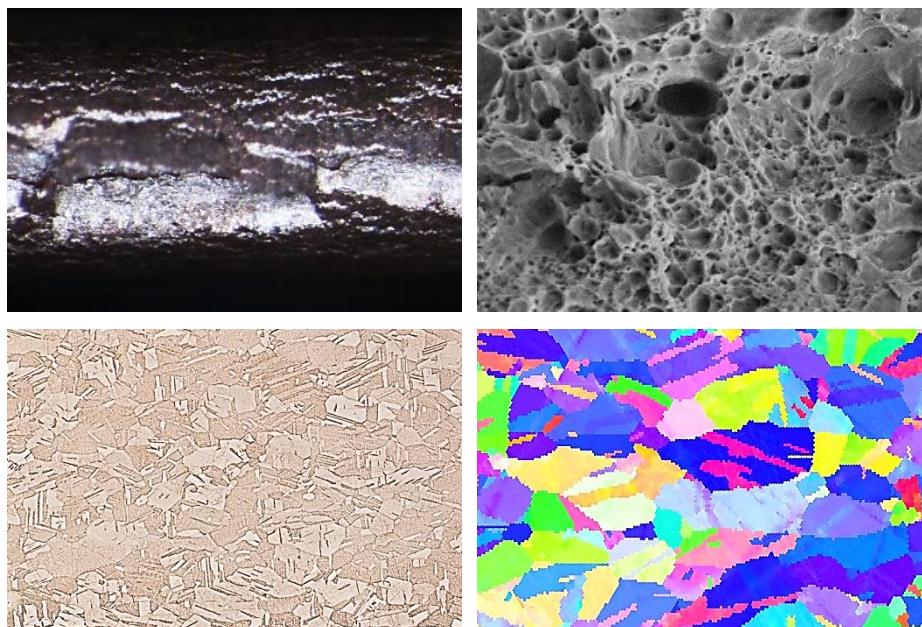




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Μελέτη των Μηχανικών Ιδιοτήτων και της Μικροδομής Ελασμάτων
Κράματος CuNiSi κατά την Υποβολή τους σε Θερμικές Κατεργασίες**

Διπλωματική Εργασία



Παναγιώτης – Παύλος Σταυρουλάκης

Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2018

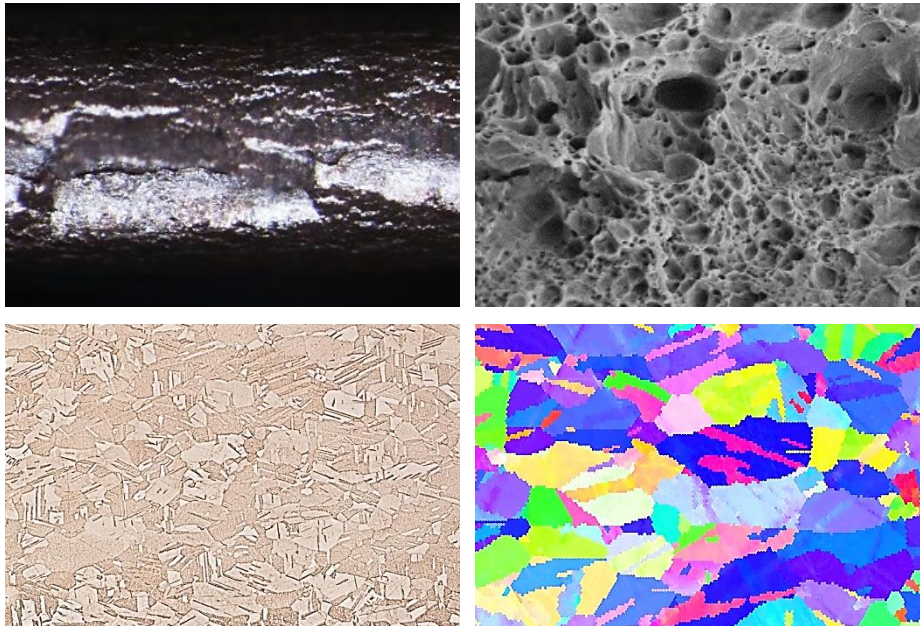


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ C70250

(Μελέτη των Μηχανικών Ιδιοτήτων και της Μικροδομής Ελασμάτων Κράματος
CuNiSi κατά την Υποβολή τους σε Θερμικές Κατεργασίες)

Διπλωματική Εργασία



Παναγιώτης – Παύλος Σταυρουλάκης

Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις XX/XX/2018

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής (Υπογραφή)

Ν. Παπασιώπη, Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Σπ. Παπαευθυμίου, Επικ. Καθηγητής (Υπογραφή)

Copyright © Παναγιώτης – Παύλος Σταυρουλάκης

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία (Δ.Ε) αποτελεί προϊόν συνεργασίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών (Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με τον όμιλο Viohalco S.A. και συγκεκριμένα με τις εταιρείες SOFIA MED S.A. και ELKEME.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ), επίκουρο καθηγητή ΕΜΠ κ. Σπύρο Α. Παπαευθυμίου, για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου και για την ευκαιρία να εκπονήσω τη ΔΕ μου στη Βιομηχανία.

Για τη δυνατότητα, που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω την πρακτική μου άσκηση και τη διπλωματική μου εργασία στο Ελληνικό Κέντρο Ερεύνης Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.) ευχαριστώ τους κκ. Κίμωνα Δανηλίδη, Γενικό Διευθυντή της ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε., και Γ. Κομίνη (ΣΤΗΛΜΕΤ).

Ευχαριστώ τους κκ. L. Chinchuron και W. Naumov της SOFIA MED S.A. για την παροχή του προς μελέτη υλικού.

Ευχαριστώ τη Διοίκηση και τον οικονομικό Διευθυντή της ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε. κ. Αθανάσιο Μηλιώκα για την οικονομική συνδρομή, ώστε να παραστώ και να παρουσιάσω μέρος της ΔΕ μου στο Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο «Copper Alloys 2018» του οργανισμού SWEREA, το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Μιλάνο τον Απρίλιο του 2018.

Για την έμπρακτη υποστήριξη του ερευνητικού μέρους της ΔΕ και για τη συνεργασία μας κατά τη συγγραφή του σχετικού δημοσιευθέντος υλικού, ευχαριστώ το προσωπικό του Τμήματος Μηχανικών Δοκιμών της ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε. και συγκεκριμένα τους κκ. Γ. Πανταζόπουλο, Διευθυντή Τεχνολογίας, Υπεύθυνο Ποιότητας και επικεφαλής του Τμήματος Μηχανικών Δοκιμών, και Α. Τουλφατζή, Υπεύθυνο Ασφαλείας και Υπεύθυνο Τεχνικού Εργαστηρίου (Lab Supervisor) Μηχανικών Δοκιμών .

Για την καθοδήγηση, τις παρατηρήσεις και τις σχετικές διορθώσεις τους ως προς τον σχεδιασμό, την εκτέλεση, την συγγραφή και την παρουσίαση της ΔΕ αυτής ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες ΕΜΠ κ. Ευάγγελο Γαβαλά και κα. Μαριάνθη Μπουζούνη.

Τέλος, ευχαριστώ τους Δρ. Α. Βαζδιβανίδη, Επικεφαλής του Τμήματος Μεταλλογραφία και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και κ. Α. Ρίκο , Τεχνικό του Εργαστηρίου Μεταλλογραφίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας για την υποστήριξη του πειραματικού μέρους για τον χαρακτηρισμό των μικροδομών, που μελέτησα στη ΔΕ μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η επίδραση των θερμικών κατεργασιών Διαλυτοποίησης και Γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες και στη μικροδομή ενός κράματος χαλκού C70250 ψυχρά ελασμένου πάχους 0.4mm και ονομαστική χημική σύσταση 2.5% κ.β. Νικέλιο (Ni), 0.5% κ.β. Πυρίτιο (Si), 0.15% κ.β. Μαγνήσιο (Mg). Προέκυψε πως για συγκεκριμένη θερμοκρασία, χαμηλότερος χρόνος διαλυτοποίησης οδηγεί σε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και λεπτομερέστερη αλλά ανακρυσταλλωμένη μικροδομή με ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού. Αναφορικά με τη θερμική κατεργασία γήρανσης παρατηρείται ότι χαμηλότερη θερμοκρασία γήρανσης οδηγεί σε υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης, ενώ για εκτεταμένους χρόνους υπεργήρανσης αυξάνεται η ομοιόμορφη παραμόρφωση και η παραμόρφωση θραύσης. Το μέσο μέγεθος κόκκων δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική μεταβολή. Η επιφάνεια κάμψης υποβαθμίζεται μέχρι τη μέγιστη γήρανση ενώ έπειτα βελτιώνεται συναρτήσει του χρόνου γήρανσης.

Στο πλαίσιο της ΔΕ συντάχθηκε μία επιστημονική εργασία με τίτλο “Mechanical Behaviour and Microstructure of Heat Treated Cu-Ni-Si Alloy” – Paul Stavroulakis, Anagnostis Toulfatzis, Athanasios Vazdirvanidis, George Pantazopoulos, Spyros Papaefthymiou που έχει γίνει αποδεκτή από το Διεθνές Επιστημονικό Περιοδικό “Materials Science and Technology” και αναμένεται η δημοσίευσή της. Επιπροσθέτως, συντάσσεται και δεύτερη επιστημονική εργασία προς δημοσίευση με τίτλο “Investigation of the Aging Behaviour of a Cu-2.5Ni-0.5Si-0.15Mg Alloy” – Paul Stavroulakis, Anagnostis Toulfatzis, Athanasios Vazdirvanidis, George Pantazopoulos, Spyros Papaefthymiou.

Abstract

The effect of the solution and aging heat treatments on the mechanical properties and the microstructure of a C70250 cold-rolled copper alloy 0.4 mm thick and of a nominal chemical composition 2.5% w.t. Nickel (Ni), 0.5% w.t. Silicon (Si), and 0.15% w.t. Magnesium (Mg) was investigated in the frames of the current Diploma Thesis. Results show that for a constant temperature, a lower SHT soaking time results in higher mechanical properties and improved mechanical behaviour, higher electrical conductivity, along with a finer but fully recrystallized microstructure. Also, the development of a more oriented texture in relation to the SHT duration was also evident. Regarding the aging treatments,

higher mechanical properties were observed in the peak aged condition for the specimens aged at the lowest temperature. Post necking and total fracture elongation values increased substantially after extreme overaging. Overall, the average grain size did not exhibit major differences for different aging conditions. The bending surfaces exhibited a trend of degradation up to the point of peak aging from where on, a recovery of the surfaces was observed.

Through this Diploma Thesis a scientific paper was produced titled “Mechanical Behaviour and Microstructure of Heat Treated Cu-Ni-Si Alloy” – Paul Stavroulakis, Anagnostis Toulfatzis, Athanasios Vazdirvanidis, George Pantazopoulos, Spyros Papaefthymiou which has been accepted by the International Scientific Journal “Materials Science and Engineering” and is to be published. Furthermore, a second scientific paper is prepared for publication titled “Investigation of the Aging Behaviour of a Cu-2.5Ni-0.5Si-0.15Mg Alloy” – Paul Stavroulakis, Anagnostis Toulfatzis, Athanasios Vazdirvanidis, George Pantazopoulos, Spyros Papaefthymiou.

Synopsis

Study of Copper Alloy C70250

“Investigation of the Mechanical Properties and Microstructure of Heat-Treated CuNiSi Rolling Products”

Cu-Be alloys are widely used for automotive, automation and electrotechnical applications due to their high mechanical and electrical properties. However, due to the harmful effects of Beryllium in health and environment, the development of new Beryllium-free Copper alloys is encouraged. Cu-Ni-Si alloys present such elevated mechanical and electrical properties and may be a potential candidate for utilization in these fields. To the best of our knowledge, there is a lack of information on the solution treatment process of Cu-Ni-Si alloys in the international literature; therefore, a relevant study could provide an insight on the process parameters and their effects on the achieved microstructure and mechanical properties while serving as a basis for the optimization of the subsequent aging treatment process.

In this research the effect of the solution and aging heat treatments on the mechanical properties and the microstructure of a 0.4 mm copper alloy C70250 cold-rolled product with a nominal chemical composition of 2.5% w.t. Ni, 0.5% w.t. Si, and 0.15% w.t. Mg was investigated. The aim of this study was to achieve a conductivity value of <24% IACS with a fine grain size in the case of the solution heat treatment process through the optimization of the solution heat treatment (SHT) process according to the standards of the materials' supplier. Furthermore, a better understanding and optimization of the aging behaviour of this alloying system was intended through the study of the subsequent aging treatment process. The SHT was carried out at a constant temperature for different durations (A being the shortest and J the longest); while, the better evaluated solutionized product was subsequently subjected to aging treatments at 450°C, 500 °C and 550 °C up to 480 minutes. Mechanical properties determination included tensile testing, bending & microhardness measurements, stereo (SM), optical (OM) and electron microscopy (SEM/EDS/EBSD) characterization, X-Ray diffraction analysis (XRD), along with electrical conductivity measurements that were employed to assess the evolution of the materials' properties.

Regarding the solution heat treatment conditions, it was observed that a lower SHT duration would lead to the development of higher mechanical properties (Table 1), better bending performance (Figure 1), fine and fully recrystallized microstructure (Table 1, Figure

2), higher distribution density of several types of particles and therefore higher electrical conductivity (Table 1). Grain coarsening during SHT produced a more oriented crystallographic texture (Table 2). The particles' distribution density contributed more to the electrical conductivity than a coarse-grained microstructure. Lastly, ductile fracture was observed for the entire spectrum of SHT durations; however, a deterioration of the plastic behavior beyond the onset of localized necking was identified in the specimen with the greater SHT duration (Figure 3). Therefore, according to these findings, the employment of a lower SHT duration is recommended for the achievement of the required material properties.

As for the aging heat treatment conditions it was found that although the relevant precipitation kinetics are heavily dependent on the aging temperature resulting in a greater conductivity development rate in the case of 500°C than 450°C (Figure 4), this tendency was not observed between 500°C and 550°C where the conductivity increase rates were almost identical. Additionally, a lower aging temperature produced higher mechanical properties at the peak-aged condition (Table 3), while yield strength (YS) was more affected than the ultimate tensile strength (UTS) in relation to the aging treatment duration (Figure 5). Furthermore, prolonged overaging would lead to a slight increase in A_g and A_{50} compared with the peak aged condition (Figures 6, 7). The bending surface exhibits substantial deterioration up to the peak-aging condition from where on, a restoration of the bending surface was observed during overaging (Figure 8). Also, a degradation in respect to the bending behaviour between specimens bent transverse and parallel to the rolling direction was identified (Figure 8) and related to the development of higher Taylor factors in the case of the transverse sample (Figure 9), which were the most intensified in comparison to the parallel one. Despite the extent of the duration or temperature of the aging treatment, no substantial grain coarsening was observed; although, the development of a preferred crystallographic texture was exhibited in the peak aged condition in comparison to the SHT condition (Table 4). In conclusion, according to these results, the ideal aging conditions for this alloying system would be the utilization of a lower aging temperature between 450°C and 500°C for a duration of 180-240 minutes in respect to the economic sustainability of the industrial manufacturing process.

Table 1. Mechanical properties, grain size and conductivity of samples A (lowest SHT soaking time) and J (highest SHT soaking time).

Mech. Properties	Sample A	Sample J
<i>UTS (MPa)</i>	342 MPa	305 MPa
<i>YS (MPa)</i>	153 MPa	90 MPa
<i>Ag (%)</i>	30%	29%
<i>A₅₀ (%)</i>	35%	30%
<i>Hardness (HV_{0.2})</i>	83 HV _{0.2}	67 HV _{0.2}
<i>Conductivity (% IACS)</i>	23% IACS	22% IACS
<i>Grain size (μm)</i>	8μm (OM)	63μm (OM)

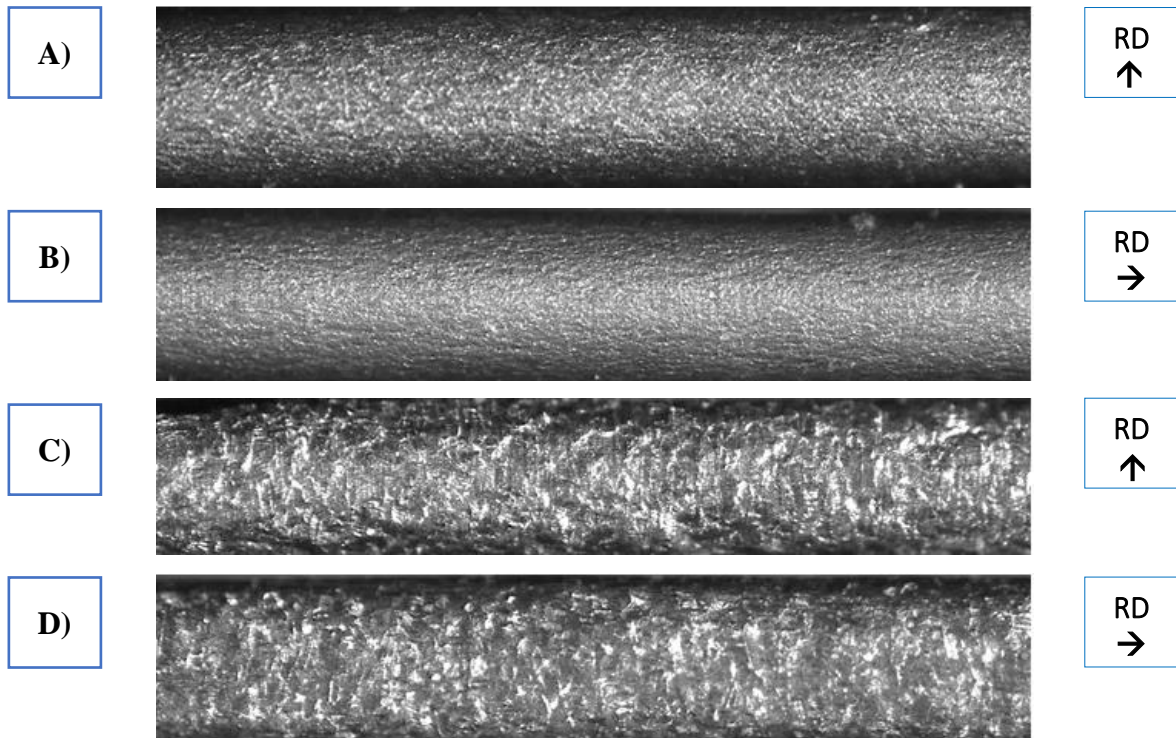


Figure 1. Bending folds morphology under 180° bending. A) Sample A (Transverse); smooth surface – no cracks, B) Sample A (Longitudinal); smooth surface – no cracks. C) Sample J (Transverse); orange peel-no cracks, D) Sample J (Longitudinal); orange peel-no cracks.

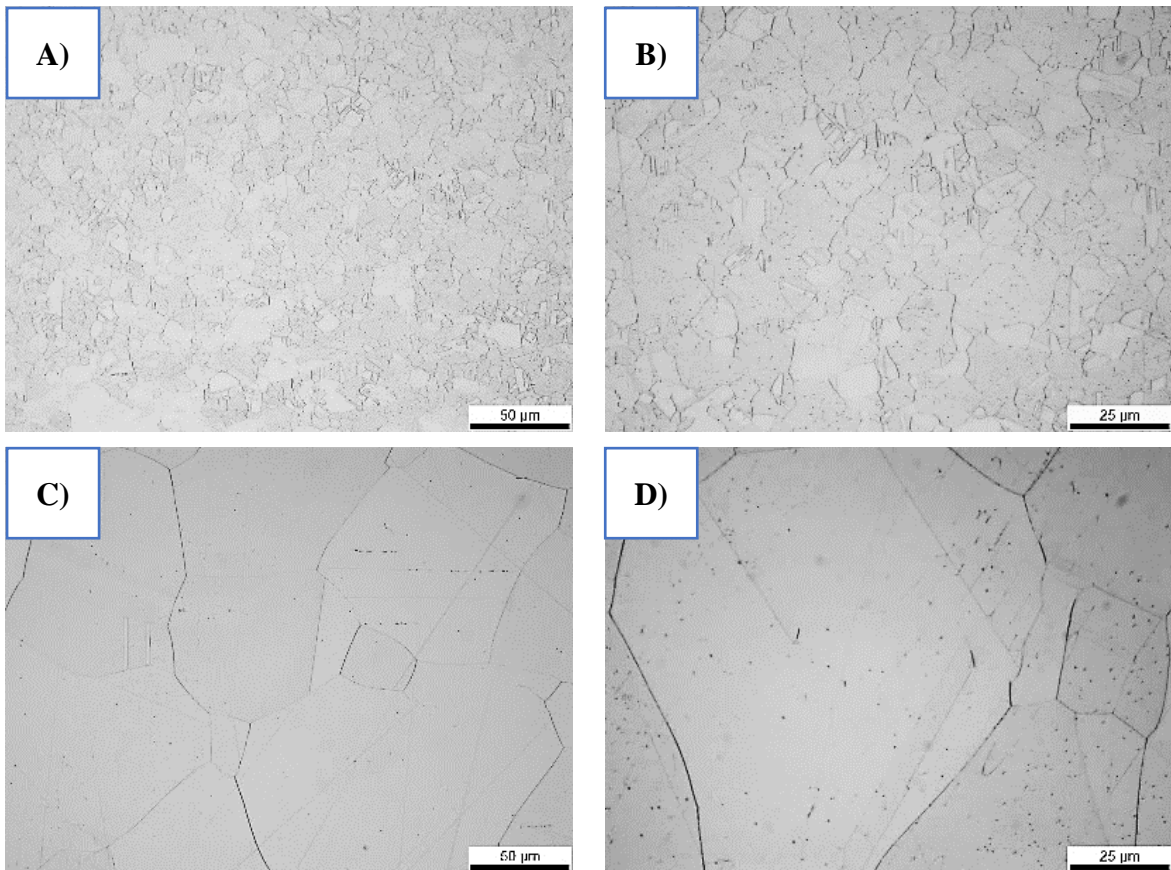


Figure 2. (OM) Microstructure of sample A (A,B) and sample J (C,D).

Table 2. Texture components of samples A and J.

Sample A				Sample J			
Def. Com.	(%)	Rex. Com.	(%)	Def. Com.	(%)	Rex. Com.	(%)
Cu	15	Cube	0	Cu	11	Cube	0
S1	1	P	10	S1	4	P	0
S2	0	Q	4	S2	0	Q	34
S3	0	R	0	S3	0	R	0
Taylor	2			Taylor	0		
Brass	0			Brass	0		
Goss*	1			Goss*	0		
Total	18		14	Total	15		34
Random		68%		Random		51%	

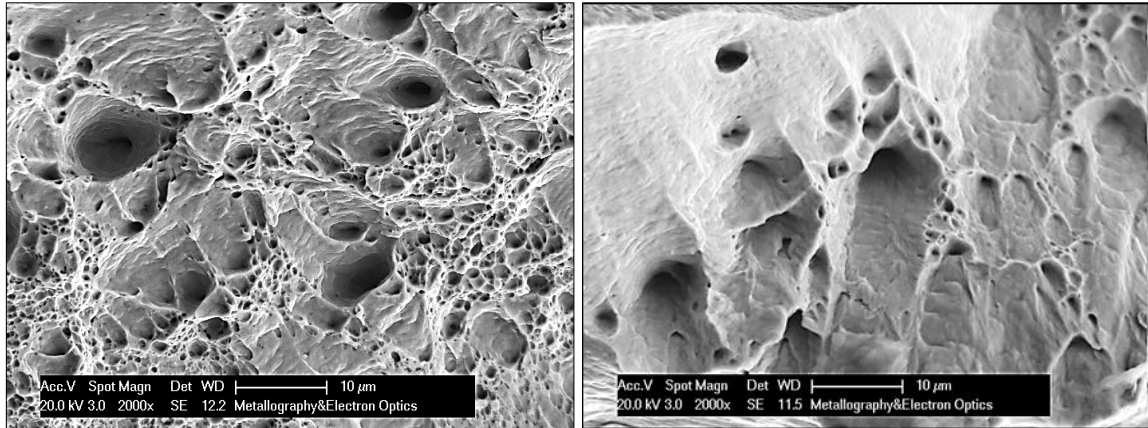


Figure 3. (SEM) Fractographs of sample A (left) and sample J (right).

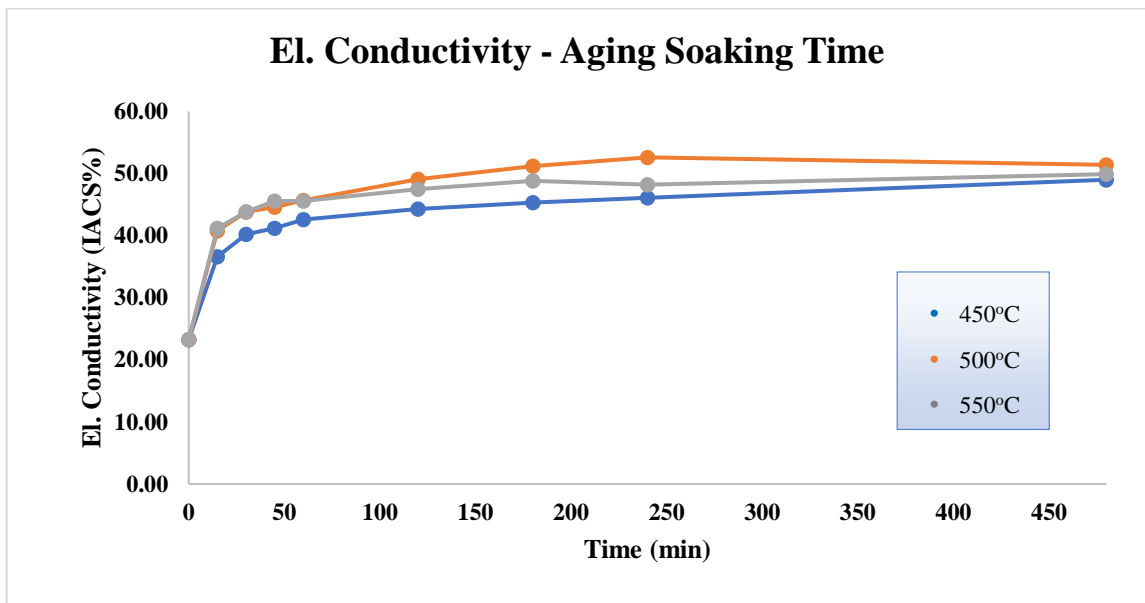


Figure 4. Evolution of electrical conductivity in relation to aging duration for 450°C, 500°C and 550°C.

Table 3. Mechanical properties for the 450°C (close to peak aging), 500°C (peak aged), and 550°C (overaged) samples.

Mech. Properties	450°C – 480 mins	500°C – 45 mins	550°C – 15 mins
<i>UTS (MPa)</i>	670 MPa	657 MPa	587 MPa
<i>YS (MPa)</i>	502 MPa	518 MPa	477 MPa
<i>Ag (%)</i>	16 %	16 %	13 %
<i>A₅₀ (%)</i>	18 %	18 %	16 %
<i>Hardness (HV_{0.2})</i>	199 HV _{0.2}	192 HV _{0.2}	175 HV _{0.2}

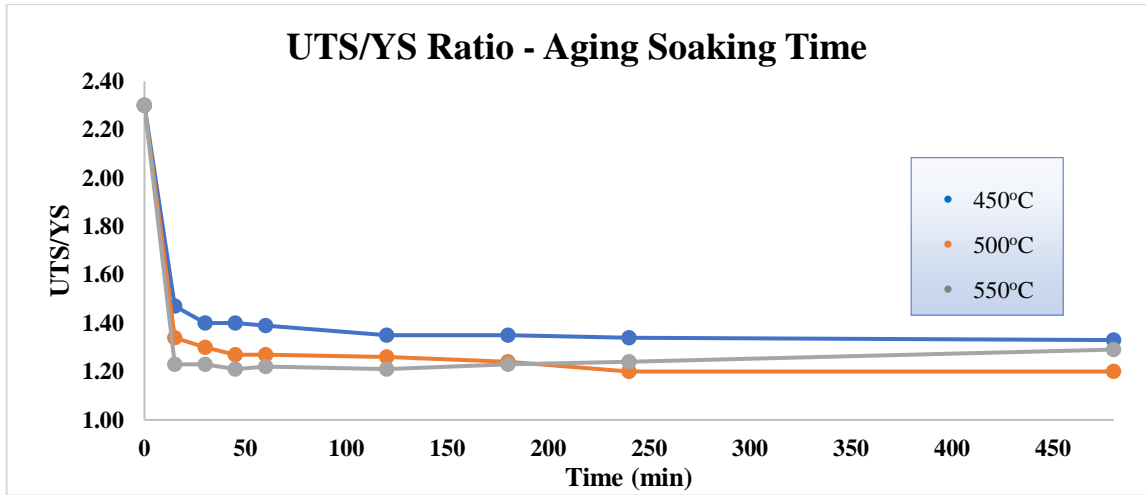


Figure 5. UTS/YS ratio development in relation to the aging soaking time for 450°C, 500°C and 550°C.

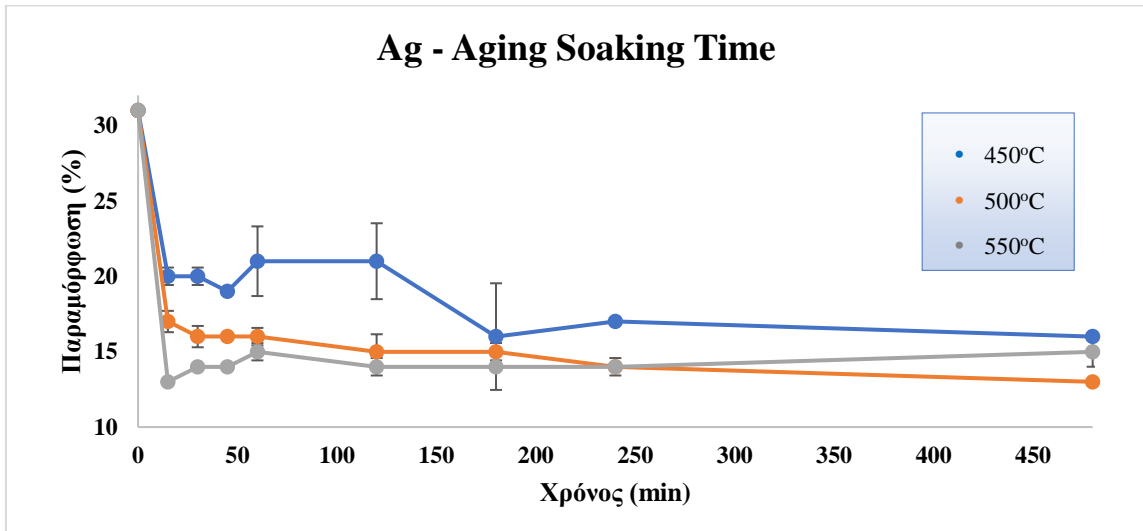


Figure 6. Ag development in relation to the aging soaking time for 450°C, 500°C and 550°C.

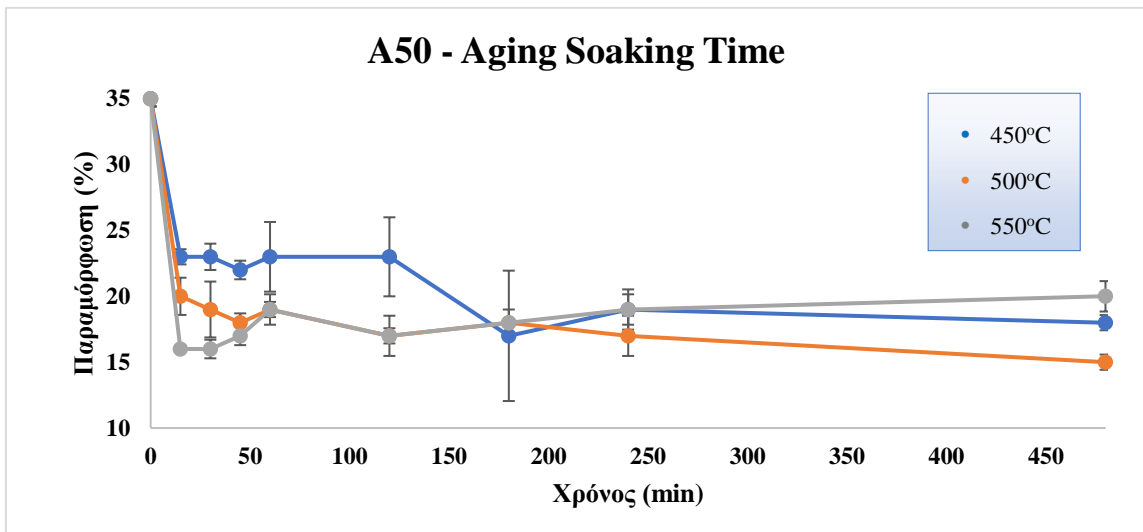


Figure 7. A₅₀ development in relation to the aging soaking time for 450°C, 500°C and 550°C.

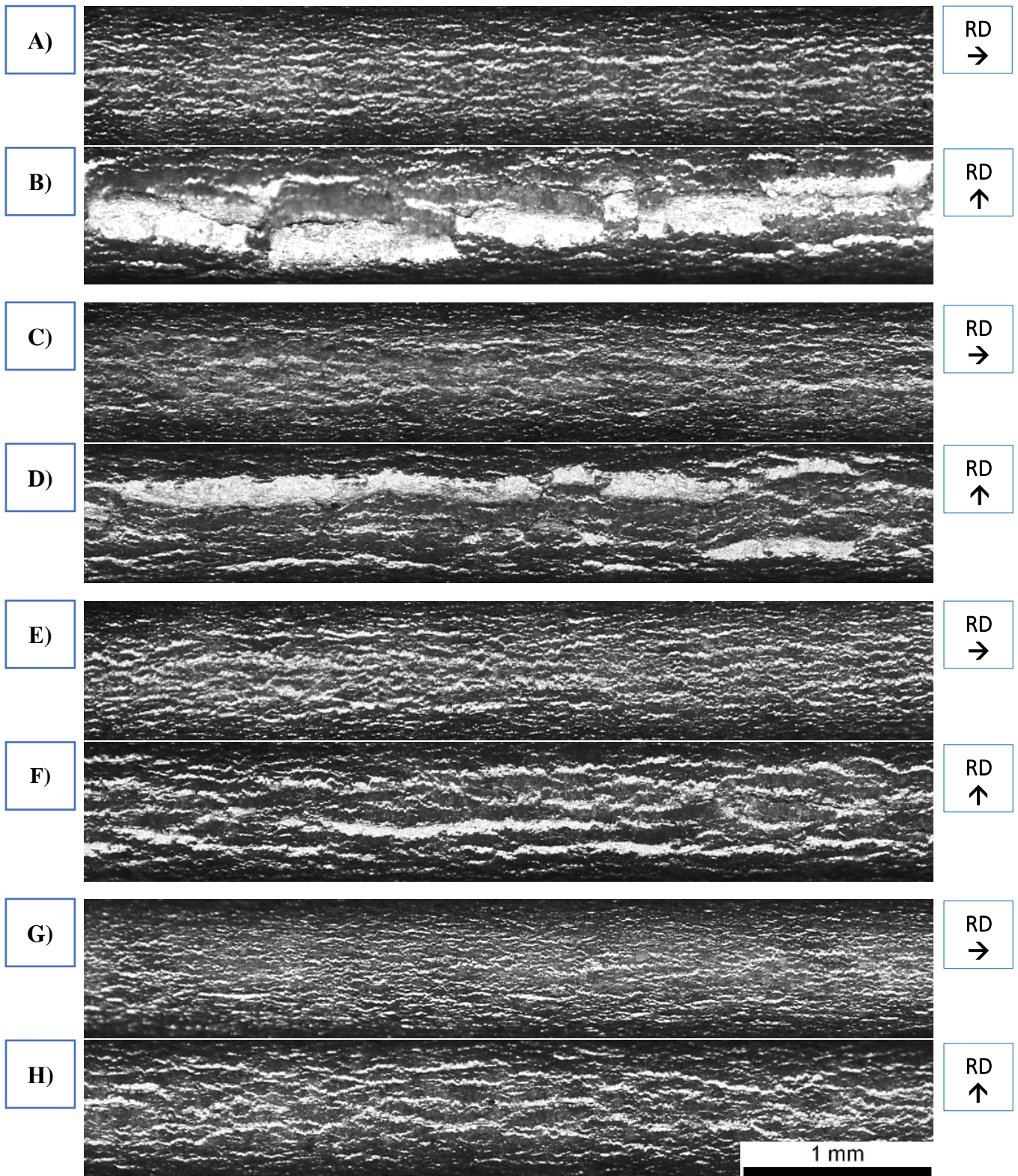


Figure 8. Stereoscopic images of the 180° bending surfaces A) parallel 450°C – 480 mins, B) transverse 450°C – 480 mins, C) parallel 500°C – 45 mins, D) transverse 500°C – 45 mins, E) parallel 500°C – 480 mins, F) transverse 500°C – 480 mins, G) parallel 550°C – 480 mins, H) transverse 550°C – 480 mins.

