

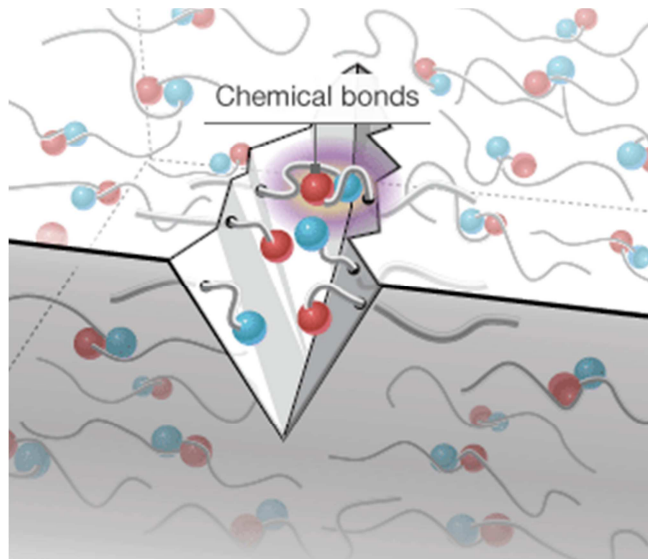
Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης

Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών

Τμήμα Μηχανολογίας

## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΥΤΟΕΠΙΣΚΕΥΑΖΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ



Φοιτητής: Καστρούνης Σταμάτης

Καθηγητής: Σαββάκης Κώστας

Ιούνιος 2014

## **ΑΥΤΟΕΠΙΣΚΕΥΑΖΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ**

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία γίνεται μελέτη πάνω στα αυτοεπισκευαζόμενα υλικά. Τα αυτοεπισκευαζόμενα υλικά είναι μια κατηγορία των έξυπνων υλικών που κατά το σχεδιασμό τους έχουν ενσωματώσει τη δομική ικανότητα επιδιόρθωσης βλαβών που προκαλούνται με τη πάροδο του χρόνου από μηχανικές καταπονήσεις κατά τη χρήση τους. Η έμπνευση της νέας αυτής τεχνολογίας προέρχεται από βιολογικά συστήματα (πχ βιολογικοί ιστοί ,κόκαλα ) τα οποία έχουν την ικανότητα να αυτοεπουλώνονται και να επιδιορθώνονται μετά από τραυματισμό.

Οι επιστήμονες των υλικών δείχνουν αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ενσωμάτωση αυτοθεραπευτικών ιδιοτήτων που είναι εμπνευσμένες από τη ζωή, στα οργανικά συστήματα. Η ενσωμάτωση αυτό-θεραπευόμενων χαρακτηριστικών σε χυτά μέταλλα μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα τους να λειτουργούν για μεγαλύτερες περιόδους. Σε αυτή την έρευνα, αναλύονται τα αποθεραπευόμενα συστήματα και ερευνάται ενδεχόμενη αυτοθεραπεία σε χυτά μέταλλα. Μία μέθοδος για να πάρουμε αυτόθεραπευόμενες χυτεύσεις προκύπτει με την ενσωμάτωση ενισχύσεων κραμάτων μνήμης σχήματος (SMA). Το κλείσιμο των ρωγμών θα γίνεται μέσα από τον συνδυασμό της δύναμης συσφίξεως που ασκείται από τα σύρματα SMA και την μερική τήξη της μήτρας. Η διήθηση με πίεση των σωματιδίων NiTi με την συγκολλητική ουσία, εξετάζεται σαν βιώσιμη μέθοδος για σύνθεση αυτοθεραπευόμενων χυτών υλικών. Ένας άλλος προτεινόμενος μηχανισμός είναι να ενσωματώσουμε ένα κράμα με χαμηλό σημείο τήξης μέσα σε κενές μικροκάψουλες οι οποίες βυθίζονται σε ένα κράμα υψηλής τήξης. Μία αναπτυσσόμενη ρωγμή σπάει την μικροκάψουλα, επιτρέποντας στο χαμηλής τήξης κράμα να υγροποιηθεί και να ρεύσει μέσα στην ρωγμή. Επίσης εξετάζονται ενδοδενδριτικά ευτηκτικά υγρά σαν πιθανές θεραπευτικές ουσίες που παράγονται επί τόπου για να σφραγίσουν τα κενά.

**Λέξεις κλειδιά:** αυτοθεραπευόμενο χυτευτό μεταλλικό τεμάχιο, CFD, Νιτινόλη, συγκολλητική ουσία, βιομιμητική

## Abstract

This thesis is a study on the self-repairing materials . The self-repairing materials are a class of smart materials in their design have incorporated the ability to repair structural damage caused by the passage of time from mechanical stress during use . The inspiration of this new technology derived from biological systems ( e.g., biological tissues , bone ) which have the ability to be repaired and aftoepoulonontai after injury .

The materials scientists are increasingly interested in integrating properties cure itself is inspired by life in the organic systems . Incorporating self-characteristics in the treated molten metals can improve their ability to operate for longer periods . In this research , analyzed apotherapefomena systems and investigated possible self-medication in cast metals . A method for self-healing to take moldings obtained by integrating aid shape memory alloy (SMA). The closure of cracks will be through a combination of clamping force exerted by the SMA wires and the partial melting of the matrix. The pressure filtration of particles NiTi with adhesive, considered as a viable method for synthesizing self-healing castings . Another proposed mechanism is to incorporate an alloy with a low melting point into blank microcapsules which were immersed in a high melting alloy . A growing crack breaks the microcapsule , allowing the low- melting alloy to liquefy and flow into the crack . Also examined endodendritika eutectic liquid as possible therapeutic substances produced on the spot to seal the gaps. Is a computing simulating fluid dynamics , which indicates the type of cracking that may be treated in a system of hollow Microtubes containing a therapeutic substance , embedded in a metal matrix.

**Keywords** : self-healing cast metal piece , CFD, Nitinol , adhesive, biomimetics

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
i. Αντικείμενο Μελέτης.....	11
ii. Στόχος.....	16
iii. Μεθοδολογία.....	16
1. ΕΥΦΥΗ ΥΛΙΚΑ .....	18
Εισαγωγή .....	18
1.1 Ορισμός.....	18
1.2 Ιδιότητες Ευφύων υλικών .....	18
1.2.1 Μεταβολή Ιδιότητας.....	21
1.2.2 Ανταλλαγή Ενέργειας .....	21
1.2.3 Αναστρεψιμότητα - Κατευθυντήρια Γραμμή.....	22
1.2.4 Μέγεθος - Θέση.....	22
1.3 Κατηγορίες.....	23
1.3.1 Κράματα με Μνήμης Σχήματος.....	24
1.3.2 Ηλεκτρορολογικά Ρευστά.....	26
1.4 Λειτουργία Ευφύων Συστημάτων.....	28
2. ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	31
Εισαγωγή .....	31
2.1 Θερμοδυναμική στην Αυτοθεραπεία .....	31
2.2 Η Εντροπία ενός Ιεραρχικού Συστήματος.....	32
2.3 Θερμοδυναμικές Δυνάμεις που οδηγούν στην Αποκατάσταση.....	35
2.4 Αποδόμηση Επαγόμενης Τριβής.....	39
2.5 Βελτιστοποίηση της θεραπείας .....	42

2.6	Αποθεραπευόμενα Μεταλλικά Συστήματα .....	45
2.7	Πρόληψη ζημιών από καθίζηση σε κράματα μικρής ηλικίας .....	48
2.8	Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με Κράματα Μνήμης Σχήματος .....	53
2.9	Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με την Αυτοθεραπευτική ουσία .....	59
2.10	Μελλοντικές Προσεγγίσεις .....	65
3.	ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΩΝ ΧΥΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	70
3.1	Χυτά Μέταλλα .....	70
3.2	Εργασίες στο UWM.....	74
3.3	Θεραπευτικά Συστήματα βασισμένα σε Κράμα Μνήμης Σχήματος...	74
3.4	Ευτηκτικό Θεραπευτικό Σύστημα.....	75
3.5	Κοίλες Ενισχύσεις που περιέχουν Θεραπευτικό Κράμα Χαμηλού Σημείου Τήξης .....	76
3.6	Υπολογιστική Προσομοίωση.....	78
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	86
	Προτάσεις για Μετέπειτα Έρευνα .....	92
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

## Ευρετήριο Εικόνων

<b>Εικόνα 1</b> FF Ρευστό υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου δημιουργεί το τρισδιάστατο σχήμα της εικόνας .....	27
<b>Εικόνα 2</b> Δημιουργία αλυσίδων στα MR ρευστά .....	27
<b>Εικόνα 3</b> Θερμοδυναμική της αυτοθεραπείας. Διάγραμμα της διαδικασίας αυτοθεραπείας.....	37
<b>Εικόνα 4</b> Η τριβή και ο φυσιολογικός βαθμός ελευθερίας. Η εισαγωγή του φυσιολογικού βαθμού ελευθερίας, $\gamma$ , καθιστά πιθανό να θεωρήσουμε την τριβή του Κουλόμπ σαν περιορισμένη περίπτωση της ιξώδους τριβής και να την συμπεριλάβουμε στο γραμμικό σχήμα του Onsager.....	40
<b>Εικόνα 5</b> (α) Πρότυπο διάγραμμα φάσης ενός κράματος με ικανότητα καθίζησης, (b) δυναμική καθίζηση ενός μικρού ηλικιακά κράματος Al-Cu-Mg-Ag ακολουθώντας 500h ερπυσμό στα 300 MPa και 150 <sup>0</sup> C (Lumley 2007), (c) καμπύλες ερπυσμού (από τον Lamley, 2007).....	51
<b>Εικόνα 6</b> Μεταβολές ενέργειας σε κράμα μνήμης σχήματος. Απώλειες ενέργειας συμβαίνουν κατά την παραμόρφωση στην κατάσταση μαρτενσίτη. Όμως, η ενέργεια παραμόρφωσης αποκαθίσταται όταν λαμβάνει χώρα η φάση μετάβασης σε ωστενίτη. ....	55
<b>Εικόνα 7</b> Διάγραμμα παραμόρφωσης-πίεσης για θερμο-επεξεργασμένο Sn – 13 at.% Bi proof-of-concept matrix με 1% κλάσμα όγκου SMA μικροσυρμάτων (a) πριν και (b) μετά την αποκατάσταση (Manuel 2009) .....	56
<b>Εικόνα 8</b> Οπτικά μικρογραφήματα θρυμματισμένου Sn -13 at.% Bi proof-of-concept σύνθετης ουσίας (a) πριν και (b) μετά την θεραπεία. Είναι εμφανές ότι η σύνθετη ουσία μπόρεσε να θεραπεύσει μια μακροσκοπική ρωγμάτωση manuel 2009).....	56

<b>Εικόνα 9</b> Σύγκριση Καμπυλών πίεσης-παραμόρφωσης για το θερμο-επεξεργασμένο ευτηκτικό με βάση το Mg, και θερμο-επεξεργασμένο με βάση το Mg κράμα μήτρας και μήτρα με βάση κράμα και σύνθετα (1%) κράματα (Manuel 2009).....	57
<b>Εικόνα 10</b> Σπασμένο αυτό-θεραπευόμενο σύνθετο κράματος με βάση το Mg (a) πριν και (b) μετά την θεραπεία (Manuel 2009) .....	58
<b>Εικόνα 11</b> Εμπρόσθια όψη του αυτόθεραπευόμενου σύνθετου υλικού (Nosonovsky et al. 2009) .....	60
<b>Εικόνα 12</b> (α) Σύνθετο υλικό αυτοθεραπείας με οπή (πάνω) και η σφραγισμένη ωπή μετά την θερμότητα (χαμηλότερα). (β) πριν και μετά τη «θεραπεία» των δειγμάτων. (γ) ο σύνδεσμος μεταξύ Al1206 και της συγκολλητικής ουσίας μετά την «θεραπεία». (δ) μικροδομή του σύνθετου υλικού που αποκαταστάθηκε (SEM). (ε) διεπιφάνεια ανάμεσα σε Al1206 και συγκολλητικής ουσίας μετά την «θεραπεία» (SEM) (Lucci et al. 2008b).....	64
<b>Εικόνα 13</b> Αυτοθεραπεία σε σύνθετο ενισχυμένο με SMA .....	70
<b>Εικόνα 14</b> Οπτικές μικρογραφίες ενός Sn – 13% για εξακρίβωση των δυνατοτήτων του: αριστερά) πριν την θραύση, δεξιά) μετά την θεραπεία.....	72
<b>Εικόνα 15</b> Οπτική μικροσκοπία τυχαία προσδιορισμένων NiTi ινών σε μία Sn – 20%Bi μήτρα κατασκευασμένη στο UWM. Μεγέθυνση 50x .....	75
<b>Εικόνα 16</b> SEM εικόνα ενός μικρομπαλονιού αλουμινίου γεμισμένο με Sn-Bi ευτηκτικό. Προσέξτε τη ρωγμή στο πλάι, η οποία επιτρέπει στο Sn-Bi ευτηκτικό να γεμίσει το μπαλόνι κατά την διήθηση, και στο Sn-Bi ορατό ευτηκτικό έσα στο μπαλόνι.....	77
<b>Εικόνα 17</b> Οπτική μικροσκοπία οδοντωτής κοπτικής δέσμης α) Sn – 0.7%Cu μήτρας χύτευσης που δείχνει μικρομπαλόνια αλουμινίου που περιέχουν Sn-Bi	



ευτηκτικό β) Μικρά μικρομπαλόνια αλουμινίου που περιέχουν Sn – Bi ευτηκτικό. Και στις δύο εικόνες η μεγέθυνση είναι 50x.....77

**Εικόνα 18** Μικροσλήνες από ανθρακικές ίνες ενσωματωμένοι σε χύτευμα συγκολλητικού κράματος .....78

**Εικόνα 19** Σύνθετο αυτοθεραπευτικό υλικό για πρότυπη προσομοίωση, χρησιμοποιείται μη δομημένο πλέγμα για την προσομοίωση με μία ρωγμή σε ένα από τα τοιχώματα..... 80

**Εικόνα 20** Ο όγκος της θεραπευτικής ουσίας μέσα και έξω από τη ρωγμή. Το «1» αντιπροσωπεύει 100% της θεραπευτικής ουσίας: α) η ρωγμή με προσανατολισμό με τη φορά της βαρύτητας, δεν έρρευσε καθόλου υγρό από την δεξαμενή στη ρωγμή β) η ρωγμή με προσανατολισμό ενάντια στη φορά της βαρύτητας, ρευστή θεραπευτική ουσία γέμισε εντελώς την ρωγμή..... 82

**Εικόνα 21** Αποτέλεσμα του όγκου και της στερεοποίησης της θεραπευτικής ουσίας μετά την προσομοίωση για ρωγμή 0.25mm ενάντια στην βαρύτητα α) υγρή θεραπευτική ουσία γέμισε μερικώς τη ρωγμή β) η υγρή θεραπευτική ουσία στερεοποιήθηκε και έκλεισε μερικώς την ρωγμή..... 83

**Εικόνα 22** Όγκος και στερεοποίηση του θεραπευτικού υγρού μετά την προσομοίωση για 0.25mm στις 300 ενάντια στη βαρύτητα: α) η υγρή θεραπευτική ουσία γέμισε μερικώς την ρωγμή β) το υγρό στερεοποιήθηκε και έκλεισε μερικώς την ρωγμή..... 84

**Εικόνα 23** Αποτέλεσμα του όγκου και της στερεοποίησης του θεραπευτικού υγρού μετά από προσομοίωση για 0.25mm και 600 με τη φορά της βαρύτητας α) η υγρή θεραπευτική ουσία έρρευσε στην ρωγμή β) το θεραπευτικό υγρό έκλεισε μερικώς την ρωγμή..... 84

**Εικόνα 24** α) Ο όγκος της υγρής θεραπευτικής ουσίας έχει προσανατολισμό με την φορά της βαρύτητας. Β) Ο όγκος της υγρής θεραπευτικής ουσίας έχει προσανατολισμό ενάντια στην φορά της βαρύτητας..... 85

**Εικόνα 25** Η έννοια της αυτόνομης ίασης: Μια θεραπευτική ουσία σε μικροκάψουλες εσωκλείεται σε μία μήτρα διογκωμένου σύνθετου υλικού που περιέχει έναν καταλύτη ικανό να πολυμερίσει την θεραπευτική ουσία. i), Σχηματίζονται ρωγμές στη μήτρα οποτεδήποτε σημειώνεται βλάβη ii), η ρωγμή σπάει τις μικροκάψουλες, απελευθερώνοντας την θεραπευτική ουσία στη ρωγμή εντός επιπέδου μέσω τριχοειδικής δράσης iii), η θεραπευτική ουσία έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, ενεργοποιώντας τον πολυμερισμό ο οποίος κλείνει τις ρωγμές.....89

**Εικόνα 26** Τοποθέτηση ρητίνης και λεπτών ινών σκληρυντικής αυτοθεραπευτικής ουσίας αναμεμειγμένης με ένα πλέγμα υαλικών ινών με κλίση  $90^{\circ}$ , μέσα στο πακτωμένο 16άρι πλέγμα σύνθετου πολυστρωματικού υλικού. ....90

Στα πλαίσια απόκτησης του τίτλου σπουδών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης του τμήματος Μηχανολόγων οι σπουδαστές του ιδρύματος καλούνται να συντάξουν μια πτυχιακή μελέτη. Μέσα από αυτό το πόνημα μας δίνεται η δυνατότητα να εμβαθύνουμε τις γνώσεις μας σχετικά με εξειδικευμένα ζητήματα της επιστήμης του Μηχανολόγου. Η παρούσα μελέτη πραγματεύεται το ζήτημα των αυτοεπιδιορθούμενων υλικών, μια κατηγορία υλικών που κατατάσσεται στα ευφυή υλικά. Η μελέτη διήρκησε εννέα μήνες.

### **i. Αντικείμενο Μελέτης**

Οι ζωντανοί οργανισμοί εκ φύσεως αντεπεξέρχονται στις αλλαγές του περιβάλλοντος, αναπτύσσοντας μηχανισμούς που τους βοηθούν να προσαρμόζονται στις μεταβολές στη θερμοκρασία, την πίεση, το pH, το φως όπως και την παρουσία άλλων συμβιωτικών οργανισμών. Ήδη από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα οι επιστήμονες ερευνούν την παραγωγή υλικών που να μιμούνται αυτές τις συμπεριφορές.

Τα φυσικά οργανικά υλικά, όπως αυτά που συνθέτουν το δέρμα των ζώων είναι πολύ πιο δυναμικά και πολύπλοκα από τα καθιερωμένα συνθετικά υλικά. Ακόμη κι «έξυπνα υλικά», όπως οι μαγνήτες μιας ηλεκτρικής κιθάρας που μετατρέπουν την πίεση από τις δονήσεις των χορδών σε ηλεκτρικό σήμα, τυπικά αντιδρούν σε μία πολύ συγκεκριμένη μεταβολή στο περιβάλλον τους και δεν μπορούν να ρυθμιστούν αυτόματα. Τα υλικά που αντιδρούν στις μεταβολές του περιβάλλοντός τους και λειτουργούν έτσι ώστε οι χημικές μεταβολές στο εσωτερικό τους να ρυθμίζονται αυτόματα, προσομοιώνοντας τον τρόπο με τον οποίο λειτουργούν οι βιολογικοί μηχανισμοί ονομάζονται ευφυή.

Τα αυτοθεραπευόμενα ανόργανα υλικά ή συστήματα υλικών αποτελούν ένα καινοτόμο πεδίο της επιστήμης υλικών το οποίο εμφανίστηκε σχετικά πρόσφατα και αναπτύσσεται ταχύτατα. Η αυτοθεραπεία στα βιολογικά

αντικείμενα είναι πηγή έμπνευσης σε αυτό το νέο πεδίο έρευνας. Οι περισσότεροι ζωντανοί ιστοί και οργανισμοί έχουν την ικανότητα να αυτοθεραπεύονται, δεδομένης μίας μέτριας, μειωμένης βλάβης. Για παράδειγμα, μετά από ένα κόψιμο, το αίμα ρέει στην πληγή και πήζει, καλύπτοντας την βλάβη, και επιτρέποντας στο δέρμα να αυτοθεραπευτεί (Burgess 2002). Ένα ράγισμα στα κόκκαλα επιδιορθώνεται χάρη στην αναγέννηση του οστικού υλικού. Όμως, τα περισσότερα υλικά μηχανικής με τον καιρό φθείρονται ανεπανόρθωτα εξαιτίας της φθοράς, ευθραυστότητας, της κόπωσης, ερπυσμού και άλλων μορφών αποδόμησης, η οποία περιορίζει την ζωή διάφορων συστατικών και μερικές φορές προκαλεί ανεπανόρθωτη ζημιά. Θα ήταν άκρως θεμιτό να εφαρμόσουμε την ικανότητα αυτοθεραπείας σε ανόργανα υλικά, έτσι ώστε όταν αυτά τα υλικά σπάνε ή καταστρέφονται, να ενεργοποιούταν μία θεραπευτική ουσία και να έρρεε στην κατεστραμμένη περιοχή ώστε να θεραπεύσει τη ζημιά, σφραγίζοντας ουσιαστικά τις ρωγμές. Ενώ το ανόργανο σύστημα δεν θα μπορούσε να δημιουργήσει πανομοιότυπα νέα υλικά ώστε να αντικαταστήσει την κατεστραμμένη περιοχή, η λειτουργία της αυτοθεραπείας θα μπορούσε να παρέχει καινούρια υλικά στην κατεστραμμένη περιοχή, παρόμοια με τον τρόπο με τον οποίο μία πληγή στο δέρμα καταλήγει στο σχηματισμό ουλής.

Καθώς τα συστήματα μηχανικής γίνονται ολοένα και πιο πολύπλοκα και μιμούνται περισσότερο χαρακτηριστικά των βιολογικών συστημάτων μπορούμε να καταλάβουμε πολλές νέες ευεργετικές έννοιες . Δίνεται έμφαση στο γεγονός ότι οι θεραπευτικοί βιολογικοί οργανισμοί είναι αρκετά περίπλοκοι και συχνά εμπλέκουν πολλούς παράγοντες οι οποίοι δρουν παράλληλα. Οι επιστήμονες των υλικών οι οποίοι δουλεύουν πάνω στην ανάπτυξη των αυτοθεραπευόμενων υλικών, κατανοούν ολοένα και περισσότερο ότι δεν μπορούν να δανειστούν τους θεραπευτικούς βιολογικούς μηχανισμούς κατευθείαν από τεχνητά υλικά. Παραδείγματος χάριν, ο (Van Der Zwaag, 2009) αναφέρει ότι «ενώ η Φύση έχει δείξει τεράστια ποικιλότητα στις μικροδομές και μικροδομικά συστήματα, και κατά συνέπεια έχει δείξει ευρεία ποικιλότητα στους θεραπευτικούς μηχανισμούς, θα ήταν λάθος να προσπαθήσουμε να αντιγράψουμε με άμεσο τρόπο αυτούς τους θεραπευτικούς μηχανισμούς σε τεχνητά μηχανικά υλικά. Τα υλικά της

μηχανικής έχουν τα δικά τους χαρακτηριστικά και στον σχεδιασμό αυτοθεραπευτικής συμπεριφοράς τέτοιων υλικών, ο ενδογενής ή φυσικός τους χαρακτήρας θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη». Γι' αυτό το λόγο, προτιμάμε να μιλάμε για βιο-εμπνευσμένα παρά για βιομιμητικά αυτοθεραπευόμενα υλικά.

Μέχρι σήμερα η αυτοθεραπεία έχει εφαρμοστεί με μεγαλύτερη επιτυχία στα πολυμερή, και αυτό οφείλεται στις σχετικά μεγάλες ταχύτητες διάχυσης εξαιτίας των διαμοριακών δεσμών. Ένας τρόπος για να δημιουργήσουμε αυτοθεραπευόμενα πολυμερή είναι να χρησιμοποιήσουμε θερμοσκληραινόμενα πολυμερή, που έχουν την ικανότητα να θεραπεύουν (σκλήρυνση μέσω δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ μοριακών αλυσίδων στα πολυμερή), όπως για παράδειγμα τα εποξυ θερμοσκληραινόμενα πολυμερή. Τα πολυμερή με δεσμούς C-O-N- δημιουργούνται από την αντίδραση της εποξεικής ρητίνης με σκληρυντικό πολυαμίνης. Τα πολυμερή αυτά μπορεί να λειτουργήσουν σαν θεραπευτική/επανορθωτική ουσία η οποία αποθηκεύεται μέσα σε εύθραυστες, αδρανείς, λεπτού τοιχώματος μικροκάψουλες, ενσωματωμένες στη μήτρα μαζί με έναν καταλύτη ή σκληρυντικό (επίσης ενσωματωμένο στη μήτρα, αλλά ξεχωριστό από το τελευταίο). Όταν μια ρωγμή πολλαπλασιάζεται, οι κάψουλες σπάνε και η επανορθωτική ουσία απελευθερώνεται και προωθείται μέσα στη ρωγμή εξαιτίας της τριχοειδούς ιδιότητας της. Έπειτα, η επανορθωτική ουσία αναμειγνύεται με τον καταλύτη που είναι ενσωματωμένος στη μήτρα, ο οποίος πυροδοτεί την διαδικτυωτή αντίδραση και την σκλήρυνση του εποξεικών μοριακών αλυσίδων που σφραγίζει τη ρωγμή. Μία διαφορετική προσέγγιση αφορά θερμοπλαστικά πολυμερή, με ποικίλους τρόπους ενσωμάτωσης της δραστικής ουσίας στο υλικό. Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση, συχνά απαιτείται θερμότητα για να ξεκινήσει η επανόρθωση, καθώς τα θερμοπλαστικά μαλακώνουν και ρευστοποιούνται με την αυξανόμενη θερμοκρασία.

Εκτός από τα πολυμερή, τα κεραμικά αυτοθεραπευόμενα υλικά αναπτύσσονται, με έμφαση στα σύνθετα σκυροδέματος. Για παράδειγμα, ένα σύνθετο σκυροδέμα παράχθηκε με κοίλα υοαλονίματα, περιέχοντας ένα στεγανοποιητικό, μονωτικό υλικό που στεγνώνει στον αέρα, το οποίο είναι

ενσωματωμένο στο καλούπι του σκυροδέματος. Αυτό το σύνθετο σκυρόδεμα παρουσίασε την αυτοθεραπευόμενη συμπεριφορά αλλά παρουσίασε σημαντική (10-40%) απώλεια σκληρότητας συγκριτικά με πρότυπο σκυρόδεμα, εξαιτίας των ινών. Αυτή είναι κλασσική περίπτωση, όταν ψάχνουμε ένα συμβιβασμό μεταξύ μηχανικών ιδιοτήτων και αυτοθεραπείας. Σε μία άλλη μελέτη που αφορούσε σε αυτοθεραπευόμενα κεραμικά, οι ερευνητές μελέτησαν την επανορθωτική συμπεριφορά σε ρωγμές και τις μηχανικές ιδιότητες ενός σύνθετου μουλλίτη που σκληραίνεται με εγκλεισμό σε στεγανό δοχείο που περιέχει 15% (κατ' όγκο) νηματοιειδείς κρυστάλους ανθρακοπυρίτιου. Τα αυτοθεραπευόμενα κεραμικά υλικά συχνά χρησιμοποιούν οξειδωτικές αντιδράσεις, επειδή ο όγκος του οξειδίου υπερβαίνει τον όγκο του αρχικού υλικού, και κατά συνέπεια, εξαιτίας του αυξημένου όγκου τους, τα παράγωγα αυτών των αντιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να γεμίσουν μικρότερες ρωγμές. Τα αυτοθεραπευόμενα νανοσυνθετικά συνιστούν ένα άλλο πεδίο έρευνας.

Ο τομέας των αυτοθεραπευόμενων υλικών έχει έρθει στο επίκεντρο της προσοχής μόλις τα τελευταία δέκα χρόνια. Είναι πολύ πιο δύσκολο να επανορθώσει κανείς μεταλλικά υλικά από ότι πολυμερή, καθώς τα μεταλλικά άτομα έχουν ισχυρούς δεσμούς, μικρό όγκο και μικρές ταχύτητες διάχυσης. Αυτή τη στιγμή, υπάρχουν τρεις βασικές κατευθύνσεις οι οποίες έχουν ληφθεί υπόψη στην δημιουργία αυτοθεραπευόμενων μεταλλικών συστημάτων. Πρώτη είναι η δημιουργία ιζημάτων σε ελαττωματικά πεδία τα οποία σταματούν περεταίρω ανάπτυξη μέχρι την αστοχία. Ο Van Der Zwaag (2009) και οι συνεργάτες του ονόμασαν αυτόν τον μηχανισμό «πρόληψη ζημιών», επειδή η ιδέα είναι να προλάβουν τον σχηματισμό κενών λόγω της διάχυσης των ιζημάτων από ένα υπερκορεσμένο στερεό διάλυμα (κράμα). Ο κινητήριος μηχανισμός για την διάχυση είναι η πλεονάζουσα επιφάνεια ενέργειας των μικροσκοπικών κενών και οι ρωγμές που λειτουργούν σαν το κέντρο πυρήνων των ιζημάτων τα οποία παίζουν το ρόλο της θεραπευτικής ουσίας με το να γεμίζουν τα κενά. Ως εκ τούτου, τα νεοσχηματισμένα κενά σφραγίζονται πριν μεγαλώσουν και ελαχιστοποιήσουν τον ερπυσμό και την κόπωση. (Αδαμόπουλος Διονύσιος, Μάιος 2006)

Κατά τη δεύτερη προσέγγιση, ο Olson (1997) και οι συνεργάτες του (Bender και Olson 2008) χρησιμοποίησαν μια άλλη προσέγγιση: ενίσχυση κράματος με μικροΐνες ή σύρματα φτιαγμένα από κράματα μνήμης σχήματος (SMA), όπως για παράδειγμα η νιτινόλη (NiTi). Τα σύρματα κράματος μνημών σχήματος έχουν την ικανότητα να ανακτούν το αρχικό τους σχήμα μετά από κάποια παραμόρφωση που μπορεί να συμβεί αν έχουν θερμανθεί πάνω από συγκεκριμένη, κρίσιμη θερμοκρασία (Wang et al. 2005; Olson and Hartman 1982; Olson et al. 2009). Αν το σύνθετο υποστεί παραμόρφωση λόγω ρωγμής, η θερμότητα του υλικού θα ενεργοποιήσει τα χαρακτηριστικά της αποκατάστασης σχήματος των συρμάτων κράματος μνημών, τα οποία στη συνέχεια συρρικνώνονται ασκώντας δύναμη συμπίεσης στις ρωγμές και τις κλείνουν. (Burgess, 2002)

Η τρίτη προσέγγιση είναι να χρησιμοποιήσουμε μία επανορθωτική ουσία (όπως κράμα με χαμηλή θερμοκρασία τήξεως) ενσωματωμένο σε μία μεταλλική μήτρα, παρόμοια με τον τρόπο που γίνεται με τα πολυμερή. Όμως, το να εγκλωβίσουμε μία επανορθωτική ουσία μέσα σε μεταλλικό υλικό είναι πολύ πιο δύσκολο από ότι στην περίπτωση των πολυμερών. Η επανορθωτική ουσία θα πρέπει να ενθυλακωθεί σε μικροκάψουλες οι οποίες θα λειτουργούν σαν εμπόδια διάχυσης και θα σπάνε όταν μία ρωγμή αναπτύσσεται.. (White, 2001)

Η αυτοθεραπεία μπορεί να θεωρηθεί σαν διαδικασία αυτοργάνωσης η οποία οδηγεί σε ευταξία του υλικού και κατά συνέπεια, μειωμένη εντροπία. Από την πλευρά της θερμοδυναμικής, η αυτοθεραπεία είναι μια διαδικασία εκτός ισορροπίας. Στα περισσότερα αυτοθεραπευόμενα σχήματα, το αυτοθεραπευόμενο υλικό απομακρύνεται από την ισορροπία της θερμοδυναμικής, είτε μόνο του μέσω της διαδικασίας αποδόμησης, είτε από εξωτερική παρέμβαση, όπως θερμότητα. Μετά από αυτό, το σύνθετο σιγά-σιγά ανακτά θερμοδυναμική ισορροπία, και αυτή η διαδικασία αποκατάστασης της ισορροπίας είναι που προκαλεί την θεραπεία. Στις επόμενες ενότητες, θα συζητήσουμε για τις βασικές γενικές αρχές της θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας της αυτοθεραπείας, και θα επικεντρωθούμε στον τρόπο με τον οποίο η λειτουργία της αυτοθεραπείας μπορεί να ενσωματωθεί σε μεταλλικές μήτρες, καθώς και στο πώς διάφορες αναπτυσσόμενες μέθοδοι θα

μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για αυτό τον σκοπό, δίνοντας φυσικά έμφαση στις θερμοδυναμικές πτυχές της αυτοθεραπείας. (Rule, 2007)

## **ii. Στόχος**

Δεδομένου ότι η σχετική ελληνική βιβλιογραφία με το εν λόγω ζήτημα είναι περιορισμένη μέσα από την παρούσα έρευνα προσδοκείται να διευρυνθεί και να αποτελέσει ένα εγχειρίδιο πληροφοριών και συλλογής δεδομένων για τα αυτοεπισκευαζόμενα υλικά.

