



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΘΡΑΥΣΤΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ**  
**ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ**  
**ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ**

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ**

**Κωνσταντίνος Ρώσιος**

Επιβλέπων: Αλέξανδρος Δ. Γκότσης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΘΡΑΥΣΤΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ  
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ  
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Κωνσταντίνος Ρώσιος

Διπλωματική εργασία υποβληθείσα στα πλαίσια των απαιτήσεων για  
την απόκτηση του Διπλώματος του Μηχανικού Ορυκτών Πόρων

21 Δεκεμβρίου, 2022

21 Δεκεμβρίου, 2022  
**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Κωνσταντίνος Ρώσιος,  
αρ. μητρώου: 2007020042  
e-mail: krosios@tuc.gr

**Τριμελής Επιτροπή:**

1. Αλέξανδρος Δ. Γκότσης, Επιβλέπων
2. Κωνσταντίνος Κομνίτσας
3. Άννα Κρητικάκη

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διεύθυνση εργαστηρίου:  
141.Β.83, Κτήριο Επιστημών, Πανεπιστημιούπολη, Κουνουπιδιανά, 73100 Χανιά

τηλ. 2821037259  
e-mail: gotsis@isc.tuc.gr

# ΔΗΛΩΣΗ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διπλωματική είναι προϊόν ανεξάρτητης εργασίας μου που διεξήχθη κατά τις σπουδές μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα Χανιά,

Για ό,τι δεδομένα ή πληροφορίες χρησιμοποίησα που προέρχονται από εξωτερικές πηγές έχουν δοθεί οι αρμόζουσες αναγνωρίσεις και αναφορές.

Κωνσταντίνος Ρώσιος



# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Αλέξανδρο Γκότση, για την επιστημονική του καθοδήγηση, τις υποδείξεις και κυρίως την υπομονή και το ενδιαφέρον που έδειξε από την αρχή μέχρι και την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης τη Δρ. Μαρία Στρατηγάκη, η οποία, ως υποψήφια διδάκτορας όταν άρχισα τη διπλωματική μου, με εισήγαγε στα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα, και στη διδακτορική διατριβή της οποίας βρήκα ένα σημαντικό μέρος των πληροφοριών που χρησιμοποίησα στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Κομνίτσα και την Δρα Άννα Κρητικάκη ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου στην οικογένεια μου, τους φίλους μου και όλους όσους στάθηκαν δίπλα μου για την συμπαράσταση, την στήριξη και την υπομονή που έδειξαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου...





# ΣΥΝΟΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία κάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της μηχανικής συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών με κεραμική μήτρα και μεταλλική ενίσχυση. Μελετώνται οι ελαστικές μηχανικές τους ιδιότητες αλλά και οι τελικές τους (ultimate) ιδιότητες (κατά τη θραύση/αστοχία τους).

Πειραματικά δεδομένα ελαστικών ιδιοτήτων συγκρίνονται με μοντέλα που αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν/προβλέψουν το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων αυτών υλικών. Η μελέτη θεωρεί δύο προσεγγίσεις όσον αφορά τα προγνωστικά μοντέλα: (α) Μοντέλα που βασίζονται στις ιδιότητες μόνο των συστατικών του σύνθετου· και (β) μοντέλα τα οποία αναγνωρίζουν την ύπαρξη μιας τρίτης φάσης, στη (μη μηδενικού πάχους) διεπιφάνεια ανάμεσα στις φάσεις των δύο συστατικών. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι οι διορθώσεις στα μοντέλα, τις οποίες προκαλεί η παρουσία αυτής της ενδιάμεσης φάσης, η οποία έχει διαφορετικές ελαστικές ιδιότητες, οδηγούν σε πιο σωστές προβλέψεις για την ελαστικότητα κεραμικών που έχουν ενισχυθεί με μεταλλικά σωματίδια.

Η μεταλλική ενίσχυση οδηγεί σε σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα τα οποία είναι λιγότερο ευπαθή σε ψαθυρή θραύση λόγω διάδοσης ρωγμής. Η βελτίωση επιτυγχάνεται με την ενεργοποίηση μίας σειράς μηχανισμών βελτίωσης της αντοχής και της δυσθραυστότητας των συνθέτων αυτών υλικών. Οι μηχανισμοί αυτοί αναλύονται και κρίνονται επίσης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Έμφαση δίνεται στα σύνθετα υλικά με μήτρα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (αλουμίνας) ενισχυμένης με μεταλλικά εγκλείσματα.

**Λέξεις κλειδιά:** Σύνθετα υλικά, αλουμίνια, κεραμική μήτρα, ενίσχυση με μεταλλικά σωματίδια, μέτρο ελαστικότητας, διεπιφάνεια, μηχανισμοί βελτίωσης αντοχής, δυσθραυστότητα.



# ABSTRACT

This thesis reviews the literature of the mechanical behaviour of metal particle-reinforced ceramics. The elastic properties (stiffness) and the fracture mechanics and ultimate properties of these materials (strength and toughness) are reviewed.

**Elastic Properties:** Available experimental data are compared with models that have been developed to predict the elasticity modulus of the composite materials. It is shown that, in most cases, the stiffness of the composites is lower than the limits predicted by the classical models of mixtures. The study describes two approaches used for predicting the elasticity of the composites: using models that are based on the properties of the constituents only ("Two phase models"); and using models that assume the existence of a third (inter)phase between the two phases ("Three phase models"). It is shown that the existence of an interphase with different elastic properties is, in most cases, necessary for the correct prediction of the elasticity of metal particle-reinforced ceramic matrix composites.

**Ultimate Properties:** Reinforcing ceramics with ductile metallic particles is found to result in composites that are less susceptible to brittle fracture caused by a propagating crack. The augmented mechanical properties (strength and fracture toughness) for these ceramic matrix composites reported in the literature are evaluated in the present thesis. The reinforcing effect is found to be accomplished by the activation of various toughening mechanisms in the material that are analysed and discussed.



# Περιεχόμενα

|   |            |
|---|------------|
| <b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b>  | <b>iii</b> |
| <b>Περίληψη</b>   | <b>v</b>   |
| <b>Abstract</b>   | <b>vii</b> |
| <b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>   | <b>7</b>   |
| 1.1 Ενίσχυση υλικών και σύνθετα υλικά . . . . .   | 7          |
| 1.2 Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας . . . . .  | 7          |
| 1.3 Σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα και μεταλλική ενίσχυση . . . . .  | 9          |
| 1.4 Η διεργασία της θραύσης . . . . .   | 10         |
| 1.4.1 Μετρήσεις σκληρότητας και ενέργειας θραύσης . . . . .   | 13         |
| <b>2 Η ελαστικότητα των ενισχυμένων κεραμικών</b>   | <b>15</b>  |
| 2.1 Εισαγωγή . . . . .  | 15         |
| 2.2 Οι ιδιότητες των συστατικών . . . . .   | 16         |
| 2.2.1 Η μεταλλική ενίσχυση . . . . .  | 16         |
| 2.2.2 Η κεραμική μήτρα . . . . .  | 17         |
| 2.3 Πειραματικά αποτελέσματα από την βιβλιογραφία . . . . .   | 21         |
| 2.3.1 Παρασκευή δειγμάτων . . . . .   | 21         |
| 2.3.2 Πειραματικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας . . . . .   | 22         |
| 2.4 Παρατηρήσεις . . . . .  | 28         |
| 2.4.1 Επίδραση του ποσοστού, του μέσου μεγέθους και της μορφής των σωματιδίων της ενίσχυσης . . . . .         | 28         |
| 2.4.2 Πειραματικές αποκλίσεις των τιμών ελαστικών ιδιοτήτων από τα θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού των. . . . . | 29         |
| <b>3 Μοντέλα ελαστικότητας συνθέτων υλικών</b>  | <b>31</b>  |
| 3.1 Μοντέλα δυο φάσεων . . . . .  | 31         |
| 3.2 Λόγοι απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα . . . . .   | 31         |
| 3.3 Μοντέλα τριών φάσεων . . . . .  | 35         |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>4</b> | <b>Η δυσθραυστότητα στα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα</b>   | <b>45</b> |
| 4.1      | Ιδιότητες των συστατικών . . . . .                            | 45        |
| 4.2      | Πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία . . . . .            | 45        |
| 4.3      | Επίδραση ανισομετρίας και μεγέθους ενίσχυσης . . . . .        | 52        |
| <b>5</b> | <b>Μηχανισμοί ενίσχυσης της δυσθραυστότητας</b>               | <b>55</b> |
| 5.1      | Γεφύρωση της ρωγμής . . . . .                                 | 56        |
| 5.2      | Διάθλαση της ρωγμής . . . . .                                 | 60        |
| 5.3      | Παραμένουσες θερμικές τάσεις . . . . .                        | 62        |
| 5.4      | Μικρορωγμές . . . . .   | 64        |
| 5.5      | Διακλάδωση της ρωγμής . . . . .                               | 67        |
| 5.6      | Καμπύλωση/καρφίτσωμα ρωγμής (bowing/pinning) . . . . .        | 68        |
| 5.6.1    | Αλλαγή φάσεων . . . . .                                       | 69        |
| 5.6.2    | Συνδυασμός μηχανισμών ενίσχυσης και συνέργεια . . . . .       | 70        |
| 5.7      | Σύνοψη . . . . .  | 72        |
| <b>6</b> | <b>Αντοχή</b>   | <b>75</b> |
| 6.1      | Μηχανισμοί ενίσχυσης της αντοχής . . . . .                    | 75        |
| 6.1.1    | Σμίκρυνση του κόκκου . . . . .                                | 75        |
| 6.1.2    | Ενίσχυση της αντοχής των ορίων κόκκου . . . . .               | 77        |
| <b>7</b> | <b>Σκληρότητα</b>   | <b>79</b> |
| 7.1      | Επίδραση του ποσοστού σωματιδίων ενίσχυσης . . . . .          | 79        |
| 7.2      | Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων ενίσχυσης . . . . .          | 80        |
| 7.3      | Επίδραση του είδους των σωματιδίων ενίσχυσης . . . . .        | 80        |
| 7.4      | Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα . . . . .                    | 80        |
| <b>8</b> | <b>Συζήτηση και συμπεράσματα</b>                              | <b>83</b> |
| 8.1      | Γενικά . . . . .  | 83        |
| 8.2      | Ελαστικότητα των ενισχυμένων κεραμικών . . . . .              | 84        |
| 8.3      | Δυσθραυστότητα και αντοχή των ενισχυμένων κεραμικών . . . . . | 86        |
| 8.3.1    | Βελτίωση της δυσθραυστότητας . . . . .                        | 86        |
| 8.3.2    | Βελτίωση της αντοχής . . . . .                                | 88        |
| 8.4      | Η σκληρότητα των ενισχυμένων κεραμικών . . . . .              | 89        |
| 8.5      | Συμπεράσματα . . . . .  | 89        |
| 8.6      | Προτάσεις . . . . .   | 90        |
|          | <b>Βιογραφικά Στοιχεία</b>                                    | <b>99</b> |

# Summary in English

## Introduction

There has been a lot of activity recently focused on creating materials with higher strength. These advanced materials are indispensable in a plethora of aerospace, automotive, civil, electronic, energy, and thermal applications. The development of resistant materials may be achieved by combining two different materials with different properties, in order to create a new, two-phase composite material with improved mechanical properties, such as fracture resistance. In particular, these two phases are the main phase, or matrix, consisting of a ceramic, metallic or polymeric material, and the reinforcing phase, which can consist of any material, such as ceramic, metal, or polymer.

In this work, we focus on the mechanical properties of composite materials with ceramic matrix and metallic reinforcement. Ceramic materials are characterized by excellent properties such as low density, high hardness and stiffness, high melting point, good resistance to oxidation and corrosion, as well as to high temperatures. However, their technological applications are dramatically limited by their fragile behaviour and lack of plastic deformation ability, a fact that makes them vulnerable to brittle fracture.

The low fracture resistance of ceramics is attributed to their sintering process, which creates pores, microcracks, or impurities in the material. Additionally, thermal stresses that develop during ceramic heating and cooling, may create small cracks. Because there is no possibility of plastic deformation in the area near the crack tip, where the stress concentration is strongest, the crack propagates very quickly in the ceramic matrix. Hence, ceramics may often exhibit the phenomenon of destructive, unpredictable failure.

The measure of a ceramic's ability to resist fracture, when a crack is present, is a function of its brittleness (break intensity coefficient,  $K_I$ ). The critical value,  $K_{Ic}$ , is defined as:  $K_{Ic} = \sigma_c * Y \sqrt{\pi \alpha}$ , where  $Y$  is a dimensionless parameter or function, that depends on the geometry of both the matrix and the crack,  $\sigma_c$  is the critical stress and  $\alpha$  is the length of a surface crack, or half of an internal crack. Crack propagation will not occur if  $K_I$  is less than the critical stress intensity factor,  $K_{Ic}$  in plane strain.

The component selection of the composite is of great importance since it is the combination of their physical and mechanical properties that determine the material properties of the composite. A decisive criterion for the selection of the components is the ratio of the elasticity modulus of the reinforcing phase to that of the matrix,  $\delta =$

$E_f/E_m$ . Hence, in order to increase the stiffness, the matrix is reinforced with harder particles,  $\delta \geq 1$ . In this case the reinforcing particles include other ceramic materials or carbon fibres. On the other hand, in order to increase the fracture resistance, the matrix is reinforced with low-hardness particles, so  $\delta < 1$ , i.e., mostly with metal particles.

Hence, the primary disadvantage of ceramics, the decreased resistance to fracture, can be reduced by reinforcement with metal particles. Unlike ceramics, metals are ductile and malleable materials, characterized by high brittleness with the possibility of plastic deformation before fracture. The mixing of two materials with different physical-mechanical properties causes the activation of various mechanisms that increase the strength and brittleness of the final material, which alters the way the crack propagates and reduces the rate of its propagation.

Although these advanced composite materials exhibit higher fracture toughness, this gain often comes at the expense of material stiffness, as the reinforcing metal usually has a lower modulus of elasticity and hardness than the ceramic matrix. In the literature, suitable equations are available to describe the reduction in values of modulus of elasticity, as well as hardness. This is of great importance in the case of composite materials since they find wide application in various fields, such as aerospace and aeronautical industry, automotive industry, as well as in daily use products, in which it is necessary to know in advance the behaviour of each material.

In this context, the current study aims to evaluate the mechanical properties, such as modulus of elasticity, fracture toughness, and hardness of composites with ceramic matrix ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and metal reinforcement (metallic inclusions, such as Cu, Mo, W, Ni). In particular, the theoretical background, the experimental results from various scientific publications, along with their deviations from the theoretical studies are presented.

## **Mechanical properties of ceramic matrix composites with metallic reinforcement**

The fracture toughness of ceramic-based composite materials can be successfully enhanced by the dispersion of the metallic second-phase inclusions, which are usually characterized by high ductility and toughness. The dispersion of reinforcing particles, however, can also decrease the stiffness of the composites due to the lower stiffness of metals compared to ceramics. Furthermore, the hardness of the composites also decreases due to the dispersion of the metallic phase which is softer than the hard ceramic matrix. The mechanical properties of composite materials are presented below.

### **Modulus of elasticity**

The modulus of elasticity describes the stiffness of a material: The higher its value, the stiffer the material becomes. The distribution of ductile particles into the brittle alumina matrix is expected to decrease the modulus of elasticity of the composite, since the reinforcement phase has a lower elastic modulus than the ceramic matrix.



Based on several studies, we conclude that the experimental data of modulus of elasticity agree with the theoretical values obtained by correcting for matrix porosity and applying suitable models that predict the contribution of two or three phases to the mechanical behaviour of the material. Experimental elastic property data from the literature are compared to models developed to describe/predict the modulus of elasticity of composites with ceramic matrix and metal reinforcement.

There are two approaches to predictive models: (a) Models based on the properties of only the components of the composite; and (b) models that recognize the existence of a third phase, at the (non-zero thickness) interface between the phases of the two components. It, therefore, becomes apparent that the corrections to the models caused by the presence of this intermediate phase, which has different elastic properties, lead to better predictions for the elasticity of ceramics reinforced with metal particles.

There are various parameters that affect the modulus of elasticity in the composite, regarding the matrix and the metallic reinforcement phase:

- As far as the matrix is concerned, high volume fraction of matrix porosity concentrated in the interfacial region and/or small matrix grain sizes that favour the contribution of grain boundaries in the same area could contribute to the low values of modulus of elasticity.
- The metal particle size and size distribution, the particle morphology and the particle loading are of great importance for the rate of modulus of elasticity reduction. The modulus of elasticity is generally structure-insensitive and it depends mostly on composition, i.e. on metal volume fraction. As the metal is less stiff than the ceramic matrix, the modulus of the composite usually decreases with an increase in the metal volume fraction. In addition, an uneven particle size distribution could result in a smaller reduction of the elasticity modulus, due to the presence of smaller particles that fit in the space between the larger particles.
- It is worth noticing, that the specific metal used affects differently the modulus of elasticity. For example, in samples containing copper, a decrease in the values of elasticity is observed as the volume fraction of the metallic phase increases, a behaviour expected due to the dispersion of a soft metal phase with a much lower modulus of elasticity in the matrix. In the alumina matrix composites with metal tungsten reinforcement a small increase in values is observed only at first and, then, the modulus of elasticity of the composite remains constant irrespectively of the tungsten loading, as the modulus of the latter is close to that of alumina. In three-phase samples the elasticity decrease depends on both reinforcing metals and their corresponding loading ratios.

## Fracture toughness

Toughness is an important mechanical property of solids that describes a material's resistance to fracture, i.e., its ability to absorb energy and deform plastically prior to its fracture. Accordingly, the amount of absorbed energy per unit volume, can be an indication of the toughness of a given material. The majority of the studies

on metal-particle reinforced alumina-matrix composites have reported an increase in the fracture toughness of the samples in comparison to the pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  values. The increased fracture response is usually attributed to the high ductility and toughness of the metal particles, along with their ability of plastic deformation and activation of the crack.

Toughness enhancement results from several types of interaction between the crack and the metal particles, including *crack bridging, deflection, branching and bowing and microcracking*. Crack bridging appears to be the most common strengthening mechanism. However, the most effective way is the combination of different mechanisms. The maximum strengthening through crack bridging is achieved when the particles have a high modulus of elasticity and high yield strength.

The interactions of the crack with the particle/matrix interface determine the rate and mode of crack propagation throughout the composite structure. The interface reflects the cohesion between the constituent phases and controls the load transfer from the matrix to the second-phase inclusions. A moderately bonded particle-matrix allows for interface debonding and exploitation of the second phase, while a perfect bonding poses limitations and does not allow the full exploitation of the toughening effect of the particles. Hence, proper bonding between the metal and ceramic phase allows the detachment along the particle/matrix interface that is required for the crack bridging mechanism to operate. Furthermore, it should be noted that not all particles interact with the propagating crack, and hence there is a possibility for the crack to propagate around some inclusions, leaving a fraction of them relatively undisturbed by the fracture process. This, of course, applies to all possible toughening mechanisms.

In order to create a composite material with optimum mechanical properties, the appropriate design of the material is very important. Specifically, the choice of components, the shape and size of the metal particles, the volume fractions of the reinforcing phase and the interface, all influence the material's mechanical properties. Literature data show that large (and elongated) particles are more effective than smaller ones in confronting and bridging the growing crack, while small-sized inclusions do not favour interaction with the crack because it can bypass them. Furthermore, it appears that there is a threshold (critical metal volume fraction) beyond which the contribution of the particles is not beneficial but it worsens the mechanical behaviour of the composites.

The reduction in fracture toughness exhibited by various metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites at a relatively high metal loading is dependent upon the effect of various factors and parameters, such as enlargement of particles or formation of agglomerated regions, decrease in sintered density, and/or weak particle/matrix interfaces. Therefore, it is not the actual presence of more particles in the matrix that is detrimental to fracture toughness but, rather, the worsening is the result of these secondary phenomena.

## Hardness

Hardness is an important engineering property of materials, especially ceramics, and is suitable for the evaluation of material quality. Hardness can also be an indicator of the ductility of a structure. The evaluation of the hardness of a material can be done

with non-destructive procedures. The two most methods are the Vickers and Knoop tests.

The hardness of the metal- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites usually decreases due to the dispersion of the ductile inclusions. Hardness values are influenced by the porosity of the matrix, as well as the metal particle size and loading. Similar to the modulus of elasticity, when the porosity of the matrix increases, the hardness of the material decreases. In the same way, as the particle size and loading increase, the hardness decreases to a greater extent. Unlike the modulus of elasticity, the reduction of hardness is not significantly affected by the metal phase, since the hardness of most metals is much lower than that of the ceramic matrix, irrespective of whether it is copper or tungsten.

## Discussion and Conclusions

Ceramic materials reinforced with a metallic second phase exhibit improved fracture toughness and impact resistance, which in ceramics are usually low due to their inherent brittleness. The activation of different toughening mechanisms, such as crack bridging, crack deflection, crack bowing, crack branching, or microcracking, prevents the propagation of a crack and enhances the toughness of the final product.

The combination of various toughening mechanisms seems to be the most effective method of reinforcement. The theoretical values of the impact strength of the two-phase metal-alumina composites correlate well with published data. However, some deviations are observed, since toughness is a structure-sensitive mechanical property that depends on multiple microstructural features of the material. Hence, the porosity of the matrix, the particle loading and size, along with the effect of the presence of a particle/matrix interface influence the fracture toughness of the composite. In general, it has been observed that the initial increase of toughness is followed by a reduction when the metal loading is increased above a threshold. On the other hand, due to the dispersion of the metallic phase, which is softer, in the hard ceramic matrix, the stiffness of the material, along with its hardness, are reduced. It is worth mentioning that both modulus of elasticity and hardness are mechanical properties affected by porosity and exhibit a reduction upon the increase of void spaces in a material.

In general, higher particle loading reduces hardness and modulus of elasticity to a greater extent. The modulus of elasticity is usually not influenced by the particle size, while hardness decreases less when the metal particles used are smaller. However, the particle structure influence on composite materials with ceramic matrix and metal inclusions has not yet been fully clarified.

In conclusion, augmented impact resistance upon crack propagation is observed at the expense of stiffness and hardness. However, studies have already been carried out in which the enhanced toughness is not accompanied by a large reduction of their other mechanical properties compared to pure alumina. Towards this direction, to develop composites with the optimum mechanical properties and widen their usefulness, further investigation is needed, in order to fully understand and clarify the influence of matrix and reinforcement structure in composite materials, as well as the particle/matrix interface effect.



# Κεφάλαιο 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Ενίσχυση υλικών και σύνθετα υλικά

Τα βιομηχανικά σύνθετα υλικά είναι ετερογενή μίγματα τουλάχιστον δύο ή περισσότερων συστατικών. Η κύρια (συνεχής) φάση, ή μήτρα, αποτελείται από ένα κεραμικό, μεταλλικό ή πολυμερικό υλικό. Η ενισχυτική φάση μπορεί να αποτελείται από οποιοδήποτε υλικό, όπως για παράδειγμα κεραμικό, μέταλλο ή πολυμερές. Η επιλογή των συστατικών και η σύνθεση του συνθέτου υλικού γίνεται με γνώμονα τη συνέργεια ανάμεσά στις δημιουργηθείσες φάσεις, ώστε το τελικό προϊόν όχι μόνο να έχει ενδιαμέσες ιδιότητες από αυτές των συστατικών, αλλά να παρουσιάζει ένα ωφέλιμο συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων. Η προσθήκη δεύτερης φάσης σε ένα καθαρό υλικό μπορεί, επίσης, να γίνει για να «ενισχυθεί» το υλικό, ώστε συγκεκριμένες ιδιοότητές του να βελτιωθούν, π.χ. η ακαμψία του (μέτρο ελαστικότητας) ή η δυσθραυστότητα.

Γι' αυτό το λόγο τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν καινοτόμες ή/και καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τα μονολιθικά υλικά. Οι ιδιοότητές τους μπορούν να βελτιωθούν, για χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές, με κατάλληλο σχεδιασμό του υλικού: την επιλογή των συστατικών, τη μορφή και το μέγεθος της φάσης διασποράς, τα κλάσματα όγκου της ενισχυτικής φάσης και τη διεπιφάνεια.

### 1.2 Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας

Η παρούσα μελέτη ασχολείται με σύνθετα υλικά που αποτελούνται από κεραμική μήτρα και μεταλλική ελάσσονα φάση (π.χ. Ni, Mo, W, Ag). Αυτά τα ανθεκτικά και σκληρά υλικά συνδυάζουν την αυξημένη σκληρότητα της κεραμικής μήτρας με την αντοχή των μεταλλικών εγκλεισμάτων. Η μήτρα μπορεί να αποτελείται είτε από ένα οξείδιο, όπως η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) ή η ζirkονία ( $ZrO_2$ ), ή ένα άλλο (μη οξείδιο) κεραμικό, όπως τα καρβίδια, τα νιτρίδια κ.λπ. Εκτός από μέταλλο, η ενισχυτική φάση μπορεί να είναι ένα άλλο κεραμικό, είτε κρυσταλλικό είτε άμορφο, ένα ορυκτό, αιθάλη κ.ά.

Τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται από χημική σταθερότητα, υψηλή ακαμψία και σκληρότητα, μειωμένη πυκνότητα, μειωμένη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και αυξημένη ανθεκτικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες και στις ακραίες συνθήκες.

Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η αυξημένη ψαθυρότητα. Η δυσθραυστότητα της αλουμίνας κυμαίνεται στα 3-5 MPa.m<sup>1/2</sup> [1]. Από την άλλη πλευρά, η δυσθραυστότητα των μετάλλων είναι σημαντικά υψηλότερη: Ni: 100-150; Fe: 40-120; Cu: 50; Ti: 35-110; W: 16 MPa.m<sup>1/2</sup> [2]. Ως εκ τούτου, συνήθως η διασπορά μεταλλικών σωματιδίων εντός του κεραμικού υλικού αποσκοπεί στη βελτίωση της δυσθραυστότητας και της ακαμψίας τους.

Η συνεισφορά της μεταλλικής φάσης στη μείωση του ψαθυρού χαρακτήρα του κεραμικού οφείλεται κυρίως στην ολκιμότητα του μετάλλου κατά τη διάρκεια της προέλασης των ρωγμών. Επίσης η ανάμιξη δύο υλικών με διαφορετικές φυσικομηχανικές ιδιότητες προκαλεί την ενεργοποίηση διαφόρων μηχανισμών αύξησης της αντοχής και της δυσθραυστότητας του τελικού υλικού, οι οποίοι αλλάζουν τον τρόπο της διάδοσης της ρωγμής επιβραδύνοντας και δυσκολεύοντας, έτσι, την τελική καταστροφική θραύση του σύνθετου [3,4].

Εν τούτοις, η βελτίωση έρχεται συχνά εις βάρος της ακαμψίας του υλικού, καθώς το μέταλλο της ενίσχυσης έχει συνήθως πιο χαμηλή τιμή του μέτρου ελαστικότητας από το κεραμικό της μήτρας στις θερμοκρασία χρήσης. Αν οι στόχοι της ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι οι μηχανικές του ιδιότητες, τότε η επιλογή των συστατικών θα πρέπει να βασίζεται πάνω στις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Ο λόγος των μέτρων ελαστικότητας του πληρωτικού υλικού (filler) ως προς αυτό της μήτρας (μήτρα),  $\delta = E_f / E_m$ , είναι, λοιπόν, ένα καθοριστικό κριτήριο:

- Για την αύξηση της ακαμψίας η μήτρα ενισχύεται με σκληρότερα σωματίδια, οπότε  $\delta \geq 1$ . Σε αυτή την περίπτωση τα εγκλείσματα περιλαμβάνουν άλλα κεραμικά υλικά ή άνθρακα.
- Για την αύξηση της αντοχής σε θραύση, η μήτρα ενισχύεται με χαμηλής σκληρότητας σωματίδια, οπότε  $\delta < 1$ . Αυτά είναι, ως επί το πλείστον, μεταλλικά σωματίδια.

Συχνά χρησιμοποιούνται σωματίδια συμμετρικού σχήματος (ισομετρικά, π.χ. σφαιρικά), τριχίτες (whiskers), πλακίδια ή ίνες. Το σχήμα τους επιλέγεται με βάση τη λειτουργία τους και τον τύπο της ενίσχυσης που απαιτείται. Το μέγεθος των φάσεων και η επίδραση του στις ιδιότητες του σύνθετου είναι κάτι που έχει μελετηθεί διεξοδικά [5,6,7].

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές επιστημονικές εργασίες πάνω στη βελτίωση των απόλυτων ιδιοτήτων στα κεραμικά υλικά που έχουν ενισχυθεί με μεταλλικά σωματίδια. Η παρούσα μελέτη διεξάγει μία βιβλιογραφική επισκόπηση αυτών των εργασιών για σύνθετα υλικά μετάλλου/αλουμίνας και εξετάζει τη σχέση μεταξύ της δομής των σύνθετων και των ιδιοτήτων τους. Αναλύονται πιθανοί μηχανισμοί για τη βελτίωση της αντοχής των υλικών και διερευνάται η επίδραση των παραμέτρων από τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα.

Τα υλικά που έχουν εξετασθεί περιέχουν κυρίως οξείδιο του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλουμίνη) ως κεραμική μήτρα. Το συγκεκριμένο κεραμικό υλικό χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της υψηλής του σκληρότητας, της αντίστασης στη χημική διάβρωση και φθορά, της λείας επιφάνειας που συνήθως έχει, της αξιοσημείωτης μηχανικής αντοχής και της σχετικά χαμηλής θερμικής αγωγιμότητάς του, της θερμικής σταθερότητας και της αντοχής του στην οξείδωση επιτρέποντας τη χρήση του σε αυξημένες τιμές

θερμοκρασίας παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, καθώς και της σχετικά χαμηλής τιμής του.

### 1.3 Σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα και μεταλλική ενίσχυση

Οι μηχανικές ιδιότητες της κεραμικής μήτρας εξαρτώνται από το πορώδες, την κοκκομετρία και τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης. Συχνά το κεραμικό περιέχει και διάφορα πρόσθετα για να τροποποιήσουν τα χαρακτηριστικά της. Π.χ.  $MgO$  ή  $ZrO_2$  για τον έλεγχο της κοκκομετρίας ή πρόσθετα για να χαμηλώσουν την απαιτούμενη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Αυτά τα πρόσθετα επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 για την αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ).

Η κρυσταλλική δομή του κεραμικού επηρεάζει τις μηχανικές του ιδιότητες, όπως, επίσης, ο βαθμός κρυστάλλωσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Στα σύνθετα υλικά όλες αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται από τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης. Επίσης η παρουσία της ενισχυτικής φάσης μπορεί να αλλάξει τη δομή της μήτρας, τουλάχιστον κοντά στην διεπιφάνεια.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας της πυροσυσσωματωμένης  $\alpha$ -αλουμίνας έχει εκφρασθεί εμπειρικά ως [8]:

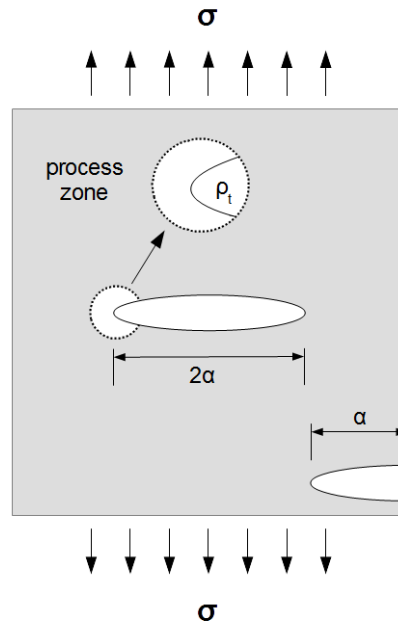
$$E(GPa) = 417 - 0.0525T \pm 7\% . \quad (1.1)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία σε  $^{\circ}C$ . Η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική και δίνει τιμές του μέτρου ελαστικότητας 416 και 318 GPa για θερμοκρασίες 20 και 1400 $^{\circ}C$  αντίστοιχα.

Η μεταλλική ενίσχυση είναι επίσης ένα κρυσταλλικό υλικό. Αν και ο βαθμός κρυστάλλωσης των μετάλλων είναι σχεδόν 100%, οι μηχανικές ιδιότητες μπορεί να εξαρτώνται από το είδος του κρυστάλλου. Τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά του μετάλλου μπορούν να επηρεασθούν από την παρουσία της κεραμικής μήτρας κατά τη διεργασία πυροσυσσωμάτωσης. Έτσι, το μέτρο ελαστικότητας του μετάλλου στο σύνθετο μπορεί να έχει διαφορετική τιμή από αυτή του δίνουν οι πίνακες των ιδιοτήτων των καθαρών υλικών.

Ως πρώτη ύλη, η μεταλλική ενίσχυση που χρησιμοποιείται για να γίνει το μέταλλο/κεραμικό σύνθετο υλικό είναι σε στερεά κατάσταση. Οι διεργασίες δημιουργίας της κεραμικής μήτρας περιλαμβάνουν πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από το σημείο τήξης των περισσότερων μετάλλων, Πίνακας 2.1. Η δομή των μετάλλων περιέχει κρυσταλλικές ατέλειες, όπως κενές θέσεις και γραμμοαταξίες, κι αυτές δημιουργούν εσωτερικές τάσεις στο δείγμα. Είναι, λοιπόν, πιθανόν, ότι όταν το μέταλλο κρυσταλλώνεται από το τήγμα κατά τη ψύξη μετά την πυροσυσσωμάτωση αυτές οι ατέλειες θα ανακαταταχθούν. Αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του μετάλλου είναι πιθανές και επηρεάζονται από το ρυθμό ψύξης. Το μέγεθος του κόκκου μειώνεται γρήγορα όταν ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται. Καθώς το μέγεθος των κρυσταλλιτών επηρεάζει τις ελαστικές τους ιδιότητες, ο ρυθμός ψύξης τις επηρεάζει με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της μήτρας.

Τα σύνθετα υλικά που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία έχουν ως μήτρα την αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) στη θερμοδυναμικά σταθερή κρυσταλλική της δομή  $\alpha$



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση μιας ρωγμής μήκους  $2a$  και καμπυλότητα ακτίνας  $\rho_t$ . Το δείγμα υπόκειται σε τάση  $\sigma$ . Οι τοπικές τάσεις, όμως, γύρω από το άκρο της ρωγμής (process zone) είναι ανάλογες του συντελεστή συγκέντρωσης τάσεων  $K_t$ .

[8]. Η αλουμίνα σχηματίζει κι άλλες μετασταθείς φάσεις, όπως τις κυβικές  $\gamma$ - και  $n$ -, τη μονοκλινή  $\theta$ -, την τετραγωνική  $\delta$ -, την εξαγωνική  $\chi$ - και την ορθορομβική  $k$ - [9]. Η  $\alpha$ -αλουμίνα χρησιμοποιείται ως αρχική σκόνη στα σύνθετα υλικά διότι δεν παράγει παραπροϊόντα. Η  $\gamma$ -αλουμίνα χρησιμοποιείται πιο σπάνια γιατί είναι χημικά πιο αντιδραστική και προκαλεί τη δημιουργία πρόσθετων φάσεων από το οξείδιο του μετάλλου της ενίσχυσης [10,11].

## 1.4 Η διεργασία της θραύσης

Τα δύο κύρια στάδια στη διεργασία της θραύσης είναι ο σχηματισμός και η διάδοση της ρωγμής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση (τάση) [12,13]. Ο πυρήνας της ρωγμής σχηματίζεται γύρω από μία κρυσταλλική ατέλεια (defect) του υλικού, κάτι που είναι αρκετά συχνό στα κεραμικά. Το στάδιο της διάδοσης εξαρτάται από την ολκιμότητα του υλικού. Η ψαθυρή θραύση χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα μειωμένη πλαστική παραμόρφωση και ταχεία διάδοση της ρωγμής. Η όλκιμη θραύση χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση και σχετικά βραδεία αύξηση του μήκους της ρωγμής. Συνήθως, η όλκιμη θραύση παρατηρείται στα μέταλλα ενώ η ψαθυρή θραύση στα κεραμικά.



Η κλασική προσέγγιση των Griffith/Isling για την ψαθυρή θραύση βασίζεται στον ενεργειακό ανταγωνισμό κατά τη διάρκεια διάδοσης της ρωγμής [14]. Πιο συγκεκριμένα, για να διαδοθεί μία υπάρχουσα ρωγμή (μεγέθους  $2\alpha$ , Σχ. 1.1) θα πρέπει η εκλυόμενη ελαστική ενέργεια που έχει αποθηκευθεί να είναι τουλάχιστον ίση με την ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία της νέας επιφάνειας της ρωγμής. Συνεπώς, η κρίσιμη τάση,  $\sigma_c$ , που απαιτείται για τη διάδοση της ρωγμής είναι:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi\alpha}} \quad (1.2)$$

όπου  $\gamma_s$  [J/m<sup>2</sup>] είναι η ειδική επιφανειακή ενέργεια. Αν λαμβάνει χώρα επίσης πλαστική παραμόρφωση στην κορυφή της ρωγμής, η εκλυόμενη ενέργεια γίνεται  $G_c = \gamma_s + \gamma_p$ , όπου το  $\gamma_p$  αντιστοιχεί στην ειδική επιφανειακή ενέργεια που απορροφάται από την πλαστική ροή.