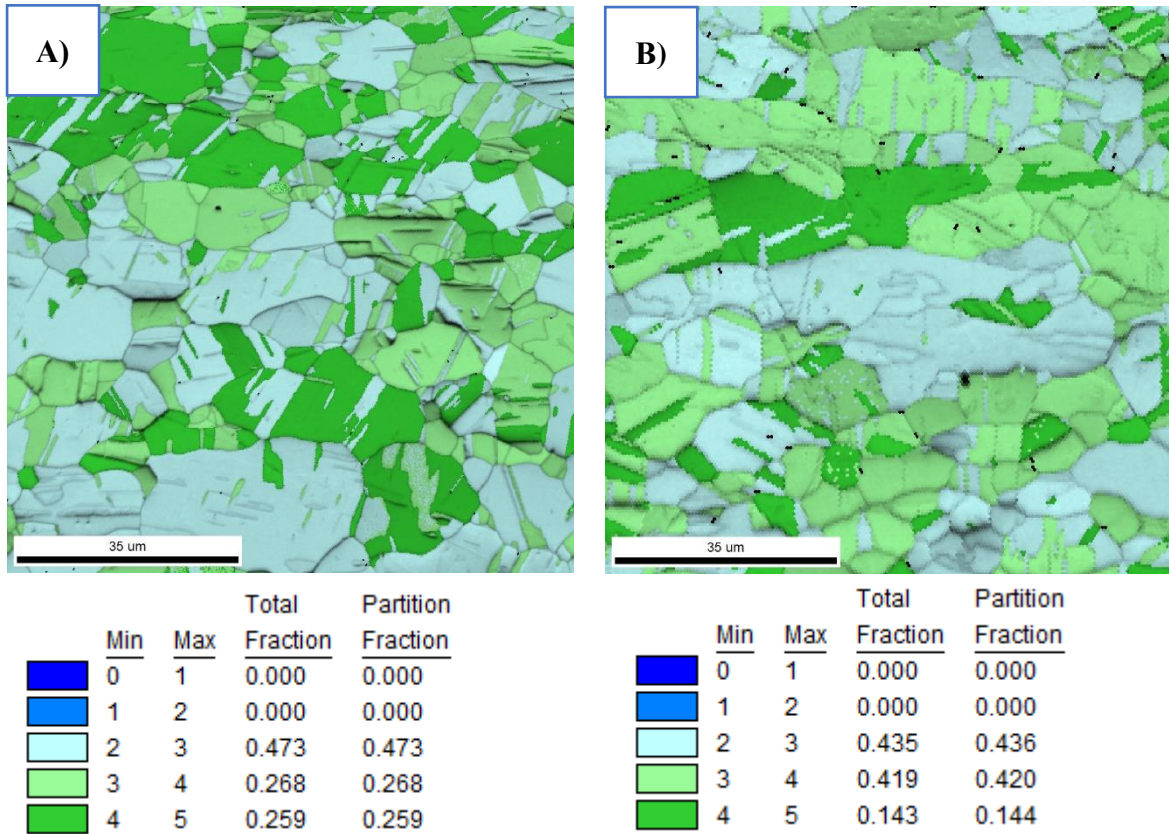


Figure 9. Taylor Factor + Image Quality Maps A) transverse, B) parallel.

Table 4. Texture components of samples A and J.

Category A Solutionized Sample				Sample Aged at 450°C – 480 mins			
Def. Com.	(%)	Rex. Com.	(%)	Def. Com	(%)	Rex. Com.	(%)
Cu	15	Cube	0	Cu	5	Cube	1
S1	1	P	10	S1	3	P	3
S2	0	Q	4	S2	0	Q	12
S3	0	R	0	S3	0	R	0
Taylor	2			Taylor	14		
Brass	0			Brass	0		
Goss*	1			Goss*	0		
Total	18		14	Total	22		16
Random		68%		Random		62%	

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	5
Περίληψη	6
Abstract.....	6
Synopsis.....	8
Λίστα Πινάκων	20
Λίστα Σχημάτων	21
Εισαγωγή	25
Σκοπός της Μελέτης.....	26
Κεφάλαιο 1 – Ο Χαλκός και τα Κράματά του	27
1.1 Βασικά Στοιχεία	27
1.2 Κράματα Χαλκού Υψηλής Αντοχής	29
1.3 Κράματα Χαλκού - Νικελίου – Πυριτίου (Cu-Ni-Si)	31
Κεφάλαιο 2 – Θερμικές Κατεργασίες	33
2.1 Ανόπτηση Ανακρυστάλλωσης.....	33
2.2 Διαλυτοποίηση	35
2.2.1 Μηχανισμός Αύξησης του Μεγέθους των Σωματιδίων - Ostwald Ripening	36
2.3 Γήρανση.....	37
Κεφάλαιο 3 – Μηχανισμοί Σκλήρυνσης Κράματος Cu-Ni-Si	40
3.1 Σκλήρυνση μέσω Στερεού Διαλύματος.....	40
3.1.1 Επίδραση Κραματικών Στοιχείων	41
3.2 Σκλήρυνση μέσω Κατακρήμνισης Δευτερογενών Φάσεων	44
2.2.2 Σύστημα Cu-Ni-Si	45
3.3 Σκλήρυνση μέσω Εκλέπτυνσης Κόκκων	47
3.4 Εργοσκλήρυνση.....	48
Κεφάλαιο 4 - Πειραματική Διαδικασία Μελέτης Διαλυτοποιημένων Δειγμάτων	50

4.1 Προετοιμασία Δοκιμίων για την Εκτέλεση Μηχανικών Δοκιμών.....	50
4.2 Δοκιμές Αγωγιμότητας.....	52
4.3 Μηχανικές Δοκιμές	52
4.3.1 Δοκιμή Εφελκυσμού.....	52
4.3.2 Δοκιμές Κάμψης.....	52
4.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία	53
4.5 Μικροσκληρομετρήσεις Vickers.....	54
4.6 Οπτική Μικροσκοπία	54
4.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	55
4.7.1 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (EDS).....	55
4.7.2 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)	55
4.7.3 Παράμετροι Λειτουργίας.....	58
4.7.4 Μέθοδοι Επεξεργασίας Δεδομένων	58
4.8 Περίθλαση Ακτίνων X - XRD.....	59
4.9 Θερμική Κατεργασία Γήρανσης.....	59
4.10 Διαδικασία Μελέτης Δειγμάτων Γήρανσης	60
Κεφάλαιο 5 – Παράθεση Αποτελεσμάτων	61
5.1 Διαλυτοποίηση	61
5.1.1 Δοκιμές Αγωγιμότητας.....	61
5.1.2 Μηχανικές Δοκιμές	61
5.1.3 Οπτική Μικροσκοπία	66
5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	70
5.1.5 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων - EBSD.....	75
5.1.6 Θραυστογραφία	78
5.1.7 Περίθλαση Ακτίνων X - XRD.....	80
5.2 Γήρανση.....	81

5.2.1 Δοκιμές Αγωγιμότητας	81
5.2.2 Μηχανικές Δοκιμές	82
5.2.3 Οπτική Μικροσκοπία	91
5.2.4 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων - EBSD.....	93
Κεφάλαιο 6 – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	102
6.1 Διαλυτοποίηση	102
6.2 Γήρανση.....	107
Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα.....	111
7.1 Διαλυτοποίηση	111
7.2 Γήρανση.....	113
Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	114
Βιβλιογραφία	115

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Ονοματολογία προϊόντων διαμόρφωσης και χυτών κραμάτων Χαλκού.....	28
Πίνακας 2. Σύγκριση Διαφόρων Υλικών ως προς τις τα Μέγιστα Εφελκυστικά τους Όρια (UTS), το ειδικό τους βάρος (Density) και το λόγο αυτών των δύο όρων (22).....	30
Πίνακας 3. Βασικά χαρακτηριστικά επιλεγμένων τύπων κρυσταλλογραφικού ιστού (59).	35
Πίνακας 4. Χρόνοι και Θερμοκρασίες Γήρανσης δειγμάτων κατηγορίας A.	60
Πίνακας 5. Προτυποποιημένη κλίμακα συγκριτικής αξιολόγησης επιφανειών κάμψης. ...	65
Πίνακας 6. Μικροδομή και μέγεθος κόκκων προϊόντων διαφορετικού χρόνου διαλυτοποίησης (Οπτική Μικροσκοπία).	67
Πίνακας 7. Συστατικά Κρυσταλλογραφικού Ιστού Δειγμάτων A και J.....	77
Πίνακας 8. Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (UTS) και όριο διαρροής (YS) ως προς τη θερμοκρασία γήρανσης.	82
Πίνακας 9. Τιμές A_g , A_{50} στο μέγιστο χρόνο γήρανσης (480 min).....	87
Πίνακας 10. Συγκεντρωτικός πίνακας μηχανικών ιδιοτήτων και αγωγιμότητας συναρτήσεων του χρόνου γήρανσης.	88
Πίνακας 11. Κωδικοποίηση και κατάταξη των δειγμάτων της εικόνας 36. Η κατάταξη ως προς την επιφάνεια κάμψης έγινε σύμφωνα με τον πίνακα 5.	90
Πίνακας 12. Συστατικά Κρυσταλλογραφικού Ιστού Διαλυτοποιημένου και Γηρασμένου (450°C, 480 min) δείγματος.	95
Πίνακας 13. Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων με το χαμηλότερο (Δείγμα A) και τον υψηλότερο (Δείγμα J) χρόνο διαλυτοποίησης.....	112
Πίνακας 14. Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων 450°C – 480 λεπτά (τείνει σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης), 500°C – 45 λεπτά (κατάσταση μέγιστης γήρανσης) και 550°C – 15 λεπτά (κατάσταση υπεργήρανσης).	114

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1. Σύγκριση Χαλύβων με Κράματα Χαλκού (22), (23).	29
Σχήμα 2. Σύγκριση Διαφόρων HSCA ως προς το UTS και την παραμόρφωση θραύσης (22).	30
Σχήμα 3. Διμερές διάγραμμα φάσης Ni-Si. Πηγή: (25).	31
Σχήμα 4. Γραφική αναπαράσταση επίδρασης φαινομένων ανακρυστάλλωσης σε έντονα παραμορφωμένη μικροδομή. Πηγή: (36).	33
Σχήμα 5. Κρυσταλλογραφικός ιστός ψυχρά ελασμένου (πάνω) και ανακρυσταλλωμένου (κάτω) Χαλκού υψηλής καθαρότητας. Πηγή: (37).	34
Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσης Al-2xxx όπου απεικονίζονται οι θερμικές διαδρομές κατακρήμνισης φάσεων σε αντιστοιχία με τις παραγόμενες μικροδομές. Πηγή: (85).	37
Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση συνηθισμένων θερμικών κατεργασιών κράματος Cu-Ni-Si.	39
Σχήμα 8. (Αριστερά) Διάγραμμα φάσης Cu-Ni. Πηγή: (54). (Δεξιά) Διάγραμμα φάσης Cu-Si. Πηγή: (55).	42
Σχήμα 9. Διάγραμμα φάσης Cu-Mg. Πηγή: (56).	43
Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση της αλληλουχίας των χρόνων παραμονής. Να σημειωθεί ότι ο χρόνος J είναι 9x μεγαλύτερος από το χρόνο A.	50
Σχήμα 11. Δείγματα Εφελκυσμού (άνω) και κάμψης (κάτω). Ορίζονται με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές οι άξονες σύμφωνα με τους οποίους θα εκτελεστούν οι δοκιμές κάμψης στα παραχθέντα δοκίμια.	51
Σχήμα 12. Ηλεκτρομηχανική Μηχανή Εφελκυσμού Instron 5567 – 30 kN.	52
Σχήμα 13. Στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500 με τροφοδοτικό Intralux 6000-1.....	53
Σχήμα 14. Λειαντικό μηχάνημα Struers Tegramin -30.	53
Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής Vickers. Πηγή: (87)	54
Σχήμα 16. Ανάστροφο Οπτικό Μικροσκόπιο Nikon Epihot 300 inverted metallographic microscope.....	54
Σχήμα 17. Σχηματική απεικόνιση των Kikuchi Patterns (αριστερά) ως προς το δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του εξεταζόμενου κόκκου (δεξιά).	56

Σχήμα 18. Περιθλασίμετρο Ακτίνων X (XRD).....	59
Σχήμα 19. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.	61
Σχήμα 20. Εξέλιξη του ΟΔ και ΜΕΟ συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.	62
Σχήμα 21. Εξέλιξη της ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης A_g , και της ολικής παραμόρφωσης θραύσης A_{50} συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.....	62
Σχήμα 22. Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης επιλεγμένων δειγμάτων A, G, I, J.....	63
Σχήμα 23. Απεικόνιση του λόγου Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής (UTS) – Ορίου Διαρροής (YS) συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.....	63
Σχήμα 24. Σχέση Σκληρότητας με χρόνο διαλυτοποίησης.	64
Σχήμα 25. Στερεοσκοπικές εικόνες επιφάνειας κάμψης 180° παράλληλα και κάθετα στον άξονα έλασης του δείγματος. Α) Δείγμα A (κάθετα), ομαλή επιφάνεια, Β) Δείγμα A (παράλληλα), ομαλή επιφάνεια, Γ) Δείγμα J (κάθετα), orange peel – όχι θραύση, Δ) Δείγμα J (παράλληλα), orange peel – όχι θραύση.	64
Σχήμα 26. Εξέλιξη του μεγέθους κόκκων (μm) συναρτήσει του χρόνου έκθεσης του δείγματος.	69
Σχήμα 27. Ηλεκτρονικές μικρογραφίες Α) δείγματος A και Β) J.	70
Σχήμα 28. Απεικόνιση των σχετικών περιοχών “Spot 1” και “Selected Area 1” λήψης φασμάτων με την τεχνική EDS από το δείγμα A.	71
Σχήμα 29. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 1” δείγματος A. ..	71
Σχήμα 30. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του σημείου “EDS Spot 1” δείγματος A.....	72
Σχήμα 31. Απεικόνιση των σχετικών περιοχών “Spot 2” και “Selected Area 2” λήψης φασμάτων με την τεχνική EDS από το δείγμα J.	72
Σχήμα 32. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 2” δείγματος J.....	73
Σχήμα 33. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του σημείου “EDS Spot 2” δείγματος J.....	73
Σχήμα 34. Απεικόνιση της σχετικής περιοχής “Spot 3” λήψης φασμάτων με την τεχνική EDS από το δείγμα A.	74
Σχήμα 35. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 3” δείγματος A. ..	74

Σχήμα 36. Χάρτης Μοναδικού Χρωματισμού Κόκκων (Unique Grain Colour – UGC Maps) A) Δείγμα A, B) Δείγμα J.....	75
Σχήμα 37. Χάρτες ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (Inverse Pole Figure – IPF Maps) A) Δείγμα A, B) Δείγμα J.....	76
Σχήμα 38. Διαγράμματα ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (Inverse Pole Figure – IPF Diagrams) A) δείγματος A, B) δείγματος J.....	78
Σχήμα 39. Διαγράμματα πολικών συντεταγμένων (Pole Figure – PF Diagrams) A) δείγματος A, B) δείγματος J.....	78
Σχήμα 40. Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας θραύσης δοκιμίου κατηγορίας A. 1) Ραβδώσεις διάτμησης, 2) περιοχή με δευτερογενείς μικρο-θύλακες (dimples), 3) κοιλότητα, 4) πρωτογενείς μικρο-θύλακες.	79
Σχήμα 41. Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας θραύσης δοκιμίου κατηγορίας J. 1) Ραβδώσεις διάτμησης, 2) κοιλότητα, 3) κατευθυντικότητα μικρο-θυλάκων.....	80
Σχήμα 42. Γωνίες Περίθλασης Δείγματος A.....	80
Σχήμα 43. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	81
Σχήμα 44. Εξέλιξη της MEA συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	83
Σχήμα 45. Εξέλιξη του ΟΔ συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	84
Σχήμα 46. Απεικόνιση του λόγου Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής (UTS) – Ορίου Διαρροής (YS) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	84
Σχήμα 47. Απεικόνιση της εξέλιξης της Σκληρότητας (HV) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	85
Σχήμα 48. Εξέλιξη της ολικής παραμόρφωσης θραύσης A_{50} συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.....	85
Σχήμα 49. Εξέλιξη της ομοιόμορφης παραμόρφωσης A_g συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.	86

Σχήμα 50. Στερεοσκοπικές εικόνες επιφάνειας κάμψης 180° παράλληλα και κάθετα στη διεύθυνση έλασης των γηρασμένων δειγμάτων. Η σχετική κωδικοποίηση και κατάταξη φαίνεται στον πίνακα 12.....	89
Σχήμα 51. Οπτικές Μικρογραφίες των δειγμάτων γήρανσης A) 450°C (15 min) και B) 550°C (480 min) (x1000).....	91
Σχήμα 52. Οπτικές Μικρογραφίες των δειγμάτων γήρανσης 450°C κατάστασης Peak Aged. (A – x200, Γ – x500, E – x500) Επιφάνεια κάμψης παράλληλη στις γραμμές έλασης. (B – x200, Δ – x500, ΣΤ – x500) Επιφάνεια κάμψης κάθετη στις γραμμές έλασης.....	92
Σχήμα 53. Χάρτης UGC A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).....	93
Σχήμα 54. Χάρτης IPF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).....	94
Σχήμα 55. Διαγράμματα IPF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).....	96
Σχήμα 56. Διαγράμματα PF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).....	97
Σχήμα 57. Χάρτες Orientation Distribution Function (ODF Maps) A) Διαλυτοποιημένο δείγμα A, B) Γηρασμένο (450°C, 480 min) δείγμα.....	97
Σχήμα 58. Συνδυαστικοί Χάρτες IQ + Προσανατολισμού Κόκκων (Misorientation Maps) A) Κάθετη Τομή, B) Παράλληλη Τομή.	99
Σχήμα 59. Χάρτες UGC + IQ A) Κάθετη Τομή, B) Παράλληλη Τομή.	100
Σχήμα 60. Χάρτες IPF + IQ A) Κάθετη Τομή, B) Παράλληλη Τομή.....	100
Σχήμα 61. Χάρτες TF + IQ A) Κάθετη Τομή, B) Παράλληλη Τομή.....	101

Εισαγωγή

Τα κράματα Χαλκού – Βηρυλλίου (Cu-Be) αποτελούν τα πιο διαδεδομένα, ως προς τις εφαρμογές τους, κράματα χαλκού, γεγονός που αποδίδεται στις εξαιρετικές μηχανικές αλλά και ηλεκτρικές ιδιότητές τους (1). Σε περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητη η περαιτέρω κατεργασία των προϊόντων Cu-Be και συνοδεύεται από το σχηματισμό ή την απελευθέρωση αιωρούμενων σωματιδίων οι εκτιθέμενοι εργαζόμενοι μπορούν να αναπτύξουν ορισμένα προβλήματα υγείας (2). Συνεπώς, εναλλακτικές λύσεις άρχισαν να αναπτύσσονται αποσκοπώντας στην αντικατάσταση των κραμάτων Cu-Be, όπως τα κράματα Χαλκού – Νικελίου – Ψευδαργύρου (Cu-Ni-Zn), Χαλκού – Νικελίου – Κασσιτέρου (Cu-Ni-Sn) και Χαλκού – Νικελίου – Αλουμινίου (Cu-Ni-Al). Ωστόσο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των παραπάνω κραματικών συστημάτων ήταν σημαντικά χαμηλότερη των Cu-Be καθιστώντας τα ακατάλληλα για τις συγκεκριμένες εφαρμογές (3), (4). Τα κράματα Χαλκού-Νικελίου-Πυριτίου (Cu-Ni-Si) αποτελούν μια εξαιρετική εναλλακτική καθώς χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές μηχανικές αλλά και ηλεκτρικές ιδιότητες (5), (6).

Τα κράματα Cu-Ni-Si ξεκίνησαν να αναπτύσσονται το 1927 όπου ο Corson ήταν ο πρώτος που συνέδεσε την ισχυρή σκλήρυνση του κράματος με την κατακρήμιση της λεπτομερούς φάσης δ -Ni₂Si κατά τη γήρανση (7). Τα κράματα Cu-Ni-Si χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ως υποδοχείς ημιαγωγών στη μητρική πλακέτα των ηλεκτρονικών υπολογιστών καθώς και σε λοιπές εφαρμογές που απαιτούν καλό συνδυασμό αντοχών – αγωγιμότητας (8), (9), (10). Μία συνήθης κατεργασία τους αποτελείται από την εφαρμογή κύκλων θερμικών κατεργασιών διαλυτοποίησης στους 850°C, βαφής και έπειτα γήρανσης σε θερμοκρασίες από 400-500°C (11). Επιπλέον, η επιβολή υψηλής παραμόρφωσης κατά την εν θερμώ και εν ψυχρώ διαμόρφωση των τελικών προϊόντων υποβοηθά σημαντικά τη σκλήρυνση του κράματος χωρίς να μειώνεται σημαντικά η ηλεκτρική αγωγιμότητα (12), (13), (14), (15), ενώ η προσθήκη μαγνησίου (Mg) επίσης φαίνεται πως επιδρά καταλυτικά στην αύξηση της αντοχής (5). Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως η κατακρήμιση φάσεων πριν από την ανακρυστάλλωση (δευτερογενής γήρανση), δίνει τη δυνατότητα για την περαιτέρω αύξηση των αντοχών μέσω της επιβολής τελικής θερμικής κατεργασίας γήρανσης (16). Συνεπώς, μέσω της συνδυαστικής αξιοποίησης των παραπάνω τεχνικών και μεθόδων, είναι δυνατή πλέον η παρασκευή προϊόντων Cu-Ni-Si εξαιρετικών ιδιοτήτων.

Σκοπός της Μελέτης

Στόχος αυτής της έρευνας αποτέλεσε η βελτιστοποίηση των θερμικών κατεργασιών Διαλυτοποίησης και Γήρανσης φύλλων 0.4 mm κράματος Cu-Ni-Si προδιαγραφής ASTM-UNS C70250 αποσκοπώντας στον ιδανικό συνδυασμό αγωγιμότητας και αντοχής, σύμφωνα με τις προδιαγραφές που τέθηκαν από τον παραγωγό των κραμάτων διατηρώντας παράλληλα ένα μικρό μέγεθος κόκκων (<10-15 μm). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης μπορούν να αποτελέσουν κατευθυντήριες γραμμές για το σχεδιασμό των παραμέτρων θερμικής κατεργασίας του υλικού και κατ' επέκταση τη βάση για την εξέλιξη ή τη βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας. Επιπλέον, πολλά στοιχεία που διερευνώνται κατά την παρούσα εργασία μπορούν να λειτουργήσουν ως βάση για διεξοδικότερη και πιο εστιασμένη μελέτη αποσκοπώντας στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών και των μεταλλουργικών αρχών που διέπουν το παρόν κραματικό σύστημα.

Κεφάλαιο 1 – Ο Χαλκός και τα Κράματά του

1.1 Βασικά Στοιχεία

Ο χαλκός αποτελεί ένα φυσικώς εμφανιζόμενο στοιχείο. Εντοπίζεται στο φλοιό της Γης και συγκεκριμένα σε ωκεανούς, λίμνες και ποτάμια. Καθώς ο χαλκός δεν είναι τοξικός, είναι ορισμένες φορές απαραίτητος για την ανάπτυξη πανίδας, καθώς ψάρια, ζώα αλλά και άνθρωποι, χρειάζονται το χαλκό για τη σωστή λειτουργία του οργανισμού τους ενώ παρουσιάζει και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Μάλιστα, η ύπαρξη χαλκού στο έδαφος είναι καθοριστική ακόμη και για τον τομέα της αγροτικής παραγωγής όπου η έλλειψη χαλκού δεν επιτρέπει την καλλιέργεια αγροτικών προϊόντων (17).

Ο χαλκός (Cu) βρίσκεται στην 4^η περίοδο, στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Αποτελεί ένα από τα βαρύτερα μέταλλα με ειδικό βάρος 8.96 g/cm³, είναι δηλαδή βαρύτερος από το σίδηρο (7.87 g/cm³) και το αλουμίνιο (2.7 g/cm³), που αποτελούν τα μέταλλα με την υψηλότερη παραγωγή παγκοσμίως.¹ Το σημείο τήξης του καθαρού χαλκού βρίσκεται στους 1084.62 °C (18). Ο χαλκός κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC – Face Centered Cubic) χωρίς να εμφανίζει αλλοτροπία (19). Συνεπώς, επιδεικνύει εξαιρετικά μηχανικά χαρακτηριστικά όπως υψηλές μηχανικές αντοχές², αντίσταση σε φαινόμενα κόπωσης υψηλών θερμοκρασιών, υψηλή ολκιμότητα και καλή επιδεκτικότητα κατεργασίας «κατεργασιμότητα» λόγω των πολλαπλών συστημάτων ολίσθησης που χαρακτηρίζουν τις δομές FCC. Επίσης, συνδυάζει υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα με καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του χαλκού αποδίδεται στην αδρανή του φύση καθώς δε διαβρώνεται από ανόργανα οξέα πέραν αυτών που περιέχουν οξυγόνο όπου, η αναγωγή του προς το σχηματισμό ιόντων υδροξυλίου (OH⁻) αποτελεί την κυρίαρχη καθοδική αντίδραση του χαλκού και των κραμάτων του (20). Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του χαλκού αποτελεί η δυνατότητα πλήρους ανακύκλωσής του, γεγονός που τον καθιστά απαραίτητο για την ανάπτυξη αποδοτικών αλλά και βιώσιμων οικονομικών συστημάτων (17).

Ο χαλκός και τα κράματά του κατατάσσονται σε εννέα βασικές κατηγορίες και σύμφωνα με το ενοποιημένο σύστημα αρίθμησης (Unified Number Designation – UND). Η ονοματολογία των κραμάτων χαλκού (Πίνακας 1), μεταβάλλεται ανάλογα με την αναφορά σε προϊόν διαμόρφωσης ή χυτό (19), (21):

¹ Ο Σίδηρος βρίσκεται στην 1^η θέση, το Αλουμίνιο στη 2^η ενώ ο Χαλκός στην 3^η (87).

² Όταν είναι κραματομένος.

Πίνακας 1. Ονοματολογία προϊόντων διαμόρφωσης και χυτών κραμάτων Χαλκού.

Τύπος Κράματος	Κράμα Διαμόρφωσης	Χυτό
Εμπορικά Καθαρός Χαλκός	C10100 - C15999	C80000 - C81399
Χαλκός Χαμηλής Κραμάτωσης	C16000 - C19999	C81400- C83299
Κράματα Cu - Zn	C20000 - C49999	C83300 - C89999
Κράματα Cu - Sn	C50000 - C69999	C90000 - C95999
Κράματα Cu - Ni	C70000 - C73499	C96000 - C96999
Κράματα Cu - Al	-	-
Κράματα Cu - Si	-	-
Κράματα Cu - Zn - Ni	C73500 - C79999	C97000 - C97999
Ειδικά Κράματα	-	C99000 - C99999

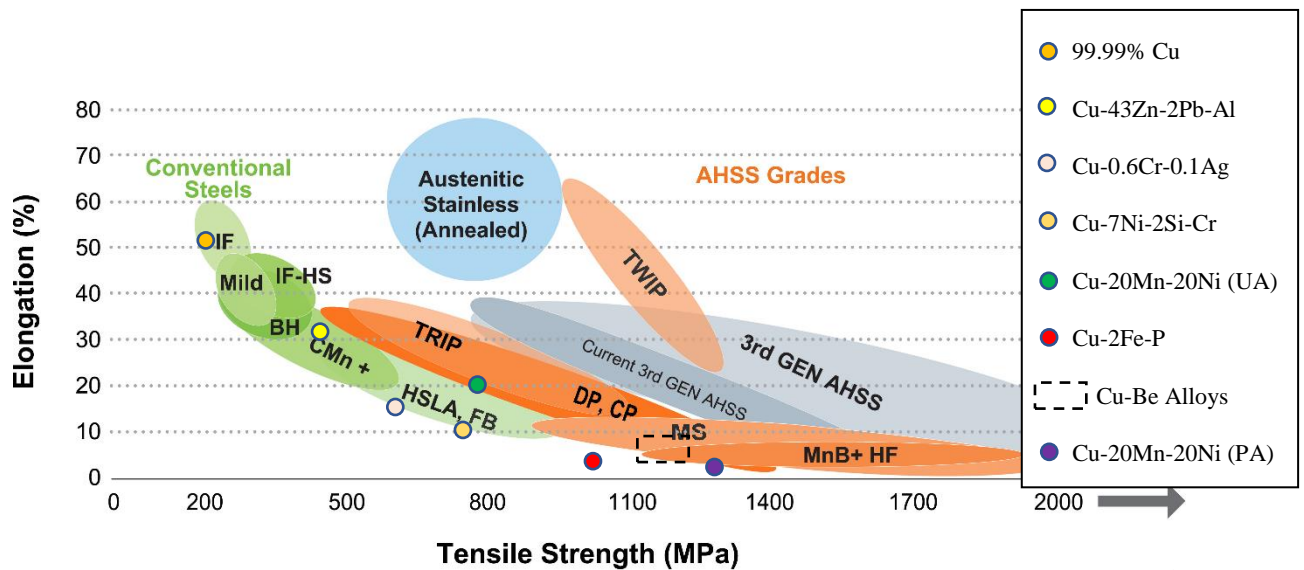
1. Εμπορικά Καθαρός Χαλκός: Περιεκτικότητα τουλάχιστον 99.3% Cu.
2. Χαλκός Χαμηλής Κραμάτωσης: Κράματα Χαλκού περιεκτικότητας έως 5% σε κραματικά στοιχεία.
3. Κράματα Χαλκού – Ψευδαργύρου (Ορείχαλκος): Περιέχουν έως 40% Ψευδάργυρο (Zn).
4. Κράματα Χαλκού – Κασσιτέρου (Μπρούντζος): Περιέχουν έως 10% Κασσίτερο (Sn) και έως 0.2% Φώσφορο (P).
5. Κράματα Χαλκού – Νικελίου: Περιέχουν έως 30% Νικέλιο (Ni).
6. Κράματα Χαλκού – Αλουμινίου: Περιέχουν έως 10% Αλουμίνιο (Al).
7. Κράματα Χαλκού – Πυριτίου: Περιέχουν έως 3% Πυρίτιο (Si).
8. Κράματα Χαλκού – Ψευδαργύρου – Νικελίου: Περιέχουν έως 27% Zn και 18% Ni.
9. Ειδικά Κράματα: Περιέχουν κραματικά στοιχεία ειδικά για την ενίσχυση ορισμένων ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος.

Αυτό το μεγάλο εύρος κραμάτων και ιδιοτήτων δίνει τη δυνατότητα για την ανάπτυξη πολλαπλών εφαρμογών. Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο υλικό για το σχεδιασμό ενεργειακών συστημάτων, εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητάς του, λειτουργώντας ως ενεργειακός αγωγός υψηλής απόδοσης (17). Τα κράματα του χαλκού, καθώς και ορισμένοι μπρούντζοι και ορείχαλκοι, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές εναλλακτών θερμότητας, ηλιακά πάνελ και λοιπές εφαρμογές που απαιτούν την ταχεία αγωγή θερμότητας. Μάλιστα, εξαιτίας των εξαιρετικών αντιδιαβρωτικών και αντιμικροβιακών

ιδιοτήτων τους πολλά κράματα χαλκού χρησιμοποιούνται για εφαρμογές μεταφοράς υγρών όπως σωληνώσεις και βαλβίδες (19). Τέλος, ορισμένα ειδικά κράματα χαλκού, όπως τα κράματα Cu-Be, που χαρακτηρίζονται από υψηλή σχέση αντοχής – αγωγιμότητας, χρησιμοποιούνται και σε απαιτητικές εφαρμογές στους τομείς της αυτοκινητοβιομηχανίας, αυτοματισμού και ηλεκτροτεχνίας (22).

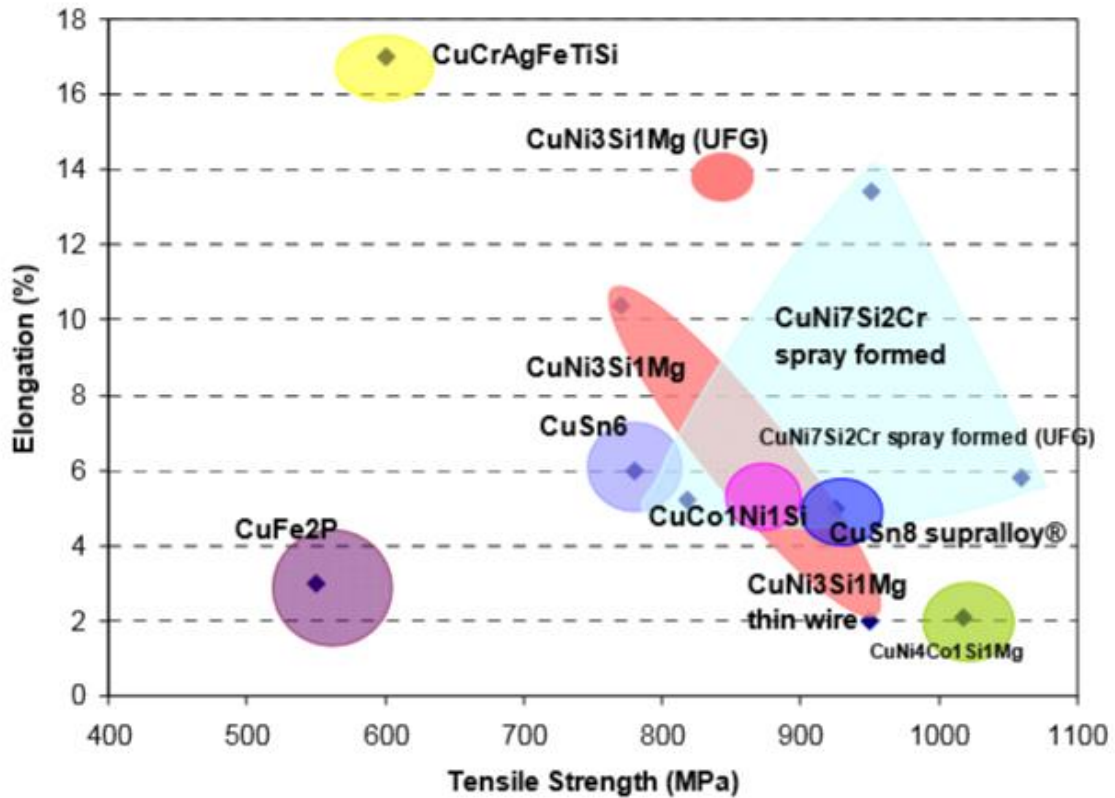
1.2 Κράματα Χαλκού Υψηλής Αντοχής

Τα κράματα χαλκού υψηλής αντοχής (High Strength Copper Alloys – HSCA), άρχισαν να αναπτύσσονται αποσκοπώντας στην, όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αύξηση του λόγου Μηχανικών Ιδιοτήτων - Ειδικού Βάρους. Καθώς είναι επιδεκτικά σε πολλαπλούς μηχανισμούς σκλήρυνσης είναι δυνατή η επίτευξη ενός εξαιρετικού εύρους μηχανικών ιδιοτήτων καθιστώντας τα ίσου ενδιαφέροντος με το χάλυβα για ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές (Σχήμα 1, 2). Εντούτοις, το υψηλό ειδικό τους βάρος, τα χρήζει σχεδόν ακατάλληλα για απαιτητικές, ως προς το βάρος, εφαρμογές (Πίνακας 2) (22).



Σχήμα 1. Σύγκριση Χαλύβων με Κράματα Χαλκού (22), (23).

Τα HSCA, χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές ειδικής αντοχής (UTS/Density), ενώ το ειδικό τους βάρος βρίσκεται στα ίδια επίπεδα με το χάλυβα (Πίνακας 2). Καθώς, η επιδίωξη αύξησης της ειδικής αντοχής μέσω μείωσης του ειδικού βάρους δεν είναι ιδιαίτερα ρεαλιστική προσέγγιση, η βελτιστοποίηση του Ορίου Διαρροής (YS) και της Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής (UTS), με αξιοποίηση πολλαπλών και διαφορετικών μηχανισμών σκλήρυνσης, αποτελεί μία σημαντική ερευνητική δραστηριότητα (22). Οι μηχανισμοί σκλήρυνσης HSCA παρατίθενται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 2. Σύγκριση Διαφόρων HSCA ως προς το UTS και την παραμόρφωση θραύσης (22).

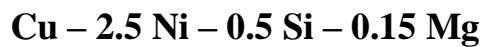
Πίνακας 2. Σύγκριση Διαφόρων Υλικών ως προς τη Μέγιστη Εφελκυστική Αντοχή τους (ΜΕΑ), το ειδικό τους βάρος (Πυκνότητα) και το λόγο αυτών των δύο όρων (22).