## **iii. Μεθοδολογία**

Αναφερόμενοι στη μεθοδολογία της παρούσης έρευνας, θα πρέπει να σημειωθεί πως σκοπός της έρευνας είναι η διευκόλυνση της κατανόησης των φαινομένων, η πρόβλεψή τους και η δυνατότητα για τον έλεγχό τους. Σύμφωνα με τον Moully (1970), έρευνα είναι μια διαδικασία που οδηγεί μέσα από προγραμματισμένη συστηματική συλλογή, ανάλυση κι ερμηνεία δεδομένων, στην αξιόπιστη λύση προβλημάτων.

Έτσι, το γενικό πλαίσιο μιας έρευνας περιλαμβάνει τη συλλογή δευτερογενών δεδομένων, ήτοι δεδομένων που έχουν «δημιουργηθεί» από κάποιον άλλον πλην του ερευνητή, χαρακτηριστικό παράδειγμα των οποίων είναι η βιβλιογραφία, καθώς και από τη συλλογή πρωτογενών δεδομένων, ήτοι δεδομένων που έχουν «δημιουργηθεί» από τον ερευνητή. Η παρούσα εργασία θα περιλάβει και τις δύο ανωτέρω μορφές δεδομένων, οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

Η εργασία αναπτύσσεται σε τρία κυρίως κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα ευφυή υλικά καθώς τα αυτοεπιδιορθούμενα υλικά ανήκουν σε αυτήν την οικογένεια νέων υλικών. Στο δεύτερο κεφάλαιο η μελέτη εστιάζει στα αυτοεπισκευαζόμενα υλικά και τις



ιδιότητες, συγκεκριμένα θα εξετάσουμε την θερμοδυναμική της αυτοθεραπείας δίνοντας έμφαση στα μεταλλικά υλικά.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών στα οποία έχουν εισαχθεί ιδιότητες αυτοεπισκευής.

Τέλος στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων ερευνών πάνω στα χυτά μέταλλα και την συμπεριφορά τους όταν τους δίνονται αυτοεπισκευαστικές ιδιότητες.

# 1. ΕΥΦΥΗ ΥΛΙΚΑ

---

## Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στα ευφυή υλικά δεδομένου ότι αποτελούν μια ευρύτερη κατηγορία μέσα στην οποία βρίσκονται τα αυτοεπιδιορθώμενα υλικά. Η ανάλυση περιλαμβάνει τον ορισμό, τις ιδιότητες, της λειτουργίες και τις κατηγορίες των ευφυών υλικών.

### 1.1 Ορισμός

Ανατρέχοντας στην εξελικτική πορεία του ανθρώπου παρατηρούμε πως έχουν υπάρξει ολόκληρες περιόδους με διάρκεια εκατοντάδων ετών που έχουν χαρακτηριστεί από τα υλικά χρήσης, (πέτρα, χαλκός και σίδηρος). Παρά την επικράτηση κάποιων υλικών το γεγονός αυτό δεν στάματησε την εξέλιξη τους, με αποτέλεσμα σήμερα να μιλάμε για τα έξυπνα υλικά.

Όπως αναφέρεται στην διδακτορική εργασία του Πάππια Παναγιώτη<sup>1</sup> ευφυές σύστημα ορίζεται αυτό που δύναται να «αισθάνεται» διεγέρσεις και να ενεργοποιεί αντίστοιχες μεταβολές με ελεγχόμενο τρόπο.

### 1.2 Ιδιότητες Ευφυών υλικών

Τα υλικά κατά την Μηχανική χωρίζονται συνήθως σε πολλές κατηγορίες σύμφωνα με την χημική δομή και τις ιδιότητες τους, όπως μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά και τα σύνθετα τους. Οι φυσικές ιδιότητες των μετάλλων καθορίζονται από δυνατούς μη-κατευθυντικούς μεταλλικούς δεσμούς ανάμεσα στα άτομα τους, οι οποίοι τους προσδίδουν έναν συνδυασμό δύναμης και

---

<sup>1</sup> Ευφυή" σύνθετα υλικά με ενσωματωμένα κράματα μνήμης σχήματος Authors: Παππιάς, Παναγιώτης - Νεκτάριος Issue Date : 2009-07-15

διαμορφωτικής ικανότητας πλαστικής παραμόρφωσης, καθώς και μια συνεχή ακαμψία. Οι ιδιότητες των υλικών κεραμικής καθορίζονται από ισχυρούς κατευθυντικούς ιονικούς ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα ισχυρή ακαμψία, ανθεκτικότητα στη θερμοκρασία και ευθραυστότητα. Οι ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται από δύο ειδών δεσμούς: ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς στην αλυσίδα των πολυμερών και αδύναμους δεσμούς ανάμεσα σε διαφορετικές αλυσίδες ή διαφορετικά μέρη της ίδιας αλυσίδας

Η κατανόηση των ιδιοτήτων των ευφυών υλικών θεωρείται χρήσιμη, καθώς είναι αυτές που τα ορίζουν. Με δεδομένο ότι τα ευφυή υλικά κατασκευάζονται στο εργαστήριο, φέρουν ιδιότητες οι οποίες καλύπτουν τις ανάγκες για τις οποίες σχεδιάστηκαν αρχικά να καλύψουν. Για παράδειγμα, μια σημαντική ιδιότητα που φέρουν τα περισσότερα από τα ευφυή υλικά, είναι η ικανότητα να δίνουν πληροφορίες στους χρήστες τους για όλη την ιστορία λειτουργίας τους. Πιο συγκεκριμένα, πληροφορούν για τη δημιουργία αστοχιών, το βαθμό ανάπτυξής τους και τα σημεία που συμβαίνουν, ενώ παράλληλα θα έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν σε επικίνδυνες για αυτά καταστάσεις, όπως οι υπερβολικές δονήσεις, ή να αυτοεπιδιορθωθούν. (Trask, 2006)

Επιπροσθέτως, είναι αναγκαίο να αναφερθεί πως ένα τέλειο ευφυές σύστημα είναι αυτό που η πηγή της απαραίτητης ενέργειας (η κινούσα δύναμη) για να λάβει χώρα η αντίδραση στο εξωτερικό ερέθισμα είναι ενσωματωμένη στο ίδιο σύστημα και οι λειτουργίες του πραγματοποιούνται από δομικά του στοιχεία. Θα ήταν χρήσιμο συγκρίνουμε τα ευφυή συστήματα με βιολογικά. Οι αισθητήρες λειτουργούν σαν το νευρικό σύστημα των έμβιων οργανισμών, οι ενεργοποιητές σαν το μυϊκό και ο βρόγχος ελέγχου σαν τον εγκέφαλο ενός οργανισμού που ελέγχει όλο το σύστημα. (Toohey)

Τα πέντε βασικά χαρακτηριστικά που θεωρούνταν ενδεικτικά διαχωρισμού ενός έξυπνου υλικού από τα πιο παραδοσιακά που χρησιμοποιούνται στην αρχιτεκτονική ήταν η παροδικότητα, η επιλεκτικότητα, η αμεσότητα, η αυτό-δραστηριοποίηση και η ευθύτητα. Αν βάλουμε σε εφαρμογή τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στην διάταξη αυτών των υλικών τότε είναι δυνατόν να τα συναθροίσουμε σε: (Chen. X., 2002)

1. Δυνατότητα μεταβολής ιδιότητας
2. Δυνατότητα ανταλλαγής ενέργειας
3. Διακριτό μέγεθος/θέση
4. Αναστρεψιμότητα

Αυτά τα γνωρίσματα μπορούν δυνητικά να γίνουν αντικείμενα εκμετάλλευσης είτε για τη βελτιστοποίηση της ιδιότητας του υλικού προκειμένου να ταιριάζει καλύτερα στις συνθήκες παροδικής εισροής ή για τη βελτιστοποίηση συγκεκριμένων συμπεριφορών προκειμένου να παραμείνουν σταθερές οι συνθήκες του περιβάλλοντος. Τα φυσικά γνωρίσματα των έξυπνων υλικών εξαρτώνται από αυτά τα ενεργειακά πεδία και τον μηχανισμό μέσα από τον οποίο μετατρέπεται αυτή η εισροή ενέργειας σε ένα υλικό. Σε περίπτωση που ο μηχανισμός ασκεί επιρροή στην εσωτερική ενέργεια ενός υλικού μέσω της μεταβολής είτε της μοριακής δομής του υλικού είτε της μικροδομής, τότε η εισροή έχει σαν επακόλουθο την *μετατροπή της ιδιότητας* ενός υλικού. Αν ο μηχανισμός μεταβάλλει την κατάσταση της ενέργειας της σύνθεσης του υλικού, αλλά δεν μεταβάλλει το υλικό, τότε το αποτέλεσμα της εισροής είναι μια *ανταλλαγή ενέργειας* από τη μία μορφή στην άλλη. (Files, 1997)

Ένας απλός τρόπος διαφοροποίησης μεταξύ των δύο μηχανισμών είναι ότι για τη μεταβολή του τύπου της ιδιότητας, το υλικό απορροφά την εισροή ενέργειας και πραγματοποιεί μια μεταβολή, ενώ για την ανταλλαγή τύπου ενέργειας, το υλικό παραμένει το ίδιο όμως η ενέργεια υποβάλλεται σε μεταβολή. Θα αναλυθούν εκτενέστερα και οι δύο αυτοί μηχανισμοί με δεδομένο ότι εφαρμόζονται σε μικρή βαθμίδα, διότι μόνο το μόριο θα επηρεαστεί, και ταυτόχρονα, πολλές από τις ανταλλαγές ενέργειας τελούνται σε ατομικό επίπεδο. Έτσι λοιπόν, δεν υπάρχει σκοπιμότητα να διαπιστωθεί η φυσική συμπεριφορά στη βαθμίδα που προκύπτει. (Kuang, 2009)

### **1.2.1 Μεταβολή Ιδιότητας**

Η τάξη των έξυπνων υλικών με τον αύξοντα αριθμό των πιθανών εφαρμογών στο πεδίο της αρχιτεκτονικής θεωρείται η τάξη της μεταβολής ιδιότητας. Αυτά τα υλικά δέχονται μια μεταβολή στην ιδιότητα ή στις ιδιότητες – χημική, θερμική, μηχανική, μαγνητική, οπτική ή ηλεκτρική – που να ανταποκρίνονται στη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος χώρου του υλικού. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος δύνανται να είναι οι περιρρέουσες ή να παραχθούν διά μέσω μιας ευθείας ενεργειακής εισροής. Στη συγκεκριμένη τάξη ανήκουν τα υλικά που μεταβάλλουν το χρώμα τους, όπως τα θερμοχρωμικά, ηλεκτροχρωμικά, φωτοχρωμικά, κ.λ.π. στα οποία η εσωτερική επιφάνεια ή η μοριακή φασματική απορροφητικότητα της ορατής στο μάτι ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αλλάζει μέσω μιας περιβαλλοντικής μετατροπής (ηλιακή ακτινοβολία, θερμοκρασία επιφάνειας) ή μιας ευθείας εισροής ενέργειας στο υλικό (εναλλασσόμενο ρεύμα, τάση). (Olson, 1997)

### **1.2.2 Ανταλλαγή Ενέργειας**

Η τάξη της ανταλλαγής ενέργειας είναι η επόμενη τάξη που πρόκειται να παρουσιάσει μεγάλη διείσδυση στο πεδίο της αρχιτεκτονικής. Αυτά τα υλικά μετατρέπουν την εισροή ενέργειας σε μια άλλη μορφή, με απώτερο στόχο να παραχθεί παραγωγή ενέργειας με βάση τον Πρώτο Νόμο της Θερμοδυναμικής. Αν και η δραστηριότητα της μετατροπής της ενέργειας για τα έξυπνα υλικά όπως τα φωτοβολταϊκά και τα θερμοηλεκτρικά είναι παραδοσιακά πολύ μικρότερη για την πλειονότητα των συμβατικών τεχνολογιών, η δυνητική αναγκαιότητα της ενέργειας είναι πολύ μεγαλύτερη. Παραδείγματος χάρη, η άμεση σχέση μεταξύ της εισροής ενέργειας και της παραγωγής ενέργειας καθρεπτίζει πολλά από τα έξυπνα υλικά που ανταλλάσσεται ενέργεια, συμπεριλαμβανομένων των πιεζοηλεκτρικών, πυροηλεκτρικών και φωτοβολταϊκών, ως σπουδαίους περιβαλλοντικούς αισθητήρες. Η μορφή της παραγωγής ενέργειας είναι εφικτό να προσθέσει γρήγορες ικανότητες ενεργοποίησης όπως αυτές που επί του παρόντος

αναδεικνύονται από τα ηλεκτροσυστολικά, χημιοφωτοβόλα και τα αγώγιμα πολυμερή. (Olson G. H., 1982)

### **1.2.3 Αναστρεψιμότητα - Κατευθυντήρια Γραμμή**

Μεγάλες ποσότητες των υλικών στις δύο παραπάνω τάξεις φανερώνουν, επίσης, είτε το χαρακτηριστικό της αναστρεψιμότητας ή της δι-κατευθυντήριας γραμμής. Πολλά από τα υλικά που μετατρέπουν ηλεκτρισμό έχουν τη δυνατότητα να ανατρέψουν τις μορφές εισροής και παραγωγής ενέργειας. Για παράδειγμα, πολλά πιεζοηλεκτρικά υλικά μπορούν να παράγουν εναλλασσόμενο ρεύμα με μια εφαρμοσμένη πίεση ή μπορούν να παραμορφωθούν με εφαρμοσμένο εναλλασσόμενο. Υλικά με χαρακτηριστικά αλλαγής διπλής κατεύθυνσης ή συμπεριφορά ανταλλαγής ενέργειας συχνά μπορούν να συμφωνούν σε περαιτέρω εκμετάλλευση της μεταδοτικής αλλαγής περισσότερο από εισροή και παραγωγή ενεργειών. Οι ιδιότητες της απορρόφησης ενέργειας της μεταβολής φάσης των υλικών είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν είτε για την σταθεροποίηση του περιβάλλοντος ή για την απελευθέρωση ενέργειας στο περιβάλλον, ανάλογα με την κατεύθυνση που έχει η μεταβολή φάσης. Η δι-κατευθυντήρια φύση των κραμάτων πιθανότατα να γίνει αντικείμενο εκμετάλλευσης, με σκοπό να παραχθούν πολλαπλές ή ανταλλάξιμες αποδόσεις, γεγονός που επιτρέπει στο υλικό να αντικαταστήσει συστατικά που εξαρτώνται από πολλά και διάφορα μέρη. (Manuel)

### **1.2.4 Μέγεθος - Θέση**

Ανεξάρτητα από την τάξη του έξυπνου υλικού, ένα από τα πιο θεμελιώδη χαρακτηριστικά που τα διαφοροποιεί από τα παραδοσιακά υλικά, θεωρείται το διακριτό τους μέγεθος και η ευθεία δράση του υλικού. Ένα συστατικό ή στοιχείο που διαθέτει ένα έξυπνο υλικό δεν θα είναι μόνο πολύ μικρότερο από μια ανάλογη κατασκευή που δημιουργείται από πιο παραδοσιακά υλικά, αλλά θα παρουσιάσει μικρότερες απαιτήσεις για υποστήριξη υποδομής. Το συστατικό που προκύπτει πιθανόν αργότερα να τοποθετηθεί στην πιο

δραστική θέση. Το μικρότερο μέγεθος σε συνδυασμό με την ευθύτητα της μεταβολής ιδιότητας ή της ανταλλαγής ενέργειας εξυπηρετεί αυτά τα υλικά, με απώτερο στόχο να είναι ιδιαίτερα τελέσφορα σαν αισθητήρες: είναι λιγότερο πιθανό να εμπλέκονται με το περιβάλλον που εκτιμούν και είναι πολύ λιγότερο πιθανό να χρησιμοποιηθούν προσαρμογές ένδειξης. (Dutta, 2005)

### 1.3 Κατηγορίες

Οι θεμελιώδεις κατηγορίες ευφυών υλικών είναι οι εξής :

Πίνακας 1 Κατηγορίες ευφυών υλικών με τις ανάλογες δράσεις τους

Κατηγορία	Δράση
Πιεζοηλεκτρικά υλικά	Αντιδρούν στην επιβολή εξωτερικής τάσης – παραμόρφωσης με την επαγωγή ηλεκτρικής τάσης. Παράλληλα όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο αντιδούν με την μεταβολή του όγκου τους
Ηλεκτρό και μαγνητο ρεοστατικά	Αντιδρούν στην μεταβολή του ηλεκτρικού ή του μαγνητικού πεδίου που τα περιβάλλει με αυξομείωση του ιξώδους τους
Κράματα μνήμης σχήματος μαγνητικής ενεργοποίησης	Μεταβάλλουν το μήκος τους ανάλογα με την ένταση του μαγνητικού πεδίου
Κράματα μνήμης σχήματος θερμικής ενεργοποίησης	Μεταβάλλουν το σχήμα τους αντιδρώντας στην αλλαγή της θερμοκρασίας

Απο τις ως άνω κατηγορίες, τα κράματα μνήμης σχήματος θερμικής ενεργοποίησης χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές και παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες τους έχουν εντοπιστεί, πολλές δεκαετίες τώρα το σχετικό πεδίο έρευνας χρήζει ακόμα περαιτέρω ανάπτυξης.

### 1.3.1 Κράματα με Μνήμης Σχήματος

Τα κράματα Νικελίου-Τιτανίου (NiTi) εφαρμόζονται ευρέως στις εφαρμογές «μνήμης σχήματος», αν και πολλά άλλα είδη κραμάτων φανερώνουν επίσης τέτοιες επιδράσεις. Αυτά τα κράματα βρίσκονται σε τελική μορφή προϊόντος σε δύο διαφορετικές κρυσταλλικές καταστάσεις ή φάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Η φάση της αρχικής και υψηλότερης θερμοκρασίας ορίζεται ως οστενική κατάσταση. Η φάση της χαμηλότερης θερμοκρασίας λέγεται μαρτενσική κατάσταση. Οι φυσικές ιδιότητες ενός υλικού στην ωστενική και μαρτενσική κατάσταση είναι ιδιαίτερα διαφορετικές μεταξύ τους. Το υλικό στην ωστενική κατάσταση παρουσιάζεται δυνατό και σκληρό, ενώ στη μαρτενσική φάση είναι μαλακό και εύπλαστο. Η ωστενική κρυσταλλική δομή είναι μια απλή κυβική δομή με επίκεντρο το σώμα, ενώ αντίθετα η μαρτενσική δομή πιο περίπλοκη ρομβική δομή.

Η αντίδραση της μνήμης του σχήματος που προκαλείται θερμικά σχετίζεται με τις διαφορετικές φάσεις. Το υλικό παρουσιάζεται σε οστενική φάση, στο πρωταρχικό περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας. Με την ψύξη, το υλικό μεταβάλλεται και γίνεται μαρτενσιτικό. Όταν επέρχεται η ψύξη δεν προκύπτει καμία προφανής αλλαγή σχήματος, παρόλο που αυτή τη χρονική στιγμή, το υλικό μπορεί να μεταβληθεί μηχανικά. Θα διατηρηθεί παραμορφωμένο, ενώ είναι παγωμένο. Όταν θερμαίνεται, η οστενική δομή κάνει ξανά την εμφάνισή της και το υλικό επανέρχεται στο αρχικό του σχήμα.

Συγχρόνως, μπορεί να προκύψει ένα σχετιζόμενο φαινόμενο που προκαλείται μηχανικά και ορίζεται ως *υπερελαστικότητα*. Η εφαρμογή έντασης σ'ένα κράμα που διαθέτει μνήμη σχήματος και έχει μεταβληθεί, οδηγείται στην μετατροπή φάσης, από την οστενική στην μαρτενσική φάση, (κατά την οποία υπάρχει μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης). Η ένταση οδηγεί το μαρτενσίτη να διαμορφώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις προγενέστερες και υπάρχει υψηλός βαθμός πλαστικότητας που σχετίζεται με το μαρτενσίτη. Οι σχετιζόμενες διατάσεις ή παραμορφώσεις είναι αναστρέψιμες όταν το επίπεδο της εφαρμοσμένης έντασης φεύγει και το υλικό επανέρχεται στην οστενική φάση. Είναι δυνατόν να επιτευχθούν υψηλές παραμορφώσεις της τάξεως του



5-8%. Δεν απαιτούνται αλλαγές στην εξωτερική θερμοκρασία του περιβάλλοντος προκειμένου να συμβεί το φαινόμενο της υπερελαστικότητας.

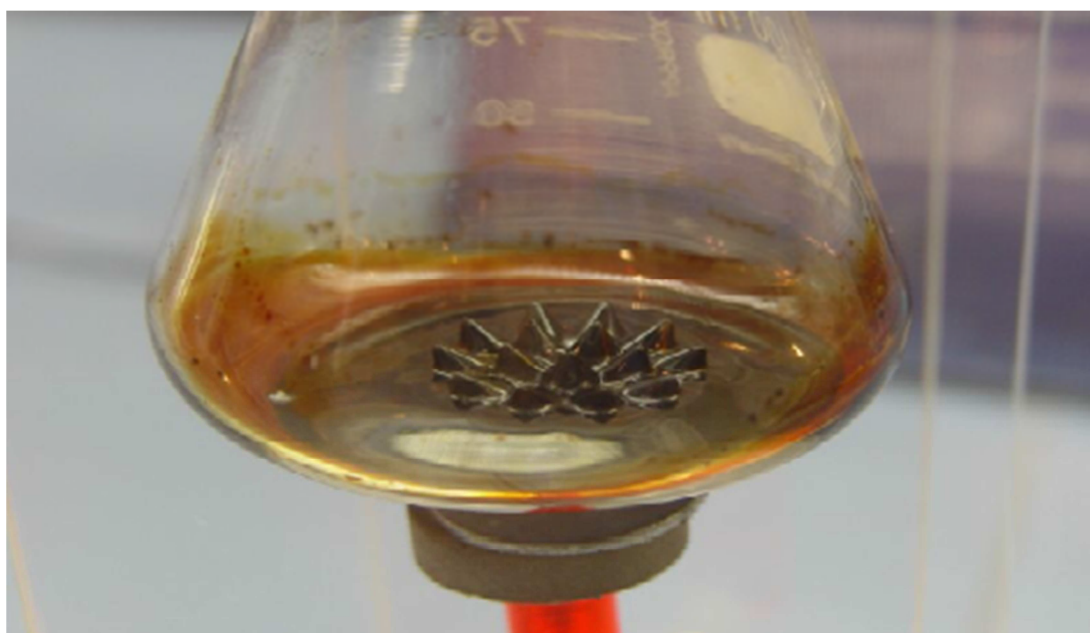
Η αιτία που παρουσιάζονται αυτά τα φαινόμενα, είναι αρχικά η ανάγκη για κρυστάλλινο πλέγμα, για να τοποθετηθεί στην ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Υπάρχουν πολλές και διαφορετικές διατάξεις που μπορεί να πάρει ένα κρυστάλλινο πλέγμα στη μαρτενσική φάση. Αντίθετα στον αντίποδα στην οστενική φάση μόνο μία διάταξη ή προσανατολισμός μπορεί να πάρει, και όλες οι μαρτενσικές διατάξεις οφείλουν εν τέλει να επανέλθουν σ'ένα αρχικό σχήμα και δομή κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης φάσης. Η διαδικασία που αναλύθηκε επαναλαμβάνεται για όσο διατηρούνται τα όρια που σχετίζονται με τις φάσεις μετάβασης. Κάτω από επίπεδα υψηλής έντασης ή παραμόρφωσης, μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους, είναι εφικτό να προκύψει μια μορφή ανεπάρκειας εξαιτίας κόπωσης. (Martinez-Lucci & utz, 2008)

Και τα δύο πρωταρχικά φαινόμενα που συνδέονται με τις επιδράσεις της μνήμης σχήματος – οι επιδράσεις που προκαλούνται θερμικά και αυτές που προκαλούνται μηχανικά – έχουν γρήγορες εφαρμογές. Στην επίδραση της μνήμης σχήματος που σχετίζεται με το θερμικό περιβάλλον, ένα υλικό που έχει ένα αρχικό σχήμα, ενώ βρίσκεται στην υψηλής θερμοκρασίας οστενική φάση, μπορεί μεταγενέστερα να μετατραπεί, ενώ είναι στην χαμηλότερης θερμοκρασίας μαρτενσική φάση. Όταν, στην οστενική φάση, θερμαίνεται ξανά σε υψηλότερη θερμοκρασία μέσω ενός ερεθίσματος θέρμανσης, όπως το ηλεκτρικό ρεύμα (χωρίς αυτό να δηλώνει ότι οποιαδήποτε πηγή θέρμανσης δε θα λειτουργούσε), το κράμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή. Στη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, προκύπτει μια υψηλή δύναμη μέσω ενός υλικού που αλλάζει φάση. Συνεπώς, το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές, σαν ενεργοποιητής. Συνήθως το υλικό παρέχει μια πρωταρχική δύναμη ή ενεργοποιητική κίνηση όντας μέρος μια μεγαλύτερης συσκευής. Δεδομένου ότι η δύναμη και η κίνηση συνυπάρχουν μέσα στο ίδιο το υλικό, οι συσκευές που το χρησιμοποιούν, συχνά, είναι πολύ απλές συγκρινόμενες με τους πιο παραδοσιακούς μηχανολογικούς ενεργοποιητές. Η θερμότητα με τη μορφή του ηλεκτρικού ρεύματος είναι εύκολο να χρησιμοποιηθεί και να εξετασθεί ηλεκτρονικά. Έτσι λοιπόν, τα κράματα με μνήμη σχήματος έχουν

γενική χρήση στο άνοιγμα των αυτόματων κλειδαριών, αλλά και σε μια πλειάδα άλλες συσκευές. Κατά την επίδραση της μνήμης σχήματος που συνδέεται με το μηχανολογικό περιβάλλον, ή την υπερελαστικότητα, το υλικό μπορεί να δεχθεί μια ελαστική παραμόρφωση (που δημιουργείται από εξωτερική πηγή) που μπορεί να είναι τόσο υψηλή όσο είκοσι φορές και ή και παραπάνω της ελαστικής διάτασης του κανονικού σιδήρου. Έτσι τα υπερελαστικά υλικά φανερώνουν απίστευτες δυνατότητες παραμόρφωσης και επιστρέφουν στο αρχικό τους σχήμα, παρά τις αλλαγές που υφίστανται. Μια αρχική χρήση των υπερελαστικών υλικών, ως προς την καταναλωτική χρήση, ήταν οι σκελετοί των γυαλιών για τα μάτια που δύνανται φαινομενικά να δένονται σε κόμπους αλλά μετά το λύσιμο των κόμπων επέστρεφαν στην αρχική τους μορφή.

### **1.3.2 Ηλεκτρορεολογικά Ρευστά**

Τα ηλεκτρορεολογικά ρευστά αντιστοιχούν σε μια οικογένεια ρευστών που διαθέτουν την ικανότητα να επιβλέπονται με την εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Από την συγκέντρωση και την πυκνότητα των σωματιδίων, το μέγεθος των σωματιδίων, τις ιδιότητες του φέροντος ρευστού, το εφαρμοζόμενο πεδίο, την θερμοκρασία κ.α εξαρτώνται οι ρεολογικές ιδιότητες αυτών των ρευστών.

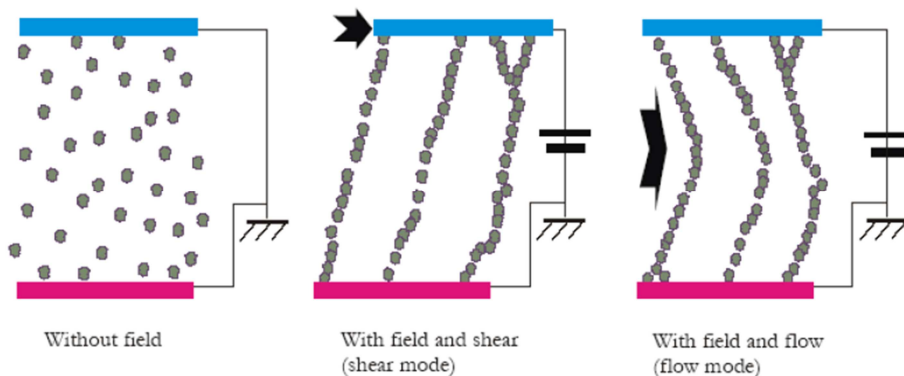


Εικόνα 1 FF Ρευστό υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου δημιουργεί το τρισδιάστατο σχήμα της εικόνας

Η αλληλεξάρτηση αυτών στοιχείων είναι σύνθετη και για τον εξής λόγο οφείλουν να εφαρμοστούν μεθοδολογίες για την βελτιστοποίηση της απόδοσης αυτών των ρευστών σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Τελευταία παρουσιάζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην δημιουργία ρυθμιζόμενων υλικών, τα οποία βασίζονται στα ελαστομερή που φέρουν ηλεκτρικά αγώγιμα σωματίδια. Συγχρόνως, έχει δημιουργηθεί μια σύγχρονη μέθοδος χρήσης των MR ρευστών στην οποία το ρευστό εσωκλείεται σε μια μήτρα απορρόφησης.

