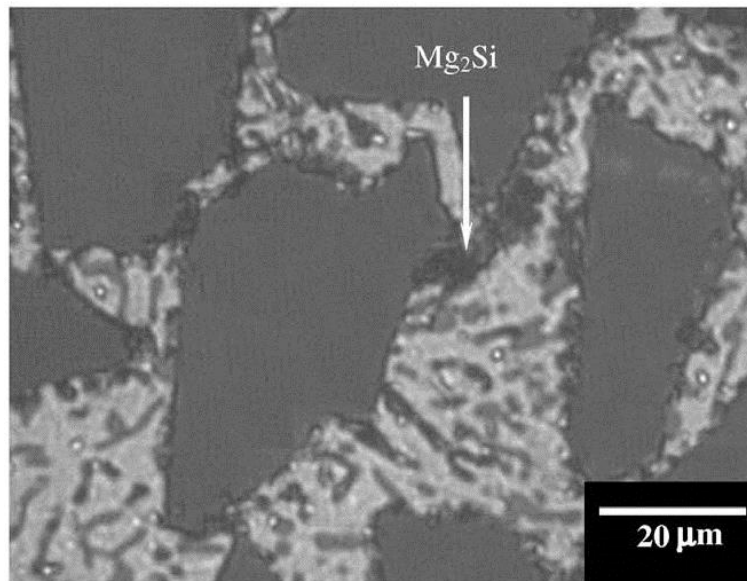
Ο Zamin ^[285] μελέτησε το ρόλο του Mn στα κράματα Al-Mn. Η θετική επίδραση μιας αύξησης του μαγγανίου στο στερεό διάλυμα, συντελεί στη μείωση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ μήτρας και μεσομεταλλικής φάσης, λόγω του υπερκορεσμού του μαγγανίου στο αλουμίνιο της μήτρας και του εμπλουτισμού του μαγγανίου στη σύνθεση των μεσομεταλλικών φάσεων. Αυτή η μείωση στη διαφορά δυναμικού μειώνει την έκταση της γενικής διάβρωσης.

Επίσης οι Blanc et al. ^[286] πρότειναν πως και η γεωμετρία των μεσομεταλλικών φάσεων επηρεάζει την επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών. Η επιδεκτικότητα στη διάβρωση οπών του κράματος 6056, μελετήθηκε και συγκρίθηκε με το κράμα 2024. Το κράμα 6056 βρέθηκε να είναι πιο ανθεκτικό στη διάβρωση οπών από το κράμα 2024 σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης χλωριδίων, από ότι σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης. Επιπλέον, η συμπεριφορά στη διάβρωση οπών του κράματος 6056 ήταν παρόμοια με αυτή του καθαρού αλουμινίου, ενώ το κράμα 2024 παρουσίασε μια τάση προς τη διάβρωση οπών. Αυτή η διαφορά σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων στα κράματα, σύμφωνα με τους ερευνητές.

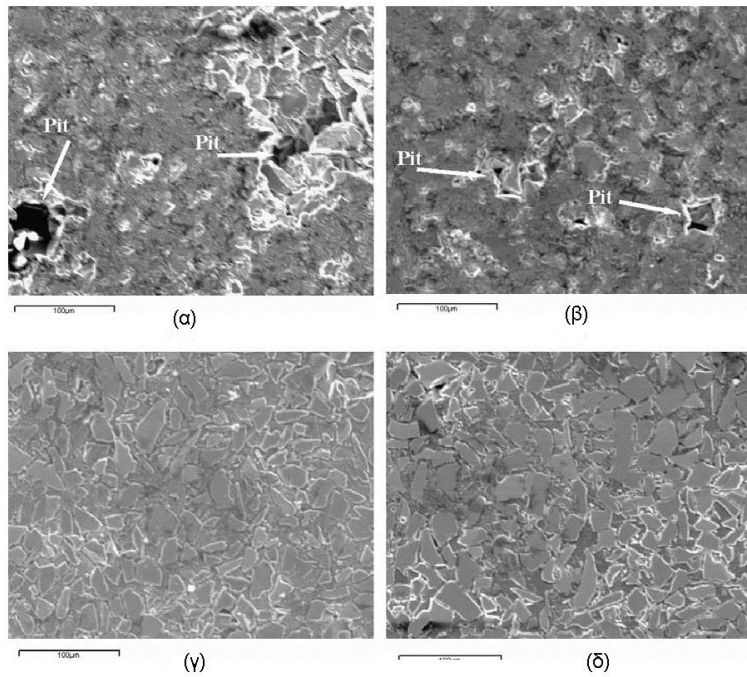
Οι Yasakau et al. ^[287] μελέτησαν τη μεσομεταλλική φάση Mg_2Si στο κράμα αλουμινίου 5083. Οι Mg_2Si ενδομεταλλικές φάσεις εμφανίζουν ανοδική συμπεριφορά και επιδεικνύουν μερική διάλυση με ευκρινή αποκραμάτωση λόγω της επιλεκτικής απομάκρυνσης του Mg ^[288]. Ο σχηματισμός φάσεων υδροξειδίων και ο εμπλουτισμός των μεσομεταλλικών σε πυρίτιο διακόπτουν τον περαιτέρω πολλαπλασιασμό των ατελειών εμποδίζοντας έτσι το σχηματισμό μεγαλύτερων οπών.

Παρόμοιες παρατηρήσεις καταγράφηκαν και από τους Zeng et al. ^[289] κατά τη διάβρωση Al-Mg-Si κράματος. Τα σωματίδια του Si είναι πάντα καθοδικότερα της μήτρας $\alpha(Al)$ του κράματος, ενώ αντίθετα η φάση Mg_2Si είναι ανοδικότερη αποτελεί το πρωταρχικό σημείο στο οποίο θα εξελιχθεί η διάβρωση. Ωστόσο, κατά τη διάβρωση, η διάλυση του Mg και ο εμπλουτισμός του Si μετατρέπουν τη φάση Mg_2Si σε καθοδική από ανοδική, οδηγώντας στη διάβρωση του κράματος σε προχωρημένο στάδιο.

Αντίθετα ο Candan [290] τόνισε τη δράση των μεσομεταλλικών φάσεων που εμφανίζονται στο σύνθετο Al-Mg/SiC ως αναστολές της διάβρωσης οπών. Η φάση Mg_2Si που εντοπίζεται ανάμεσα στα SiC σωματίδια, πιθανόν να παρεμποδίζει τη συνέχεια της μήτρας στο εσωτερικό του υλικού (Εικόνα 5.12). Έτσι η οπή που θα σχηματιστεί μέσα στη μήτρα, καθώς αναπτύσσεται θα συναντήσει είτε μια μεσομεταλλική φάση είτε ένα SiC σωματίδιο με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της περαιτέρω ανάπτυξης της (Εικόνα 5.13).



Εικόνα 5.12 Μικροδομή μήτρας του Al-8Mg/SiC σύνθετου [288]



Εικόνα 5.13 SEM εικόνες από μικροδομές επιφανειών **(α)** καθαρού Al, **(β)** Al-2Mg, **(γ)** Al-4Mg και **(δ)** Al-8Mg μήτρας σύνθετου, εκτεθειμένες σε 3.5% NaCl για 28 ημέρες ^[290]

Την επίδραση των μεσομεταλλικών ενώσεων Al-Mg, Al(Si, Mg), (Al-Mg-Cr), Al(Mn, Fe, Cr) και (Al, Fe), (Al, Fe, Si) στη διάβρωση των κραμάτων AA5083 και AA1100, αντιστοίχως, στο θαλασσινό νερό μελέτησαν και οι Ezuber et al. ^[291], σημειώνοντας την καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση οπών του κράματος AA1100 και αποδίδοντάς την στην παρουσία των μεσομεταλλικών φάσεων $Al_{12}Fe_3Si_2$, Al_6Fe και Al_3Fe που σχηματίζονται στο εσωτερικό του κράματος.

6 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

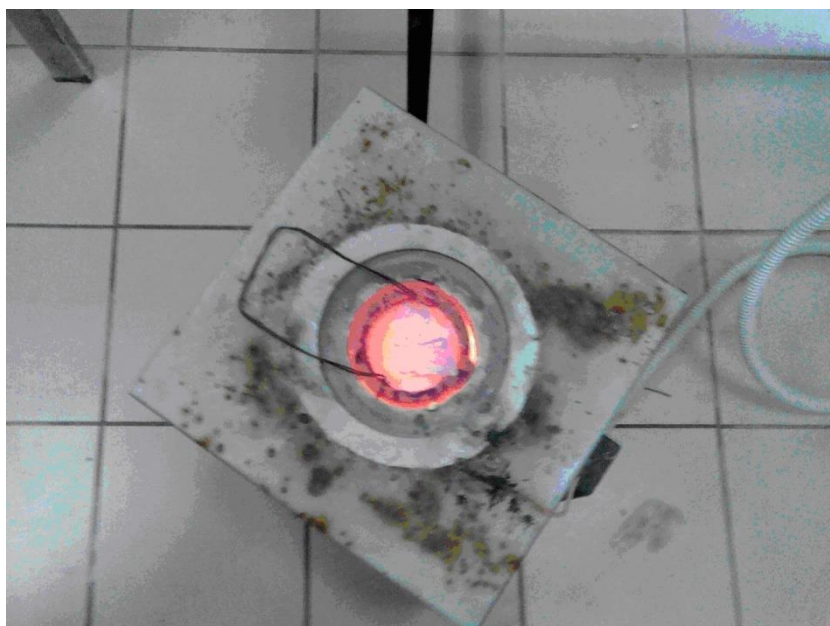
6.1 Κατασκευή καλούπιού για τη χύτευση των σύνθετων

Η παραγωγή όλων των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χύτευσης, γι' αυτό ήταν απαραίτητη η χρήση ενός καλούπιού το οποίο θα πληρούσε κάποιες προϋπόθεσης. Το υλικό και το πάχος του καλούπιού θα πρέπει να είναι κατάλληλο ώστε το καλούπι να αντέχει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C. Το σχήμα του καλούπιού θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να διευκολύνει την εξαγωγή των χυτών από αυτό. Παράλληλα το σχήμα των χυτών πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να ευνοείται η επεξεργασία τους χωρίς να απαιτείται περαιτέρω μηχανουργική κατεργασία. Για τους παραπάνω λόγους, χρησιμοποιήθηκε καλούπι από μαλακό χάλυβα και με κυλινδρικό σχήμα. Το καλούπι αποτελούνταν από εννέα σωλήνες 15 cm ύψους και 16 mm εσωτερικής διαμέτρου προσαρμοσμένα πάνω σε μία μεταλλική πλάκα με βίδες (Εικόνα 6.1). Τα καλούπια ήταν αποσπώμενα και τα δοκίμια μπορούσαν εύκολα να αφαιρεθούν μέσα από τους κυλίνδρους.



Εικόνα 6.1 Καλούπι χύτευσης

Όλες οι τήξεις πραγματοποιήθηκαν σε φούρνο αντιστάσεων στους 800-830 °C, μέσα σε κωνευτήρια γραφίτη (Εικόνα 6.2).



Εικόνα 6.2 Φούρνος αντιστάσεων και κωνευτήρι γραφίτη

Η τεχνική που υιοθετήθηκε για την παραγωγή των σύνθετων μεταλλικής μήτρας ήταν μια τροποποιημένη διαδικασία χύτευσης υπό ανάδευση βασισμένη στη χρήση αλάτων αλογονιδίων/χαλιδίων. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες για τα σύνθετα ήταν κράματα Al και ως φάση ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε το TiC (μέγεθος -325 mesh, <math><44\mu\text{m}</math>). Η προπαρασκευή και παρασκευή όλων των σύνθετων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

6.2 Χύτευση σύνθετων υλικών

6.2.1 Τροποποίηση σύνθετο Al6060-KBF₄

Για την τροποποίηση του κράματος Al6060 χρησιμοποιήθηκε η απαιτούμενη ποσότητα αλουμινίου, η οποία τήχθηκε σε κωνευτήρι από γραφίτη στον φούρνο σε θερμοκρασία 850 °C. Έπειτα προστέθηκε το άλας KBF₄ στην επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου και το μίγμα παρέμεινε λιγότερο από 5 min μέχρι την τήξη του. Στη συνέχεια αφαιρέθηκε το κωνευτήρι με το τηγμένο μίγμα από το φούρνο και

αφέθηκε να στερεοποιηθεί μέσα στο κωνευτήρι σε θερμοκρασία δωματίου. Ο χρόνος στερεοποίησης δεν ξεπέρασε τα 2-3 min. Για την τροποποίηση του Al6060, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 500 gr αλουμινίου και 28 gr άλατος KBF_4 .

6.2.2 Σύνθετα υλικά μήτρας Al με TiC σωματίδια ενίσχυσης

Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μήτρες αλουμινίου (Al6060, Al356, Al319, Al7Mg5Si, Al-20Cu) καθώς και το καρβίδιο του τιτανίου (TiC, -325 mesh, < 44 μm) ως κεραμική φάση ενίσχυσης. Οι ονομαστικές συστάσεις των μητρών Al είναι οι εξής:

- Al6060: 0.3-0.6 % Si, 0.35-0.6 % Mg, 0.1-0.3 % Fe
- Al319: 5.5-6.5 % Si, 3.0-4.0 % Cu, με Fe και Mn < 0.8 %
- Al356: 6.5-7.5 % Si, 0.2-0.45 % Mg, Fe
- AlMgSi: 7 % Mg, 5 % Si
- Al-20% Cu
- Al-20% Cu, με Fe και Ni < 2 %

όλα τα ποσοστά των κραματικών στοιχείων στις μήτρες είναι κατά βάρος (wt%).

Για την παρασκευή των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η κατάλληλη ποσότητα αλουμινίου της κάθε μήτρας, η οποία τήχθηκε σε κωνευτήρι από γραφίτη μέσα σε φούρνο αντιστάσεων στους 830 °C. Στη συνέχεια ίσες ποσότητες κεραμικής φάσης ενίσχυσης TiC και άλατος KBF_4 αναμείχθηκαν, διασκορπίστηκαν στην επιφάνεια του τήγματος και αφέθηκαν να αντιδράσουν. Η ίση ποσότητα του άλατος με αυτή της ενίσχυσης, επιλέχτηκε προκειμένου να μπορέσει να καθαριστεί η επιφάνεια του λειωμένου μετάλλου από οξειδία, να εξασφαλιστεί ο σχηματισμός επαρκούς σκωρίας που θα επιτρέψει τη διάλυση του στρώματος οξειδίων, την επιτυχή εισαγωγή των σωματιδίων της ενίσχυσης και την απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας μορίων βοριδίων στο τηγμένο μέταλλο.

Πριν από την κάθε χύτευση απομακρυνόταν η σκωρία από την επιφάνεια του τηγμένου μίγματος και το μίγμα αναδευόταν ελαφρά προκειμένου τα σωματίδια των καρβιδίων να εισέλθουν επιτυχώς στο τηγμένο μέταλλο και να διασκορπιστούν στο εσωτερικό του, αναδεικνύοντας τα διαβροχικά τους χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο με το μίγμα απομακρυνόταν από το φούρνο και το τηγμένο μίγμα χυτεύονταν στα καλούπια. Η όλη διαδικασία από τη στιγμή της προσθήκης της φάσης ενίσχυσης και των αλάτων μέχρι τη χύτευση δεν κρατούσε παραπάνω από 5 min και ο χρόνος στερεοποίησης ήταν περίπου 1-2 min. Όλες οι χυτεύσεις και οι στερεοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η συγκεκριμένη διαδικασία χύτευσης έχει κάποια μειονεκτήματα. Η αύξηση της ποσότητας του μετάλλου της μήτρας, προκαλεί και αύξηση στην ποσότητα του στρώματος των οξειδίων στην επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου και συνεπώς, στην αύξηση της ποσότητας της σκωρίας. Η ρευστότητα του τηγμένου μετάλλου, επηρεάζεται από την αύξηση του ποσοστού ενίσχυσης, η οποία αυξάνει το ιξώδες του μίγματος. Όλα αυτά συμβάλλουν στη δυσκολία της χύτευσης καθώς και στον εγκλεισμό ακαθαρσιών στο χυτό. Επιπλέον δεν είναι δυνατή η αποφυγή συσσωματωμάτων των φάσεων ενίσχυσης μέσα στη μήτρα του σύνθετου.

Για την αποφυγή αυτών των προβλημάτων δημιουργήθηκε ένα πρωτεύον σύνθετο (master composite), δηλαδή ένα σύνθετο με ποσοστό ενίσχυσης περίπου 30 vol% TiC, από το οποίο αποσπάστηκαν τεμάχια και διαλυτοποιήθηκαν σε διάφορες μήτρες για την παρασκευή σύνθετων υλικών μικρότερου ποσοστού ενίσχυσης.

6.2.3 Χύτευση σύνθετων υλικών μήτρας Al με διαλυτοποίηση Al~30 vol% TiC

Για τη χύτευση των σύνθετων υλικών με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης, αρχικά παρασκευάστηκε το πρωτεύον σύνθετο υλικό (master composite) με τη διαδικασία της απευθείας χύτευσης όπως περιγράφηκε και παραπάνω. Για κάθε σύνθετο χρησιμοποιήθηκε η

απαιτούμενη ποσότητα αλουμινίου της κάθε μήτρας, η οποία τήχθηκε σε φούρνο αντιστάσεων στους 830 °C. Στη συνέχεια, προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα από master composite στο τηγμένο μέταλλο, ώστε το τελικό σύνθετο να έχει περίπου 5 ή 15 vol% ενίσχυση TiC. Το master composite αφέθηκε να λιώσει στο τήγμα ώστε να απελευθερωθούν τα σωματίδια TiC. Ακολούθησε ελαφριά ανάδευση του τήγματος για να επιτευχθεί η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων της ενίσχυσης μέσα στη μήτρα του συνθέτου και έπειτα η χύτευση του υλικού στα καλούπια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.3 Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις των μικροδομών

Μετά την στερεοποίηση των σύνθετων υλικών, ακολούθησε η κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία των υλικών για την παρατήρηση των μικροδομών τους, σε οπτικό μικροσκόπιο αλλά και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τα υλικά αφαιρέθηκαν από τα καλούπια, κόπηκαν σε δοκίμια πάχους 0.5-1 cm, εγκιβωτίστηκαν σε κατάλληλη θερμοπλαστική ρητίνη. Στη συνέχεια ακολούθησε η λείανση και η στίλβωση των δοκιμίων. Η διαδικασία της μεταλλογραφικής προετοιμασίας των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της Stuers:

- Κοπή, μοντέλο Accutom-5
- Εγκιβωτισμός, μοντέλο LaboPress-1
- Λείανση – Στίλβωση, μοντέλο RotoPol-25

Για τη λείανση χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά της Struers 320, 500, 800, 1000 grit, ενώ για τη στίλβωση χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα υφάσματα της Struers Dur, Dac, Nap με παράλληλη χρήση αιωρημάτων της Presi, με κόκκους διαμαντιών μεγέθους 6, 3, και 1 μm αντίστοιχα. Οι χρόνοι της λείανσης και της στίλβωσης δεν ξεπέρασαν τα 4 min για κάθε στάδιο.

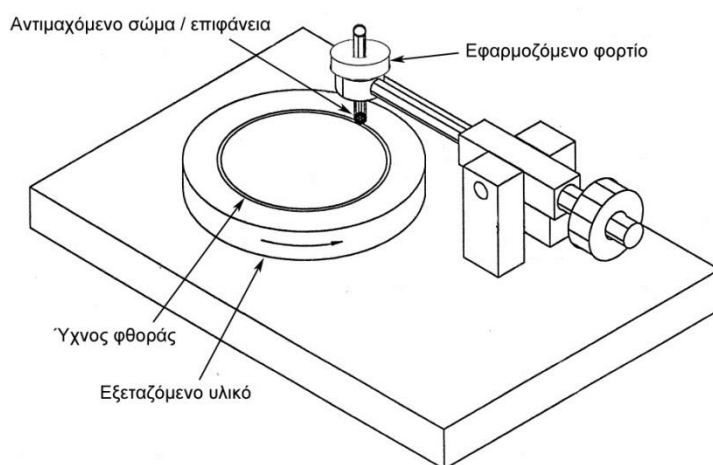
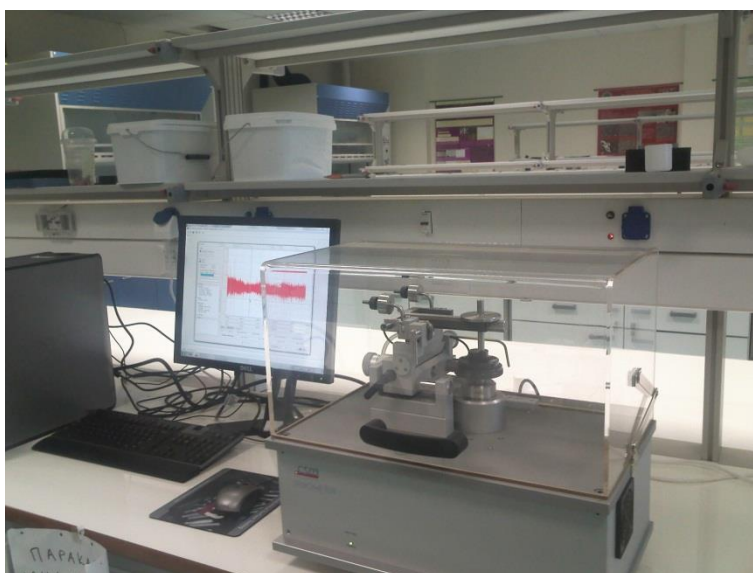
Μετά την ολοκλήρωση της μεταλλογραφικής προετοιμασίας των δοκιμίων, ακολούθησε μελέτη της μορφολογίας της μικροδομής τους σε οπτικό μικροσκόπιο της Leica μοντέλο 4000 DM με μεγεθυντικούς φακούς x50, x100, x 200, x500 (Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και Εργαστήριο Μηχανικής, Ευφύων Αισθητήρων και Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης Υλικών, του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων). Η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JEOL 5600 εξοπλισμένο με EDS σύστημα ανάλυσης της Oxford Instruments (Οριζόντια Δίκτυα Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), όπως επίσης και στο SEM τύπου JEOL JSM-840A συνδεδεμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς (EDS) Oxford INCA 300 του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και στο SEM του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής στην Πάτρα. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκε και το λογισμικό “Image J” για τον υπολογισμό των ποσοστών των περιεχόμενων κεραμικών φάσεων ενίσχυσης στα σύνθετα υλικά. Τέλος μετρήσεις μικροσκληρότητας των φάσεων στη μήτρα των σύνθετων υλικών, εκτελέσηκαν στο Shimadzu HV-2 Microhardness Tester (εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).

6.4 Μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης

Η μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης πραγματοποιήθηκε στο ball-on-disc τριβόμετρο της CSM Instruments Tribometer (εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), Εικόνα 6.3. Οι εξωτερικές παράμετροι των πειραμάτων παρέμειναν σταθερές για όλους τους τύπους των υλικών που μελετήθηκαν: εφαρμοσμένο φορτίο 1N, γραμμική ταχύτητα 10 cm/sec,

συνολική απόσταση ολίσθησης 1000 m, διάμετρος αποτυπώματος τροχιάς τριβής 10 mm, acquisition rate 60 Hz. Το αντιμαχόμενο σώμα επιβολής τριβής ήταν σφαιρίδια Steel 100 Cr διαμέτρου 6 mm. Μετά το πέρας 200 m ολίσθησης, τα δοκίμια καθαρίζονταν επιφανειακά με ακετόνη και ακολουθούσε η ζύγιση τους σε ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων της Toledo. Για κάθε τύπο σύνθετου πραγματοποιήθηκαν 3 κύκλοι μετρήσεων. Τα σύνθετα που υποβλήθηκαν σε δοκιμές φθοράς ήταν:

- Al6060 as cast, 5% TiC, 15% TiC
- Al356 as cast, 5% TiC, 15% TiC
- Al-7Mg-5Si as cast, 5% TiC, 15% TiC



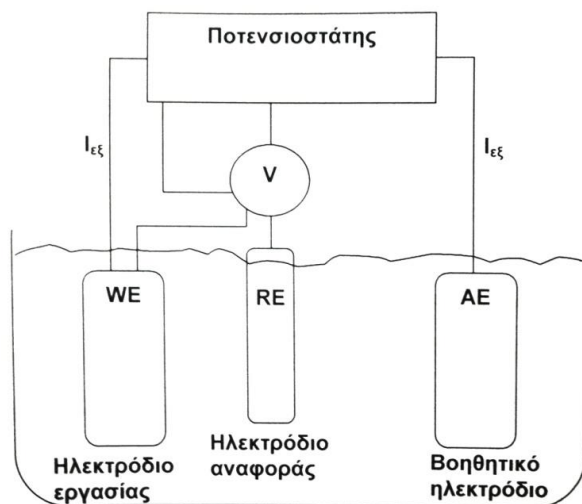
Εικόνα 6.3. Διάταξης για την πειραματική μελέτη των υλικών σε συνθήκες φθοράς

6.5 Μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων σε συνθήκες ηλεκτροχημικής διάβρωσης

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο 1044 ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης GillAC της ACM Instruments καθώς και το ανάλογο συνοδευτικό λογισμικό για τη λήψη και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Το κύκλωμα του ποτενσιοστάτη δίνεται στην Εικόνα 6.4. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια πηγή συνεχούς ρεύματος. Είναι συνδεδεμένος με δύο κυκλώματα: ένα εξωτερικό κύκλωμα και ένα εσωτερικό κύκλωμα. Το εξωτερικό κύκλωμα αποτελείται από το προς μελέτη μέταλλο (WE), τον ποτενσιοστάτη και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (AE: Auxiliary Electrode). Μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, ο ποτενσιοστάτης παρέχει ρεύμα στο μέταλλο ($I_{εξ}$: ρεύμα εξωτερικού κυκλώματος) και καταγράφει τη μεταβολή δυναμικού του μετάλλου ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς κατά τη διάρκεια μιας ποτενσιοδυναμικής μέτρησης. Ακόμη ο ποτενσιοστάτης μπορεί να διατηρεί το δυναμικό του μετάλλου ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς σταθερό και να καταγράφει τις μεταβολές του ρεύματος του εξωτερικού κυκλώματος, οι οποίες μπορεί να αλλάζουν κατά αρκετές τάξεις μεγέθους.

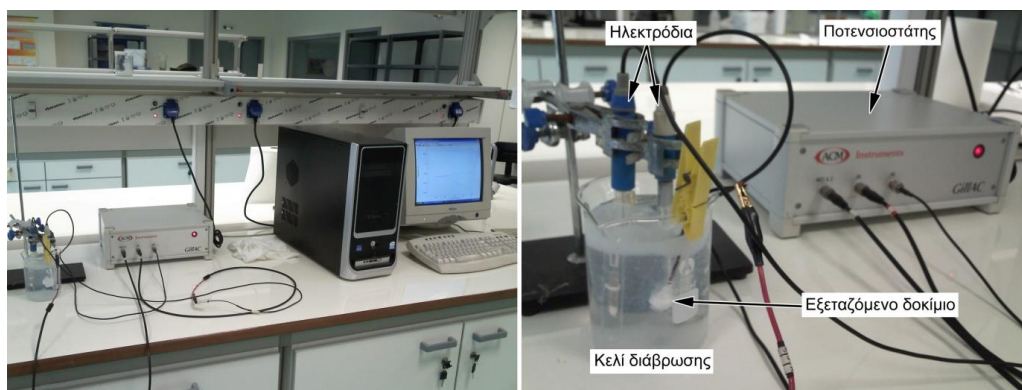
Το εσωτερικό κύκλωμα αποτελείται από τον ποτενσιοστάτη, το μέταλλο (WE), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) και ένα βολτόμετρο πολύ υψηλής αντίστασης ($R > 10^{14} \text{ Ohm}$). Ο ρόλος του εσωτερικού κυκλώματος είναι να κρατά το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς σταθερό, έτσι ώστε να λαμβάνονται αξιόπιστες μετρήσεις του δυναμικού του μετάλλου ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το βολτόμετρο πολύ υψηλής αντίστασης περιορίζει το ρεύμα του εσωτερικού κυκλώματος σε αμελητέες τιμές, έτσι ώστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στον ηλεκτρολύτη να παραμένει σταθερό κατά τη μέτρηση και το δυναμικό του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη να επηρεάζεται μόνο από το ρεύμα του εξωτερικού κυκλώματος.



Εικόνα 6.4 Το κύκλωμα του ποτενσιοστάτη

Η ανάγκη αυτή (δηλαδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς να παραμένει σταθερό) εξηγεί και το ρόλο του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο εξασφαλίζει ότι το εξωτερικό ρεύμα θα περάσει μέσα από αυτό και όχι μέσα από το ηλεκτρόδιο αναφοράς ώστε να επηρεάσει το δυναμικό του τελευταίου. Στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο δεν συμβαίνουν αντιδράσεις ενδιαφέροντος που θα μπορούσαν να μολύνουν τον ηλεκτρολύτη, γι' αυτό και είναι από ευγενές υλικό, συνήθως από πλάτινα ή γραφίτη υψηλής πυκνότητας [292].

Το μοντέλο 1044 (Εικόνα 6.5) είναι μονοκάναλο με δυνατότητα για συνεχή ή εναλλασσόμενη παροχή ρεύματος και συνδυάζει γαλβανοστάτη, ποτενσιοστάτη μετρητή μηδενικής αντίστασης με ενσωματωμένο αναλυτή συχνοτήτων.



Εικόνα 6.5. Διάταξη για την πειραματική μελέτη της διάβρωσης ενός υλικού σε γαλβανικό κελί

6.5.1 Ηλεκτρόδια

Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια ήταν όλα της εταιρείας Schott (Εικόνα 6.6). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Αν και σε πολλές εργασίες αναφέρεται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του καλομέλανα (SCE), εντούτοις το ηλεκτρόδιο του Ag/AgCl κερδίζει συνεχώς έδαφος κυρίως λόγω της ευκολίας παραγωγής του, αλλά και λόγω της μη τοξικότητας του σε σχέση με αυτό του καλομέλανα. Τα ηλεκτρόδια Ag/AgCl χρησιμοποιούνται ευρέως στα θαλάσσια περιβάλλοντα. Όλα τα αποτελέσματα θα δίνονται βάση του δυναμικού αναγωγής του Ag/AgCl ($E_{AgCl}=E_{SHE}+200mV$).

Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή counter/auxiliary electrode (AE) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας που αποτελεί τον σύνηθες τύπο βοηθητικού ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται στις πιο πολλές των μετρήσεων σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM G5-94 και G61. Τα ηλεκτρόδια φυλάσσονταν σε δοχείο διαλύματος KCl συγκέντρωσης 3 M. Ο λόγος ήταν η αποφυγή διαχύσεως KCl από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα. Η χρήση KCl σε συγκέντρωση 3.0 M εξαλείφει αυτό το πρόβλημα καθώς επιτυγχάνεται συγκέντρωση ίση με αυτή του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 6.6 A) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο μέτρησης ή counter/auxiliary electrode, **B)** ηλεκτρόδιο αναφοράς χλωριούχου αργύρου

6.5.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των τελικών δοκιμίων έτοιμων προς ηλεκτροχημικές μετρήσεις με σειρά εφαρμογής είναι:

- Υγρή κοπή αρχικών δοκιμίων σε μικρότερα και μετέπειτα καθαρισμός τους.
- Επιφανειακή λείανση του δοκιμίου για την απομάκρυνση ατέλειες λόγω κοπής.
- Κόλληση καλωδίου στην επιφάνεια του μετάλλου με την βοήθεια καλαί και επιβεβαίωση της κόλλησης με την βοήθεια πολύμετρου. (Επιθυμητή τιμή αντίστασης $\sim 1\Omega$)
- Εγκιβωτισμός των δοκιμίων με την βοήθεια μονωτικής ταινίας από Teflon αφήνοντας ακάλυπτη επιφάνεια περίπου 1 cm^2 , προς έκθεση στους ηλεκτρολύτες. Ο εγκιβωτισμός είχε ως σκοπό την αποφυγή σχηματισμού γαλβανικών κελιών στα άκρα του δοκιμίου, που θα επηρέαζαν τις μετρήσεις της διάβρωσης.

6.5.3 Κυκλική πόλωση

Τα υπό μελέτη δοκίμια

- Al6060 (as cast, 3% TiC, 5% TiC)
- Al356 (as cast, 5% TiC, 15% TiC)
- Al-7Mg-5Si (as cast, 5% TiC, 15% TiC)

υποβλήθηκαν στη διαδικασία της κυκλικής ποτενοδυναμικής πόλωσης σε θερμοκρασία δωματίου. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν αεριζόμενα διαλύματα 3.5 %wt NaCl (διάλυμα NaCl-H₂O, pH=7) και DHS (διάλυμα NaCl-(NH₄)₂SO₄-H₂O, pH=5) το οποίο προσομοιώνει συνθήκες όξινης βροχής. Οι παράμετροι εφαρμογής που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Χρόνος ισορροπίας ανοικτού κυκλώματος 2 h
- Το αρχικό και το τελικό δυναμικό πόλωσης καθορίστηκαν στα $E_{rest} = -1000\text{ mV}$ και $E_{rest} = 1500\text{ mV}$, αντίστοιχα

- Ρυθμός σάρωσης 10mV/min

Όταν ο ποτενσιοστάτης αποσυνδεθεί από το μέταλλο (ηλεκτρόδιο εργασίας), τότε μετριέται το δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Τότε το ρεύμα του εξωτερικού κυκλώματος είναι μηδέν ($I_{εξ}=0$). Εάν ο ποτενσιοστάτης ρυθμιστεί να πολώσει το ηλεκτρόδιο εργασίας ανοδικά, τότε η επικρατούσα αντίδραση στην επιφάνεια του μετάλλου θα είναι αναγωγή (δέσμευση ηλεκτρονίων).

Μια δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης ξεκινά συνήθως μετρώντας το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος σε σχέση με το χρόνο μέχρι να ληφθεί μια σταθερή τιμή για μια συγκεκριμένη περίοδο (π.χ. μεταβολή δυναμικού μικρότερη του 1.0 mV για χρόνο μεγαλύτερο των 5 min). Η σταθερή αυτή τιμή δυναμικού ονομάζεται δυναμικό ηρεμίας. Κατόπιν ο ποτενσιοστάτης ρυθμίζεται έτσι ώστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς να αυξάνεται (σε σχέση με το δυναμικό ηρεμίας) με συγκεκριμένο βήμα και να καταγράφεται το μετρούμενο ρεύμα εξωτερικού κυκλώματος. Η καμπύλη δυναμικού μετάλλου-εξωτερικού ρεύματος που λαμβάνεται ονομάζεται καμπύλη ανοδικής πόλωσης. Εάν ο ποτενσιοστάτης ρυθμιστεί έτσι ώστε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς να μειώνεται (σε σχέση με το δυναμικό ηρεμίας) με συγκεκριμένο βήμα, τότε η καμπύλη δυναμικού μετάλλου-εξωτερικού ρεύματος που λαμβάνεται ονομάζεται καμπύλη καθοδικής πόλωσης [293].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7 Μελέτη μικροδομών των υλικών που παρασκευάστηκαν

Στις παραγράφους του κεφαλαίου αυτού παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις των εξεταζόμενων υλικών, μονολιθικών και σύνθετων, που προέκυψαν με διαδικασίες χύτευσης. Αρχικά μελετώνται τα αποτελέσματα της προσθήκης KBF_4 στη μήτρα Al, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης των αλάτων στη μήτρα, οι όποιες αλληλεπιδράσεις των αλάτων με το υλικό της μήτρας και τα πιθανά προϊόντα των αλληλεπιδράσεων αυτών, χωρίς την προσθήκη της φάσης ενίσχυσης σαν πρώτο στάδιο.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της προσθήκης των αλάτων KBF_4 και των σωματιδίων TiC, για την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού υψηλής συγκέντρωσης σε TiC (στο εξής “master composite”) σε μήτρα Al6060, με σκοπό τη διερεύνηση της μέγιστης δυνατής ποσότητας ενίσχυσης που μπορεί να προστεθεί, χωρίς να προκύψουν προβλήματα καθαρότητας και ευκυτότητας τους τήγματος, ώστε να παρασκευαστεί ένα master composite με υψηλή συγκέντρωση σε TiC (25-30 vol%).

Στην συνέχεια εξετάζονται τα αποτελέσματα της απευθείας προσθήκης TiC μέσω των αλάτων KBF_4 (Παράγραφος 7.3) με σκοπό τη μελέτη της ευεργετικής ή όχι επίδρασης αυτών στην εισαγωγή της φάσης ενίσχυσης σε χαμηλά ποσοστά (5 vol%), απουσία εκτενούς μηχανικής ανάδευσης. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η ικανότητα εισαγωγής της φάσης TiC στις μεταλλικές μήτρες Al6060, Al319, Al356, τα οποία επιλέχθηκαν ως τυπικά εμπορικά κράματα Al. Επίσης μελετήθηκε η ικανότητα εισαγωγής σε κράμα Al-20Cu το οποίο είναι και αυτό υποευτηκτικό κράμα όπως το Al356 με στόχο να εξετασθούν πιθανές διαφορές – σε σχέση με το Al356 – λόγω διαφορετικού κραματικού στοιχείου (Cu) καθώς επίσης και σε κράμα Al-20Cu (με προσθήκη Fe και Ni) προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ ενδομεταλλικών ενώσεων και φάσης ενίσχυσης. Τέλος ερευνήθηκε ένα

νέο κράμα χύτευσης, το Al-7Mg-5Si, το οποίο παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και βρίσκεται υπό διερεύνηση λόγω της αξιοσημείωτης συμπεριφοράς του.

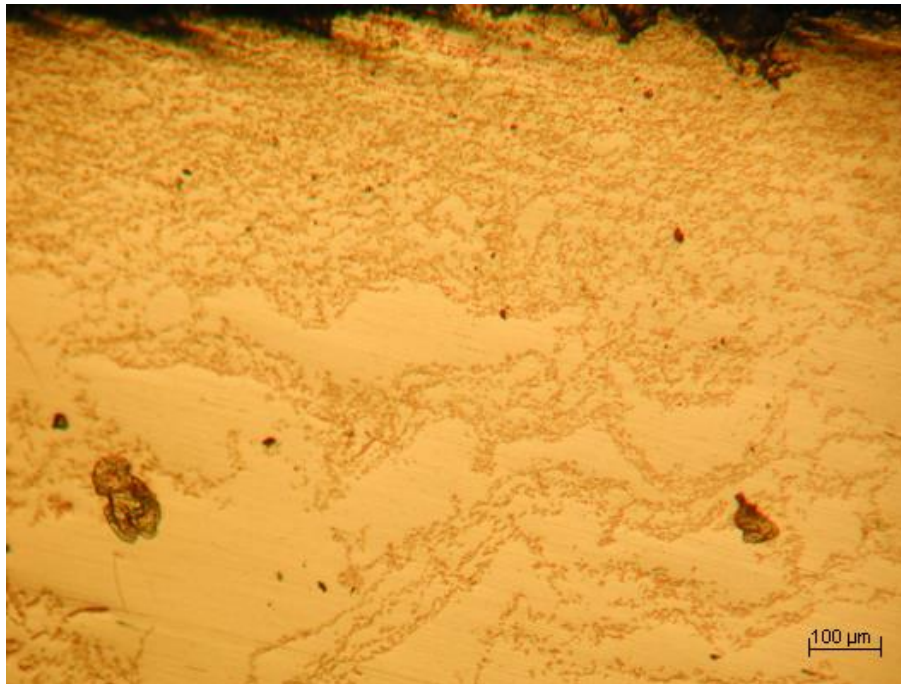
Στην επόμενη ενότητα (Παράγραφος 7.4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα παρασκευής σύνθετων υλικών με διαλυτοποίηση του master composite σε μήτρες όμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την απευθείας εισαγωγή του TiC. Η παρασκευή αυτή κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να εξεταστούν σε μεγαλύτερο βάθος τα φαινόμενα στερεοποίησης και οι μικροδομές που προέκυψαν από τα προηγούμενα σύνθετα.

Τέλος στην ίδια κατηγορία παρασκευάστηκαν σύνθετα με ποσοστό ενίσχυσης 15 vol% TiC σε μήτρες Al6060, Al356 και Al-7Mg-5Si μέσω διαλυτοποίησης του master composite στην τηγμένη μήτρα. Όπως θα σχολιαστεί και σε επόμενες παραγράφους, λόγω της πολύ ενδιαφέρουσας συμπεριφοράς του κράματος Al-7Mg-5Si, επιλέχθηκε να εξεταστεί η συμπεριφορά του τόσο σε μορφή μονολιθικού κράματος, όσο και σε μορφή σύνθετων. Αρχικές προσπάθειες ενσωμάτωσης μεγάλων ποσοστών TiC κατέδειξαν δυσκολίες όσον αφορά την καθαρότητα του τήγματος. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκε σύνθετο με μήτρα Al-7Mg-Si και ενισχύθηκε με 15 vol% TiC μέσω διαλυτοποίησης του master composite. Με διαλυτοποίηση, επίσης, παρασκευάστηκαν και σύνθετα Al6060-15TiC και Al356-15TiC, προκειμένου να συγκριθούν στη συνέχεια όσον αφορά την αντίστασή τους σε φθορά ολίσθησης (Κεφάλαιο 8) και σε υδατική διάβρωση (Κεφάλαιο 9).

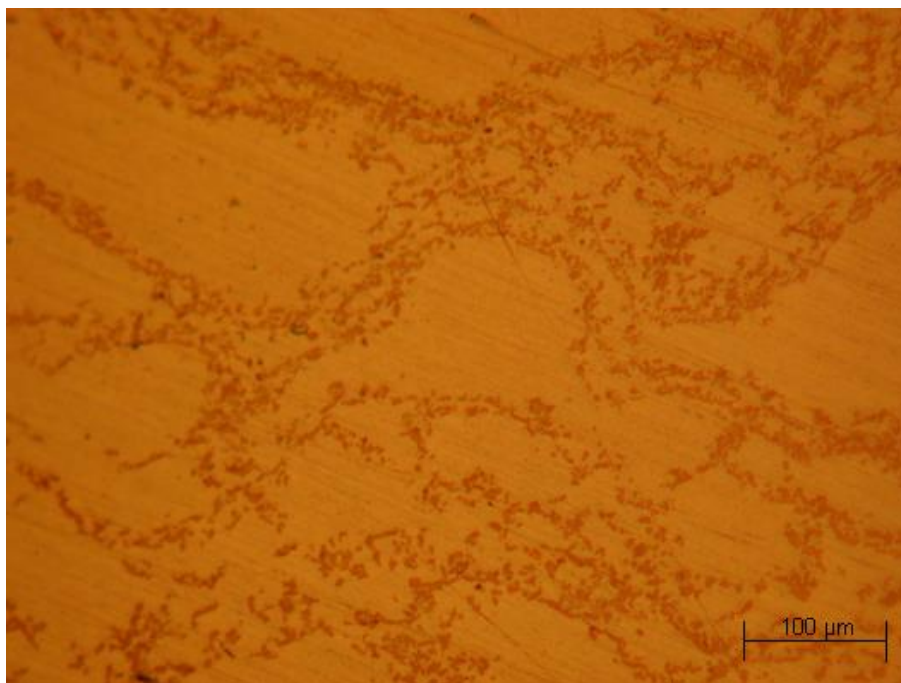
7.1 Επίδραση προσθήκης άλατος KBF_4

Στις Εικόνες 7.1.1 και 7.1.2 παρατίθενται οι μικροδομές μήτρας Al (εμπορικής καθαρότητας 99.7%) στις οποίες έχουν προστεθεί ποσότητες άλατος KBF_4 . Από τις εικόνες γίνεται εύκολα αντιληπτή η ύπαρξη φάσης που προήλθε από την προσθήκη του άλατος. Σημειώνεται

πως οι περιοχές από τις οποίες έχουν ληφθεί οι εικόνες της μικροδομής βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-σκωρίας.



Εικόνα 7.1.1 Οπτική φωτογραφία της μικροδομής κοντά στη διεπιφάνεια του μετάλλου με τη σκωρία. Παρατηρείται η χαρακτηριστική μορφολογία «αλυσίδας» των βοριδίων (x100)

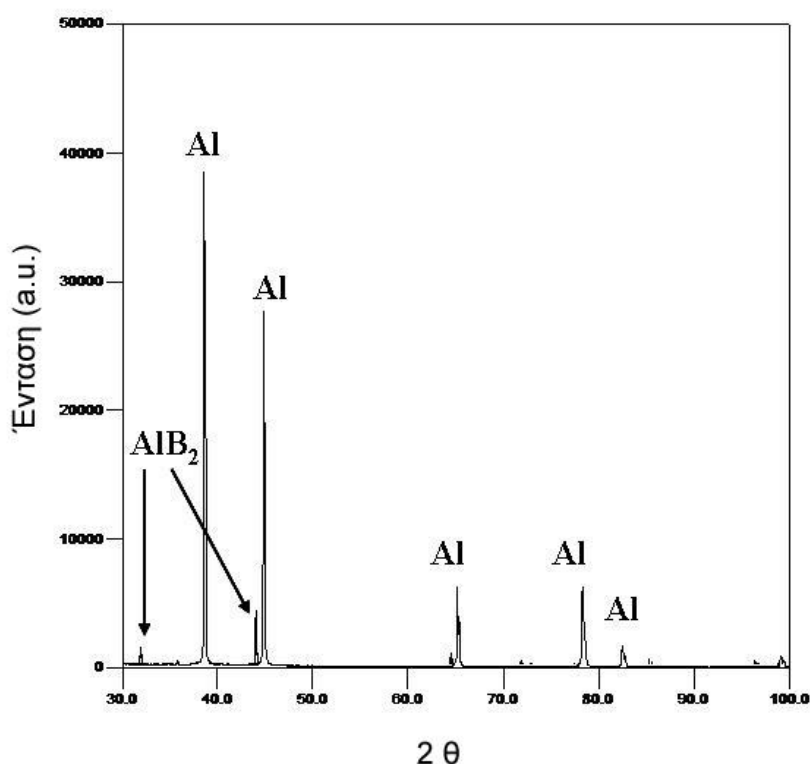


Εικόνα 7.1.2. Οπτική φωτογραφία της μικροδομής όπου φαίνονται οι φάσεις βοριδίων (x200)

Τα κατακρημνίσματα τα οποία προέκυψαν από την προσθήκη του άλατος, σχημάτισαν μια χαρακτηριστική μορφή «αλυσίδας» στη μήτρα, η

οποία πιθανόν να προκύπτει από τη σταδιακή προσθήκη του άλατος και τις αντιδράσεις του με το τηγμένο μέταλλο. Παρόμοιες μορφολογίες ανάπτυξης κατακρημνισμάτων βοριδίων έχουν αναφερθεί στις μελέτες των Fjellstedt et al. [294], Feng et al. [295] και Mahallaway et al. [24]. Λόγω της απουσίας οποιασδήποτε μορφής Ti στη μήτρα, μπορεί να ειπωθεί πως τα εμφανιζόμενα κατακρημνίσματα είναι φάσεις Al-βοριδίων.

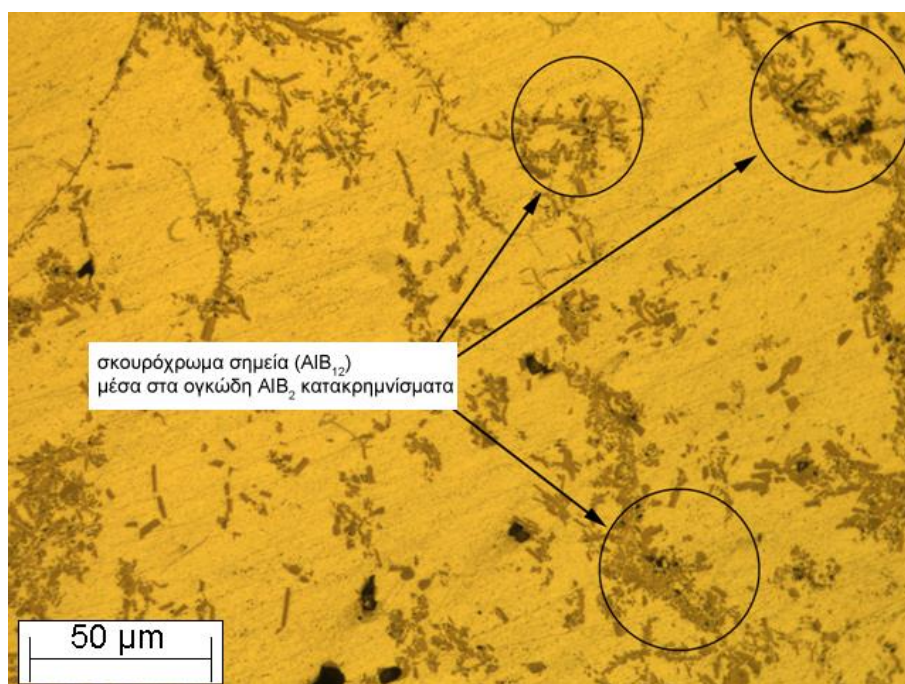
Στην Εικόνα 7.1.3, παρουσιάζεται ένα φάσμα XRD ανάλυσης της μήτρας Al, από το οποίο προκύπτει πως τα κατακρημνίσματα στη μήτρα είναι φάσεις AlB_2 .



Εικόνα 7.1.3 Διάγραμμα XRD ανάλυσης όπου εμφανίζεται η φάση AlB_2 σωματιδίων στη μήτρα

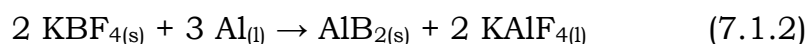
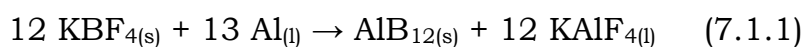
Στην Εικόνα 7.1.4 παρουσιάζεται η κατανομή των σωματιδίων των βοριδίων σε μεγαλύτερη ανάλυση. Παρατηρούνται καθαρά τα ογκώδη κατακρημνίσματα AlB_2 . Η κατανομή των κατακρημνισμάτων αποτελείται από απομονωμένα αλλά και από συσσωματωμένα σωματίδια και η μορφολογία τους ποικίλει από ραβδοειδή ως πεπλατυσμένα σχήματα. Παρόμοιες κατανομές έχουν αναφερθεί και σε άλλες επιστημονικές προσπάθειες [294, 295]. Με μια πιο προσεκτική ματιά γίνεται αντιληπτή η

ύπαρξη σκουρόχρωμων σημείων μέσα στις ογκώδης φάσεις των βοριδίων. Ανάλογη ύπαρξη έχει αναφερθεί και από τον Wang [296]. Τα σκουρόχρωμα σημεία έχουν αναγνωρισθεί ως φάσεις AlB_{12} ενώ το ογκώδες κατακρήμνισμα είναι στοιχειομετρίας AlB_2 . Μια θερμοδυναμική ανάλυση είναι απαραίτητη για την κατανόηση των δυο διαφορετικών φάσεων βοριδίων.



Εικόνα 7.1.4 Οπτική φωτογραφία που παρουσιάζει τις φάσεις βοριδίων σε μεγαλύτερη ανάλυση (x500). Παρατηρείται η παρουσία σκοτεινών σημείων (AlB_{12}) μέσα στα ογκώδη κατακρήμνισματα AlB_2 (x500)

Σύμφωνα με τον Wang, υπάρχουν δύο πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ KBF_4 και υγρό Al :



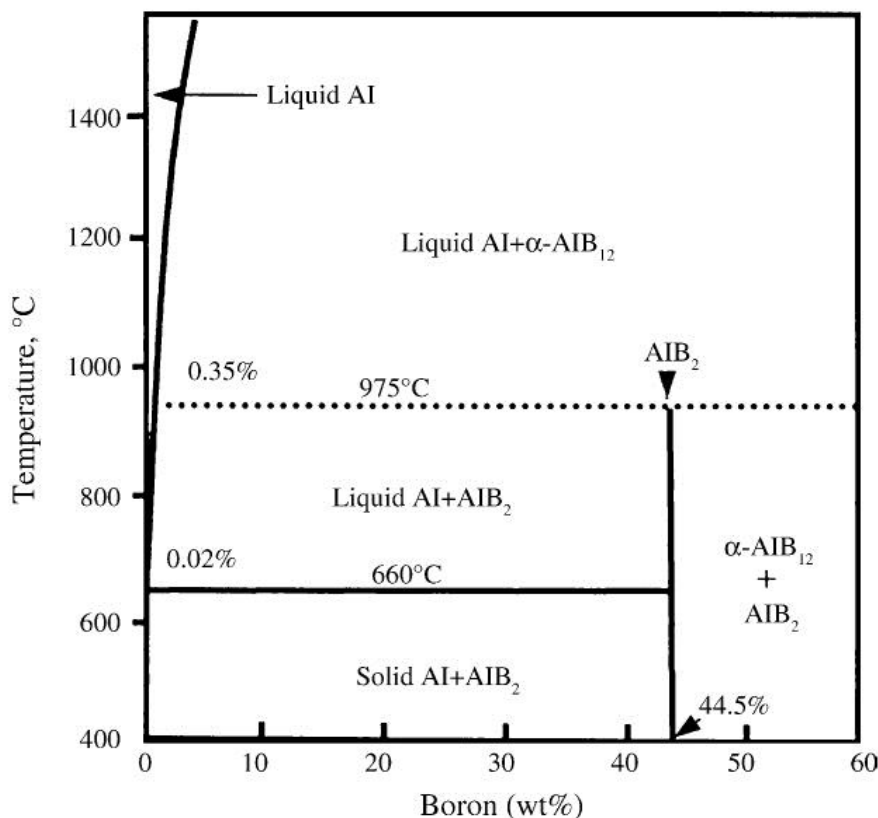
Βάση της ίδιας έρευνας, η ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων 7.1.1 και 7.1.2, για 1 mol KBF_4 είναι:

$$\Delta G_{(1)} = -214.6 \text{ kJ/mol} + 9T \text{ J/mol} \quad (7.1.3)$$

$$\Delta G_{(2)} = -267.9 \text{ kJ/mol} + 16.45T \text{ J/mol} \quad (7.1.4)$$

Για τις συνθήκες τήξης και χύτευσης της παρούσας προσπάθειας (δηλαδή, $820 \text{ }^\circ\text{C} = 1093 \text{ K}$), από τις εξισώσεις 7.1.3 και 7.1.4 προκύπτουν $\Delta G_{(1)} = -204.8 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta G_{(2)} = -249.9 \text{ kJ/mol}$, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές δηλώνουν πως μεταξύ των διαφορετικών

φάσεων βοριδίων, η φάση AlB_2 είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή ενώ η φάση AlB_{12} δεν θα έπρεπε να εμφανιστεί, τουλάχιστον στις παρούσες θερμοκρασίες. Οι υπολογιζόμενες τιμές (και συνεπώς η φάση που αναμένεται να σχηματιστεί) συμφωνούν με τις προβλέψεις του δυαδικού διαγράμματος φάσεων Al-B (Εικόνα 7.1.5).



Εικόνα 7.1.5 Διάγραμμα φάσεων Al-B [296]

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων ο σχηματισμός AlB_{12} αναμένεται για συγκεντρώσεις B κάτω από 44.5 wt% και για θερμοκρασίες πάνω από 975 °C, ενώ κατά τη ψύξη του, μέσω μιας περιτηκτικής αντίδρασης θα διαλυθεί σε υγρό Al και σε φάση AlB_2 . Έτσι λοιπόν αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον η ύπαρξη της φάσης AlB_{12} στο εξεταζόμενο υλικό. Υπάρχουν δύο θεωρίες που πιθανόν να επεξηγούν την ύπαρξη του AlB_{12} :

- a) σύμφωνα με τους Murty et al. [297] η αντίδραση μεταξύ του KBF_4 και του υγρού Al είναι υψηλά εξώθερμη κάτι που σημαίνει πως κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-σκωρίας η

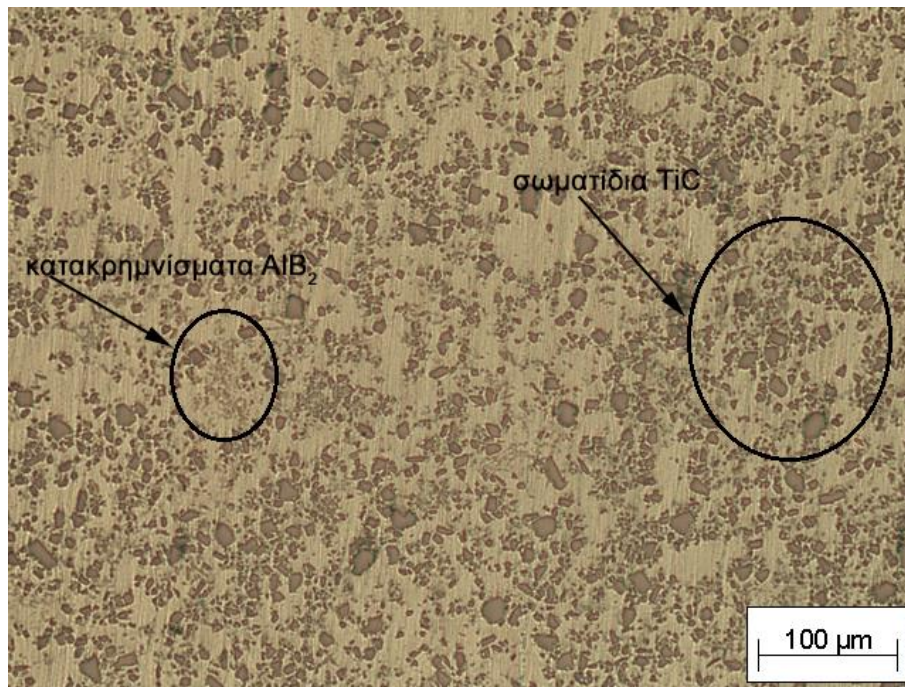
θερμοκρασία αυξάνεται σημαντικά, προσεγγίζοντας τα επίπεδα του σχηματισμού του AlB_{12} .

- b) ο σχηματισμός του υγρού στρώματος σκωρίας $KAlF_4$ και ο χαμηλός ρυθμός διάχυσης του B στο υγρό Al, όπως αναφέρεται από τους Prasad et al. [298], οδηγούν στη δημιουργία υψηλής συγκέντρωσης B, κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-σκωρίας, σε επίπεδα (πάνω από 44.5 wt%) όπου η φάση AlB_{12} είναι σταθερή σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων. Ο σχηματισμός της «αλυσίδας» των βοριδίων στις Εικόνες 7.1.1 και 7.1.2, θα μπορούσε να οφείλεται σε ανάλογες τοπικές αυξήσεις της συγκέντρωσης των B.

Παρά το γεγονός ότι αυτές οι δύο παρατηρήσεις μπορούν να εξηγήσουν το σχηματισμό του AlB_{12} , στην πραγματικότητα δεν μπορούν να εξηγήσουν την παρουσία του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο Wang αποδίδει την ύπαρξη της AlB_{12} φάσης σε λόγους κινητικής και χαμηλών ρυθμών διάλυσης του κατά την περιτηκτική αντίδραση.

7.2 Επίδραση ταυτόχρονης προσθήκης άλατος KBF_4 και TiC σωματιδίων ενίσχυσης σε υψηλό ποσοστό

Στην Εικόνα 7.2.1 παρουσιάζεται η μικροδομή του παραγόμενου σύνθετου υλικού μετά την ταυτόχρονη προσθήκη KBF_4 και TiC στο λιωμένο μέταλλο. Παρατηρείται υψηλό κλάσμα όγκου των TiC σωματιδίων ως αποτέλεσμα μερικής καθίζησης. Το μέγεθός τους ποικίλει από μέτριο έως αρκετά μικρό και το σχήμα τους θυμίζει γωνιώδης χοντρόκοκκα σωματίδια. Η κατανομή τους θα μπορούσε να θεωρηθεί αρκετά ομοιογενής, ενώ δεν παραλείπεται και η ύπαρξη κάποιων συσσωματωμάτων.



Εικόνα 7.2.1 Οπτική φωτογραφία της δομής του σύνθετου. Παρατηρούνται, TiC σωματίδια διαφορετικών μεγεθών και υψηλού κλάσματος όγκου, λεπτού μεγέθους AlB₂ σωματίδια, ενώ δεν φαίνονται προϊόντα οποιασδήποτε αντίδρασης (x200).

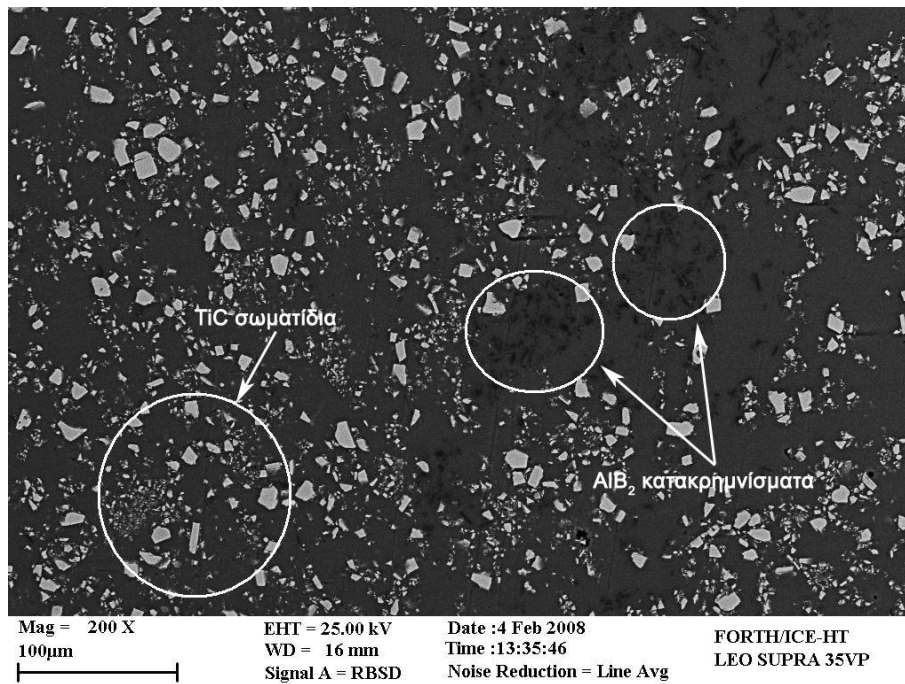
Η ύπαρξη των συσσωματωμάτων οφείλεται στην έλλειψη εντατικής ανάδευσης και στην αύξηση του ιξώδους του τήγματος λόγω της παρουσίας υψηλού ποσοστού της κεραμικής φάσης ενίσχυσης [299]. Αυτοί οι δύο λόγοι καθιστούν το τήγμα αλουμινίου ανήμπορο στη διείσδυση μεταξύ των συσσωματωμάτων των πρόδρομων υλικών και τη διάλυσή τους. Η εκτεταμένη μηχανική ανάδευση είναι μια αρκετά γνωστή μέθοδος στη χύτευση σύνθετων υλικών μήτρας αλουμινίου και ο κύριος σκοπός της είναι η δημιουργία τάσεων ικανών στο να παγιδεύσουν τα σωματίδια ενίσχυσης στο υγρό κράμα, όσο και στο να διασπάσουν τυχόντα συσσωματώματα. Στην παρούσα εργασία ωστόσο δεν χρησιμοποιήθηκαν παρόμοιες μέθοδοι ανάδευσης.

Ο κύριος μηχανισμός για την ενσωμάτωση των κεραμικών φάσεων ενίσχυσης στο υγρό μέταλλο βασίστηκε στα θερμοδυναμικά και διαβροχικά χαρακτηριστικά των εμπλεκόμενων φάσεων, σε μια προσπάθεια εξακρίβωσης της δυναμικής του KBF₄ άλατος στην επίτευξη ενός τέτοιου εγχειρήματος. Για αυτό και οποιαδήποτε χρήση ενός άλλου μηχανισμού ενσωμάτωσης, όπως η μηχανική ανάδευση, θα αλλοίωνε τα

χαρακτηριστικά των αλάτων κατά την ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων.

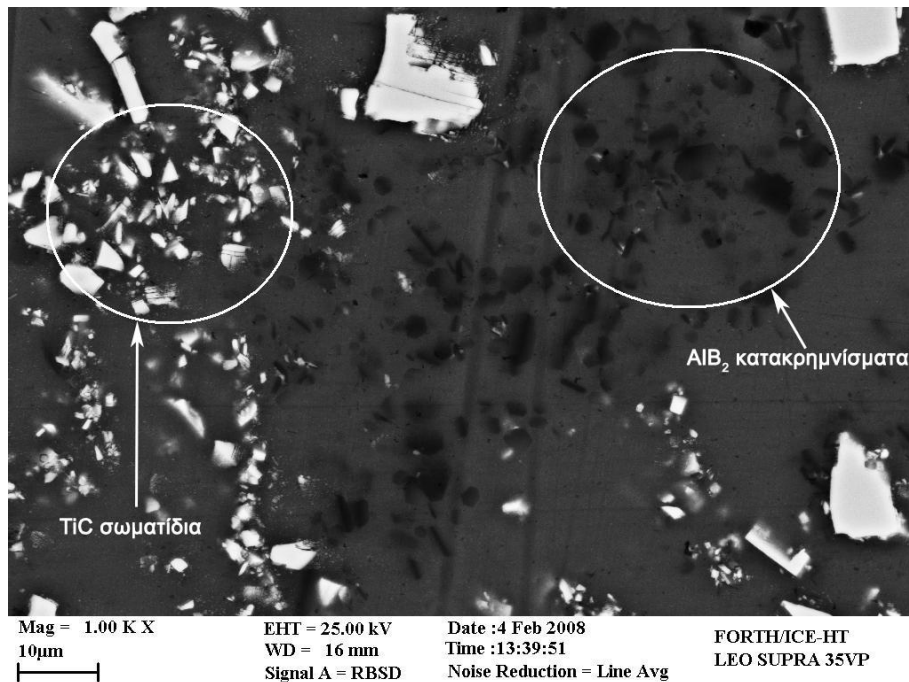
Παράλληλα στην Εικόνα 7.2.1 είναι ευδιάκριτα τα κατακρημνίσματα AlB_2 , λεπτού μεγέθους, διασκορπισμένα στη μήτρα του σύνθετου, παρουσιάζοντας ωστόσο κάποια συσσωματώματα τοπικής έκτασης. Τα συσσωματώματα μπορεί να προέρχονται από την έλλειψη έντονης ανάδευσης αλλά και από την αύξηση του ιξώδους του υγρού μετάλλου. Το μέγεθος τους είναι λεπτότερο από τα TiC σωματίδια και το σχήμα τους ποικίλει από αδρομερείς ισοαξονικούς κόκκους έως πιο επιμήκης μορφολογίες. Ο σχηματισμός τους μπορεί να βασιστεί στη θεωρία σχηματισμού των TiC συσσωματωμάτων, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Αξίζει να σημειωθεί πως ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των AlB_2 κατακρημνισμάτων δεν συνδέονται με την παρουσία των TiC σωματιδίων κάτι που σημαίνει πως τα τελευταία δεν λειτουργούν ως πιθανές περιοχές πυρηνοποίησης των AlB_2 .

Στην Εικόνα 7.2.2 παρουσιάζεται η μικροδομή του σύνθετου υλικού όπως μελετήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (BSC mode). Εύκολα θα μπορούσε να ειπωθεί πως η κατανομή των TiC σωματιδίων (λευκά σωματίδια) είναι αρκετά ομοιογενής, με τα λεπτότερα σε μέγεθος σωματίδια να τείνουν προς το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Επιπρόσθετα, τα AlB_2 κατακρημνίσματα (σκουρόχρωμες φάσεις) επίσης τείνουν προς το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Σε κάποιες περιπτώσεις ωστόσο, είναι δύσκολος ο εντοπισμός τους λόγω της παρόμοιας με τη μήτρα του υλικού, σύνθεσής τους. Μορφολογικά, τα AlB_2 κατακρημνίσματα είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα στις εργασίες των Wang [296], Murty et al. [297] και Mahallaway et al. [24]. Από την επεξεργασία της εικόνας της μικροδομής μέσω του λογισμικού προγράμματος “Image analysis”, βρέθηκε πως η παρουσία των AlB_2 κατακρημνισμάτων κυμαίνεται μεταξύ 6 και 8 vol%.



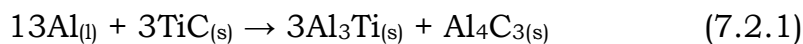
Εικόνα 7.2.2 Μικροδομή του σύνθετου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (BSC mode). Παρατηρείται η τελική κατανομή των TiC και AlB₂ φάσεων στη μήτρα του σύνθετου

Μια μελέτη της παραπάνω μικροδομής σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, αποκαλύπτει πως δεν υπάρχουν προϊόντα αντίδρασης στις περιοχές γύρω από τα TiC σωματίδια, τουλάχιστον σε αυτήν την κλίμακα της μεγέθυνσης (Εικόνα 7.2.3). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η αντιδραστικότητα μεταξύ των TiC σωματιδίων και του υγρού Al είναι περιορισμένη ή, με άλλα λόγια, τα TiC σωματίδια παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής. Θα ήταν ωστόσο ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί επιπλέον μελέτη στην ιδέα της σταθερότητας των TiC σωματιδίων υπό τις παρούσες συνθήκες παρασκευής των σύνθετων υλικών.



Εικόνα 7.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (BSC mode) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Δεν παρατηρείται προϊόν αντίδρασης-διάλυσης των TiC σωματιδίων

Η πιο κοινή αντίδραση που χαρακτηρίζει την αντιδραστικότητα του λιωμένου Al με τα TiC σωματίδια, περιγράφεται ως εξής:



Η παραπάνω εξίσωση, σε συνδυασμό με την πλούσια σε Al γωνία του Al-Ti-C τριαδικού διαγράμματος φάσεων, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές [300-303] με σκοπό να εκτιμηθεί ο σχηματισμός και η σταθερότητα των εμπλεκόμενων φάσεων. Οι Contreras et al. [304, 305] υπολόγισαν πως η ελεύθερη ενέργεια της εξίσωσης παίρνει τις παρακάτω τιμές:

$$\Delta G = -2.14 \text{ kJ στους } 750 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta G = +9.71 \text{ kJ στους } 800 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta G = +33.62 \text{ kJ στους } 900 \text{ }^\circ\text{C}$$

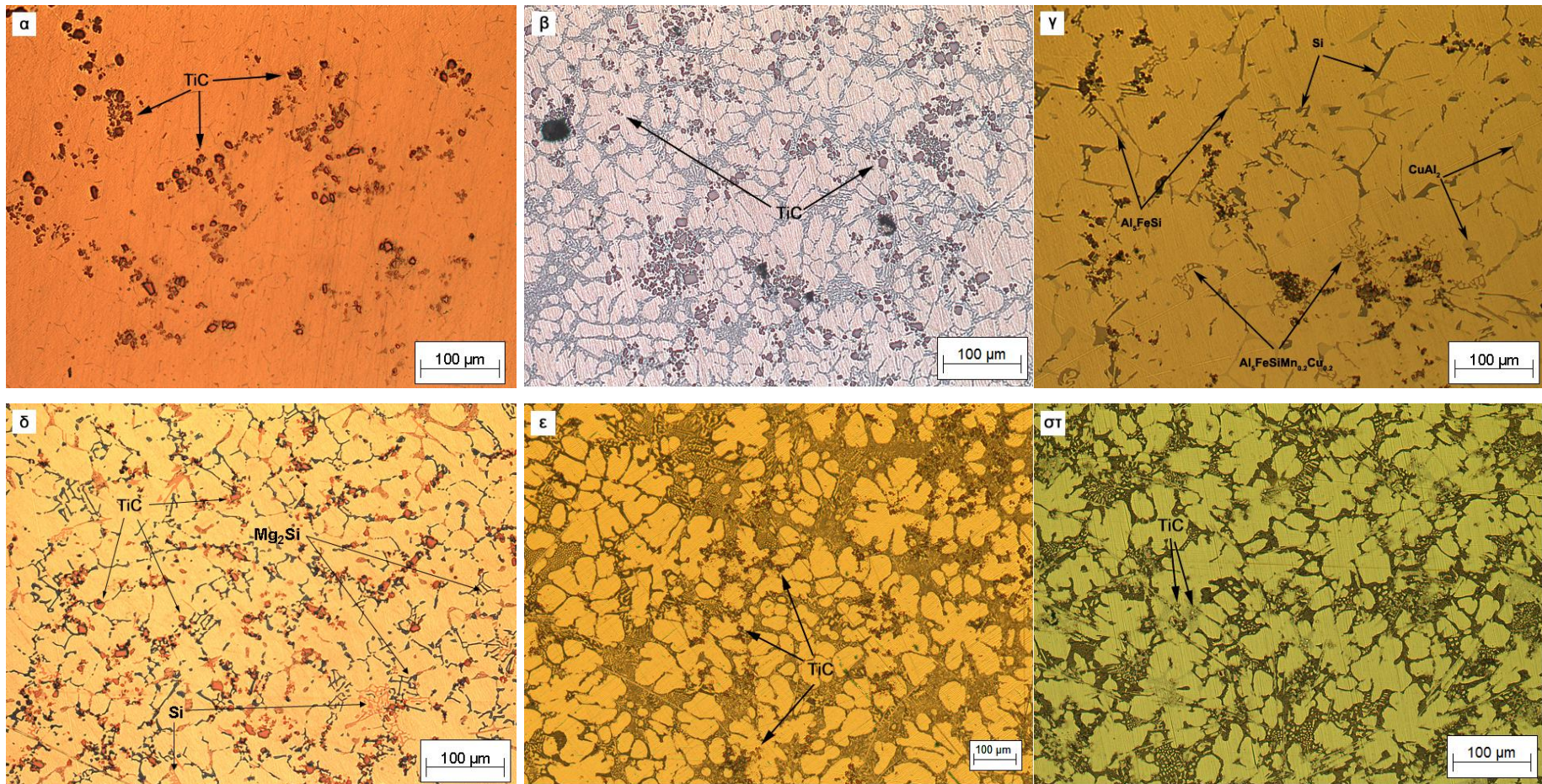
για κάθε mol Al_4C_3 , αντίστοιχα. Από τους παραπάνω υπολογισμούς συμπεραίνεται πως η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση 7.2.1, είναι θερμοδυναμικά επιθυμητή κοντά στους 750 °C. Τέτοιοι υπολογισμοί οδηγούν στο συμπέρασμα πως σε θερμοκρασίες πάνω από τους 750 °C (περιλαμβάνοντας και τη θερμοκρασία εκτέλεσης των χυτεύσεων στην παρούσα εργασία, 830 °C) οι φάσεις Al_4C_3 και Al_3Ti δεν

είναι θερμοδυναμικά σταθερές και μπορούν να σχηματιστούν μόνο κατά την ψύξη.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούν την έλλειψη εκτενούς αντιδραστικότητας που παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.2.2. Είναι λογικό λοιπόν να ειπωθεί πως οι φάσεις Al_4C_3 και Al_3Ti πιθανόν σχηματίζονται κατά τη ψύξη, αλλά σε περιορισμένη έκταση, όχι εύκολα διακριτές στις παρούσες μεγεθύνσεις, λόγω του μικρού χρόνου απόψυξης των υλικών. Παρατεταμένοι χρόνοι της παραγωγικής διαδικασίας μπορούν να οδηγήσουν σε ισχυρότερες αντιδράσεις όπως έχουν αναφερθεί σε ανάλογες έρευνες [304-307].

7.3 Παρασκευή σύνθετων υλικών με απευθείας προσθήκη άλατος KBF_4 και σωματιδίων TiC - Ανάλυση μικροδομών

Η Εικόνα 7.3.1 δείχνει τις μικροδομές των $Al6060$, $Al356$, $Al319$, $Al7Mg5Si$, $Al20Cu$ και $Al20Cu(FeNi)$ τα οποία ενισχύθηκαν με σωματίδια TiC μέσω απευθείας προσθήκης άλατος KBF_4 και σωματιδίων κεραμικής ενίσχυσης.



Εικόνα 7.3.1 Μικροδομές των σύνθετων υλικών όπως εμφανίζονται στο οπτικό μικροσκόπιο. **α)** Al6060-TiC, **β)** Al356-TiC, **γ)** Al319-TiC, **δ)** Al7Mg5Si-TiC, **ε)** Al20Cu-TiC και **στ)** Al20Cu(FeNi)-TiC (x200)

Η κατανομή των σωματιδίων ενίσχυσης είναι ικανοποιητικά ομοιογενής και αποτελείται τόσο από μεμονωμένα σωματίδια όσο και από συσσωματώματα αυτών. Τα σωματίδια ενίσχυσης εντοπίζονται, κυρίως, στα όρια των κόκκων. Στην περίπτωση των σύνθετων Al356-TiC και Al20Cu-TiC (Εικόνες 7.3.1β και ε, αντίστοιχα), τα συσσωματώματα των σωματιδίων είναι εντοπισμένα στα όρια των κόκκων ενώ τα μεμονωμένα σωματίδια εντοπίζονται τόσο στα όρια των κόκκων, όσο και στο εσωτερικό τους. Η παρουσία των συσσωματωμάτων μπορεί να οφείλεται σε τρεις πιθανούς λόγους:

- i. μη διασπασμένα συσσωματώματα σωματιδίων από την πρώτη ύλη τα οποία δεν διασπάστηκαν κατά την είσοδό τους στο τήγμα,
- ii. συσσωμάτωση σωματιδίων στο τήγμα πριν τη στερεοποίηση λόγω πτωχής διαβροχής μεταξύ τήγματος και κεραμικής φάσης και
- iii. συσσωμάτωση λόγω απόθησης των μεμονωμένων σωματιδίων από το μέτωπο στερεοποίησης κατά τη διάρκεια της ψύξης.

Από τους τρεις αυτούς λόγους, ο δεύτερος δεν έχει ισχύ καθόσον η φύση της κατεργασίας παρασκευής είναι τέτοια που εξασφαλίζει την εκδήλωση των πραγματικών διαβροχικών χαρακτηριστικών μεταξύ υγρού μετάλλου-κεραμικής φάσης τα οποία, όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, για το σύστημα Al-TiC είναι πολύ καλά.

Μετρήσεις περιεκτικότητας των σωματιδίων TiC με λογισμικό ανάλυσης εικόνας, κατέδειξαν συγκεντρώσεις της τάξης 3.5-4.5 vol%, δηλαδή ποσοστά ενσωμάτωσης περίπου 70-90 %. Τέτοιας τάξεως ενσωμάτωση θεωρείται πολύ υψηλή. Οι ενσωματώσεις αυτές είναι παρόμοιες για όλα τα παρασκευασθέντα σύνθετα. Αυτή η παρατήρηση πιθανώς να δείχνει ότι οι διαφορετικές χημικές συστάσεις των επιμέρους κραμάτων δεν έχουν κάποια σημαντική επίδραση στη διαβροχή με τα σωματίδια TiC. Μια τέτοια θεώρηση, αν και σε πρώτη εξέταση αντιβαίνει τα όσα είναι γνωστά για την επίδραση των κραματικών στοιχείων στη διαβροχή Al-TiC, εντούτοις είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του

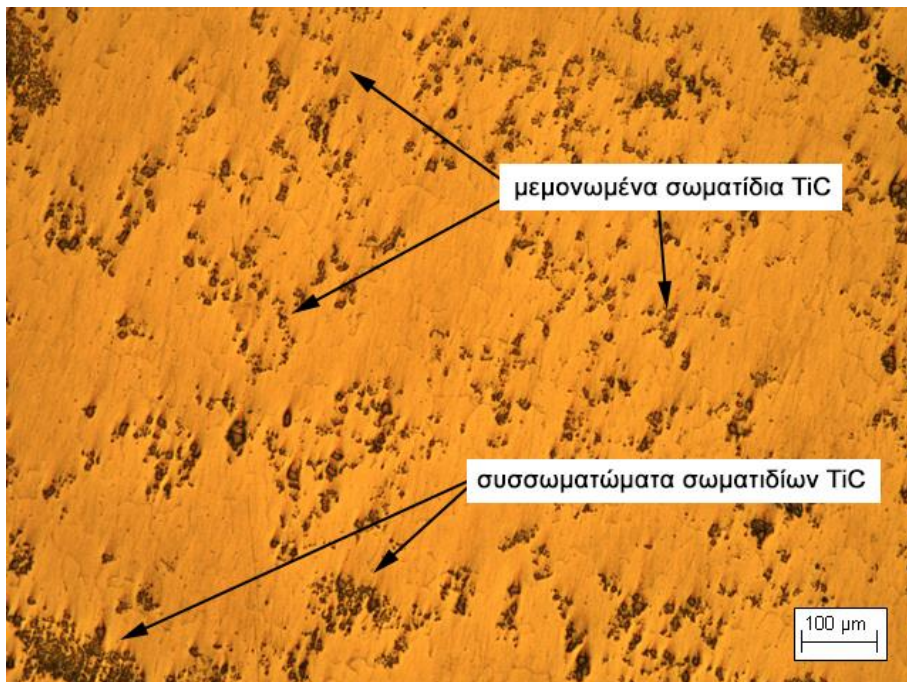
Contreras ^[38] και των Contreras et al. ^[305]: κραματικά στοιχεία, όπως Cu και Mg, αλλάζουν την επιφανειακή τάση του Al και βελτιώνουν τη διαβροχή. Η βελτίωση της διαβροχής εκδηλώνεται με μείωση της γωνίας επαφής με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, όπως διαπιστώνεται από τις εργασίες αυτές στα πρώτα στάδια των πειραμάτων διαβροχής, οι γωνίες επαφής των κραμάτων Al-Cu και Al-Mg είναι ίδιες με το καθαρό Al. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα συστήματα Al-Cu-TiC και Al-Mg-TiC και γενικά το σύστημα Al-TiC είναι γενικά συστήματα αντίδρασης, δηλαδή η αλλαγή της γωνίας επαφής γίνεται λόγω χημικής αντίδρασης, η οποία απαιτεί κάποιο χρονικό διάστημα για να πραγματοποιηθεί. Επιπρόσθετα, αν ληφθεί υπόψη και ο μικρός χρόνος της διαδικασίας παρασκευής, είναι λογικό να μην παρατηρηθούν μεγάλες διαφοροποιήσεις στη διαβροχή και επομένως στην ενσωμάτωση των κεραμικών φάσεων στη μεταλλική μήτρα.

Από την Εικόνα 7.3.1 φαίνεται επίσης ότι στα περισσότερα συστήματα, αναπτύσσεται ένας μεγάλος αριθμός ενδομεταλλικών και ευτηκτικών φάσεων, τα οποία πιθανόν δεν είναι ανεξάρτητα της παρουσίας του TiC. Επομένως, προκειμένου να μελετηθούν σε μεγαλύτερη έκταση, τόσο ο σχηματισμός τέτοιων φάσεων αλλά και τα φαινόμενα που σχετίζονται με τη στερεοποίηση, παρασκευάστηκαν ανάλογα σύνθετα υλικά με διαλυτοποίηση, με την προσθήκη master composite στις ίδιες μεταλλικές μήτρες ώστε να περιοριστεί η πιθανή επίδραση άλατος στα φαινόμενα αυτά. Η προσθήκη του Al6060-TiC master composite προκαλεί μια μεταβολή στις συστάσεις των αρχικών κραμάτων, οι οποίες όμως είναι τόσο μικρές που δεν μεταβάλλουν τη συμπεριφορά τους κατά την απόψυξη σε σχέση με τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με απευθείας προσθήκη KBF₄ και TiC. Η μελέτη των σύνθετων με διαλυτοποίηση ακολουθεί στις επόμενες παραγράφους (Παράγραφος 7.4).

7.4 Παρασκευή σύνθετων υλικών με διαλυτοποίηση - Ανάλυση μικροδομών

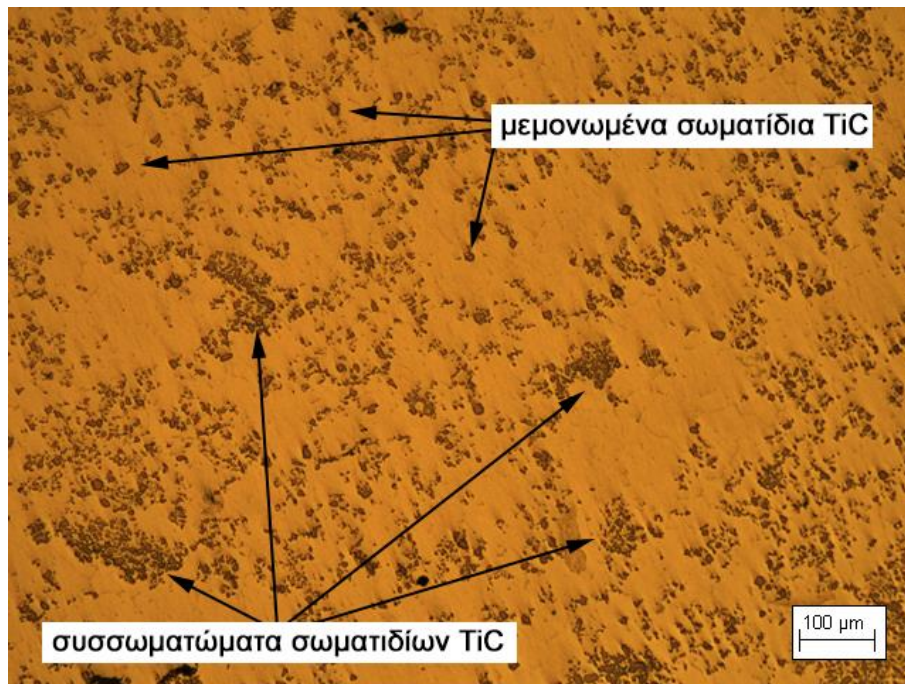
7.4.1 Σύνθετα Al6060-5TiC και Al6060-15TiC

Στην Εικόνα 7.4.1 παρουσιάζεται η μικροδομή του σύνθετου Al6060 ενισχυμένο με TiC (5 vol%) κεραμικά σωματίδια. Η διασπορά των σωματιδίων είναι ικανοποιητικά ομοιόμορφη αποτελούμενη από μεμονωμένα αλλά και από συσσωματωμένα σωματίδια. Η ενσωμάτωση προσεγγίζει το 100% της στοχευμένης συγκέντρωσης, όπως κατέδειξε η μέτρηση της περιεκτικότητας TiC με “Image analysis”, γεγονός που φανερώνει την υψηλή αποτελεσματικότητα της μεθόδου της διαλυτοποίησης. Τα απομονωμένα σωματίδια αλλά και τα συσσωματώματά τους είναι εντοπισμένα στα όρια των κόκκων Al.