<u>Υλικό</u>	ΜΕΑ (MPa)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Λόγος (MPa $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$)
• Κράμα Αλουμινίου: 7xxx	600	2.7	222
• Κράμα Τιτανίου: HS β-Ti	1450	4.5	322
• Χάλυβας: HA-Q&T	2500	7.8	320
• Κράμα Χαλκού ^(*)	1800	8.5	211
• Κράμα Μαγνησίου ZK60	350	1.8	194
• Cu ₄₇ Ti ₃₄ Zr ₁₁ Ni ₈ – Μεταλλική Ύαλος	2100	7.5	280

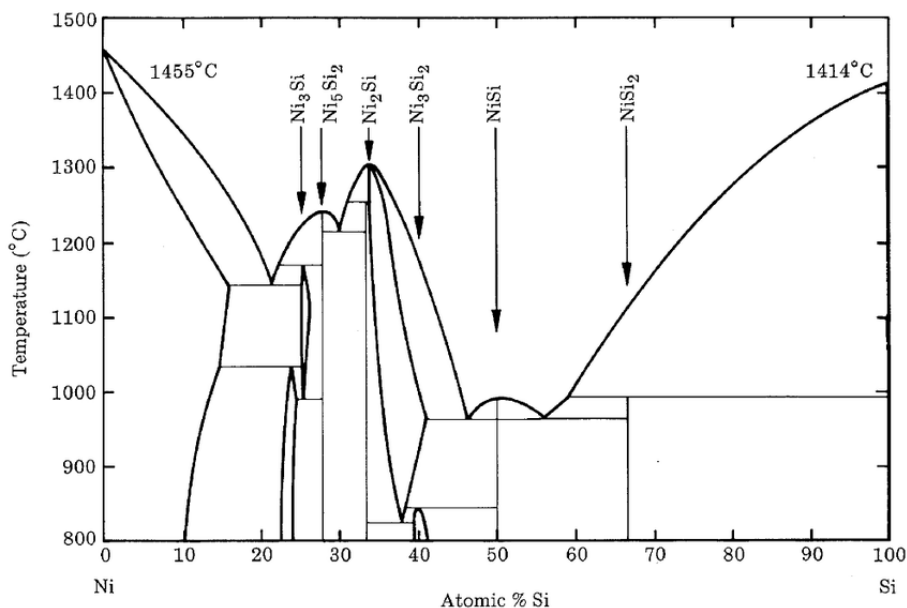
^(*) Spray-Formed και Γηρασμένο Καλώδιο Cu-20Mn-20Ni

1.3 Κράματα Χαλκού - Νικελίου – Πυριτίου (Cu-Ni-Si)

Τα κράματα Χαλκού – Νικελίου – Πυριτίου (Cu-Ni-Si) αποτελούν μία κατηγορία σύγχρονων, όλκιμων HSCA που αναπτύχθηκαν για την αντικατάσταση των κραμάτων Cu-Be (6). Ανάλογα με τις θερμομηχανικές κατεργασίες που υφίστανται (24) και την περιεκτικότητα σε Ni, είναι δυνατόν να επιτευχθεί εξαιρετικά υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό (UTS>1000 MPa) και κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα (>25% IACS), ενώ σε περιπτώσεις μικροκραματομένων υλικών αναφερόμαστε σε χαμηλότερες τιμές UTS αλλά υψηλότερης αγωγιμότητας ανάλογα και πάλι με τα κραματικά στοιχεία. Η περιεκτικότητα της δεδομένης κατηγορίας κραμάτων σε κραματικά στοιχεία είναι σχετικά χαμηλή καθώς, εκτεταμένες κραματικές προσθήκες υποβιβάζουν σημαντικά την όλκιμότητα και την αγωγιμότητα. Σε κράματα Cu-Ni-Si, η ιδανική ισορροπία αντοχών – αγωγιμότητας επιτυγχάνεται για ατομική αναλογία Ni:Si → 2:1 που αντιστοιχεί σε αναλογία βάρους 4:1 (10). Καθώς, στα κράματα Cu-Ni-Si, πολλές φορές προστίθενται επιπλέον κραματικά στοιχεία, που υποβοηθούν ορισμένες κατεργασίες ή ενισχύουν ορισμένες ιδιότητες, η συγκεκριμένη μελέτη εστιάζει αποκλειστικά και μόνο στα κύρια κραματικά στοιχεία του εξεταζόμενου κράματος C70250 ονομαστικής χημικής σύστασης:



Ενδεικτικά παρατίθενται ορισμένες συνήθεις μικροκραματικές προσθήκες σε κράματα Cu-Ni-Si όπως: Zn, Cr, Al, Zr, Co και P.



Σχήμα 3. Διμερές διάγραμμα φάσης Ni-Si. Πηγή: (25).

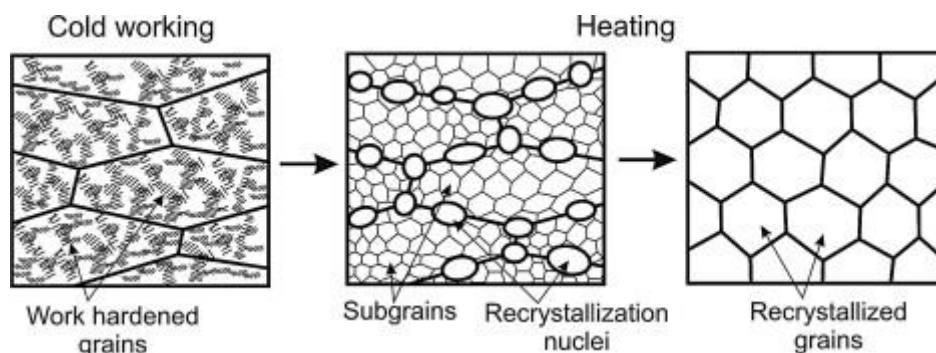
Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων Ni - Si (Σχήμα 3) και τη σχετική βιβλιογραφία (26), (27) παρατηρείται η δυνατότητα εμφάνισης πολλαπλών ενδομεταλλικών ενώσεων όπως Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , $NiSi$ και $NiSi_2$ εκ των οποίων, η $\delta-Ni_2Si$ θεωρείται η θερμοδυναμικά σταθερότερη (28). Καθώς οι κατακρημνιζόμενες φάσεις είναι εξαιρετικά λεπτομερείς (10-50 nm) η ταυτοποίησή τους είναι ιδιαίτερα απαιτητική και γίνεται συνήθως μέσω της αξιολόγησης φασμάτων περίθλασης (diffraction patterns) που συλλέγονται από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM) (11), (6). Ωστόσο, ακόμα και οι ήδη διεκπεραιωμένες μελέτες ταυτοποίησης των σωματιδίων με TEM, αμφισβητούνται (29). Ορισμένες αναφορές καταλήγουν στην ανίχνευση των ενδομεταλλικών $\beta-Ni_5Si_2$ (30) ή $\gamma-Ni_3Si$ σε κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε Ni, Si γηρασμένα στους 500°C. Αντιθέτως, κράματα πλουσιότερα σε Cu δύνανται να οδηγούν σε κατακρήμνιση των φάσεων $\delta-Ni_2Si$, $\beta-Ni_5Si_2$ ή και $\varepsilon-Ni_3Si_2$ όπου ο όγκος της εκάστοτε κατακρημνιζόμενης φάσης αποτελεί συνάρτηση της σύστασης, θερμοκρασίας γήρανσης και του ρυθμού ψύξης (29).

Η κατακρημνιζόμενη φάση που συνεισφέρει περισσότερο στη σκλήρυνση του κράματος είναι η ενδομεταλλική ένωση $\delta-Ni_2Si$ (29) η οποία είναι και η θερμοδυναμικά σταθερότερη (11). Παρατηρείται ότι τα κατακρημνιζόμενα σωματίδια $\delta-Ni_2Si$ εμποδίζουν σημαντικά τη μετακίνηση των διαταραχών κατά την ψυχρή έλαση. Συνεπώς επέρχεται σκλήρυνση σύμφωνα με το μηχανισμό ισχυροποίησης Orowan (31) που περιγράφεται σε επόμενο κεφάλαιο. Ωστόσο, η ύπαρξη υπερμεγεθών δευτερογενών φάσεων δε συνεισφέρει στη σκλήρυνση του κράματος (6) αλλά αντιθέτως υπονομεύει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητές του καθώς λειτουργούν ως σημεία συσσώρευσης τάσεων λειτουργώντας ως σημεία έναρξης ρωγμών (32).

Κεφάλαιο 2 – Θερμικές Κατεργασίες

2.1 Ανόπτηση Ανακρυστάλλωσης

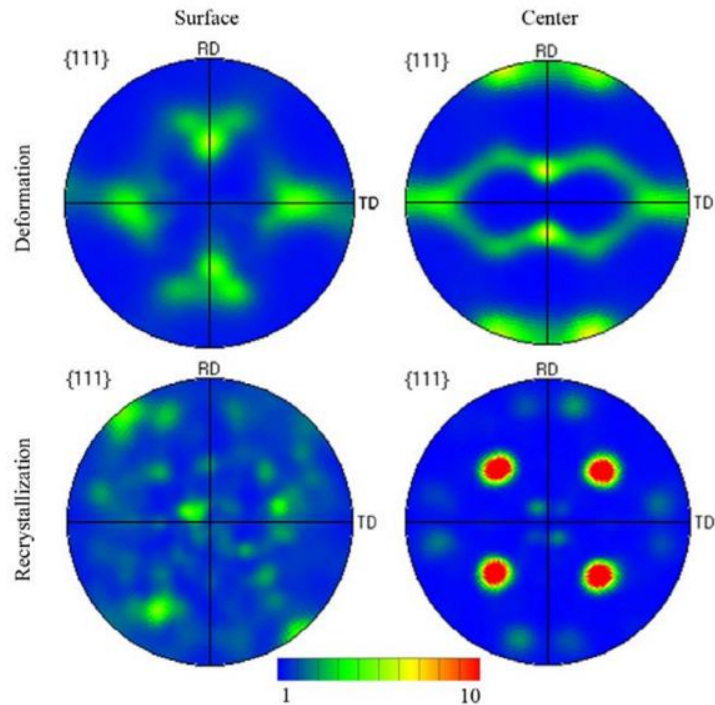
Ως ανακρυστάλλωση ορίζεται ο σχηματισμός νέων κόκκων καθορισμένου κρυσταλλογραφικού ιστού, χωρίς ατέλειες, κατά την προσφορά ενέργειας στο σύστημα (Σχήμα 6) (33). Η ανακρυστάλλωση διαχωρίζεται στη δυναμική και στη στατική ανακρυστάλλωση όπου, στην πρώτη περίπτωση παρατηρείται ο σχηματισμός νέων κόκκων μέσω της επιβολής ισχυρών ρυθμών παραμόρφωσης και υψηλών παραμορφώσεων (34) ενώ στη δεύτερη μέσω της έκθεσης του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες ($>0.6T_m$) για παρατεταμένο χρονικό διάστημα (35). Αξίζει να σημειωθεί πως, κατά τη θερμή έλαση λαμβάνουν χώρα συνδυαστικά τα φαινόμενα της στατικής και δυναμικής ανακρυστάλλωσης (36). Θεωρώντας μικροδομή έντονα ενδοτραχυμένου υλικού, η πρόσδοση θερμότητας οδηγεί στη φύτρωση και ανάπτυξη νέων κόκκων από τις περιοχές υψηλής εσωτερικής ενέργειας, δηλαδή από όρια κόκκων χαμηλής γωνίας ή διαφασικές επιφάνειες (37).



Σχήμα 4. Γραφική αναπαράσταση επίδρασης φαινομένων ανακρυστάλλωσης σε έντονα παραμορφωμένη μικροδομή. Πηγή: (36).

Οι νέοι κόκκοι αναπτύσσονται, όντας θερμοδυναμικά σταθερότεροι, εις βάρος των παλαιότερων παραμορφωμένων κόκκων παράλληλα με τη φύτρωση και την ανάπτυξη νέων πυρήνων κρυστάλλωσης. Έτσι, μέσω της ανακρυστάλλωσης επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μιας νέας, απαλλαγμένης από εσωτερικές τάσεις μικροδομής. Γενικότερα, η επίτευξη συνθηκών στατικής ανακρυστάλλωσης κατά την κατεργασία του υλικού, ιδιαίτερα σε μεθόδους διαμόρφωσης υψηλών παραμορφώσεων, είναι απαραίτητη καθώς σε αντίθετη περίπτωση, η συσσώρευση ατελειών θα καθιστούσε αδύνατη την κατάλληλη διαμόρφωση, οδηγώντας το υλικό σε αστοχία κατά την παραγωγική διαδικασία (Σχήμα 7). Κατά την ανακρυστάλλωση του χαλκού, έπειτα από έντονη παραμόρφωση κατά την ψυχρή έλαση,

διαμορφώνεται ένας κρυσταλλογραφικός ιστός τύπου “Cube” του οποίου η ένταση μειώνεται καθώς μετακινούμαστε προς την επιφάνεια του υλικού καταλήγοντας σε μία εντελώς τυχαία κατανομή κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των κόκκων (38).



Σχήμα 5. Κρυσταλλογραφικός ιστός ψυχρά ελασμένου (πάνω) και ανακρυσταλλωμένου (κάτω) Χαλκού υψηλής καθαρότητας. Πηγή: (38).

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που καθορίζουν την εξέλιξη του κρυσταλλογραφικού ιστού (Πίνακας 3) ενός FCC μετάλλου. Η μεγέθυνση κόκκων, η ύπαρξη αρχικών εσωτερικών τάσεων και ιστού, σε συνδυασμό με την καθαρότητα της μεταλλικής μήτρας ως προς τα κραματικά στοιχεία, παίζουν σημαντικούς ρόλους αναφορικά με το σχηματισμό συγκεκριμένου ιστού ανακρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του χαλκού και των κραμάτων του, παρόλο που ο συνήθης ιστός ανακρυστάλλωσης που παρατηρείται χαρακτηρίζεται ως ισχυρά κυβικός (Cube Texture) $\{001\}\langle 100\rangle$, η ύπαρξη κραματικών στοιχείων όπως το Αλουμίνιο (Al), Βηρύλλιο (Be), Κάδμιο (Cd), Μαγνήσιο (Mg), Νικέλιο (Ni), Φώσφορο (P), Αντιμόνιο (Sb), Κασσίτερος (Sn) και Ψευδάργυρος (Zn), απαλείφουν το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Αυτό αποδίδεται στην παραμόρφωση του αρχικού ιστού παραμόρφωσης εξαιτίας της μείωσης της ενέργειας επιστοίβαξης, που επιφέρει η προσθήκη των παραπάνω κραματικών στοιχείων (39). Συνεπώς, εφόσον ο ιστός παραμόρφωσης καθορίζει τον ιστό ανακρυστάλλωσης, αναμένεται απόκλιση από τον ιδανικό ιστό ανακρυστάλλωσης.

Πίνακας 3. Βασικά χαρακτηριστικά επιλεγμένων τύπων κρυσταλλογραφικού ιστού (39).

Κρυστ. Συστατικό	Δείκτες Miller	Γωνίες Euler		
		φ_1	Φ	φ_2
Cube	{001}<100>	0	0	0
-	{236}<385>	79	31	33
Goss (G)	{011}<100>	0	45	0
S	{123}<634>	59	37	63
P	{011}<122>	70	45	0
Q	{013}<231>	58	18	0
R (Αλουμίνιο)	{124}<211>	57	29	63

2.2 Διαλυτοποίηση

Ως διαλυτοποίηση ορίζεται η θερμική κατεργασία όπου το υλικό θερμαίνεται εντός μονοφασικής περιοχής έτσι ώστε να επιτευχθεί ολική ή μερική διαλυτοποίηση των επιμέρους φάσεων και πραγματοποιείται έπειτα από θερμομηχανικές κατεργασίες. Διαχωρίζεται από την ομογενοποίηση καθώς η ομογενοποίηση αναφέρεται σε φάσεις που παράγονται κατά τη χύτευση ενώ η διαλυτοποίηση σε φάσεις που παράγονται κατά τη διαμόρφωση ή και λοιπές θερμικές κατεργασίες. Καθώς η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως συνοδεύεται από φαινόμενα μεγέθυνσης κόκκων με ανάλογο αντίκτυπο στις μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, πρέπει να παρατηρηθεί πως σε περιπτώσεις αναφοράς σε ενδοτραχυμένη μικροδομή, παρατηρούνται και έντονα φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Η διαλυτοποίηση ως κατεργασία προηγείται της γήρανσης (40). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η διαλυτοποίηση πραγματοποιείται προκειμένου να επαναδιαλυτοποιηθούν σωματίδια που κατακρημνίσθηκαν κατά τη διάρκεια της θερμής ή ψυχρής διαμόρφωσης λόγω ύπαρξης φαινομένων δυναμικής περικρυσταλλικής κατακρήμνισης (29).

2.2.1 Μηχανισμός Αύξησης του Μεγέθους των Σωματιδίων - Ostwald Ripening

Ως μηχανισμός, το συγκεκριμένο φαινόμενο αναφέρεται στη διάλυση λεπτομερών σωματιδίων κατά τη διάρκεια πρόσδοσης θερμότητας, προς τη μεγέθυνση σωματιδίων χαμηλότερης επιφανειακής ενέργειας. Σύμφωνα με τον ορισμό της επιφανειακής ενέργειας παρατηρείται πως σώματα με μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο τείνουν σε υψηλότερες ενεργειακές τιμές. Συνεπώς, σφαιρικά σωματίδια μικρού μεγέθους είναι λιγότερο σταθερά ενεργειακά, σε σχέση με ευμεγέθη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επαναδιαλυτοποίηση των λεπτομερών σωματιδίων εντός της μήτρας ώστε, τα κραματικά στοιχεία που είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό των σωματιδίων να διαχυθούν και πάλι, διαμέσου της μήτρας, προς τα πιο χονδρομερή σωματίδια. Άρα, σε περιπτώσεις κατακρήμνισης σωματιδίων κατά την απόψυξη από τη μονοφασική περιοχή (στην περίπτωση κραμάτων επιδεικτικά σε θερμικές κατεργασίες), παρατηρείται αρχικά ο σχηματισμός μεγάλου πλήθους λεπτομερών σωματιδίων. Κατά την περαιτέρω παροχή ενέργειας στο σύστημα (γήρανση), ορισμένα σωματίδια υψηλότερης επιφανειακής ενέργειας υφίστανται διαλυτοποίηση ενώ σωματίδια χαμηλότερης επιφανειακής ενέργειας υφίστανται πάχυνση. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του πλήθους των σωματιδίων με παράλληλη αύξηση του μέσου μεγέθους τους συναρτήσει του χρόνου γήρανσης (41). Η σχετική εξίσωση που περιγράφει το παραπάνω φαινόμενη είναι η εξίσωση (1):

$$\langle R \rangle^3 - \langle R \rangle_0^3 = \frac{8\gamma c_{\infty} v^2 D}{9R_g T} t \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

($\langle R \rangle$ = μέσο μέγεθος σωματιδίων, γ = επιφανειακή ενέργεια των σωματιδίων, c_{∞} = διαλυτότητα των χημικών στοιχείων του σωματιδίου, v = μοριακός όγκος των χημικών στοιχείων του σωματιδίου, D = συντελεστής διάχυσης των χημικών στοιχείων του σωματιδίου, R_g = σταθερά ιδανικών αερίων, T = θερμοκρασία °K, t = χρόνος).

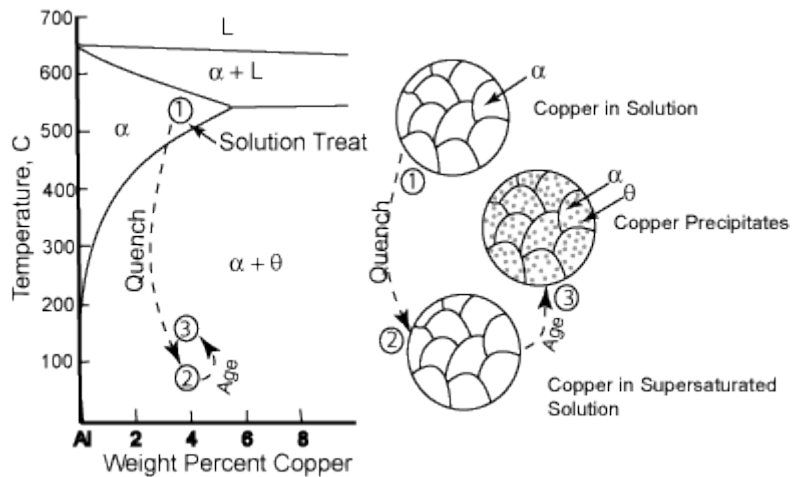
2.3 Γήρανση

Η γήρανση (Σχήμα 6) αποτελεί μια θερμική κατεργασία που αποσκοπεί στην ελεγχόμενη κατακρήμνιση φάσεων, έπειτα από κατεργασία διαλυτοποίησης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της θέρμανσης του υλικού σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες που ωστόσο

επιτρέπουν την πραγματοποίηση αντιδράσεων κατακρήμνισης και διάχυσης κραματικών στοιχείων (40). Η κινητική κατακρήμνισης των φάσεων μεταβάλλεται ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες, δηλαδή για υψηλότερες θερμοκρασίες, το ολικό μέγιστο της καμπύλης γήρανσης μετατοπίζεται προς τα αριστερά ενώ η τελική αντοχή που επιτυγχάνεται μειώνεται συγκριτικά με χαμηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης (42). Τέλος, ανάλογα με το χρόνο γήρανσης παρατηρείται πάχυνση των παραγόμενων σωματιδίων με αποτέλεσμα, ακόμα και σε περιπτώσεις όπου αναφερόμαστε αρχικά, για λεπτομερή σωματίδια σε συνεκτικές διαφασικές διεπιφάνειες, έπειτα από παρατεταμένους χρόνους γήρανσης να παρατηρείται η μεταβολή της διεπιφάνειας σε ημι-συνεκτική ή και μη-συνεκτική με ανάλογο αποτέλεσμα υποβιβασμού των μηχανικών ιδιοτήτων. Μία μέθοδος ποιοτικής εκτίμησης του συνολικού όγκου των κατακρημνισμάτων είναι μέσω της ηλεκτρικής αγωγιμότητας η παρουσιάζει αυξανόμενη τάση έως ότου κατακρημνιστεί ο μέγιστος δυνατός όγκος κραματικών στοιχείων (42) (43).

Συνολικά, ένας θερμικός κύκλος κράματος Cu-Ni-Si συνήθως χαρακτηρίζεται αρχικά από ομογενοποίηση, θερμή έλαση και κύκλους ψυχρών ελάσεων – ανοπτήσεων ανακρυστάλλωσης. Έπειτα από την τελική ψυχρή έλαση ακολουθεί θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης και τελικώς γήρανση (Σχήμα 10). Τέλος, συνήθη πρακτική αποτελεί και η παρεμβολή ενός ενδιάμεσου σταδίου γήρανσης. Συνήθεις τιμές θερμοκρασίας-χρόνου ανάλογα με τη διεργασία είναι οι εξής (1),(5-16):

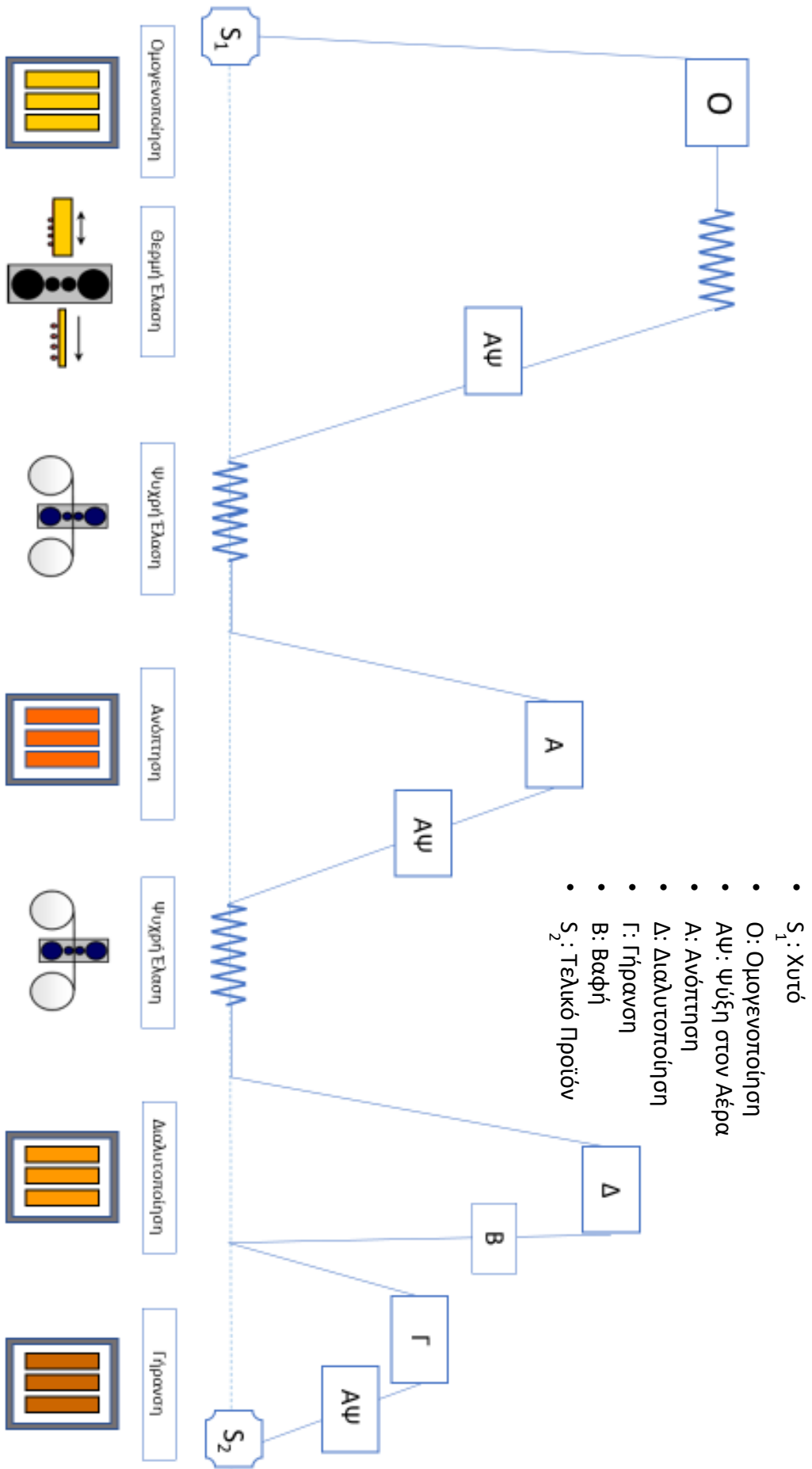
1. Ομογενοποίηση: $\theta = 900-1000^{\circ}\text{C}$, $t = 2-4\text{h}$.
2. Ανόπτηση Ανακρυστάλλωσης: $\theta = 700-800^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσης Al-2xxx όπου απεικονίζονται οι θερμικές διαδρομές κατακρήμνισης φάσεων σε αντιστοιχία με τις παραγόμενες μικροδομές. Πηγή: (86).

3. Διαλυτοποίηση: $\theta = 800-900^{\circ}\text{C}$, $t = 1-2\text{h}$.
4. Γήρανση: $\theta = 400-550^{\circ}\text{C}$, $t = 0.5-25\text{h}$.

Προφανώς, ανάλογα με τις απαιτήσεις, οι παράμετροι μεταβάλλονται αναλόγως ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα. Η αναλυτική περιγραφή της εξέλιξης της μικροδομής κατά τη γήρανση έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 2.2. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η γήρανση πραγματοποιείται για την απόδοση του κατάλληλου συνδυασμού αντοχής-αγωγιμότητας στο εξεταζόμενο υλικό.



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση συνηθισμένων θερμικών κατεργασιών κράματος Cu-Ni-Si.

Κεφάλαιο 3 – Μηχανισμοί Σκλήρυνσης Κράματος Cu-Ni-Si

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην υψηλή αντοχή κραμάτων Cu-Ni-Si, σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος, η σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, σκλήρυνση μέσω εκλέπτυνσης των κόκκων και η εργοσκλήρυνση, εκ των οποίων η σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης επηρεάζει περισσότερο τις αντοχές του δεδομένου κράματος (6).

3.1 Σκλήρυνση μέσω Στερεού Διαλύματος

Η σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος αποτελεί μία μέθοδο ισχυροποίησης η οποία βασίζεται στις πλεγματικές παραμορφώσεις που επιβάλλουν άτομα κραματικών στοιχείων παρεμβολής ή αντικατάστασης, καθώς εισάγονται στο στερεό διάλυμα, στα γειτονικά άτομα της μήτρας (37). Ως αποτέλεσμα, εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις στο πεδίο των πλεγματικών τάσεων μεταξύ των διαταραχών και της ελαστικής ενέργειας πλεγματικής παραμόρφωσης περιορίζοντας τη μετακίνηση των διαταραχών (44). Καθώς οι πλεγματικές παραμορφώσεις που προκαλούνται από άτομα αντικατάστασης θεωρούνται σχηματικά σφαιρικές δεν αλληλοεπιδρούν σημαντικά με ελικοειδείς διαταραχές, όπου το πεδίο των εξασκούμενων τάσεων χαρακτηρίζεται ως καθαρά διατμησιακού χαρακτήρα. Αντιθέτως, καθώς οι πλεγματικές παραμορφώσεις που προκαλούν τα άτομα παρεμβολής δεν είναι γεωμετρικά σφαιρικές, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αλληλεπίδραση αυτών με ελικοειδείς διαταραχές καθώς και με διαταραχές ακμής (45). Σύμφωνα με τα παραπάνω φαίνεται η άμεση σύνδεση του μεγέθους και της θέσης των διαλελυμένων ατόμων με την ισχυροποίηση του υλικού. Ωστόσο, παράγοντες όπως οι διαφορές μεταξύ μητρικού – κραματικού στοιχείου ως προς την ηλεκτραρνητικότητα και το πλήθος των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας επίσης συνεισφέρουν στο συγκεκριμένο φαινόμενο ισχυροποίησης (46).

Η κατανομή των διαλελυμένων ατόμων κραματικών στοιχείων εντός της μήτρας δεν είναι τυχαία. Έχει παρατηρηθεί η συσσώρευση των παραπάνω σε διαταραχές, σφάλματα επιστοιβάξης, όρια κόκκων και σε όρια χαμηλής γωνίας (47), δηλαδή συνολικά σε ενεργειακά αναβαθμισμένες περιοχές (48). Μάλιστα, άτομα μεγάλης διαμέτρου συγκεντρώνονται στην εφελκυσμένη περιοχή περιμετρικά μίας διαταραχής, ενώ άτομα μικρής διαμέτρου στη θλιβόμενη περιοχή ώστε να επέλθει αποσυμφόρηση των εξασκούμενων τάσεων από τη διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα. Άτομα παρεμβολής συσσωρεύονται εντός της εφελκυσόμενης περιοχής κάτω από το επίπεδο ολίσθησης μιας διαταραχής ακμής (47). Μέσω αυτής της κατανομής επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μιας

ατμόσφαιρας Cottrell, διαλελυμένων ατόμων παρεμβολής περιφερειακά της διαταραχής γεγονός που δυσχεραίνει σημαντικά τη μετακίνησή της επιφέροντας κατ' επέκταση ισχυροποίηση (33).

Ένα εξαιρετικό παράδειγμα αλληλεπίδρασης των διαταραχών με ατμόσφαιρες διαλελυμένων ατόμων αποτελεί η ύπαρξη του άνω και κάτω ορίου διαρροής καθώς και της περιοχής διαρροής σε ορισμένα μεταλλικά υλικά. Τα διαλελυμένα άτομα παρεμβολής διαχέονται προς τις διαταραχές που εμφανίζονται κατά την παραμόρφωση αποσκοπώντας στη μείωση της ενέργειας παραμόρφωσης που εξασκείται στον κρύσταλλο. Οι διαταραχές έπειτα καθιλώνονται υπό την επίδραση της σχηματιζόμενης ατμόσφαιρας διαλελυμένων ατόμων μέχρις ότου να ξεπεραστεί μια οριακή τιμή εξασκούμενης τάσης που αντιστοιχεί στο άνω όριο διαρροής. Τότε, η διαταραχή απαγκιστρώνεται από την ατμόσφαιρα και μαζί με λοιπές, αποδεσμευμένες πλέον διαταραχές μετακινούνται κατά μήκος της επιφάνειας ολίσθησης και τελικώς συσσωρεύονται στα όρια των κόκκων. Η συγκέντρωση τάσεων στην κορυφή αυτής της συσσώρευσης, συνδυάζεται με την εξασκούμενη τάση στον επόμενο κόκκο οδηγεί στην επανάληψη του παραπάνω φαινομένου για άλλους κόκκους διαδίδοντας έτσι συνολικά τις σχηματιζόμενες ζώνες Lüders κατά μήκος ενός δοκιμίου. Προφανώς η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από το μέγεθος και τη θέση των ατόμων στο πλέγμα (47).

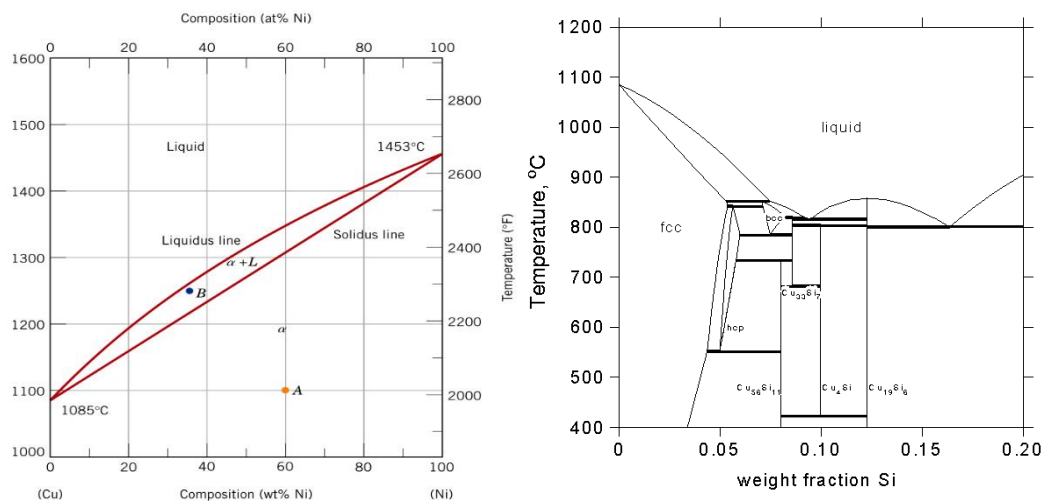
3.1.1 Επίδραση Κραματικών Στοιχείων

Στο συγκεκριμένο κραματικό σύστημα Cu-Ni-Si(Mg) όλα τα κύρια κραματικά στοιχεία λειτουργούν ως ισχυροποιητές στερεού διαλύματος παρεμβολής ή αντικατάστασης, αναλόγως από το αν εμπίπτουν στα κριτήρια διαλυτότητας Hume-Rothery (48).

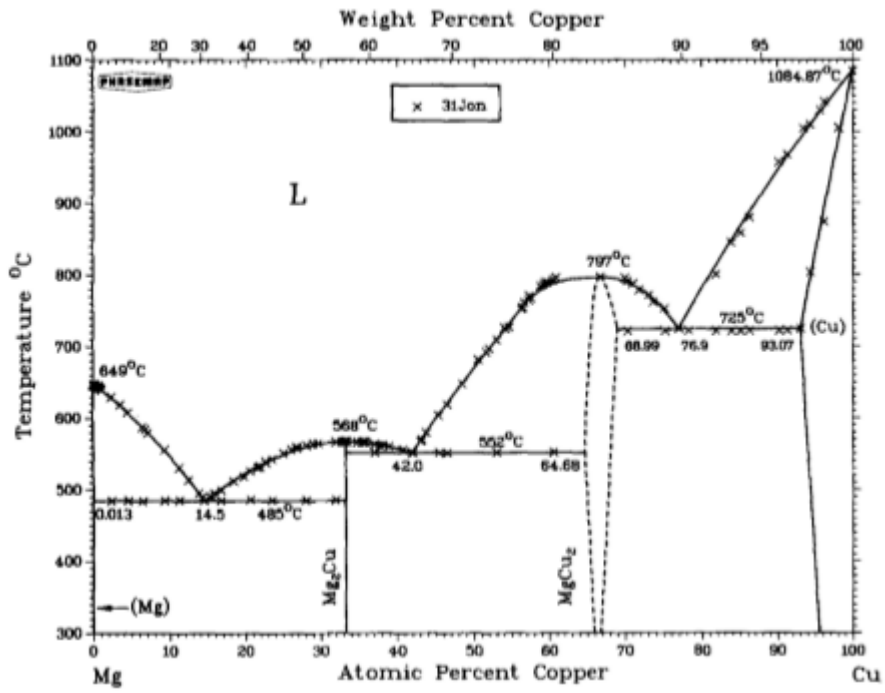
Νικέλιο (Ni): Το νικέλιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC) (49) και έχει παρόμοια ατομική ακτίνα με το χαλκό (50) με αποτέλεσμα να δημιουργούν μαζί με το χαλκό εκτεταμένα στερεά διαλύματα αντικατάστασης όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 4). Το νικέλιο έχει σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες κραμάτων Cu-Ni. Προσθήκες νικελίου οδηγούν στην αύξηση του Ορίου Διαρροής, της Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής ενώ προσδίδει και ήπιες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες μειώνοντας παράλληλα τη θερμική και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η μέγιστη εφελκυστική αντοχή αυξάνει αναλογικά με την προσθήκη νικελίου ενώ η μέγιστη παραμόρφωση, για προσθήκη Ni άνω του 5%κ.β δε μεταβάλλεται σημαντικά (51).