Τα μαγνητορεολογικά ρευστά διαθέτουν σωματίδια ευαίσθητα στον μαγνητισμό, ενώ αντίθετα τα ηλεκτρορεολογικά ρευστά περιλαμβάνουν σωματίδια που πραγματοποιούν αντιδράσεις στο ηλεκτρικό πεδίο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δίπολων που προκύπτουν, επιβάλλει στα σωματίδια να παραταχθούν σε στήλες, ταυτόχρονα με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Οι συγκεκριμένες δομές αλυσίδας που δημιουργούνται, περιορίζουν την κίνηση του ρευστού με απόρροια την αύξηση των ιξωδών ιδιοτήτων του. Η μηχανική ενεργεία που είναι απαραίτητη για να υπερνικήσουμε της δυνάμεις συνοχής αυτής της αλυσίδας, αυξάνεται με την εφαρμογή ισχυρότερου πεδίου.



Εικόνα 2 Δημιουργία αλυσίδων στα MR<sup>2</sup> ρευστά

<sup>2</sup> Τα MR ελαστομερή είναι στερεά μαστιχοειδή υλικά των οποίων η δυσκαμψία μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν ως ρυθμιζόμενες βάσεις και ως μηχανισμοί απόσβεσης.

Το ηλεκτρορεολογικό φαινόμενο επινοήθηκε από τον Winslow και το μαγνητορεολογικό φαινόμενο από τον Rabinow κατά την δεκαετία του 40.

Η πρωταρχική ερευνά γύρω από τα ρυθμιζόμενα ρευστά έδωσε ιδιαίτερο βάρος στα ηλεκτρορεολογικά. Παρόλα αυτά, τον τελευταίο καιρό πραγματοποιείται έρευνα στα μαγνητορεολογικά, τα οποία προξενούν μεγαλύτερη ποικιλία στα ρεολογικά χαρακτηριστικά, μικρότερη ευαισθησία σε ακαθαρσίες και απαιτούν μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Το σημαντικότερο πρόβλημα στην εφαρμογή τους είναι η πολύπλοκη εφαρμογή ισχυρών μαγνητικών πεδίων σε μια μεγάλη επιφάνεια.

Στον εξής πίνακα διακρίνονται οι θεμελιώδεις ιδιότητες των ER, MR υλικών.

Πίνακας 2 Σύγκριση ER-MR ιδιοτήτων

Max. Yield Stress	50 - 100 kPa	2 - 5 kPa
Max. Field	~ 250 kA/m (limited by saturation)	~ 4kV/mm (limited by breakdown)
Viscosity	0.1 - 1.0 Pa-s	0.1 - 1.0 Pa-s
Operable Temp. Range	-40 to +150 °C (limited by carrier fluid)	+10 to +90 °C (ionic, DC) -25 to +125 °C (non-ionic, AC)
Stability	Unaffected by most impurities	Cannot tolerate impurities
Response Time	< milliseconds	< milliseconds
Density	3 - 4 g/cm <sup>3</sup>	1 - 2 g/cm <sup>3</sup>
$\eta_p/\tau_y^2(\text{field})$	10 <sup>-10</sup> to 10 <sup>-11</sup> s/Pa	10 <sup>-7</sup> to 10 <sup>-8</sup> s/Pa
Max. Energy Density	0.1 Joule/cm <sup>3</sup>	0.001 Joule/cm <sup>3</sup>
Power Supply (typical)	2 - 25 V @ 1 - 2 A (2 - 50 watts)	2 - 5 kV @ 1 - 10 mA (2-50 watts)

## 1.4 Λειτουργία Ευφών Συστημάτων

Η αναγκαιότητα υπερπήδησης των περιορισμών που επιβάλλονται απο την χρήση των μονοφασικών συμβατικών δομικών υλικών σε όλους τους τομείς των κατασκευών ώστε να δημιουργηθούν συστήματα με ασυνήθιστους

συνδυασμούς χαρακτηριστικών είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των σύνθετων υλικών.

Κριτήρια για την επιλογή του απαραίτητου υλικού ανάλογα με την ανάγκη που πρόκειται να καλύψει είναι οι δυνατότητες παραμόρφωσης, δύναμης και χρόνος απόκρισης. Δευτερεύοντα κριτήρια είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις, η αποδοτικότητα, η θερμότητα που παράγεται, η δύναμη ελέγχου ανά μονάδα βάρους ή ο όγκου, η ελεγκσιμότητα, καθώς επίσης και οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή στον εφελκυσμό και σε δυνάμεις συμπίεσης, η ευθραυστότητα, η κόπωση, η θερμοκρασιακή ευαισθησία, η υστέρηση, και οι πτυχές επεξεργασίας και χειρισμού. Η επιλογή των υλικών για μια δεδομένη εφαρμογή μηχανικής βασίζεται στη γενική φυσικομηχανική συμπεριφορά τους υπό στατικές και δυναμικές επιδράσεις.

Με το συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών μια ευρύτερη σειρά ιδιοτήτων μπορούν να ληφθούν. Σήμερα υπάρχει απέραντος πληθυσμός μονολιθικών ή σύνθετων υλικών για το σχεδιαστή για να επιλέξει, ενώ εκτενείς πίνακες τιμών συγκεκριμένων ιδιοτήτων είναι επίσης διαθέσιμοι. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, από ένα υλικό εφαρμοσμένης μηχανικής απαιτείται να εκτελέσει ένα πλήθος λειτουργιών και αυτό θέτει μια πρόσθετη δυσκολία στη διαδικασία επιλογής. Ήδη, πολλές έρευνες κατευθύνονται στην ανάπτυξη υλικών που μπορούν να καταχωρηθούν ως «αυτό-προσαρμοζόμενα» ή «ευφυή» υλικά. Αυτά είναι υλικά ή συστήματα υλικών των οποίων συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως η ακαμψία, η ικανότητα απόσβεσης ή ακόμη και η μορφή, μπορούν να ποικίλουν σε αντίδραση με εξωτερικά ή εσωτερικά ερεθίσματα. Ο μηχανισμός μέσω του οποίου μια τέτοια λειτουργία επιτυγχάνεται μπορεί να είναι «παθητικός» δηλ. βασισμένος απλώς στην παρουσία ενός μετατρέψιμου κινούμενου στοιχείου ή «ενεργός» με την ενσωμάτωση ικανοτήτων αίσθησης και ενεργοποίησης μέσω ενός αλληλεπιδρώντα βρόχου.

Ένα ευφυές υλικό μπορεί να αποκριθεί προσαρμοζόμενο σε ένα περιβαλλοντικό ερέθισμα, όπως μια αλλαγή στη θερμοκρασία ή κάποια μηχανική επιβάρυνση. Τα έξυπνα υλικά έχουν αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνών τα τελευταία χρόνια. Τα ευφυή αυτό-προσαρμοζόμενα συστήματα αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία:

- Αισθητήρες,
- Ενεργοποιητές,
- Επεξεργαστές ελέγχου.

## 2. ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

---

### Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα εξετάσουμε την θερμοδυναμική της αυτοθεραπείας δίνοντας έμφαση στα μεταλλικά υλικά. Όλοι οι πολυσύνθετοι βιολογικοί οργανισμοί έχουν την ικανότητα να επιδιορθώνουν μικρές βλάβες. Η ενσωμάτωση και η λειτουργία της αυτοθεραπείας σε ανόργανα συστήματα παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους επιστήμονες των υλικών. Μέχρι τώρα, οι περισσότερες από τις πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στα πολυμερή και στα κεραμικά, καθώς είναι πιο εύκολο να ενσωματωθεί η αυτοθεραπεία σε μη μεταλλικά υλικά από ότι είναι να ενσωματωθεί σε μεταλλικά. Παρόλα αυτά, τα μεταλλικά αυτοθεραπευόμενα κράματα και τα σύνθετα τους έχουν εξαιρετική πρακτική σημασία. Θα επανεξετάσουμε τις αρχές σχεδιασμού των αυτοθεραπευόμενων υλικών χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας και την έννοια της ιεραρχικής οργάνωσης. Η γενικευμένη δύναμη της θερμοδυναμικής η οποία οδηγεί στην θεραπεία προκαλείται με την απομάκρυνση του συστήματος από την θερμοδυναμική ισορροπία. Επικεντρωνόμαστε σε τρεις σημαντικές μεθόδους μεταφοράς της αυτοθεραπευτικής ικανότητας στα μεταλλικά συστήματα: Αυτοθεραπεία που προκαλείται από κατακρημνιση, ενσωματώνοντας κράματα μνημών σχήματος, και ενσωματώνοντας ένα κράμα με χαμηλό σημείο τήξεως στη μήτρα του κράματος.

### 2.1 Θερμοδυναμική στην Αυτοθεραπεία

Τα αυτοθεραπευόμενα υλικά έχουν πολλά χαρακτηριστικά των αυτοοργανωμένων συστημάτων, τα οποία έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό από φυσικούς και χημικούς τον τελευταία πενήντα χρόνια (Prigogine 1961; Prigogine and Nicolis 1977), ενώ η καθαρή εντροπία αναπτύσσεται με τον

καιρό στα περισσότερα συμβατικά συστήματα σύμφωνα με τον Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής. Καθώς συμβαίνει μη αναστρέψιμη απώλεια ενέργειας και η φθορά συσσωρεύεται, τα αυτοοργανωμένα συστήματα μπορούν να επιδείξουν αυξανόμενη ευταξία και αυτοργάνωση. Είναι θερμοδυναμικά ανοιχτά συστήματα που λειτουργούν πέρα από τη θερμοδυναμική ισορροπία και ανταλλάσσουν ενέργεια, ύλη και εντροπία με το περιβάλλον.

## 2.2 Η Εντροπία ενός Ιεραρχικού Συστήματος

Η εντροπία είναι η μέτρηση της μη αναστρεψιμότητας και της αταξίας. Ο κλασσικός θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας,  $S$ , εισήχθη την δεκαετία του 1850 από τον R. Clausius ως

$$dS = dQ/T, \quad (2.1)$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία και  $Q$  η θερμοκρασία που ανταλλάσσεται. Η εντροπία είναι πρόσθετη λειτουργία (η καθαρή εντροπία είναι ίση με το άθροισμα των εντροπιών των μερών της). Όταν η θερμότητα  $dQ$  μεταφέρεται από ένα σώμα με θερμοκρασία  $T_1$  σε ένα σώμα με θερμοκρασία  $T_2$ , η καθαρή εντροπία μεταβάλλεται κατά το μέγεθος  $dS = -dQ/T_1 + dQ/T_2$ . Έτσι, εάν η θερμότητα μεταφέρεται από ένα θερμότερο σώμα σε ένα ψυχρότερο ( $T_1 > T_2$ ), η καθαρή εντροπία αυξάνεται ( $dS > 0$ ). Αυτό παρέχει μία συμβατική επίσημη βάση για τον Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής, σύμφωνα με τον οποίο η καθαρή εντροπία ενός κλειστού συστήματος είτε παραμένει σταθερή (για μία αναστρέψιμη διαδικασία) είτε αυξάνεται (για μια μη αναστρέψιμη διαδικασία).

Το 1877, ο L. Boltzmann πρότεινε έναν ορισμό της εντροπίας χρησιμοποιώντας την στατιστική θερμοδυναμική προσέγγιση και την έννοια των μικροσκοπικών καταστάσεων

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.2)$$



Όπου  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann, και  $\Omega$  ο αριθμός των μικροσκοπικών καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα μικροσύστημα. Τα μικροσυστήματα είναι σχηματισμοί ενέργειας και ύλης σε ένα σύστημα και είναι διακριτά σε ατομικό και μοριακό επίπεδο, αλλά δεν διακρίνονται σε μακροσκοπικό επίπεδο (Craig 1992). Ένα σύστημα έχει την τάση να εξελίσσεται σε ένα λιγότερο οργανωμένο (πιο τυχαίο) μακροσύστημα το οποίο έχει μεγαλύτερο αριθμό ανταποκρινόμενων μικροσυστημάτων, κι έτσι η «καταστατική» εντροπία η οποία δίνεται στο 2.2 αυξάνεται.

Οι διαδικασίες που οδηγούν στην αποδόμηση (φθορά, διάβρωση, κόπωση, θραύση, ερπυσμός κλπ) συχνά εμπειρεύουν αλληλεπιδράσεις με διαφορετικές χαρακτηριστικές κλίμακες μήκους, έτσι ώστε διαφορετικά απομονωμένα ιεραρχικά επίπεδα (μακρο-, μικρο- και νανοκλίμακας) να μπορούν να διακριθούν από ένα σύστημα με φυσικό τρόπο. Για παράδειγμα, η τριβή και η φθορά προϋποθέτουν την επαφή τραχυτήτων μικρο-, μακρο- και νανοκλιμάκων και σωματιδίων φθοράς, τριχοειδών αλληλεπιδράσεων, πρόσφυσης, χημικών μοριακών δεσμών (Prigogine 1961; Prigogine and Nicolis 1977). Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε μη αναστρέψιμες απώλειες ενέργειας και κατά συνέπεια, στην παραγωγή εντροπίας. Παρόλα αυτά, η παραγωγή εντροπίας σε συγκεκριμένη κλίμακα μπορεί να αντισταθμιστεί από την κατανάλωση εντροπίας σε κάποιο άλλο επίπεδο. Εφόσον οι διαδικασίες σε διαφορετικές κλίμακες είναι ανεξάρτητες και η εντροπία είναι πρόσθετη λειτουργία, η καθαρή εντροπία μπορεί να παρουσιαστεί σαν το άθροισμα των εντροπιών που συνδέονται με τις δομές και τις διαδικασίες στις αντίστοιχες κλίμακες

$$\Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{macro}} + \Delta S_{\text{micro}} + \Delta S_{\text{nano}}, \quad (2.3)$$

όπου οι δείκτες “net”, “macro”, “micro” και “nano” ανταποκρίνονται στην καθαρή εντροπία, και στα συστατικά μικρο-, μακρο- και νανοκλίμακας (Nosonovsky and Esche 2008a, b; Nosonovsky 2009, 2010a, b)

Σαν παράδειγμα, ας εξετάσουμε ένα στέρεο ομοιογενές σώμα. Το επίπεδο μικρο/νανοκλίμακας ανταποκρίνεται στις ταλαντώσεις των ατόμων μέσα στο

κρυσταλλικό πλέγμα, αν και σε αυτό το σημείο δεν μας αφορά. Οι δομές μεσοκλίμακας, όπως κόκκοι, ατέλειες και ανωμαλίες, ανταποκρίνονται σε επίπεδα μικροκλίμακας. Ένα τέλειο μονοκρυσταλλικό σώμα με καθόλου ατέλειες έχει χαμηλότερη εντροπία μικρής κλίμακας  $\Delta S_{\text{micro}}$  από ότι ένα σώμα με τέτοιες ανωμαλίες. Ατέλειες μεγαλύτερης κλίμακας όπως ρωγμές και κενά συμβάλλουν στο συστατικό μακροκλίμακας της εντροπίας,  $\Delta S_{\text{macro}}$ . Ένα υλικό ή μία επιφάνεια με κανονική μικροδομή (π.χ. μια επιφάνεια μικρο-υφής) έχει περισσότερη τάξη και κατά συνέπεια έχει χαμηλότερη καταστατική εντροπία,  $\Delta S_{\text{micro}}$  από ότι ένα υλικό με άτακτη μικροδομή ή επιφάνεια υφής (Nosonovsky and Esche 2008b).

Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση των ελαττωμάτων μακροκλίμακας. Ας υποθέσουμε ότι υπάρχει πλεονάζουσα εντροπία,  $\Delta S_{\text{macro}}$ , που σχετίζεται με ελαττώματα μακροκλίμακας, όπως για παράδειγμα ρωγμές ή κενά. Η αποκατάσταση μπορεί να πυροδοτηθεί με το να επηρεάσουμε την δομή μικροκλίμακας, π.χ. με την αποδέσμευση μικροκάψουλων. Η θραύση των μικροκάψουλων μειώνει την ευταξία των μικροδομών και έτσι αυξάνει την εντροπία κατά  $\Delta S_{\text{micro}}$ . Στην περίπτωση  $|\Delta S_{\text{macro}}| < -\Delta S_{\text{micro}}$ , η αποκατάσταση γίνεται μειώνοντας το συστατικό μικροκλίμακας της εντροπίας εις βάρος του συστατικού της μεσοκλίμακας (Nosonovsky et al. 2009). Με άλλα λόγια, για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές, η ακεραιότητα μακροκλίμακας και η ευταξία των υλικών είναι ενδιαφέρουσες, κι έτσι η έκφραση για καθαρή εντροπία που δίνεται στο (2.3) μπορεί να περικοπεί σε  $\Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{\text{macro}}$ . Η ευταξία του υλικού, έτσι όπως παρατηρείται σε μακροκλίμακα, μπορεί να αυξηθεί (και κατά συνέπεια η εντροπία μπορεί να μειωθεί) εις βάρος της πλεονάζουσας παραγωγής εντροπίας σε χαμηλότερες κλίμακες. Αυτό είναι ανάλογο της ανάπτυξης κρυσταλλικών κόκκων (π.χ αργίλλιο) εξαιτίας θερμικών διακυμάνσεων. Με αναπτυσσόμενους κόκκους, η υλική δομή γίνεται περισσότερο οργανωμένη, αν και η απώλεια ενέργειας και η πλεονάζουσα παραγωγή εντροπίας συμβαίνουν σε νανοκλίμακα κάθε φορά που ένας κόκκος πολλαπλασιάζεται (Nosonovsky and Esche 2008b).

## 2.3 Θερμοδυναμικές Δυνάμεις που οδηγούν στην Αποκατάσταση

Στη θερμοδυναμική εκτός ισορροπίας, η θερμοδυναμική δύναμη  $Y_i$  και η θερμοδυναμική ροή  $J_i = q_i$  σχετίζονται με κάθε συντεταγμένη  $q_i$ . Στην ευρέως αποδεκτή γραμμική προσέγγιση, οι ροές συνδέονται με τις δυνάμεις με

$$J_k = \sum_i L_{ki} Y_i, \quad (2.4)$$

όπου  $L_{ki}$  είναι οι μεταβλητές Onsager (De Groot και Mazur 1962). Η παραγωγή θερμότητας ανά μονάδα χρόνου είναι

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i J_i Y_i \quad (2.5)$$

Και ο ρυθμός της παραγωγής της εντροπίας είναι

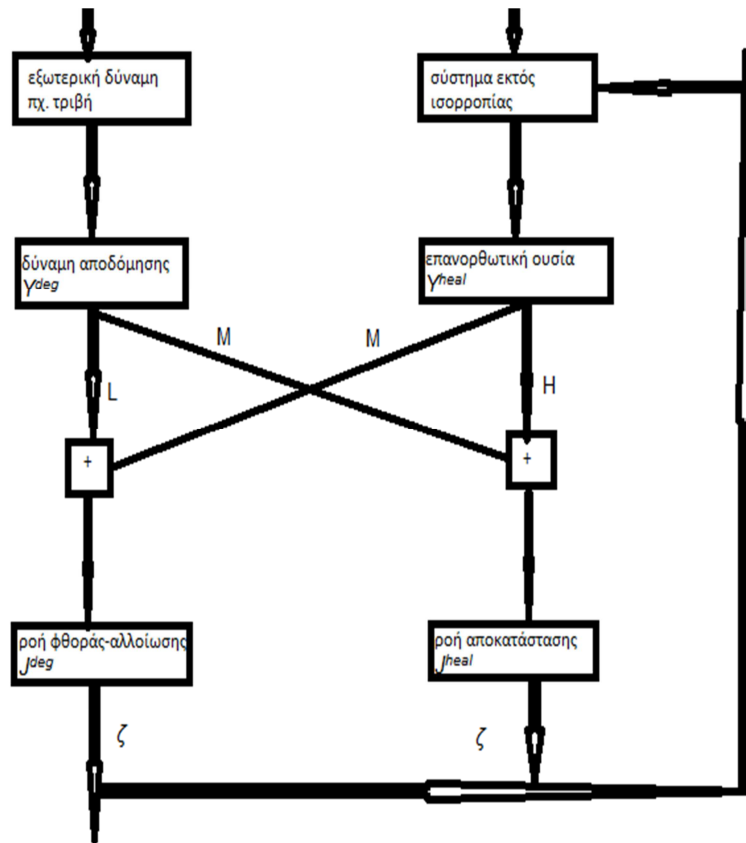
$$S = \frac{dQ}{T dt} = \frac{1}{T} \sum_i J_i Y_i \quad (2.6)$$

Μια γραμμική συνάρτηση των ροών της θερμοδυναμικής.

Για να μπορέσουμε να χαρακτηρίσουμε την αποδόμηση, είναι βολικό για εμάς να εισάγουμε μια, ας την ονομάσουμε, παράμετρο αποδόμησης  $\xi$ , για να παρουσιάσουμε για παράδειγμα τον όγκο της φθοράς ή τη συνολική περιοχή των ρωγμών. Η παράμετρος φθοράς είναι μια γενικευμένη συντεταγμένη της διαδικασίας αποδόμησης. Να σημειώσουμε ότι η διάσταση του  $\xi$  μπορεί να διαφέρει ανάλογα τη φυσική σημασία της παραμέτρου αποδόμησης. Έτσι, μπορεί να έχει τη διάσταση του όγκου ή της περιοχής. Η αντίστοιχη θερμοδυναμική ροή (ή ο ρυθμός αποδόμησης) συνδέεται γραμμικά με τις θερμοδυναμικές δυνάμεις (2.4) και τους ρυθμούς εντροπίας (2.6). Η φυσική σημασία αυτής της αναλογικότητας είναι ότι ένα μόνιμο κλάσμα της διάχυτης

ενέργειας καταναλώνεται για την αποδόμηση στα πλαίσια μιας ορισμένης διαδικασίας και κάτω από συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες. Οι διαστάσεις της ροής και της γενικευμένης δύναμης εξαρτώνται από τη διάσταση της παραμέτρου αποδόμησης. Είναι εύκολο να γενικεύσουμε για την περίπτωση που πολλές παράμετροι αποδόμησης συσχετίζονται με πολλές διαδικασίες. Παρόλα αυτά, επικεντρωνόμαστε στην περίπτωση μίας παραμέτρου αποδόμησης.

Όταν ένας αυτοθεραπευόμενος μηχανισμός ενσωματώνεται σε ένα σύστημα, μία άλλη γενικευμένη συντεταγμένη, η επανορθωτική παράμετρος  $\zeta$  μπορεί να εισαχθεί, π.χ. ο όγκος της θεραπευτικής ουσίας που απελευθερώνεται. Και πάλι, η αντίστοιχη θερμοδυναμική ροή συνδέεται γραμμικά με τις θερμοδυναμικές δυνάμεις (2.4) και τους ρυθμούς εντροπίας (2.6). Όμως, η αποδόμηση και η διαδικασίες αυτοθεραπείας έχουν συνήθως χαρακτηριστικά μήκη κλίμακας και έτσι ώστε να ανήκουν σε διαφορετικά επίπεδα ιεραρχίας όπως αναφέραμε παραπάνω. Η γενικευμένη αποδόμηση και οι δυνάμεις αποκατάστασης είναι εξωτερικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στο σύστημα, και οι ροές συνδέονται με τις παρακάτω εξισώσεις



**Εικόνα 3** Θερμοδυναμική της αυτοθεραπείας. Διάγραμμα της διαδικασίας αυτοθεραπείας.

Η αποδόμηση (ή αλλοίωση) προκαλείται από μία εξωτερική δύναμη. Το αποδομημένο σύστημα βγαίνει έξω από την ισορροπία ώστε να δημιουργηθεί η θεραπευτική ουσία, η οποία συνδέεται με την ροή αποδόμησης μέσω της παραμέτρου  $M$

$$J_{deg} = LY^{deg} + MY^{heal}$$

$$J_{heal} = NY^{deg} + HY^{heal} \quad (2.7)$$

Όπου  $L, M, N, H$ , είναι οι αντίστοιχες μεταβλητές Onsager (Σχ. 2.1). Αναμένεται ότι  $L > 0, H > 0$  (η αποδόμηση και η αποκατάσταση αυξάνονται όταν οι αντίστοιχες θετικές δυνάμεις εφαρμόζονται),  $M < 0, N < 0$  (η

αποδόμηση και η αποκατάσταση μειώνονται όταν αντίθετες δυνάμεις εφαρμόζονται), και  $N = M$  σύμφωνα με τη συνθήκη αμοιβαιότητας του Onsager (De Groot και Mazur 1962).

Η δύναμη αποδόμησης  $Y^{deg}$  στο (2.7) είναι θερμοδυναμική δύναμη που ασκείται εξωτερικά και έχει ως αποτέλεσμα την αποδόμηση. Η δύναμη αποκατάστασης  $Y^{heal}$  είναι εξωτερική θερμοδυναμική δύναμη που εφαρμόζεται στο σύστημα. Στους περισσότερους αυτοθεραπευόμενους μηχανισμούς, το σύστημα τοποθετείται εκτός ισορροπίας και η δύναμη αποκατάστασης προκύπτει, έτσι ώστε να μπορούμε να αναγνωρίσουμε αυτή την δύναμη με  $Y^{heal}$ . Εφόσον η δύναμη αποκατάστασης συνδέεται με την παράμετρο αποδόμησης  $\xi$  με τους αρνητικούς συντελεστές  $N = M$ , προκαλεί επίσης μείωση της αποδόμησης ή της θεραπείας

Ο ρυθμός εντροπίας δίνεται χρησιμοποιώντας το (2.6) και (2.7), με

$$\dot{S} = \dot{S}^{deg} + \dot{S}^{heal} = \frac{L}{T} (Y^{deg})^2 + \frac{2M}{T} Y^{deg} Y^{heal} + \frac{H}{T} (Y^{heal})^2. \quad (2.8)$$

Ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά του (2.8) ανταποκρίνεται στην αποδόμηση,  $\dot{S}^{deg} = L(Y^{deg})^2/T$ , ενώ ο όρος της θεραπείας περιλαμβάνει θετικά και αρνητικά μέρη  $\dot{S}^{heal} = 2MY^{deg}Y^{heal}/T + H(Y^{heal})^2/T$ . Αν υποθέσουμε ότι το σχήμα που περιγράφεται στο (2.3) όταν η θεραπεία μακροκλίμακας συμβαίνει εις βάρος της αποδόμησης μικροκλίμακας, αξιώνουμε

$$\begin{aligned} \dot{S}_{macro} &= \frac{2M}{T} Y^{deg} Y^{heal}, \\ \dot{S}_{micro} &= \frac{H}{T} (Y^{heal})^2, \end{aligned} \quad (2.9)$$

Τα (2.7)-(2.9) μπορούν πολύ εύκολα να γενικευτούν για την περίπτωση πολλών αποικοδομήσεων και παραμέτρων θεραπείας.

## 2.4 Αποδόμηση Επαγόμενης Τριβής

Η επιφάνεια είναι το πιο ευάλωτο σημείο ενός δείγματος υλικού και δεν προκαλεί έκπληξη το ότι η αποδόμηση συμβαίνει συχνά στην επιφάνεια (φθορά, υαλοποίηση κλπ) και επάγεται της τριβής. Ο εμπειρικός νόμος τριβής του Coulomb (ή Amontons-Coulomb) δηλώνει ότι η δύναμη τριβής  $F$  είναι γραμμικά ανάλογη της δύναμης του βάρους  $W$

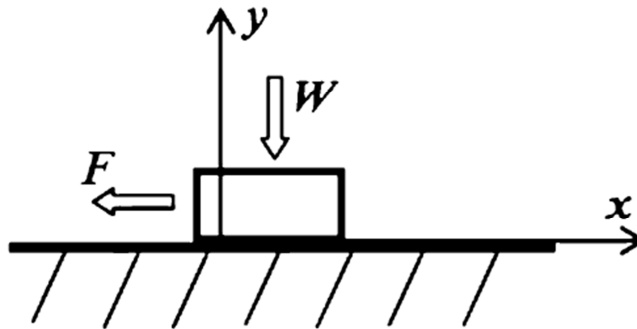
$$F = \mu W, \quad (2.10)$$

Όπου  $\mu$  είναι ο συντελεστής της τριβής, ο οποίος είναι ανεξάρτητος του βάρους, της ταχύτητας ολίσθησης, και της περιοχής επαφής. Αντίθετα με πολλούς άλλους εμπειρικούς νόμους, ο νόμος του Κουλόμπ δεν μπορεί να επαχθεί άμεσα από τις γραμμικές εξισώσεις εκτός ισορροπίας της θερμοδυναμικής, όπως στο (2.4). Στην πραγματικότητα, στην περίπτωση τριβής που το σώμα έρχεται σε επαφή με λίπανση ή χωρίς λίπανση, η ταχύτητα ολίσθησης είναι η θερμοδυναμική ροή,  $V = J$ , η οποία, σύμφωνα με το (2.7) θα πρέπει να είναι ανάλογη της δύναμης τριβής  $F = Y$  (όπως είναι στην περίπτωση της ιξώδους τριβής), έτσι ώστε ο ρυθμός διάχυσης ενέργειας να προκύπτει από την θερμοδυναμική ροή και δύναμη

$$\Psi = JY = VF$$

Όμως, η δύναμη τριβής του Κουλόμπ είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας ολίσθησης.

Στα επόμενα κεφάλαια θα συζητήσουμε το πώς μπορούμε να ξεπεράσουμε αυτή την δυσκολία. Συγκεκριμένα, θα θεωρήσουμε τον φυσιολογικό βαθμό ελευθερίας  $y$ , σε συνδυασμό με τον συντελεστή ολίσθησης  $x$  (σχ. 2.2). Η εισαγωγή του φυσιολογικού βαθμού ελευθερίας είναι μια τυπική διαδικασία στην μελέτη της δυναμικής τριβής, όπου οι φυσιολογικές ταλαντώσεις συνδυάζονται συνήθως με ταλαντώσεις εντός επιπέδου. Ορίζουμε τις γενικές ροές ως  $J_1 = x$ ,  $J_2 = y$  και δυνάμεις ως  $Y_1 = F$ ,  $Y_2 = W$  (Novonovsky 2009)



**Εικόνα 4** Η τριβή και ο φυσιολογικός βαθμός ελευθερίας. Η εισαγωγή του φυσιολογικού βαθμού ελευθερίας,  $y$ , καθιστά πιθανό να θεωρήσουμε την τριβή του Κουλόμπ σαν περιορισμένη περίπτωση της ιξώδους τριβής και να την συμπεριλάβουμε στο γραμμικό σχήμα του Onsager

Οι θερμοδυναμικές εξισώσεις της κίνησης (2.4) αμέσως αποδίδουν τον νόμο της ιξώδους τριβής στην εξής μορφή

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F \\ W \end{pmatrix}$$

Να σημειωθεί ότι το (2.12) είναι έγκυρο, σε μία γενική περίπτωση, για τον όγκο ενός τρισδιάστατου μέσου, και όχι απαραίτητα για την επαφή δύο υγρών.