$G_c$  είναι ο *Κρίσιμος Ρυθμός Απελευθέρωσης της Ενέργειας Παραμόρφωσης* και αποτελεί μία ιδιότητα του υλικού: η ρωγμή θα προχωρήσει όταν ο ρυθμός απελευθέρωσης της ελαστικής ενέργειας, που οφείλεται στη διάδοση της ρωγμής, είναι μεγαλύτερος από το  $G_c$ . Με άλλα λόγια, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $G_c$  τόσο πιο ανθεκτικό είναι το υλικό στη θραύση. Συνεπώς, η εξίσωση για το  $\sigma_c$  γίνεται:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{G_c}{\pi q \alpha}} \quad (1.3)$$

Αν εφαρμοστεί μία μακροσκοπική τάση  $\sigma_0$  σε ένα δείγμα, τότε αυτή ενισχύεται πολύ στην κορυφή της ρωγμής, όπου είναι αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας της ρωγμής. Ο συντελεστής συγκέντρωσης τάσης,  $K_t$ , είναι το πηλίκο της μέγιστης τάσης  $\sigma_m$  στην κορυφή (ακτίνας  $\rho$ ) της ρωγμής προς το  $\sigma_0$ :

$$K_t = \sqrt{\frac{\sigma_m}{\sigma_0}} \quad (1.4)$$

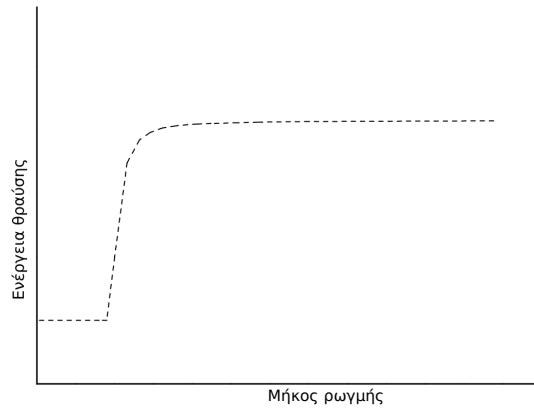
Η τάση  $\sigma$  γύρω από την κορυφή της ρωγμής περιγράφεται επίσης από το συντελεστή έντασης τάσεων [MPa/m<sup>1/2</sup>]:

$$K_I = Y \sigma \sqrt{\pi \alpha} \quad (1.5)$$

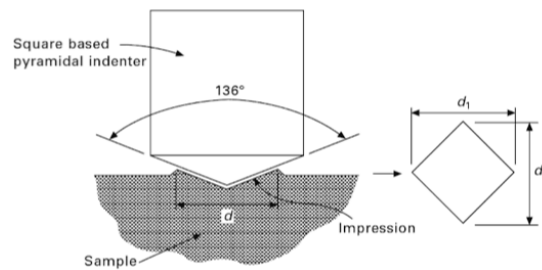
όπου  $Y(\alpha/W)$ , είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας [αδιάστατος] που εξαρτάται από το σχήμα, τη θέση και τον προσανατολισμό της ρωγμής, καθώς και στη γεωμετρία του δείγματος ( $W$  είναι το πάχος του δείγματος). Η κρίσιμη τιμή του  $K_{Ic}$ , όταν δηλαδή η τοπική τάση γίνεται ίση με τη  $\sigma_c$ , είναι η αντοχή θραύσης του υλικού, η οποία είναι επίσης μία ιδιότητα και περιγράφει το κατά πόσο το υλικό είναι ανθεκτικό στη θραύση κατά την παρουσία μίας ρωγμής. Αυτό οδηγεί σε μία άλλη έκφραση για την κρίσιμη τάση στο υλικό:

$$\sigma_c = K_{Ic} \frac{1}{Y \sqrt{\pi \alpha}} \quad (1.6)$$

Η κλασική θεωρία δέχεται ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας  $G_c$  ενός υλικού είναι σταθερός. Στην πράξη όμως έχει βρεθεί ότι το  $G_c$  αυξάνει όσο προχωρά

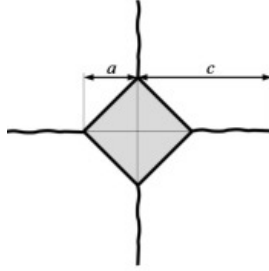


Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της συμπεριφοράς «R-curve» που αναδεικνύει την εξάρτηση της ενέργειας θραύσης από +το μήκος της ρωγμής.



Σχήμα 1.3: Η μέθοδος μέτρησης σκληρότητας Vickers. Συνήθως οι διαγώνιοι είναι ίσες:  $d_1 = d_2 = d$  [mm].

η κορυφή της ρωγμής. Δηλαδή, η ιδιότητα αυτή του υλικού: (α) αυξάνεται όταν αυξάνεται το μέγεθος της ρωγμής,  $\alpha$  (Σχ. 1.2). Αυτή η συμπεριφορά του υλικού καλείται *Συμπεριφορά Καμπύλης Αντίστασης στη Ρωγμή (R-curve, [15])* και οδηγεί στην επιβράδυνση της επιμήκυνσης της ρωγμής καθώς και στην αντίστοιχη αυτοβελτίωση της αντοχής του υλικού: Όσο πιο απότομη είναι η κλίση της καμπύλης της  $G_c(\alpha)$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η πραγματική αντοχή του υλικού. Η ύπαρξη της συμπεριφοράς τύπου «R-curve» υποδηλώνει την αλληλεπίδραση της προελαύνουσας ρωγμής με τα μικροδομικά χαρακτηριστικά του υλικού [16]. Αυτό σχετίζεται επομένως με την ενεργοποίηση μηχανισμών βελτίωσης της αντοχής του υλικού που οφείλονται στην παρουσία ενισχυτικών μεταλλικών εγκλεισμάτων εντός της κεραμικής μήτρας.



Σχήμα 1.4: Το αποτύπωμα του διαμαντιού στην επιφάνεια του δοκιμίου σε μια μέτρηση σκληρότητας κατά Vickers και οι ρωγμές που σχηματίζονται στις γωνίες τους. Από το μήκος των ρωγμών μπορούμε να υπολογίσουμε την αντοχή θραύσης του υλικού.

#### 1.4.1 Μετρήσεις σκληρότητας και ενέργειας θραύσης

Στα κεραμικά υλικά η σκληρότητα μετριέται συνήθως με τη μέθοδο Vickers. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα διαμάντι σχήματος πυραμίδας με τετράγωνη βάση για το αποτύπωμα, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.3. Η σκληρότητα (HV) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$HV = 2000F \sin(\theta/2) , \quad (1.7)$$

όπου  $F$  είναι το φορτίο σε kgf (kilogram force),  $\theta$  είναι η γωνία της κορυφής της πυραμίδας, και  $d$  είναι το μήκος της διαγωνίου (Σχ. 1.3). Για τη συνήθη τιμή της  $\alpha$  ( $136^\circ$ ), η 1.7 γίνεται:

$$HV = 0.185 \frac{F}{d^2} \quad (1.8)$$

Η τιμή της σκληρότητας αυτή είναι [kgf/mm<sup>2</sup>], αλλά συνήθως οι μονάδες αυτές δεν αναγράφονται. Για να μετατρέψουμε την τιμή αυτή σε GPa, χρησιμοποιούμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$HV [\text{GPa}] = 0.00981 HV [\text{kgf/mm}^2] . \quad (1.9)$$

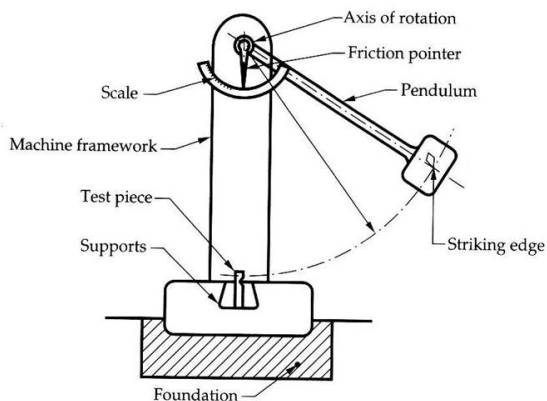
Από το αποτύπωμα του διαμαντιού στην επιφάνεια του δοκιμίου και το μήκος των ρωγμών,  $c$  [mm], που δημιουργούνται στις γωνίες (Σχ. 1.4) μπορεί να υπολογισθεί η αντοχή θραύσης,  $K_{Ic}$  του υλικού. Η εξίσωση του Niihara [17] χρησιμοποιείται συχνά για αυτό το σκοπό όταν  $0.25 < c/d < 2.5$  :

$$K_{Ic} = 0.009 \cdot HV^{0.6} \cdot E^{0.4} \cdot d/\sqrt{c} , \quad (1.10)$$

όπου  $HV$  είναι η σκληρότητα κατά Vickers σε GPa και  $E$  το μέτρο Young [GPa].

Μια άλλη εξίσωση έχει προταθεί από τον Anstis [18] για  $c/d > 1.5$ :

$$K_{Ic} = 0.157 \left( \frac{E}{HV} \right)^{0.5} \frac{F}{c^{1.5}} , \quad (1.11)$$



Σχήμα 1.5: Η μέθοδος Izod για τη μέτρηση της δυσθραυστότητας σε κρούση.

όπου  $F$  είναι το φορτίο [N].

Μια εναλλακτική μέθοδος για τη μέτρηση της δυσθραυστότητας είναι η μέτρηση κρούσης κατά Izod, στην οποία μετριέται απ' ευθείας η ενέργεια θραύσης (impact strength [ $\text{kJ/m}^2$ ]) με ή χωρίς εγκοπή, Σχ. 1.5 [12]. Στη μέθοδο αυτή η κινητική ενέργεια που έχει αποκτήσει το εκκρεμές πριν χτυπήσει το δείγμα μετατρέπεται μερικώς στην ενέργεια που χρειάζεται να σπάσει το δείγμα. Η ποσότητα ενέργειας που απορροφάται έτσι από το δείγμα, διαιρεμένη με το εμβαδόν της διατομής του δίνει την δυσθραυστότητα σε [ $\text{kJ/m}^2$ ].

## Κεφάλαιο 2

# Η ελαστικότητα των ενισχυμένων κεραμικών

Στο τμήμα αυτό γίνεται μια ανασκόπηση των πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών με κεραμική μήτρα.

### 2.1 Εισαγωγή

Οι ελαστικές ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού εξαρτώνται κυρίως από τις ιδιότητες και την κρυσταλλικότητα των συστατικών του. Σε ετερογενή συστήματα εξαρτώνται επίσης από το μέγεθος, το σχήμα, τον λόγο διαστάσεων και τον προσανατολισμό των φάσεων και τη φύση της διεπιφάνειας. Ο βαθμός πρόσφυσης ανάμεσα στις φάσεις παίζει κι αυτός ένα ρόλο, καθώς επηρεάζει τη μεταφορά τάσεων μέσα της διεπιφάνειας. Επιπλέον, η παρουσία μιας φάσης μπορεί να επηρεάζει τη δομή και τις ιδιότητες της άλλης, τουλάχιστον σε περιοχές κοντά στις διεπιφάνειες. Στην περίπτωση συνθέτων υλικών, όπου η κεραμική φάση έχει παραχθεί από πυροσυσσωμάτωση, η διεργασία μπορεί επίσης να επηρεάζει τις ιδιότητες της άλλης φάσεις. Έτσι, ένα γενικό μοντέλο που θα περιγράφει την συμπεριφορά ενός ετερογενούς σύνθετου υλικού με κεραμική μήτρα θα πρέπει να συνυπολογίσει όλα αυτά.

Το μέτρο ελαστικότητας ενός υλικού είναι μια βασική ιδιότητα. Είναι, λοιπόν, εξαιρετικά σημαντικό να υπάρχουν ρεαλιστικά μοντέλα που να μπορούν να προβλέπουν την ελαστική συμπεριφορά αυτών των συνθέτων υλικών με ακρίβεια. Δύο διαφορετικά είδη μοντέλων που προβλέπουν την ελαστική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών με κεραμική μήτρα μελετώνται εδώ. Το πρώτο περιλαμβάνει τα κλασικά μοντέλα δύο φάσεων (μία μήτρα ενισχυμένη με στερεά). Αυτά τα μοντέλα αμελούν διεπιφανειακά φαινόμενα και το κρίσιμο βήμα τους είναι η σωστή επιλογή των τιμών των ιδιοτήτων των συστατικών. Για σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα, αυτές οι τιμές μπορεί να είναι διαφορετικές στο σύνθετο υλικό από αυτές που δίνουν οι πίνακες ιδιοτήτων των υλικών ή από ό,τι μετρήθηκε σε καθαρά υλικά.

Το δεύτερο είδος περιλαμβάνει τα μοντέλα τριών φάσεων, όπου η τρίτη φάση είναι το υλικό της μήτρας γύρω από την διεπιφάνεια. Αυτή η φάση θα έχει διαφορετικές

ιδιότητες από αυτές στη μάζα της μήτρας, καθώς επηρεάζεται από την παρουσία των εγκλεισμάτων και την διεργασία έψησης. Εδώ οι ιδιότητες στο εσωτερικό (μακριά από τη διεπιφάνεια) θεωρούνται ότι για κάθε συστατικό είναι ίδιες με αυτές του καθαρού υλικού.

Όπως φαίνεται από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, τα περισσότερα υπάρχοντα μοντέλα «δύο φάσεων» αποτυγχάνουν να προβλέψουν την ελαστική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, καθώς η ελάττωση στο μέτρο ελαστικότητας είναι πιο απότομη στα πειραματικά αποτελέσματα από ότι αναμένεται. Διάφορες υποθέσεις και ερμηνείες έχουν δοθεί για αυτή την παρέκκλιση. Εδώ περιγράφονται η επίδραση παραμέτρων όπως το πορώδες της μήτρας και το μέγεθος κόκκων, η θερμοκρασία και η επίδρασή της στη δομή του σύνθετου υλικού, και η επίδραση των διαφορών στις θερμικές ιδιότητες των συστατικών. Η επίδραση της περιοχής της διεπιφάνειας ερευνάται επίσης και θα οδηγήσει στα μοντέλα «τριών φάσεων». Νέες προσεγγίσεις προτείνονται για ανάπτυξη μοντέλων στη βάση της ιδέας της επιφανειακής περιοχής, κάτι που πρέπει να μελετηθεί συστηματικά και να επαληθευθεί πειραματικά.

Τα σύνθετα υλικά κεραμικού/μετάλλου με τα οποία ασχολείται η παρούσα επισκόπηση αποτελούνται από κεραμική μήτρα και μεταλλική ενίσχυση. Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν φτιαχτεί για να περιγράψουν τις αλλαγές στις ελαστικές ιδιότητές τους με, π.χ., το κλάσμα όγκου της ελάσσονος φάσης, ουσιαστικά προτείνουν εξειδικευμένους συνδυασμούς των ιδιοτήτων των δύο φάσεων. Καθώς η συμφωνία με τα πειράματα δεν είναι πάντα καλή, άλλα μοντέλα έχουν προταθεί, που περιλαμβάνουν μια τρίτη φάση, συνήθως το υλικό γύρω από τις διεπιφάνειες.

## 2.2 Οι ιδιότητες των συστατικών

### 2.2.1 Η μεταλλική ενίσχυση

Το μέτρο ελαστικότητας των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως ενίσχυση στις αναφορές που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας, του συντελεστή θερμικής διαστολής και το σημείο τήξης. Οι τιμές βρέθηκαν στα βιβλία [2] και [12].

Καθώς η μήτρα είναι κεραμική, η διεργασία παρασκευής του σύνθετου περιλαμβάνει πυροσυσσωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από το σημείο τήξης του μετάλλου. Η κρυσταλλική δομή των μεταλλικών εγκλεισμάτων περιέχουν σφάλματα, όπως κενές θέσεις και γραμμοαταξίες. Καθώς το μέταλλο κρυσταλλώνεται από το τήγμα κατά την ψύξη από τις θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης αυτές οι αταξίες μπορούν να αναδιοργανωθούν. Οι αλλαγές στην κρυσταλλική δομή επηρεάζονται από τον ρυθμό ψύξης. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών εξαρτάται από τον ρυθμό: αργή ψύξη προκαλεί μεγαλύτερο κόκκο. Η κρυστάλλωση στο μέταλλο μπορεί επίσης να επηρεάζεται από την παρουσία της κεραμικής μήτρας, η οποία συνήθως παραμένει σε στερεά κατάσταση.

Η κρυσταλλικότητα στα μέταλλα είναι συνήθως 100% αλλά οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από το είδος και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Έτσι, το μέτρο ελαστικότητας των μεταλλικών εγκλεισμάτων στο σύνθετο υλικό μπορεί να έχει λίγο δια-

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες μερικών μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτική φάση σε σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα [2,12].

| Ιδιότητα                                   | Cu   | Ni   | Mo    | Ag    | Fe   | W     |
|--|------|------|-------|-------|------|-------|
| Μέτρο ελαστικότητας (GPa)                  | 90   | 200  | 320   | 74    | 196  | 411   |
| Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )            | 7.0  | 8.93 | 10.28 | 10.49 | 7.87 | 19.28 |
| Συντ.θερμ.διαστολής (10 <sup>-6</sup> /°C) | 20.0 | 13.3 | 4.9   | 19.7  | 11.8 | 4.5   |
| Σημείο τήξης (°C)                          | 1200 | 1455 | 2623  | 962   | 1538 | 3422  |

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες της αλουμίνας σε θερμοκρασία δωματίου [12].

| καθαρότητα (%) | πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) | λόγος Poisson | μέτρο ελαστ. (GPa) | δυσθραυστότητα (MPa $\sqrt{m}$ ) |
|----------------|--------------------------------|---------------|--------------------|----------------------------------|
| 90%            | 3.60                           | 0.22          | 275                |                                  |
| 96%            | 3.72                           | 0.21          | 303                | 3.85 - 3.95                      |
| 99.9%          | 3.98                           | 0.22          | 380                | 4.2 - 5.9                        |

φορετική τιμή από αυτή του καθαρού μετάλλου. Η επίδραση αυτή συνήθως αγνοείται στην βιβλιογραφία και στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται οι τιμές του Πίνακα 2.1.

### 2.2.2 Η κεραμική μήτρα

Το μέτρο ελαστικότητας της αλουμίνας επηρεάζεται από την καθαρότητα του υλικού, το πορώδες, την κρυσταλλική δομή, τον βαθμό κρυστάλλωσης, την κοκκομετρία και τα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα (Πίνακας 2.2). Στα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα η παρουσία της μεταλλικής φάσης μπορεί να επηρεάζει τη δομή και τις ιδιότητες της μήτρας κοντά στις διεπιφάνειες.

Στις παρακάτω παραγράφους αναφέρονται οι σημαντικότερες επιδράσεις της δομής του υλικού της μήτρας στην ελαστικότητά της: οι επιδράσεις του πορώδους και του μεγέθους του κόκκου

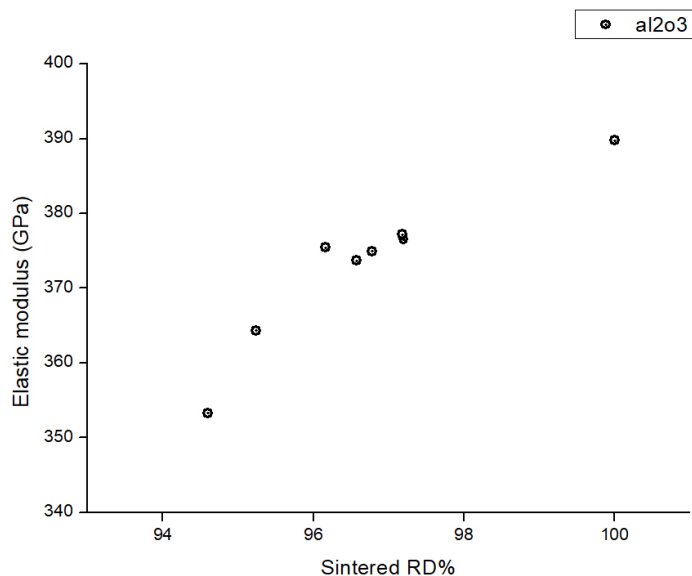
#### Πορώδες

Το πορώδες ενός υλικού επηρεάζει την πυκνότητά του και το μέτρο ελαστικότητάς του. Δύο μοντέλα που περιγράφουν την εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας ενός κεραμικού από το πορώδες είναι τα ακόλουθα:

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad [12], \quad (2.1)$$

$$E = E_0 \exp(-bP) \quad [20], \quad (2.2)$$

όπου  $E_0$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του μη πορώδους υλικού,  $P$  είναι το πορώδες, και  $b$  είναι μια εμπειρική παράμετρος, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη διεργασία



Σχήμα 2.1: Το μέτρο του Young πυροσυσσωματωμένης αλουμίνας ως συνάρτηση της σχετικής πυκνότητας [19].

της πύρωσης [20]. Για τη θερμή συμπίεση το  $b$  κυμαίνεται μεταξύ του 4.08 και του 4.35; για απλή πυροσυσσωμάτωση το  $b$  είναι 3.44 - 3.55. Η διόρθωση του  $E$  για το πορώδες είναι απαραίτητη για τη σωστή εφαρμογή των μοντέλων πρόβλεψης των μηχανικών ιδιοτήτων.

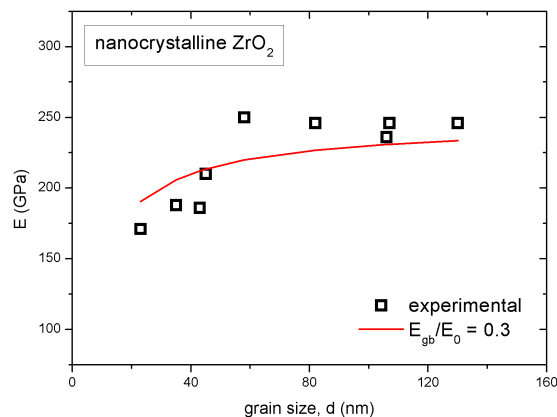
Το Σχ. 2.1 παρουσιάζει πειραματικά αποτελέσματα για το μέτρο του Young της  $\alpha$ -αλουμίνας ως συνάρτηση της πυκνότητας της. Η μείωση της τιμής με το πορώδες είναι αρκετά σημαντική. Π.χ. με πορώδες 5% η μείωση της τιμής του  $E$  της αλουμίνας είναι πάνω από 10%. Οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές για τις κεραμικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν σχεδόν σε όλες τις αναφορές της βιβλιογραφίας.

### Μεγέθος κόκκου

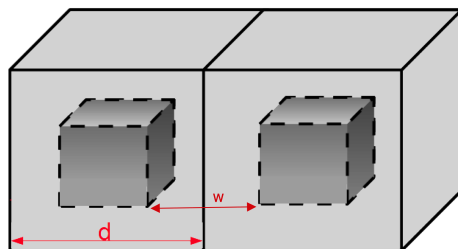
Η προσθήκη εγκλεισμάτων μιας δεύτερης φάσης στο πολυκρυσταλλικό κεραμικό εμποδίζει την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων της μήτρας κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και οδηγεί σε λέπτυνση της κρυσταλλικής της δομής. Αυτή η λέπτυνση μπορεί να αυξήσει την αντοχή της μήτρας, καθώς μικραίνει το μέγεθος των αταξιών και μειώνει το βάθος που μπορεί μια προελαύνουσα ρωγμή να εισχωρήσει στο υλικό [3]. Από την άλλη, όμως, αυτή η εκλέπτυνση έχει το αντίστροφο αποτέλεσμα στην ακαμψία του υλικού.

Τα κεραμικά είναι πολυκρυσταλλικά υλικά αποτελούμενα από πυκνά στοιβαγμένους κόκκους με διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Γειτονικοί κρυσταλλίτες χωρίζονται από μια περιοχή ορίου (boundary region, GB), ενώ τριπλές συμβολές (Triple Junctions, JT)) είναι οι περιοχές όπου τρεις κρυσταλλίτες συναντώ-





Σχήμα 2.2: Επίδραση της κοκκομετρίας στις ιδιότητες ενός νανοδομημένου κεραμικού. Πειραματικές τιμές από [22]· η γραμμή δίνει τις προβλέψεις της εξ. 2.4.



Σχήμα 2.3: Σχηματική παρουσίαση ενός υλικού που αποτελείται από κυβικούς κόκκους μεγέθους  $d$  και περιοχή διεπιφάνειας πάχους  $w$ . Η σκούρα περιοχή είναι ο πυρήνας του κόκκου και η πιο ανοιχτή είναι περιοχή των διεπιφανειών.

νται. Αυτές οι περιοχές θεωρούνται δομικές ατέλειες και οι ιδιότητες του υλικού σ' αυτές είναι διαφορετικές από το εσωτερικό των κρυσταλλιτών. Το μη ταίριασμα των παρακείμενων κρυσταλλιτών ελαττώνει την ατομική πυκνότητα γύρω από τη διεπιφάνεια και δημιουργεί ελεύθερο όγκο [21]. Η συνεισφορά των περιοχών γύρω από τα όρια των κόκκων, λοιπόν, ελαττώνει το συνολικό μέτρο ελαστικότητας του κεραμικού, κυρίως σε νανο-κρυσταλλικές δομές [21,22,23,24,25,26,27]. Ένα παράδειγμα υπάρχει στο Σχ. 2.2 [22], όπου το  $E$  μειώνεται για  $d < 60$  nm.

Ένας απλός τρόπος για την εκτίμηση της μείωσης του  $E$  λόγω των μικρότερων κόκκων είναι να θεωρήσουμε ότι οι κόκκοι (κρυσταλλίτες) έχουν κυβικό σχήμα (Σχ. 2.3), με ένα μέσο μήκος ακμής  $d$ . Το εσωτερικό των κύβων, όπου το μέτρο ελαστικότητας έχει μια τιμή  $E_0$ , χωρίζονται από τους γείτονές του από «περιοχές ορίου» πάχους  $w$  (συνήθως τάξης μεγέθους λίγων nm). Οι περιοχές αυτές έχουν διαφορετική τιμή του μέτρου ελαστικότητας γιατί έχουν μικρότερη πυκνότητα λόγω των ατελειών τύπου GB ή JT, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το κλάσμα όγκου του υλικού της περιοχής

Πίνακας 2.3: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας πολυκρυσταλλικών ( $pc$ ) και νανοκρυσταλλικών ( $nc$ ) υλικών με το μέγεθος των κρυσταλλιτών ( $d$ ).

| Υλικό            | $E_{pc}$ (GPa) | $E_{nc}$ (GPa) | % πορώδες | $d$ (nm) | % $\frac{E_{nc}}{E_{pc}}$ | Ref. |
|------------------|----------------|----------------|-----------|----------|---------------------------|------|
| Cu               | 130            | 36             | /         | 50       | 28%                       | [24] |
|                  | 130            | 45             | /         | 25       | 35%                       | [24] |
| Pd               | 121            | 43             | 16%       | 5        | 36%                       | [24] |
|                  | 121            | 66             | 8%        | 15       | 55%                       | [24] |
|                  | 121            | 88             | /         | 8        | 72%                       | [21] |
| Mg               | 41             | 39             | /         | 12       | 95%                       | [21] |
| Ag               | /              | /              | 3%        | 60       | 80%                       | [25] |
| ZnO              | 123.5          | 40-75          |           | 24       | 32-61%                    | [26] |
|                  | 123.5          | 100            |           | 140      | 81%                       | [26] |
| CaF <sub>2</sub> | 111            | 38             | /         | /        | 34%                       | [21] |

ορίου είναι:

$$V_{gb} = 3 \frac{w}{d} - 3 \left( \frac{w}{d} \right)^2 + \left( \frac{w}{d} \right)^3. \quad (2.3)$$

Για να εκτιμήσουμε το μέτρο ελαστικότητας του κεραμικού, λοιπόν, θεωρούμε ότι το υλικό είναι ένα μίγμα από δύο συστατικά: (α) το υλικό στο εσωτερικό των κόκκων και (β) το υλικό στις περιοχές των ορίων. Εφαρμόζοντας το μοντέλο σειράς για το μίγμα έχουμε:

$$\frac{E}{E_0} = \left[ 1 + V_{gb} \left( \frac{E_0}{E_{gb}} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (2.4)$$

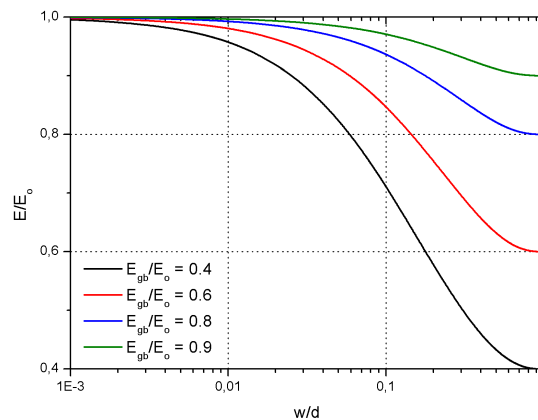
Όταν συμπεριλάβουμε και τις τριπλές συμβολές (TJ), το μέτρο ελαστικότητας γίνεται [22]:

$$\frac{E}{E_0} = \left[ 1 + V_{gb} \left( \frac{E_0}{E_{gb}} - 1 \right) + V_{tj} \left( \frac{E_0}{E_{tj}} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (2.5)$$

Εδώ  $V_{gb}$  είναι το κλάσμα όγκου και  $E_{gb}$  το μέτρο ελαστικότητας της GB. Το  $V_{gb}$  μπορεί να εκτιμηθεί υποθέτοντας κάποια κανονική χωρική κατανομή των κόκκων (π.χ. κυβικού σχήματος) και έναν λόγο,  $w/d$ , ( $w$  είναι το πάχος της περιοχής του ορίου και  $d$  είναι το μέσο μέγεθος των κόκκων).

Η προβλεπόμενη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του κεραμικού παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2 ως συνάρτηση του  $d$  για  $w = 1$  nm. Τα σύνορα των κόκκων είναι πιο σημαντικά σε νανοκρυσταλλικά υλικά με κόκκους  $< 100$  nm. Η επίδραση του  $w/d$  παρουσιάζεται στο Σχ. 2.4.

Π.χ., αν  $w = 5$  nm, και  $E_{gb}/E_0 = 0.4$ , η μείωση της ακαμψίας είναι γύρω στο 30% για κόκκο  $d = 50$  nm, ενώ για  $d = 5$  μm η αντίστοιχη μείωση είναι μόνο 0.5%. Φαίνεται ότι σε συνήθη σύνθετα υλικά η συνεισφορά των ορίων των κόκκων στη μείωση της ακαμψίας της μήτρας είναι αμελητέα και είναι υπεύθυνη για ένα μικρό μέρος της συνολικής μείωσης της ακαμψίας του σύνθετου.



Σχήμα 2.4: Κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας ως συνάρτηση του λόγου του πάχους της περιοχής ορίου προς το μέγεθος του κόκκου σύμφωνα με την εξ. 2.4.

Τέλος, η θερμοκρασία και η διεργασία πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζουν τις ελαστικές ιδιότητες του κεραμικού, καθώς επηρεάζουν το πορώδες, την κρυσταλλική δομή και το μέγεθος κόκκου. Η παρουσία της δεύτερης φάσης στο σύνθετο υλικό μπορεί επίσης να επηρεάσει τη δομή της μήτρας και τις ιδιότητές της, τουλάχιστον κοντά στις διεπιφάνειες.

## 2.3 Πειραματικά αποτελέσματα από την βιβλιογραφία

### 2.3.1 Παρασκευή δειγμάτων

Τα περισσότερα από τα σύνθετα υλικά αλουμίνας/μετάλλου μορφοποιούνται με ανάμιξη των σκονών του κεραμικού και του μετάλλου σε ξηρή κατάσταση με συμπίεση εν ψυχρώ σε ένα καλούπι και πυροσυσσωμάτωση κατόπιν με απλή έψηση, [28, 29, 30, 31, 32, 33] κ.ά. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το σχετικά υψηλό πορώδες του τελικού υλικού.

Μια άλλη συνήθης μέθοδος είναι η θερμή συμπίεση (hot pressing), κατά την οποία η συμπίεση της σκόνης διατηρείται κατά την πυροσυσσωμάτωση σε υψηλή θερμοκρασία, [10, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40] κ.ά. Η διατήρηση της πίεσης κατά την έψηση έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο πορώδες στο τελικό υλικό.

Μέθοδοι χύτευσης αιωρήματος έχουν χρησιμοποιηθεί λιγότερο, [19, 41, 42, 43, 44, 45]. Στη μέθοδο αυτή δημιουργείται ένας πολφός από τις σκόνες των συστατικών σε αποσταγμένο νερό και τοποθετείται σε καλούπι με πορώδη τοιχώματα. Το νερό απορροφάται από τα τοιχώματα και οι τριχοειδείς πιέσεις συμπυκνώνουν το υλικό. Η πυροσυσσωμάτωση γίνεται κατόπιν χωρίς εξωτερική πίεση.

Η μέθοδος μορφοποίησης του πολφού πριν από την έψηση μπορεί να επηρεάσει τη χωρική κατανομή των σωματιδίων της μεταλλικής ενίσχυσης. Ένα παράδειγμα είναι η μείωση του ποσοστού των μεταλλικών εγκλεισμάτων (χαλκού) στην επιφάνεια

Πίνακας 2.4: Ιδιότητες πρώτων υλών και μέθοδοι διεργασίας που χρησιμοποιούνται για τα σύνθετα υλικά του Σχ. 2.5 - 2.10. *HP* με θερμή συμπίεση, *S* με απλή έψηση. Θερμοκρασία  $T_s$ : έψησης,  $T_m$ : σ. τήξης μετάλλου

| Σχ.  | Μήτρα<br>(αλούμινα*)        | Μεταλ. εγκλ.            | Διεργασία                            | $T_s/T_m$ | Ref.        |
|------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------|-------------|
| 2.6α | $\alpha$ <0.3 $\mu\text{m}$ | W, <0.4 $\mu\text{m}$   | HP (1h 1400-1600°C 30 MPa ατμ. Ar)   | < 1       | [10]        |
| 2.6β | $\alpha$ 0.73 $\mu\text{m}$ | W, 65 $\mu\text{m}$     | HP (2h 1600°C, ατμ. H <sub>2</sub> ) | < 1       | [19]        |
| 2.5α | $\alpha$                    | Mo 0.56 $\mu\text{m}$   | HP (45 min, 1600 °C, 30 MPa)         | < 1       | [40]        |
| 2.5b | $\alpha$                    | Mo (10 $\mu\text{m}$ )  | HP (45 min, 1600 °C, 30 MPa)         | < 1       | [40]        |
| 2.5b | $\alpha$ (135 nm)           | Mo 1.65 $\mu\text{m}$   | HP (1h 1350°C 20 MPa ατμ. Ar)        | < 1       | [57]        |
| 2.7c | $\alpha$                    | nano Ni                 | S (1600 °C)                          | > 1       | [49]        |
| 2.7a | $\alpha$                    | Ni**, 16 $\mu\text{m}$  | S (1h, 1600°C, αέρας)                | > 1       | [31], [48]  |
| 2.7a | συνθετική                   | Ni**                    | HP (1h, 1460-1850°C, 17 MPa)         | > 1       | [52], [39]  |
| 2.8  | $\alpha$                    | Ag                      | S (1h, 1600°C, air)                  | > 1       | [[31], [54] |
| 2.9c | $\alpha$ (1 $\mu\text{m}$ ) | Fe (38 $\mu\text{m}$ )  | S (1.5h, 900-1700°C, κενό)           | > 1       | [32]        |
| 2.10 | $\alpha$                    | Cu (0.5 $\mu\text{m}$ ) | S (2h, 1500°C, ατμ. H <sub>2</sub> ) | > 1       | [19]        |

\* ( $\alpha$ -αλουμίνα >99.99%)

των δοκιμών όταν χρησιμοποιείται η χύτευση αιωρήματος σε πορώδη καλούπια [45].

Το γεγονός ότι τα περισσότερα μέταλλα μπορεί να οξειδωθούν από τον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζεται με την διεξαγωγή της έψησης σε κενό, σε ουδέτερη ατμόσφαιρα (π.χ. Αργού) ή σε αναγωγική ατμόσφαιρα (υδρογόνου).

### 2.3.2 Πειραματικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μηχανικών ιδιοτήτων από τις ακόλουθες πηγές, διευθετημένες κατά μέταλλο ενίσχυσης: Ni : [31, 36, 39, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]· Ag: [31, 54]· Mo: [11, 40, 55, 56, 57]· Fe: [32]· Cr: [34]· Cu: [19, 45, 58, 59]· W: [10, 60]· Nb: [61, 62]· Ti [63]. Μίγματα: Cu+W: [19, 45]· Cu+Ni: [59, 64, 65].

Ο Πίνακας 2.4 παρουσιάζει τις διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαφόρων δειγμάτων, τις ιδιότητες των πρώτων υλών τους και αν το σημείο τήξης του μετάλλου,  $T_m$ , είναι χαμηλότερο ή όχι της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης. Οι Πίνακες 2.5 – 2.7 παρουσιάζουν τις συστάσεις των δειγμάτων, τα τελικά μικροδομικά τους χαρακτηριστικά και τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας τους. Τα πειραματικά αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζονται και στα διαγράμματα 2.5 - 2.10.

Τα αποτελέσματα ταξινομούνται σύμφωνα με το μέτρο ελαστικότητας του μετάλλου από το οποίο αποτελείται η ενίσχυση. Έτσι στα σχήματα 2.5 και 2.6 παρουσιάζεται το μέτρο ελαστικότητας συνθέτου υλικών με μήτρα αλουμίνας και ενίσχυση με μολυβδαίνιο και βολφράμιο αντίστοιχα. Τα δύο αυτά μέταλλα έχουν τιμές ακαμψίας ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές της μήτρας. Στα σχήματα 2.7–2.9 παρουσιάζεται το μέτρο ελαστικότητας συνθέτου υλικών με την ίδια μήτρα και ενίσχυση με νικέλιο, άργυρο, σίδηρο και χαλκό, μέταλλα με χαμηλότερη ακαμψία από αυτήν της μήτρας.

Πίνακας 2.5: Μικροδομικά χαρακτηριστικά και τιμές του μέτρου ελαστικότητας,  $E$ , για τα σύνθετα υλικά του Σχ. 2.5 - 2.10, για τα οποία η θερμοκρασία έψησης είναι χαμηλότερη από το σημείο τήξης του μετάλλου. Τα δεδομένα του μεγέθους κόκκου της μήτρας εκτιμήθηκαν από διαγράμματα.