Εικόνα 7.4.1 Μεμονωμένα και συσσωματωμένα TiC σωματίδια εξ' ίσου διασκορπισμένα σε μήτρα Al6060 (x100)

Η μικροδομή ενός σύνθετου Al-TiC με υψηλό κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης (15 vol%) απεικονίζεται στην Εικόνα 7.4.2. Η ανάλυση της εικόνας κατέδειξε την πολύ υψηλή ένσωματωση της τάξης του 90-100% της στοχευμένης συγκέντρωσης, γεγονός που καταδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου της διαλυτοποίησης.



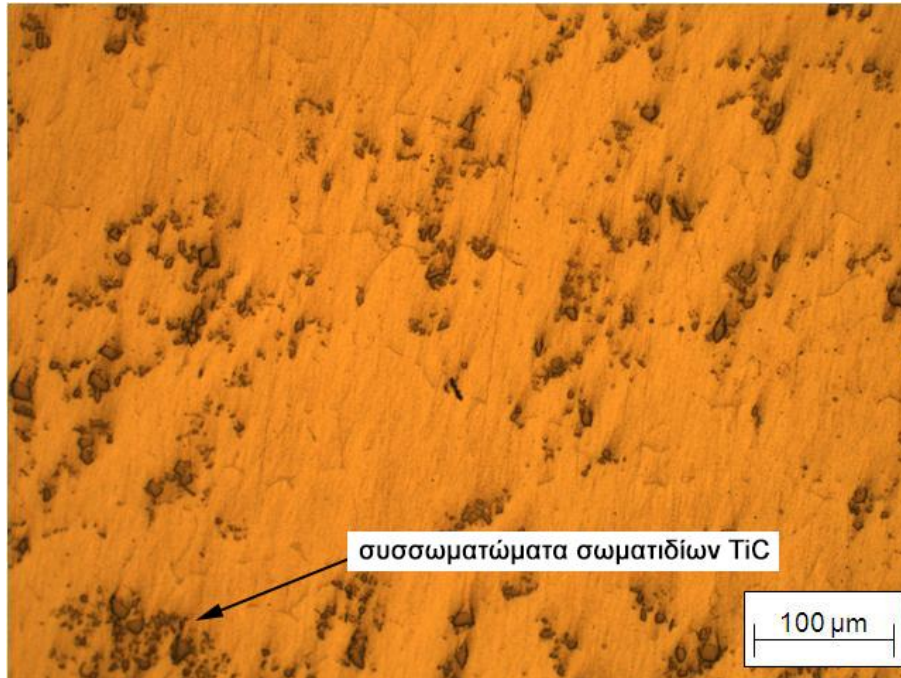
Εικόνα 7.4.2 Μικροδομή του Al6060-TiC σύνθετου με υψηλό ποσοστό φάσης ενίσχυση, 15 vol% (x100)

Μεγαλύτερες μεγεθύνσεις των δύο σύνθετων υλικών παρουσιάζονται στις Εικόνες 7.4.3 και 7.4.4. Από τις εικόνες των μικροδομών προκύπτει πως, σε αντίθεση με ότι παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους και στα δύο σύνθετα απουσιάζουν τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης του άλατος KBF_4 με τη μήτρα. Η απουσία των δευτερογενών φάσεων πιθανόν να δικαιολογείται ως εξής: ο πιθανός φορέας $\text{AlB}_2/\text{AlB}_{12}$ στο τήγμα θα μπορούσε να είναι το master composite καθόσον δεν χρησιμοποιήθηκε KBF_4 κατά την παρασκευή του. Η επαναδιαλυτοποίησή του και η αραίωσή του σε καθαρό τήγμα Al6060 πιθανόν να οδήγησε είτε σε μερική επαναδιαλυτοποίηση των προϋπαρχόντων κρυστάλλων $\text{AlB}_2/\text{AlB}_{12}$ είτε σε μείωση της περιεκτικότητας σε χαμηλά ποσοστά λόγω αραίωσης με αποτέλεσμα την αδυναμία εντοπισμού τους σε αυτές τις μεγεθύνσεις.

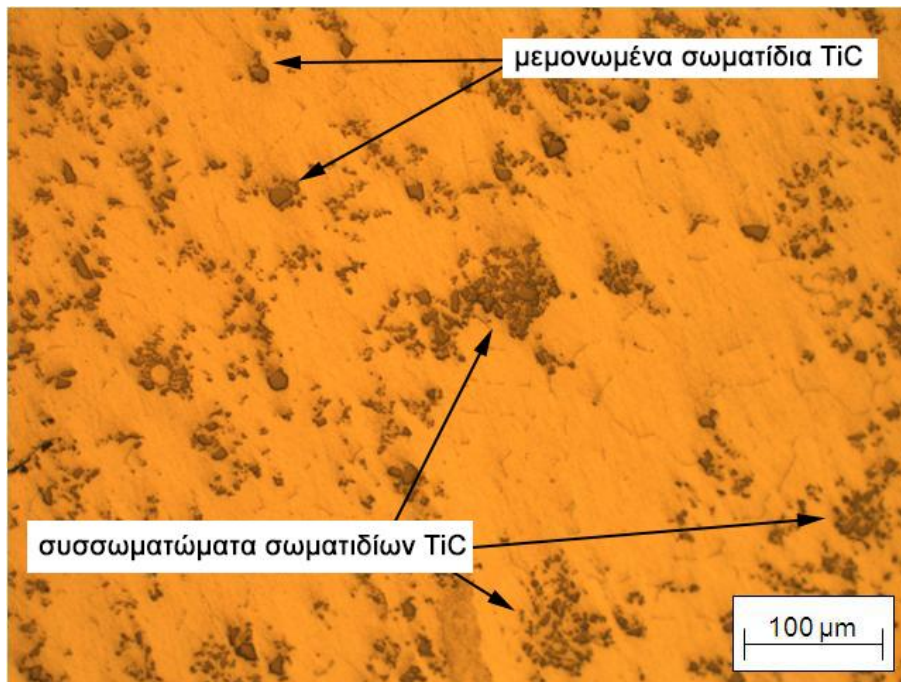
Σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις τους πρέπει να είναι πολύ χαμηλές και δεν επηρεάζουν τη συμπεριφορά του σύνθετου σε σχέση με την επίδραση της κύριας φάσης ενίσχυσης, δηλαδή του TiC.

Η κατανομή των σωματιδίων και στις δύο περιπτώσεις είναι ομοιόμορφη και σχετικά ομοιογενής, διακρίνοντας τόσο μεμονωμένα

σωματίδια όσο και συσσωματώματα αυτών. Η έκταση των συσσωματωμάτων είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του σύνθετου Al6060-15TiC, γεγονός αναμενόμενο για λόγους που περιγράφηκαν προηγουμένως.



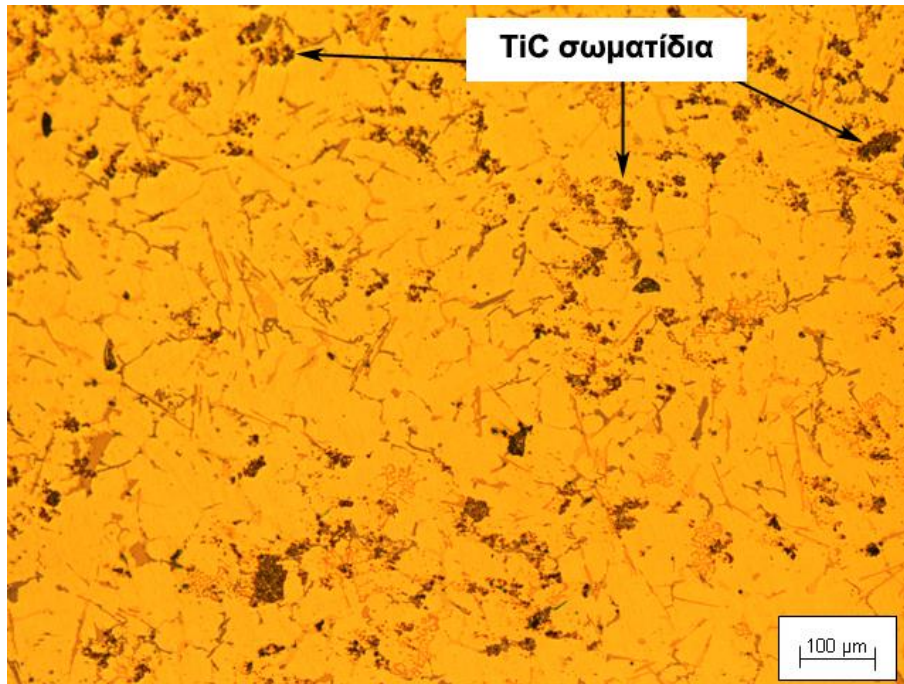
Εικόνα 7.4.3 Μικροδομή σύνθετου Al6060-5TiC (x200). Είναι χαρακτηριστική η απουσία προϊόντων αντίδρασης των αλάτων με τη μήτρα του σύνθετου



Εικόνα 7.4.4 Μικροδομή σύνθετου Al6060-15TiC (x200). Απουσία προϊόντων αντίδρασης των αλάτων με τη μήτρα Al

7.4.2 Σύνθετο Al319-5TiC

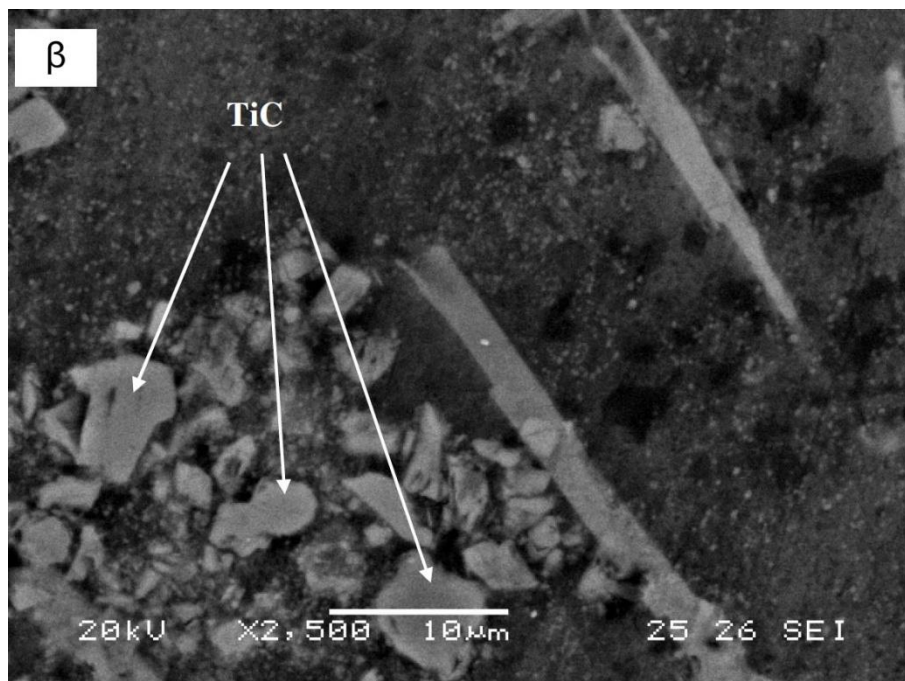
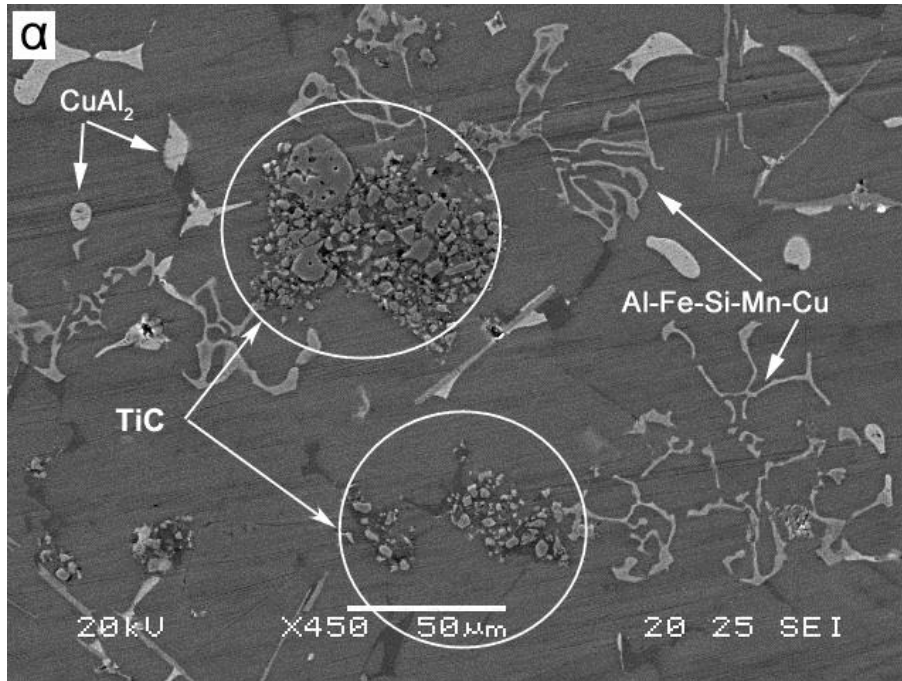
Η οπτική μικρογραφία της μικροδομής του σύνθετου Al319-TiC σε σχετικά χαμηλή μεγέθυνση, παρατίθεται στην Εικόνα 7.4.5. Με τη βοήθεια του λογισμικού “Image analysis” υπολογίστηκε πως το ποσοστό της φάσης ενίσχυσης στο εσωτερικό του υλικού ανέρχεται μεταξύ 4-4.5 vol% γεγονός που υποδηλώνει ενσωμάτωση της τάξης του 80-90%, δηλαδή πολύ υψηλή.

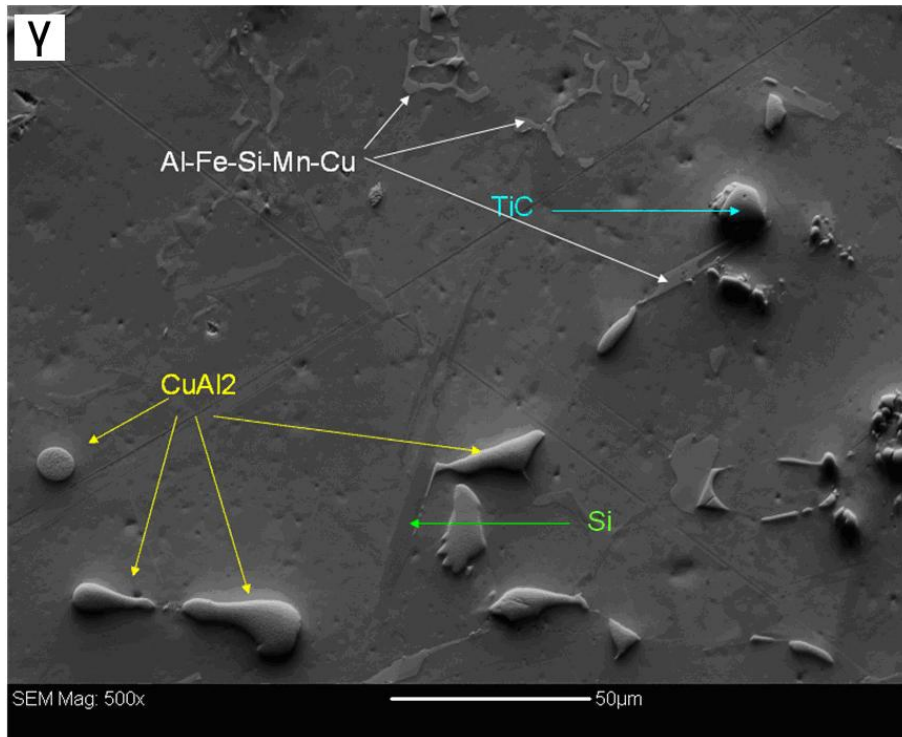


Εικόνα 7.4.5 Οπτική φωτογραφία που περιγράφει τη μικροδομή του σύνθετου Al319-(4-4.5)% TiC. Τα TiC σωματίδια είναι εντοπισμένα στα όρια των κόκκων (περιοχές που στερεοποιήθηκαν τελευταίες). Επίσης είναι ευδιάκριτες διάφορες άλλες φάσεις (x100)

Η μικροδομή αποτελείται από πρωτογενείς α-κόκκους, TiC σωματίδια και διάφορες άλλες φάσεις οι οποίες θα επεξηγηθούν στη συνέχεια. Τα TiC σωματίδια εμφανίζονται να έχουν μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή αποτελούμενη από μεμονωμένα σωματίδια αλλά και συσσωματώματα αυτών. Η μεγάλη πλειοψηφία των TiC σωματιδίων, σε κάθε μορφή, εντοπίζονται στις περιοχές που στερεοποιήθηκαν τελευταίες (για παράδειγμα, στα όρια των πρωτογενών α-κόκκων). Τα TiC σωματίδια δεν δρουν ως περιοχές πυρηνοποίησης των α-κόκκων. Ο μέσος όρος των μεγεθών των πρωτογενών α-κόκκων είναι κοντά στα 100 μm.

Μια εικόνα της μικροδομής του σύνθετου μετά από εξέταση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δίνεται στις Εικόνες 7.4.6α-γ. Η διεπιφάνεια μήτρας-κεραμικής φάσης δεν εμφανίζει (τουλάχιστον σε αυτήν τη μεγέθυνση) καμία ένδειξη αντίδρασης υποβάθμισης των σωματιδίων προς το σχηματισμό άλλων φάσεων, όπως Al_3Ti ή Al_4C_3 .





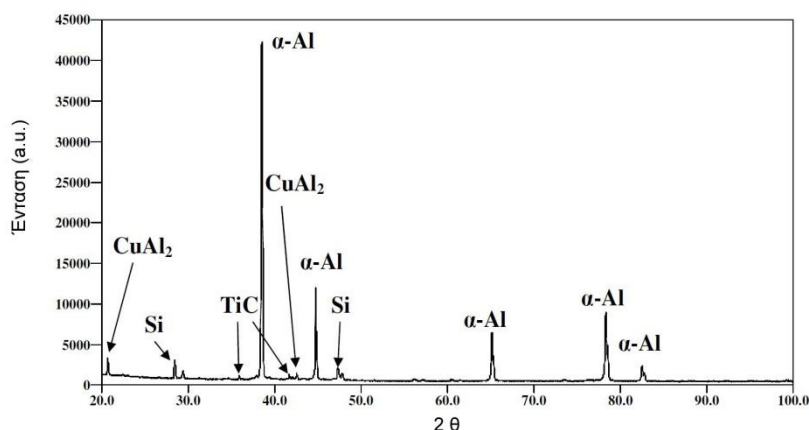
Εικόνα 7.4.6 SEM εξέταση της μικροδομής του σύνθετου Al319-(4-4.5)% TiC. **α)** x450, **β)** 2500, **γ)** EBSD. Δεν υπάρχουν ίχνη αντίδρασης του TiC με τη μήτρα

Εκτός από τις αντιδράσεις με το κυρίως τήγμα κατά τη στερεοποίηση, τα TiC σωματίδια έρχονται αντιμέτωπα και με το μέτωπο στερεοποίησης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην κατανομή των σωματιδίων και στην τελική μορφολογία του σύνθετου.

Τα TiC σωματίδια στο εσωτερικό της μήτρας εντοπίζονται στα όρια των πρωτογενών α-κόκκων μαζί με ευτηκτικές και ενδομεταλλικές φάσεις, Εικόνα 7.4.5. Η φύση αυτών των φάσεων αναλύεται παρακάτω. Εν τούτοις, η πρώτη φάση που στερεοποιείται είναι η πρωτογενής-α φάση. Οι πρωτογενείς α-κόκκοι απωθούν τα TiC σωματίδια προς τις τελευταίες στερεοποιημένες περιοχές. Σε αυτήν την περίπτωση, το αποκαλούμενο «μοντέλο θερμικών αγωγιμοτήτων», που προτάθηκε από τους Zubko et al. [84] και τελειοποιήθηκε από τους Surappa και Rohatgi [308], εμφανίζεται ως αρκετά επαρκές στο να δικαιολογήσει αυτήν την απώθηση. Κατά την ψύξη, η διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ TiC (20.5 W/mK, [309]) και τηγμένου Al (90 W/mK στους 660 °C [310]) διατηρεί το υγρό που περιβάλλει το σωματίδιο, σε μεγαλύτερη

θερμοκρασία από το υπόλοιπο τήγμα. Έτσι, η στερεοποίηση της μήτρας ξεκινά σε περιοχές απομακρυσμένες από το θερμό σωματίδιο, περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας, ελεύθερες από σωματίδια. Συνεπώς, τα TiC σωματίδια παγιδεύονται μέσα στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές, όπου είναι παρούσες ευτηκτικές και ενδομεταλλικές φάσεις. Αυτή η απόθεση των TiC σωματιδίων στα όρια των κόκκων δύναται επίσης να αποτελεί λόγω σχηματισμού συσσωματωμάτων. Περισσότερες πληροφορίες για τα φαινόμενα απόθεσης των σωματιδίων ενίσχυσης από το μέτωπο στερεοποίησης δίνονται σε επόμενη ενότητα (Παράγραφος 7.5).

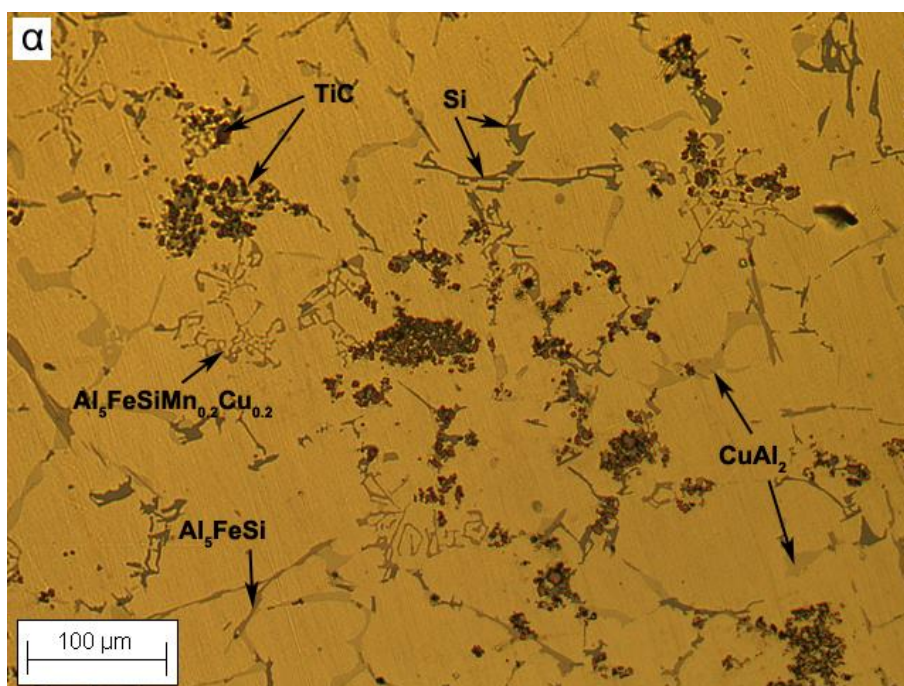
Στο φάσμα XRD της Εικόνας 7.4.7, του σύνθετου χωρίς περαιτέρω επεξεργασία μετά τη χύτευσή του, εμφανίζονται οι εξής φάσεις: α -Al, Si, TiC, και CuAl_2 . Έχουν αναφερθεί ^[311] και επιπλέον ενδομεταλλικές φάσεις για παρόμοιου τύπου κράματα, όπως οι Al_5FeSi , $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ κλπ. Η ταυτοποίηση αυτών των φάσεων από το XRD διάγραμμα είναι δύσκολη λόγω των εκτεταμένων επικαλύψεων των κορυφών τους από τις κορυφές των κύριων φάσεων.

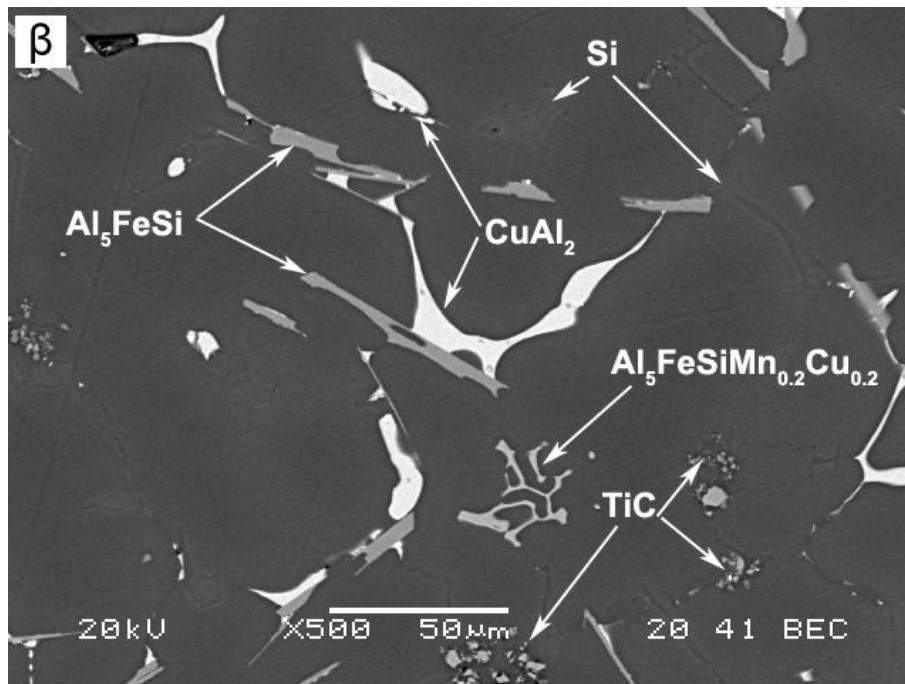


Εικόνα 7.4.7 XRD διάγραμμα για το σύνθετο Al-Si-Cu/(4-4.5)% TiC

Μελετώντας τη μικροδομή του σύνθετου από το οπτικό μικροσκόπιο Εικόνα 7.4.8α, είναι ευδιάκριτες τρεις διαφορετικές ενδομεταλλικές φάσεις οι οποίες ταυτοποιήθηκαν μέσω των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών και EDX ανάλυσης. Αυτές οι φάσεις διακρίνονται καθαρότερα στην Εικόνα 7.4.8β, όπου απεικονίζει τη μικροδομή μετά από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε BSE

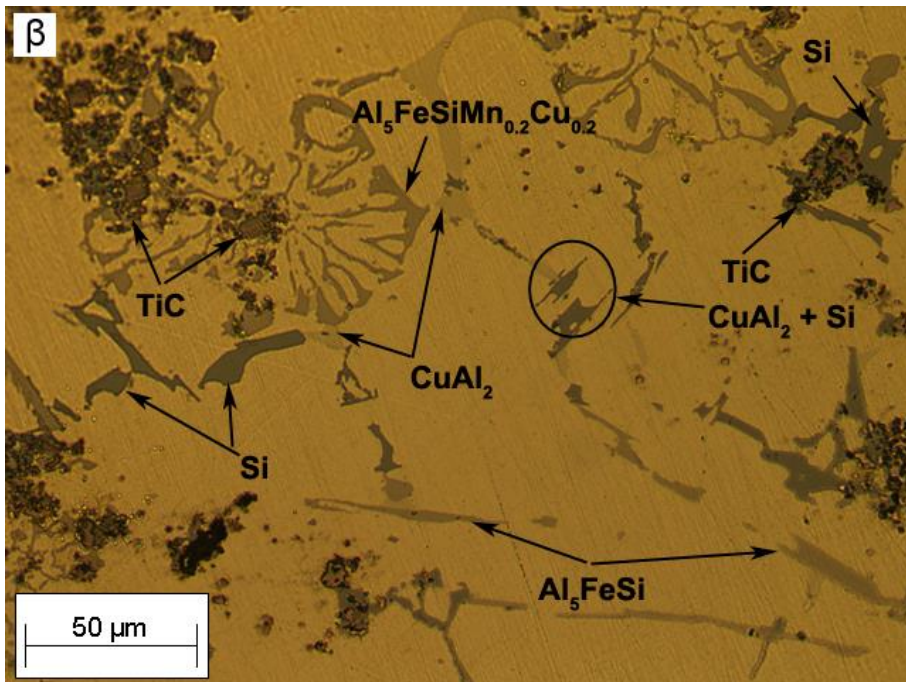
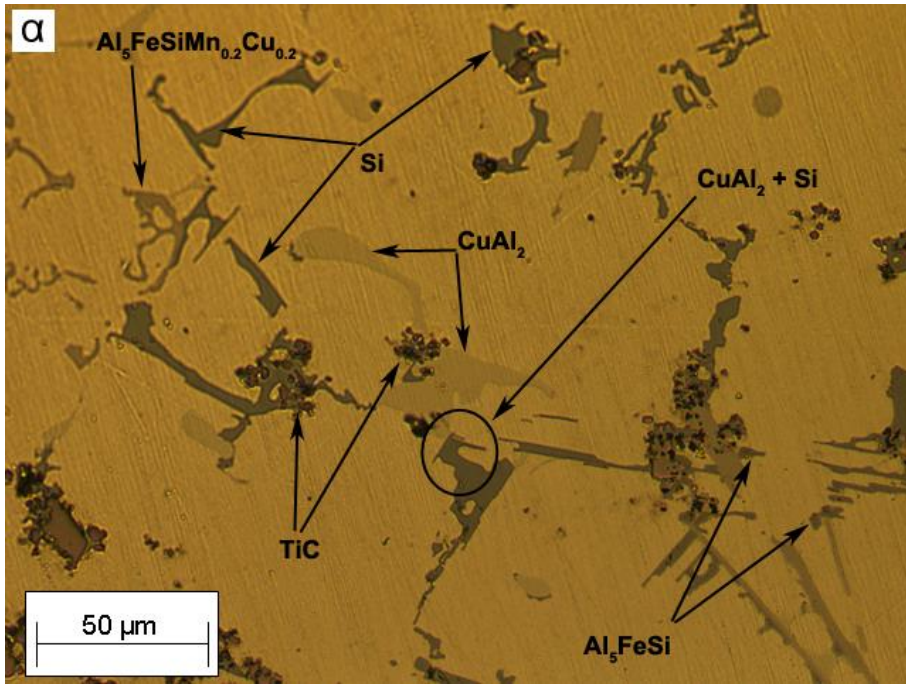
mode. Με EDX ανάλυση αποκαλύφθηκε η ύπαρξη των: Si, TiC, CuAl_2 , Al_5FeSi και άλλων περίπλοκων ενδομεταλλικών φάσεων παρόμοιων του Al_5FeSi αλλά με την παρουσία των Mn και Cu. Τέτοιου είδους συστάσεις έχουν προσεγγιστική στοιχειομετρία του τύπου $\text{Al}_5\text{FeSiMn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$. Το Si έχει σχήμα βελονών ή επιμήκων πλακιδίων, εντοπιζόμενων κυρίως στα όρια των κόκκων του πρωτογενούς Al. Η CuAl_2 φάση έχει τη μορφή ογκωδών σωματιδίων και επίσης εντοπίζεται στα όρια των κόκκων. Τα Al_5FeSi έχουν βελονοειδή δομή, ενώ οι περίπλοκες ενδομεταλλικές φάσεις $\text{Al}_5\text{FeSiMn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}$ σχηματίζουν τα αποκαλούμενα «κινέζικα ιδεογράμματα». Η διαδικασία της στερεοποίησης ενός υποευτηκτικού Al-Si κράματος, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, θα πρέπει ουσιαστικά να περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια σχηματισμού των στερεών μικροσυστατικών φάσεων: ένα προευτηκτικό στάδιο σχηματισμού του πρωτογενούς α -Al μικροσυστατικού και ένα ευτηκτικό στάδιο σχηματισμού του Al-Si ευτηκτικού συστατικού. Εν τούτοις, η προσθήκη των κραματικών στοιχείων επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά του κράματος κατά τη στερεοποίηση, καθιστώντας την ακολουθία του σχηματισμού των φάσεων πιο περίπλοκη.

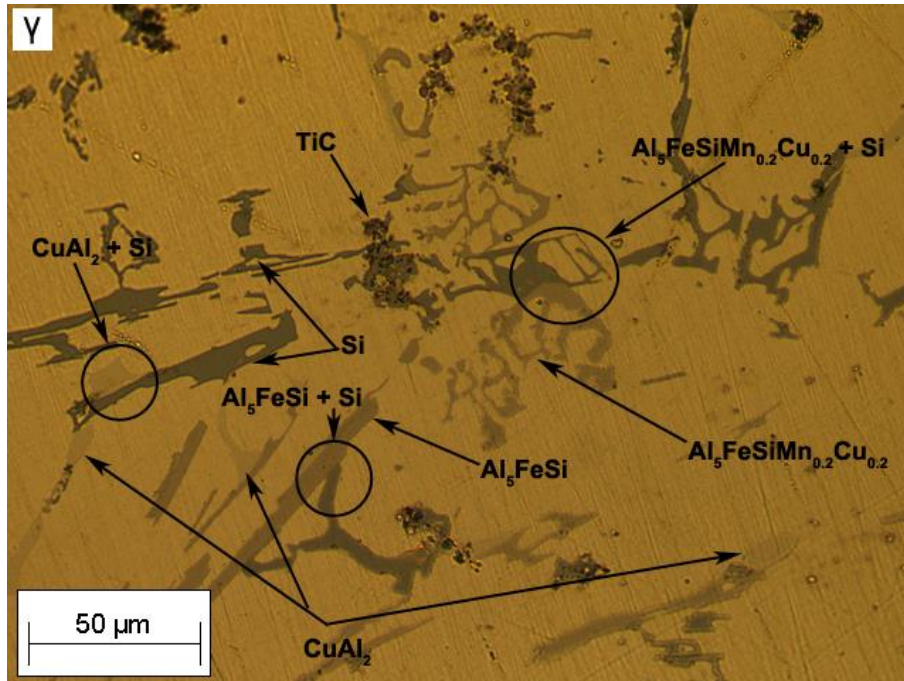




Εικόνα 7.4.8 α) Οπτική φωτογραφία Al319-(4-4.5)% TiC. Διαφορετικές φάσεις είναι ευδιάκριτες στο στερεοποιημένο σύνθετο: α-Al, Si, β-Al₅FeSi, Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}, CuAl₂ και TiC (x200). **β)** Διαφορετικές φάσεις στη μικροδομή, (SEM-BSE).

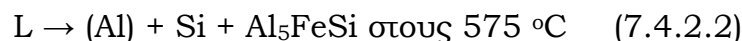
Η σύνδεση των ενδομεταλλικών φάσεων με την παρουσία του TiC περιγράφεται στην Εικόνα 7.4.9. Τα TiC σωματίδια εντοπίζονται στην περιφέρεια των CuAl₂, Al₅FeSi και Si σωματιδίων (Εικόνα 7.4.9α). Ισχυρός διαχωρισμός των TiC σωματιδίων γύρω από το Si και το Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}, αποκαλύπτεται στην Εικόνα 7.4.9β, ενώ η Εικόνα 7.4.9γ παρουσιάζει τα TiC σωματίδια να εντοπίζονται στα όρια των CuAl₂ και Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}. Επιπρόσθετα γίνεται αντιληπτό πως η ανάπτυξη των φάσεων επίσης αλληλοσχετίζεται με την παρουσία του Si στα όρια των πρωτογενών α-κόκκων. Πιο συγκεκριμένα, η συσχέτιση εντοπίζεται στα ζεύγη: CuAl₂-Si της Εικόνας 7.4.9α, Al₂FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}-Si και CuAl₂-Si της Εικόνας 7.4.9β, καθώς και Al₂FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}-Si, το Al₅FeSi-Si και CuAl₂-Si της Εικόνας 7.4.9γ.





Εικόνα 7.4.9 Οπτική φωτογραφία του σύνθετου Al319-(4-4.5)% TiC και των αλληλοσυσχετίσεων των ευτηκτικών φάσεων με τα TiC και Si σωματίδια. **α)** TiC-CuAl₂, TiC-Al₅FeSi, TiC-Si, CuAl₂-Si (x500) **β)** TiC-Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}, TiC-Si, Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}-Si, CuAl₂-Si (x500) **γ)** TiC-CuAl₂, TiC-Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}, TiC-Si, Al₅FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}-Si, Al₅FeSi-Si, CuAl₂-Si (x500)

Η κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών σωματιδίων κοντά στο Si μπορεί να αποδοθεί στην ακολουθία των αντιδράσεων στερεοποίησης του συστήματος Al-Si-Cu που προτάθηκε από τους Backerund et al. [311]:



Οι αγκύλες του Al₅FeSi της Εξίσωσης 7.4.2.1 σημαίνουν πως ο σχηματισμός του στους 590 °C δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Η τελευταία ενδομεταλλική φάση δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία εξαιτίας πιθανόν των μικρών ποσοτήτων του Mg. Παρόμοιες παρατηρήσεις για το σχηματισμό του Si και CuAl₂ έχουν αναφερθεί και από τους Samuel et al. [312], όπου παρά τις κάπως διαφορετικές θερμοκρασίες σχηματισμού, βρέθηκαν οι ίδιες ενδομεταλλικές φάσεις.

Οι Samuel et al. [312] δεν παρατήρησαν την παρουσία αυτούσιου Al₅FeSi αλλά μόνο με τη διάλυση άλλων κραματικών στοιχείων στη δομή του. Οι Mulazimoglu et al. [313] γενικότερα συμφώνησαν με τις απόψεις

των Backerund et al. [311]. Καμία από τις δύο μελέτες δεν τόνισε το σχηματισμό της σύνθετης $Al_5FeSiMn_{0.2}Cu_{0.2}$ ενδομεταλλικής φάσης. Η θέση της στην ακολουθία της στερεοποίησης είναι δύσκολο να εξηγηθεί, συνεπώς είναι απαραίτητη η εκτέλεση επιπλέον πειραμάτων επικεντρωμένων σε αυτήν τη φάση.

Η αλληλοσυσχέτιση διάφορων φάσεων με τα TiC σωματίδια μπορεί να είναι ενδεικτική των ρόλων τους ως δυναμικές περιοχές ετερογενούς πυρηνοποίησης διάφορων ενδομεταλλικών φάσεων. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται περαιτέρω από την παρουσία των TiC σωματιδίων στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές, όπου απωθήθηκαν από το μέτωπο στερεοποίησης, όπως τονίστηκε προηγουμένως. Επιπρόσθετα, η παρουσία των ευτηκτικών μικροσυστατικών που βρίσκονται σε επαφή με τα TiC σωματίδια εμπλουτίζει τον παραπάνω συλλογισμό υποδηλώνοντας ότι έδρασαν ως υποστρώματα ή καταλύτες ευτηκτικών αντιδράσεων.

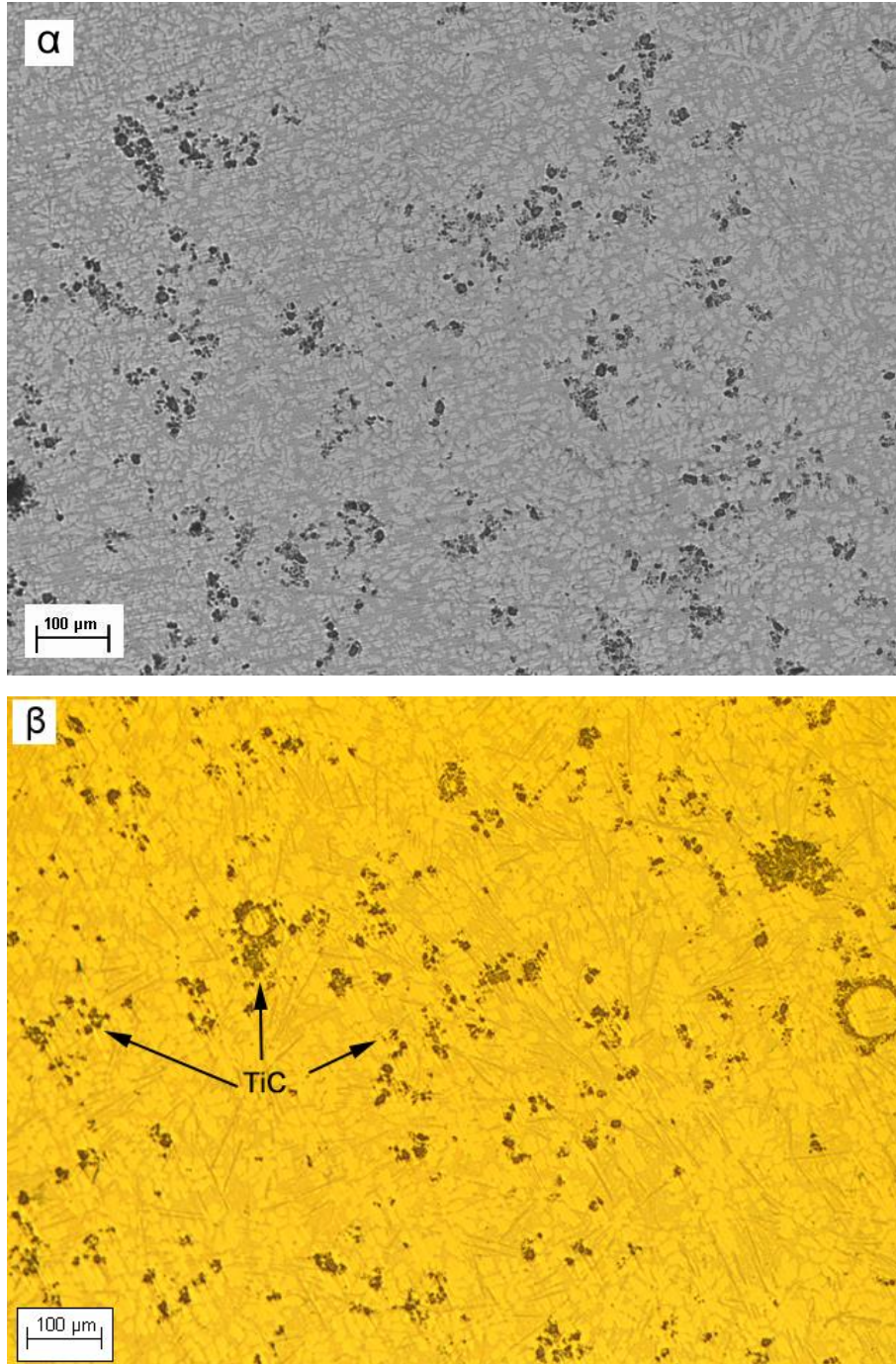
Καταλήγοντας, οι διαφορές των θερμικών αγωγιμοτήτων σε συνδυασμό με την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην κρίσιμη ταχύτητα του μετώπου στερεοποίησης επεξηγεί επιτυχώς την απόθεση των TiC σωματιδίων στα όρια των κόκκων. Εξάλλου, η εκτεταμένη παρουσία των TiC στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές μαζί με τις ευτηκτικές φάσεις, υποστηρίζουν το ρόλο του ως κέντρο ετερογενών πυρηνοποιήσεων. Περισσότερες πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των σωματιδίων ενίσχυσης με το μέτωπο στερεοποίησης δίνονται σε παράγραφο που ακολουθεί.

Αυτή η προσέγγιση στερεοποίησης δεν περιέχει την εμφάνιση πιο περίπλοκων ευτηκτικών αντιδράσεων και ακολουθιών και για αυτό το λόγο είναι απαραίτητες επιπλέον πειραματικές μελέτες.

7.4.3 Σύνθετα Al-20Cu/TiC και Al-20CuFeNi/TiC

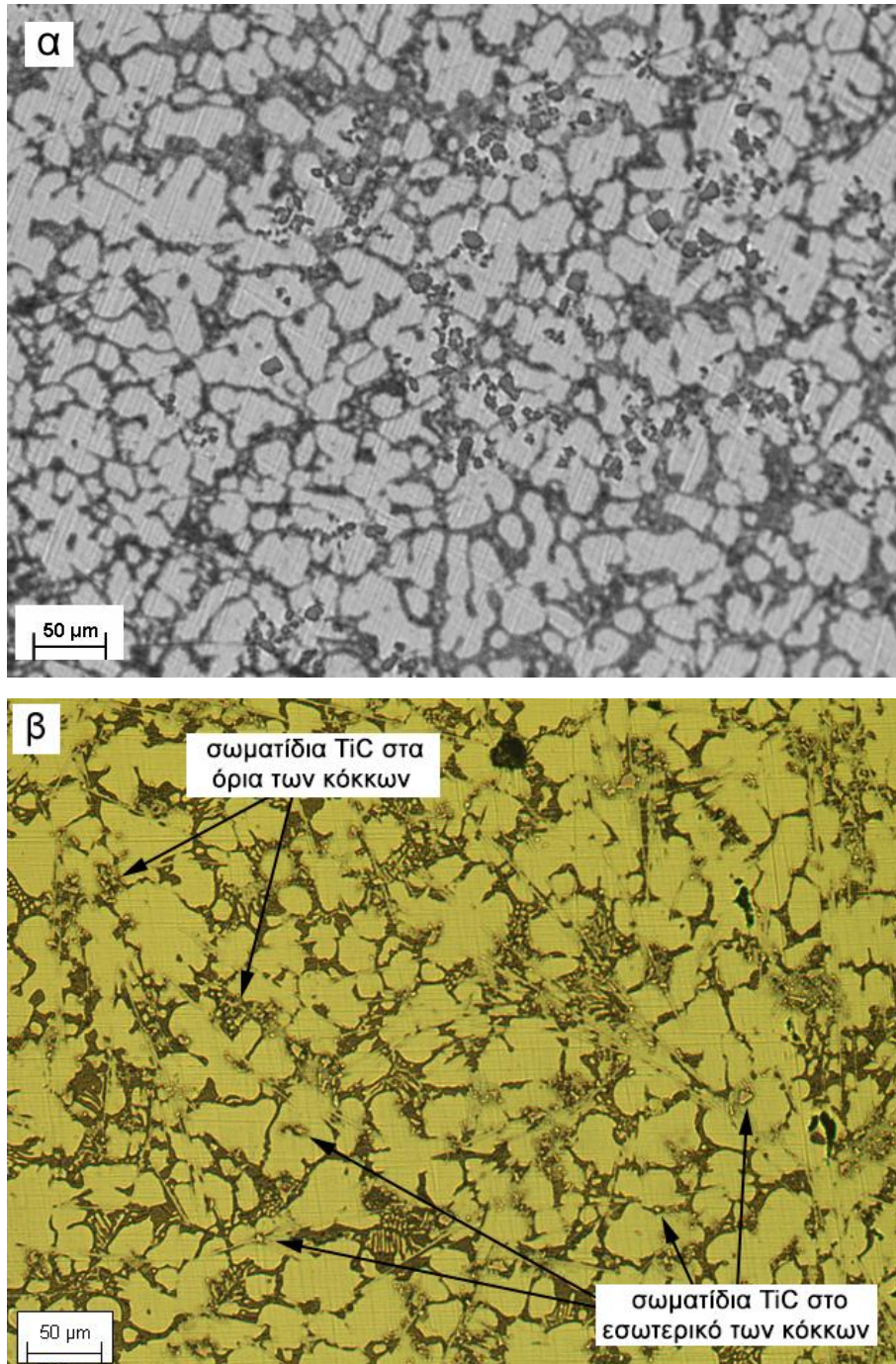
Η πανοραμική όψη της μικροδομής των σύνθετων Al20Cu-TiC και Al20CuFeNi-TiC καταγράφεται στις Εικόνες 7.4.10 α και β, αντίστοιχα. Η ανάλυση των μικροδομών με το λογισμικό “Image analysis” αποκάλυψε πως το κλάσμα όγκου του TiC στα τρία σύνθετα κυμαίνεται

μεταξύ 4-4.5% γεγονός που δείχνει υψηλή ενσωμάτωση της τάξης του 80-90%. Η κεραμική φάση είναι σχετικά ομοιόμορφα κατανομημένη ως απομονωμένα σωματίδια αλλά και ως μεσαίου μεγέθους συσσωματώματα.



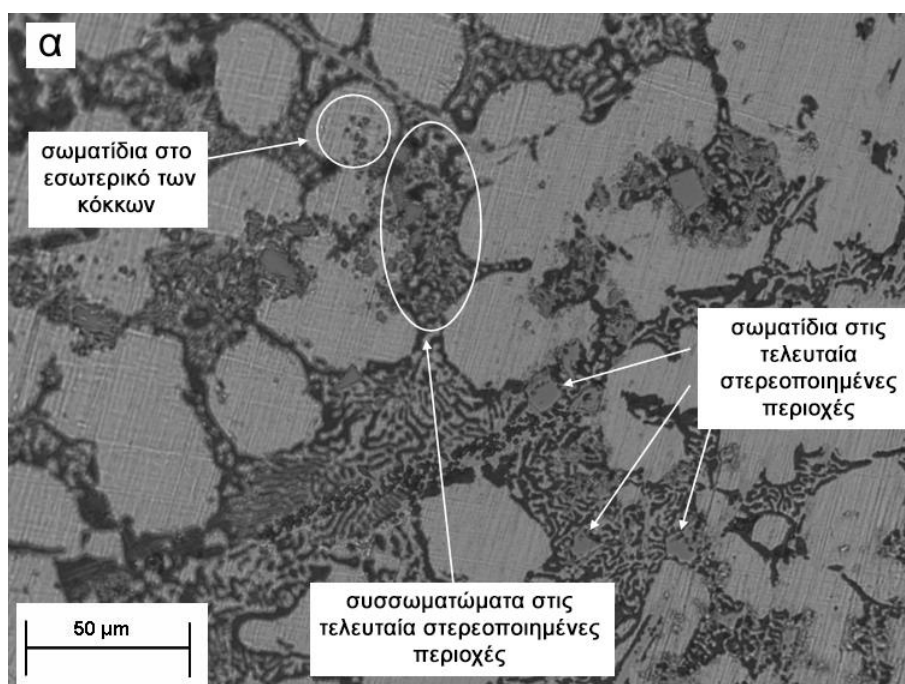
Εικόνα 7.4.10 Πανοραμική άποψη των μικροδομών των σύνθετων με (4-4.5_% TiC. Το περιεχόμενο της φάσης ενίσχυσης βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5 vol%. Ομοιόμορφη κατανομή κεραμικών φάσεων, απομονωμένα σωματίδια μεσαίου μεγέθους συσσωματώματα. Μήτρες: **α)** Al₂₀Cu και **β)** Al₂₀CuFeNi (x100)

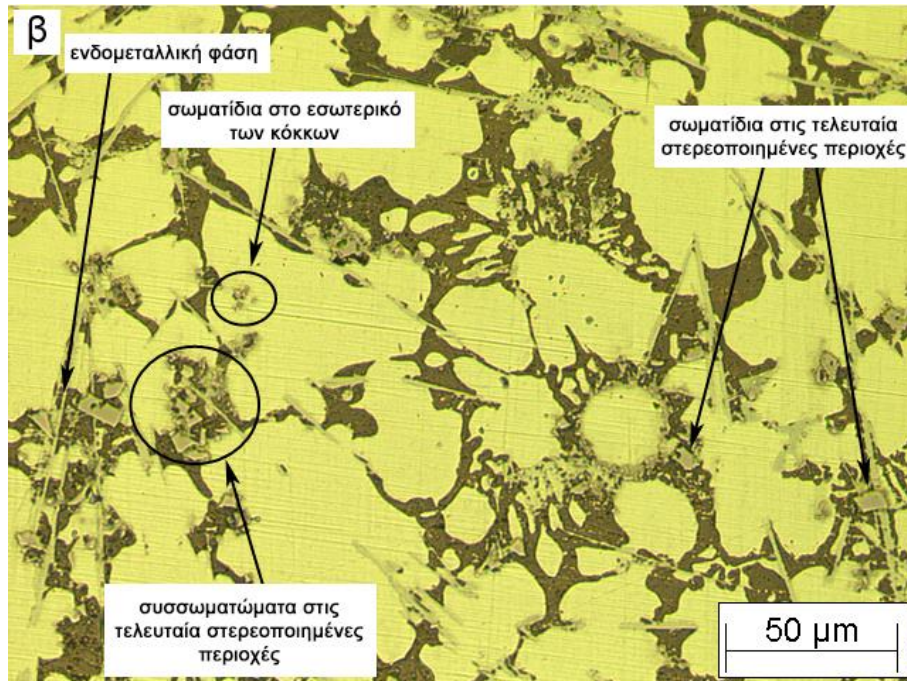
Οι μικροδομές των ίδιων σύνθετων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση μετά από χημική προσβολή παρουσιάζονται στις Εικόνες 7.4.11α και 7.4.11β. Μια προσεκτική μελέτη των εικόνων οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι μήτρες αποτελούνται από πρωτογενείς α-δενδρίτες, παρόμοιου μεγέθους μεταξύ 80 και 100 μm .



Εικόνα 7.4.11 Οπτικές φωτογραφίες των μικροδομών των σύνθετων **α)** Al_{20}Cu -(4-4.5)% TiC, **β)** $\text{Al}_{20}\text{CuNi}$ -(4-4.5)% TiC με μέγεθος κόκκων 80-100 μm , για όλες τις μήτρες ($\times 200$). Η χημική προσβολή πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα 10% HNO_3

Περισσότερες λεπτομέρειες για την κατανομή των σωματιδίων προβάλλονται στις Εικόνες 7.4.12 α και β. Δυο ξεχωριστές περιπτώσεις μπορούν να διακριθούν: τα μεμονωμένα σωματίδια εντοπίζονται στο εσωτερικό των πρωτογενών δενδριτών αλλά και στα όρια των κόκκων και τα συσσωματώματα των σωματιδίων κυρίως εντοπίζονται στα όρια των κόκκων και στις περιοχές όπου στερεοποιήθηκαν τελευταίες. Σε αυτήν την περίπτωση τα σωματίδια συνδέονται με την παρουσία των ευτηκτικών φάσεων και ειδικότερα στην περίπτωση του Al₂O₃CuNi κράματος (Εικόνα 7.4.12β), με άλλες ενδομεταλλικές φάσεις.





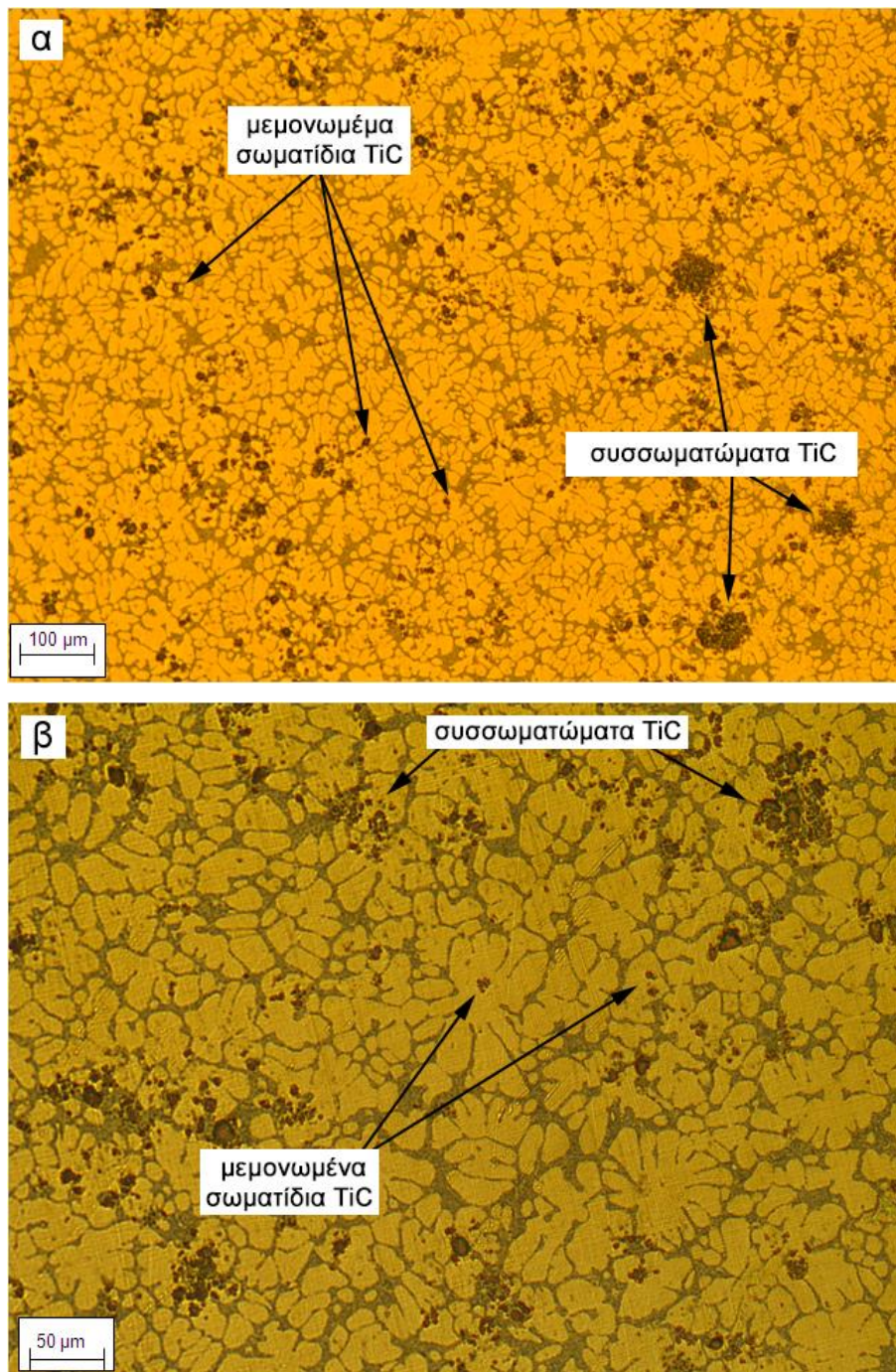
Εικόνα 7.4.12 Οπτικές φωτογραφίες όπου παρουσιάζονται οι θέσεις των σωματιδίων. Μεμονωμένα σωματίδια εντοπίζονται μέσα στους πρωτογενείς δενδρίτες αλλά και στα όρια των κόκκων. Συσσωματώματα κυρίως εμφανίζονται στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές. Μήτρες **α)** Al₂₀Cu-(4-4.5)% TiC, **β)** Al₂₀CuNi-(4-4.5)% TiC (x500)

Ένα άλλο ενδιαφέρον σημείο που πρέπει να τονιστεί είναι ο εντοπισμός των ενδομεταλλικών φάσεων και της σύνδεσής τους με την παρουσία των TiC σωματιδίων στην περίπτωση της μήτρας Al₂₀CuNi. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7.4.12β, οι ενδομεταλλικές φάσεις είναι τοποθετημένες στις διαδενδριτικές περιοχές και υπάρχει μια σημαντική ένδειξη πως η πυρηνοποίησή τους συνδυάζεται με τις επιφάνειες των κεραμικών σωματιδίων, συμπεραίνοντας πως οι τελευταίες έδρασαν ως ετερογενείς περιοχές πυρηνοποίησης. EDX ανάλυση αποκάλυψε πως οι ενδομεταλλικές φάσεις έχουν στοιχειομετρία τύπου Cu₉Al₄Ni.

7.4.4 Σύνθετα Al₃₅₆-5TiC και Al₃₅₆-15TiC

Η μικροδομή των σύνθετων Al₃₅₆-5TiC παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.4.13α και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην Εικόνα 7.4.13β. Παρατηρώντας τη μορφολογία της μικροδομής, μετά από χημική προσβολή με διάλυμα 10% HNO₃, είναι ευδιάκριτη η ύπαρξη δενδριτών στη μήτρα του Al. Τα σωματίδια ενίσχυσης βρίσκονται σε όλο το εύρος

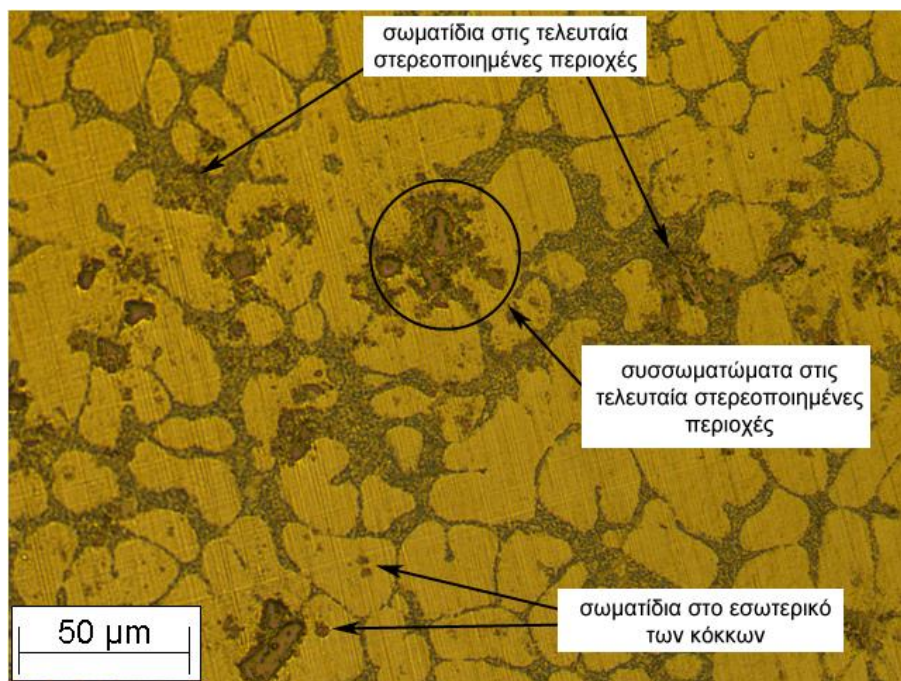
μητρών και απαντώνται είτε ως μεμονωμένα σωματίδια είτε ως συσσωματώματα μεσαίου μεγέθους.



Εικόνα 7.4.13 Μικροδομή του σύνθετου Al356-5TiC σε διαφορετικές μεγεθύνσεις **α)** x100 και **β)** x200. Ομοιόμορφη κατανομή των κεραμικών φάσεων, μεμονωμένα σωματίδια μεσαίου μεγέθους συσσωματώματα.

Στην Εικόνα 7.4.13β φαίνεται πως τα συσσωματώματα των σωματιδίων ενίσχυσης εντοπίζονται στα όρια των δενδριτών και στις περιοχές που στερεοποιήθηκαν τελευταίες, ενώ παράλληλα μεμονωμένα

σωματίδια ενίσχυσης εντοπίζονται στο εσωτερικό των κόκκων. Οι θέσεις των σωματιδίων μέσα στη μήτρα του υλικού γίνονται πιο ευδιάκριτες στην Εικόνα 7.4.14, όπου παρουσιάζεται η μικροδομή του σύνθετου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

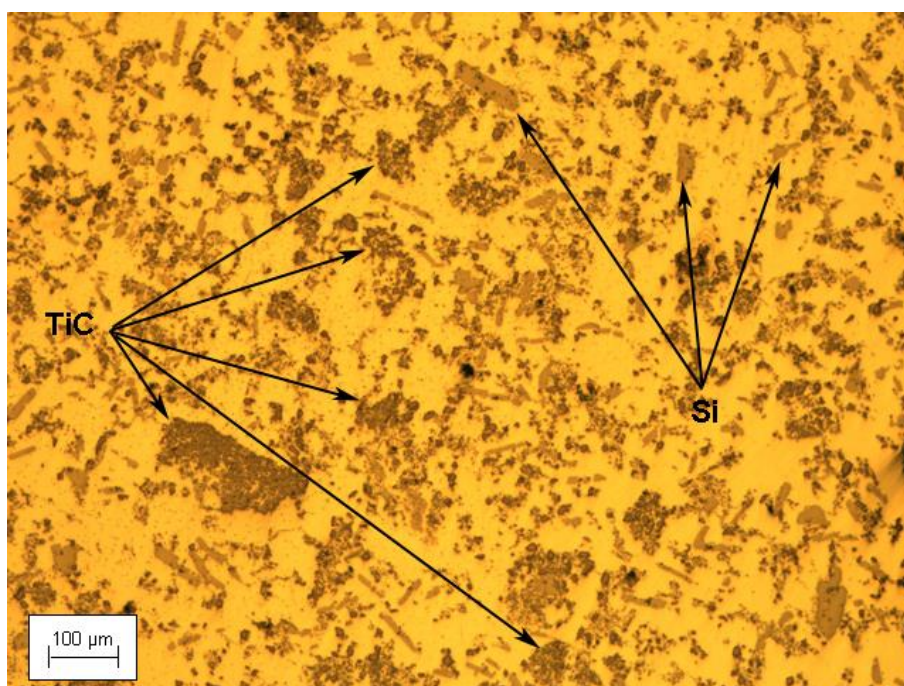


Εικόνα 7.4.14 Μικροδομή του σύνθετου Al356-5TiC σε μεγέθυνση x500. Μεμονωμένα σωματίδια εντοπίζονται μέσα στους πρωτογενείς δενδρίτες αλλά και στα όρια των κόκκων. Συσσωματώματα κυρίως εμφανίζονται στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές.

Η μικροδομή του σύνθετου Al356-15TiC παρασκευασμένου με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης ενός master composite Al-TiC, παρατίθεται στην Εικόνα 7.4.15. Αναλύοντας την εικόνα με το λογισμικό πρόγραμμα “Image analysis” υπολογίστηκε πως το κλάσμα όγκου των σωματιδίων TiC στη μήτρα κυμαίνεται στα 15 vol%.

Τα σωματίδια TiC σχηματίζουν σχετικά ομοιόμορφα κατανομημένα συσσωματώματα διαφόρων μεγεθών, κυρίως μεσαίων και μικρών, ενώ επίσης εντοπίζονται και φάσεις Si, σε μορφή χονδρομερών και επιμήκων σωματιδίων. Τα συσσωματώματα της κεραμικής φάσης πιθανόν να προϋπήρχαν στο master composite από όπου και προήλθαν. Τονίζεται πως δεν χρησιμοποιήθηκε εκτενής μηχανική ανάδευση κατά την προσθήκη του master composite στο τηγμένο Al356, επομένως δεν προσφέρθηκε η απαραίτητη μηχανική τάση στο τήγμα, η οποία πιθανόν

να βοηθούσε στη διάλυση των συσσωματωμάτων του master composite και στην ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μήτρα. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε (Παράγραφος 7.4.3) η δημιουργία συσσωματωμάτων μπορεί να είναι και αποτέλεσμα της απόθησης των σωματιδίων από τους αναπτυσσόμενους κόκκους, προς τις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές.



Εικόνα 7.4.15 Οπτική φωτογραφία της μικροδομής του Al356-15TiC σύνθετου. Μεσαίου και μικρού μεγέθους συσσωματώματα TiC σωματιδίων και χονδρομερή και επιμήκεις δομές Si (x100)

Παρατηρώντας καλύτερα την Εικόνα 7.4.15 και συγκρίνοντάς την με την Εικόνα 7.4.13α (Al356-5TiC) είναι ευδιάκριτη η απουσία της χαρακτηριστικής δενδριτικής μορφολογίας που εμφανίζουν τα κράματα Al356. Η απουσία αυτή οφείλεται:

- i. είτε στην παρουσία του μεγάλου ποσοστού ενίσχυσης TiC στη μήτρα. Τα σωματίδια εκλεπτύνουν αξιοσημείωτα τη μικροδομή της μήτρας, εμποδίζοντας την ανάπτυξη των δενδριτών της πρωτογενούς φάσης κατά τη στερεοποίηση. Οι δενδριτικές δομές σπανίως εμφανίζονται σε σύνθετα με υψηλά ποσοστά ενίσχυσης σε αντίθεση με την πιο συνήθη εμφάνισή τους στα βασικά κράματα [204]. Μια πιθανή ερμηνεία αυτού του φαινομένου να προέρχεται από τη

μικρή απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και των συσσωματωμάτων τους [314]

- ii. είτε στην καθαυτή τη διαλυτοποίηση. Η διαλυτοποίηση μειώνει το ποσοστό του Si στο σύνθετο σε ποσοστά χαμηλότερα από 7% που περιέχεται στο τυπικό Al356 κράμα, το οποίο έχει κλασική δενδριτική μορφολογία. Η μείωση αυτή μπορεί να είναι τέτοιας έκτασης στο τελικό σύνθετο, ώστε η συγκέντρωση Si να μην είναι επαρκής για να προξενήσει συστασιακή υπέρψυξη που είναι ο θεμελιώδης μηχανισμός ανάπτυξης δενδριτικής δομής σε πληθώρα κραμάτων. Βέβαια αυτή η υπόθεση συνδυάζεται με την παραπάνω και δεν έχει ανεξάρτητη ισχύ.

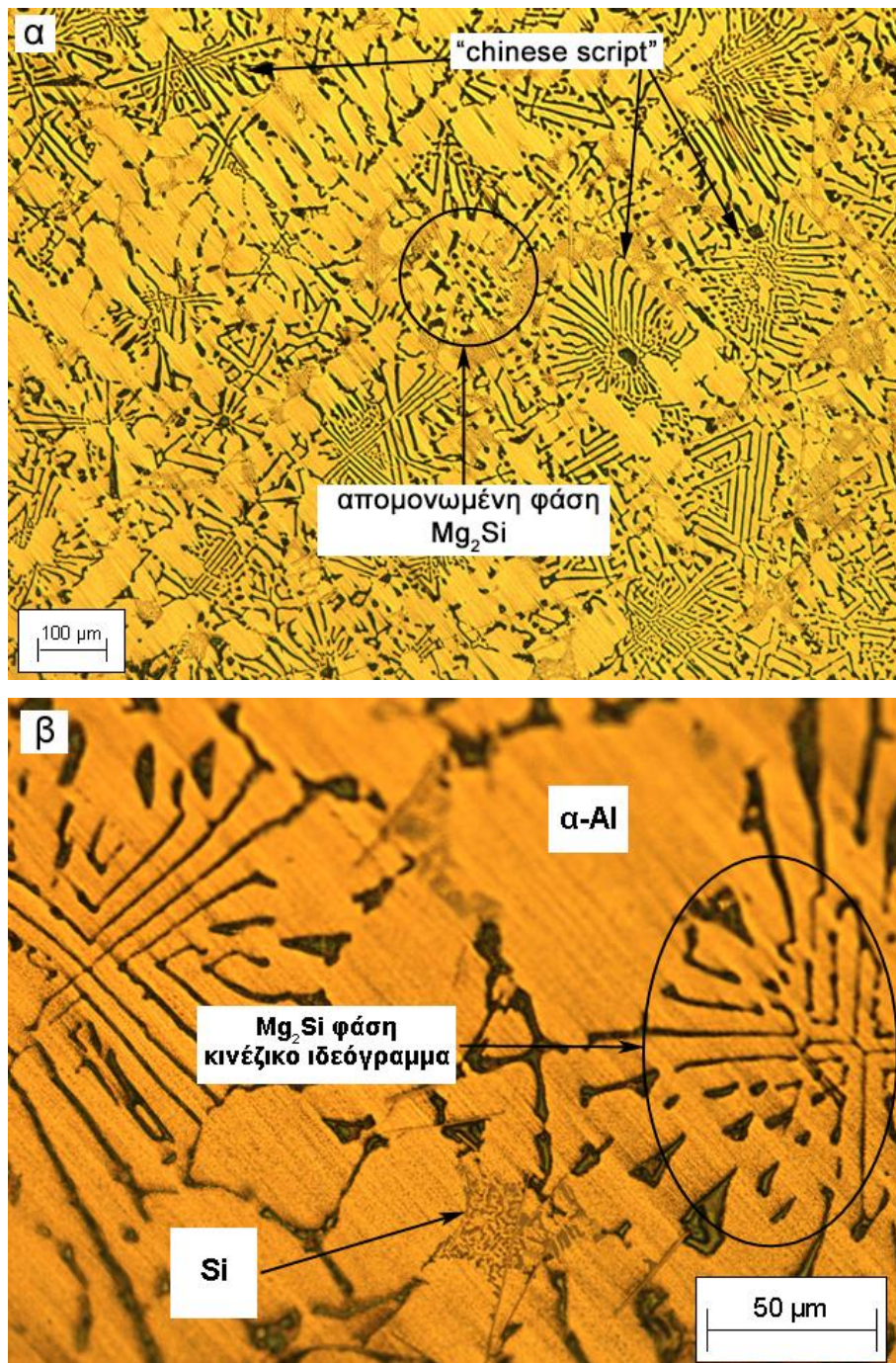
Στα σύνθετα με υψηλά ποσοστά ενίσχυσης, τα σωματίδια κυρίως εντοπίζονται στα όρια των κόκκων, αλλά κάποια από αυτά εμφανίζονται και μέσα στους κόκκους. Τέλος η αλλαγή στη δομή του Si πιθανόν επίσης να οφείλεται στην παρουσία του υψηλού ποσοστού της φάσης ενίσχυσης [315].

7.4.5 Μονολιθικό υλικό Al-7Mg-5Si

Η σύνθεση του κράματος Al-7Mg-5Si πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και η έως τώρα μελέτη του εμφανίζει αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Επομένως μια λεπτομερέστερη ανάλυση τόσο του μονολιθικού κράματος όσο και των σύνθετων που κατασκευάστηκαν κρίνεται απαραίτητη.

Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 7.4.16 α και β η μικροδομή του χυτού κράματος αποτελείται από τρεις διαφορετικές φάσεις: Al δενδρίτες, Mg₂Si και Si. Η φάση Mg₂Si έχει την τυπική μορφολογία του κινέζικου ιδεογράμματος, το οποίο έχει αναφερθεί και σε μελέτες των Zhao et al. [316] και Zhang et al. [317]. Επίσης παρουσιάζονται μικρά σφαιροειδή κατακρημνίσματα Mg₂Si στο εσωτερικό και στη γειτονική περιοχή των Al κόκκων. Η ευτηκτική φάση Si εντοπίζεται στις

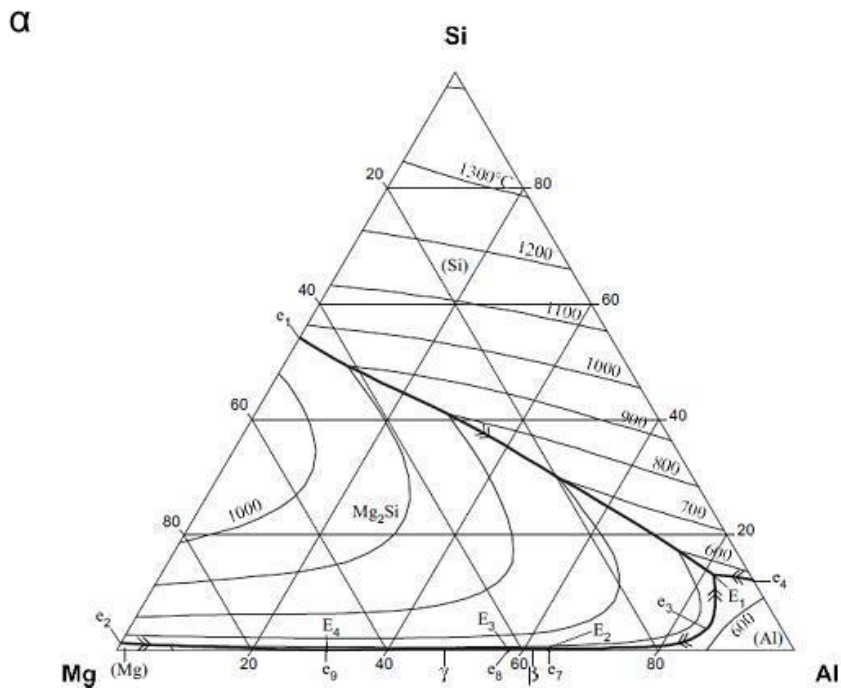
διαδενδριτικές και στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές και έχουν μια χαρακτηριστική ινώδη μορφολογία, η οποία είναι αποτέλεσμα της τροποποίησης του κράματος με Sr.

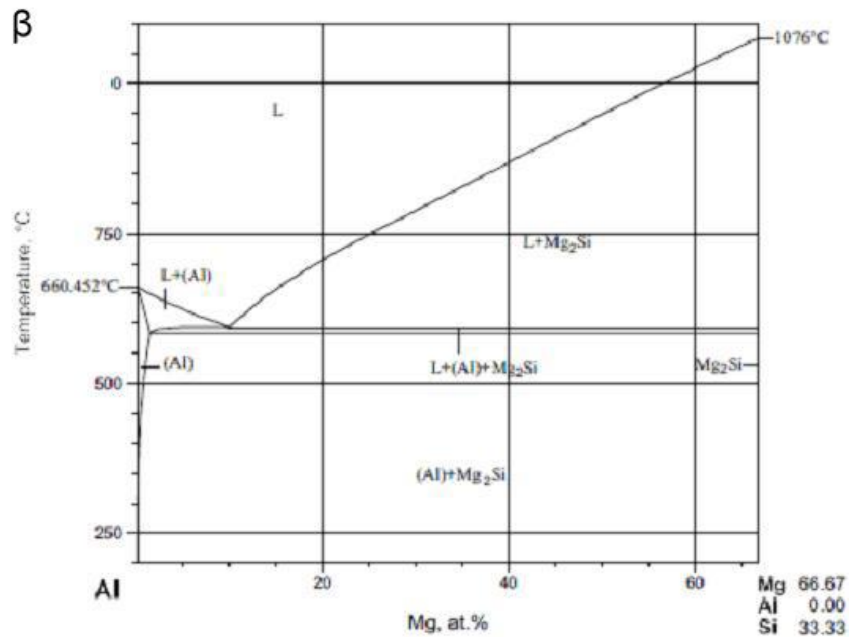


Εικόνα 7.4.16 Οπτική φωτογραφία της μικροδομής του μονολιθικού κράματος Al_7Mg_5Si . Παρατηρούνται πρωτογενές $\alpha-Al$ μικροσυστατικό, Mg_2Si μορφολογίας κινέζικου ιδεογράμματος και ευτηκτικό τροποποιημένο $Si-Al$. **α)** $\times 100$, **β)** $\times 500$

Πριν επεξηγηθεί η επίδραση των TiC σωματιδίων στη μικροδομή, είναι σημαντικό να εξετασθεί η σειρά στερεοποίησης της μη-ενιοχυμένης

μονολιθικής μήτρας. Οι φάσεις που παρατηρήθηκαν στο χυτό κράμα (πρωτογενής α-Al, ευτηκτικό Si και ψευδοευτηκτικό Mg_2Si) έρχονται σε συμφωνία με το διάγραμμα φάσεων Al-Mg-Si ^[114] (Εικόνα 7.4.17α). Η παρουσία των μεμονωμένων Mg_2Si σωματιδίων στη γειτονική περιοχή των α-Al επίσης συμφωνεί με το τροποποιημένο Al- Mg_2Si ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων, σύμφωνα με το οποίο υπάρχει μια περιορισμένη τριφασική περιοχή σταθερότητας (1 + Al + Mg_2Si) που εκτείνεται από τους 594 (ψευδοευτηκτικό) ως τους 583.5 °C (ευτηκτικό) (Εικόνα 7.4.17β). Reitveld ανάλυση της εξεταζόμενης χυτής μήτρας αποκάλυψε την παρουσία της φάσης Mg_2Si περίπου στο 11 wt%, η οποία ανταποκρίνεται στην υποευτηκτική σύνθεση για το τροποποιημένο διάγραμμα φάσεων (ψευδοευτηκτικό 13.9 wt% Mg_2Si).





Εικόνα 7.4.17 α) Το τριμερές διάγραμμα φάσεων Al-Mg-Si. **β)** Το ψευδοδιμερές διάγραμμα φάσεων Al-Mg₂Si [114].

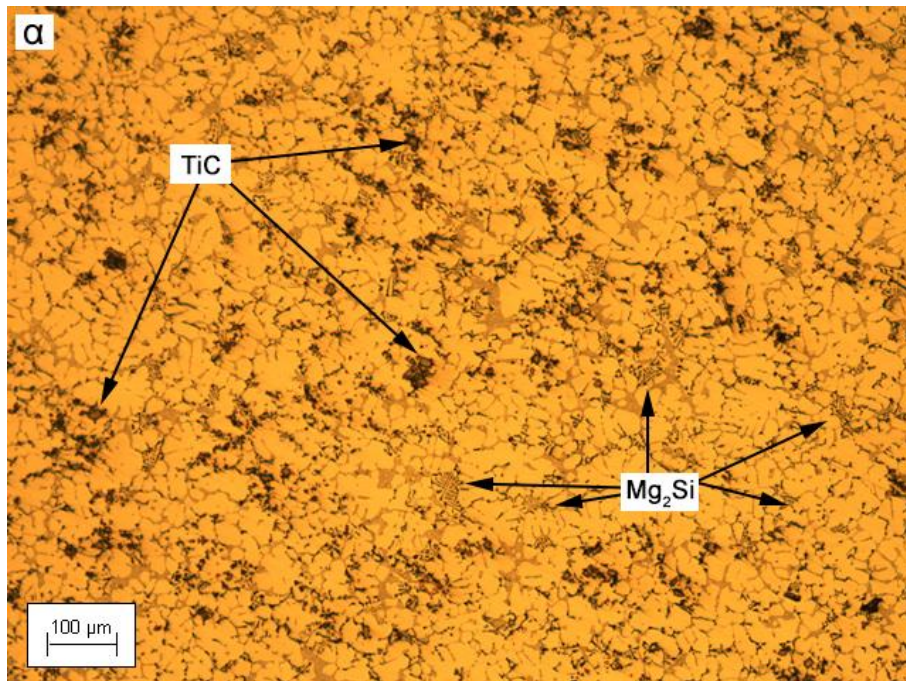
Βάση αυτών των πληροφοριών η ακολουθία της στερεοποίησης της χυτής μήτρας έχει ως εξής:

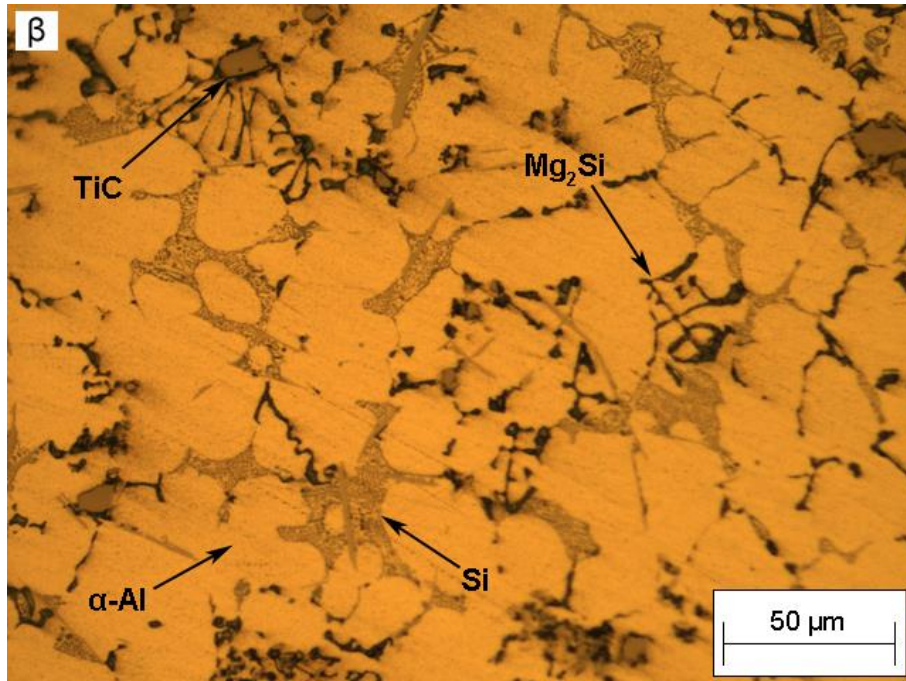
- i. Η στερεοποίηση κάτω από τη liquidus ξεκινά με το σχηματισμό του πρωτογενούς α-Al
- ii. Καθώς η στερεοποίηση εξελίσσεται κάτω από το ψευδοευθηκτικό σημείο συντελεί στο σχηματισμό των Mg₂Si κρυσταλλιτών στην περιφέρεια του α-Al
- iii. Η στερεοποίηση συνεχίζεται στο ευτηκτικό σημείο όπου σχηματίζεται το ευτηκτικό μικροσυστατικό Al-Mg₂Si με τη χαρακτηριστική μορφολογία του κινέζικου ιδεογράμματος
- iv. Τελικά, η στερεοποίηση ολοκληρώνεται με την ευτηκτική αντίδραση Al-Si.