Η επαφή μεταξύ δύο σωμάτων που ολισθαίνουν έχει υψηλά ανισότροπες ιδιότητες, καθώς μια μικρή δύναμη προς την κατεύθυνση της επαφής προκαλεί μεγάλες μετατοπίσεις, ενώ μία μικρή δύναμη στην φυσιολογική κατεύθυνση προκαλεί μόνο μικρές μετατοπίσεις. Για να αντισταθίσουμε αυτή την ανισοτροπία, υποκαθιστούμε συντελεστές χρησιμοποιώντας μια μικρή παράμετρο  $\varepsilon$  ως  $(x,y) \rightarrow (\varepsilon x, y)$ . Οι σχέσεις μεταξύ δύναμης-μετατόπισης δίνονται πια από



$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11}/\varepsilon & L_{12}/\varepsilon \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F \\ W \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Στο όριο του  $\varepsilon \rightarrow 0$ , (2.13) προκύπτει

$$\begin{aligned} F &= -\frac{L_{12}}{L_{11}}W, \\ \dot{x} &= (L_{11}F + L_{12}W)/\varepsilon = 0/0, \\ \dot{y} &= \left( L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}} \right) W. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Σύμφωνα με το (2.14), οποιαδήποτε ταχύτητα  $x$  ικανοποιεί το (2.13), δεδομένου ότι  $L_{11}F + L_{12}W = 0$ , το οποίο είναι ακριβώς η περίπτωση της τριβής του Κουλόμπ εάν  $\mu = -L_{12}/L_{11}$  (Nosonovsky 2009).

Έχουμε λοιπόν αποδείξει πως ο νόμος τριβής του Κουλόμπ μπορεί να επαχθεί από τις θερμοδυναμικές εξισώσεις της κίνησης (2.4) δεδομένων δύο συμπερασμάτων: (1) η κίνηση σε φυσιολογικό βαθμό ελευθερίας ( $y$ ) συνδέεται με τον επαπτομενικό βαθμό ελευθερίας ή ελεύθερης ενέργειας ( $x$ ) και (2) εισάγεται η αλλαγή των συντελεστών  $(x, y) \rightarrow (\varepsilon x, y)$  και η περίπτωση περιορισμού του  $\varepsilon \rightarrow 0$  εξετάζεται. Ο φυσιολογικός βαθμός ελευθερίας εισήχθη στην ανάλυση της δυναμικής τριβής από την εποχή των καινοτόμων έργων του Τολστόι (1967) ο οποίος ανακάλυψε την ύπαρξη φυσικών μικροταλαντώσεων οι οποίες συνδέονται με ανισότροπες ταλαντώσεις, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος της δύναμης τριβής καθώς και την σταθερότητα της ολίσθησης. Η εισαγωγή μια μικρής παραμέτρου  $\varepsilon$  και μια ασυμπτωματικής διάσπασης, είναι ο καθιερωμένος τρόπος της μετάβασης από ένα τρισδιάστατο σε δισδιάστατο πρόβλημα (π.χ) από έναν όγκο ελαστικού τρισδιάστατου σώματος σε μία λεπτή ελαστική πλάκα(??). Η τριβή του Κουλόμπ είναι η επαφή δισδιάστατων φαινομένων και είναι φυσικό να αποκτά τις ιδιότητες της χρησιμοποιώντας ένα **ασυμπτωματικό όριο της τρισδιάστατης περίπτωσης** (Nosonovsky 2009).

Για μία αλλοίωση που οφείλεται σε τριβή όπως φθορά, η δύναμη αποδόμησης είναι ανάλογη της διάχυσης τριβής (Fox-Rabinovich και Totten 2006; Bryant et al.2008)

$$Y^{deg} = xF\dot{x} \quad (2.15)$$

όπου  $x$  είναι μία παράμετρος απαραίτητη για λόγους διαστάσεων (να σημειωθεί ότι για να έχει το  $\xi$  την **διάσταση του όγκου φθοράς** και για να έχει το  $\xi Y^{deg}$  την **διάσταση της ενέργειας**, η διάσταση του  $L$  και του  $x$  πρέπει να είναι  $m^5s^{-1}$  και  $m^{-3}s$ . Αν θεωρήσουμε ότι  $Lx = k/(\mu H)$  αμέσως οδηγούμαστε στον νόμο φθοράς του Achard, ο οποίος συσχετίζει τον ρυθμό του όγκου φθοράς  $v$  με το φυσικό βάρος, την ταχύτητα ολίσθησης σκληρότητας υλικού,  $H$ , και τον αδιάστατο συντελεστή φθοράς  $k$

$$\xi = k \frac{Fx}{\mu H}, \quad (2.16)$$

## 2.5 Βελτιστοποίηση της θεραπείας

Ας υποθέσουμε ότι οι συντελεστές στην εξίσωση (2.7) εξαρτώνται από μία μικρο- νανοδομική παράμετρο του υλικού  $\Psi$ , όπως είναι η διασπορά ή η συγκέντρωση μικροσωματιδίων εγκλωβισμένα σε ένα σύνθετο υλικό,  $L = L(\Psi)$ ,  $M = M(\Psi)$ ,  $H = H(\Psi)$ . Μπορούμε να θεωρήσουμε το πρόβλημα του βέλτιστου σχεδιασμού ενός αυτοθεραπευόμενου συστήματος σαν να βρίσκουμε την ιδανική τιμή του  $\Psi$  για την ελαχιστοποίηση της παραμέτρου αποδόμησης.

Για κάθε αυτοθεραπευόμενο οργανισμό, προτείνουμε το ακόλουθο. Πρώτα, αναγνωρίζουμε παραμέτρους **μικρο-νανοδομής** οι οποίες είναι κριτικής σημασίας για τον αυτοθεραπευόμενο οργανισμό, καθώς και η σχετική αποδόμηση και οι παράμετροι θεραπείας. Έπειτα, θερμοδυναμικές ροές και δυνάμεις σχετίζονται με την μικροδομή. Το αποκτηθέν σύστημα εξισώσεων εξαρτάται από το  $\Psi$  και θα πρέπει να βελτιστοποιείται από το  $\Psi$  για την ελαχιστοποίηση της αποδόμησης.

Για τα μεταλλικά υλικά, υπάρχουν τρεις βασικοί μηχανισμοί αυτοθεραπείας οι οποίοι ερευνώνται από διαφορετικές ομάδες: (1) ιζηματοποίηση σε κράματα για το κλείσιμο κενών και ρωγμών, (2) ενίσχυση υλικού με ενσωματωμένα σύρματα μείγματος κραμάτων μνήμης σχήματος και (3) ενσωμάτωση υρής θεραπευτικής ουσίας στη μήτρα με ενθυλάκωση μικρο-αεροθαλάμων. Στον μηχανισμό καθίζησης, τα κενά χρησιμεύουν σαν κέντρα πυρηνοποίησης για την διάχυση του υπερκορεσμένου διαλύματος στο κράμα (Σχ. 1.2b). Το μέγεθος των φυσαλίδων είναι η παράμετρος αποδόμησης  $\xi$ , και η συγκέντρωση του διαχυμένου διαλύματος είναι η αποκαταστατική/θεραπευτική παράμετρος  $\zeta$ , ενώ η κινητική της διάχυσης του διαλύματος στα κενά υπακούει σε μια κινητική εξίσωση (παρόμοια με την 2.4). Η παράμετρος σχετικότητας της μικροδομής είναι η συγκέντρωση του διαλύματος.

Για την ενίσχυση του υλικού με μικρο-σύρματα κραμάτων μνήμης σχήματος, το κλείσιμο μιας ρωγμής επιτυγχάνεται με την θέρμανση του δείγματος (Σχ. 1.2c). Τα κράματα μνήμης σχήματος έχουν το αποτέλεσμα της μνήμης σχήματος χάρη στην ικανότητα τους για αναστρέψιμη μετάβατική φάση μαρτενσίτη/ωστενίτη που οφείλεται σε θερμοκρασία ή πίεση (Perkins 1981a, b). Αυτή η μετάβαση εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και την πίεση, όχι από τον χρόνο (όπως οι περισσότερες μεταβατικές φάσεις), καθώς δεν μεσολαβεί καθόλου διάχυση. Η θερμοκρασία της μετάβασης είναι διαφορετική κατά τη διάρκεια της θερμότητας και της ψύξης εξαιτίας της υστέρησης. Η μαρτενσιτική φάση μπορεί επίσης να προκύψει αν πιέσουμε το μέταλλο στην ωστενιτική κατάσταση, και αυτή η μαρτενσιτική φάση έχει τη δυνατότητα μεγάλων πιέσεων. Όταν η πίεση απελευθερώνεται, η αντίστροφη μετάβαση του μαρτενσίτη/ωστενίτη δεν θα συμβεί εάν η θερμοκρασία παραμένει υψηλότερη από την θερμοκρασία μετάβασης κατά την ψύξη. Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης κατά την θερμότητα, ο μαρτενσίτης μεταμορφώνεται ξανά σε φάση ωστενίτη και ανακτά το αρχικό του σχήμα. Ενώ η παραμόρφωση των κραμάτων μνήμης σχήματος φαίνεται παρόμοια με την παραμόρφωση των πλαστικών, στην πραγματικότητα είναι αναστρέψιμη παραμόρφωση. Όμως, η παραμόρφωση ενός μετάλλου ενισχυμένου με κράματα μνήμης σχήματος, αντίθετα με το

απλό κράμα μνήμης σχήματος, δεν είναι απαραίτητα αναστρέψιμη, καθώς υπολειπόμενες πιέσεις πρέπει να ξεπεραστούν, κάτι το οποίο μπορεί να εμποδίσει την πλήρη επανεμφάνιση της φάσης του ωστενίτη. Για ένα μέταλλο ενισχυμένο με κράματα μνήμης σχήματος, η διατμηματική συγκέντρωση μικρο-συρμάτων, μπορεί να είναι η δομική παράμετρος  $\Psi$ , ο όγκος των κενών είναι η παράμετρος αποδόμησης  $\xi$ , και η πίεση στα κράματα μνήμης σχήματος είναι η παράμετρος αποκατάστασης  $\zeta$ .

Η ενθυλάκωση μιας θεραπευτικής ουσίας χρησιμοποιείται για την επισκευή ζημιών από ρωγμές. Όταν η ρωγμή προχωρά, η κάψουλα σπάει και συγκολλητικό υγρό απελευθερώνεται ώστε να αποκαταστήσει την ρωγμή (Σχ. 1.2a). Αυτή η μέθοδος πετυχαίνει ιδιαίτερα με τα πολυμερή υλικά. Ο πολλαπλασιασμός των ρωγμών είναι μία μη αναστρέψιμη διαδικασία, καθώς όταν σπάνε ενδομοριακοί δεσμοί, η ενέργεια  $\gamma$  απελευθερώνεται με μη αναστρέψιμο τρόπο, και παράγεται ένα σημαντικό ποσοστό εντροπίας. Όταν μία κάψουλα σπάει και απελευθερώνεται το περιεχόμενο της, η εντροπία μεγαλώνει καθώς μεγαλώνει το μίγμα. Η εντροπία μακρο-κλίμακας, μειώνεται εις βάρος της εντροπίας μικρο-κλίμακας. Σε αυτόν τον μηχανισμό, το συνολικό μέγεθος της ουσίας αποκατάστασης είναι η παράμετρος αποκατάστασης  $\zeta$ , και η συγκέντρωση από μικρο-κάψουλες ή μικρο-σωλήνες είναι η δομική παράμετρος  $\Psi$ .

Οι μηχανισμοί αυτοθεραπείας στα μέταλλα συνοψίζονται στον πίνακα 2.1. Χρησιμοποιούμε την κατηγοριοποίηση που προτείνει ο Van Der Zwaag (2007) και ο Manuel (2009). Ο πίνακας δείχνει χαρακτηριστικά υλικά για τις μήτρες/καλούπια και την ενίσχυση, παραμέτρους που χαρακτηρίζουν μικρο-δομές, αποδόμηση, αποκατάσταση και χαρακτηριστικές κλίμακες μήκους για τους μηχανισμούς αποκατάστασης και αποδόμησης, τον τύπο της μεταβατικής φάσης που εμπλέκεται στην θεραπεία, και ποια ιδιότητα βελτιώνεται στο αυτοθεραπευόμενο κράμα. Η φύση της θεραπευτικής δύναμης και οι λεπτομέρειες των μηχανισμών αποκατάστασης θα συζητηθούν σε μία επόμενη ενότητα.

## **2.6 Αποθεραπευόμενα Μεταλλικά Συστήματα**

Σε αυτήν την ενότητα, κάνομε ανασκόπηση των τριών μηχανισμών αυτοθεραπείας οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε μεταλλικά υλικά, δίνοντας προσοχή στις ροές θερμοδυναμικής και στις δυνάμεις που επιδρούν κατά την αποκατάσταση. Όπως περιγράψαμε στην προηγούμενη ενότητα, η αυτοθεραπεία επιτυγχάνεται φέρνοντας το σύστημα εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας και συνδέοντας την δύναμη αποκατάστασης με την παράμετρο αποδόμησης.

<b>Μηχανισμός</b>	<b>Καθίζηση</b>	<b>SMA ενίσχυση</b>	<b>Ενθλάκωση της ουσίας αποκατάστασης</b>
Τύπος (σύμφωνα με τον Van Der Zwaag 2009)	Πρόληψη ζημιών	Διαχείριση ζημιών	
Τύπος (σύμφωνα με τον Manuel 2009)	Στερεή κατάσταση	Στερεή κατάσταση (ίσως βοηθούμενη και από υγρό)	Βοηθούμενη από υγρό
Υλικό μήτρας	Al-Cu-Fe-B-Ce, Fe-B-N, κλπ	Sn-Bi, Mg-Zn	Al
Υλικά ενίσχυσης	-	Συμπύκνωση μικροσυρμάτων	Συμπύκνωση μικροκάψουλων ή κράματος με χαμηλό σημείο τήξης
Μέτρηση καθίζησης, ξ	Όγκος κενών	Όγκος κενών	Όγκος κενά
Μέτρηση αποκατάστασης/θεραπείας, ζ	Συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας καθίζησης	SMA παραμόρφωση	Συγκέντρωση απελευθερωμένης ουσίας αποκατάστασης
Χαρακτηριστικό μήκος καθίζησης	Μέγεθος κενών	Μέγεθος κενών/ρωγμών	Μέγεθος φυσαλίδων/ρωγμών

	(μικροκλίμακα)	(μακροκλίμακα)	(μακροκλίμακα)
Χαρακτηριστικό μήκος του μηχανισμού αυτοθεραπείας	Ατομική κλίμακα (ατομική διάχυση)	Διάμετρος μικροσυρμάτων (μακρο ή μικρο-κλίμακα)	Μέγεθος μικροκάψουλων (μικροκλίμακα)
Μετάβαση φάσης	Καθίζηση διαλυμένης ουσίας	Μαρτενσίτης/ωστενίτης	Στερεοποίηση της συγκολλητικής ουσίας
Θερμοκρασία θεραπείας	Περιβάλλον	Μετάβαση μαρτενσίτη/ωστενίτη	Τήξη του κράματος με χαμηλό σημείο τήξης
Βελτιωμένο χαρακτηριστικό	Αντίσταση ερπυσμού	Αποκατάσταση δύναμης και αντοχής	Αποκατάσταση δύναμης και αντοχής στη θραύση

## 2.7 Πρόληψη ζημιών από καθίζηση σε κράματα μικρής ηλικίας

Είναι δύσκολο να διευκολύνουμε την αποκατάσταση των μεταλλικών υλικών καθώς τα άτομα των μετάλλων έχουν χαμηλότερους ρυθμούς διάχυσης σε σχέση με τα πολυμερή, και παραμένουν στερεά σε υψηλές θερμοκρασίες. Μία από τις τεχνικές για να παρέχουμε την ατομική μετάβαση της ύλης στα κενά και τις παραμορφώσεις στα μέταλλα, είναι να χρησιμοποιήσουμε υπερκορεσμένο υγρό διάλυμα σε κράματα, το οποίο έχει υγρή διαλυτότητα των διαλυμένων μερών του, σε μειούμενη θερμοκρασία (π.χ. Al-Cu). Ένα τέτοιο κράμα, ψύχεται από υψηλή θερμοκρασία, γίνεται υπερκορεσμένο, ή μετασταθές. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα φάσεως ενός κράματος ικανό για ενδυνάμωση καθίζησης, παρουσιάζεται στο σχ. 2.3a (Lumley 2007). Η κατεργασία του διαλύματος γίνεται σε μία μονοφασική περιοχή του διαγράμματος φάσεως πριν την αποπυράκτωση. Μετά την κατεργασία θερμότητας, το κράμα θερμαίνεται ξανά στην φάση  $\alpha + \gamma$  **phase region** ( $\gamma$  είναι διαμεταλλική φάση). Όμως, για να διευκολύνουμε την καθίζηση του διαλύματος, χρειάζονται ετερογενή σημεία πυρηνοποίησης. Σημεία με επιφάνεια υψηλής ενέργειας, όπως κενά, αλλοιώσεις, όρια κόκκων, και ελεύθερες επιφάνειες μπορούν να γίνουν σημεία πυρηνοποίησης κι έτσι ένα ατομικό ευτηκτικό  $J^{\text{diff}}$  σύμφωνα με τον νόμο του Fick

$$J^{\text{diff}} = -D\nabla c,$$
$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

όπου  $\nabla$  είναι ο βαθμός κλίσης πυκνότητας στο χώρο,  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης,  $D_0$  ο παράγοντας συχνότητας,  $Q$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R = 8.31 \text{ J K mol}^{-1}$  είναι η σταθερά αερίου, και  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία (Lumley 2007). Το σχήμα 2.3b παρουσιάζει μια μικρογραφία μιας δυναμικής καθίζησης ενός μικρού σε ηλικία Al-Cu-Mg-Ag κράματος ακολουθώντας 500h ερπυσμό στα 300 MPa και στους 150°C (Lumley 2007). Έχουν σχηματιστεί λωρίδες από σωματίδια που έχουν υποστεί δυναμική καθίζηση και συνδέονται



με μετατοπίσεις (σημειώνονται με βέλη) – παραδείγματα μιας δυναμικής φάσης καθίζησης σημειώνονται με «Α». Ο Lumley (2007) ερεύνησε την συμπεριφορά του ερπυσμού του κράματος 2024 Al. Οι καμπύλες ερπυσμού για μικρής ηλικίας, θερμικά κατεργασμένα, και τεχνητής ηλικίας T6 κράματα, απεικονίζονται στο σχ. 2.3c (βασισμένο στον Lumley 2007).

Η μέθοδος που είναι γνωστή ως σκλήρυνση με γήρανση ή σκλήρυνση με καθίζηση χρησιμοποιείται σαν μέθοδος ρουτίνας στην μεταλλουργία για να αυξήσει το όριο θραύσης ενός κράματος με την παραγωγή λεπτών σωματιδίων μιας φάσης πρόσμειξης, τα οποία εμποδίζουν την κίνηση των μετατοπίσεων, ή τα ελαττώματα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Ανάλογα με τον χρόνο της σκλήρυνσης με γήρανση, ένα κράμα μπορεί να είναι μικρότερο σε ηλικία (με πολλά σωματίδια καθίζησης μικρού μεγέθους) ή μεγαλύτερο σε ηλικία (με λίγα μεγάλα σωματίδια).

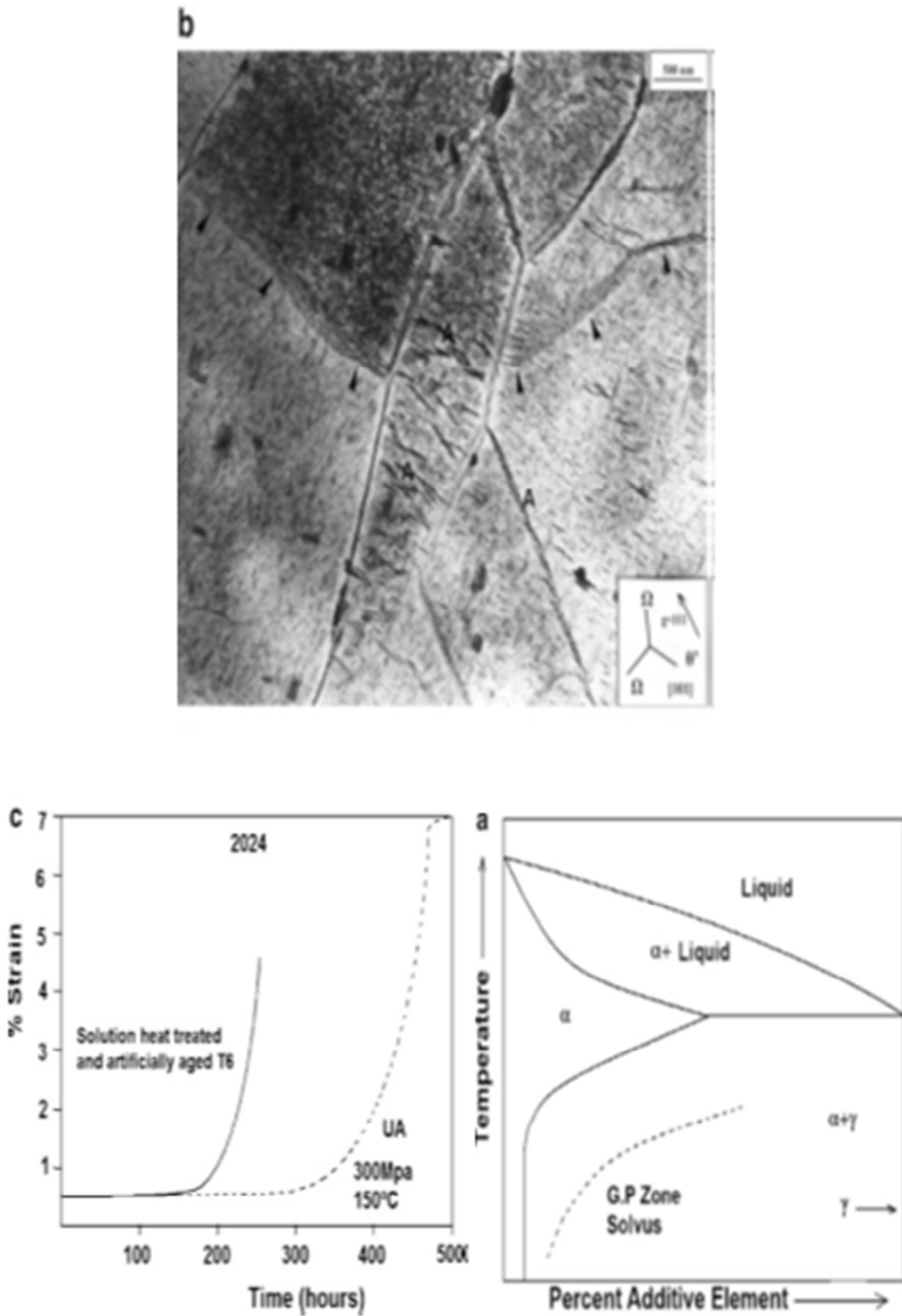
Ένα κράμα μικρής ηλικίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ενός αυτό-αποκαθιστούμενου οργανισμού. Όταν ένα κράμα αργιλίου που έχει σκληρύνει με γήρανση είναι κατεργασμένο σε διάλυμα σε υψηλές θερμοκρασίες και αποψύχεται από υψηλή θερμοκρασία και επαναφέρεται για μία σχετικά σύντομη περίοδο σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγεται μία μικρής ηλικίας μικρο-δομή που διατηρεί ένα σημαντικό ποσοστό διαλυμένης ουσίας μέσα σε ένα στέρεο διάλυμα. Αυτά τα άτομα της διαλυμένης ουσίας μπορούν να διαχυθούν στις διαταραχές ανοιχτού όγκου οι οποίες δημιουργούνται από παραμορφώσεις πλαστικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Καθώς η αποδόμηση ξ αυξάνει, εμφανίζονται κενά υψηλής ενέργειας, και ο βαθμός κλίσης πυκνότητας  $Y^{heal} = -\nabla\zeta$  μεγαλώνει, οδηγώντας στη ροή της διαλυμένης ουσίας, η οποία παίζει το ρόλο της ουσίας αποκατάστασης. Η διαλυμένη ουσία γεμίζει το κενό, κλείνοντας το επιτυχώς, κι έτσι μειώνει την κλίση- με άλλα λόγια: ο βαθμός κλίσης πυκνότητας συνδέεται με την ροή αποδόμησης  $\xi = MY^{heal}$ . Έτσι το (2.7) δίνεται με

$$\begin{aligned}\Xi &= L(\Psi, T) Y^{deg} - M(C, T) \nabla\zeta, \\ \Sigma &= M(\Psi, T\alpha) Y^{deg} - D(\Psi, T) \nabla\zeta\end{aligned}\tag{2.18}$$

όπου  $\Psi$  είναι η παράμετρος της μικροδομής, δηλαδή το ποσοστό πυκνότητας της διαλυμένης ουσίας. Το πρόβλημα με τη βελτιστοποίηση της μικροδομής αναπτύσσεται στην συνέχεια σαν την αναζήτηση της ιδανικής τιμής του  $\Psi$  η οποία παρέχει την πιο αποτελεσματική αποκατάσταση για τις κλασσικές τιμές των δυνάμεων αποδόμησης. Ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να έχει περίπλοκη εξάρτηση από το  $\Psi$  και το  $T$ , και το ίδιο και ο συντελεστής  $M$ , άρα η αναζήτηση της ιδανικής  $\Psi$  ώστε να ελαχιστοποιήσουμε την κόπωση παραμένει άλυτη.

Τα αυτό-αποκαθιστώμενα κράματα που χρησιμοποιούν την καθίζηση της διαλυτής ουσίας σαν θεραπευτική ουσία, αναπτύχθηκαν επιτυχώς στη βάση του αργιλίου και του χάλυβα. Σε αυτά τα κράματα, η κύρια παράμετρος που χαρακτηρίζει την αποτελεσματικότητα της αποκατάστασης είναι η διάρκεια ζωής του ερπυσμού του κράματος. Η καθίζηση προλαμβάνει αποτελεσματικά τον ερπυσμό και τη ζημία. Είναι δύσκολο να παρατηρήσουμε άμεσα την καθίζηση όταν αυτή συμβαίνει. Όμως, η φασματοσκοπία εξαύλωσης ποζιτρονίων (PAS) μας επιτρέπει ποσοτική ανάλυση του διαλυμένου ατόμου/αλληλεπίδραση κενών και είναι ιδιαίτερα δυναμική όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μικροσκοπία καθετήρα πεδίου ενός τρισδιάστατου ατόμου (Lumley 2007). Η PAS συμπεριλαμβάνει την παγίδευση των ποζιτρονίων σε ελαττώματα ανοιχτού όγκου,

όπως οι κενά ή τα κενά, ακολουθούμενα από εξαύλωση με ένα ηλεκτρόνιο μέσα σε δύο 511 keV γάμμα κβάντα μετά από μια χρονική περίοδο (ζωή), η οποία μετράται και είναι συνήθως μεταξύ 100 και 500 ps.



**Εικόνα 5** (α) Πρότυπο διάγραμμα φάσης ενός κράματος με ικανότητα καθίζησης, (b) δυναμική καθίζηση ενός μικρού ηλικιακά κράματος Al-Cu-Mg-Ag ακολουθώντας 500h ερπυσμό στα 300 MPa και 150°C (Lumley 2007), (c) καμπύλες ερπυσμού (από τον Lamley, 2007)

Ο Van Der Zwaag και οι συνεργάτες του (Hautakangas και άλλοι 2007, a,b, 2008) ερεύνησαν τον ερπυσμό σε μικρής ηλικίας Al-Cu-Mg-Ag κράματα και βρήκαν ότι η δυναμική καθίζηση, κατά την οποία η κίνηση των μετατοπίσεων κάτω από βάρος φορτίου, προάγει την εξαύλωση των καθιζήσεων στα ελαττωματικά σημεία, και είναι ισχυρός μηχανισμός αυτοθεραπείας σε αυτά τα κράματα. Η αρχική συμπύκνωση των ελαττωμάτων ανοιχτού όγκου είναι μεγαλύτερη σε παραμορφωμένο και μικρής ηλικίας υλικό από ότι σε μη παραμορφωμένο υλικό. Παρόλα αυτά, μετά την γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου, ταχεία διάχυση των ατόμων διαλύματος χαλκού που έχουν παρακρατηθεί στον ανοιχτό όγκο, προκαλεί τη συμπύκνωση των ελαττωμάτων ανοιχτού όγκου ώστε να πλησιάσει την συμπύκνωση τους σε μη παραμορφωμένο υλικό. Έτσι, το μικρής ηλικίας υλικό «θεραπεύεται» αποτελεσματικά μέσω της διαδικασίας γήρανσης θερμοκρασίας δωματίου, εξαιτίας της εξαύλωσης των ελαττωμάτων ανοιχτού όγκου, τα οποία μπορούν να προσκολληθούν ώστε να σχηματίσουν ρωγμές. Αυτό δεν παρατηρείται στα υλικά ώριμης ηλικίας. Αυτή η μελέτη των επιπτώσεων της γήρανσης σε ένα ανθρακικό κράμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έγινε με σκοπό να ερευνηθεί η αυτοθεραπεία στα μεταλλικά κράματα. Το κράμα προθερμάνθηκε, κατεργάστηκε και «γέρασε» σε θερμοκρασία δωματίου μετά από διαλυματοποίηση. Πραγματοποιήθηκε εξαύλωση ποζιτρονίων ώστε να μετρηθεί η μέση διάρκεια ζωής των ποζιτρονίων (της τάξεως εκατοντάδων ps) σε κενά, και παρατηρήθηκε ότι αυτή η τιμή είχε μειωθεί. Η παρακμή της διάρκειας ζωής των ποζιτρονίων σχετίζεται με τη διασπορά των ελαττωμάτων κενού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας γήρανσης όπου το κράμα αργιλίου έδωσε σοβαρές ενδείξεις αυτοθεραπείας κατά τη διαδικασία επεξεργασίας. Παρόλο που η κατεργασία μικρής ηλικίας δεν είναι αυτό που κοινώς θα θεωρούσαμε σαν διαδικασία αυτοθεραπείας, οι συγγραφείς επέλεξαν να δουν αυτή την πρόληψη προσκόλλησης κενών σαν έναν de facto μηχανισμό αυτοθεραπείας.

Ο Lumley και άλλοι (2002, 2003) και οι συνεργάτες του (Buha και άλλοι 2007, Lumley και Schaffer 2006), ερεύνησαν την «δευτερογενή καθίζηση» σε ένα Al-Cu κράμα, δηλαδή τη διαδικασία κατά την οποία δευτερογενής γήρανση συμβαίνει σε χαμηλή θερμοκρασία ( $T = 65^{\circ}\text{C}$ ) σε πολλές περισσότερες καθιζήσεις από ότι η αρχική γήρανση σε υψηλότερη θερμοκρασία ( $T$

= 220°C). Επίσης ερεύνησαν την δυναμική καθίζηση σε κράματα Al-Cu-Mg-Ag η οποία συμβαίνει κατόπιν της δημιουργίας κινούμενων μετατοπίσεων όταν ένα υλικό βρίσκεται κάτω από φορτίο, και βρήκαν ότι έχει τη δυνατότητα αυτοθεραπείας κατά την κόπωση και ερπυσμό (Lumley et al. 2002; Hautakangas et al. 2006; 2007a, b, 2008; Zhu et al. 2000).