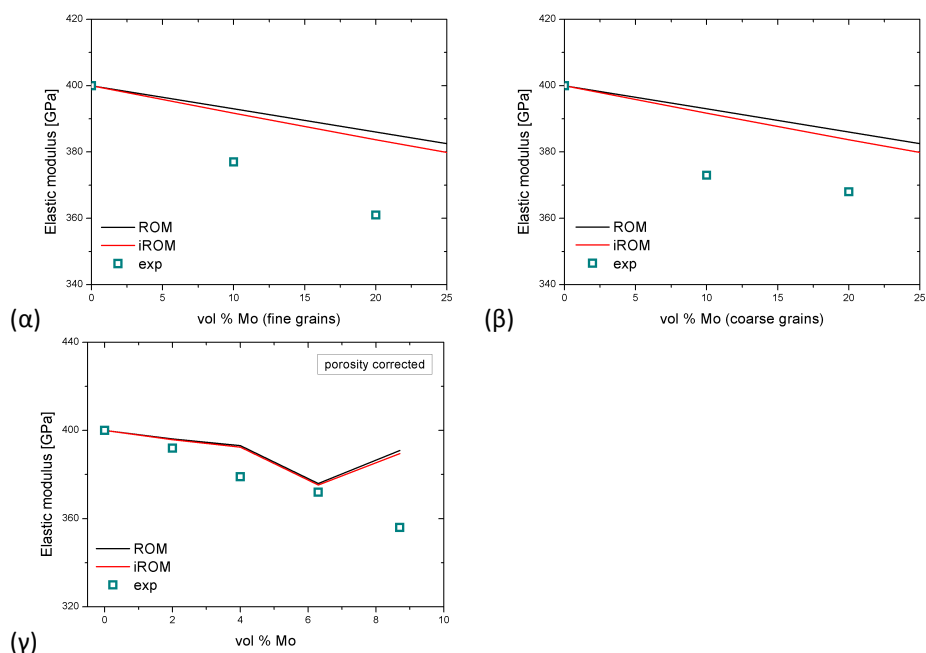
| Σχ.  | $V_f$ (%) | $d$ μήτρας ( $\mu\text{m}$ ) | $d$ ενίσχ. ( $\mu\text{m}$ ) | σχετική πυκν. % | $E_c$ (GPa) | Ref. |
|------|-----------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------|------|
| 2.6α | αλουμίνια | 1.0                          | -                            | /               | 390         | [10] |
|      | + W 5     | 0.96                         | /                            | /               | 390         |      |
|      | 10        | /                            | /                            | /               | 396         |      |
| 2.6β | αλουμίνια | 0.73                         | -                            | 98              | 390         | [19] |
|      | + W 0.5   | /                            | 0.65                         | 98              | 385         |      |
|      | 2         | /                            | /                            | 96              | 380         |      |
|      | 4         | /                            | /                            | 94              | 350         |      |
|      | 6         | /                            | /                            | 93              | 340         |      |
| 2.5α | αλουμίνια | 3.4                          | -                            | /               | 400         | [40] |
|      | + Mo 10   | 2.8                          | 3.0                          | /               | 377         |      |
|      | 20        | 2.5                          | 3.2                          | /               | 361         |      |
| 2.5β | αλουμίνια | 3.4                          | -                            | /               | 400         | [40] |
|      | + Mo 10   | 3.1                          | 10.8                         | /               | 373         |      |
|      | 20        | 2.8                          | 12.0                         | /               | 368         |      |
| 2.5γ | αλουμίνια | -                            | -                            | 99.9            | 400         | [57] |
|      | + Mo 2    | /                            | 2.78                         | 99.6            | 392         |      |
|      | 4         | /                            | 3.08                         | 99.4            | 379         |      |
|      | 6         | /                            | 3.17                         | 97.2            | 372         |      |
|      | 8.5       | /                            | /                            | 99.6            | 356         |      |
|      | αλουμίνια | 5                            | 6                            | 97.5            | 390         | [63] |
|      | + Ti 0.2  | 5                            | /                            | 97.6            |             |      |
|      | 0.4       |                              |                              | 97.8            |             |      |
|      | 0.5       |                              |                              | 98.4            |             |      |
|      | 1         |                              |                              | 98.7            |             |      |

Πίνακας 2.6: Μικροδομικά χαρακτηριστικά και τιμές του μέτρου ελαστικότητας,  $E$ , για τα σύνθετα υλικά του Σχ. 2.7 - 2.10, για τα οποία η θερμοκρασία έψησης είναι υψηλότερη από το σημείο τήξης του μετάλλου. Τα δεδομένα του μεγέθους κόκκου της μήτρας εκτιμήθηκαν από διαγράμματα.

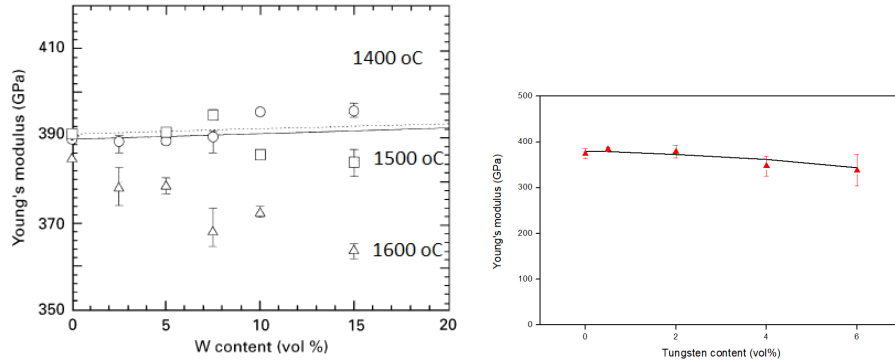
| Σχ.   | $V_f$ (%) | $d$ μήτρας ( $\mu\text{m}$ ) | $d$ ενίσχ. ( $\mu\text{m}$ ) | σχετική πυκν. % | $E_c$ (GPa) | Ref.         |
|-------|-----------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------|--------------|
| 2.8   | αλουμίνα  | 10.2                         | -                            | 99.7            | 396         | [31]<br>[54] |
|       | + Ag 4.7  | 4.1                          | 0.75                         | 99.1            | 368         |              |
|       | 6.6       | 3.4                          | 0.94                         | 99.6            | 354         |              |
|       | 8.1       | 3.2                          | 1.2                          | 99.7            | 338         |              |
|       | 9.9       | 3.0                          | 1.3                          | 98.0            | 321         |              |
| 2.7α  | αλουμίνα  | 5                            | -                            | 99              | 401         | [52]<br>[39] |
|       | + Ni 5    | /                            | < 50                         | 97              | 385         |              |
|       | 7         | /                            | /                            | 90              | 383         |              |
|       | 10        | /                            | /                            | 89              | 368         |              |
|       | 15        | /                            | /                            | 84              | 303         |              |
|       | 30        | /                            | /                            | 74              | 318         |              |
| 2.7β  | αλουμίνα  | 10.1                         | -                            | 99.9            | 423         | [49]         |
|       | + Ni 0.03 | /                            | 0.1                          | 99.5            | 417         |              |
|       | 0.12      | /                            | 0.1                          | 99.5            | 416         |              |
|       | 0.13      | 5.3                          | /                            | 99.3            | 416         |              |
|       | 0.15      | /                            | /                            | 99.2            | 411         |              |
|       | 0.21      | /                            | /                            | 99.0            | 407         |              |
| 2.7γ  | αλουμίνα  | 10.2                         | -                            | 99.7            | 396         | [31]<br>[48] |
|       | + Ni 4.7  | 6.6                          | 2.4                          | 99.6            | 351         |              |
|       | 6.7       | 4.6                          | 2.6                          | 98.7            | 320         |              |
|       | 8.7       | 4.4                          | 2.9                          | 99.1            | 285         |              |
|       | 10.8      | 4.3                          | 3.7                          | 97.6            | 309         |              |
|       | 12.9      | 3.8                          | 4.9                          | 98.1            | 274         |              |
| 2.9   | αλουμίνα  | /                            | -                            | /               | 339         | [32]         |
|       | + Fe 5    | /                            | 23.5                         | /               | 307         |              |
|       | 17.5      | /                            | 25.3                         | /               | 323         |              |
|       | 34        | /                            | 22.5                         | /               | 242         |              |
| 2.10α | αλουμίνα  | 0.73                         | -                            | 98              | 380         | [19]         |
|       | + Cu 1    | /                            | 17.4                         | 96              | 354         |              |
|       | 3         | /                            | /                            | 95              | 333         |              |
|       | 5         | /                            | /                            | 94              | 335         |              |
|       | 8         | /                            | /                            | 94              | 324         |              |
|       | 10        | /                            | /                            | 91              | 293         |              |
|       | αλουμίνα  | 0.100                        | -                            | 98              | 380         | [64]<br>[59] |
|       | + Cu 10   | /                            | < 150                        | >96             | -           |              |

Πίνακας 2.7: Μικροδομικά χαρακτηριστικά και τιμές του μέτρου ελαστικότητας,  $E$ , για τα σύνθετα υλικά του Σχ. 2.10β, στα οποία η ενισχυτική φάση αποτελείται από μίγμα σωματιδίων W και Cu.

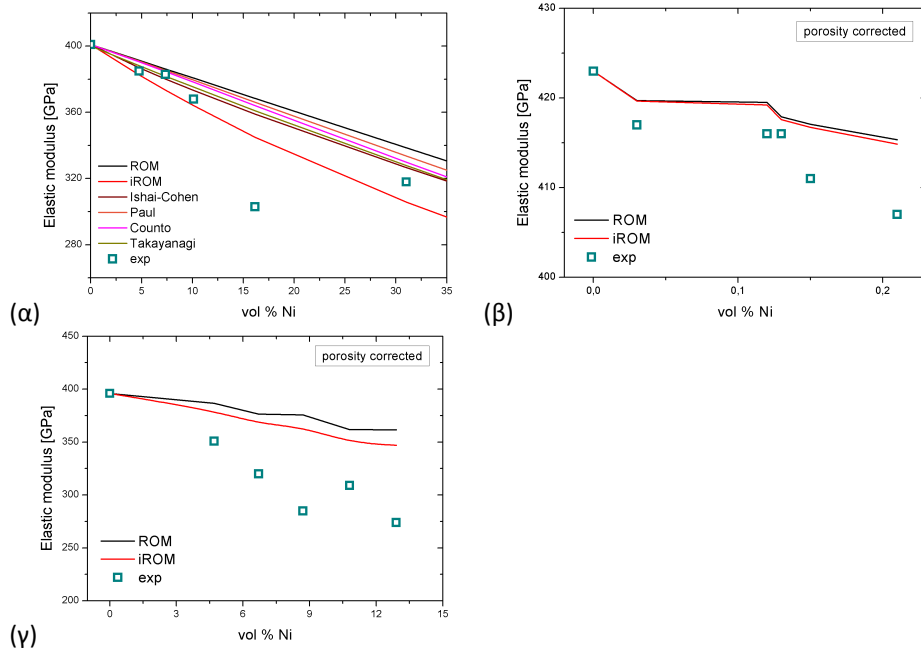
| Σχ.   | $V_f$ (%)   | $d$ μήτρας ( $\mu\text{m}$ ) | $d$ ενίσχ. ( $\mu\text{m}$ ) | σχετική πυκν. % | $E_c$ (GPa) | Ref. |
|-------|-------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------|------|
| 2.10β | αλουμίνη    |                              | 0.73                         | 98              | 380         | [45] |
|       | +Cu+W 1 + 1 | /                            | 17.4+0.65                    | 95              | 368         |      |
|       | 3 + 0.1     | /                            | /                            | 96              | 364         |      |
|       | 5 + 1       | /                            | /                            | 94              | 324         |      |
|       | 10 + 0.5    | /                            | /                            | 90              | 221         |      |
|       | 10 + 5      | /                            | /                            | 90              | 268         |      |
|       | 20 + 2      | /                            | /                            | 80              | 96          |      |



Σχήμα 2.5: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνης με εγκλείσματα Mo διαφόρων κοκκομετριών, [40], [57]. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις των μοντέλων ROM και iROM του Πίνακα 3.1, στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί τιμές ιδιοτήτων της μήτρας διορθωμένες για το πορώδες.

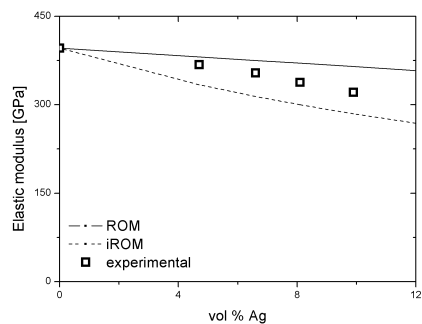


Σχήμα 2.6: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνας με εγκλείσματα W για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, [10,19]

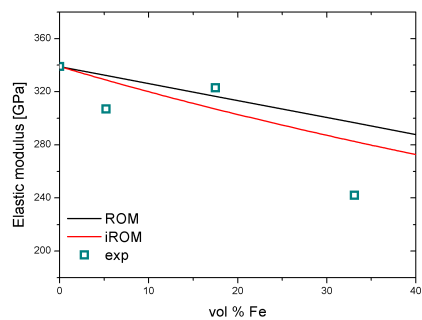


Σχήμα 2.7: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνας με εγκλείσματα Ni διαφόρων κοκκομετριών, [31, 48, 49].

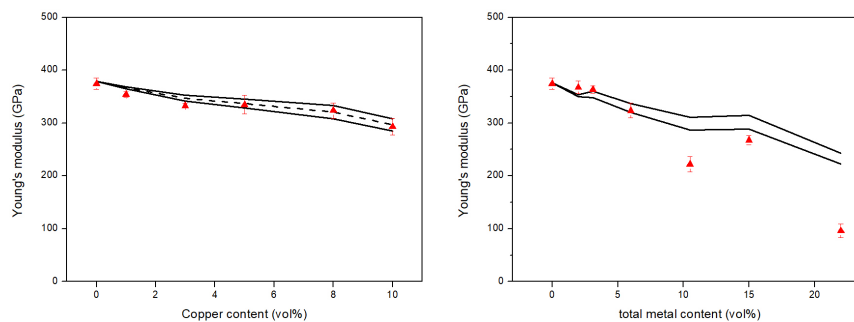




Σχήμα 2.8: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνας με εγκλείσματα Ag διαφόρων κοκκομετριών, [31, 54]



Σχήμα 2.9: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνας με εγκλείσματα Fe, [32]



Σχήμα 2.10: Πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών αλουμίνας με (α) εγκλείσματα Cu· (β) συνδυασμό εγκλεισμάτων Cu και W [19]. Οι τιμές του  $E$  στο (β) παρουσιάζονται ως συνάρτηση του ολικού ποσοστού μετάλλου.

## 2.4 Παρατηρήσεις

Η παρουσία των μαλακών και όλκιμων μεταλλικών εγκλεισμάτων στη μήτρα της αλουμίνας μειώνουν την ακαμψία του τελικού υλικού. Εξαίρεση θα έπρεπε να αποτελέσουν το βολφράμιο και (λιγότερο) το μολυβδαίνιο, τα μέτρα ελαστικότητας των οποίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό της αλουμίνας.

### 2.4.1 Επίδραση του ποσοστού, του μέσου μεγέθους και της μορφής των σωματιδίων της ενίσχυσης

Η χρήση διαφόρων σωματιδίων ενίσχυσης αποβλέπουν στη βελτίωση της αντοχής του κεραμικού στις απότομες θερμικές καταπονήσεις και στην αύξηση της δυσθραυστότητας του, ωστόσο μειώνουν το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Το ποσοστό, το μέσο μέγεθος, αλλά και η μορφή των σωματιδίων της ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν διαφορετικά τις ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Ο συντελεστής ελαστικότητας εξαρτάται κυρίως από το κλάσμα όγκου των σωματιδίων, παρά από το μέγεθος τους. Ωστόσο, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε νανοκλίμακα, το εμβαδόν της επιφάνειας αυξάνεται και έτσι ο δεσμός της διεπιφάνειας γίνεται ισχυρότερος, γεγονός που επιφέρει αύξηση στο συντελεστή του σύνθετου υλικού [66]. Συνεπώς, το μέτρο ελαστικότητας είναι κατά κύριο λόγο αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθος των σωματιδίων ενίσχυσης [67]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μαλακότερα σωματίδια προκαλούν υψηλότερη μείωση της ελαστικότητας. Επίσης, η μορφή των σωματιδίων έχει διαφορετικά αποτελέσματα στις ιδιότητες του υλικού. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι σωματίδια σε μορφή δίσκου προσδίδουν καλύτερη ενίσχυση σε σχέση με βελονοειδούς ή σφαιρικής μορφής σωματιδίων [68]. Επιπλέον, σε ένα μίγμα ενίσχυσης με άνισα μεγέθη κόκκων, τα εγκλείσματα διατάσσονται πιο πυκνά και τα μικρά σωματίδια καταλαμβάνουν καλύτερα το χώρο μεταξύ των στενά διατεταγμένων μεγάλων εγκλεισμάτων, σχηματίζοντας συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα που δημιουργούνται αυξάνουν το μέτρο ελαστικότητας για την ίδια περιεκτικότητα που προβλέπεται από τις περισσότερες θεωρίες. Ως εγκλείσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ίνες αντί για σφαιρικά σωματίδια. Ένα βασικό πλεονέκτημα που δίνουν οι ίνες μικρής διαμέτρου είναι ότι είναι πολύ πιο ανθεκτικές από το αντίστοιχο υλικό κατασκευής τους. Λόγω της μικρής διαμέτρου τους, συχνά η ίνα της ενίσχυσης αντιμετωπίζεται ως ισότροπο υλικό παραβλέποντας την ύπαρξη επιφανειακών ατελειών, γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερη αντοχή και ελαστικότητα. Το μεγάλο οικονομικό κόστος καθώς και η δυσκολία ενσωμάτωσης αυτών στη μήτρα είναι οι λόγοι που δεν προτιμώνται για χρήση σε μεγάλο εύρος εργασιών. Γενικά, τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σφαιρικών σωματιδίων είναι λιγότερο ανθεκτικά και ελαστικά από τα σύνθετα με ενίσχυση ινών, διότι η συμβολή των σωματιδίων στην αντοχή του σύνθετου υλικού είναι μικρότερη αυτής των ινών [69,70].

### 2.4.2 Πειραματικές αποκλίσεις των τιμών ελαστικών ιδιοτήτων από τα θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού των.

Μερικά δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με τις θεωρητικές προβλέψεις των απλών μοντέλων ανάμιξης, όσον αφορά την επίδραση του κλάσματος όγκου της ενίσχυσης στο κεραμικό, και πέφτουν ανάμεσα στο ανώτερο και στο κατώτερο όριο που αντιπροσωπεύουν το παράλληλο και το σειριακό μοντέλο, ιδίως όταν διορθωθούν οι τιμές της αλουμίνας για το μετρημένο πορώδες της: Σχ. 2.7α, 2.8, 2.10). Σε άλλα όμως συστήματα η μείωση του  $E$  είναι πιο δραματική από ό,τι θα περίμενε κανείς στη βάση των κλασικών θεωριών των ετερογενών μιγμάτων: Τα περισσότερα δεδομένα είναι κάτω από το κατώτατο όριο (iROM, Πίνακας 3.1).

Ένα χαρακτηριστικό, λοιπόν, πολλών υπαρχόντων πειραματικών μετρήσεων για αυτά τα υλικά είναι η μείωση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας με το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης (πιο μαλακής) φάσης. Αυτή η μείωση παρουσιάζεται ακόμα και σε περιπτώσει που χρησιμοποιείται βολφράμιο ή μολυβδαίνιο ως ενίσχυση, αν και το μέτρο ελαστικότητας αυτών των μετάλλων είναι περίπου ίσο με αυτό της κεραμικής μήτρας, ενώ το σημείο τήξης τους είναι πάνω από τη θερμοκρασία έψησης του υλικού.

Οι αποκλίσεις έχουν αποδοθεί στην πιθανή παρουσία μικρο-ρωγμών στα σύνθετα λόγω της ανισότητας των συντελεστών θερμικής αγωγής ανάμεσα στο μέταλλο και στο κεραμικό, αλλαγής στη κοκκομετρία της μήτρας ή άλλες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο υλικό της μήτρας και του μετάλλου. Π.χ. στα σύνθετα με βολφράμιο (Σχ. 2.6α), όταν η έψηση έγινε σε υψηλές θερμοκρασίες υπήρχε σχετική μείωση των ιδιοτήτων λόγω αυξημένου μεγέθους κόκκου και πιθανής χημικής αντίδρασης του βολφραμίου.

Ένα άλλο παράδειγμα της επίδρασης της διεργασίας έψησης στη τελική δομή και τις ιδιότητες του συνθέτου δίδεται από τους Aldridge & Yeomans [71]. Δείγματα αλουμίνας ενισχυμένα με 20% κ.ο. σίδηρο που παρήχθησαν με θερμή συμπίεση στους 1600 °C είχαν πιο ομογενή κατανομή των μεταλλικών σωματιδίων, μικρότερο πορώδες και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από δείγματα που είχαν παραχθεί με απλή πυροσυσσωμάτωση (χωρίς πίεση) στους 1700 °C. Τα πρώτα ήταν πιο κοντά στις θεωρητικές προβλέψεις από ότι τα δεύτερα, ακόμη και μετά τη διόρθωση για το αυξημένο πορώδες των τελευταίων.

Για να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι των αποκλίσεων των πειραματικών τιμών από τις θεωρητικές θα εξεταστούν στις επόμενες παραγράφους τα μοντέλα που έχουν προταθεί για να περιγράψουν τις ελαστικές ιδιότητες των μιγμάτων ως συνάρτηση των ιδιοτήτων των συστατικών τους, τη σύστασή τους, τη μορφολογία τους και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.



## Κεφάλαιο 3

# Μοντέλα ελαστικότητας συνθέτων υλικών

### 3.1 Μοντέλα δυο φάσεων

Σ' αυτό το τμήμα περιγράφονται κανόνες ανάμιξης που μπορεί να εφαρμοσθούν και σε σύνθετα υλικά κεραμικού/μετάλλου και χρησιμοποιούν τις συνεισφορές μόνο των δύο συστατικών του σύνθετου υλικού, δηλαδή, αμελούν τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Τα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να περιγράψουν τη γενική συμπεριφορά δυαδικών ομογενών ή ετερογενών μιγμάτων υλικών και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 και στο Σχ. 3.2 για το μέτρο ελαστικότητας.

Τα απλούστερα μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν το μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού είναι ο Κανόνας της Ανάμιξης (Rule of Mixing, ROM), ή παράλληλο μοντέλο, και ο Αντίστροφος Κανόνας της Ανάμιξης (inverse Rule of Mixing, iROM), ή μοντέλο σειράς. Τα υπόλοιπα μοντέλα στην άνω ομάδα στον Πίνακα 3.1 είναι βελτιώσεις αυτών των κανόνων. Η 2η ομάδα περιλαμβάνει μοντέλα που βασίζονται σε ειδικές χωρικές διατάξεις των φάσεων (Σχ. 3.1). Λεπτομέρειες στη εξαγωγή των εξισώσεων των μοντέλων και των παραμέτρων τους μπορούν να βρεθούν στις αντίστοιχες αναφορές.

Οι προβλέψεις των μοντέλων παρουσιάζονται στο Σχ. 3.2 στη μορφή  $E_c/E_m$ , για  $\delta = 0.25$ . Τα άνω και κάτω όρια δίνονται από τα ROM και iROM, και όλα τα άλλα μοντέλα πέφτουν ανάμεσα σ' αυτά τα όρια.

### 3.2 Λόγοι απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα

Η σύγκριση ανάμεσα σε πειραματικά αποτελέσματα διαφόρων συνθέτων υλικών μετάλλου/αλουμίνας μαζί με τις προβλέψεις των μοντέλων παρουσιάζονται στα σχήματα 2.5 - 2.10. Τα μέτρα ελαστικότητας, το μέγεθος κόκκου της μήτρας, οι σχετικές πυκνότητες των δειγμάτων, και δεδομένα για τη διεργασία πυροσυσσωμάτωσης και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των συνθέτων υλικών δίδονται στους Πίνακες 2.5 –

Πίνακας 3.1: Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες εξισώσεις για προβλέψεις του μέτρου ελαστικότητας,  $E_c$ , σύνθετου υλικού από τις ιδιότητες των συστατικών του: τη μήτρα (δείκτης  $m$ ) και την ενίσχυση (δείκτης  $f$ ). Τα κλάσματα όγκου είναι  $V_f + V_m = 1$ , ο λόγος των μέτρων ελαστικότητας είναι  $\delta = E_f/E_m$ .

| Μοντέλο                  | Εξίσωση  | Ref. |
|--------------------------|--|------|
| ROM                      | $\frac{E_c}{E_m} = V_m + \delta V_f$   | [72] |
| iROM                     | $\frac{E_c}{E_m} = \left( V_m + \frac{V_f}{\delta} \right)^{-1}$                             | [72] |
| mROM <sup>1</sup>        | $\frac{E_c}{E_m} = V_m + x_p \delta V_f$   | [72] |
| Verbeek <sup>2</sup>     | $\frac{E_c}{E_m} = V_m + x_p \delta V_f$   | [73] |
| Hirsch <sup>3</sup>      | $\frac{E_c}{E_m} = x(V_m + \delta V_f) + (1-x) \frac{\delta}{\delta V_m + V_f}$              | [74] |
| Takayanagi <sup>4</sup>  | $\frac{E_c}{E_m} = \left( 1 - \phi + \frac{\phi}{1 - \lambda + \lambda \delta} \right)^{-1}$ | [75] |
| Paul <sup>5</sup>        | $\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + (\delta - 1)V_f^{2/3}}{1 + (\delta - 1)(V_f^{2/3} - V_f)}$      | [76] |
| Counto <sup>6</sup>      | $\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{V_f}{\frac{1}{\delta-1} + V_f^{2/3} - V_f}$                     | [77] |
| Ishai-Cohen <sup>7</sup> | $\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{V_f}{\frac{\delta}{\delta-1} - V_f^{1/3}}$                      | [78] |
| Halpin-Tsai <sup>8</sup> | $\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + ABV_f}{1 - BV_f}, \quad B = \frac{\delta - 1}{\delta + A}$      | [79] |

<sup>1</sup>τροποποιημένος κανόνας μιγμάτων:  $0 < x_p < 1$  διορθώνει για το σχήμα των σωματιδίων

<sup>2</sup> $x_p = 1 - (D/L) \tanh(L/D)$

<sup>3</sup> $x$ : εμπειρική παράμετρος

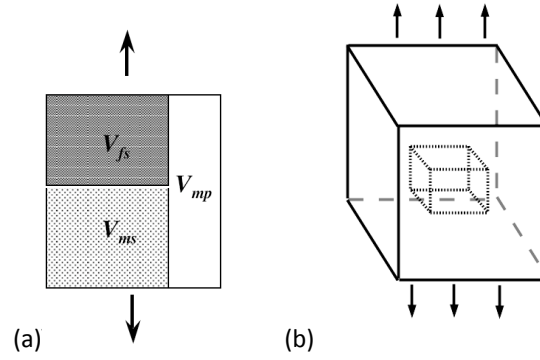
<sup>4</sup>Σχ. 3.1(a).  $\phi \lambda = V_f$ . Σφαιρικά σωματίδια:  $\lambda = (2 + 3V_f)/5$ ,  $\phi = 5V_f/(2 + 3V_f)$

<sup>5</sup>Σχ. 3.1(b)

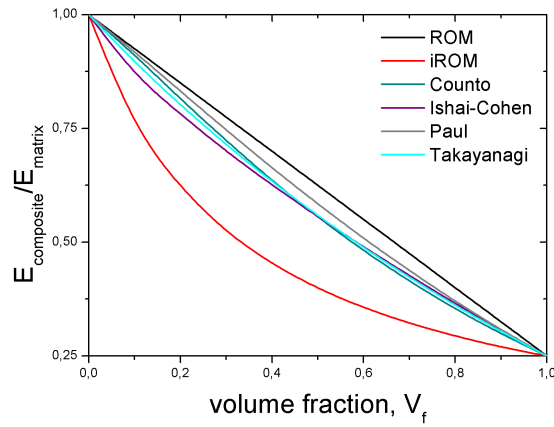
<sup>6</sup>3D Ομάδες σφαιρικών σωματιδίων και καλή πρόσφυση με τη μήτρα

<sup>7</sup>τροποποίηση του μοντέλου του Paul

<sup>8</sup> $A$ : συνάρτηση του σχήματος των σωματιδίων (γεωμετρική fitting παράμετρος) και του λόγου του Poisson,  $\nu$ , της μήτρας. Σφαιρικά σωματίδια:  $A = (7 - 5\nu)/(8 - 20\nu)$ .  $0 < A < \infty$ . Για  $A = 0$ , η εξίσωση εξίσωση καταλήγει στο iROM· για  $A = \infty$ , η εξίσωση καταλήγει στο ROM.



Σχήμα 3.1: (a) Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου A του Takayanagi. (b) Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου του Paul : ένα κυβικό έγκλεισμα σε μια κυβική κυψελίδα μήτρας.



Σχήμα 3.2: Θεωρητικές προβλέψεις για το μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού με  $\delta = E_f/E_m = 0.25$  ως συνάρτηση του κλάσμα όγκου των εγκλεισμάτων.

2.7. Το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας στα μοντέλα έχει διορθωθεί για το πορώδες της,  $P = (\rho_0 - \rho_s)/\rho_0$ , όπου  $\rho_s$ , και  $\rho_0$  είναι οι πυκνότητες του δείγματος και του μη πορώδους υλικού αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού μειώνεται με το κλάσμα όγκου των μεταλλικών εγκλεισμάτων, ιδίως όταν το μέταλλο είναι λιγότερο άκαμπτο από την κεραμική μήτρα.

Όπως αναφέρθηκε, πολλά από τα αποτελέσματα στα γραφήματα 2.5 – 2.10 δεν ταιριάζουν με αυτά τα μοντέλα. Αρκετά πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 2.5 – 2.7 πέφτουν εκτός των ορίων που ορίζουν τα ROM και iROM, και κανένα από τα μοντέλα του Πίνακα 3.1 δεν μπορεί να τα περιγράψει. Όταν το ποσοστό σωματιδίων αυξάνεται, τα δεδομένα τείνουν να αποκλίνουν περισσότερο από τις υπολογισμένες καμπύλες. Η ανικανότητα των απλών μοντέλων να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα για αυτά τα υλικά δεν εξαφανίζεται με διορθώσεις των τιμών του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας λόγω του πορώδους και της πυκνότητας.

Η απλή αλλαγή της θερμοκρασίας έψησης δεν έχει δώσει μια σαφή εικόνα της αλλαγής στις ελαστικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών. Το σύνθετο υλικό W/αλουμίνα του Σχ. 2.6, στο οποίο  $\delta > 1$ , είναι μια εξαίρεση. Το μέτρο ελαστικότητας (σε θερμοκρασία δωματίου) αυξάνει με το κλάσμα όγκου του W εκτός από την περίπτωση που η πυροσυσσωμάτωση έλαβε χώρα στους 1600 °C, την ψηλότερη θερμοκρασία που δοκιμάστηκε. Η παρουσία τοπικών παραμενουσών τάσεων στη μήτρα ίσως εξηγεί αυτό το μη αναμενόμενο εύρημα [10]. Η παρουσία μικρορωγμών (ασυνέχειες για μεταφορά τάσεων) λόγω της διαφορετικής θερμικής διαστολής της μήτρας και της ενίσχυσης είναι μια άλλη πιθανή εξήγηση σε σύνθετα υλικά αλουμίνιας ενισχυμένης με με σωματίδια Ag και Ni [31].

Οι διαφορές του συντελεστή θερμικής διαστολής ανάμεσα στη κεραμική μήτρα και στη μεταλλική ενίσχυση προκαλεί θερμικές παραμένουσες τάσεις στη μήτρα. Η παρουσία αυτών των τοπικά συγκεντρωμένων τάσεων στη μήτρα μπορεί να συνεισφέρει στις τιμές του  $E_c$  στο Σχ. 2.6α [10]. Μπορεί, επίσης, να δημιουργεί μικρορωγμές [31] σε σύνθετα υλικά Ni/αλουμίνα και Ag/αλουμίνα. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των μετάλλων είναι διαφορετικός από αυτόν της αλουμίνιας. Αυτό προκαλεί εφελκυστικές ή θλιπτικές τάσεις στη διεπιφάνεια και αυθόρμητες περιμετρικές ρωγμές ή κενά. Οι ασυνέχειες αυτές μπορούν να επηρεάσουν την τιμή του  $E_c$ .

Το μέγεθος των εγκλεισμάτων αλλάζει με το κλάσμα όγκου τους στη μήτρα. Στους Πίνακες 2.5 – 2.7 όταν το κλάσμα όγκου των μεταλλικών εγκλεισμάτων αυξάνεται, το τελικό τους μέγεθος στο σύνθετο υλικό συχνά αυξάνεται. Η κακή διαβροχή της μήτρας από το υγρό μέταλλο (η έψηση λαμβάνει χώρα συχνά σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης των μετάλλων) θα μπορούσε να εξηγήσει την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μπορεί οδηγήσει σε τάσεις που μεταφέρονται ακανόνιστα μέσα στο δείγμα. Από την άλλη, τα περισσότερα σωματίδια βρέθηκαν να έχουν σχεδόν σφαιρικό ή εκτεταμένο σχήμα.

Φαίνεται, λοιπόν, ότι τα κλασικά μοντέλα δεν μπορούν να εφαρμοσθούν κατ' ευθείαν στα ενισχυμένα με μεταλλικά τεμαχίδια κεραμικά. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μοντέλα αυτά περιέχουν μόνο τις ελαστικές ιδιότητες των συστατικών και όχι παραμέτρους όπως τη φύση και τις ιδιότητες του υλικού στην περιοχή της διεπιφάνειας, την κοκκομετρία της μήτρας και της ενισχυτικής φάσης. Η ζυγισμένη συνεισφορά των ιδιοτήτων των εγκλεισμάτων φαίνεται, λοιπόν, να ευθύνεται για ένα μόνο μέρος της αλλαγής των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Έτσι, πρόσθετοι παράγοντες πρέπει



να επηρεάζουν την ελαστική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών και περιπλέκουν τη σύγκριση με τα μοντέλα. Τέτοιοι παράγοντες περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, την παρουσία παραμενουσών τάσεων, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων και/ή ειδικές ιδιότητες της περιοχής της διεπιφάνειας.

Μερικοί από τους παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν την ασυμφωνία ανάμεσα στις προβλέψεις των μοντέλων και τα πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται εδώ:

1. Γενικά οι ιδιότητες της μήτρας στο σύνθετο υλικό μπορεί να είναι διαφορετικές από αυτές της καθαρής μήτρας γιατί η ενίσχυση μπορεί να επηρεάζει τη διεργασία έψησης.

Η επίδραση των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες της μήτρας κατά τη διάρκεια της έψησης δεν θεωρείται σημαντική στα σύνθετα υλικά με χαμηλό κλάσμα όγκου σωματιδίων τάξης μεγέθους μικρού ή μεγαλύτερα. Τότε θα είναι ίσως σημαντική μόνο στη γειτονία των σωματιδίων.

2. Η διεργασία έψησης μπορεί να επηρεάζει τις ιδιότητες των μεταλλικών εγκλεισμάτων.

Εκτός από περιπτώσεις στις οποίες η διεργασία πυροσυσσωμάτωσης εμποδίζει τη κρυστάλλωση του υλικού της ενίσχυσης, η διεργασία δεν μπορεί να επηρεάσει σοβαρά τις μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών σωματιδίων. Η καταστολή της κρυσταλλικότητας του μετάλλου είναι πολύ απίθανη σε αυτές τις διεργασίες και, ακόμα κι αν λάβει χώρα, η συνεισφορά της στη μείωση του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων υλικών είναι πολύ μικρή σε δείγματα με χαμηλό κλάσμα όγκου σωματιδίων.

3. Η πρόσφυση ανάμεσα στις φάσεις μπορεί να είναι ανεπαρκής.

Μπορεί να υπάρχουν κενά ανάμεσα στη μήτρα και στο μεταλλικό εγκλείσμα, πιθανόν λόγω διαφοράς των συντελεστών θερμικής διαστολής και του βαθμού συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Αν η διαφορά στη συρρίκνωση είναι σημαντική ο όγκος τους πρέπει να αφαιρεθεί από τη μετρημένη πυκνότητα του σύνθετου υλικού.

4. Η παρουσία των σωματιδίων μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες της μήτρας τοπικά – γύρω στη διεπιφάνεια, κυρίως κατά τη διάρκεια της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης. Σ' αυτή την περίπτωση μπορεί τελικά να υπάρχουν τρεις φάσεις με διακριτές ιδιότητες στο σύνθετο υλικό: i) τα μεταλλικά εγκλείσματα; (ii) η κεραμική μήτρα μακριά από τα εγκλείσματα; και (iii) η κεραμική μήτρα κοντά στις διεπιφάνειες που περικλείουν τα μεταλλικά σωματίδια.

Η τελευταία περίπτωση μας οδηγεί να εξετάσουμε μια άλλη ομάδα μοντέλων που δέχονται την πιθανή ύπαρξη μιας τρίτης φάσης.

### 3.3 Μοντέλα τριών φάσεων

Τα μοντέλα στον Πίνακα 3.1 υποθέτουν μια διεπιφάνεια με μηδενικό πάχος και ικανοποιητική διεπιφανειακή πρόσφυση ανάμεσα στα εγκλείσματα και τη μήτρα. Η

ύπαρξη μιας διεπιφανειακής περιοχής ανάμεσα στα συστατικά, όμως, είναι ικανή να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού.

Ισχυρή πρόσφυση ανάμεσα στη κεραμική μήτρα και στα μεταλλικά εγκλείσματα δικαιολογεί τις υποθέσεις της ομοπαράλληλης (affine) παραμόρφωσης και της πλήρους μεταφοράς τάσεων ανάμεσα στις φάσεις. Τα δεδομένα που πέφτουν ανάμεσα στις καμπύλες του παράλληλου μοντέλου και του μοντέλου σειράς δεν αντιβαίνουν με αυτές τις υποθέσεις.

Οι ελαστικές ιδιότητες συνθέτων υλικών που παρουσιάζουν ασθενή πρόσφυση ανάμεσα στις φάσεις ή έχουν πιο μαλακή διεπιφανειακή περιοχή μη μηδενικού δεν μπορούν να προβλεφθούν από αυτά τα μοντέλα. Χαμηλή πρόσδεση ανάμεσα στη μήτρα αλουμίνιας και στα εγκλείσματα έχει αναφερθεί από τους [10, 36, 49, 50, 53, 71, 80].

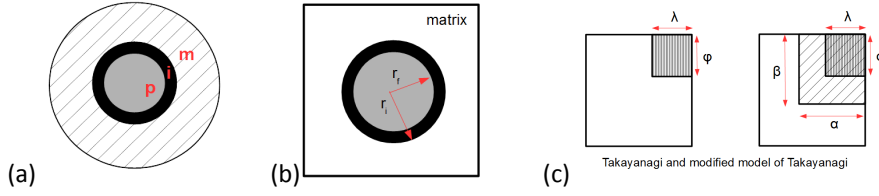
Η έννοια της διεπιφανειακής περιοχής που εισήχθη στις προηγούμενες παραγράφους μπορεί να εξηγήσει τα δεδομένα που πέφτουν έξω από τα φυσικά όρια των μοντέλων δύο φάσεων. Η διεπιφανειακή περιοχή είναι μέρος της μήτρας, περικυκλώνει τα διεσπαρμένα σωματίδια και θεωρείται ότι έχει διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες από τη μάζα της μήτρας. Είναι μια διακριτή τρίτη φάση στο σύνθετο υλικό, με κλάσμα όγκου  $V_i$  και μέτρο ελαστικότητας  $E_i$ . Έτσι,  $V_f + V_{mb} + V_i = 1$ , όπου ο δείκτης  $mb$  αντιστοιχεί στη μάζα της μήτρας μακριά από τη διεπιφάνεια.