7.4.6 Σύνθετα AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC

Η μικροδομή του σύνθετου AlMgSi-5TiC παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.4.18 α και β. Τα TiC σωματίδια καταλαμβάνουν μια σχεδόν ομοιόμορφη διασπορά και κυρίως εντοπίζονται στις διαδενδριτικές και

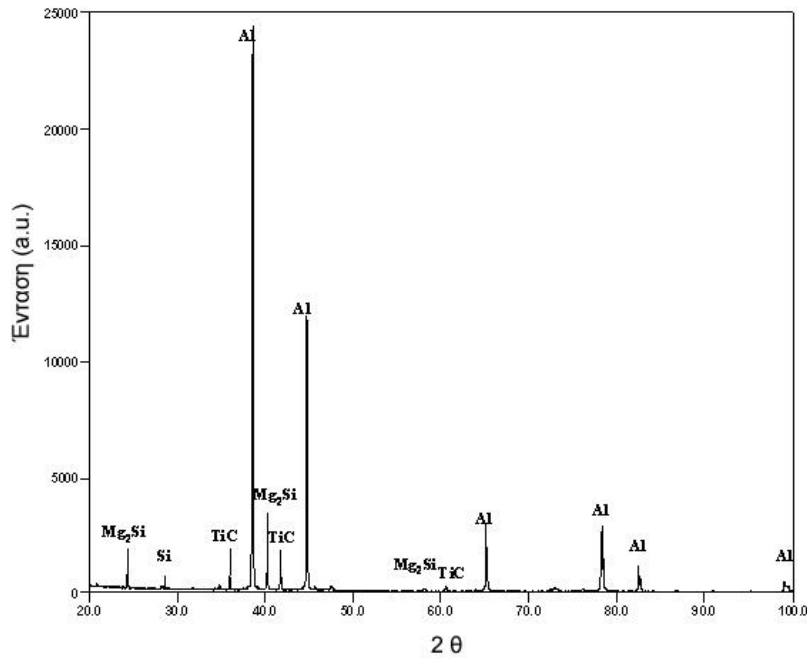
τελευταία στερεοποιημένες περιοχές. Ανάλυση της εικόνας έδωσε τιμές για τη συγκέντρωση των σωματιδίων TiC 4.5-5 vol%, δηλαδή ενσωμάτωση της τάξης του 90-100% της στοχευμένης συγκέντρωσης. Οι πρωτογενείς κόκκοι Al έχουν εκλεπτυνθεί σημαντικά. Η μορφολογία και το σχήμα της Mg₂Si φάσης επίσης έχει επηρεαστεί. Η μορφολογία του κινέζικου ιδεογράμματος είναι περιορισμένη σε μεγάλο βαθμό δίνοντας τη θέση της σε πιο λεπτά και ισοαξονικά κατακρημνίσματα, τα οποία εμφανίζονται να είναι ισχυρά συνδεδεμένα με την παρουσία των TiC σωματιδίων.





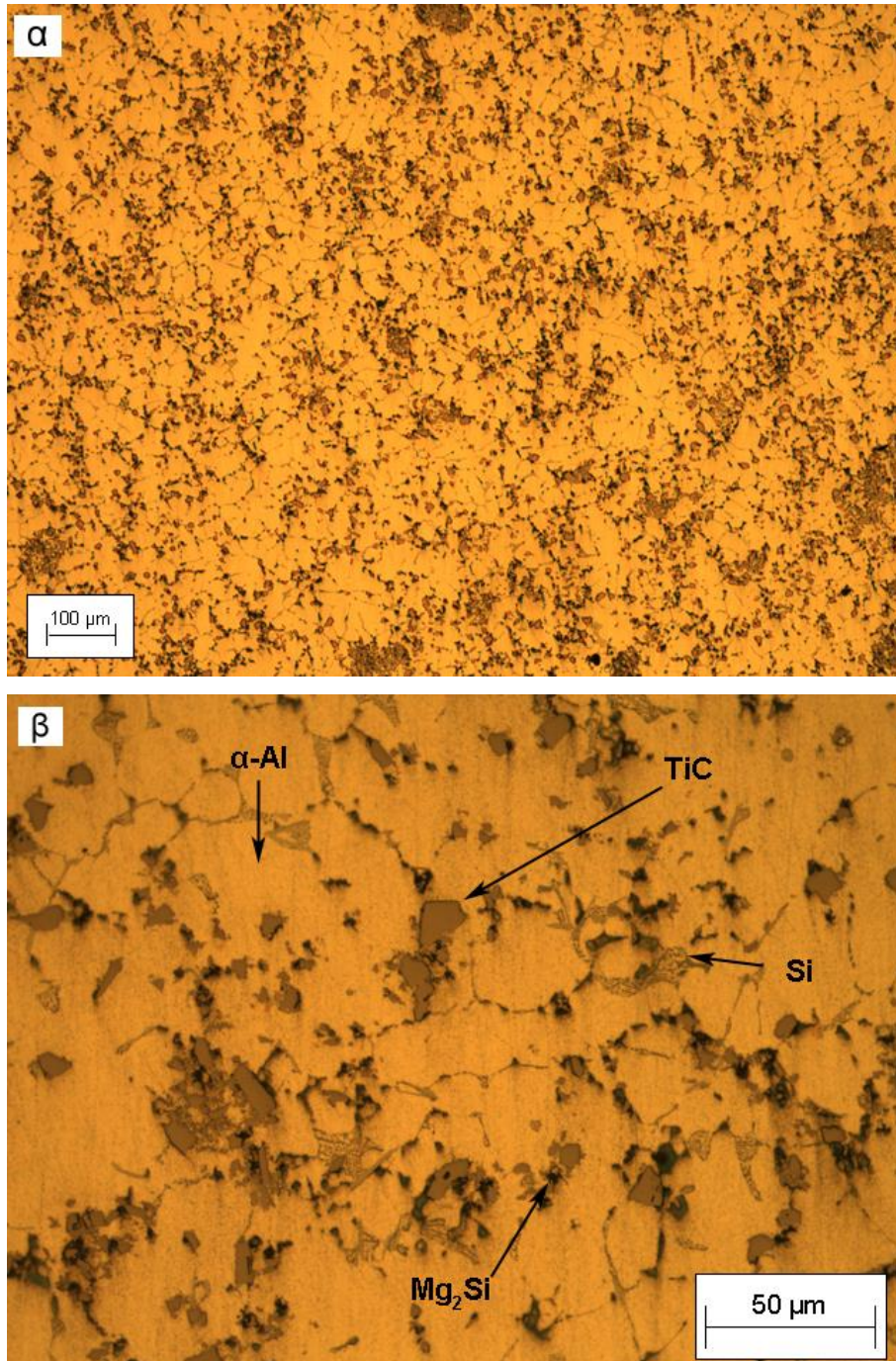
Εικόνα 7.4.18 Σύνθετο AlMgSi-5TiC. Πρωτογενής α-Al κόκκοι, Mg₂Si μορφολογίας κινέζικων ιδεογραμμάτων και ισοαξονικών κατακρημνισμάτων. Διακρίνονται TiC σωματίδια και ευτητικό τροποποιημένο Si-Al. **α)** x100, **β)** x500

Μια ανάλυση XRD του δείγματος AlMgSi-5TiC (Εικόνα 7.4.19), αποκάλυψε πως, παρά την εισαγωγή των TiC σωματιδίων στη μήτρα και τον περιορισμό της έκτασης και του μεγέθους των μεσομεταλλικών φάσεων Mg₂Si, δεν προκλήθηκε η δημιουργία οποιασδήποτε άλλης φάσης.



Εικόνα 7.4.19 XRD ανάλυση του σύνθετου AlMgSi-5TiC. Ταυτοποιήθηκε η παρουσία των Al, Mg₂Si, Si και TiC φάσεων

Αυξάνοντας την περιεκτικότητα της φάσης ενίσχυσης προκαλείται επιπλέον εκλέπτυνση σε όλο το εύρος της μικροδομής του σύνθετου AlMgSi-15TiC. Το μέγεθος των πρωτογενών κόκκων Al έχει μειωθεί ακόμη περισσότερο σε σχέση με το AlMgSi-5TiC. Η μορφολογία του κινέζικου ιδεογράμματος της φάσης Mg₂Si έχει σχεδόν εξαλειφθεί ολοκληρωτικά και τα ισοαξονικά κατακρημνίσματα είναι πιο λεπτά. Η κατανομή των σωματιδίων ενίσχυσης είναι ομοιόμορφη και εντοπίζεται κυρίως στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές (Εικόνες 7.4.20 α και β).



Εικόνα 7.4.20 Σύνθετο AlMgSi-15TiC. Διακρίνονται πρωτογενείς α-Al κόκκοι, Mg₂Si ισοαξονικά κατακρημνίσματα, TiC σωματίδια και ευτηκτικά σωματίδια Si. **α)** x100, **β)** x500

Αυτές οι παρατηρήσεις των μικροδομών δηλώνουν πως το TiC παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά της στερεοποίησης των τελικών σύνθετων. Αυτός ο ρόλος και οι επιδράσεις του αναλύονται στις αμέσως επόμενες Παραγράφους Α και Β.

A. Επίδραση TiC στην εκλέπτυνση του πρωτογενούς α-Al

Όπως παρουσιάστηκε στις Εικόνες 7.4.18α-β και 7.4.20α-β, η προσθήκη των TiC σωματιδίων έχει αξιοσημείωτη επίδραση στη μείωση του μεγέθους του πρωτογενή κόκκου Al. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και σε πρόσφατες πειραματικές εργασίες [10, 186, 318]. Ο εντοπισμός των σωματιδίων στις διαδενδρικές και στις τελευταία στερεοποιούμενες περιοχές, μαζί με την εκλέπτυνση των πρωτογενών α-Al κόκκων μπορούν να εξηγηθούν μέσω των φαινομένων της απώθησης των σωματιδίων από το μέτωπο στερεοποίησης και, ειδικότερα, μέσω του μοντέλου της διαφοράς των θερμικών αγωγιμοτήτων μεταξύ μήτρας και σωματιδίου, όπως και στις περιπτώσεις των σύνθετων που προαναφέρθηκαν και θα παρουσιαστεί πιο λεπτομερειακά στη συνέχεια.

B. Επίδραση TiC στη ενδομεταλλική φάση Mg₂Si

Το πρώτο θέμα που θα πρέπει να μελετηθεί, είναι η έκταση της φάσης Mg₂Si. Μια πιο προσεκτική ματιά στην περιεκτικότητα σε Mg₂Si στις Εικόνες 7.4.18α-β και 7.4.20α-β, αποκαλύπτει πως όσο αυξάνει η προσθήκη των TiC σωματιδίων, τόσο η περιεκτικότητα του Mg₂Si μειώνεται. “Image analysis” αποκάλυψε τιμές της φάσης Mg₂Si για τη μη-ενισχυμένη μήτρα και για τα σύνθετα με 5 και 15 vol%, 15, 9 και 5 vol% αντίστοιχα. Έτσι αποδεικνύεται πως τα TiC σωματίδια επιδρούν σημαντικά στην έκταση της Mg₂Si μεσομεταλλικής φάσης. Στην περίπτωση των AlMgSi-15TiC σύνθετων, μια μείωση του Mg₂Si είναι κατα κάποιο τρόπο αναμενόμενη, αφού τα συγκεκριμένα σύνθετα παρήχθησαν όχι με απευθείας ανάμειξη και χύτευση των πρόδρομων υλικών, αλλά με διαλυτοποίηση ενός master composite. Τέτοια μείωση, ωστόσο δεν αναμένεται για το σύνθετο AlMgSi-5TiC, το οποίο κατασκευάστηκε με απευθείας ανάμειξη και χύτευση των πρόδρομων υλικών.

Οι Liao et al. [319] παρατήρησαν αυξήσεις στις περιεκτικότητες του Mg στους πρωτογενείς α-Al κόκκους με ταυτόχρονη μείωση των μεγεθών τους κατά την τροποποίηση ενός κράματος AlMgSi με Sr. Ωστόσο δεν

πρότειναν κάποιον πιθανό μηχανισμό, ο οποίος να εξηγεί το γιατί οι πιο εκλεπτυσμένοι κόκκοι περιέχουν περισσότερο διαλυμένο Mg. Σ' αυτήν την περίπτωση η ποσότητα του διαθέσιμου Mg για το σχηματισμό Mg_2Si μειώνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της τελικής παρουσίας της φάσης Mg_2Si . Στην παρούσα εργασία, μετρήσεις μικροσκληρότητας επαλήθευσαν την ιδέα της αύξησης της διάλυσης του Mg στους κόκκους $\alpha-Al$ με τιμές 50 ± 5 , 85 ± 7 και 78 ± 10 $HV_{0.01N}$ για την καθαρή μήτρα και τα σύνθετα με 5 vol% TiC και 15 vol% TiC αντίστοιχα. Η αυξημένη διάλυση του Mg, παρόλα αυτά, δεν θα πρέπει να συνδεθεί άμεσα με την παρουσία των TiC σωματιδίων, αλλά με την επίδρασή που αυτά έχουν στην εκλέπτυνση των πρωτογενών $\alpha-Al$ κόκκων. Υπάρχει η υποψία πως το εκλεπτυσμένο μέγεθος των κόκκων δεν παρέχει αρκετό χρόνο για το Mg και τα άλλα κραματικά στοιχεία να διαχυθούν προς το περιβάλλον υγρό, η οποία εντούτοις χρήζει περαιτέρω έρευνας.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό που προέρχεται από τη μικροδομή, είναι η δραστική αλλαγή της μορφολογίας της φάσης Mg_2Si . Η προσθήκη του 5 vol% TiC (Εικόνα 7.4.18α-β) έχει μειώσει δραστικά την έκταση του σχήματος του κινέζικου ιδεογράμματος. Επιπρόσθετη αύξηση των σωματιδίων ενίσχυσης σχεδόν εξαλείφει το Mg_2Si (Εικόνα 7.4.20α-β). Παράλληλα το Mg_2Si είναι εξαιρετικά εκλεπτυσμένο και συνδέεται με την παρουσία των TiC σωματιδίων. Είναι σχεδόν προφανές πως τα TiC σωματίδια δρουν ως πυρηνοποιητές της Mg_2Si φάσης. Πράγματι και οι δυο φάσεις έχουν την ίδια κυβική δομή (space group $F\bar{3}m3$), γεγονός που ενισχύει τη δυναμική για ετερογενή πυρηνοποίηση. Έχει επίσης σημειωθεί πως η αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων ενίσχυσης οδηγεί σχεδόν σε εξάλειψη της χαρακτηριστικής μορφολογίας του κινέζικου ιδεογράμματος του Mg_2Si . Φαίνεται, έτσι, πως η παρουσία των TiC σωματιδίων, μπορεί να αλλάξει την ακολουθία της στερεοποίησης. Σύμφωνα με το τροποποιημένο διάγραμμα φάσεων (Εικόνα 7.4.17β), η ευτηκτική δομή του κινέζικου ιδεογράμματος σχηματίζεται κάτω από την περιορισμένη ζώνη της τριφασικής συνύπαρξης, μέσα στην οποία σχηματίζονται οι πρώτοι κρυσταλλίτες

Mg₂Si. Ένας πιθανός μηχανισμός της ετερογενούς πυρηνοποίησης του Mg₂Si από τα TiC σωματίδια, θα μπορούσε να είναι ως εξής:

- i. Τα TiC σωματίδια ενισχύουν τη διατήρηση του τήγματος στην τριφασική ζώνη για παρατεταμένη περίοδο, ευνοώντας έτσι την κατακρήμνιση του Mg₂Si στις επιφανειακές περιοχές ετερογενούς πυρηνοποίησης.
- ii. Μετά το σχηματισμό των κόκκων α-Al, λόγω θερμοδυναμικών καταστάσεων (διαφορές του χημικού δυναμικού μεταξύ του όγκου του τήγματος και της επιφάνειας του TiC), μπορεί να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός μεταξύ Mg και Si μπροστά από το TiC. Αν ισχύει κάτι τέτοιο, υπάρχει μια πιθανότητα στη γειτονική περιοχή των TiC σωματιδίων, η τοπική συγκέντρωση του Mg και Si να υπερβαίνει εκείνη της ψευδοευτηκτικής σύνθεσης οδηγώντας μετά από ψύξη στην κατακρήμνιση των πρωτογενών Mg₂Si κρυσταλλίτων στα TiC σωματίδια.

Και στις δυο περιπτώσεις, τα σωματίδια TiC δείχνουν να έχουν περισσότερο μια επίδραση στην προ-ευτηκτική φάση Mg₂Si από ότι μια απευθείας επίδραση στην ευτηκτική αντίδραση που μπορεί να αλλάξει τη μορφολογία του κινέζικου ιδεογράμματος. Ένα θέμα για μελέτη, ωστόσο, είναι η επίδραση του ευτηκτικού Si. Οι Liao et al. [319] έδειξαν πως με την τροποποίηση με Sr του ευτηκτικού Si στο κράμα AlMgSi, τα κατακρημνίσματα Si μπορούν να δράσουν ως δυναμικές περιοχές πυρηνοποίησης για τους κρύσταλλους Mg₂Si αλλάζοντας τη μορφολογία τους. Παρά το γεγονός ότι το ευτηκτικό Si είναι παρόν στην συγκεκριμένη εργασία, δεν φαίνεται να είναι υπεύθυνο για το σχήμα των Mg₂Si κρυστάλλων αφού i) η παρουσία του Mg₂Si είναι ισχυρά συνδεδεμένη με τα TiC σωματίδια και ii) η ευτηκτική αντίδραση Al-Si δεν ακολουθεί την Mg₂Si κατακρήμνιση όπως στην περίπτωση της μελέτης των Liao et al., όπου οι περιοχές πυρηνοποίησης του Si είναι διαθέσιμες πριν το σχηματισμό του Mg₂Si. Σε κάθε περίπτωση, το ρόλος του Si χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση.

7.5 Αλληλεπίδραση σωματιδίων ενίσχυσης – μετώπου στερεοποίησης: εκλέπτυνση κόκκου, απόθεση-παγίδευση-εγκολλισμός σωματιδίων

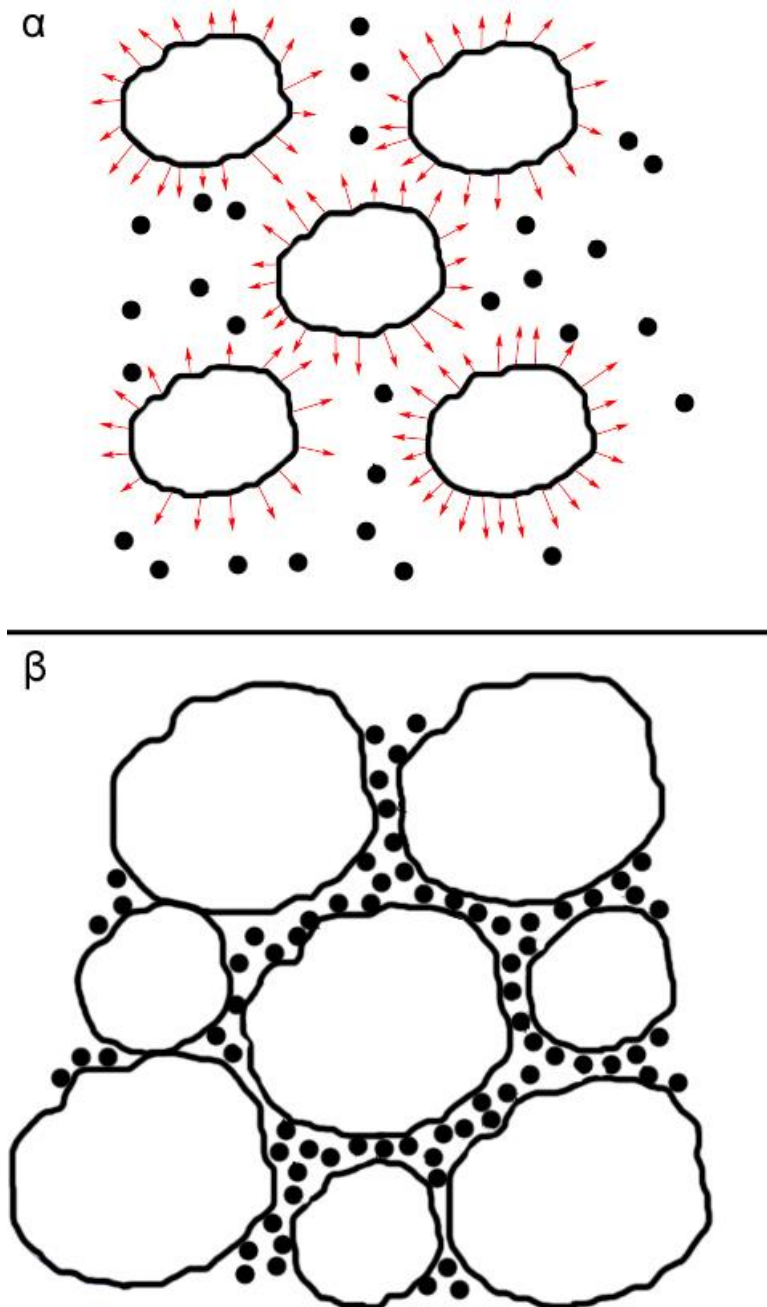
Όπως γίνεται αντιληπτό από τις μικροδομές των υλικών που παρουσιάστηκαν παραπάνω, η μήτρα ορισμένων υλικών πχ. Al6060, AlMgSi και Al319 έχει τη δομή ισοαξονικών κόκκων οι οποίοι προσεγγιστικά αντιστοιχίζονται σε επίπεδα μέτωπα στερεοποίησης, ενώ για κάποια άλλα υλικά όπως το Al356 (δεν ισχύει για το Al356-15TiC) και Al-Cu, Al-Cu-Ni, οι μήτρες των υλικών εμφανίζονται με δενδριτική μορφή, με τους κόκκους σε κάθε περίπτωση ισοχυρά εκλεπτυσμένους. Στις Παραγράφους 7.5.1 και 7.5.2 γίνεται μια προσπάθεια επεξήγησης της εκλέπτυνσης της τελικής δομής των μητρών των σύνθετων, σε συνάρτηση με την παρουσία των σωματιδίων ενίσχυσης, τα οποία έδειξαν να επηρεάζουν δραστικά τη μορφολογία των μητρών Al. Παράλληλα γίνεται και μια προσπάθεια επεξήγησης της τελικής τοπογραφίας των σωματιδίων TiC στα στερεοποιημένα σύνθετα.

7.5.1 Αλληλεπίδραση σωματιδίων TiC και ισοαξονικών μη δενδριτικών κόκκων

Παρατηρώντας τις εικόνες των μικροδομών των υλικών Al6060/5-15TiC (Εικόνα 7.4.1 και 7.4.2 αντίστοιχα), Al319-5TiC (Εικόνα 7.4.5), Al356-15TiC (Εικόνα 7.4.15), AlMgSi μονολιθικό κράμα (Εικόνα 7.4.16) και AlMgSi/5-15TiC (Εικόνα 7.4.18 και 7.4.20 αντίστοιχα), γίνεται αντιληπτό πως η ανάπτυξη των κόκκων των μητρών στη μικροδομή των υλικών γίνεται με τη μορφή εκλεπτυσμένων ισοαξονικών κόκκων. Επομένως, είναι πιθανόν τα υψηλά ποσοστά της περιεχόμενης φάσης ενίσχυσης, να εμποδίζουν τη δενδριτική ανάπτυξη των κόκκων. Παρακάτω δίνεται ένας μηχανισμός επεξήγησης του συγκεκριμένου φαινομένου που σχηματικά παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.5.1.

- a) Πριν τη χύτευση το σύνθετο (τήγμα και σωματίδια) διατηρούνται στους 830 °C και, επομένως, εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη θερμοκρασία του
- b) Καθώς η θερμοκρασία του συνθετου μειώνεται μετά τη χύτευση, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των TiC σωματιδίων διατηρεί την πραγματική τους θερμοκρασία υψηλότερα από τη θερμοκρασία του υγρού που περιβάλλει τα σωματίδια
- c) Στο ξεκίνημα της στερεοποίησης, πρωτογενείς α-Al κόκκοι σχηματίζονται και τείνουν να αναπτυχθούν προς τις περιοχές με τη μικρότερη θερμοκρασία.
- d) Καθώς ένας αναπτυσσόμενος κόκκος πλησιάζει ένα θερμό σωματίδιο, αντιλαμβάνεται την ύπαρξη θερμότερου υγρού γύρω από το σωματίδιο. Αυτό το θερμότερο υγρό, αναχαιτίζει την ανάπτυξη του κόκκου προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση και επιβάλλει την αλλαγή της κατεύθυνσης της ανάπτυξης προς περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα, τα σωματίδια φαίνεται να απωθούνται από το μέτωπο στερεοποίησης.
- e) Ο αναπτυσσόμενος κόκκος, ωστόσο, περιβάλλεται από πλήθος θερμότερων TiC σωματιδίων, αντιμετωπίζοντας έτσι περιορισμούς στην πολυκατευθυντική του ανάπτυξη.
- f) Η όλη κατάσταση επιφέρει την παρεμπόδιση της ελεύθερης ανάπτυξης του κόκκου προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, οδηγώντας έτσι σε ισοαξονικές και πιο εκλεπτυσμένες δομές κόκκων. Παράλληλα, τα φαινόμενα απόθησης των σωματιδίων από τους κόκκους, προς όλες τις κατευθύνσεις, συντελούν στην ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων και στη δημιουργία συσσωματωμάτων (για πολύ υψηλά ποσοστά σωματιδίων ενίσχυσης), με τα σωματίδια να εντοπίζονται στις περιοχές που στερεοποιήθηκαν τελευταίες και, επομένως, στα όρια των κόκκων.

- g) Όσο υψηλό είναι το ποσοστό της εμπειριεχόμενης φάσης ενίσχυσης, τόσο υψηλότερος είναι ο βαθμός εκλέπτυνσης των κόκκων, όπως φαίνεται και στην περίπτωση των σύνθετων Al356-15TiC (Εικόνα 7.4.15) και AlMgSi-15TiC (Εικόνα 7.4.20).
- h) Η τελική θέση των σωματιδίων στα όρια των κόκκων συμφωνεί με τις παρατηρήσεις των Shangguan et al. ^[88] για την πολυκατευθυνόμενη στερεοποίηση με επίπεδο μέτωπο στερεοποίησης και υποδηλώνει ότι κατά τη διάρκεια της απόψυξης στις παρούσες προσπάθειες, δεν αναπτύσσονται μεγάλες ταχύτητες στερεοποίησης (μεγαλύτερες από την κρίσιμη ταχύτητα κατά Shangguan et al.) ικανές να οδηγήσουν σε εγκολπισμό των σωματιδίων από τους κόκκους προ-Al.



Εικόνα 7.5.1 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού εκλέπτυνσης κόκκων όγω της ύπαρξης υψηλού κλάσματος TiC σωματιδίων. **α)** Οι κόκκοι αναπτύσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις προσεγγίζοντας τα σημεία όπου βρίσκονται τα θερμότερα TiC σωματίδια, **β)** λόγω των πολλών TiC σωματιδίων αναστέλλεται η ανάπτυξη των κόκκων πως όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία ισοαξινικών κόκκων. Ταυτόχρονα τα TiC σωματίδια απωθούνται στα όρια των κόκκων, στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές.

7.5.2 Αλληλεπίδραση σωματιδίων TiC και δενδριτικών κόκκων

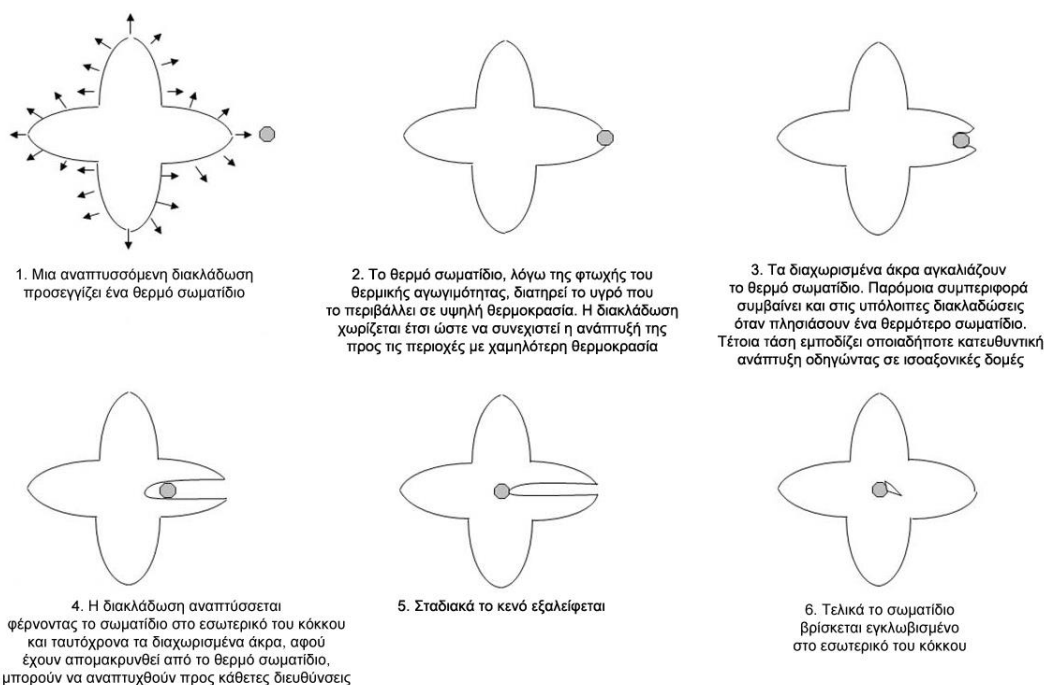
Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον κοινό χαρακτηριστικό παρατηρείται για τα υλικά τα οποία εμφανίζουν δενδριτικές δομές στη μήτρα τους. Αυτές οι δομές εμφανίζονται πιο πλήρεις για τα σύνθετα με μήτρες Al-20Cu και Al-20CuNi (Εικόνες 7.4.10α και β, αντίστοιχα) και στο σύνθετο Al356-5TiC (Εικόνα 7.4.13). Το κοινό χαρακτηριστικό που παρατηρείται στις μήτρες των σύνθετων υλικών, είναι η θέση των σωματιδίων ενίσχυσης μέσα στη μήτρα. Τα σωματίδια ενίσχυσης κατανέμονται είτε ως μεμονωμένα σωματίδια εντός των κόκκων των δενδριτών είτε ως συσσωματώματα στα όρια των κόκκων και στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές. Τέτοιου είδους διασπορά προβλέφθηκε και αναλύθηκε από τους Stefansescu και Dhindaw ^[320], όταν επεξηγήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων-μετώπου στερεοποίησης στην περίπτωση της πολυκατευθυντικής, δενδριτικής στερεοποίησης. Αυτή η τοπογραφία των σωματιδίων, είναι μια ισχυρή απόδειξη πως η κρίσιμη ταχύτητα στερεοποίησης (V_{cr}) για τα εγκολλημένα σωματίδια δεν επιτεύχθηκε. Αυτή η κρίσιμη ταχύτητα του μετώπου στερεοποίησης είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Ωστόσο, η αδυναμία να προσεγγιστεί η κρίσιμη τιμή και, επομένως, να ολοκληρωθεί η παγίδευση του σωματιδίου μπορεί να επεξηγηθεί με όρους θερμικών αγωγιμοτήτων, όπως περιγράφεται και παρακάτω.

Στο πρώτο στάδιο στερεοποίησης, μια α-Al φάση απωθεί χωρίς να εγκολλίζεται την πλειοψηφία των TiC σωματιδίων προς τις περιοχές που θα στερεοποιηθούν τελευταίες. Στην προκειμένη περίπτωση, το αποκαλούμενο μοντέλο «θερμικής αγωγιμότητας» που συνυπολογίζει τις θερμικές αγωγιμότητες των εμπλεκόμενων φάσεων, προτάθηκε από τους Zubko et al. ^[84] και τελειοποιήθηκε από τους Surrara και Rohatgi ^[321], εμφανίζεται να είναι το πιο εφαρμόσιμο. Με βάση τις εργασίες των Poirer και McBride ^[322] και Brandt και Neuer ^[323], οι θερμικές αγωγιμότητες των κύριων κραμάτων Al-20Cu και Al-7Si στα σημεία τήξης τους είναι ~95 και ~80 W/mK, αντιστοίχως. Η θερμική αγωγιμότητα του TiC είναι

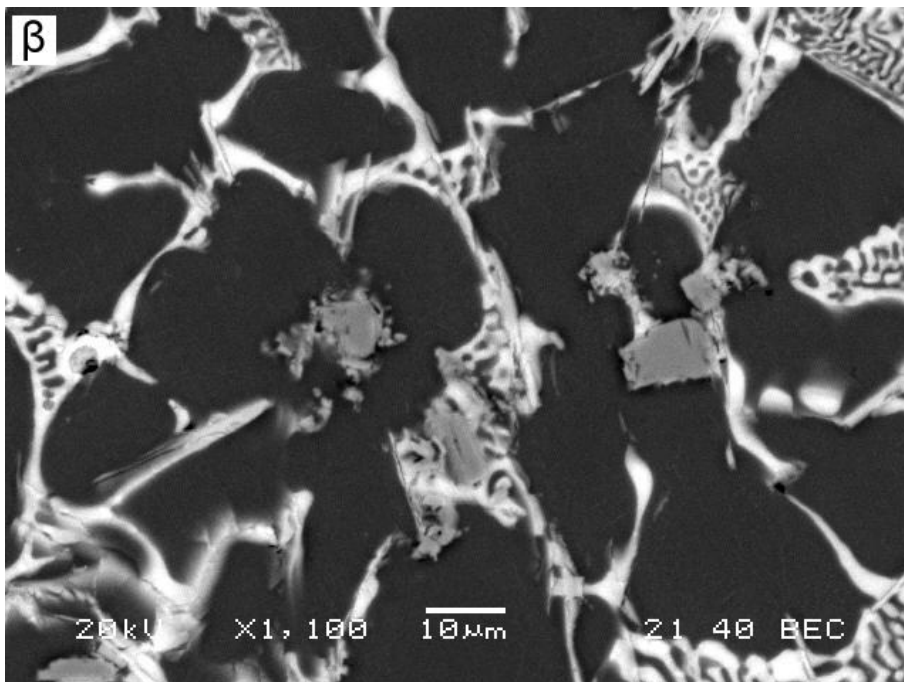
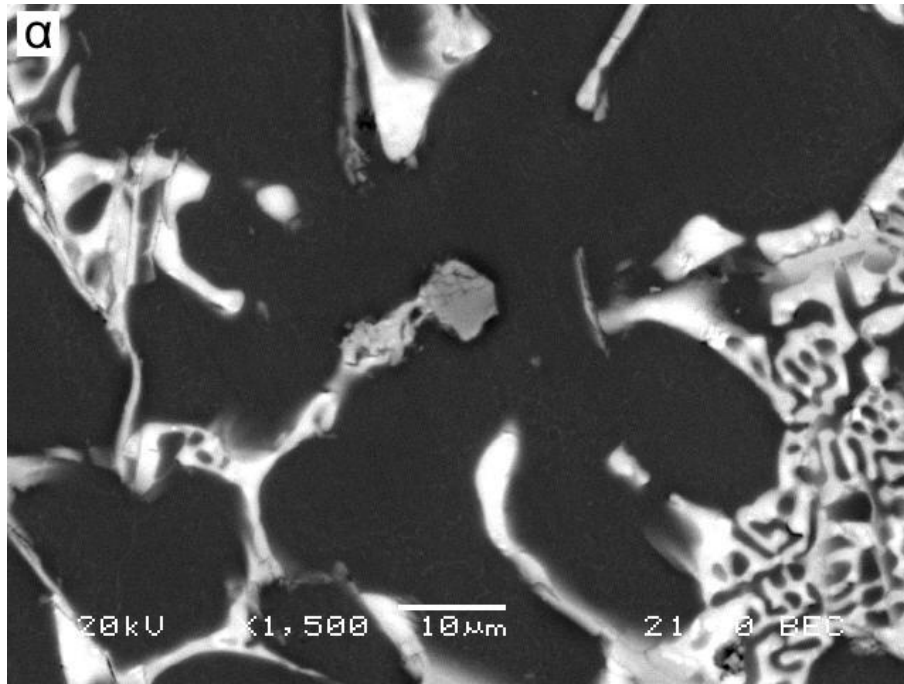
~21 W/mK. Αυτές οι διαφορές στις θερμικές αγωγιμότητες, στις δυο περιπτώσεις, διατηρούν κατά την ψύξη το υγρό που βρίσκεται στη γειτονική περιοχή γύρω από τα θερμά κεραμικά σωματίδια σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία που έχει το υπόλοιπο τήγμα σε περιοχές ελεύθερες από σωματίδια. Έτσι, η πυρηνοποίηση της στερεοποιούμενης φάσης ξεκινά από περιοχές ελεύθερες από σωματίδια. Αυτή η έναρξη πυρηνοποίησης προκαλεί την αποβολή κραματικών στοιχείων στο υγρό κράμα κοντά στην περιφέρεια των πρωτογενών Al κόκκων. Τέτοια αποβολή μπορεί να προκαλέσει σημαντική υπέρψυξη του τήγματος, με αποτέλεσμα την επιλεκτική ανάπτυξη του κόκκου μέσω της υγρής φάσης. Αυτή η τελευταία παρατήρηση εμποδίζει οποιαδήποτε άλλη δυναμική τάση των TiC σωματιδίων για ετερογενή πυρηνοποίηση. Συνεπώς, τα TiC σωματίδια είναι παγιδευμένα μέσα στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές όπου σχηματίζονται ευτηκτικές και ενδομεταλλικές φάσεις. Αυτή η απόρριψη των TiC σωματιδίων στις διαδενδριτικές περιοχές μπορεί επίσης να προκαλέσει το σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση, η οποία εξηγείται από την παρουσία των TiC σωματιδίων και τις διαφορές στις θερμικές αγωγιμότητες, είναι η εκλεπτυσμένη δομή των στερεοποιημένων δενδριτών, μέσω πιο ισοαξονικής μορφολογίας. Ένας πυρηνοποιημένος κόκκος Al ξεκινά να αναπτύσσεται μακριά από τα TiC σωματίδια τα οποία, παράλληλα, σχηματίζουν ένα μέτωπο υψηλής θερμοκρασίας υγρού. Σ' αυτήν την περίπτωση, μια άκρη ενός δενδρίτη η οποία πλησιάζει το κεραμικό σωματίδιο, αντιλαμβάνεται το θερμό μέτωπο που το κεραμικό σωματίδιο έχει δημιουργήσει στις κοντινές περιοχές και σταματάει η περαιτέρω ανάπτυξη της. Η ανάπτυξη του συνολικού δενδρίτη ταυτόχρονα εξελίσσεται προς άλλες κατευθύνσεις όπου υπάρχει διαθέσιμο υπέρψυχρο τήγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των δενδριτικών άκρων σε περισσότερες διακλαδώσεις, οδηγώντας σε εκλεπτυσμένη και πιο ισοαξονική μορφολογία των τελικών δενδριτών, καθόσον ένας δενδρίτης περιβάλλεται από πολλά σωματίδια τα οποία προκαλούν καθολική ανάσχεση στην ανάπτυξη των δενδριτών.

Επιπρόσθετα, οι διαχωρισμένες άκρες των δενδριτών, όταν βρίσκονται αρκετά απομακρυσμένες από το σωματίδιο μπορούν να αναπτυχθούν σε διευθύνσεις κάθετες προς τον αρχικό τους άξονα (πλευρική ανάπτυξη), αφού το μεταξύ τους υγρό παύει να υφίσταται τη θερμική επιρροή του θερμού σωματιδίου. Η εξέλιξη της πλευρικής αυτής ανάπτυξης οδηγεί σε τελική παγίδευση του σωματιδίου στο εσωτερικό του κόκκου. Ο παραπάνω μηχανισμός περιγράφεται και σχηματικά στην Εικόνα 7.5.2. Παρόμοιοι μηχανισμοί έχουν αναφερθεί και από τους Zhou και Xu [324]. Στις Εικόνες 7.5.3 α και β εμφανίζονται δυο στάδια παγίδευσης των TiC σωματιδίων υπό ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε BSE.



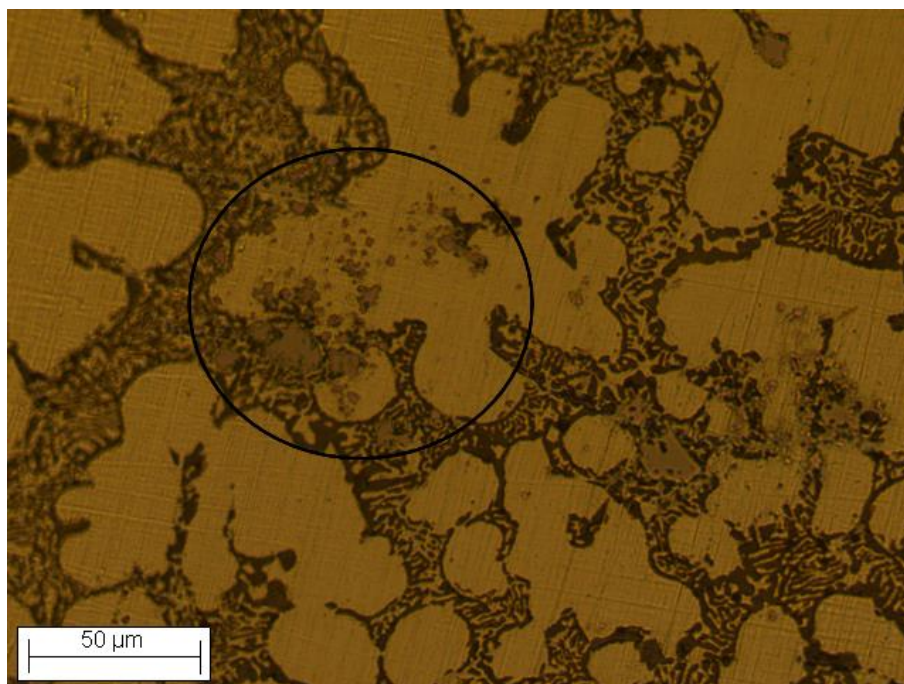
Εικόνα 7.5.2 Σχηματική περιγραφή μηχανισμού παγίδευσης ενός σωματιδίου στο εσωτερικό ενός πρωτογενή α-δενδρίτη. Τα τρία πρώτα στάδια είναι επίσης υπεύθυνα για την ισοαξονική μορφολογία των δενδριτών.



Εικόνα 7.5.3. SEM απεικόνιση της μικροδομής στα δύο τελευταία στάδια της παγίδευσης των σωματιδίων (BSE). **α)** διαχωρισμός δενδριτικής άκρης, **β)** σύγκλιση πλευρικών διακλαδώσεων και τελική παγίδευση.

Όπως προαναφέρθηκε, τα σωματίδια είναι είτε παγιδευμένα στους πρωτογενείς α-Al κόκκους είτε εκτοπισμένα στις διαδενδριτικές περιοχές. Όμως στην Εικόνα 7.5.4 παρατηρούνται μικρότερα σωματίδια να είναι περισσότερο εγκλωπισμένα μέσα στους πρωτογενείς δενδρίτες και όχι

παγιδευμένα στο εσωτερικό αυτών ή εκτοπισμένα στις διαδενδριτικές περιοχές.



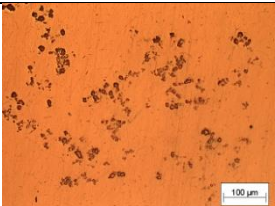
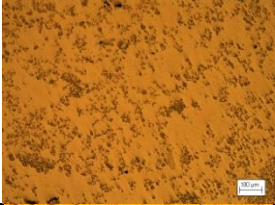


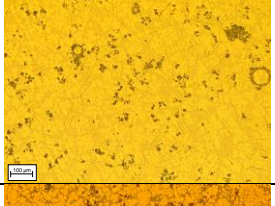
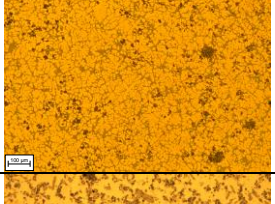
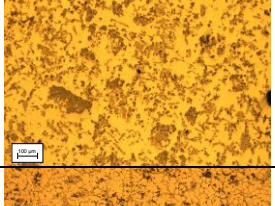


Εικόνα 7.5.4 Οπτική φωτογραφία στην οποία είναι ευδιάκριτος ο εγκολπισμός μικρών σωματιδίων από τις αναπτυσσόμενες άκρες των δενδριτών (x500)

Σύμφωνα με τα μοντέλα πρόβλεψης της συμπεριφοράς των σωματιδίων μπροστά στο αναπτυσσόμενο μέτωπο στερεοποίησης που βασίζονται στην ύπαρξη της κρίσιμης ταχύτητας στερεοποίησης V_{cr} , τα μεγάλα σωματίδια είναι εκείνα που θα έπρεπε να εγκολπίζονται. Μια πιθανή εξήγηση της παρούσας περίπτωσης δίνεται ακολούθως. Τα μικρά σωματίδια κατέχουν λιγότερο θερμικό περιεχόμενο από τα μεγαλύτερα. Κατά τη στερεοποίηση, τα μεγάλα σωματίδια, λόγω του υψηλού θερμικού τους περιεχομένου, δεν μπορούν να ακολουθήσουν την πτώση της θερμοκρασίας, παραμένουν θερμά και συμπεριφέρονται με τον τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως δηλαδή είτε απωθούνται είτε παγιδεύονται στο εσωτερικό των δενδριτών. Τα μικρότερα σωματίδια ωστόσο, λόγω του μικρού τους θερμικού περιεχομένου, θα ήταν ευκολότερο να ακολουθήσουν τη μείωση της θερμοκρασίας του τήγματος και σταδιακά όταν το μέτωπο στερεοποίησης τα προσεγγίσει, η θερμοκρασία τους θα είναι σε τέτοια επίπεδα που θα είναι δυνατός ο εγκολπισμός τους. Τέτοια συμπεριφορά των σωματιδίων μπορεί να είναι

μια ένδειξη για την επανεξέταση των μοντέλων που προβλέπουν τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων με το μέτωπο στερεοποίησης συνυπολογίζοντας στις θερμικές αγωγιμότητες των εμπλεκόμενων φάσεων, και το πραγματικό θερμικό περιεχόμενο των εμπλεκόμενων φάσεων.

Ανακεφαλαιώνοντας προκύπτει ο Πίνακας 7.5.1, στον οποίο συνοψίζονται οι μορφολογίες των μητρών των σύνθετων υλικών, συναρτήσει του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης στα σύνθετα υλικά.

Πίνακας 7.5.1. Μορφολογία των κόκκων στις μήτρες των σύνθετων υλικών

Σύνθετο (vol% TiC)	Μορφολογία μήτρας	
Al6060-5TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	
Al6060-15TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	
Al319-5TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	
Al20Cu-5TiC	Δενδριτικοί κόκκοι	
Al20CuNi-5TiC	Δενδριτικοί κόκκοι	
Al356-5TiC	Δενδριτικοί κόκκοι	
Al356-15TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	
AlMgSi-5TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	
AlMgSi-15TiC	Ισοαξονικοί κόκκοι	

8 Μελέτη συμπεριφοράς μονολιθικών και σύνθετων υλικών σε συνθήκες φθοράς ολίσθησης

Στις παραγράφους του παρόντους κεφαλαίου θα πραγματοποιηθεί μια προσέγγιση της συμπεριφοράς των σύνθετων μεταλλικής μήτρας στη φθορά ολίσθησης, όταν οι μήτρες έρχονται σε επαφή με μια αντιμαχόμενη επιφάνεια. Το κράμα της μήτρας και η ενίσχυση της, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την απώλεια όγκου του υλικού, το ρυθμό φθοράς του, το συντελεστή φθοράς, το σχηματισμό του ίχνους της τροχιάς της αντιμαχόμενης επιφάνειας στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού, το μέγεθος των θραυσμάτων του εξεταζόμενου υλικού, κλπ. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται συναρτήσει του τύπου της μήτρας και της ενίσχυσής της για κάθε σύνθετο ξεχωριστά. Τέλος θα γίνει μια προσπάθεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων της φθοράς και για τους τρεις τύπους σύνθετων που χρησιμοποιήθηκαν. Υπενθυμίζεται πως μελετήθηκαν τρία κράματα ως προς τη συμπεριφορά τους στη φθορά, Al6060, Al356 και Al7Mg5Si και σύνθετα αυτών με ενίσχυση TiC σε ποσοστά 5 vol% και 15 vol%.

8.1 Μονολιθικό Al-7Mg-5Si και σύνθετα Al-7Mg-5Si/5TiC και Al-7Mg-5Si/15TiC

Όπως έχει προαναφερθεί κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μελέτης της αντοχής στη φθορά των υλικών, πραγματοποιούνταν παύσεις στην κίνηση του αντιμαχόμενου σώματος πάνω στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού (κάθε 200 m), με σκοπό τη ζύγιση του εξεταζόμενου υλικού και την καταγραφή της απώλειας μάζας του. Γνωρίζοντας την απώλεια μάζα του υλικού και σε συνδυασμό με την πυκνότητά του, είναι δυνατός ο υπολογισμός της απώλειας όγκου του υλικού. Μέσω της απώλειας όγκου μπορεί να υπολογιστεί και ο ρυθμός φθοράς του. Στον Πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι τιμές απώλειας μάζας που ελήφθησαν και υπολογίστηκαν μετά από κάθε παύση και για τα τρία υλικά.

Πίνακας 8.1.1 Τιμές απώλειας μάζας (gr) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m , για τα τρία υλικά

Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια μάζας (gr) AlMgSi	1.27 10 ⁻³	1.752 10 ⁻³	2.49 10 ⁻³	3.05 10 ⁻³	3.505 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) AlMgSi-5TiC	8.133 10 ⁻⁴	1.457 10 ⁻³	1.72 10 ⁻³	2.06 10 ⁻³	2.42 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) AlMgSi-15TiC	4.1 10 ⁻⁴	9.067 10 ⁻⁴	1.523 10 ⁻³	1.89 10 ⁻³	2.357 10 ⁻³

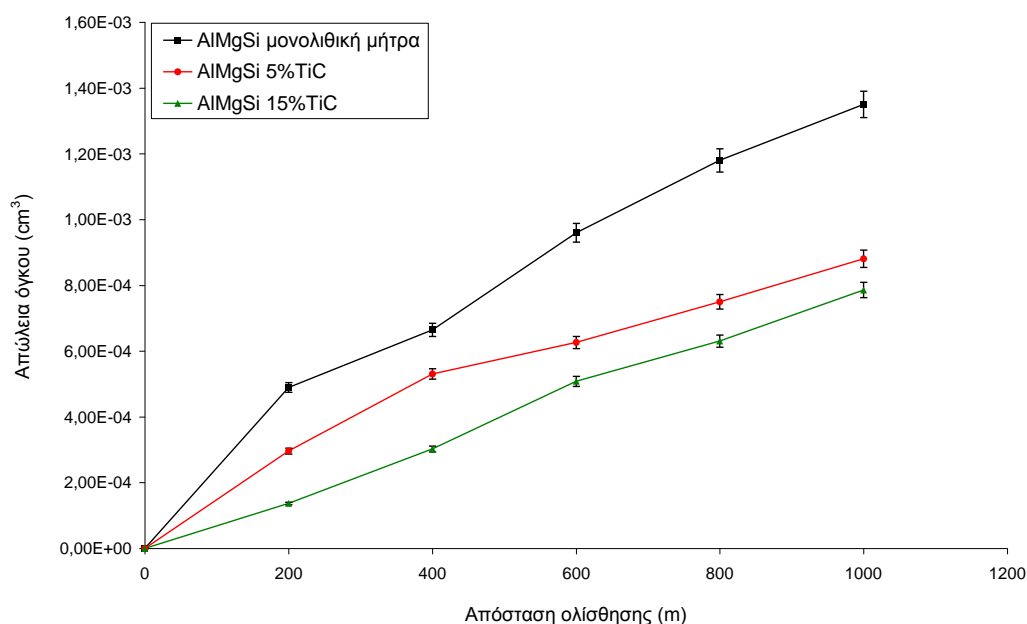
Από τις παραπάνω τιμές και γνωρίζοντας πως οι πυκνότητες του μονολιθικού υλικού AlMgSi και των σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC είναι 2.5932 gr.cm⁻³, 2.74742 gr.cm⁻³ και 2.9989 gr.cm⁻³ αντίστοιχα (το ποσοστό της μεσομεταλλικής φάσης Mg₂Si υπολογίστηκε στα 15%, 8.5% και 4.5% για το μονολιθικό AlMgSi και τα σύνθετα

AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC αντίστοιχα), μπορεί να υπολογιστεί η απώλεια όγκου των υλικών μετά την περάτωση 200 m ολίσθησης. Στον Πίνακα 8.1.2, καταγράφονται οι εν λόγω τιμές.

Πίνακας 8.1.2 Τιμές απώλειας όγκου (cm³) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m, για τα τρία υλικά

Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια όγκου (cm³) AlMgSi	4.90 10 ⁻⁴	6.65 10 ⁻⁴	9.6 10 ⁻⁴	1.18 10 ⁻³	1.35 10 ⁻³
Απώλεια όγκου (cm³) AlMgSi-5TiC	2.96 10 ⁻⁴	5.3 10 ⁻⁴	6.26 10 ⁻⁴	7.5 10 ⁻⁴	8.81 10 ⁻⁴
Απώλεια όγκου (cm³) AlMgSi-15TiC	1.37 10 ⁻⁴	3.02 10 ⁻⁴	5.08 10 ⁻⁴	6.3 10 ⁻⁴	7.86 10 ⁻⁴

Από τις παραπάνω τιμές προκύπτει το διάγραμμα της Εικόνας 8.1.1.

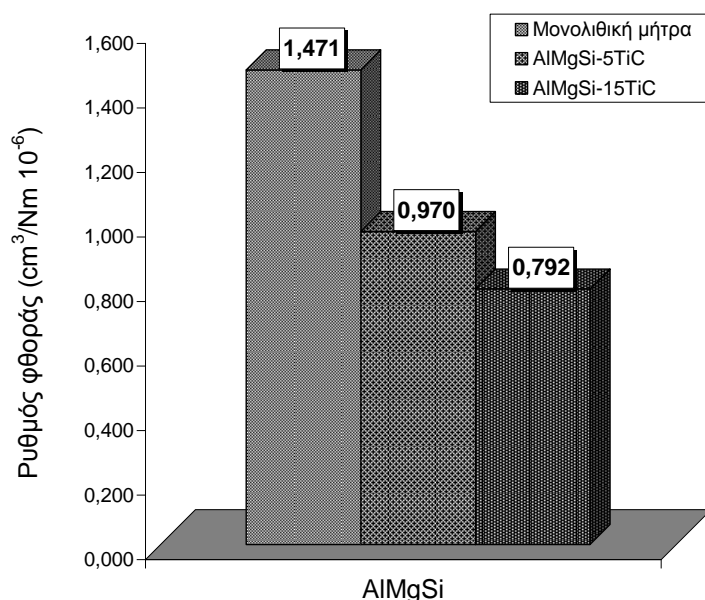


Εικόνα 8.1.1 Διάγραμμα απώλειας όγκου συναρτήσει απόστασης ολίσθησης για το AlMgSi (μονολιθική μήτρα, 5 vol% και 15 vol% TiC)

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα και σε συνδυασμό με τον Πίνακα 8.1.1, προκύπτει πως η προσθήκη της φάσης ενίσχυσης στο υλικό βελτίωσε τη συμπεριφορά του στη φθορά εκ τριβής, μειώνοντας της απώλειες της μάζας του υλικού ως και μια τάξη μεγέθους μεταξύ της μονολιθικής μήτρας και των σύνθετων. Επιπλέον από το διάγραμμα φαίνεται πως η απώλεια όγκου για το μονολιθικό υλικό αυξάνει σχεδόν γραμμικά μετά τα πρώτα 400 m ολίσθησης, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 5 vol% TiC επίσης αυξάνεται αλλά με μικρότερο ρυθμό, ενώ για το σύνθετο με περιεκτικότητα 15 vol% TiC η απώλεια όγκου εμφανίζεται να αυξάνει αλλά με ακόμα πιο ήπιο ρυθμό.

8.1.1 Ρυθμοί φθοράς

Το ιστόγραμμα των ρυθμών φθοράς των τριών υλικών δίνεται στην Εικόνα 8.1.2. Είναι εμφανής η μείωση του ρυθμού φθοράς καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα.



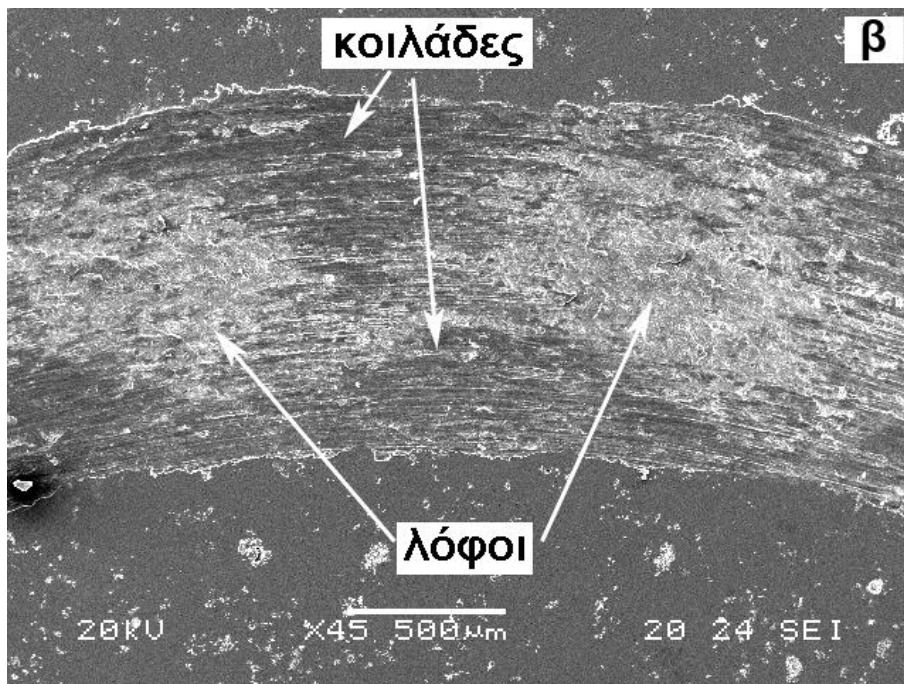
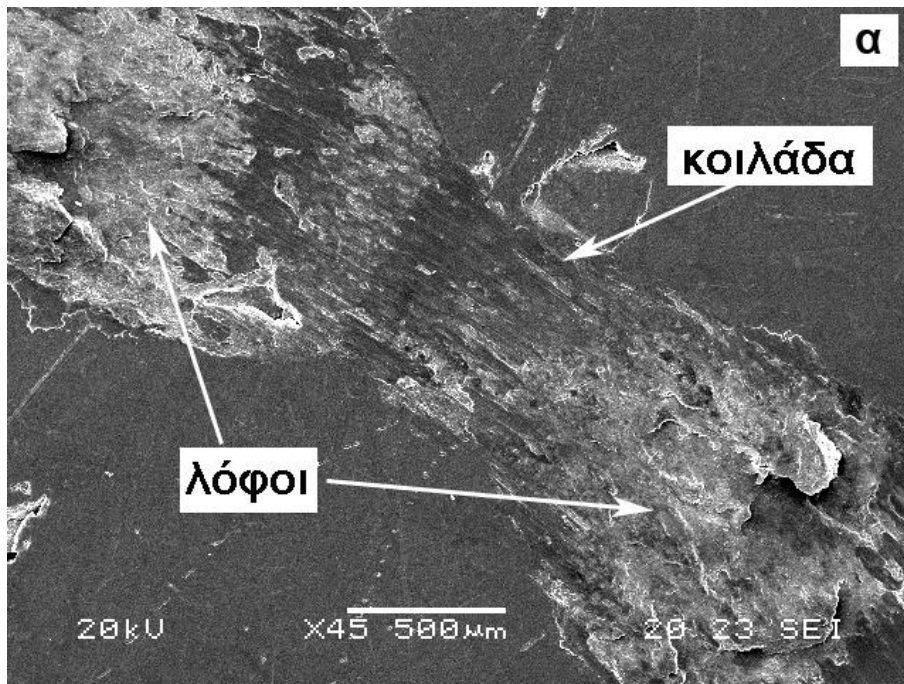
Εικόνα 8.1.2. Ρυθμοί φθοράς λόγω ολίσθησης για τα διαφορετικά υλικά

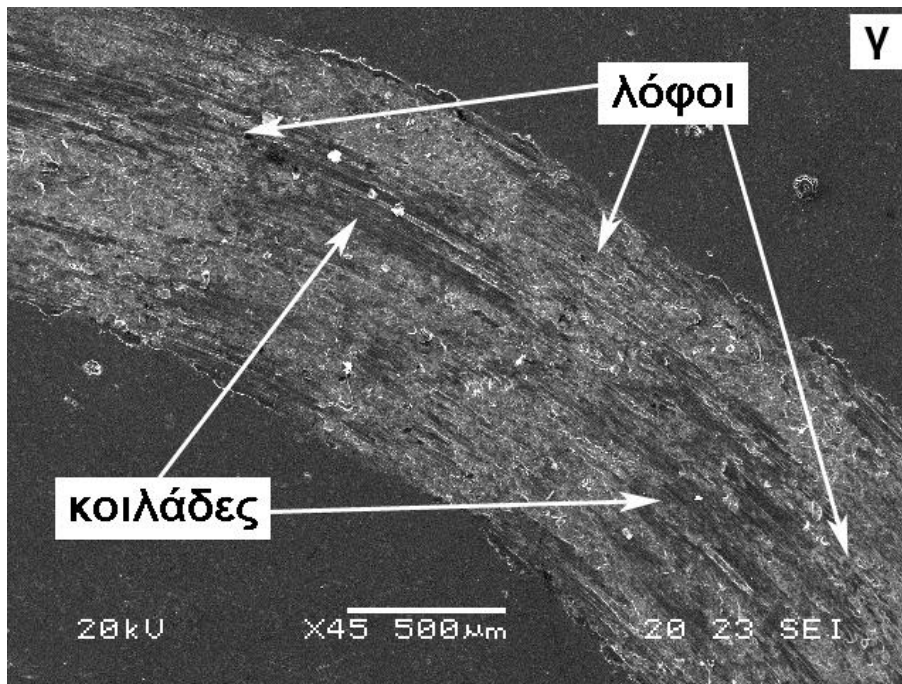
Η προσθήκη των 5 vol% TiC μειώνει αισθητά το ρυθμό φθοράς, ενώ σημαντικότερη μείωση (σχεδόν στο ήμισυ του ρυθμού φθοράς του μονολιθικού κράματος) εμφανίζεται για την προσθήκη των 15 vol% TiC.

Οι παρατηρήσεις σχετικά με την επίδραση του ποσοστού όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης στο ρυθμό φθοράς βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες πειραματικές μελέτες [118, 136, 152, 158, 162, 200, 235]. Ανεξάρτητα από τους μηχανισμούς φθοράς που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, η ευεργετική δράση των σωματιδίων ενίσχυσης στη μείωση του ρυθμού φθοράς έγκειται κυρίως α) στην απορρόφηση του φορτίου που μεταφέρεται στη μήτρα, εμποδίζοντας/καθυστερώντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη ρωγμών λόγω πλαστικής παραμόρφωσης, β) στη μείωση της πραγματικής περιοχής επαφής της μήτρας με την αντιμαχόμενη επιφάνεια και στη συνέχεια αναβάλλει/καθυστερεί τη δημιουργία ρωγμών και ελαττωμάτων λόγω της εκτενούς πλαστικής παραμόρφωσης και γ) στην πρόσδοση της θερμικής σταθερότητας στη μήτρα (αναβάλλοντας φαινόμενα αποσκλήρυνσης λόγω θέρμανσης) ειδικότερα σε συνθήκες έντονης φθοράς [123, 201, 249]. Εκτός από τις μειώσεις στο ρυθμό φθοράς, οι ίδιοι λόγοι είναι επίσης υπεύθυνοι για την καθυστέρηση της μεταβολής από ήπιες σε έντονες καταστάσεις φθοράς.

8.1.2 Ίχνος φθοράς

Η απεικόνιση του ίχνους φθοράς των επιφανειών των εξεταζόμενων υλικών παρατίθεται στις Εικόνες 8.1.3α-γ για το μονολιθικό υλικό και τα σύνθετα AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μονολιθικού υλικού (Εικόνα 8.1.3α) παρατηρείται έντονα η μορφολογία τύπου «λόφος-κοιλάδα» μέσα στο ίχνος της φθοράς. Το πλάτος του ίχνους της φθοράς στους «λόφους» είναι ευρύτερο ενώ στις «κοιλάδες» στενεύει. Αυτές οι παρατηρήσεις δηλώνουν μια σημαντική μετακίνηση του υλικού προς περιοχές των «λόφων». Η προσθήκη των 5 vol% TiC (Εικόνα 8.1.3β), μειώνει το μέγεθος των «λόφων» (κατά ύψος και πλάτος) και των «κοιλάδων», ενώ με την προσθήκη των 15 vol% TiC η μορφολογία αυτή τείνει να εξαλειφθεί (Εικόνα 8.1.3γ).





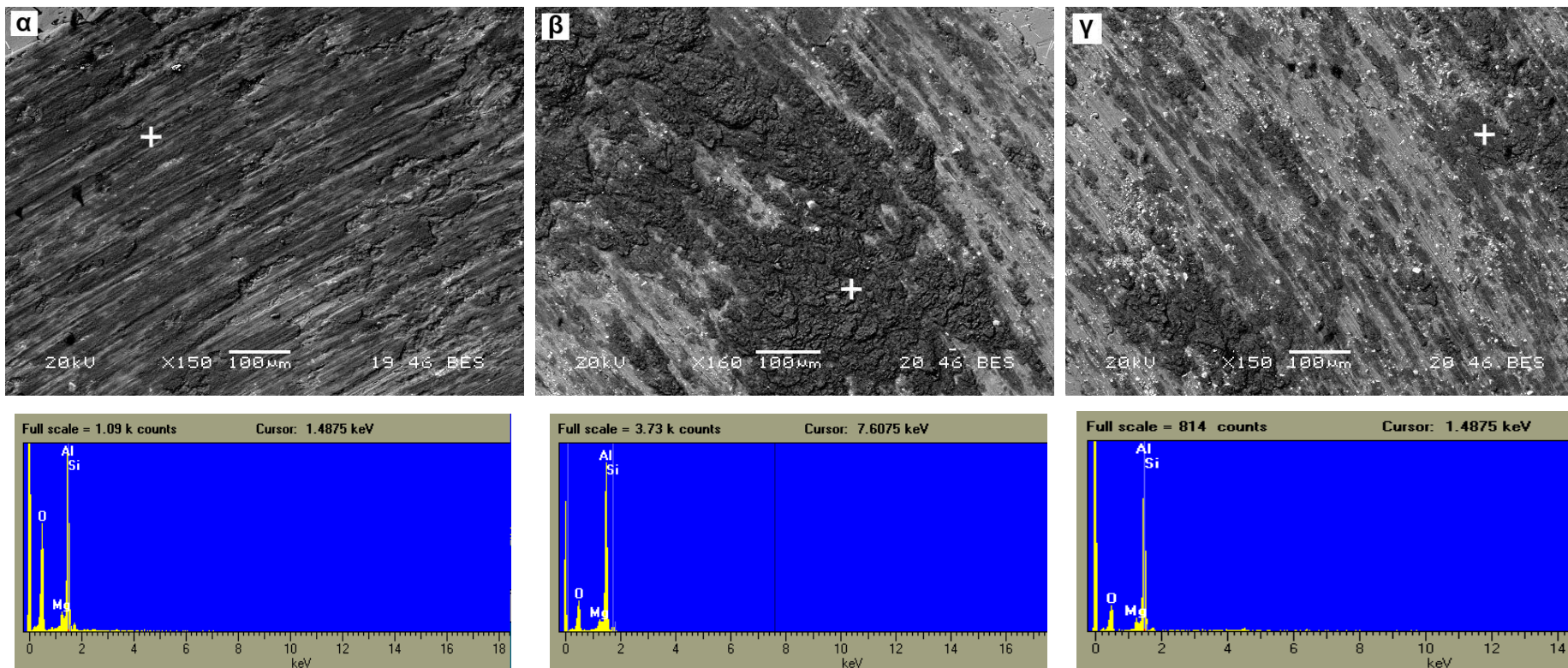
Εικόνα 8.1.3. SEM φωτογραφίες των πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας των τριών υλικών. Η χαρακτηριστική μορφολογία "λόφων" και "κοιλάδων" και οι διαφοροποιήσεις τους από το μονολιθικό κράμα ως το σύνθετο με την υψηλότερη συγκέντρωση TiC. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** AlMgSi-5TiC σύνθετο, **γ)** AlMgSi-15TiC σύνθετο

Ο Sarkar [228] παρατήρησε και σχολίασε παρόμοιου τύπου μορφολογίας ίχνους φθοράς για το υποεπιθηκτικό κράμα Al-Si. Σύμφωνα με την προσέγγισή του, στο ξεκίνημα της ολίσθησης, το μαλακό υλικό (η μονολιθική μήτρα στην περίπτωση του) υπόκειται σε έντονη πλαστική παραμόρφωση μπροστά από την αντιμαχόμενη επιφάνεια προκαλώντας εκτενή κατάρρευση του υλικού κάθετα και παράλληλα στην κατεύθυνση ολίσθησης. Το αποτέλεσμα αυτής της κατάρρευσης είναι ο σχηματισμός ενός εξόγκωματος. Όταν η κίνηση της αντιμαχόμενης επιφάνειας δεν μπορεί να προκαλέσει περαιτέρω κατάρρευση, περνάει πάνω από το εξόγκωμα («λόφος») και επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία σε άλλη περιοχή σχηματίζοντας νέο εξόγκωμα. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η χαρακτηριστική επαναληπτική μορφολογία «λόφου-κοιλάδας» που παρατηρείται στην Εικόνα 8.1.3α. Η προσθήκη των σωματιδίων ενίσχυσης, προσφέρει ενδυνάμωση στην κραματική μήτρα μειώνοντας συνεπώς την ικανότητά της για πλαστική παραμόρφωση. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός στη δημιουργία των εξόγκωμάτων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της φάσης ενίσχυσης, τόσο πιο περιορισμένη είναι

η ικανότητα πλαστικής παραμόρφωσης και τόσο πιο ομοιόμορφη γίνεται η εσωτερική διαμόρφωση του ίχνους της φθοράς.

Η παρουσία μιας τόσο έντονης εσωτερικής διαμόρφωσης του ίχνους φθοράς, ήταν ο κύριος λόγος που οι ρυθμοί φθοράς υπολογίστηκαν βάση της θεωρητικής πυκνότητας των υλικών και όχι με κάποια πρότυπη τεχνική μέτρησης του ίχνους της φθοράς, όπως η προφίλομέτρηση. Προσπάθειες μέτρησης του προφίλ ειδικότερα του μονολιθικού κράματος, έδωσαν τιμές μεγάλων διακυμάνσεων καθιστώντας την τεχνική απαγορευτική για αντιπροσωπευτικά και επαναληπτικά αποτελέσματα του ρυθμού φθοράς.

Στις Εικόνες 8.1.4α-γ παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί σχηματισμοί των ίχνων φθοράς για τα διαφορετικά υλικά σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και υπό BSE κατάσταση. Οι εικόνες έχουν ληφθεί από τις κορυφές των «λόφων». Σε όλες τις περιπτώσεις είναι ευδιάκριτες περιοχές σε αποχρώσεις σκούρο γκρι. EDX ανάλυση αυτών των περιοχών αποκάλυψε τόσο την παρουσία φάσεων οξειδίων πλούσια σε Al με Mg όσο και Si. Ο σχηματισμός στρωμάτων οξειδίων σε πειράματα τριβής μέσω ολίσθησης για σύνθετα βασισμένα σε Al, έχει αναφερθεί και σε άλλες ερευνητικές προσπάθειες [118, 132, 136, 193, 204] [151, 192, 195, 325]. Αυτές οι φάσεις οξειδίων έχουν συνυπολογιστεί στην περιγραφή του μηχανισμού της φθοράς που δραστηριοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και αναφέρεται σε παρακάτω παράγραφο (Παράγραφος 8.4).

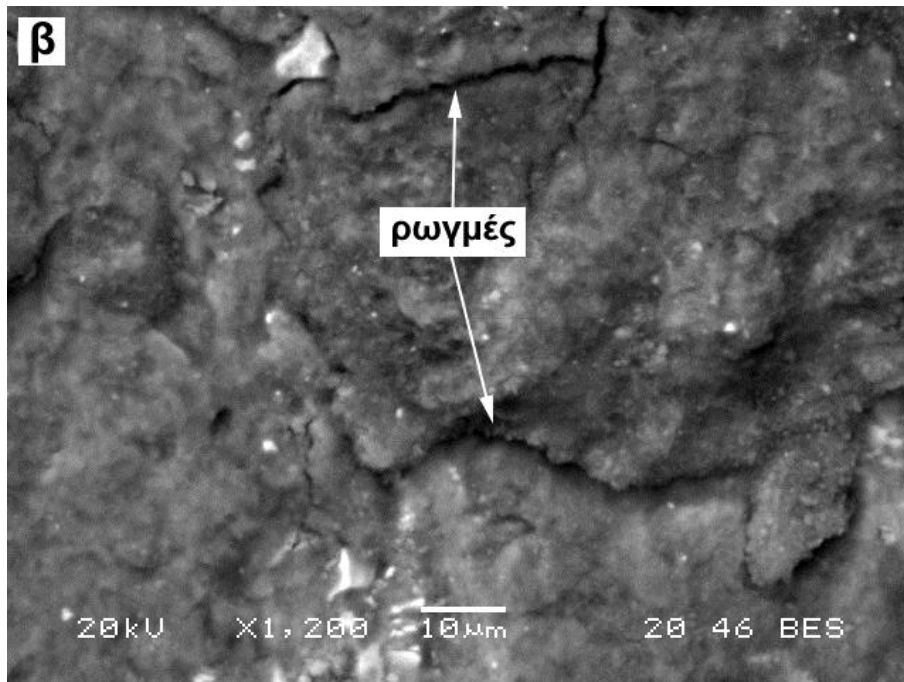
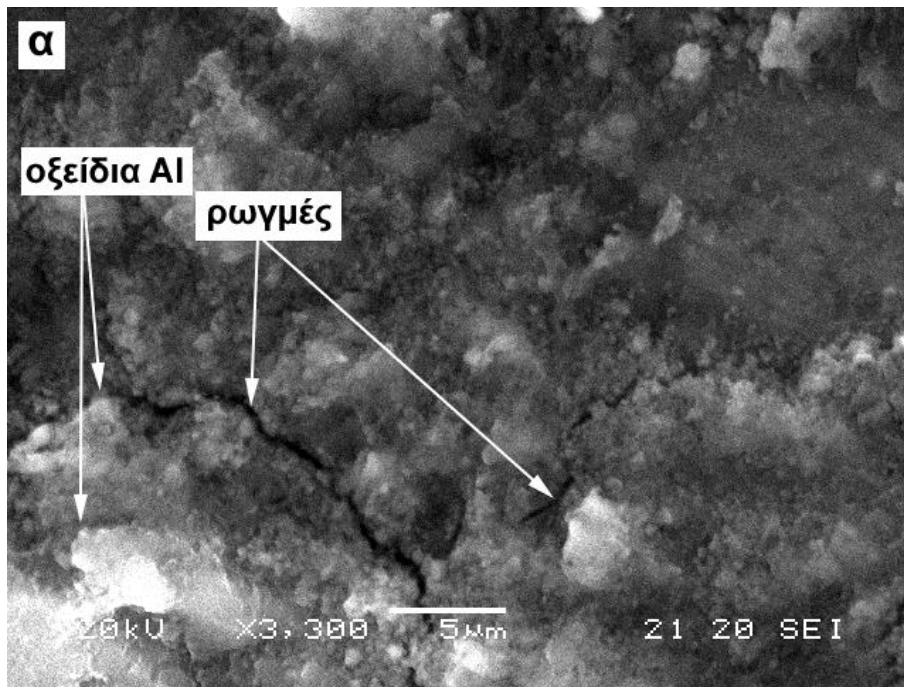


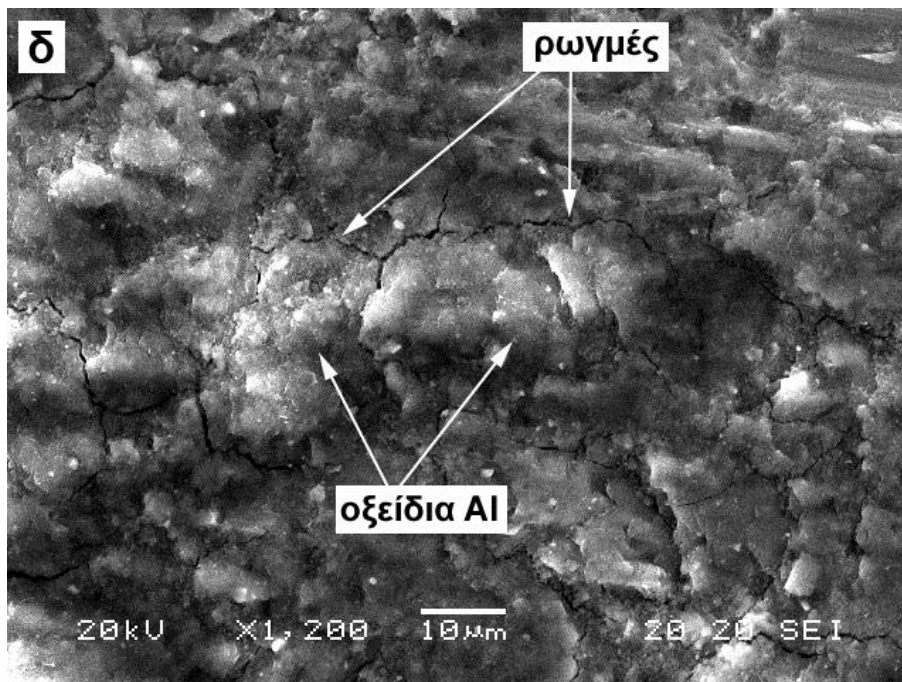
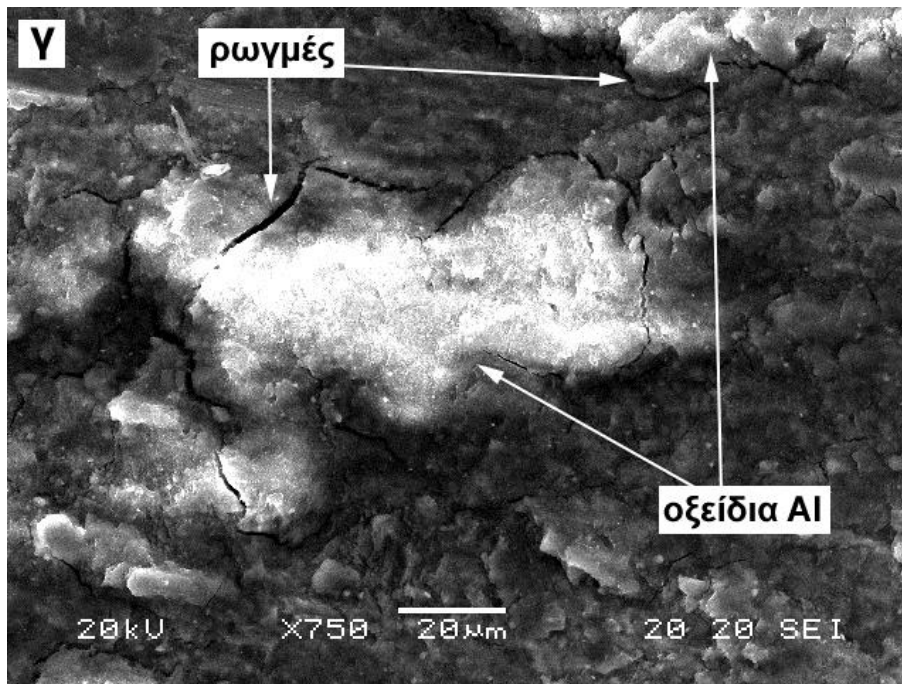
Εικόνα 8.1.4. SEM φωτογραφίες σε BSE mode, από την κορυφή των "λόφων" και αντίστοιχη EDX ανάλυση. Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώνεται η παρουσία φάσεων οξειδίων Al. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** AlMgSi-5TiC σύνθετο, **γ)** AlMgSi-15TiC σύνθετο

Ο σχηματισμός ρωγμών μέσα στα στρώματα των οξειδίων απεικονίζονται χαρακτηριστικά στις Εικόνες 8.1.5α-δ. Αυτές οι ρωγμές συνεισφέρουν σημαντικά στο μηχανισμό φθοράς καθώς, όπως διαπιστώθηκε και από τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων, πολλαπλασιάζονται και οδηγούν σταδιακά στην αποφλοιώση και στην απομάκρυνση υλικού της μήτρας. Η παρουσία ανάλογων ρωγμών επιβεβαιώνεται και σε άλλες πειραματικές προσεγγίσεις [132, 200, 220, 326].

Έχει αναφερθεί [201, 220, 249, 326] πως τέτοιου είδους ρωγμές δημιουργούνται κατά την εκτενή πλαστική παραμόρφωση (στην περίπτωση του μονολιθικού κράματος) και/ή από την αποκόλληση μεταξύ μήτρας και σωματιδίου ενίσχυσης (στην περίπτωση των σύνθετων) προκαλώντας σταδιακά την απομάκρυνση του υλικού. Στην παρούσα περίπτωση, εντούτοις, υπάρχει μια άλλη πιθανή αιτία για το σχηματισμό των ρωγμών η οποία συνδέεται με την πραγματική πειραματική διαδικασία: κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούνταν διακοπές στη διαδικασία της κίνησης του αντιμαχόμενου σώματος στην εξεταζόμενη επιφάνεια, ανά συγκεκριμένες αποστάσεις, για τις απαραίτητες μετρήσεις απώλειας μάζας του εξεταζόμενου υλικού. Συνεπώς θα ήταν πιθανόν, αυτές οι διακοπές να προκάλεσαν ένα είδος θερμικού κύκλου στο σχηματισμένο στρώμα οξειδίων Al στην επιφάνεια επαφής του εξεταζόμενου υλικού με το αντιμαχόμενο σώμα. Ένας τέτοιου είδους θερμικός κύκλος και λόγω της χαμηλής αντίστασης του οξειδίου Al σε θερμικές μεταπτώσεις, μπορεί να προκάλεσε ένα πιθανό μηχανισμό «θερμικής κόπωσης», ο οποίος οδήγησε στο σχηματισμό των ρωγμών. Αν και ένας τέτοιος μηχανισμός θερμικής κόπωσης έχει αναφερθεί [326], είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση επιπλέον πειραματικών μετρήσεων για την περαιτέρω ανάλυσή του.

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που θα έπρεπε να τονιστεί, όπως αποκαλύπτεται από τις Εικόνες 8.1.5α-δ, είναι το γεγονός πως δεν υπάρχει καμία σημαντική ένδειξη για εκτενή αποκόλληση μήτρας-σωματιδίων ενίσχυσης. Τέτοια έλλειψη αποκόλλησης αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας ισχυρών διεπιφανειακών δεσμών μεταξύ των σωματιδίων ενίσχυσης και της μήτρας.