Ο Laha και άλλοι (2005, 2007 a, b) μελέτησαν τον ερπυσμό σε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, τροποποιημένο με βόριο και δημήτριο. Παρατηρήθηκε ένας συνδυασμός βελτίωσης της δύναμης ερπυσμού με ερπυστική ικανότητα διαστολής του χάλυβα, η οποία αποδόθηκε στην καθίζηση. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με την μήτρα χάλυβα υπερκορεσμένη με άτομα N, Cu, B, ή Ce (Shinya et al. 2006; He et al. 2009).

## **2.8 Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με Κράματα Μνήμης Σχήματος**

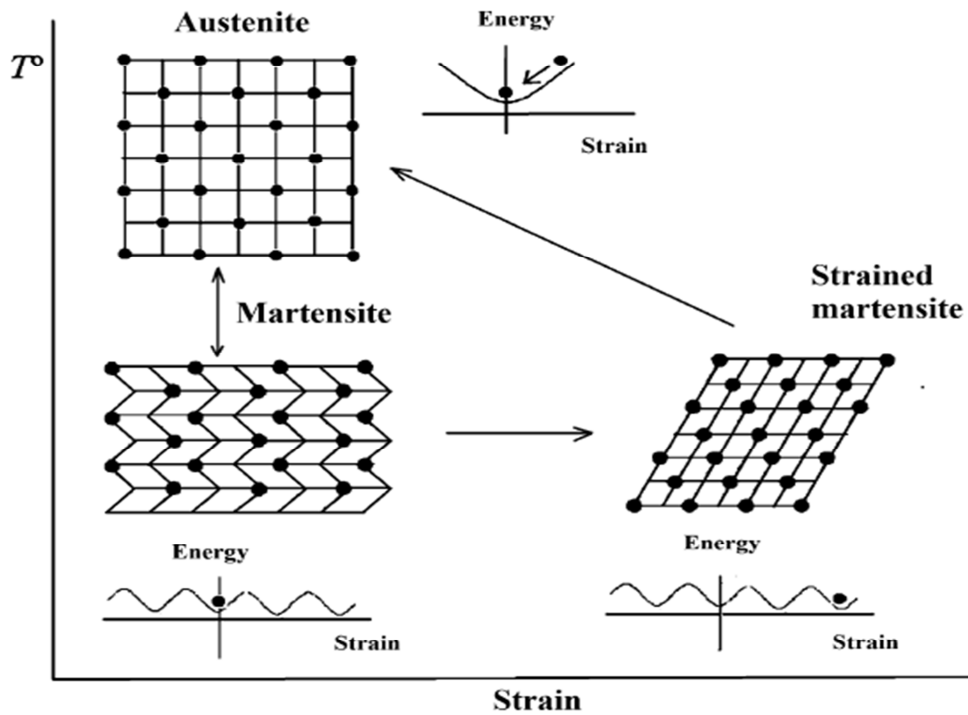
Οι Manuel, Olson και οι συνεργάτες τους (2007) χρησιμοποίησαν μια διαφορετική προσέγγιση στην αυτοθεραπεία. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει πάκτωση μικροσυρμάτων ενισχυμένα με κράματα μνήμης σχήματος σε μεταλλικές μήτρες. Τα SMA περνά από την φάση του μαρτενσίτη σε αυτήν του ωστενίτη με την θερμότητα, και επιστρέφει στον μαρτενσίτη με την ψύξη. Στην κατάσταση του μαρτενσίτη, το SMA μπορεί πολύ εύκολα να παραμορφωθεί. Όμως, αντίθετα με την περίπτωση της πλαστικής παραμόρφωσης που προκαλείται από μη αναστρέψιμη μετατόπιση ή ατομική επιφάνεια ολίσθησης, η παραμόρφωση του μαρτενσίτη είναι μη αναστρέψιμη. Αυτό συμβαίνει γιατί το υλικό του μαρτενσίτη αντιδρά στην πίεση με «διδυμία», ή αλλάζοντας τον προσανατολισμό της κρυσταλλικής δομής του (Brinson 1993; Burton et al. 2006). Στην κατάσταση μαρτενσίτη, υπάρχουν πολλές παραλλαγές του προσανατολισμού του κρυστάλλου, όμως όλοι στον μοναδικό δυνατό/πιθανό προσανατολισμό του ωστενίτη. Γι' αυτό το λόγο, καθώς ο μαρτενσίτης μετατρέπεται σε ωστενίτη και η μετάβαση συμβαίνει κατά τη διάρκεια της θερμότητας, ο κρύσταλλος αναγκάζεται να επιστρέψει στο αρχικό του σχήμα (μη παραμορφωμένο). Ο κρύσταλλος διατηρεί το μη

παραμορφωμένο σχήμα του μετά την μετάβαση από ωστενίτη σε μαρτενσίτη κατά την ψύξη (Σχ. 2.4). Να σημειώσουμε εδώ ότι κατά την διδυμική παραμόρφωση του μαρτενσιτικού κρυστάλλου, η ενέργεια διαχέεται και δεν συσσωρεύεται στο υλικό. Παρόλα αυτά, μετά την μετάβαση στην φάση ωστενίτη, η ενέργεια εξαρτάται από την παραμόρφωση.

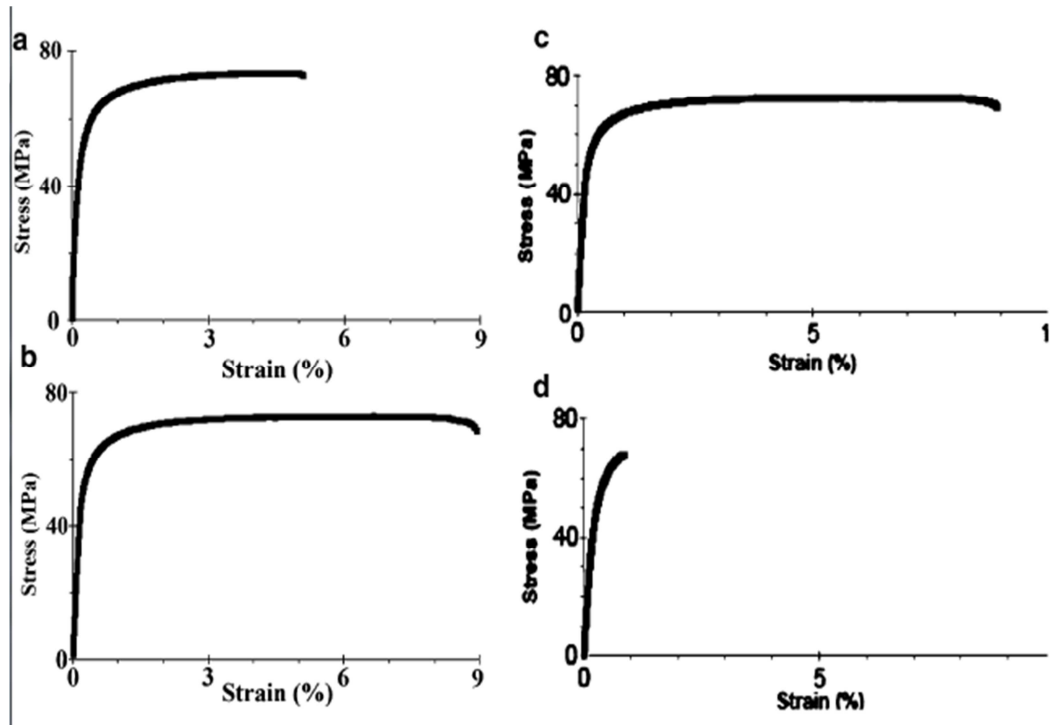
Οι Manuel και Olson (2007) συνέθεσαν μία σύνθετη ουσία αυτοθεραπείας χρησιμοποιώντας ένα κράμα Sn-21Bi(wt%) το οποίο ενίσχυσαν με 1% ισοατομικά NiTi SMA σύρματα. Η διάμετρος του σύρματος αυξήθηκε έτσι ώστε να βελτιστοποιεί την σύνθετη ουσία με το να γερνάει στους 500<sup>0</sup>C. Τα σύρματα επικαλύφθηκαν με χρυσό για να βελτιώσουν την διεβρεκτικότητα τους με την μήτρα. Το ενισχυμένο κράμα παρουσίασε 73% αύξηση ομοιόμορφης ολκιμότητας, σε σύγκριση με μία μη ενισχυμένη μήτρα. Μετά από μία ολοκληρωμένη ρωγμή μήτρας, το κράμα αποκαταστάθηκε στους 169<sup>0</sup>C για 24 ώρες (καταλήγοντας στην μετάβαση σε ωστενίτη του κράματος μνήμης σχήματος και στην μερική τήξη της μήτρας) και παρουσίασε ανάκαμψη αντοχής σε εφελκυσμό κατά 95% (Σχ. 2.5). Η θερμοκρασία αποκατάστασης επιλέχθηκε έτσι ώστε να καταστήσει σίγουρο πως ένα ποσοστό μεταξύ 15και 20% της μήτρας γύρω από την ρωγμή θα υγροποιηθεί για να υπάρχει σωστή συγκόλληση της ρωγμής, η οποία είναι αποτέλεσμα των θλιπτικών δυνάμεων που παράγονται κατά την μεταβατική φάση του κράματος μνήμης σχήματος. Ο Manuel ερεύνησε επίσης το ιδανικό μέγεθος και το κλάσμα όγκου των ενισχυμένων μικροσυρμάτων κραμάτων μνήμης (Σχ.2.6) Manuel (2009).

Ο Olson και οι άλλοι κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα με Mg κράματα ενισχυμένα με θερμικά σταθερά, ενισχυμένα σε καθίζηση, πολυσύνθετα κράματα μνήμης σχήματος, συνδυάζοντας υψηλή δομική απόδοση και επεξεργασιμότητα (Σχ. 2.7) Manuel (2009). Η ιδιαίτερα υψηλή δύναμη του Mg το καθιστά μια ελκυστική επιλογή σαν ένα ελαφρύ δομικό υλικό. Παρόλα αυτά, η κρυσταλλική δομή και η μικροδομή του Μαγνησίου προκαλεί χαμηλή ολκιμότητα και μικρή αντοχή. Αυτή η μικρή αντοχή περιορίζει την χρήση του Mg στις εφαρμογές τεχνικών κατασκευών. Πάρα ταύτα, το Μαγνήσιο θεωρείται άριστος υποψήφιος για την μήτρα σε ένα αυτοθεραπευόμενο κράμα, δεδομένου ότι η αυτοθεραπεία θα βελτιώσει την αντοχή. Ένα κράμα

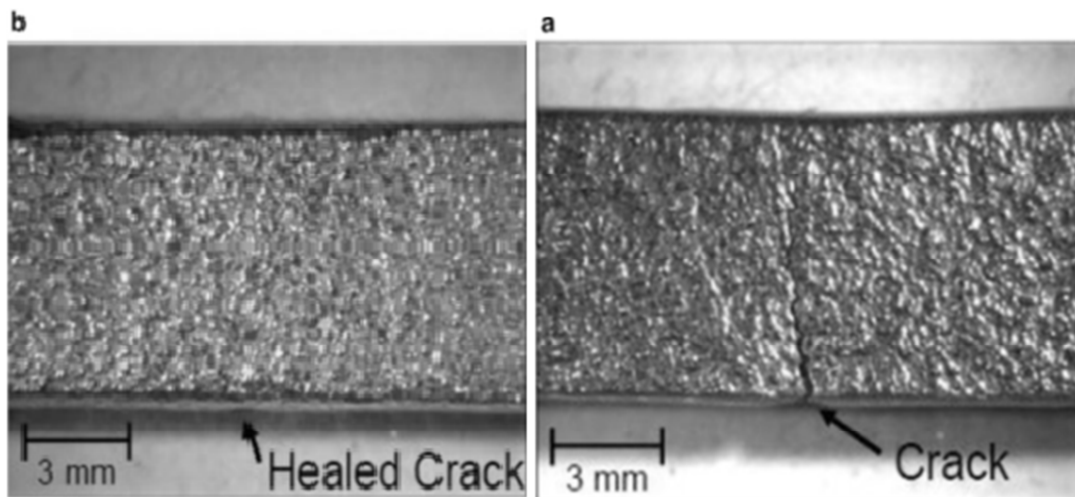
με βάση το μαγνήσιο ενισχύθηκε με TiNi SMA σύρμα με διάμετρο 190.5  $\mu\text{m}$ . Πριν την χύτευση, τα σύρματα από νιτινόλη ενσωματώθηκαν σε Pyrex και μπήκαν σε κλίβανο στους 500°C για 3 ώρες. Ο σκοπός αυτής της θερμικής κατεργασίας είναι να αυξήσουμε την θερμοκρασία της μετατροπής φάσης.



**Εικόνα 6** Μεταβολές ενέργειας σε κράμα μνήμης σχήματος. Απώλειες ενέργειας συμβαίνουν κατά την παραμόρφωση στην κατάσταση μαρτενσίτη. Όμως, η ενέργεια παραμόρφωσης αποκαθίσταται όταν λαμβάνει χώρα η φάση μετάβασης σε ωστενίτη.



Εικόνα 7 Διάγραμμα παραμόρφωσης-πίεσης για θερμο-επεξεργασμένο Sn – 13 at.% Bi proof-of-concept matrix με 1% κλάσμα όγκου SMA μικροσυρμάτων (a) πριν και (b) μετά την αποκατάσταση (Manuel 2009)

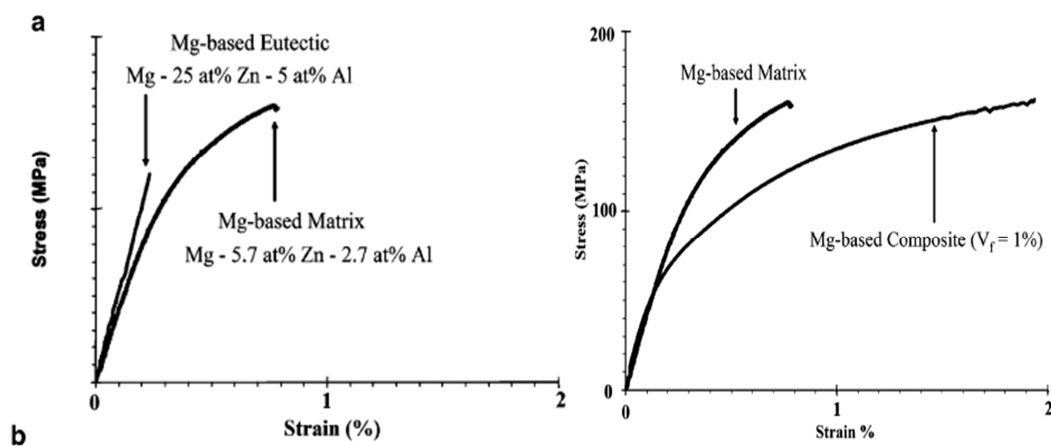


Εικόνα 8 Οπτικά μικρογραφήματα θρυμματισμένου Sn -13 at.% Bi proof-of-concept σύνθετης ουσίας (a) πριν και (b) μετά την θεραπεία. Είναι εμφανές ότι η σύνθετη ουσία μπόρεσε να θεραπεύσει μια μακροσκοπική ρωγμάτωση manuel 2009)

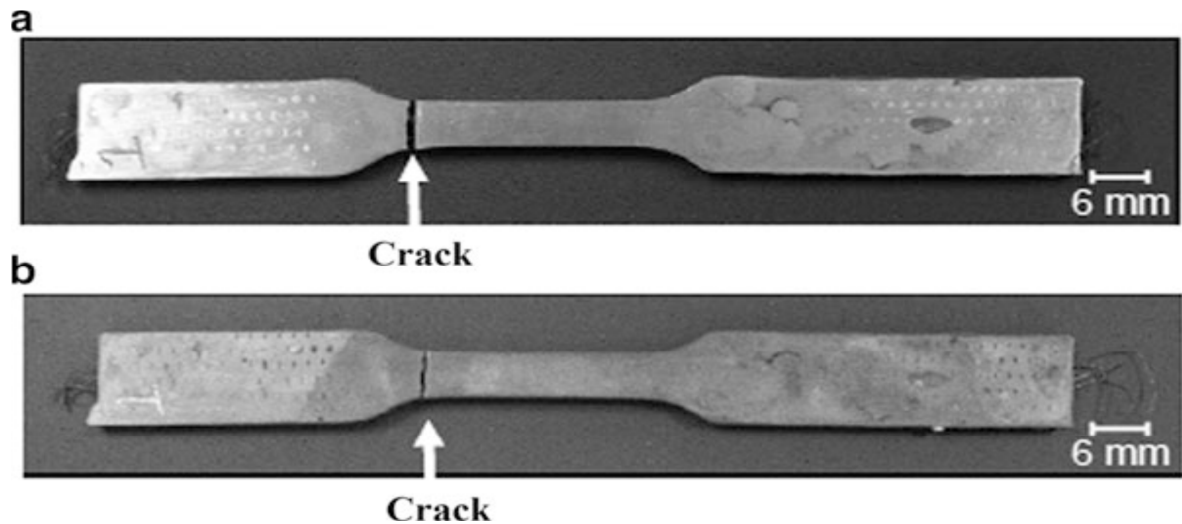


Ο περιορισμός με τα κράματα μαγνησίου έγκειται στο ότι δεν «συγκολλούνται» με τους εαυτούς τους, όπως έκανε το κράμα Sn-Bi στην απόδειξη του πειράματος (Σχ. 2.8).

Είναι φυσικό να παίρνουμε την παράμετρο αποδόμησης  $\xi$  σαν τον όγκο των κενών και τα ανοίγματα των ρωγμών, και την παράμετρο  $\zeta$  σαν την παραμόρφωση των SMA μικροσυρμάτων, ενώ παίρνουμε την παράμετρο  $\Psi$  σαν την πυκνότητα των μικροσυρμάτων. Όταν το σύστημα αυτοθεραπεύεται, περνάει στην μετάβαση μερτενσίτη-ωστενίτη εξαιτίας της ανεβασμένης θερμοκρασίας. Σε αυτό το σημείο, το σύστημα έρχεται σε κατάσταση εκτός ισορροπίας, με το μέγεθος της πλεονάζουσας ενέργειας να εξαρτάται από το  $\xi$ . Υποθέτουμε ότι η θερμοδυναμική δύναμη αποκατάστασης είναι περίπου ανάλογη της παραμόρφωσης  $\gamma_{heal}$ , και ότι η συχνότητα παραμόρφωσης είναι ανάλογη της δύναμης αποκατάστασης. Εφόσον η «θεραπεία» επιτυγχάνεται με την μετάβαση στην φάση.



Εικόνα 9 Σύγκριση Καμπυλών πίεσης-παραμόρφωσης για το θερμο-επεξεργασμένο ευτηκτικό με βάση το Mg, και θερμο-επεξεργασμένο με βάση το Mg κράμα μήτρας και μήτρα με βάση κράμα και σύνθετα (1%) κράματα (Manuel 2009)



Εικόνα 10 Σπασμένο αυτό-θεραπευόμενο σύνθετο κράματος με βάση το Mg (a) πριν και (b) μετά την θεραπεία (Manuel 2009)

του ωστενίτη, την θεωρούμε ως την παράμετρο,  $\zeta$ , και το κλάσμα της κατάστασης ωστενίτη στο SMA.

$$\begin{aligned} \xi &= L(\Psi, T) Y^{deg} - M(\Psi, T) \xi, \\ \zeta &= M(\Psi, T) Y^{deg} - H(\Psi, T) \zeta. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Τώρα το πρόβλημα της βελτιστοποίησης της μικροδομής περιορίζεται στην εύρεση της βέλτιστης τιμής  $\Psi$  του μαθηματικού προβλήματος, η οποία παρέχει την καλύτερη αποκατάσταση στα αναγκαία επίπεδα θερμοκρασιών και αποδόμησης.

Για να λάβουμε υπόψη την δύναμη αποδόμησης, θα πρέπει να συμπεριλάβουμε έναν συγκεκριμένο μηχανισμό αποδόμησης. Για αποδόμηση λόγω τριβής (π.χ. φθορά), εφαρμόζει η περιγραφή που δίνεται από τα (2.14)-(2.16), ενώ για τον πολλαπλασιασμό ρωγμών θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις της μηχανικής των θραύσεων.

## 2.9 Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με την Αυτοθεραπευτική ουσία

Μπορεί επίσης να παραχθεί μία σύνθετη ουσία αυτοθεραπείας χρησιμοποιώντας ένα κράμα χαμηλής θερμοκρασίας τήξης και το οποίο λειτουργεί σαν θεραπευτική ουσία σε κράμα με υψηλή θερμοκρασία τήξης, το οποίο με τη σειρά του λειτουργεί σαν μήτρα, χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία των σύνθετων υλικών μεταλλικών μητρών (Rohatgi et al. 1979, 1986; Gosh et al. 1984; Jha et al. 1989). Ο Lucci και άλλοι (2008 a, b, c) μελέτησαν μία σύνθετη ουσία αποτελούμενη από μία μήτρα κράματος Al 206 ενισχυμένη με κεραμικούς κοίλους σωλήνες, τα κοίλα τμήματα των οποίων διαποτίστηκαν με ένα κράμα (Sn60Pb40) με χαμηλότερο σημείο τήξης (ένα συγκολλητικό). Όταν το κράμα χαμηλού σημείου τήξης που ενθυλακώθηκε στις κούφιες κοιλότητες των σωλήνων έφτασε στην θερμοκρασία «θεραπείας», έλιωσε εντελώς, και εξαιτίας της τριχοειδούς πίεσης και της επιφανειακής τάσης, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, έρρεε έξω από τον κεραμικό σωλήνα και γέμιζε την ρωγμή. Καθώς η θερμοκρασία μειώνονταν, το θεραπευτικό κράμα χαμηλής τήξης στερεοποιήθηκε και «σφράγισε» την ρωγμή. Η ροή του κράματος χαμηλού σημείου τήξης σαν μία υγρή «θεραπευτική ουσία», μέσα στην ρωγμή, και η σφράγιση της ρωγμής με στερεοποίηση, μπορούν να οδηγήσουν στην ανάκτηση ως έναν μεγάλο βαθμό των αρχικών μηχανικών ιδιοτήτων. Μία πολύ σημαντική ιδιότητα αυτού του σχεδίου είναι ο δεσμός μεταξύ της μήτρας Al και του συγκολλητικού κράματος που στερεοποιήθηκε μέσα στη ρωγμή. Εάν ο δεσμός ανάμεσα στο στερεοποιημένο θεραπευτικό υλικό και την μήτρα αργιλίου δεν είναι ισχυρός, η ρωγμή μπορεί να συνεχίσει να πολλαπλασιάζεται μέσα στην μήτρα αργιλίου. Θα ήταν πολύ δύσκολο να καταφέρουμε ένα βελτιστοποιημένο μοντέλο και σχεδιασμός για αυτό το αυτόθεραπευόμενο υλικό, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση δοκιμής-σφάλματος, για αυτό το λόγο, θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε υπολογιστική ρευστοδυναμική ώστε να αποκτήσουμε τις παραμέτρους που είναι αναγκαίες για τον σχεδιασμό της σύνθετης αυτόθεραπευόμενης ουσίας (Lee et al. 2007; Xiao and Amano 2006; Chen et al. 2005; Kalra et al. 2003; Lucci et al. 2008 a, b, c).

Οι σωλήνες ευθυγραμμίστηκαν μόνο προς μία κατεύθυνση: ένας από τους σκοπούς που χρησιμοποιούμε κεραμικούς σωλήνες είναι για να ενισχύσουμε τη μήτρα. Οι διαστάσεις των διαμέτρων των σωλήνων ήταν 2,185 mm εσωτερικά και 3,95 mm εξωτερικά, ενώ το μήκος ήταν 75 mm. Συνολικά επτά σωλήνες τοποθετήθηκαν μέσα στο καλούπι το οποίο συγκρατούσε ένα μεταλλικό πλέγμα



Εικόνα 11 Εμπρόσθια όψη του αυτόθεραπευόμενου σύνθετου υλικού (Nosonovsky et al. 2009)

προς πρόληψη κακής ευθυγράμμισης κατά την χύτευση. Έγινε χύτευση κράματος Αργιλίου 206 σε καλούπι χάλυβα ελάχιστα πάνω από την θερμοκρασία υγροποίησης του κράματος, το οποίο περιείχε τους σωλήνες αργιλίου. Χρησιμοποιήθηκε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία απόχυσης έτσι ώστε να μην ραγίσουν πρόωρα οι σωλήνες αργιλίου. Το καλούπι που περιείχε τους σωλήνες αργιλίου προθερμάνθηκε. Μια μεγάλης πυκνότητας ποσότητα της χύτευσης χρησιμοποιήθηκε σε μεταγενέστερα πειράματα αυτοθεραπείας. Η εικόνα 2.9 απεικονίζει το πρωτότυπο ενός αυτοθεραπευόμενου σύνθετου υλικού. Στη συνέχεια, οι κοίλοι σωλήνες γέμισαν με το συγκολλητικό κράμα

σύνθετης ουσίας, με διήθηση με πίεση. Για να αποδειχθεί η έννοια της αυτοθεραπείας, οι άκρες των σωλήνων σφραγίστηκαν με πυρίμαχο τσιμέντο για να εμποδιστεί η διαρροή κατά την διεργασία της αποκατάστασης.

Παράχθηκε ένα δείγμα του αυτόθεραπευόμενου σύνθετου υλικού και ανοίχθηκε μία τρύπα 1-mm στην επιφάνεια του δείγματος, με διάτρηση ενός από τους σωλήνες που ήταν γεμάτοι με κράμα χαμηλού σημείου τήξεως ώστε να προσομοιώσουν μια ρωγμή κάθετη στους σωλήνες. Έπειτα το δείγμα θερμάνθηκε σε περισσότερους από 300°C πάνω από την επιφάνεια περιοχής του κράματος με χαμηλό σημείο τήξης και έπειτα ψήχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκολλητική ουσία έρρευσε έξω από τους μικρο-σωλήνες και έκλεισε την τρύπα. Ένα δεύτερο δείγμα φτιάχτηκε από την μήτρα και δημιουργήθηκε μία ρωγμή τρυπώντας την επιφάνεια της μήτρας και κόβοντας έναν από τους σωλήνες. Ο όγκος της ρωγμής ήταν 0.00948 cc. Στη συνέχεια, η εξωτερική επιφάνεια της ρωγμής σφραγίστηκε με φύλλο αργιλίου ενώ και τα δύο άκρα τσιμεντώθηκαν πυριμαχώς. Η βαρύτητα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό της διεργασίας της αυτοθεραπείας. Για να κατανοήσουμε αυτή την επίδραση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε μία πλάκα με την ρωγμή να «βλέπει» προς τα κάτω, και μετά θερμάνθηκαν πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του συγκολλητικού υλικού. Έπειτα το σύνθετο υλικό ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά τη διεργασία της αποκατάστασης, σε αυτή την περίπτωση, έγινε συγκόλληση του κατεστραμμένου τοιχώματος, όμως τα κατεστραμμένα δείγματα αποκαταστάθηκαν μόνο μερικώς με τη συγκόλληση (τα αποτελέσματα αυτής της διεργασίας παρατηρούνται στην εικόνα 2.10 α). Μία πιθανή εξήγηση γιατί το συγκολλητικό υλικό δεν γέμισε όλη την ρωγμή, ίσως να είναι η χαμηλή διαβρεκτικότητα ανάμεσα στην μήτρα και την επιφάνεια συγκόλλησης, και η ρευστότητα διήθησης σε όλο το μήκος της ρωγμής. Έτσι, παράγοντες όπως η επιφάνεια ανάμεσα στην μήτρα και το τηγμένο υλικό αυτοθεραπείας και των συγκολλητικών ιδιοτήτων του είναι πολύ σημαντικοί και χρήζουν έρευνας σε βάθος.

Η εικόνα 2.10b απεικονίζει την μικροσκοπική δομή της σφραγισμένης ρωγμής. Η ρωγμή είναι μόνο μερικώς σφραγισμένη και ο δεσμός ανάμεσα στο αργίλιο και το συγκολλητικό υλικό είναι αρκετά πορώδης επιφανειακά, έτσι ο δεσμός

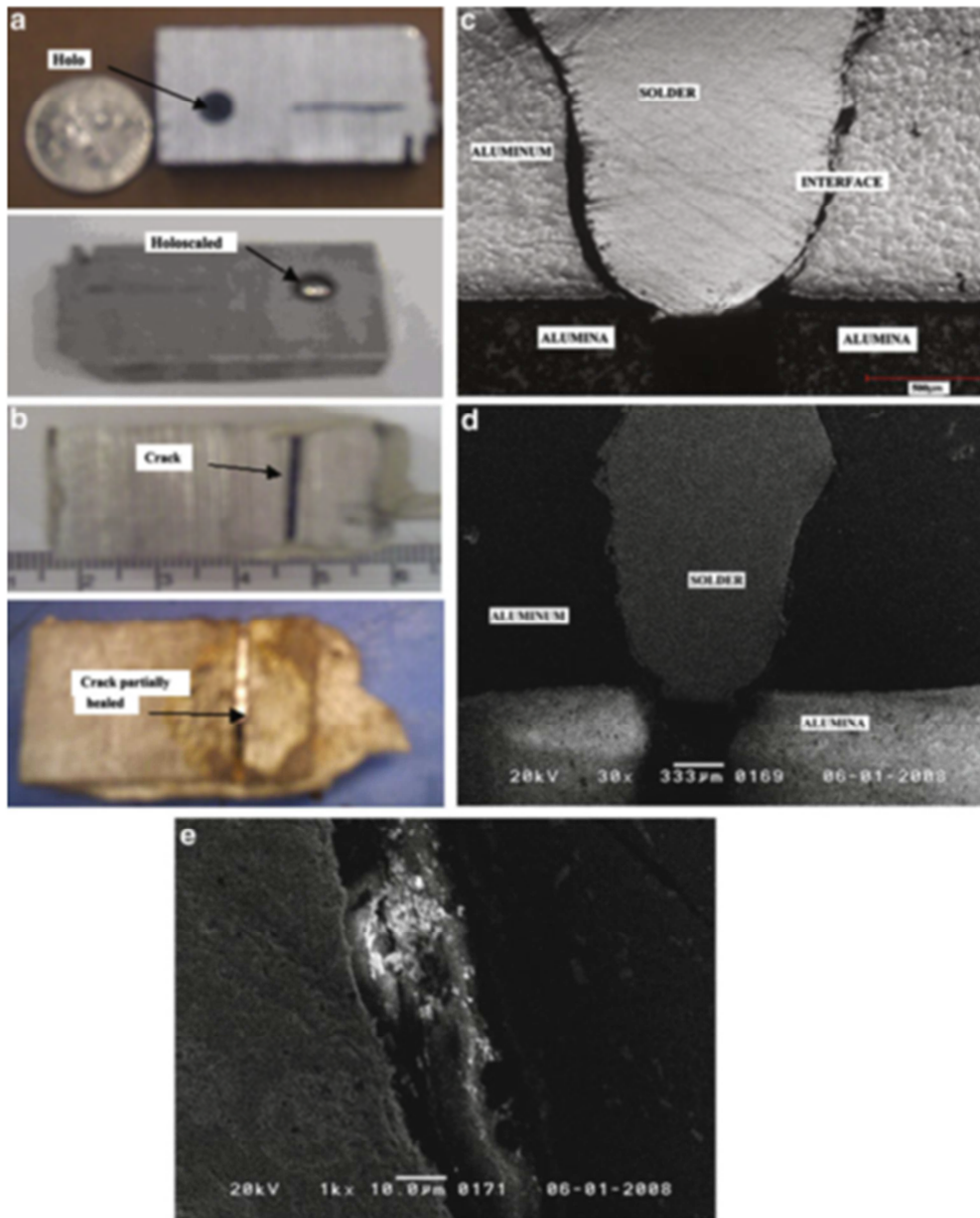
μάλλον δεν είναι και τόσο δυνατός ώστε να σταματήσει την ρωγμή εγκάρσια στην μήτρα.