Η ποσότητα του υλικού στην διεπιφανειακή περιοχή εξαρτάται από την έκταση της διεπιφάνειας και από το πάχος της περιοχής αυτής. Η έκταση της διεπιφάνειας είναι συνάρτηση του κλάσματος όγκου των ενισχυτικών σωματιδίων και του μεγέθους τους. Για ένα συγκεκριμένο κλάσμα όγκου, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερος ο αριθμός τους και επομένως τόσο μεγαλύτερη είναι η συνολική διεπιφάνεια. Για τον λόγο αυτό, η συνεισφορά της διεπιφάνειας στις ελαστικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους των ενισχυτικών σωματιδίων, και κυρίως όταν αυτά είναι στην κλίμακα των νανομέτρων.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται σχηματικά μερικά «τριφασικά» μοντέλα, (Σχ. 3.3). Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν το μέτρο ελαστικότητας συνθέτων υλικών ενισχυμένων με σωματίδια, με τρεις φάσεις, στα οποία μία τρίτη φάση (ενδιάμεση φάση αποτελούμενη από το υλικό της μήτρας με διαφορετικές ιδιότητες, π.χ., πορώδες ή κρυσταλλικότητα) περιβάλλει τα ενισχυτικά σωματίδια. Αυτά τα μοντέλα αναπτύχθηκαν αρχικά για σύνθετα υλικά με  $\delta > 1$  και έχουν προσαρμοστεί [19] για να εφαρμοστούν σε σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα, όπου ο λόγος  $\delta < 1$ . Τα μοντέλα απαντώνται σε δύο κατηγορίες:

**Μοντέλα τύπου Ι** Η πρώτη κατηγορία μοντέλων θεωρεί ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από τρεις φάσεις διατεταγμένες είτε ως ομόκεντρες σφαίρες, Σχ. 3.3a, ή ως σφαιρικά σωματίδια που περιβάλλονται από ένα ομόκεντρο κέλυφος της περιοχής της διεπιφάνειας μέσα σε έναν κυβικό στοιχείο από υλικό της μήτρας, Σχ. 3.3b. Σε όλες τις περιπτώσεις:  $V_f + V_m + V_i = 1$ . Το κλάσμα όγκου της περιοχής της διεπιφάνειας,  $V_i (< 1 - V_f)$ , είναι:

$$V_i = V_f \left[ \left( \frac{r_i}{r_f} \right)^3 - 1 \right] \Leftrightarrow r_i = r_f \sqrt[3]{1 + \frac{V_i}{V_f}} \quad (3.1)$$



Σχήμα 3.3: Μοντέλα τριών φάσεων: (a) Τρεις ομόκεντρες σφαίρες προσομοιάζουν το σωματίδιο ( $r_f$ ), που περιβάλλεται από τη διεπιφανειακή περιοχή ( $r_i$ ), η οποία με τη σειρά της περιβάλλεται από τη μήτρα. (b) Σφαιρικό σωματίδιο, που περιβάλλεται από τη διεπιφανειακή περιοχή μέσα σε μια κυβική κυψελίδα μήτρας. (c) Τροποποιημένο μοντέλο του Takayanagi που περιλαμβάνει τη διεπιφανειακή περιοχή. Οι παράμετροι  $r_i$ ,  $\alpha$  και  $\beta$  καθορίζουν το τρίτο συστατικό, δηλαδή, τη διεπιφανειακή περιοχή.

Το όριο για την ισοδύναμη ακτίνα της περιοχής της διεπιφάνειας είναι  $r_i < d_s/2$ , όπου  $d_s$  είναι η μέση απόσταση ανάμεσα στα κέντρα των σωματιδίων. Η εξ. 3.1 δίνει ένα ακόμη όριο:  $r_i < r_f V_f^{-1/3}$ .

Τα κλάσματα όγκου κάθε φάσης στο υλικό δίδονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$V_f = \frac{r_f^3}{r_m^3}, \quad V_m = \frac{r_m^3 - r_i^3}{r_m^3}, \quad V_i = \frac{r_i^3 - r_f^3}{r_m^3}. \quad (3.2)$$

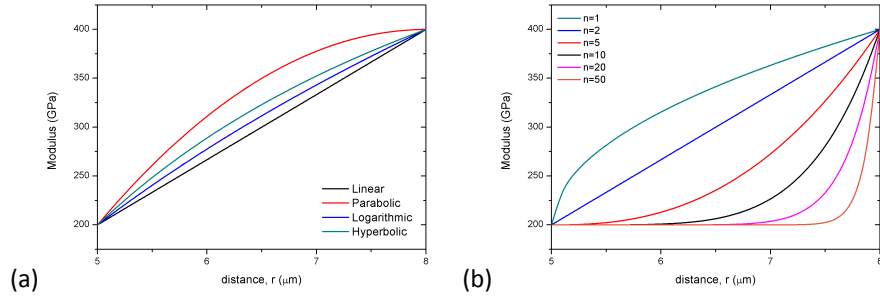
έτσι ώστε  $V_f + V_m + V_i = 1$ .

Το μέτρο ελαστικότητας της περιοχής της διεπιφάνειας,  $E_i(r)$ , εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων και κυμαίνεται μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας σε  $r = r_f$  και αυτού της μήτρας σε  $r = r_i$ . Το μέτρο ελαστικότητας  $E_i(r_f)$  πρέπει να είναι μικρότερο από το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας, αλλά ανεξάρτητο από αυτό του μετάλλου. Η μορφή της συνάρτησης  $E_i(r)$  καθορίζεται από τις (φυσικοχημικές) διεργασίες που ευθύνονται για τη μείωση του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας στην διεπιφανειακή περιοχή.

Τα μοντέλα αυτού του τύπου διαφέρουν στη μορφή της  $E_i(r)$  για  $r_f < r < r_i$ . Τα μοντέλα που προτείνονται από τις εργασίες [81,82,83] θεωρούν γραμμικές, υπερβολικές, λογαριθμικές και παραβολικές συναρτήσεις και παρουσιάζονται στο Σχ. 3.4a για ενδεικτικές τιμές των  $E_i(r_f)$ ,  $E_m$ ,  $r_f$  και  $r_i$ . Το μοντέλο της μελέτης [84], προσαρμοσμένο για σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας, οδηγεί στην ακόλουθη συνάρτηση για το  $E_i(r)$ :

$$E_i(r) = E_{fi} + \left( \frac{r - r_f}{r_i - r_f} \right)^{n/2} (E_m - E_{fi}). \quad (3.3)$$

Εδώ  $E_{fi} = E_i(r_f)$  και  $n$  είναι ένας αδιάστατος δείκτης διεπιφανειακής ενίσχυσης που δίνει τον ρυθμό μείωσης (κλίση της καμπύλης) του μέτρου ελαστικότητας στην περιοχή της διεπιφάνειας. Η τιμή του εξαρτάται από τις ιδιότητες της μήτρας και των εγκλεισμάτων, την επιφανειακή επεξεργασία των σωματιδίων, και του βαθμού διασποράς στο σύνθετο. Τα  $E_{fi}$ ,  $n$  και  $r_i$  εξαρτώνται από το είδος του κεραμικού και τη δομή του γύρω από τη διεπιφάνεια. Έτσι, οι παράμετροι θα πρέπει τελικά να



Σχήμα 3.4: Το μέτρο ελαστικότητας στην περιοχή της διεπιφάνειας για  $r_f = 5$ ,  $r_i = 8 \mu\text{m}$ ,  $E_m = 400 \text{ GPa}$  και  $E_{fi} = 200 \text{ GPa}$ . (a) για γραμμική, παραβολική, λογαριθμική και υπερβολική καμπύλη· (b) για διάφορες τιμές του εκθέτη  $n$  της εξ. 3.3.

εξαρτώνται από την διεργασία πυροσυσσωμάτωσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του σύνθετου υλικού. Καμπύλες  $E_i(r)$  για διάφορες τιμές του εκθέτη  $n$  παρουσιάζονται στο Σχ. 3.4b.

Το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού για αυτά τα μοντέλα μπορεί να υπολογισθεί προσθέτοντας τις συνεισφορές κάθε φάσης χρησιμοποιώντας τροποποιημένα παράλληλα ή σειριακά μοντέλα:

$$E_c = E_f V_f k + E_m (1 - V_f - V_i) + \bar{E}_i V_i, \quad (3.4)$$

$$E_c = \left( \frac{1}{k} \frac{V_f}{E_f} + \frac{1 - V_f - V_i}{E_m} + \frac{V_i}{\bar{E}_i} \right)^{-1}. \quad (3.5)$$

όπου  $\bar{E}_i$  είναι η μέση τιμή του  $E_i(r)$  στην περιοχή της διεπιφάνειας:

$$\bar{E}_i = \frac{\int_{r_f}^{r_i} E_i(r) dr}{(r_i - r_f)}.$$

Η παράμετρος διόρθωσης,  $k \leq 1$ , εκφράζει τον βαθμό πρόσφυσης ανάμεσα στη μήτρα και στα σωματίδια και εξαρτάται από τη διάμετρο των τελευταίων. Το  $k$  θα πρέπει να έχει μια τιμή κοντά στο 1. Δεδομένου του σχήματος των εγκλεισμάτων στο σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας το σειριακό μοντέλο φαίνεται καταλληλότερο.

Για να χρησιμοποιηθεί αυτό το μοντέλο πρέπει να είναι γνωστές ή να έχουν εκτιμηθεί οι (μέσες) ακτίνες των σωματιδίων,  $r_f$  και  $r_i$ , καθώς και η ενδιάμεση φάση. Οι [83] έχουν προτείνει τη χρήση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) για να καθοριστεί το πάχος της περιοχής αυτής.

Μια εμπειρική σχέση για τον σχετικό όγκο της ενδιάμεσης φάσης,  $V_i$ , είναι η εξής:

$$V_i = \frac{3\Delta r_i V_f}{r_f}, \quad (3.6)$$

όπου  $\Delta r_i = r_i - r_f$ .

**Μοντέλα τύπου II** Τα μοντέλα τριών φάσεων της δεύτερης κατηγορίας [85] αναπτύχθηκαν για τα νανοσύνθετα υλικά. Βασίζονται στο μοντέλο του Takayanagi (Πίνακα 3.1). Τα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν τις παραμέτρους  $\lambda$  και  $\phi$  (Σχ. 3.1), για να περιγράψουν τη χωρική κατανομή της διεσπαρμένης φάσης, και ενσωματώνουν άλλες δύο παραμέτρους  $\alpha$  και  $\beta$  για την περιγραφή της ενδιάμεσης φάσης (Σχ. 3.3c):

$$\frac{E_c}{E_m} = \left[ 1 - \beta + \frac{\beta - \lambda}{1 - \alpha + \alpha(c - 1)/\ln c} + \frac{\phi}{1 - \alpha + (\alpha - \lambda)(c + 1)/2 + \lambda\delta} \right]^{-1}, \quad (3.7)$$

όπου  $c = E_{fi}/E_m$ . Το  $E_i$  σε αυτό το μοντέλο μεταβάλλεται γραμμικά μεταξύ μιας χαμηλής τιμής, στην επιφάνεια του σωματιδίου, και  $E_m$  στο άλλο άκρο αυτής της περιοχής. Η τιμή του  $c$  πρέπει να εκτιμηθεί από τις λεπτομέρειες της διεργασίας με την οποία παρήχθη το κεραμικό.

Μια απλοποιημένη μορφή του μοντέλου για σφαιρικά εγκλείσματα χρησιμοποιεί τις εξής παραμέτρους:  $\phi = \lambda = \sqrt{V_f}$ , και  $\alpha = \beta = \sqrt{(1 + \tau/r_f)^3 V_f}$ .

### Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Τα μοντέλα τριών φάσεων που περιγράφονται εδώ είχαν αρχικά αναπτυχθεί για νανοσύνθετα υλικά, όπου η ενισχυτική φάση χρησιμοποιείται για να αυξήσει την ακαμψία της μήτρας και  $E_f \gg E_m$ . Ωστόσο, η ιδέα πως η περιοχή της διεπιφάνειας μπορεί να έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της μήτρας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα, όπου  $E_f < E_m$ . Οι εξισώσεις που δίνονται στην προηγούμενη ενότητα έχουν προσαρμοστεί [19] από τις αρχικές αναφορές για να ικανοποιούν αυτή τη διαφορά.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα εξαρτάται από τις τιμές των χρησιμοποιούμενων παραμέτρων:  $E_{fi}$ ,  $V_i$ ,  $k$ ,  $r_i$ ,  $n$ ,  $c$  και/ή  $\tau$ . Οι παράμετροι  $E_f$ ,  $E_m$ ,  $V_f$  και  $r_f$  είναι ιδιότητες των συστατικών. Αν δεν υπάρχει ενδιάμεση φάση με διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της μήτρας, οι παράμετροι  $\tau$  και  $V_i$  θα έχουν μηδενικές τιμές και  $r_i = r_f$ . Τα μοντέλα «3 φάσεων» μετατρέπονται, τότε, σε απλά μοντέλα 2 φάσεων. Τα μοντέλα τύπου I μετατρέπονται στις εξισώσεις ROM ή iROM. Τα μοντέλα τύπου II μετατρέπονται στα μοντέλα του Takayanagi και το μοντέλο III στο iROM. Για τα περισσότερα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα η χρήση ρεαλιστικών τιμών για όλες τις παραμέτρους είναι καθοριστικής σημασίας για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας των μοντέλων.

Η καταλληλότητα των μοντέλων εξετάζεται εδώ συγκρίνοντας τις προβλέψεις τους με πειραματικά δεδομένα από την βιβλιογραφία. Τα δεδομένα των συνθέτων υλικών Ni/αλουμίνιας [31, 48] του Σχ. 2.7α επιλέχθηκαν για τη σύγκριση αυτή, καθώς είναι γνωστά το μέγεθος των σωματιδίων και το πορώδες (Πίνακες 2.5–2.7), και χρησιμοποιήθηκαν για τη διόρθωση των ιδιοτήτων της μήτρας. Το Σχ. 3.5 δείχνει ότι επιτυχής προσαρμογή των δεδομένων είναι δυνατή για αρκετούς συνδυασμούς παραμέτρων των μοντέλων.

Γενικά, όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του μέτρου ελαστικότητας στην περιοχή της διεπιφάνειας,  $\bar{E}_i$ , τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα του υλικού της μήτρας που ( $V_i$ ) που πρέπει να ευρίσκεται σε αυτή την περιοχή. Η παράμετρος  $k$ , η οποία δίνει τον βαθμό της ασυνέχειας της τάσης γύρω από τη διεπιφάνεια μετάλλου/κεραμικού στα

Πίνακας 3.2: Οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων των μοντέλων τριών φάσεων που απαιτούνται για την εξαγωγή της καμπύλης προσομοίωσης στο Σχ. 3.5c ( $\bar{E}_i = 300$  GPa) και Σχ. 3.5d.

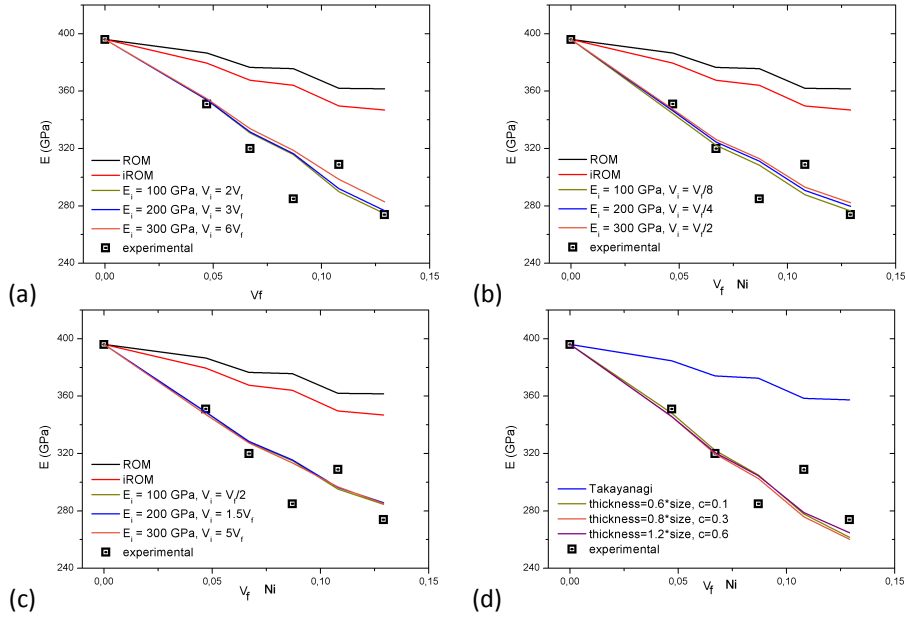
| μοντέλο | μορφή του $E_i(r)$ | Παράμετροι   |     |            |
|---------|--------------------|--------------|-----|------------|
|         |                    | $E_{fi}/E_m$ | $n$ | $\tau/r_f$ |
| εξ. 3.5 | παραβολική         | 0.1          | -   | -          |
| εξ. 3.5 | υπερβολική         | 0.32         | -   | -          |
| εξ. 3.5 | λογαριθμική        | 0.44         | -   | -          |
| εξ. 3.5 | γραμμική           | 0.52         | -   | -          |
| εξ. 3.5 | εξ. 3.3            | 0.17         | 1   | -          |
| εξ. 3.5 | εξ. 3.3            | 0.52         | 2   | -          |
| εξ. 3.5 | εξ. 3.3            | 0.68         | 4   | -          |
| εξ. 3.5 | εξ. 3.3            | 0.72         | 6   | -          |
| εξ. 3.7 |                    | 0.1          | -   | 0.6        |
| εξ. 3.7 |                    | 0.3          | -   | 0.8        |
| εξ. 3.7 |                    | 0.6          | -   | 1.2        |

μοντέλα τύπου I, αντιστοιχεί σε κενά στην περιοχή της διεπιφάνειας, που πιθανώς προκύπτουν από τη μεγαλύτερη συρρίκνωση των μεταλλικών εγκλεισμάτων σε σχέση με την κεραμική μήτρα [19].

Αυτή η επίδραση είναι μικρή και η  $k$  δεν μπορεί να πάρει τιμές κάτω από 0.8 – 0.9. Για τέτοιες τιμές του  $k$ , η παράλληλη διάταξη του μοντέλου, εξ. 3.4 (Σχ. 3.5a) θα απαιτούσε μία μη ρεαλιστική (μεγάλη) ποσότητα υλικού στην ενδιάμεση φάση ή πολύ χαμηλή τιμή του μέτρου ελαστικότητάς του προκειμένου να προσαρμοστεί με τα δεδομένα. Η διάταξη εν σειρά, εξ. 3.7 (Σχ. 3.5b,c), όμως, φαίνεται να περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα, επιτρέποντας χαμηλότερες τιμές για το  $V_i$  και λογικές τιμές για  $k$  και  $E_{fi}$ . Σε αυτή την περίπτωση αρκεί να οριστούν π.χ.,  $V_i = 5V_f$  (ή  $r_i = 1.82r_f$  σύμφωνα με την εξ. 3.1),  $\bar{E}_i = 300$  GPa και  $k = 0.8$  για να περιγραφούν επαρκώς τα δεδομένα (Σχ. 3.5c). Ο Πίνακας 3.2 δείχνει τις τιμές των παραμέτρων των διαφόρων μοντέλων που χρειάζονται για να βρεθεί αυτή η (μέση) τιμή για το  $E_i(r)$  μεταξύ  $r_f$  και στο  $r_i$ . Προφανώς, το πιο αξιόπιστο μοντέλο τύπου I που μπορεί να προσαρμοστεί στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων με λογικές τιμές παραμέτρων δίνεται από την εξ. 3.3 σε συνδυασμό με την εξ. 3.5.

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με χρήση των άλλων τύπων μοντέλων παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5d. Και πάλι, διάφοροι συνδυασμοί των  $c$  και  $\tau$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσαρμογή στα υπάρχοντα δεδομένα [19]. Από το σχήμα φαίνεται ότι χρειάζονται χαμηλές τιμές του  $c$  ή υψηλές τιμές του  $\tau$  για τα σύνθετα υλικά Ni-αλουμίνιας. Π.χ., για  $c = 0.3$ , δηλ.,  $E_{fi} = 0.3E_m$ , οι τιμή του  $\tau$  πρέπει να είναι 0.8 φορές το μέγεθος των σωματιδίων ώστε το μοντέλο να ταιριάζει με τα δεδομένα. Αυτό σημαίνει ότι το  $V_i \approx 5V_f$ . Καθώς  $V_f = 13\%$  σ' αυτή την περίπτωση, το κλάσμα όγκου της ενδιάμεσης φάσης υπερβαίνει το 60% του συνόλου.

Για τα σύνθετα υλικά Mo-αλουμίνιας του Σχ. 2.5a, όπου τα πειραματικά δεδομένα

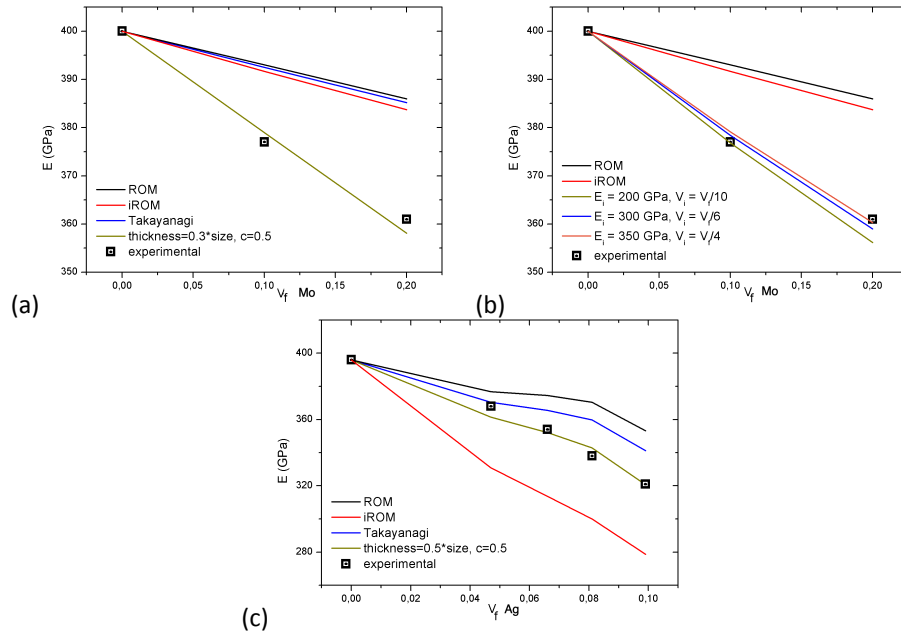


Σχήμα 3.5: Δεδομένα του μέτρου ελαστικότητας για σύνθετα υλικά Ni/αλουμίνας και προβλέψεις των: (a) εξ. 3.4 ( $k=0.5$ ), (b) εξ. 3.5 ( $k=0.5$ ), (c) εξ. 3.5 ( $k=0.8$ ), (d) εξ. 3.7.

δεν απέχουν πολύ από το iROM, η εξ. 3.7 μπορεί να προσαρμοστεί στα δεδομένα με  $V_i = 1.2V_f$ ,  $c = 0.5$  και  $\tau/r_f = 0.3$  (Σχ. 3.6a). Στην περίπτωση αυτή η εξ. 3.5 περιγράφει επίσης τα δεδομένα υποθέτοντας μια μέση τιμή  $\bar{E}_i = 350$  GPa και  $V_i = 0.25V_f$ , Σχ. 3.6b. Η εξ. 3.7 προσαρμόζεται επίσης στα δεδομένα του σύνθετου υλικού Ag/αλουμίνας με  $c = 0.5$  και  $V_i = 2.4V_f$ , καλύτερα από το αρχικό μοντέλο του Takayanagi (δύο φάσεων) (Σχ. 3.6c).

**Συνοψίζοντας,** καθώς τα μοντέλα 3 φάσεων έχουν ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, η ικανοποιητική προσαρμογή στα διαθέσιμα δεδομένα μπορεί να προκύψει από πολλούς διαφορετικούς συνδυασμούς των παραμέτρων αυτών (Σχ. 3.5 και 3.6). Είναι σημαντικό, ωστόσο, οι τιμές που θα αποδοθούν στις παραμέτρους να αντικατοπτρίζουν τη δομή της διεπιφανειακής περιοχής και την ικανότητα πρόσφυσης των συστατικών.

Ένα ερώτημα που παραμένει ακόμα σχετίζεται με το πόσο χαμηλό μπορεί να είναι το  $\bar{E}_i$  ή το  $E_{fi}$ . Το μέτρο ελαστικότητας του κεραμικού εξαρτάται από τη δομή που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Έτσι, η απάντηση σε αυτό το ερώτημα θα πρέπει να αναζητηθεί στις λεπτομέρειες αυτής της διαδικασίας όπως, για παράδειγμα, πώς η παρουσία των μεταλλικών εγκλεισμάτων επηρεάζει τη διάχυση του κεραμικού κοντά τους. Αυτή θα επηρεάσει τις αλλαγές στο μέγεθος των κόκκων στο κεραμικό και το τοπικό πορώδες. Εάν σχηματιστούν εγκλωβισμοί, μπορεί επίσης να επηρεαστεί η τοπική κρυσταλλικότητα. Ένα υψηλό κλάσμα όγκου της μή-



Σχήμα 3.6: Περιγραφή των πειραματικών δεδομένων του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού Mo-αλουμίνας με: (a) την εξ. 3.7, (b) την εξ. 3.5 ( $k=0.8$ ). (c) Σύνθετο υλικό Ag-αλουμίνας και εξ. 3.7.



τρας με υψηλό πορώδες συγκεντρωμένο στη περιοχή της διεπιφάνειας ή/και μικρά μεγέθη κόκκων μήτρας, που ευνοούν τη συνεισφορά των ορίων των κόκκων στην ίδια περιοχή, θα μπορούσαν να συμβάλουν στις χαμηλές τιμές του  $E_i$ .

Παραδείγματος χάριν, για να προσαρμοστεί το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού με 10.8 vol% Ni σε μήτρα αλουμίνας με το μοντέλο της εξ. 3.5 (Σχ. 3.5b), θα πρέπει  $E_i = 0.75E_m = 300$  GPa, και  $V_i = V_f/2 = 5.4\%$ . Δηλαδή, γύρω γύρω από κάθε μεταλλικό σωματίδιο να υπάρχει μια περιοχή μήτρας πάχους  $\sqrt[3]{3}r_i$  και μέσο μέτρο ελαστικότητας ίσο με 75% της τιμής του υλικού της μήτρας. Η χαμηλότερη τιμή του μέτρου ελαστικότητας εκεί μπορεί να οφείλεται σε τοπικά υψηλότερο πορώδες. Εφόσον το συνολικό πορώδες της μήτρας μετρήθηκε να είναι 2.1%, το πορώδες στην περιοχή της διεπιφάνειας πρέπει να είναι 13.6% για να δικαιολογήσει την τιμή του μέτρου ελαστικότητας εκεί (Eq. 2.1) και η υπόλοιπη μήτρα ( $V_m = 0.838$ ) θα πρέπει να έχει πορώδες 1.6% ώστε να προκύπτει η συνολική μετρούμενη τιμή 2.1%. Ομοίως, για συνολικό πορώδες 1% και  $V_f = 6.7\%$ , το πορώδες της ενδιάμεσης περιοχής θα πρέπει να είναι και πάλι 13.6% για να δικαιολογηθεί η τιμή του μέτρου ελαστικότητας εκεί ( $E_i = 300$  GPa) και η υπόλοιπη μήτρα ( $V_m = 0.8995$ ) θα πρέπει να έχει πορώδες μόνο 0,6%.



## Κεφάλαιο 4

# Η δυσθραυστότητα στα σύνθετα υλικά με κεραμική μήτρα

Η δυσθραυστότητα των υλικών εκφράζεται από την τιμή της Αντοχής Θραύσης του υλικού (Fracture Strength,  $K_{Ic}$ , [MPa.m<sup>1/2</sup>]). Η ιδιότητα αυτή για τα κεραμικά μετريέται συνήθως σε δοκιμές κάμψης τριών σημείων με εγκοπή ή, συνήθως, από δοκιμές σκληρότητας κατά Vickers. Μια συνήθης εξίσωση που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του  $K_{Ic}$  ενός υλικού από τη σκληρότητα κατά Vickers, το μήκος της εγκοπής,  $a$ , το μέτρο ελαστικότητας,  $E$ , και το μήκος της ρωγμής,  $l$ , είναι η εξ. 1.10, η οποία έχει προταθεί από τον Niihara [17].

Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η μέτρηση κρούσης κατά Izod, στην οποία μετρίεται απ' ευθείας η ενέργεια θραύσης (impact strength [kJ/m<sup>2</sup>]) με ή χωρίς εγκοπή. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τιμές και των δύο αυτών μεγεθών, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τα διάφορα σύνθετα υλικά με μήτρα αλουμίνας.

### 4.1 Ιδιότητες των συστατικών

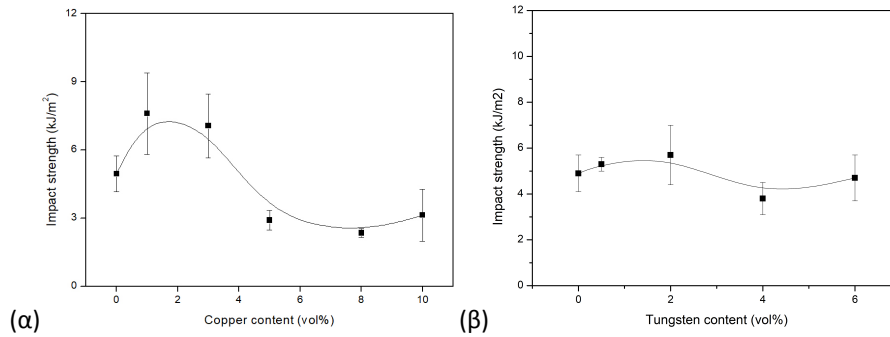
Οι ιδιότητες των συστατικών των ενισχυμένων κεραμικών που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

### 4.2 Πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία

Στα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας η ενίσχυση αποσκοπεί συνήθως στη βελτίωση της αντοχής και της δυσθραυστότητας. Από αυτά τα υλικά, τα πιο ευρέως μελετημένα αποτελούνται από αλουμίνη ως μήτρα και μεταλλικά τεμαχίδια ως ενίσχυση. Ένας αριθμός μηχανισμών μπορούν να οδηγήσουν τα υλικά αυτά σε βελτίωση των τελικών τους ιδιοτήτων. Οι πίνακες 4.2 – 4.6 παρουσιάζουν την πειραματικά μετρημένη βελτίωση στην αντοχή και στη δυσθραυστότητα δειγμάτων αλουμίνας ενισχυμένης με διάφορα μεταλλικά εγκλείσματα, καθώς και τους κύριους μηχανισμούς που εκτιμάται ότι οδηγούν σε αυτή τη βελτίωση. Τα δεδομένα έχουν συλλεχθεί από διάφορες

Πίνακας 4.1: Σχετικές ιδιότητες των συστατικών [2].

| υλικό      | $K_{Ic}$<br>MPa $\sqrt{m}$ | αντοχή<br>MPa | ολκιμότητα<br>% | σκληρότητα<br>HB | $\alpha_L$<br>$10^{-6}/K$ |
|------------|----------------------------|---------------|-----------------|------------------|---------------------------|
| Αλουμίνη   | 3-5.3                      |               | $\approx 0$     | 3000(HV)         | 8                         |
| Cu         | 50                         | 230-450       | 50-80           | 38               | 17.7                      |
| W          | 16                         | 650-800       | 2               | 360(HV)          | 4.5                       |
| Ni         | 100-150                    | 400-500       | 45-50           | 100-120          | 13.3                      |
| Mo         |                            | 600-690       | 30-40           | 250 (HV)         | 5.1                       |
| Ti         | 35-110                     | 345-600       | 20-30           | 160              | 9.8                       |
| Ag         |                            | 125           | 3-5             | 26(HV)           | 19.1                      |
| χαλυβ.1040 |                            | 510-750       | 7-17            | 149-255          | 11.3                      |



Σχήμα 4.1: Δυσθραυστότητα (ενέργεια κρούσης) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης: (α) Cu, και (β) W [19]

βιβλιογραφικές αναφορές. Τα σχήματα 4.1 παρουσιάζουν τις τιμές δυσθραυστότητας/ενέργειας κρούσης διαφόρων συνθέτων υλικών με μήτρα αλουμίνης και μεταλλική ενίσχυση.

Η αποτελεσματικότητα της προσθήκης ενός διασπορέα μεταλλικών εγκλεισμάτων εντός της μήτρας έχει αναδειχθεί από διάφορους μελετητές. Σημαντική αύξηση της δυσθραυστότητας του υλικού μπορεί να επιτευχθεί με ένα σχετικά χαμηλό κλάσμα σωματιδίων (Πίνακες 4.2 - 4.6). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές μεγαλύτερες από  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  για τα σύνθετα αυτά υλικά. Η βελτίωση της αντοχής είναι ισχυρότερη όταν τα ενισχύοντα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη ολκιμότητα. Οι τιμές της δυσθραυστότητας και της αντοχής αυξάνονται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων,  $V_f$ , αν και υπάρχει ένα όριο για το  $V_f$ , πάνω από το οποίο η βελτίωση σταματά.

Η διασπορά των αναφερόμενων τιμών δυσθραυστότητας είναι μεγάλη στα σύνθετα υλικά, ακόμα και για φαινομενικά παρόμοια υλικά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συνδυαστική δράση πολλών παραμέτρων, όπως οι διαφορές στη μικρομορφολογία (μέγεθος και ποσότητα σωματιδίων, μέγεθος κόκκων μήτρας, κ.ά), τα διεπιφα-

Πίνακας 4.2: Βελτίωση στην δυσθραυστότητα,  $K_{Ic}$ , και την αντοχή,  $\sigma^*$ , της κεραμικής μήτρας (αλουμίνια) με την ενίσχυσή της με εγκλείσματα Ni.  $\bar{S}_i$ : μέσο μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων.  $\bar{S}_m$ : μέγεθος κόκκου μήτρας, Μηχανισμοί ισχυροποίησης: B: Γεφυροποίηση, D: Διάθλαση, BR: Διακλάδωση, PO: Απόσυρση, RS: Παραμένουσα τάση, BL: στόμωση. Μηχανισμοί ενίσχυσης της αντοχής: MR: Λέπτυνση μικροδομής, GBS: Ενίσχυση των ορίων των κόκκων (Grain Boundary Strengthening).

| Ni<br>vol% | $K_{Ic}$<br>[MPa m <sup>1/2</sup> ] | $\sigma^*$<br>[MPa] | Αντοχή<br>μηχαν. | Δυσθραυσ.<br>μηχαν. | $\bar{S}_i$<br>[μm] | $\bar{S}_m$<br>[μm] | REF  |
|------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| 0          | 4.7                                 | 365                 | MR               | D                   |                     | 10.1                | [49] |
| 0.13       | 5.0                                 | 494                 |                  |                     | 0.1                 | 5.3                 |      |
| 0.21       | 5.5                                 | 543                 |                  |                     | 0.1                 | 4.5                 |      |
| 0          | 3.35                                | 420                 |                  |                     |                     |                     | [50] |
| 3          | 6                                   | 505                 | MR,              | B, D,               |                     |                     |      |
| 5          | 5.25                                | 530                 | GBS              | BR, PO              | 0.1-0.3             |                     |      |
| 0          | 3.6                                 | 390                 |                  |                     |                     | 0.75                | [47] |
| 5          | 4.2                                 | 526                 | MR               | B                   | 0.118               | 0.49                |      |
| 0          | 3.30                                |                     |                  |                     |                     |                     | [86] |
| 5          | 3.84                                |                     |                  | B, RS               |                     |                     |      |
| 0          | 3.5                                 | 350                 |                  |                     |                     |                     | [36] |
| 2          | 4.5                                 | 450                 |                  |                     |                     |                     |      |
| 5.5        | 4.12                                | 500                 | MR               | voids               | 0.61                |                     |      |
| 0          | 3.8                                 |                     |                  |                     |                     | 10.2                | [31] |
| 4.7        | 5.2                                 |                     |                  |                     | 2.4                 | 6.6                 |      |
| 6.7        | 5.3                                 |                     |                  |                     | 2.6                 | 4.6                 |      |
| 8.7        | 5.5                                 |                     |                  |                     | 2.9                 | 4.4                 |      |
| 10.8       | 6.0                                 |                     |                  |                     | 3.7                 | 4.3                 |      |
| 12.9       | 6.5                                 |                     |                  | B                   | 4.9                 | 3.9                 |      |
| 0          | 2.7                                 |                     |                  |                     |                     |                     | [51] |
| 2          | 2.9                                 |                     |                  |                     | 0.4                 |                     |      |
| 6          | 3.8                                 |                     |                  |                     | 0.5                 |                     |      |
| 13         | 5.0                                 |                     |                  | B                   | 1.1                 |                     |      |
| 0          | 3.1                                 |                     |                  |                     |                     |                     | [53] |
| 20         | 5.6                                 |                     |                  | B                   |                     |                     |      |
| 0          | 3.5                                 |                     |                  |                     |                     |                     | [52] |
| 4.6        | 5.5                                 |                     |                  |                     |                     |                     |      |
| 7.2        | 6.0                                 |                     |                  |                     |                     |                     |      |
| 9.9        | 6.3                                 |                     |                  |                     |                     |                     |      |
| 15.8       | 6.7                                 |                     |                  |                     |                     |                     |      |
| 30.5       | 8.3                                 |                     |                  | B, D                | 0.02–50             |                     |      |
| 0          |                                     |                     |                  |                     |                     |                     | [87] |
| 35         | 12.1                                |                     |                  | B                   |                     |                     |      |

Πίνακας 4.3: Βελτίωση της δυσθραυστότητας,  $K_{Ic}$ , και της αντοχής,  $\sigma^*$ , συνθέτων υλικών αποτελούμενων από μήτρα αλουμίνας και εγκλείσματα μολυβδαίνιου. Συντομεύσεις όπως στον Πιν. 4.2.