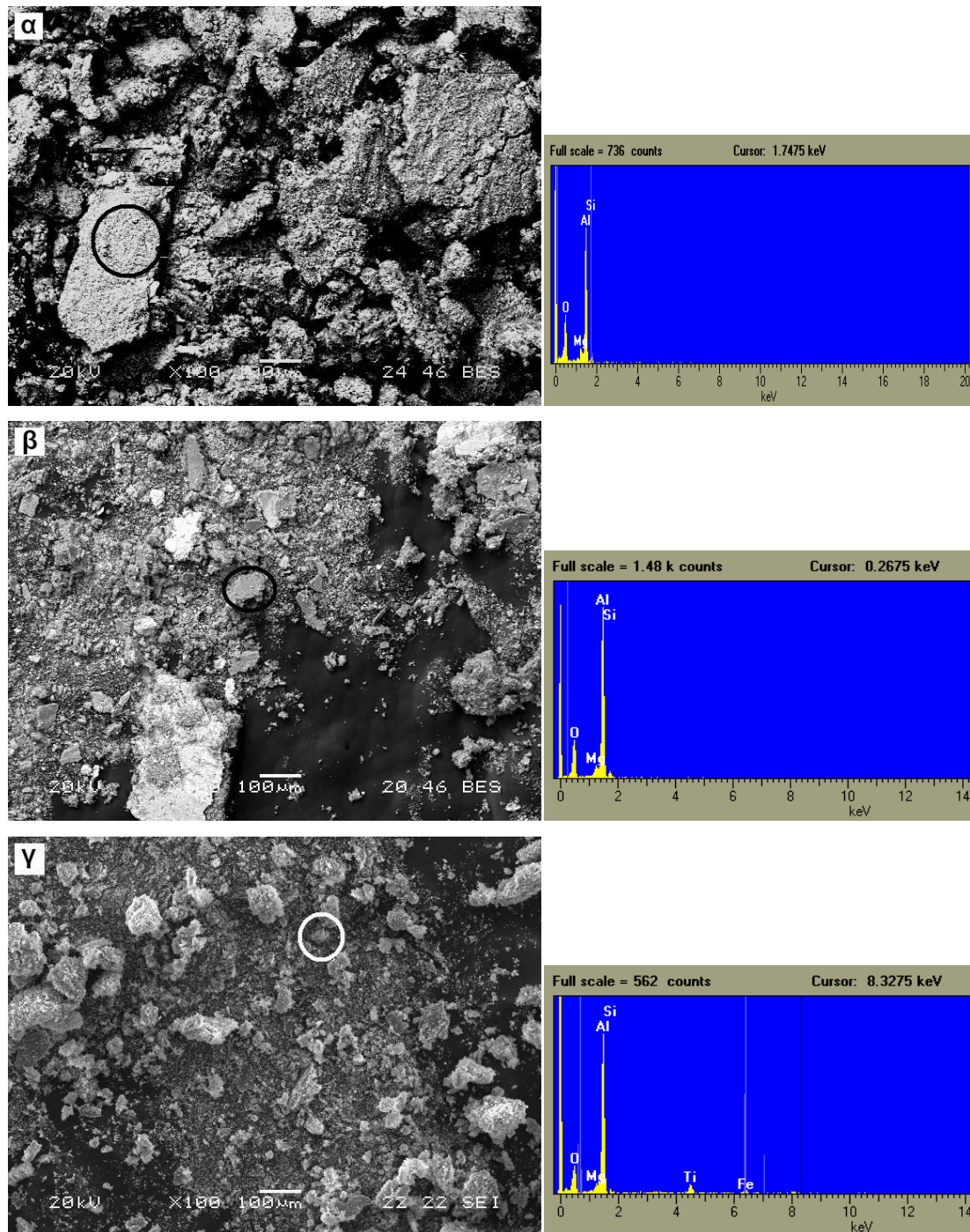




Εικόνα 8.1.5. Σχηματισμός ρωγμών στην επιφάνεια του επιστρώματος οξειδίων στο ίχνος φθοράς, **α)** μονολιθική μήτρα, **β-γ)** AlMgSi-5TiC και **δ)** AlMgSi-15TiC

8.1.3 Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα)

Η εξέταση των θραυσμάτων αποφέρει αξιοποιήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση της φθαρμένης επιφάνειας. Στις Εικόνες 8.1.6α-γ παρουσιάζονται οι μορφολογίες των θραυσμάτων και οι EDX αναλύσεις τους που λήφθηκαν από τα εξεταζόμενα υλικά.



Εικόνα 8.1.6. SEM φωτογραφίες των παραγόμενων θραυσμάτων των διαφορετικών υλικών και οι αντίστοιχές τους EDX αναλύσεις, **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** AlMgSi-5TiC σύνθετο και **γ)** AlMgSi-15TiC σύνθετο. Είναι εμφανής η σταδιακή μείωση των μεγεθών των θραυσμάτων από την εικόνα α στην εικόνα γ. Στην περίπτωση του συνθετού AlMgSi-15TiC ανιχνεύεται και Fe, Ti ως δευτερεύοντα συστατικά των θραυσμάτων

Μελετώντας τις παραπάνω εικόνες γίνεται ευδιάκριτη η διαφορά στο σχήμα και στα μεγέθη των θραυσμάτων των τριών εξεταζόμενων υλικών. Τα θραύσματα της μονολιθικής μήτρας είναι πεπλατυσμένα και ογκώδη, ενώ το μέγεθός τους σταδιακά μειώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό

της TiC ενίσχυσης στη μήτρα φτάνοντας σε πιο εκλεπτυσμένα και ισοαξονικά σχήματα στα θραύσματα του σύνθετου AlMgSi-15TiC. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί και σε άλλες εργασίες [118, 192]. Σύμφωνα με τους Mandal et al. [118, 192], η εκλέπτυνση των θραυσμάτων πιθανότατα οφείλεται στη λειαντική δράση των σκληρών σωματιδίων TiC, τα οποία κατακερματίζουν/κονιοροτοποιούν το αρχικό στρώμα των οξειδίων το οποίο αποτελεί τη βάση σχηματισμού των θραυσμάτων. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό που συνδέεται με τη μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων είναι η αύξηση του περιεχόμενου Fe στα θραύσματα, η οποία επίσης πιθανόν οφείλεται στη λειαντική δράση των σωματιδίων ενίσχυσης στην επιφάνεια του αντιμαχόμενου σώματος. Αυτές οι υποθέσεις, ωστόσο, αφορούν τις συνθήκες σε κατάσταση ήπιας φθοράς.

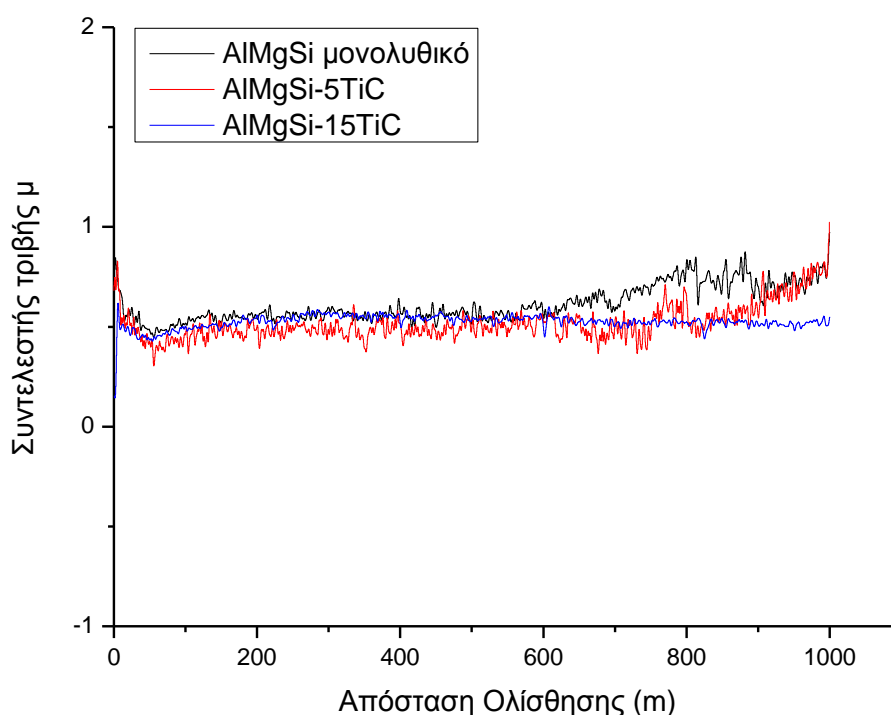
Οι προαναφερθέντες ερευνητές αλλά και οι Lee et al. [325], συνδύασαν την αλλαγή στο μέγεθος και στη μορφολογία των θραυσμάτων με το εφαρμοζόμενο φορτίο. Κάτω από αυτές τις έντονες συνθήκες, αποφλοιώση και αποκολλήσεις λαμβάνουν χώρα και σχηματίζονται θραύσματα με μορφολογίες ογκωδών νιφάδων [325]. Σημειώνεται πως οι Del Rio et al. [151], έχουν παρατηρήσει πως σε συνθήκες σφοδρής φθοράς η περιεκτικότητα σε Fe μειώνεται. Αυτή η παρατήρηση αποδίδεται στο γεγονός ότι σε τόσο έντονες συνθήκες (υψηλή ταχύτητα ολίσθησης και υψηλό φορτίο) η μήτρα του αλουμινίου υποφέρει περισσότερο λόγω του χαμηλού της ορίου αντοχής [151].

Στην παρούσα έρευνα, η EDX ανάλυση των θραυσμάτων (Εικόνα 8.1.6), έδειξε πως αποτελούνται κυρίως από τις φάσεις των Al οξειδίων, με την περιεκτικότητα σε Fe και Ti να αυξάνεται μόνο στην περίπτωση του AlMgSi-15TiC σύνθετου. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ti αποδίδεται στην υψηλότερη συγκέντρωση των TiC σωματιδίων. Η ανίχνευση Fe στα θραύσματα των σύνθετων με 15% TiC, πιθανόν οφείλεται στην απομάκρυνση υλικού από τα αντιμαχόμενα σφαιρίδια και υποδεικνύει την ισχυρότερη αντίσταση σε τριβή των σύνθετων υψηλής συγκέντρωσης. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων στις Εικόνες 8.1.6α-γ και την EDX ανάλυσή τους, ο

μηχανισμός του σχηματισμού των θραυσμάτων που προτάθηκε από τους Mandal et al. [118, 192] για την ήπια φθορά είναι ο πιο κατάλληλος για να επεξηγήσει την παρουσία των θραυσμάτων και στην παρούσα έρευνα. Επίσης, θα μπορούσε να αποτελέσει και μια ένδειξη ότι στην παρούσα έρευνα δεν προέκυψαν συνθήκες σφοδρής φθοράς.

8.1.4 Συντελεστής τριβής

Η μεταβολή του συντελεστή τριβής με την απόσταση ολίσθησης απεικονίζεται στην Εικόνα 8.1.7.



Εικόνα 8.1.7. Διάγραμμα συντελεστή τριβής - απόστασης ολίσθησης για τους τρεις διαφορετικούς τύπους κράματος και σύνθετου μήτρας Al-7Mg-5Si

Δεν παρατηρείται σαφής διαφορά μεταξύ των τιμών των συντελεστών τριβής για τα τρία διαφορετικά υλικά. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται σχετικά μεγάλες διακυμάνσεις για το μονολιθικό κράμα και το σύνθετο AlMgSi-5TiC, οι οποίες ωστόσο είναι αισθητά μειωμένες για το σύνθετο AlMgSi-15TiC. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο πιο ήπια διαμορφωμένο ίχνος τροχιάς της φθοράς που εμφανίστηκε στο τελευταίο

υλικό. Ένα άλλο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό είναι το γεγονός πως οι τιμές του συντελεστή της τριβής αυξάνονται μετά από κάποια απόσταση ολίσθησης πιθανόν λόγω της υπερβολικής απομάκρυνσης υλικού από τα εξεταζόμενα δοκίμια, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 8.1.1. Σε αυτή την περίπτωση το σημαντικό είναι να αναδειχθεί το σημείο στο οποίο παρατηρείται αυτή η αύξηση: Για το μονολιθικό κράμα η αύξηση του συντελεστή τριβής εμφανίζεται μετά από 600 m ολίσθησης, για το σύνθετο AlMgSi-5TiC μετά από 800 m ολίσθησης ενώ για το σύνθετο AlMgSi-15TiC δεν παρατηρείται καμία ανάλογη αύξηση κατά την ολίσθηση για 1000 m. Βάση αυτών των παρατηρήσεων θα ήταν εύλογο να διατυπωθεί πως το υψηλό περιεχόμενο των σωματιδίων ενίσχυσης προκαλεί μια επιβράδυνση στα φαινόμενα υποβάθμισης του υλικού, τα οποία συνυπολογίζονται για την αποσταθεροποίηση του συντελεστή τριβής των εμπλεκόμενων υλικών.

8.2 Μονολιθικό Al356 και σύνθετα Al356-5TiC και Al356-15TiC

Στον Πίνακα 8.2.1 καταγράφονται οι τιμές της απώλειας μάζας των υλικών (μονολιθικού και σύνθετων) μήτρας Al356, όπως ελήφθησαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων για τη μελέτη στην αντοχή σε φθορά του συγκεκριμένου υλικού.

Πίνακας 8.2.1 Τιμές απώλειας μάζας (gr) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m , για τα τρία υλικά

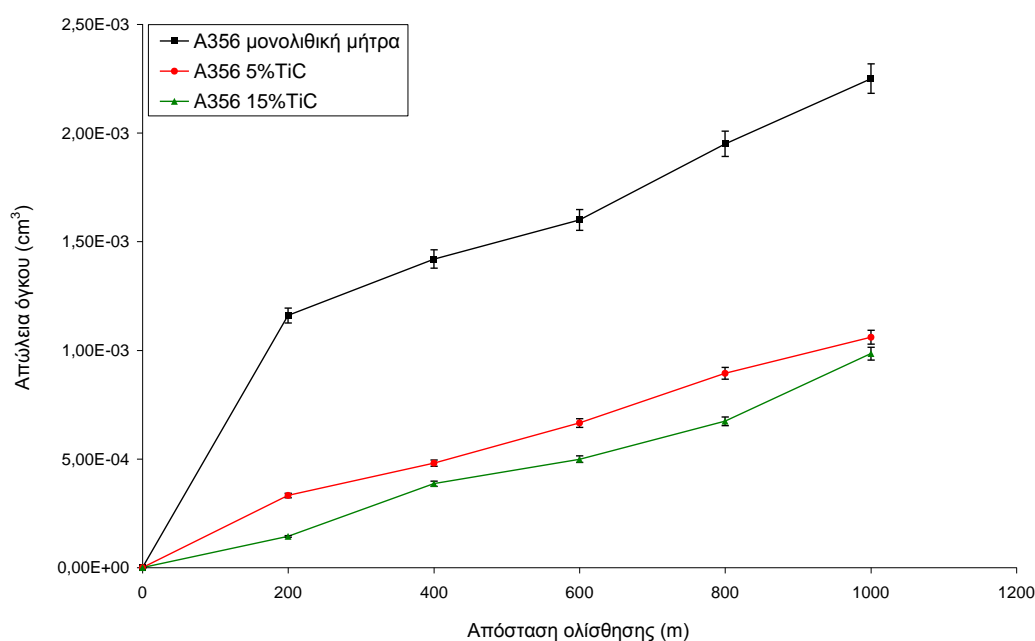
Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια μάζας (gr) Al356	3.103 10 ⁻³	3.797 10 ⁻³	4.28 10 ⁻³	5.22 10 ⁻³	6.027 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) Al356-5TiC	9.23 10 ⁻⁴	1.34 10 ⁻³	1.85 10 ⁻³	2.49 10 ⁻³	2.957 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) Al356-15TiC	4.3 10 ⁻⁴	1.16 10 ⁻³	1.5 10 ⁻³	2.025 10 ⁻³	2.965 10 ⁻³

Από τις παραπάνω τιμές και γνωρίζοντας πως οι πυκνότητες για το μονολιθικό υλικό και τα σύνθετα με 5 vol% και 15 vol% TiC είναι 2.6741, 2.7856 και 3.009 gr.cm⁻³ αντίστοιχα, προκύπτει ο Πίνακας 8.2.2, στον οποίο δίνονται οι τιμές της απώλειας όγκου των υλικών για κάθε 200 m ολίσθησης.

Πίνακας 8.2.2 Τιμές απώλειας όγκου (cm³) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m , για τα τρία υλικά

Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια όγκου (cm³) Al356	1.16 10 ⁻³	1.425 10 ⁻³	1.6 10 ⁻³	1.95 10 ⁻³	2.25 10 ⁻³
Απώλεια όγκου (cm³) Al356-5TiC	3.32 10 ⁻⁴	4.81 10 ⁻⁴	6.65 10 ⁻⁴	8.94 10 ⁻⁴	1.06 10 ⁻³
Απώλεια όγκου (cm³) Al356-15TiC	1.43 10 ⁻⁴	3.86 10 ⁻⁴	4.99 10 ⁻⁴	6.73 10 ⁻⁴	9.84 10 ⁻⁴

Συνδυάζοντας γραφικά τις τιμές του Πίνακα 2.2.2, λαμβάνεται το διάγραμμα της Εικόνας 8.2.1



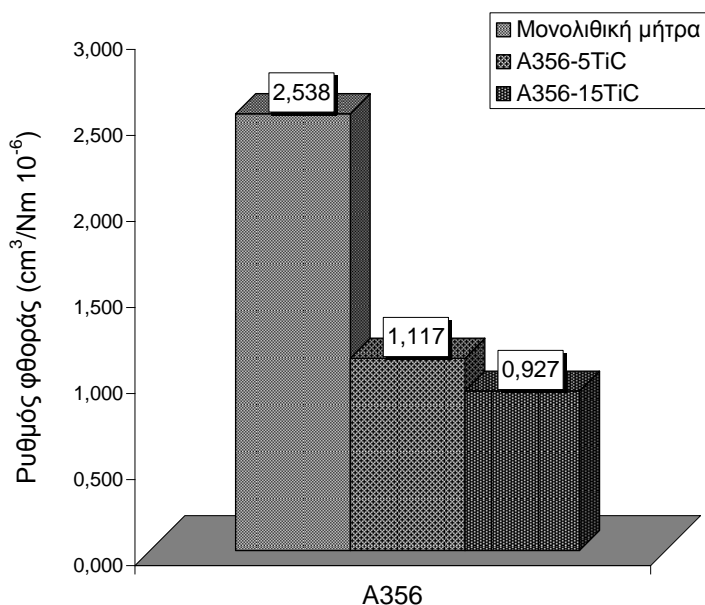
Εικόνα 8.2.1. Διάγραμμα απώλειας όγκου συναρτήσει απόστασης ολίσθησης για το Al356 (μονολιθική μήτρα, 5vol% και 15vol% TiC)

Μελετώντας το διάγραμμα της Εικόνας 8.2.1 και σε συνδυασμό με τον Πίνακα 8.2.1, προκύπτει πως η προσθήκη της φάσης ενίσχυσης στο υλικό βελτίωσε τη συμπεριφορά του στη φθορά εκ τριβής, μειώνοντας

την απώλεια μάζας του υλικού ως και μια τάξη μεγέθους μεταξύ της μονολιθικής μήτρας και των σύνθετων. Επιπλέον από το διάγραμμα της Εικόνας 8.2.1 φαίνεται πως η απώλεια όγκου για το μονολιθικό υλικό αυξάνει σχεδόν γραμμικά (μετά τα πρώτα 200 m ολίσθησης), όπως το ίδιο συμβαίνει και για το σύνθετο με 5% TiC. Το σύνθετο με 5 vol% TiC παρουσιάζεται με την ολοκλήρωση των 1000m να έχει περίπου την ίδια απώλεια όγκου με το σύνθετο με 15 vol% TiC. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.2.2, το σύνθετο με 5% TiC στα 1000 m παρουσιάζει μια έντονη απώλεια όγκου. Αυτή η απώλεια όγκου σύμφωνα με τους Ghazali et al. [212] αποδίδεται στην αύξηση της παραγωγής των θραυσμάτων, τα οποία με τη σειρά τους (και σε συνδυασμό με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας) σχηματίζουν ένα στρώμα από οξειδία. Αυτό το στρώμα πολτοποιείται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μηχανικά αναμιγμένου στρώματος, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι υπεύθυνο για τη μείωση του ρυθμού φθοράς και της τριβής.

8.2.1 Ρυθμοί φθοράς

Το διάγραμμα των ρυθμών φθοράς των τριών υλικών δίνεται στην Εικόνα 8.2.2. Όπως και στην περίπτωση της μήτρας AlMgSi, έτσι και για τη μήτρα Al356 η προσθήκη της φάσης ενίσχυσης προκαλεί μείωση του ρυθμού φθοράς.



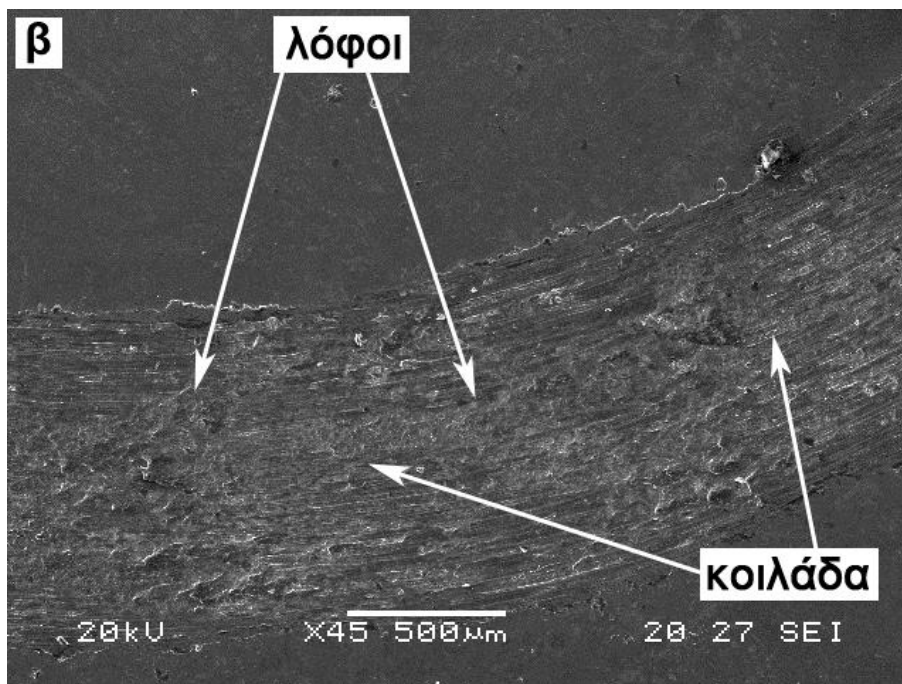
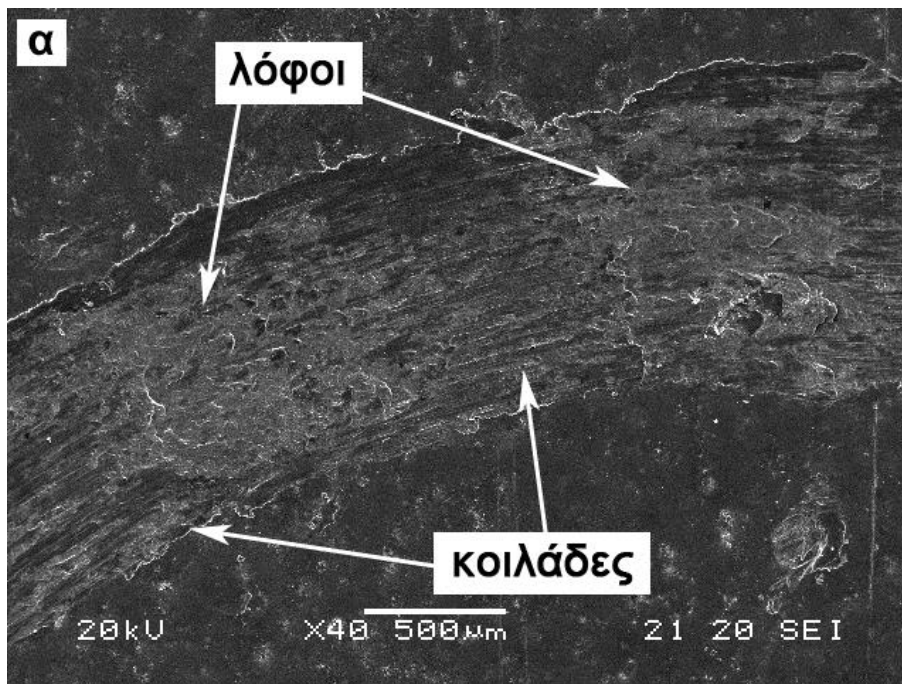
Εικόνα 8.2.2. Ρυθμοί φθοράς λόγω ολίσθησης για τα διαφορετικά υλικά

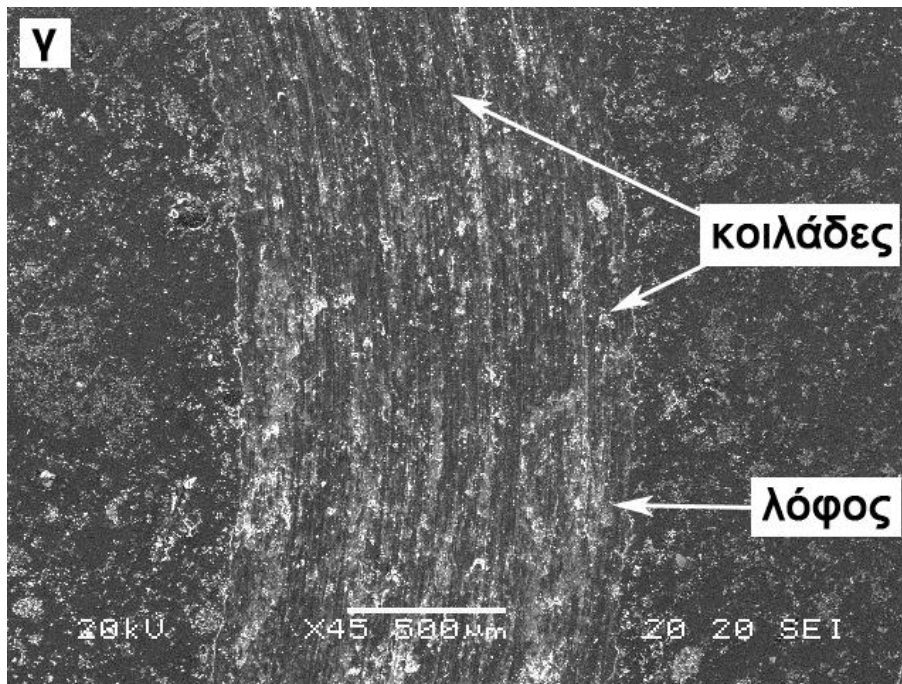
Ο ρυθμός φθοράς του μονολιθικού υλικού είναι εξαιρετικά μεγάλος σε σχέση με τους ρυθμούς φθοράς των άλλων δύο σύνθετων υλικών. Γενικότερα η συμπεριφορά και των τριών υλικών στη φθορά εκτριβής, ποιοτικά, δεν δείχνει να διαφοροποιείται σημαντικά από τη συμπεριφορά στη φθορά των υλικών με μήτρα AlMgSi. Οι παρατηρήσεις σχετικά με την επίδραση του περιεχομένου των σωματιδίων ενίσχυσης στο ρυθμό φθοράς βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες πειραματικές μελέτες [118, 136, 152, 158, 162, 200, 235].

8.2.2 Ίχνος φθοράς

Η απεικόνιση του ίχνους φθοράς των επιφανειών των εξεταζόμενων υλικών παρατίθεται στις Εικόνες 8.2.3α-γ για το μονολιθικό υλικό και τα σύνθετα Al356-5TiC και Al356-15TiC, αντίστοιχα. Οι παρατηρήσεις

σχετικά με τη μορφολογία στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς, δείχνουν να συμφωνούν με τις παρατηρήσεις που έγιναν για τα υλικά με βάση το AlMgSi. Όπως στην περίπτωση των υλικών με βάση το AlMgSi, έτσι και στην περίπτωση των υλικών με βάση το Al356, στο εσωτερικό του ίχνους της τροχιάς σχηματίζονται «λόφοι» και «κοιλιάδες», με το μέγεθός τους να ποικίλει ανάλογα με το ποσοστό ενίσχυσης του υλικού.





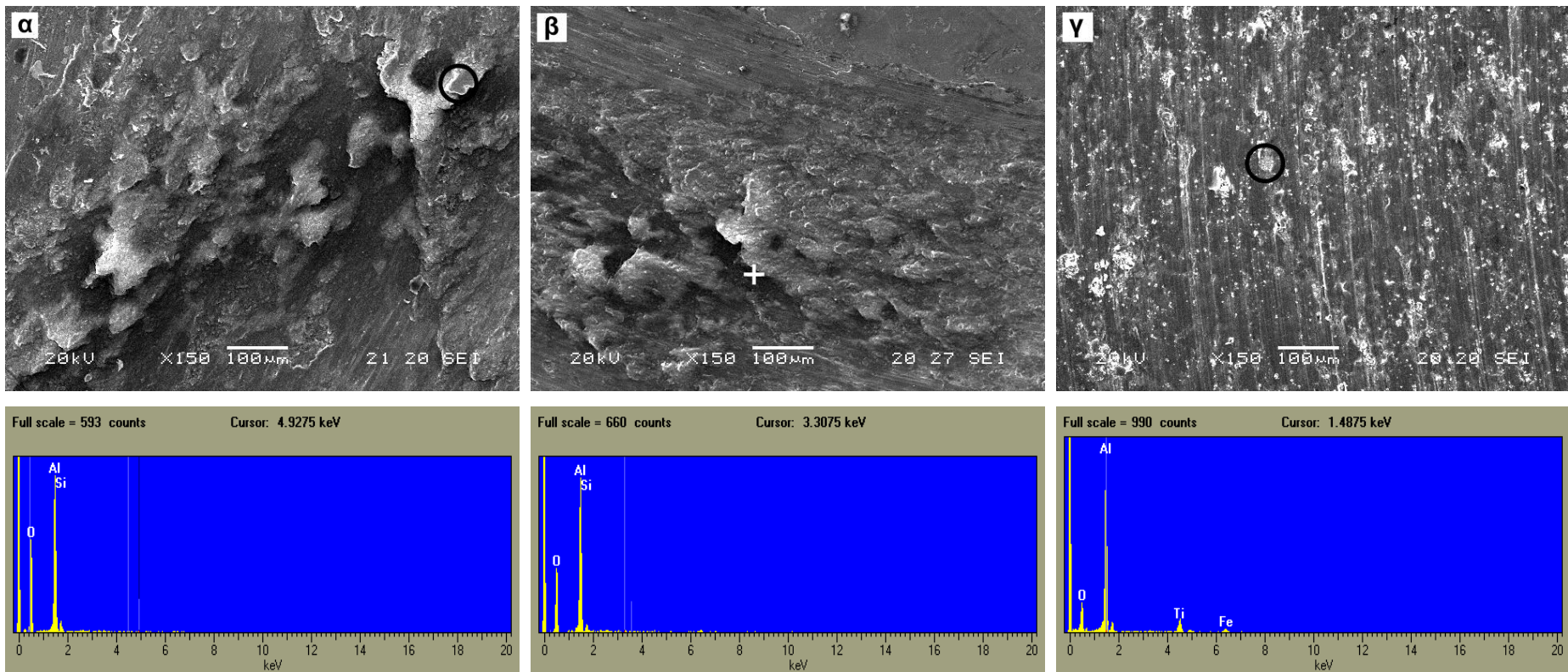
Εικόνα 8.2.3. SEM φωτογραφίες των πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας των τριών υλικών. Η χαρακτηριστική μορφολογία "λόφων" και "κοιλάδων" και οι διαφοροποιήσεις τους από το μονολιθικό κράμα ως το σύνθετο με την υψηλότερη συγκέντρωση TiC. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** A356-5TiC σύνθετο, **γ)** A356-15TiC σύνθετο

Στην περίπτωση του μονολιθικού υλικού (Εικόνα 8.2.3α) παρατηρείται η έντονη ύπαρξη «λόφων» και «κοιλάδων» μέσα στο ίχνος της φθοράς. Το πλάτος του ίχνους της φθοράς στους «λόφους» είναι ευρύτερο ενώ στις «κοιλάδες» στενεύει. Αυτές οι παρατηρήσεις δηλώνουν μια σημαντική μετακίνηση του υλικού προς τις πλευρές του ίχνους φθοράς στις γειτονικές περιοχές των «λόφων». Η προσθήκη των 5 vol% TiC (Εικόνα 8.2.3β), μειώνει το μέγεθος των «λόφων» (κατά το ύψος και το πλάτος) και των «κοιλάδων», με τα τελευταία σχεδόν να εξαλείφονται όταν η προσθήκη των TiC φτάνει τα 15 vol% (Εικόνα 8.2.3γ).

Η μορφολογία που εμφανίζεται στις εικόνες, συμφωνεί με τη μορφολογία που περιέγραψε ο Sarkar ^[228], όπου παρατήρησε και σχολίασε παρόμοιου τύπου μορφολογίας ίχνους φθοράς για το υποευθηκτικό κράμα Al-Si. Ο μηχανισμός σχηματισμού αυτής της μορφολογίας συμφωνεί με το μηχανισμό που περιγράφηκε και στην περίπτωση του υλικού με βάση το AlMgSi. Στο ξεκίνημα της ολίσθησης, το μαλακό υλικό (η μονολιθική μήτρα εν προκειμένω) υπόκειται σε έντονη πλαστική παραμόρφωση μπροστά από την αντιμαχόμενη

επιφάνεια προκαλώντας εκτενή κατάρρευση του υλικού κάθετα και παράλληλα στην κατεύθυνση ολίσθησης. Το αποτέλεσμα αυτής της κατάρρευσης είναι ο σχηματισμός ενός εξογκώματος. Όταν η κίνηση της αντιμαχόμενης επιφάνειας δεν μπορεί να προκαλέσει περαιτέρω κατάρρευση, περνάει πάνω από το εξογκωμα («λόφος») και επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία σε άλλη περιοχή σχηματίζοντας νέο εξογκωμα. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η χαρακτηριστική επαναληπτική μορφολογία «λόφου-κοιλιάδας» που παρατηρείται στην Εικόνα 8.2.3α. Η προσθήκη των σωματιδίων ενίσχυσης, προσδίδει ενδυνάμωση στη μεταλλική μήτρα μειώνοντας συνεπώς την ικανότητά της για πλαστική παραμόρφωση. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός στη δημιουργία των εξογκωμάτων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της φάσης ενίσχυσης, τόσο πιο περιορισμένη είναι η ικανότητα πλαστικής παραμόρφωσης και τόσο πιο ομοιόμορφο γίνεται η εσωτερική διαμόρφωση του ίχνους της φθοράς.

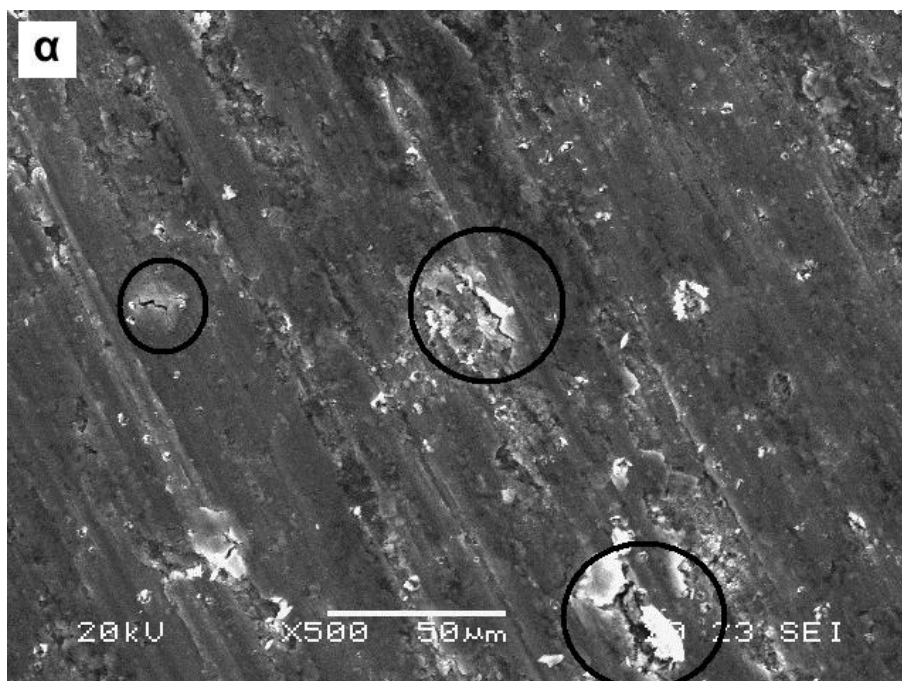
Οι χαρακτηριστικοί σχηματισμοί των ίχνων φθοράς για τα διαφορετικά υλικά δίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στις Εικόνες 8.2.4α-γ. Οι εικόνες έχουν ληφθεί από τις κορυφές των «λόφων». Σε όλες τις περιπτώσεις είναι ευδιάκριτες λευκές (δηλαδή φωτεινής αντίθεσης) περιοχές. Η EDX ανάλυση αυτών των περιοχών αποκάλυψε την παρουσία φάσεων οξειδίων πλούσιων σε Al. Ο σχηματισμός στρωμάτων οξειδίων σε πειράματα τριβής μέσω ολίσθησης για σύνθετα βασισμένα σε Al, έχει αναφερθεί και άλλες ερευνητικές προσπάθειες [118, 132, 136, 193, 204] [151, 192, 195, 325]. Αυτές οι φάσεις οξειδίων έχουν συνυπολογιστεί στην περιγραφή του μηχανισμού της φθοράς που δραστηριοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και αναφέρεται σε παρακάτω παράγραφο (Παράγραφος 8.4).

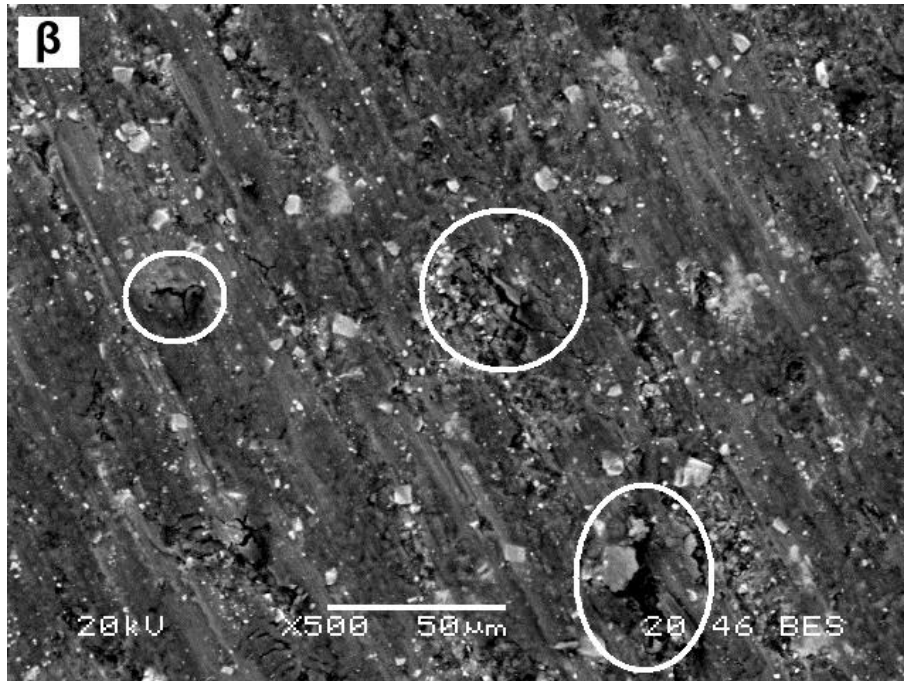


Εικόνα 8.2.4. SEM φωτογραφίες από την κορυφή των "λόφων" και αντίστοιχη EDX ανάλυση. Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώνεται η παρουσία φάσεων οξειδίων Al. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al₃₅₆-5TiC σύνθετο, **γ)** Al₃₅₆-15TiC σύνθετο

Στις Εικόνες 8.2.4α και β είναι φανερή η σύνδεση των ρωγμών της επιφάνειας με την παρουσία των οξειδίων Al, φαινόμενο που οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός ανάπτυξης των ρωγμών και αφαίρεσης όγκου από το εξεταζόμενο υλικό ταιριάζει με το μηχανισμό που αναφέρθηκε προηγουμένως για την περίπτωση της μήτρας AlMgSi. Ωστόσο η μεγέθυνση της Εικόνας 8.2.4γ δεν δείχνει τόσο καθαρά αν υπάρχουν ρωγμές και αν αυτές συνδέονται με την παρουσία των οξειδίων.

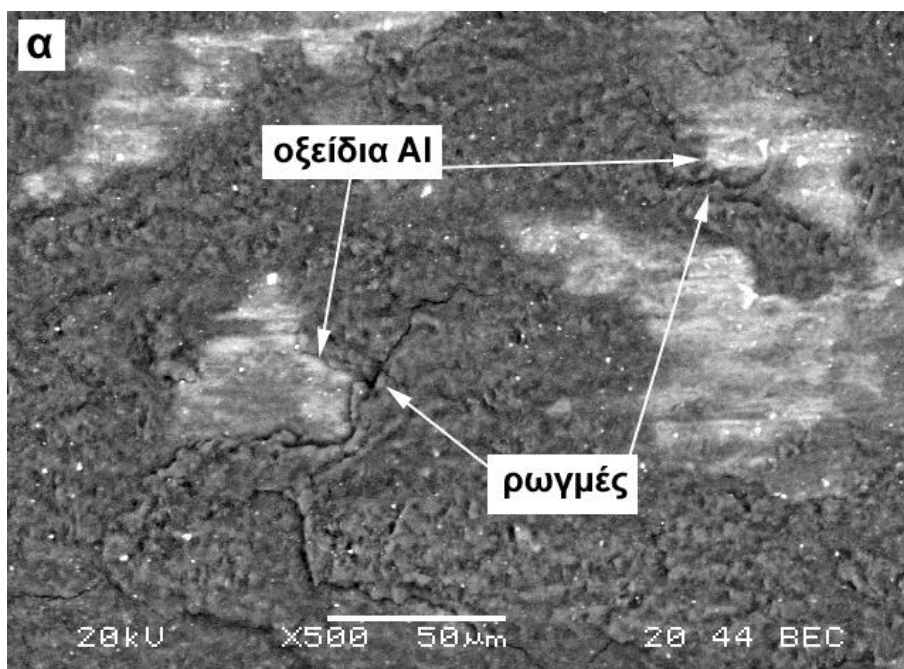
Όμως, παρατήρηση σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της περιοχής ενός «λόφου» στο σύνθετο Al356-15TiC, αποκαλύπτει πως τα οξείδια Al συνδέονται με την ύπαρξη ρωγμών (Εικόνα 8.2.5α-β). Παρατηρώντας τις Εικόνες 8.2.5α-β, είναι φανερό πως και στην περίπτωση του σύνθετου Al356-15TiC, οι ρωγμές συνδέονται με την παρουσία των οξειδίων Al. Επομένως, ο μηχανισμός δημιουργίας των ρωγμών που αναπτύχθηκε για τα υλικά με βάση το AlMgSi και φαίνεται να ισχύει για το μονολιθικό Al356 και το σύνθετο Al356-5TiC, δείχνει επίσης να υποστηρίζεται και από το σύνθετο Al356-15TiC.

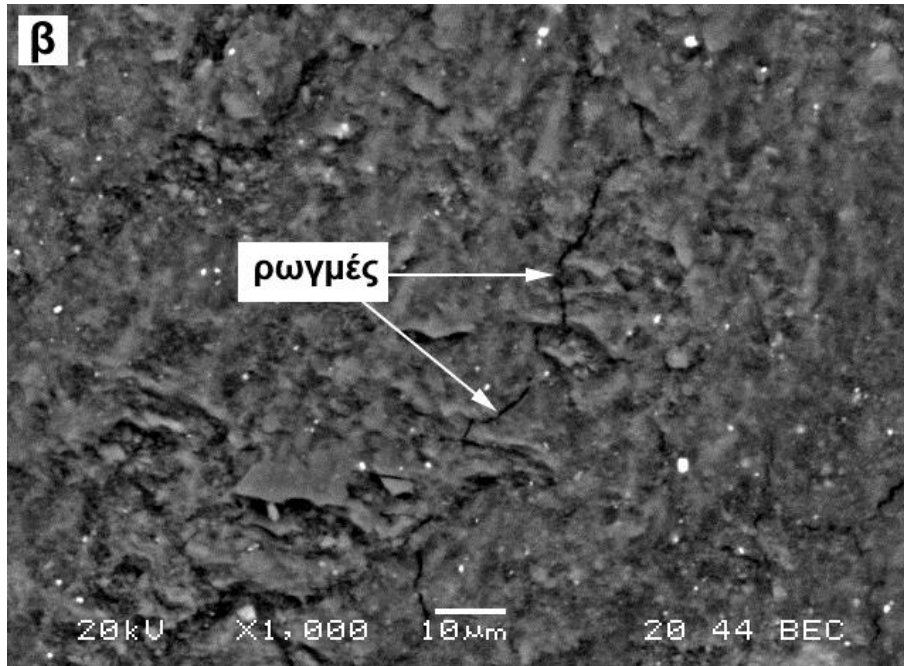




Εικόνα 8.2.5. Φωτογραφία της κορυφής ενός "λόφου" για το σύνθετο Al356-15TiC. Οι ρωγμές συνδέονται με τη παρουσία των οξειδίων Al. **α)** SEM, **β)** BSE mode

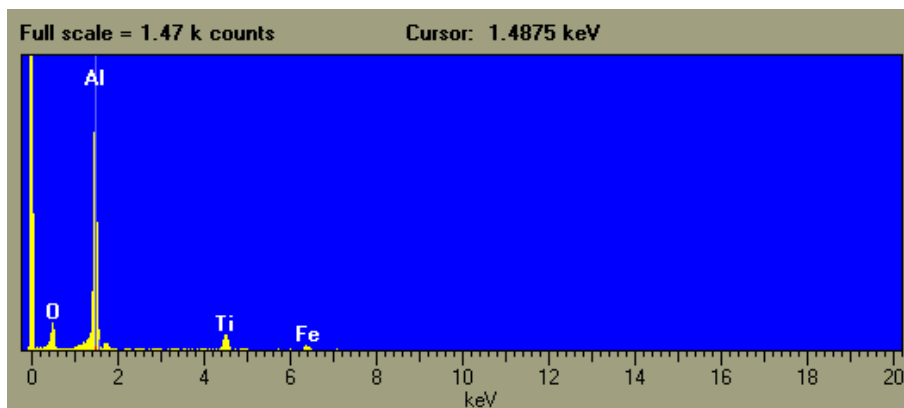
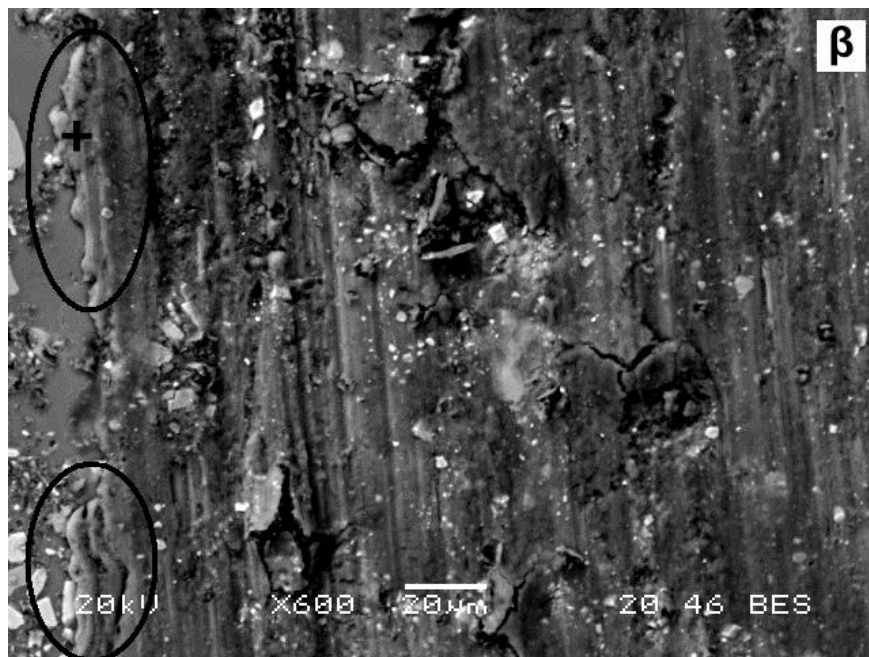
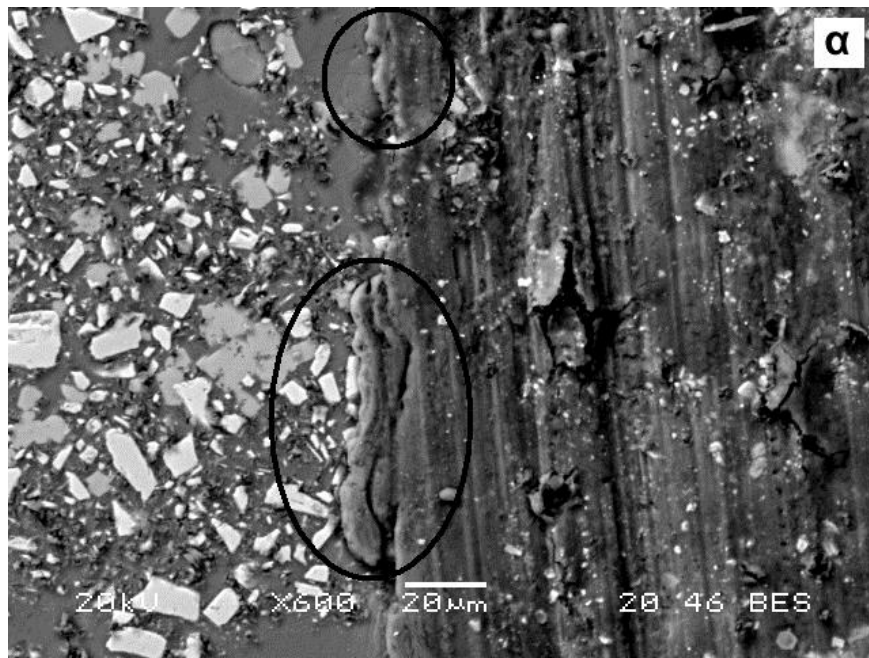
Στις Εικόνες 8.2.6 α και β, γίνεται πιο ευδιάκριτη η σύνδεση των ρωγμών με την παρουσία των οξειδίων Al στο σύνθετο Al356-5TiC.





Εικόνα 8.2.6. Ανάπτυξη ρωγμών στις περιοχές γύρω από τα οξείδια Al στο σύνθετο Al356-5TiC

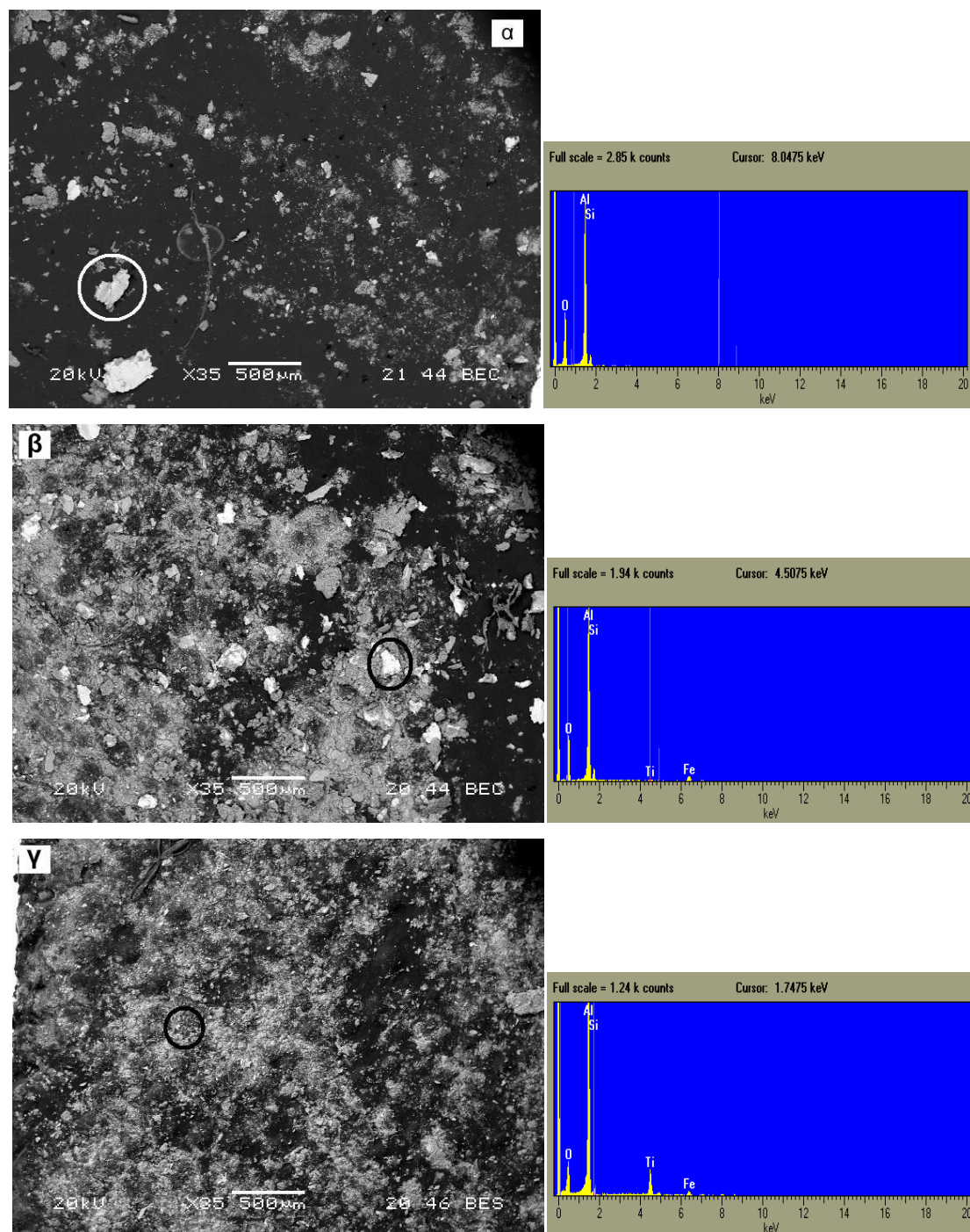
Στο διάγραμμα απώλειας όγκου-απόσταση ολίσθησης (Εικόνα 8.2.1) παρατηρήθηκε πως για το σύνθετο Al356-5TiC μετά την ολοκλήρωση των 1000 m ολίσθησης ο ρυθμός φθοράς τείνει να πάρει τιμές παρόμοιες με εκείνες του ρυθμού φθοράς του σύνθετου με 15 vol% TiC. Η τάση αυτή πιθανόν να συνδέεται με την ύπαρξη ενός στρώματος θραυσμάτων και σωματιδίων, το οποίο πολτοποιείται από το αντιμαχόμενο σώμα, επικαλύπτει το ίχνος τροχιάς, δρώντας έτσι ως προστατευτικό στρώμα μειώνοντας το ρυθμό φθοράς [124, 216, 243, 244, 249]. Στις Εικόνες 8.2.7α-β επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του συγκεκριμένου στρώματος, στα όρια του ίχνους φθοράς. EDX ανάλυση, αποκάλυψε την ύπαρξη οξειδίων Al, Ti και Fe που πιθανόν να προέρχονται από τη μήτρα, τη φάση ενίσχυσης και την αντιμαχόμενη επιφάνεια, αντίστοιχα.



Εικόνα 8.2.7. Al356-5TiC. Μηχανικά ανεμιγμένο στρώμα στα όρια του ίχνους φθοράς. EDX ανάλυση του στρώματος αποκάλυψε την ύπαρξη οξειδίων Al, Ti και Fe

8.2.3 Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα)

Η εξέταση των θραυσμάτων αποφέρει αξιοποιήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση της φθαρμένης επιφάνειας. Στις Εικόνες 8.2.8α-γ παρουσιάζονται οι μορφολογίες των θραυσμάτων και οι αντίστοιχες EDX αναλύσεις τους.



Εικόνα 8.2.8. SEM φωτογραφίες θραυσμάτων και αντίστοιχες EDX αναλύσεις, **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al356-5TiC σύνθετο, **γ)** Al356-15TiC σύνθετο. Είναι εμφανής η σταδιακή μείωση των μεγεθών των θραυσμάτων από την εικόνα α στην εικόνα γ.

Από τις παραπάνω εικόνες γίνεται ευδιάκριτη η διαφορά στο σχήμα και στα μεγέθη των θραυσμάτων των τριών εξεταζόμενων υλικών. Όσο αυξάνει το ποσοστό της TiC φάσης ενίσχυσης στη μήτρα τα θραύσματα οδηγούνται από πεπλατυσμένες και ογκώδεις μορφολογίες σε πιο εκλεπτυσμένες και ισοαξονικές. Παρόμοιες παρατηρήσεις αναφέρθηκαν και για τα θραύσματα της μήτρας AlMgSi αλλά και σε άλλες εργασίες [118, 192]. Η εκλέπτυνση του μεγέθους των θραυσμάτων πιθανότατα να οφείλεται στη λειαντική δράση των σκληρών σωματιδίων TiC τα οποία κατακερματίζουν/κονιορτοποιούν το αρχικό στρώμα των οξειδίων το οποίο αποτελεί τη βάση σχηματισμού των θραυσμάτων [118, 192]. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό που συνδέεται με τη μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων είναι η αύξηση του περιεχόμενου Fe στα θραύσματα (για τα σύνθετα Al₃Si-5TiC και Al₃Si-15TiC), η οποία επίσης πιθανότατα οφείλεται στη λειαντική δράση των σωματιδίων ενίσχυσης στην επιφάνεια του αντιμαχόμενου σώματος. Αυτές οι υποθέσεις, ωστόσο, αφορούν τις συνθήκες σε κατάσταση ήπιας φθοράς.

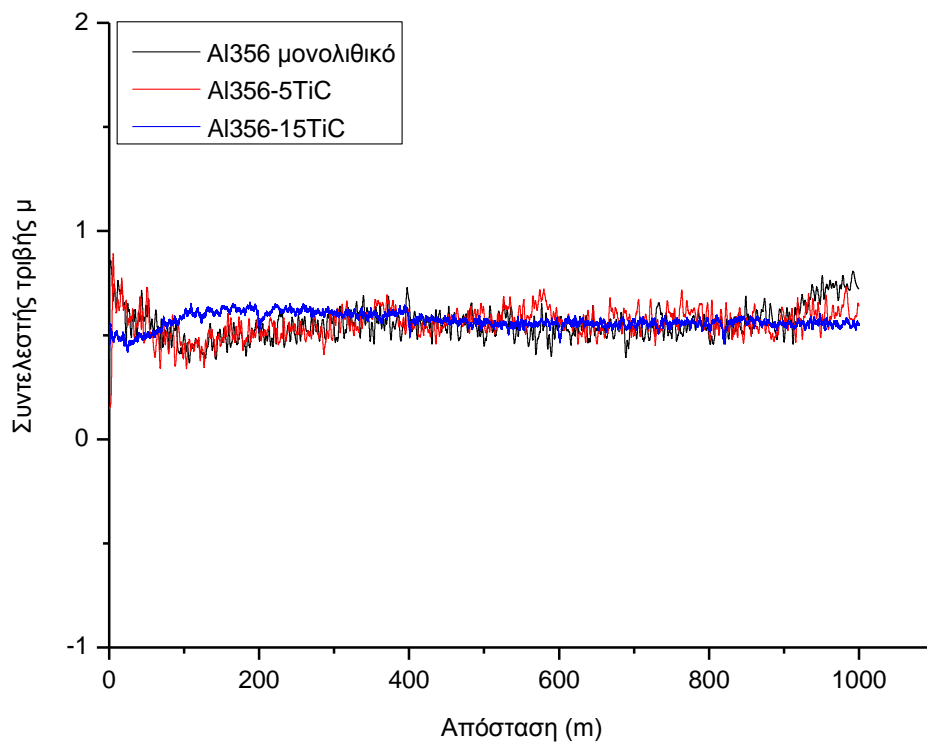
Η EDX ανάλυση των θραυσμάτων έδειξε πως αποτελούνται κυρίως από τις φάσεις των Al οξειδίων, με την περιεκτικότητα σε Fe και Ti να αυξάνεται ελαφρώς στις περιπτώσεις των σύνθετων με 5 vol% και 15 vol% TiC. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ti με την αύξηση του ογκομετρικού κλάσματος TiC αποδίδεται στην υψηλότερη συγκέντρωση των TiC σωματιδίων. Η παρουσία Fe στα θραύσματα του σύνθετου Al₃Si-5TiC πιθανόν οφείλεται στην απομάκρυνση υλικού από την αντιμαχόμενη επιφάνεια. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe στα σύνθετα υψηλής περιεκτικότητας σε TiC, σε σχέση με τη μικρότερη συγκέντρωση Fe στα σύνθετα μέτριας περιεκτικότητας σε TiC και σε σχέση με τη μη ανίχνευση Fe στα θραύσματα του μονολιθικού Al₃Si, υποδεικνύουν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά των σύνθετων υψηλού ογκομετρικού κλάσματος ενίσχυσης σε σχέση με το σύνθετο χαμηλότερου ογκομετρικού κλάσματος, σε συμφωνία με τη συμπεριφορά των σύνθετων AlMgSi (Παράγραφος 8.1.3).

Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων στις Εικόνες 8.2.8α-γ και την EDX ανάλυσή τους, ο μηχανισμός του

σχηματισμού των θραυσμάτων που προτάθηκε από τους Mandal et al. [118, 192] για την ήπια φθορά είναι ο πιο κατάλληλος για να επεξηγήσει την παρουσία των θραυσμάτων και στην παρούσα εργασία. Επίσης, θα μπορούσε να αποτελέσει και μια ένδειξη ότι στην παρούσα εργασία δεν προέκυψαν συνθήκες σφοδρής φθοράς.

8.2.4 Συντελεστής τριβής

Η μεταβολή του συντελεστή τριβής με την απόσταση ολίσθησης απεικονίζεται στην Εικόνα 8.2.9



Εικόνα 8.2.9. Διάγραμμα συντελεστή τριβής - απόσταση ολίσθησης για τους τρεις διαφορετικούς τύπους κράματος και σύνθετου μήτρας Al356

Οι συντελεστές τριβής για το μονολιθικό υλικό και το σύνθετο με 5 vol% TiC ενίσχυση, εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά,. Η αρχική απότομη αύξηση στο συντελεστή τριβής (στα πρώτα 100 m) μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι επιφανειακές προεξοχές υποβάλλονται σε υψηλές τοπικές πιέσεις επαφής. Καθώς η επιφάνεια πραγματικής

επαφής αυξάνεται γρήγορα, η πίεση επαφής μικραίνει. Στρώμα οξειδίων με λιπαντικές ιδιότητες σχηματίζεται. Οι παραπάνω διεργασίες προξενούν μείωση του συντελεστή τριβής που σύντομα αποκτά σταθεροποιητική τάση ^[327]. Η αρχική απότομη αύξηση στις τιμές των συντελεστών τριβής των δύο υλικών, εμφανίζεται και σε άλλες πειραματικές προσπάθειες ^[193] και εξηγείται ως μια μεταβατική περιοχή προκειμένου να αποκατασταθεί μια σταθερή επαφή μεταξύ των αντιμαχόμενων επιφανειών. Στη συνέχεια ωστόσο, οι τιμές των συντελεστών τριβής των δύο υλικών σταθεροποιούνται, με το πρώτο (μονολιθική μήτρα) να εμφανίζει υψηλές τιμές του συντελεστή στα τελευταία 100-200 m ενώ το δεύτερο (σύνθετο Al356-5TiC) να παρουσιάζει σταθερότητα. Η αύξηση στο συντελεστή τριβής της μονολιθικής μήτρας πιθανόν να συνδέεται και με την αύξηση στις τιμές της απώλειας του όγκου της, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.2.1. Η σταθερότητα στις τιμές του σύνθετου Al356-5TiC ίσως να οφείλεται με το σχηματισμό του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος, το οποίο δρα ως λιπαντικό, προστατεύοντας την επιφάνεια και καθυστερώντας την επιπλέον φθορά της.

Αντίθετη με την προαναφερθείσα συμπεριφορά, εμφανίζεται να είναι η συμπεριφορά του Al356-15TiC σύνθετου. Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος οι τιμές του συντελεστή τριβής είναι σχεδόν σταθερές παρουσιάζοντας μικρές και ήπιες μεταβολές. Η έλλειψη της μεταβατικής περιοχής για το σύνθετο Al356-15TiC πιθανότατα να οφείλεται στο μεγάλο αριθμό των σωματιδίων ενίσχυσης τα οποία εμποδίζουν την αντιμαχόμενη επιφάνεια να έρθει σε επαφή με τη μεταλλική μήτρα.

8.3 Μονολιθικό Al6060 και σύνθετα Al6060-5TiC και Al6060-15TiC

Στον Πίνακα 8.3.1 καταγράφονται οι τιμές της απώλειας μάζας των υλικών (μονολιθικού και σύνθετων) μήτρας Al6060, όπως ελήφθησαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων για τη μελέτη στην αντοχή σε φθορά του συγκεκριμένου υλικού.

Πίνακας 8.3.1 Τιμές απώλειας μάζας (gr) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m , για τα τρία υλικά

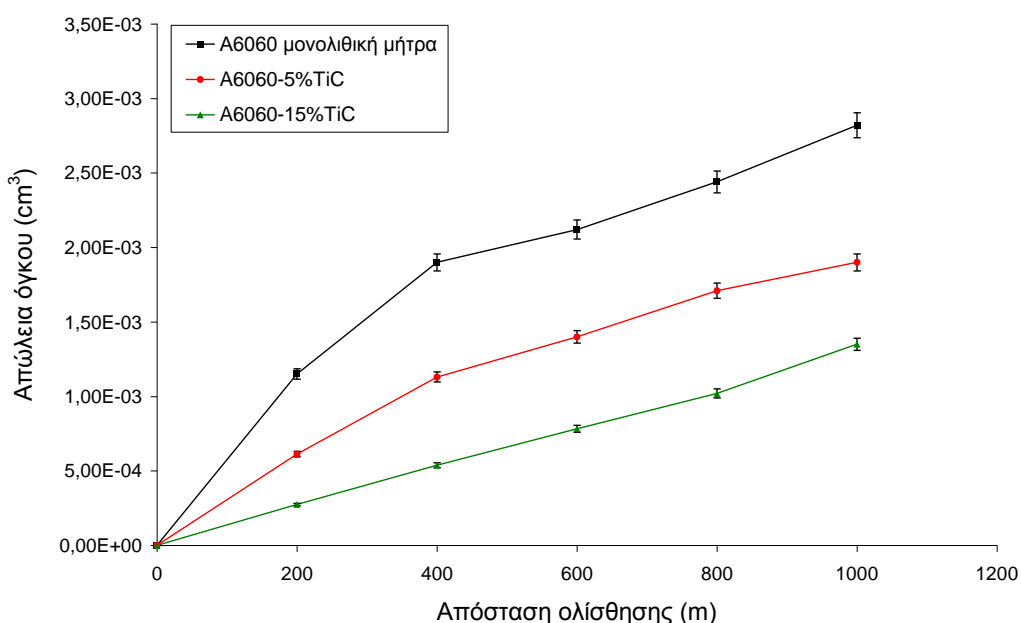
Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια μάζας (gr) A6060	3.13 10 ⁻³	5.12 10 ⁻³	5.12 10 ⁻³	6.59 10 ⁻³	7.61 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) A6060-5TiC	1.695 10 ⁻³	3.125 10 ⁻³	3.885 10 ⁻³	4.73 10 ⁻³	5.25 10 ⁻³
Απώλεια μάζας (gr) A6060-15TiC	7.7 10 ⁻⁴	1.51 10 ⁻³	2.197 10 ⁻³	2.88 10 ⁻³	3.79 10 ⁻³

Από τις παραπάνω τιμές και γνωρίζοντας πως οι πυκνότητες για το μονολιθικό υλικό και τα σύνθετα με 5 vol% και 15 vol% TiC είναι 2.7, 2.812 και 3.035 gr.cm⁻³ αντίστοιχα, προκύπτει ο Πίνακας 8.3.2 στον οποίο δίνονται οι τιμές της απώλειας όγκου των υλικών για κάθε 200m ολίσθησης.

Πίνακας 8.3.2 Τιμές απώλειας όγκου (cm³) συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για κάθε 200 m , για τα τρία υλικά

Απόσταση (m)	200	400	600	800	1000
Απώλεια όγκου (cm³) A6060	1.15 10 ⁻³	1.9 10 ⁻³	2.12 10 ⁻³	2.44 10 ⁻³	2.82 10 ⁻³
Απώλεια όγκου (cm³) A6060-5TiC	6.12 10 ⁻⁴	1.13 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³	1.71 10 ⁻³	1.9 10 ⁻³
Απώλεια όγκου (cm³) A6060-15TiC	2.74 10 ⁻⁴	5.37 10 ⁻⁴	7.82 10 ⁻⁴	1.02 10 ⁻³	1.35 10 ⁻³

Συνδυάζοντας γραφικά τις τιμές του Πίνακα 8.3.2, λαμβάνεται το διάγραμμα της Εικόνας 8.3.1



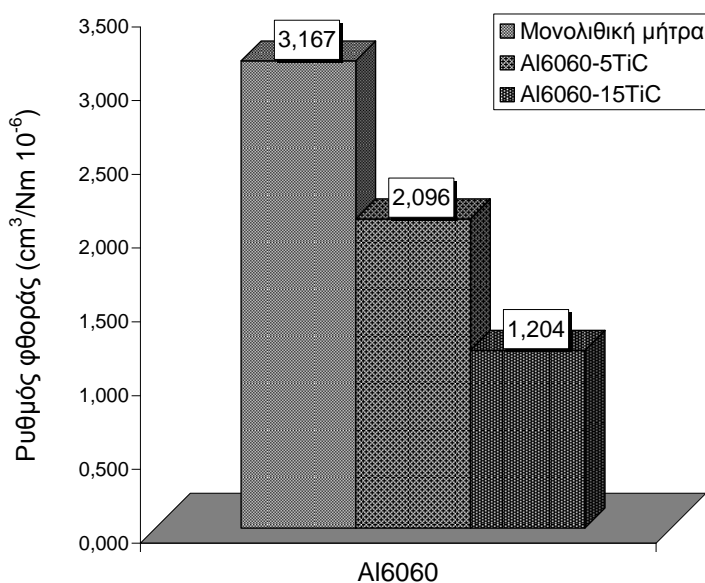
Εικόνα 8.3.1. Διάγραμμα απώλειας όγκου συναρτήσει απόστασης για το A6060 (μονολιθική μήτρα, 5 vol% και 15 vol% TiC)

Μελετώντας το Διάγραμμα 8.3.1 και σε συνδυασμό με τον Πίνακα 8.3.2, προκύπτει πως αρχικά οι διαφορές των τιμών μεταξύ των τριών υλικών είναι αρκετά μεγάλες και σε κανένα σημείο δεν τείνουν να

πλησιάζουν μεταξύ τους, όπως παρατηρήθηκε στα προηγούμενα υλικά. Η προσθήκη της φάσης ενίσχυσης TiC βελτίωσε την αντοχή του υλικού μήτρας Al6060 στη φθορά εκ τριβής, μειώνοντας τις απώλειες του όγκου ως και μια τάξη μεγέθους. Καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται, οι απώλειες όγκου και για τα τρία υλικά παρουσιάζουν αυξητική τάση, η οποία είναι σχεδόν γραμμική μετά τα 400 m ολίσθησης για το μονολιθικό και το σύνθετο με 5% TiC, ενώ για το σύνθετο με 15% TiC εμφανίζεται γραμμική καθόλη τη διάρκεια ολίσθησης.

8.3.1 Ρυθμοί φθοράς

Στην Εικόνα 8.3.2 παρατίθεται το ιστόγραμμα των ρυθμών φθοράς των τριών υλικών.



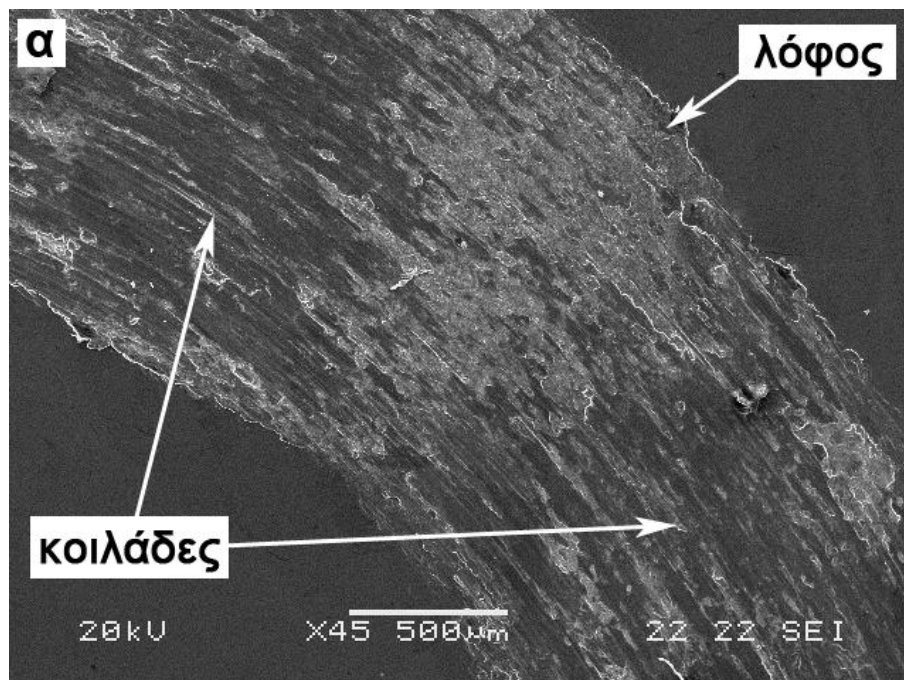
Εικόνα 8.3.2. Ρυθμοί φθοράς λόγω ολίσθησης για τα διαφορετικά υλικά

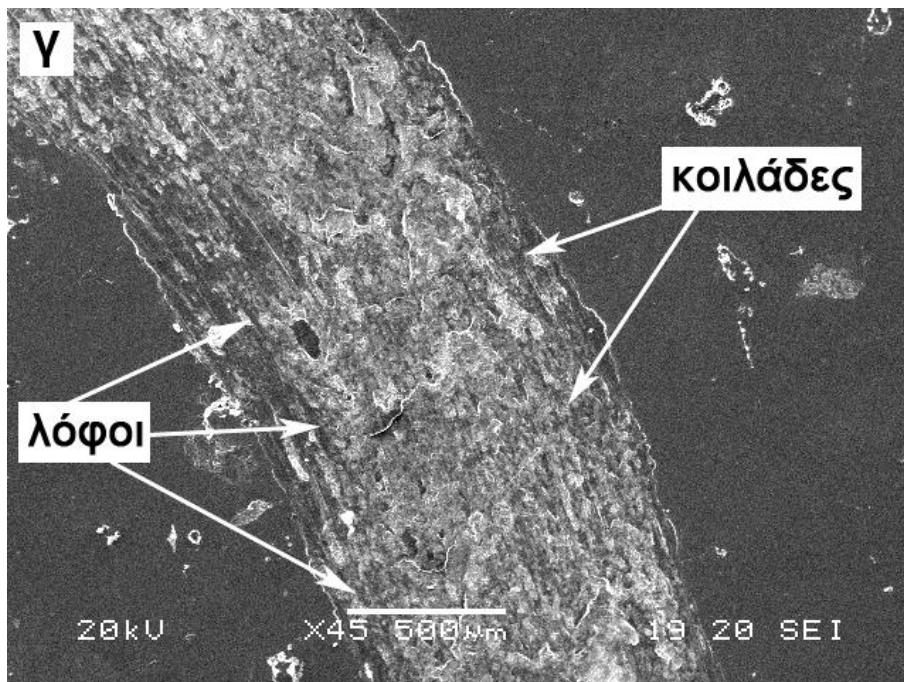
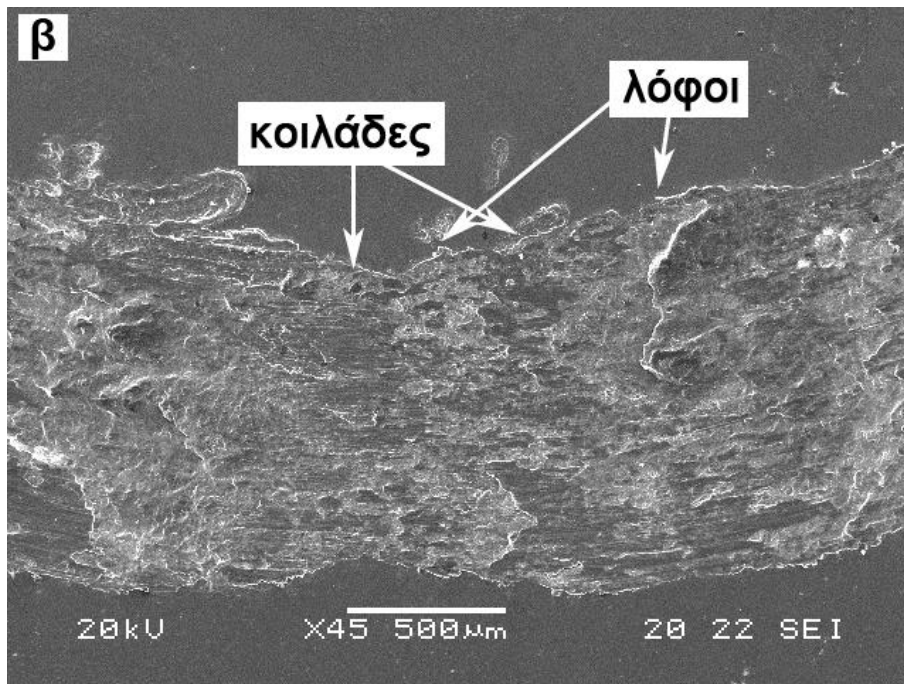
Η γραφική αναπαράσταση των ρυθμών φθοράς παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με την αναπαράσταση της απώλειας όγκου των τριών υλικών. Οι τιμές είναι αρκετά μεγάλες για το μονολιθικό υλικό κάτι που εξηγείται από τις χαμηλές τιμές της σκληρότητας του κράματος Al6060, ενώ οι τιμές των ρυθμών φθοράς των δύο σύνθετων έχουν μειωθεί αισθητά αποδεικνύοντας πως η παρουσία των φάσεων TiC δρα ευεργετικά στη βελτίωση της αντοχής του υλικού κατά τη φθορά εκ

τριβής. Η υψηλή ενίσχυση (15% TiC) εμφανίζεται να έχει πολύ ευεγερτική επίδραση στην αντίσταση στη φθορά σε σχέση με τη μέτρια ενίσχυση (5% TiC), αρκετά μεγαλύτερη απ'ότι στους άλλους τύπους μήτρας AlMgSi και Al356.

8.3.2 Ίχνος φθοράς

Η μορφολογία των ιχνών φθοράς των επιφανειών των εξεταζόμενων υλικών απεικονίζεται στις Εικόνες 8.3.3α-γ για το μονολιθικό υλικό και τα σύνθετα Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, αντίστοιχα. Οι παρατηρήσεις σχετικά με τη μορφολογία στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς, δείχνουν να συμφωνούν με τις παρατηρήσεις που έγιναν για τα υλικά με βάση το AlMgSi και το Al356. Όπως και στην περίπτωση των δύο άλλων υλικών (μονολιθικών και σύνθετων), έτσι και στην περίπτωση των υλικών με βάση το Al6060, στο εσωτερικό του ίχνους της τροχιάς σχηματίζονται «λόφοι» και «κοιλιάδες», με το μέγεθός τους να ποικίλει ανάλογα με το ποσοστό ενίσχυσης του υλικού.





Εικόνα 8.3.3 SEM φωτογραφίες των πανοραμικών απόψεων του ίχνους φθοράς της επιφάνειας των τριών υλικών. Η χαρακτηριστική μορφολογία "λόφων" και "κοιλιάδων" και οι διαφοροποιήσεις τους από το μονολιθικό κράμα ως το σύνθετο με την υψηλότερη συγκέντρωση TiC. **α)** μονολιθικό, **β)** Al6060-5TiC, **γ)** Al6060-15TiC

Ανάλογα με το ποσοστό της ενίσχυσης του TiC στη μήτρα Al6060, παρατηρούνται και διαφοροποιήσεις μεταξύ των υλικών στο εσωτερικό του ίχνους της φθοράς. Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα υλικά (AlMgSi και Al356) η παρουσία των «λόφων» και των «κοιλιάδων» είναι πιο ευδιάκριτη για τη μονολιθική μήτρα, με μεγαλύτερες

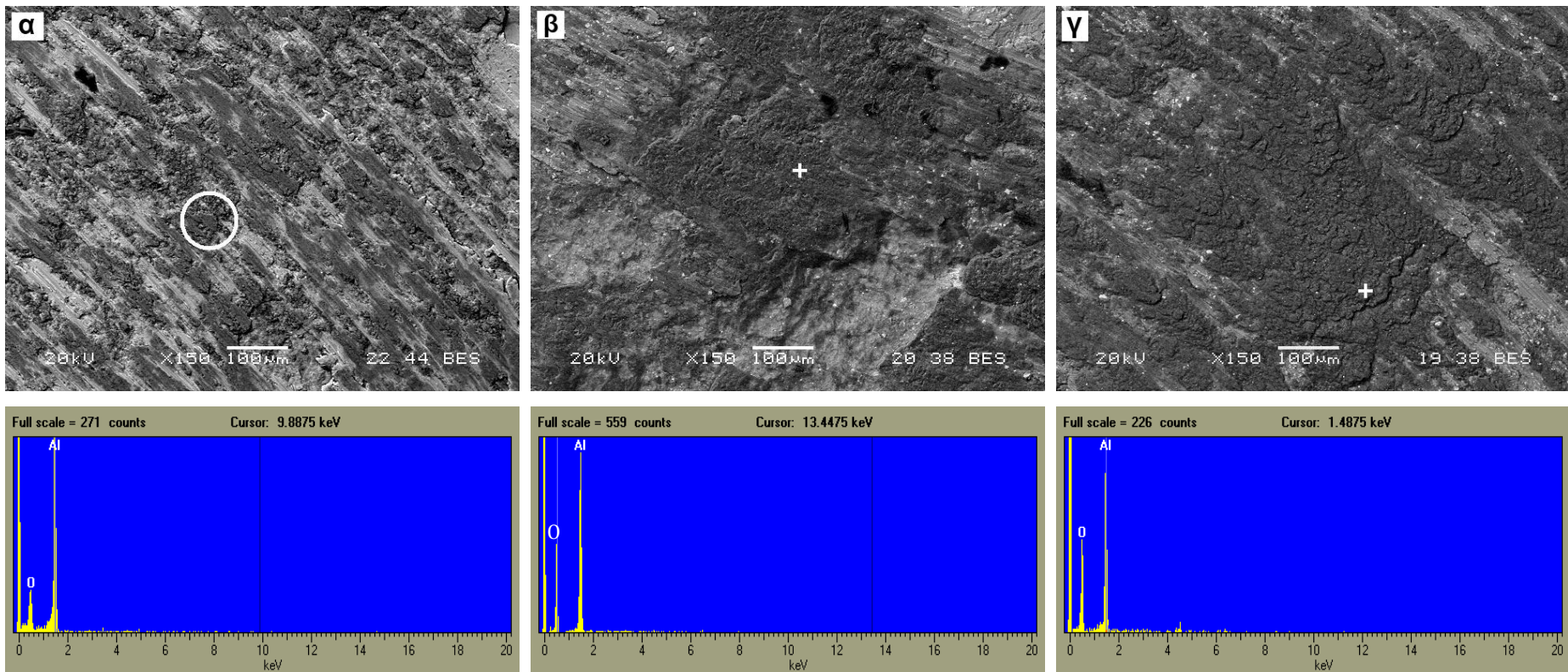
αποστάσεις μεταξύ τους (Εικόνα 8.3.3α), ενώ μετά από την προσθήκη της φάσης ενίσχυσης οι αποστάσεις των «λόφων» και των «κοιλιάδων» είναι εμφανώς μειωμένες (Εικόνες 8.3.3β-γ).

Το γεγονός της έντονης ομοιότητας μεταξύ των μορφολογιών που σχηματίζονται στα υλικά με βάση το Al6060 κράμα και στα άλλα δύο προαναφερθέντα, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι και στην περίπτωση του Al6060 υλικού ο μηχανισμός δημιουργίας των «λόφων» και των «κοιλιάδων» είναι παρόμοιος με το μηχανισμό που έχει ήδη αναφερθεί και αφορά τα υλικά με βάση το AlMgSi και Al356 και, επομένως, συμφωνεί και με το μηχανισμό τον οποίο έχει προτείνει ο Sarkar [228].

Στην έναρξη της ολίσθησης, το μαλακό υλικό (η μονολιθική μήτρα) υπόκειται σε έντονη πλαστική παραμόρφωση μπροστά από την αντιμαχόμενη επιφάνεια προκαλώντας εκτενή κατάρρευση του υλικού κάθετα και παράλληλα στην κατεύθυνση ολίσθησης. Το αποτέλεσμα αυτής της κατάρρευσης είναι ο σχηματισμός ενός εξογκώματος. Όταν η κίνηση της αντιμαχόμενης επιφάνειας δεν μπορεί να προκαλέσει περαιτέρω κατάρρευση, περνάει πάνω από το εξογκωμα («λόφος») και επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία σε άλλη περιοχική σχηματίζοντας νέο εξογκωμα. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η χαρακτηριστική επαναληπτική μορφολογία «λόφου-κοιλιάδας» που παρατηρείται στην Εικόνα 8.3.3α. Η προσθήκη των σωματιδίων ενίσχυσης, προσδίδει ενδυνάμωση στην κραματική μήτρα μειώνοντας συνεπώς την ικανότητά της για πλαστική παραμόρφωση. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός στη δημιουργία των εξογκωμάτων. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της φάσης ενίσχυσης, τόσο πιο περιορισμένη είναι η ικανότητα πλαστικής παραμόρφωσης και τόσο πιο ομοιόμορφη γίνεται η εσωτερική διαμόρφωση του ίχνους της φθοράς (Εικόνες 8.3.3β-γ).