Πυρίτιο (Si): Το πυρίτιο κρυσταλλώνεται σε μία παραλλαγή της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής (Face Centered Diamond Cubic - FCDC), η οποία έχει περιγραφεί από τους Ashcroft και Mermin (52) αλλά λόγω της σημαντικά μικρότερης ατομικής του ακτίνας με το χαλκό λειτουργεί ως στοιχείο παρεμβολής (50) με αποτέλεσμα να μην εμφανίζει εκτεταμένη στερεά διαλυτότητα στο χαλκό (Σχήμα 8). Το πυρίτιο βελτιώνει την ικανότητα χύτευσης «ευχytότητα» ενώ λειτουργεί και ως αποξειδωτικό μέσο. Η μέγιστη διαλυτότητα του πυριτίου στο χαλκό αυξάνεται αναλογικά με την προσθήκη νικελίου. Σε κατάσταση στερεάς διαλυτότητας, το πυρίτιο αυξάνει σημαντικά την αντοχή ενώ μειώνει την ολκιμότητα (51).

Μαγνήσιο (Mg): Το μαγνήσιο κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης υψηλής πυκνότητας (HCP) (53) και χαρακτηρίζεται από σημαντικά μικρότερη ατομική ακτίνα σε σχέση με το χαλκό λειτουργώντας ως στοιχείο παρεμβολής (50) με αποτέλεσμα να μην εμφανίζει εκτεταμένη στερεά διαλυτότητα στο χαλκό (Σχήμα 9). Ήπιες προσθήκες μαγνησίου φαίνεται να συνεισφέρουν στη σκλήρυνση του κράματος μέσω της αύξησης της πυκνότητας κατακρήμνισης των σωματιδίων δ-Ni₂Si καθώς επίσης επιβραδύνουν τη μετακίνηση των διαταραχών με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος (54).



Σχήμα 8. (Αριστερά) Διάγραμμα φάσης Cu-Ni. Πηγή: (55). (Δεξιά) Διάγραμμα φάσης Cu-Si. Πηγή: (56).



Σχήμα 9. Διάγραμμα φάσης Cu-Mg. Πηγή: (57).

3.2 Σκλήρυνση μέσω Κατακρήμισης Δευτερογενών Φάσεων

Σκλήρυνση μέσω κατακρήμισης ονομάζεται η διαδικασία που περιγράφει τη βελτίωση της αντοχής και της σκληρότητας ορισμένων κραμάτων μέσω του σχηματισμού εξαιρετικά μικρών και ομοιόμορφα διασκορπισμένων σωματιδίων μίας άλλης φάσης που εν προκειμένω ονομάζεται κατακρήμιση (58). Προκειμένου η διαδικασία αυτή να είναι επιτυχής πρέπει η δεύτερη φάση να διαλυτοποιείται πλήρως εντός της μήτρας σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία η διαλυτότητά της στη μήτρα επίσης να μειώνεται. Ο σχηματισμός κατακρημισμάτων δευτερογενών φάσεων χαρακτηρίζεται από διακριτά στάδια σχηματισμού μεταβατικών μετασταθών φάσεων (33) που ξεκινούν με την κατακρήμιση λεπτομερών σωματιδίων συνεκτικών με τη μήτρα που σταδιακά, με την εκτεταμένη χρονικά πρόσδοση θερμότητας, μεγεθύνονται καταλήγοντας σε χονδροειδείς φάσεις μη-συνεκτικές με τη μήτρα (47). Η ταχύτητα κατακρήμισης των σωματιδίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία εφόσον γίνεται αναφορά σε κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος και από το μέγεθος του υπερκορεσμού του στερεού διαλύματος πριν τη γήρανση (45).

Αρχικά, καθώς τα σωματίδια είναι μικρά και συνεκτικά με τη μήτρα αναπτύσσονται συνεκτικές παραμορφώσεις στην περιοχή περιφερειακά του κατακρημισματος. Συνεπώς, πλεγματικές αταξίες που μετακινούνται πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο της μήτρας συνεχίζουν την πορεία τους ολισθαίνοντας διαμέσου του τασικού πεδίου του σωματιδίου. Αυτού του τύπου η ήπια ισχυροποίηση ονομάζεται ισχυροποίηση συνοχής (coherency hardening) και αποτελεί αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας. Σε περιπτώσεις όπου η δομή των διαπερατών σωματιδίων είναι διατεταγμένη τότε ενεργοποιείται και μία αλληλεπίδραση μικρής εμβέλειας. Σε περιπτώσεις συνεκτικών σωματιδίων που διατμώνται δύσκολα (59), επιτυγχάνεται η μέγιστη σκλήρυνση καθώς οι αταξίες δε μπορούν εύκολα να διεισδύσουν διαμέσου των σωματιδίων (60). Σε αυτήν την περίπτωση η αταξία καμπυλώνεται ανάμεσα από τα σωματίδια με αποτέλεσμα, ένα ζεύγος σωματιδίων να λειτουργεί ως μία πηγή Frank-Read. Καθώς η αταξία λοιπόν, περνά από μια σειρά σωματιδίων καμπυλώνεται αρκετά με αποτέλεσμα, στα σημεία επαφής τους περιμετρικά του σωματιδίου, τα τμήματα της αταξίας να αλληλοεξουδετερώνονται σχηματίζοντας βρόχους αταξιών γύρω από τα σωματίδια. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται μηχανισμός Orowan (Εξίσωση 2) και η καμπύλωση περιμετρικά των σωματιδίων Orowan looping (33). Εξαιτίας αυτού του μηχανισμού, παρόλο που επιτρέπεται η μετακίνηση των διαταραχών, ένας δακτύλιος διαταραχών παραμένει περιμετρικά του σωματιδίου δημιουργώντας ένα επιπλέον πεδίο τάσεων που έπειτα θα δυσχεράνει τη μετακίνηση επόμενων διαταραχών (45).

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

(τ_0 = Διατμητική Τάση, G = Μέτρο Διάτμησης, b = Διάνυσμα Burgers, λ = μέση απόσταση σωματιδίων)

Ο βαθμός σκλήρυνσης εξαρτάται άμεσα από τη διασπορά της δευτερογενούς φάσεως εντός της όγκιμης μήτρας. Ο βαθμός διασποράς μπορεί να προσδιοριστεί μέσω υπολογισμού του συνολικού όγκου των κατακρημνισμάτων, τη μέση διάμετρο σωματιδίων και τη μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων λαμβάνοντας παράλληλα υπόψιν το σχήμα αυτών. Συνεπώς, η βασική εξίσωση του Orowan διαμορφώνεται κατάλληλα μέσω της εισαγωγής όρων που εκφράζουν καλύτερα έννοιες όπως οι τάσεις προκαλούμενες από διαταραχές, αξιοποιώντας την παράμετρο της σωματιδιακής απόστασης, εισάγοντας παράλληλα ορισμένες διορθωτικές παραμέτρους. Τα παραπάνω οδηγούν σε εξισώσεις όπως η Orowan-Ashby (Εξίσωση 3).

$$\Delta\tau = \frac{0.13Gb}{\lambda} \ln \frac{r}{b} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

(r = Μέση Ακτίνα Σωματιδίων)

2.2.2 Σύστημα Cu-Ni-Si

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (61) υπάρχουν δύο τύποι δ -Ni₂Si αναφορικά με τη γεωμετρία τους. Δισκοειδής και σφαιροειδής δ φάση εμφανίζεται κατά τη γήρανση σε θερμοκρασίες περίπου 400-550°C (9). Και οι δύο κατηγορίες κατακρημνισμάτων χαρακτηρίζονται από τη θεωρία του Ostwald και κατ' επέκταση, για παρατεταμένους χρόνους γήρανσης, παρατηρείται η ανάπτυξη του μέσου μεγέθους τους και η μείωση του πλήθους τους.

Όπως αναφέρθηκε και πρωτίτερα τα σωματίδια Ni₂Si είναι υπεύθυνα για τη σκλήρυνση του κράματος σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό. Στο συγκεκριμένο τμήμα της εργασίας, βασιζόμενοι στην αντίστοιχη βιβλιογραφική πηγή (62), προσαρμόζονται τα παραπάνω στοιχεία στα δεδομένα του μηχανισμού σκλήρυνσης κραμάτων Cu-Ni-Si μέσω κατακρήμνισης της φάσεως δ -Ni₂Si. Τα σωματίδια αυτά κρυσταλλώνονται στο ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλωσης με παράμετρο πλέγματος 4 φορές αυτή του χαλκού. Ιδανικά, είναι απαραίτητη ατομική αναλογία Ni:Si ίση με 2:1 για το σχηματισμό τους σε συνήθειες (400-500°C) θερμοκρασίες γήρανσης. Τα κατακρημνίσματα αυτά συνήθως σχηματίζονται σε διεπιφάνειες συνήθειας φάσεων της μήτρας χαλκού με συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές σχέσεις με τη μήτρα και γεωμετρικά χαρακτηρίζονται ως 'ελλειψοειδή'

σωματίδια. Η διαδικασία-αλληλουχία κατακρήμνισης στηρίζεται στο σχηματισμό ορισμένων μετασταθών φάσεων πριν την κατακρήμνιση της θερμοδυναμικά σταθερής φάσεως δ-Ni₂Si. Η κατακρήμνιση αρχίζει μέσω μηχανισμού διαχωρισμού καμπής (spinodal decomposition) και ακολουθείται από το σχηματισμό ζωνών G.P., ορισμένων μετασταθών φάσεων και τελικώς της δ-Ni₂Si. Η κατακρήμνιση και η πάχυνση των σωματιδίων συμβαίνουν ταυτόχρονα κατά τη γήρανση με αποτέλεσμα, το τελικό μέγεθος των σωματιδίων να ανέρχεται τουλάχιστον στα 10 nm.

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία γίνεται αξιοποίηση ενός μετασχηματισμού της εξίσωσης 2, καλύτερης προσαρμογής στα δεδομένα του μελετώμενου συστήματος. Αρχικά η εξίσωση 2 μετασχηματίζεται στην εξίσωση 4 που δύναται να αποτελέσει μία καλύτερη προσέγγιση του συστήματος Cu-Ni-Si.

$$\tau_{\rho} = \frac{(2 - \nu)Gb[\ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) - 2]}{4(1 - \nu)(2\lambda - \pi r)} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

(τ_{ρ} = Κρίσιμη Τάση Διαρροής, ν = Λόγος Poisson, ρ = 1.165 = Κρυσταλλική Παράμετρος, b , G προσαρμοσμένα για πλέγμα χαλκού FCC).

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου λ γίνεται χρήση της εξίσωσης 5 όπου το f αναφέρεται στο συνολικό όγκο των κατακρημνισμάτων που υπολογίζεται μέσω ανάλυσης της συνολικής μάζας των σωματιδίων. Η συγκεκριμένη μελέτη γίνεται με χρήση ερευνητικού οργάνου TEM.

$$\lambda = r\left[\left(\frac{2\pi}{3f}\right)^{0.5} - 1.63\right] \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Μέσω του συνδυασμού των εξισώσεων 4 και 5 παράγεται η εξίσωση 6.

$$\tau_{\rho} = \frac{(2 - \nu)Gb[\ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) - 2]}{4r(1 - \nu)\left[2\left[\left(\frac{2\pi}{3f}\right)^{0.5} - 1.63\right] - \pi\right]} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

Προφανώς, για τη λήψη της μέγιστης τιμής κρίσιμης διατμητικής τάσης θεωρείται πως $\frac{\partial \tau_{\rho}}{\partial r} = 0$ και συνεπώς, εφόσον η συνολική μάζα των κατακρημνισμάτων παραμένει σταθερή θα ισχύει ότι $\left[3 - \ln\left(\frac{4r}{\rho}\right)\right] = 0$ και συνεπώς η κρίσιμη ακτίνα των σωματιδίων

είναι υπολογίσιμη και κατ' επέκταση και η κρίσιμη διατμητική τάση για την κατάσταση μέγιστης σκλήρυνσης κατά τη γήρανση.

3.3 Σκλήρυνση μέσω Εκλέπτυνσης Κόκκων

Τα όρια κόκκων πολυκρυσταλλικών στερεών αποτελούν δισδιάστατες πλεγματικές ατέλειες πάχους μερικών ατομικών διαμέτρων (48). Μερικά άτομα που βρίσκονται στο όριο ανήκουν και στους δύο κόκκους ενώ άλλα δεν συγχωνεύονται με κάποιο πλέγμα. Συνεπώς, μία τέτοια δομή επίσης χαρακτηρίζεται από διαταραχές που αποκαλούνται διαταραχές ορίων των κόκκων. Τέτοιου είδους διαταραχές δεν μετακινούνται εύκολα αποδίδοντας υψηλές ολισθήσεις ενώ συσσωρεύονται εντός του ορίου σχηματίζοντας «σκαλοπάτια» (47). Ανάλογα με τον προσανατολισμό των κόκκων μεταβάλλεται η γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους με αποτέλεσμα, σε περιπτώσεις υψηλών γωνιών, το πλήθος του συγκεκριμένου τύπου διαταραχών να αυξάνεται σημαντικά συνεισφέροντας κατ' επέκταση στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας (44). Εξαιτίας της υψηλής τους επιφανειακής ενέργειας, τα όρια των κόκκων λειτουργούν ως προτιμητέα θέση αντιδράσεων στερεάς κατάστασης όπως φαινόμενα διάχυσης, μετασχηματισμού φάσεων και κατακρήμνισης (47). Τα όρια των κόκκων, παρεμποδίζουν τη μετακίνηση των διαταραχών όχι μόνο εξαιτίας των διαταραχών που προϋπάρχουν στα όρια (47), αλλά και επειδή κατά μήκος των συνόρων αλλάζει ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων και συνεπώς, αλλάζει και ο προσανατολισμός του συστήματος ολίσθησης από τον έναν κόκκο στον άλλον. Το γεγονός αυτό συνδέει το όριο διαρροής με το μέγεθος των κόκκων αφού οι διαταραχές για να ξεπεράσουν περισσότερα όρια κόκκου στην ίδια απόσταση χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια, οδηγώντας σε αύξηση του ορίου διαρροής (33).

Μία γραμμική σχέση μεταξύ του ορίου διαρροής και του τετραγώνου της διαμέτρου των κόκκων προτάθηκε από τους Hall και Petch που πλέον αποκαλείται εξίσωση Hall-Petch (Εξίσωση 7). Μια τέτοια σύνδεση υποστηρίζεται από τη θεωρία διαταραχών όπου γίνεται η υπόθεση πως τα όρια των κόκκων λειτουργούν ως εμπόδια στη μετακίνηση των διαταραχών με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους σε επίπεδα ολίσθησης κοντά σε όρια κόκκων. Ο αριθμός των συσσωρευόμενων διαταραχών αυξάνεται αναλογικά με το μέγεθος κόκκων και το μέγεθος της εφαρμοζόμενης τάσης. Επιπλέον, αυτές οι συσσωρεύσεις διαταραχών προκαλούν επίσης μία συσσώρευση τάσεων σε γειτονικούς κόκκους με αποτέλεσμα, σε χονδρόκοκκα υλικά, να αυξάνεται σημαντικά η εξασκούμενη τάση σε σχέση με λεπτόκοκκα (45) με αποτέλεσμα οι γειτονικοί κόκκοι να παραμορφώνονται (63). Συνεπώς, σε

λεπτόκοκκα υλικά απαιτείται η εφαρμογή σημαντικά υψηλότερων δυνάμεων ώστε να επιτευχθεί η υπερπήδηση αυτού του εμποδίου (45).

$$\sigma_0 = \sigma_i + kD^{-1/2} \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

(σ_i = Τάσεις τριβής αντιτιθέμενες στη μετακίνηση των διαταραχών, k = μέτρηση της έκτασης συγκέντρωσης των διαταραχών σε πλεγματικά φράγματα, D = μέση διάμετρος των κόκκων)

Οι κόκκοι μεγάλου μεγέθους τείνουν να επιτρέπουν τη γρήγορη μεγέθυνση ενός πλαστικά παραμορφωμένου πυρήνα οδηγώντας στην εμφάνιση ζωνών Lüders ενώ καθώς το μέγεθος κόκκων αυξάνεται μειώνεται η διαφορά μεταξύ άνω και κάτω ορίου διαρροής.

Καθώς η εξίσωση Hall-Petch είναι μία αρκετά γενικευμένη σχέση δεν αποδίδει ικανοποιητική ακρίβεια αποτελεσμάτων για μέγεθος κόκκων κοντά στο μέγεθος κυψελίδων (4 nm). Η κατανόηση της λειτουργίας των ορίων των κόκκων ως σημεία συσσώρευσης διαταραχών επέτρεψε την ανάπτυξη κατάλληλων μοντέλων όπως του Li (Εξίσωση 8) που αποφεύγεται η περιγραφή των τάσεων στα όρια των κόκκων αλλά δίνεται έμφαση στην επιρροή του μεγέθους των κόκκων και της πυκνότητας των διαταραχών στο όριο διαρροής.

$$\sigma_0 = \sigma_i + aGb\rho^{1/2}, \rho = 1/D$$

$$\sigma_0 = \sigma_i + aGbD^{-1/2} = \sigma_i + ak'D^{-1/2}$$

(ρ = πυκνότητα διαταραχών)

(Εξίσωση 8)

3.4 Εργοσκλήρυνση

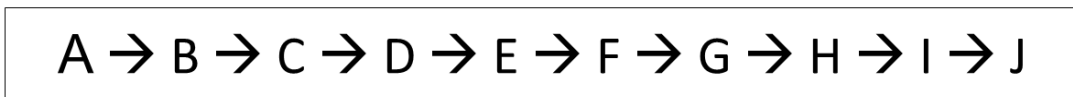
Η συγκεκριμένη μέθοδος ισχυροποίησης βασίζεται στην εισαγωγή διαταραχών σε ένα μέταλλο μέσω της επιβολής παραμόρφωσης. Αυτή η αύξηση της πυκνότητας των διαταραχών οδηγεί στη δυσκολία μετακίνησης αυτών εξαιτίας της εντατικής κατάστασης «τασικό πεδίο» που δημιουργούν περιμετρικά τους, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Εξίσωση 7). Η επιβαλλόμενη τάση που είναι απαραίτητη για να παραμορφώσει ένα μέταλλο αυξάνει αναλογικά με την πυκνότητα των διαταραχών (44). Ο ρυθμός ενδοτράχυνσης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της πλαστικής περιοχής ενός διαγράμματος τάσης παραμόρφωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ρυθμό ενδοτράχυνσης εφόσον προσδίδεται ενέργεια στο σύστημα επιτρέποντας την αποκατάσταση των σχηματιζόμενων διαταραχών. Η επιβολή υψηλών παραμορφώσεων συντελεί στον προσανατολισμό και την επιμήκυνση των κόκκων προς ορισμένες προτιμώμενες διευθύνσεις που οφείλεται στο φαινόμενο Bauschinger. Πέραν της αύξησης των μηχανικών

ιδιοτήτων οδηγεί και στη μεταβολή λοιπών φυσικών ιδιοτήτων του υλικού ενώ όπως αναφέρθηκε επιταχύνεται η κινητική των αντιδράσεων εξαιτίας της αύξησης της εσωτερικής ενέργειας του υλικού. Τέλος, σε περιπτώσεις όπου ένα υλικό έχει ενδοτραχυνθεί και έπειτα γηρανθεί, επιτυγχάνεται μία πιο ομοιόμορφη και λεπτομερής διασπορά των κατακρημιζόμενων σωματιδίων σε θέσεις διαταραχών (47).

Κεφάλαιο 4 - Πειραματική Διαδικασία Μελέτης

Διαλυτοποιημένων Δειγμάτων

Παρελήφθησαν δέκα δείγματα κράματος Cu-Ni-Si μέσης χημικής σύστασης μεταξύ 2.0-2.5wt.% Ni, 0.4-0.6 wt.% Si, με χαμηλή προσθήκη 0.1-0.2wt.% Mg, τα οποία υποβλήθηκαν σε μηχανικές δοκιμές, δοκιμές αγωγιμότητας και μελετήθηκαν ως προς τη μικροδομή και την επιφάνεια θραύσης τους. Τα δείγματα αυτά είχαν υποβληθεί, από τον παραγωγό, σε διαφορετικούς κύκλους θερμικών κατεργασιών διαλυτοποίησης που έλαβε χώρα έπειτα από ψυχρή έλαση υψηλού υποβιβασμού (>90%) τελικού πάχους 0.4 mm. Η θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης πραγματοποιήθηκε σε φούρνο συνεχούς ανόπτησης για ορισμένη θερμοκρασία για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Ο χρόνος παραμονής έχει κωδικοποιηθεί σύμφωνα με το σχήμα 10, ενώ δεν υφίσταται κάποια συγκεκριμένη ενδιάμεση αναλογία μεταξύ των χρόνων παραμονής πέραν των δειγμάτων A και J. Οι ακριβείς τιμές δεν παρουσιάζονται για λόγους εμπιστευτικότητας.



Χαμηλός Χρόνος Παραμονής

Υψηλός Χρόνος Παραμονής

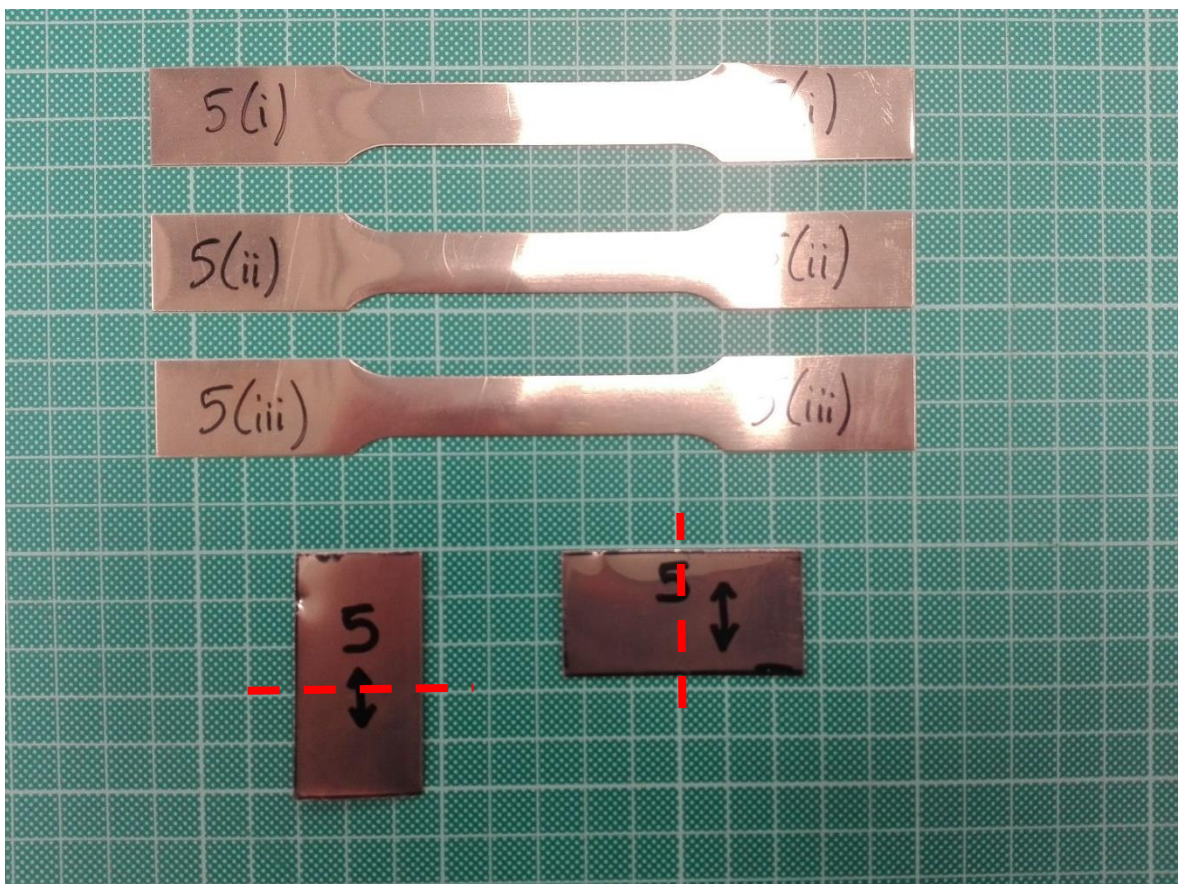
Σχήμα 10. Σχηματική απεικόνιση της αλληλουχίας των χρόνων παραμονής. Να σημειωθεί ότι ο χρόνος J είναι 9x μεγαλύτερος από το χρόνο A.

Στο συγκεκριμένο στάδιο, στόχος της μελέτης αποτέλεσε η αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών χρόνων διαλυτοποίησης ως προς το μέγεθος κόκκων, το βαθμό διαλυτοποίησης των σωματιδίων (αγωγιμότητα) και τελικώς τις μηχανικές ιδιότητες (εφελκυσμός, κάμψη – στερεοσκοπική παρατήρηση). Μέσω χρήσης SEM έγινε αξιολόγηση και μελέτη του μηχανισμού θραύσης των δοκιμίων εφελκυσμού. Επιπλέον, έγινε προσπάθεια χαρακτηρισμού των σωματιδίων μέσω χρήσης των τεχνικών XRD και EDS. Τέλος, έγινε μελέτη του δείγματος με EBSD ώστε να γίνει χαρακτηρισμός του σχηματιζόμενου κρυσταλλογραφικού ιστού. Τα δείγματα που μελετήθηκαν με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και περίθλασης ακτίνων X ήταν μόνο τα A και J που αποτέλεσαν τις ακραίες καταστάσεις της παραγωγικής διαδικασίας.

4.1 Προετοιμασία Δοκιμίων για την Εκτέλεση Μηχανικών Δοκιμών

Οι διαστάσεις των αρχικών φύλλων Cu-Ni-Si μετρήθηκαν στα 25x30 cm πάχους 0.4 mm για όλα τα δείγματα (Σχήμα 11). Η επιφάνεια των δειγμάτων δεν απέδιδε επιφανειακά

σφάλματα που ενδέχεται να δημιουργήθηκαν κατά τη μεταφορά. Ορισμένα δείγματα είχαν ελαφρά καμπυλότητα λόγω της τύλιξης σε σπειρώματα. Γραμμές έλασης ήταν εύκολα ορατές στην επιφάνεια των φύλλων. Τα δοκίμια εφελκυσμού παράχθηκαν με υδραυλική πρέσσα σύμφωνα με τις προδιαγραφές της δοκιμής εφελκυσμού. Κατά μήκος της μειωμένης διατομής, τα δοκίμια χαρακτηρίζονταν από πάχος 0.4 mm, πλάτος 12.55 mm και συνολικό μήκος 158 mm. Συνολικά, για κάθε χρόνο παραμονής δημιουργήθηκαν 3 δοκίμια εφελκυσμού ώστε να εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα. Η κοπή των δοκιμίων κάμψης έγινε με κοπτικό εργαλείο λεπτών προϊόντων έλασης. Τα δοκίμια είχαν διαστάσεις 2.5x5 mm και πάχος 0.4 mm (Σχήμα 11). Συνολικά παράχθηκαν 20 δοκίμια (10 παράλληλα στις γραμμές έλασης, 10 κάθετα στις γραμμές έλασης). Από το υπολειπόμενο προϊόν έλασης έγινε λήψη υλικού για μεταλλογραφική μελέτη και παρατήρηση.



Σχήμα 11. Δείγματα Εφελκυσμού (άνω) και κάμψης (κάτω). Ορίζονται με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές οι άξονες σύμφωνα με τους οποίους θα εκτελεστούν οι δοκιμές κάμψης στα παραχθέντα δοκίμια.

4.2 Δοκιμές Αγωγιμότητας

Οι δοκιμές αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν στα υπολειπόμενα φύλλα του υλικού. Το σχετικό εργαστηριακό όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το αγωγιμόμετρο (Sigmatest D 2.0687 της Foerster). Για τα 10 δοκίμια του μελετώμενου κράματος λήφθηκαν 5 τιμές αγωγιμότητας από το κάθε δοκίμιο, από διαφορετικές περιοχές αυτών, και δημιουργήθηκε ανάλογο διάγραμμα Αγωγιμότητας – Ταχύτητας Ανόπτησης. Η αγωγιμότητα αυξάνεται συναρτήσει του πλήθους και του όγκου των αδιάλυτων σωματιδίων της μήτρας (10).

4.3 Μηχανικές Δοκιμές

4.3.1 Δοκιμή Εφελκυσμού

Για τη διεκπεραίωση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρομηχανική μηχανή εφελκυσμού Instron 5567 μέγιστης δυναμικότητας 30 kN με παράλληλη χρήση στατικού επιμηκυσιόμετρου της Instron 2630-113 κατά το πρότυπο ISO 6892-1 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 12). Από κάθε φύλλο διαλυτοποίησης λαμβάνονται τρία δείγματα και τοποθετούνται έτσι ώστε ο άξονας φόρτισης να είναι παράλληλος στις γραμμές έλασης. Μέσω της δοκιμής εφελκυσμού προσδιορίζεται το όριο διαρροής (ΟΔ | YS), η μέγιστη αντοχή εφελκυσμού (MEA | UTS), η επιμήκυνση ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης (A_g) και η ολική επιμήκυνση θραύσης (A_{50}). Το δοκίμιο εφελκύεται αξονικά με ταχύτητα $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ μέχρι θραύσης (στατική καταπόνηση) (64).



Σχήμα 12. Ηλεκτρομηχανική Μηχανή Εφελκυσμού Instron 5567 – 30 kN.

4.3.2 Δοκιμές Κάμψης

Το δοκίμιο τοποθετείται σε μέγγενη και εφαρμόζεται δύναμη κάθετη ως προς την εξεταζόμενη επιφάνεια έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή γωνία κάμψης. Ακολουθεί

στερεοσκοπική μελέτη (Σχήμα 13) της επιφάνειας κάμψης των δοκιμίων ώστε να γίνει αξιολόγηση αναφορικά με την ύπαρξη φαινομένων αποφλοΐωσης ή ρηγματώσης. Τα πειράματα κάμψης έγιναν αποσκοπώντας σε τελική γωνία 180°. Να σημειωθεί πως ο σχεδιασμός του πειράματος αποσκοπούσε αποκλειστικά στην παρατήρηση των επιφανειών κάμψης και όχι στην αξιολόγηση των αντίστοιχων μηχανικών μεγεθών (65).

4.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία

Η μεταλλογραφική προετοιμασία που ακολουθείται για τη μελέτη της μικροδομής των δειγμάτων συνίσταται από την κοπή, τον εγκιβωτισμό, τη λείανση, τη στίλβωση και την προσβολή των, προς μελέτη, δοκιμίων. Για τον εγκιβωτισμό τα δείγματα, εισάγονται σε καλούπια όπου προστίθεται μίγμα ρητίνης Struers Epofix Resin και σκληρυντή Struers Epofix Hardener σε αναλογία 125 ml – 14 ml αντίστοιχα. Για τη λείανση χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά SiC των 220, 500, 1200 και 4000 grit (κόκκων/inch²). Έπειτα, μέσω της στίλβωσης αφαιρούνται πλήρως οι γραμμές λείανσης από την επιφάνεια των δοκιμίων. Οι διαμαντόπαστες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Struers DiaPro Mol B3 (3 μm), Struers Diapro NapR1 (1 μm) και Struers OP-U NonDry (0.01 μm) με τα αντίστοιχα πανιά. Η λείανση και η στίλβωση έγιναν σε αυτόματο λειαντικό Struers Tegramin-30 (Σχήμα 14) (66). Μεταξύ κάθε σταδίου στίλβωσης, τα δείγματα καθαρίζονταν με νερό, σαπούνι και αιθανόλη.

Η προσβολή των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-E407 για κράματα Cu-Ni. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 5g FeCl₃ + 50ml HCl + 100 ml H₂O με εφαρμογή επί του δοκιμίου για 10 δευτερόλεπτα (67). Ακολουθούσε άμεση έκπλυση με νερό, αιθανόλη και στέγνωμα με ρεύμα θερμού αέρα.



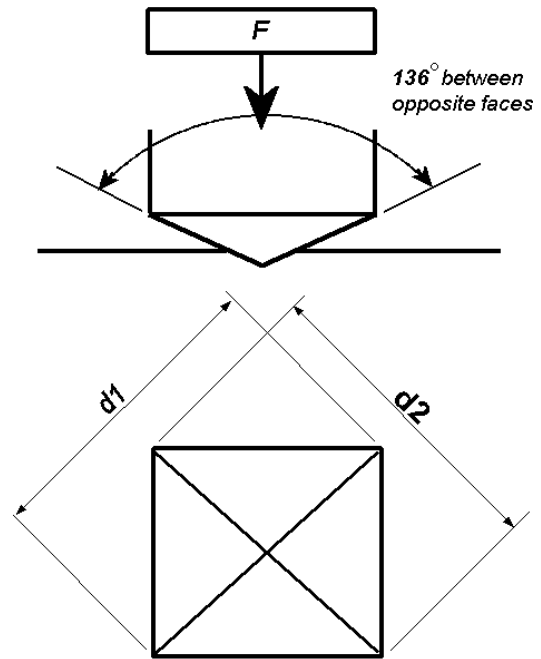
Σχήμα 13. Στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500 με τροφοδοτικό Intralux 6000-1.



Σχήμα 14. Λειαντικό μηχάνημα Struers Tegramin -30.

4.5 Μικροσκληρομετρήσεις Vickers

Η δοκιμή μικροσκληρότητας Vickers χρησιμοποιεί τετραεδρική πυραμίδα ως στοιχείο διείδυσης γωνίας ανοίγματος 136° (Σχήμα 15). Ο προγραμματισμός του εξοπλισμού έγινε σύμφωνα με το εγχειρίδιο οδηγιών του μηχανήματος “TIME 1000 microhardness testing device”. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ορίστηκε στα 1.96N. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (47), η συνήθης μέθοδος υπολογισμού της τιμής σκληρότητας Vickers γίνεται μέσω της αξιοποίησης της εξίσωσης $HV = \frac{1.854P}{L^2}$, P = εφαρμοζόμενο φορτίο (kp), L = μέσο μήκος διαγωνίων (mm), σύμφωνα με το πρότυπο ENISO 6507.



Σχήμα 15. Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής Vickers. Πηγή: (88)

4.6 Οπτική Μικροσκοπία

Μέσω της παρατήρησης των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο (Σχήμα 16) γίνεται μια αξιολόγηση της μικροδομής ως προς την ύπαρξη δευτερογενών φάσεων, μέτρηση μέσου μεγέθους κόκκων καθώς και μία γενικότερη απεικόνιση των χαρακτηριστικών της (βαθμός ανακρυστάλλωσης, κατευθυντικότητα κόκκων, διδυμίες κτλπ). Η μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκων των δοκιμίων έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-E112 και συγκεκριμένα με τη μέθοδο αποτέμνουσας (intercept method) (68).



Σχήμα 16. Ανάστροφο Οπτικό Μικροσκόπιο Nikon Epiphot 300 inverted metallographic microscope.

4.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Μέσω της αξιοποίησης του SEM “FEI XL40 SFEG” έγινε παρατήρηση της μικροδομής των δειγμάτων και ποιοτική στοιχειακή ανάλυση των σωματιδίων σε υψηλή μεγέθυνση καθώς και σχετικές θραυστογραφικές μελέτες. Λήφθηκαν εικόνες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με εφαρμοζόμενη τάση 20 kV σε απόσταση εργασίας 10 mm (69).

4.7.1 Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (EDS)

Έγινε χρήση της τεχνικής EDS (70) για τη λήψη φασμάτων ατομικών αναλύσεων ορισμένων παρατηρούμενων ενδομεταλλικών φάσεων, χωρίς ωστόσο μεγάλη επιτυχία εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων.