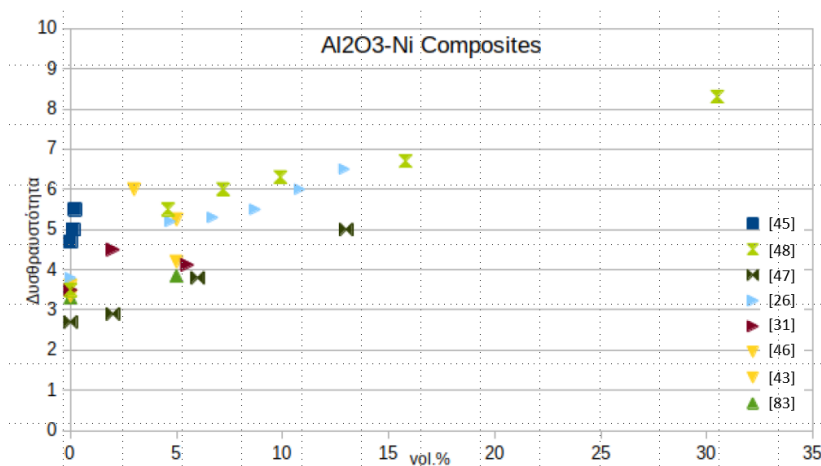
| Mo<br>vol% | $K_{Ic}$<br>[MPa m <sup>1/2</sup> ] | $\sigma^*$<br>[MPa] | Αντοχή<br>μηχαν. | Δυσθραυσ.<br>μηχαν. | $S_i$<br>[μm] | $S_m$<br>[μm] | REF  |
|------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|---------------|---------------|------|
| 0          | 4.0                                 |                     |                  |                     |               |               | [55] |
| 0.69       | 6.26                                | 700                 |                  | RS                  | 0.08          |               |      |
| 0          | 3.50                                |                     |                  |                     |               |               | [57] |
| 2          | 3.64                                |                     |                  |                     | 2.78          |               |      |
| 4          | 3.95                                |                     |                  |                     | 3.08          |               |      |
| 6.3        | 4.16                                |                     |                  |                     | 3.17          |               |      |
| 8.7        | 4.24                                |                     |                  |                     |               |               |      |
| 0          | 4.2                                 | 590                 |                  |                     |               |               | [11] |
| 7.5        |                                     | 884                 |                  |                     |               |               |      |
| 20         | 7.6                                 |                     |                  | B, D                | nm, > 1       |               | [56] |
| 0          | 3.4                                 |                     |                  | B, D,               |               |               |      |
| 20         | 4.5                                 |                     | MR               | PO                  | 0.28          |               |      |
| 0          |                                     |                     |                  |                     |               |               | [61] |
| 25         | 4.34                                |                     |                  |                     |               |               |      |
| 0          |                                     |                     |                  |                     |               |               | [88] |
| 15         | 6                                   |                     |                  |                     | 3             | 7             |      |
| 20         | 9                                   |                     |                  |                     | 4.2           | 6.5           |      |
| 25         | 12                                  |                     |                  |                     | 7             | 4             |      |
| 0          | 2.68                                |                     |                  |                     |               |               | [29] |
| 20         | 4.84                                |                     |                  |                     |               |               |      |
| 35         | 6.62                                |                     |                  | B, D                |               |               |      |

Πίνακας 4.4: Ενέργεια θραύσης, και σκληρότητα συνθέτων υλικών που αποτελούνται από μήτρα αλουμίνας και εγκλείσματα χαλκού και βολφραμίου [19]. Συντομογραφίες όπως στον Πίνακα 4.2. Μέσο μέγεθος κόκκου αλουμίνας (πριν την πυροσυσσωμάτωση) 0.734 μm.

| μτλ.<br>vol% | Δυσθραυσ.<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] | Σκληρότητα<br>Vickers [GPa] | Μηχαν.<br>δυσθραυσ. | $S_i$ [μm]<br>Raw powders |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------|
| 0            | 5                                 | 27                          |                     | 0.734                     |
| Cu: 1        | 7.6                               | 23                          | B                   | 17.4                      |
| 3            | 7                                 | 21                          |                     |                           |
| 5            | 3                                 | 19                          |                     |                           |
| 8            | 2.5                               | 20.5                        |                     |                           |
| 10           | 3                                 | 20                          |                     |                           |
| W: 0.5       | 5.2                               | 21                          | D, BR               | 0.69                      |
| 2            | 5.8                               | 23                          |                     |                           |
| 4            | 3.8                               | 20                          |                     |                           |
| 6            | 4.5                               | 21                          |                     |                           |

Πίνακας 4.5: Ενέργεια θραύσης, και σκληρότητα συνθέτων υλικών που αποτελούνται από μήτρα αλουμίνας και μίγματα μετάλλων ως εγκλείσματα [19]. Συντομογραφίες όπως στον Πίνακα 4.2. Μέσο μέγεθος κόκκου αλουμίνας (πριν την πυροσυσσωμάτωση) 0.734  $\mu\text{m}$ .

| Μτλ.<br>vol% | Δυσθ.<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] | Σκληρ.<br>Vickers<br>[GPa] | Μηχαν.<br>δυσθ. | $\bar{S}_i$<br>[ $\mu\text{m}$ ]       | REF  |
|--------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|--|------|
| 1Cu - 1W     | 7                             | 24                         | B,              | Cu: 12 $\mu\text{m}$ - 9 $\mu\text{m}$ | [19] |
| 3 - 0.1      | 3.5                           | 21                         | crack-tip       | W: 30-35 $\mu\text{m}$ /               |      |
| 5 - 1        | 4                             | 18                         | blunting,       | short diameter                         |      |
| 10 - 0.5     | 7.5                           |                            | microc-         | 50-55 $\mu\text{m}$ /                  |      |
| 10 - 5       | 2                             | 15                         | racking         | long diameter                          |      |
| 0Cr - 100Cu  | 4.5                           | 2.5                        | B, D            | Cu: 6 $\mu\text{m}$                    | [64] |
| 3 - 12       | 6                             | 4                          |                 | Cr: 18.8 $\mu\text{m}$                 |      |
| 5.25 - 9.75  | 5                             | 3.5                        |                 |  |      |
| 7.5 - 7.5    | 5.5                           | 3                          |                 |  |      |
| 9.75 - 5.25  | 5                             | 4                          |                 |  |      |
| 12 - 3       | 4.2                           | 3                          |                 |  |      |

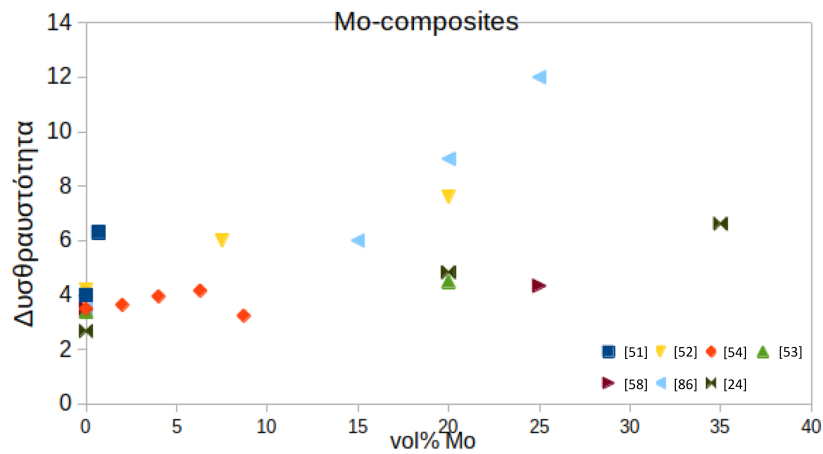


Σχήμα 4.2: Αντοχή θραύσης ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης Ni. Στο υπόμνημα οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

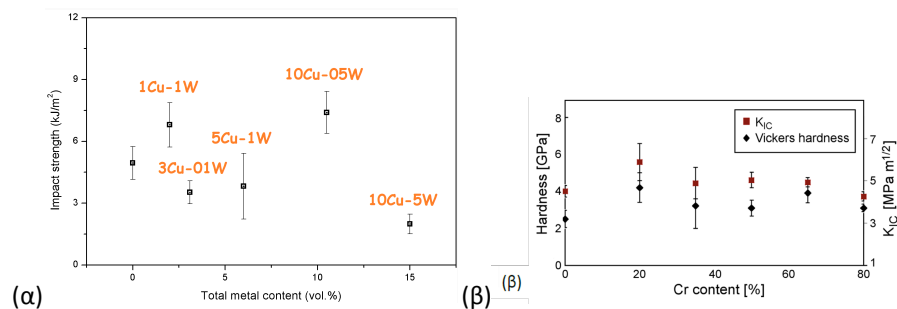
Πίνακας 4.6: Δυσθραυστότητα,  $K_{Ic}$ , και αντοχή,  $\sigma^*$ , συνθέτων υλικών που αποτελούνται από μήτρα αλουμίνιας και διάφορα μεταλλικά εγκλείσματα. Συντομογραφίες όπως στον Πίνακα 4.2.

| μτλ<br>vol% | $K_{Ic}$<br>[MPa m <sup>1/2</sup> ] | $\sigma^*$<br>[MPa] | Αντοχή<br>μηχυσμς | Δυσθραυσ.<br>μηχυσμς | $S_i$<br>[μm] | $S_m$<br>[μm] | REF  |
|-------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|---------------|---------------|------|
| 0           | 3.6                                 | 475                 | MR,               | B(έλασσον),          |               | 3.6           |      |
| Cr: 5       | 4.0                                 | 736                 | GBS               | D(έλασσον)           | 0.124         | 0.68          | [34] |
| 0           | 3                                   | 350                 |                   |                      |               |               | [89] |
| Cr: 9       | 3.2                                 | 380                 |                   |                      |               |               |      |
| 22          | 4.3                                 | 550                 |                   |                      |               |               |      |
| 36          | 7.2                                 | 440                 |                   |                      |               |               |      |
| 0           | 3.57                                | 536                 |                   |                      |               | 0.89          |      |
| Cu: 5       | 4.28                                | 707                 | MR                | B, RS                | 0.2           | 0.63          | [58] |
| 0           | 3.73                                | 344                 |                   |                      |               | 4.7           | [90] |
| Cu: 5       | 4.31                                | 360                 |                   |                      | 20.9          | 4.1           |      |
| 0           | 3.38                                |                     |                   |                      |               |               | [30] |
| Ag: 1.6     | 5.4                                 |                     |                   |                      |               |               |      |
| 3.38        | 7.3                                 |                     |                   |                      |               |               |      |
| 5.01        | 8.8                                 |                     |                   |                      |               |               |      |
| 0           | 3.8                                 |                     |                   |                      |               | 10.2          | [31] |
| Ag: 4.7     | 6.6                                 |                     |                   |                      | 0.75          | 4.1           |      |
| 6.6         | 6.7                                 |                     |                   | B,                   | 0.94          | 3.4           |      |
| 8.1         | 6.6                                 |                     |                   | D(possible)          | 1.2           | 3.2           |      |
| 9.9         | 6.1                                 |                     |                   |                      | 1.3           | 3             |      |
| 0           | 3.20                                | 528.1               |                   |                      |               |               |      |
| W: 2.5      | 3.44                                | 692.5               |                   |                      |               |               |      |
| 5.0         | 3.77                                | 645.3               |                   |                      |               |               |      |
| 7.5         | 3.80                                | 683.5               |                   | B                    | 0.1–1         |               | [60] |
| 0           | 3.7                                 | 528                 |                   |                      |               |               |      |
| W: 10       | 4.1                                 | 831                 | MR                | B, PO                | 0.306         |               | [10] |
| 0           | 4.5                                 |                     |                   |                      |               |               |      |
| Nb: 20      |                                     |                     |                   | B                    |               |               | [33] |
| 0           | 3.6                                 | 275                 |                   | B, D(low),           |               | 4             |      |
| Nb: 25      | 10.1                                | 580                 | MR                | BL                   |               | 2.8           | [62] |
| 0           |                                     |                     |                   |                      |               |               | [61] |
| Nb: 15      | 5.21                                |                     |                   |                      |               |               |      |
| 25          | 5.26                                |                     |                   |                      |               |               |      |
| 0           | 4.43                                |                     |                   |                      |               |               | [32] |
| Fe: 5.2     | 5.92                                |                     |                   |                      | 23.5          |               |      |
| 17.5        | 5.54                                |                     |                   |                      | 25.3          |               |      |
| 33.1        | 4.97                                |                     |                   |                      | 22.5          |               |      |
| 0           | 3.3                                 |                     |                   |                      |               |               | [91] |
| Fe: 20      | 6.6                                 |                     |                   | D                    |               |               |      |
| 0           | 3.1                                 | 464                 |                   |                      |               | 2.1           | [92] |
| Fe: 20      | 6.9                                 | 641                 |                   |                      | 3.9           | 1.4           |      |





Σχήμα 4.3: Αντοχή θραύσης ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης Mo. Στο υπόμνημα οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.



Σχήμα 4.4: (α) Δυσθραυστότητα (Impact strength) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης: W+Cu [19], και (β) δυσθραυστότητα (Fracture toughness,  $K_{Ic}$ ) και σκληρότητα (Vickers hardness) ως συνάρτηση της περιεκτικότητας της μεταλλικής φάσης σε σωματίδια ενίσχυσης Cr [64].

νειακά φαινόμενα και η συνάφεια μήτρας ενίσχυσης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πληρωτικών σωματιδίων σε υψηλές τιμές κλάσματος όγκου κ.λπ. Είναι ξεκάθαρο ότι η σύγκριση των απόλυτων ιδιοτήτων σε διαφορετικά συνθετικά υλικά είναι κυρίως χρήσιμη μόνο όταν ληφθούν υπόψιν τα δομικά χαρακτηριστικά.

Παρόμοια με τα απλήρωτα υλικά, η κύρια διεργασία που οδηγεί στην αποτυχία του σύνθετου υλικού είναι η διάδοση της ρωγμής. Οι διαφορές στην αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης μπορούν να αποδοθούν κυρίως στους διάφορους μηχανισμούς δυσθραυστότητας, οι οποίοι ενεργοποιούνται όταν η ρωγμή διαδίδεται εντός της μήτρας και αλληλεπιδρά με τα μεταλλικά σωματίδια. Αυτοί οι μηχανισμοί θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν στην επόμενη ενότητα. Επίσης, θα δοθούν χαρακτηριστικές σχηματικές απεικονίσεις για κάθε μηχανισμό ώστε να σκιαγραφηθούν οι αλληλεπιδράσεις των ενισχυτικών σωματιδίων με τη διαδοθείσα ρωγμή.

### 4.3 Επίδραση της μορφής (ανισομετρίας) και του μεγέθους της ενίσχυσης

Τα δεδομένα στους πίνακες προήλθαν από συστήματα, στα οποία τα σωματίδια είναι πλήρως διασκορπισμένα στην αλουμίνη. Ορισμένες μελέτες παρουσιάζουν αποτελέσματα από σύνθετα υλικά που διαφέρουν στο μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων, ενώ δείχνουν ότι αυτές οι παράμετροι επιδρούν στη δυσθραυστότητα και στους αντίστοιχους ενεργοποιημένους μηχανισμούς. Φαίνεται ότι η κατανομή των άνισου μεγέθους σωματιδίων σε δίκτυα οδηγεί σε υψηλότερες τιμές δυσθραυστότητας συγκριτικά με την αδρομερή διασπορά. Οι [35] έχουν αναφέρει πως όταν σχηματίζεται μία δομική «κηρήθρα» συσσωρευμένων σωματιδίων, τότε παρατηρείται αύξηση κατά 200% στη δυσθραυστότητα σε αντίθεση με την αύξηση κατά 100% ως αποτέλεσμα μίας αδρομερούς διασποράς για το ίδιο μέγεθος σωματιδίων (20 vol % Fe). Ομοίως, για 20 vol% Ni, η κατανομή σε δίκτυο δίνει 323% βελτίωση, ενώ η αδρομερής κατανομή μόνο 81%. Το κλάσμα όγκου των δύο φάσεων του σύνθετου υλικού επηρεάζει, επίσης, τη συμπεριφορά του τελικού υλικού. Η αντοχή σε θραύση της μήτρας αλουμίνας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το κλάσμα όγκου των μεταλλικών σωματιδίων, τουλάχιστον για μικρά κλάσματα όγκου. Φαίνεται, ωστόσο, ότι υπάρχει ένα μέγιστο στην βελτίωση της ενίσχυσης. Περαιτέρω προσθήκη σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε επιδείνωση των ιδιοτήτων. Έχει αναφερθεί ότι μικρές ποσότητες σωματιδίων Mo οδηγούν σε βελτίωση στην αντοχή στη θραύση, ενώ υψηλότερες ποσότητες καταλήγουν σε τιμές που είναι χαμηλότερες από την καθαρή αλουμίνη [55]. Με βάση την προηγούμενη παρατήρηση, πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές μελέτες σε παρόμοια συστήματα μήτρας  $Al_2O_3$  ενισχυμένα με μεταλλικά σωματίδια κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι παρά την αρχική ενίσχυση της αντοχής στη θραύση των δειγμάτων, για κλάσματα χαμηλού μεταλλικού όγκου, περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του μετάλλου επιδείνωσε τη δυσθραυστότητα των δειγμάτων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία συσσωματωμένων σωματιδίων και/ή στη μείωση της πυκνότητας της πυροσυσσωμάτωσης που μπορεί να συνοδεύεται από αύξηση της περιεκτικότητας του μετάλλου [36]. Επιπλέον, τα σωματίδια γίνονται συνήθως πιο χονδροειδή με την αύξηση του κλάσματος όγκου μετάλλου. Η διασπορά μεγαλύτερων

σωματιδίων σε μια εύθραυστη κεραμική μήτρα θα πρέπει να αποδίδει υψηλότερη αύξηση της δυσθραυστότητας από αυτή των μικρότερων σωματιδίων σύμφωνα με τη θεωρία. Πράγματι, διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους και αλλάζοντας μόνο την τιμή του μεγέθους των σωματιδίων, μπορεί κανείς εύκολα να εκτιμήσει τη μεγάλη διαφορά που προκύπτει ακόμη και μεταξύ μικρών διαφορών στο μέγεθος. Ωστόσο, με βάση τα δημοσιευμένα δεδομένα, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η εξάρτηση της δυσθραυστότητας από το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι πάντα γραμμική. Υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν υψηλότερη αντοχή σε θραύση συνδυασμένη από μειωμένο μέγεθος σωματιδίων [32,34], ένα σταθερό μέγεθος σωματιδίων [49], καθώς και ένα αυξημένο μέγεθος σωματιδίων [31]. Επομένως, η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων δεν μπορεί πραγματικά να αξιολογηθεί. Επιπλέον, αύξηση της διαμέτρου των μαλακότερων σωματιδίων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση της φθοράς του υλικού, είτε λόγω φαινομένων πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας και αποσύνδεσης-εκρίζωσης του σωματιδίου από τη μήτρα, είτε λόγω εμφάνισης μικρορωγμών στα σωματίδια ή τη διεπιφάνεια. Καθώς η σκληρότητα των σωματιδίων ενίσχυσης αυξάνεται, η αύξηση της φθοράς του υλικού συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων μειώνεται. Τέλος, το σχήμα του εγκλείσματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της αντοχής του συστήματος εγκλεισμάτων. Στη περίπτωση που τα εγκλείσματα έχουν ακανόνιστη μορφολογία παρατηρείται μείωση της αντοχής του συστήματος εγκλεισμάτων, που οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση τάσεων που συζευγνύεται με την επίδραση μεγέθους. Παρατηρείται ότι για σφαιρικά εγκλείσματα η συγκέντρωση τάσεως είναι λιγότερο σημαντική σε σχέση με εγκλείσματα με οξείες γωνίες [70,87].



## Κεφάλαιο 5

# Μηχανισμοί ενίσχυσης της δυσθραυστότητας

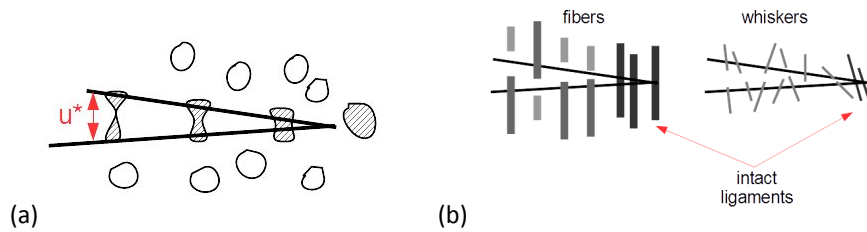
Η αύξηση της δυσθραυστότητας του κεραμικού υλικού μετά την προσθήκη σωματιδίων μπορεί να ερμηνευθεί με τη βοήθεια διαφόρων μηχανισμών που πυροδοτούνται από την αλληλεπίδραση των εγκλεισμάτων με τη διαδιδόμενη ρωγμή. Με βάση το που λαμβάνει χώρα αυτή η αλληλεπίδραση, μπορούμε να διακρίνουμε δύο τύπους μηχανισμών: (Α) τη Ζώνη Γεφύρωσης και (Β) τη Ζώνη Διεργασίας.

Ο μηχανισμός της «Ζώνης Γεφύρωσης» ενεργοποιείται από την παρουσία ινών, τριχιτών ή όλκιμων μεταλλικών σωματιδίων ως ενισχυτικές φάσεις. Τα εγκλείσματα γεφυρώνουν την επεκτεταμένη ρωγμή και μπορούν είτε να εκριζωθούν είτε να παραμορφωθούν πλαστικά, απορροφώντας ενέργεια και στις δύο περιπτώσεις.

Ο μηχανισμός της «Ζώνης Διεργασίας» αναφέρεται στην περιοχή του υλικού γύρω από την κορυφή της ρωγμής, όπου η παραμόρφωση και τα πεδία τάσης επηρεάζονται σημαντικά από τη ρωγμή. Οι μηχανισμοί Ζώνης Διεργασίας περιλαμβάνουν (α) τη θωράκιση της ρωγμής και (β) την αλληλεπίδραση με τη ρωγμή. Η θωράκιση της ρωγμής περιλαμβάνει (i) την ενίσχυση με μετασχηματισμό φάσης και (ii) την μικρορηγμάτωση η οποία δρα πίσω από τη διαδιδόμενη ρωγμή. Οι αλληλεπιδράσεις με τη ρωγμή περιλαμβάνουν (i) κύρτωση της ρωγμής, (ii) εκτροπή της πορείας της ρωγμής και (iii) μηχανισμούς διακλάδωσης της ρωγμής. Τα σωματίδια που διασκορπίζονται στη μήτρα, ως ενίσχυση, δρουν στη συνέχεια ως αναστολείς που εμποδίζουν τη διάδοση της ρωγμής.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αυτοί οι μηχανισμοί που μπορούν να εξηγήσουν την ενίσχυση της δυσθραυστότητας των κεραμικών που είναι ενισχυμένα με σωματίδια μιας άλλης φάσης:

- Η γεφύρωση της ρωγμής (crack bridging)
- Η διάθλαση της ρωγμής (crack deflection)
- Η επίδραση των παραμενουσών θερμικών τάσεων
- Η παρουσία μικρορωγμών



Σχήμα 5.1: Γεφύρωση ρωγμής από (a) όλκιμα μεταλλικά σωματίδια, (b) ίνες ή τριχίτες.

- Η κύρτωση της ρωγμής
- Το καρφίτσωμα της ρωγμής
- Η διακλάδωση της ρωγμής

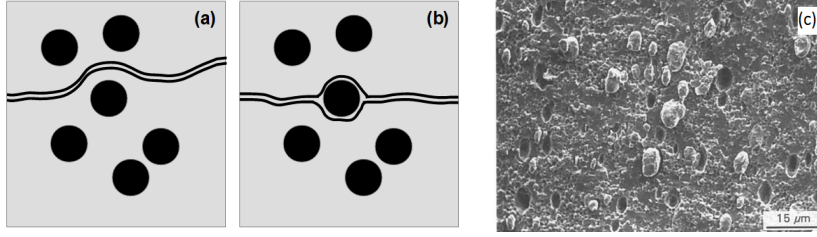
Οι μηχανισμοί αυτοί χρησιμοποιούνται για να επεξηγήσουν τα πειραματικά δεδομένα του προηγούμενου κεφαλαίου.

## 5.1 Γεφύρωση της Ρωγμής

Η γεφύρωση ( $B$ ) των χειλέων των ρωγμών από τη φάση ενίσχυσης είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μοντέλο για την ερμηνεία της ενισχυμένης αντοχής σε θραύση σε κεραμικά υλικά ενισχυμένα με όλκιμα σωματίδια. Καθώς η ρωγμή διαδίδεται στη μήτρα, έλκεται από τα (πιο μαλακά) εγκλείσματα και αλληλεπιδρά μαζί τους. Τα σωματίδια στη συνέχεια παραμορφώνονται πλαστικά μέχρι να σπάσουν, ενώ η ρωγμή περνά μέσα από αυτά. Επίσης, εκτός από τα σφαιρικά μεταλλικά σωματίδια (Σχ. 5.1a), ίνες ή τριχίτες (Σχ. 5.1b) μπορούν να διασκορπιστούν σε μια κεραμική μήτρα για να γεφυρώσουν την εξελισσόμενη ρωγμή. Τέτοιες μορφολογίες είναι αποτελεσματικές διότι πρέπει να καταναλωθεί πρόσθετη ενέργεια για την επιμήκυνση ή τη διάσπαση της φάσης ενίσχυσης. Ο προσανατολισμός της φάσης ενίσχυσης, σε σχέση με την κατεύθυνση διάδοσης της ρωγμής, παίζει σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση της ρωγμής με την ενίσχυση.

Η έλξη της ρωγμής στα εγκλείσματα είναι πιθανή όταν το μέτρο ελαστικότητας των σωματιδίων είναι μικρότερο από αυτόν της μήτρας,  $E_f \leq E_m$ . Στην πραγματικότητα, αυτό ισχύει για τα περισσότερα σύνθετα υλικά μετάλλων/κεραμικών.

Σε πολλές περιπτώσεις, η ρωγμή μπορεί να αποφύγει τα ενισχυτικά σωματίδια και να διαδοθεί γύρω τους στη μήτρα. Σχ. 5.2a. Επιπλέον ενέργεια καταναλώνεται τότε, λόγω της επιμήκυνσης της διαδρομής της ρωγμής. Η ρωγμή μπορεί επίσης να περικυκλώσει τα σωματίδια προκαλώντας μερική ή πλήρη αποκόλληση των διεπιφανειών, Σχ. 5.2b, [94,95]. Εδώ, η κατανάλωση ενέργειας οφείλεται στην επιπλέον επιφάνεια που δημιουργείται. Το φαινόμενο του ξεκολλήματος των σφαιρικών σωματιδίων υποβοηθείται αν ο διεπιφανειακός δεσμός είναι ασθενής, κάτι που αποτελεί περιορισμό στη ικανότητα ενίσχυσης της εύθραυστης μήτρας μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης



Σχήμα 5.2: Στα κεραμικά ενισχυμένα με μεταλλικά σωματίδια: (α) η ρωγμή μπορεί να αποφύγει τα σωματίδια· ή (β) η ρωγμή μπορεί να περικυκλώσει τα σωματίδια προκαλώντας αποκόλληση της διεπιφάνειας. (γ) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που δείχνει την αποκόλληση των μεταλλικών σωματιδίων [53].

[96]. Το Σχ. 5.2c δείχνει τις οπές που δημιουργούνται στην επιφάνεια θραύσης μιας μήτρας αλουμίνιας ενισχυμένης με σωματίδια, επιβεβαιώνοντας το αποτέλεσμα του ξεκολλήματος των σωματιδίων νικελίου [53].

Η συνεισφορά των όλκιμων εγκλεισμάτων στην δυσθραυστότητα μιας εύθραυστης μήτρας μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης έχει αξιολογηθεί με πειραματικές μετρήσεις μεταλλικών συρμάτων ισχυρά προσκολλημένων σε μια σκληρή, εύθραυστη μήτρα [97]. Η ισχύς του δεσμού έχει μεγάλη επίδραση στην απορροφούμενη ενέργεια και, συνεπώς, στη ενίσχυση. Εάν η ρωγμή δεν απωθείται από τα σωματίδια, η ενίσχυση του Ρυθμού Απελευθέρωσης Ενέργειας είναι [98, 99]:

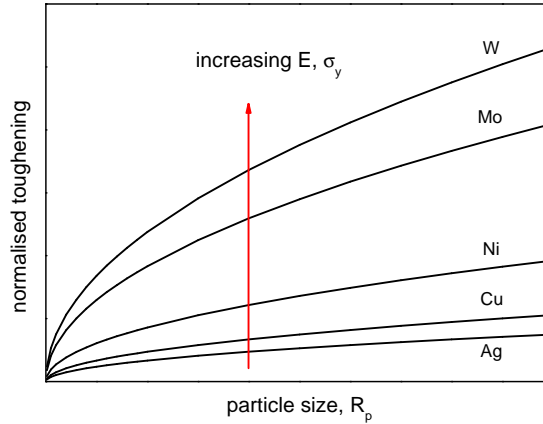
$$\Delta G_C = V_f' \int_0^{u^*} \sigma(u) du = \frac{C_n}{C_b} V_f R_p \sigma_0, \quad (5.1)$$

όπου  $V_f'$  είναι το κλάσμα όγκου των μεταλλικών σωματιδίων που συναντούν τη ρωγμή·  $\sigma(u)$ , η τάση, είναι μία συνάρτηση του πάχους,  $u$ , της ρωγμής· και  $R_p$  η ακτίνα των σωματιδίων. Η παράμετρος  $C_n$  προέρχεται από πιθανή εργοσκήληση του μετάλλου ενώ το  $C_b$  δίνει την ισχύ του δεσμού με τη μήτρα. Οι δύο τελευταίες παράμετροι μπορούν να συνδυαστούν σε έναν περιοριστικό παράγοντα,  $C = C_n/C_b$ , ο οποίος ενσωματώνει τον περιορισμό που επιβάλλει η μήτρα στην παραμόρφωση των σωματιδίων. Η τιμή του  $u^*$ , στην οποία το υλικό αστοχεί, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.1a και σχετίζεται με την αστοχία της ενίσχυσης σε εφελκυσμό. Η συνεισφορά στην ενίσχυση μπορεί, επομένως, να εκφραστεί ως [97]:

$$\Delta K_{Ic} = \sqrt{E \Delta G_c} = (C V_f R_p E \sigma_y)^{1/2} \Rightarrow \frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = 1 + \frac{\sqrt{C V_f R_p E \sigma_y}}{K_{Ic}^m}, \quad (5.2)$$

όπου  $E$  και  $\sigma_y$  είναι το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή διαρροής των μεταλλικών σωματιδίων, αντίστοιχα.

Ωστόσο, το  $V_f'$  αντιπροσωπεύει περισσότερο το ποσοστό της επιφάνειας των ενισχυτικών σωματιδίων (την προβολή των σωματιδίων σε ένα επίπεδο κάθετο προς την κατεύθυνση της ρωγμής) [98], παρά το κλάσμα όγκου τους [97]. Στην περίπτωση αυτή ο λόγος ενίσχυσης της εξ. 5.2 είναι  $\propto V_f^{1/3} R_p^{1/2}$  αντί  $\propto V_f^{1/2} R_p^{1/2}$ .



Σχήμα 5.3: Κανονικοποιημένη ενίσχυση ως συνάρτηση του μεγέθους του πληρωτικού για διάφορα μεταλλικά εγκλείσματα (εξ. 5.2). Οι τιμές των  $E$  και  $\sigma_y$  που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση λαμβάνονται από την [2].

Η Εξίσωση 5.2 δείχνει ότι, εκτός από το κλάσμα όγκου,  $V_f$ , άλλοι τέσσερις παράμετροι του συστήματος καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης: Οι  $E$ ,  $\sigma_y$ , και  $R_p$ , οι οποίοι είναι παράμετροι της ενισχυτικής φάσης, και ο  $C$ , που εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φάσεων. Είναι προφανές ότι η μέγιστη ενίσχυση μπορεί να επιτευχθεί για υψηλό κλάσμα όγκου σωματιδίων υψηλού μέτρου ελαστικότητας, υψηλής τάσης διαρροής και μεγέθους, και ασθενούς σύνδεσης μήτρας/σωματιδίου.

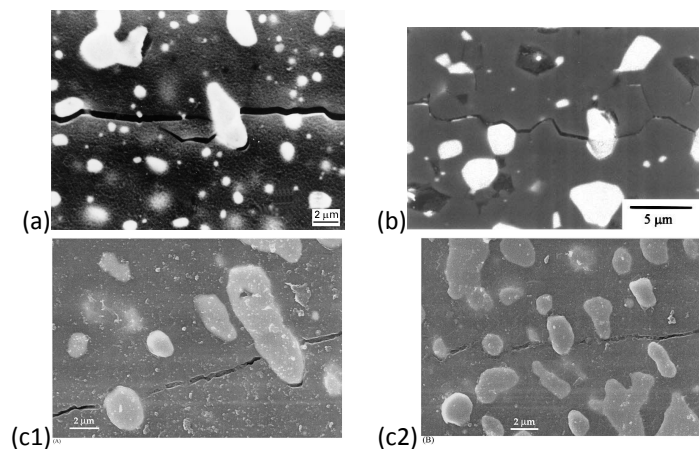
Το Σχ. 5.3 δείχνει τις προβλέψεις της εξ. 5.2. Ένα κριτήριο για την επιλογή του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για τη ενίσχυση του κεραμικού με αυτόν τον μηχανισμό θα πρέπει να είναι η τιμή του γινομένου  $E\sigma_y$ .

Η σταθερά περιορισμού  $C$  δίνει ένα μέτρο της ενέργειας, η οποία απορροφάται κατά την τάνυση του σωματιδίου μέχρι τη θραύση και μειώνεται με την αύξηση της αντοχής του δεσμού. Το εμπόδιο της διεπιφάνειας ή/και η χαμηλή πλαστικότητα του μετάλλου περιορίζει την ικανότητα των σωματιδίων να τεντώνονται και να παραμορφώνονται. Μια ασθενής διεπιφάνεια (υψηλότερες τιμές του  $C$ ) είναι πιο αποτελεσματική σύμφωνα με την εξ. 5.2, [99]. Υπάρχει ένα όριο, ωστόσο, στο πόσο χαμηλή μπορεί να φτάσει η διεπιφανειακή αντοχή μεταξύ των όγκιων σωματιδίων και της ψαθυρής μήτρας (πρακτικά,  $C < 6$ ). Όταν ξεπεραστεί αυτό το όριο, ο μηχανισμός γεφύρωσης δεν λαμβάνει χώρα, καθώς τα σωματίδια ξεκολλούν από τη μήτρα, αντί να παραμορφώνονται [99, 100].

Ο αριθμός, το μέγεθος και το κλάσμα όγκου των σωματιδίων δεν είναι ανεξάρτητα. Τίθεται λοιπόν το ερώτημα τι κάνει αποτελεσματικότερη την ενίσχυση της σκληρότητας για το ίδιο κλάσμα όγκου: πολλά μικρά ή λιγότερα αλλά μεγαλύτερα σωματίδια.

Είναι απίθανο οι ρωγμές να συναντηθούν και να αλληλεπιδράσουν με όλα τα διασκορπισμένα σωματίδια. Για παράδειγμα, τα σωματίδια σε ένα σύνθετο υλικό

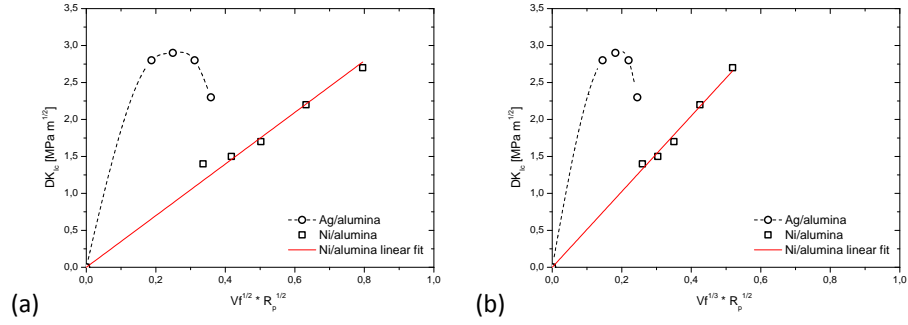




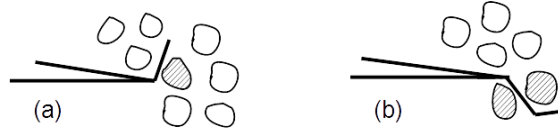
Σχήμα 5.4: Διάδοση ρωγμής στη μήτρα αλουμίνας ενισχυμένη με: (a) 10 vol% W [10]· (b) 12.9 vol% Ni [31]· (c1) 20 vol% αδρά και (c2) 20 vol% λεπτά σωματίδια Mo [40], που δείχνει τη γεφύρωση από τα πιο επιμήκη σωματίδια.

Ni/αλουμίνας που συνέβαλαν αποτελεσματικά στην ενίσχυση της σκληρότητας, βρέθηκαν να είναι μόνο περίπου το 7% του συνολικού αριθμού [53]. Η πιθανότητα η ρωγμή να συναντήσει τα σωματίδια είναι  $\sim nR_p^2$ , όπου  $n$  η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων στο σύστημα. Η συμβολή αυτού του μηχανισμού στη ενίσχυση, σύμφωνα με την εξ. 5.2, αυξάνεται όσο  $V_f^{1/2}R_p^{1/2} \sim n^{1/2}R_p^{3/2}$ . Επομένως, για το ίδιο συνολικό κλάσμα όγκου, είναι πιο αποτελεσματικό να διασπείρονται λιγότερα μεγαλύτερα σωματίδια από ό,τι περισσότερα μικρά. Το Σχ. 5.4 δείχνει ότι τα μεγαλύτερα σε μέγεθος επιμήκη σωματίδια είναι πιο αποτελεσματικά στη γεφύρωση της αναπτυσσόμενης ρωγμής. Η πιθανότητα η ρωγμή να συναντήσει μικρότερα σωματίδια είναι, πράγματι, μικρότερη.

Η γεφύρωση ρωγμών θεωρείται ο πιο συχνός μηχανισμός ενίσχυσης όταν χρησιμοποιούνται σωματίδια. Έτσι, μια απόκλιση από την εξ. 5.2 υποδηλώνει ότι είναι ενεργοί εναλλακτικοί ή/και επιπρόσθετοι μηχανισμοί. Ένα παράδειγμα απεικονίζεται στο Σχ. 5.5a για δύο σύνθετα υλικά. Πράγματι, η γραμμική προσαρμογή θα μπορούσε να υποδεικνύει ότι κυρίως η γεφύρωση ρωγμών λειτουργεί στα συγκεκριμένα σύνθετα. Οι αποκλίσεις από τη γραμμικότητα στην περίπτωση της ενίσχυσης με Ag υποδηλώνουν ότι άλλοι μηχανισμοί, όπως η διάθλαση της ρωγμής, μπορεί επίσης να επιδρούν σε αυτά τα συνθετικά υλικά. Το Σχ. 5.5b απεικονίζει την ίδια αύξηση σκληρότητας με βάση την ανάλυση του [98] και την εξάρτηση του  $\Delta K$  από το  $V_f^{1/3}$  f. Και στις δύο περιπτώσεις, τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν από τις προτεινόμενες εξισώσεις του μηχανισμού γεφύρωσης ρωγμών.