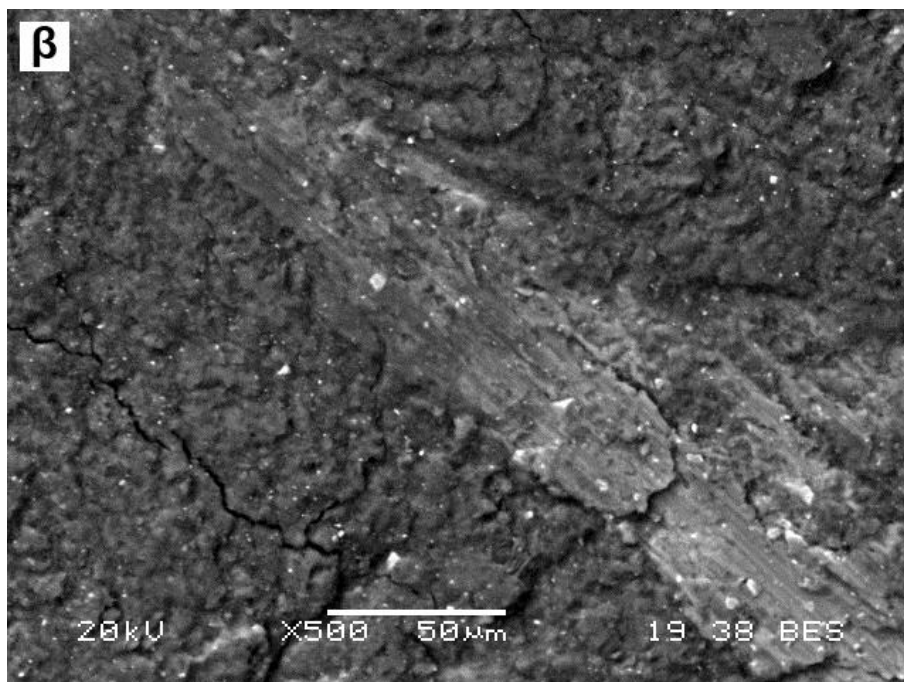
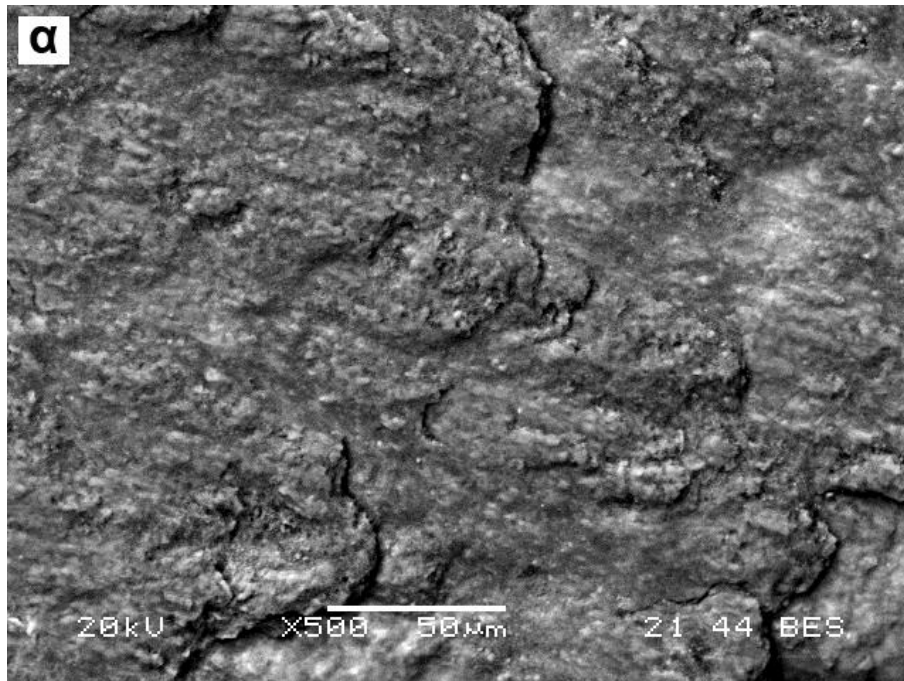
Οι χαρακτηριστικοί σχηματισμοί των ίχνων φθοράς για τα διαφορετικά υλικά σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στις Εικόνες 8.3.4α-γ και σε BSE mode. Οι εικόνες έχουν ληφθεί από τις κορυφές των «λόφων». Σε όλες τις περιπτώσεις είναι ευδιάκριτες λευκές περιοχές. Η EDX ανάλυση αυτών των περιοχών αποκάλυψε την παρουσία φάσεων οξειδίων πλούσια σε Al. Ο σχηματισμός στρωμάτων οξειδίων σε πειράματα τριβής μέσω

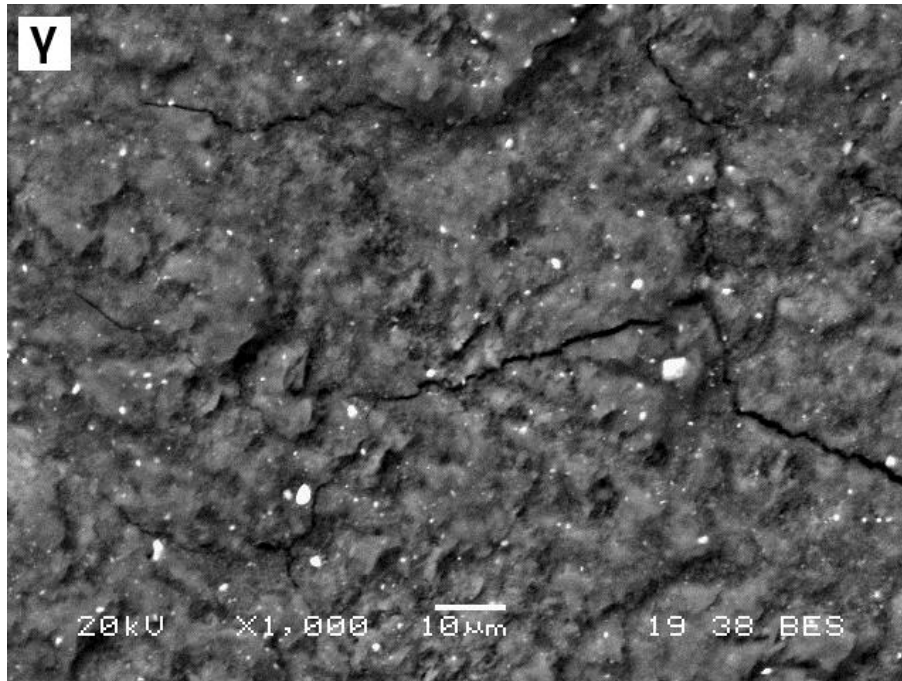
ολίσθησης για σύνθετα βασισμένα σε Al, έχει αναφερθεί και άλλες ερευνητικές προσπάθειες [118, 132, 136, 193, 204] [151, 192, 195, 325]. Αυτές οι φάσεις οξειδίων έχουν συνυπολογιστεί στην περιγραφή του μηχανισμού της φθοράς που δραστηριοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και αναφέρεται σε παρακάτω παράγραφο. Οι φάσεις οξειδίων στις συγκεκριμένες εικόνες έχουν ένα γκρι σκούρο χρωματισμό και φαίνεται να είναι συνδεδεμένες με την παρουσία ρωγμών γύρω από αυτές.



Εικόνα 8.3.4. SEM φωτογραφίες (σε BSE mode) από την κορυφή των "λόφων" και αντίστοιχη EDX ανάλυση. Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώνεται η παρουσία φάσεων οξειδίων Al. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al₆₀O₆₀-5TiC σύνθετο, **γ)** Al₆₀O₆₀-15TiC σύνθετο

Η σύνδεση των ρωγμών με τις φάσεις οξειδίων Al γίνεται πιο σαφής στις Εικόνες 8.3.5α-γ, όπου παρουσιάζονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση οι μορφολογίες των κορυφών των λόφων και των τριών υλικών.



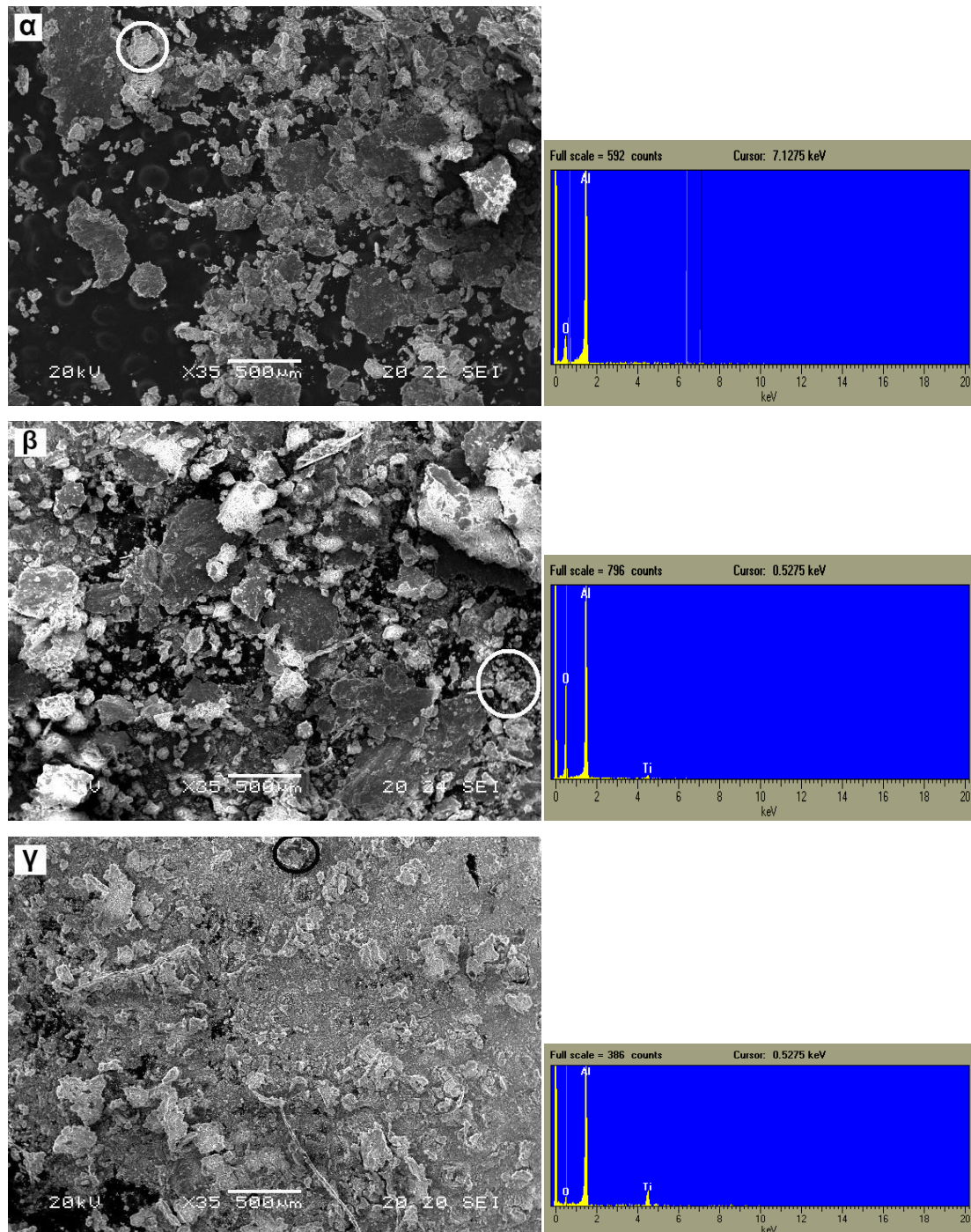


Εικόνα 8.3.5. Ανάπτυξη ρωγμών στις περιοχές γύρω από τα οξείδια Al (σκούρες γκρι περιοχές) **α)** Al6060 μονολιθικό, **β)** Al6060-5TiC και **γ)** Al6060-15TiC

8.3.3 Εξέταση προϊόντων φθοράς (θραύσματα)

Στις Εικόνες 2.3.6 α-γ εμφανίζονται τα θραύσματα που προέκυψαν από την εξεταζόμενη επιφάνεια κατά την επαφή της με την αντιμαχόμενη επιφάνεια, για το μονολιθικό υλικό και τα δύο σύνθετα υλικά.

Από την Εικόνα 8.3.6 γίνεται ευδιάκριτη η διαφορά στο σχήμα και στα μεγέθη των θραυσμάτων των τριών εξεταζόμενων υλικών. Όσο αυξάνει το ποσοστό της TiC φάσης ενίσχυσης στη μήτρα τα θραύσματα οδηγούνται από πεπλατυσμένες και ογκώδεις μορφολογίες σε πιο εκλεπτυσμένες και ισοαξονικές. Παρόμοιες παρατηρήσεις αναφέρθηκαν και για τα θραύσματα της μήτρας AlMgSi και Al356 αλλά και σε άλλες εργασίες [118, 192]. Η εκλέπτυνση του μεγέθους των θραυσμάτων πιθανότατα να οφείλεται στη λειαντική δράση των σκληρών σωματιδίων, τα οποία κατακερματίζουν/κονιορτοποιούν το αρχικό στρώμα των οξειδίων, το οποίο αποτελεί τη βάση σχηματισμού των θραυσμάτων [118, 192].



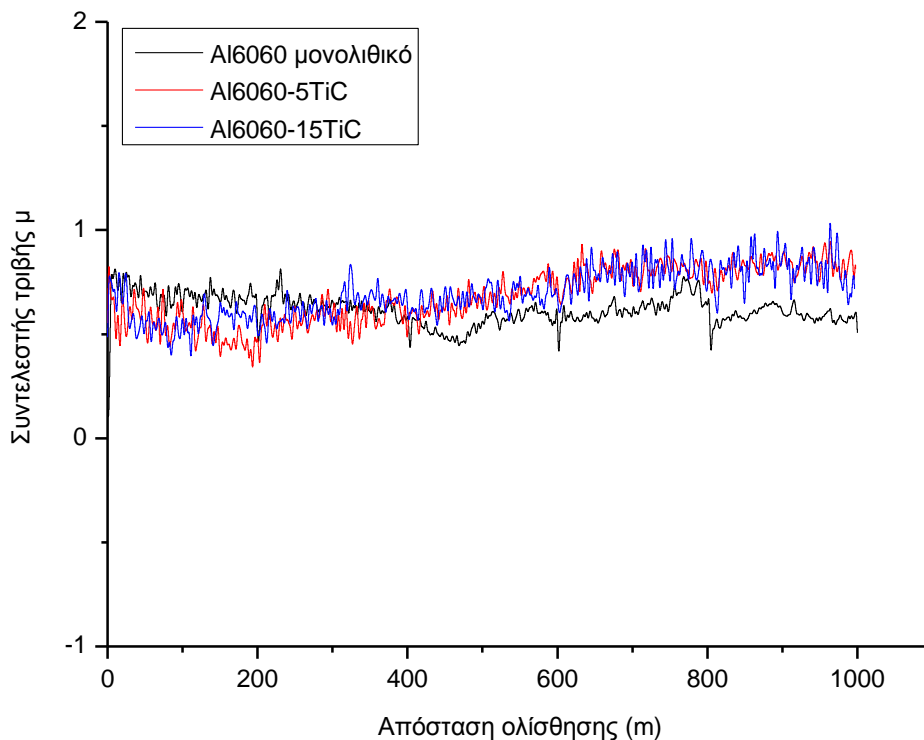
Εικόνα 8.3.6. SEM φωτογραφίες των παραγόμενων θραυσμάτων των διαφορετικών υλικών και οι αντίστοιχες EDX αναλύσεις, **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al6060-5TiC σύνθετο, **γ)** Al6060-15TiC σύνθετο. Είναι εμφανής η σταδιακή μείωση των μεγεθών των θραυσμάτων από την εικόνα α στην εικόνα γ. Η παρουσία του Ti που εμφανίζεται στα σύνθετα με 5 vol% και 15 vol% Ti προέρχεται από τη φάση ενίσχυσης TiC

Η EDX ανάλυση των θραυσμάτων, έδειξε πως τα θραύσματα αποτελούνται κυρίως από τις φάσεις των οξειδίων Al, με την περιεκτικότητα σε Ti να αυξάνεται ελαφρώς στις περιπτώσεις των σύνθετων με 5 vol% και 15 vol% TiC. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε

Τι πιθανόν να οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση των TiC σωματιδίων.

8.3.4 Συντελεστής τριβής

Η μεταβολή του συντελεστή τριβής με την απόσταση ολίσθησης απεικονίζεται στην Εικόνα 8.3.7. Η μονολιθική μήτρα παρουσιάζει αρχικά υψηλές τιμές του συντελεστή τριβής (υψηλότερες από τα άλλα δύο σύνθετα), ενώ στη συνέχεια μετά το πέρας 400 m φαίνεται να ελαττώνονται, παρουσιάζοντας παράλληλα υψηλές διακυμάνσεις. Στον πίνακα απώλεια όγκου-απόσταση ολίσθησης (Πίνακας 8.3.2) η μονολιθική μήτρα παρουσιάζει μια αρκετά μεγάλη απώλεια μάζας στα 400 m, το οποίο στο διάγραμμα της Εικόνας 8.3.7 απεικονίζεται με τη μεγάλη πτώση στις τιμές του συντελεστή τριβής. Οι έντονες διακυμάνσεις στις τιμές του συντελεστή τριβής μετά τα 400 m, πιθανόν να είναι αποτέλεσμα της έντονης μορφολογίας (μεγάλες αποστάσεις μεταξύ «λόφων» και «κοιλιάδων») που σχηματίστηκε εντός του ίχνους φθοράς της μονολιθικής μήτρας (Εικόνα 8.3.3α).



Εικόνα 8.3.7. Διάγραμμα συντελεστή τριβής - απόσταση ολίσθησης για τους τρεις διαφορετικούς τύπους κράματος και σύνθετου μήτρας Al6060

Τα σύνθετα Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές στο παραπάνω διάγραμμα. Στα 500 m παρατηρείται μια αλλαγή στις τιμές των συντελεστών τριβής και των δύο υλικών. Αυτό ίσως να συμβαίνει εξαιτίας της δημιουργίας ενός πολύ εύθραυστου στρώματος θραυσμάτων αποτελούμενο από οξειδία Al, το οποίο δρα ως μονωτικό και είναι υπεύθυνο για την αύξηση των τιμών του συντελεστή τριβής, όπως έχει παρατηρηθεί και από τον Sharma [193].

8.4 Μηχανισμός φθοράς

Για τα τρία διαφορετικά υλικά AlMgSi, Al356 και Al6060, αλλά και για τους τρεις τύπους των υλικών, μονολιθική μήτρα και σύνθετα με 5 vol% και 15 vol% TiC, τα ίχνη φθορών στις επιφάνειές του παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ομοιότητες. Η παρουσία «λόφων» και «κοιλιάδων» και των οξειδίων Al στα προϊόντα φθοράς, δείχνουν να

παιζουν σημαντικό ρόλο στο ρυθμό φθοράς και το συντελεστή τριβής των υλικών, ανεξάρτητα του τύπου των υλικών και της μήτρας τους. Επομένως είναι χρήσιμη η διατύπωση ενός μηχανισμού της φθοράς, που περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά της εξέλιξη του φαινομένου για όλα τα εξεταζόμενα υλικά. Ο μηχανισμός έχει ως εξής:

1. Στην αρχή της ολίσθησης, μια πρώτη επαφή μεταξύ των αντιμαχόμενων επιφανειών επαληθεύεται με τον κατακερματισμό των τραχυτήτων των επιφανειών των αντιμαχόμενων σωμάτων.
2. Καθώς η ολίσθηση εξελίσσεται, η θερμοκρασία αυξάνει και, παρουσία του οξυγόνου του περιβάλλοντος, πραγματοποιείται οξείδωση της επιφάνειας του εξεταζόμενου υλικού οδηγώντας στο σχηματισμό στρωμάτων οξειδίων Al.
3. Υπό την πίεση του εφαρμοζόμενου φορτίου και την ανάπτυξη της τριβής, λαμβάνει χώρα πλαστική παραμόρφωση της επιφάνειας, η οποία, συνδυασμό με την επίδραση της θερμικής κόπωσης στην επιφάνεια του στρώματος των οξειδίων, προοδευτικά οδηγεί στο σχηματισμό ρωγμών.
4. Οι σχηματισμένες ρωγμές πολλαπλασιάζονται και διαστέλλονται, υπερνικώντας τη μέγιστη αντοχή του υλικού και οδηγώντας στην αποκόλλησή του.
5. Με την εμφάνιση νέας άθικτης επιφάνειας, η οξείδωση, ο σχηματισμός των ρωγμών και η αποκόλληση του υλικού επαναλαμβάνονται οδηγώντας σε μια σχεδόν σταθερή κατάσταση συνεχούς απώλειας υλικού.
6. Τα σωματίδια ενίσχυσης λόγω της λειαντικής τους φύσης ελέγχουν τη μορφολογία των παραγόμενων θραυσμάτων.
7. Η συνολική κατάσταση χαρακτηρίζεται ως τύπου ήπιας φθοράς, κυρίως λόγω σχηματισμού λιπαντικών επιφανειακών οξειδίων, του μικρού μεγέθους θραυσμάτων και της παρουσίας Fe από τα αντιμαχόμενα σωματίδια κυρίως στα υψηλά ποσοστά ενίσχυσης.

8.5 Σύγκριση μονολιτικών και σύνθετων υλικών

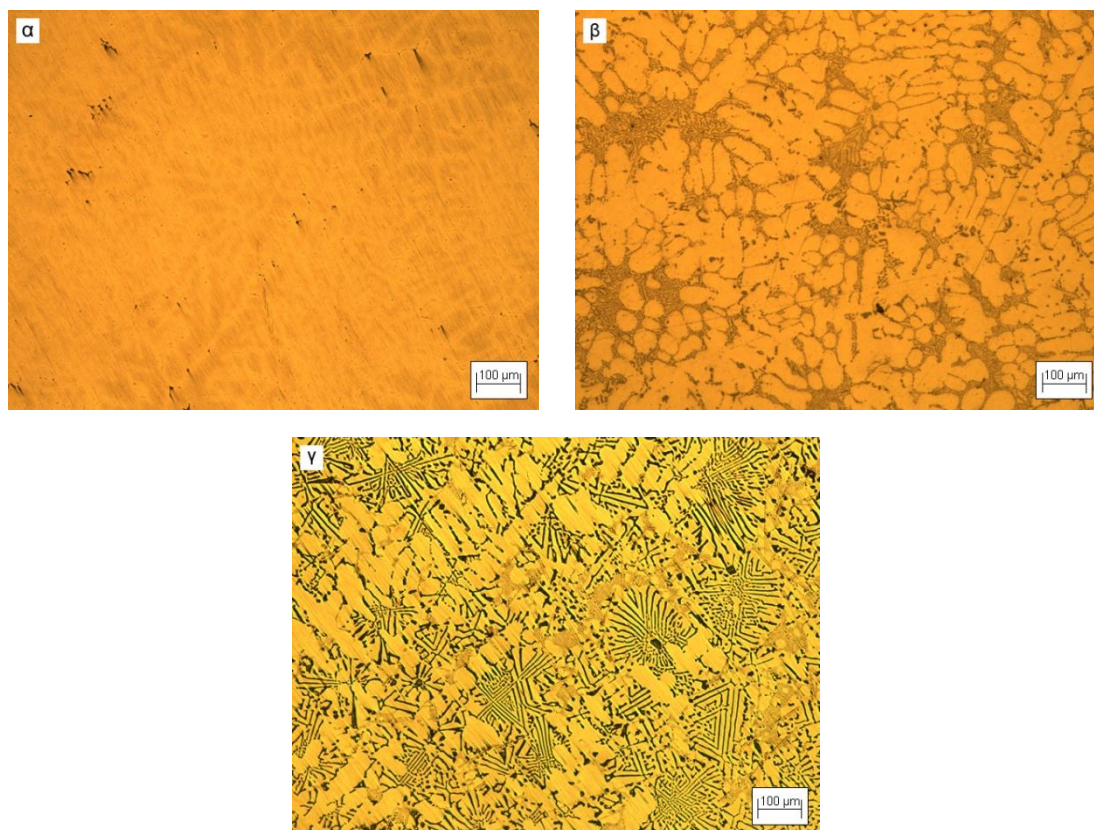
Στο σημείο αυτό θα πραγματοποιηθεί μια προσπάθεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων της φθοράς των υλικών, συναρτήσει του τύπου της μήτρας των υλικών και συναρτήσει των ποσοστών ενίσχυσης των υλικών. Στον Πίνακα 8.5.1, καταγράφονται οι τιμές της σκληρότητας για όλα τα εξεταζόμενα υλικά.

Πίνακας 8.5.1 Τιμές σκληροτήτων των εξεταζόμενων υλικών (οι τιμές έχουν προκύψει από το μέσο όρο 5 μετρήσεων ανά δοκίμιο σε 3 δοκίμια).

Υλικό	Σκληρότητα
Al6060-Μονολιθικό (HB5)	22 ± 3
Al6060-5TiC (HB10)	34 ± 4
Al6060-15TiC (HB30)	42 ± 6
Al356-Μονολιθικό (HB30)	102 ± 5
Al356-5TiC (HB30)	112 ± 5
Al356-15TiC (HB30)	125 ± 6
AlMgSi-Μονολιθικό (HB30)	103 ± 5
AlMgSi-5TiC (HB30)	122 ± 6
AlMgSi-15TiC (HB30)	140 ± 7

Από τον Πίνακα 8.5.1 προκύπτει πως η προσθήκη των φάσεων ενίσχυσης σε όλες τις μήτρες προκαλεί αύξηση στη σκληρότητά τους, κάτι το οποίο όπως έχει ήδη γίνει εμφανές, επιδρά ευεργετικά στη συμπεριφορά τους στη φθορά ολίσθησης. Επίσης, όπως είναι αναμενόμενο, το κράμα AlMgSi και τα σύνθετά του, επιδεικνύουν τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά λόγω της παρουσίας της σκληρής μεσομεταλλικής φάσης Mg_2Si στη μήτρα του

υλικού. Το Al356 παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερες σκληρότητες, οι οποίες είναι βέβαια αρκετά υψηλές λόγω της υψηλής παρουσίας ευτηκτικού μικροσυστατικού Al-Si και της υψηλής διαλυτοποίησης κραματικών στοιχείων στο πρωτογενές Al (αφού δεν ανιχνεύονται Mg_2Si και $CuAl_2$). Το Al6060 παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές σκληρότητας λόγω των πιο αδρομερών κόκκων πρωτογενούς α οι οποίοι συναντώνται στη μικροδομή του, όπως διακρίνεται στην Εικόνα 8.5.1 α-γ.

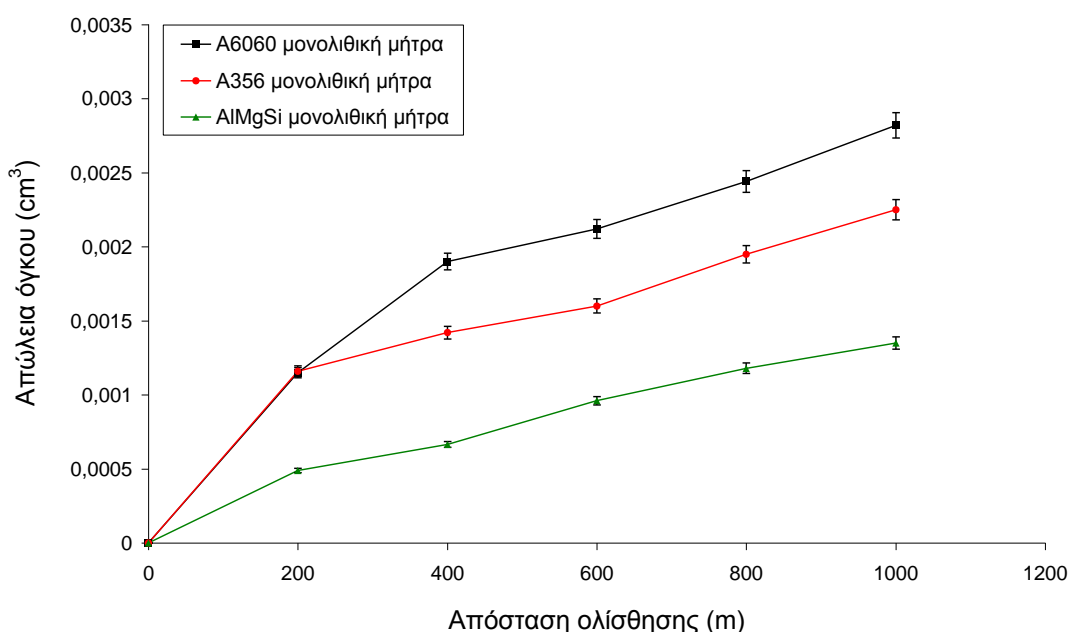


Εικόνα 8.5.1 Εικόνες μικροδομών των τριών μονολιθικών υλικών **α)** Al6060, **β)** Al356, **γ)** AlMgSi. Οι μικροδομές των τριών υλικών επηρεάζουν τη σκληρότητα των υλικών. Αδρομερείς κόκκοι πρωτογενούς α για το Al6060, πλούσια σε ευτηκτικό συστατικό Al-Si η δομή του Al356, λεπτόκοκκη και πλούσια σε Mg_2Si η δομή του AlMgSi

8.5.1 Απώλειες όγκου των μονολιθικών και σύνθετων υλικών

Συνδυάζοντας τις τιμές των Πινάκων 8.1.2, 8.2.1, 8.3.1 προκύπτουν τα διαγράμματα των Εικόνων 8.5.2, 8.5.3, 8.5.4 στα οποία αποτυπώνεται η σχέση της απόστασης ολίσθησης με τις απώλειες όγκων των υλικών όσον αφορά τους τύπους των μονολιθικών υλικών AlMgSi, Al356 και Al6060 αντίστοιχα.

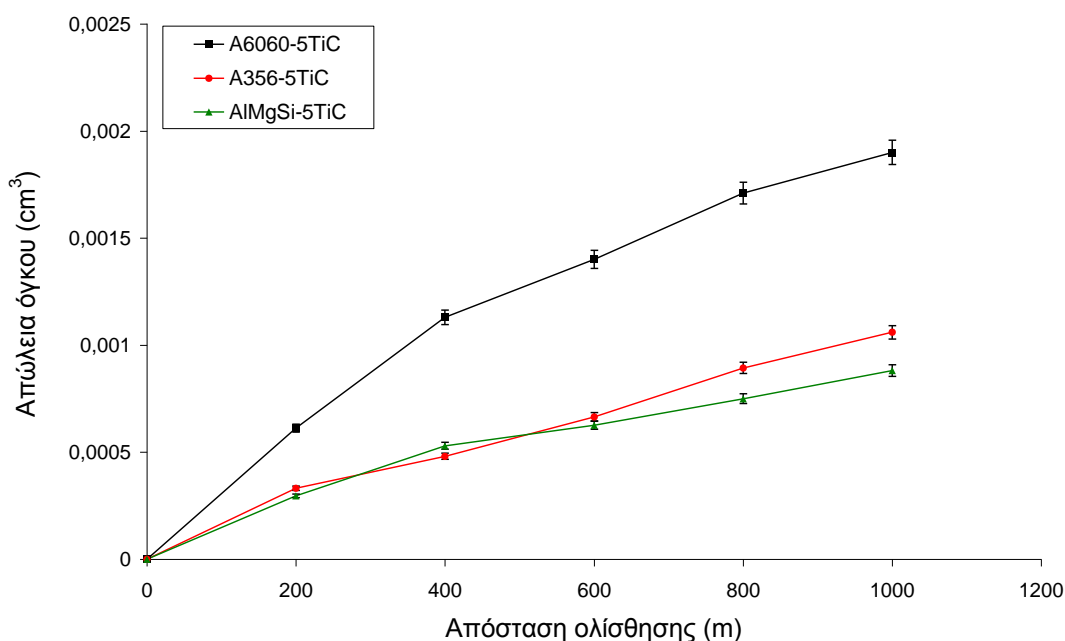
Στο διάγραμμα της Εικόνας 8.5.2, εμφανίζεται η σχέση μεταξύ των απωλειών όγκων των τριών μονολιθικών κραμάτων Al6060, Al356 και AlMgSi, συναρτήσει με την απόσταση ολίσθησης. Το κράμα AlMgSi, παρουσιάζει τη λιγότερη απώλεια όγκου η οποία οφείλεται κυρίως στην υψηλή σκληρότητα της μήτρας και της παρουσίας του Mg₂Si, όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες πειραματικές προσπάθειες [328]. Το κράμα Al6060 εμφανίζει τις μεγαλύτερες απώλειες όγκου, λόγω της απουσίας ή της ελάχιστης παρουσίας κατακρημνισμάτων 2^{ης} σκληρής φάσης, τα οποία περιορίζουν την πρόοδο των ρωγμών λόγω πλαστικής παραμόρφωσης της μαλακής μήτρας.



Εικόνα 8.5.2. Διάγραμμα απώλειας όγκου-απόστασης ολίσθησης για τις μονολιθικές μήτρες Al6060, Al356, AlMgSi.

Στην Εικόνα 8.5.3, δίνεται το διάγραμμα της απώλειας όγκου για τα σύνθετα με 5 vol% TiC. Το σύνθετο με μήτρα Al6060, παρουσιάζει τις μεγαλύτερες απώλειες όγκου σε σχέση με τα άλλα δύο σύνθετα. Όπως καταγράφηκε και στον Πίνακα 8.5.1 έχει και σημαντικά χαμηλότερη σκληρότητα σε σχέση με τα άλλα δύο σύνθετα. Το Al356-5TiC εμφανίζει μια σταθερή πορεία απώλειας όγκου. Το σύνθετο AlMgSi-5TiC, μετά το πέρας των 400 m φαίνεται να ξεπερνά ελαφρώς σε απώλειες όγκου το

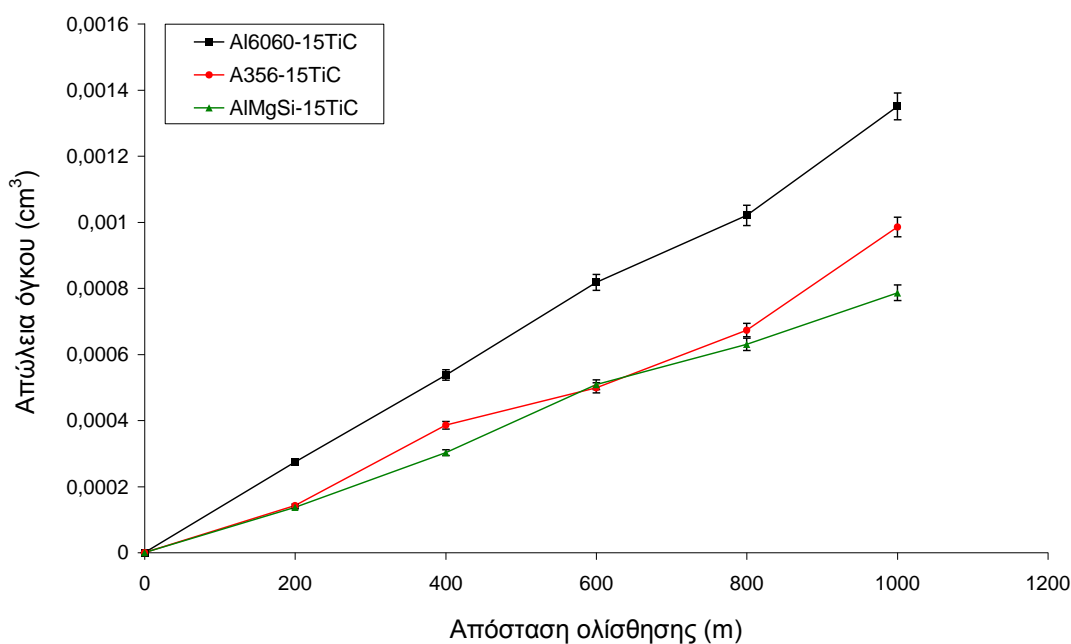
σύνθετο του Al356, ενώ στη συνέχεια αυξάνει ελαφρώς με την απόσταση και με μειωμένο ρυθμό αύξησης σε σχέση με το Al356-5TiC. Η συμπεριφορά του σύνθετου AlMgSi-5TiC, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία της σκληρής φάσης του Mg₂Si που ανιχνεύθηκε στα θραύσματα του σύνθετου, η οποία πιθανόν να λειτουργήσει ως επιπλέον μέσω απόξεσης προκαλώντας μια ελαφριά αύξηση στην απώλεια όγκου του σύνθετου. Η μείωση της απώλειας όγκου για το σύνθετο Al356-5TiC, πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος (όπως αναφέρθηκε και στο διάγραμμα της Εικόνας 8.2.1), το οποίο στη συνέχεια απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του ίχνους φθοράς με αποτέλεσμα την εκ νέου αύξηση στην απώλεια όγκου.



Εικόνα 8.5.3. Διάγραμμα απώλειας όγκου-απόστασης ολίσθησης για τα σύνθετα Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC.

Τέλος στο διάγραμμα της Εικόνας 8.5.4, παρουσιάζεται η σχέση της απώλειας όγκου των τριών σύνθετων με 15 vol% TiC, με την απόσταση ολίσθησης. Το σύνθετο Al6060-15TiC, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις εμφανίζεται να έχει τις μεγαλύτερες απώλειες όγκου, ενώ τα σύνθετα των Al356 και AlMgSi, εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά. Συνολικά το AlMgSi-15TiC έχει τις λιγότερες απώλειες

μάζας, ενώ το σύνθετο Al356-15TiC, παρουσιάζει διακυμάνσεις στις τιμές της απώλειας της μάζας του, ενώ δείχνει μια αυξητική τάση στην απώλεια όγκου μετά τα 600 m. Αυτό ίσως να οφείλεται στην απουσία του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος, το οποίο απομακρύνθηκε κατά τα τελευταία μέτρα ολίσθησης.

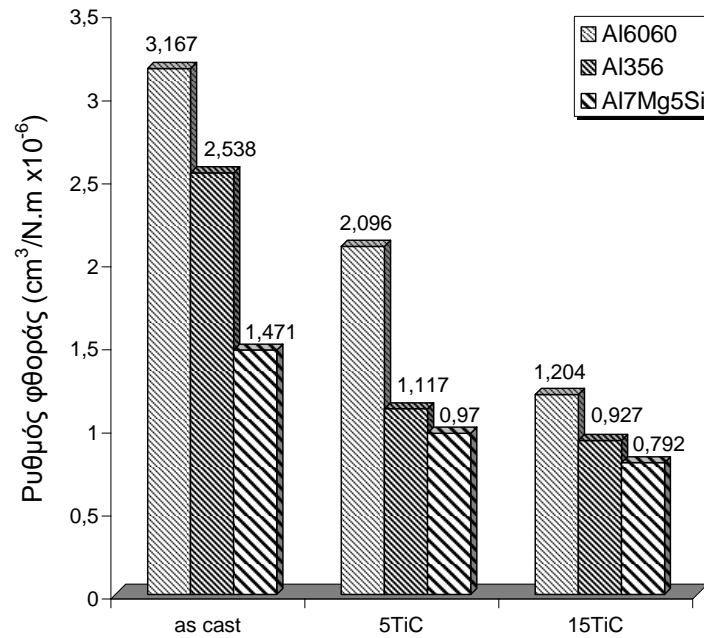


Εικόνα 8.5.4. Διάγραμμα απώλειας όγκου-απόστασης ολίσθησης για τα σύνθετα Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC.

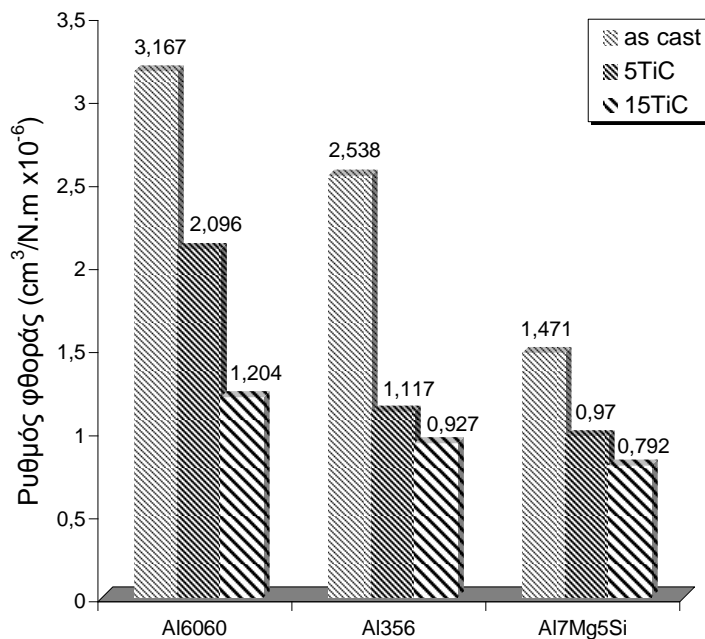
8.5.2 Ρυθμοί φθοράς των μονολιθικών και σύνθετων υλικών

Στα ιστογράμματα των Εικόνων 8.5.5 και 8.5.6 συγκρίνονται οι ρυθμοί φθοράς των υλικών, συναρτήσει του περιεχόμενου ποσοστού φάσης ενίσχυσης (Εικόνα 8.5.5) και συναρτήσει του τύπου της μήτρας (Εικόνα 8.5.6). Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται πως το υλικό με μήτρα AlMgSi, τόσο το μονολιθικό όσο και τα σύνθετά του, παρουσιάζουν τους χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς, γεγονός που συνάδει και με τις τιμές σκληρότητας των υλικών (Πίνακας 8.5.1). Η έντονη παρουσία της ενδομεταλλικής φάσης Mg₂Si στη μήτρα AlMgSi φαίνεται να βοηθάει στη μείωση του ρυθμού φθοράς [328-330], λόγω α) του περιορισμού διάδοσης ρωγμών από την πυκνή διασπορά των σκληρών

κατακρημνισμάτων 2^{ης} φάσης, β) του περιορισμού διάδοσης ρωγμών από τη μορφολογία “chinese script” και γ) μικρότερης ειδικής επιφάνειας μήτρας που συνιστά επιλεκτική οδό φθοράς.



Εικόνα 8.5.5. Ρυθμός φθοράς συναρτήσει του ποσοστού ενίσχυσης. Τα υλικά με ποσοστό ενίσχυσης 15 vol% TiC παρουσιάζουν το χαμηλότερο ρυθμό φθοράς, με χαμηλότερο όλων εκείνων του AlMgSi-15TiC



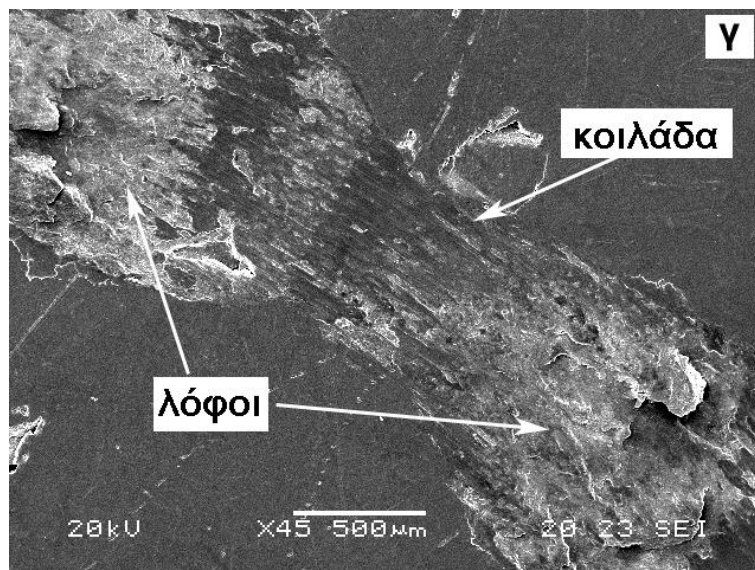
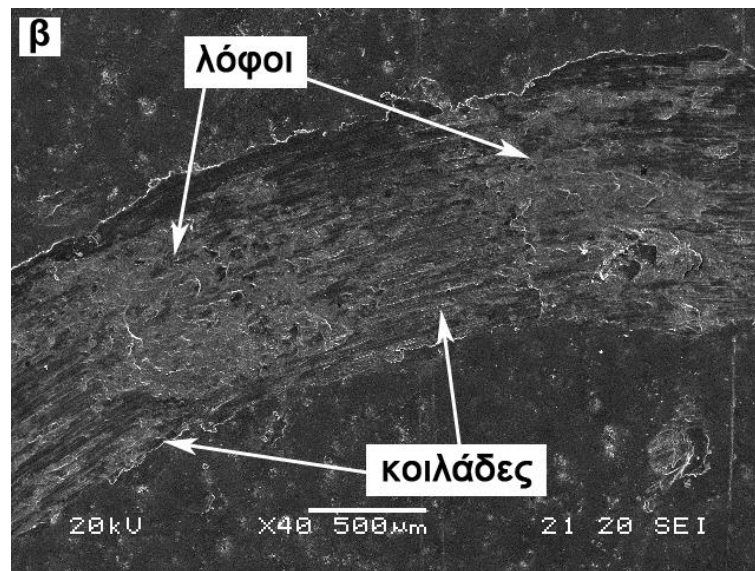
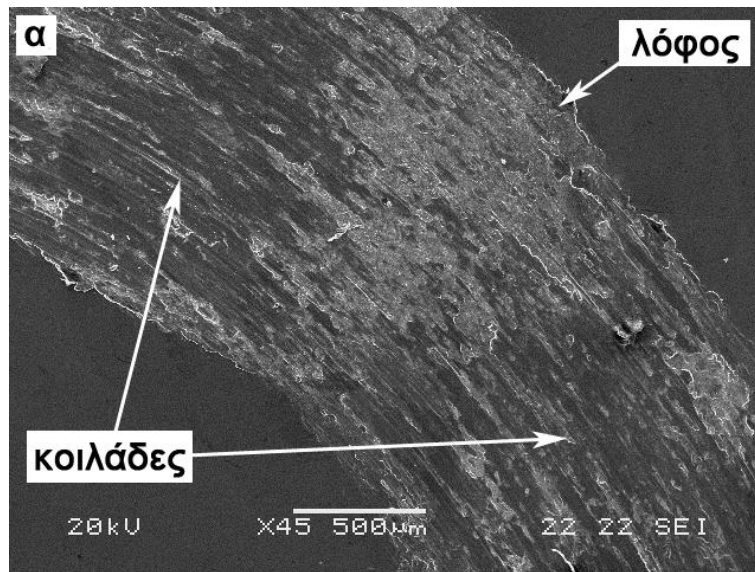
Εικόνα 8.5.6. Ρυθμός φθοράς συναρτήσει του τύπου της μήτρας. Το υλικό με μήτρα AlMgSi (μονολιθικό και σύνθετα) παρουσιάζει το χαμηλότερο ρυθμό φθοράς.

8.5.3 Ίχνη φθοράς των μονολιθικών και σύνθετων υλικών

Τα ίχνη φθοράς όλων των υλικών μονολιθικών και σύνθετων, εμφανίστηκαν να έχουν την ίδια χαρακτηριστική μορφολογία «λόφων»-«κοιλάδων», γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός φθοράς και δημιουργίας αυτής της μορφολογίας είναι κοινός για όλα τα υλικά.

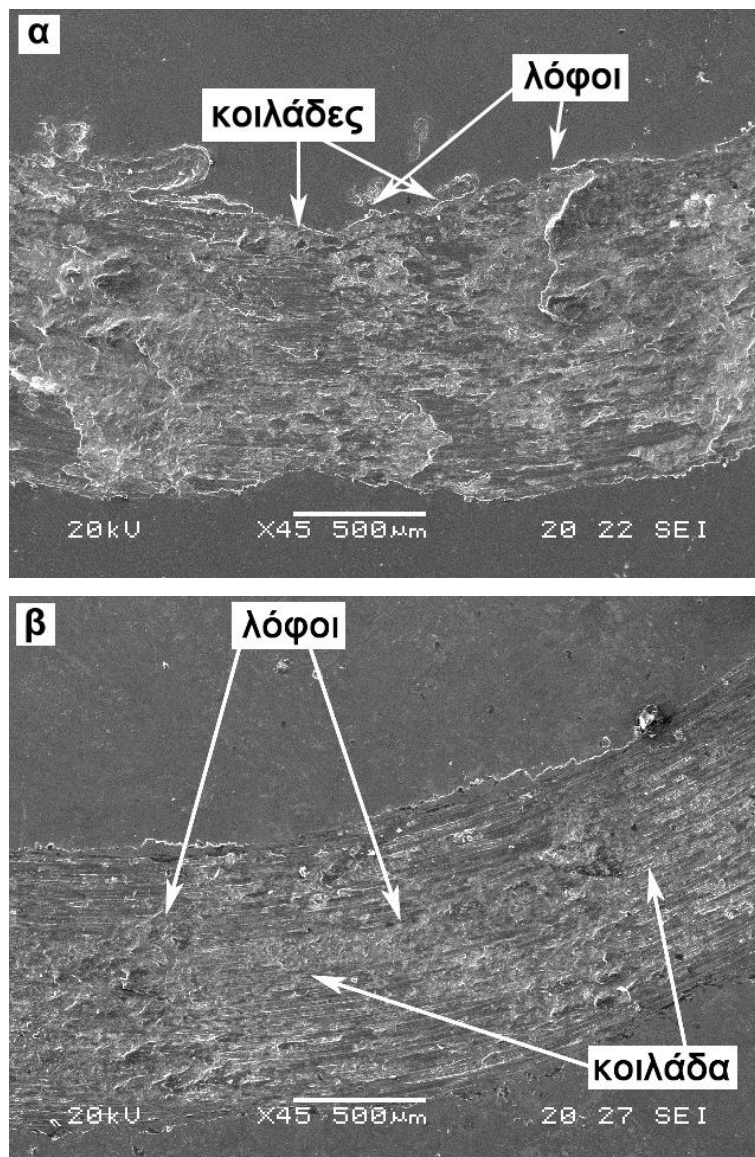
Στα μονολιθικά υλικά οι αποστάσεις μεταξύ των «λόφων» και των «κοιλάδων» ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αποστάσεις των σύνθετων υλικών, κάτι που σημαίνει πως σε αυτά τα υλικά οι συνθήκες φθοράς που αναπτύχθηκαν ήταν πιο έντονες σε σχέση με τις αντίστοιχες των σύνθετων. Το γεγονός αυτό ενισχύεται και από τις υψηλές τιμές των ρυθμών φθοράς που παρατηρήθηκαν για τα μονολιθικά υλικά.

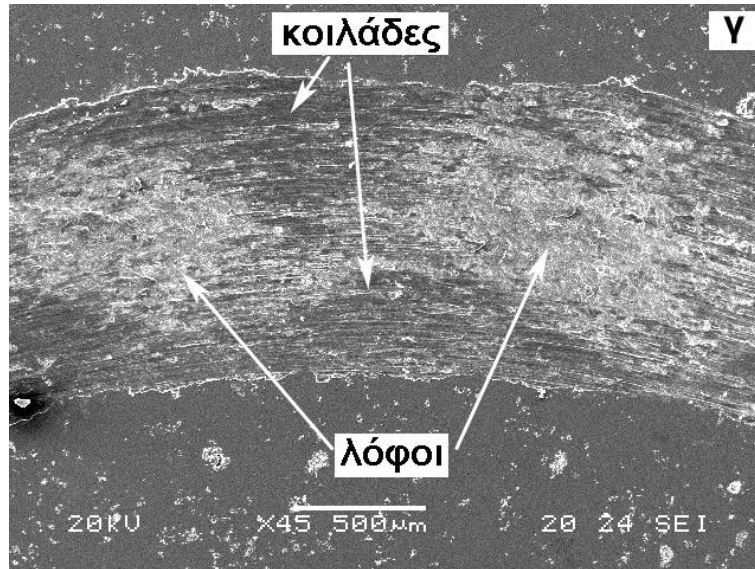
Συγκρίνοντας τα ίχνη φθορών μεταξύ των μονολιθικών υλικών (Εικόνα 8.5.7), εύκολα συμπεραίνεται ότι το υλικό με μήτρα Al6060, υπέστη την πιο έντονη φθορά όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.5.7α. Η απόσταση μεταξύ των «λόφων» είναι αρκετά μεγάλη. Τη λιγότερη φθορά παρουσίασε το κράμα μήτρας AlMgSi.



Εικόνα 8.5.7. Μορφολογία των ιχνών φθοράς των τριών μονολιθικών υλικών **α)** Al6060, **β)** Al356 και **γ)** AlMgSi. Οι αποστάσεις μεταξύ των «λόφων» είναι μεγαλύτερες για το μονολιθικό Al6060 υλικό. Επομένως έχει την πιο έντονη φθορά.

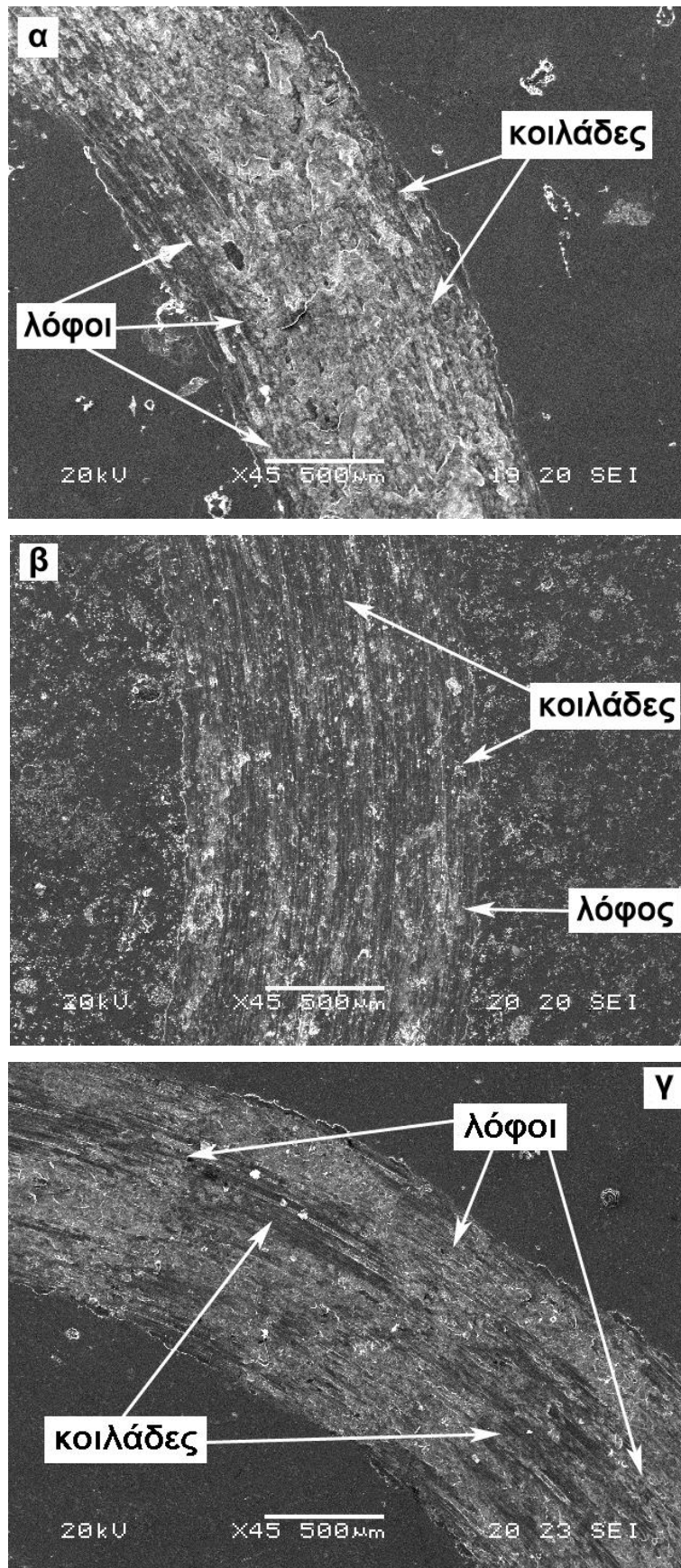
Καθώς η ποσότητα της φάσης ενίσχυσης αυξάνεται στο εσωτερικό των υλικών, μειώνεται ο ρυθμός φθοράς και η μορφολογία στο εσωτερικό των ιχνών φθοράς γίνεται πιο ήπια. Στα σύνθετα με ποσοστό ενίσχυσης 5 vol% TiC, οι αποστάσεις μεταξύ των «λόφων» έχουν μικρύνει, παραμένοντας ωστόσο μεγαλύτερες στη μήτρα Al6060 (Εικόνα 8.5.8α) και μικρότερες στη AlMgSi (Εικόνα 8.5.8γ). Μεταξύ των μορφολογιών, η πιο έντονη παρατηρείται να είναι η μορφολογία του ίχνους φθοράς του σύνθετου Al6060-5TiC, κάτι που εξηγεί και τον υψηλότερο ρυθμό φθοράς μεταξύ των σύνθετων. Αντίθετα η πιο ήπια μορφολογία ανήκει στο σύνθετο AlMgSi-5TiC, όπως και ο ρυθμός φθοράς επίσης.





Εικόνα 8.5.8. Μορφολογία των ιχνών φθοράς των τριών σύνθετων υλικών **α)** Al60605TiC, **β)** Al356-5TiC και **γ)** AlMgSi-5TiC. Οι αποστάσεις μεταξύ των «λόφων» έχουν μικρύνει αισθητά, παρόλα αυτά το σύνθετο Al6060-5TiC παρουσιάζει την πιο έντονη μορφολογία.

Τέλος οι μορφολογίες των ιχνών φθοράς των σύνθετων με ποσοστό φάσης ενίσχυσης 15 vol% TiC, παρατίθενται στις Εικόνες 8.5.9 α-γ. Είναι πολύ δύσκολο να διακριθούν ξεκάθαρα τα όρια μεταξύ των «λόφων» και των «κοιλιάδων». Και τα τρία υλικά παρουσίασαν χαμηλές τιμές ρυθμού φθοράς και υψηλές σκληρότητες. Ωστόσο μεταξύ των τριών υλικών το σύνθετο Al6060-15TiC εμφανίζει την πιο κατακερματισμένη μορφολογία ίχνους φθοράς με την παρουσία των περισσότερων φάσεων οξειδίων Al και ταυτόχρονα τις περισσότερες ρωγμές. Η πιο ήπια μορφολογία εμφανίζεται ξανά στο σύνθετο AlMgSi-15TiC, στην οποία είναι αρκετά εύκολο να ξεχωρίσουν οι σχηματισμοί των «λόφων» και των «κοιλιάδων» γεγονός που φανερώνει την αντοχή του υλικού στη φθορά ολίσθησης.



Εικόνα 8.5.9. Μορφολογία των ιχνών φθοράς των τριών σύνθετων υλικών **α)** Al6060-15TiC, **β)** Al356-15TiC και **γ)** AlMgSi-15TiC.

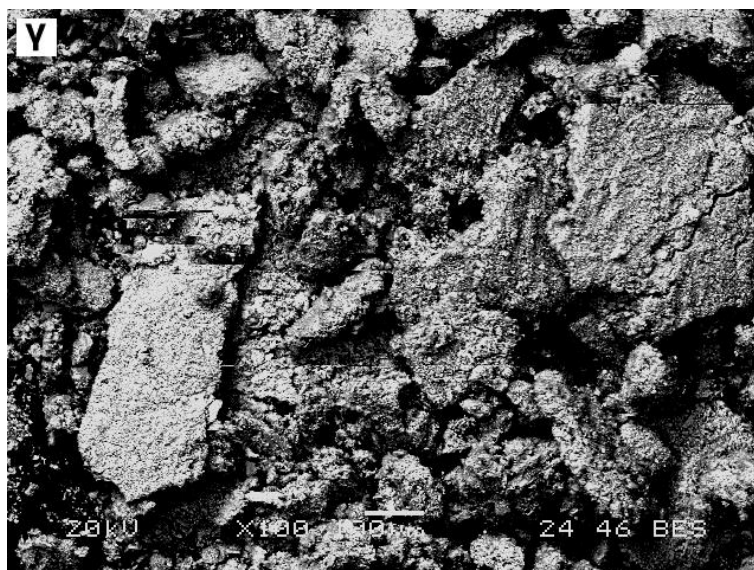
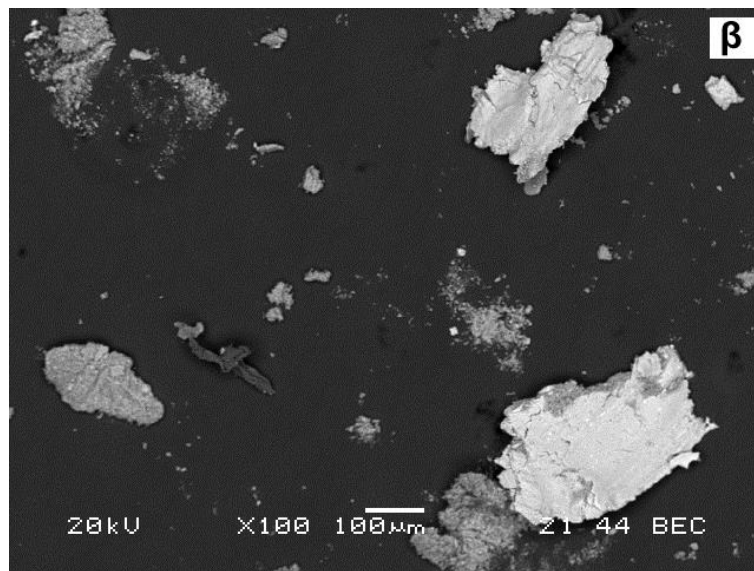
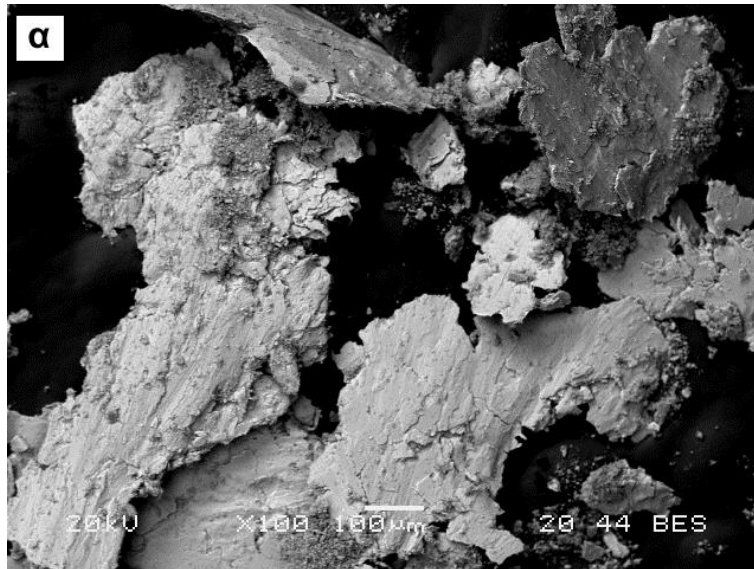
8.5.4 Προϊόντα φθοράς (θραύσματα) για τα μονολιθικά και σύνθετα υλικά

Παρατηρώντας τις Εικόνες 8.1.6, 8.2.8 και 8.3.6 των θραυσμάτων των υλικών Al6060, Al356 και AlMgSi αντίστοιχα, σε σχέση με τα ποσοστά ενίσχυσης, συμπεραίνεται πως η αύξηση των ποσοστών της περιεκτικότητας της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα, συντελεί στη μείωση των μεγεθών των θραυσμάτων και στην αλλαγή της μορφολογίας τους, από πεπλατυσμένα και αδρομερή τεμάχια σε πιο εκλεπτυσμένα σχήματα. Η παραπάνω εκτίμηση επιβεβαιώνεται ποιοτικά και από την εξίσωση ^[227]

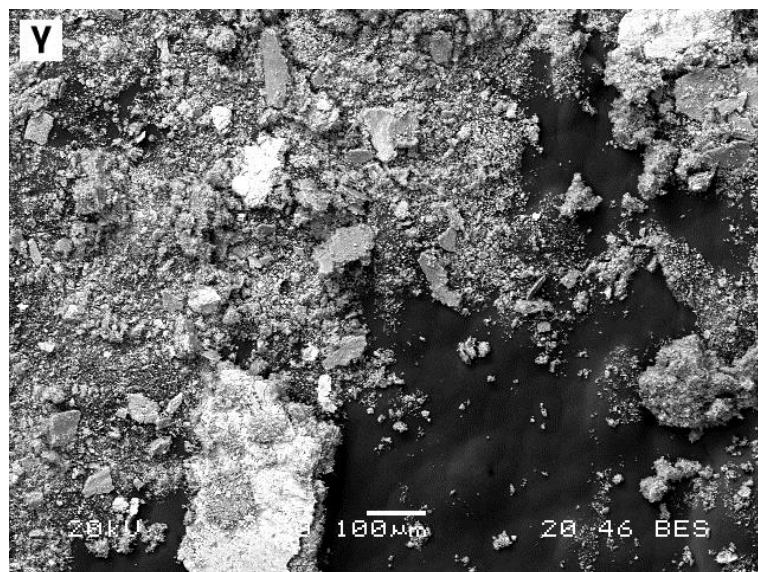
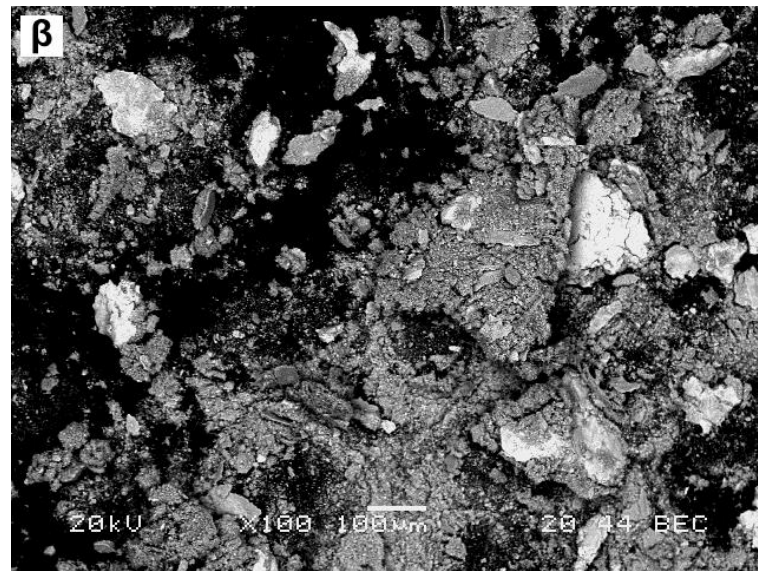
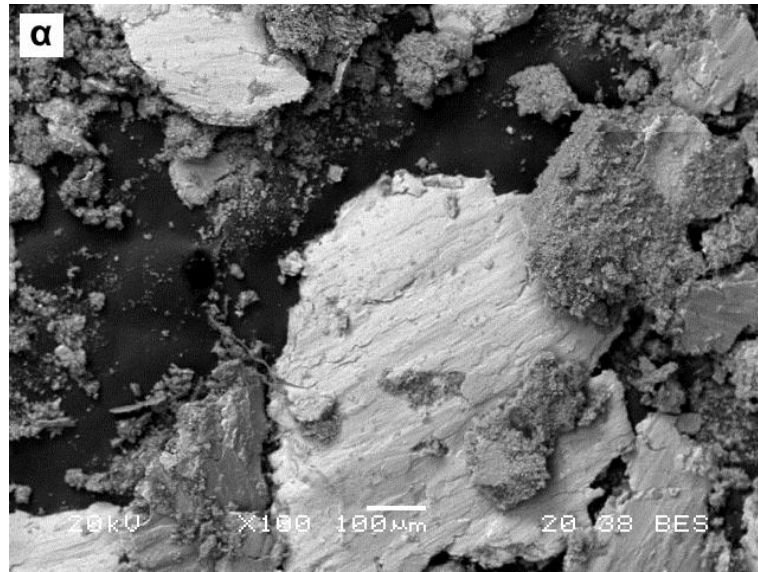
$$R > 3x \left(\frac{W}{H} \right) 10^4$$

όπου **R** είναι το μέγεθος των σωματιδίων, **W** το εφαρμοζόμενο φορτίο και **H** η σκληρότητα του υλικού. Το εφαρμοζόμενο φορτίο στην παρούσα εργασία είναι σταθερό για όλα τα εξεταζόμενα υλικά και ίσο με 1 N. Όσο αυξάνει το ποσοστό ενίσχυσης της μήτρας, αυξάνει και η σκληρότητά του σύνθετου (Πίνακας 8.5.1), συνεπώς μειώνεται ο λόγος (**W/H**), επομένως αναμένονται θραύσματα μικρού μεγέθους κάτι που επιβεβαιώνεται καθαρά στις Εικόνες 8.1.6, 8.2.8 και 8.3.6.

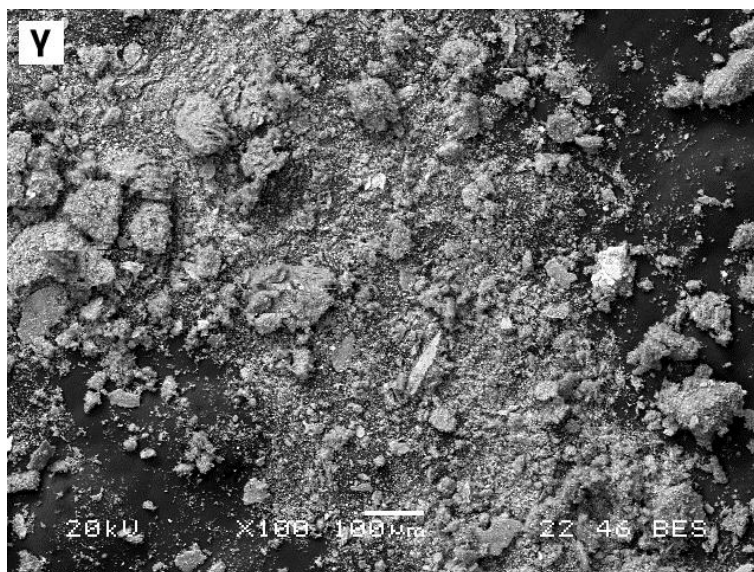
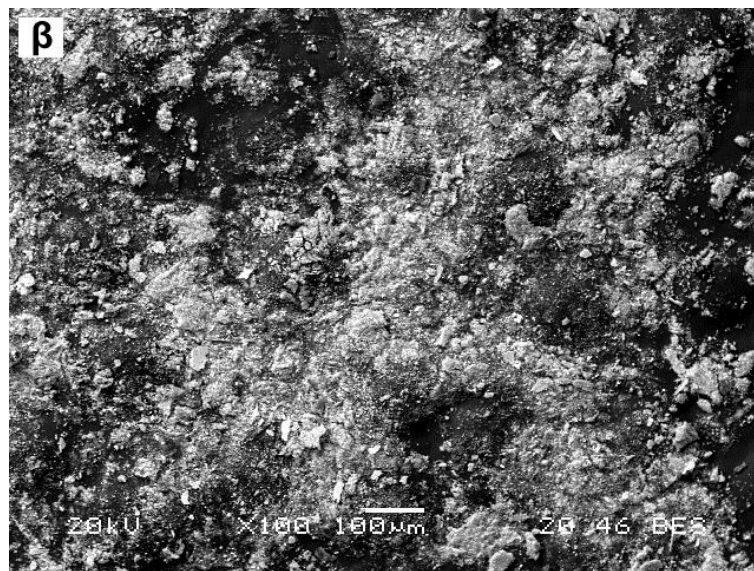
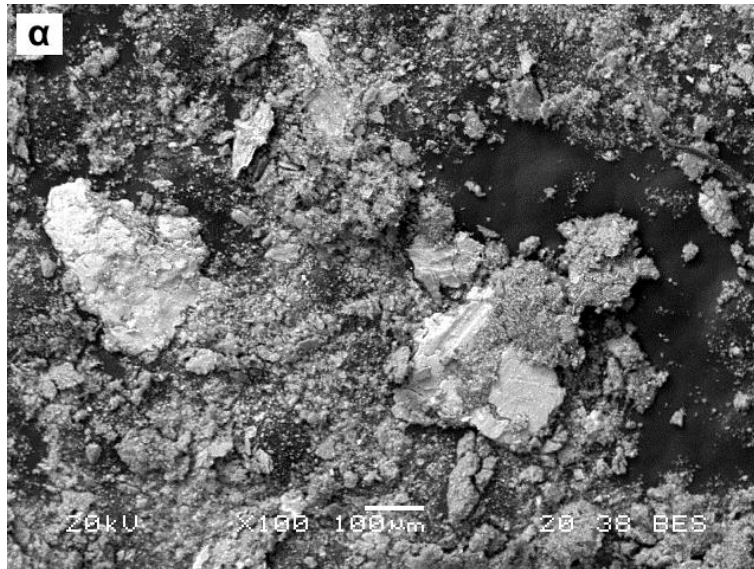
Στη συνέχεια ακολουθεί μια προσπάθεια σύγκρισης των θραυσμάτων όλων των εξεταζόμενων υλικών, κατανεμημένων ωστόσο, ανάλογα με το υλικό της μήτρας των υλικών και όχι με την περιεκτικότητα της φάσης ενίσχυσής τους. Στις Εικόνες 8.5.10 – 8.5.12 παρατηρείται πως το μέγεθος των θραυσμάτων είναι σχετικά ανάλογο με τη σκληρότητα των υλικών. Υλικά χαμηλής σκληρότητας, όπως τα υλικά με βάση το Al6060 παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα σε μέγεθος θραύσματα σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά με βάση το Al356 και AlMgSi, ανεξαρτήτως του ποσοστού της φάσης ενίσχυσης που περιέχουν.



Εικόνα 8.5.10. Θραύσματα των μονολιθικών υλικών **α)** Al6060, **β)** Al356 και **γ)** AlMgSi. Τα μεγέθη των θραυσμάτων μειώνονται όταν αυξάνεται η σκληρότητα των υλικών.



Εικόνα 8.5.11. Θραύσματα των σύνθετων υλικών **α)** Al6060-5TiC, **β)** Al356-TiC και **γ)** AlMgSi-5TiC. Τα μεγέθη των θραυσμάτων μειώνονται όταν αυξάνεται η σκληρότητα των υλικών.

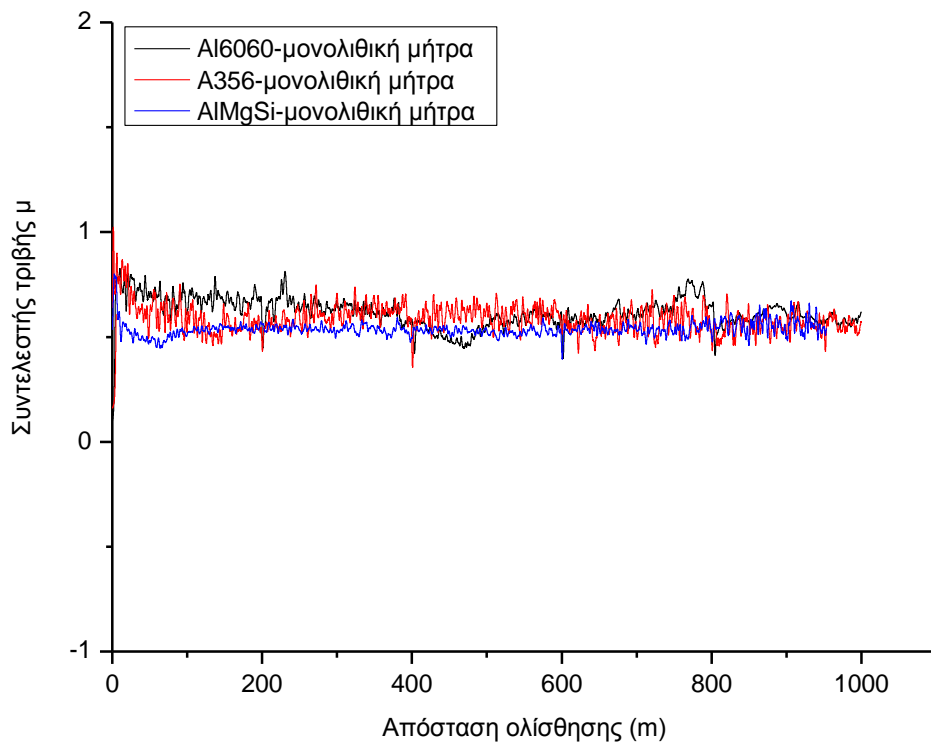


Εικόνα 8.5.12. Θραύσματα των σύνθετων υλικών **α)** Al6060-15TiC, **β)** Al356-15TiC και **γ)** AlMgSi-15TiC. Τα μεγέθη των θραυσμάτων μειώνονται όταν αυξάνεται η σκληρότητα των υλικών.

8.5.5 Συντελεστές τριβής μονολιθικών και σύνθετων υλικών

Τέλος συγκρίνονται τα διαγράμματα των συντελεστών τριβής, σε σχέση με τον τύπο της μήτρας των υλικών.

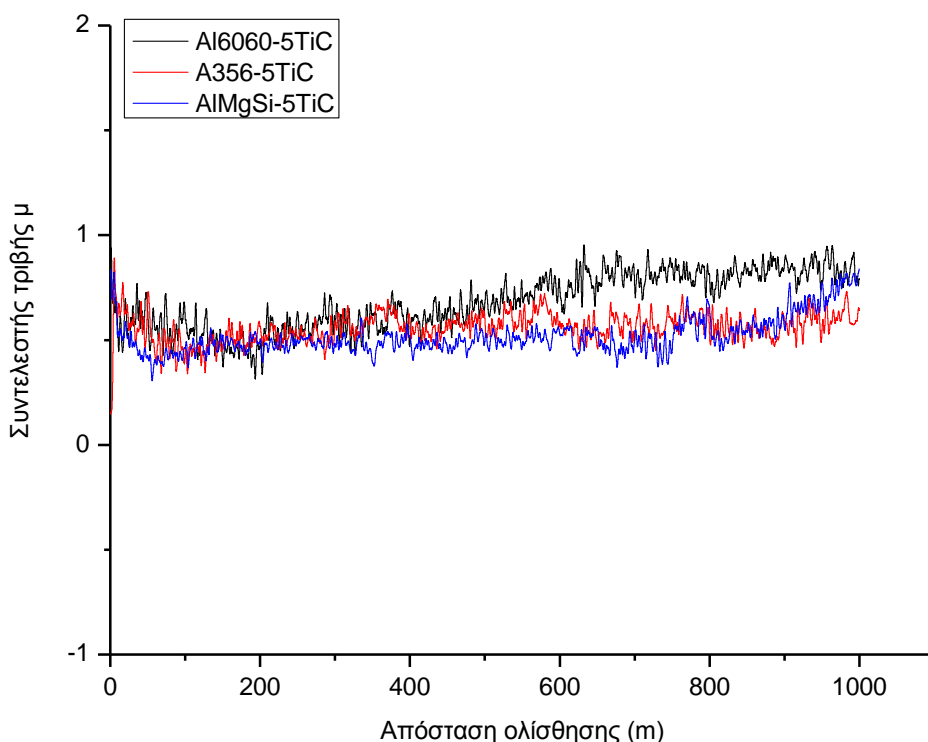
Στην Εικόνα 8.5.13 οι τιμές του συντελεστή τριβής του AlMgSi μονολιθικού υλικού παρουσιάζουν μια σταθερότητα σε όλη τη διάρκεια της ολίσθησης και βρίσκονται σταθερά σε ελαφρώς χαμηλότερο επίπεδο από τις τιμές των συντελεστών των άλλων δύο υλικών. Το Al6060 έχοντας τη χαμηλότερη σκληρότητα επιδεικνύει τις υψηλότερες τιμές του συντελεστή τριβής. Όπως σημειώθηκε και προηγουμένως, στα 400 m ο συντελεστής τριβής παρουσιάζει μια έντονη μείωση στις τιμές του, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην απότομη αύξηση της απώλειας μάζας του υλικού. Το μονολιθικό υλικό Al356 εμφανίζει μια αυξομείωση στις τιμές του συντελεστή τριβής για τα πρώτα 200 m ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται. Οι αυξομειώσεις των πρώτων 200 m, πιθανόν να οφείλονται στις έντονες διαταραχές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των αντιμαχόμενων επιφανειών στα πρώτα μέτρα της ολίσθησης. Στη συνέχεια με τη δημιουργία των θραυσμάτων και επομένως του μηχανικά αναμιγμένου στρώματος, οι διαταραχές υποχώρησαν και η ολίσθηση ομαλοποιήθηκε. Η ομαλοποίηση αυτή αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 8.5.13 μετά τα 300-400 m. Επίσης ο συντελεστής τριβής δείχνει να συμπεριφέρεται ανάλογα με τη σκληρότητα των υλικών.



Εικόνα 8.5.13. Διάγραμμα συντελεστών τριβής για τα μονολιθικά υλικά Al6060, Al356 και AlMgSi

Στη συνέχεια εξετάζονται τα διαγράμματα των συντελεστών τριβής για τα σύνθετα Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC, στην Εικόνα 8.5.14. Όπως και στην περίπτωση των μονολιθικών κραμάτων, έτσι και στο διάγραμμα, οι τιμές των συντελεστών τριβής των σύνθετων δείχνουν να είναι ανάλογες με τις τιμές της σκληρότητάς τους. Το πιο σκληρό υλικό, το AlMgSi-5TiC, εμφανίζει μια ομαλή κατανομή των τιμών του συντελεστή τριβής του, χωρίς έντονες διακυμάνσεις, ενώ προς τα τελευταία μέτρα παρουσιάζει μια αύξηση στις τιμές του συντελεστή τριβής που πιθανότατα να οφείλεται στην υπερβολική απομάκρυνση του υλικού από το δοκίμιο. Το σύνθετο Al6060-5TiC εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές του συντελεστή τριβής και ειδικότερα μετά τα 400-500 m. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη των καρβιδίων, τα οποία έχουν απελευθερωθεί από τη μήτρα του υλικού και κινούμενα ελεύθερα στην επιφάνειά του δρουν ως επιπλέον αποξεστικό σώμα αυξάνοντας τη δυσκολία της κίνησης των αντιμαχόμενων σωμάτων. Ο

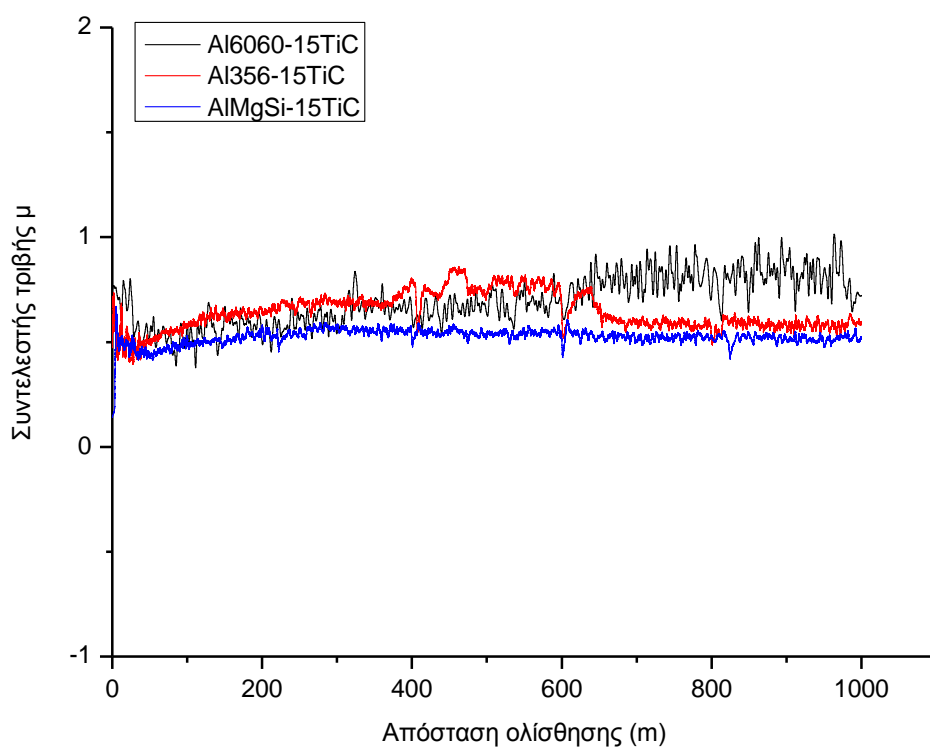
συντελεστής τριβής του Al356-5TiC παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις στα πρώτα 200 m, ωστόσο στη συνέχεια σταθεροποιείται, πιθανόν λόγω του σχηματισμού του μηχανικά αναμεμιγμένου στρώματος το οποίο δρα ως λιπαντικό σώμα και η δράση του αποτυπώνεται με τη σχεδόν σταθερή πορεία του συντελεστή τριβής.



Εικόνα 8.5.14. Διάγραμμα συντελεστών τριβής για τα σύνθετα υλικά Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC.