4.7.2 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)

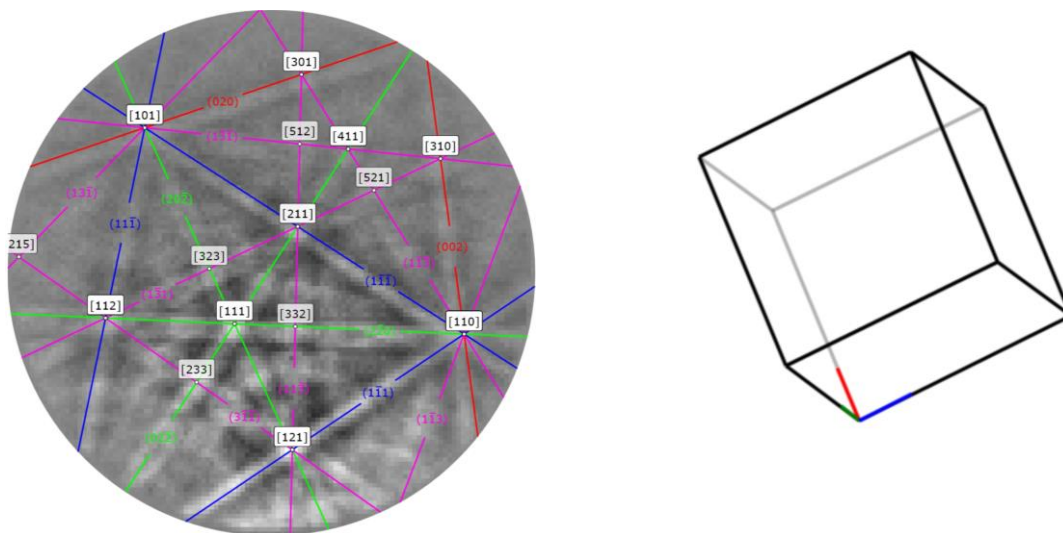
Η τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας περίθλασης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Electron Backscatter Diffraction – EBSD) παρέχει ποσοτικά δεδομένα για τη δομή και την κρυσταλλογραφική φύση των συμβατών εξεταζόμενων δειγμάτων συνεισφέροντας σημαντικά στο χαρακτηρισμό της μικροδομής. Συγκεκριμένα, μέσω του EBSD προσδιορίζεται το μέγεθος και ο προσανατολισμός των κόκκων, ο κρυσταλλογραφικός ιστός, η φύση των ορίων των κόκκων, η ταυτοποίηση φάσεων σε πολυφασικά υλικά, καθώς και η διάκριση υπομικροσκοπικών δομών (71). Τα παραπάνω δεδομένα χρησιμοποιούνται για την κατανόηση των σχέσεων μεταξύ των χαρακτηριστικών της μικροδομής και μακροσκοπικών ιδιοτήτων με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό κραμάτων, το χαρακτηρισμό υλικών και την ανάλυση αστοχίας (72), (73).

Για την εξέταση με EBSD, το δείγμα τοποθετείται εντός του SEM με ορισμένη κλίση 70° σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Ο βομβαρδισμός εσωτερικά των κόκκων με στατική δέσμη ηλεκτρονίων, αποδίδει μοτίβα περίθλασης. Τα ηλεκτρόνια περιθλώνται μέσω της αλληλεπίδρασης με συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα εντός σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

όπου d οι κρυσταλλογραφικές αποστάσεις, θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της δέσμης ηλεκτρονίων σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, n ένας ακέραιος αριθμός που αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα και λ το μήκος κύματος της δέσμης (74).

Τοποθετώντας μια οθόνη φωσφόρου, σε μικρή απόσταση από το δείγμα εντός του θαλάμου του SEM, η σύγκρουση των περιθλώμενων ηλεκτρονίων με την οθόνη προκαλεί το φθορισμό του φωσφόρου, αποδίδοντας ένα μοτίβο αποτελούμενο από ορατές διασταυρωμένες ζώνες (ζώνες Kikuchi). Οι ζώνες Kikuchi (Σχήμα 17) αποτελούν προβολές της γεωμετρίας των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου παρέχοντας άμεσες πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή και τον προσανατολισμό του κόκκου από τον οποίο προέρχονται. Παράλληλα, το πλάτος και η φωτεινότητά τους σχετίζεται άμεσα με την απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, ενώ η συμμετρία του κρυσταλλικού επιπέδου αντικατοπτρίζεται στο μοτίβο. Τα παραπάνω δεδομένα αναλύονται μέσω της χρήσης μιας βάσης δεδομένων που περιλαμβάνει πληροφορίες κρυσταλλογραφικής δομής για τις φάσεις ενδιαφέροντος, και ενός λογισμικού επεξεργασίας των μοτίβων περίθλασης και κατάταξης των ζωνών (75), (73). Έπειτα, η μικροδομή μπορεί να οπτικοποιηθεί, μέσω του χρωματισμού σημείων εντός αυτής, σύμφωνα με τις πληροφορίες που αντλήθηκαν από τα μοτίβα του EBSD. Παράλληλα, είναι δυνατή η δημιουργία ποικίλων χαρτών και διαγραμμάτων, τα οποία βοηθούν στην εις βάθος κατανόηση της μικροδομής (73).



Σχήμα 17. Σχηματική απεικόνιση των Kikuchi Patterns (αριστερά) ως προς το δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του εξεταζόμενου κόκκου (δεξιά).

Η παρούσα τεχνική εμπεριέχει ορισμένα χαρακτηριστικά μεγέθη μέσω των οποίων αντλούνται σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με το εξεταζόμενο υλικό.

Δείκτης Εμπιστοσύνης - Confidence Index (CI)

Αποτελεί ποσοτικοποιημένη ένδειξη της αξιοπιστίας των ανιχνεύσιμων φασμάτων. Ως παράμετρος υπολογίζεται μέσω της αυτοματοποιημένης αναγνώρισης

κρυσταλλογραφικών επιπέδων και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 όπου 1 είναι η άριστη τιμή. Συγκεκριμένα, $CI = (V_1 - V_2)/V_{IDEAL}$ όπου, τα V_1, V_2 αποτελούν το πλήθος των λύσεων κατηγορίας 1 και 2 για το συγκεκριμένο σύστημα, ενώ V_{IDEAL} ο συνολικός πληθυσμός των έγκυρων επιλύσεων σε σχέση με τις ανιχνευόμενες ζώνες Kikuchi (76).

Ποιότητα Εικόνας – Image Quality (IQ)

Αποτελεί δείκτη σχετικό με την ποιότητα των ζωνών στο φάσμα του EBSD, εξαρτώμενο από τη φύση του υλικού. Η ύπαρξη παραμορφώσεων στο πλέγμα αποδίδουν χαμηλότερης ποιότητας δομές περίθλασης με αποτέλεσμα ο όρος IQ να χρησιμοποιείται ως ποιοτική ένδειξη της κατανομής των εσωτερικών τάσεων της μικροδομής (76).

Χάρτης Ανεστραμμένων Πολικών Συντεταγμένων και Χάρτης Πολικών Συντεταγμένων – Inverse Pole Figure, Pole Figure (IPF, PF)

Αποτελούν μεθόδους απεικόνισης του προσανατολισμού των κόκκων σε σχέση με ορισμένη διεύθυνση αναφοράς ενός κρυστάλλου. Οι χάρτες IPF αναφέρονται στον προσανατολισμό του κρυστάλλου ενώ οι PF στον προσανατολισμό του δείγματος (76).

Παράγοντας Taylor – Taylor Factor (TF)

Καθώς η πλαστική παραμόρφωση επιτυγχάνεται μέσω της ολίσθησης των διαταραχών κατά ορισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις και επίπεδα, ο υπάρχων κρυσταλλογραφικός ιστός καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την επιδεκτικότητα διαμόρφωσης «διαμορφωσιμότητα». Μέσω του παράγοντα Taylor, αποτυπώνεται η επιδεκτικότητα των κόκκων σε παραμόρφωση συναρτήσει του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού τους, όπου χαμηλές τιμές του παράγοντα υποδεικνύουν σημαντική δυσκολία σε ολίσθηση και κατ' επέκταση υψηλή συγκέντρωση τάσεων κατά τη φόρτιση. Ο παράγοντας Taylor, είναι αντιστρόφως ανάλογος του παράγοντα του Schmid και έχει υψηλή αποτελεσματικότητα για εφαρμογή σε πολυκρυσταλλικά υλικά που κρυσταλλώνονται στο FCC, σε αντίθεση με τον παράγοντα του Schmid που αποδίδει ακριβέστερα αποτελέσματα σε συστήματα BCC. Σε πολυκρυσταλλικά υλικά, το όριο διαρροής που εξάγεται κατά τη δοκιμή εφελκυσμού, αποτελεί τη μέση τιμή του ορίου διαρροής σε διάτμηση και εφελκυσμό του συνόλου των κόκκων του υλικού. Τα μεγέθη του ορίου διαρροής σ_o και της κρίσιμης αναλυόμενης διατμητικής τάσης τ_o συνδέονται μεταξύ τους εμπειρικά μέσω του παράγοντα Taylor M σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{\sigma_y}{M} = \tau_o, M > 0 \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

Σημαντικές διαφορές του παράγοντα μεταξύ γειτονικών κόκκων αποτελεί ένδειξη ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων εσωτερικών τάσεων (77). Συνεπώς, χαμηλότεροι παράγοντες Taylor οδηγούν σε μείωση της κρίσιμης εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης προωθώντας κατ' επέκταση των ευκολότερη ολίσθηση των διαταραχών.

Για τον υπολογισμό του παράγοντα Taylor με EBSD εισάγονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά $\{111\}\langle 1-10\rangle$ που αποτελούν τις οικογένειες των επιπέδων και διευθύνσεων ολίσθησης FCC πλέγματος και χρησιμοποιείται ο τανυστής τάσεων έλασης όπως υποδεικνύεται από το λογισμικό όπου $\sigma_{1,1} = 1$ και $\sigma_{3,3} = -1$ ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία τον τανυστή 3×3 διατηρούνται μηδενικά. Αναφορικά με τα λαμβανόμενα αποτελέσματα, το λογισμικό Orientation Image Mapping (OIM) απεικονίζει χωρικά τους παράγοντες Taylor ως επιπλέον επίπεδο επεξεργασίας της λαμβανόμενης εικόνας.

4.7.3 Παράμετροι Λειτουργίας

Η τεχνική EBSD αξιοποιήθηκε για την αξιολόγηση του κρυσταλλογραφικού ιστού και του προσανατολισμού των κόκκων έπειτα από το στάδιο της διαλυτοποίησης των δειγμάτων A και J παρατηρώντας την παράλληλη επιφάνεια σε σχέση με τις γραμμές έλασης. Τα δείγματα A και J επιλέχθηκαν ως οι ακραίες περιπτώσεις, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους. Χρησιμοποιήθηκε εξαγωνική κυψελίδα για τη λήψη των δεδομένων με βήμα $0.6 \mu\text{m}$ σε επιφάνεια $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ αποδίδοντας συνολικά $\sim 10^5$ ανεξάρτητες μετρήσεις προσανατολισμού για το δείγμα A σε μεγέθυνση $\times 1000$. Για το δείγμα J χρησιμοποιήθηκε και πάλι εξαγωνική κυψελίδα με βήμα $0.4 \mu\text{m}$ σε επιφάνεια $72 \times 72 \mu\text{m}^2$ αποδίδοντας $\sim 4 \times 10^4$ ανεξάρτητες μετρήσεις προσανατολισμού σε μεγέθυνση $\times 400$. Η κλίση του δοκιμίου ορίστηκε στις 70° , τάση 20 kV και απόσταση από το δείγμα 10 mm . Έπειτα εφαρμόστηκαν τεχνικές επεξεργασίας και «καθαρισμού» των δεδομένων.

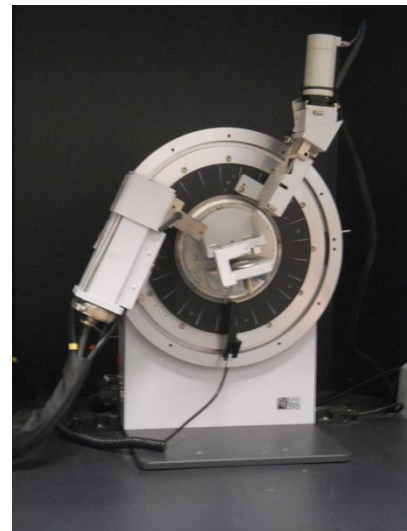
4.7.4 Μέθοδοι Επεξεργασίας Δεδομένων

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Grain Dilatation για τον καθαρισμό των σημείων που δεν ανήκουν σε κάποιον ορισμένο κόκκο ενώ περιμετρικά τους υφίστανται σημεία που ανήκουν σε ορισμένους κόκκους σε χάρτες IPF. Το σημείο λοιπόν που δεν υπάγεται σε κάποιον κόκκο μεταβάλλεται ώστε πλέον να αποδίδει προσανατολισμό συμβατό με τον προσανατολισμό των περιμετρικών του σημείων με τον υψηλότερο δείκτη CI. Έπειτα, γίνεται διόρθωση της περιστροφής του δείγματος ώστε να υπάρχει ταύτιση με τον επιθυμητό προσανατολισμό που περιεγράφη παραπάνω. Επιπλέον, γίνεται απαλοιφή των διδυμίων ώστε να επιτευχθεί μία αντικειμενικότερη μέτρηση μεγέθους κόκκων. Συγκεκριμένα, στην

περίπτωση των διδυμίων γίνεται η επιλεγμένη αφαίρεση των οικογενειών επιπέδων $\langle 111 \rangle$ και $\langle 110 \rangle$. Τέλος, προστίθεται και ένα κατώτατο όριο ανίχνευσης μεγέθους κόκκων ώστε να αποφευχθεί η σύγχυση μικρογραφικών ανωμαλιών με όρια κόκκων. Αυτά τα βήματα γίνονται για τον καλύτερο – ακριβέστερο προσδιορισμό του μέσου μεγέθους κόκκων των δειγμάτων και για τη βελτίωση ορισμένων στοιχείων απεικόνισης καθολικά.

4.8 Περίθλαση Ακτίνων X - XRD

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X με συσκευή Philips X'Pert Pro σύμφωνα με τις αναφορές (78), (79). Χρησιμοποιήθηκαν λογισμικό ελέγχου περιθλασίμετρου, συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων X'Pert HighScore Plus-Organiser, Data Collector, Graphics & Identify καθώς και το λογισμικό δεδομένων αναγνώρισης και προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων πολυκρυσταλλικών υλικών Crystallographica Search Match με βάση κρυσταλλογραφικών δεδομένων την PDF-2 database.



Σχήμα 18. Περιθλασίμετρο Ακτίνων X (XRD).

4.9 Θερμική Κατεργασία Γήρανσης

Έπειτα από τη μελέτη και αξιολόγηση των διαλυτοποιημένων δειγμάτων επιλέχθηκε το δείγμα A ως το ιδανικότερο σε σχέση με το συνδυασμό των επιθυμητών ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή του κεφαλαίου 4. Αφού παρελήφθησαν περισσότερα φύλλα Cu-Ni-Si κατηγορίας διαλυτοποίησης A, ακολούθησε σχεδιασμός θερμικών κατεργασιών γήρανσης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Επιλέχθηκαν τρεις θερμοκρασίες, 450°C, 500°C και 550°C και συνολικά οκτώ χρόνοι, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 και 480 λεπτών (πίνακας 5). Σκοπός της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η αξιολόγηση της συμπεριφοράς γήρανσης του δεδομένου κράματος Cu-2.5Ni-0.5Si-0.15Mg αποσκοπώντας πάντα στη βελτιστοποίηση του συνδυασμού μηχανικών ιδιοτήτων – αγωγιμότητας.

Προετοιμάστηκαν δοκίμια εφελκυσμού, κάμψης και μεταλλογραφίας σύμφωνα με τις μεθοδολογίες που περιγράφονται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Συνολικά παράχθηκαν 45 δοκίμια εφελκυσμού (τριάδες), 15 δείγματα κάμψης παράλληλα και 15 κάθετα στις γραμμές έλασης, και τέλος 15 δείγματα για μεταλλογραφική μελέτη. Τα δείγματα και τα δοκίμια είχαν όλα πάχος 400 μm. Τα δοκίμια εφελκυσμού είχαν διαστάσεις όμοιες με αυτές που

περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.1 ενώ τα δοκίμια κάμψης 20x40 mm². Τα δοκίμια αυτά, τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχες πλάκες και εισάχθηκαν σε φούρνο ανακυκλοφορίας αέρα προς γήρανση Συνολικά, ο θερμικός κύκλος που έχουν υποστεί τα δοκίμια αυτά έχει περιγραφεί νωρίτερα σύμφωνα με το σχήμα 7 ενώ οι παράμετροι γήρανσης περιγράφονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Χρόνοι και Θερμοκρασίες Γήρανσης δειγμάτων κατηγορίας A.

Θερμοκρασίες (°C)	Χρόνοι Γήρανσης (min)							
550								
500	15	30	45	60	120	180	240	480
450								

4.10 Διαδικασία Μελέτης Δειγμάτων Γήρανσης

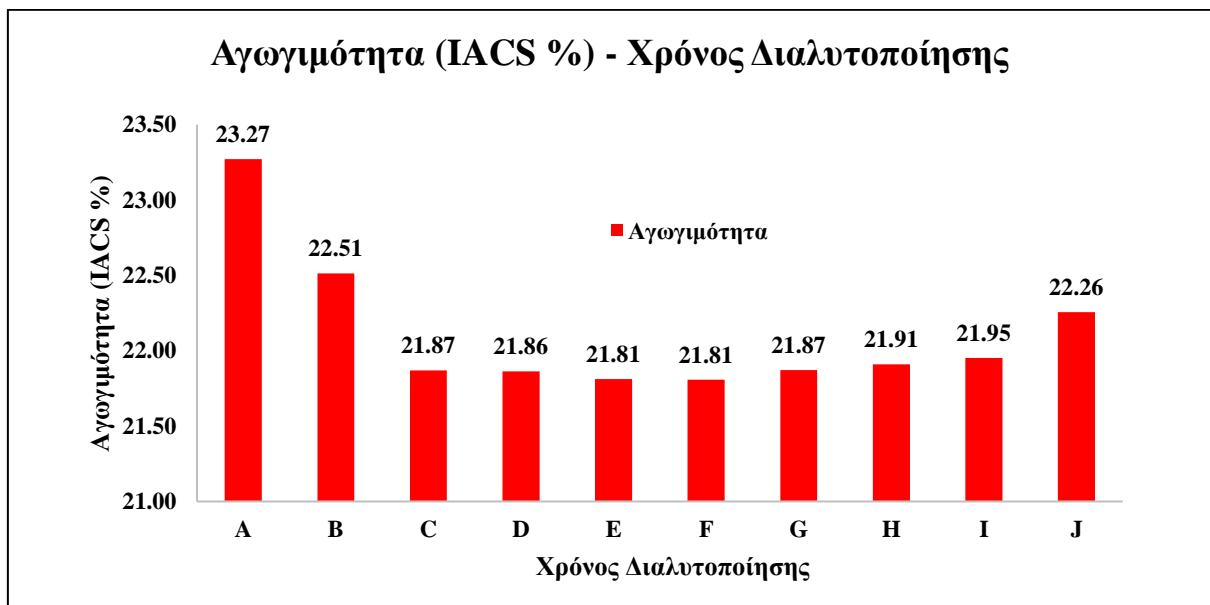
Για τη μελέτη των δειγμάτων επαναλήφθηκαν οι διαδικασίες μεταλλογραφικής προετοιμασίας, οπτικής παρατήρησης και μηχανικών δοκιμών όπως περιγράφονται στα κεφάλαια 4.1 έως 4.9 με ορισμένες διαφορές. Αρχικά, στο στάδιο της μεταλλογραφικής προετοιμασίας έγινε και ο εγκιβωτισμός επιλεγμένων δειγμάτων κάμψης προς αξιολόγηση της επιφάνειας κάμψης με μεθόδους οπτικής μικροσκοπίας. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί πως η μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των δειγμάτων αυτών ήταν αποκλειστικά η μέθοδος EBSD και μάλιστα μόνο σε δείγματα μέγιστης γήρανσης (peak aging), τα οποία προέρχονταν από το ίδιο φύλλο γήρανσης, και εγκιβωτίστηκαν κάθετα και παράλληλα στις γραμμές έλασης αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε εξαγωνική κυψελίδα για τη λήψη των δεδομένων με βήμα 0.2 μm σε επιφάνεια 90x90 μm² αποδίδοντας συνολικά ~2x10⁵ ανεξάρτητες μετρήσεις προσανατολισμού για το κάθετο δείγμα. Για το παράλληλο δείγμα χρησιμοποιήθηκε και πάλι εξαγωνική κυψελίδα με βήμα 0.5 μm σε επιφάνεια 90x90 μm² αποδίδοντας ~3.5x10⁴ ανεξάρτητες μετρήσεις προσανατολισμού. Η κλίση του δοκιμίου ορίστηκε στις 70°, τάση 20kV και απόσταση από το δείγμα 10mm. Έπειτα εφαρμόστηκαν τεχνικές επεξεργασίας και “καθαρισμού” των δεδομένων όπως περιεγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 5 – Παράθεση Αποτελεσμάτων

5.1 Διαλυτοποίηση

5.1.1 Δοκιμές Αγωγιμότητας

Οι τιμές αγωγιμότητας που λαμβάνονται για το εύρος C-I των χρόνων έκθεσης δε μεταβάλλονται σημαντικά. Στην περίπτωση των A-B παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας, υποδεικνύοντας την ελλιπή διαλυτοποίηση των σωματιδίων καθώς και σχετικά υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας για το δείγμα J με το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (Σχήμα 19).



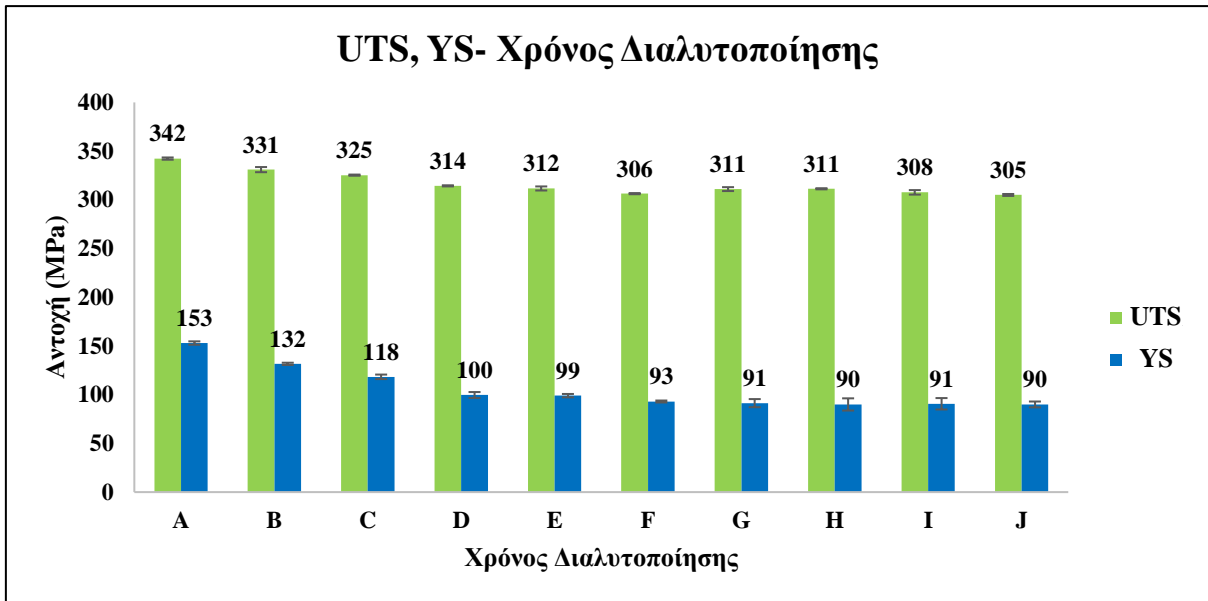
Σχήμα 19. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.

5.1.2 Μηχανικές Δοκιμές

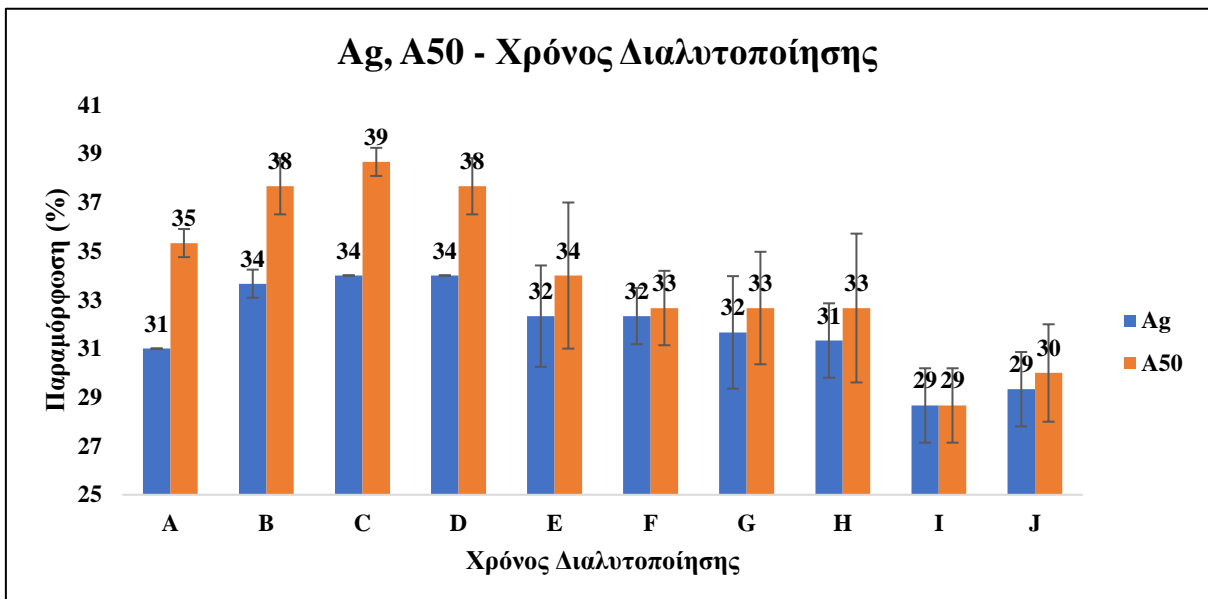
Γενικά, παρατηρείται μία ισχυροποίηση του υλικού αντιστρόφως ανάλογα με το χρόνο παραμονής.

- UTS (Μέγιστη Εφελκυστική Αντοχή): Από 342 MPa (A) στα 305 MPa (J) ~11% μείωση (Σχήμα 20, 22).
- YS (Όριο Διαρροής): Από 153 MPa (A) στα 90 MPa (J) ~ 31% μείωση (Σχήμα 20, 22).
- Παραμόρφωση Θραύσης (A_{50}): Παρατηρείται πτωτική τάση της τάξεως του 17-24% καθώς αυξάνεται ο χρόνος διαλυτοποίησης (Σχήμα 21, 22).
- Λόγος UTS/YS: Από 2.26 (A) στα 3.39 (J) ~ 32% αύξηση (Σχήμα 23).
- Σκληρότητα Vickers: Από 83 HV (A) στα 67 HV (J) ~24% μείωση (Σχήμα 24).

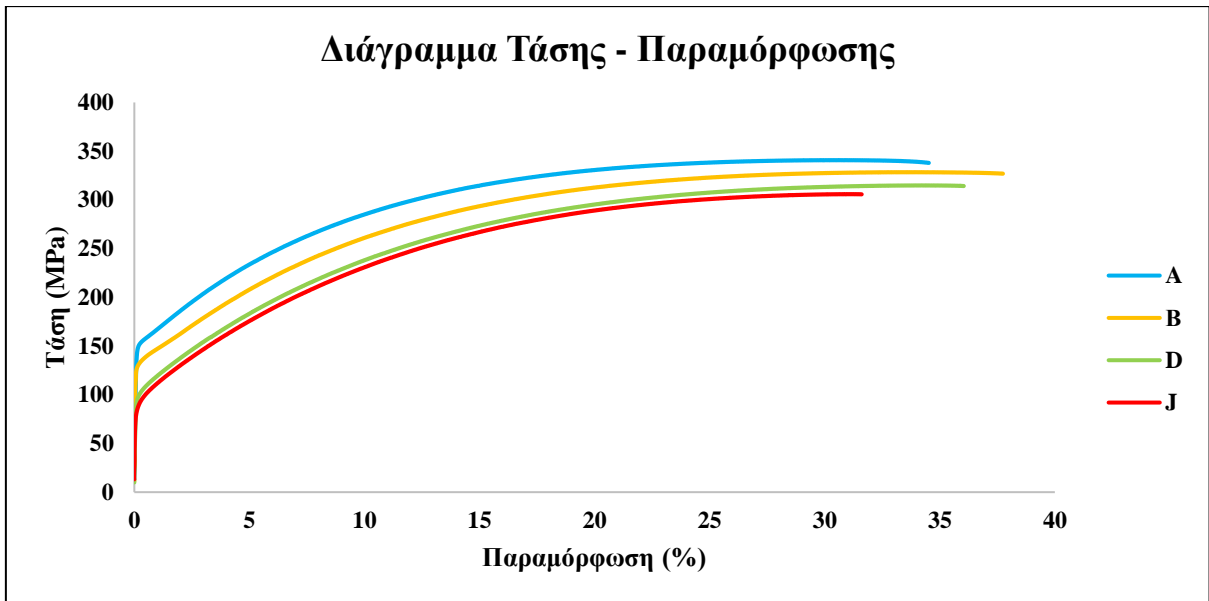
- Η συμπεριφορά στην κάμψη (180°) των δοκιμίων υποβαθμίζεται συναρτήσει του αυξανόμενου χρόνου παραμονής κατ' αντιστοιχία με τις μεταβολές της A₅₀ (Σχήμα 25).



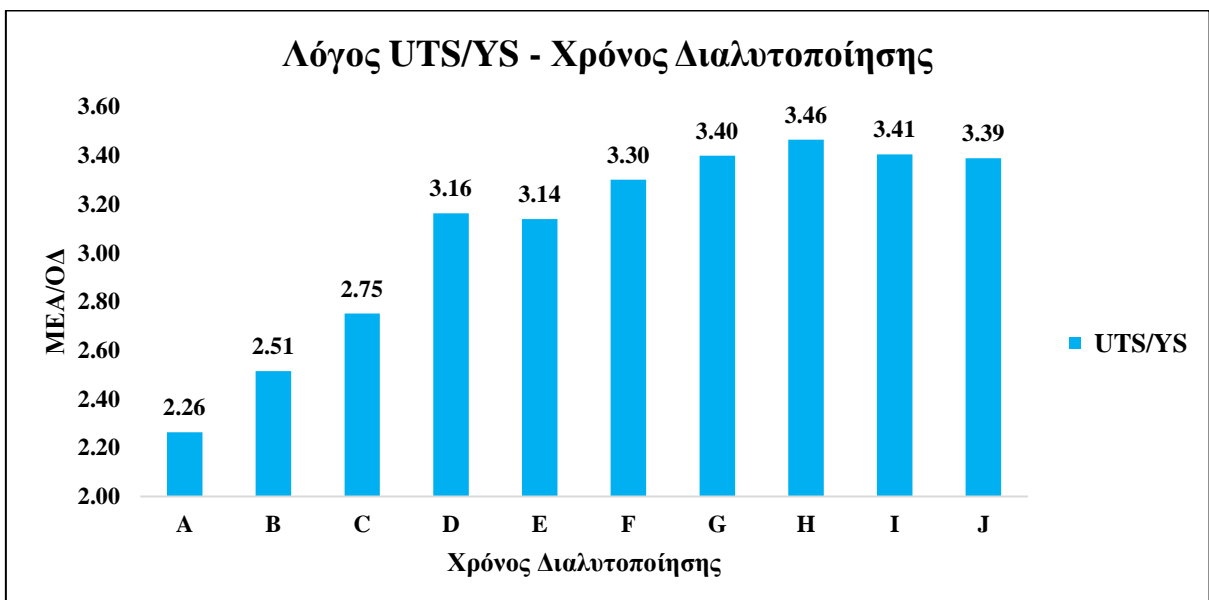
Σχήμα 20. Εξέλιξη του OΔ και ΜΕΟ συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.



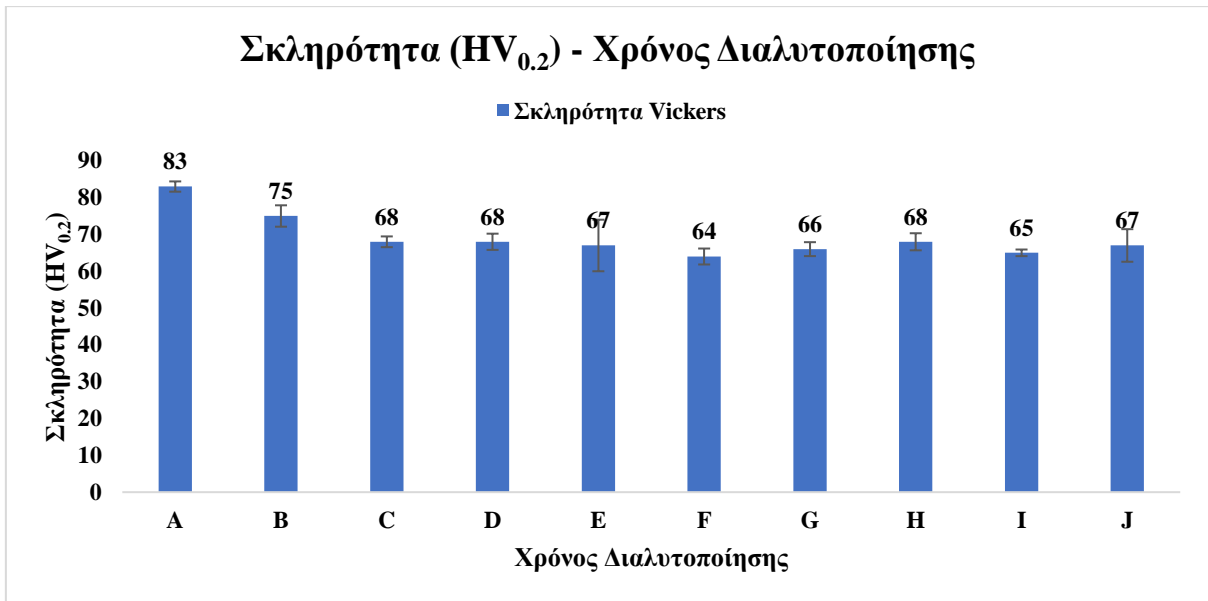
Σχήμα 21. Εξέλιξη της ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης Ag, και της ολικής παραμόρφωσης θραύσης A₅₀ συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.



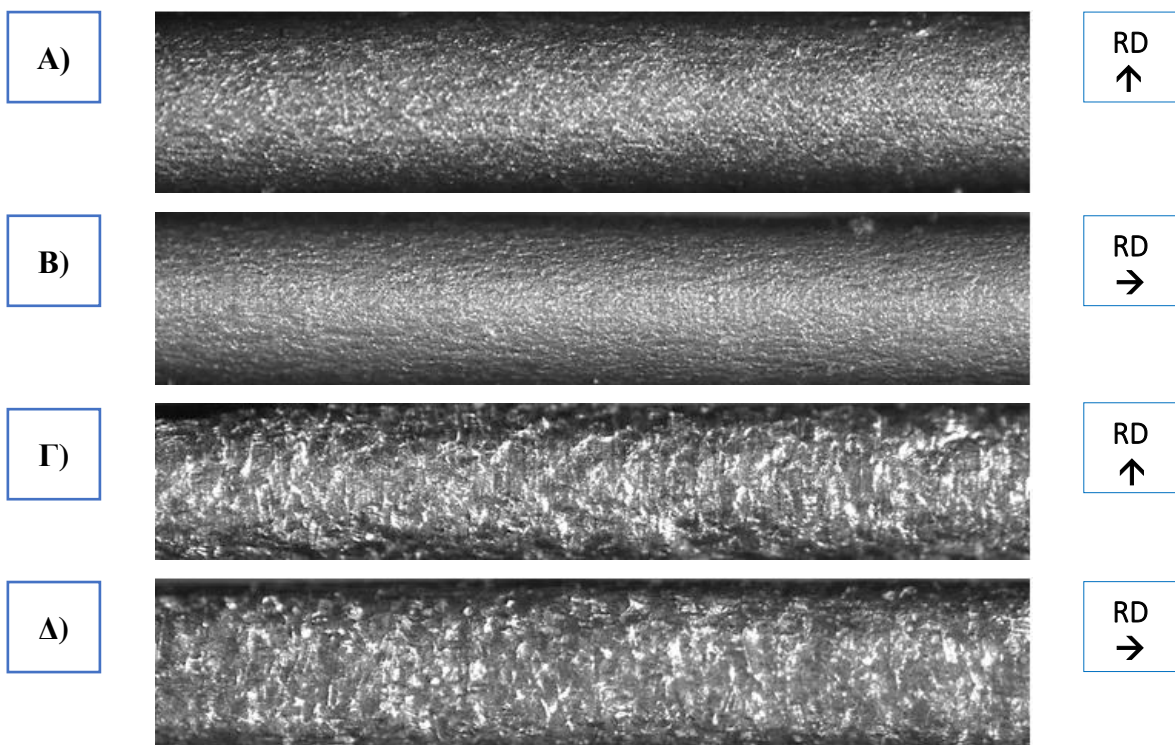
Σχήμα 22. Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης επιλεγμένων δειγμάτων A, G, I, J.



Σχήμα 23. Απεικόνιση του λόγου Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής (UTS) – Ορίου Διαρροής (YS) συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης.