Σχήμα 5.5: (a) Αύξηση της δυσθραυστότητας ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του γινομένου του κλάσματος όγκου ( $V_f$ ) και του μεγέθους των εγκλεισμάτων ( $R_p$ ) (εξ. 5.2): Ni και Ag [31]. (b) Η γραμμική προσαρμογή (συμπαγής γραμμή) δείχνει την καμπύλη ενίσχυσης μέσω γεφύρωσης ρωγμών.



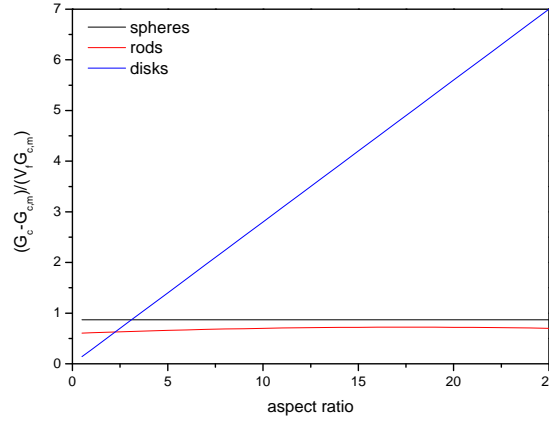
Σχήμα 5.6: Διάθλαση ρωγμών με αλλαγή κλίσης (tilt), (a), και με παράκαμψη (twist), (b), από ένα ή δύο σφαιρικά σωματίδια αντίστοιχα [19].

## 5.2 Διάθλαση της ρωγμής

Η διάθλαση ρωγμών ( $D$ ) είναι το δεύτερο πιο συχνά συναντώμενο μοντέλο ενίσχυσης της δυσθραυστότητας σε σύνθετα υλικά μετάλλου/κεραμικού και, συνήθως, ενεργεί μαζί με τη γεφύρωση ρωγμών. Αυτός ο μηχανισμός περιγράφει την αλλαγή στην κατεύθυνση της ρωγμής όταν αυτή συναντά τα εγκλείσματα της. Τα σωματίδια της ενίσχυσης λειτουργούν ως εμπόδια διασκορπισμένα στην κεραμική μήτρα και εμποδίζουν την άμεση διάδοση της ρωγμής. Το μέτωπο της ρωγμής αντί να περάσει μέσα από τα εγκλείσματα, μπορεί να διαθλαστεί και να αλλάξει κλίση (tilt mode) (Σχ. 5.6a) ή/και να τα παρακάμψει (twist mode) (Σχ. 5.6b) [101, 102]. Η ρωγμή θα ακολουθήσει αυτές τις διαδρομές εάν της είναι ευκολότερο να διαδοθεί στο υλικό μεταξύ των σωματιδίων. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται, ωστόσο, το μήκος της διαδρομής.

Για διασκορπισμένες σφαίρες, ράβδους ή δίσκους, η διαδικασία διάθλασης της ρωγμής αλλαγή κλίσης έχει ως αποτέλεσμα τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\frac{G_c}{G_{c,m}} = 1 + 0.87V_f \quad \Rightarrow \quad \frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \sqrt{\frac{E_{comp}}{E_m}} \sqrt{1 + 0.87V_f}, \quad (5.3)$$



Σχήμα 5.7: Κανονικοποιημένη ενίσχυση της δυσθραυστότητας,  $(G_c - G_{c,m})/V_f G_{c,m}$  μέσω του μηχανισμού διάθλασης ρωγμής, ως συνάρτηση του λόγου διαστάσεων για διαφορετικά σχήματα σωματιδίων.

$$\frac{G_c}{G_{c,m}} = 1 + V_f (0.6 + 0.014(L/D) - 0.0004(L/D)^2) \Rightarrow \quad (5.4)$$

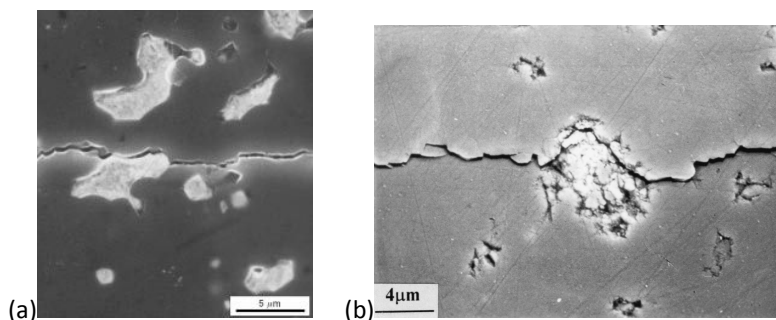
$$\frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \sqrt{\frac{E_{comp}}{E_m}} \sqrt{1 + V_f (0.6 + 0.014(L/D) - 0.0004(L/D)^2)},$$

$$\frac{G_c}{G_{c,m}} = 1 + 0.28V_f(D/t) \Rightarrow \quad \frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \sqrt{\frac{E_{comp}}{E_m}} \sqrt{1 + 0.28V_f(D/t)}, \quad (5.5)$$

όπου  $G_{c,m}$  είναι η εγγενής δυσθραυστότητα της μήτρας (κρίσιμος ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης),  $L$  είναι το μήκος των ραβδίων,  $D$  είναι η διάμετρος και  $t$  είναι το πάχος των δίσκων.

Οι παραπάνω τύποι δείχνουν ότι η ενίσχυση της δυσθραυστότητας μέσω αυτού του μηχανισμού για σφαιρικά σωματίδια είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος τους και όχι πολύ ισχυρή (Σχ. 5.7). Για σωματίδια σε σχήμα ράβδων, για το ίδιο κλάσμα όγκου, η εξ. 5.4 δίνει ένα μέγιστο όταν ο λόγος  $L/D$  είναι περίπου 17.5, αλλά μικρότερο από αυτό των σφαιρικών σωματιδίων. Τα σωματίδια σε μορφή δίσκου με υψηλό λόγο διαστάσεων φαίνεται να είναι τα πιο αποδοτικά για την ενίσχυση μέσω διάθλασης ρωγμής. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι σκληρά φυλλόμορφα ορυκτά, όπως ο μοντμοριλλονίτης ή ο εκτορίτης, με αποφυλλωμένα νανο-πετάλια λόγου  $D/t$  της τάξης του 1000, είναι μια εναλλακτική μέθοδος για τη ενίσχυση κεραμικών σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό.

Μια σημαντική παράμετρος στον μηχανισμό ενίσχυσης μέσω διάθλασης ρωγμής αποτελεί ο λόγος των μέτρων ελαστικότητας του σύνθετου υλικού (που περιλαμβάνει τη συμβολή των εγκλεισμάτων) και της μήτρας. Εάν το μέτρο ελαστικότητας του υλικού γύρω από τα εγκλείσματα είναι μειωμένο λόγω των αλληλεπιδράσεων της μήτρας με τα εγκλείσματα [3], τότε η ενίσχυση της σκληρότητας μέσω του προανα-



Σχήμα 5.8: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης όπου απεικονίζεται η διάδοση ρωγμών σε (α) Cu/αλουμίνα [104]; (β) Cu/alumina [90].

φερθέντος μηχανισμού φαίνεται πιο πιθανή.

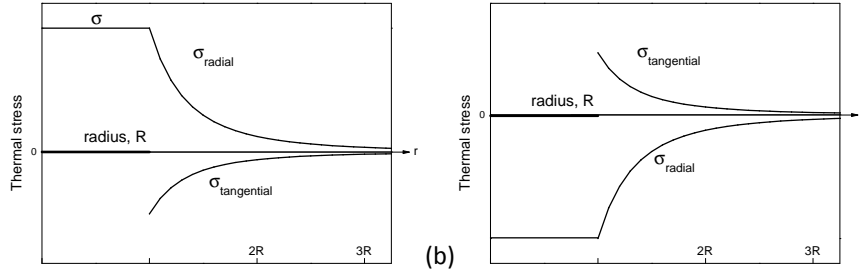
Όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών σωματιδίων ενεργοποιεί τη λειτουργία παράκαμψης (twist) στη διάθλαση της ρωγμής, η εικόνα αλλάζει. Σε αυτή την περίπτωση, οι εξισώσεις που περιγράφουν τη βελτίωση της δυσθραυστότητας δεν είναι τόσο απλές. Οι Faber και Evans [101, 102] προτείνουν ότι τα ραβδοειδή σωματίδια μεγάλου λόγου διαστάσεων είναι πιο αποτελεσματικά και μπορούν να οδηγήσουν σε δυσθραυστότητα μεγαλύτερη από την διπλάσια της αρχικής. Σφαιρικά και δισκοειδή σωματίδια είναι λιγότερο αποτελεσματικά. Ακόμη και σε δισκοειδή σωματίδια με υψηλή αναλογία διαστάσεων, η αρχική ενίσχυση που προκύπτει από τη διάθλαση κλίσης δεν ενισχύεται αρκετά από την ακόλουθη περιστροφή. Τέλος, τα σωματίδια θα πρέπει να διασπείρονται στη μήτρα σε κλάσματα όγκου μεταξύ 10 και 20 vol%, καθώς μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να οδηγήσουν σε αλληλοεπικαλυπτόμενα σωματίδια.

Ωστόσο, η ύπαρξη του μηχανισμού διάθλασης ρωγμών δεν επαληθεύεται συχνά και η εμφάνισή του απλώς συμπεραίνεται, π.χ., σε σύνθετα υλικά Ag/αλουμίνας [31] ή σε Ni/αλουμίνα [49], λόγω της ασθενούς διεπιφανειακής περιοχής. Η διάθλαση της ρωγμής συνήθως συνοδεύεται από τον μηχανισμό γεφύρωσης (Πίνακες 4.2, 4.3 και 4.6) και μπορεί να αποτελέσει πρόδρομο για την ενεργοποίηση της τελευταίας [103]. Ορισμένες εικόνες στις οποίες φαίνεται η διάθλαση της ρωγμής παρουσιάζονται στο Σχ. 5.8.

### 5.3 Παραμένουσες θερμικές τάσεις

Στα πολυφασικά υλικά διαφορές στη θερμική διαστολή και στο μέτρο ελαστικότητας ανάμεσα στις συστατικές φάσεις οδηγούν σε παραμένουσες θερμικές τάσεις. Οι παραμένουσες εσωτερικές τάσεις μέσα και γύρω από τα πληρωτικά σωματίδια δημιουργούνται από τη διεργασία ψύξης μετά από την έψηση των κεραμικών σύνθετων υλικών. Αυτές οι τάσεις είναι ανάλογες με τις διαφορές στους συντελεστές θερμικής διαστολής ( $\alpha$ ) μεταξύ της μήτρας και του πληρωτικού υλικού [98, 105].

Η φάση με το υψηλότερο  $\alpha$  θα προσπαθήσει να διασταλεί περισσότερο από τη



Σχήμα 5.9: Ακτινική και εφαπτομενική τάσεις γύρω από ένα σφαιρικό έγκλεισμα σε μια μήτρα μετά από ψύξη, για  $a_f > a_m$  (εξ. 5.7).

φάση με το χαμηλότερο τη φάση  $a$ . Όταν ένα σφαιρικό έγκλεισμα σε μία άπειρη ομογενή μήτρα υποβάλλεται σε μια ξαφνική αλλαγή της θερμοκρασίας,  $\Delta T$ , π.χ., κατά την ψύξη, τότε η θερμική τάση είναι [98, 105]:

$$\sigma = \Delta a \Delta T \left[ \frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_f}{E_f} \right]^{-1}, \quad (5.6)$$

όπου  $\nu$  είναι ο λόγος του Poisson,  $E$  είναι το μέτρο ελαστικότητας, οι δείκτες  $m$  και  $f$  αναφέρονται στη μήτρα και στα σωματίδια, αντίστοιχα, και  $\Delta a$  είναι η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής.

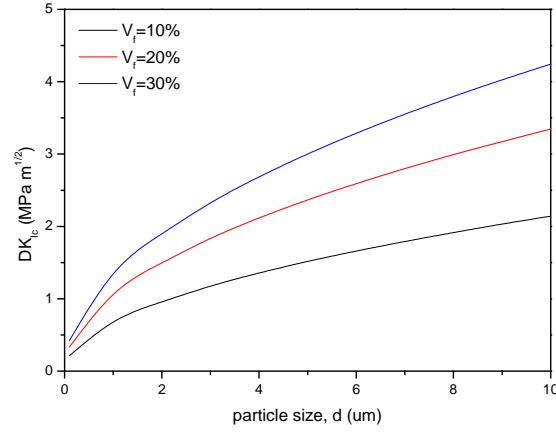
Αυτές οι τάσεις γύρω από το σωματίδιο μπορεί να μετατραπούν σε παραμένουσες στο τελικό προϊόν. Η εξ. 5.6 υποδεικνύει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στις παραμένουσες τάσεις και τη διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής. Η επίδραση του προσήμου και του μεγέθους της διαφοράς,  $\Delta a$ , στις παραμένουσες τάσεις είναι εμφανής. Όταν το  $\Delta a$  είναι μηδέν δεν υπάρχουν παραμένουσες τάσεις, καθώς η μήτρα και το έγκλεισμα διαστέλλονται με τον ίδιο ρυθμό.

Η ακτινική,  $\sigma_r$ , και η εφαπτομενική,  $\sigma_t$ , τάσεις στην μήτρα γύρω από το σφαιρικό σωματίδιο είναι [105]:

$$\sigma_r = -2\sigma_t = -\sigma \left( \frac{R}{r} \right)^3 \quad (5.7)$$

όπου  $R$  είναι η ακτίνα του σωματίδιου και  $r$  είναι η απόσταση από το κέντρο του. Η κατανομή των παραμενουσών τάσεων γύρω από το σφαιρικό σωματίδιο, μετά από την ψύξη, παρουσιάζονται στο Σχ. 5.9. Η παραμένουσα τάση,  $\sigma$ , μέσα στο έγκλεισμα είναι σταθερή. Η ακτινική και η εφαπτομενική τάσεις φθίνουν ως  $r^{-3}$ .

Συνήθως τα περισσότερα μεταλλικά σωματίδια (Ni, Ag, Cu) έχουν υψηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής από τη μήτρα αλουμίνας. Εξαίρεση αποτελούν τα Cr, Mo και W. Κατά την ψύξη, αν  $a_f > a_m$  οι παραμένουσες τάσεις στην μήτρα είναι θλιπτικές, ενώ στα σωματίδια είναι εφελκυστικές. Η θλιπτικές τάσεις ενισχύουν τη δυσθραυστότητα του υλικού καθώς εξουδετερώνει μερικώς τις εφελκυστικές τάσεις που δημιουργούνται στην άκρη της ρωγμής καθώς αυτή διαδίδεται. Η βελτίωση της δυσθραυστότητας σε αυτή την περίπτωση προσδιορίζεται από τις παρακάτω εξισώ-



Σχήμα 5.10: Αύξηση της δυσθραυστότητας,  $\Delta K_{Ic}$ , ως συνάρτηση του μεγέθους του σωματιδίου για διάφορα κλάσματα όγκου (εξ. 5.8).

σεις [106]:

$$\frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = 1 + \frac{4V_f E_m \Delta a \Delta T}{K_{Ic}^m} \frac{\beta}{A} \sqrt{\frac{2(\lambda - d)}{\pi}} \quad (5.8)$$

$$\text{with } \beta = \frac{1 + \nu_m}{1 - 2\nu_f} \frac{E_f}{E_m}$$

$$\text{and } A = (1 - V_f)(\beta + 2)(1 + \nu_m) + 3V_f \beta (1 - \nu_m)$$

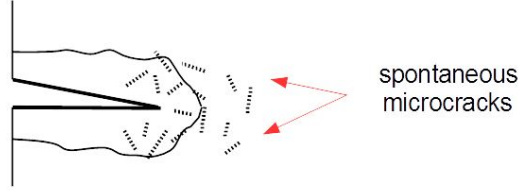
όπου  $\nu$  είναι ο λόγος του Poisson,  $E$  είναι το μέτρο ελαστικότητας,  $\lambda$  είναι η μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και  $d$  η διάμετρος τους.

$$\Delta K_{Ic} = 2\sigma \sqrt{\frac{2(\lambda - d)}{\pi}}, \quad (5.9)$$

Οι επιδράσεις του κλάσματος όγκου και του μεγέθους των σωματιδίων στην αύξηση της δυσθραυστότητας παρουσιάζεται στο Σχ. 5.10 για μήτρα αλουμίνας ( $E_m=400$  GPa,  $\nu_m=0.25$ ) ενισχυμένη με σωματίδια νικελίου ( $E_f=200$  GPa,  $\nu_f=0.31$ ), έψηση στους 1600 °C και εκτιμώντας την τιμή του  $\lambda$  σύμφωνα με τους [107]. Η δυσθραυστότητα αυξάνει με το μέγεθος του σωματιδίου και το κλάσμα όγκου.

## 5.4 Μικρορωγμές

Οι θερμικές τάσεις των συστατικών φάσεων μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό μικρορωγμών στο σύνθετο υλικό. Όταν  $a_f < a_m$  σχηματίζονται ακτινικές ρωγμές στο υλικό της μήτρας γύρω από τα εγκλείσματα της δεύτερης φάσης. Οι ρωγμές περνούν μέσα από τα σωματίδια και κατόπιν ξανά στην κεραμική μήτρα. Αντιθέτως, όταν  $a_f > a_m$ , σχηματίζονται περιμετρικές μικρορωγμές γύρω τα σωματίδια [38, 108].



Σχήμα 5.11: Ενίσχυση μέσω μικρορωγμάτωσης. Η πυκνότητα των μικρορωγμών μειώνεται με την απόσταση από το χείλος της ρωγμής [19].

Η μικρορωγμάτωση είναι ένα πιθανό επακόλουθο του πεδίου τάσεων που δημιουργείται στη μήτρα γύρω από τα σωματίδια. Εάν το μέγεθος των ενισχυτικών σωματιδίων,  $b$ , είναι μικρότερο από μια κρίσιμη τιμή,  $b_c$ , τότε οι μικρορωγμές μπορούν να ενισχύσουν το σύνθετο υλικό καθώς μπορεί να εκτρέψουν και να διακλαδίσουν μια αναπτυσσόμενη κύρια ρωγμή, Σχ. 5.11. Η βελτίωση της δυσθραυστότητας μέσω μικρορωγμάτωσης μπορεί να υπολογισθεί από [109]:

$$\frac{G_T}{G_m} \approx (1 - V_f) \left( 1 + \frac{4V_f}{\pi(\frac{b_c}{b} - 1)} \right), \quad (5.10)$$

$$\frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \left[ \frac{E_{comp}}{E_m} (1 - V_f) \left( 1 + \frac{4V_f}{\pi(b_c/b - 1)} \right) \right]^{0.5} \quad (5.11)$$

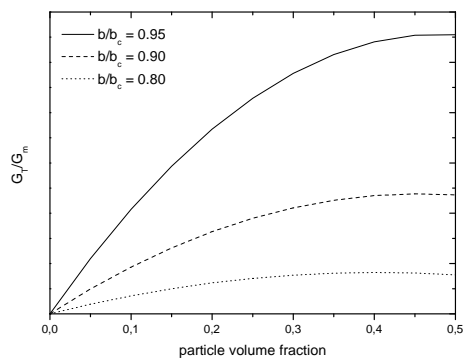
Η εξίσωση ισχύει για υποκρίσιμα μεγέθη σωματιδίων. Σωματίδια με μέγεθος μόλις κάτω από το  $b_c$  συμβάλλουν περισσότερο στην ισχυροποίηση (Σχ. 5.12. Στην περιοχή αυτή ο λόγος των τιμών της δυσθραυστότητας  $G_T/G_m$  (εξ. 5.10) περιγράφεται ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ενισχυτική φάση. Η αύξηση της δυσθραυστότητας είναι σημαντική για κλάσματα όγκου σωματιδίων έως 0.3, ενώ για υψηλότερες τιμές η συμβολή τους φαίνεται να κορέννεται. Η δυσθραυστότητα επηρεάζεται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων, και λιγότερο από το κλάσμα όγκου τους.

Μικρορωγμάτωση λόγω παραμένουσών θερμικών τάσεων έχει παρατηρηθεί μόνο όταν το μέγεθος των εγκλεισμάτων είναι μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο μέγεθος,  $b_c$ , το οποίο προσδιορίζεται προσεγγιστικά από [110]:

$$b_c \geq \frac{2\gamma_s}{(\Delta\alpha\Delta T)^2} \left[ \frac{1 + \nu_m}{E_m} + \frac{2(1 - 2\nu_f)}{E_f} \right], \quad (5.12)$$

όπου  $\gamma_s$  είναι η διεπιφανειακή ενέργεια.

Η δημιουργία αυθόρμητων περιμετρικών μικρορωγμών σε μήτρα αλουμίνας είναι πιθανή σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με σωματίδια Ag ή Ni (Πίν. 5.1). Τα μεταλλικά σωματίδια στον Πίνακα ήταν μεγαλύτερα από το κρίσιμο μέγεθος όπως υπολογίστηκε με την εξ. 5.12.

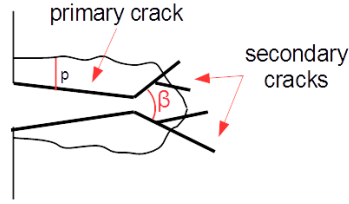


Σχήμα 5.12: Βελτίωση της δυσθραυστότητας ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου της ενίσχυσης για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων (εξ. 5.10).

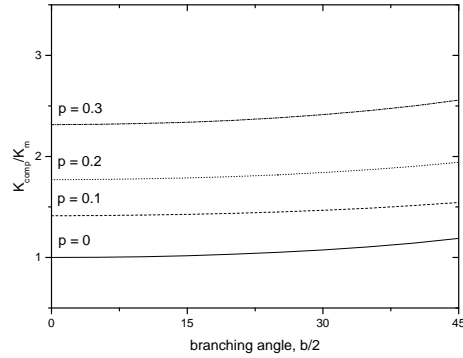
Πίνακας 5.1: Σύγκριση του υπολογισμένου κρίσιμου μεγέθους με το πειραματικό μέγεθος μεταλλικών σωματιδίων για αυθόρμητο σχηματισμό μικρορωγμών σε μήτρα αλουμίνας, υποθέτοντας επιφανειακή ενέργεια,  $\gamma_s$ , 2 J/m<sup>2</sup> [111].

| Μεταλ. σωματίδιο | κρ. μέγεθος (εξ. 5.12) | μέγεθος (SEM)            | Μικρορωγμές | αναφ. |
|------------------|------------------------|--------------------------|-------------|-------|
| Mo               | 2.09 $\mu\text{m}$     | < 1 $\mu\text{m}$        | -           | [56]  |
| Ni               | 0.52 $\mu\text{m}$     | 2.4 - 4.9 $\mu\text{m}$  | πιθανές     | [31]  |
| Ag               | 0.12 $\mu\text{m}$     | 0.75 - 1.3 $\mu\text{m}$ | πιθανές     | [31]  |





Σχήμα 5.13: Διακλάδωση ρωγμής. Το εύρος της ζώνης της διεργασίας είναι  $p$  και η γωνία διακλάδωσης  $\beta$  [19].



Σχήμα 5.14: Το αποτέλεσμα της ενίσχυσης (λόγος τιμών της δυσθραυστότητας) ως συνάρτηση της γωνίας διακλάδωσης της ρωγμής για αυξανόμενη αριθμητική πυκνότητα μικρορωγμών.  $p/\alpha=0.25$ .

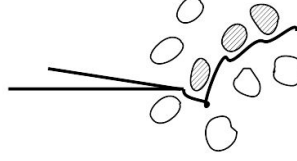
## 5.5 Διακλάδωση της ρωγμής

Στον μηχανισμό διακλάδωσης ρωγμών ( $BR$ ) τα εγκλείσματα προκαλούν τη διάσπαση της αναπτυσσόμενης πρωτογενούς ρωγμής σε δύο ή περισσότερες δευτερεύουσες ρωγμές που διαδίδονται στη μήτρα (Σχ. 5.13). Αυτή η διεργασία διαχέει επιπλέον ενέργεια και ενισχύει τη δυσθραυστότητα. Η διαχεόμενη αυτή ενέργεια αυξάνεται με την αύξηση της γωνίας διακλάδωσης της ρωγμής,  $\beta$ , και της πυκνότητας των μικρορωγμών [112], όπως φαίνεται στο Σχ. 5.14. Παραμένουσες τάσεις στην μήτρα μπορούν επίσης να προκαλέσουν διακλάδωση της ρωγμής [102].

Η ενίσχυση της δυσθραυστότητας συναρτηθεί της γωνίας διακλάδωσης (απουσία ενισχυτικών εγκλεισμάτων) δίδεται από [112]:

$$\frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \frac{1}{1 - (\pi/2)[\rho/(3 - \pi\rho)]^{1/2}} \left[ (2 \cos(\beta/2))^{\beta_1} - \left(\frac{p}{\alpha}\right) \frac{\rho}{(1 - \pi\rho/2)} \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

όπου  $p$  είναι το πλάτος της ζώνης της διεργασίας,  $\rho$  είναι η αδιάστατη αριθμητική πυ-



Σχήμα 5.15: Καμπύλωση της ρωγμής ανάμεσα στα εγκλείσματα της δεύτερης φάσης, [19].

κνότητα των μικρορωγμών,  $2\alpha$  είναι το μήκος τους,  $\beta$  είναι η γωνία διακλάδωσης όπως φαίνεται στο Σχ. 5.13 και  $\beta_1 = \frac{\log 2}{\log(2 \cos \beta/2)} - 1$ .

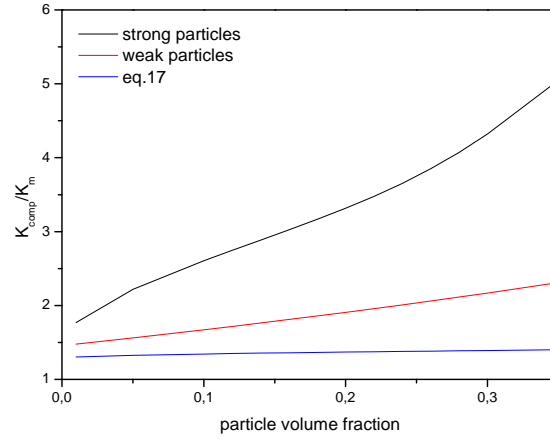
Αυτή η έκφραση, ωστόσο, δεν προήλθε από υπολογισμούς με παρουσία ενισχυτικών εγκλεισμάτων. Αν υπάρχει μια ενισχυτική δεύτερη φάση, τα εγκλείσματα της οποίας μπορούν να επηρεάζουν τις ιδιότητες της μήτρας αρκετά βαθιά στις περιοχές της διεπιφάνειας, η φάση αυτή μπορεί να επιτείνει την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού αυτού [19]. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να διευκολύνει την διάδοση της ρωγμής σε πολλαπλές κατευθύνσεις, αυξάνοντας το μήκος της διαδρομής της και, κατά συνέπεια, τη διαχεόμενη ενέργεια.

## 5.6 Καμπύλωση/καρφίτσωμα ρωγμής (bowing/pinning)

Αυτός ο μηχανισμός σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός μετώπου ρωγμής με τα εγκλείσματα της δεύτερης φάσης. Ουσιαστικά, τα ενισχυτικά σωματίδια δρουν ως αδιαπέραστα εμπόδια διασκορπισμένα στη μήτρα. Η ρωγμή ελκύεται από τα σωματίδια αλλά δεν μπορεί να τα διαπεράσει, Σχ. 5.15 και αναγκάζεται να ακολουθήσει μια καμπυλωτή διαδρομή γύρω από τα σωματίδια. Η αλλαγή κατεύθυνσης και σχήματος της ρωγμής έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση της διαδρομής της ρωγμής και την αύξηση της επιφάνειας της, κάτι που απαιτεί περισσότερη ενέργεια και αυξάνει τη δυσθραυστότητα του υλικού [19]. Η δυσθραυστότητα αυξάνεται όταν η μέση απόσταση μεταξύ των διασκορπισμένων σωματιδίων,  $\lambda$ , μειώνεται [113]. Μια άλλη προσέγγιση για την ενίσχυση της δυσθραυστότητας μέσω αυτού του μηχανισμού συμπεριλαμβάνει την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων,  $\lambda$ , και τη διάμετρό τους,  $d$ , [114]:

$$\frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} = \left( \frac{\pi}{2 + \frac{d}{\lambda}} \right)^{1/2} \left( \tan \left( \frac{\pi}{2 + \frac{d}{\lambda}} \right)^{-1/2} \right) \quad (5.14)$$

Η ενίσχυση της δυσθραυστότητας (ο λόγος στην εξ. 5.14) παρουσιάζεται στο Σχ. 5.16 ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων (ο λόγος  $d/\lambda$  θεωρείται συνάρτηση του  $V_f$  [107]). Στο ίδιο σχήμα φαίνεται επίσης και η αναλυτική έκφραση όπου συσχετίζεται η δυσθραυστότητα με τη σχετική διεισδυτικότητα των σωματιδίων (καρφίτσωμα) [115].



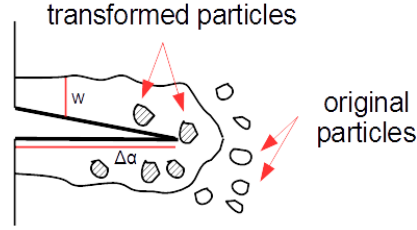
Σχήμα 5.16: Λόγος δυσθραυστότητας ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων και της σχετικής τους διεισδυτικότητας [115]

Οι γραμμές πρόβλεψης προκύπτουν από πολυωνυμική προσαρμογή των αριθμητικών δεδομένων και προβλέπουν βελτίωση στην ενίσχυση της σκληρότητας. Σε όλες αυτές τις εξισώσεις φαίνεται ότι οι σημαντικές παράμετροι για αυτόν τον μηχανισμό ενίσχυσης είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και το μέγεθός τους: όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων και όσο μικρότερη η απόσταση μεταξύ αυτών, τόσο ισχυρότερη είναι η ενίσχυση της σκληρότητας. Δεδομένου ωστόσο, ότι το καρφίτσωμα (pinning) του μετώπου της ρωγμής δεν έχει εντοπιστεί σε κανένα από τα σύνθετα υλικά που μελετήθηκαν, η δυνατότητα εφαρμογής των μοντέλων δεν μπορεί να εξακριβωθεί. Η έλλειψη στοιχείων εμποδίζει την επαλήθευση του μηχανισμού αυτού.

### 5.6.1 Αλλαγή φάσεων

Η ενίσχυση μετασηματισμού φάσης είναι ένας μηχανισμός που περιορίζεται σε σύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν ένα συστατικό, όπως, π.χ., το ζirkόνιο, το οποίο μπορεί να υποστεί κρυσταλλικό μετασηματισμό από τετραγωνική συμμετρία (σε υψηλές θερμοκρασίες) σε μονοκλινή συμμετρία (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Αυτή η αλλαγή φάσης συνοδεύεται από μεταβολή στο σχήμα και μικρή αύξηση όγκου (της τάξης του 4%). Εάν υπάρχουν σωματίδια ζirkονίας στη μήτρα στην περιοχή γύρω από το χείλος της ρωγμής, αυτή η αύξηση όγκου οδηγεί σε τάσεις γύρω από τα μετασηματισμένα σωματίδια (Σχ. 5.17). Αυτές οι τάσεις προκαλούν μικρορωγμές στην ψαθυρή μήτρα που περιορίζουν το άνοιγμα της ρωγμής. Το αποτέλεσμα αυτού του μηχανισμού είναι η αύξηση της σκληρότητας του υλικού που μπορεί να προσδιοριστεί ως [116]:

$$\Delta K_{Ic} = \frac{0.22e_T E V_f \sqrt{w}}{(1 - \nu)}, \quad (5.15)$$



Σχήμα 5.17: Αύξηση δυσθραυστότητας μέσω μετασχηματισμού φάσης σε κεραμική μήτρα ενισχυμένη με σωματίδια ζirkονίας. Σημειώνεται η ανάπτυξη της ρωγμής,  $\Delta a$ , και το πλάτος της ζώνης διεργασίας,  $w$ .

όπου  $e_T$  είναι η παραμόρφωση που προκαλείται από το μετασχηματισμό λόγω της αύξησης του όγκου και  $w$  είναι το πλάτος της ζώνης διεργασίας όπως φαίνεται στο Σχ. 5.17. Η κανονικοποιημένη καμπύλη αύξησης της δυσθραυστότητας κορέννεται μετά από ένα ορισμένο μήκος ρωγμής, Σχ. 5.17, φτάνοντας ασυμπτωτικά στο 0.22 όταν το  $\Delta a$ , αποκτήσει μια τιμή  $\approx 5w$ . Έτσι, αυτός ο μηχανισμός ενισχύει το σύνθετο κυρίως στα αρχικά στάδια ανάπτυξης της ρωγμής. Η συστηματική αύξηση της αντοχής στη θραύση με την αύξηση του μήκους της ρωγμής (συμπεριφορά καμπύλης  $R$ ) θεωρείται σημαντικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού ενίσχυσης μέσω μετασχηματισμού φάσης.

Παρόλο που δεν έχει αναφερθεί ισοδύναμος μηχανισμός για μεταλλικά εγκλείσματα, δεν μπορεί να αποκλειστεί η δυνατότητα εφαρμογής αυτής της ιδέας για ενίσχυση με χρήση ειδικών μεταλλικών σωματιδίων.

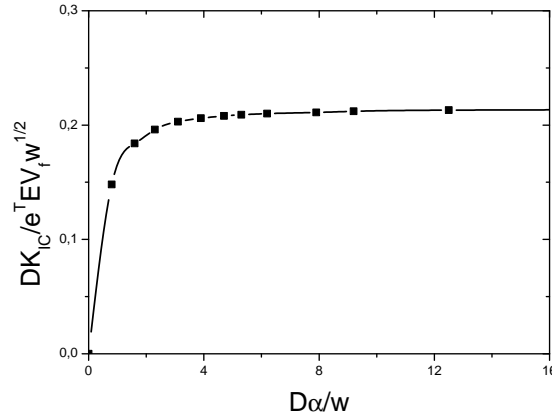
### 5.6.2 Συνδυασμός μηχανισμών ενίσχυσης και συνέργεια

Η ενεργοποίηση ταυτόχρονων μηχανισμών ενίσχυσης σε σύνθετα κεραμικά υλικά έχει αναφερθεί πολλάκις [117, 118, 119], όπως υποδεικνύεται και στους Πίνακες 4.2-4.3-4.6. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ενίσχυσης μέσω μετασχηματισμού φάσης καθώς και άλλων μηχανισμών είναι επίσης εφικτές, όταν σωματίδια ζirkονίας αλλά και μετάλλου προστίθενται στη μήτρα αλουμίνας [120, 121]. Μπορούν να συνδυαστούν διαφορετικά μοντέλα και να συνυπάρχουν περισσότεροι του ενός μηχανισμοί ενίσχυσης σε ένα σύνθετο υλικό. Στην απλούστερη προσέγγιση η συνολική ενίσχυση μπορεί να προσδιοριστεί προσθέτοντας τις συνεισφορές κάθε μηχανισμού σε μια γραμμική υπέρθεση:

$$\Delta K_{total} = \sum_i \Delta K_{mechanism,i} \quad (5.16)$$

Υποθέτοντας την ταυτόχρονη επίδραση δύο μηχανισμών, τότε:

$$\Delta K_{total} = \Delta K_1 + \Delta K_2 \quad \Rightarrow \quad \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 - 1 \quad (5.17)$$



Σχήμα 5.18: Κανονικοποιημένη αύξηση σκληρότητας ως συνάρτηση της ανάπτυξης της ρωγμής όπου φαίνεται η συμπεριφορά της καμπύλης R στη ενίσχυση μέσω μετασχηματισμού φάσης των κεραμικών (εξ. 5.15).

Θεωρώντας ταυτόχρονη επίδραση του μηχανισμού  $i$ , έχουμε:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_{mech,i} - (i - 1) \quad (5.18)$$

Αυτή η μέθοδος, ωστόσο, παραβλέπει τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους διεργασιών και βασίζεται στην υπόθεση ότι κάθε μηχανισμός δρα ανεξάρτητα με την προελαύνουσα ρωγμή. Προφανώς, ο συνδυασμός πολλών μηχανισμών δεν είναι πάντα γραμμικός. Ως εκ τούτου, το πρόβλημα είναι ο εντοπισμός του κύριου μηχανισμού ενίσχυσης και το εάν/πώς αυξάνεται η επίδρασή του μέσω μικροκρυσταλλικών προσαρμογών, καθώς είναι πιθανό οι αλληλεπιδράσεις να μην ευνοούν αλλά αντίθετα να περιορίζουν το ενισχυτικό αποτέλεσμα.

Η βελτίωση της διεργασίας της ενίσχυσης από το συνδυασμό των μηχανισμών βρέθηκε να είναι πιο περίπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης των μηχανισμών [120, 121]. Στη μελέτη της ενίσχυσης της ζirkονίας με σωματίδια μετάλλου, όπου ενεργοποιούνται ταυτόχρονα ο μηχανισμός αλλαγής φάσης κι ο μηχανισμός γεφύρωσης ρωγμών, εισήχθη η παράμετρος σύζευξης,  $\rho$ , για να οριστεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μηχανισμών, με  $\rho \rightarrow 0$  όταν δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση και  $\rho \rightarrow \infty$  για μέγιστη αλληλεπίδραση. Η εξάρτηση του  $\rho$  το κλάσμα όγκου,  $V_f$ , των σωματιδίων είναι:

$$\rho = \frac{(1 + \nu) V_f S}{\sigma_m^c} \quad (5.19)$$

όπου  $\nu$  είναι ο λόγος του Poisson,  $S$  είναι η αντοχή των σωματιδίων, και  $\sigma_m^c$  είναι η κρίσιμη μέση τάση στην οποία υποβάλλονται τα σωματίδια κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού της φάσης.