Η εικόνα 2.10c δείχνει μικρογραφήματα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) της μικροδομής της λείας μικροδομής της επιφάνειας ανάμεσα στην περιοχή του «ραγισμένου» αργιλίου και του συγκολλητικού υλικού, καθώς φαίνεται με ένα Topcon SM300 SEM. Χρησιμοποιήθηκε ανάλυση στα σημεία με φασματοσκόπηση διασκορπισμού ενέργειας με ακτίνες X (EDS), ώστε να καθοριστεί η στοιχειώδης σύνθεση της περιοχής συγκόλλησης σε συνάρτηση της περιοχής αργιλίου και κοντά στην επιφάνεια των δύο.

Η διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ του συγκολλητικού υλικού μέσα στη ρωγμή και των τοιχωμάτων είναι αδύναμη. Το στερεοποιημένο συγκολλητικό υλικό δεν είναι σε στενή επαφή με την μήτρα του αργιλίου στην εγκάρσια τομή που παρατηρείται. Το πορώδες κοντά στα τοιχώματα της ρωγμής φαίνεται να έχει σχηματιστεί εξαιτίας της έλλειψης διαβρεκτικότητας και συρρίκνωσης καθώς το συγκολλητικό υλικό στερεοποιούταν μέσα στη ρωγμή. Δεν έχει παρατηρηθεί κάποια εμφανής αντίδραση ή σύνδεση ανάμεσα στο συγκολλητικό κράμα (Sn-Pb) και στο κράμα αργιλίου (Al-Cu). Παρομοίως, δεν φαίνεται να υπάρχει και καμία αντίδραση ή σύνδεση ανάμεσα στο συγκολλητικό υλικό και στο σωλήνα οξειδίου αργιλίου. Κατά συνέπεια, περεταίρω ανάπτυξη της σύνθεσης των σύνθετων υλικών αυτοθεραπείας, θα πρέπει να επικεντρωθεί στην βελτίωση της διαβρεκτικότητας και της σύνδεσης ανάμεσα στη «θεραπευτική» ουσία (η συγκολλητική σε αυτή την περίπτωση) και στα τοιχώματα της ρωγμής στη μήτρα αργιλίου, η οποία μπορεί ακόμα και να επιχαλωθεί αν η ρωγμή έρχεται σε επαφή με αέρα. Αυτό είναι απαραίτητο για να βελτιωθούν οι ιδιότητες του «θεραπευμένου» σύνθετου υλικού. (Sonntag, 2004)

Χρησιμοποιήθηκε πρότυπος ψηφιακός υπολογισμός για τη δυναμική των ρευστών (CFD) με σκοπό τη μελέτη της ροής των ρευστών μέσα και έξω από τις ενισχύσεις μέσα στις ρωγμές. Η αλλαγή της φάσης που συνέβη εξαιτίας της στερεοποίησης, λήφθηκε υπόψη στον υπολογιστικό κώδικα. Η διαβρεκτικότητα, το τριχοειδές φαινόμενο, το ιξώδες και η στερεοποίηση θα πρέπει να προσαρμοστούν για να επιτύχουν την αυτοθεραπεία σαν

αποτέλεσμα της ροής του μετάλλου με χαμηλό σημείο τήξης, της στερεοποίησης του στην ρωγμή, και της σύνδεσης του με την επιφάνεια της ρωγμής. Φτιάχτηκαν πρότυπα ώστε να διαλέξουν την ιδανική μικροδομή και να πάρουν την πιο αποτελεσματική συμπεριφορά αυτοθεραπείας. Η προσομοίωση έγινε για διαφορετικά πάχη οπών: 1μμ, 0.25mm, και 10μm με γωνίες 30<sup>0</sup>, 60<sup>0</sup> και 90<sup>0</sup> σε σχέση με τη βαρύτητα, για να ερευνηθεί το φαινόμενο του ιξώδους. Η προσομοίωση προέβλεψε την πιθανότητα αποκατάστασης(θεραπείας) όταν η ροή του «θεραπευτικού» υγρού ήταν με τη φορά της δύναμης βαρύτητας για μία ρωγμή μεγέθους 10μm και 1mm. Οι προσομοιώσεις με το CFD έγιναν από τον Martinez Lucci (2011) και ήταν σύμφωνες με τα πειράματα.



Εικόνα 12 (α) Σύνθετο υλικό αυτοθεραπείας με οπή (πάνω) και η σφραγισμένη ωπή μετά την θερμότητα (χαμηλότερα). (β) πριν και μετά τη «θεραπεία» των δειγμάτων. (γ) ο σύνδεσμος μεταξύ Al1206 και της συγκολλητικής ουσίας μετά την «θεραπεία». (δ) μικροδομή του σύνθετου υλικού που αποκαταστάθηκε (SEM). (ε) διεπιφάνεια ανάμεσα σε Al1206 και συγκολλητικής ουσίας μετά την «θεραπεία» (SEM) (Lucci et al. 2008b)

Το συμπέρασμα αυτής της μελέτης ήταν ότι η αλληλεπιδράσεις διαβρεκτικότητας και ιξώδους μεταξύ του τήγματος της συγκολλητικής ουσίας και την κοιλότητα της ρωγμής/κενού είναι κρίσιμης σημασίας για την αποκατάσταση. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορούμε να θεωρήσουμε τον όγκο



των κενών και των ανοιγμάτων των ρωγμών σαν την παράμετρο αποδόμησης  $\xi$ , και το μέγεθος της συγκολλητικής ουσίας που απελευθερώθηκε σαν την παράμετρο αποκατάστασης  $\zeta$ , ενώ την αρχική συγκέντρωση της συγκολλητικής ουσίας σαν την παράμετρο μικροδομής  $\mu$ . Η διάχυση της συγκολλητικής ουσίας στην κοιλότητα, ελέγχεται από μία εξίσωση τύπου διάχυσης ή από μία εξίσωση ροής ρευστών, ενώ η δύναμη αποκατάστασης εξαρτάται από το την ποσότητα της συγκολλητικής ουσίας που απελευθερώθηκε και τον όγκο των κενών

$$\Xi = L(\Psi, T)Y^{deg} - M(\Psi, T)Y^{heal}(\xi, \zeta),$$

$$\Sigma = M(\Psi, T)Y^{deg} - D(\Psi, T)Y^{heal}(\xi, \zeta).$$

(2.20)

## 2.10 Μελλοντικές Προσεγγίσεις

Στην προηγούμενη ενότητα, περιγράψαμε τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή για την εφαρμογή της αυτοθεραπείας στα μέταλλα. Αυτές οι μέθοδοι έχουν διάφορους περιορισμούς. Πρώτον, όλες οι μέθοδοι χρειάζονται εισροή εξωτερικής θερμικής ενέργειας. Ενώ κάποια κράματα Al μπορούν να ωριμάσουν σε θερμοκρασία δωματίου, οι περισσότερες καθιζήσεις που έδειξαν οι μελέτες συνέβησαν σε ανεβασμένη θερμοκρασία. Το σύνθετο υλικό ενισχυμένο με SMA και με συγκολλητικό υλικό στο σωλήνα/κάψουλα, επίσης χρειαζόταν υψηλή θερμοκρασία για να επέλθει η μεταμόρφωση και να ξεκινήσει η αποκατάσταση.

Δεύτερον, οι τύποι των υλικών στους οποίους μπορούν να εφαρμοστούν οι μηχανισμοί αυτοθεραπείας είναι περιορισμένοι. Η αυτοθεραπεία που συμβαίνει με την καθίζηση απαιτεί η διαλυμένη ουσία να μείνει μέσα στο διάλυμα, κι έτσι η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για την επιλογή των υλικών. Οι καθιζήσεις θα συμβούν και με το πέρασμα του χρόνου χωρίς καταπόνηση, και ο σχηματισμός των παραμορφώσεων και η υγρή «θεραπευτική» ουσία που θα κατακρατηθεί, θα εξαντληθούν και δεν θα επαρκούν για την θεραπεία (Lumley et al. 2002). Στην θεραπεία με SMA

απαιτείται ένα κράμα που να μπορεί να κολλήσει με τον εαυτό του, κλείνοντας έτσι την ρωγμή. Διαφορετικά, χρειάζονται πρόσθετα μέτρα (πχ. μερική τήξη) ώστε να σφραγιστεί η ρωγμή/κενό. Η χρήση μιας ενσωματωμένης ουσίας αποκατάστασης δεν δίνει από μόνη της την δυνατότητα σε έναν οργανισμό να ανακτήσει τον όγκο του. Θα ήταν θεμιτό να εφαρμόσουμε έναν τέτοιο μηχανισμό (πχ. μια χημική αντίδραση), καθώς χωρίς αυτήν, η ανάκτηση μηχανικής δύναμης παραμένει αμφίβολη. Οι συγκρουόμενες απαιτήσεις της αυτοθεραπείας και των μηχανικών ιδιοτήτων πρέπει να ισορροπήσουν για να υπάρξει ένα αποτελεσματικό αυτοθεραπευόμενο συγκολλητικό υλικό.

Έχουν προταθεί πολλές άλλες πιθανές προσεγγίσεις για να βελτιωθεί η αυτοθεραπεία στα μέταλλα και να διορθωθούν τα ελαττώματα στις σύγχρονες μεθόδους. Μία μέθοδος είναι να μιμηθούμε τη θεραπεία/επούλωση του δέρματος, όπου κόβοντας το δέρμα προκαλείται ροή αίματος, πήξη και κλείσιμο του κοψίματος χάρη σε ένα δίκτυο αγγείων και φλεβών. Η ιεραρχική δομή του αγγειακού δικτύου μοιάζει με δέντρο που παρέχει μια ομοιόμορφη και συνεχή διανομή υγρών σε όλη την μάζα του υλικού (Kim et al. 2006; Lee et al. 2008). Η «αγγειοποίηση» έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τα σύνθετα πολυμερή και αναμένεται να παρέχει αποτελεσματική θεραπεία και για τα μέταλλα (Therriault et al. 2003). Τεχνικές επεξεργασίας υλικών που να μπορούν να ενσωματώσουν ένα αγγειακό δίκτυο μέσα στη μήτρα, είναι ήδη διαθέσιμες.

Έχει προταθεί μία μέθοδος αυτοθεραπείας που περιλαμβάνει δύο ομόκεντρους κυλίνδρους αγωγίμου υλικού γεμισμένους με υγρό διάλυμα που περιέχει ηλεκτρομαγνητικά σωματίδια πολυστυρόλιου ή διοξείδιο του πυριτίου. Όταν συμβεί βλάβη/ζημιά, εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση ανάμεσα στον εσωτερικό και τον εξωτερικό σωλήνα, έχοντας σαν αποτέλεσμα η τρέχουσα πυκνότητα να αυξάνεται φυσιολογικά στην περιοχή της βλάβης. Αυτή η αύξηση στην πυκνότητα προκαλεί πήξη των σωματιδίων στο σημείο της βλάβης, η οποία είναι και ένας τρόπος να θεραπευτεί η βλάβη (Slowik 2009).

Η τεχνολογία του Brinker ανέπτυξε μία μέθοδο ώστε να εντοπίζει και να κλείνει μια διαρροή στους υποθαλάσσιους αγωγούς νερού. Αυτή η τεχνική ονομάζεται Τεχνολογία Αιμοπεταλίων και είναι εμπνευσμένη από την μέθοδο

που χρησιμοποιεί το ανθρώπινο σώμα για να κλείσει τις πληγές ή τις ουλές στο δέρμα. Τα σωματίδια εισάγονται μέσα στον αγωγό, αντίθετα προς το σημείο που έχει υποστεί ζημιά. Μεταφέρονται με τη ροή μέσα στον αγωγό και όταν τα σωματίδια φτάνουν στη διαρροή, η δύναμη του υγρού ασκεί πίεση στα σωματίδια και τα κρατάει μακριά από τα τοιχώματα του αγωγού, κλείνοντας εντελώς την διαρροή. Σε ένα αγωγό νερού, ο σχεδιασμός των σωματιδίων πρέπει να ακολουθεί κάποιες προδιαγραφές: τα αιμοπετάλια πρέπει να επιπλέουν ουδέτερα, άοσμα, άγευστα, μη τοξικά, και να μην ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Μια άλλη μέθοδος είναι η ενσωμάτωση μικροφουσαλίδων γεμισμένων με ένα χημικό που αντιδρά με οξυγόνο. Σύνθετα υλικά θερμίτη μπορούν να είναι υποψήφια για αυτά τα υλικά. "όταν το σύνθετο καταστρέφεται από μία ρωγμή, οι μικροφουσαλίδες σπάνε λόγω της ενίσχυσης της έντασης εξαιτίας της ρωγμής και το χημικό θα αντιδράσει με το οξυγόνο στον αέρα. Αυτή η αντίδραση αυξάνει την θερμοκρασία γύρω από την επιφάνεια της ρωγμής πάνω από το σημείο τήξης του μετάλλου, και το μέταλλο γύρω από την ρωγμή θα σφραγίσει την ρωγμή. Αυτή η μέθοδος θα επιδεινώσει ελαφρώς τις μηχανικές ιδιότητες με ένα κλείσιμο ρωγμής. Για αυτό το λόγο η ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετη θα είναι σε μεγάλο βαθμό.

Η ενσωμάτωση των νανοσωλήνων που περιέχουν κράμα χαμηλής θερμοκρασίας τήξεως μέσα στη μεταλλική μήτρα μπορεί να αποτελέσει μία ακόμα προσέγγιση της αυτοθεραπείας. Η πιθανότητα της ενσωμάτωσης νανοσωλήνων σε μέταλλα έχει αποδειχθεί στη βιβλιογραφία (Sen et al. 1997; Liu et al. 2004; Belko et al. 2007). Αυτή η μέθοδος θα περιλαμβάνει τη διήθηση ενός μετάλλου με χαμηλό σημείο τήξης μέσα στις κοιλότητες των νανοσωλήνων οι οποίοι ενσωματώνονται μέσα στη μήτρα. Οι νανοσωλήνες θα μπορούσαν να προσφέρουν μια πιο ομοιόμορφη κατανομή της θεραπευτικής ουσίας μέσα στον όγκο του υλικού συγκριτικά με τους μικροσωλήνες. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της μεταλλικής μήτρας σαν αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης των νανοσωλήνων είναι ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτής της μεθόδου. Ένα ακόμα πλεονέκτημα θα μπορούσε να είναι το ενδεχόμενο κλείσιμο των ρωγματώσεων.

Μια ακόμα πιο εξωτική προσέγγιση, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για τα πολυμερή καθώς και για το σκυρόδεμα, είναι να ενσωματώσουμε βακτήρια μέσα στην μεταλλική μήτρα, έτσι ώστε όταν το σύνθετο υλικό πάθει ζημιά, τα βακτήρια να κλείσουν την ρωγμή ή να επιδιορθώσουν τη ζημιά (Jonkers 2007; Jonkers και Schlangen 2009). Ο κυρίαρχος μηχανισμός της θεραπείας της ρωγμής με βακτήρια έγκειται στο ότι τα βακτήρια που προκαλούν σπορίωση ενεργούν κατά πολύ σαν καταλύτης και μπορούν να μεταμορφώσουν προδρομικό σύνθετο υλικό σε μία κατάλληλη ουσία γεμίσματος. Παρόλα αυτά, απομένει ακόμα να δούμε εάν η αυτοθεραπεία με βάση τα βακτήρια είναι εφικτή σε μεταλλικά υλικά, δεδομένων των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για την επεξεργασία.

Θα πρέπει να αναφέρουμε και το πεδίο των επιχρισμάτων που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ή την θεραπεία ζημιών σε μεταλλικές επιφάνειες. Η αυτοθεραπεία μέσα από την οξειδωση σε υψηλή θερμοκρασία του Zr, Si, η του Al σε μέταλλα επικάλυψης μπορεί να ταξινομηθεί σαν μια μέθοδος αυτοθεραπείας των μεταλλικών υλικών. Επίχρισμα υαλώδους αδαμαντίνης για μεταλλικά υποστηρίγματα έχει επίσης προταθεί σε μελέτες (Zucchelli et al. 2009). Τα επιχρίσματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, όπως συζητήθηκε παραπάνω, το μεγαλύτερο μέρος της αποδόμησης έχει την τάση να ξεκινά ή να συμβαίνει στη διεπιφάνεια. Ο Sloof (2007, 2009) μελέτησε τους μηχανισμούς αυτοθεραπείας στα επιχρίσματα σε υψηλές θερμοκρασίες. Βρέθηκε ότι η ζημιά μπορεί να επιδιορθωθεί με επιλεκτική οξειδωση του μεταλλικού κράματος, αν το σύνθετο υλικό λειτουργήσει σε περιβάλλον οξειδωσης (δηλαδή η ουσία που έχει οξειδωθεί επιλεκτικά) και η διάχυση αυτής της ουσίας στο κράμα είναι αρκετά γρήγορη.

Ο σχεδιασμός και η σύνθεση των αυτοθεραπευόμενων υλικών, παραμένει ως έναν μεγάλο βαθμό, σαν πειραματική επιστήμη, ένα είδος τέχνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μέθοδος δοκιμής-σφάλματος χρησιμοποιείται για την επιλογή κατάλληλων σύνθετων υλικών και πυκνότητες υλικών. Σε αυτή την περίπτωση, η προσπάθεια ανάπτυξης πιο σίγουρου θεωρητικού εδάφους για την αυτοθεραπεία, είναι πολλά υποσχόμενη. Όπως έχουμε αποδείξει στις παραπάνω ενότητες, οι περισσότεροι τύποι μηχανισμών αυτοθεραπείας περιγράφονται πολύ καλά με όρους θερμοδυναμικής.

Αναμένεται ότι στην πράξη είναι δυνατό να βελτιστοποιήσουμε τον μικρομοριακό σχεδιασμό χρησιμοποιώντας την μέθοδο θερμοδυναμικής ισορροπίας σε κατάσταση εκτός ισορροπίας. Παρόλα αυτά, η απόδειξη της πειραματικής εγκυρότητας αυτών των μεθόδων, παραμένει μία σημαντική εργασία του μέλλοντος.

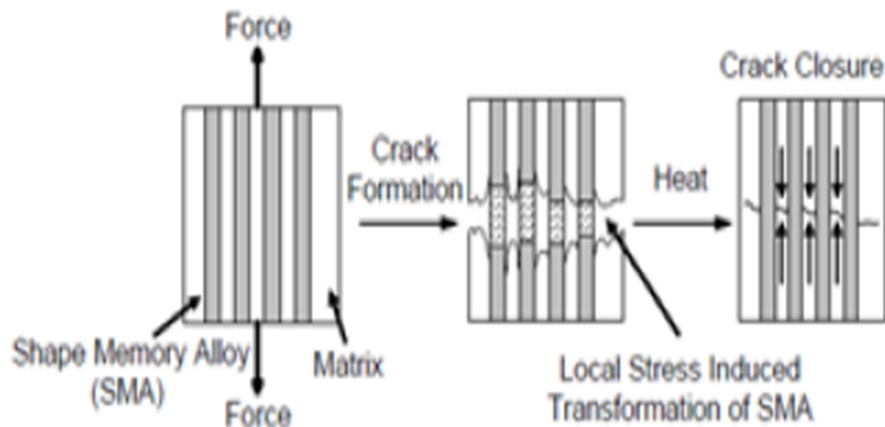
### 3. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΥΤΟΘΕΡΑΠΕΥΟΜΕΝΩΝ ΧΥΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

---

#### 3.1 Χυτά Μέταλλα

Είναι πολύ πιο δύσκολο να θεραπεύσουμε μεταλλικά υλικά από ότι πολυμερή εξαιτίας των ισχυρών δυνάμεων δεσμών, των μικρών όγκων, και χαμηλές κλίμακες διάχυσης των μεταλλικών ατόμων. Στο παρόν, οι βασικές κατευθύνσεις στην ανάπτυξη και την αυτοθεραπεία μεταλλικών συστημάτων που προχωρούν ταχύτατα, είναι η ενσωμάτωση ενισχυμένων SMA σε χυτά μέταλλα και η δημιουργία ιζημάτων σε υπερκορεσμένο αλλά μικρής ηλικίας κράμα.

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιείται τώρα, δηλαδή για να «εμποτίσουμε» αυτοθεραπευτική συμπεριφορά στα χυτεύματα, είναι να ενσωματώσουμε μικροσύρματα κραμάτων μνήμης σχήματος (SMA) σαν ενισχύσεις μέσα σε μεταλλική μήτρα, όπως δείχνει η σχηματική εικόνα 15.



Εικόνα 13 Αυτοθεραπεία σε σύνθετο ενισχυμένο με SMA

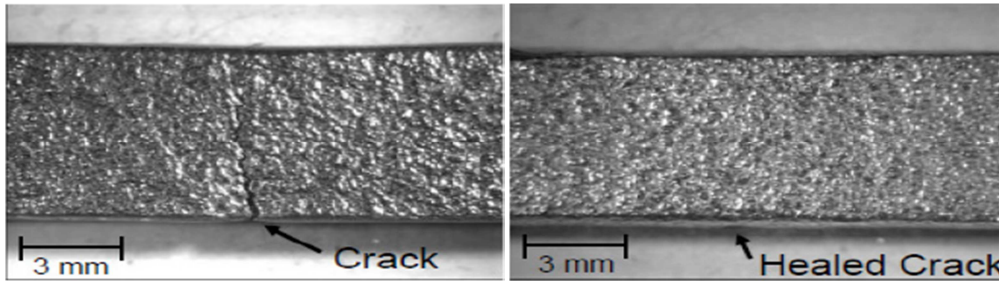
Ο Manuel από το Πανεπιστήμιο της Florida και ο Olson του Πανεπιστημίου Northwestern εργάστηκαν εκτενώς πάνω στην αυτοθεραπεία μεταλλικών κραμάτων τα οποία λειτουργούν σαν βάση μιας ενίσχυσης SMA, ελεγχόμενης τήξης. Σχεδιάζοντας ένα διαδύκο χυτό μεταλλικό σύστημα που να λιώνει

μερικώς σε δεδομένη θερμοκρασία, η πρόσθεση επιπλέον θεραπευτικής ουσίας δεν είναι απαραίτητη, καθώς η ρευστή ευτηκτική φάση της μπορεί να λειτουργήσει ως θεραπευτική ουσία. (Chen, 2002)

Προς εξακρίβωση της δυνατότητας υλοποίησης του παραπάνω, κατασκεύασαν ένα σύνθετο κράματος με διαδικό χυτό Sn-Bi σύστημα σαν μήτρα και σύρματα SMA με 1% κατ' όγκο συνεχούς μονοαξονικού εμπορικού Ti – 49.4 at% Ni , ως ενισχύσεις. Η θέρμανση του συστήματος απαιτεί θερμότητα έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν τα σύρματα SMA. Τα σύρματα επιστρέφουν στο αρχικό τους σχήμα κατά την αλλαγή σχήματος στην θερμοκρασία μετατροπής από μαρτενσίτη σε ωστενίτη, η οποία ορίστηκε στους 169<sup>0</sup>C (336F), σφίγγοντας οποιεσδήποτε ρωγμές που προήλθαν από δυνάμεις συμπίεσης, και η μερική τήξη του ευτηκτικού κράματος συγκολλάει και κλείνει τις ρωγμές. Βρέθηκε πως αυτή η μέθοδος ανακτά το 95% της αρχικής δύναμης εφελκυσμού του σύνθετου μετά τη θέρμανση του. Η Εικ. 4 δείχνει ένα Sn-Bi κράμα με ρωγμή πριν και μετά την θεραπεία.

Ο Manuel και οι συνεργάτες του επέκτειναν αυτή την εργασία σε χυτά κράματα με βάση το μαγνήσιο. Σχεδίασαν ένα σύνθετο κράμα επεξεργασμένου διαλύματος Mg – 5.7 at% Zn – 2.7 at% Al προς εξακρίβωση των δυνατοτήτων του, ενισχυμένο με σύρματα SMA 1% κατ' όγκο εμπορικού Ti – 49.4 at% Ni. Το αποτέλεσμα ήταν αύξηση 160% της ομοιόμορφης ολκιμότητας εξαιτίας της σκλήρυνσης του σύνθετου στο δείγμα. Η μήτρα υπεβλήθη σε διαδικασία ανόπτησης και γήρανσης έτσι ώστε να αυξηθεί περισσότερο από 40% σε δύναμη έναντι κράματος εμπορικού χυτού μαγνησίου AZ91. Ταυτοποίησαν προσθήκες στο κράμα οι οποίες αύξησαν την ενίσχυση του στέρεου διαλύματος, εκλέπυναν την δομή των κόκκων της χύτευσης μαγνησίου και το κυριότερο, μείωσαν την θερμοκρασία τήξης του μαγνησίου και συνολικά τις θερμοκρασίες ίασης.

Χρησιμοποιήθηκε χύτευση για να παραχθούν τα δείγματα δοκιμών. Ανέμειξαν καθαρό εμπορικό Mg – 2.7 at% Al – 0.4 at% Zn κύριο κράμα και στοιχειακό Mg (καθαρότητα, 99.98%), Al (καθαρότητα, 99.999%) και Zn (καθαρότητα, 99.999%) σε χωνευτήρια γραφίτη επικαλυμμένα με νιτρίδιο του βορονίου και το έλιωσαν σε επαγωγική κάμινο στο



Εικόνα 14 Οπτικές μικρογραφίες ενός Sn – 13% για εξακρίβωση των δυνατοτήτων του: αριστερά) πριν την θραύση, δεξιά) μετά την θεραπεία

κενό σε ατμόσφαιρα με αργό. Έπειτα το τήγμα το οποίο χυτεύτηκε σε καλούπια χαλκού με νιτρίδιο του βορονίου, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέσα στον θάλαμο. Τα SMA σύρματα που χρησιμοποιήθηκαν στο σύνθετο, εξαυλώθηκαν σε Pyrex σωλήνες για 3 ώρες στους 500C (932F) για να αυξηθούν οι θερμοκρασίες μεταμόρφωσης τους στις θερμοκρασίες που είναι επιθυμητές για ίαση πριν την χύτευση. Έπειτα έγινε χύτευση του τηγμένου υλικού πάνω από τα σύρματα, τα οποία συγκρατούνταν σε μία ράμπα/σύρμα μέσα σε ένα καλούπι από γραφίτη καλυμμένο με νιτρίδιο του βορονίου. Στη συνέχεια άφησαν το τηγμένο υλικό να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου μέσα στον θάλαμο.

Η ομάδα ανέπτυξε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο και απάντησε ερωτήματα σχετικά με την αυξημένη δύναμη της μήτρας και τις θεραπευτικές ικανότητες των SMA συρμάτων. Προέβλεψε την ελάχιστη επί τοις εκατό κατ'όγκο τιμή των συρμάτων που χρειάζεται για να επιτευχθεί κλείσιμο των ρωγμών περίπου στο 30%, το οποίο παρουσίασε δυσκολίες στην επεξεργασία. Η αυξημένη δύναμη των SMA συρμάτων επέτρεψε να χαμηλώσουν τις κατ'όγκο τιμές στο χυτό. Παρόλο που δεν επιτεύχθηκε πλήρης ίαση, παρατηρήθηκε μερικό κλείσιμο των ρωγμών. Βρέθηκε ότι καθώς τα SMA σύρματα έκλειναν τη ρωγμή, τα σκληρά τοιχώματα της ρωγμής ερχόταν σε επαφή και εμποδίζαν το πλήρες κλείσιμο. Αυτό συνέβη επίσης στο σύνθετο Sn-Bi, αλλά στο χυτό με βάση το Mg, η δύναμη που άσκησαν τα SMA καλώδια δεν μπόρεσε να ξεπεράσει την δύναμη της μήτρας. Η χαμηλή διαβρεκτικότητα της ενίσχυσης και μικρή δύναμη της διεπιφάνειας αναγνωρίστηκε ότι είναι επιβλαβής για την επίδοση των χυτών σύνθετων.



Ο Dutta ερεύνησε συγκολλητικές ουσίες ( $95.5\text{Sn}-3.8\text{Ag}-0.7\text{Cu}$ ) σαν ένα εν δυνάμει σύστημα της αυτοθεραπείας. Εισήγαγε SMA σωματίδια στο σύστημα για να βελτιώσει την περίοδο ζωής των συγκολλητικών αρμών κατά τη διάρκεια από θερμοδυναμικών κύκλων. Η μετάβαση από ωστενίτη σε μαρτενσίτη μέσα στο SMA ασκεί οπίσθιες πιέσεις στη μήτρα καθώς τα σωματίδια επανέρχονται στο αρχικό τους σχήμα και η αναστροφή διάτμησης που προκύπτει μειώνει τις εμπρόσθιες πλαστικές πιέσεις στο συγκολλητικό μείγμα, μειώνοντας την συνολική πλαστική κλίμακα διάτμησης-πίεσης που υποβάλλεται από τον αρμό/σύνδεσμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν βελτιώσεις στον χρόνο ζωής του συνδέσμου/αρμού μειώνοντας την πιθανότητα σχηματισμού ρωγμών. Παρόλο που τα σωματίδια χωράνε σε έναν αρμό συγκολλητικής ουσίας και ανακουφίζουν τη μήτρα από πιέσεις, σε αυτά τα συστήματα δεν επιτυγχάνεται κλείσιμο των ρωγμών εξαιτίας του μικρού μεγέθους των ενισχύσεων. Αυτό μας οδηγεί στην εξερεύνηση των κοντών υαλονημάτων σαν εν δυνάμει ενισχυτικά για αποθεραπευόμενα σύνθετα κράματα.