Σχήμα 24. Σχέση Σκληρότητας με χρόνο διαλυτοποίησης.



Σχήμα 25. Στερεοσκοπικές εικόνες επιφάνειας κάμψης 180° παράλληλα και κάθετα στον άξονα έλασης του δείγματος. Α) Δείγμα Α (κάθετα), ομαλή επιφάνεια, Β) Δείγμα Α (παράλληλα), ομαλή επιφάνεια, Γ) Δείγμα J (κάθετα), orange peel – όχι θραύση, Δ) Δείγμα J (παράλληλα), orange peel – όχι θραύση.

Σύμφωνα με το σχήμα 20, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή αναφορικά με το όριο διαρροής και την αντίστοιχη μέγιστη εφελκυστική αντοχή στα δείγματα D-J. Για τα χρονικά διαστήματα A-C φαίνεται μια μείωση και των δύο σε σχέση με την αύξηση του χρόνου διαλυτοποίησης. Όσον αφορά τη μεταβολή των επιμηκύνσεων A_g και A_{50} (Σχήμα

21), παρατηρείται μία αύξησή τους έως το χρόνο C ενώ έπειτα μειώνονται σταδιακά. Τα παραπάνω απεικονίζονται και μέσω των καμπύλων εφελκυσμού των δειγμάτων στο σχήμα 22. Σύμφωνα με το σχήμα 23, ο λόγος ΜΕΑ/ΟΔ αυξάνεται έως το χρόνο D, ενώ έπειτα παραμένει σχετικά σταθερός, με τη μέγιστη τιμή να παρουσιάζεται για το χρόνο H. Να σημειωθεί πως μέσω του συγκεκριμένου λόγου, εκφράζεται και ο βαθμός ισχυροποίησης του δοκιμίου όπου για χαμηλότερες τιμές του δείκτη αυτού αναφερόμαστε σε πιο υψηλότερη σκλήρυνση. Η σκληρότητα (σχήμα 24) επίσης παρουσιάζει μεταβολές κατ' αντιστοιχία με το όριο διαρροής των δειγμάτων. Τέλος, οι επιφάνειες (Σχήμα 25) του δείγματος J κρίνονται ως τάξεως επιπέδου 4 ενώ του δείγματος A ως τάξεως επιπέδου 1 σύμφωνα με την προτυποποιημένη κλίμακα αξιολόγησης των δοκιμίων κάμψης (Πίνακας 5). Αυτή η διαφοροποίηση βρίσκεται σε αντιστοιχία και με τις τάσεις που παρατηρήθηκαν στο κομμάτι των δοκιμών εφελκυσμού ως προς τις σχετικές μηχανικές ιδιότητες.

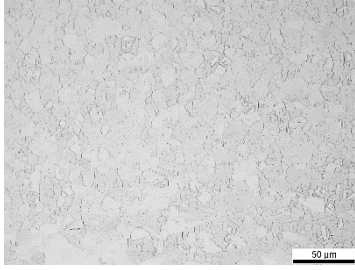
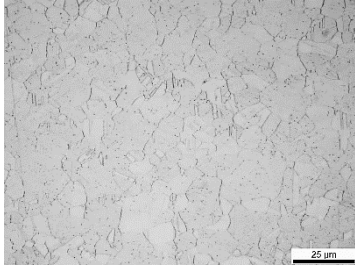
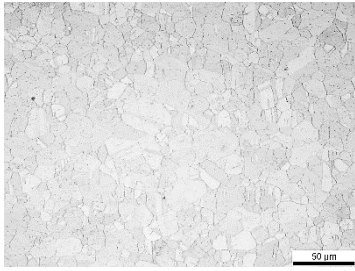
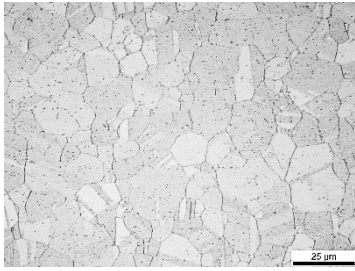
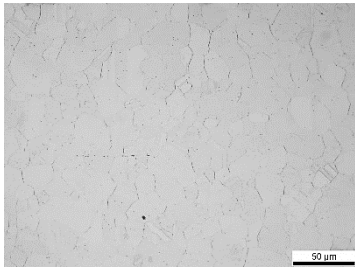
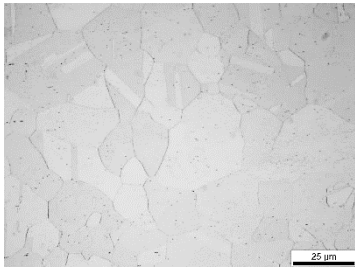
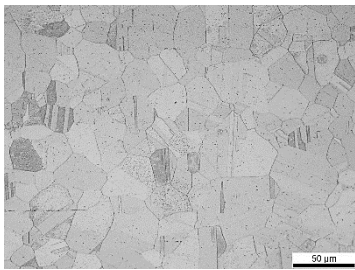
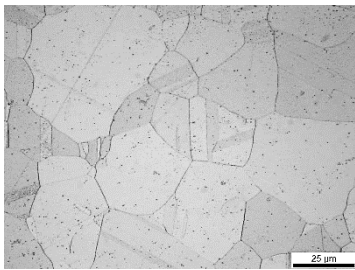
Πίνακας 5. Προτυποποιημένη κλίμακα συγκριτικής αξιολόγησης επιφανειών κάμψης.

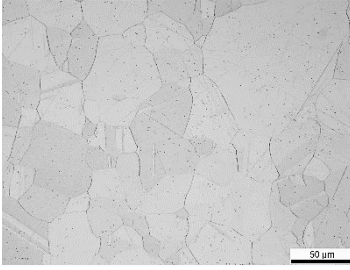
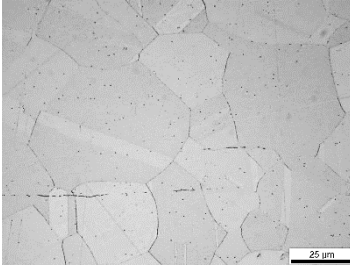
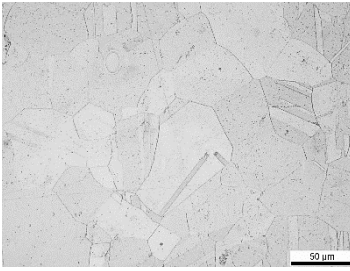
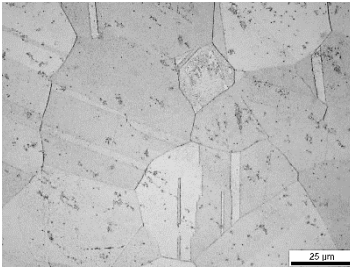
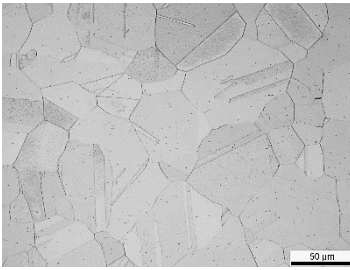
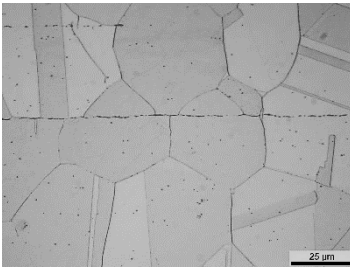
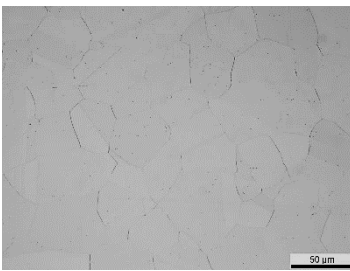
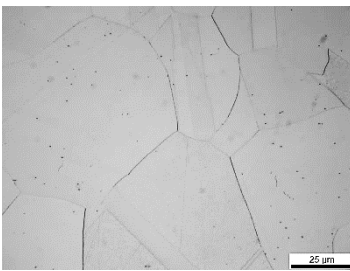
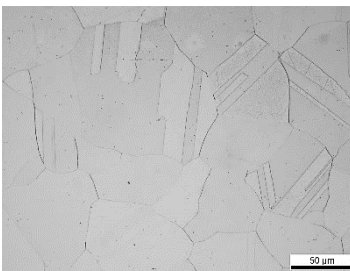
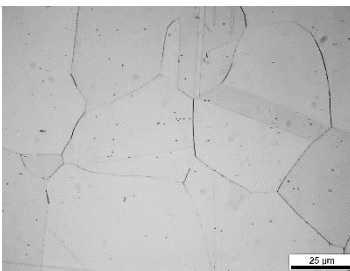
Cl. 1	(Τάξη 1)	Λεία επιφάνεια, όχι ρωγμές.
Cl. 2	(Τάξη 2)	Τραχεία επιφάνεια, όχι ρωγμές.
Cl. 3	(Τάξη 3)	Ασθενής “Φλοιός Πορτοκαλιού”, όχι ρωγμές.
Cl. 4	(Τάξη 4)	“Φλοιός Πορτοκαλιού”, όχι ρωγμές
Cl. 5	(Τάξη 5)	Έντονος “Φλοιός Πορτοκαλιού”, όχι ρωγμές.
Cl. 6	(Τάξη 6)	Ελαφρά ρωγμάτωση (μικρού μεγέθους ρωγμές).
Cl. 7	(Τάξη 7)	Ρωγμές μικρού μεγέθους.
Cl. 8	(Τάξη 8)	Ρωγμάτωση.
Cl. 9	(Τάξη 9)	Έντονη ρωγμάτωση.
Cl. 10	(Τάξη 10)	Πολύ έντονα φαινόμενα ρωγμάτωσης, τείνει προς θραύση.

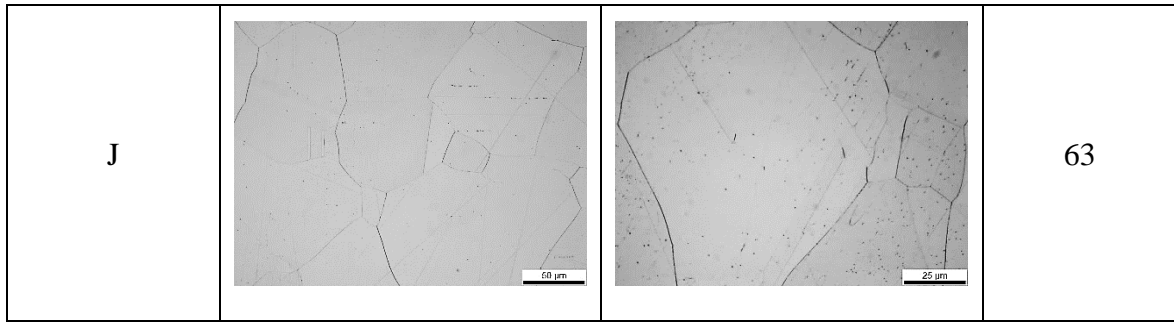
5.1.3 Οπτική Μικροσκοπία

Στα παρατηρούμενα δείγματα διακρίνονται πλήρως ανακρυσταλλωμένες μορφολογίες ανεξαρτήτως του χρόνου διαλυτοποίησης. Οι μικροδομές χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφους ισαξονικούς κόκκους οι οποίοι αποδίδουν υψηλό πλήθος διδυμιών, βασικό στοιχείο των κυβικών εδροκετρομένων μετάλλων (Πίνακας 6). Παρατηρούνται και σωματίδια δευτερογενών φάσεων στη μικροδομή που εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, (10-50 nm) δεν είναι ευδιάκριτα στο οπτικό μικροσκόπιο. Οι δεδομένες φάσεις παρατηρούνται σε όλα τα δείγματα, ανεξαρτήτως του χρόνου διαλυτοποίησης. Σε ορισμένα δείγματα παρατηρούνται επίσης φαινόμενα ύπαρξης φάσεων διατεταγμένων σε ευθείες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα διαφορισμού των κραματικών στοιχείων προς το κέντρο του φύλλου έλασης κατά τη χύτευση και διαμόρφωση με αποτέλεσμα το σχηματισμό των δεδομένων διατάξεων όπως φαίνεται και στο σχετικό πίνακα 6 (συνθήκες E, G).

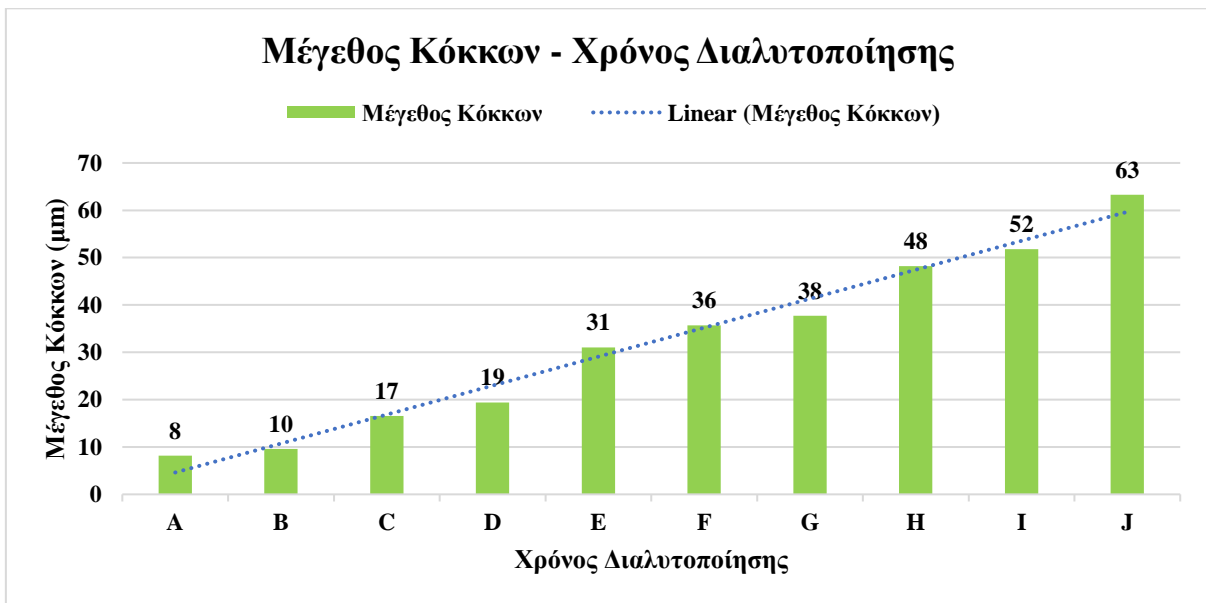
Πίνακας 6. Μικροδομή και μέγεθος κόκκων προϊόντων διαφορετικού χρόνου διαλυτοποίησης (Οπτική Μικροσκοπία).

Χρόνος Διαλυτοποίησης	Μικροδομή (Μεγέθυνση x500)	Μικροδομή (Μεγέθυνση x1000)	Μέσο Μέγεθος Κόκκων (μm)
A			8
B			10
C			17
D			19

E	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 50 μm scale. The image displays a polycrystalline structure with large, irregular grains and grain boundaries. Some grain boundaries are clearly visible, and there are some smaller, darker features within the grains.	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 25 μm scale. This higher magnification view shows more detail of the grain boundaries and the internal structure of the grains, which appear to have some internal features or sub-grains.	31
F	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 50 μm scale. The grains are similar in size to those in E, but there is a noticeable presence of smaller, darker particles or inclusions within the grains.	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 25 μm scale. The smaller particles or inclusions seen in the 50 μm view are more prominent here, appearing as dark, irregular shapes within the lighter-colored grains.	36
G	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 50 μm scale. The grains are well-defined, and there are some smaller, darker features within the grains, similar to F.	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 25 μm scale. The grain boundaries are very clear, and the internal structure of the grains is visible, showing some smaller features.	38
H	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 50 μm scale. The grains are large and well-defined, with some smaller, darker features within the grains.	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 25 μm scale. The grain boundaries are very clear, and the internal structure of the grains is visible, showing some smaller features.	48
I	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 50 μm scale. The grains are large and well-defined, with some smaller, darker features within the grains.	 Micrograph showing the microstructure of copper alloy C70250 at a 25 μm scale. The grain boundaries are very clear, and the internal structure of the grains is visible, showing some smaller features.	52



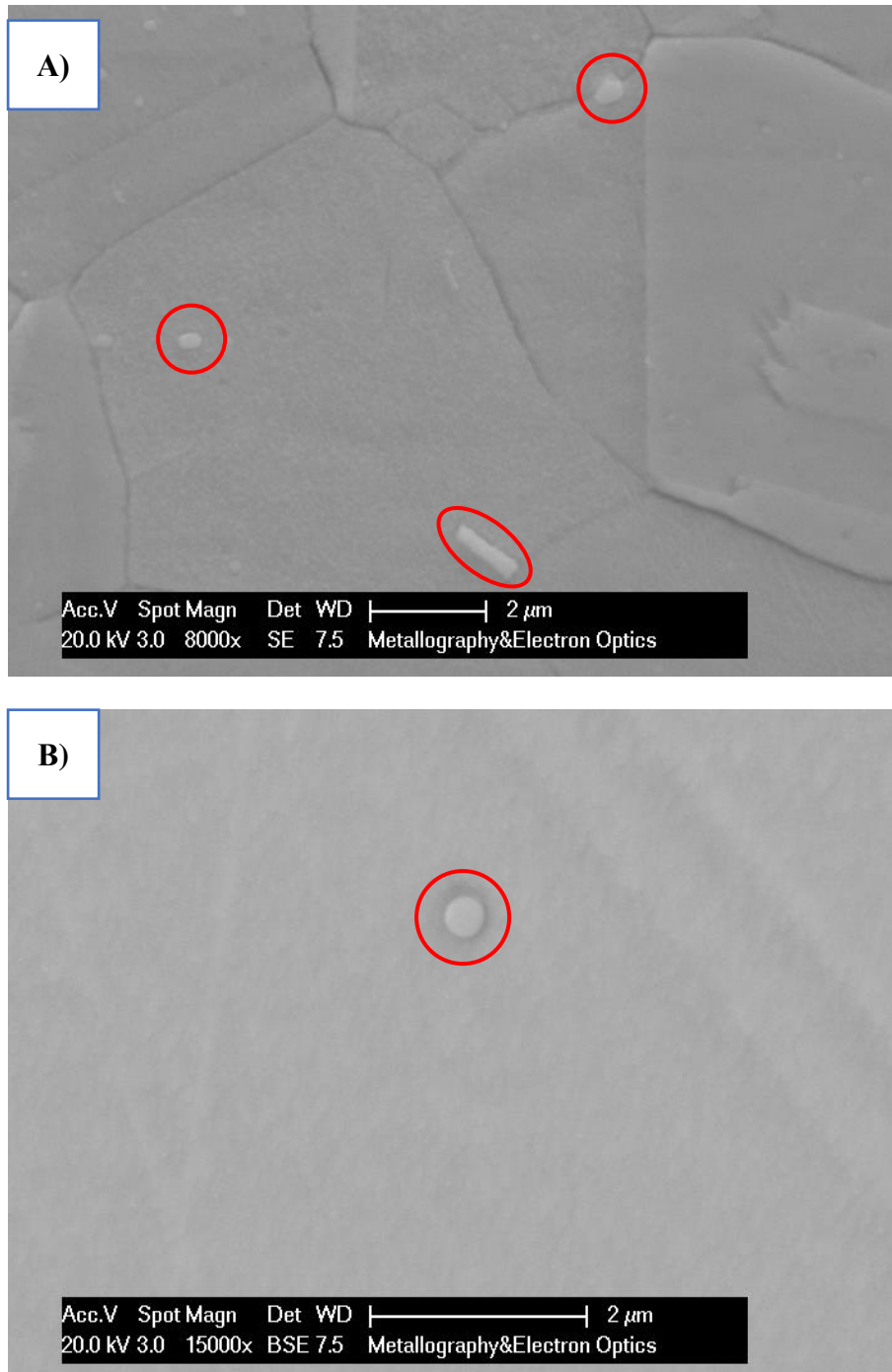
Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται ανάλογα με το χρόνο διαλυτοποίησης (Σχήμα 26), όπως αναμενόταν καθώς τα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα, για μικρούς χρόνους έκθεσης, είναι συγκριτικά περιορισμένα. Η σταδιακή μεγέθυνση των κόκκων υποβαθμίζει τα μηχανικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου δείγματος, με αποτέλεσμα για υψηλότερους χρόνους παραμονής στο φούρνο να παρατηρηθούν και μειωμένες μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 26. Εξέλιξη του μεγέθους κόκκων (μm) συναρτήσει του χρόνου έκθεσης του δείγματος.

5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Κατά την παρατήρηση των δοκιμίων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο, φάνηκε η περικρυσταλλική και η ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση σωματιδίων ενδομεταλλικών ενώσεων (Σχήμα 27).

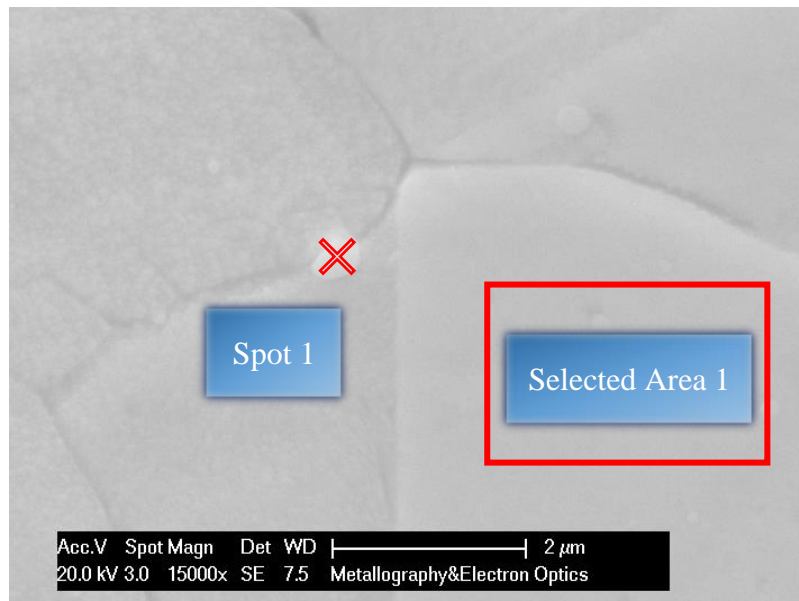


Σχήμα 27. Ηλεκτρονικές μικρογραφίες A) δείγματος A και B) J.

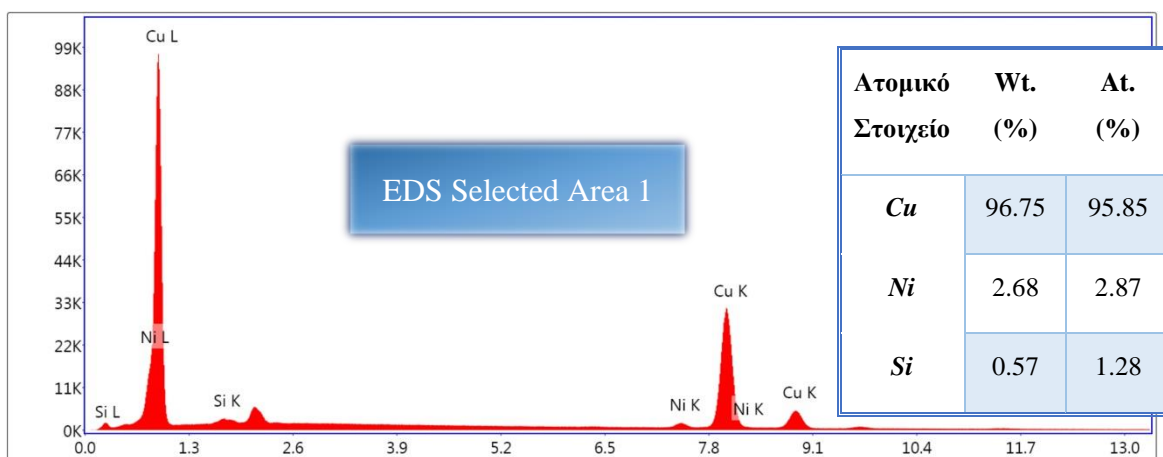
Παρατηρείται, η ύπαρξη πολλαπλών σωματιδίων, πιθανότατα διαφορετικής γεωμετρίας στο δείγμα A ενώ στο δείγμα J παρατηρείται μόνο ένας τύπος ιδιαίτερα

σφαιροποιημένων σωματιδίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το μέσο μέγεθος σωματιδίων θα έπρεπε να είναι 10-50 nm, ωστόσο ορισμένα παρατηρούμενα είναι σημαντικά μεγαλύτερα (500-2000 nm). Βεβαίως, υφίστανται και ορισμένα σωματίδια σημαντικά μικρότερου μεγέθους (<100 nm).

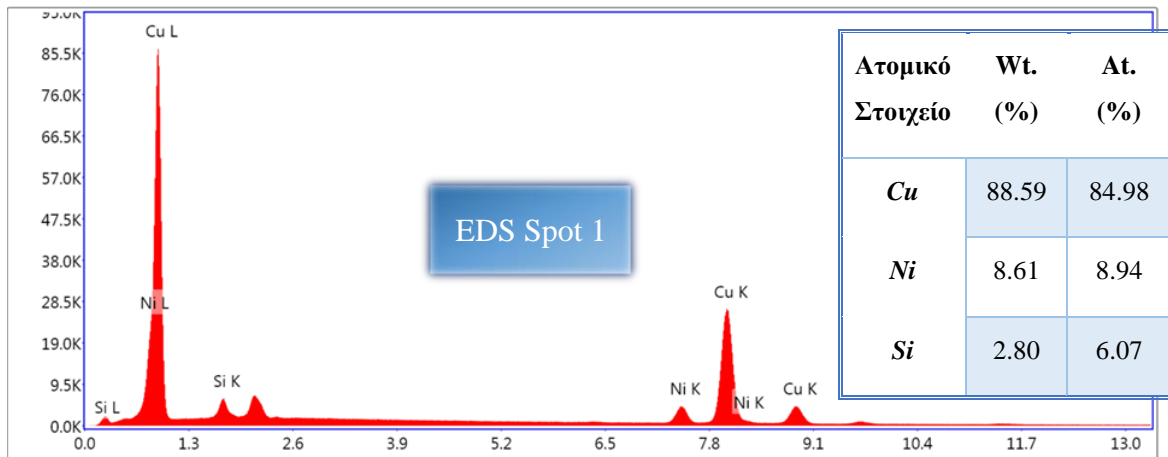
Όπως φαίνεται και από τα λαμβανόμενα φάσματα (Σχήμα 28), εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, δεν ήταν δυνατή η σαφής ποσοτικοποίηση της ατομικής τους σύστασης. Ωστόσο, είναι δυνατόν να ληφθεί μία σχετική ποιοτική εικόνα αναφορικά με τη σύνθεση των σωματιδίων σε σύγκριση με τη μήτρα (Σχήμα 29, 30).



Σχήμα 28. Απεικόνιση των σχετικών περιοχών “Spot 1” και “Selected Area 1” λήψης φασμάτων με τη τεχνική EDS από το δείγμα A.



Σχήμα 29. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 1” δείγματος A.

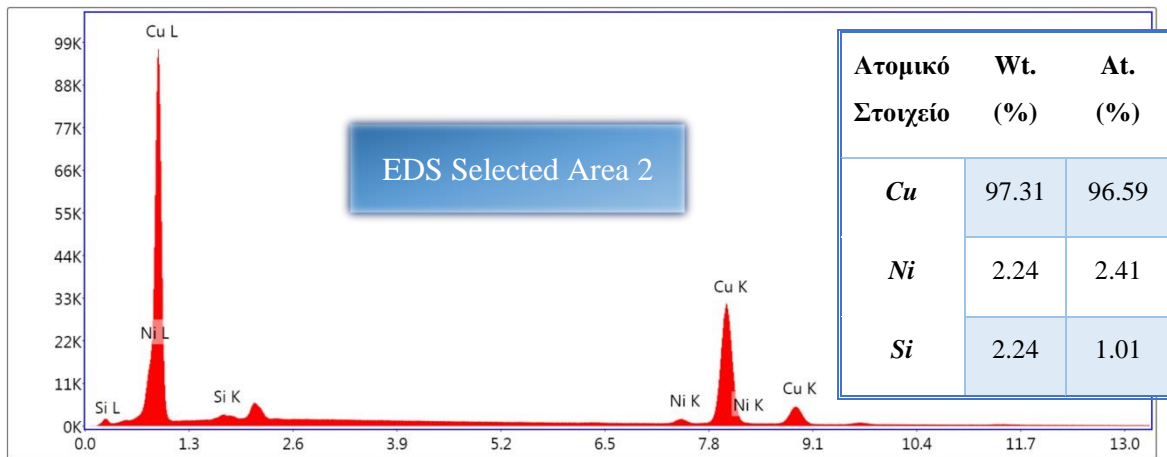


Σχήμα 30. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του σημείου “EDS Spot 1” δείγματος Α.

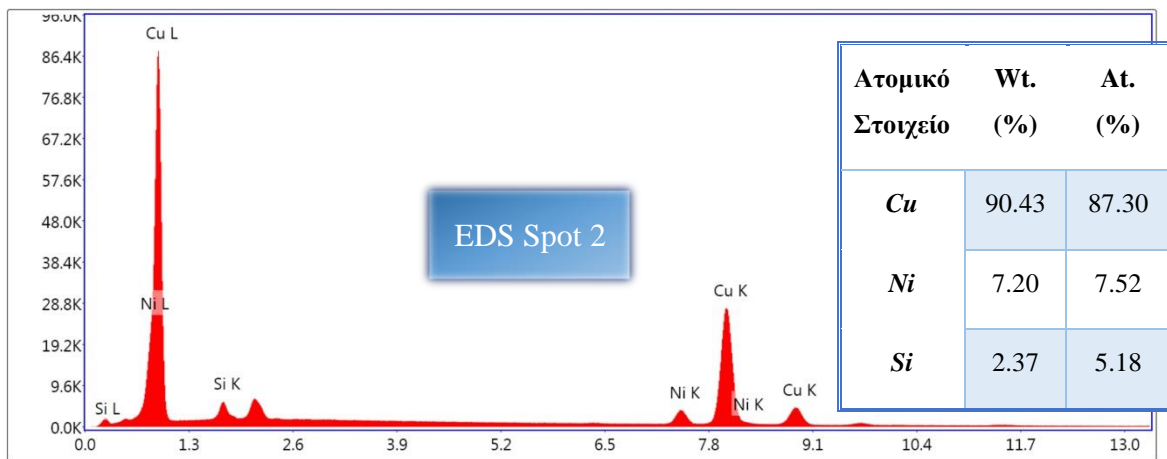
Συγκρίνοντας τη στοιχειακή ανάλυση του σωματιδίου (Σχήμα 30) με αυτή της μήτρας (Σχήμα 29) αποδίδονται υψηλότερες τιμές Ni και Si στο σωματίδιο σε σχέση με τη μήτρα σε στοιχειακή αναλογία 3:2, δηλαδή σε σωματίδια Ni_3Si_2 . Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται και από τη σχετική θεωρία καθώς τα συγκεκριμένα σωματίδια αποτελούν ενδομεταλλικές ενώσεις Ni-Si. Ωστόσο, καθώς η διακριτική ικανότητα του EDS σε αυτή τη μεγέθυνση δεν είναι αξιόπιστη λόγω αλληλεπίδρασης και παρεμβολών από τα στοιχεία της μήτρας, δε μπορεί να γίνει κάποια σαφής διάκριση ως προς τον τύπο της συγκεκριμένης ένωσης.



Σχήμα 31. Απεικόνιση των σχετικών περιοχών “Spot 2” και “Selected Area 2” λήψης φασμάτων με την τεχνική EDS από το δείγμα J.

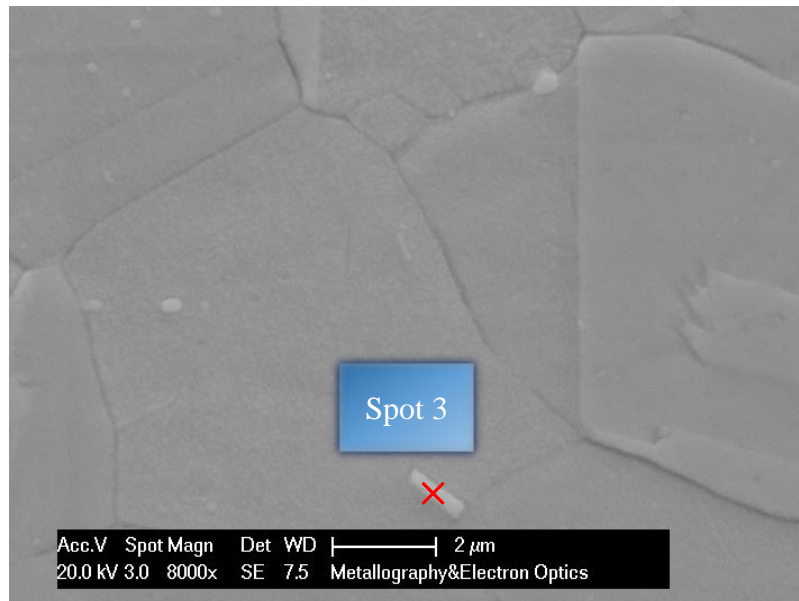


Σχήμα 32. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 2” δείγματος J.

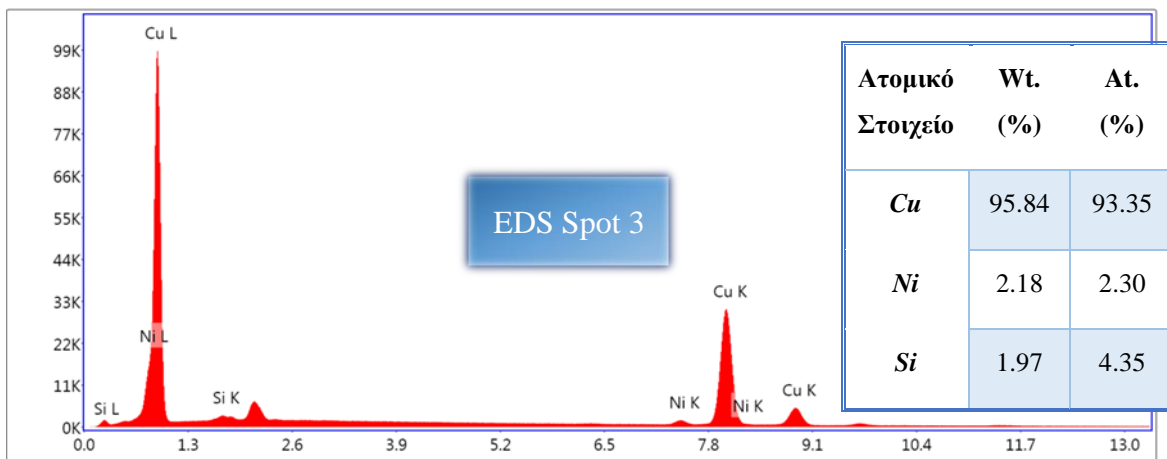


Σχήμα 33. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του σημείου “EDS Spot 2” δείγματος J.

Στο σχήμα 31, που αντιστοιχεί σε δείγμα μεγαλύτερου χρόνου διαλυτοποίησης, παρατηρείται επίσης χημική σύσταση σωματιδίου (Σχήμα 33) αντίστοιχη του σχήματος 30, υποδεικνύοντας πως τα σωματίδια που παρατηρούνται είναι οι ίδιες ενδομεταλλικές ενώσεις με παρόμοια σύσταση μήτρας (Σχήμα 32), που όμως έχει σφαιροποιηθεί. Το σωματίδιο του σχήματος 34, φαίνεται να αποκλίνει σημαντικά ως προς τη γεωμετρία και τη στοιχειακή του σύνθεση (Σχήμα 35) σε σχέση με τα λοιπά σωματίδια των άλλων περιοχών, καθώς περιέχει σημαντικό ποσοστό πυριτίου σε σχέση με αυτό του νικελίου σε στοιχειακή αναλογία ~1:2 αντιστοιχώντας σε σωματίδια NiSi₂.