Τέλος στην Εικόνα 8.5.15, παρατίθεται το διάγραμμα των συντελεστών τριβής των σύνθετων με ποσοστό ενίσχυσης 15 vol% TiC. Όπως και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, έτσι και εδώ οι συντελεστές τριβής των υλικών δείχνουν να είναι ανάλογοι των σκληροτήτων των υλικών. Το σύνθετο Al6060-15TiC στα τελευταία 400 m εμφανίζει αρκετά υψηλό συντελεστή τριβής, κάτι το οποίο προκαλεί και την αρκετά έντονη διαμόρφωση στο εσωτερικό του ίχνους φθοράς του υλικού (Εικόνα 8.3.3γ) και πιθανότατα να προκάλεσε και τη μεγάλη απώλεια μάζας (Πίνακας 8.3.1). Το σύνθετο Al356-15TiC, εμφανίζει έντονες

διακυμάνσεις για 600 m ενώ στα τελευταία 400 m ο συντελεστής έχει σταθεροποιηθεί. Οι διακυμάνσεις πιθανότατα οφείλονται στις διαταραχές που παρατηρήθηκαν κατά τη κίνηση των αντιμαχόμενων σωμάτων. Τέλος το σύνθετο AlMgSi-15TiC, εμφανίζει μια σταθερή πορεία σε όλη τη διάρκεια της ολίσθησης και οι τιμές του συντελεστή τριβής είναι σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτές των άλλων δύο υλικών. Οι παρατηρήσεις σχετικά με τις συμπεριφορές των συντελεστών τριβής, συμφωνούν με παρατηρήσεις άλλων πειραματικών προσπαθειών [331].



Εικόνα 8.5.15. Διάγραμμα συντελεστών τριβής για τα σύνθετα υλικά Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC.

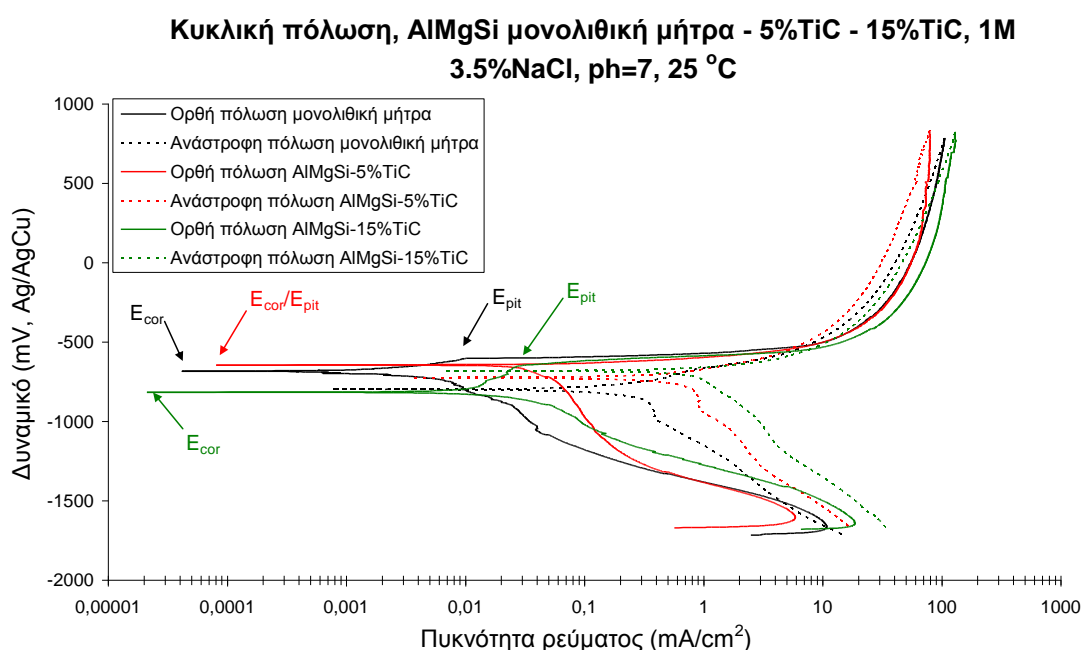
9 Μελέτη συμπεριφοράς μονολιθικών και σύνθετων υλικών σε συνθήκες διάβρωσης

Στις παραγράφους του παρόντος κεφαλαίου καταγράφονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάβρωσης των μονολιθικών κραμάτων και των σύνθετών τους. Οι παρατηρήσεις που ελήφθησαν παρουσιάζονται πρώτα συναρτήσει του ποσοστού ενίσχυσης των υλικών και στη συνέχεια, συναρτήσει του τύπου της μήτρας. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα γαλβανικών μετρήσεων, οπτικό μικροσκόπιο καθώς και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με αναλυτή EDS. Υπενθυμίζεται πως μελετήθηκαν τρία κράματα ως προς τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση, Al6060, Al356 και Al7Mg5Si και σύνθετα αυτών με ενίσχυση TiC σε ποσοστά 5 vol% και 15 vol%. Μελετήθηκε η συμπεριφορά των παραπάνω υλικών σε δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα, σε διάλυμα 3.5% NaCl 1M (pH=7, προσομοίωση θαλασσινού νερού) και διάλυμα DHS (pH=5, προσομοίωση όξινης βροχής).

9.1 Μήτρα Al-7Mg-5Si και σύνθετα AlMgSi-5%TiC, AlMgSi-15%TiC

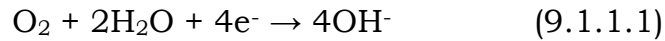
9.1.1 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Στο διάγραμμα της Εικόνας 9.1.1, απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση της μονολιθικής μήτρας AlMgSi και των σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.



Εικόνα 9.1.1 Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας AlMgSi και σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, σε 3.5% NaCl

Στο διάγραμμα της Εικόνας 9.1.1, σημειώνονται τα κρίσιμα ηλεκτροχημικά δυναμικά και των τριών υλικών. Για το μονολιθικό υλικό και το σύνθετο AlMgSi-15TiC είναι εμφανής η ύπαρξη δύο διαφορετικών δυναμικών, E_{cor} και E_{pit} . Για το σύνθετο AlMgSi-5TiC, ωστόσο, τα δυναμικά E_{cor} και E_{pit} ταυτίζονται κι επομένως συμπεραίνεται πως οι τιμές του E_{cor} συμπίπτουν με τις τιμές E_{pit} , καθώς όπως έχει αναφερθεί [332] στα Al κράματα το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} είναι μόλις μερικά mV χαμηλότερο από το δυναμικό οπών E_{pit} . Αυτό συνδέεται με το γεγονός πως τα Al-κράματα σε αεριζόμενα διαλύματα, συνήθως, παρουσιάζουν δυναμικά διάβρωσης ίσα με τα δυναμικά οπών, λόγω της καθοδικής αντίδρασης του οξυγόνου,



που είναι ικανή να αυξήσει το δυναμικό διάβρωσης σε επίπεδα του δυναμικού οπών. Με πιο απλά λόγια, δηλαδή, έκθεση αλουμινίου και κραμάτων του που δεν έχουν υποστεί κάποια επιφανειακή κατεργασία (π.χ. ανοδίωση) σε περιβάλλοντα παρουσία οξυγόνου, είναι ικανή να οδηγήσει την εκτεθημένη επιφάνεια σε υπέρβαση του κρίσιμου δυναμικού οπών, με αποτέλεσμα να ξεκινήσει η διάβρωση οπών από επιδεκτικά σημεία της επιφάνειας του κράματος. Τα σημεία αυτά συνήθως είναι οι διεπιφάνειες ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων της μήτρας Al όπου παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ κατακρημνίσματος και μήτρας Al και το προστατευτικό επιφανειακό οξείδιο εμφανίζει ασυνέχεια ή είναι απόν.

Γενικότερα, βάση του παραπάνω διαγράμματος οι τιμές των δυναμικών που λαμβάνονται είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 9.1.1 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα υλικά με μήτρα AlMgSi σε διάλυμα 3.5 % NaCl.

	AlMgSi - μονολιθικό	AlMgSi-5TiC	AlMgSi-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 683	- 645	- 817
E_{pit} (mV, , Ag/AgCl)	- 605	»	- 648

Παρατηρώντας τον παραπάνω Πίνακα προκύπτει ότι το δυναμικό οπών για το σύνθετο με 15 vol% TiC, έχει την πιο αρνητική τιμή.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί [256, 263, 268] η παρουσία των διεπιφανειών, προκαλεί μείωση στο δυναμικό του σύνθετου, αφού οι διεπιφάνειες παρουσιάζουν το μικρότερο δυναμικό στη μήτρα, αποτελώντας έτσι σημεία στα οποία θα πρωτοεμφανιστεί το φαινόμενο της διάβρωσης. Ο ηλεκτρολύτης επιλεκτικά, οδηγείται προς τις διεπιφάνειες μέσω διασυνδεδεμένων διεπιφανειών ή πορώδους. Το TiC είναι ευγενέστερο (ανοδικότερο) του Al με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικρογαλβανικά κελιά και να διαβρώνεται η μήτρα. Όταν το TiC περιέχεται σε μεγαλύτερα ποσοστά μέσα στο σύνθετο, προκαλεί την αύξηση του αριθμού των διεπιφανειών στο εσωτερικό του

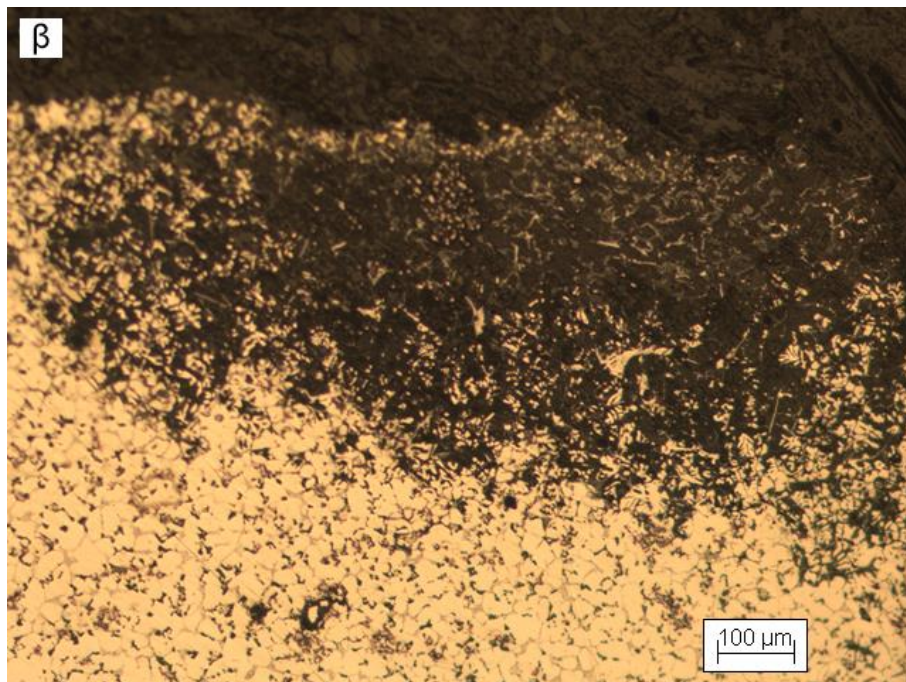
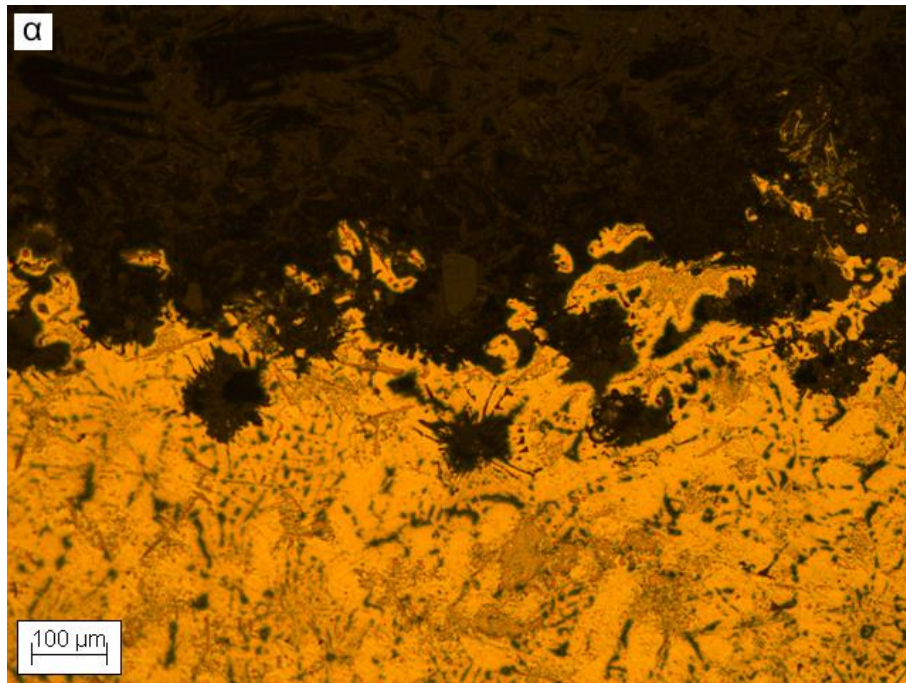
υλικού, καθιστώντας το με αυτόν τον τρόπο επιδεικτικότερο στη διάβρωση σε σχέση με ένα σύνθετο μικρότερου ή μηδενικού, ποσοστού ενίσχυσης, όπως σημειώνεται και από τους Buazaiga et al. [264]. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι η προσθήκη TiC σε υψηλά ποσοστά οδηγεί το E_{cor} σε δυναμικά ενεργούς διάλυσης Al, καθυστερώντας την έναρξη της διάβρωσης οπών, για ένα (μικρό βέβαια) εύρος δυναμικών (~170 mV).

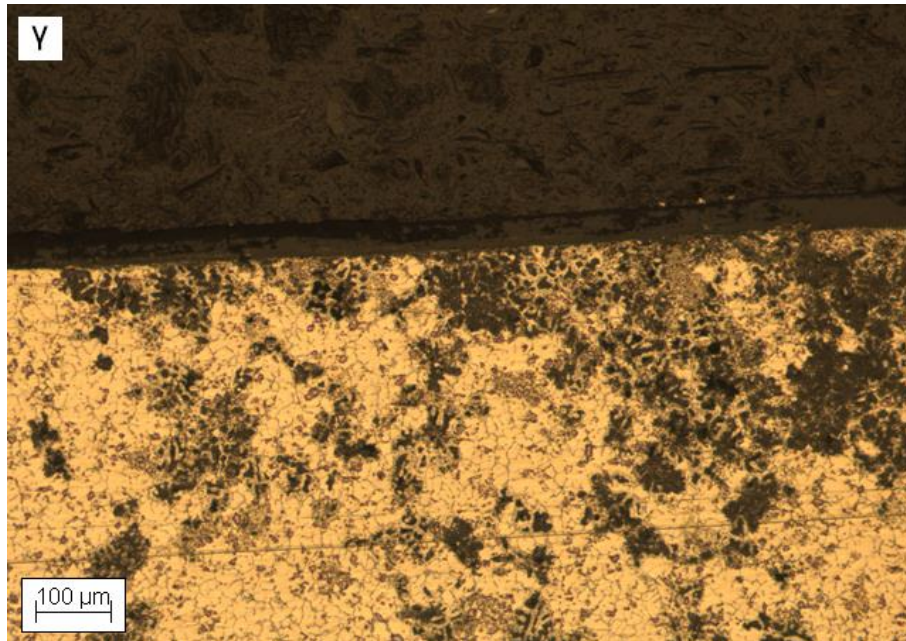
Επιπρόσθετα η απότομη αύξηση των ρευμάτων και τριών υλικών μετά από τα δυναμικά E_{pit} (για σχεδόν 3 τάξεις μεγέθους), υποδηλώνει τη δημιουργία οπών στην επιφάνεια των υλικών. Μετά από περίπου 3 τάξεις μεγέθους απότομης αύξησης ρεύματος, η σταθεροποίηση του i σε πολύ υψηλές τιμές ($\approx 100 \text{ mA/cm}^2$), αποδίδεται σε απόθεση προϊόντων διάβρωσης στις οπές δηλαδή σε μια πρόσκαιρη επαναπαθητικοποίηση. Η πρόσκαιρη επαναπαθητικοποίηση συνάδει με τις αρχικά μικρότερες τιμές i κατά την ανάστροφη σάρωση (θετικός βρόγχος υστέρησης). Τα προϊόντα απόθεσης όμως μέσα στις οπές, είναι πολύ ασταθή (όπως δείχνουν και οι πολύ υψηλές καταγραφόμενες τιμές των ρευμάτων) με αποτέλεσμα να αναδιαλύονται σε τιμές πλησίον του δυναμικού οπών και ο βρόγχος υστέρησης να γίνεται αρνητικός. Το τελικό δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική πόλωση γίνεται μικρότερο από το E_{cor} , υποδεικνύοντας ενεργότερες επιφάνειες.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί, ότι η παρουσιά της φάσης ενίσχυσης ακόμη και σε υψηλά ποσοστά δεν φαίνεται να χειροτερεύει τη συμπεριφορά του μονολιθικού κράματος σε διάβρωση οπών, παρά το μεγάλο αριθμό των διεπιφανειών. Στο 15% TiC, ο μεγάλος αριθμός διεπιφανειών και η ομοιόμορφη κατανομή οδηγούν σε γενική διάβρωση για ένα περιορισμένο εύρος δυναμικών μετά το E_{cor} .

9.1.2 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al7Mg5Si και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Οι μικροδομές των διαβρωμένων περιοχών της μονολιθικής μήτρας AlMgSi και των σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC όπως καταγράφηκε από το οπτικό μικροσκόπιο, δίνεται στις Εικόνες 9.1.2 α-γ.

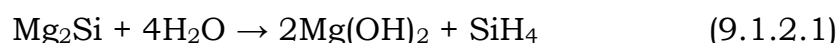




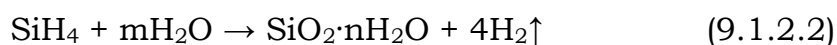
Εικόνα 9.1.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το AlMgSi. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** AlMgSi-5TiC και **γ)** AlMgSi-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: 3.5 % NaCl, μεγέθυνση x100.

Στις Εικόνες 9.1.2 α-γ, παρατηρείται η διάβρωση να εκδηλώνεται πρώτα στις περιοχές της ενδομεταλλικής φάσης Mg_2Si , ενώ στη συνέχεια επεκτείνεται προς τις περιοχές της μήτρας Al, αφήνοντας παράλληλα ανέπαφες τις φάσεις του Si και τα σωματίδια TiC στην περίπτωση του σύνθετου (Εικόνα 9.1.2γ). Έχει αναφερθεί ^[273, 288] πως η ενδομεταλλική φάση Mg_2Si είναι η πιο ανοδική μέσα στο κράμα AlMgSi, επομένως είναι η φάση από την οποία ξεκινά και αναπτύσσεται η διάβρωση του υλικού.

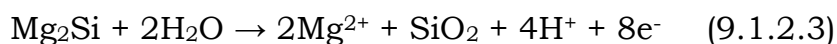
Η διαβρωτική επίδραση του NaCl στην ενδομεταλλική ένωση Mg_2Si , συντελεί στη διάλυση του τελευταίου και στην κατάρρευση του ευτηκτικού Al, οδηγώντας στη δημιουργία μεγάλων κρατήρων (Εικόνα 9.1.2 α και γ). Σύμφωνα με τους Yasakau et al. ^[287] συμβαίνουν αλλαγές στη σύνθεση της ενδομεταλλικής φάσης Mg_2Si με την επίδραση του NaCl που συνδέονται με τη συνέργεια δυο διαδικασιών: της χημικής διεργασίας και της ανοδικής ηλεκτροχημικής διεργασίας. Αρχικά το Mg_2Si υδρολύεται από το νερό σχηματίζοντας διαφορετικούς τύπους σιλανίων (silanes), πιο συγκεκριμένα μονο-σιλάνιο με την ακόλουθη αντίδραση:



Ταυτόχρονα συμβαίνει μια πολύ γρήγορη υδρόλυση του σιλανίου απελευθερώνοντας υδρογόνο και σχηματίζοντας υδροξείδια Si στην επιφάνεια της ενδομεταλλικής φάσης Mg-Si:

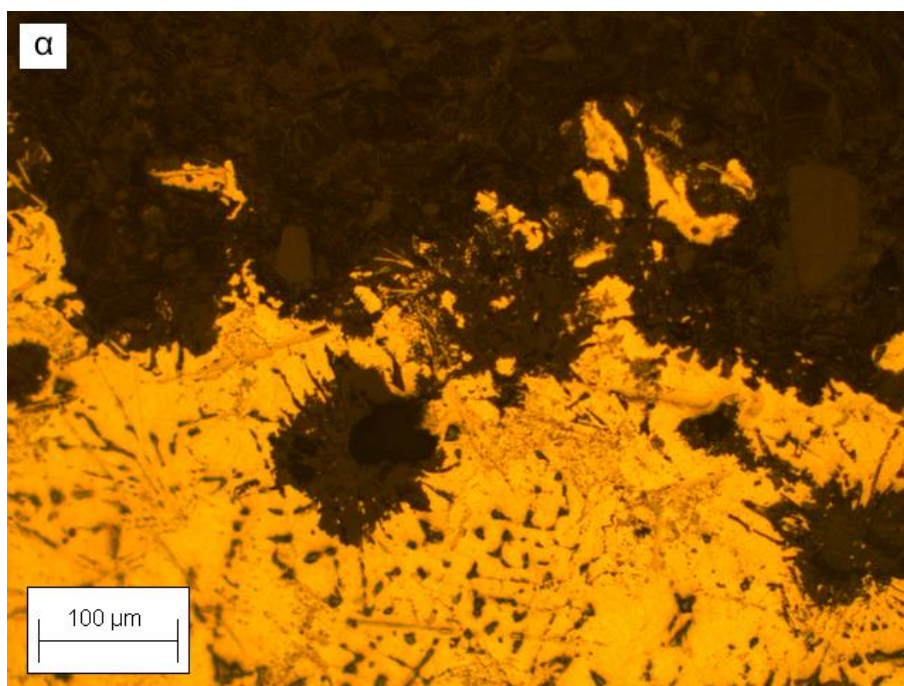


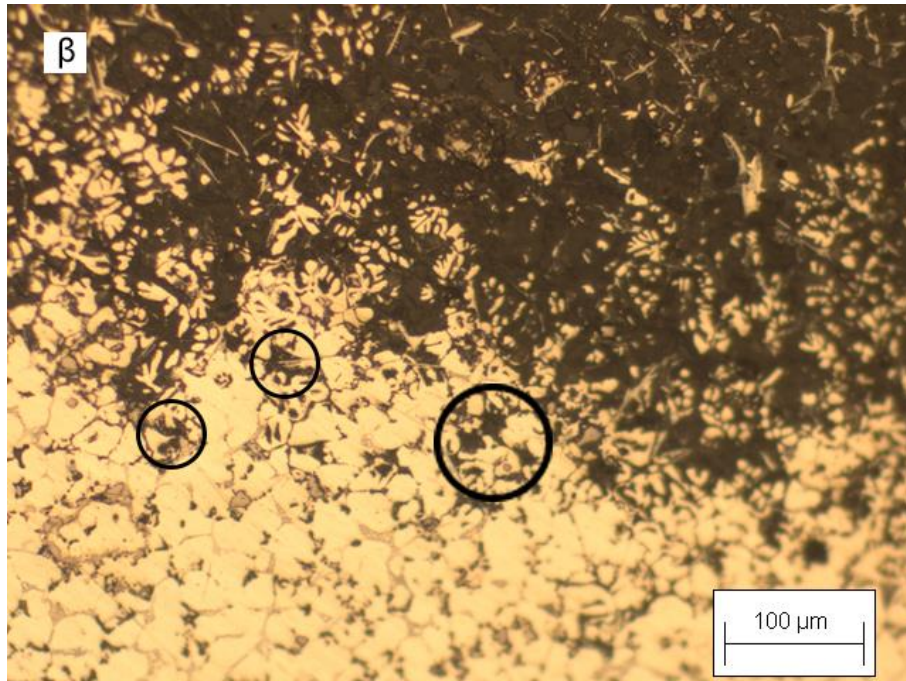
Την ίδια στιγμή η ηλεκτροχημική διάλυση του Mg από τη φάση Mg₂Si, μπορεί να εμπλουτίσει την τελευταία, σε Si ή SiO₂ λόγω της ανοδικής αντίδρασης της φάσης Mg-Si:



Ο σχηματισμός των υδροξειδίων και των πλούσιων σε Si ενδομεταλλικών φάσεων εμποδίζει το σχηματισμό βαθύτερων οπών [287].

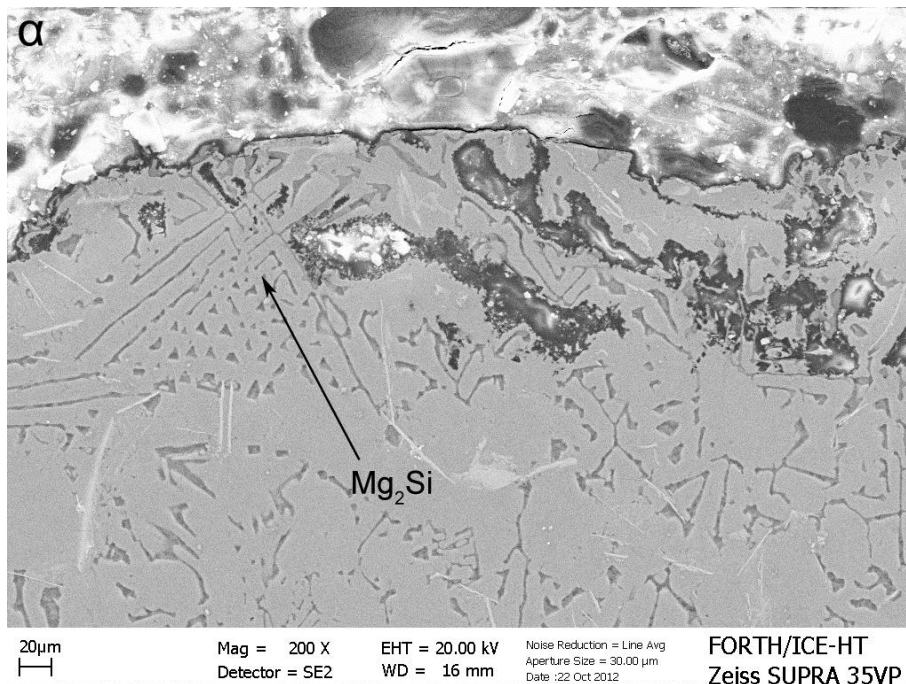
Οι οπές που περιγράφηκαν παραπάνω απεικονίζονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στις Εικόνες 9.1.3 α και β.

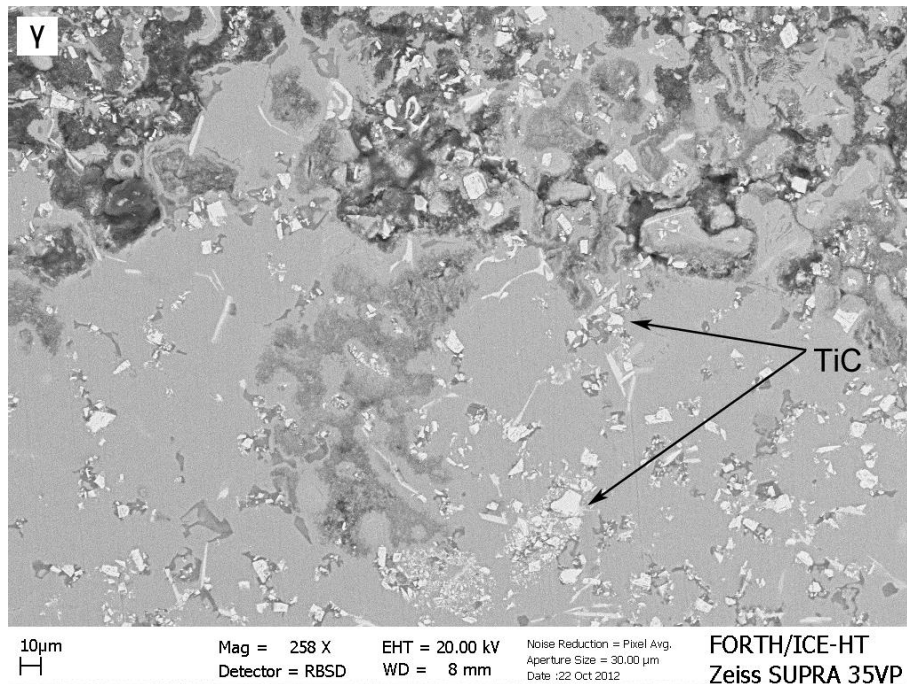
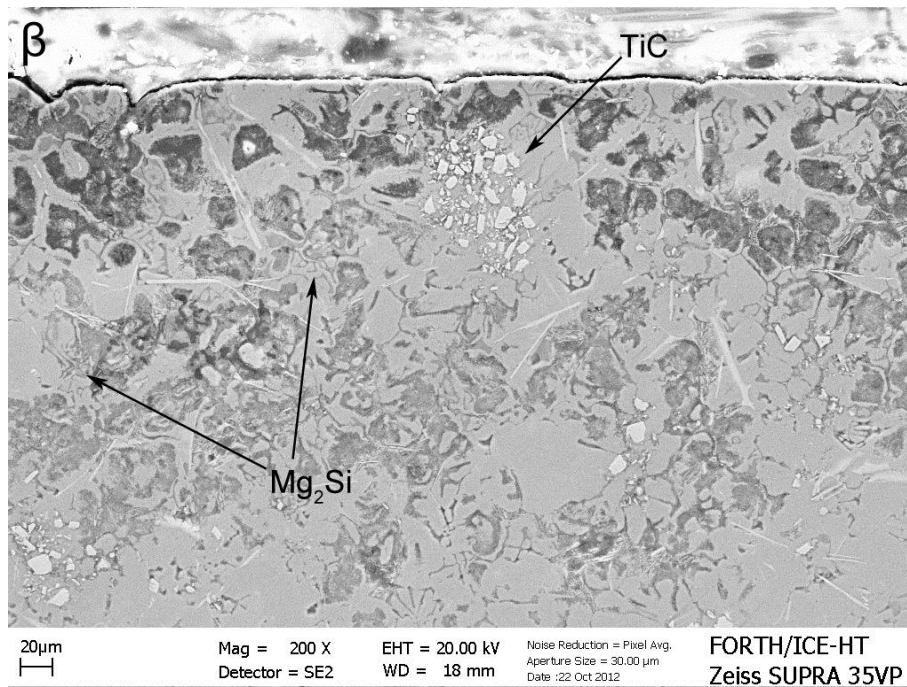




Εικόνα 9.1.3. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το AlMgSi. **α)** μονολιθική μήτρα και **β)** AlMgSi-5TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: 3.5% NaCl, μεγέθυνση x200.

Εικόνες από ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης αποκαλύπτουν πως οι οπές έχουν αντικαταστήσει την φάση Mg_2Si στη μήτρα των υλικών, ενώ παράλληλα φάσεις όπως Si και τα σωματίδια TiC παραμένουν ανεπηρέαστα (Εικόνες 9.1.4 α-γ).





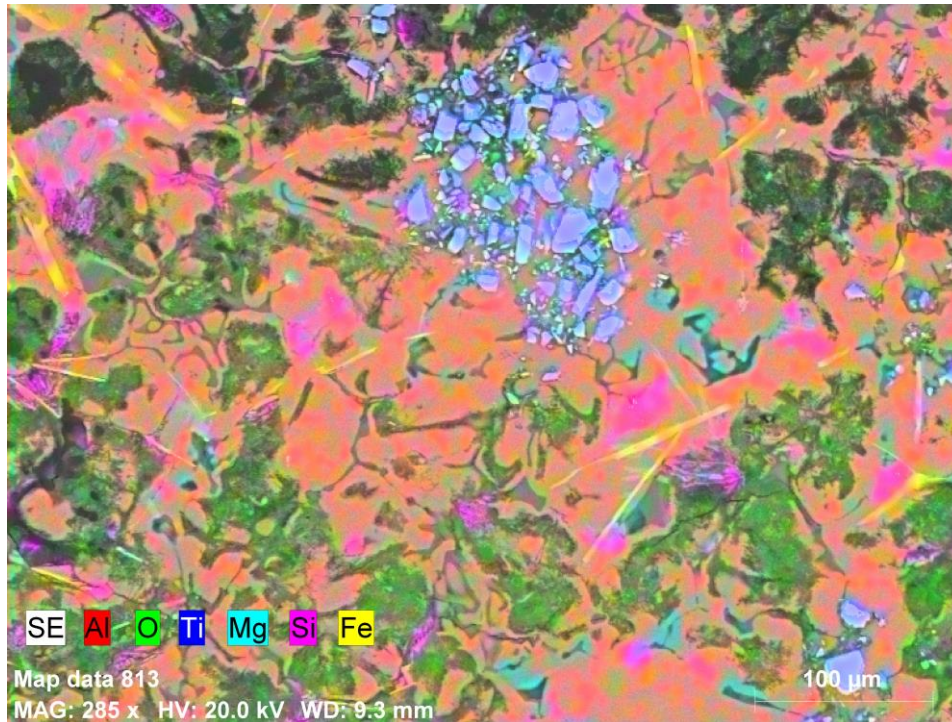
Εικόνα 9.1.4 Εικόνες SEM των διαβρωμένων υλικών **α)** AlMgSi μονολιθικής μήτρας, **β)** AlMgSi-5TiC και **γ)** AlMgSi-15TiC

Με τη βοήθεια της στοιχειακής χαρτογράφησης (edx mapping) επιβεβαιώνεται η παρουσία του Si στις περιοχές από τις οποίες το Mg₂Si έχει διαβρωθεί πλήρως. Επίσης γίνεται αντιληπτή και η παρουσία φάσεων Fe στη μήτρα με βελονοειδή μορφή, οι οποίες πιθανόν να αποτελούν κάποια ενδομεταλλική ένωση. Στις Εικόνες 9.1.5 και 9.1.6

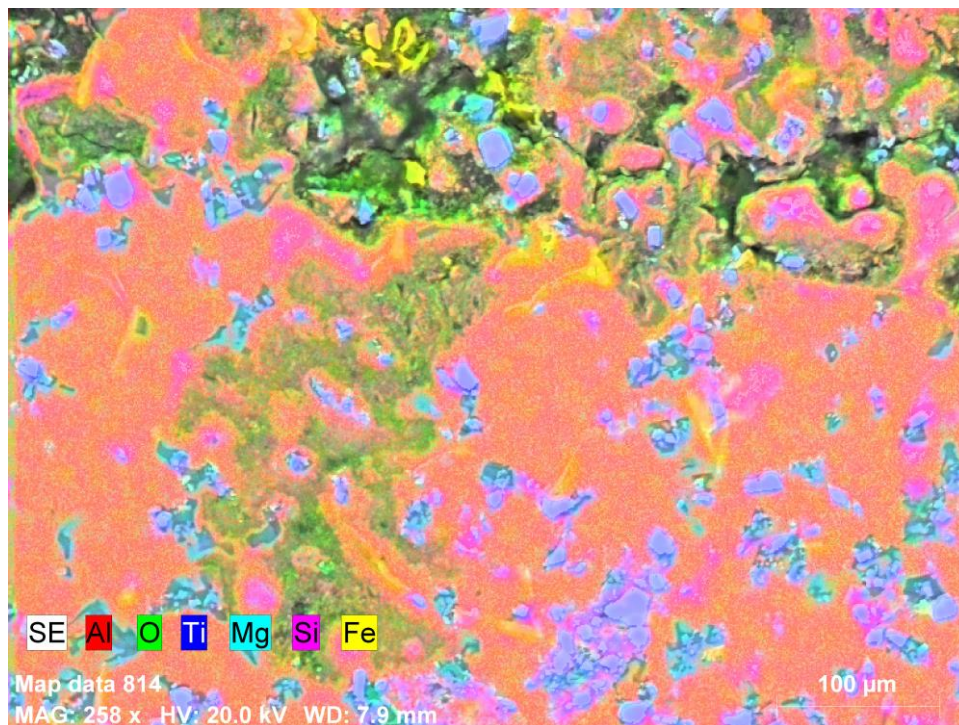
παρατίθενται η στοιχειακή χαρτογράφηση για τα σύνθετα AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, αντιστοίχως.

Όπως έχει προαναφερθεί, η διάλυση του Mg₂Si αποδίδεται στο αρνητικότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό της ένωσης ως προς το Al στο ευτηκτικό μικροσυστατικό Al-Mg₂Si (Κεφάλαιο 5.5, Πίνακας 5.1 [273]). Η βελονοειδής φάση Al-Fe-Si στην επιφάνεια του δοκιμίου παραμένει απρόσβλητη από τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στις Εικόνες 9.1.4β, 9.1.5 και 9.1.6, σε συμφωνία με το ευγενέστερο ηλεκτροχημικό δυναμικό ως προς το Al [293]. Το απρόσβλητο των σωματιδίων Si οφείλεται στο πολύ ευγενέστερο ηλεκτροχημικό δυναμικό του Si ως προς το Al. Αυτό όμως που είναι άξιο προσοχής είναι ότι και το Al σε επαφή με το Si δεν έχει προσβληθεί. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι το Si, παρότι αρκετά ευγενέστερο από το Al, παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην καθοδική πόλωση [293]. Το συσσωμάτωμα TiC στο άνω μέρος της Εικόνας 9.1.5, παραμένει απρόσβλητο από τον ηλεκτρολύτη. Όμως, οι λεπτές ζώνες Al στις περιφέρειες των σωματιδίων TiC εμφανίζονται διαβρωμένες προφανώς λόγω διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ Al και του πολύ ευγενέστερου TiC. Η παρατήρηση αυτή αφορά το συσσωμάτωμα TiC, η παρουσία του οποίου όμως οφείλεται στην ελλιπή ανάδευση και όχι στη φύση του συστήματος Al-TiC.

Η Εικόνα 9.1.6 δείχνει το αποτέλεσμα μιας πιο ομοιόμορφης και πυκνής κατανομής TiC στη μήτρα Al. Το Al γύρω από τα σωματίδια TiC παραμένει ανέπαφο για δύο πιθανούς λόγους: *a)* καλή συνοχή των διεπιφανειών Al-TiC και *β)* τα σωματίδια TiC έχουν παρεμποδίσει το σχηματισμό του ευτηκτοειδούς μικροσυστατικού Al-Mg₂Si υπό τη μορφή κινέζικου ιδεογράματος.



Εικόνα 9.1.5 EDX mapping για το σύνθετο AlMgSi-5TiC μετά από κυκλική πόλωση σε 3.5% NaCl. Η παρουσία του Si γύρω από τις οπές που προκάλεσε η διάβρωση του Mg₂Si, εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση της μήτρας Al



Εικόνα 9.1.6 EDX mapping για το σύνθετο AlMgSi-15TiC μετά από κυκλική πόλωση σε 3.5% NaCl. Η παρουσία του Si γύρω από τις οπές που προκάλεσε η διάβρωση του Mg₂Si, εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση της μήτρας Al

9.1.3 Μηχανισμός εξέλιξης διάβρωσης στη μήτρα AlMgSi

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει η ανάλυση του μηχανισμού της εξέλιξης της διάβρωσης στη μήτρα AlMgSi .

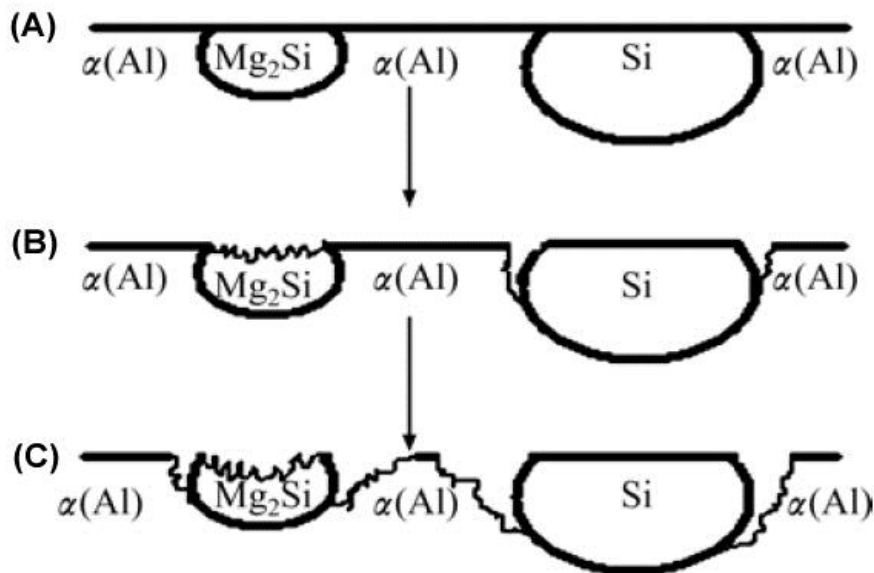
Στο πρώτο στάδιο της διάβρωσης, η φάση Mg_2Si είναι ανοδικότερη από το Al και το Si , με αποτέλεσμα να εξελίσσεται το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης, με την ενδομεταλλική φάση να αποτελεί την άνοδο. Εν τω μεταξύ, τα καθοδικά Si σωματίδια οδηγούν στην ανοδική διάλυση και διάβρωση στις ζώνες γύρω από τις περιοχές όπου δεν υπάρχουν κατακρημνίσματα. Επομένως θα μπορούσε να ειπωθεί, πως η διάβρωση ξεκινά από τα όρια των Mg_2Si σωματιδίων και επίσης στα όρια των Si σωματιδίων με τις ελεύθερες από κατακρημνίσματα ζώνες (Εικόνα 9.1.3β).

Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης η φάση Si δρα πάντα ως καθοδική ζώνη. Η ανοδική διάλυση και διάβρωση των ορίων των ελεύθερων από κατακρημνίσματα ζωνών αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο χρόνος έκθεσης του υλικού στο διάλυμα NaCl . Παράλληλα, τα καθοδικά Si σωματίδια επιταχύνουν την επιλεκτική διάλυση του Mg και εμπλουτίζουν σε Si τα Mg_2Si κατακρημνίσματα, επισπεύδοντας το μετατροπή της πολικότητας μεταξύ των Mg_2Si και των ορίων των ελεύθερων από κατακρημνίσματα ζωνών.

Επιπλέον, αυξάνεται η ηλεκτροχημική οδηγούσα δύναμη για την ανοδική διάλυση των ελεύθερων από κατακρημνίσματα ζωνών στη γειτονική περιοχή των Mg_2Si και η διάβρωση των ζωνών ενισχύεται. Συνεπώς, η διάβρωση αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των ελεύθερων από κατακρημνίσματα ζωνών στη γειτονική περιφέρεια του Si και των διαβρομένων Mg_2Si (Εικόνα 9.1.7).

Τα Si σωματίδια οδηγούν στην ανάπτυξη της διάβρωσης αποκοπής των ελεύθερων από κατακρημνίσματα ζωνών και των γειτονικών τους περιοχών, η οποία επιταχύνει τη διάβρωση των ζωνών και των γειτονικών Mg_2Si κατακρημνισμάτων. Ακόμα και αν τα Mg_2Si κατακρημνίσματα είναι ασυνεχώς διασκορπισμένα στα όρια των κόκκων, μπορούν να

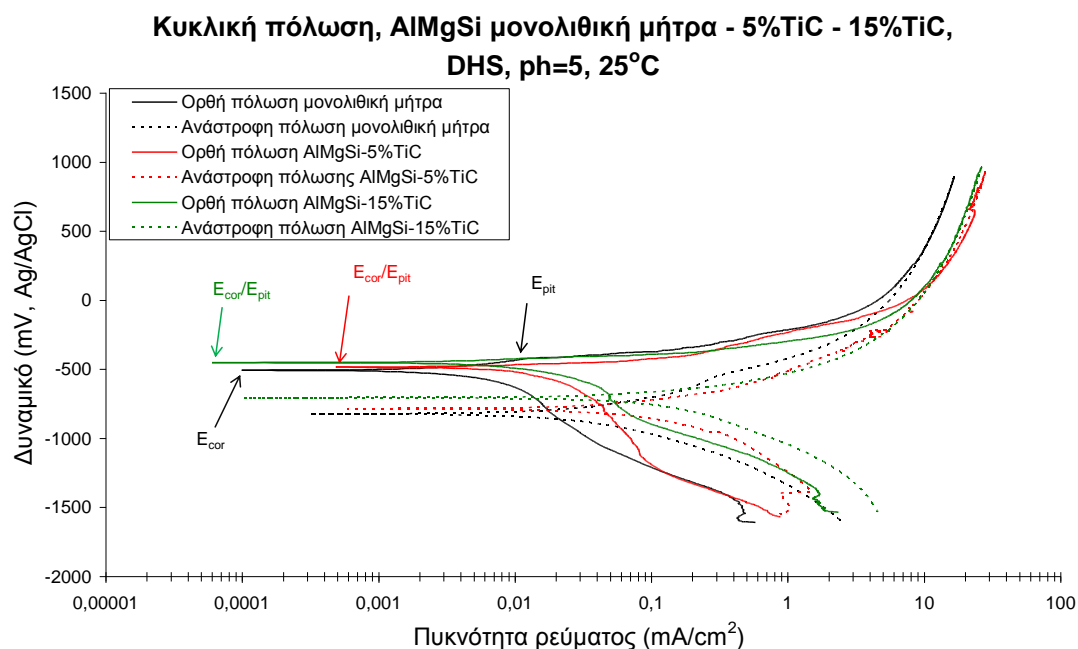
σχηματίσουν μια συνεχόμενη δίοδο διάβρωσης. Ο παραπάνω μηχανισμός αναπτύχθηκε πρόσφατα [289] και οι παρατηρούμενες εικόνες των μικροδομών ενισχύουν τη πιθανή εφαρμογή του στα εξεταζόμενα υλικά.



Εικόνα 9.1.7. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού περικρυσταλλικής διάβρωσης των Mg_2Si και Si κατακρημνισμάτων στη μήτρα $AlMgSi$. **A)** Αρχική κατάσταση μήτρας, **B)** η διάβρωση εκδηλώνεται στις Mg_2Si φάσεις και στις ελεύθερες από κατακρημνίσματα γειτονικές περιοχές του Si . **C)** Διάβρωση των ελεύθερων από κατακρημνίσματα περιοχών στη γειτονική περιοχή των ήδη διαβρομένων Mg_2Si και το ανέπαφο Si σε προχωρημένη κατάσταση διάβρωσης [289].

9.1.4 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS

Στο διάγραμμα της Εικόνας 9.1.5, απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση της μονολιθικής μήτρας AlMgSi και των σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, σε διάλυμα DHS.



Εικόνα 9.1.8. Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας AlMgSi και σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, σε DHS.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι στη διάβρωση της μονολιθικής μήτρας εμφανίζονται δύο ξεχωριστές τιμές για τα δυναμικά E_{cor} και E_{pit} , ενώ στα σύνθετα για 5 vol% TiC τα δυναμικά E_{cor} και E_{pit} ταυτίζονται.

Πίνακας 9.1.2. Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα υλικά με μήτρα AlMgSi σε διάλυμα DHS.

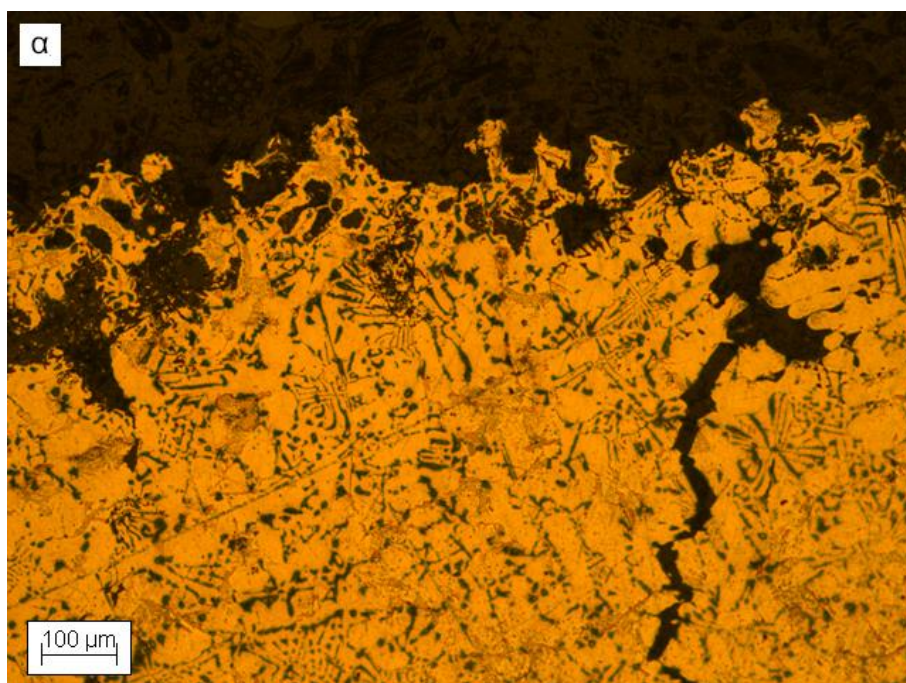
	AlMgSi – μονολιθικό	AlMgSi-5TiC	AlMgSi-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 507	- 450	- 452
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	- 425	»	»

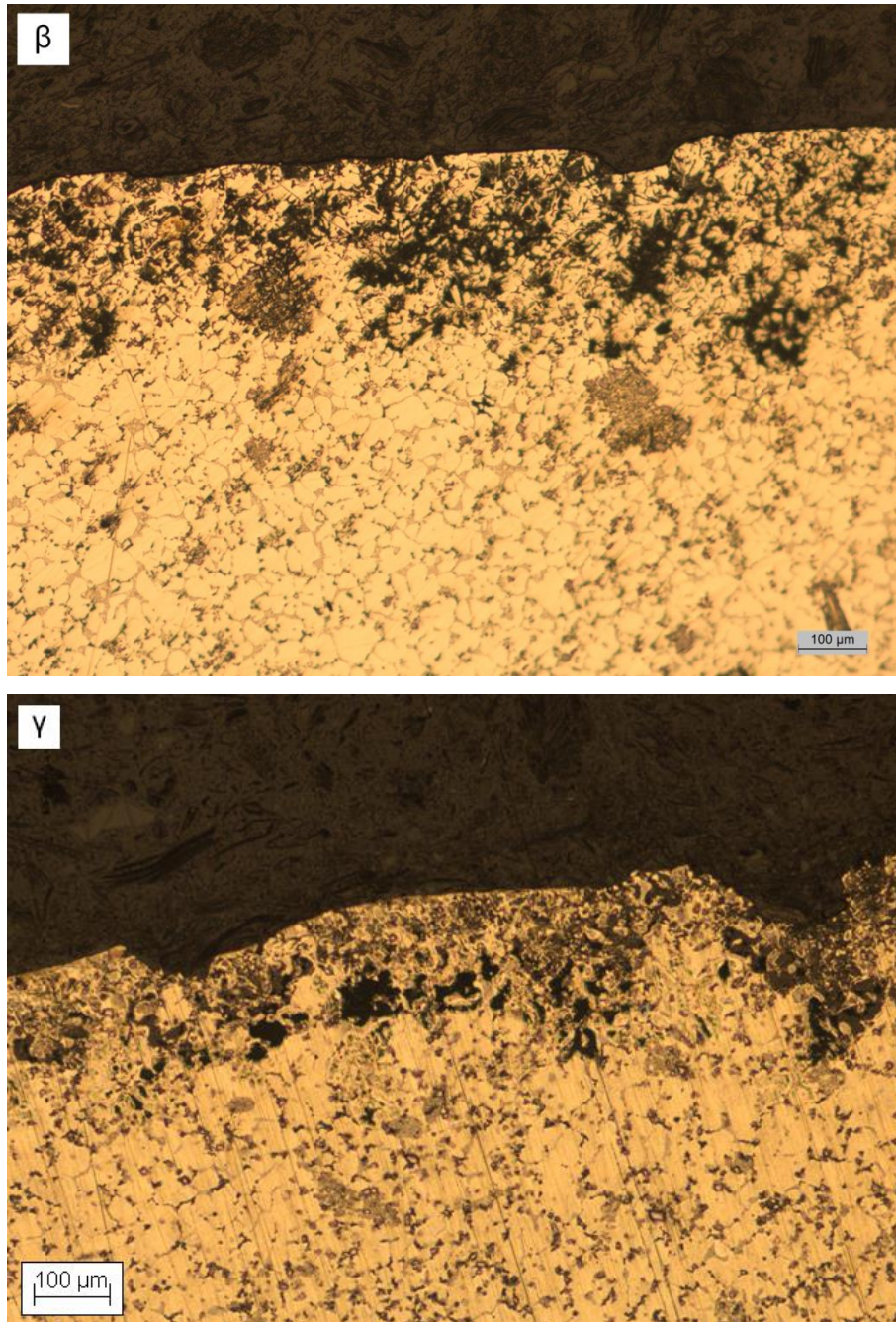
Η απότομη αύξηση των ρευμάτων και τριών υλικών μετά από τα δυναμικά E_{pit} , δηλώνει τη δημιουργία οπών στην επιφάνεια των υλικών. Επίσης οι αρνητικοί βρόγχοι υστέρησης και οι πολύ μικρότερες τιμές

των δυναμικών μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική πόλωση σε σχέση με το E_{cor} , δηλώνουν ότι η διάβρωση που κυριαρχεί στα υλικά είναι διάβρωση οπών.

9.1.5 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al7Mg5Si και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS

Στις Εικόνες 9.1.9 α-γ, παρατίθενται οι μικροδομές των διαβρωμένων περιοχών της μονολιθικής μήτρας AlMgSi και των σύνθετων AlMgSi-5TiC και AlMgSi-15TiC, που εκτέθηκαν σε διάλυμα DHS.



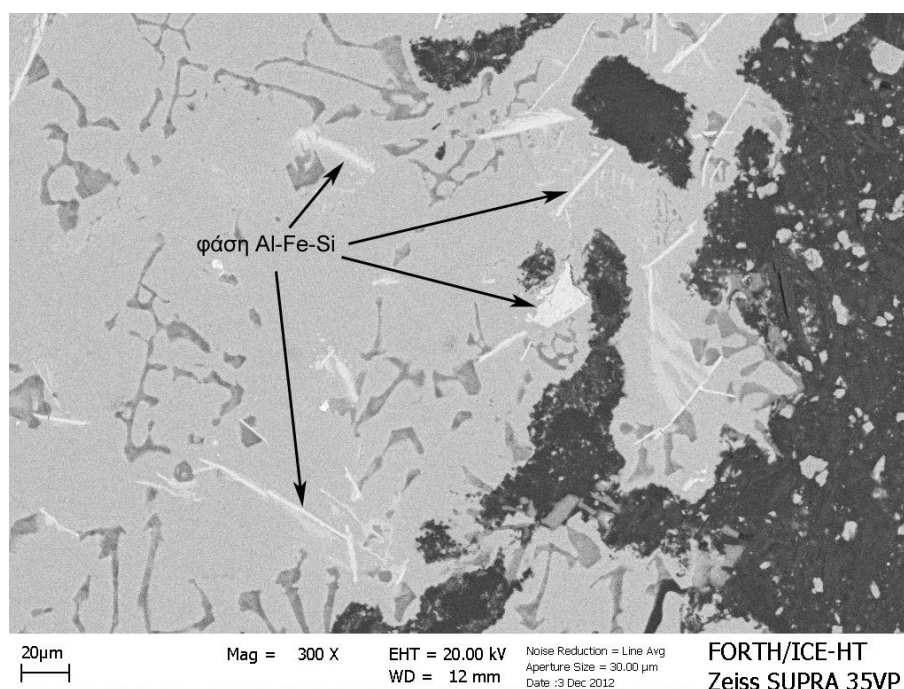


Εικόνα 9.1.9. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το AlMgSi. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** AlMgSi-5TiC και **γ)** AlMgSi-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: DHS, μεγέθυνση $\times 100$.

Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες, φαίνεται αρκετά καθαρά πως η δομή της διάβρωσης που προκλήθηκε από το διάλυμα DHS, δεν διαφέρει κατά πολύ από εκείνη που προκλήθηκε από το διάλυμα 3.5 % NaCl. Η εμφανής διαφορά μεταξύ των δύο μορφολογιών της διάβρωσης που προέκυψαν είναι πως στην περίπτωση του διαλύματος DHS, η διάβρωση δεν είναι τόσο έντονη και δεν έχει προκαλέσει ιδιαίτερες ζημιές

στη μικροδομή των υλικών. Οι φάσεις Mg_2Si και η Al-μήτρα έχουν υποστεί διαβρώσεις, ενώ οι φάσεις Si και τα σωματίδια ενίσχυσης TiC, έχουν μείνει ανέπαφα από το διάλυμα. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός διάβρωσης που αναπτύχθηκε προηγουμένως, ισχύει και στην περίπτωση της διάβρωσης σε διάλυμα DHS, με τη μόνη διαφορά ότι οι διαβρωμένες περιοχές είναι πιο εκλεπτυσμένες, λόγω της μειωμένης συγκέντρωσης επιθετικών ιόντων Cl^- [293]. Τέλος τα σωματίδια TiC εμποδίζουν τη συνέχιση της πορείας της διάβρωσης προς το εσωτερικό της μήτρας, συμπεραίνοντας πως λειτούργησαν ευεργετικά στην αντίσταση των υλικών στην ηλεκτροχημική διάβρωση.

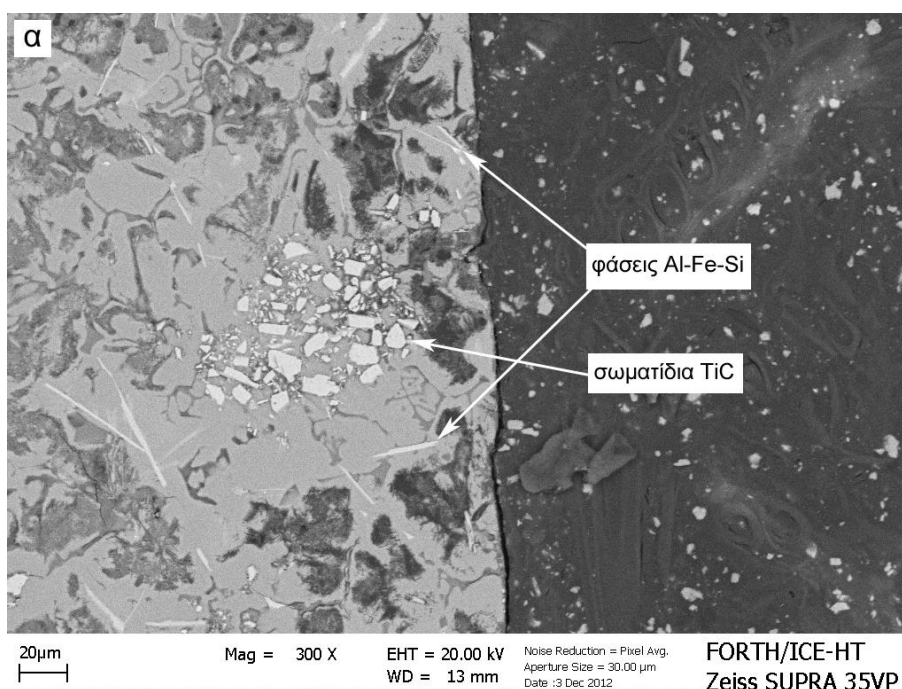
Μελετώντας τη μικροδομή του μονολιθικού υλικού με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και edx ανάλυσης, αποκαλύφθηκε πως η διάβρωση δεν επηρέασε φάσεις τύπου Al-Fe-Si. Χαρακτηριστική είναι η απουσία των φάσεων Mg_2Si , γεγονός που οφείλεται στην έντονη διάβρωσή τους (Εικόνα 9.1.10).

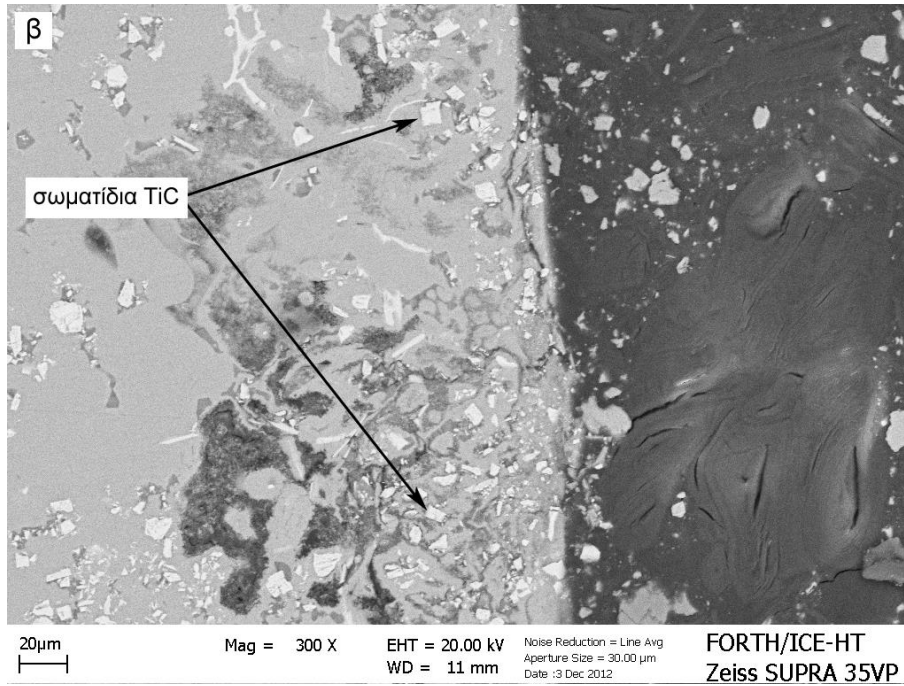


Εικόνα 9.1.10 Διαβρωμένη επιφάνεια μονολιθικού υλικού μετά από κυκλική πόλωση σε διάλυμα DHS σε θερμοκρασία δωματίου. Η διάβρωση έχει εισχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού, διαλύοντας τις φάσεις Mg_2Si και τη μήτρα Al αφήνοντας παράλληλα ανέπαφες τις φάσεις Al-Fe-Si

Παρόμοια συμπεριφορά στη διάβρωση εμφανίζουν και τα σύνθετα AlMgSi με 5 και 15 vol% TiC αντίστοιχα (Εικόνες 9.1.11 α και β). Τα σωματίδια TiC και οι φάσεις Al-Fe-Si δεν επηρεάζονται από το διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ αντίθετα οι ήδη μικρότερου μεγέθους (λόγω της παρουσίας του TiC) φάσεις Mg₂Si έχουν εξαληφθεί σχεδόν ολοκληρωτικά.

Όπως έχει προαναφερθεί, η διάλυση του Mg₂Si αποδίδεται στο αρνητικότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό ως προς το Al, στο ευτηκτικό μικροσυστατικό Al-Mg₂Si (Κεφάλαιο 5.5, Πίνακας 5.1 [273]). Η φάση Al-Fe-Si, παραμένει απρόβλητη λόγω του ευγενέστερου ηλεκτροχημικού δυναμικού ως προς το Al [293]. Μια πολύ σημαντική παρατήρηση από τις Εικόνες 9.1.11 α και κυρίως β είναι η πολύ καλή κατάσταση των επιφανειακών περιοχών όπου υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση TiC. Όχι μόνο η φάση του TiC έχει μείνει απρόσβλητη, όπως εξάλλου αναμενόταν αλλά και το γειτονικό Al παρότι είναι πολύ αντιδραστικότερο του TiC. Αυτό αποτελεί ένδειξη της υψηλής συνοχής των διεπιφανειών Al-TiC.



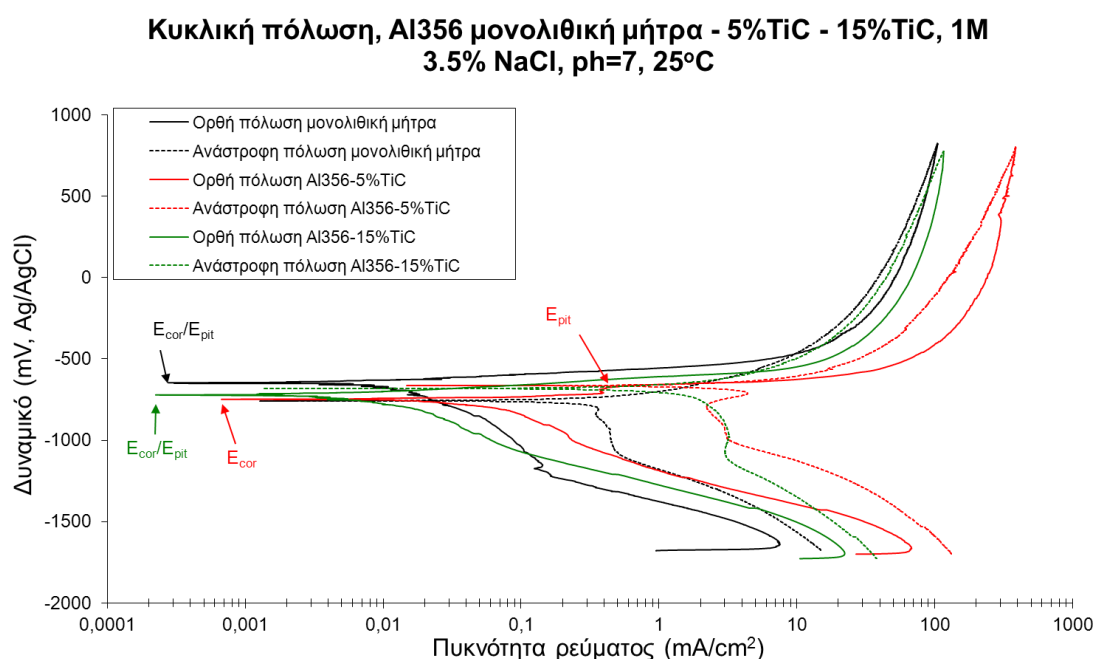


Εικόνα 9.1.11 SEM εικόνες μικροδομών των σύνθετων μετά από κυκλική πόλωση σε διάλυμα DHS σε θερμοκρασία δωματίου **α)** AlMgSi-5TiC και **β)** AlMgSi-15TiC. Οι φάσεις Al-Fe-Si και τα σωματίδια TiC δεν επηρεάζονται από το διαβρωτικό περιβάλλον, το οποίο επιδρά έντονα στη μήτρα Al και στις φάσεις Mg₂Si

9.2 Μήτρα Al356 και σύνθετα Al356-5%TiC, Al356-15%TiC

9.2.1 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Στο διάγραμμα της Εικόνας 9.2.1, απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση της μονολιθικής μήτρας Al356 και των σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl.



Εικόνα 9.2.1. Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC, σε 3.5 % NaCl.

Πίνακας 9.2.1. Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα υλικά με μήτρα Al356 σε διάλυμα 3.5 % NaCl.

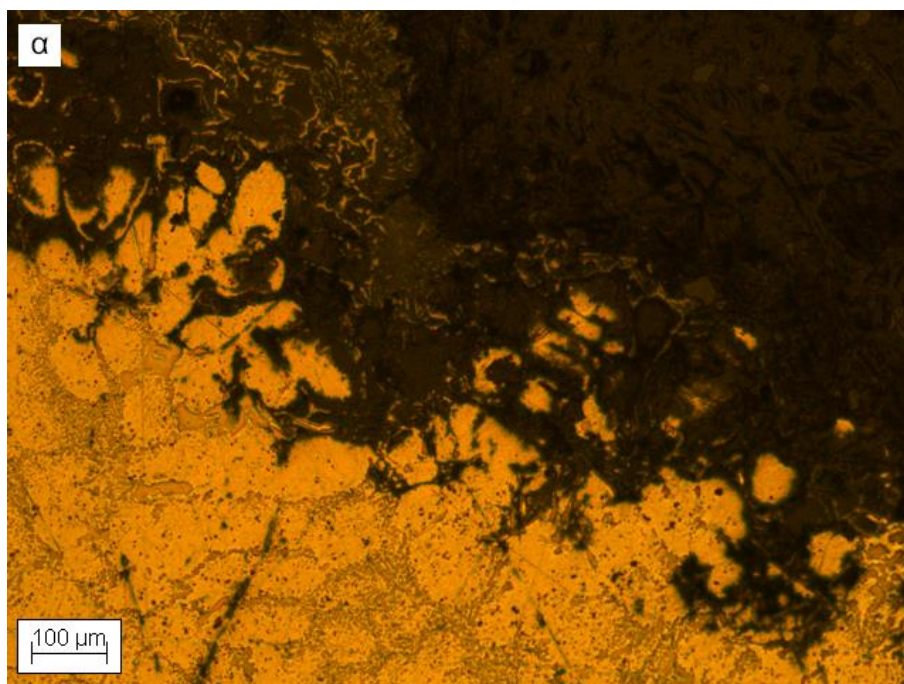
	Al356 - μονολιθικό	Al356-5TiC	Al356-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 646	- 749	- 722
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	- 682	»

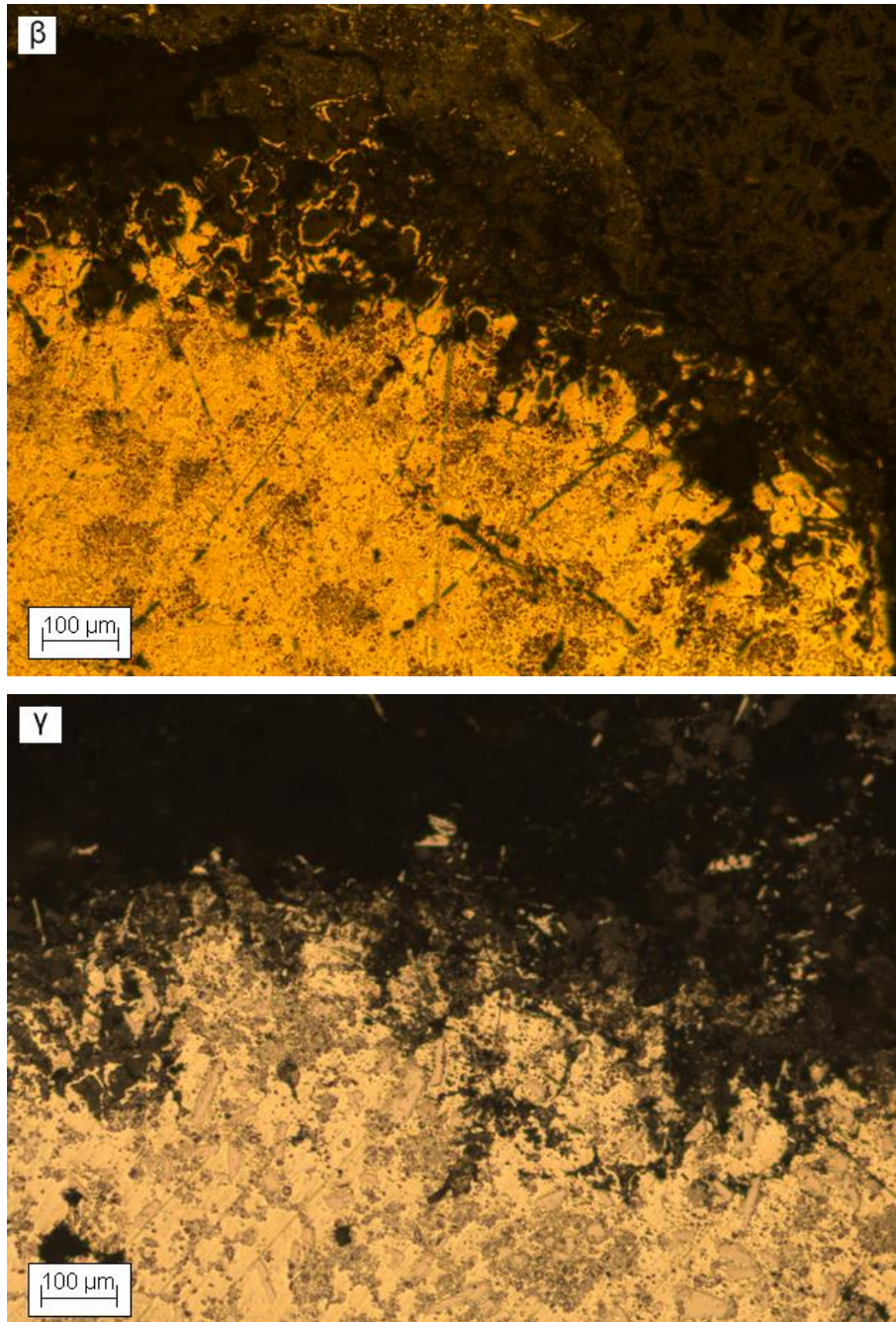
Βάσει του διαγράμματος της Εικόνας 9.2.1 συμπεραίνεται πως και τα τρία υλικά είναι επιδεκτικά στη διάβρωση οπών, καθώς παρατηρείται μια απότομη αύξηση στις πυκνότητες των ρευμάτων κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Κατά την επιστροφή οι τιμές της πυκνότητας των ρευμάτων και

των τριών υλικών της ορθής σάρωσης είναι μεγαλύτερες από τις τιμές της αναστροφής για ίδιες τιμές δυναμικού (η καμπύλη “επιστρέφει από τα αριστερά”), κάτι που σημαίνει πως οι οπές επαναπαθητικοποιούνται, τα υλικά πλέον δεν είναι επιδεκτικά σε διάβρωση οπών και προστατεύονται για τις συγκεκριμένες τιμές δυναμικών. Τα εναποτιθέμενα στις οπές προϊόντα είναι ασταθή, όπως φαίνεται από τις πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος στο στάδιο σταθεροποίησης του ρεύματος. Για αυτό, κατά την αναστροφή σάρωση τα προϊόντα στις οπές αναδιαλύονται σε τιμές δυναμικού πλησίον του δυναμικού οπών και ο βρόγχος υστέρησης γίνεται θετικός.

9.2.2 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Οι μικροδομές των διαβρωμένων περιοχών της μονολιθικής μήτρας Al356 και των σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC όπως καταγράφηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο, παρατίθεται στις Εικόνες 9.2.2 α-γ.

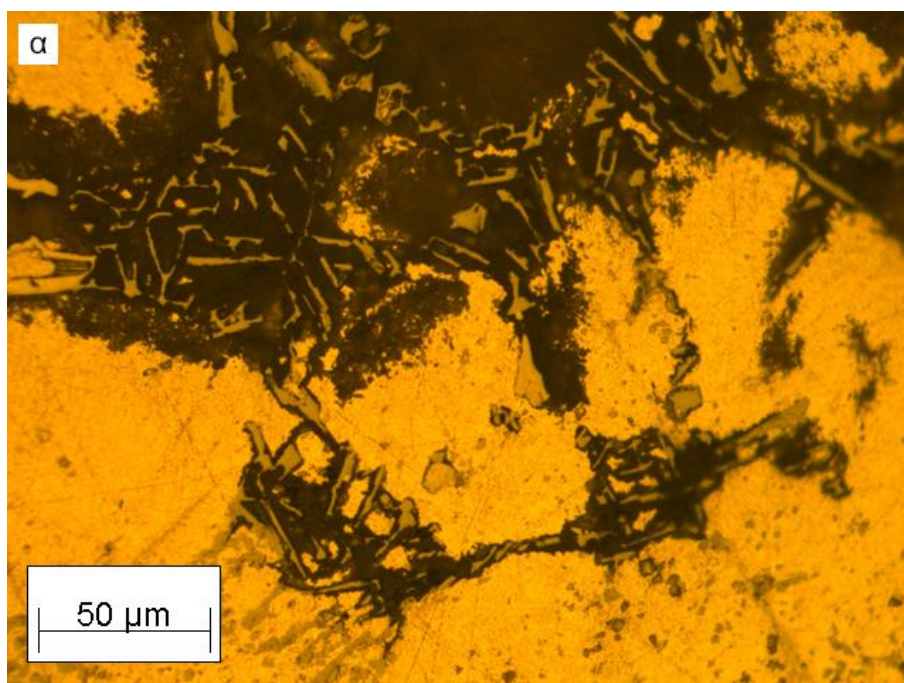


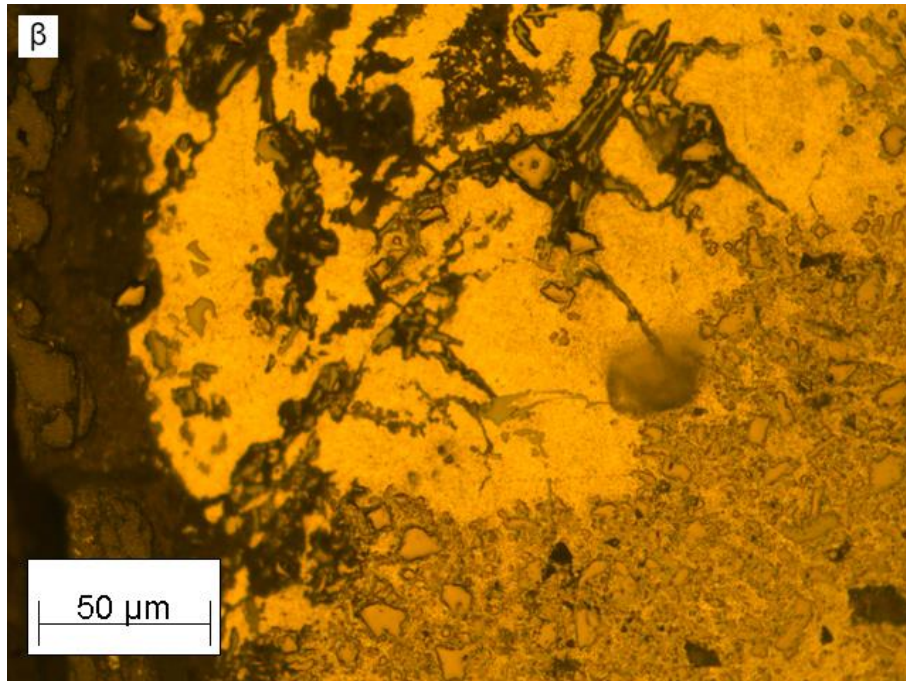


Εικόνα 9.2.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το Al356. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al356-5TiC και **γ)** Al356-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: 3.5 % NaCl, μεγέθυνση x100.

Από τις παραπάνω εικόνες, φαίνεται πως η διάβρωση ξεκινάει στο ευτηκτικό μικροσυστατικό λόγω του σχηματισμού γαλβανικού κελιού μεταξύ του ευτηκτικού Si (κάθοδος) και του ευτηκτικού Al (άνοδος). Η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως περικρυσταλλική. Τα TiC σωματίδια και οι φάσεις Si, παραμένουν ανεπηρέαστα από τη διάβρωση. Επίσης γίνονται αντιληπτές κάποιες φάσεις, με λεπτό βελονοειδές σχήμα (Εικόνα 9.2.2 α

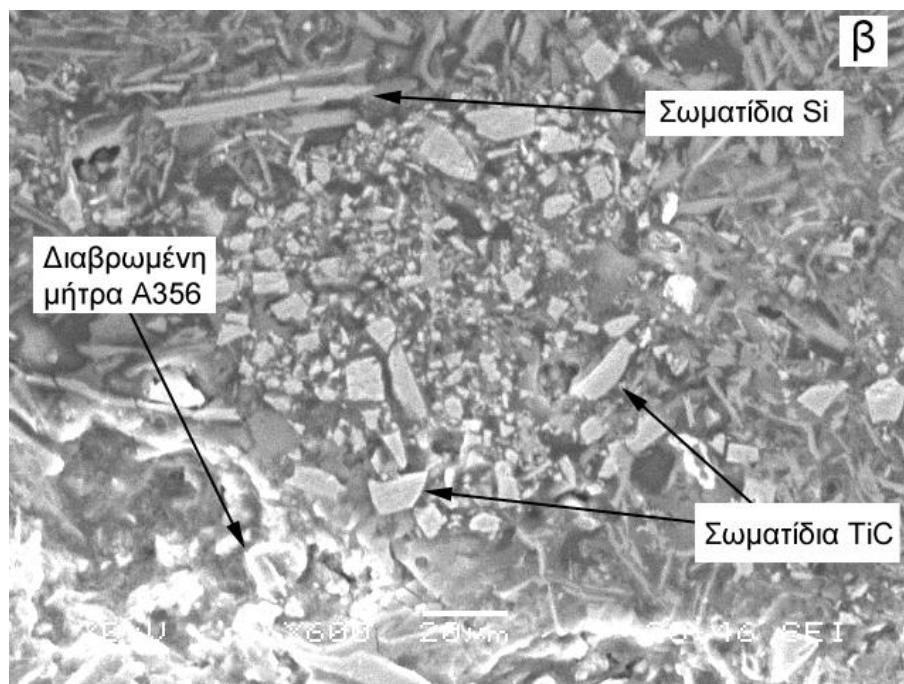
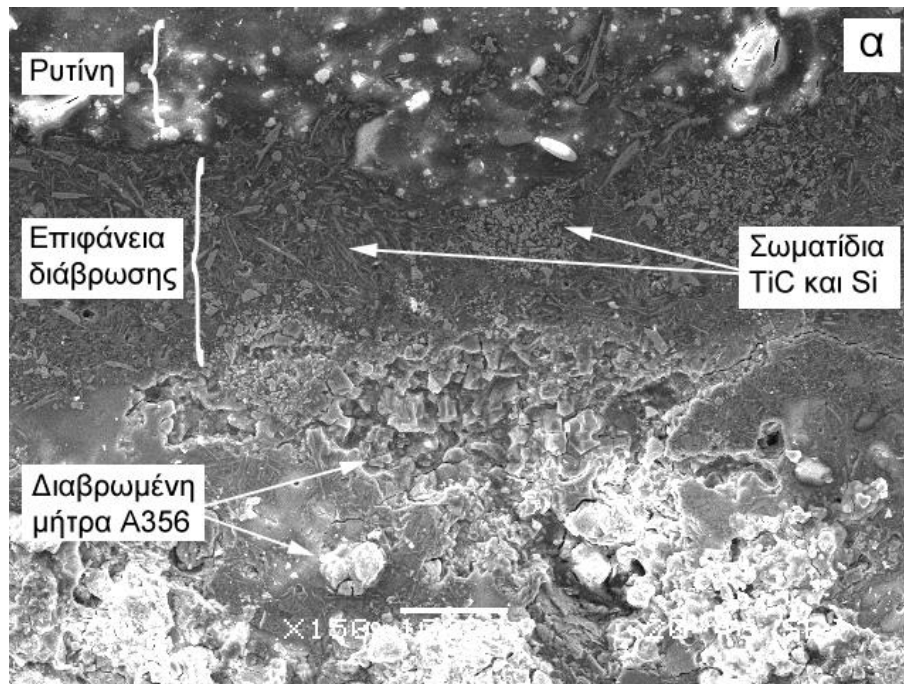
και β), οι οποίες επίσης δείχνουν να μην επηρεάζονται από το διαβρωτικό περιβάλλον. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στις Εικόνες 9.2.3 α και β, παρατηρούνται οι συγκεκριμένες φάσεις να παραμένουν ανεπηρέαστες από τη διάβρωση, ενώ η περιοχή της μήτρας που τις περιβάλλει, έχει διαβρωθεί έντονα. Οι βελονοειδής φάσεις είναι ενδομεταλλικές Al-Fe-Si οι οποίες σύμφωνα με τον Πίνακα 5.1 (Κεφάλαιο 5.5) είναι καθοδικότερος, δηλαδή ευγενέστερος του Al. Σαν συνέπεια, σχηματίζονται μικρογαλβανικά κελιά μεταξύ των ευγενέστερων Al-Fe-Si φάσεων και του αντιδραστικότερου Al στη διεπιφάνεια Al-Fe-Si/Al. Το τελευταίο δρα ως άνοδος και διαλύεται.





Εικόνα 9.2.3. Ενδομεταλλικές φάσεις που παραμένουν ανεπηρέαστες από το διαβρωτικό περιβάλλον. Η διάβρωση έχει προσβάλλει την Al μήτρα και την ευτηκτική περιοχή. **α)** Al356-μονολιθικό, **β)** Al356-5TiC. Μεγέθυνση x500.

Το ίδιο φαινόμενο γίνεται ευκολότερα αντιληπτό από την εικόνα της μικροδομής του υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, Εικόνα 9.2.4α και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην Εικόνα 9.2.4β. Η μήτρα του Al έχει διαβρωθεί πλήρως, αφήνοντας τα καρβίδια και το Si ανεπηρέαστα από την έκθεσή τους στο NaCl.