Η θεωρία δίνει τα άνω και κάτω όρια που αναμένονται για τη ενίσχυση του κερα-

μικού με το συνδυασμό αυτών των δύο μηχανισμών:

$$\Lambda_{max} = \left( \frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} \right)_{max} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\sqrt{1 - V_f}}, \quad \rho \rightarrow \infty \quad (5.20)$$

$$\Lambda_{min} = \left( \frac{K_{Ic}^{comp}}{K_{Ic}^m} \right)_{min} + \left[ \left( \frac{\lambda_1}{\sqrt{1 - V_f}} \right)^2 + \lambda_2^2 - 1 \right]^{1/2}, \quad \rho \rightarrow 0 \quad (5.21)$$

όπου  $\lambda_1$  στην περίπτωση αυτή είναι ο λόγος ενίσχυσης λόγω της γεφύρωσης της ρωγμής και  $\lambda_2$  είναι ο αντίστοιχος λόγος για τον μηχανισμό μετασχηματισμού φάσης. Το άνω όριο ( $\Lambda_{max}$ ) δίνει το συνεργιστικό αποτέλεσμα, το οποίο είναι ίσο με το γινόμενο των επιμέρους λόγων ενίσχυσης, λόγω είτε της γεφύρωσης ρωγμών των όλκιμων σωματιδίων, είτε του μετασχηματισμού φάσης των σωματιδίων της ζιρκονίας. Η αύξηση της δυσθραυστότητας, επομένως, είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών και περιγράφει την κοινή πιθανότητα για τους δύο ανεξάρτητους μηχανισμούς. Το κάτω όριο ( $\Lambda_{min}$ ) παράγει μια βελτίωση της δυσθραυστότητας που είναι μικρότερη από την αθροιστική συνεισφορά. Τα άνω και κάτω όρια, επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό τον όρο ότι είναι γνωστή η συμβολή των επιμέρους μηχανισμών.

## 5.7 Σύνοψη

Συμπερασματικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η δυσθραυστότητα ενός υλικού αποτελεί μεγίστης σημασίας παράμετρο για τη διάδοση μιας ρωγμής. Η δυσθραυστότητα ενός σύνθετου υλικού είναι συνάρτηση του μεγέθους, της μορφολογίας και της περιεκτικότητας της ενισχυτικής φάσης, της διεπιφάνειας, των ιδιοτήτων (μηχανικών, θερμικών) όλων των φάσεων και των μετασχηματισμών φάσεων. Η ύπαρξη μιας ρωγμής δεν συνεπάγεται την θραύση του υλικού, αλλά το ποσοστό παραμόρφωσης που θα υποστεί το υλικό εξαρτάται από τη δυσθραυστότητά του.

Οι διάφοροι μηχανισμοί ενίσχυσης της δυσθραυστότητας που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο, καθώς και ο συνδυασμός αυτών, έχουν ως στόχο την αύξηση της αντίστασης στη θραύση του υλικού και το επιτυγχάνουν ο καθένας με διαφορετικό τρόπο. Οι μηχανισμοί ενίσχυσης χωρίζονται σε δύο μεγαλύτερες ομάδες βάση την αρχή λειτουργίας τους και το σημείο που λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση των εγκλεισμάτων με τη διαδιδόμενη ρωγμή, τη Ζώνη Γεφύρωσης και Διεργασίας. Στην πρώτη περίπτωση είναι απαραίτητη η ύπαρξη σωματιδίων (σφαιρικά μεταλλικά σωματίδια, ίνες ή τριχίτες), τα οποία ενισχύουν τη μήτρα και γεφυρώνουν τις διαδιδόμενες ρωγμές απορροφώντας ενέργεια. Στη δεύτερη περίπτωση, ο μηχανισμός της «Ζώνης Διεργασίας» αναφέρεται στην περιοχή του υλικού γύρω από την κορυφή της ρωγμής, όπου η παραμόρφωση και τα πεδία τάσης επηρεάζονται σημαντικά από τη ρωγμή και περιλαμβάνουν τη θωράκιση της ρωγμής και την αλληλεπίδραση με αυτή. Τα σωματίδια ενίσχυσης της μήτρας, λοιπόν, σταματούν την εξάπλωση της ρωγμής.

Ο πιο σύνθετος τρόπος που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση ενός υλικού είναι η γεφύρωση της ρωγμής, κατά την οποία τα εγκλείσματα γεφυρώνουν την εκτεταμένη

ρωγμή και δημιουργείται ένα πεδίο τάσεων που τείνει να κλείσει τη ρωγμή. Πολλές φορές ωστόσο η ρωγμή μπορεί να αποφύγει τα σωματίδια είτε να τα περικυκλώσει και να συνεχίσει την πορεία της. Για την αποφυγή αυτών των σεναρίων είναι πιο αποτελεσματικό να χρησιμοποιηθούν μικρά αλλά σε μεγάλη ποσότητα είτε λιγότερα αλλά μεγαλύτερα σωματίδια. Σε πολλές περιπτώσεις, και ειδικότερα για ενίσχυση σύνθετων υλικών μετάλλου/κεραμικού, για μεγαλύτερη ενίσχυση του υλικού χρησιμοποιείται παράλληλα και η διάθλαση των ρωγμών. Με αυτόν το μηχανισμό τα σωματίδια δρουν σαν εμπόδια στην άμεση διάδοση της ρωγμής και την ανακατευθύνουν όταν αλληλεπιδράσουν με αυτήν. Επιπρόσθετα ένας ακόμη μηχανισμός ενίσχυσης στα πολυφασικά υλικά αποτελεί η επίδραση των παραμενουσών θερμικών τάσεων στη μήτρα, οι οποίες είναι κυρίως θλιπτικές και ενισχύουν τη δυσθραυστότητα του υλικού καθώς εξουδετερώνουν μερικώς τις εφελκυστικές τάσεις των σωματιδίων που δημιουργούνται στην άκρη της ρωγμής καθώς αυτή διαδίδεται. Παραμένουσες τάσεις στην μήτρα μπορούν επίσης να προκαλέσουν τη διακλάδωση της ρωγμής. Στον μηχανισμό αυτό, τα εγκλείσματα προκαλούν τη διάσπαση της αναπτυσσόμενης πρωτογενούς ρωγμής σε δύο ή περισσότερες δευτερεύουσες ρωγμές που διαδίδονται στη μήτρα. Αυτή η διεργασία διαχέει επιπλέον ενέργεια και ενισχύει τη δυσθραυστότητα. Στη συνέχεια, ένας άλλος μηχανισμός είναι η μικρορωγμάτωση, κατά την οποία η παρουσία μικρορωγμών στη μήτρα ενδέχεται να μειώσουν την ενέργεια παραμόρφωσης της αρχικής ρωγμής. Τέλος, η κύρτωση ή το καρφίτσωμα της ρωγμής αποτελεί επίσης έναν πολύ σημαντικό μηχανισμό δυσθραυστότητας του υλικού. Αυτός ο μηχανισμός σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός μετώπου ρωγμής με τα εγκλείσματα της δεύτερης φάσης. Ουσιαστικά, η ρωγμή ελκύεται από τα ενισχυτικά σωματίδια, τα οποία όμως δρουν ως αδιαπέραστα εμπόδια και έτσι, μη μπορώντας η ρωγμή να τα διαπεράσει, κυρτώνει. Αυτή η αλλαγή κατεύθυνσης και σχήματος της ρωγμής έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση της διαδρομής της ρωγμής και την αύξηση της επιφάνειας της, αυξάνοντας έτσι τη δυσθραυστότητα του υλικού. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ο συνδυασμός διαφόρων μηχανισμών ισχυροποίησης στο σχεδιασμό κραμάτων με στόχο τη μεγαλύτερη αντοχή τους.





## Κεφάλαιο 6

# Αντοχή

Τα κεραμικά είναι ανθεκτικά υλικά, ακόμη και χωρίς ενίσχυση δεύτερης φάσης, και, ως εκ τούτου, η ενίσχυση της αντοχής τους δεν έχει μελετηθεί όσο η ενίσχυση της δυσθραυστότητας. Μερικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία παρουσιάζονται στα Σχ. 6.1 και 6.2. Υπάρχουν ωστόσο, μηχανισμοί ενίσχυσης της αντοχής των κεραμικών και θα συζητηθούν παρακάτω. Αυτοί οι μηχανισμοί οδηγούν στην ερμηνεία των υψηλών τιμών αντοχής ορισμένων σύνθετων υλικών στους πίνακες 4.2 - 4.6.

Η ενίσχυση της αντοχής μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την αντοχή στη θραύση ή μειώνοντας το κρίσιμο μέγεθος ατέλειας του υλικού, εξ. 1.6. Ο πρώτος μηχανισμός περιγράφει την επίδραση της ενισχυτικής δεύτερης φάσης στη τιμή της τάσης όπου λαμβάνει χώρα η ενεργοποίηση των μηχανισμών ενίσχυσης. Ο δεύτερος μηχανισμός θεωρεί ότι η προσθήκη μεταλλικών σωματιδίων στην ψαθυρή μήτρα αναστέλλει την ανάπτυξη των κρυστάλλων της μήτρας: καθώς το μέγεθος των κρυστάλλων μικραίνει και ο αριθμός τους αυξάνεται, περιορίζεται η εξάπλωση της ρωγμής. Ένας τρίτος μηχανισμός είναι η ενδυνάμωση των ορίων των κρυστάλλων κάτι το οποίο σχετίζεται με αλλαγή στον τρόπο θραύσης: από τον (κυρίως) περικρυσταλλικό τρόπο θραύσης της αμιγούς μήτρας, στον διακρυσταλλικό του αντίστοιχου σύνθετου υλικού.

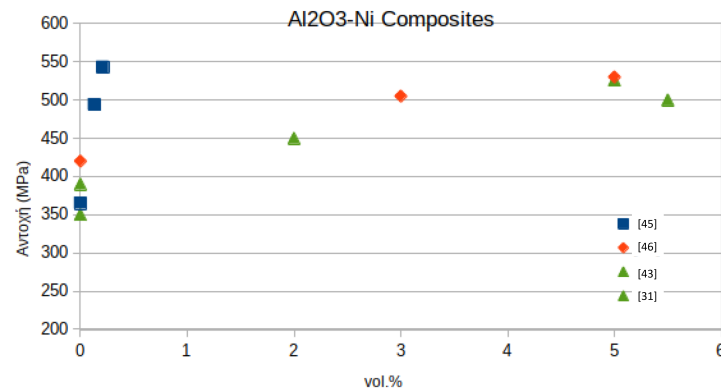
### 6.1 Μηχανισμοί ενίσχυσης της αντοχής

#### 6.1.1 Σμίκρυνση του κόκκου

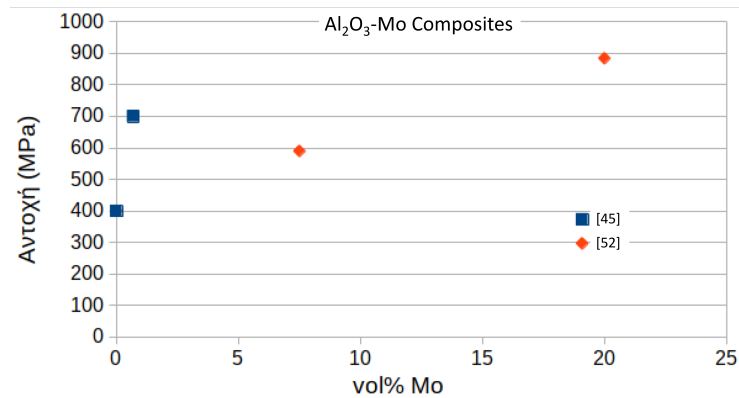
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σύνθετων υλικών με κεραμική μήτρα είναι ότι η διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων οδηγεί συνήθως σε βελτίωση του μεγέθους των κόκκων της μήτρας. Αυτό οδηγεί στην ενίσχυση της αντοχής, καθώς η τελευταία αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων,  $D$ . Η αύξηση της αντοχής ακολουθεί μια εξάρτηση  $D^{-x}$ , όπου  $x = 1/2$  συνήθως για κεραμικά. Αυτή η τιμή θυμίζει την εξίσωση του Griffith (εξ. 1.6) που προβλέπει την εξάρτηση του  $\sigma_c$  από το  $1/\sqrt{a}$ .

Η εξίσωση που συσχετίζει την αντοχή,  $\sigma^*$ , με το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων των πολυκρυσταλλικών υλικών, έχει την ακόλουθη μορφή:

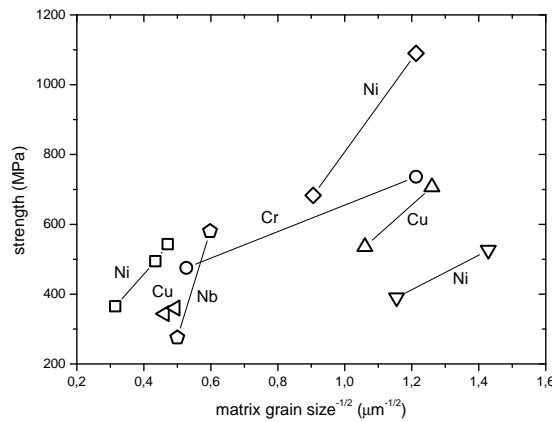
$$\sigma^* = \sigma_y + k_y D^{-x} \quad (6.1)$$



Σχήμα 6.1: Αντοχή κεραμικών αλουμίνας με ενίσχυση νικελίου. Το υπόμνημα δείχνει τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.



Σχήμα 6.2: Αντοχή κεραμικών αλουμίνας με ενίσχυση μολυβδαινίου. Το υπόμνημα δείχνει τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.



Σχήμα 6.3: Αντοχή ως συνάρτηση της αντίστροφης τετραγωνικής ρίζας του μεγέθους των κόκκων της μήτρας για ορισμένα σύνθετα υλικά μετάλλου/αλουμίνας Ni [46, 47, 49], Cr [34], Cu [58, 90] και Nb [62].

όπου  $\sigma_y$  είναι η τάση διαρροής του μονοκρυστάλλου και  $k_y$  είναι μια παράμετρος του υλικού (συντελεστής ενδυνάμωσης), μία συνάρτηση της επιφανειακής ενέργειας,  $\gamma$ , του μέτρου ελαστικότητας,  $E$ , και του λόγου του Poisson,  $\nu$ , [111]:

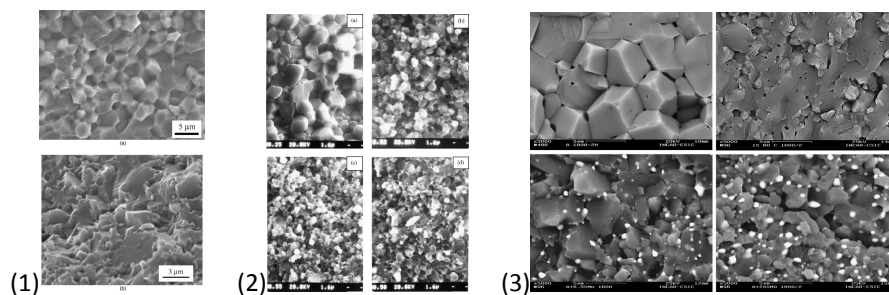
$$k_y = \left( \frac{3\pi\gamma E}{1 - \nu^2} \right)^{1/2} \quad (6.2)$$

Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων ορισμένων σύνθετων υλικών των Πινάκων 4.2 – 4.6 φαίνεται στο Σχ. 6.3. Στο σχήμα αυτό αναπαρίσταται η αντοχή σε σχέση με την αντίστροφη τετραγωνική ρίζα του μεγέθους του κόκκου. Οι τιμές του  $k_y$  που μπορούν να εξαχθούν από αυτό το γράφημα δείχνουν ότι το Cr επιδρά σε μικρό ποσοστό στην ενίσχυση της αντοχής της αλουμίνας. Το Ni και το Cu επιδρούν περισσότερο ενώ το Nb φαίνεται να είναι το καλύτερο για την ενίσχυση της αντοχής όσον αφορά αυτόν τον μηχανισμό.

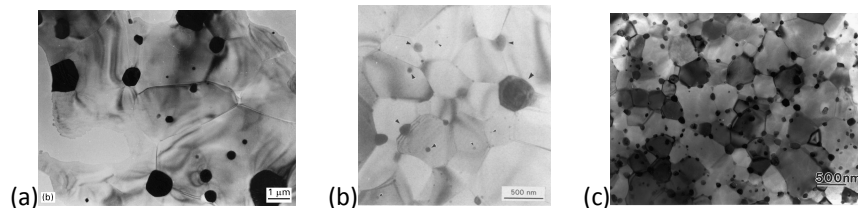
Η εξάρτηση της μορφής  $d^{-0.35}$  έχει επίσης αναφερθεί για σύνθετα υλικά μήτρας αλουμίνας ενισχυμένα με σωματίδια [50] και Mo [56].

### 6.1.2 Ενίσχυση της αντοχής των ορίων κόκκου

Η διάδοση μιας αναπτυσσόμενης ρωγμής στην κεραμική μήτρα μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω των κρυστάλλων της μήτρας (διακρυσταλλική θραύση), είτε κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων (περικρυσταλλική θραύση). Η αμιγής μήτρα αλουμίνας συνήθως θραύεται διακρυσταλλικά, σε αντίθεση με τα σύνθετα αλουμίνας που θραύονται περικρυσταλλικά. Προκειμένου να επαληθευτεί η παραπάνω υπόθεση λήφθηκαν αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM (Σχ. 6.4): τα ενισχυμένα δείγματα φαίνονται παραμορφωμένα καθώς η ρωγμή κατευθύνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, παρότι είναι μια διαδρομή μεγαλύτερης αντοχής στη θραύση από τη διαδρομή διαμέσου των



Σχήμα 6.4: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες (SEM) επιφανειών διακρυσταλλικής θραύσης μονολιθικής αλουμίνας και περικρυσταλλικής θραύσης συνθέτων υλικών αλουμίνας ενισχυμένης με: (1) [34]; (2) Ni [50]; (3) Mo [55].



Σχήμα 6.5: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες της δομής που παρουσιάζουν τον συνδυασμό δια- και περι-κρυσταλλικής θραύσης για τη μήτρα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με 5 vol% σωματίδια: (a) W [10]; (b) Mo [11]; (c) Ni [47].

ορίων των κρυστάλλων [122]. Αυτό οφείλεται στο ότι τα περισσότερα διεσπαρμένα σωματίδια βρίσκονται κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων. Τα σύνθετα υλικά σχηματίζουν συνήθως ένα μικτό περι-/δια-κρυσταλλικό σύνθετο με σωματίδια που είναι διασκορπισμένα τόσο εντός των κρυστάλλων της μήτρας όσο και κατά μήκος των ορίων τους, όπως φαίνεται από το Σχ 6.5 [123]. Παρατηρείται ότι τα μικρά σωματίδια παραμένουν μέσα στους κρυσταλλίτες της αλουμίνας, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια βρίσκονται κατά μήκος των ορίων των κόκκων ( $GB$ ) και/ή των τριπλών συνδέσεων ( $TJ$ ).

## Κεφάλαιο 7

# Σκληρότητα

Η σκληρότητα,  $H$ , είναι μια σημαντική μηχανική ιδιότητα των υλικών, ιδιαίτερα των κεραμικών, και είναι κατάλληλη για την αξιολόγηση των υλικών ως προς την ποιότητά τους. Η μέτρηση της σκληρότητας με τη μέθοδο Vickers αποτελεί μία καθιερωμένη μέθοδο μέτρησης της σκληρότητας μετάλλων, ειδικότερα μετάλλων με ιδιαίτερα σκληρή επιφάνεια και κεραμικών. Η σκληρότητα των ενισχυμένων κεραμικών μειώνεται με τη μεταλλική ενίσχυση. Αυτό ισχύει ακόμη και όταν η σκληρότητα του μετάλλου ενίσχυσης είναι σχετικά υψηλή, όπως στις περιπτώσεις των μολυβδαινίου και βολφραμίου. Παρακάτω αναλύονται οι παράμετροι που επηρεάζουν το ποσοστό μεταβολής της σκληρότητας.

Η σκληρότητα των σύνθετων υλικών μετάλλου- $\text{Al}_2\text{O}_3$  συνήθως μειώνεται σε σχέση με την καθαρή μήτρα αλουμίνας, λόγω της διασποράς της μεταλλικής φάσης, που είναι πιο μαλακή, στη σκληρή κεραμική μήτρα. Ωστόσο, το ποσοστό μείωσης της σκληρότητας εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, όπως το είδος, το ποσοστό και το μέγεθος των σωματιδίων ενίσχυσης. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός χαμηλής περιεκτικότητας σε μεταλλικά σωματίδια και χαμηλών τιμών πορώδους της μήτρας, μπορεί να διατηρήσει τη σκληρότητα σε σχετικά υψηλές τιμές και να μην την μειώσει δραστικά.

### 7.1 Επίδραση του ποσοστού σωματιδίων ενίσχυσης

Η θεωρητική πρόβλεψη του κανόνα των μειγμάτων για τη σκληρότητα ενός διφασικού σύνθετου υλικού έχει τη μορφή:

$$H = V_f H_f + (1 - V_f) H_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (7.1)$$

όπου  $H_f$  και  $H_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  είναι οι θεωρητικές τιμές σκληρότητας της μεταλλικής φάσης και της μήτρας αλουμίνας, αντίστοιχα. Όσο μεγαλύτερη είναι σε περιεκτικότητα η μεταλλική φάση, τόσο πιο έντονη είναι η μείωση της σκληρότητας.

## 7.2 Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων ενίσχυσης

Η σκληρότητα αυξάνεται για μικρά μεγέθη σωματιδίων. Συγκεκριμένα, έχουν αναφερθεί βελτιώσεις σκλήρυνσης κατά συντελεστή 10 στα νανοσωματίδια Cu [124,125] και κατά συντελεστή μεταξύ 3 και 5 για επικαλύψεις σκληρών ομοιοπολικών υλικών, όπως TiN ή SiC [126].

## 7.3 Επίδραση του είδους των σωματιδίων ενίσχυσης

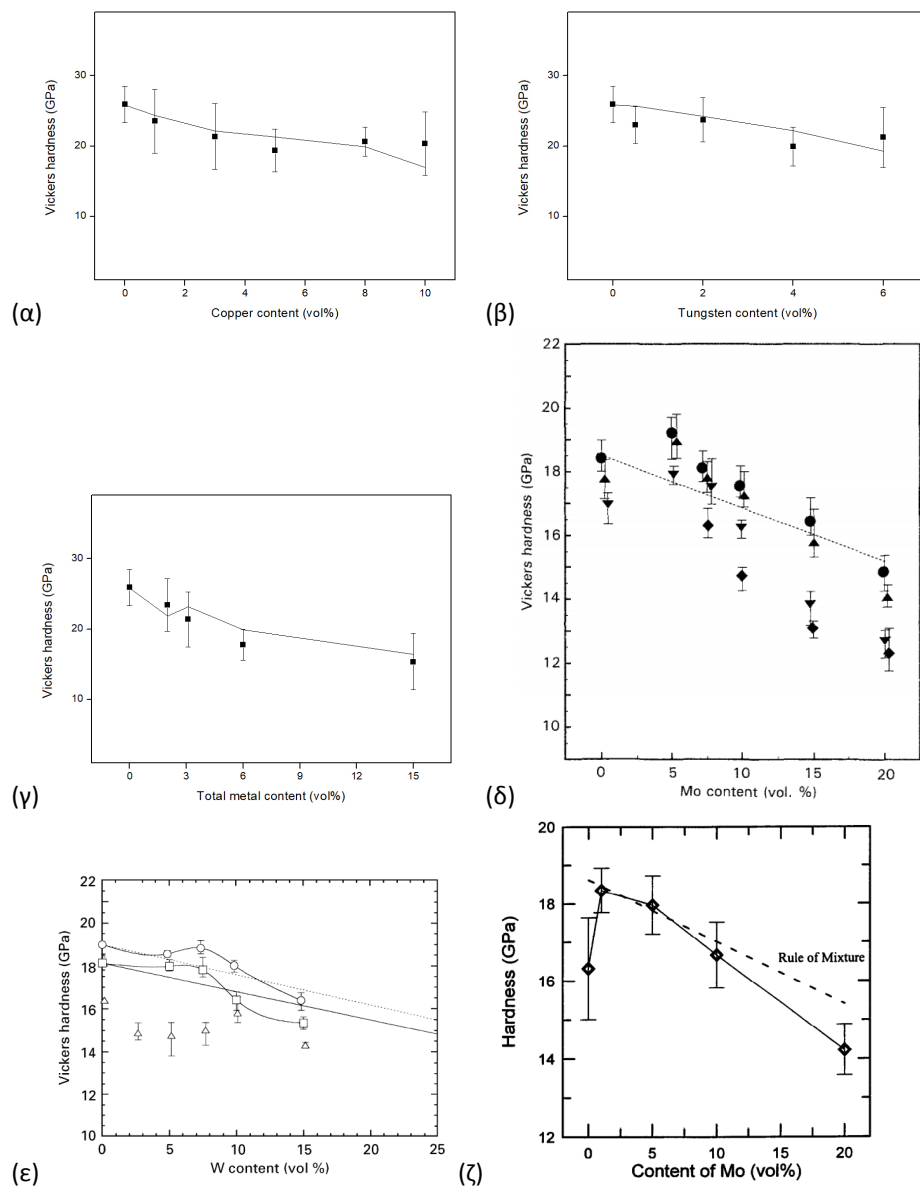
Η σκληρότητα επηρεάζεται από το υλικό της μήτρας, τα «κρυμμένα» σωματίδια και τα «κρυμμένα» κενά κάτω από την εξεταζόμενη επιφάνεια. Έχει, επίσης, αποδειχθεί ότι ανεξάρτητα από το μεταλλικό στοιχείο και τη σχετική σκληρότητά του, όλα τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή σύνθετων υλικών μετάλλου- $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχουν πολύ χαμηλότερη σκληρότητα από την αλουμίνα. Για παράδειγμα, παρότι το βολφράμιο θεωρείται σκληρό μέταλλο (μεταξύ άλλων μετάλλων), η σκληρότητα Vickers είναι μόνο περίπου 3,5 GPa για αυτό. Ομοίως, η σκληρότητα του μολυβδαινίου είναι περίπου 1,5 GPa, ενώ για τα μαλακότερα μέταλλα όπως το νικέλιο, ο χαλκός και το ασήμι, παρατηρείται σκληρότητα της τάξεως των 0,64 GPa, 0,37 GPa και 0,25 GPa, αντίστοιχα [127]. Αυτό αντικατοπτρίζεται επίσης και στις υπολογιζόμενες θεωρητικές γραμμές μεταξύ των διαφορετικών συνθέσεων, οι οποίες δεν διαφέρουν σημαντικά για παρόμοιες χαμηλές τιμές περιεκτικότητας σε μέταλλα και χαμηλού πορώδους της μήτρας.

## 7.4 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Η σκληρότητα Vickers των σύνθετων υλικών Mo-αλουμίνας που υποβάλλονται σε θερμή συμπίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στο Σχ. 7.1δ. Τα δεδομένα συμφωνούν σχεδόν στον κανόνα των μειγμάτων (διακεκομμένη γραμμή στο γράφημα) [60]. Οι Sekino and Niihara ανέφεραν ότι η διακύμανση της σκληρότητας των σύνθετων υλικών βολφραμίου-αλουμίνας δεν υπακούει σε μια γραμμική σχέση. Στο Σχ. 7.1ε απεικονίζεται η συμπεριφορά της σκληρότητας αλουμίνας με περιεκτικότητα σε βολφράμιο, μετά από πυροσυσσωμάτωση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Για θερμοκρασίες στους 1400 °C και 1500 °C, τα δεδομένα μπορούν να προβλεφθούν με μικρές αποκλίσεις με τον κανόνα των μειγμάτων, σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1600 °C όπου παρουσιάζεται αυξημένη απόκλιση από τις θεωρητικές προβλέψεις [10]. Αντίστοιχα, μπορεί επίσης να διαπιστωθεί μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας θερμής συμπίεσης και για τα δείγματα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με τιμές σκληρότητας του υλικού αλουμίνας/μολυβδαινίου μικρότερες και από αυτής της καθαρής αλουμίνας [11]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και για άλλα σύνθετα συστήματα μετάλλου/αλουμίνας, με αναμενόμενη μείωση στη συνολική σκληρότητα και δεδομένα που συμφωνούν περίπου στον κανόνα των μειγμάτων [128]. Επίσης, έχει αναφερθεί μείωση στη σκληρότητα Vickers, μετρημένη υπό φορτίο 100N για 15 δευτερόλεπτα, για σύνθετα υλικά Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [32], καθώς και για σύνθετα υλικά Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  που μετρή-

θηκαν υπό φορτίο 196N που εφαρμόστηκε για 10 δευτερόλεπτα [129]. Ωστόσο, η σκληρότητα εξαρτάται από ένα άθροισμα παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του εφαρμοζόμενου φορτίου και της διάρκειας φόρτωσης, της γεωμετρίας της εσοχής, των ιδιοτήτων του υλικού, της προετοιμασίας του δείγματος και, ως εκ τούτου, μια σύγκριση μεταξύ μετρούμενων και αναφερόμενων τιμών δεν ενδείκνυται.

Η σκληρότητα των ενισχυμένων κεραμικών επηρεάζεται από την ενίσχυση όπως φαίνεται στα ακόλουθα γραφήματα (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1: Σκληρότητα κατά Vickers ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης: (α) Cu-, (β) W- (γ) W + Cu [19].



## Κεφάλαιο 8

# Συζήτηση και συμπεράσματα

Όλα όσα αναφέρθηκαν σχετικά με την ελαστικότητα και τη συμπεριφορά αστοχίας των ενισχυμένων κεραμικών με μεταλλικά σωματίδια μπορούν να οδηγήσουν στα παρακάτω συμπεράσματα:

### 8.1 Γενικά

Η ενίσχυση της αλουμίνας με μεταλλικά σωματίδια δίνει βελτιωμένες τιμές δυσθραυστότητας και αντοχής στη θραύση, λόγω της ενεργοποίησης συγκεκριμένων μηχανισμών ενίσχυσης τους. Πειραματικά δεδομένα από την επιστημονική βιβλιογραφία δείχνουν ότι η αντοχή σε θραύση της μήτρας αλουμίνας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το κλάσμα όγκου των μεταλλικών σωματιδίων, τουλάχιστον για μικρά κλάσματα όγκου. Φαίνεται, ωστόσο, ότι υπάρχει ένα μέγιστο στην βελτίωση της ενίσχυσης. Περαιτέρω προσθήκη σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε επιδείνωση των ιδιοτήτων. Γενικά, μικρά ποσοστά μεταλλικής ενίσχυσης μπορούν να βελτιώσουν την αντοχή σε θραύση αλλά, παράλληλα, μειώνουν την υψηλή σκληρότητα και ελαστικότητα της κεραμικής μήτρας.

Στις υπάρχουσες αναφορές χρησιμοποιήθηκαν πολλά διαφορετικά είδη μεταλλικής ενίσχυσης. Έτσι τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά μεταξύ τους, καθώς επηρεάζονται από τις μηχανικές ιδιότητες των συστατικών, όπως πυκνότητα, ακαμψία, ολκιμότητα/δυσθραυστότητα, αλλά και τις θερμικές ιδιότητες, όπως σημείο τήξης και συντελεστές διαστολής. Η ισχύς των ατομικών (μεταλλικών) δεσμών στην ενίσχυση παίζει ένα καθοριστικό ρόλο στο πώς αυτές οι ιδιότητες καταλήγουν στο βαθμό ενίσχυσης των διαφόρων συνθέτων υλικών. Για παράδειγμα, η χαμηλή ισχύς των δεσμών του χαλκού επιτρέπει την εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση των ενισχυτικών σωματιδίων αλλά του προσδίδει και χαμηλό σημείο τήξης και υψηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Αντίθετα οι ισχυροί δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του βολφραμίου το κάνουν σκληρό και άκαμπτο αλλά με υψηλό σημείο τήξης και χαμηλό συντελεστή διαστολής. Καθώς η ενισχυτική δράση του μετάλλου στην δυσθραυστότητα του συνθέτου στηρίζεται στην δυνατότητα παραμόρφωσης των ενισχυτικών σωματιδίων, αλλά επηρεάζεται και από το αν αυτά θα παραμείνουν στη θέση τους κατά την

πυροσυσσωμάτωση ή θα διαφύγουν ως ρευστό τήγμα, η τελική απόδοση της αποτελεσματικότητας στο είδος του μετάλλου δεν μπορεί να είναι μονοσήμαντη.

Ωστόσο, η διασπορά μεταλλικών σωματιδίων στην κεραμική μήτρα είναι δυνατό να προκαλέσει και άλλες αλλαγές όπως ελάττωση της τελικής πυκνότητας, αύξηση του πορώδους της μήτρας, δημιουργία συσσωματωμάτων ή ασθενή διεπιφάνεια ανάμεσα στις φάσεις. Αυτές οι αλλαγές έχουν ως αποτέλεσμα να συνοδεύεται η ενίσχυση της δυσθραυστότητας του σύνθετου υλικού από μείωση του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας αυτού. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν διαθέσιμα μοντέλα κατάλληλα για να περιγράψουν την ελάττωση των τιμών του μέτρου ελαστικότητας, καθώς και της σκληρότητας, η χρήση των οποίων είναι ιδιαίτερως σημαντική στην περίπτωση των σύνθετων υλικών, εφόσον συναντώνται σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως στην αεροδιαστημική και αεροπορική βιομηχανία, στην βιομηχανία αυτοκινήτων, καθώς και σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, στις οποίες είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε εκ των προτέρων την συμπεριφορά του κάθε υλικού.

## 8.2 Ελαστικότητα των ενισχυμένων κεραμικών

Το μέτρο ελαστικότητας περιγράφει την δυσκαμψία ενός υλικού. Βάση πολλών μελετών συμπεραίνουμε ότι τα πειραματικά δεδομένα του μέτρου ελαστικότητας των σύνθετων υλικών κεραμικής μήτρας με μεταλλική ενίσχυση συμφωνούν με τις θεωρητικές τιμές οι οποίες προκύπτουν διορθώνοντας για το πορώδες της μήτρας και εφαρμόζοντας κατάλληλα μοντέλα που προβλέπουν την συνεισφορά των δύο ή τριών φάσεων στην μηχανική συμπεριφορά του υλικού.

Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με την προσθήκη της μεταλλικής ενισχυτικής φάσης. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί παράμετροι που επηρεάζουν το ποσοστό μείωσης της ελαστικότητας στα σύνθετα υλικά. Οι παράμετροι αυτές σχετίζονται με τη μήτρα, όπως το πορώδες και η κοκκομετρία αυτής, αλλά και με τη μεταλλική φάση ενίσχυσης. Όσον αφορά τη μήτρα, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων, αυξάνεται και το μέτρο της ελαστικότητας, ενώ αντίθετα αποτελέσματα φέρει η αύξηση του πορώδους της μήτρας. Το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων μετάλλου, η μορφολογία των σωματιδίων, καθώς και το ποσοστό αυτών έχουν μεγάλη επίδραση στο ποσοστό μείωσης του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού. Αναφορικά με το μέγεθος των σωματιδίων, φαίνεται ότι αυτό δεν επηρεάζει τόσο δραστικά το μέτρο ελαστικότητας όσο το κλάσμα όγκου τους. Ωστόσο, όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, τόσο η συνολική επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνεται, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός πιο ενεργού επιφανειακού δεσμού μεταξύ των δύο φάσεων. Έτσι, το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού μπορεί να αυξηθεί με τη μείωση του μεγέθους των ενισχυτικών σωματιδίων. Παράλληλα, στα σύνθετα υλικά αλουμίνας με μεταλλική ενίσχυση παρατηρείται μείωση στις τιμές των πειραματικών μετρήσεων καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της μεταλλικής φάσης, μια συμπεριφορά αναμενόμενη λόγω της διασποράς ενός μαλακού μετάλλου με πολύ χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας από εκείνο της μήτρας.

### Μοντέλα του μέτρου ελαστικότητας

Τα απλούστερα μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν το μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού είναι τα μοντέλα «2 φάσεων» που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Τα μοντέλα αυτά υπολογίζουν την τιμή του μέτρου ελαστικότητας του συνθέτου ως κάποιο (διορθωμένο) μέσο όρο των αντίστοιχων τιμών των δύο συστατικών. Για απλά σύνθετα υλικά, αν οι τιμές των συστατικών διορθωθούν κατάλληλα (π.χ., το πορώδες και η τοπική συγκέντρωση μετά την πυροσυσσωμάτωση) τα μοντέλα αυτά είναι αρκετά αποτελεσματικά. Για τα περισσότερα σύνθετα υλικά που μελετήθηκαν, όμως, πιο ακριβή αποτελέσματα μπορούσαν να δώσουν τα μοντέλα «3 φάσεων».

Τα μοντέλα τριών φάσεων θεωρούν ότι το υλικό της μήτρας γύρω από τη διεπιφάνεια έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των καθαρών συστατικών. Έτσι το υλικό αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μια τρίτη φάση και να μπει στο μοντέλο αυτόνομα. Αυτή η φάση έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές στη μάζα της μήτρας, καθώς επηρεάζεται από την παρουσία των εγκλεισμάτων και την διεργασία έψησης. Οι ιδιότητες στο εσωτερικό των άλλων δύο φάσεων (μακριά από τη διεπιφάνεια) θεωρούνται ότι για κάθε συστατικό είναι ίδιες με αυτές του καθαρού υλικού.

Μελετήθηκαν δύο τύποι μοντέλων, I και II. Η προσαρμογή των μοντέλων τύπου I με τα πειραματικά δεδομένα εξαρτάται από την επιλογή των τιμών των μεταβλητών  $E_i$ ,  $V_i$  και  $k$  (μέτρο ελαστικότητας και κλάσμα όγκου της 3ης φάσης και βαθμός πρόσφυσης, εξ. 3.3 - 3.5). Το μέτρο ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης θεωρείται ότι είναι συνάρτηση της απόστασης από το σωματίδιο,  $E_i(r)$ . Η τιμή του ποικίλλει μεταξύ μιας τιμής στην επιφάνεια του σωματιδίου  $E_{fi} = E_i(r_f)$  και εκείνου του μέτρου ελαστικότητας του υλικού της μήτρας σε  $r = r_i$  (Σχ. 3.3). Η προσαρμογή του μοντέλου τύπου II με τα πειραματικά δεδομένα εξαρτάται από την επιλογή του πάχους της περιοχής της διεπιφάνειας (παράμετρος) και  $E_c = E_i = E_m$ . Για τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας, μπορεί να απαιτούνται τιμές για το  $E_i$  χαμηλότερες από το  $E_m$  και το  $E_f$  σε ορισμένα σημεία της ενδιάμεσης φάσης.

Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας,  $E_i$ , σε ένα σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας μπορεί να οφείλεται στο συνδυασμό των παρακάτω:

- Υψηλό πορώδες της μήτρας στη διεπιφανειακή περιοχή (οδηγεί σε χαμηλό  $E_i$ )
- Μικρά μεγέθη κόκκων μήτρας στη διεπιφάνεια (οδηγεί σε χαμηλό  $E_i$ )
- Περιορισμοί της διαστολής κοντά στα εγκλείσματα (μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές και παραμένουσες τάσεις που θα εμφανιστούν ως χαμηλό  $E_i$  και υψηλό  $V_i$ )
- Χαμηλή πρόσφυση μεταξύ των δύο φάσεων (οδηγεί σε χαμηλό  $k$ ).