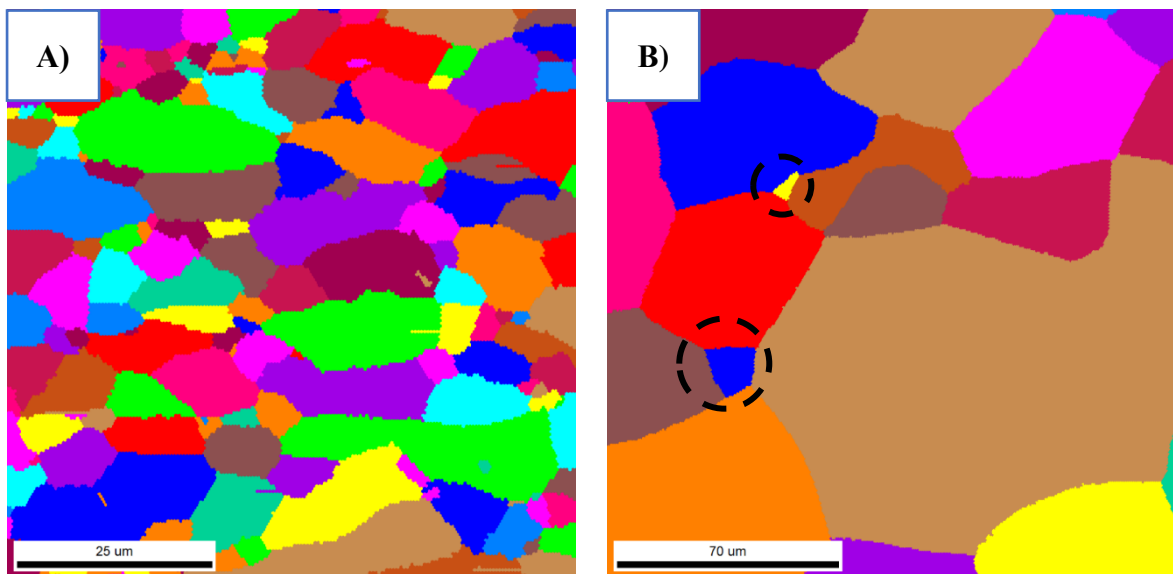
Σχήμα 34. Απεικόνιση της σχετικής περιοχής “Spot 3” λήψης φασμάτων με την τεχνική EDS από το δείγμα Α.



Σχήμα 35. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής “Selected Area 3” δείγματος Α.

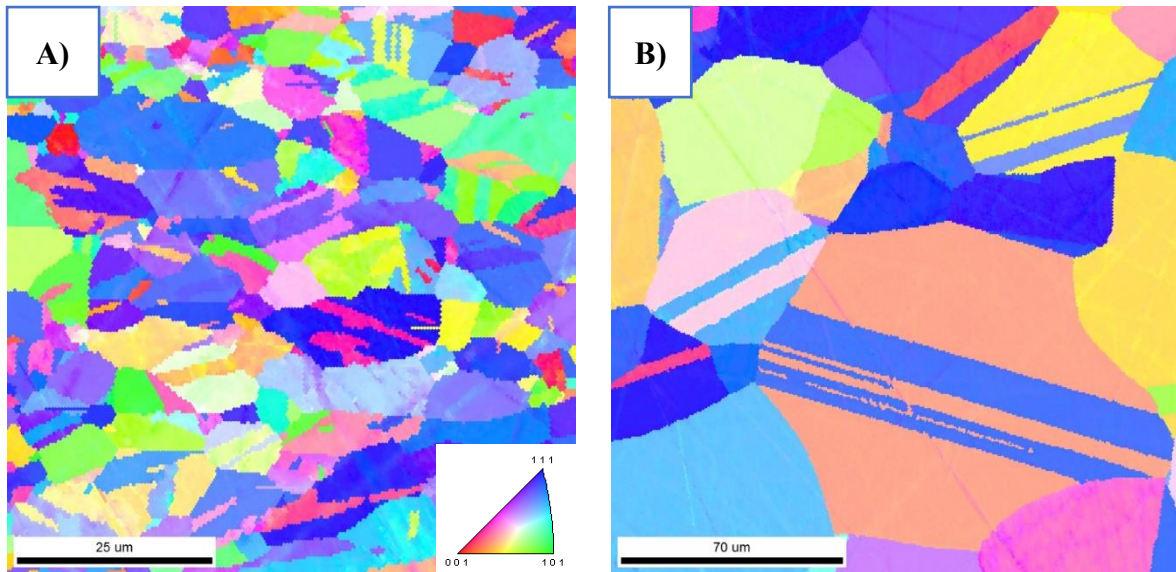
5.1.5 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων - EBSD

Μέσω των παρακάτω χαρτών (Σχήμα 36) παρατηρείται με μεγαλύτερη ακρίβεια η μορφολογία των κόκκων επιτρέποντας πιο ακριβή μέτρηση του μέσου μεγέθους τους. Ο κάθε κόκκος αναπαρίσταται με διαφορετικό χρώμα. Σύμφωνα με την αντίστοιχη επεξεργασία, στην περίπτωση του δείγματος A το μέσο μέγεθος κόκκων υπολογίζεται στα 5.1 μm ενώ στην περίπτωση του δείγματος J στα 36 μm . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέσου μεγέθους κόκκων με την τεχνική της οπτικής μικροσκοπίας διακρίνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς το μέσο μέγεθος κόκκων και των δύο δειγμάτων (8 μm και 63 μm για το δείγμα A και J αντίστοιχα). Αυτή η απόκλιση είναι αναμενόμενη εξαιτίας της διαφοράς του εξοπλισμού ως προς τη διακριτική ικανότητα και της μεθόδου μέτρησης, καθιστώντας κατ' επέκταση τη μέτρηση μέσω EBSD πιο ακριβή. Να σημειωθεί ωστόσο πως στην περίπτωση του λεπτόκοκκου υλικού, οι διαφορές μεταξύ των μετρήσεων είναι μικρότερες.



Σχήμα 36. Χάρτης Μοναδικού Χρωματισμού Κόκκων (Unique Grain Colour – UGC Maps) A) Δείγμα A (step size 0.6 μm), B) Δείγμα J (step size 0.4 μm).

Στην περίπτωση του δείγματος A παρατηρείται ένας βαθμός κατευθυντικότητας των κόκκων που πιθανότατα οφείλεται στην κατακρήμνιση σωματιδίων σε όρια υψηλής γωνίας συντελώντας στην ανάπτυξη των κόκκων κατά τη διεύθυνση της έλασης (39). Είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί πως έχουν χρησιμοποιηθεί κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού και αναβάθμισης της εικόνας ως προς την αποτύπωση των κόκκων για την ακριβέστερη μέτρηση του μέσου μεγέθους. Συνεπώς, έχει γίνει αφαίρεση των διδυμιών από τις παραπάνω εικόνες.



Σχήμα 37. Χάρτες ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (Inverse Pole Figure – IPF Maps) A) Δείγμα A (step size 0.6 μm), B) Δείγμα J (step size 0.4 μm).

Αναφορικά με την ανάλυση της κρυσταλλογραφικής σύστασης των δειγμάτων παρατηρείται γενικότερα μία τυχαία σχετικά κατανομή κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών (Σχήμα 37). Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7), η ειδοποιός διαφορά των δειγμάτων βασίζεται στην ανάπτυξη του αποκλειστικά κρυσταλλογραφικού συστατικού ανακρυστάλλωσης Q στο δείγμα J (34%). Αντιθέτως, το δείγμα A αναπτύσσει ένα μίγμα κρυσταλλογραφικών συστατικών, κυρίως P (10%) και Q (4%), με αποτέλεσμα το συνολικό ποσοστό κρυσταλλογραφικών συστατικών ιστού ανακρυστάλλωσης στο δείγμα A να είναι μόλις 14%. Τα κρυσταλλογραφικά συστατικά ιστού έλασης αντιστοιχούν σε 18% για το A και 15% για το J αντίστοιχα με τον κρυσταλλογραφικό ιστό του Χαλκού (Cu texture) να αποτελεί το βασικό συστατικό και για τα δύο δείγματα. Συνεπώς, συνολικά και τα δύο δείγματα αποδίδουν κυρίως τυχαίους κρυσταλλογραφικούς ιστούς, με το δείγμα A να βρίσκεται στο 68%, ενώ το δείγμα J στο 51%.

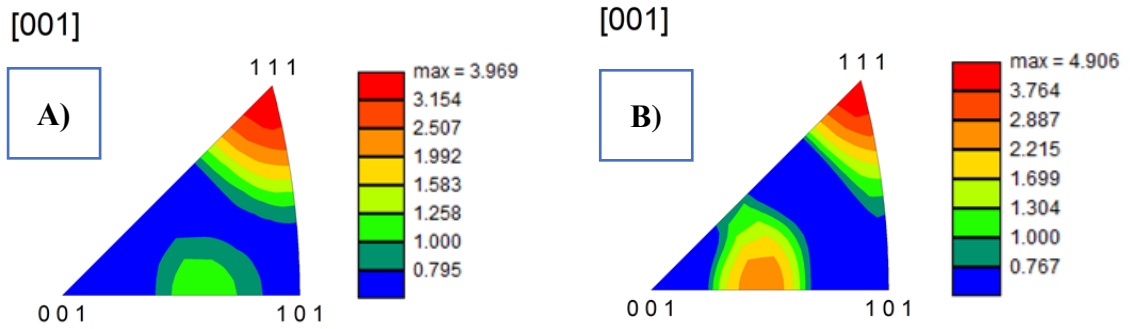
Στα διαγράμματα ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (IPF) (Σχήμα 38) παρατηρείται μία γενικότερη τάση προσανατολισμού των κόκκων έτσι ώστε η οικογένεια διευθύνσεων $\langle 111 \rangle$ να βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο της έλασης. Να σημειωθεί ότι η διεύθυνση $[001]$ είναι η διεύθυνση παρατήρησης (κάθετη στο επίπεδο έλασης). Ωστόσο, παρατηρείται και η ύπαρξη της οικογένειας $\langle 102 \rangle$ στο δείγμα A και της $\langle 205 \rangle$ στο δείγμα J αλλά με χαμηλότερες εντάσεις συγκριτικά με τις διευθύνσεις $\langle 111 \rangle$. Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η ένταση προσανατολισμού στην $\langle 111 \rangle$ για το δείγμα J

ήταν υψηλότερη από του δείγματος A. Ο συγκεκριμένος δείκτης του δείγματος A μεγιστοποιείται στην τιμή 4.0 ενώ στο δείγμα J μεγιστοποιείται στην τιμή 4.9.

Πίνακας 7. Συστατικά Κρυσταλλογραφικού Ιστού Δειγμάτων A και J.

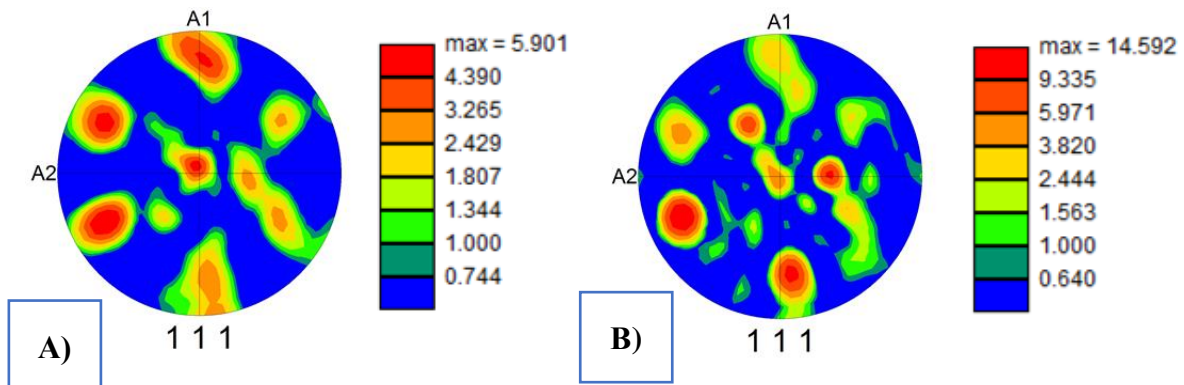
Δείγμα A			
Συστατικό Έλασης	(%)	Συστατικό	(%)
Cu	15	Cube	0
S1	1	P	10
S2	0	Q	4
S3	0	R	0
Taylor	2		
Brass	0		
Goss*	1		
Σύνολο	18		
Τυχαίος Ιστός		68%	

Δείγμα J			
Συστατικό Έλασης	(%)	Συστατικό	(%)
Cu	11	Cube	0
S1	4	P	0
S2	0	Q	34
S3	0	R	0
Taylor	0		
Brass	0		
Goss*	0		
Σύνολο	15		34
Τυχαίος Ιστός		51%	



Σχήμα 38. Διαγράμματα ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (Inverse Pole Figure – IPF Diagrams) A) δείγματος A, B) δείγματος J.

Όμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και από την ανάλυση των διαγραμμάτων πολικών συντεταγμένων του επιπέδου (111) όπου το δείγμα A λαμβάνει μέγιστη τιμή ίση με 5.9 ενώ το δείγμα J την τιμή 14.6 (Σχήμα 39). Παρατηρείται πως οι μορφολογίες των διαγραμμάτων πολικών συντεταγμένων, δεν αντιστοιχούν σε κάποια ανάλογη μορφολογία έλασης ή ανακρυστάλλωσης προτυποποιημένου κρυσταλλογραφικού ιστού εδροκεντρωμένων μετάλλων, π.χ: Copper ή Cube κρυσταλλογραφικό ιστό.

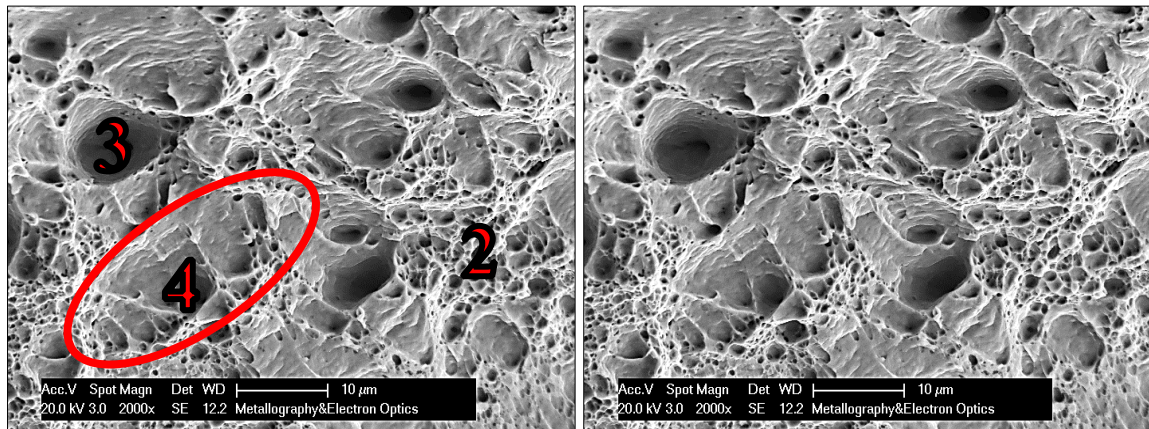


Σχήμα 39. Διαγράμματα πολικών συντεταγμένων (Pole Figure – PF Diagrams) A) δείγματος A, B) δείγματος J.

5.1.6 Θραυστογραφία

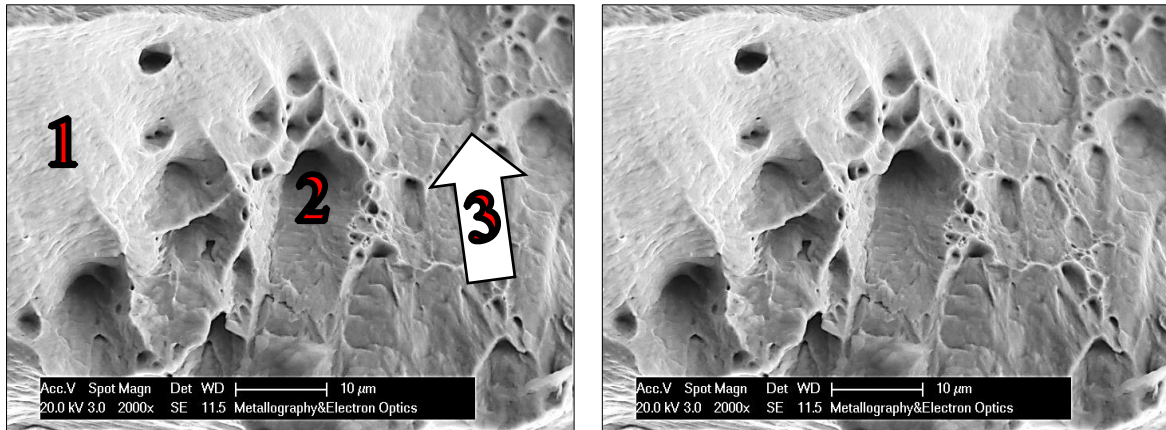
Στο παρόν τμήμα της εργασίας γίνεται αξιολόγηση των επιφανειών θραύσης σε εφελκυσμό των δειγμάτων A και J που αποτελούν τις ακραίες περιπτώσεις μελέτης. Γενικά, παρατηρήθηκε η ύπαρξη όλκιμου μηχανισμού θραύσης και για τις δύο περιπτώσεις. Στην επιφάνεια και των δύο δοκιμίων παρατηρήθηκαν μικρο-θύλακες (dimples), με διαφορετικά χαρακτηριστικά και πυκνότητες κατανομής ανάλογα με το δείγμα. Συγκεκριμένα, στο δείγμα A (Σχήμα 40) παρατηρήθηκε η εμφάνιση λεπτομερών dimples, με πυκνή και ομοιόμορφη σχετικά κατανομή. Οι υπάρχουσες κοιλότητες χαρακτηρίζονταν από ένα μεγάλο εύρος βάθους και μεγέθους ενώ ήταν τυχαία κατανεμημένες εντός των πρωτογενών

μικρο-θυλάκων. Παρατηρήθηκε μία ετερογενής “εμφάνιση” λεπτομερών δευτερογενών μικρο-θυλάκων που περιβάλλουν μεγαλύτερους πρωτογενείς μικρο-θυλάκες, μορφολογίας περιδέριου. Το φαινόμενο αυτό υπονοεί την πρωτότερη ανάπτυξη μικρο-οπών και τη συνένωση αυτών ως τον κυρίαρχο μηχανισμό συσσώρευσης και προόδου της αστοχίας του υλικού. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί και η σχετικά περιορισμένη ύπαρξη ραβδώσεων διάτμησης.



Σχήμα 40. Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας θραύσης δοκιμίου κατηγορίας A. 1) Ραβδώσεις διάτμησης, 2) περιοχή με δευτερογενείς μικρο-θύλακες (dimples), 3) κοιλότητα, 4) πρωτογενείς μικρο-θύλακες.

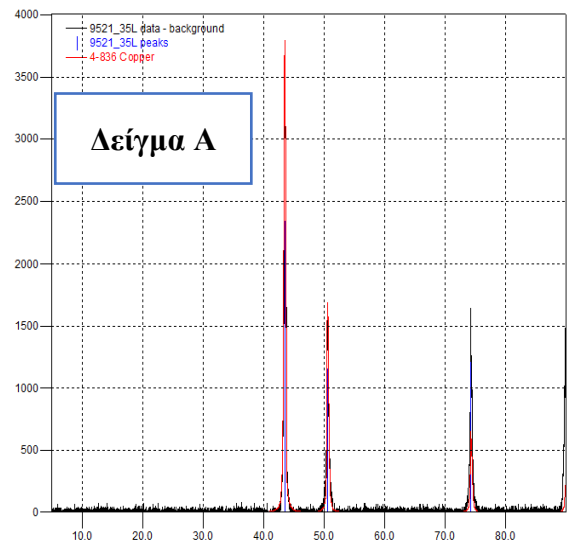
Όσον αφορά το δείγμα J (Σχήμα 41), παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το δείγμα A. Αρχικά, πολύ μικρότερο τμήμα της επιφάνειας θραύσης καλύπτεται από μικρο-θύλακες εκφράζοντας μερική μείωση της ολκιμότητας. Επιπλέον, οι μικρο-θύλακες που παρατηρήθηκαν χαρακτηρίζονταν από σημαντική κατευθυντικότητα και ήταν άνισα κατανομημένα στην επιφάνεια, ενώ οι υπάρχουσες κοιλότητες ήταν ρηχές και μικρότερου μεγέθους. Πολλαπλές ραβδώσεις παραμόρφωσης (deformation ridges) παρατηρούνται, ως επί το πλείστον στην επιφάνεια θραύσης ενώ δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία της διατμητικής θραύσης. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα και σύμφωνα με τις λαμβανόμενες τιμές ολκιμότητας όπου αποτυπώνονται μάλιστα στη διαφορά μεταξύ των μεγεθών επιμήκυνσης θραύσης και επιμήκυνσης ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης ($A_{50}-A_g$).



Σχήμα 41. Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας θραύσης δοκιμίου κατηγορίας J. 1) Ραβδώσεις διάτμησης, 2) κοιλότητα, 3) κατευθυντικότητα μικρο-θυλάκων.

5.1.7 Περίθλαση Ακτίνων X - XRD

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων στο δείγμα πραγματοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος με τα πρότυπα φάσματα των κρυσταλλικών φάσεων. Η κρυσταλλική φάση που ταυτοποιήθηκε είναι του στερεού διαλύματος χαλκού, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 42 Δεν έγινε ταυτοποίηση λοιπών κρυσταλλογραφικών συστημάτων και κατ' επέκταση δεν ήταν επιτυχής η ταυτοποίηση των σωματιδίων της μικροδομής.

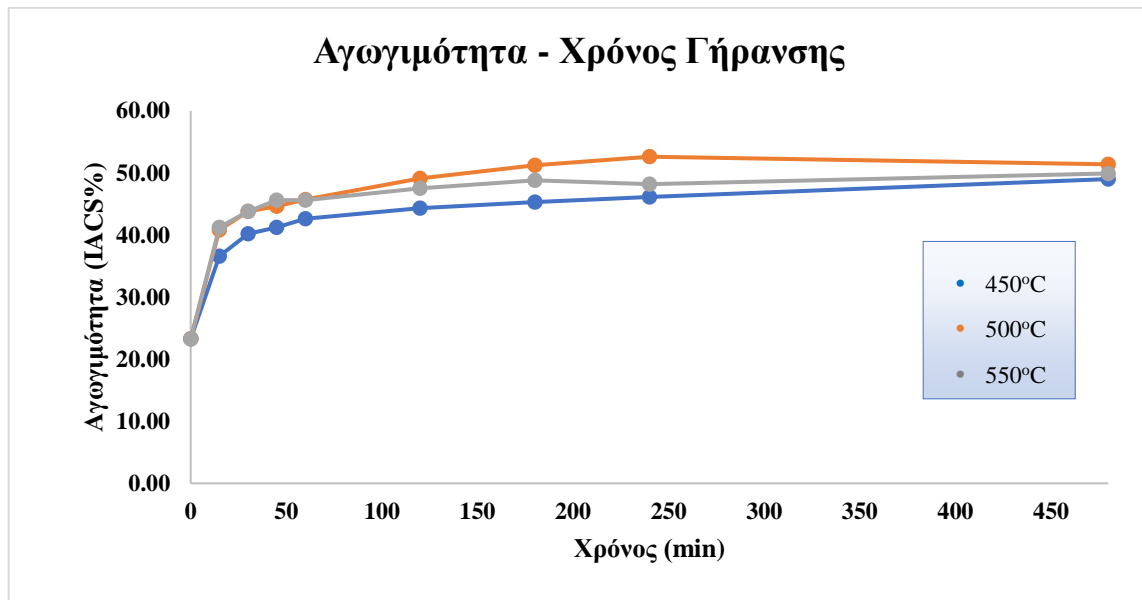


Σχήμα 42. Γωνίες Περίθλασης Δείγματος A.

5.2 Γήρανση

5.2.1 Δοκιμές Αγωγιμότητας

Γενικότερα παρατηρείται μία αύξηση της αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου γήρανσης και για τις τρεις μελετώμενες θερμοκρασίες (Σχήμα 43). Ο ρυθμός αύξησης της αγωγιμότητας φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία γήρανσης στην περίπτωση των 450°C και 500°C, ωστόσο, η εξέλιξη στους 550°C δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφορά με αυτή των 500°C στο αρχικό τμήμα της καμπύλης. Οι τελικές λαμβανόμενες αγωγιμότητες στο χρόνο των 8 ωρών είναι όμοιες και για τους τρεις χρόνους γήρανσης ενώ καθολικά, στο μελετώμενο χρονικό διάστημα η θερμοκρασία των 500°C αποδίδει την υψηλότερη αγωγιμότητα για χρόνο γήρανσης 4 ωρών ενώ στις 8 ώρες παρατηρείται μία ήπια μείωση της αγωγιμότητας.



Σχήμα 43. Ηλεκτρική Αγωγιμότητα συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.

5.2.2 Μηχανικές Δοκιμές

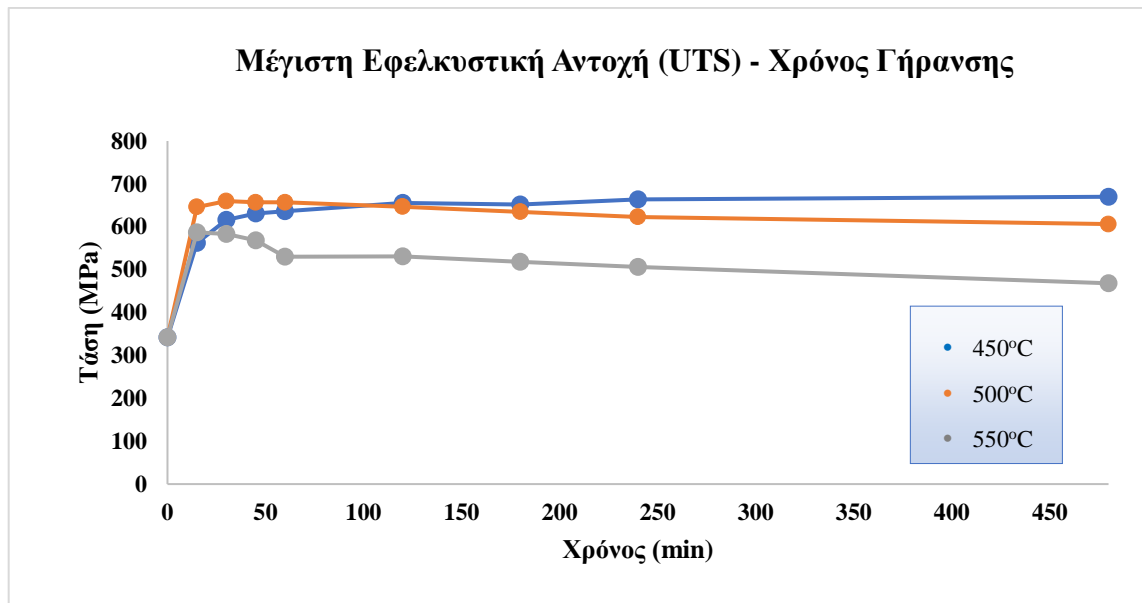
Γενικά, λαμβάνονται διαφορετικά αποτελέσματα ως προς τη μέγιστη εφελκυστική αντοχή (Σχήμα 44) και το όριο διαρροής (Σχήμα 45) συναρτήσεως του χρόνου και της θερμοκρασίας γήρανσης. Αρχικά παρατηρείται πως το δείγμα των 450°C, δεν περνάει στη φάση της υπεργήρανσης μέσα στο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να υφίσταται διαρκή ισχυροποίηση. Αντιθέτως, το δείγμα των 550°C περνάει άμεσα στη φάση της υπεργήρανσης με αντίστοιχο αντίκτυπο στις τιμές μέγιστης εφελκυστικής αντοχής και ορίου διαρροής. Τέλος, το δείγμα των 500°C περνάει και από τις τρεις φάσεις της γήρανσης ενώ η μέγιστη ισχυροποίηση παρατηρείται για χρόνο γήρανσης μόλις 30-45 λεπτών. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 8, το δείγμα στο οποίο επιτυγχάνεται η υψηλότερη μέγιστη εφελκυστική αντοχή είναι το δείγμα των 450°C με χρόνο παραμονής τα 480 λεπτά ώρες στα 670 MPa ακολουθούμενο από το δείγμα των 500°C το οποίο, σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης (peak-aged) χαρακτηρίζεται από UTS 660 MPa για χρόνο παραμονής 30 λεπτών ενώ τέλος το δείγμα των 550°C λαμβάνει μέγιστη τιμή UTS 587 MPa για χρόνο παραμονής μόλις 15 λεπτών. Συνεπώς, λαμβάνονται τιμές μεγαλύτερης μέγιστης εφελκυστικής αντοχής αντιστρόφως ανάλογα με το χρόνο γήρανσης σε κατάσταση peak-aged. Όμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και για το όριο διαρροής όπου τα δείγματα των 450°C και 550°C επίσης αποδίδουν τις μέγιστες τιμές YS για τους χρόνους των 480 και 15 λεπτών αντίστοιχα (Πίνακας 8).

Πίνακας 8. Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (UTS) και όριο διαρροής (YS) ως προς τη θερμοκρασία γήρανσης.

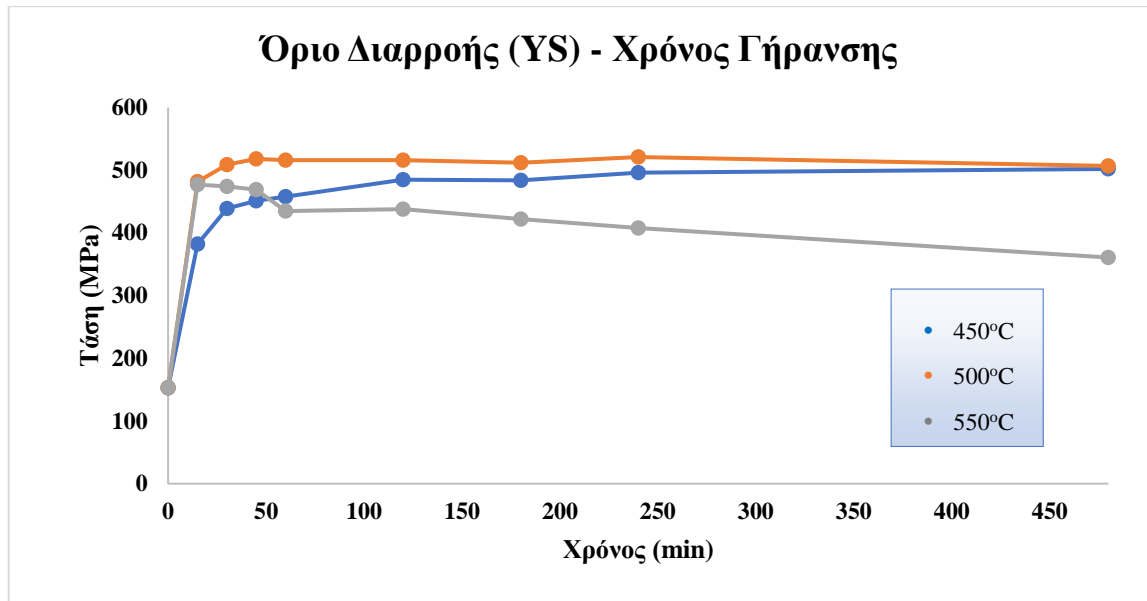
Μέγιστες Τιμές	Χρόνος Γήρανσης		
	450°C	500°C	550°C
UTS (MPa)	670 (480 min)	660 (30 min)	587 (15 min)
YS (MPa)	502 (480 min)	518 (45 min)	477 (15 min)

Σε αυτό το σημείο έχει ενδιαφέρον η εξέλιξη του δείκτη του λόγου UTS/YS συναρτήσεως του χρόνου γήρανσης ανάλογα με τη θερμοκρασία (Σχήμα 46). Αρχικά παρατηρείται ραγδαία μείωση του δείκτη με την έναυση της γήρανσης. Στο χρόνο των 15 λεπτών η θερμοκρασία των 450°C αποδίδει την υψηλότερη αναλογία στο 1.47 ακολουθούμενη από τη θερμοκρασία των 500°C (1.34) και τέλος των 550°C (1.23). Ωστόσο,

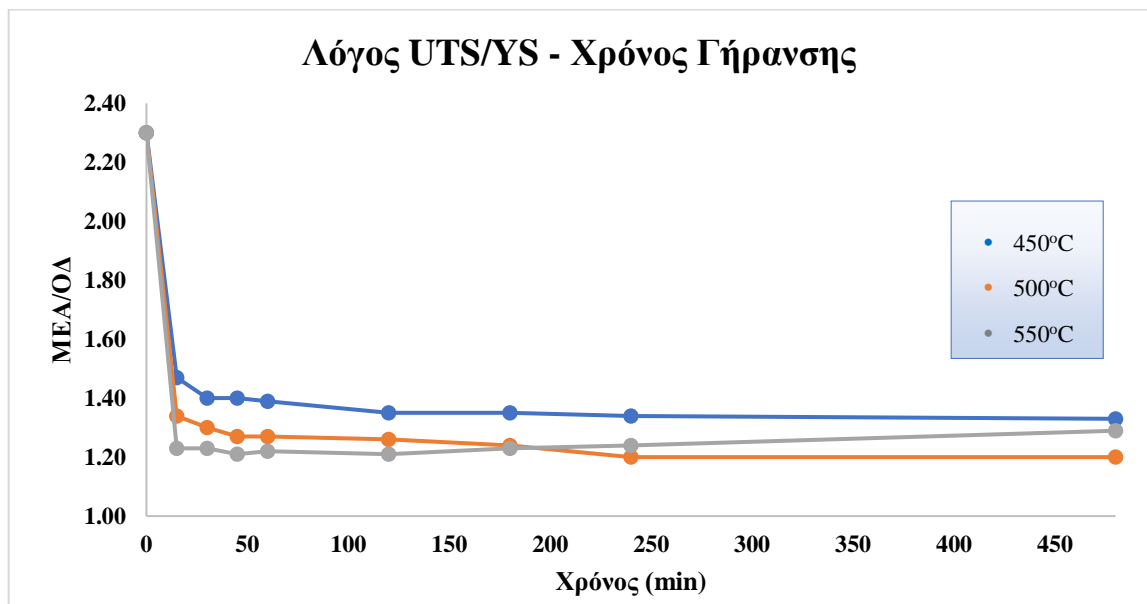
καθώς αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης υφίστανται ορισμένες μεταβολές. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες των 450°C και 500°C αποδίδουν στατικά πτωτική τάση, καταλήγοντας σε τελικές τιμές έπειτα από γήρανση 480 λεπτών 1.33 και 1.20 αντίστοιχα. Αντιθέτως, στην περίπτωση των 550°C οι τιμές του λόγου ΜΕΑ/ΟΔ παραμένουν σχετικά σταθερές μέχρι τα 240 λεπτά ενώ στα 480 λεπτά παρατηρείται μία σημαντική αύξηση του λόγου στην τιμή 1.29, δηλαδή υψηλότερα των 500°C λόγω της υπεργήρανσης και της σταθεροποίησης – πάχυνσης των δευτερογενών φάσεων.



Σχήμα 44. Εξέλιξη της ΜΕΑ συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.

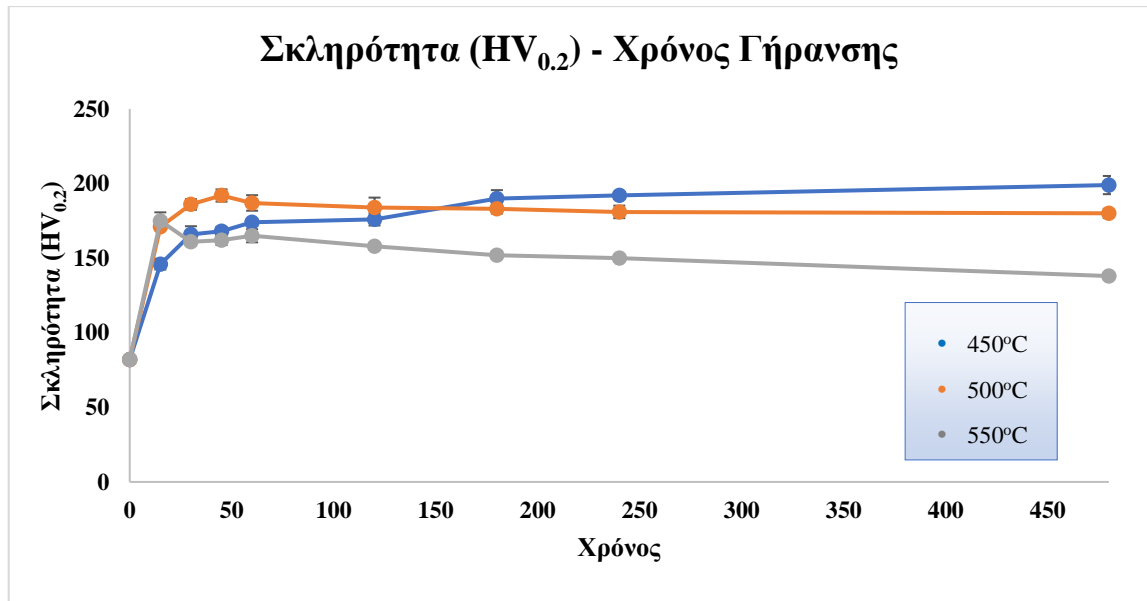


Σχήμα 45. Εξέλιξη του ΟΔ συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.