Εικόνα 9.2.4. Εικόνα SEM μικροδομής διαβρωμένου σύνθετου Al356-5%TiC. Διακρίνονται, η επιφάνεια διάβρωσης, η διαβρωμένη μήτρα αλουμινίου και τα ανέπαφα σωματίδια TiC και Si

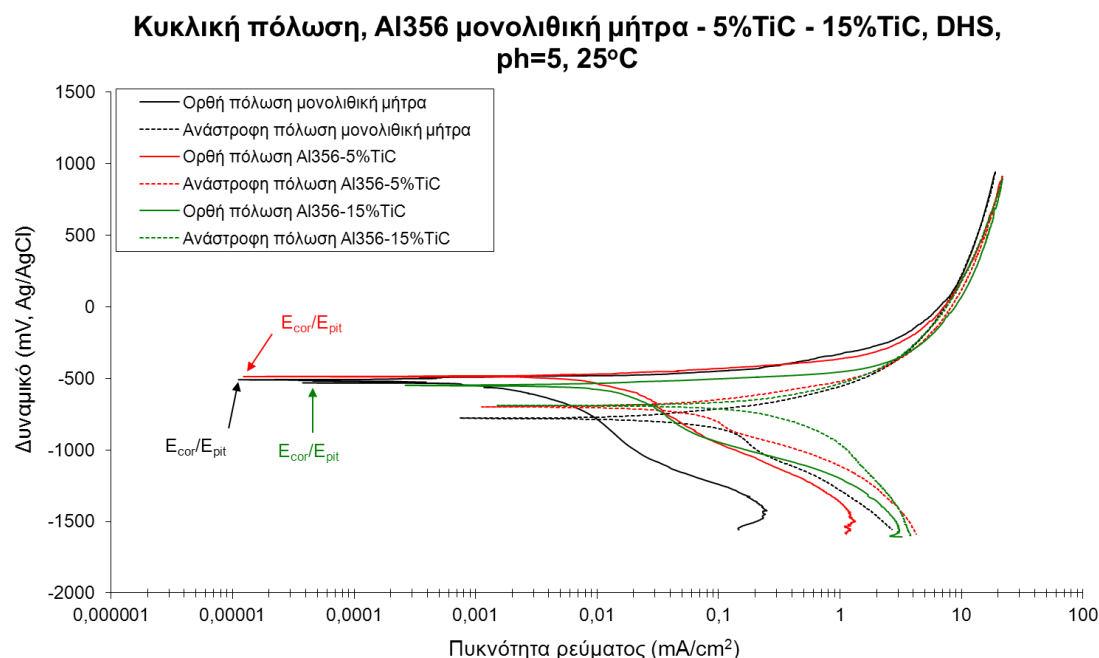
Έχει αναφερθεί ^[264] πως οι διεπιφάνειες των ενδομεταλλικών φάσεων με την κύρια μήτρα, είναι σημεία τα οποία είναι επιδεκτικά σε διάβρωση οπών λόγω της διαφοράς του δυναμικού μεταξύ των δύο περιοχών. Επίσης η αλλαγή που επιφέρεται από την προσθήκη των TiC σωματιδίων στο κράμα, είναι η μείωση της ευτηκτικής περιοχής.

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει, πως η μείωση ή η εκλέπτυνση της ευτηκτικής περιοχής προσφέρει περισσότερη προστασία στο υλικό σε συνθήκες διάβρωσης [272]. Ωστόσο αυτό δεν γίνεται αντιληπτό από τα διαγράμματα κυκλικής πόλωσης της Εικόνας 9.2.1. Προσεκτικές όμως παρατηρήσεις στις Εικόνες 9.2.3β και 9.2.3γ βρίσκονται σε αρμονία με τους Osorio et al. [272], καθώς δείχνουν ότι οι περιοχές του υλικού με υψηλή συγκέντρωση TiC είναι σχεδόν ελεύθερες ιχνών διάβρωσης.

Εξάλλου στα κράματα που περιέχουν μεγάλη ποσότητα Si, περισσότερη από αυτή που χρειάζεται για να σχηματιστεί Mg_2Si , στα όρια των κόκκων κατακρημνίζεται το αδιάλυτο Si, με αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ του καθοδικότερου Si στα όρια των κόκκων και της ανοδικότερης γειτνιαζουσας ζώνης (μήτρα Al απογυμνωμένη από Mg και Si) [292].

9.2.3 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS

Στο διάγραμμα της Εικόνας 9.2.5, απεικονίζεται η συμπεριφορά σε κυκλική πόλωση της μονολιθικής μήτρας Al356 και των σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC, σε διάλυμα 3.5 % DHS.



Εικόνα 9.2.5. Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC, σε DHS.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως τα δυναμικά E_{cor} και E_{pit} έχουν τις ίδιες τιμές και για τα τρία υλικά αντίστοιχα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως στα παραπάνω διαγράμματα, αποτυπώνονται οι τιμές των E_{pit} [332]. Οι τιμές αναγράφονται στον Πίνακα 9.2.2.

Πίνακας 9.2.2. Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα υλικά με μήτρα Al356 σε διάλυμα DHS.

	Al356 - μονολιθικό	Al356-5TiC	Al356-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 509	- 487	- 548
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	»	»

Παρατηρώντας το διάγραμμα των καμπύλων πόλωσης των υλικών, γίνεται αντιληπτό πως τα υλικά είναι επιδεκτικά στη διάβρωση οπών,

αφού παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση στην πυκνότητα του ρεύματος (σχεδόν 6 τάξεις μεγέθους) αμέσως μόλις ξεπεραστούν οι τιμές των E_{pit} . Σε συμφωνία με τη συμπεριφορά του Al356 στο 3.5% NaCl, αλλά και με τη συμπεριφορά του AlMgSi στο 3.5% NaCl και DHS:

- η επικρατούσα μορφή διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών
- η προσθήκη TiC ακόμη και σε πολύ υψηλά ποσοστά δεν επηρεάζει αρνητικά τη συμπεριφορά στη διάβρωση
- η ομοιότητα των μορφών των καμπυλών πόλωσης και οι παρόμοιες τιμές των διαφόρων ηλεκτροχημικών μεγεθών δείχνουν παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης (αυτό υποδεικνύει ότι η διάβρωση των σύνθετων υλικών εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τα κατακρημνίσματα της μονολιθικής μήτρας που είναι κοινά και στα 3 υλικά και όχι από τη φάση ενίσχυσης)
- η σταθεροποίηση των τιμών i σε πολύ υψηλές τιμές αποδίδεται στο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στις οπές, τα οποία όμως είναι ασταθή (ψευδοπαθητικοποίηση). Οι οπές παραμένουν αναπαθητικοποιημένες κατά την ανάστροφη πόλωση (θετικός βρόγχος υστέρησης) μέχρι τιμές δυναμικού πολύ κοντά στο E_{pit} . Σε κατώτερες τιμές δυναμικού τα προϊόντα διάβρωσης αναδιαλύονται οδηγώντας σε αρνητικούς βρόγχους υστέρησης και δυναμικά μετάβασης από την ανοδική πόλωση στην καθοδική πόλωση 2-3 εκατοντάδες χαμηλότερα του E_{cor} .
- η μεγάλη ομοιότητα των καμπυλών πόλωσης των 3 υλικών δείχνουν επιπλέον τη συνεκτικότητα της διεπιφάνειας Al-TiC. Εάν οι διεπιφάνειες ήταν μη συνεκτικές τότε αυτές θα αποτελούσαν επιπλέον σημεία έναρξης επιλεκτικής διάβρωσης και μάλιστα τα γαλβανικά κελιά που θα σχηματιζόνταν θα ήταν πολύ ισχυρά δεδομένων της αδράνειας του TiC και της αντιδραστικότητας του Al. Τότε το μονολιθικό υλικό θα επιδείκνυε διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά από τα σύνθετα υλικά.

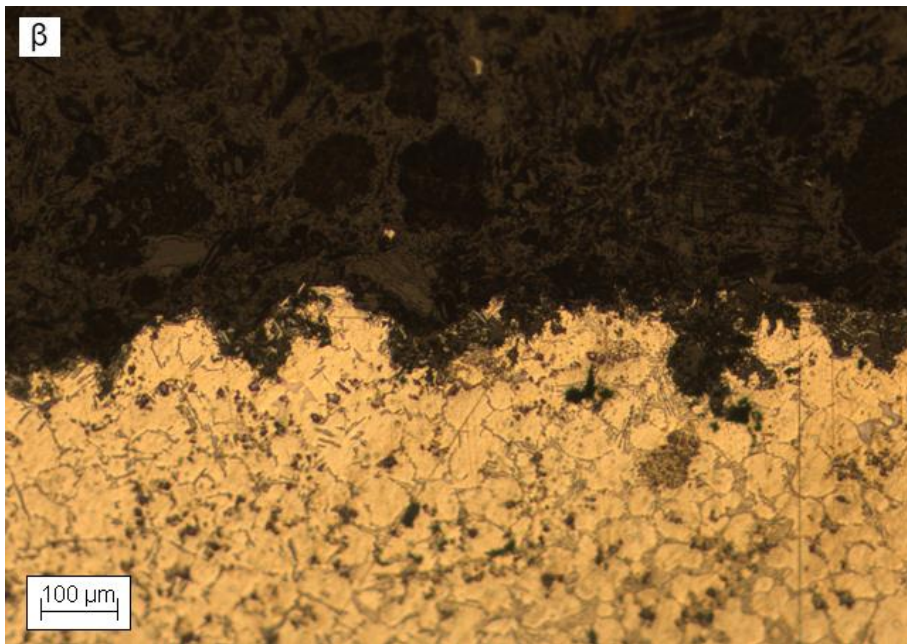
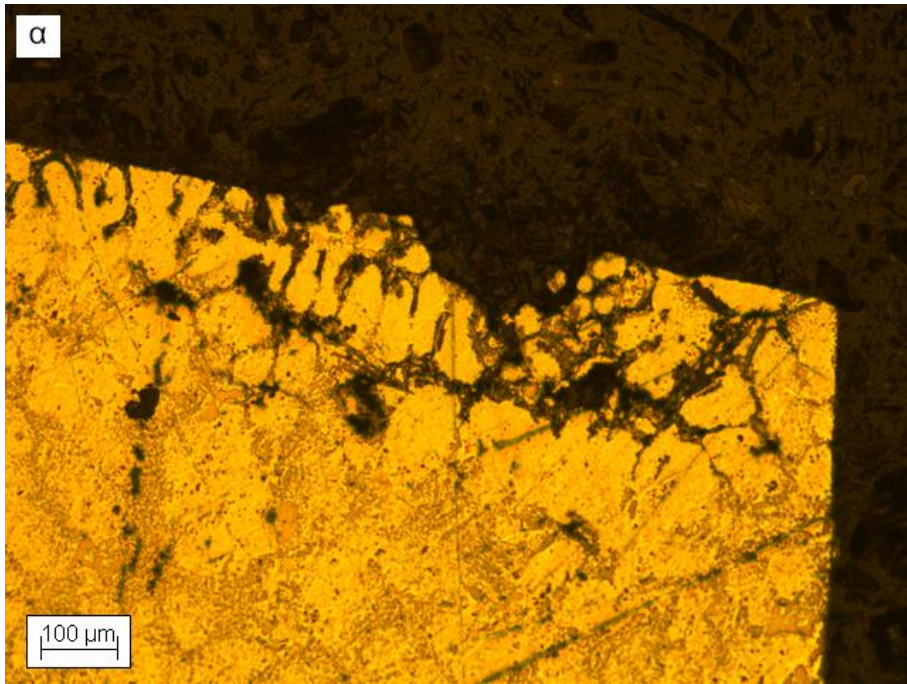
Παρόμοια εισαγωγή μεγάλου ποσού σωματιδίων TiC θα οδηγούσε σε πολύ μεγάλο αριθμό μη συνεκτικών διεπιφανειών ανά μονάδα επιφάνειας με συνέπεια και τα 2 σύνθετα να παρουσίαζαν διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά.

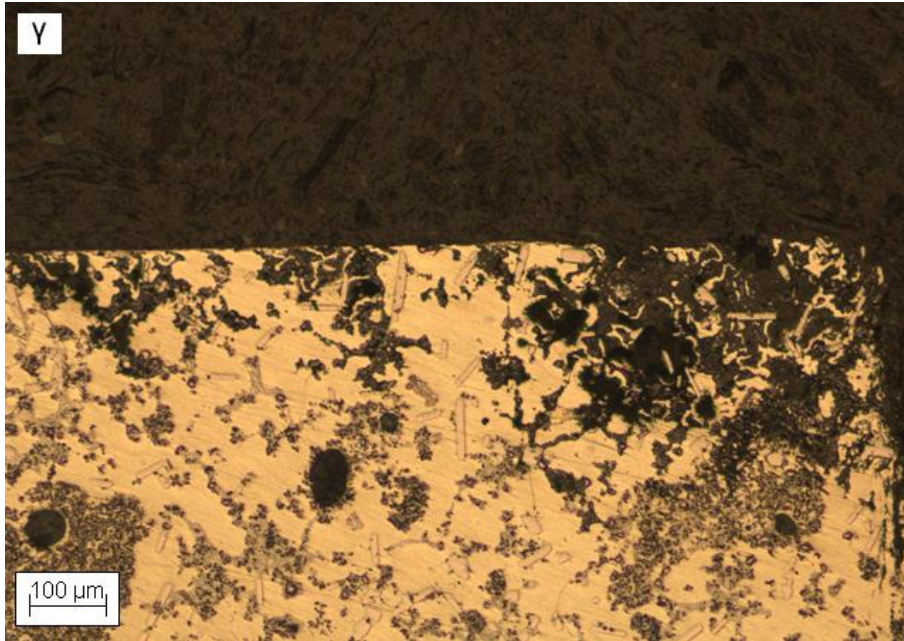
Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι μια ελαφριά μετατόπιση των καμπυλών πόλωσης για τα σύνθετα προς μεγαλύτερες τιμές i , υποδεικνύουν κάποια μη σημαντική υποβάθμιση των εκτεθειμένων επιφανειών λόγω εισαγωγής σωματιδίων TiC. Όπως και στο AlMgSi έτσι και στο Al356 οι διαφορές στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά μεταξύ 5% TiC και 15% TiC όχι μόνο είναι ελάχιστες, αλλά και στις μισές περίπου των περιπτώσεων το 15% TiC παρουσιάζει καμπύλες ορθής πόλωσης σε ελαφρώς μικρότερα i από το 5% TiC, μια ακόμη ένδειξη της καλής διεπιφανειακής συνοχής ανεξαρτήτως ποσοστού ενίσχυσης.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνάδουν με τις παρατηρήσεις των Εικόνων 9.1.10, 9.1.11α-β σε περιβάλλον DHS και της Εικόνας 9.1.6 σε 3.5% NaCl. Συσσωματώματα TiC οδηγούν σε υποβάθμιση της συμπεριφοράς σε διάβρωση. Παράλληλα ομοιόμορφη κατανομή Al-TiC οδηγούν σε ισχυρές διεπιφάνειες Al-TiC.

9.2.4 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al356 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS

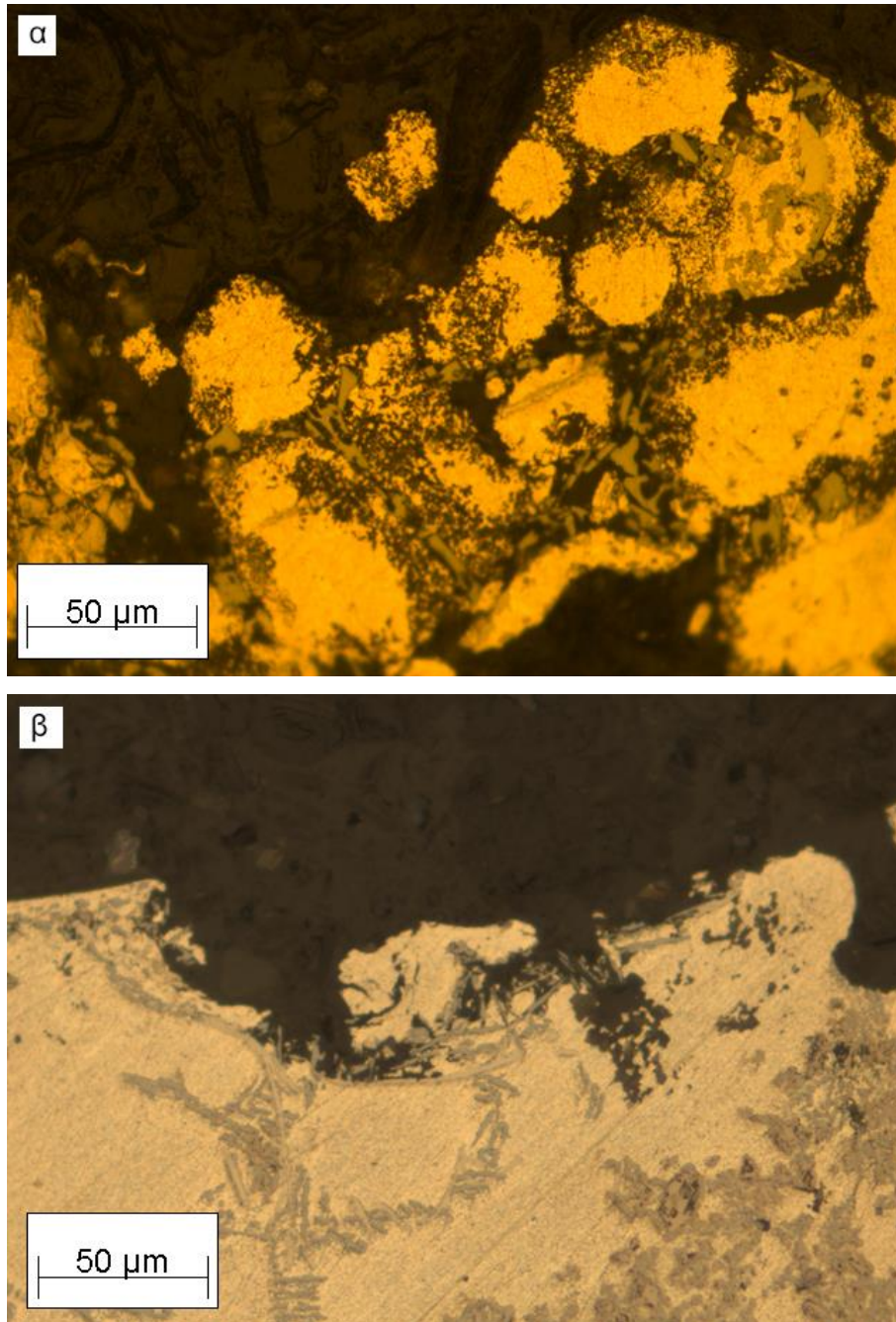
Οι μικροδομές των διαβρωμένων περιοχών της μονολιθικής μήτρας Al356 και των σύνθετων Al356-5TiC και Al356-15TiC, που εκτέθηκαν σε διάλυμα DHS, απεικονίζονται στις Εικόνες 9.2.6 α-γ.





Εικόνα 9.2.6. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το Al356. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al356-5TiC και **γ)** Al356-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: DHS, μεγέθυνση x100.

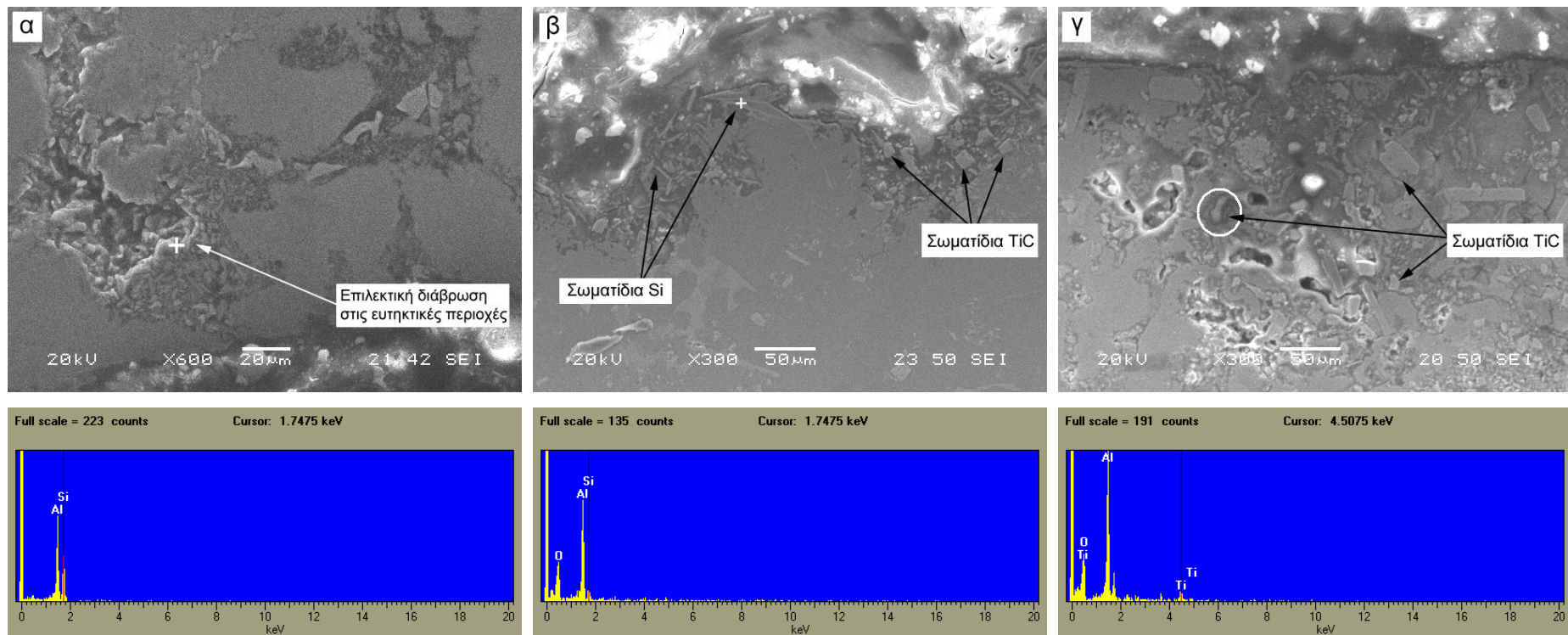
Το ευτηκτικό μικροσυστατικό (για την ακρίβεια η φάση του Si στο ευτηκτικό μικροσυστατικό) και η Al-μήτρα είναι οι δύο περιοχές στις οποίες εκδηλώνεται το φαινόμενο της διάβρωσης, ενώ τα καρβίδια, οι φάσεις Si και οι μεσομεταλλικές φάσεις έχουν παραμείνει ανέπαφα από τη δράση του ηλεκτρολύτη. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση των μικροδομών των σύνθετων Al356-5TiC (Εικόνα 9.2.7α) και Al356-15TiC (Εικόνα 9.2.7β), φαίνεται πως ο ηλεκτρολύτης έχει επιδράσει διαβρωτικά μόνο στην περιοχή του ευτηκτικού μικροσυστατικού, αφήνοντας ανέπαφες τις ενδομεταλλικές φάσεις της μήτρας.



Εικόνα 9.2.7. Ενδομεταλλικές φάσεις που παραμένουν ανεπηρέαστες από τη δράση του ηλεκτρολύτη DHS. Η διάβρωση έχει προσβάλλει τη φάση του Al στη μήτρα και το ευτηκτικό μικροσυστατικό. **α)** Al356-μονολιθικό, **β)** Al356-5TiC. Μεγέθυνση x500.

Η επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο υλικό γίνεται πιο ευδιάκριτη στις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Εικόνα 9.2.8 α-γ). Στην Εικόνα 9.2.8α παρουσιάζεται η μικροδομή της μονολιθικής μήτρας Al356, στην οποία φαίνεται πως το διαβρωτικό μέσο επηρέασε αρχικά και σε μεγάλο βαθμό τις ευτηκτικές περιοχές του υλικού και πιο συγκεκριμένα τη φάση του Al (ευτηκτικό Al). Παρόμοια συμπεριφορά

παρατηρείται και στα σύνθετα Al356-5TiC και A356-15TiC (Εικόνες 9.2.8 β και γ αντίστοιχα), όπου το διαβρωτικό μέσο έχει προσβάλει τις ευτηκτικές περιοχές (Al στο ευτηκτικό μικροσυστατικό), αφήνοντας ανέπαφα τα σωματίδια TiC και Si.

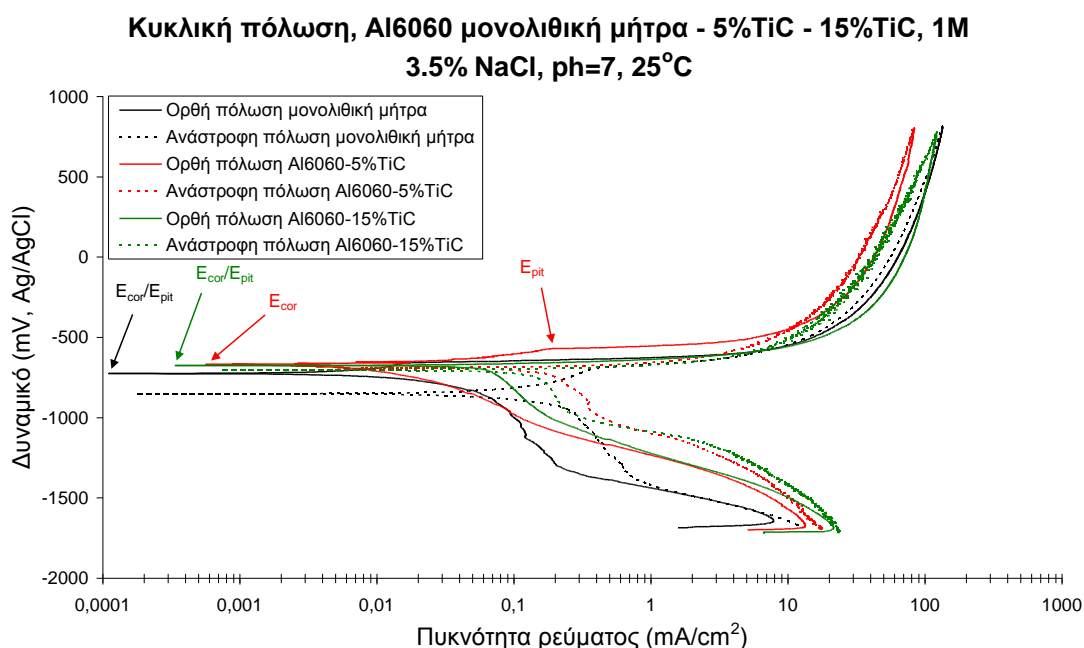


Εικόνα 9.2.8 SEM εικόνες και EDX αναλύσεις των μικροδομών των υλικών **α)** Al356-μονολιθικής μήτρας, **β)** Al356-5TiC και **γ)** Al356-15TiC σε περιβάλλον διάβρωσης DHS διαλύματος. Η διάβρωση προσβάλλει τη φάση του Al στο ευτηκτικό μικροσυστατικό Al-Si. Στα σύνθετα διαβρώνεται και η μήτρα του αλουμινίου, ενώ δείχνουν ανεπηρέαστα τα σωματίδια TiC και Si.

9.3 Μήτρα Al6060 και σύνθετα Al6060-5%TiC, Al6060-15%TiC

9.3.1 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Τα διαγράμματα των κυκλικών πολώσεων των υλικών Al6060 μονολιθικής μήτρας και των σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.3.1.



Εικόνα 9.3.1. Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, σε 3.5 % NaCl.

Πίνακας 9.3.1. Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα υλικά με μήτρα Al6060 σε διάλυμα 3.5 % NaCl.

	Al6060 - μονολιθικό	Al6060-5TiC	Al6060-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 726	- 670	- 676
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	- 571	»

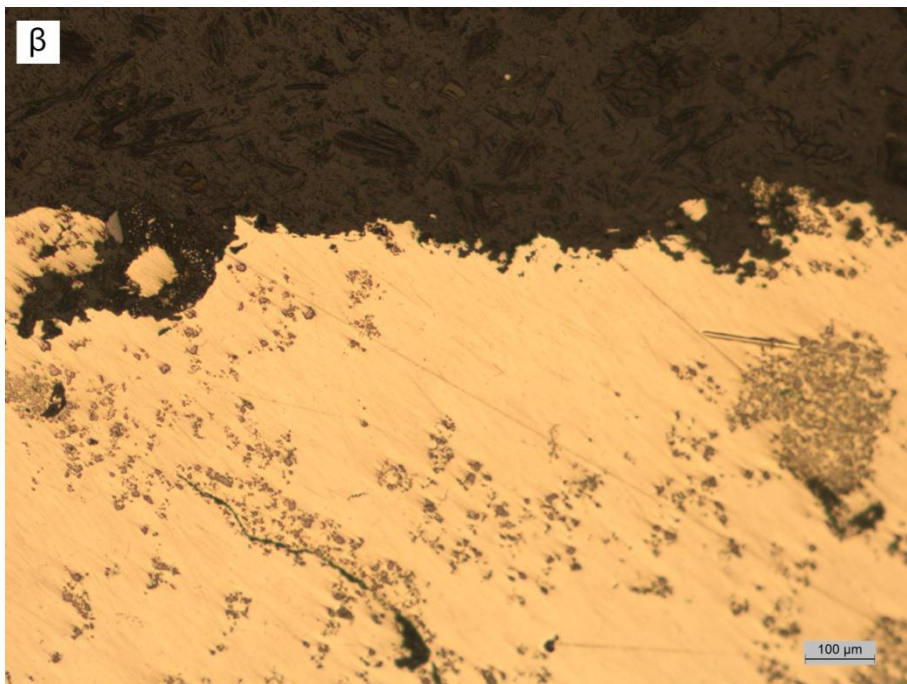
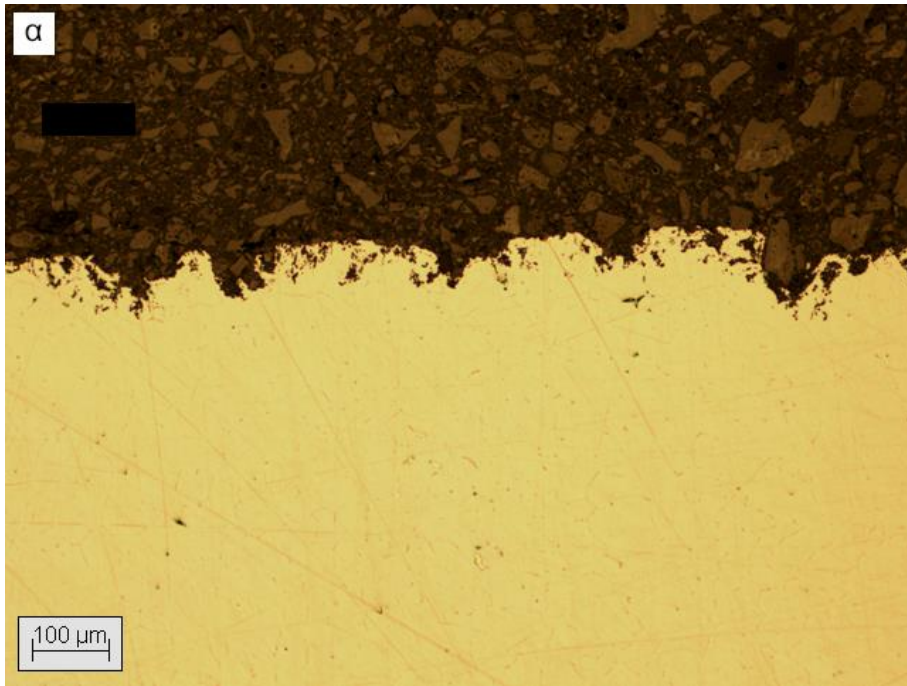
Από το διάγραμμα της Εικόνας 9.3.1, διακρίνεται πως η καμπύλη του σύνθετου Al6060-5TiC εμφανίζει δύο τιμές δυναμικών, E_{cor} και E_{pit} . Η συμπεριφορά των καμπύλων δείχνει πως τα υλικά υπέστησαν διάβρωση οπών. Όπως και με τα AlMgSi και Al356, σε πολύ υψηλές

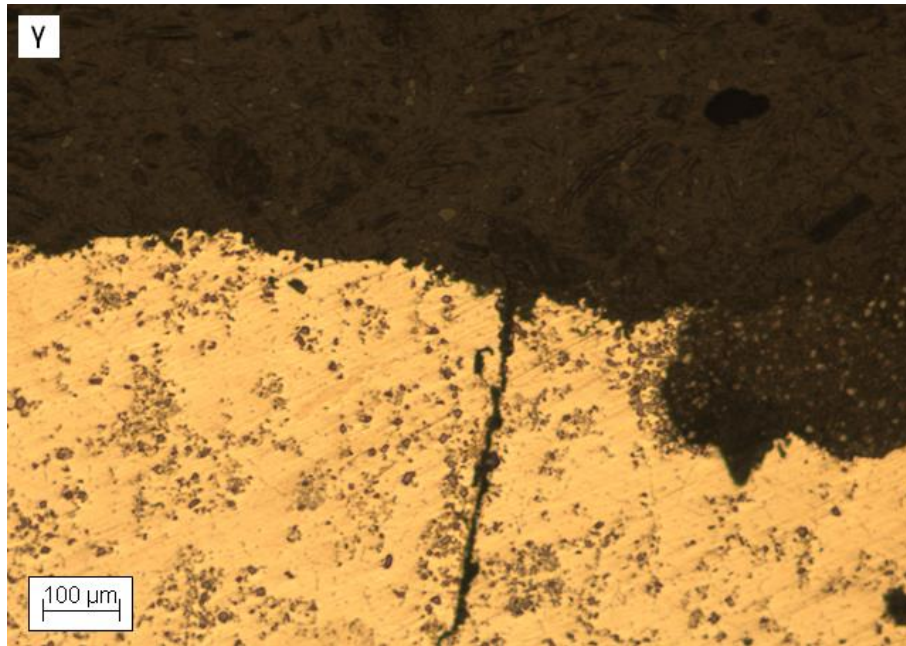
τιμές i (της τάξης του mA/cm²) επέρχεται τάση σταθεροποίησης i λόγω ψευδοπαθητικοποίησης με την έννοια του σχηματισμού ασταθών προϊόντων διάβρωσης στις οπές. Οι οπές παραμένουν κλειστές κατά την ανάστροφη πόλωση, όπως δείχνει ο θετικός βρόγχος υστέρησης. Όμως σε δυναμικά πλησίον του E_{pit} τα προϊόντα απόθεσης αναδιαλύονται και τότε ο βρόγχος υστέρησης γίνεται αρνητικός και το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική πόλωση στην καθοδική πόλωση γίνεται μερικές δεκάδες mV αρνητικότερο του E_{cor} . Το μονολιθικό εμφανίζει ελαφρώς χειρότερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά από τα σύνθετα, όπως υποδεικνύεται από το χαμηλότερο δυναμικό οπών και από την ελαφρώς βραδύτερη κινητική κλεισίματος των οπών (δηλαδή υψηλότερες τιμές ρευμάτων σταθεροποίησης).

Γενικότερα, θα μπορούσε να ειπωθεί πως δεν υπάρχουν έντονες διαφορές μεταξύ των δυναμικών οπών για τα τρία υλικά, επομένως η αντίσταση στη διάβρωση της Al6060 μήτρας δεν επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη των TiC σωματιδίων κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από άλλες παρόμοιες πειραματικές μελέτες [265, 266, 268, 333, 334].

9.3.2 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

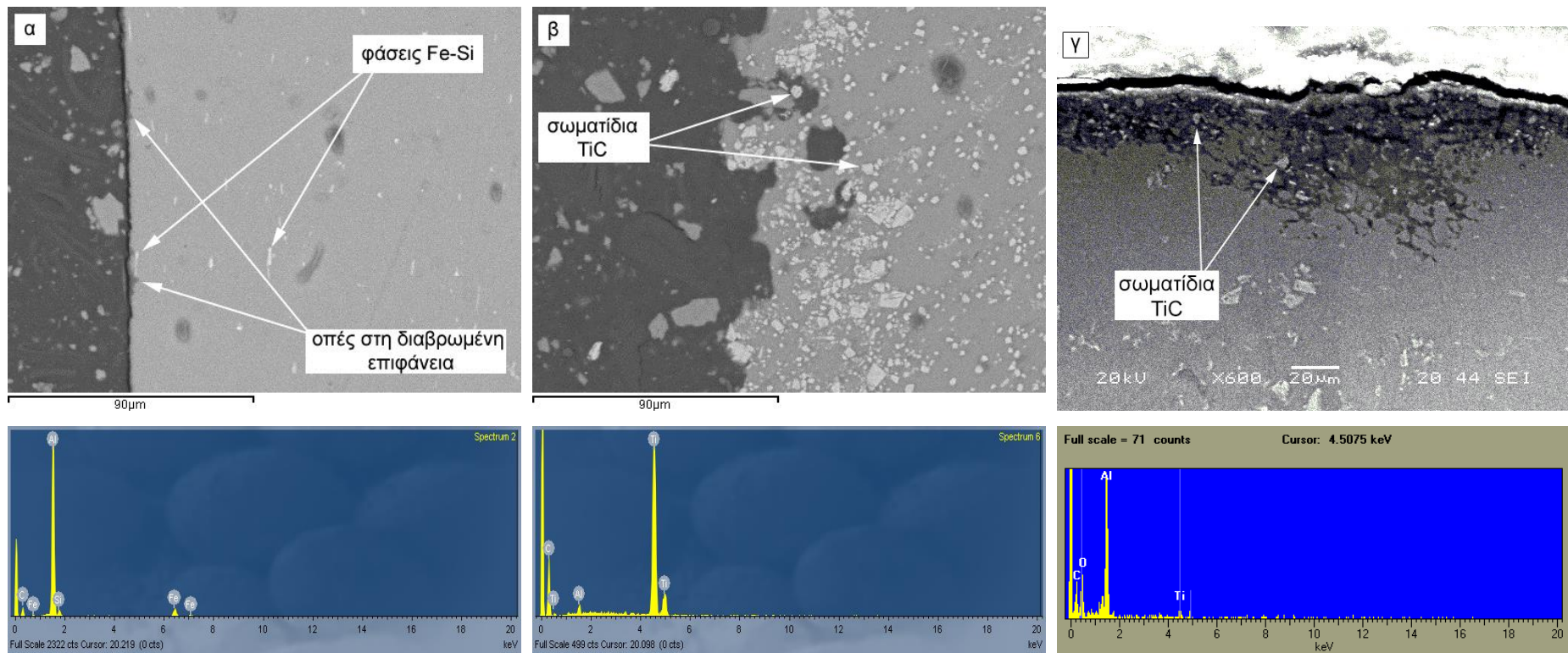
Οι μικροδομές της μονολιθικής μήτρας Al6060 αλλά και των σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, που προήλθαν μετά από την εμφάνιση των υλικών σε ηλεκτρολύτη NaCl, δίνονται στις Εικόνες 9.3.2 α-γ. Κάποιες ρωγμές που εμφανίζονται στα σύνθετα με 5% και 15% TiC να διασχίζουν κάποιες συστάδες σωματιδίων TiC, πιθανόν να σχετίζονται με την ανομοιόμορφη κατανομή της ενίσχυσης στο Al6060. Παρόμοιες ρωγμές παρατηρούνται και στα σύνθετα μήτρας Al6060 που διαβρώθηκαν σε διάλυμα DHS.





Εικόνα 9.3.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το Al6060. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al6060-5TiC και **γ)** Al6060-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: 3.5 % NaCl, μεγέθυνση x100.

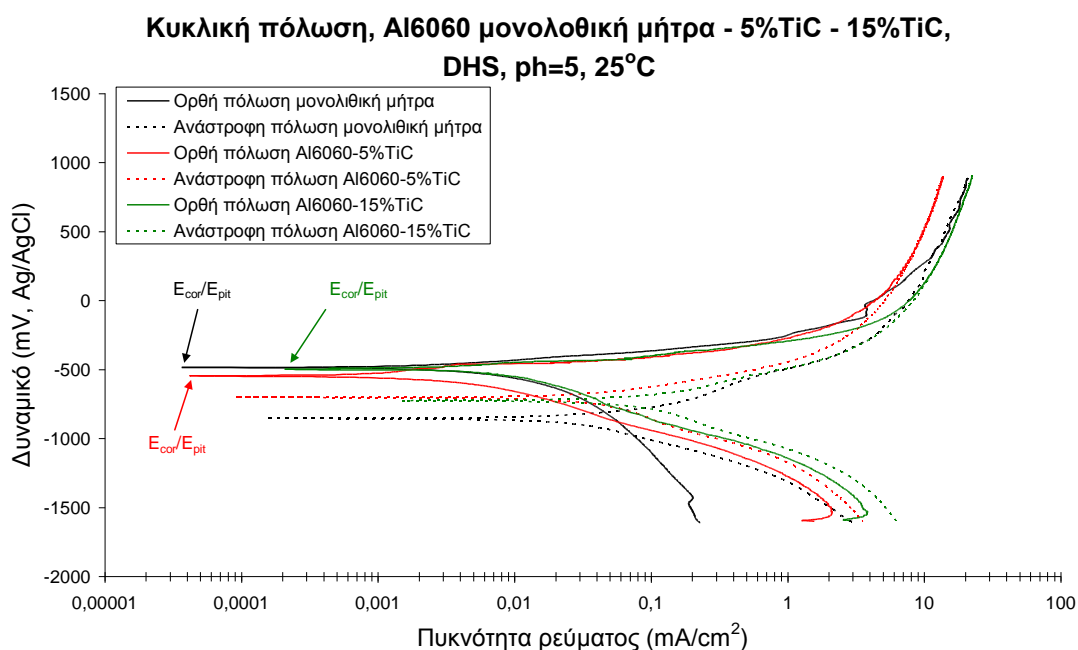
Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες γίνεται αντιληπτό πως η μορφή της διάβρωσης που υπέστησαν τα υλικά, είναι διάβρωση οπών. Οι οπές στη μονολιθική μήτρα είναι τύπου «V» αλλά και «κλειστού τύπου» [292]. Η μορφολογία των οπών αλλάζει μετά την προσθήκη των TiC σωματιδίων. Οι οπές στα σύνθετα γίνονται πολυάριθμες, πιο βαθιές και πιο εκτεταμένες σε σχέση με τις οπές της μονολιθικής μήτρας. Μόλις δημιουργηθεί μια οπή, η ανάπτυξή της και το αποτέλεσμα της βλάβης είναι μεγαλύτερα στα σύνθετα (Εικόνα 9.3.2γ), από ότι για ένα μονολιθικό υλικό (Εικόνα 9.3.2α). Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί και στις εργασίες των Aylor et al. [265], Trzaskoma [266, 267] και Shimizu et al. [268]. Η παραπάνω παρατήρηση γίνεται ευκολότερα αντιληπτή από τις εικόνες των διαβρωμένων περιοχών των υλικών, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικόνα 9.3.3 α-γ).



Εικόνα 9.3.3 Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των διαβρωμένων επιφανειών των τριών υλικών. **α)** Al6060 μονολιθικό, **β)** Al6060-5TiC και **γ)** Al6060-15TiC. Η παρουσία των σωματιδίων TiC επηρέασε δραστικά τη μορφολογία της διαβρωμένης επιφάνειας αλλά ηλεκτροχημικά δεν την έχει επηρεάσει

9.3.3 Κυκλική πόλωση, σε διάλυμα DHS

Στην Εικόνα 9.3.4, δίνεται το διάγραμμα των κυκλικών πολώσεων της μονολιθικής μήτρας Al6060 και των σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, σε διάλυμα DHS.



Εικόνα 9.3.4. Κυκλική πόλωση μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, σε DHS.

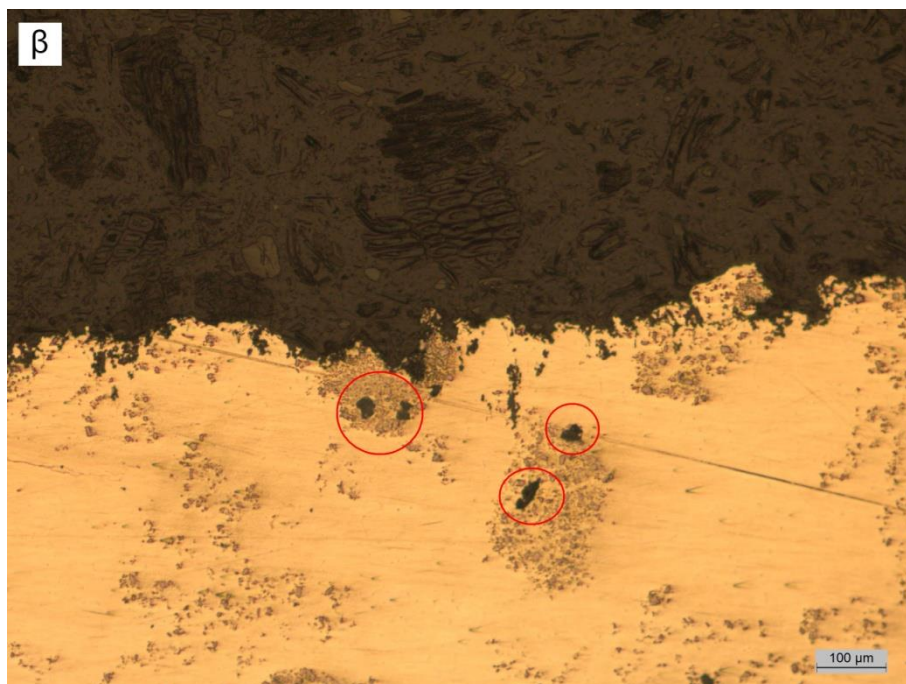
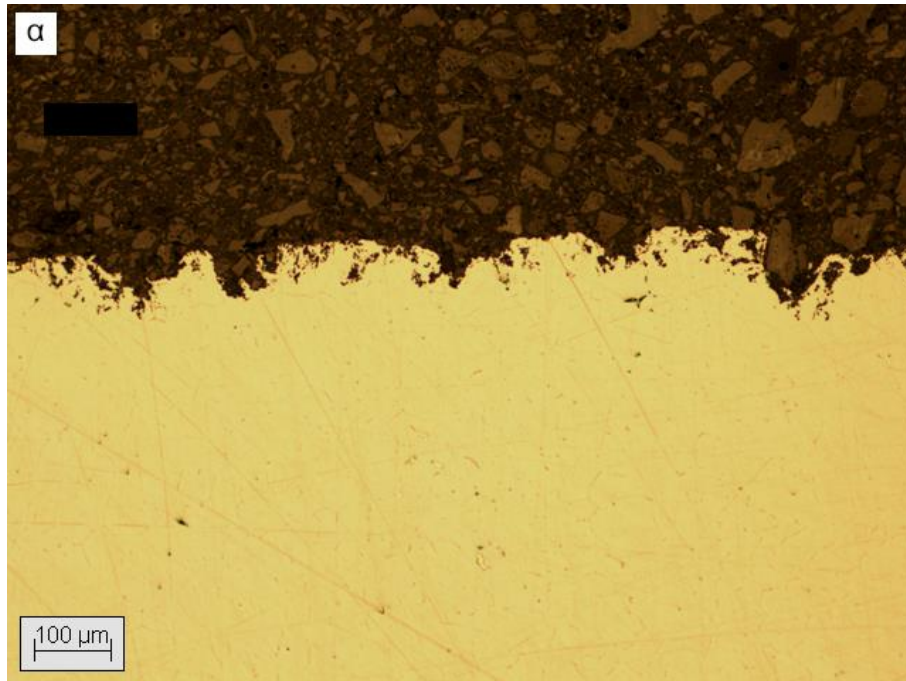
Πίνακας 9.3.2. Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών διάβρωσης για τα υλικά με μήτρα Al6060 σε διάλυμα DHS.

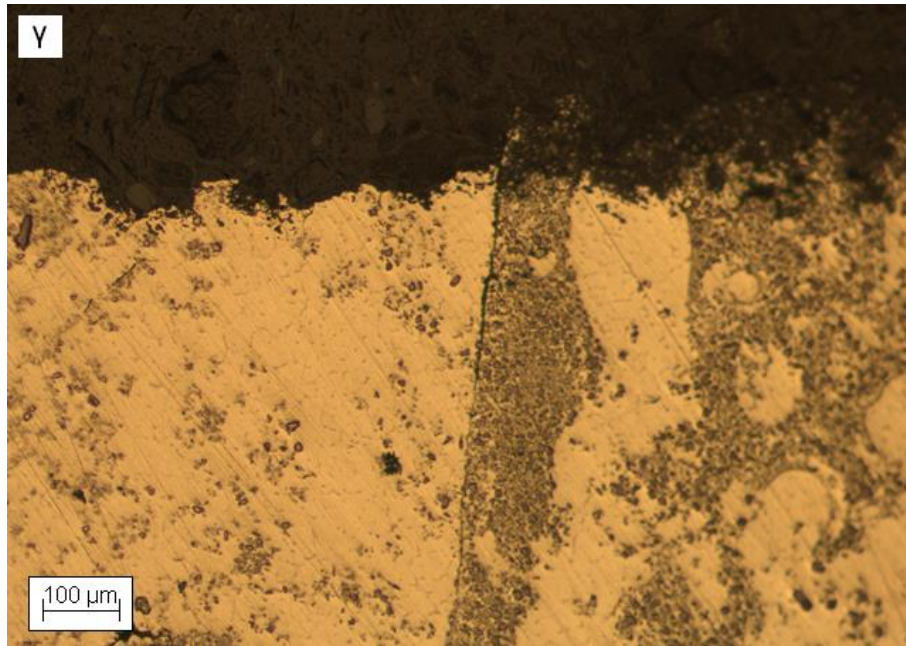
	Al6060 - μονολιθικό	Al6060-5TiC	Al6060-15TiC
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 485	- 546	- 499
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	»	»

Από τα δεδομένα που προκύπτουν από τα διαγράμματα των κυκλικών πολώσεων και τα δυναμικά του Πίνακα 9.3.2, η συμπεριφορά του υλικού στη διάβρωση δείχνει να είναι ανεπηρέαστη παρά την προσθήκη της φάσης ενίσχυσης TiC. Όπως και στην περίπτωση του διαλύματος NaCl, έτσι και στο διάλυμα DHS οι καμπύλες πόλωσης δηλώνουν πως τα υλικά υπέστησαν διάβρωση οπών.

9.3.4 Μικροδομή μονολιθικής μήτρας Al6060 και σύνθετων 5 vol% και 15 vol% TiC, σε διάλυμα DHS

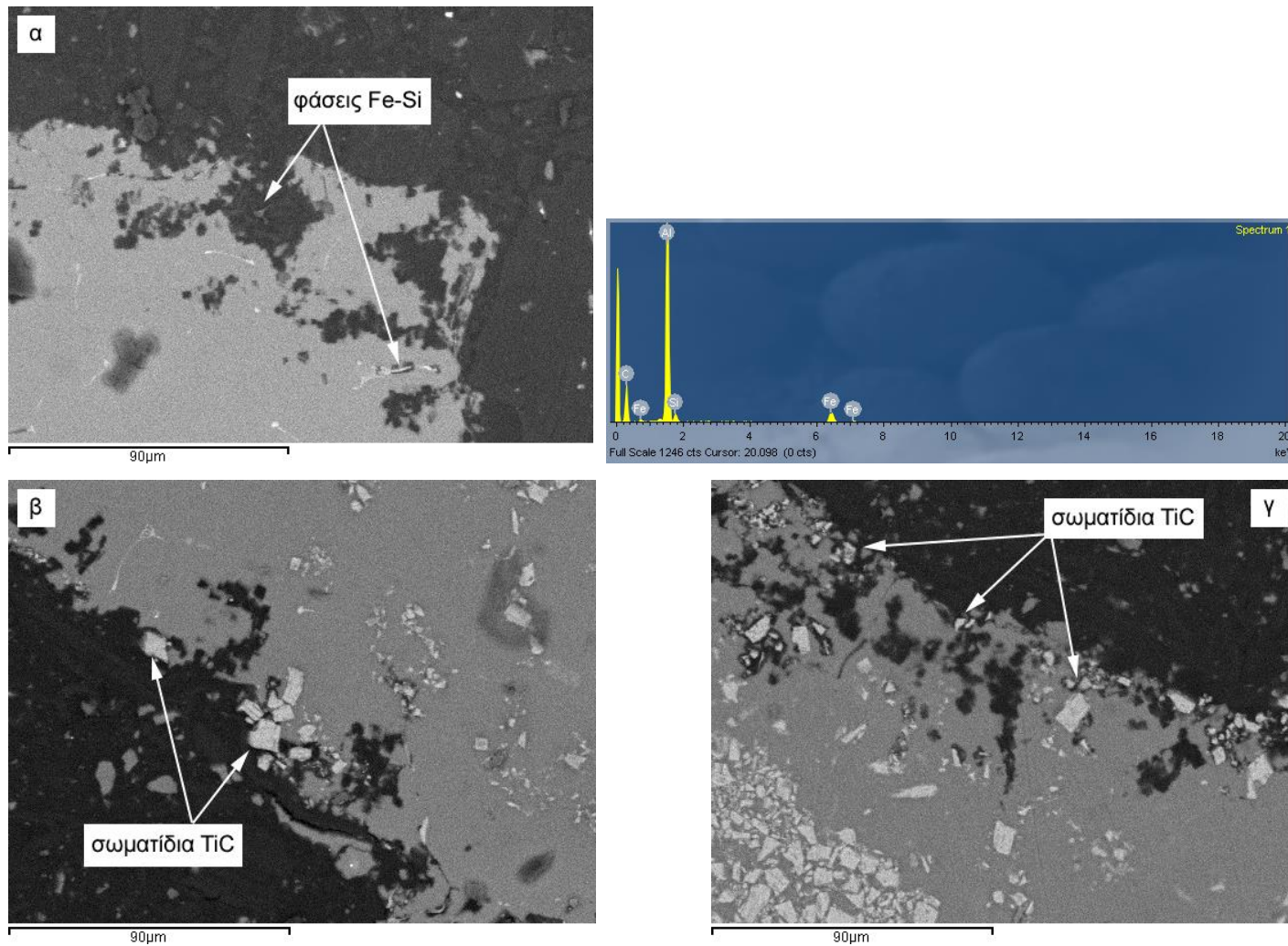
Οι μικροδομές των διαβρωμένων περιοχών της μονολιθικής μήτρας Al6060 και των σύνθετων Al6060-5TiC και Al6060-15TiC, που εκτέθηκαν σε διάλυμα DHS, απεικονίζονται στις Εικόνες 9.3.5 α-γ.





Εικόνα 9.3.5. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας διαβρωμένων περιοχών για το υλικό με βάση το Al6060. **α)** μονολιθική μήτρα, **β)** Al6060-5TiC και **γ)** Al6060-15TiC. Περιβάλλον διάβρωσης: DHS, μεγέθυνση x100.

Η μορφολογία των μικροδομών των υλικών που υπέστησαν διάβρωση σε διάλυμα DHS, δεν είναι πολύ διαφορετική από εκείνη των υλικών που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl. Οι οπές για τη μονολιθική μήτρα έχουν σχήμα «V», ενώ οι οπές των σύνθετων είναι μεγαλύτερες και πιο εκτεταμένες. Στο σύνθετο Al6060-5TiC παρατηρούνται κάποιες οπές στα συσσωματώματα των TiC λόγω γαλβανικών κελιών μεταξύ της περιοχής πλούσιας σε TiC και της φτωχής (ελεύθερης ουσιαστικά) σε TiC περιοχής. Αυτό δεν έχει να κάνει με το σύνθετο Al-TiC αλλά με το σημαντικό διαφορισμό των σωματιδίων TiC στη μήτρα Al. Τα TiC σωματίδια του σύνθετου Al6060-15TiC, δεν έχουν επηρεαστεί από το διάλυμα DHS. Παρόλα αυτά όμως λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής τους, εμφανίζονται ρωγμές στο εσωτερικό της μήτρας στις διεπιφάνειες των μεγάλων συσσωματωμάτων με τη μήτρα. Παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, έδειξαν πως το διάλυμα επηρέασε τη μήτρα Al αφήνοντας τα σωματίδια TiC και τις ενδομεταλλικές φάσεις Fe-Si ανεπηρέαστες (Εικόνα 9.3.6 α-γ).



Εικόνα 9.3.6 Εικόνες των διαβρωμένων επιφανειών των υλικών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε BSE mode. **α)** Al6060 μονολιθικό, **β)** Al6060-5TiC και **γ)** Al6060-15TiC

Ο μηχανισμός διάβρωσης στα σύνθετα Al6060-TiC συνδέεται με:

- ενδομεταλλικά βελονοειδή κατακρημνίσματα κυρίως τύπου Al-Fe-Si, τα οποία είναι καθοδικότερα προς το Al, με αποτέλεσμα τη διάλυση του Al στη διεπιφάνεια και το σχηματισμό οπών
- ανομοιομορφία κατανομής σωματιδίων TiC στο Al, με συνέπεια τη δημιουργία γαλβανικών κελιών μεταξύ περιοχών υψηλής συγκέντρωσης TiC και περιοχών ουσιαστικά ελεύθερων TiC. Το αποτέλεσμα είναι η διάλυση του Al στα όρια των 2 περιοχών (Εικόνα 9.3.5β)
- η ανομοιομορφία της κατανομής έχει οδηγήσει και σε συγκεντρώσεις σωματιδίων TiC με φτωχή συνοχή με το Al με συνέπεια τη διάλυση του Al στην περιφέρεια των σωματιδίων TiC (Εικόνα 9.3.5 β και γ)

Πάντως η ομοιότητα των μορφών των καμπύλων και των τιμών ρευμάτων-δυναμικών των ποτενσιοδυναμικών καμπύλων υποδεικνύουν ότι οι επιπτώσεις του διαφορισμού της φάσης ενίσχυσης είναι εντοπισμένες και δεν επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά της συνολικής εκτεθειμένης επιφάνειας.

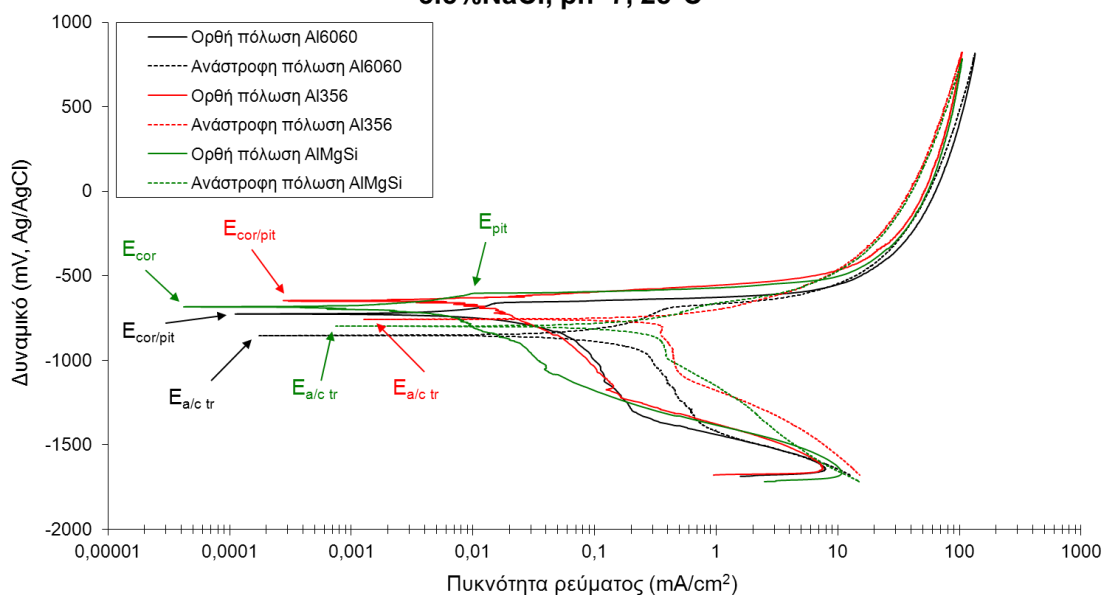
9.4 Σύγκριση των κυκλικών καμπύλων πόλωσης ανάλογα τον τύπο της μήτρας των υλικών

9.4.1 Μονολιθικά υλικά Al6060, Al356 και AlMgSi

Στα διαγράμματα που ακολουθούν γίνεται μια προσπάθεια σύγκρισης της συμπεριφοράς των μονολιθικών υλικών σε διάλυμα NaCl, Εικόνα 9.4.1 και σε διάλυμα DHS, Εικόνα 9.4.2.

Το AlMgSi εμφανίζει E_{pit} ελαφρώς υψηλότερο κατά ~80 mV από το E ανοικτού κυκλώματος, υποδεικνύοντας ανοδική διάλυση πριν τη διάβρωση οπών πιθανόν λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των ευτηκτικών κατακρημνισμάτων Mg_2Si . Κατα τ'άλλα, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά και των 3 υλικών είναι παρόμοια, υποδεικνύοντας ότι το νέο κράμα AlMgSi όχι μόνο δεν υστερεί (από πλευράς συμπεριφοράς στη διάβρωση τουλάχιστον) από τα 2 κράματα του Al με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών, αλλά ίσως υπερτερεί ελαφρώς, όπως δείχνει το υψηλότερο E_{pit} και η σταθεροποίηση των ρευμάτων σε μικρότερες τιμές (κατά την ορθή πόλωση). Οι καμπύλες της Εικόνας 9.4.1, επιδεικνύουν μια καλύτερη συμπεριφορά για τις μήτρες Al356 και AlMgSi σε σχέση με τη μήτρα Al6060, αφού οι καμπύλες των δύο αυτών κραμάτων είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά. Η μήτρα AlMgSi δείχνει να είναι ελαφρώς πιο ανθεκτική σε διάβρωση σε σχέση με τις άλλες δύο μήτρες

Κυκλική πόλωση, μονολιθικές μήτρες Al6060, Al356 και AlMgSi, 1M 3.5%NaCl, pH=7, 25°C



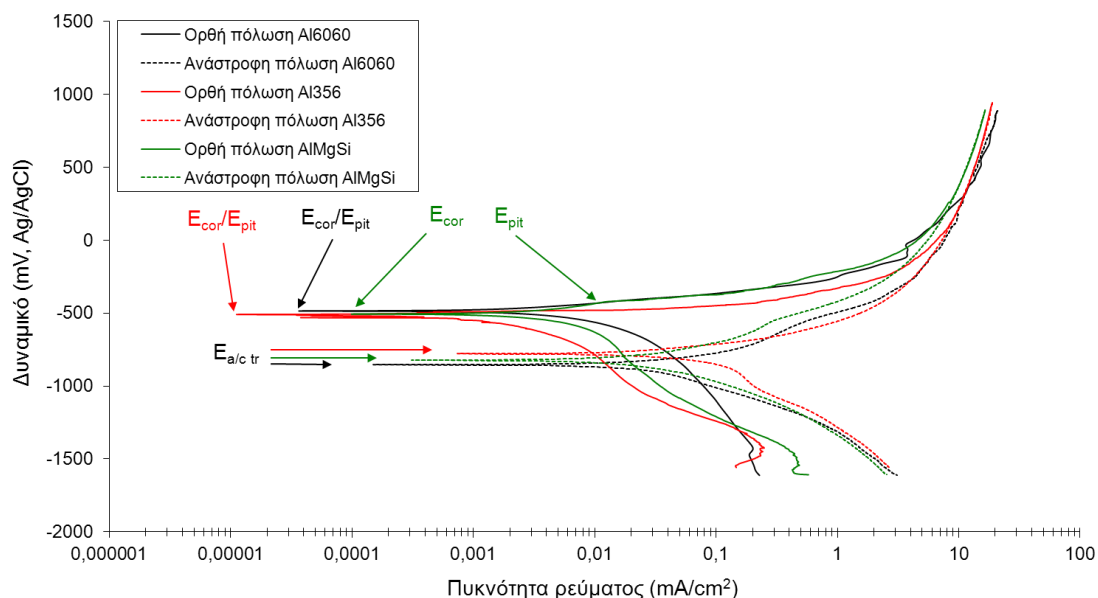
Εικόνα 9.4.1. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των μονολιθικών υλικών Al6060, Al356 και AlMgSi, σε διάλυμα 3.5% NaCl

Πίνακας 9.4.1 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα μονολιθικά υλικά, σε διάλυμα 3.5% NaCl

	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 683	- 646	- 726
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	- 605	»	»

Οι μεγαλύτερες τιμές των ηλεκτροχημικών δυναμικών στον ηλεκτρολύτη DHS σε σχέση με το 3.5% NaCl οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση Cl⁻ που υπερτερεί του μικρότερου pH στην αύξηση του E_{pit} (Εικόνα 9.4.2)

Κυκλική πόλωση, μονολιθικές μήτρες Al6060, Al356 και AlMgSi, DHS, pH=5, 25°C



Εικόνα 9.4.2. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των μονολιθικών υλικών Al6060, Al356 και AlMgSi, σε διάλυμα DHS.

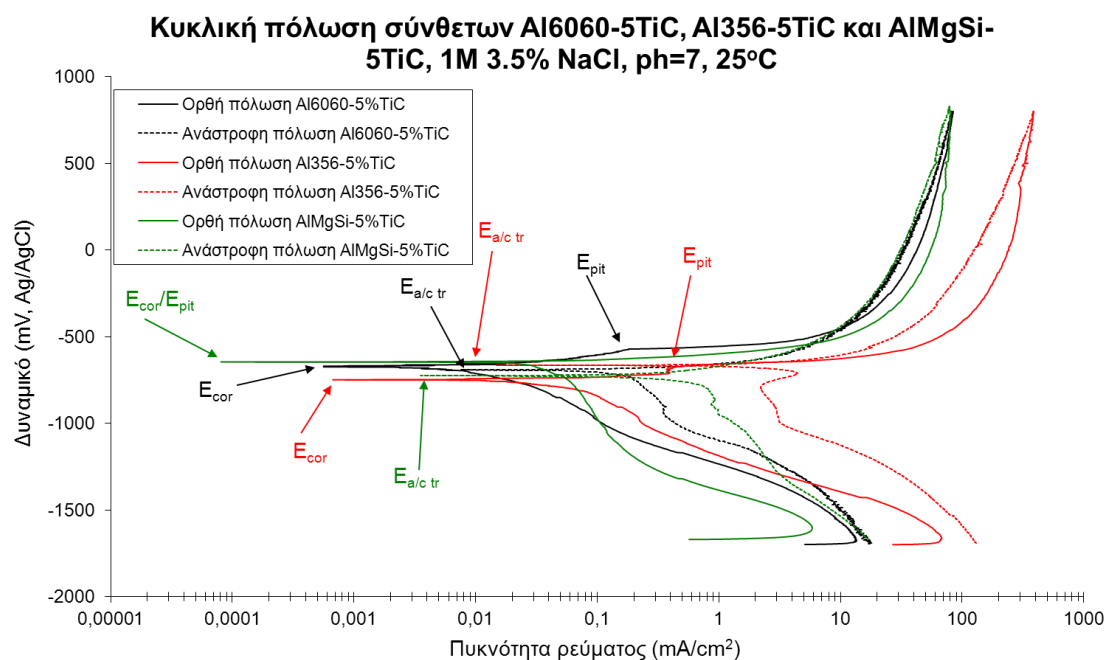
Πίνακας 9.4.2 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα μονολιθικά υλικά, σε διάλυμα DHS

	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 507	- 509	- 485
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	- 425	»	»

9.4.2 Σύνθετα Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC

Οι καμπύλες πόλωσης των σύνθετων υλικών Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC, σε διαλύματα 3.5 % NaCl και DHS, παρουσιάζονται στις Εικόνες 9.4.3 και 9.4.4, αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 9.4.3, το σύνθετο Al6060-5TiC, εμφανίζεται να είναι το πιο ανθεκτικό στη διάβρωση καθώς η καμπύλη του βρίσκεται αριστερότερα των άλλων δύο σύνθετων. Επίσης η καμπύλη του σύνθετου AlMgSi-5TiC είναι μετατοπισμένη αριστερότερα της καμπύλης του σύνθετου Al356-5TiC, ενώ και το δυναμικό E_{pit} του AlMgSi-5TiC είναι πιο ανοδικό από το E_{pit} του Al356-5TiC καθιστώντας έτσι το AlMgSi-5TiC σύνθετο ανθεκτικότερο στη διάβρωση.



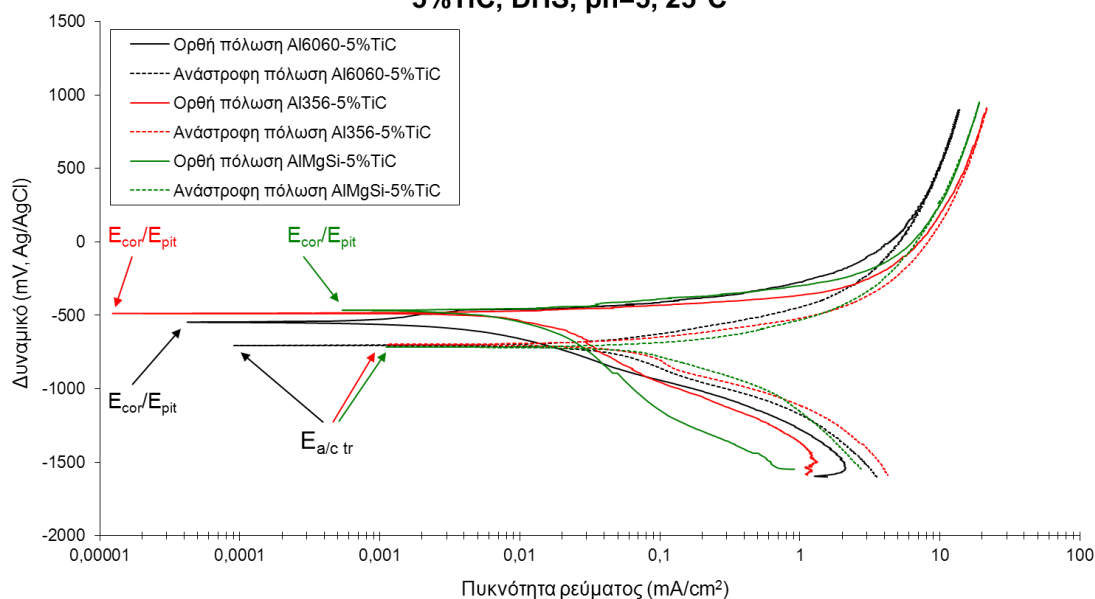
Εικόνα 9.4.3. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των σύνθετων Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Πίνακας 9.4.3 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα σύνθετα με 5% TiC, σε διάλυμα 3.5% NaCl

	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 645	- 749	- 670
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	- 682	- 571

Όπως και στην περίπτωση της συμπεριφοράς της διάβρωσης των μονολιθικών μήτρων στο διάλυμα DHS, έτσι και οι καμπύλες πόλωσης των σύνθετων με 5 vol% TiC, εμφανίζουν μια σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά (Εικόνα 9.4.4). Τα E_{pit} των τριών σύνθετων βρίσκονται στα ίδια επίπεδα τιμών (Πίνακας 9.4.4).

Κυκλική πόλωση, σύνθετα Al6060-5%TiC, Al356-5%TiC και AlMgSi-5%TiC, DHS, pH=5, 25°C



Εικόνα 9.4.4. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των σύνθετων Al6060-5TiC, Al356-5TiC και AlMgSi-5TiC, σε διάλυμα DHS.

Πίνακας 9.4.4 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα σύνθετα με 5% TiC, σε διάλυμα DHS

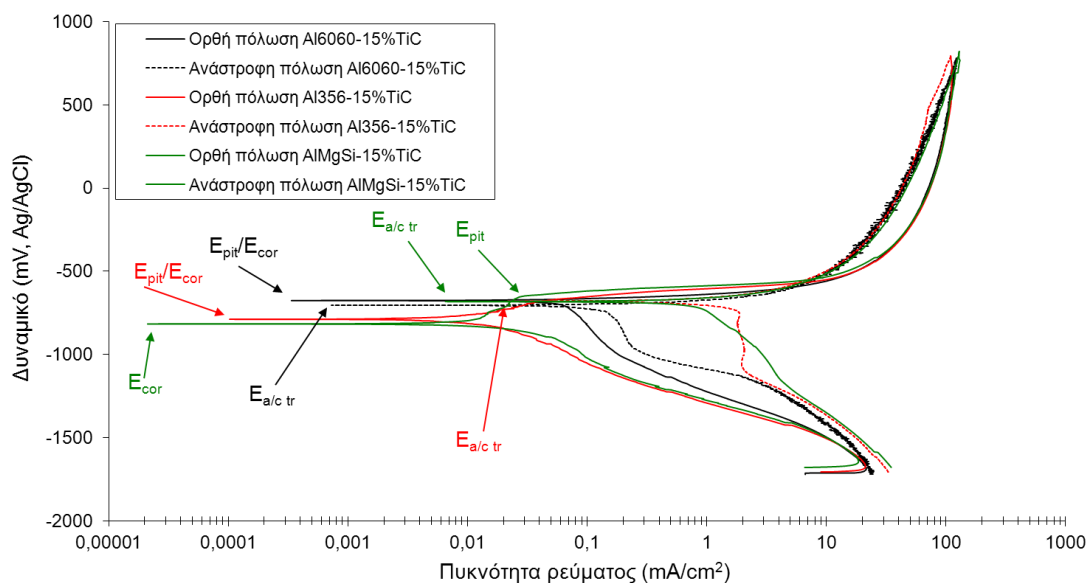
	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 450	- 487	- 546
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	»	»

9.4.3 Σύνθετα Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC

Οι καμπύλες πόλωσης των σύνθετων υλικών Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC, σε διαλύματα 3.5 % NaCl και DHS, παρουσιάζονται στις Εικόνες 9.4.5 και 9.4.6, αντίστοιχα.

Από τις καμπύλες της Εικόνας 9.4.5, προκύπτει πως τα σύνθετα Al6060-15TiC και Al356-15TiC, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση, ενώ το σύνθετο AlMgSi-15TiC εμφανίζεται ως πιο επιδεκτικό στη διάβρωση καθώς η καμπύλη του είναι μετατοπισμένη δεξιότερα των άλλων δύο σύνθετων.

Κυκλική πόλωση σύνθετων Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC, 1M 3.5% NaCl, pH=7, 25°C



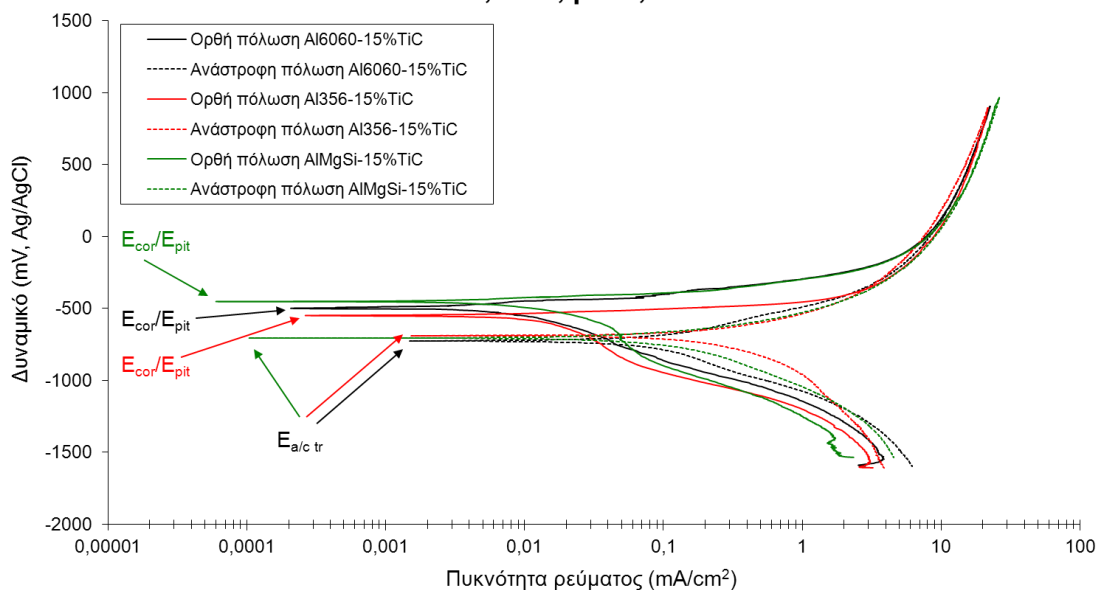
Εικόνα 9.4.5. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των σύνθετων Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC, σε διάλυμα 3.5 % NaCl

Πίνακας 9.4.5 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα σύνθετα με 15% TiC, σε διάλυμα 3.5% NaCl

	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 817	- 722	- 676
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	- 648	»	»

Η συμπεριφορά των σύνθετων με 15 vol% TiC στο διάλυμα DHS είναι περίπου ίδια, όπως έχει αναφερθεί και για τα προηγούμενα υλικά όταν βρέθηκαν στο ίδιο διάλυμα (Εικόνα 9.4.6). Ωστόσο, θα μπορούσε να τονιστεί πως το σύνθετο AlMgSi-15TiC παρουσιάζει ελαφρώς ευγενέστερο E_{pit} από τα άλλα δύο σύνθετα.

Κυκλική πόλωση, σύνθετα Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC, DHS, pH=5, 25°C



Εικόνα 9.4.6. Καμπύλες κυκλικής πόλωσης των σύνθετων Al6060-15TiC, Al356-15TiC και AlMgSi-15TiC, σε διάλυμα DHS .

Πίνακας 9.4.6 Τιμές κρίσιμων ηλεκτροχημικών δυναμικών για τα σύνθετα με 15% TiC, σε διάλυμα DHS

	AlMgSi	Al356	Al6060
E_{cor} (mV, Ag/AgCl)	- 452	- 548	- 499
E_{pit} (mV, Ag/AgCl)	»	»	»

Από τις καμπύλες των κυκλικών πολώσεων όλων των υλικών που προηγήθηκαν συμπερασματικά προκύπτει ότι οι ηλεκτροχημικές καμπύλες είναι παρόμοιες σε μορφή και σε τιμές ηλεκτροχημικών μεγεθών, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός διάβρωσης είναι ο ίδιος για όλα τα υλικά ανεξαρτήτου μήτρας. Επικρατέστερος μηχανισμός διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών στις διεπιφάνειες με τα ενδομεταλλικά κατακρημνίσματα (Mg_2Si : ανοδικότερα, Al-Fe-Si: καθοδικότερα) και τα καθοδικότερα του Al κατακρημνίσματα πυριτίου. Οι διεπιφάνειες Al-TiC δεν επηρεάζουν σημαντικά τη διάβρωση καθότι εμφανίζουν υψηλή συνοχή (όπως φάνηκε από τις SEM παρατηρήσεις, υψηλό ποσοστό TiC οδηγεί σε μείωση του μικροσυστατικού Al- Mg_2Si και συνεπώς περιορισμό της διάβρωσης Mg_2Si . Από την άλλη συσσωμάτωση του TiC οδήγησε σε διεπιφάνειες Al-TiC χαμηλής συνοχής). Η

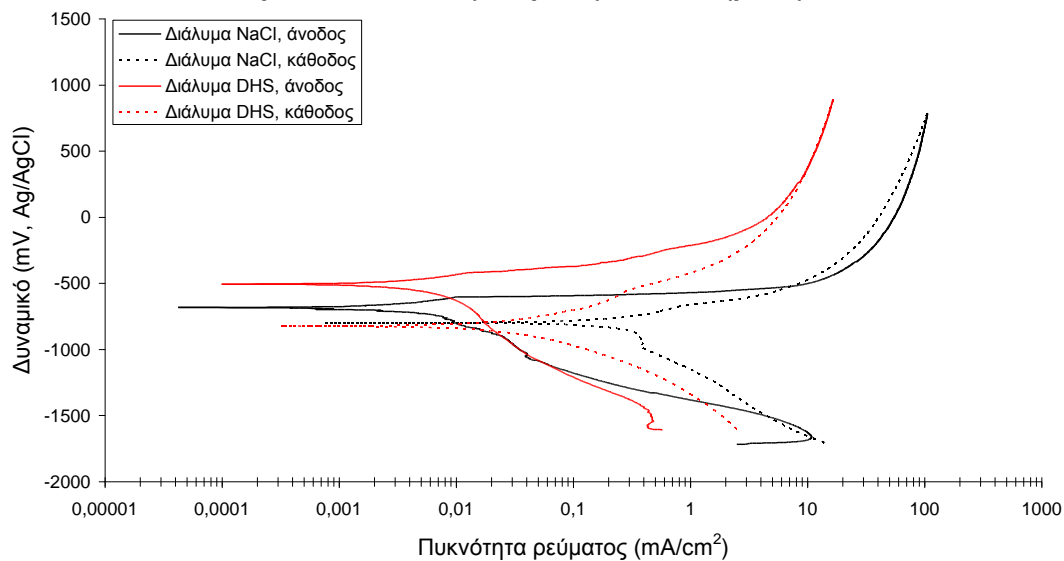
μοναδική περίπτωση που επηρεάζουν (αλλά σε τοπικό επίπεδο) είναι αυτή του Al6060 λόγω της ανομοιογένειας στην κατανομή. Επίσης καταγράφεται πως τα υλικά που διαβρώθηκαν σε διάλυμα DHS παρουσίασαν μικρότερα E_{pit} λόγω της απουσίας επιθετικών Cl^- μέσα στο διάλυμα, σε αντίθεση με το διάλυμα του 3.5% NaCl. Τέλος το κράμα AlMgSi παρουσίασε ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση οπών, πιθανώς λόγω της μορφολογίας του “chinese script” που ευνοεί τη γενική διάβρωση.

9.5 Επίδραση διαβρωτικού μέσου

Στα παρακάτω διαγράμματα πραγματοποιείται μια προσπάθεια σύγκρισης της επίδρασης των διαβρωτικών μέσων (διαλύματα NaCl και DHS) για τον ίδιο τύπο υλικών.