Όλα αυτά οφείλονται στους περιορισμούς που προκαλούν τα εγκλείσματα στη μήτρα κατά τη πυροσυσσωμάτωσή της.

### 8.3 Δυσθραυστότητα και αντοχή των ενισχυμένων κεραμικών

Τα μεταλλικά σωματίδια που χρησιμοποιούνται για ενισχύσουν τη μήτρα μπορούν να ενεργοποιήσουν διάφορους μηχανισμούς ενίσχυσης. Ο μηχανισμός που θα προκαλέσει την ενίσχυση εξαρτάται από το είδος και το σχήμα των ενισχυτικών φάσεων:

- Η προελαύνουσα ρωγμή μπορεί να διαθλαστεί ή να καμπυλωθεί από τα διεσπαρμένα εγκλείσματα που δρουν ως εμπόδια.
- Εναλλακτικά, τα σωματίδια μπορούν να δράσουν ως γέφυρες που απορροφούν ενέργεια όταν παραμορφώνονται πλαστικά.
- Οι διαφορές στις θερμοελαστικές ιδιότητες είναι επίσης σημαντικές καθώς προκαλούν παραμένουσες τάσεις στην μήτρα και, έτσι, αύξηση της δυσθραυστότητας με την δημιουργία μικρορωγμών.
- Είναι πιθανόν η προελαύνουσα ρωγμή να διαιρεθεί σε δευτερεύουσες ρωγμές, καταναλώνοντας έτσι επιπρόσθετη ενέργεια.
- Η ενδυνάμωση με μετασχηματισμό φάσεων είναι ένας άλλος μηχανισμός, στον οποίον η κεραμική μήτρα υφίσταται μετασχηματισμό φάσης κατά τη διάρκεια της θραύσης. Αυτό μπορεί να συμβεί κυρίως με σωματίδια ζirkονίας.

Ένας μηχανισμός μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνος του, αλλά είναι πιο σύνηθες να λάβει χώρα σε συνδυασμό με κάποιον άλλο μηχανισμό, συχνά με συνεργατικό αποτέλεσμα. Η εξάπλωση των ρωγμών στη μήτρα εμποδίζεται κυρίως από την πλαστική παραμόρφωση των όγκιμων μεταλλικών σωματιδίων (στις γεφυρώσεις των ρωγμών) και πιθανόν από την διάθλαση των ρωγμών.

Η αύξηση της αντοχής των συνθέτων υλικών με κεραμική μήτρα αποδίδεται κυρίως στην εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών της μήτρας. Η βελτίωση, όμως αυτή φαίνεται να είναι μικρή στις περισσότερες περιπτώσεις, τουλάχιστον σε σύγκριση με την επίδραση της ενίσχυσης στη δυσθραυστότητα, καθώς τα κεραμικά έχουν, γενικά, ιδιαίτερα υψηλές τιμές αντοχής, ακόμη και χωρίς ενίσχυση.

#### 8.3.1 Βελτίωση της δυσθραυστότητας

Οι αλληλεπιδράσεις της ρωγμής με τη διεπιφάνεια σωματιδίου/μήτρας καθορίζουν τον ρυθμό και τον τρόπο διάδοσης της ρωγμής σε όλη τη σύνθετη δομή. Αυτό δείχνει τη σημασία της επιλογής των κατάλληλων υλικών για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Η γεφύρωση της ρωγμής φαίνεται να είναι ο κύριος μηχανισμός ενίσχυσης που ενεργοποιείται σε αυτά τα σύνθετα. Η μέγιστη ενίσχυση μέσω γεφύρωσης της ρωγμής επιτυγχάνεται όταν τα σωματίδια έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλη τάση διαρροής. Τα δεδομένα της βιβλιογραφίας δείχνουν επίσης ότι τα μεγάλα (και επιμήκη) σωματίδια είναι πιο αποτελεσματικά από τα μικρότερα, στην αντιμετώπιση και τη γεφύρωση της αναπτυσσόμενης ρωγμής, ενώ τα εγκλείσματα μικρού μεγέθους δεν ευνοούν την αλληλεπίδρασή τους με τη ρωγμή διότι μπορεί να τα παρακάμψει.

Η διάθλαση των ρωγμών είναι ο δεύτερος πιο συχνά παρατηρούμενος μηχανισμός, που συνήθως δρα σε συνδυασμό με τη γεφύρωση ρωγμών. Η διασπορά σφαιρικών σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση της σκληρότητας.

Οι μικρορωγμές μπορούν επίσης να συμβάλουν στη ενίσχυση της εύθραυστης κεραμικής μήτρας. Οι θερμικές παραμένουσες τάσεις που προκύπτουν από διαφορές στις θερμοελαστικές ιδιότητες των συστατικών μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό αυθόρμητων μικρορωγμών σε περίπτωση που τα εγκλείσματα δεύτερης φάσης υπερβούν ένα κρίσιμο μέγεθος. Αυτές οι μικρορωγμές μπορεί είτε να είναι ευεργετικές και να συμβάλλουν στην ενίσχυση του σύνθετου υλικού είτε να είναι καταστροφικές και να τη μειώσουν. Η επιλογή επομένως κατάλληλων υλικών μήτρας και ενίσχυσης ως προς τις θερμοελαστικές τους ιδιότητες μπορεί να οδηγήσει σε ελεγχόμενο πεδίο παραμενουσών τάσεων που να ευνοήσει την ενίσχυση της αντοχής του σύνθετου υλικού.

Η παρουσία παραμενουσών τάσεων μπορεί να οδηγήσει στη διακλάδωση ρωγμών σε σύνθετα υλικά μετάλλων/κεραμικών. Η αύξηση της γωνίας διακλάδωσης της ρωγμής, καθώς και της πυκνότητας των μικρορωγμών, σε ένα σύνθετο υλικό οδηγεί στη ενίσχυσή του. Η καμπύλωση της ρωγμής είναι ένας άλλος μηχανισμός ενίσχυσης των κεραμικών, που ωστόσο σπάνια αναφέρεται στη βιβλιογραφία.

Η μέγιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται όταν η απόσταση μεταξύ των εγκλεισμάτων είναι μικρή και το μέγεθός τους μεγάλο. Η ενίσχυση του μετασχηματισμού φάσης έχει επίσης αναφερθεί στις μελέτες, αλλά εφαρμόζεται μόνο σε σύνθετα υλικά κεραμικού/κεραμικού, όπως κεραμική μήτρα ενισχυμένη με σωματίδια ζirkονίας.

### **Παράμετροι του συστήματος ενίσχυσης της δυσθραυστότητας των κεραμικών**

Ανάλογα με τον μηχανισμό, ο βαθμός ενίσχυσης επηρεάζεται από έναν αριθμό παραμέτρων όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1. Αυτές οι παράμετροι σχετίζονται άμεσα με την δυσθραυστότητα του σύνθετου υλικού, όπως προκύπτει από τις εξισώσεις που περιγράφουν τους μηχανισμούς ενίσχυσης. Οι βασικές παράμετροι είναι:

- Το σχήμα των σωματιδίων (σχετίζεται με την αλληλεπίδραση και τη διάδοση της ρωγμής, καθώς και με το βαθμό σύνδεσης με τη μήτρα),
- Το μέγεθος των σωματιδίων (μικρού μεγέθους εγκλείσματα δεν ευνοούν την αλληλεπίδρασή τους με την αναπτυσσόμενη ρωγμή ενώ μεγάλα σωματίδια συνήθως γεφυρώνουν την ρωγμή που αναπτύσσεται)
- Η χωρική κατανομή των σωματιδίων σε όλο το υλικό της μήτρας (δεν αλληλεπιδρούν όλα τα σωματίδια με τη ρωγμή, υπάρχουν περιοχές χαμηλής και υψηλής πυκνότητας σωματιδίων)
- Η ισχύς της διεπιφάνειας σωματιδίου/μήτρας (σχετίζεται με τη διαδρομή που ακολουθεί η ρωγμή),
- Το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας ή/και των σωματιδίων (η αντίσταση στην παραμόρφωση σχετίζεται με τη διάδοση της ρωγμής),

Πίνακας 8.1: Μηχανισμοί ενίσχυσης δυσθραυστότητας και οι επιδράσεις των κυριότερων παραμέτρων

| Μηχανισμός                       | Τιμές παραμέτρων  |
|----------------------------------|---|
| Γεφύρωση ρωγμών (εξ. 5.2)        | Αύξηση του κλάσματος όγκου, του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης διαρροής και του μεγέθους των σωματιδίων    |
| Διάθλαση ρωγμής (εξ. 5.3)        | Αύξηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων και του λόγου $E_{comp}/E_m$                                      |
| Παραμένουσες τάσεις (εξ. 5.8)    | Αύξηση του μεγέθους και του κλάσματος όγκου των σωματιδίων  |
| Μικρορρηγμάτωση (εξ. 5.11)       | Αύξηση του λόγου $E_{comp}/E_m$ , του κλάσματος όγκου και του μεγέθους των σωματιδίων (κάτω από το κρίσιμο) |
| Διακλάδωση ρωγμής (εξ. 5.13)     | Αύξηση της γωνίας της διακλαδιζόμενης ρωγμής και της πυκνότητας των μικρορρηγμών                            |
| Καμπύλωση ρωγμής (εξ. 5.14)      | Αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και μείωση της απόστασης μεταξύ τους                                     |
| Μετασχηματισμός φάσης (εξ. 5.15) | Αύξηση του κλάσματος όγκου και του μέτρου ελαστικότητας των σωματιδίων                                      |

- Οι συντελεστές θερμικής διαστολής της μήτρας και των σωματιδίων (διαφορές προκαλούν θερμικές τάσεις που επηρεάζουν τη διάδοση της ρωγμής)

Εξετάζοντας όλες τα διαθέσιμα μοντέλα που περιγράφουν τους διάφορους μηχανισμούς ενίσχυσης, παρατηρούμε ότι μερικές παράμετροι είναι κοινές και μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της ενίσχυσης. Για παράδειγμα, όλοι οι μηχανισμοί δίνουν καλύτερα αποτελέσματα όταν το κλάσμα όγκου των σωματιδίων είναι υψηλό. Επίσης, στους περισσότερους μηχανισμούς, τα μεγαλύτερα σωματίδια συμβάλλουν περισσότερο στη ενίσχυση σε σχέση με τα μικρότερα. Τέλος, ο λόγος  $\delta = E_c/E_m$  εμφανίζεται στους μηχανισμούς διάθλασης ρωγμής και μικρορρηγμάτωσης. Για  $\delta > 1$ , προβλέπεται αύξηση της σκληρότητας τόσο για τους μηχανισμούς διάθλασης όσο και για τους μηχανισμούς.

### 8.3.2 Βελτίωση της αντοχής

Η προσθήκη μεταλλικών σωματιδίων ως ενισχυτικής φάσης μπορεί να προκαλέσει βελτίωση της αντοχής της μήτρας. Η διασπορά σωματιδίων στην κεραμική μήτρα συνήθως εμποδίζει το μέγιστο των κρυσταλλινών της. Τα όρια των κρυστάλλων στη μικροκρυσταλλική δομή μπορούν να εμποδίζουν την ενδοκρυσταλλική εξάπλωση της ρωγμής και οδηγούν, έτσι, σε βελτίωση της αντοχής.

Ένας άλλος μηχανισμός είναι η ενδυνάμωση των ορίων των κόκκων. Μικρογραφίες SEM και TEM από διάφορα σύνθετα υλικά μετάλλου/αλουμίνας δείχνουν ενδοκρυσταλλικές θραύσεις, μάλλον λόγω της παρουσίας μεγάλων σωματιδίων πάνω στα όρια των κρυστάλλων. Παρ' όλα αυτά, δεν επαρκούν τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για εις βάθος συζήτηση στο θέμα. Η έλλειψη ενδιαφέροντος στο θέμα οφείλεται στο ότι η βελτίωση είναι μικρή σε σχέση με την εγγενώς υψηλή τιμή της αντοχής των κερα-

μικών. Άλλωστε το κύριο ενδιαφέρον για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών με ενισχυτικές φάσεις είναι στην βελτίωση της δυσθραυστότητάς τους.

## 8.4 Η σκληρότητα των ενισχυμένων κεραμικών

Η σκληρότητα αποτελεί ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού σε μια περιορισμένη, τοπική παραμόρφωση, επομένως όσο πιο μαλακό είναι το υλικό τόσο πιο μικρός θα είναι και ο ενδεικτικός αριθμός σκληρότητας. Τα πειραματικά δεδομένα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με τη θεωρητική εξίσωση που προβλέπει την μείωση της σκληρότητας λόγω της διασποράς της δεύτερης φάσης, καθώς και λόγω της ύπαρξης πόρων στα δοκίμια. Η σκληρότητα των σύνθετων υλικών ελαττώνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου της μεταλλικής φάσης, κυρίως για τα δείγματα που περιέχουν μεγάλη ποσοστά ενίσχυσης. Σε αντίθεση με το μέτρο ελαστικότητας, η ελάττωση των τιμών δεν επηρεάζεται σημαντικά από την μεταλλική φάση, εφόσον για παράδειγμα είτε αυτή είναι χαλκός είτε βολφράμιο, η σκληρότητά τους είναι πολύ μικρότερη από εκείνη της κεραμικής μήτρας. Ωστόσο, επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων ενίσχυσης, και έχει παρατηρηθεί ότι όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο αυξάνεται η σκληρότητα τους σε σχέση με υλικά ενισχυμένα με μεγαλύτερα μεταλλικά σωματίδια. Το πορώδες της μήτρας επιδρά και αυτό στη σκληρότητα του υλικού, επιφέροντας περαιτέρω μείωση της σκληρότητας.

## 8.5 Συμπεράσματα

Η ενίσχυση των κεραμικών υλικών με μία όγκιμη δεύτερη φάση έχει ως αποτέλεσμα βελτιωμένες τελικές μηχανικές ιδιότητες αλλά μειωμένες ελαστικές. Κυρίως βελτιώνεται η δυσθραυστότητα, η οποία στα κεραμικά είναι συνήθως χαμηλή λόγω της εγγενούς ψαθυρότητάς τους. Η αντοχή σε εφελκυσμό είναι μια άλλη ιδιότητα των κεραμικών που μπορεί να βελτιωθεί με την ενίσχυση, αν και συνήθως η μεταβολή είναι μικρή. Η προσθήκη, όμως, της πιο μαλακής (πιο όγκιμης αλλά λιγότερο άκαμπτης) μεταλλικής φάσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ακαμψίας του υλικού. Η μείωση αυτή μπορεί να είναι πιο έντονη από ό,τι προβλέπουν οι απλοί κανόνες των μιγμάτων. Τέλος, εκτός από την μείωση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού, μειώνεται επίσης και η σκληρότητα του λόγω της διασποράς της μεταλλικής φάσης που είναι πιο μαλακή από τη σκληρή κεραμική μήτρα.

Ωστόσο, η σχέση δομής-ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών με κεραμική μήτρα και μεταλλικά εγκλείσματα δεν έχει ακόμα πλήρως αποσαφηνιστεί. Η ετερογένεια των επιμέρους φάσεων εισάγει πρόσθετες παραμέτρους (πέραν του μεγέθους των κόκκων της μήτρας, τις μηχανικές ιδιότητες αυτής και των ενισχυτικών εγκλεισμάτων) που πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας και η ισχύς σύνδεσης μεταξύ της μήτρας και της φάσης ενίσχυσης.

## 8.6 Προτάσεις

Θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω και να αποσαφηνιστεί η επίδραση του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων στις αλληλεπιδράσεις τους με την αναπτυσσόμενη ρωγμή και η επιρροή τους στην ενεργοποίηση των διάφορων μηχανισμών ενίσχυσης. Θα πρέπει επίσης να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των σύνθετων δομών σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς είναι σχεδιασμένα για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Πέρα των παραπάνω, το πεδίο παραμένουσας τάσης που δημιουργείται από την αναντιστοιχία του συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ των μεταλλικών σωματιδίων και της κεραμικής μήτρας θα πρέπει να είναι προκαθορισμένο για βέλτιστα αποτελέσματα.

Μια άλλη σημαντική πρόκληση αποτελεί ο εντοπισμός του κυρίαρχου μηχανισμού ενίσχυσης σε διαφορετικά δείγματα σύνθετων υλικών μετάλλου/κεραμικού. Οι πληροφορίες σχετικά με τον κύριο μηχανισμό θα εκτιμηθούν για την αύξηση της αποτελεσματικότητάς του.

Τέλος, οι ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης που χρησιμοποιείται στα μοντέλα που περιγράφουν τις ελαστικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών με μεταλλική ενίσχυση πρέπει να συσχετιστούν με τη διεργασία της έψησης. Ο τελικός στόχος θα μπορούσε να είναι ο σχεδιασμός αυτής της διεργασίας για την παραγωγή υλικών με συγκεκριμένες (βέλτιστες) ελαστικές και τελικές μηχανικές ιδιότητες.



# Βιβλιογραφία

- [1] M.F. Ashby. Overview no. 80: On the engineering properties of materials. *Acta Metall.*, 37(5):1273 – 1293, 1989.
- [2] F. Cardarelli. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Springer-Verlag London, 2008.
- [3] F. Tornabene and K. Konopka. Particle-Reinforced Ceramic Matrix Composites – Selected Examples. *Journal of Composites Science*, 6:178, 2022
- [4] M. Stratigaki, W. Pabst, V. Nečina, M. Hájíček, and A. D. Gotsis. Microstructure and Mechanical Properties Study of Slip-Cast Copper–Alumina Composites. *SN Appl Sci*, 1:1–12, 2019
- [5] P.F. Becher. Microstructural design of toughened ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2):255–269, 1991.
- [6] Y. Li and M. Zhou. Prediction of fracture toughness of ceramic composites as function of microstructure: I. numerical simulations. *J. Mech. Phys. Solids*, 61(2):472 – 488, 2013.
- [7] M. Zhou Y. Li. Prediction of fracture toughness of ceramic composites as function of microstructure: II. analytical model. *J. Mech. Phys. Solids*, 61(2):489 – 503, 2013.
- [8] R.G. Munro. Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(8):1919–1928, 1997.
- [9] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(8):1995–2012, 1998.
- [10] T. Sekino and K. Niihara. Fabrication and mechanical properties of fine-tungsten dispersed alumina-based composites. *J. Mater. Sci.*, 32(15):3943–3949, 1997.
- [11] M. Nawa, T. Sekino, and K. Niihara. Fabrication and mechanical behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, 29(12):3185–3192, 1994.
- [12] W.D. Callister. *Material Science and Engineering*.
- [13] Γ. Εξαδάκτυλος. Εισαγωγή στη Θεωρία Ελαστικότητας και στη Θραυστομηχανική. Πολυτεχνείο Κρήτης, 2001.
- [14] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow of solids. *Philosophical Transactions Roy.Soc. Series A*, 221:163 –198., 1920.
- [15] M.W. Barsoum. *Fundamentals of Ceramics*. Series in Material Science and Engineering. Taylor & Francis, 2002.
- [16] A.G. Evans. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(2):187–206, 1990.
- [17] K. Niihara. A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics. *J.Mater.Sci.Lett.*, 2:221–223, 1983.

- [18] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, and D.B. Marshall. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981.
- [19] Μαρία Στρατιγάκη, Δομή και Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών Κεραμικής Μήτρας Αλουμίνας με Μεταλλικά Εγκλείσματα. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2019.
- [20] R.M. Spriggs. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(12):628–629, 1961.
- [21] H. Gleiter. Nanocrystalline materials. *Prog. Mater Sci.*, 33(4):223 – 315, 1989.
- [22] R. Chaim and M. Hefetz. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic. *J. Mater. Sci.*, 39(9):3057–3061, 2004.
- [23] O. Yeheskel, R. Chaim, Z. Shen and M. Nygren. Elastic moduli of grain boundaries in nanocrystalline MgO ceramics. *J. Mater. Res.*, 20:719–725, 2005.
- [24] J.R. Weertman G.W. Nieman and R.W. Siegel. Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *J. Mater. Res.*, 6:1012–1027, 1991.
- [25] N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, R.A. Andrievski, and B. Gunther. Microhardness and elastic properties of nanocrystalline silver. *Nanostruct. Mater.*, 2(5):537 – 544, 1993.
- [26] M.J. Mayo, R. W. Siegel, Y. X. Liao and W. D. Nix. Nanoindentation of nanocrystalline ZnO. *J. Mater. Res.*, 7:973–979, 1992.
- [27] T.D. Shen, C. C. Koch, T. Y. Tsui and G. M. Pharr. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *J. Mater. Res.*, 10:2892–2896, 1995.
- [28] W.H Tuan and R.J Brook. Processing of alumina/nickel composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 10(2):95 – 100, 1992.
- [29] K. Konopka, M. Maj, and K.J. Kurzydowski. Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites. *Mater. Charact.*, 51:335 – 340, 2003.
- [30] A.K. Dutta, A.B. Chattopadhyaya, and K.K. Ray. Progressive flank wear and machining performance of silver toughened alumina cutting tool inserts. *Wear*, 261:885 – 895, 2006.
- [31] W-H. Tuan and R. Z. Chen. Interactions between toughening mechanisms: Transformation toughening versus plastic deformation. *J. Mater. Res.*, 17:2921–2928, 11 2002.
- [32] K. Konopka and A. Oziębło. Microstructure and the fracture toughness of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe composites. *Mater. Charact.*, 46(2–3):125 – 129, 2001.
- [33] S.M. Lane, S.B. Biner, and O. Buck. Room temperature fracture and high temperature creep characteristics of 20 vol.% Nb particulate reinforced alumina. *Mat. Sci. & Eng.*, A246:244 – 251, 1998.
- [34] Y. Ji and J.A. Yeomans. Processing and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol.% Cr nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(12):1927 – 1936, 2002.
- [35] P.A. Trusty and J.A. Yeomans. The toughening of alumina with iron: Effects of iron distribution on fracture toughness. *Journd of the European Cermic Society*, 17:495 – 504, 1997.
- [36] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui and J. Guo. Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composites from coated powders. *Mater. Sci. Eng., A*, 293(1–2):223 – 228, 2000.

- [37] W.G. Fahrenholtz, D.T. Ellerby, and R.E. Loehman.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni composites with high strength and fracture toughness. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5): 1279-1280, 2000.
- [38] X. Sun and J.A. Yeomans. Ductile phase toughened brittle materials. *J. Mater. Sci. Technol.*, 12:124–134, 1996.
- [39] E. Breval and C.G. Pantano. Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials, Structure and hot-pressing temperature. *J.Mat.Sci.*, 27(20):5463–5469, 1992.
- [40] O. Sbaizero and G. Pezzotti. Influence of Mo particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics. *Mater.Sci.Eng., A*, 343(1-2):273-281, 2003.
- [41] A. Ozieblo, T. Wejrzanowski, K. Konopka, M. Szafran, and K.J. Kurzydowski. Microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe functionally graded materials obtained by modified slip-casting method. In *Functionally Graded Materials VIII*, vol. 492, Materials Science Forum, pp. 665–672. Trans Tech Pub., 2005.
- [42] A. Ozieblo, K. Konopka, E. Bobryk, M. Szafran, and K.J. Kurzydowski.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe functionally graded materials fabricated under magnetic field. In *Bulk and Graded Nanometals*, vol. 101, Solid-State Phenomena, pp. 143–146. Trans Tech Pub., 12 2004.
- [43] Tomoyuki Katayama, Sohei Sukenaga, Noritaka Saito, Hajime Kagata, Kunihiro Nakashima. Fabrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W functionally graded materials by slip-casting method. *IOP Conference Series: Mat. Sci. & Eng.*, 18(20):202023, 2011.
- [44] A.J. Sánchez-Herencia, N. Hernández, and R. Moreno. Rheological behavior and slip casting of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni aqueous suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6):1890–1896, 2006.
- [45] T. Sekino, T. Nakajima and K. Niihara. Mechanical and magnetic properties of nickel dispersed alumina based nanocomposite. *Mater. Lett.*, 29(1–3):165 – 169, 1996.
- [46] R.Z. Chen and W.H. Tuan. Pressureless sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(4):463 – 468, 1999.
- [47] R.Z. Chen Y.T.Chiu and W.H.Tuan. Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(12):1901 – 1906, 2000.
- [48] W.H. Tuan, J.-R. Chen and T.-J. Yang. Minimum amount of nano-sized nickel particles to enhance the strength of alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(16):4705 – 4709, 2007.
- [49] G.J. Li, X.-X. Huang and J.-K. Guo. Fabrication, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni nanocomposites by a chemical method. *Mater. Res. Bull.*, 38(11–12):1591 – 1600, 2003.
- [50] W.H. Tuan and R.J. Brook. The toughening of alumina with nickel inclusions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6(1):31 – 37, 1990.
- [51] E. Breval, Z. Deng, S. Chiou, and C.G. Pantano. Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials, Microstructure and mechanical properties. *J. Mater. Sci.*, 27(6): 1464–1468, 1992.
- [52] Xudong Sun and J.A. Yeomans. Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites. *J. Mater. Sci.*, 31(4):875–880, 1996.
- [53] R.Z. Chen and W.H. Tuan. Toughening alumina with silver and zirconia inclusions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21(16):2887 – 2893, 2001.
- [54] L.A Díaz A. F. Valdés, C. Díaz, A.M. Espino and R. Torrecillas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Mo nano-composites obtained in organic media. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23(15):2829 – 2834, 2003.

- [57] S.-C. Wang and W.-C. J. Wei. Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites with Mo particulates, II. Densification and mechanical properties. *Nanostruct. Mater.*, 10(6):983 – 1000, 1998.
- [58] K. Broniszewski, J. Wozniak, K. Czechowski, L. Jaworska and A. Olszyna.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  cutting tools for machining hardened stainless steel. *Wear*, 303(1–2):87 – 91, 2013.
- [59] S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara. Fabrication and mechanical properties of 5 vol% copper dispersed alumina nanocomposite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(1):31 – 37, 1998.
- [60] J. Zygmuntowicz, B. Bulski, J. Szymańska, P. Piotrkiewicz, and W. Kaszuwara. Characterization of the alumina oxide, copper and nickel powders and their processing intended for fabrication of the novel hybrid composite: A comparative study. *Materialwiss. Werkstofftech*, 52:379–391, 2021.
- [61] T. Sekino and K. Niihara. Microstructural characteristics and mechanical properties for  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$  nanocomposites. *Nanostruct. Mater.*, 6:663–666, 1995.
- [62] G. de Portu, S. Guicciardi, C. Melandri and F. Monteverde. Wear behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$  composites. *Wear*, 262(11–12):1346 – 1352, 2007.
- [63] A. Chakraborty, S.V. Kamat, R. Mitra, and K.K. Ray. Effect of  $\text{MoSi}_2$  and Nb reinforcements on mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix composites. *J. Mater. Sci.*, 35(15):3827–3835, 2000.
- [64] J. Rodríguez García, E. Rocha Rangel, C. Callesarriaga, E. Refugio García, R. López García, and A. Maldonado Reyes. Effect of titanium particles on the microstructure and mechanical properties of alumina matrix composites. *Ceramics-Silikáty*, 65(1):83–89, 2021.
- [65] P.P. Piotrkiewicz, J. Zygmuntowicz, A. Miazga, J. Szymanska, M. Wachowski, and W. Kaszuwara. The influence of metal phase composition on microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$  ceramic metal composites. *Processing and Application of Ceramics*, 14(3):251–159, 2020.
- [66] J. Zygmuntowicz, M. Wachowski, P. Piotrkiewicz, and W. Kaszuwara. Effect of the powder consolidation method type on the microstructure and selected properties  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$  composites. *Arch. Metall. Mater.*, 65(2):967–974, 2020.
- [67] T.B. Lewis and L.E. Nielsen. Dynamic mechanical properties of particulate filled composites, *Journal of Applied Polymer Science* 14 (6):1449–1471, 1970.
- [68] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition, 1980.
- [69] Y. Sato and J. Furukawa. A Molecular Theory of Filler Reinforcement Based upon the Conception of Internal Deformation (A Rough Approximation of the Internal Deformation), *Rubber Chemistry and Technology*, 36 (4): 1081–1106, 1963.
- [70] W.J. Arbogast and P.J. Hartley, *Proceedings of the Fifth International Conference on Trends in Welding Research*, Pine Mountain, GA, USA, June 1–5, 54, 1998.
- [71] Κ. Α. Χαριτίδης, Σημειώσεις μαθήματος: Δομή και μηχανικές ιδιότητες υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2013.
- [72] M. Aldridge and J.A Yeomans. The thermal shock behaviour of ductile particle toughened alumina composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:1769 – 1775, 1999.
- [73] R. Hill. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids*, 11:357 – 372, 1963.
- [74] C.J.R. Verbeek. The influence of interfacial adhesion, particle size and size

distribution on the predicted mechanical properties of particulate thermoplastic composites. *Mater. Lett.*, 57(13-14):1919–1924, 2003.

[75] T.J. Hirsch. Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate. *J. Am. Concrete Inst*, 59:427–452, 1962.

[76] S. Minami M. Takayanagi, S. Uemura. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, 5(1):113–122, 1964.

[77] B. Paul. *Trans. Am. Inst. Mech. Eng*, 36:218–, 1960.

[78] U.J. Counto. The effect of the elastic modulus of the aggregate on the elastic modulus, creep and creep recovery of concrete. *Mag. Concr. Res.*, 16:129–138, 1964.

[79] O. Ishai and L.J. Cohen. Elastic properties of filled and porous epoxy composites. *Int. J. Mech. Sci.*, 9:539–546, 1967.

[80] J.C. Halpin. Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites *J. Compos. Mater.*, 3:732–734, 1969.

[81] M. Aldridge. Aspects of the Processing, Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviour of a Ductile Particle Toughened Alumina. PhD thesis, University of Surrey, 1996.

[82] G.D. Spathis, E.P. Sideridis, and P.S. Theocaris. Adhesion efficiency and volume fraction of the boundary interphase in metal-filled epoxies. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 1(4):195 – 201, 1981.

[83] E. Sideridis. The dynamic moduli of particulate-filled polymers as defined by the concept of interphase. *Compos. Sci. Technol.*, 27(4):305 – 332, 1986.

[84] E. Sideridis, P. S. Theocaris and G. C. Papanicolaou. The elastic modulus of particulate composites using the concept of a mesophase. *Rheol. Acta*, 25(4):350–358, 1986.

[85] S. Saber-Samandari and A. Afaghi-Khatibi. Evaluation of elastic modulus of polymer matrix nanocomposites. *Polym. Compos.*, 28(3):405–411, 2007.

[86] X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang, and B.Z. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 42:983–993, 2002.

[87] X. Yao, Z. Huang, L. Chen, D. Jiang, S. Tan, D. Michel, G. Wang, L. Mazerolles, and J.L. Pastol.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$  composites densified by spark plasma sintering. *Mat. Let.* 59:2314 – 2318, 2005.

[88] D.T. Ellerby and R.E. Loehman.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni composites with high strength and fracture toughness. *J. Am. Ceram. Soc*, 83(5):1279 – 1280, 2000.

[89] E. Lucchini, S. Lo Casto, and O. Sbaizero. The performance of molybdenum toughened alumina cutting tools in turning a particulate metal matrix composite. *Mat. Sci. and Eng.*, A357:369–375, 2003.

[90] J.L. Guichard, O. Tillement, and A. Mocellin. Alumina–chromium cermets by hot pressing of nanocomposite powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18:1743 – 1752, 1998.

[91] L. Wang, J.L. Shi, M.T. Lin, H.R. Chen, and D.S. Yan. The thermal shock behavior of alumina-copper composite. *Materials Research Bulletin*, 36:925 – 932, 2001.

[92] P.A. Trusty and J.A. Yeomans. The toughening of alumina with iron: Effects of iron distribution on fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 17:495 – 504, 1997.

- [93] M. Aldridge and J.A. Yeomans. The thermal shock behaviour of ductile particle toughened alumina composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:1769 – 1775, 1998.
- [94] Σωτηρόπουλος, Ι., Θεωρητική και πειραματική μελέτη της αντοχής και δυσκαμψίας κοκκωδών συνθέτων υλικών υπό κανονικές και συνθήκες υδροαπορρόφησης, Διπλωματική εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας μηχανικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2018.
- [95] G. Bao and C.Y. Hui. Effects of interface debonding on the toughness of ductile particle reinforced ceramics. *Int. J. Solids Structures*, 26:631–642, 1990.
- [96] J. Tirosh and A.S. Tetelman. Fracture conditions of a crack approaching a disturbance. *International Journal of Fracture*, 12:187–199, 1976.
- [97] V.D. Krstic. On the fracture of brittle-matrix/ductile-particle composites. *Philosophical Magazine A*, 48:695–708, 1983.
- [98] M.F. Ashby, F. J. Blunt and M. Bannister. Flow characteristics of highly constrained metal wires. *Acta Metall.*, 37(7):1847 – 1857, 1989.
- [99] L.S. Sigl, P.A. Mataga, B.J. Dalgleish, R.M. McMeeking, and A.G. Evans. On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase. *Acta metall.*, 36:945–953, 1988.
- [100] A.A. Rubinstein and P. Wang. The fracture toughness of a particulate-reinforced brittle matrix. *J. Mech. Phy. Solids*, 46(7):1139 – 1154, 1998.
- [101] J.A. Yeomans. Ductile particle ceramic matrix composites - scientific curiosities or engineering materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(7):1543 – 1550, 2008.
- [102] K.T. Faber and A.G. Evans. Crack deflection processes - I. theory. *Acta Metall.*, 31(4):565 – 576, 1983.
- [103] K.T. Faber and A.G. Evans. Crack deflection processes - II. experiment. *Acta Metall.*, 31(4):577 – 584, 1983.
- [104] G. Pezzotti. On the actual contribution of crack deflection in toughening platelet reinforced brittle-matrix composites. *Acta metall. mater.*, 41(6):1825 – 1839, 1993.
- [105] D.E. Aldrich and M.J. Edirisinghe. Addition of copper particles to an alumina matrix. *Journal of Materials Science Letters*, 17:965–967, 1998.
- [106] J. Selsing. Internal stresses in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(8):419–419, 1961.
- [107] Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi, H. S. Yoon. Toughening of a particulate reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5):1382–1391, 1990.
- [108] G. Le Roy, J. D. Embury, G. Edwards and M. F. Ashby. A model of ductile fracture based on the nucleation and growth of voids. *Acta Metall.*, 29(8):1509 – 1522, 1981.
- [109] V.D. Krstic and M.D. Vlajic. Conditions for spontaneous cracking of a brittle matrix due to the presence of thermoelastic stresses. *Acta metall.*, 31:139–144, 1983.
- [110] A.G. Evans and K.T. Faber. Toughening of ceramics by circumferential micro-cracking. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(7):394–398, 1981.
- [111] R.W. Davidge and T.J. Green. The strength of two-phase ceramic/glass materials. *J. Mater. Sci.*, 3(6):629–634, 1968.

- [112] Donald R. Uhlmann W. David Kingery, H. K. Bowen. Introduction to ceramics, 2nd Edition.
- [113] F. Gao and T. Wang. Apparent fracture energy of brittle materials by branching of crack and micropore. J. Mater. Sci. Lett., 9(12):1409–1411, 1990.
- [114] F.F. Lange. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. Philos. Mag., pages 983–992, 1970.
- [115] A.G. Evans. The strength of brittle materials containing second phase dispersions Philos. Mag., 26:1327–1344, 1972.
- [116] D.J. Green. Fracture toughness predictions for crack bowing in brittle particulate composites. J. Am. Ceram. Soc., 66(1):C-4–C-5, 1983.
- [117] R.M. McMeeking and A.G. Evans. Mechanics of transformation-toughening in brittle materials. J. Am. Ceram. Soc., 65(5):242–246, 1982.
- [118] A.E. Giannakopoulos and K. Breder. Synergism of toughening mechanisms in whisker-reinforced ceramic-matrix composites. J. Am. Ceram. Soc., 74(1):194–202, 1991.
- [119] M. Bengisu, O. T. Inal and O. Tosyali. On whisker toughening in ceramic materials. Acta Metall. Mater., 39(11):2509 – 2517, 1991.
- [120] J. Rodel. Interaction between crack deflection and crack bridging. J. Eur. Ceram. Soc., 10(3):143 – 150, 1992.
- [121] J.C. Amazigo and B. Budiansky. Interaction of particulate and transformation toughening. J. Mech. Phys. Solids, 36(5):581 – 595, 1988.
- [122] B. Budiansky, J.C. Amazigo, and A.G. Evans. Small-scale crack bridging and the fracture toughness of particulate-reinforced ceramics. J. Mech. Phys. Solids, 36(2):167 – 187, 1988.
- [123] H. Tan and W. Yang. Toughening mechanisms of nano-composite ceramics. Mechanics of Materials, 30:111–123, 1998.
- [124] K. Niihara. New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites. J. Ceram. Soc. Jpn., 99:974–982, 1991.
- [125] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter. On the validity of the Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials. Scripta Metall, 23:1679-1684, 1989.
- [126] Y. Wang, M. Cehn, F. Zhou, E. Ma. High tensile ductility in a nanostructured metal. Nature, 419:912-915, 2002.
- [127] S. Veprek. The search for novel superhard materials. J Vac Sci Technol A, 17 (5):2401-2420, 1999.
- [128] Vickers Hardness of the Elements. <http://periodictable.com/Properties/A/VickersHardness.html>. [Online; accessed 2018].
- [129] S-C. Wang and W-C.J. Wei, Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with Mo particulates, II. Densification and mechanical properties, Nanostructured Materials 10(6): 983 –1000, 1998.
- [130] Y. Ji, and J. A. Yeomans, Microstructure and mechanical properties of chromium and chromium/nickel particulate reinforced alumina ceramics, Journal of Materials Science 37(24): 5229–5236, 2002.





## Βιογραφικά Στοιχεία

Ο Κωνσταντίνος Ρώσιος γεννήθηκε στις 05/11/1988 στην Λαμία. Πήγε στο Πειραματικό Γυμνάσιο Λαμίας και στη συνέχεια στο 4ο Λύκειο Λαμίας.

Μπήκε στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης το 2007.

Από το 2017 δουλεύει ως εργοδηγός και επιβλέπων σε εργασίες ανακαινίσεων και κατασκευών στην εταιρία ΡΩΣΙΟΣ & ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ και σαν εξωτερικός συνεργάτης στην εταιρία VECTOR ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΙΟΛΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ Κ ΕΠΕΝΔΥΣΕΩΝ.