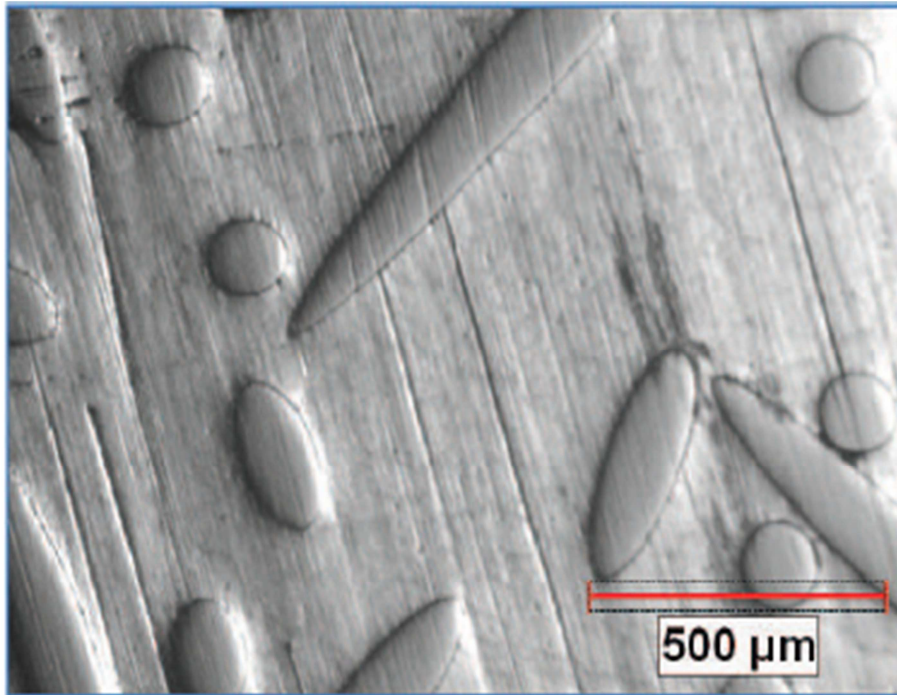
Μια άλλη μέθοδος που ερευνάται για ενδεχόμενες βλάβες στην αυτοθεραπεία είναι με τον σχηματισμό σωματιδίων σε ένα υπερκορεσμένο αλλά μικρής ηλικίας κράμα όπου η διάχυση των ατόμων στα ελαττωματικά σημεία σταματά την περεταίρω ανάπτυξη των κενών, προλαμβάνοντας έτσι την αποτυχία. Ο Van Der Zwaag (2009) και οι συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας Delft, απέδειξαν αυτή την θεραπευτικού τύπου διαδικασία σε μικρής ηλικίας κράματα αργιλίου. Ο κινητήριο μηχανισμός για την διάχυση είναι η πλεονάζουσα επιφάνεια ενέργειας των μικροσκοπικών κενών και οι ρωγμές που λειτουργούν σαν το κέντρο πυρήνων των ιζημάτων τα οποία παίζουν το ρόλο της θεραπευτικής ουσίας. Οι ερευνητές βρίσκουν την πυκνότητα αυτών των ατελειών μέσω εξαύλωσης ποζιτρονίων. Βομβαρδίζοντας ένα δείγμα με ποζιτρόνια, μπορούν να εντοπιστούν ανωμαλίες εξαιτίας καθυστερημένων αντιδράσεων εξαύλωσης με ηλεκτρόνια, καθώς υπάρχουν λιγότερα ηλεκτρόνια στα κενά και στις παραμορφώσεις/ανωμαλίες.

### **3.2 Εργασίες στο UWM**

Βασισμένη στην μέχρι τώρα πρόοδο της ενσωμάτωσης της αυτοθεραπευτικής μεθόδου σε χυτά μεταλλικά υλικά, ξεκίνησε έρευνα στο UWM. Εντοπίστηκαν τρεις πιθανές κατευθύνσεις για την ανάπτυξη αυτοθεραπευτικών μεταλλικών κραμάτων. Έγινε υπολογιστική προσομοίωση για να βοηθήσει στην πρόβλεψη των τύπων των ρωγμών που θα μπορούσαν να θεραπευτούν με ένα από τα θεραπευτικά συστήματα.

### **3.3 Θεραπευτικά Συστήματα βασισμένα σε Κράμα Μνήμης Σχήματος**

Η πρώτη μέθοδος είναι να ενσωματώσουμε SMA σύρματα και σωματίδια σε χυτά κράματα. Όταν ραγίζει το χύτευμα, τα SMA σύρματα ή τα σωματίδια παραμορφώνονται και θερμαίνοντας το σύνθετο στην θερμοκρασία μετατροπής σε ωστενίτη του SMA, τα σύρματα και τα σωματίδια ανακτούν το αρχικό τους σχήμα. Αυτή η αλλαγή σχήματος παρέχει μία δύναμη συσφίξεως η οποία κλείνει τις ρωγμές. Αυτό, σε συνδυασμό με μία μήτρα που είναι μερικώς τηγμένη σε θερμοκρασίες ίασης, επιτρέπει στη ρωγμή να κολλήσει με την ψύξη. Αυτή η μελέτη εφαρμόζεται σε σύνθετα με NiTi σωματίδιο και ενισχύσεις από κοντές NiTi ίνες μέσα σε μία Sn – 20% μήτρα. Στο UWM κατασκευάζεται μία κλασική μικροδομή ενός χυτού Sn-Bi κράματος με ενισχύσεις από κοντές ίνες νιτινόλης, όπως απεικονίζεται στην εικ. 5



Εικόνα 15 Οπτική μικροσκοπία τυχαία προσδιορισμένων NiTi ινών σε μία Sn – 20%Bi μήτρα κατασκευασμένη στο UWM. Μεγέθυνση 50x

Η εικόνα δείχνει την εικόνα μικροσκόπησης με ηλεκτρονική σάρωση κυρτής ρωγμής τριών σημείων στην επιφάνεια ενός δείγματος Sn-Bi κράματος. Παρατηρούμε ότι οι ρωγμές δείχνουν την τοποθεσία των ινών στην επιφάνεια της άλλης ρωγμής. Το δείγμα κατασκευάστηκε στο UWM.

### 3.4 Ευτηκτικό Θεραπευτικό Σύστημα

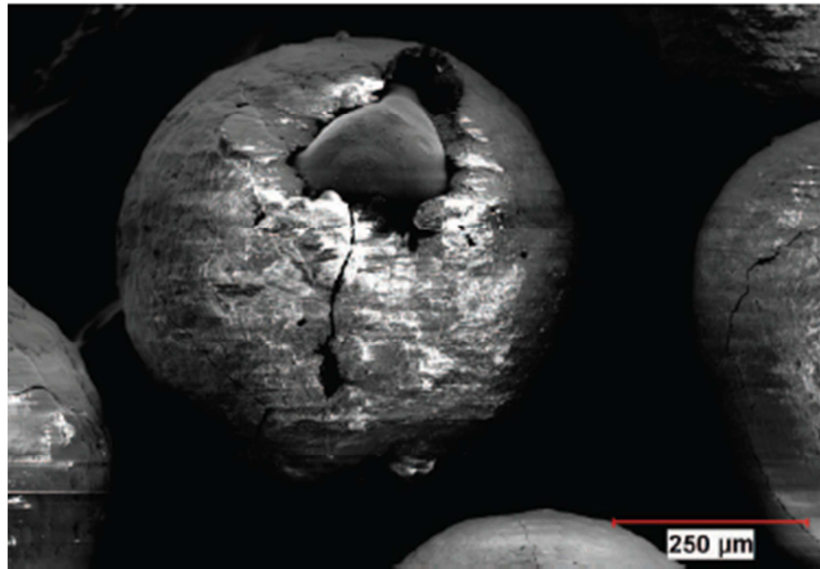
Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση ενδοδενδριτικού ευτηκτικού τήγματος για το κλείσιμο των ρωγμών. Η βάση του ???ευτηκτικού θεραπευτικού συστήματος είναι η χρήση μιας πρότυπης μικροδομής που βρίσκεται στα χυτά μέταλλα και παρέχει τα απαραίτητα για το θεραπευτικό σύστημα συστατικά. Με πιο απλά λόγια, ένα υλικό χρειάζεται τρία πράγματα για να θεραπευτεί: μία δομή που διατηρεί την λειτουργικότητα της, μέρη που κινούνται για να κλείσουν τα κενά, και ένα έναυσμα να ενεργοποιήσει την θεραπευτική δράση. Στα συστήματα που μελετάμε, το έναυσμα είναι η εφαρμογή θερμότητας. Ένα ευτηκτικό σύστημα παρέχει τα άλλα συστατικά: ο

δενδρίτης λειτουργεί σαν ένα δομικό συστατικό, και η ρευστή ευτηκτική φάση λειτουργεί σαν μία κινητή θεραπευτική ουσία. Ένα ευτηκτικό σύστημα είναι υπο-ευτηκτικό ή υπερ-ευτηκτικό σύστημα του οποίου η σύνθεση επιτρέπει τον σχηματισμό ρευστών και στερεών φάσεων σε ισορροπία. Σε αυτή την μελέτη, ερευνώνται δυο ευτηκτικά κράματα, και τα δύο από το διενικό σύστημα Sn-Bi. Το Sn-Bi σύστημα επιλέχθηκε γιατί είναι ένα πολύ απλό, καθαρά ευτηκτικό, διενικό σύστημα που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές συγκόλλησης. Οι χημικές συνθέσεις που επιλέχθηκαν είναι Sn – 20 wt% και Bi – 10% Sn καθώς παρουσιάζουν περίπου το ίδιο ποσοστό ρευστής φάσης στην θερμοκρασία θεραπείας των 170C (338F), επιτρέποντας την ταυτόχρονη μελέτη των δύο συστημάτων. Η ιδανική αναλογία ρευστού-στερεού για την αυτοθεραπεία ταυτοποιήθηκε περίπου στο 20-30% wτη ρευστής φάσης. Αυτό το ποσοστό θα επιτρέψει στο ενδοδενδριτικό υγρό να ρεύσει ελεύθερα, διατηρώντας παράλληλα την δομική του σταθερότητα. Σε αυτό το σημείο η πρόκληση είναι να κάνουμε το ενδοδενδριτικό υγρό να μπορεί να πηγαίνει κατά προτίμηση σε ρωγμές κοντά στην επιφάνεια. Προκαταρκτικά πειράματα έχουν δείξει ότι το ενδοδενδριτικό υγρό μπορεί να διανύσει σημαντικές αποστάσεις ενώ το χύτευμα διατηρεί την ακεραιότητα του. Θα ασχοληθούμε με την πρόκληση του α αναγκάσουμε το ενδοδενδριτικό υγρό να γεμίσει την ρωγμή.

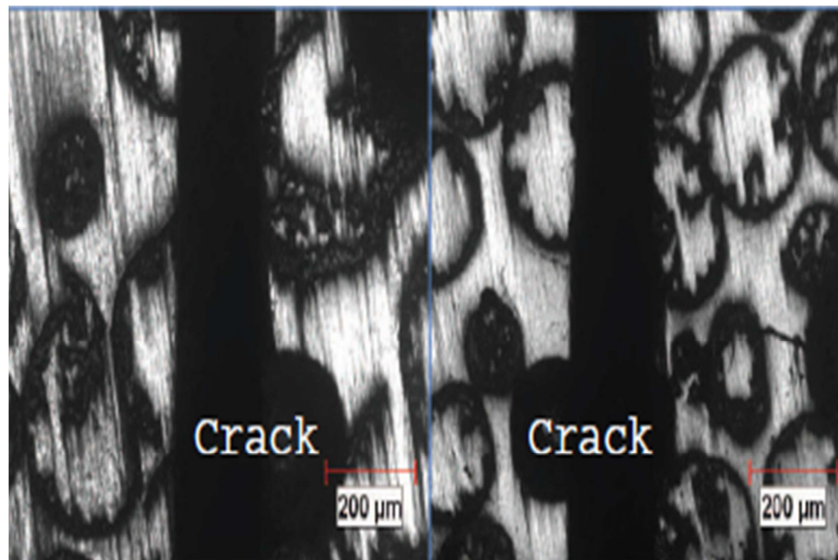
### **3.5 Κοίλες Ενισχύσεις που περιέχουν Θεραπευτικό Κράμα Χαμηλού Σημείου Τήξης**

Η τελευταία προσέγγιση είναι να μικρομπαλόνια και μικροσωλήνες που περιέχουν κράμα χαμηλού σημείου τήξης, μέσα στην μήτρα ενός χυτεύματος με υψηλό σημείο τήξης. Αν μία ρωγμή που προχωράει σπάσει τις μικροκάψουλες, το σύστημα μπορεί να θερμανθεί πάνω από το σημείο τήξης του κράματος χαμηλού σημείου τήξης, επιτρέποντας του να υγροποιηθεί κι να ρεύσει μέσα στην ρωγμή. Όταν το σύστημα ψυχραθεί, το κράμα χαμηλής τήξης θα στερεοποιηθεί μέσα στην ρωγμή, θα την συγκολλήσει και θα την κλείσει. Το UWM έχει αρχίσει να συνθέτει μεταλλικές χυτεύσεις ενσωματώνοντας κοίλα μικρομπαλόνια και μικροσωλήνες, κι να κράμα χαμηλού σημείου τήξης

εγκλείεται μέσα σε κοίλες ενισχύσεις σαν θεραπευτική ουσία, όπως φαίνεται στην εικ. 7 και 8. (Kessler, 2003)

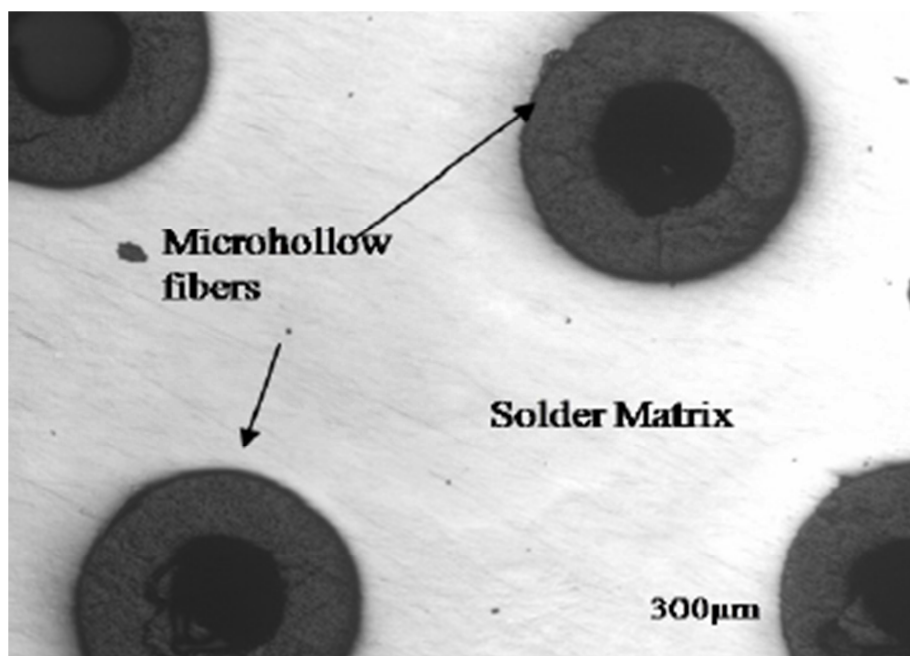


Εικόνα 16 SEM εικόνα ενός μικρομπαλονιού αλουμινίου γεμισμένο με Sn-Bi ευτηκτικό. Προσέξτε τη ρωγμή στο πλάι, η οποία επιτρέπει στο Sn-Bi ευτηκτικό να γεμίσει το μπαλόνι κατά την διήθηση, και στο Sn-Bi ορατό ευτηκτικό έσα στο μπαλόνι.



Εικόνα 17 Οπτική μικροσκοπία οδοντωτής κοπτικής δέσμης α) Sn – 0.7%Cu μήτρας χύτευσης που δείχνει μικρομπαλόνια αλουμινίου που περιέχουν Sn-Bi ευτηκτικό β) Μικρά μικρομπαλόνια αλουμινίου που περιέχουν Sn – Bi ευτηκτικό. Και στις δύο εικόνες η μεγέθυνση είναι 50x.

Η εικόνα 9 δείχνει το μεταλλικό χύτευμα ενισχυμένο με μικροσωλήνες ανθρακικών ινών, σαν το πρώτο βήμα για την σύνθεση αυτοθεραπευτικού χυτεύματος.



Εικόνα 18 Μικροσωλήνες από ανθρακικές ίνες ενσωματωμένοι σε χύτευμα συγκολλητικού κράματος

### 3.6 Υπολογιστική Προσομοίωση

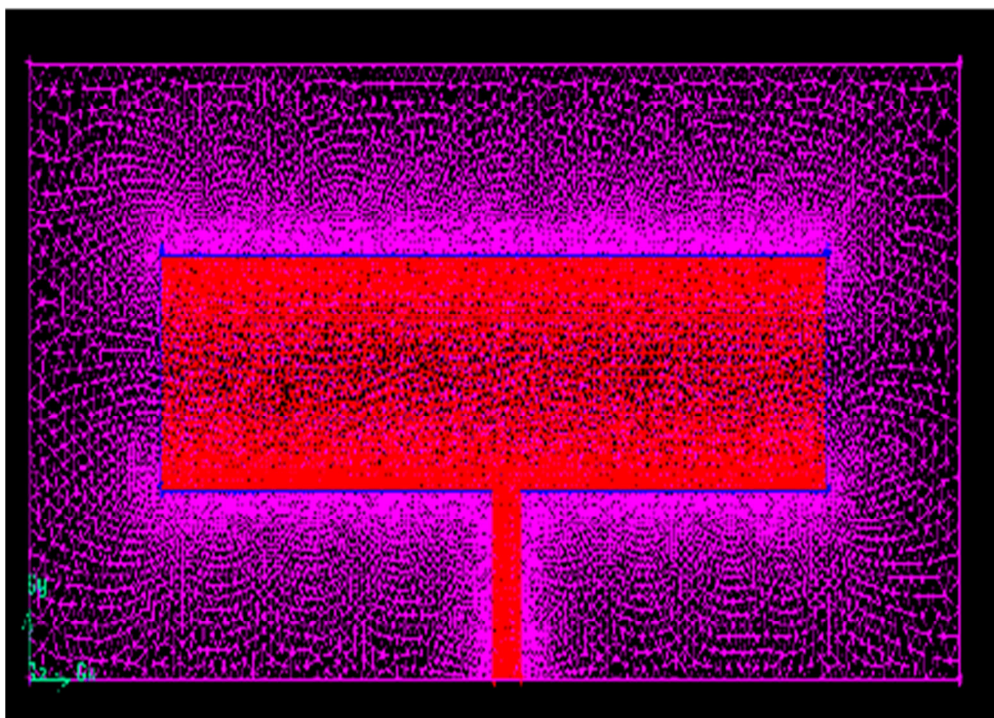
Θα χρησιμοποιήσουμε την αριθμητική μέθοδο και την υπολογιστική ρευστοδυναμική για να καθορίσουμε τις εμπλεκόμενες μεταβλητές για τον σχεδιασμό των απαιτούμενων SHC μικροδομών. Η υπολογιστική ανάλυση βασίζεται σε μια μέθοδο πεπερασμένου όγκου με αλγόριθμο έμμεσης πίεσης για να λύσουμε τις εξισώσεις της κυρίαρχης κίνησης της ροής των ρευστών σε ένα μη γραμμικό σύστημα μαζί με τις συνιστώσες παραμόρφωσης-πίεσης. Η στερεοποίηση και η αλλαγή φάσης εξαιτίας της μεταφοράς θερμότητας, θα ληφθούν υπόψη στον υπολογιστικό κώδικα. Χρησιμοποιείται ένα άριστο λογισμικό για να προσομοιώσει τη ροή των ρευστών και την μεταφορά θερμότητας κατά την θεραπεία των σύνθετων υλικών. Το λογισμικό είναι ψηφιακός υπολογισμός για τη δυναμική των ρευστών γενικής χρήσης (CFD),

και χρησιμοποιείται έναν επιλυτή προβλημάτων βασισμένο σε πίεση, διαχωρισμένου πεπερασμένου όγκου. Το FLUENT περιέχει φυσικά μοντέλα για μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων ροών πολλαπλών φάσεων και μοντέλα στερεοποίησης, και παρέχει φυσικά μοντέλα σε μη δομημένα πλέγματα, και μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιώντας προσαρμογή διαλύματος του πλέγματος. Καταλήγουμε στην θερμοκρασία ίασης με υπολογισμούς σε υπολογιστή και θα πρέπει να είναι ανάμεσα στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες τήξης των μετάλλων. Η θερμοκρασία ίασης έκανε το θεραπευτικό υγρό να ρεύσει έξω από τις ενισχυμένες κοιλότητες και γέμισε τη ρωγμή. Η μετάδοση της θερμότητας που μεταβάλλεται με τον χρόνο, προσομοιώνεται και μεταβατικές οριακές συνθήκες θα πρέπει να δημιουργηθούν ώστε να λύσουν τις εξισώσεις μετάδοσης θερμότητας. Όλα τα αποτελέσματα των εξισώσεων θα συγκριθούν για να ορισθεί η θεραπευτική ουσία του σύνθετου. Επιπλέον, έγινε υπολογιστική προσομοίωση για να ταυτοποιηθούν συστήματα όπου θα ήταν δυνατή η επούλωση της πληγής. Έγινε προσομοίωση σε τύπους ρωγμών ώστε να προβλεφθεί ποιοι τύποι μπορούν να κλείσουν σαν αποτέλεσμα της «δεξαμενής» του ρευστού μέσα στο χύτευμα. Το προσομοιωμένο σύστημα αποτελούνταν από κοίλους μικροσωλήνες γεμισμένους με κράμα χαμηλής τήξης το οποίο λειτουργεί σαν θεραπευτική ουσία, ενσωματωμένο μέσα σε μια μήτρα μετάλλου με υψηλό σημείο τήξης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μεταλλικού χυτεύματος κράματα: συγκολλητικό μήτρας 99.3%Sn0.7%Cu με σημείο τήξης 226C (439F) και θεραπευτική ουσία 58%Bi42Sn (ευτηκτικό) με σημείο τήξης 138C (280F).

Για να ερευνήσουμε τους τύπους των ρωγμών που μπορούν να θεραπευθούν, τοποθετήθηκαν ρωγμές διαφορετικών διαμέτρων (1mm, 0.25mm και 10μm) στο κέντρο της μήτρας σε διαφορετικές γωνίες (30<sup>0</sup> και 60<sup>0</sup>). Ερευνήθηκε επίσης η επίδραση της βαρύτητας στην ρευστή θεραπευτική ουσία οριοθετώντας την ρωγμή α) στην κατεύθυνση της βαρύτητας και β)ενάντια στην βαρύτητα.

Το CFD χρησιμοποιήθηκε για να προσομοιώσει τη διανομή της ροής του ρευστού μέσα και έξω από τις ενισχύσεις της ρωγμής. Η προσέγγιση βασίστηκε σε μία μη κλιμακωτή, πεπερασμένου όγκου με αλγόριθμο έμμεσης

πίεσης. Η αλλαγή φάσης που συνέβη εξαιτίας της στερεοποίησης, λήφθηκε υπόψη στον υπολογιστικό κώδικα. Η διαβρεκτικότητα, η τριχοειδής ιδιότητα, το ιξώδες και η στερεοποίηση, πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να επιτύχουμε αυτοθεραπεία σαν αποτέλεσμα της ροής της θεραπευτικής ουσίας στην ρωγμή και η στερεοποίηση της να σχηματίσει ένα συμπαγές το οποίο θα κλείσει την ρωγμή. Ο συνδυασμός πίεσης και ταχύτητας επιτυγχάνεται με τον απλό αλγόριθμο.



Εικόνα 19 Σύνθετο αυτοθεραπευτικό υλικό για πρότυπη προσομοίωση, χρησιμοποιείται μη δομημένο πλέγμα για την προσομοίωση με μία ρωγμή σε ένα από τα τοιχώματα.

Χρησιμοποιείται μια ειδική διαδικασία παραβολής κατά την οποία η ουσία που διευκολύνει τη συγκόλληση και ρέει μέσα από μια επιφάνεια ελεγχόμενου όγκου, συνδέεται με την πίεση στα γειτονικά σημεία για να εμποδίσει αριθμητικές ταλαντώσεις, οι οποίες προκύπτουν από την αποσύνδεση της βαθμίδας πίεσης και των ταχυτήτων εξαιτίας μιας μη γραμμικής διάταξης πλέγματος ελέγχου.

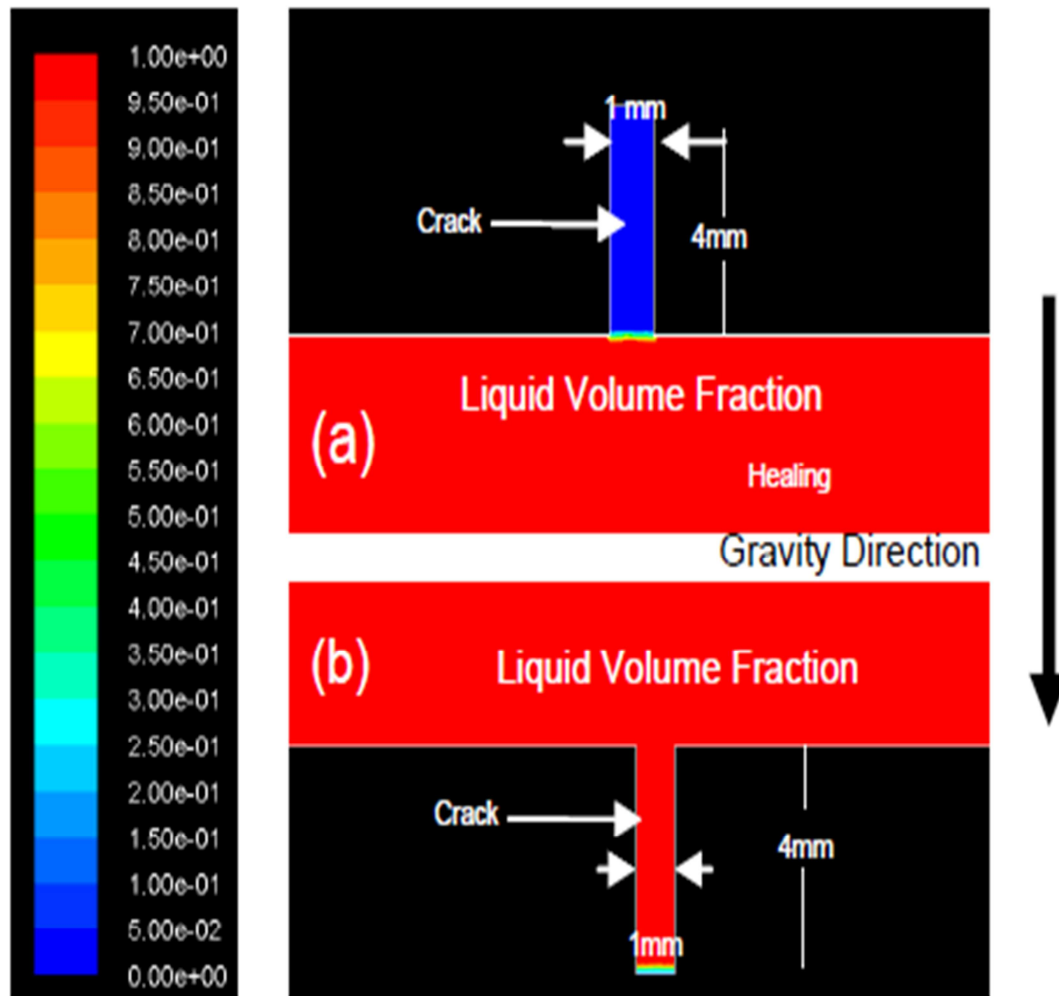
Η ακρίβεια με την οποία υπολογίζεται η αγωγιμότητα/μετάδοση, παίζει σημαντικό ρόλο στην συνολική πρόβλεψη του αριθμητικού αλγόριθμου. Η



προηγούμενη εικόνα δείχνει το χαρακτηριστικό πλέγμα που ορίστηκε για την προσομοίωση. (White, Autonomic healing of polymer composites, 2001)

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε έκανε χρήση μεθόδων κλασμάτων όγκου πολλαπλών φάσεων και συγκόλλησης. Το δεύτερο σύστημα χρησιμοποιήθηκε για προσομοίωση της ορμής, εξισώσεων ενέργειας και κλασμάτων όγκου. Ο χρονικός επιλυτής προβλημάτων είναι ασταθής και το συμπεριλαμβανόμενο σχήμα είναι δεύτερου βαθμού. Χρησιμοποιήθηκε δυναμικό πλέγμα με ελάχιστο μέγεθος  $6.9 \times 10^{-7} \text{m}$  και μέγιστο  $0.00681 \text{m}$ . Η προσομοίωση περιελάμβανε δυνάμεις πλευστότητας μιας φυσικής μεταφοράς ροής. Χρησιμοποιήθηκε προφίλ μεταβατικής θερμοκρασίας 300K. (187C, 80F) και αυξανόταν σταδιακά μέχρι τα 430K για 2000 δευτερόλεπτα και μετά μειώθηκε στα 300K. (Jones, 2005)

Η ακόλουθη εικόνα δείχνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της ροής τήξης μιας ρωγμής 1mm με προσανατολισμό  $90^\circ$  με την φορά ή ενάντια στην φορά της βαρύτητας. Η ρωγμή έκλεισε τελείως όταν είχε προσανατολισμό προς τη φορά της βαρύτητας. Στην ίδια εικόνα, παρατηρούμε ότι το θεραπευτικό υγρό δεν μπόρεσε να γεμίσει την ρωγμή όταν η βαρύτητα είχε αντίθετη κατεύθυνση. Η γωνία επαφής μεταξύ της θεραπευτικής ουσίας και της μήτρας ήταν μεγαλύτερη από  $90^\circ$  η επίδραση της τριχοειδούς ιδιότητας δεν ήταν αρκετή για να βγάλει το υγρό έξω από το δοχείο σε αυτή την προσομοίωση.