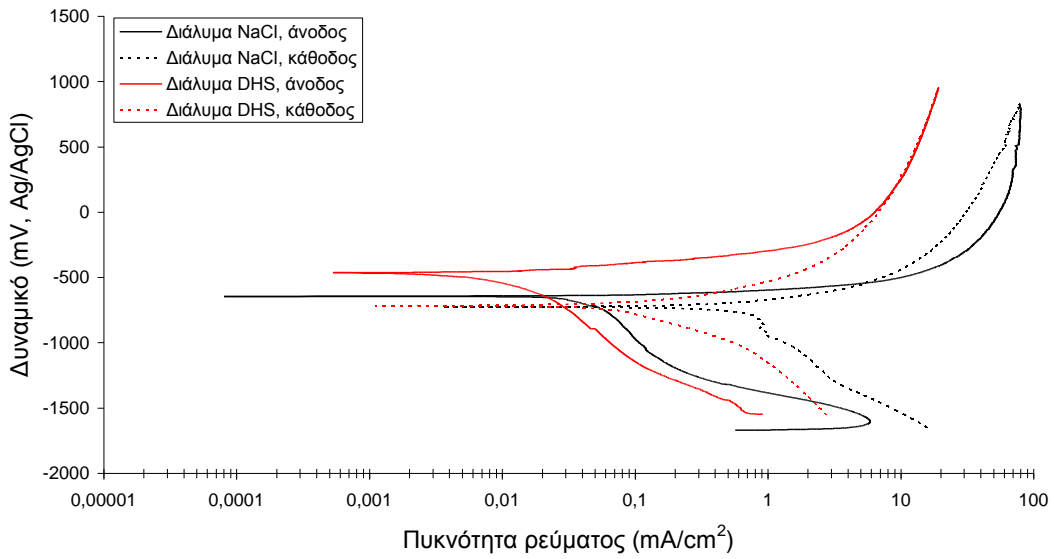
9.5.1 AlMgSi μονολιθικής μήτρας και σύνθετα

Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του AlMgSi μονολιθικής μήτρας σε διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C



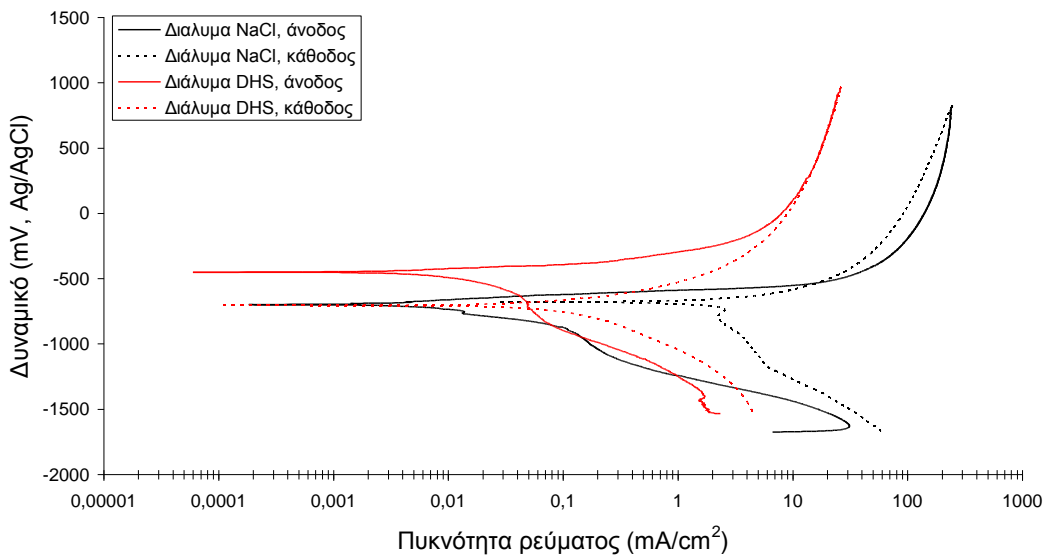
Εικόνα 9.5.1

**Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου AlMgSi-5TiC σε
διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C**



Εικόνα 9.5.2

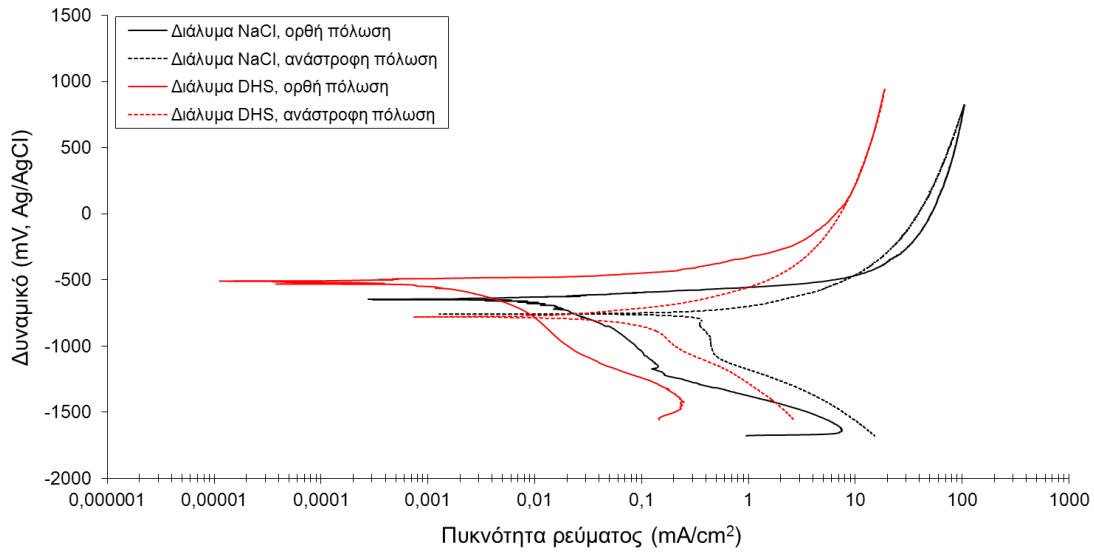
**Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου AlMgSi-15TiC σε
διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C**



Εικόνα 9.5.3

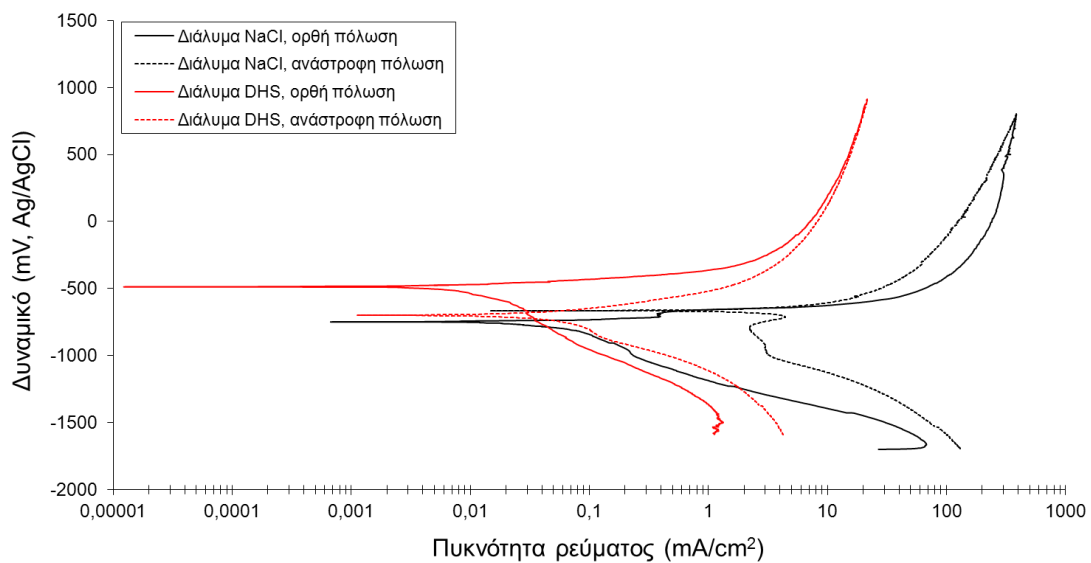
9.5.2 ΑΙ356 μονολιθικής μήτρας και σύνθετα

Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του ΑΙ356 μονολιθικής μήτρας σε διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C



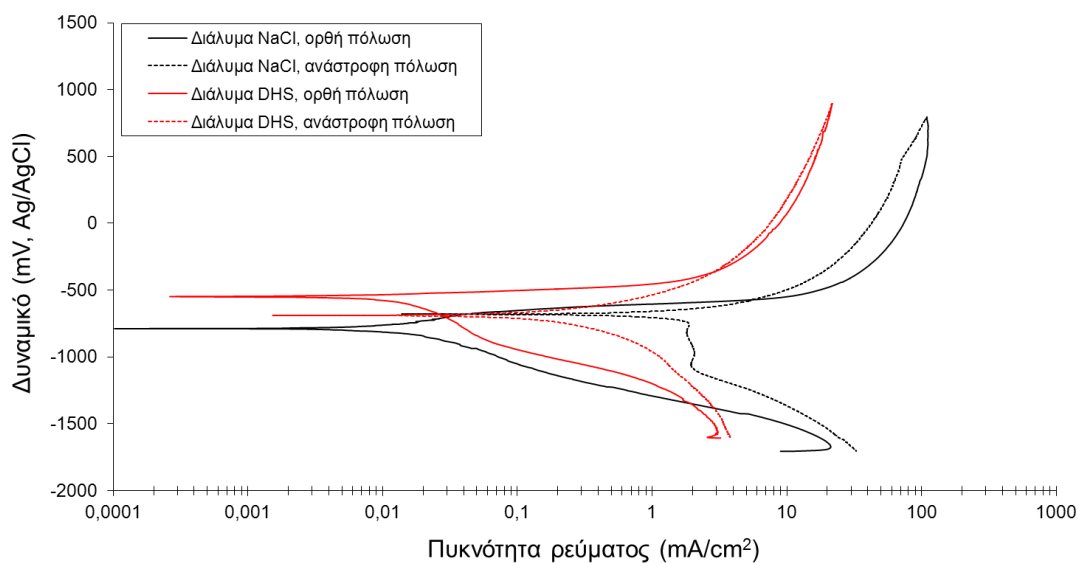
Εικόνα 9.5.4

Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου ΑΙ356-5TiC σε διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C



Εικόνα 9.5.5

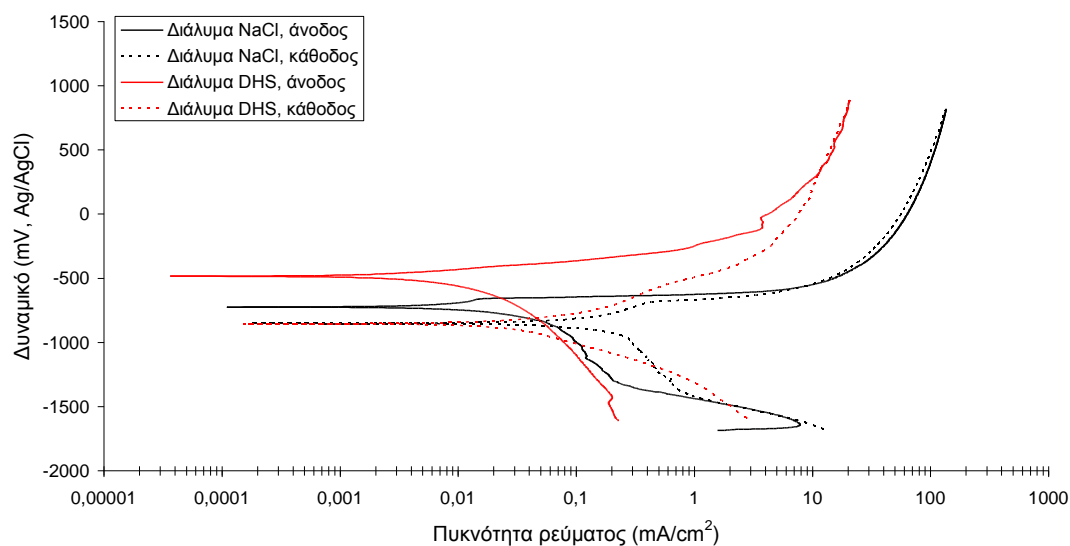
Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου Al356-15TiC σε διαλύματα 3.5% NaCl (1M, ρh=7) και DHS (ρh=5), 25 °C



Εικόνα 9.5.6

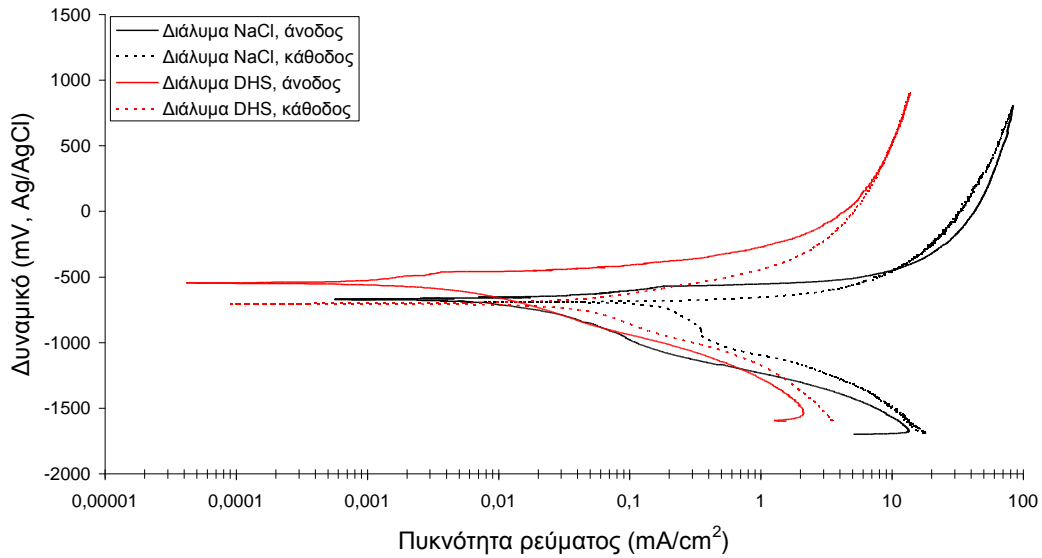
9.5.3 Al6060 μονολιθικής μήτρας και σύνθετα

Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του Al6060 μονολιθικής μήτρας σε διαλύματα 3.5% NaCl (1M, ρh=7) και DHS (ρh=5), 25 °C



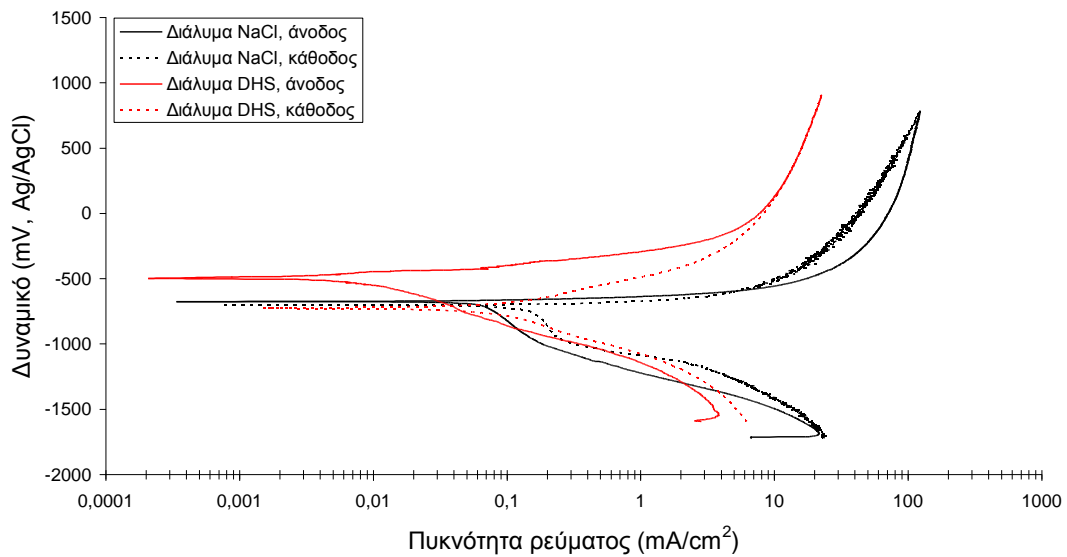
Εικόνα 9.5.7

**Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου Al6060-5TiC σε
διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C**



Εικόνα 9.5.8

**Σύγκριση κυκλικών πολώσεων του σύνθετου Al6060-15TiC σε
διαλύματα 3.5% NaCl (1M, pH=7) και DHS (pH=5), 25 °C**



Εικόνα 9.5.9

Από τις Εικόνες 9.5.1 ως 9.5.9 γίνεται φανερή η καλύτερη συμπεριφορά όλων των δοκιμίων στο περιβάλλον διαλύματος DHS. Παρότι το διάλυμα DHS έχει χαμηλότερο pH από το διάλυμα 3.5% NaCl, η συγκέντρωση του σε επιθετικά/επικίνδυνα ιόντα (κυρίως Cl⁻) είναι μικρότερη. Έτσι, το κρίσιμο δυναμικό έναρξης οπών στο διάλυμα DHS είναι μεγαλύτερο από το κρίσιμο δυναμικό οπών στο διάλυμα του 3.5% NaCl. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις των

Εικόνων 9.5.1-9.5.9 το δυναμικό οπών συμπίπτει με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, οπότε έτσι εξηγείται το πάντα υψηλότερο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για τις περιπτώσεις πόλωσης στο διάλυμα DHS σε σχέση με το διάλυμα 3.5% NaCl. Επίσης, οι καμπύλες πόλωσης στο διάλυμα DHS είναι μετατοπισμένες σε μικρότερα i σε σχέση με την καμπύλη πόλωσης στο διάλυμα 3.5% NaCl υποδεικνύοντας τη μικρότερη έκταση των φαινομένων των οπών στο διάλυμα DHS.

10 Συμπεράσματα

Εν κατακλείδι από τις παρατηρήσεις των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Στερεοποίηση μεταλλικής μήτρας

- Άλατα αλογόνων KBF_4 χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας αλουμινίου, συμβάλλοντας μέσω του σχηματισμού υγρής σκωρίας, στη διάλυση του στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνεια του τηγμένου αλουμινίου.
- Σύνθετο υλικό Al-TiC-AlB_2 παρασκευάστηκε επιτυχώς με την τεχνική της χύτευσης και την παράλληλη χρήση αλάτων αλογόνων KBF_4 ως παράγοντες παροχής B στο κράμα και ως παράγοντες βελτίωσης της διαβροχής του κράματος.
- Η αντίδραση του KBF_4 με το τηγμένο Al οδήγησε την κατακρήμνιση λεπτόκοκκων φάσεων AlB_2 στη μήτρα Al, αλλά και στο σχηματισμό σκωρίας με βάση το KAlF_4 , η οποία διέλυσε το επιφανειακό στρώμα οξειδίων και κατέστησε επιτυχή την ενσωμάτωση των σωματιδίων ενίσχυσης TiC στην τηγμένη μήτρα Al.
- Δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αντιδραστικότητα μεταξύ TiC και Al.
- Καθίζηση των σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε φάσεις υψηλού κλάσματος όγκου TiC στον πυθμένα του χωνευτηρίου.
- Με την τεχνική της απευθείας χύτευσης (απευθείας προσθήκη αλάτων και σωματιδίων ενίσχυσης στο τήγμα) και την τεχνική της διαλυτοποίησης ενός “master composite” (προσθήκη ενός σύνθετου Al-υψηλής συγκέντρωσης vol% TiC) με την παράλληλη χρήση άλατος KBF_4 παρασκευάστηκαν σύνθετα μεταλλικής μήτρας Al6060, Al356, Al319, Al-7Mg-5Si, Al-20Cu και Al-20CuNi με προσθήκη 5 και 15 vol% TiC.

- Η χρήση του KBF_4 και η απουσία εκτενούς μηχανικής ανάδευσης του τήγματος συντέλεσαν στην ανάδειξη των πραγματικών διαβροχικών χαρακτηριστικών της τηγμένης μήτρας και της κεραμικής φάσεις ενίσχυσης, κατά την παρασκευή των σύνθετων.
- Η κατανομή των σωματιδίων χαρακτηρίζεται σχετικά ομοιογενής (τουλάχιστον για ποσοστά ενίσχυσης 5 vol% TiC), αποτελούμενη τόσο από μεμονωμένα σωματίδια όσο και από συσσωματώματα αυτών.
- Μεμονωμένα σωματίδια ενίσχυσης εντοπίστηκαν στο εσωτερικό των κόκκων αλλά και στα όρια αυτών, ενώ τα συσσωματώματα των σωματιδίων εντοπίστηκαν στα όρια των κόκκων και στις τελευταία στερεοποιημένες περιοχές. Σε περιπτώσεις κραμάτων με πολλά κραματικά στοιχεία (βλ. Al319), τα συσσωματώματα των σωματιδίων συνδέονται με το σχηματισμό και την ανάπτυξη διαφόρων ενδομεταλλικών και άλλων ευτηκτικών φάσεων.
- Η τοποθέτηση των σωματιδίων της κεραμικής φάσης ενίσχυσης στις μήτρες των σύνθετων, ερμηνεύτηκε με όρους της κρίσιμης ταχύτητας του μετώπου στερεοποίησης και της διαφοράς των θερμικών αγωγιμοτήτων μεταξύ κεραμικής φάσης ενίσχυσης και μεταλλικής μήτρας.
- Σύνθετα μήτρας Al-7Mg-5Si/(5-15) vol% TiC παρασκευάστηκαν με απευθείας χύτευση αλλά και με διαλυτοποίηση, με παράλληλη χρήση KBF_4 .
- Η μικροδομή του μονολιθικού κράματος συμφωνεί με τις προβλέψεις του ψευδοευτηκτικού διμερούς διαγράμματος φάσεων Al-Mg₂Si.
- Προσθήκη σωματιδίων TiC προκάλεσε σημαντική εκλέπτυνση των πρωτογενών κόκκων Al.
- Η χύτευση σύνθετου AlMgSi-TiC με διαλυτοποίηση ενός master composite μειώνει την έκταση των φάσεων Mg₂Si. Επιπρόσθετα, αλλάζει μορφολογικά το Mg₂Si μετατρέποντάς το από τη μορφολογία “chinese script” σε μορφολογία εκλεπτυσμένων

σωματιδίων. Τα σωματίδια TiC δρουν ως πυρηνοποιητές των φάσεων Mg₂Si.

Φθορά ολίσθησης

- Τα σωματίδια TiC μειώνουν το ρυθμό φθοράς της μονολιθικής μήτρας Al6060, Al356 και AlMgSi.
- Η μορφολογία του ίχνους φθοράς είναι παρόμοια σε όλα τα υλικά, παρουσιάζοντας ένα χαρακτηριστικό διαδοχικό σχηματισμό «λόφος-κοιλιάδα-λοφος». Η μορφολογία του σχηματισμού αλλάζει ελαφρώς μετά την προσθήκη TiC παραμένοντας ωστόσο, κοινή σε όλα τα σύνθετα.
- Το μέγεθος των θραυσμάτων φθοράς αλλάζει μορφολογικά αντιστρόφως ανάλογα με το ποσοστό ενίσχυσης στο σύνθετο. Τα θραύσματα φθοράς των μονολιθικών κραμάτων είναι ογκωδέστερα από εκείνα των σύνθετων. Ωστόσο, εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά για όλα τα υλικά ανεξαρτήτου τύπου μήτρας.
- Μελέτες στο ίχνος φθοράς και στα θραύσματα οδήγησαν στην ανάπτυξη και διατύπωση ενός μηχανισμού φθοράς που βασίζεται στην επιφανειακή οξείδωση και πλαστική παραμόρφωση, στη δημιουργία ρωγμών και στην ανάπτυξή τους ως την τελική τους αποκόλληση από το υλικό.
- Δεν παρατηρήθηκαν ενδείξεις σφοδρής φθοράς σε καμία περίπτωση των διαφορετικών υλικών

Ηλεκτροχημική διάβρωση

- Τα μονολιθικά υλικά AlMgSi, Al356 και Al6060 εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά, επομένως είναι δυνατό να ειπωθεί πως το νέο κράμα (ως προς τη σύνθεση) AlMgSi, δεν υστερεί από τα άλλα δύο κράματα τα οποία έχουν ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.
- Τα σύνθετα AlMgSi-5TiC, Al356-5TiC και Al6060-5TiC εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στην κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση.

- Τα σύνθετα AlMgSi-15TiC, Al356-15TiC και Al6060-15TiC εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στην κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση, με το σύνθετο AlMgSi-15TiC να είναι ελαφρώς ευγενέστερο.
- Η ομοιότητα στη μορφή των καμπύλων πόλωσης και οι παρόμοιες τιμές ηλεκτροχημικών μεγεθών δείχνουν παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης για όλα τα εξεταζόμενα υλικά ανεξαρτήτου ποσοστού ενίσχυσης TiC. Γεγονός που φανερώνει την εξάρτηση της διάβρωσης από τα κατακρημνίσματα της μονολιθικής μήτρας των υλικών και όχι από τη φάση ενίσχυσης. Η διάβρωση ξεκινάει από περιοχές πλούσιες σε Mg₂Si (στην περίπτωση της μήτρας AlMgSi), σε ευτηκτικό μικροσυστατικό Al-Si (στην περίπτωση της μήτρας Al356) και στη διεπιφάνεια Al-AlFeSi (στην περίπτωση της μήτρας Al6060) και όχι από στις διεπιφάνειες Al-TiC.
- Οι αρνητικοί βρόγχοι υστέρησης κατά την κυκλική πόλωση και η εξέταση με SEM έδειξαν ότι η επικρατούσα μορφή διάβρωσης είναι η διάβρωση οπών (στα υλικά με μήτρα Al356 περικρυσταλλική διάβρωση τοπικού χαρακτήρα).
- Εξέταση SEM επιβεβαίωσε τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα ως προς το ότι η προσθήκη του TiC σε υψηλά ποσοστά δεν επηρεάζει αρνητικά τη συμπεριφορά των υλικών στη διάβρωση. Σε όλες τις περιπτώσεις, η διάβρωση σχετίζεται με τις ενδομεταλλικές φάσεις που περιέχονται στη μικροδομή της μήτρας του αλουμινίου και όχι με τη φάση ενίσχυσης (TiC).
- Η ομοιότητα των καμπυλών πόλωσης για όλα τα υλικά μήτρας AlMgSi και Al356 φανερώνει τη συνεκτικότητα των διεπιφανειών Al-TiC και επομένως, την καλή διαβροχή που επιτεύχθηκε μεταξύ των διεπιφανειών της μεταλλικής μήτρας Al με τα κεραμικά σωματίδια ενίσχυσης TiC. Συνεπώς η μέθοδος χύτευσης (είτε με απευθείας προσθήκη των φάσεων ενίσχυσης είτε με διαλυτοποίηση ενός master composite) με τη χρήση αλάτων KBF₄ απουσία εκτεταμένης μηχανικής ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκε, κρίνεται επιτυχής. Σε περίπτωση μη συνεκτικότητας Al-TiC θα

προκαλούνταν η δημιουργία γαλβανικών κελιών μεταξύ των δύο φάσεων με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών καμπύλων ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς μεταξύ της μονολιθικής μήτρας και των σύνθετων, αλλά και μεταξύ των σύνθετων υλικών διαφορετικών ποσοστών ενίσχυσης.

- Η συμπεριφορά των υλικών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα NaCl και DHS αποκάλυψε πως το DHS παρότι έχει μικρότερο pH (pH=5) από το pH του NaCl (pH=7) εμφανίζεται ως πιο ήπιο διαβρωτικό μέσο, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης επιθετικών ιόντων (κυρίως Cl⁻). Οι καμπύλες πόλωσης είναι μετατοπισμένες σε μικρότερες τιμές πυκνοτήτων ρεύματος συγκριτικά με τις καμπύλες του NaCl, υποδεικνύοντας τη μικρότερη έκταση των φαινομένων διάβρωσης οπών στο διάλυμα DHS.

11 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

Η μελέτη των υλικών που παρουσιάστηκαν στην παρούσα διατριβή, δεν είναι δυνατόν να ολοκληρωθεί μέσα στα στενά πλαίσια μιας διδακτορικής διατριβής. Οι παρατηρήσεις που καταγράφηκαν και οι δυνατότητες των υλικών που παρήχθησαν, αφήνουν πολλά περιθώρια στον οποιοδήποτε ερευνητή να εμβαθύνει περισσότερο στην εξέταση των σύνθετων υλικών.

Οι γνώσεις και οι δυνατότητες που έχουν αποκτηθεί τις τελευταίες δεκαετίες παρέχουν ευκολίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην παρασκευή και χρήση νέων υλικών. Έτσι είναι ιδιαίτερα εύκολη η σχεδίαση και η παρασκευή νέων σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με διάφορες κραματικές συνθέσεις και κεραμικές φάσεις ενίσχυσης. Η τεχνική χύτευσης που χρησιμοποιήθηκε είναι αρκετά απλή και εύχρηστη και προσφέρει πολλά περιθώρια παραλλαγών όπως, τη χρήση διαφορετικής σύνθεσης αλάτων, τη χρήση εκτενούς μηχανικής ανάδευσης, την εφαρμογή διαδικασιών για επιταχυνόμενη ή επιβραδυνόμενη στερεοποίηση. Θερμικές κατεργασίες των υλικών σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής αλλά και τρόπους απόψυξης, είναι πιθανόν να οδηγήσουν στην κατακρήμνιση νέων φάσεων μέσα στη μικροδομή της μήτρας των σύνθετων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η οποιαδήποτε αλληλεπίδραση αυτών των φάσεων με τις κεραμικές φάσεις ενίσχυσης. Η αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού μετά από κάθε αλλαγή στη μικροδομή του θεωρείται δεδομένη και αποτελεί πάντα ένα ξεχωριστό πεδίο έρευνας.

Γενικότερα οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών αποτελούν την ταυτότητα ενός υλικού και είναι αυτές που καθορίζουν τη χρησιμότητά. Όταν μάλιστα πρόκειται για σύνθετα υλικά που προέρχονται από διαφορετικού τύπου πρόδρομα υλικά με τις δικές τους ιδιαιτερότητες, τότε η μελέτη των νέων μηχανικών ιδιοτήτων που προκύπτουν κρίνεται άκρως απαραίτητη και ενδιαφέρουσα. Μελέτη αντοχής στον εφελκυσμό, στην κάμψη, στην κρούση, στον ερπυσμό, στην εργοδιάβρωση κ.α. μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τις δυνατότητες του νέου υλικού. Η κάθε παράμετρος κατά τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, έχει τη δικιά της σημασία και οι αλλαγές που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν, αποκαλύπτουν νέες συμπεριφορές για τα

υλικά. Συγκεκριμένα, στην παρούσα έρευνα οι παράμετροι στις μετρήσεις της φθοράς ήταν κάθε φορά σταθερές. Όμως, μετρήσεις σε διαφορετικές ταχύτητες και αποστάσεις ολίσθησης, κάτω από διαφορετικά εφαρμοζόμενα φορτία και μεταξύ διαφορετικών αντίμαχόμενων επιφανείων με τη χρήση ή όχι λιπαντικών μέσων κ.α. αναφέρονται στην παγκόσμια βιβλιογραφία και κάθε φορά δίνουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Τέλος η χρησιμοποίηση των σύνθετων υλικών σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές απαιτεί την πειραματική εξέταση των σύνθετων υλικών σε διαφορετικές συνθήκες ηλεκτροχημικής διάβρωσης, σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα και ατμόσφαιρες.

12 Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά – Συνέδρια

Από την παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψαν οι παρακάτω δημοσιεύσεις σε παγκοσμίως γνωστά επιστημονικά περιοδικά

- A.E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, V. Poulas, H. Mavros, Casting based production of Al-TiC-AlB₂ composite material through the use of KBF₄ salt, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 20, 2011, 198-202
- A.E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, H. Mavros, Solidification behavior of ceramic particle reinforced Al-alloy matrices, *Journal of Materials Science*, vol. 45, num. 8 2010, 2165-2173
- A.E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, T. Tsiligiannis, H. Mavros, Solidification observations of dendritic cast Al alloys reinforced with TiC particles, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol.19, 2010, 1268-1275
- A.E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Geogratis, V. Poulas, H Mavros, Microstructural observations in a cast Al-Si-Cu/TiC composite, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 19, 2010, 585-590
- H. Mavros, A.E. Karantzalis, A. Lekatou, Solidification observations and sliding wear behavior of cast TiC particulate-reinforced AlMgSi matrix composites, *Journal of Composite Materials*, 2012, DOI: 10.1177/0021998312454901
- 4/5-11-2010 Θεσσαλονίκη, 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, «Παραγωγή Al-TiC-AlB₂ Χυτού Σύνθετου Υλικού με τη Χρήση Αλάτων KBF₄», Η.Μαύρος, Α.Λεκάτου, Α.Ε.Καράντζαλης, Β.Πούλας, Ε.Γεωργάτης, Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Πολυτεχνική Σχολή, ΑΠΘ, Ελληνική Μεταλλουργική Εταιρεία (Ε.Μ.Ε.)
- 03-04-2009, Ημερίδα Ελληνικής Μεταλλουργικής Εταιρείας (Ε.Μ.Ε.) και Ελληνικής Κεραμικής Εταιρείας (Ε.Κ.Ε.).

«Συνδυασμός Μεταλλικών-Κεραμικών Υλικών σε Τεχνολογικές Εφαρμογές», Επιστημονικό και Τεχνολογικό Πάρκο Ηπείρου, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και Κεραμικών-Σύνθετων Υλικών, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

13 Βιβλιογραφία

- [1] Surappa MK. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities Sadhana. 2003;28:319-35.
- [2] Lloyd DJ, Lagace H, McLeod A, Morris PL. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites International Materials Review. 1999;39:1-24.
- [3] Surappa MK, Rohatgi PK. Preparation and properties of aluminium alloy ceramic particle composites Journal Materials Science. 1981;16:983-93.
- [4] Clyne TW. Metal Matrix Composites: Matrices and Processing. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001:1-15.
- [5] Srivatsan TS, Sudarshan TS, Lavernia EJ. Processing of discontinuously-reinforced metal matrix composites by rapid solidification. Process in Materials Science. 1995;39:317-410.
- [6] Boghosian S, Goda AA, Mediaas H, Ravlo W, Ostvold T. Oxide complexes in alkali-alkaline-earth chloride melts. Acta Chemica Scandinavica - Series A. 1991;45:145-52.
- [7] Mediaas H, Vindstad JF, Ostvold T. Solubility of MgO in mixed chloride-fluoride melts containing MgCl₂. Acta Chemica Scandinavica - Series A. 1997;51:204-14.
- [8] Kennedy AR, Karantzalis AE, Wood JV, Ellis JD, Kellie JLF. Metal matrix composites. GB 2316092A ed1998.
- [9] Kennedy AR, Karantzalis AE. The incorporation of ceramic particles into molten aluminium and the relationship to contact angle data. Materials Science Engineering A. 1999;264:122-9.
- [10] Kennedy AR, Karantzalis AE, Wyatt SM. The microstructure and the mechanical properties of TiC and TiB₂ reinforced cast metal matrix composites. Journal Materials Science. 1999;34:933-40.
- [11] Kennedy AR, Karantzalis AE. The grain refining action of TiB₂ and TiC particles added to Al by a stir-casting method. Materials Science Forum. 1996;217-222:253-8.
- [12] Karantzalis AE, Wyatt SM, Kennedy AR. The mechanical properties of Al-TiC metal matrix composites fabricated by a stir-casting technique. Materials Science Engineering A. 1997;237:200-7.
- [13] Birol Y. In situ synthesis of Al-TiC composites by reacting K₂TiF₆ and particulate graphite in molten aluminium. Journal of Alloys and Compounds. 2008;454:110-7.
- [14] Young DK, Setzer WC, Koch FP, Rapp RA, Pryor MJ, Jarrett N. Aluminium base alloy and method for preparing same. US Patent 5,415,708 ed1995.
- [15] Backerund L, Kiusalaas R, Klang H, Vader M, Noordegraaf J, Nagelvoort EHK. Method for production of master alloys for grain refining treatment of aluminium melts. US Patent 5,104,616 ed1992.
- [16] Davies P, Kellie JLF, Patron DP, Wood JV. Metal matrix alloys. US Patent 6,228,185 ed2001.
- [17] Fjellstend J, Jarforfs AEW. On the precipitation of TiB₂ in aluminum melts from the reaction of KBF₄ and K₂TiF₆. Materials Science Engineering A. 2005;413-414:527-32.
- [18] Fjellstend J, Jarforfs AEW, Svedsen L. Experimental analysis of the intermediary phases AlB₂, AlB₁₂ and TiB₂ in the Al-B and Al-Ti-B systems. Journal of Alloys and Compounds. 1999;283:192-7.
- [19] Birol Y. An improved practice to manufacture Al-Ti-B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. Journal of Alloys and Compounds. 2006;420:71-6.
- [20] Birol Y. Effect of the salt addition practice on the grain refining efficiency of Al-Ti-B master alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2006;420:207-12.

- [21] Birol Y. The effect of holding conditions in the conventional halide salt procession the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;427:142-7.
- [22] Birol Y. Production of A-Ti-B grain refining master alloys from B_2O_3 and K_2TiF_6 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;443:94-8.
- [23] Birol Y. Production of Al-Ti-B master alloys from Ti sponge and KBF_4 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;440:108-12.
- [24] Mahallaway NE, Taha MA, Jarfors AEW, Fredriksson H. On the reaction between aluminium K_2TiF_6 and KBF_4 . *Journal of Alloys and Compounds*. 1992;292:221-9.
- [25] Oh SY, Cornie JA, Russell KC. Wetting of ceramic particles with liquid aluminium alloys: Part II. *Metallurgical Materials Transactions A*. 1989;20:533-42.
- [26] Kelly A, Macmillan NH. *Strong Solid*. 3rd Edition ed. Oxford: Clarendon Press; 1986.
- [27] Chawla KK. *Composite Materials - Science and Processing* Springer; 1998.
- [28] Taya M, Arsenault RJ. *Metal matrix composites - Thermomechanical behaviour* 1989.
- [29] Mortensen A. *Proceedings of the 9th Riso International Symposium on Metallurgy and Material Science*. Riso National Laboratory, Riso, Roskilde, Denmark 1988. p. 141-56.
- [30] Wang N, Wang Z, Weatherly GC. Formation of magnesium aluminate (spinel) in cast SiC particulate-reinforced Al(A356) metal matrix composites. *Metallurgical Materials Transactions A*. 1992;23:1423-31.
- [31] Hashim J, Looney L, Hashmi MSJ. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *Journal Materials Processing Technology*. 2001;119:324-9.
- [32] Young T. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transaction of the Royal Society*. 1805;95:65-88.
- [33] Delannay F, Froyen L, Deruyttere A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites. *Journal Materials Science*. 1987;22:1-17.
- [34] Pai BC, Ramani G, Pillai RM, Satyanarayana KG. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *Journal Materials Science*. 1995;30:1903-92.
- [35] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. Wettability of SiO_2 and oxidized SiC by aluminium. *Materials Science Engineering A*. 1991;135:89-95.
- [36] Wang GE, Lannutti JJ. Static wetting of a liquid drop on a solid. *Journal Materials Science*. 1995;30:3171-8.
- [37] Asthana R, Tewari SN. Interfacial and capillary phenomena in solidification processing of metal-matrix composites. *Composites Manufacturing*. 1993;4:3-26.
- [38] Contreras A. Wetting of TiC by Al-Cu alloys and interfacial characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;311:159-71.
- [39] Froumin N, N.Frage, M.Polak, Dariel MP. Wetting phenomena in the TiC/(Cu-Al) system. *Acta Materialia*. 2000;48:1435-42.
- [40] Eustathopoulos N, Joud JC, Desre P, Hitcher JM. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys. *Journal Materials Science*. 1974;9.
- [41] Ray S. Casting of composite components. *Conference on Inorganic Matrix Composites*. Bangalore, India 1996. p. 69-89.
- [42] Zhou W, Xu ZM. Casting of SiC reinforced metal matrix composite. *Materials Processing Technology*. 1997;63:358-64.
- [43] Warren R, Anderson CH. Silicon carbide fibers and their potential for use in composite materials: Part II. *Composites Manufacturing*. 1984:101-11.
- [44] Himbeault DD, Varin RA, Piekarski K. *Proceedings of the International Symposium on Advances in Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites*. Halifax, Nova Scotia, Canada 1989. p. 312-24.

- [45] Tafto J, Kristiansen K, Westengen H, Nygard A, Borradaile JB, Karlsen DO. Proceedings of the International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites. Chicago 1988. p. 71-5.
- [46] Pai BC, Satyanarayana KG, Robi PS. Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibres. *Materials Science Letters*. 1992;11.
- [47] Stacey MH. Products and characterization of fibres for metal matrix composites. *Materials Science Technology*. 1986;4:227-31.
- [48] Ishikawa T, Tanaka J, Teranishi H, Okamura T, Hayase T. 1981.
- [49] Goddard DM. Report on graphite/magnesium castings. *Metal Progress*. 1984;125:49-53.
- [50] Pai BC, Rohatgi PK. Copper coating on graphite particles. *Materials Science Engineering A*. 1975;21:161-8.
- [51] Amateau MF. Progress in the development of graphite-aluminum composites using liquid infiltration technology. *Journal of Composite Materials*. 1976;10:279-97.
- [52] Aggour L, Fitzer E, Heym M. Thin coatings on carbon fibers as diffusion barriers and wetting agents in Al composites. *Thin Solid Films*. 1977;40:97-106.
- [53] Ray S. Casting of metal matrix composites. *Key Engineering Materials*. 1995;104:417-47.
- [54] Kobashi M, Choh T. The wettability and the reaction for SiC particle/Al alloy system. *Materials Science and Engineering A*. 1993;28:684-91.
- [55] Agarwala V, Dixit D. Fabrication of aluminum base composite by foundry technique. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1981;2:521-7.
- [56] Kimura Y, Umekawa S, Suzuki T. Compatibility between carbon fibre and binary aluminium alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1984;19:3107-15.
- [57] Levi CG, Abbashian CG, Mehrabia R. Interface interactions during fabrication of aluminum alloy-alumina fiber composites. *Metallurgical Metals Transactions A*. 1978;9:697-712.
- [58] Sukumaran K, Pillai SGK, Pillai RM, Kelukutty VS, Pai BC, Satyanarayana KG, et al. The effects of magnesium additions on the structure and properties of Al-7Si/10SiC composites. *Materials Science and Engineering A*. 1995;30:1469-73.
- [59] Manning CR, Gurganus TB. Wetting of binary aluminum alloys in contact with Be, B₄C and graphite. *American Ceramic Society*. 1969;52:115-9.
- [60] Mondolfo LF. *Aluminium Alloy: Structure and Properties* 1976.
- [61] Korolkov AM. *Casting Properties of Metal and Alloys*. 1963:26-8.
- [62] Hashim J, Looney L, Hasmi MSJ. The enhancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001;119:329-36.
- [63] Aguilar EA, Leon CA, A. Contreras, Lopez VH, Drew RAL, E. Badolla. Wetting and phase formation in TiC/Al-alloys assemblies. *Composites: Part A*. 2002;33:1425-9.
- [64] Ribes H, Dasilva R, Suery M, Breteau T. Effect of interfacial oxide layer in Al-SiC particle composites on bond strength and mechanical behaviour. *Materials Science Technology*. 1990;6:621-8.
- [65] Thanh LN, Suery M. Influence of oxide coating on chemical stability of SiC particles in liquid aluminium. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991;25:2781-6.
- [66] Clyne TW. Proceedings of ICCM-VI and ECCM-2. In: Elsevier, editor. Amsterdam 1987. p. 275-87.
- [67] Bardal A. Wettability and interfacial reaction products in the AlSiMg surface-oxidized SiC system. *Materials Science and Engineering A*. 1992;159:119-26.
- [68] Lopez VH, Kennedy AR. Flux-assisted wetting and spreading of Al on TiC. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298:356-61.

- [69] Stefanescu DM, Dhindaw BK, Kacar SA, Moitra A. Behavior of ceramic particles at the solid-liquid metal interface in metal matrix composites. *Metallurgical Transactions A*. 1988;19:2847-56.
- [70] Kennedy AR, Clyne TW. Particle pushing during solidification of metal matrix composites. *New Frontiers in Cast Metals*. 1991;4.
- [71] Wu Y, Liu H, Lavernia EJ. Solidification behaviour of Al-Si/SiC MMCs during wedge-mold casting. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994;24:825-43.
- [72] Lawrynowicz DE, Li B, Lavernia EJ. Particle penetration during spray forming and co-injection of Ni₃Al + B/Al₂O₃ intermetallic matrix composite. *Metallurgical And Materials Transactions B*. 1997;28:877-97.
- [73] Shibata H, Yin H, Yoshinaga S, Emi T, Suzuki M. In-situ observations of engulfment and pushing of non metallic inclusions in steel melt by advancing melt interface. *Iron & Steel Institute of Japan International*. 1998;38:149-57.
- [74] Hecht U, Rex S. in: *The Science and Engineering of Casting and Solidification*. In: Libris EL, editor. 2001. p. 53.
- [75] Mohanty PS, Samuel FH, Gruzleski JE. Experimental study base on pore nucleation by inclusions in aluminium castings. *AFS Transactions*. 1995;104:555-65.
- [76] Rumpf H. Particle adhesion. *Agglomeration*. 1977;77:97-130.
- [77] Bird RB. *Transport phenomena* 1970.
- [78] Vugt LV, Froyen L. Gravity and temperature effects on particle distribution in Al-Si/SiC composites. *Journal Materials Processing Technology*. 2000;104:133-45.
- [79] Kambakas K, Tsakirooulos P. Sedimentation casting of wear resistant metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*. 2006;435:187-93.
- [80] Drenchev L, Sobczak J, Sobczak N. Sedimentation phenomenon and viscosity of water-SiC suspension under gravity conditions - a water model study for composites synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002;197:203-12.
- [81] Juretzko FR, Dhindaw BK, Stefanescu DM, Sen S, Curreri PA. Particle engulfment and pushing by solidifying interfaces: Part I, ground experiments. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998;29:1691-7.
- [82] Stefanescu DM, Catalina AV, Juretzko FR, Mukherjee S, Sen S, Dhindaw BK. *Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology*. 2000:621.
- [83] Omenyi SN, Neumann AW. Thermodynamics aspects of particle engulfment by solidifying melts. *Journal Applied Physics*. 1976;47:3956-63.
- [84] Zubko AM, Lobanov VG, Nikonova VV. Reaction of foreign particles with a crystallization front. *Soviet Physics Crystallography*. 1973;18:239-41.
- [85] Stefanescu DM. *Science and engineering of casting solidification*. 2nd ed 2009.
- [86] Uhlmann DR, Chalmers B, Jackson KA. Interaction between particles and a solid-liquid interface. *Journal Applied Physics*. 1967;35:2986-94.
- [87] Körber C, Rau G, Cosman MD, Cravalho EG. Interaction of particles and a moving ice-liquid interface. *Journal Crystal Growth*. 1985;72:649-62.
- [88] Shangguan DK, Ahuja S, Stefanescu DM. An analytical model for the interaction between an insoluble particle and an advancing solid/liquid interface. *Metallurgical Transactions*. 1992;23:699-710.
- [89] Stefanescu DM, Phalniker RV, Pang H, Ahuja S, Dhindaw BK. A coupled force field-thermal field analytical model for the evaluation of the critical velocity for particle engulfment. *Iron & Steel Institute of Japan International*. 1995;35:700-7.
- [90] Han Q, Hunt JD. Redistribution of particles during solidification. *Iron & Steel Institute of Japan International*. 1995;35:639-99.

- [91] Kimura S, Nabeshima Y, Nakajima K, Mizoguchi S. Behaviour of non metallic inclusions in front of the solid-liquid interface in low carbon steels. *Metallurgical Materials Transactions A*. 2000;31:1013-22.
- [92] Catalina AV, Mukherjee S, Stefanescu DM. A model dynamic for the interaction between a solid particle and an advancing solid-liquid interface. *Metallurgical Materials Transaction A*. 2000;31:2559-69.
- [93] Mukherjee S, Stefanescu DM. Liquid convection effects on the pushing-engulfment transition of insoluble particles by a solidifying interface: Part I, Analytical calculation of the lift forces. *Metallurgical Materials Transactions A*. 2004;35:613-22.
- [94] Mukherjee S, Stefanescu DM. Liquid convection effects on the pushing-engulfment transition of insoluble particles by a solidifying interface: Part II, Numerical calculation of drag and lift forces on a particle in parabolic shear flow. *Metallurgical Materials Transactions A*. 2004;35:623-30.
- [95] Youssef YM, Dashwood RJ, Lee PD. Effect of clustering on particle pushing and solidification behaviour in TiB₂ reinforced aluminium PMMCs. *Composites A*. 2005;36:747-64.
- [96] Garvin JW, Yang Y, Udaykumar HS. Multiscale modelling of particle-solidification front dynamics, Part I: Methodology. *Journal Heat Mass Transfer*. 2007;50:2952-69.
- [97] Garvin JW, Yang Y, Udaykumar HS. Multiscale modelling of particle-solidification front dynamics, Part II: Pushing-engulfment transition. *Journal Heat Mass Transfer*. 2007;50:2969-80.
- [98] Stefanescu DM. The multidisciplinary facets of particle engulfment and pushing. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2007;60:79-86.
- [99] Asthana R, Tewari SN. Review: The engulfment of foreign particles by a freezing interface. *Materials Science and Engineering A*. 1993;28:5414-6.
- [100] Asthana R. Review: Reinforced cast metals. *Materials Science and Engineering A*. 1998;33:1679-99.
- [101] Garvin JW, Udaykumar HS. Drag on a particle being pushed by a solidification front and its dependence on thermal conductivities. *Journal of Crystal Growth*. 2004;267:724-38.
- [102] Garvin JW, Udaykumar HS. Particle solidification front dynamics using a fully coupled approach, part II: comparison of drag expressions. *Journal of Crystal Growth*. 2003;252:467-80.
- [103] Wilde G, Perepezko JH. Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification. *Materials Science and Engineering A*. 2000;283:25-38.
- [104] Kolbe M, Liu XR, Volkman T, Rostel R, Galenko PK, Eggeler G, et al. Interaction of solid ceramic particles with a dendritic solidification front. *Materials Science and Engineering A*. 2004;375:524-8.
- [105] Lierfeld T, Gandham P, Kolbe M, Schenk T, Singer HM, Eggeler G, et al. Particle incorporation in metallic melts during dendritic solidification - undercooling experiments under reduced gravity. *Materials Science and Engineering A*. 2007;449:689-92.
- [106] Rempel AW, Worster MG. Particle trapping at an advancing solidification front with interfacial - curvature effects. *Journal of Crystal Growth*. 2001;223:420-31.
- [107] Ramesh CS, Jagadeesh SK, Keshanamurthy R. Solidification studies on sand cast Al 6061-SiC composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;5095:5371-5.
- [108] Lierfeld T, Kolbe M, Eggeler G, Herlach DM. Interaction of small ceramic particles with a dendritic solidification front. *Advanced Engineering Materials*. 2008;10:547-54.
- [109] Garvin JW, Udaykumar HS. Particle solidification front dynamics using a fully coupled approach, part I: methodology. *Journal of Crystal Growth*. 2003;252:451-66.
- [110] Yemmou M, Azouni MA, Casses P. Thermal aspects of particle engulfment by a solidifying front. *Journal of Crystal Growth*. 1993;128:1130-7.

- [111] Rempel AW, Worster MG. The interaction between a particle and an advancing solidification front. *Journal of Crystal Growth*. 1999;205:14.
- [112] Premkumar MK, Chu MG. Synthesis of TiC particulates and their segregation during solidification in in-situ processed Al-TiC composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1993;24:2358-63.
- [113] Yaohui L, Zhenming H, Shufan L, Zhanchao Y. Distribution of Al₂O₃ particles in Al-4.5 Cu alloy composite and its influences on crystal growth. *Materials Science Letters*. 1993;12:254-7.
- [114] Kumar KCH, Chakraborti N, Lukas HL, Bodak O, Rokhlin L. Al-Mg-Si, thermodynamic properties, ternary alloy systems: phase diagram, crystallographic and thermodynamic data, light metal systems, part 32005.
- [115] Hecht U, Rex S. On the transition from pushing to engulfment during directional solidification of the particle reinforced aluminum based metal matrix composite. *Metallurgical Materials Transactions A*. 1997;28:867-72.
- [116] Sekhar JA, Trivedi R. *Solidification of Metal Matrix Composites: The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*; 1990.
- [117] Dutta B, Surappa MK. Directional dendritic solidification of a composite slurry: Part I. Dendrite morphology. *Metallurgical Materials Transactions A*. 1998;29:1319-29.
- [118] Mandal A, Murty BS, Chakraborty M. Sliding wear behaviour of T6 treated A356-TiB₂ in-situ composites. *Wear*. 2009;266:865-72.
- [119] Asta M, Beckermann C, Karma A, Kurz W, Napolitano R, Plapp M, et al. Solidification microstructures and solid-state parallels: recent developments, future directions, Overview no.146. *Acta Materialia*. 2009;57:941-71.
- [120] Blau PJ. Fifty years of research on the wear of metals. *Tribology International*. 1997;30:321-31.
- [121] Sanchez-Santana U, Rubio-Gonzalez C, Gomez-Rosas G, Ocana JL, Molpeceres C, Porro J, et al. Wear and friction of 6061-T6 aluminum alloy treated by laser shock processing. *Wear*. 2006;260:847-54.
- [122] Technology SS. Evaluating polymer wear and particulation for semiconductors and data storage. <http://www.gslb.cleanrooms.com/index/display/article-display/0723054128/articles/solid-state-technology/semiconductors/subsystems/2010/11/evaluating-polymer-wear-and-particulation-for-semiconductors-and.html>; ElectroIQ; 2010.
- [123] Sannino AP, Rack HJ. Dry sliding wear of discontinuously reinforced aluminium composites: review and discussion. *Wear*. 1995;189:1-19.
- [124] Uyyuru RK, Surappa MK, Brusethaug S. Effect of reinforcement volume fraction and size distribution on the tribological behaviour of Al-composite/brake pad tribocouple. *Wear*. 2006;260:1248-55.
- [125] Alpas AT, Zhang J. Effect of microstructure (particulate size and volume fraction) and counterface material on the sliding wear resistance of particulate-reinforced aluminium matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994;25:969-84.
- [126] Surappa MK, Prasad SV, Rohatgi PK. Wear and abrasion of cast Al-alumina particle composites. *Wear*. 1982;77:295-302.
- [127] Wang A, Rack HJ. Dry sliding wear in 2124 Al-SiCw/17-4 PH stainless steel systems. *Wear*. 1991;147:355-74.
- [128] Tu JP, Yang YZ. Tribological behaviour of Al₁₈B₄O₃₃-whisker reinforced hypoeutectic Al-Si-Mg-matrix composites under dry sliding conditions. *Composite Science Technology*. 2000;60:1801-9.
- [129] Bai M, Xue Q, Wang X, Wan Y, Liu W. Wear mechanism of SiC whisker-reinforced 2024 Al-alloy matrix composites in oscillating sliding wear tests. *Wear*. 1995;185:197- 202.

- [130] Alahelisten A, Bergman F, Olsson M, Hogmark S. On the wear of aluminium and magnesium metal matrix composites. *Wear*. 1993;165:221-6.
- [131] Jiang JQ, Tan RS, Ma AB. Dry sliding wear behaviour of Al₂O₃-Al composites produced by centrifugal force infiltration. *Materials Science Technology*. 1996;12:483-8.
- [132] Bindumadhavan PN, Wah HK, Prabhakar O. Dual particle size (DPS) composites: effect on wear and mechanical properties of particulate matrix composites. *Wear*. 2001;248:112-20.
- [133] Miyajima T, Iwai Y. Effects of reinforcements on sliding wear behaviour of aluminium matrix composites. *Wear*. 2003;255:606-16.
- [134] Mondal DP, Das S, Jha AK, Yegneswaran AH. Abrasive wear of Al alloy-Al₂O₃ particle composite: a study on the combined effect of load and size of abrasive. *Wear*. 1998;223:131-8.
- [135] Archard JF. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*. 1953;4:981-8.
- [136] Hamid AA, Ghosh PK, Jain SC, Ray S. The influence of porosity and particles content on dry sliding wear of cast in situ Al(Ti)-Al₂O₃(TiO₂) composite. *Wear*. 2008;265:14-27.
- [137] Kumar S, Balasubramanian V. Developing a mathematical model to evaluate wear rate of AA7075/SiC_p powder metallurgy composites. *Wear*. 2008;264:1026-34.
- [138] Martin A, Rodriguez J, Llorca J. Temperature effects on the wear behavior of particulate reinforced Al-based composites. *Wear*. 1999;225:615-20.
- [139] Hemanth J. Tribological behaviour of cryogenically treated B₄C_p/Al-12% Si composites. *Wear*. 2005;258:1732-44.
- [140] Uyyuru RK, Surappa MK, Brusethaug S. Tribological behavior of Al-Si-SiC_p composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions. *Tribology International*. 2007;40:365-73.
- [141] Gibson R, Clegg AJ, Das AA. Wear of cast Al-Si alloys containing graphite. *Wear*. 1984;95:193-8.
- [142] Zhang J, Alpas AT. Delamination wear in ductile materials containing second phase particles. *Materials Science and Engineering A*. 1993;160:25-35.
- [143] Wang Y, Rainforth WM, Jones H, Lieblisch M. Dry wear behaviour and its relation to microstructure of novel 6092 aluminium alloy-Ni₃Al powder metallurgy composite. *Wear*. 2001;251:1421-32.
- [144] Yu SY, Ishii H, Tohgo K, Cho YT, Diao D. Temperature dependence of sliding wear behaviour in SiC whisker or SiC particulate reinforced 6061 aluminum alloy composite. *Wear*. 1997;213:21-8.
- [145] Daoud A, Abou-Elkhair MT, Rohatgi P. Wear and friction behaviour of near eutectic Al-Si+ZrO₂ or WC Particle Composites. *Composites Science and Technology*. 2004;64:1029-41.
- [146] Gul F, Acilar M. Effect of the reinforcement volume fraction on the dry sliding wear behaviour of Al-10Si/SiC_p composites produced by vacuum infiltration technique. *Composites Science and Technology*. 2004;64:1959-71.
- [147] Chen R, Iwabuchi A, Shimizu T, Shin HS, Mifune H. The sliding wear resistance behaviour of NiAl and SiC particles reinforced aluminium alloy matrix composites. *Wear*. 1997;213:175-84.
- [148] Chaudhury SK, Singh AK, Sivaramakrishnan CS, Panigrahi SC. Wear and friction behaviour of spray formed and stir cast Al-2Mg-11TiO₂ composites. *Wear*. 2005;258:759-67.
- [149] Alpas AT, Zhang J. Effect of SiC particulate reinforcement on the dry sliding wear of aluminum-silicon alloys (A356). *Wear*. 1992;155:83-105.
- [150] Perrin C, Rainforth WM. The effect of alumina fibre reinforcement on the wear of an Al-4.3% Cu alloy. *Wear*. 1995;181:312-23.

- [151] Gomez-del-Rio T, Rico A, Garrido MA, Poza P, Rodriguez J. Temperature and velocity transitions in dry sliding wear of Al-Li/SiC composites. *Wear*. 2010;268:700-7.
- [152] Shipway PH, Kennedy AR, Wilkes AJ. Sliding wear behaviour of aluminium-based metal matrix composites produced by a novel liquid route. *Wear*. 1998;216:160-71.
- [153] Ranganath G, Sharma SC, Krishna M. Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites. *Wear*. 2001;251.
- [154] Qin QD, Zhao YG, Zhou W. Dry sliding wear behaviour of Mg₂Si/Al composites against automobile friction material. *Wear*. 2008;264:654-61.
- [155] Wilson S, Alpas AT. Wear mechanism maps for metal matrix composites. *Wear*. 1997;212:41-9.
- [156] Shorowordi KM, Haseeb ASMA. Velocity effects on the wear, friction and tribochemistry of aluminum MMC sliding against phenolic brake pad. *Wear*. 2004;256:1176-81.
- [157] Kwok JKM, Lim SC. High-speed tribological properties of some Al/SiC_p composites: I. Frictional and wear-rate characteristics. *Composite Science and Technology*. 1999;59:55-63.
- [158] Basavarajappa S, Chandramohan G, Mahadevan A, Thangavelu M, Subramanian R, Gopalakrishnan P. Influence of sliding speed on the dry sliding wear behaviour and the subsurface deformation on hybrid metal matrix composite. *Wear*. 2007;262:1007-12.
- [159] Rao RN, Das S. Wear coefficient and reliability of sliding wear test procedure for high strength alloy and composite. *Materials and Design*. 2010;31:3227-33.
- [160] Martin A, Martinez MA, Llorca J. Wear of SiC-reinforced Al-matrix composites in the temperature range 20-200⁰C. *Wear*. 1996;193:169-80.
- [161] Poza P, Garrido MA, Rico A, Rodriguez J. Dry sliding wear behaviour of aluminium-lithium alloys reinforced with SiC particles. *Wear*. 2007;262:292-300.
- [162] Yang LJ. The effect of nominal specimen contact area on the wear coefficient of A6061 aluminium matrix composite reinforced with alumina particles. *Wear*. 2007;263:939-48.
- [163] Hornbogen E. The role of fracture toughness in the wear of metals. *Wear*. 1975;33:251-9.
- [164] Das S. The influence of matrix microstructure and particle reinforcement on the two body abrasive wear of cast Al-Si-alloy composites. *Materials Science Letters*. 1997;16:1757-60.
- [165] Das S, Gupta S, Mondal DP, Prasad BK. Influence of load and abrasive size on the two body abrasive wear of Al-SiC composites. *Aluminium Transactions*. 2000;2:27-36.
- [166] Das S, Mondal DP, Dixit G. Mechanical properties of pressure die cast Al hard part composite. *Metallurgical Materials Transactions A*. 2001;33:633-42.
- [167] Lee GY, Dharan CKH, Ritchie RO. A physically based abrasive wear model for composite materials. *Wear*. 2002;252:322-32.
- [168] Torrance AA. The effect of grit size and asperity blunting on abrasive wear. *Wear*. 2002;253:813-20.
- [169] Lee HL, Lu WH, Chan S. Abrasive wear of powder metallurgy Al alloy 6061-SiC particle composites. *Wear*. 1992;159:223-31.
- [170] Ceschini L, Daehn GS, Garagnani GL, Martini C. Friction and wear behavior of C₄Al₂O₃/Al composites under dry sliding conditions. *Wear*. 1998;216:229-38.
- [171] Tang F, Wu X, Gec S, Ye J, Zhu H, Hagiwara M, et al. Dry sliding friction and wear properties of B₄C particulate-reinforced Al-5083 matrix composites. *Wear*. 2008;264:555-62.
- [172] Zhang J, Alpas AT. Wear regimes and transitions in Al₂O₃ particulate-reinforced aluminium alloys. *Materials Science Engineering A*. 1993;161:273-84.
- [173] Wilson S, Alpas AT. Effect of temperature on the sliding wear performance of Al alloys and Al matrix composites. *Wear*. 1996;196:270-8.

- [174] Li BJ, Chao CG. Mechanical properties and 95° aging characteristics of zircon reinforced Zn-4Al-3Cu alloy. *Metallurgical Materials Transactions A*. 1996;27:809-19.
- [175] Sahin Y. Wear behaviour of planar-random fibre-reinforced metal matrix composites. *Wear*. 1998;223:173-83.
- [176] Zhu HX, Liu SK. Mechanical properties of squeeze-cast zinc alloy matrix composites containing α -alumina fibres. *Composites A*. 1993;5:437-42.
- [177] Muthukumarasamy S, Seshan S. Structure and properties of fibre reinforced Zn-27% Al alloy based cast MMCs. *Composites*. 1995;26:387-93.
- [178] Al-Rubaie KS, Yoshimura HN, Mello JDBd. Two body abrasive wear of Al-SiC composites. *Wear*. 1999;233:444-54.
- [179] Gurcan AB, Baker TN. Wear behaviour of AA6061 aluminium alloy and its composites. *Wear*. 1995;188:185-92.
- [180] Sannino AP, Rack HJ. Tribological investigation of 2009 Al-20 vol. % SiC / 17-4 PH Part I: Composite performance. *Wear*. 1996;197:151-60.
- [181] Gahr KHZ. How microstructure affects abrasive wear resistance. *Metal Progress*. 1979;116:46.
- [182] Vencel A, Bobic I, Miskovic Z. Effect of thixocasting and heat treatment on the tribological properties of hypoeutectic Al-Si alloy. *Wear*. 2008;264:616-24.
- [183] Das S, Mondal DP, Sawla S, Ramakrishnan N. Synergic effect of reinforcement and heat treatment on the two body abrasive wear of an Al-Si alloy under varying loads and abrasive sizes. *Wear*. 2008;264:47-59.
- [184] Jayaram V, Biswas SK. Wear of Al_2O_3 -SiC/Al-Si melt oxidized ceramic composites. *Wear*. 1999;225:1322-6.
- [185] Kim SW, Lee UJ, Han SW, Kim DK, Ogi K. Heat treatment and wear characteristics of Al/SiC composites fabricated by duplex process. *Composites Part B*. 2003;34:737-45.
- [186] Kaftelen H, Unlu N, Goller G, Ovecoglu ML, Henein H. Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particulates. *Composites Part A*. 2011;42:812-37.
- [187] Garcia-Cordovilla C, Narciso J, Louis E. Abrasive wear resistance of aluminium alloy/ceramic particulate composites. *Wear*. 1996;192:170-8.
- [188] Chen MY, Breslin MC. Friction behavior of co-continuous alumina/aluminium composites with and without SiC reinforcement. *Wear*. 2002;249:868-76.
- [189] Korkut H. Microstructure and wear behavior of Al₂₀₂₄/SiFe and Al₂₀₂₄/SiFe/Al₂O₃ composites. *Tribology International*. 2003;36:169-80.
- [190] Shyu RF, Ho CT. In situ reacted titanium carbide-reinforced aluminum alloys composite. *Materials Processing Technology*. 2006;171:411-6.
- [191] Walker JC, Rainforth WM, Jones H. Lubricated sliding wear behaviour of aluminium alloy composites. *Wear*. 2005;259:577-89.
- [192] Mandal A, Chakraborty M, Murty BS. Effect of TiB₂ particles on sliding wear behaviour of Al-4Cu alloy. *Wear*. 2007;262:160-7.
- [193] Sharma SC. The sliding wear behavior of A6061-garnet particulate composites. *Wear*. 2001;249:1036-45.
- [194] Vencel A, Bobic I, Arostegui S, Bobic B, Marinkovic A, Babic M. Structural, mechanical and tribological properties of A356 aluminium alloy reinforced with Al₂O₃, SiC and SiC+graphite particles. *Alloys and Compounds*. 2010;506:631-40.
- [195] Ureña A, Rams J, Campo M, Sanchez M. Effect of reinforcement coatings on the dry sliding wear behaviour of aluminium/SiC particles/carbon fibres hybrid composites. *Wear*. 2009;266:1128-37.
- [196] Staia MH, Cruz M, Dahotre NB. Wear resistance of a laser alloyed A356 aluminum/WC composite. *Wear*. 2001;251:1459-68.

- [197] Nair SV, Tien JK, Bates RC. SiC-reinforced aluminium metal matrix composites. *International Materials Review*. 1985;30:275-90.
- [198] Ibrahim IA, Mohamed FA, Lavernia EJ. Particulate reinforced metal matrix composites - a review. *Materials Science and Engineering A*. 1991;26:1137-56.
- [199] Tyagi R. Synthesis and tribological characterization of in situ cast Al-TiC composites. *Wear*. 2005;259:569-76.
- [200] Chung S, Hwang BH. A microstructural study of the wear behaviour of SiC/Al composites. *Tribology International*. 1994;27:307-14.
- [201] Kumar GBV, Rao CSP, Selvaraj N. Mechanical and tribological behavior of particulate reinforced aluminum metal matrix composites - a review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2011;10:59-92.
- [202] Bindumadhavan PN, Chia TK, Chandrasekaran M, Wah HK, Lam LN, Prabhakar O. Effect of particle-porosity clusters on tribological behavior of cast aluminum alloy A356-SiC metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*. 2001;315:217-26.
- [203] Lloyd DJ, Lagace H, McLeod A, Morris PL. Microstructural aspects of aluminium silicon carbide particulate composites produced by a casting method. *Materials Science and Engineering A*. 1989;107:73-80.
- [204] Yalcin Y, Akbulut H. Dry wear properties of A356-SiC particle reinforced MMCs produced by two melting routes. *Materials and Design*. 2006;27:872-81.
- [205] Lashgari HR, Sufizadeh AR, Emamy M. The effect of strontium on the microstructure and wear properties of A356-10% B₄C cast composites. *Materials and Design*. 2010;31:2187-95.
- [206] Sawla S, Das S. Combined effect of reinforcement and heat treatment on the two body abrasive wear of Al-alloy and aluminum particle composites. *Wear*. 2004;257:555-61.
- [207] Song WQ, Krauklis P, Mouritz AP, Bandyopadhyay S. The effect of thermal ageing on the abrasive behaviour of age hardening 2014 Al/SiC and 6061 Al/SiC composites. *Wear*. 1995;185:125-30.
- [208] Salazar JMgd, Barrena MI. Influence of heat treatments on the wear behaviour of an AA6092/25%SiC composite. *Wear*. 2004;256:286-93.
- [209] Singh M, Modi OP, Dasgupta R, Jha AK. High stress abrasive wear behaviour of aluminium alloy-granite particle composite. *Wear*. 1999;233:455-61.
- [210] Prasada AK, Das K, Murty BS, Chakraborty M. Microstructure and the wear mechanism of grain-refined aluminum during dry sliding against steel disc. *Wear*. 2008;264:638-48.
- [211] Zhu H, Wang H, Ge L. Wear properties of the composites fabricated by exothermic dispersion reaction synthesis in an Al-TiO₂-B₂O₃ system. *Wear*. 2008;264:967-72.
- [212] Ghazali MJ, Rainforth WM, Jones H. Dry sliding wear behaviour of some wrought, rapidly solidified powder metallurgy aluminium alloys. *Wear*. 2005;259:490-500.
- [213] Antoniou R, Borland DW. Mild wear of Al-Si binary alloys during unlubricated sliding. *Materials Science Engineering A*. 1987;93:57-72.
- [214] Ravikiran A, Surappa MK. Effect of sliding speed on wear behavior of A356 Al-30%SiC MMC. *Wear*. 1997;206:33-9.
- [215] Li XY, Tandon KN. Microstructural characterization of mechanically mixed layer and wear debris in sliding wear of an Al alloy and an Al based composite. *Wear*. 2000;245:148-61.
- [216] Venkataraman B, Sundararajan G. Correlation between the characteristics of mechanically mixed layer and wear behaviour of aluminium, Al-7075 alloy and Al-MMCs. *Wear*. 2000;245:22-39.
- [217] Saka N, Pamies-Teixeira JJ, Suh NP. Wear of two-phase metals. *Wear*. 1977;44:77-86.

- [218] Tyagi R, Nath SK, Ray S. Effect of martensite content on friction and oxidative wear behavior of 0.42 Pct carbon dual-phase steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002;33:3479-88.
- [219] Riahi AR, Alpas AT. The role of tribo-layers on the sliding wear behavior of graphitic aluminum matrix composites. *Wear*. 2001;251:1396-408.
- [220] Venkataraman B, Sundararajan G. The sliding wear behaviour of Al-SiC particulate composites - II. The characterization of subsurface deformation and correlation with wear behaviour. *Acta Materialia*. 1996;44:461-73.
- [221] Rosenberger MR, Schvezov CE, Forlerer E. Wear of different aluminum matrix composites under conditions that generate a mechanically mixed layer. *Wear*. 2005;259:590-601.
- [222] Li XY, Tandon KN. Mechanical mixing induced by sliding wear of an Al-Si alloy against M2 steel. *Wear*. 1999;225:640-8.
- [223] Biswas SK. Some mechanisms of tribofilm formation in metal/metal and ceramic/metal sliding interactions. *Wear*. 2000;245:178-89.
- [224] Las L, Rodrigez-Ibabe JM. Wear behaviour of eutectic and hypereutectic Al-Si-Cu-Mg casting alloys tested against a composite brake pad. *Materials Science Engineering A*. 2003;363:193-200.
- [225] Rabinowicz E. *Friction, wear and lubrication* 1965.
- [226] Santanam N. Effect of wear debris on wear in rolling-sliding motion. *Wear*. 1983;90:261-7.
- [227] Dwivedi DK. Adhesive wear behavior of cast aluminium-silicon alloys: overview. *Materials and Design*. 2010;31:2517-32.
- [228] Sarkar AD. *Wear of metals*. 1st ed: Pergamon Press; 1976.
- [229] Dee AWJ. A note on the relation between friction and wear. *Wear*. 1981;65.
- [230] Bai BNP, Biswas SK. Characterization of dry sliding wear of Al-Si alloys. *Wear*. 1987;120:61-75.
- [231] Sarkar AD, Clarke J. Friction and wear of aluminium-silicon alloys. *Wear*. 1980;61:157-68.
- [232] Subramanian C. *Proceeding of International Conference on aluminium-85*. 1985;3:287-96.
- [233] Clegg AJ, Das AA. Wear of a hypereutectic aluminium-silicon alloy. *Wear*. 1977;43:367-74.
- [234] Dwivedi DK. Transitions in wear-friction behaviour under dry sliding conditions of cast Al-Si base alloys. *Journal of the Institution of Engineers*. 2001;82:69-75.
- [235] Tesfay AW, Nath SK, Ray S. Effect of transfer layer on dry sliding wear behaviour of cast Al-based composited synthesized by addition of TiO₂ and MoO₃. *Wear*. 2009;266:1082-91.
- [236] Archard JF, Hirst W. The wear of metals under unlubricated conditions. *Proceedings of Royal Society A*. 1956;236:397-410.
- [237] Suh NP. The delamination theory of wear. *Wear*. 1973;25:111-24.
- [238] Jahanmir S, Suh NP. Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear. *Wear*. 1977;44:17-38.
- [239] Rosenfield AR. A shear instability model of sliding wear. *Wear*. 1987;116:319-29.
- [240] Bowden FP, Tabor D. *The friction and lubrication of solids*, vol. I-II: Oxford University Press; 1964.
- [241] Suh NP, Sin HC. The genesis of friction. *Wear*. 1981;69:91-114.
- [242] Blau PJ. Test of a rule of mixtures for dry sliding friction of 52100 steel on an Al-Si-Cu alloy. *Wear*. 1982;81:187-92.

- [243] Jiang J, Stott FH, Stack MM. A mathematical model for sliding wear of metals at elevated temperatures. *Wear*. 1995;181:20-31.
- [244] Heilmann P, Don J, Sun TC, Rigney DA, Glaeser WA. Sliding wear and transfer. *Wear*. 1983;91:171-90.
- [245] Lim SC, Ashby MF. Overview no 55: Wear-mechanism maps. *Acta Metallurgica*. 1987;35:1-24.
- [246] Antoniou R, Subramanian C. Wear mechanism map for aluminium alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1988;22:809-14.
- [247] Wang DZ, Peng HX, Liu J, Yao CK. Wear behaviour and microstructural changes of SiC-Al composite under unlubricated sliding friction. *Wear*. 1995;184:187-93.
- [248] Liu Y, Asthana R, Rohatgi P. A map for wear mechanisms in aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1991;26:99-102.
- [249] Deus RL, Subramanian C, Yellup JM. Dry sliding wear of aluminium composites - A review. *Composites Science and Technology*. 1997;57:415-35.
- [250] Godard HP. Oxide film growth over five years on some aluminum sheet alloys in air of varying humidity at room temperature. *Electrochemical Society*. 1967;114:354-6.
- [251] Bartlett RW. Growth kinetics of discontinuous thermal oxide films: Aluminum. *Journal of Electrochemical Society*. 1964;111:903-8.
- [252] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions*: National Association of Corrosion Engineers; 1974.
- [253] Fontana M. *Corrosion engineering*. 3rd ed: McGraw Hill; 1986.
- [254] Σιούλας Δ. Ηλεκτροχημική διάβρωση υπερκράματος Ni-Cr-Nb-Fe, M.Sc2009.
- [255] Frankel GS. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. *Journal of Electrochemical Society*. 1998;145:2186-98.
- [256] Pardo A, Merino MC, Merino S, Viejo F, Carboneras M, Arrabal R. Influence of reinforcement proportion and matrix composites (A3xx.x/SiC). *Corrosion Science*. 2005;47:1750-64.
- [257] Scamans GM, Birbilis N, Buchheit RG. Corrosion of Aluminium and its alloys. *Comprehensive Corrosion2010*. p. 1975-97.
- [258] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*. 1999;41:1743-67.
- [259] Lekatou A, Sfikas A, Karantzalis AE, Sioulas D. Microstructure and corrosion performance of Al-Co alloys. *Corrosion Science*. 2012;63:193-209.
- [260] Gkikas G, Sioulas D, Lekatou A, Barkoula NM, Paipetis AS. Enhanced baided aircraft repair using nano-modified adhesives. *Materials Design*. 2012;41:394-402.
- [261] Chen GS, Gao M, Wei RP. Microconstituent induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion*. 1996;52:8-15.
- [262] Schutze M. *Corrosion and environmental degradation*. 1st ed2000.
- [263] Hihara LH. Corrosion of metal matrix composites. *Comprehensive Corrosion2010*. p. 2251-69.
- [264] Buarzaiga MM, Thorpe SJ. Corrosion behaviour of as-cast silicon carbide particulate aluminium alloy metal-matrix composites. *Corrosion of Metals and Alloys*. 1994;50:176-85.
- [265] Aylor DM, Moran PJ. Effect of reinforcement on pitting behavior of Aluminum-base metal matrix composites. *Journal of Electrochemical Society*. 1985;132:1277-81.
- [266] Trzaskoma PP, McCafferty E, Crowe CR. Corrosion behavior of SiC/Al metal matrix composites. *Journal of Electrochemical Society*. 1983;130:1804-9.
- [267] Trzaskoma PP. Pit morphology of aluminum alloy and silicon carbide/aluminum alloy metal matrix composites. *Corrosion of Metals and Alloys*. 1990;46:402-9.
- [268] Shimizu Y, Nishimura T, Matsushima I. Corrosion resistance of Al-based metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*. 1995;198:113-8.

- [269] Candan S. Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution. *Materials Letters*. 2004;58:3601-5.
- [270] Trowsdale AJ, Noble B, Harris SJ, Gibbins ISR, Thompson GE, Wood GC. The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium. *Corrosion Science*. 1996;38:177-91.
- [271] Hihara LH, Devarajan TS, Ding H, Hawthorn GA. In corrosion initiation and propagation in particulate aluminum-matrix composites. *Tri-service Corrosion Conference 2005*.
- [272] Osorio WR, Goulart PR, Garcia A. Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys. *Materials Letters*. 2008;62:365-9.
- [273] Birbilis N, Buchheit RG. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys. *Journal of Electrochemical Society*. 2005;152:140-51.
- [274] Bruun NK, Nielsen K. Corrosion resistance of fibre reinforced aluminium. In *Metal Matrix Composites-Processing, Microstructure and Properties*, 12th Riso, International Symposium on Materials and Science 1991. p. 257-64.
- [275] Nath SKD, Namboodhiri TK. Some corrosion characteristics of aluminium-mica particulate composites. *Corrosion Science*. 1989;29:1215-29.
- [276] Park JO, Paik CH, Alkire RC. Scanning microsensors for local pitting distributions in corrosion systems, *Critical Factors in Localized Corrosion II*. Electrochemical Society. 1996:218-25.
- [277] Seri O, Imazumi M. The dissolution of FeAl₃ intermetallic compound and deposition on aluminum in AlCl₃ solution. *Corrosion Science*. 1990;30:1121-33.
- [278] Nisacioglu K. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron. *Journal of Electrochemical Society*. 1990;137:69-77.
- [279] Golubev AJ, Ronzhin MN. The selective dissolution of a two-phase aluminium-nickel alloy. In: Tomashov ND, Mirolubov EN, editors. *Corrosion of Metals and Alloys*: Olbourne Press; 1966.
- [280] Mazurkiewicz B, Piotrowski A. The electrochemical behavior of the Al₂Cu intermetallic compound. *Corrosion Science*. 1983;23:697-707.
- [281] Mazurkiewicz B. The electrochemical behavior of the Al₈Mg₅ intermetallic compound. *Corrosion Science*. 1983;23:687-96.
- [282] Scully JR, Knight TO, Buchheit RG, Peebles DE. Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases for their relevancy to the localized corrosion of Al alloys. *Corrosion Science*. 1993;35:185-95.
- [283] Buchheit RG, Grant RP, Hlava PF, McKenzie B, Zender GL. Local dissolution phenomena associated with s-phase (Al₂CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3. *Journal of Electrochemical Society*. 1997;144:2621-8.
- [284] Buchheit RG, Moran JP, Stoner GE. Localized corrosion behaviour of alloy 2090: role of microstructural heterogeneity. *Corrosion*. 1990;46:610-7.
- [285] Zamin M. The role of Mn in the corrosion behavior of Al-Mn alloys. *Corrosion of Metals and Alloys*. 1981;37:627-32.
- [286] Blanc C, Mankowski G. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminum alloy. *Corrosion Science*. 1997;39:949-59.
- [287] Yasakau KA, Zheludkevich ML, Lamaka SV, Ferreira MGS. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. *Electrochimica Acta*. 2007;52:7651-9.
- [288] Eckermann F, Suter T, Uggowitzer PJ, Afseth A, Schmutz P. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys. *Electrochimica Acta*. 2008;54:844-55.

- [289] Zeng FL, Wei ZL, Li CX, Tan X, Zhang Z, Zheng Z. Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al-Mg-Si alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21:2559-67.
- [290] Candan S. An investigation on corrosion behaviour of pressure infiltrated Al-Mg alloy/SiC composites. *Corrosion Science*. 2009;51:1392-8.
- [291] Ezuber H, El-Houd A, El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. *Materials and Design*. 2008;29:801-5.
- [292] Λεκάτου Α. Εισαγωγή στη διάβρωση και προστασία των μετάλλων: Θεοδωρίδη; 2010.
- [293] Λεκάτου Α. Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια: Νημέρτης; 2012.
- [294] Fjellstedt J, Jarfors AEW. On the Precipitation of TiB₂ in Aluminum Melts from the Reaction with KBF₄ and K₂TiF₆. *Materials Science Engineering A*. 1999;413-414:527-32.
- [295] Feng CF, Froyen L. Microstructures of in situ Al/TiB₂ MMCs prepared by a casting route. *Journal Materials Science*. 2000;35:837-50.
- [296] Wang X. The formation of AlB₂ in an Al-B master alloy. *Journal Alloys Compounds*. 2005;403:283-7.
- [297] Murty BS, Kori SA, Venkateswarlu K, Bhat RR, Chakraborty M. Manufacture of Al-Ti-B master alloys by the reaction of complex halide salts with molten aluminium. *Journal Materials Processing Technology*. 1999;89:152-8.
- [298] Prasad KVS, Murty BS, Pramanik P, Mukunda PG, Chakraborty M. Reaction of fluoride salts with aluminium. *Materials Science and Technology*. 1996;12:766-70.
- [299] Ravi KR, Pillai RM, Amaranathan KR, Pai BC, Chakraborty M. Fluidity of aluminum alloys and composites: a review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;456 201-10.
- [300] Svendsen L, Jarfors A. Al-Ti-C phase diagram. *Materials Science and Technology*. 1993;9:948-57.
- [301] Jarfors A, Fredriksson H, Froyen L. On the thermodynamics and kinetics of carbides in the aluminium-rich corner of the Al-Ti-C phase diagram. *Materials Science Engineering A*. 1991;135:119-23.
- [302] Viala JC, Peillon N, Clochefert L, Bouix J. Diffusion paths and reaction mechanisms in the high temperature chemical interaction between carbon and titanium aluminides. *Materials Science Engineering A*. 1995;203:222-37.
- [303] Ding H, Liu X, Yua L, Zhao G. The influence of forming processes on the distribution and morphologies of TiC in Al-Ti-C master alloys. *Scripta Materialia*. 2007;57:575-8.
- [304] Contreras A, Angeles-Chavez C, Flores O, Perez R. Structural, morphological and interfacial characterization of Al-Mg/TiC composites. *Materials Characterization*. 2007;58:685-93.
- [305] Contreras A, Bedolla E, Perez R. Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al-Mg alloys. *Acta Materialia*. 2004;52:985-94.
- [306] Lopez VH, Scoles A, Kennedy AR. The thermal stability of TiC particles in an Al7wt.%Si Alloy. *Materials Science Engineering A*. 2003;356:316-25.
- [307] Kennedy AR, Weston DP, Jones MI. Reaction in Al-TiC metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*. 2001;316:32-8.
- [308] Surappa MK, Rohatgi PK. Preparation and properties of cast aluminium-ceramic particles composites. *Materials Science Letters*. 1981;16:983-93.
- [309] International ASM. *Composites*2004.
- [310] Handbook ASM. *Properties and selection: Non-ferrous alloys and special purpose materials*1990.
- [311] Backerud L, Chai G, Tamminen J. *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Foundry Alloys: AFS/Skanaluminium*; 1990.
- [312] Samuel FH, Samuel AM, Doty HW. Factors controlling the type and morphology of Cu-containing phases in 319 Al alloy. *AFS Transactions*. 1996;104:893-903.

- [313] Mulazimoglu MH, Tenekedjien N, Closset BM, Gruzleski JE. Studies on the minor reactions and phases in strontium treated aluminium-silicon casting alloys. *Cast Metals*. 1993;6:16-28.
- [314] McQueen HJ, Myshlyaev M, Konopleva E, Sakaris P. High temperature mechanical and microstructural behavior of A356/15 vol% SiC and A356 alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1998;37:125-39.
- [315] Nagarajan S, Dutta B, Surappa MK. The effect of SiC particles on the size and morphology of eutectic silicon in cast A356/SiC composites. *Composites Science and Technology*. 1999;59:897-902.
- [316] Zhao YG, Quin QD, Zhao YQ, Liang YH, Jiang QC. In situ Mg₂Si/Al-Si composite modified by K₂TiF₆. *Materials Letters*. 2004;58:2192-4.
- [317] Zhang J, Fan Z, Wang YQ, Zhou BL. Microstructural refinement in Al-Mg₂Si in situ composites. *Journal of Materials Science Letters*. 1999;18:783-5.
- [318] Ellis JD, Kellie JF, Karantzalis AE, Kennedy AR, Wood JV. Metal Matrix Composites. Patent WO 98/06880 ed1998.
- [319] Liao H, Sun Y, Sun G. Restraining effect of strontium on the crystallization of Mg₂Si phase during solidification in Al-Si-Mg casting alloys and mechanisms. *Materials Science and Engineering A*. 2003;358:164-70.
- [320] Stefanescu DM, Dhindaw BK. ASM metals handbook vol 15 Casting. 1988:315-56.
- [321] Surrappa MK, Rohatgi PK. Heat diffusivity criterion for the entrapment of particles by a moving solid-liquid interface. *Journal Materials Science*. 1981;16 562-4.
- [322] Poirier DR, McBride E. Thermal conductivities of hypoeutectic Al-Cu alloys during solidification and cooling. *Materials Science Engineering A*. 1997;224:48-52.
- [323] Brandt R, Neuer G. Electrical resistivity and thermal conductivity of pure aluminium alloys up to and above the melting temperature. *International Journal of Thermodynamics*. 2007;28 1429-46.
- [324] Zhou W, Xu ZM. Casting of SiC reinforced metal matrix composites. *Material Processes and Technology*. 1997;63:358-63.
- [325] Lee JM, Kang SB, Han J. Dry sliding wear of MAO-coated A356/20 vol% SiC composites in the temperature range 25-180 °C. *Wear*. 2008;264:75-85.
- [326] Venkataraman B, Sundararajan G. The sliding wear behaviour of Al-SiC particulate composites-I. Macrobehaviour. *Acta Materialia*. 1996;44:451-61.
- [327] Lekatou A, Sioulas D, Grimanelis D, Karantzalis AE. Corrosion and wear performance of HVOF coatings derived from a nanostructure cermet powder sprayed on Al7075. (submitted to) *Corrosion Science*.
- [328] H.Ahlatci, Cimenoylu H, Candan E. Mechanical properties of Al-60 Pct SiC composites alloyed with Mg. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004;35A:2127-41.
- [329] Umeda J, Kondoh K, Imai H. Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg₂Si/MgO. *Materials Science and Engineering A*. 2009;504:157-62.
- [330] Salvador MD, Amigo V, Martinez N, Busquets DJ. Microstructure and mechanical behaviour of Al-Si-Mg alloys reinforced with Ti-Al intermetallics. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003;143:605-11.
- [331] Sharma SC, Wang DZ, Peng HX, Liu J, Yao CK. Wear behavior and microstructural changes of SiC-Al composite under unlubricated sliding friction. *Wear* 1995;184:187-92.
- [332] Stansbury EE, Buchanan RA. Fundamentals of electrochemical corrosion: ASM International; 2000.
- [333] Sun H, Koo EY, Wheat HG. Corrosion behavior of SiC/6061 Al metal matrix composites. *Corrosion*. 1991;47:741-53.

[334] Noda K, Ono H, Tsuru H, Tezuka H, Kamio A. Pitting corrosion behavior of SiC/Al alloy matrix composites. *Journal of Japan Institute of Metals*. 1992;56:641-7.