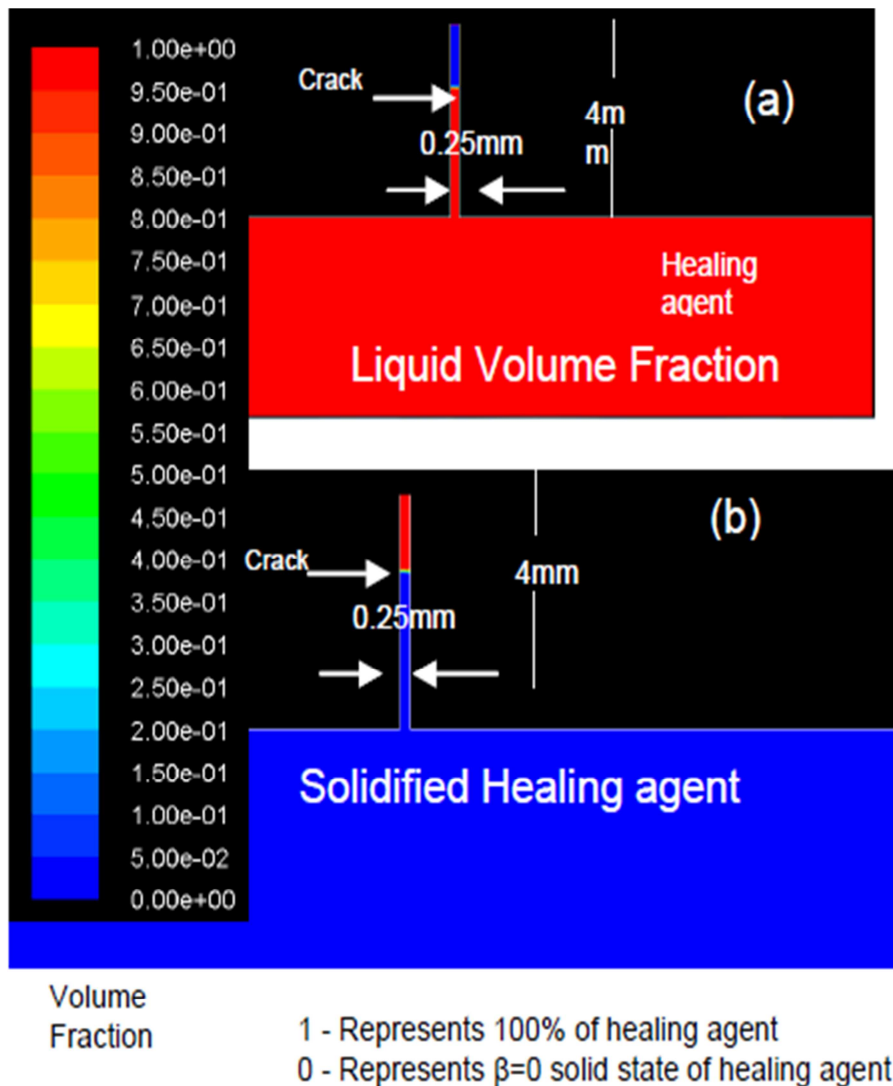


Volume

1 - Represents 100% of healing agent

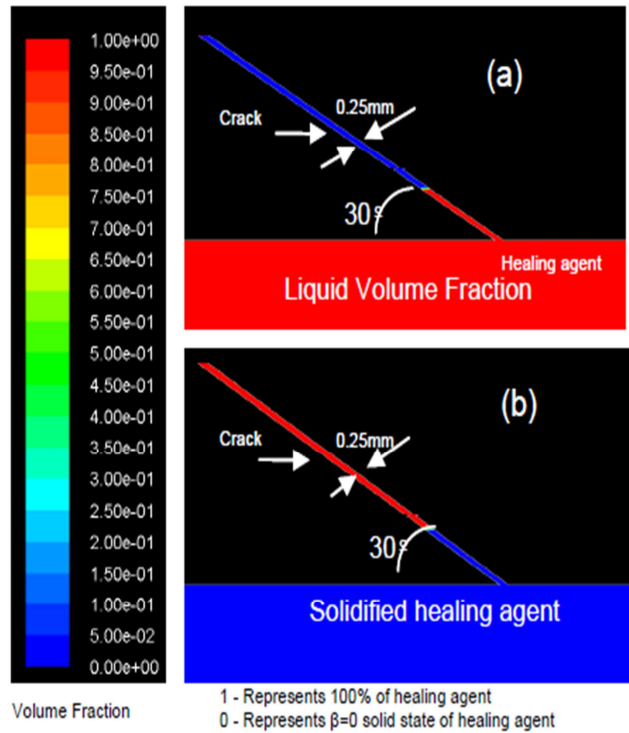
Εικόνα 20 Ο όγκος της θεραπευτικής ουσίας μέσα και έξω από τη ρωγμή. Το «1» αντιπροσωπεύει 100% της θεραπευτικής ουσίας: α) η ρωγμή με προσανατολισμό με τη φορά της βαρύτητας, δεν έρρευσε καθόλου υγρό από την δεξαμενή στη ρωγμή β) η ρωγμή με προσανατολισμό ενάντια στη φορά της βαρύτητας, ρευστή θεραπευτική ουσία γέμισε εντελώς την ρωγμή.

Για μια ρωγμή διαμέτρου 0.25mm που τοποθετήθηκε ενάντια στην βαρύτητα, το υγρό έρρευσε από τον σωλήνα στην ρωγμή με το φαινόμενο της τριχοειδούς ιδιότητας, μέχρι ένα συγκεκριμένο ύψος. Η εικόνα 12 δείχνει το αποτέλεσμα του όγκου και της στερεοποίησης της θεραπευτικής ουσίας μετά την προσομοίωση.

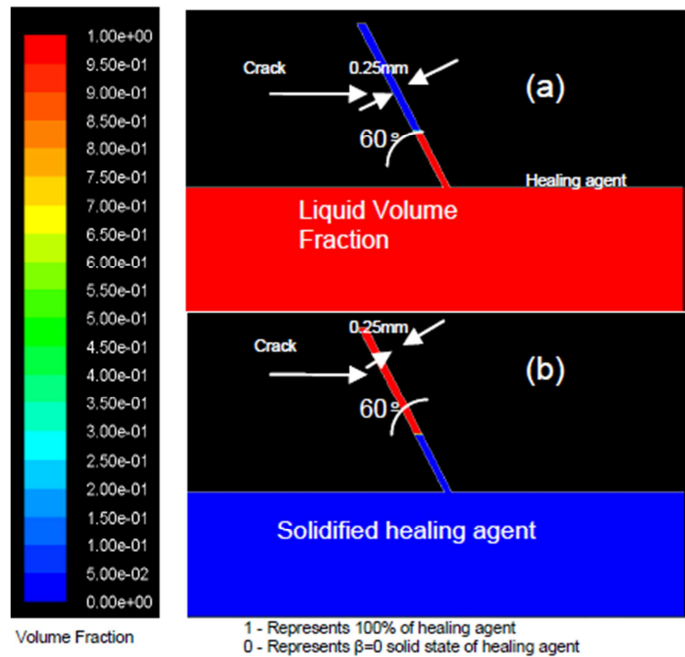


Εικόνα 21 Αποτέλεσμα του όγκου και της στερεοποίησης της θεραπευτικής ουσίας μετά την προσομοίωση για ρωγμή 0.25mm ενάντια στην βαρύτητα α) υγρή θεραπευτική ουσία γέμισε μερικώς τη ρωγμή β) η υγρή θεραπευτική ουσία στερεοποιήθηκε και έκλεισε μερικώς την ρωγμή.

Για μία ρωγμή με άνοιγμα 0.25mm και προσανατολισμό ενάντια στην βαρύτητα με γωνίες  $30^\circ$  και  $60^\circ$ , οι εικόνες 13 και 14 δείχνουν το αποτέλεσμα του ρευστού κλάσματος κατ' όγκο της θεραπευτικής ουσίας και στην στερεοποίηση μέσα στη ρωγμή. Σε καμία από τις δύο περιπτώσεις δεν συνέβη πλήρης γέμιση της ρωγμής και η αλλαγή προσανατολισμού της ρωγμής επηρέασε την ικανότητα του ρευστού να ρέει υπό τριχοειδή δράση.

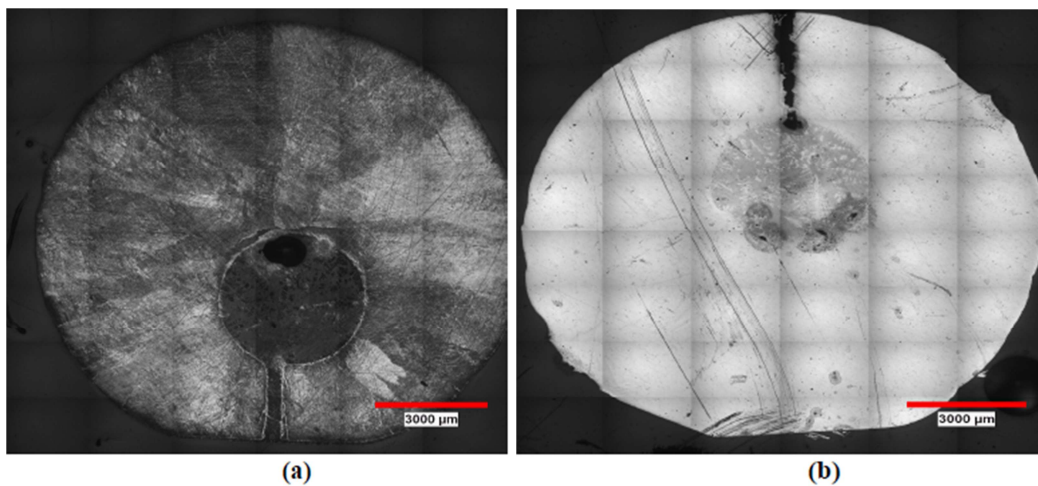


Εικόνα 22 Όγκος και στερεοποίηση του θεραπευτικού υγρού μετά την προσομοίωση για 0.25mm στις 300 ενάντια στη βαρύτητα: α) η υγρή θεραπευτική ουσία γέμισε μερικώς την ρωγμή β) το υγρό στερεοποιήθηκε και έκλεισε μερικώς την ρωγμή.



Εικόνα 23 Αποτέλεσμα του όγκου και της στερεοποίησης του θεραπευτικού υγρού μετά από προσομοίωση για 0.25mm και 600 με τη φορά της βαρύτητας α) η υγρή θεραπευτική ουσία έρρευσε στην ρωγμή β) το θεραπευτικό υγρό έκλεισε μερικώς την ρωγμή.

Η εικόνα δείχνει την επαλήθευση/εγκυρότητα της προσομοίωσης όταν η διάμετρος της ρωγμής είναι 1mm και με προσανατολισμό προς και ενάντια στη φορά της βαρύτητας. Στην περίπτωση που είναι με τη φορά της βαρύτητας, το θεραπευτικό υγρό γέμισε και έκλεισε τη ρωγμή. Στην άλλη περίπτωση, το υγρό δεν γέμισε την ρωγμή και δεν παρατηρήθηκε θεραπεία. Το πείραμα επαλήθευσε την πρόβλεψη που έγινε με προσομοίωση.



Εικόνα 24 α) Ο όγκος της υγρής θεραπευτικής ουσίας έχει προσανατολισμό με την φορά της βαρύτητας. Β) Ο όγκος της υγρής θεραπευτικής ουσίας έχει προσανατολισμό ενάντια στην φορά της βαρύτητας.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Η αυτοθεραπεία των ανόργανων αυτοθεραπευόμενων υλικών είναι ένας σχετικά νέος τομέας στην επιστήμη των υλικών και την μηχανική. Εμπνευσμένοι από την φύση και τις σύγχρονες τεχνολογικές δυνατότητες, οι επιστήμονες προσπαθούν να εφαρμόσουν την ικανότητα για αυτοθεραπεία στα τεχνολογικά επεξεργασμένα νανοϋλικά. Η ικανότητα για αυτοθεραπεία σχετίζεται με την γενικότερη ικανότητα πολλών συστημάτων για αυτοργάνωση και μπορεί να περιγραφεί με όρους θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας. Για να εξασφαλιστεί η αυτοργάνωση, χρειάζεται συνήθως μία ειδική δομή των υλικών πολλαπλών κλιμάκων η οποία επιτρέπει την διατήρηση της εντροπίας μακροκλίμακας κι έτσι διατηρεί την τάξη εις βάρος της ανάπτυξης της εντροπίας σε μικρο/νανο/ και ατομική κλίμακα.

Έχουμε εξετάσει τρεις βασικές μεθόδους αυτοθεραπείας στα μέταλλα και βρήκαμε ότι όλες απαιτούν οργάνωση πολλαπλών κλιμάκων με τους θεραπευτικούς μηχανισμούς να ενεργούν σε επίπεδο χαμηλότερης κλίμακας από ότι οι μηχανισμοί αποδόμησης. Η κινητική της αυτοθεραπείας σε κάθε μηχανισμό περιγράφεται με παρόμοιες εξισώσεις θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας, οι οποίες σχετίζονται με την αυτοθεραπεία, τις παραμέτρους αποδόμησης και τις γενικευμένες δυνάμεις. Η αυτοθεραπεία επιτυγχάνεται συνδυάζοντας την παράμετρο αποδόμησης με την γενικευμένη δύναμη αυτοθεραπείας. Η δύναμη αυτοθεραπείας εισάγεται απομακρύνοντας το σύστημα από την θερμοδυναμική ισορροπία. Η δύναμη αποδόμησης εξαρτάται από τη φύση του συστήματος και μπορεί για παράδειγμα να εισαχθεί με την τριβή.

Σχετικά με τα χυτά υλικά προέκυψε πως η αυτοθεραπεία ενσωματώθηκε αρχικώς στα πολυμερή χρησιμοποιώντας κοίλα μικρομπαλόνια και κοίλους μικροσωλήνες όπου συγκεκριμένη συγκολλητική ουσία πολυερίζεται με την επαφή με τον καταλύτη που ρέει μέσα στην ρωγμή και την κλείνει. Στα κεραμικά, κοίλες ενισχύσεις σπάνε για να απελευθερώσουν θεραπευτικές ουσίες που επεκτείνονται με την οξειδωση γεμίζοντας μικρές ρωγμές. Η ίδια έννοια επεκτάθηκε και στα χυτά μέταλλα από το UWM με την ενσωμάτωση

κραμάτων με χαμηλό σημείο τήξης, τα οποία περιέχουν μικρομπαλόνια και μικροσωλήνες ενσωματωμένους σε μήτρα με υψηλό σημείο τήξης. Η αυτοθεραπεία αποδείχθηκε επίσης από τον Manuel και τον Olson σε απλά ευθύγραμμα κομμάτια Mg και Sn χυτευμάτων, ενισχύοντας τα με μακρούς NiTi ίνες σε όλο το μήκος. Υπάρχουν εργασίες σε εξέλιξη στο UWM όπου κοντές ίνες SMA ενσωματώθηκαν σε Sn-Bi κράματα και άλλα χυτά μέταλλα για να επιφέρουν αυτοθεραπεία σε σχηματικά χυτεύματα. Η διήθηση με πίεση αναγνωρίστηκε σαν ένας βιώσιμος τρόπος να ενσωματωθούν τα SMA στο χύτευμα για να ξεπεράσουμε το εμπόδιο της χαμηλής διαβρεκτικότητας. Επιπλέον, ερευνάται από το UWM η θεραπεία ρωγμών με την χρήση ενδοδενδρικού υγρού σε ένα σύστημα χυτών.

Ο Ψηφιακός Υπολογισμός για τη Δυναμική των Ρευστών (CFD) εφαρμόστηκε για να βοηθήσει στην πρόβλεψη των τύπων των ρωγμών και των υγρών θεραπευτικών ουσιών μέσα στα χυτεύματα. Η ανάλυση δείχνει ότι ρωγμές συγκεκριμένου μεγέθους και συγκεκριμένου προσανατολισμού μπορούν να γεμίσουν από δεξαμενή θεραπευτικής ουσίας μέσα στα χυτεύματα. Αυτά τα αποτελέσματα θα βοηθήσουν στον σχεδιασμό μικροδομών αυτοθεραπευόμενων χυτευμάτων, τα οποία μπορούν αν χυτευτούν με τη χρήση των τεχνικών που αναπτύσσονται στο UWM.

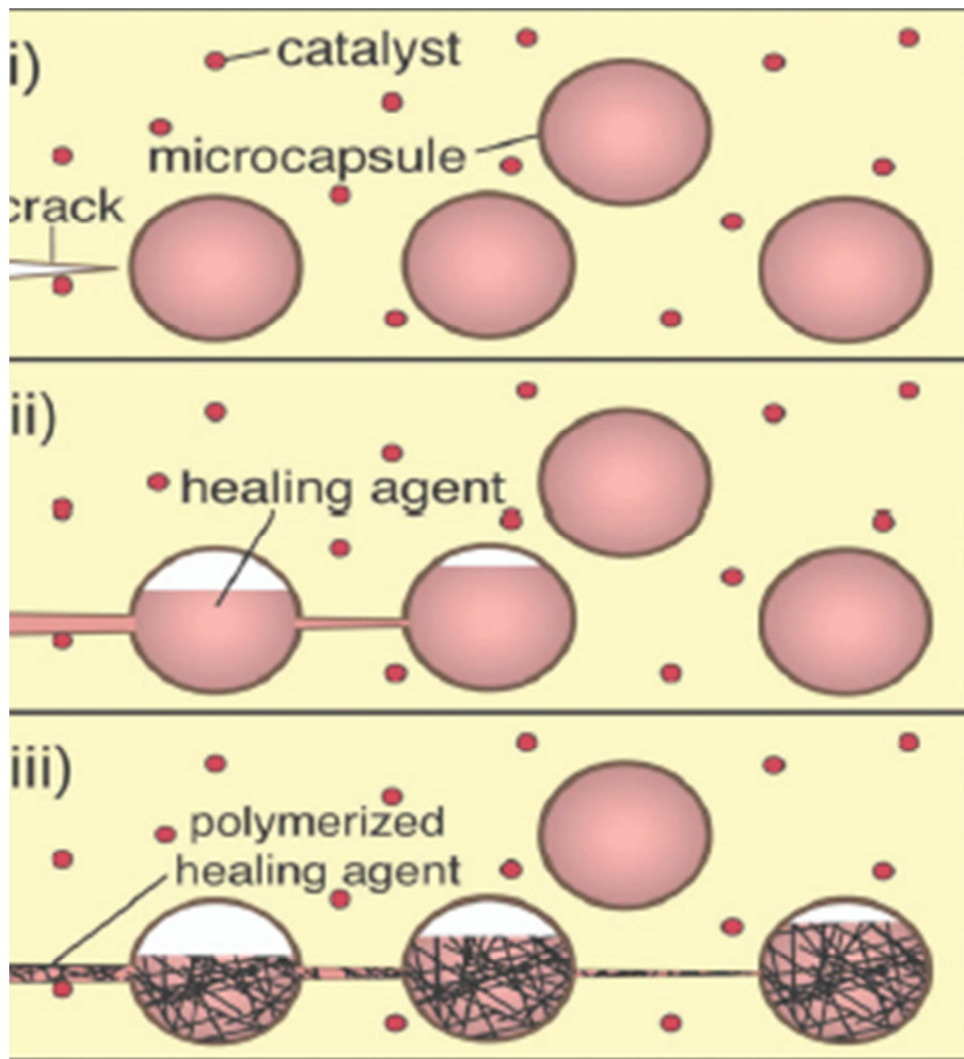
Οι τεχνικές που συζητήθηκαν στην παρούσα εργασία και οι έννοιες που αναπτύχθηκαν για χυτεύματα με βάση συγκολλητική ουσία και το Mg, μπορούν πολύ εύκολα να επεκταθούν σε κράματα αργιλίου. Στην περίπτωση των SMA ενισχυτικών συστημάτων, θα χρειαζόταν να εντοπίσουμε μία μήτρα κατάλληλου κράματος αργιλίου και ένα διεπιφανειακό υλικό που θα ρευστοποιείται και από την δύναμη συσφίξεως θα κλείνει την ρωγμή. Για συστήματα που περιλαμβάνουν ενθουλακωμένη θεραπευτική ουσία χαμηλού σημείου τήξης, η επιλογή αυτής της ουσίας πρέπει να γίνει με βάση την ροή της και τα χαρακτηριστικά συγκολλησεως. Κι άλλα off-ευτηκτικά συστήματα μπορούν επίσης να αναγνωρισθούν βασισμένα σε διαγράμματα θερμοδυναμικής φάσης των κραμάτων αργιλίου, οδηγώντας στην αυτοθεραπεία σε επιλεγμένο σύστημα.

Η διαδικασία της αυτοθεραπείας μπορεί να είναι αυτόνομη (χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση) ή μη αυτόνομη. Η τελευταία απαιτεί εξωτερική παρέμβαση, όπως

θέρμανση του υλικού για να ξεκινήσει η διαδικασία αποκατάστασης. Στο πανεπιστήμιο του Illinois, ο White και άλλοι έκαναν ένα βήμα αναπτύσσοντας αυτόνομη ίαση των πολυμερών ενσωματώνοντας μικροκάψουλες που περιέχουν ένα μονομερές θεραπευτικής ουσίας, το δικυκλο-πενταδιένιο (DCPD), διεσπαρμένο σε μία πολυμερή εποξική μήτρα. Εκτός από αυτές τις γεμισμένες μικροκάψουλες, το σύνθετο ενισχύθηκε με σωματίδια του καταλύτη Grubbs. Όταν το DCPD έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη Grubbs, υφίσταται μία αντίδραση πολυμερισμού μετάθεσης με δακτυλίου (ROMP), μετατρέποντας το μονομερές της θεραπευτικής ουσίας σε στέρεο πολυμερές, κλείνοντας τη ρωγμή. Αυτή η μέθοδος επέτρεψε να συμβεί η ίαση με τον σχηματισμό της ζημιάς, καταλήγοντας σε ίαση χωρίς εξωτερικό έναυσμα, όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.

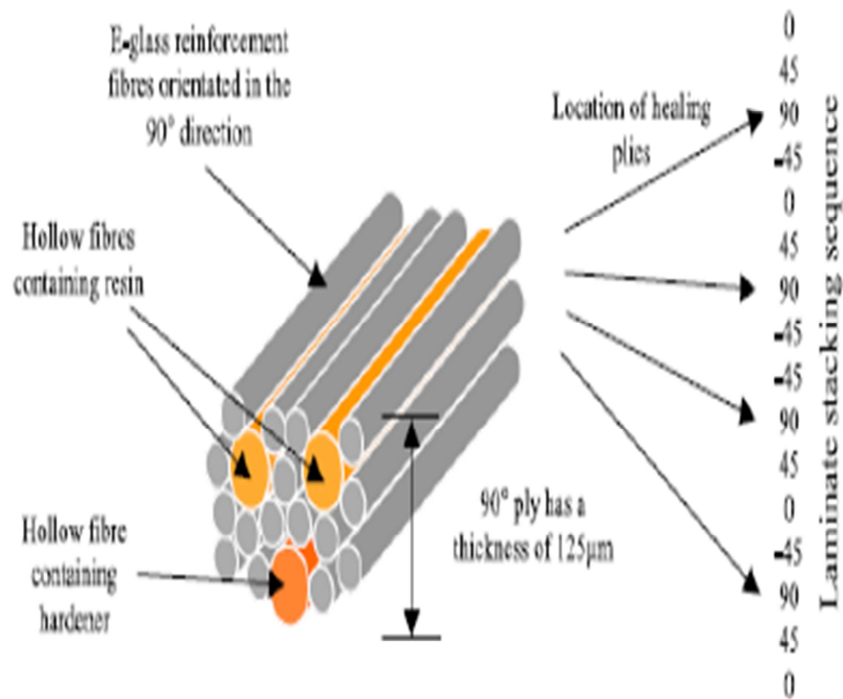
Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών στα πολυμερή ήταν πολύ ενθαρρυντικά καθώς μετά την ίαση, το υλικό ανέκτησε 75% της αρχικής σκληρότητας του σύνθετου. Πολλές ερευνητικές ομάδες συνέχισαν να αναπτύσσουν τον μηχανισμό αυτοθεραπείας στα σύνθετα πολυμερή, βελτιώνοντας την μήτρα και την θεραπευτική ουσία στις μικρο-ενθυλακώσεις.





Εικόνα 25 Η έννοια της αυτόνομης ίασης: Μια θεραπευτική ουσία σε μικροκάψουλες εσωκλείεται σε μία μήτρα διογκωμένου σύνθετου υλικού που περιέχει έναν καταλύτη ικανό να πολυμερίσει την θεραπευτική ουσία. i), Σχηματίζονται ρωγμές στη μήτρα οποτεδήποτε σημειώνεται βλάβη ii), η ρωγμή σπάει τις μικροκάψουλες, απελευθερώνοντας την θεραπευτική ουσία στη ρωγμή εντός επιπέδου μέσω τριχοειδικής δράσης iii), η θεραπευτική ουσία έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, ενεργοποιώντας τον πολυμερισμό ο οποίος κλείνει τις ρωγμές.

Ο Trask και ο Bond στο Πανεπιστήμιο του Bristol υιοθέτησαν αυτήν την ιδέα για χρήση σε σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες. Προσθέτοντας κοίλες ίνες που περιέχουν θεραπευτική ρητίνη και σκληρυντικό ανάμεσα στις ενισχυτικές ίνες, κατάφεραν ίαση βλάβης που προκλήθηκε από κρούση, όπως δείχνει η εικόνα 14.



Εικόνα 26 Τοποθέτηση ρητίνης και λεπτών ινών σκληρυντικής αυτοθεραπευτικής ουσίας αναμεμειγμένης με ένα πλέγμα υαλικών ινών με κλίση  $90^{\circ}$ , μέσα στο πακτωμένο 16άρι πλέγμα σύνθετου πολυστρωματικού υλικού.

Σε περίπτωση ζημιάς, οι ενισχυμένες κοίλες ίνες σπάνε τοπικά, απελευθερώνοντας ρητίνη και σκληρυντική ουσία. Αυτά τα ρευστά πολυμερίζονται με την επαφή, «θεραπεύοντας» επαρκώς τις ρωγμές. Αυτό το σύστημα επέδειξε 100% ανάκαμψη αντοχής σε κάμψη στο αυτοθεραπευόμενο σύστημα. Παρόλα αυτά, αυτό ανταποκρίνεται στο 87% της αντοχής σε κάμψη παρόμοιου σύνθετου υλικού το οποίο δεν είχε καμία θεραπευτική ιδιότητα, κάτι το οποίο σημαίνει πως ένα βασικό μειονέκτημα των αυτοθεραπευόμενων συστημάτων είναι η υποβάθμιση των συγκολλητικών ιδιοτήτων του υλικού. Ένας άλλος αυτοσχεδιασμός βασισμένος σε προγενέστερες εργασίες στην αυτόνομη αυτοθεραπεία που απέφερε ένα μόνο γεγονός τοπικής αυτοθεραπείας, έμελλε να αναπτύξει ένα αλληλοσυνδεδεμένο μικροαγγειακό δίκτυο ενθλακώσεων της θεραπευτικής ουσίας, μιμούμενο το κυκλοφορικό σύστημα των βιολογικών οργανισμών. Το μικροαγγειακό δίκτυο θα μπορούσε

να μεταφέρει την θεραπευτική ουσία συνεχόμενα και επαναλαμβανόμενα στο καταστραμμένα σημεία.

Ομάδες στο Πανεπιστήμιο της California Los angeles και του Πανεπιστημίου Νότιας California, ανέπτυξαν ένα πολυμερές στο οποίο περίπου το 30% των δικτυώσεων αποσυνδέονται στους 120°C (248F) και επανασυνδέονται με την ψύξη. Αυτό επιτρέπει στις μη δικτυωτές αλυσίδες του πολυμερούς να ρεύσουν στη ρωγμή ή στο κενό που προκαλείται από τη ζημιά, και με την ψύξη, οι αλυσίδες ενώνουν και κλείνουν τη ρωγμή, θεραπεύοντας την με αυτό τον τρόπο. Αυτή η αντίδραση, γνωστή και ως Diels-Alder διενική αντίδραση, σε πολλές περιπτώσεις επιτρέπει την αυτοίαση.

Εκτός από τα πολυμερή, αναπτύσσονται και κεραμικά αποθεραπευόμενα υλικά, με έμφαση στα συνθετα σκυροδέματος. Για παράδειγμα, ένα σύνθετο σκυροδέματος παράχθηκε με υαλικές ίνες ενσωματωμένες σε μήτρα σκυροδέματος, οι οποίες περιείχαν συγκολλητικό που σκλήρηνει με τον αέρα (Dry, 1994; Li, 1998; Nakao et al., 2006). Αυτό το σύνθετο παρουσίασε αυτοθεραπευτική συμπεριφορά αλλά και σημαντική (10-40%) απώλεια ακαμψίας συγκριτικά με πρότυπο σκυρόδεμα, εξαιτίας των ινών. Αυτή είναι κλασσική περίπτωση, όταν πρέπει να κάνουμε συμβιβασμό αυτοθεραπευτικών και μηχανικών ιδιοτήτων. Σε ένα άλλο πρότζεκτ με αποθεραπευόμενα κεραμικά, οι ερευνητές μελέτησαν την επανορθωτική συμπεριφορά σε ρωγμές και τις μηχανικές ιδιότητες ενός σύνθετου μουλλίτη που σκληραίνεται με εγκλεισμό σε στεγανό δοχείο που περιέχει 15% (κατ' όγκο) νηματοειδείς κρυστάλους ανθρακοκυρίτιου (Nakao et al. 2006; Takahashi et al. 2007). Τα αυτοθεραπευόμενα κεραμικά υλικά συχνά χρησιμοποιούν οξειδωτικές αντιδράσεις, επειδή ο όγκος του οξειδίου υπερβαίνει τον όγκο του αρχικού υλικού, και κατά συνέπεια, εξαιτίας του αυξημένου όγκου τους, τα παράγωγα αυτών των αντιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να γεμίσουν μικρότερες ρωγμές (Zwaag 2009). Τα αυτοθεραπευόμενα νανοσυνθετικά συνιστούν ένα άλλο πεδίο έρευνας.

Ο King και ο Ou του Πανεπιστημίου Τεχνολογίας Dalian στην Κίνα, έχουν αναπτύξει ένα αυτοθεραπευόμενο σκυρόδεμα. Η δική τους μέθοδος αυτοθεραπείας περιελάμβανε δύο ξεχωριστούς μηχανισμούς: σύρματα κραμάτων μνήμης σχήματος (SMA) για να κλείνουν τις ρωγμές, και κοίλες ίνες

που περιέχουν συγκολλητική ουσία, ώστε να επανασυνδέουν τις όψεις των ρωγμών.

## **Προτάσεις για Μετέπειτα Έρευνα**

Η μεταφορά της αυτοθεραπείας σε χυτά μέταλλα θα κατέληγε σε μία κατηγορία έξυπνων μετάλλων που θα τροφοδοτούν ένα φάσμα αναγνωρίσιμων εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης αυτοθεραπευόμενων χυτευμάτων σε πτερύγια στροβίλου υψηλής θερμοκρασίας, αυτοκινούμενες μηχανές, δομές επιρρεπείς σε κούραση και αστοχία, χυτεύματα αεροσκαφών και πολλά άλλα. Η τωρινή έρευνα για την αυτοθεραπεία θα ήταν ένα μεγάλο βήμα προς την συνειδητοποίηση αυτής της έννοιας, στα κράματα με βάση το αργίλιο, η οποία έχει ήδη εφαρμοστεί σε συγκεκριμένες κατηγορίες *viz* υλικών, πολυμερών, κεραμικών, συγκολλητικών και κραμάτων με βάση το Mg, με πολύ μεγάλη επιτυχία.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Burgess, S. C. (2002). *Reliability and safety strategies in living organisms : potential for biomimicking.*

Chen. X., C. (2002). *A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material.*

Dutta, I. P. (2005). *Impression Creep Testing and Microstructurally Adaptive Creep Modeling of Lead Solder Interconnects.*

Files, B. a. (1997). *Terminaton 3 : Biomimetic Self-Healing Alloy Composite.*

Kuang, Y. O. (2009). *Experimental Study of Self-Repairing Performance of Smart Concrete Beams.*

Manuel, M. ,. *Design of a Biomimetic Self-Healing Alloy Composite .*

Martinez-Lucci, J. A., & utz, B. ,. (2008). *Experiment and Computational Analysis of Self-healing In Aluminium Alloy.*

Olson, G. ,. (1997). *Computational Design of Hierarchically Stuctured Materials.*

Olson, G. H. (1982). *Martensite and Life-Displacive Transformations as Biological Processes.*

Rule, J. ,. (2007). *Effect of Microcapsule Size on the Performance of Self-Healing Polymers.*

Toohey, K. S. *Self-healing Materials with Microvascular Networks.*

Trask, R. B. (2006). *Biomimetic Self-Healing of Advanced Composite Structures using Hollow Glass Fibres.*

White, S. R. (2001). *Autonomic Healing of Polymer Composites*.

Αδαμόπουλος Διονύσιος, Α. (Μάιος 2006). *Σχεδιασμός ευφυων υλικών : ER ΡΕΥΣΤΑ ΚΑΙ MR ΥΛΙΚΑ - ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ* . Αθήνα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Διονύσιος, Α. *Sxedia*.