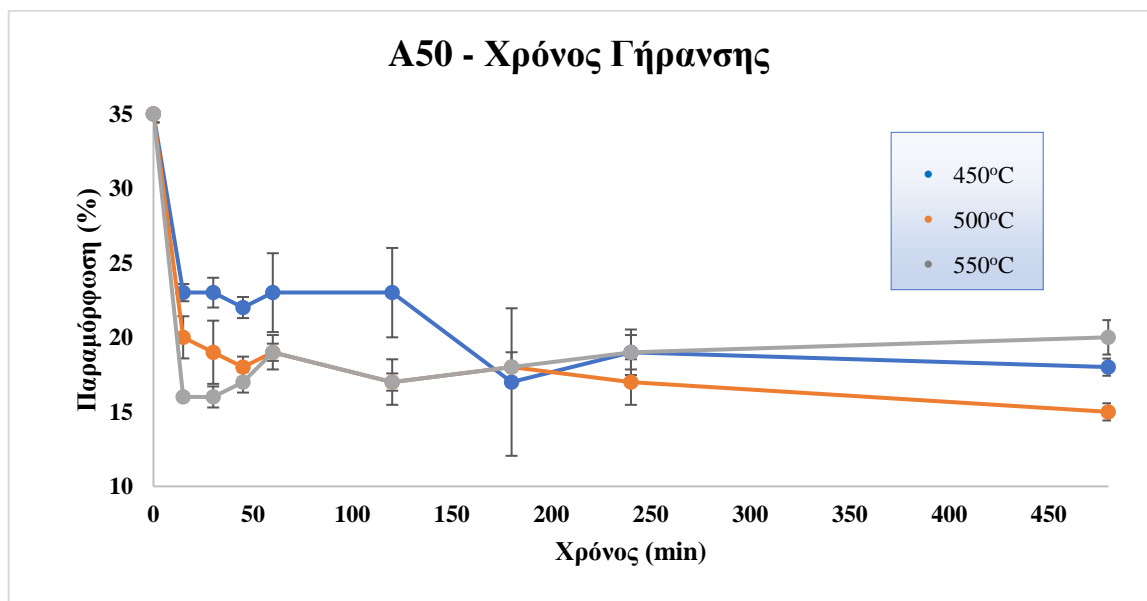
Σχήμα 46. Απεικόνιση του λόγου Μέγιστης Εφελκυστικής Αντοχής (UTS) – Ορίου Διαρροής (YS) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.

Η σκληρότητα επίσης αποδίδει όμοια αποτελέσματα (Σχήμα 47). Για χρόνο γήρανσης ίσο με 15 λεπτά παρατηρείται πως η υψηλότερη τιμή σκληρότητας λαμβάνεται για τη θερμοκρασία των 550°C (175 HV) ακολουθούμενη από τη θερμοκρασία των 500°C (171 HV) και τέλος τη θερμοκρασία των 450°C (146 HV). Οι τιμές σκληρότητας στην περίπτωση των 450°C αυξάνονται διαρκώς, αποδίδοντας για χρόνο γήρανσης 480 λεπτών τιμή ίση με 199 HV.

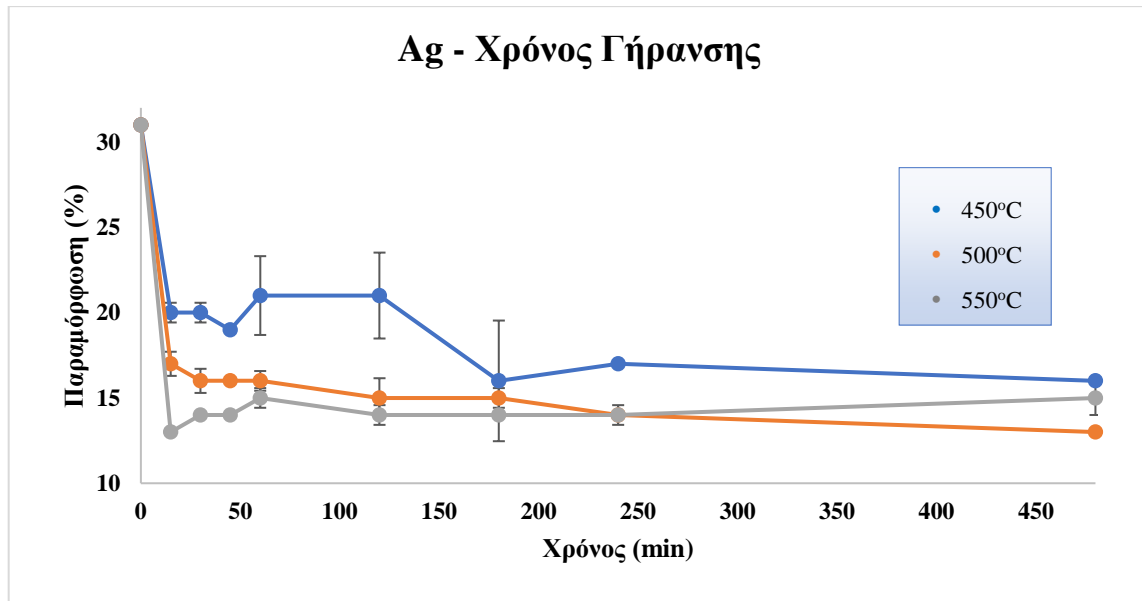


Σχήμα 47. Απεικόνιση της εξέλιξης της Σκληρότητας (HV) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.

Στην περίπτωση των 500°C, καθώς αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης οι τιμές σκληρότητας αυξάνονται μέχρι τα 45 λεπτά (192 HV) όπου το δείγμα βρίσκεται σε κατάσταση peak-aging, ενώ έπειτα παρατηρείται μία ήπια μείωση μέχρι τα 480 λεπτά (180 HV). Τέλος, κατά τη γήρανση στους 550°C παρατηρείται μία συνεχής μείωση της σκληρότητας μέχρι την τελική τιμή των 138 HV στα 480 λεπτά λόγω της διαρκώς εξελισσόμενης υπεργήρανσης.



Σχήμα 48. Εξέλιξη της ολικής παραμόρφωσης θραύσης A₅₀ συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.



Σχήμα 49. Εξέλιξη της ομοιόμορφης παραμόρφωσης A_g συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για τις θερμοκρασίες των 450, 500 και 550°C.

Αναφορικά με τις τιμές ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης A_g (Σχήμα 49) και ολικής παραμόρφωσης θραύσης A_{50} (Σχήμα 48) λαμβάνονται διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με το χρόνο και τη θερμοκρασία γήρανσης. Για τις θερμοκρασίες των 450°C και 500°C παρατηρείται μία γενικότερη τάση μείωσης των τιμών A_g και A_{50} συναρτήσει του χρόνου γήρανσης ενώ οι τιμές των δύο μεγεθών είναι σημαντικά υψηλότερες στην περίπτωση των 450°C σε σχέση με των 500°C καθολικά για το μελετώμενο χρονικό διάστημα. Μία αντίστροφη τάση παρατηρείται στην περίπτωση γήρανσης στους 550°C όπου, ενώ αρχικά παρουσιάζεται μία απότομη μείωση της ολκιμότητας για χρόνο γήρανσης 15 λεπτών, παρατηρείται έπειτα μία σταθερή ανοδική τάση συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, αποδίδοντας υψηλές τελικές τιμές A_g και A_{50} σε σχέση με τις θερμοκρασίες γήρανσης 450°C και 500°C. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σημειωθεί πως σε κατάσταση μέγιστης ισχυροποίησης για τη θερμοκρασία των 500°C αποδίδονται τιμές A_g : 16% και A_{50} : 18-19%. Αντίστοιχες τιμές λαμβάνονται και κατά τη γήρανση στους 450°C για 480 λεπτά ενώ στην περίπτωση των 550°C λαμβάνονται αμέσως (15 λεπτά) σημαντικά χαμηλότερες τιμές (A_g : 13% και A_{50} : 16%) καθώς το δείγμα βρίσκεται ήδη σε κατάσταση υπεργήρανσης (Πίνακας 9). Συνολικά, τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

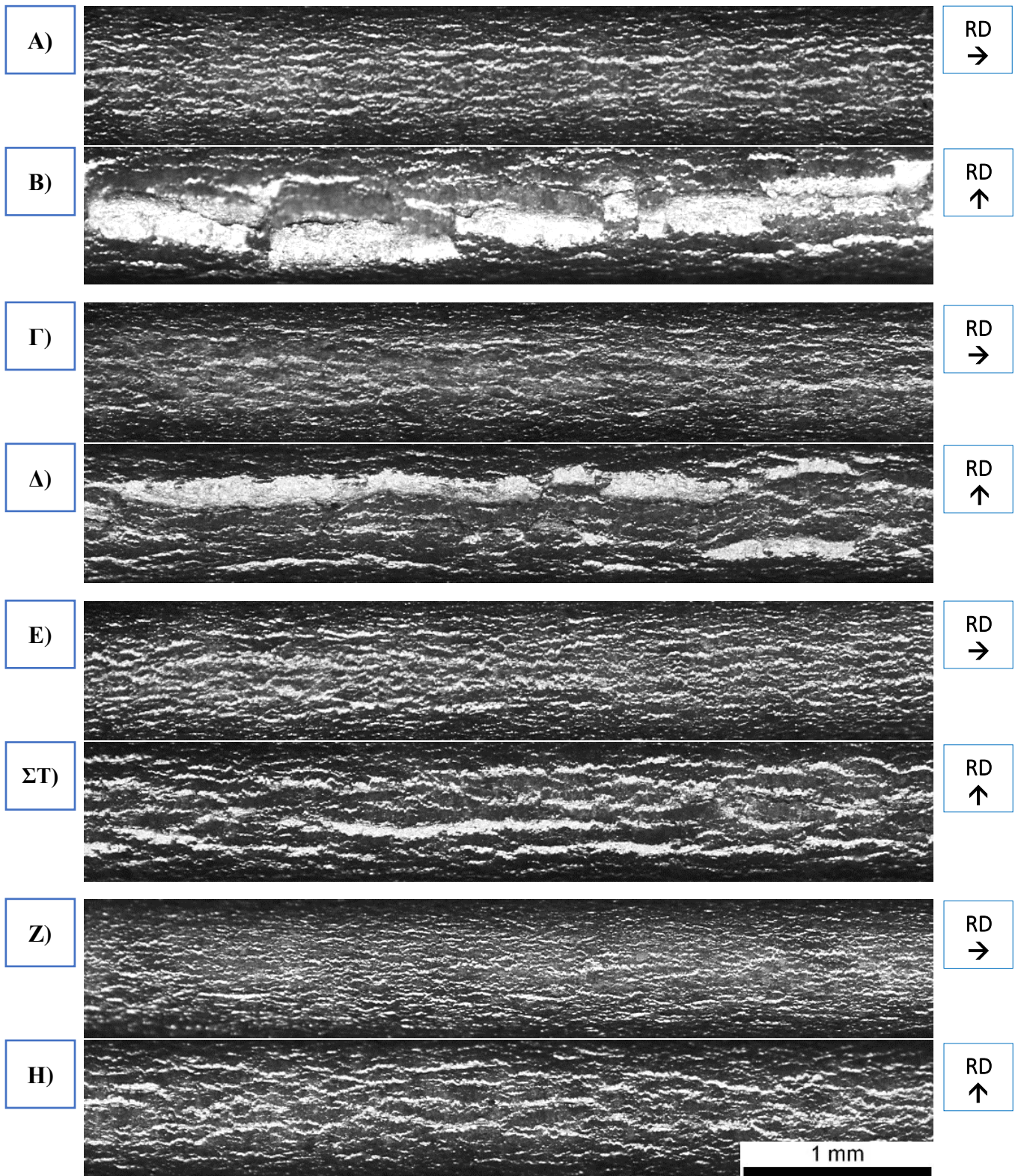
Πίνακας 9. Τιμές A_g , A_{50} στο μέγιστο χρόνο γήρανσης (480 min).

Χρόνος: 480 min	450°C	500°C	550°C
A_g	16%	13%	15%
A_{50}	18%	15%	20%

Αναφορικά με τις επιφάνειες κάμψης των δοκιμίων γήρανσης (Σχήμα 50), συνδυαστικά με την αξιολόγησή τους (Πίνακας 11), παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ως προς την ποιότητά τους σε σχέση με τις συνθήκες γήρανσης αλλά και δοκιμής. Παρατηρώντας μόνο τις περιπτώσεις όπου η επιφάνεια κάμψης είναι παράλληλη στις γραμμές έλασης, δε σημειώνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την ποιότητα της επιφάνειας κάμψης ανεξαρτήτως των συνθηκών γήρανσης. Όλες οι εξεταζόμενες επιφάνειες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μορφολογίας φλοιού πορτοκαλιού ενώ δεν παρατηρείται η ύπαρξη ρωγμών. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ωστόσο είναι εντονότερο στην περίπτωση της peak aged κατάστασης του δοκιμίου A (450°C, χρόνος γήρανσης 480 λεπτών), ενώ φαίνεται να υποχωρεί προοδευτικά με το χρόνο και τη θερμοκρασία γήρανσης αποδίδοντας καλύτερη ποιότητα επιφανειών για υψηλούς χρόνους γήρανσης εντός της φάσης υπεργήρανσης, όπως του δοκιμίου Z (550°C, χρόνος γήρανσης 480 λεπτών). Στην περίπτωση των κάθετων καμπτικών πτυχώσεων παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις με την προηγούμενη περίπτωση. Για χρόνους γήρανσης που εμπίπτουν σε κατάσταση peak aging (450°C – 480 λεπτά, 500°C – 45 λεπτά 500°C), παρατηρείται μία σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας των επιφανειών κάμψης. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του δοκιμίου B, παρατηρείται η έντονη ρηγμάτωση της επιφάνειας κάμψης. Το ίδιο φαινόμενο, αν και σε μία ηπιότερη μορφή παρατηρείται και στην περίπτωση του δοκιμίου Δ. Ωστόσο, καθώς γίνεται η μετάβαση από κατάσταση peak aging στη φάση υπεργήρανσης, το φαινόμενο υποχωρεί σημαντικά, αποδίδοντας τελικώς (δείγμα H), ποιότητα επιφάνειας κάμψης παραπλήσια με αυτή της παράλληλης επιφάνειας. Εντούτοις, και πάλι παρατηρείται μία μερική υπεροχή των παράλληλων καμπτικών πτυχώσεων (E, Z) σε σχέση με τις κάθετες (ΣΤ, Η). Οι παραπάνω διαφοροποιήσεις ως προς την ποιότητα της λαμβανόμενης επιφάνειας κάμψης, παράλληλα ή κάθετα στις γραμμές έλασης, δεν ήταν αναμενόμενες καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (80), (65), σε περιπτώσεις μηδενικής καμπυλότητας δοκιμής αναμένονται καλύτερα αποτελέσματα στην περίπτωση των δοκιμίων όπου οι γραμμές έλασης είναι κάθετες στην επιφάνεια κάμψης.

Θερμοκρασία (°C)	Ιδιότητες	Χρόνοι Γήρανσης (min)									
		0	15	30	45	60	120	180	240	480	
450	ΜΕΑ (MPa)	342	562	616	631	636	656	652	664	670	
	ΟΔ (MPa)	153	382	439	451	458	485	484	496	502	
	ΜΕΑ/ΟΔ	2.30	1.47	1.40	1.40	1.39	1.35	1.35	1.34	1.33	
	Ag (%)	31	20	20	19	21	21	16	17	16	
	A50 (%)	35	23	23	22	23	23	17	19	18	
	Σκληρότητα (HV)	82	146	166	168	174	176	190	192	199	
	Αγωγιμότητα (IACS %)	23.27	36.60	40.20	41.20	42.60	44.30	45.30	46.10	49.00	
	ΜΕΑ (MPa)	342	646	660	657	657	647	635	623	606	
	ΟΔ (MPa)	153	482	509	518	516	516	512	521	507	
	ΜΕΑ/ΟΔ	2.30	1.34	1.30	1.27	1.27	1.26	1.24	1.20	1.20	
500	Ag (%)	31	17	16	16	16	15	15	14	13	
	A50 (%)	35	20	19	18	19	17	18	17	15	
	Σκληρότητα (HV _{0.2})	82	171	186	192	187	184	183	181	180	
	Αγωγιμότητα (IACS %)	23.27	40.80	43.80	44.60	45.70	49.10	51.20	52.60	51.40	
	ΜΕΑ (MPa)	342	587	583	568	530	531	518	506	468	
	ΟΔ (MPa)	153	477	474	469	435	438	422	408	361	
	ΜΕΑ/ΟΔ	2.30	1.23	1.23	1.21	1.22	1.21	1.23	1.24	1.29	
	Ag (%)	31	13	14	14	15	14	14	14	15	
	A50 (%)	35	16	16	17	19	17	18	19	20	
	Σκληρότητα (HV)	82	175	161	162	165	158	152	150	138	
Αγωγιμότητα (IACS %)	23.27	41.20	43.80	45.60	45.60	47.50	48.80	48.20	49.90		

Πίνακας 10. Συγκεντρωτικός πίνακας μηχανικών ιδιοτήτων και αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου γήρανσης.



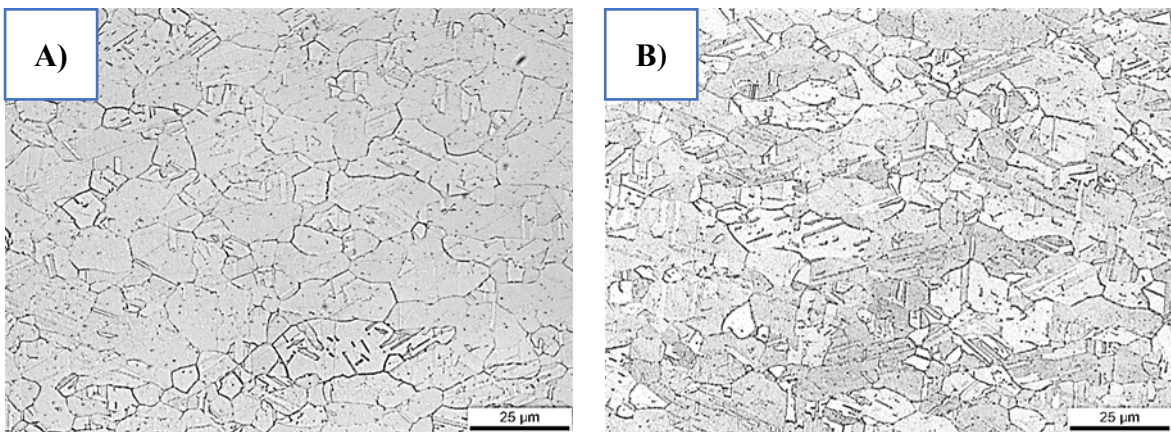
Σχήμα 50. Στερεοσκοπικές εικόνες επιφάνειας κάμψης 180° παράλληλα και κάθετα στη διεύθυνση έλασης των γηρασμένων δειγμάτων. Η σχετική κωδικοποίηση και κατάταξη φαίνεται στον πίνακα 12.

Πίνακας 11. Κωδικοποίηση και κατάταξη των δειγμάτων της εικόνας 36. Η κατάταξη ως προς την επιφάνεια κάμψης έγινε σύμφωνα με τον πίνακα 5.

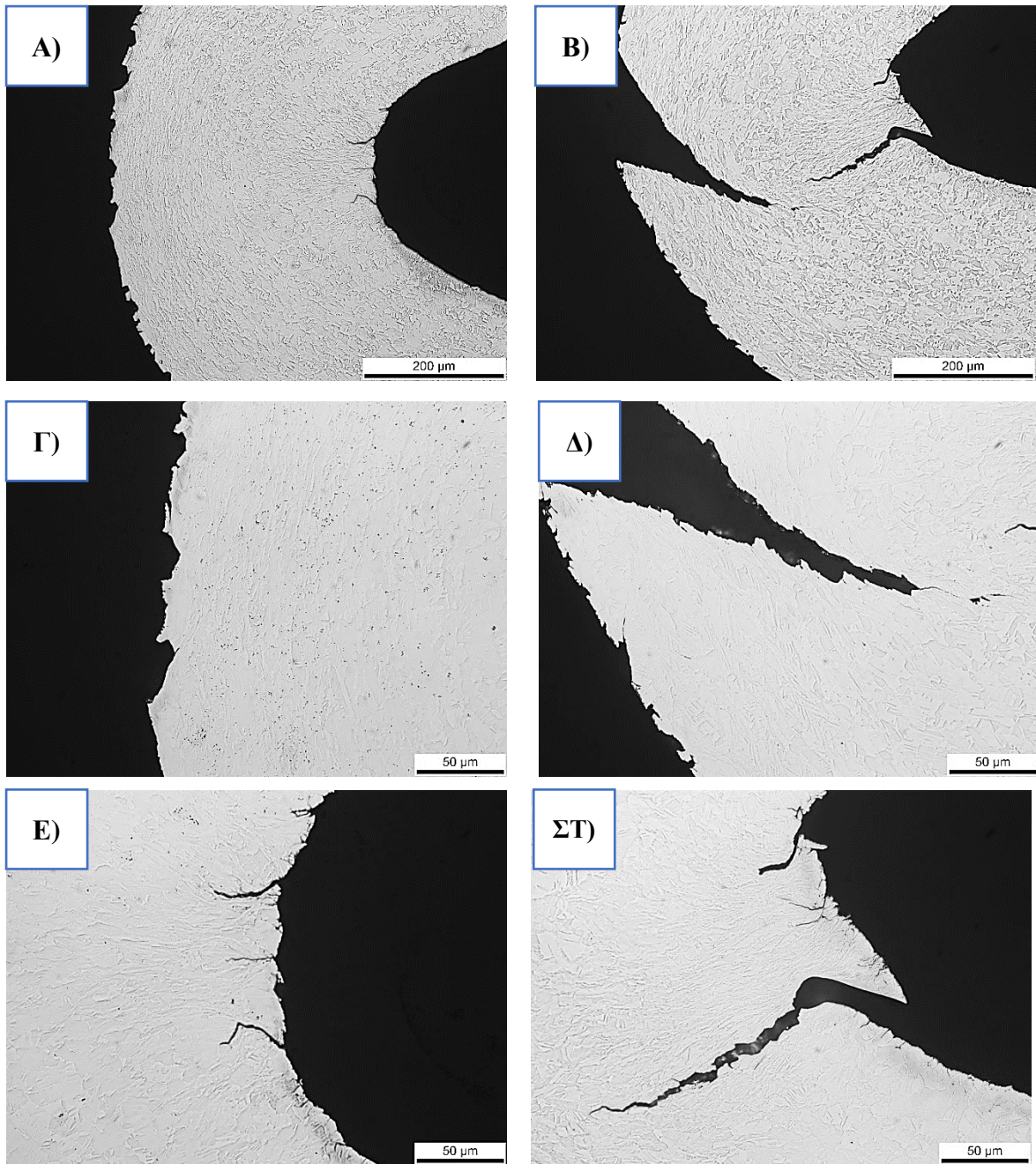
Θερμοκρασία	Κατάσταση	Δείγμα	Επιφάνεια Κάμψης σε Σχέση με Γραμμές Έλασης	Κατάταξη
450°C	Peak Aged (480 min)	A)	Παράλληλα	Cl. 3
		B)	Κάθετα	Cl. 10
500°C	Peak Aged (45 min)	Γ)	Παράλληλα	Cl. 3
		Δ)	Κάθετα	Cl. 8
	Over Aged (480 min)	E)	Παράλληλα	Cl. 4
		ΣΤ)	Κάθετα	Cl. 5
550°C	Over Aged (480 min)	Z)	Παράλληλα	Cl. 3
		H)	Κάθετα	Cl. 4

5.2.3 Οπτική Μικροσκοπία

Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων ως προς το χρόνο ή τη θερμοκρασία έκθεσης όπως φαίνεται και από τη σύγκριση των ακραίων καταστάσεων γήρανσης (Σχήμα 51). Συνολικά, υφίσταται ενδοκρυσταλλική και περικρυσταλλική κατακρήμνιση σωματιδίων που ωστόσο δεν είναι ευδιάκριτα με τεχνικές ΟΜ ακόμη και για τους υψηλότερους συνδυασμούς θερμοκρασιών και χρόνων έκθεσης. Όπως και στην περίπτωση των διαλυτοποιημένων δειγμάτων κατηγορίας Α, έτσι και εδώ η μικροδομή χαρακτηρίζεται από πληθώρα διδυμιών ενώ επίσης παρατηρείται μία ορισμένη κατευθυντικότητα των κόκκων. Τέλος, το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να παραμένει αμετάβλητο για όλο το εύρος των μελετώμενων συνδυασμών θερμοκρασιών – χρόνων γήρανσης. Αναφορικά με την αξιολόγηση των οπτικών μικρογραφιών των δειγμάτων κάμψης (Σχήμα 52) παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των κάθετων και παράλληλων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των παράλληλων δειγμάτων παρατηρείται η έναυση φαινομένων ρηγμάτωσης στη θλιβόμενη ίνα ενώ στην περιοχή εφελκυσμού δεν παρατηρείται αντίστοιχο φαινόμενο. Μάλιστα, παρατηρείται η περικρυσταλλική ρωγμάτωση του υλικού ενώ το φαινόμενο δεν είναι ιδιαίτερα εκτεταμένο. Αντιθέτως, στην περίπτωση του κάθετου δείγματος η ρηγμάτωση είναι εκτεταμένη σε τέτοιο βαθμό όπου το υλικό τείνει στην καθολική του θραύση. Συγκρίνοντας τα κάθετα με τα παράλληλα δείγματα, είναι ξεκάθαρο πως το φαινόμενο είναι σημαντικά πιο εκτεταμένο στην περίπτωση των κάθετων δειγμάτων οδηγώντας το υλικό σε αστοχία.



Σχήμα 51. Οπτικές Μικρογραφίες των δειγμάτων γήρανσης Α) 450°C (15 min) και Β) 550°C (480 min) (x1000).



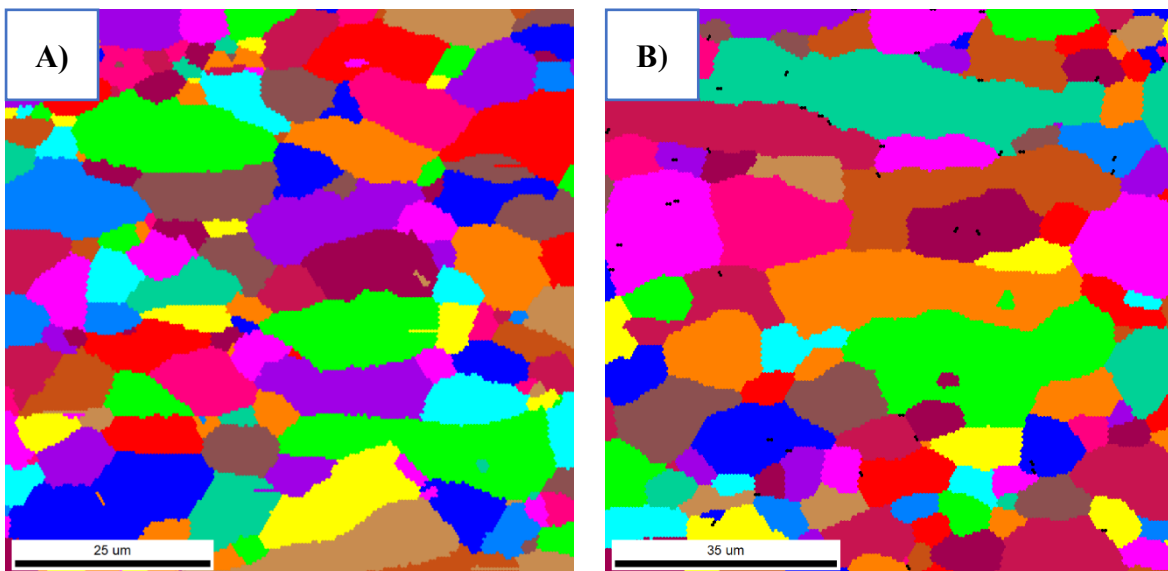
Σχήμα 52. Οπτικές Μικρογραφίες των δειγμάτων γήρανσης 450°C κατάστασης Peak Aged. (A – x200, Γ – x500, E – x500) Επιφάνεια κάμψης παράλληλη στις γραμμές έλασης. (B – x200, Δ – x500, ΣΤ – x500) Επιφάνεια κάμψης κάθετη στις γραμμές έλασης.

5.2.4 Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων - EBSD

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μία σύγκριση του κρυσταλλογραφικού ιστού του γηρασμένου δείγματος (450°C, 480 min) με το αρχικό διαλυτοποιημένο δείγμα και έπειτα των παράλληλων και κάθετων τομών του γηρασμένου δείγματος (450°C, 480 min) αποσκοπώντας στην απόδοση κατάλληλης ερμηνείας στη διαφορετική τους συμπεριφορά σε κάμψη που παρατηρήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Είναι σημαντικό να επισημανθεί σε αυτό το σημείο ότι στην πρώτη περίπτωση έχει γίνει περιστροφή της επιφάνειας παρατήρησης στο EBSD έτσι ώστε τα χαρακτηριστικά του παρατηρούμενου κρυσταλλογραφικού ιστού να αναφέρονται στο επίπεδο έλασης. Αντιθέτως, στο δεύτερο τμήμα του κεφαλαίου αυτού έχει παραλειφθεί αυτή η διαδικασία προκειμένου να γίνει σύγκριση μεταξύ των χαρακτηριστικών των δύο διαφορετικών επιφανειών παρατήρησης ώστε να αποδοθεί μια ερμηνεία στο φαινόμενο της υποβάθμισης της ποιότητας της επιφάνειας κάμψης στην περίπτωση των δειγμάτων με κάθετο προσανατολισμό ως προς τη διεύθυνση έλασης.

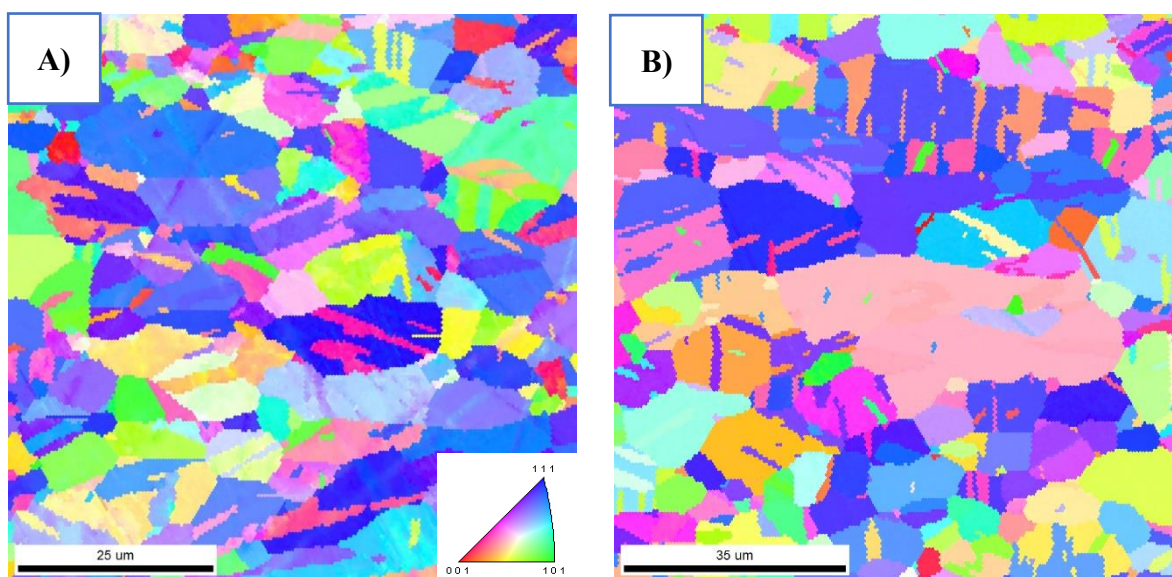
Σύγκριση Διαλυτοποιημένου με Γηρασμένου (Peak Aged) Δείγματος

Σε αντίθεση με τα διαλυτοποιημένα δείγματα (5.1 μm) το μέσο μέγεθος κόκκων εμφανίζει μια διαφοροποίηση (7.8 μm), γεγονός που ίσως να οφείλεται στη βιομηχανική παραγωγική διαδικασία της νέας παρτίδας (Σχήμα 53). Επιπλέον, και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται και πάλι η ύπαρξη κατευθυντικότητας των κόκκων.



Σχήμα 53. Χάρτης UGC A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A (step size 0.6 μm), B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min), (step size 0.5 μm).

Αναφορικά με την ανάλυση της κρυσταλλογραφικής σύστασης των δειγμάτων παρατηρείται γενικότερα μία τυχαία σχετικά κατανομή κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών (Σχήμα 54). Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12), και τα δύο δείγματα αποδίδουν συνολικά όμοια ποσοστά τυχαίου κρυσταλλογραφικού ιστού, 62% και 68% το γηρασμένο και διαλυτοποιημένο αντίστοιχα. Εντούτοις, τα κρυσταλλογραφικά τους συστατικά διαφέρουν. Στο γηρασμένο δείγμα παρατηρείται η ανάπτυξη των κρυσταλλογραφικών συστατικών έλασης και ανακρυστάλλωσης, Taylor (14%) και Q (12%) αντίστοιχα. Αντιθέτως, το διαλυτοποιημένο δείγμα χαρακτηρίζεται από διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστατικά έλασης, κυρίως Copper (15%) και ανακρυστάλλωσης, κυρίως P (10%) και Q (4%). Τα κρυσταλλογραφικά συστατικά ιστού έλασης συνολικά αντιστοιχούν σε 18% για το διαλυτοποιημένο και 22% για το γηρασμένο δείγμα, ενώ, τα κρυσταλλογραφικά συστατικά ιστού ανακρυστάλλωσης συνολικά αντιστοιχούν σε 14% για το διαλυτοποιημένο και 15% για το γηρασμένο δείγμα.



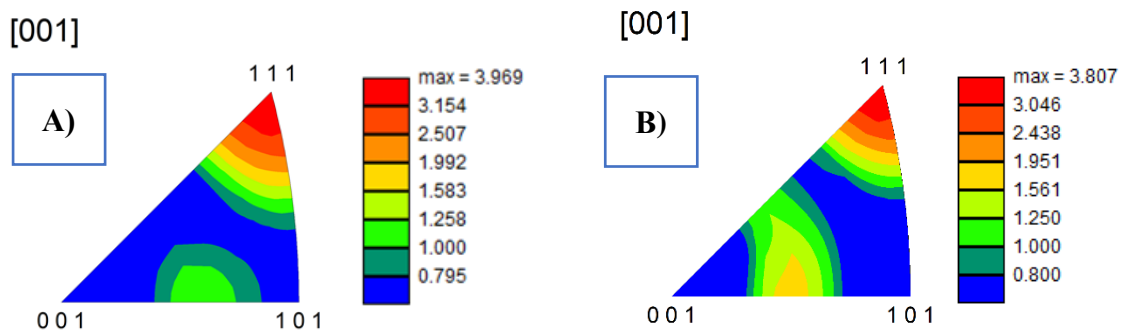
Σχήμα 54. Χάρτης IPF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A (step size 0.6 μm), B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min), (step size 0.5 μm).

Πίνακας 12. Συστατικά Κρυσταλλογραφικού Ιστού Διαλυτοποιημένου και Γηρασμένου (450°C, 480 min) δείγματος.

Διαλυτοποιημένο Δείγμα Α			
Συστατικό Έλασης	(%)	Συστατικό Ανακρυστάλλωσης	(%)
Cu	15	Cube	0
S1	1	P	10
S2	0	Q	4
S3	0	R	0
Taylor	2		
Brass	0		
Goss*	1		
Σύνολο	18		14
Τυχαίος Ιστός			68%

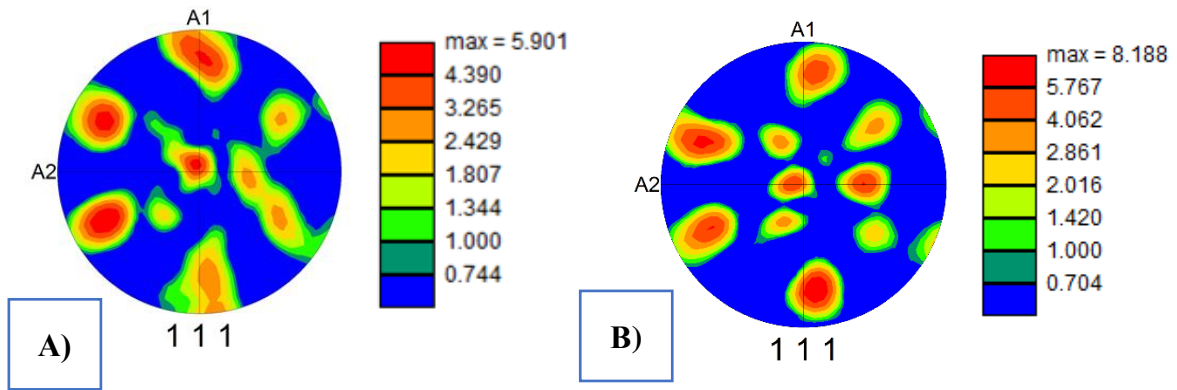
Γηρασμένο Δείγμα (450°C, 480 min)			
Συστατικό Έλασης	(%)	Συστατικό Ανακρυστάλλωσης	(%)
Cu	5	Cube	1
S1	3	P	3
S2	0	Q	12
S3	0	R	0
Taylor	14		
Brass	0		
Goss*	0		
Σύνολο	22		16
Τυχαίος Ιστός			62%

Στα διαγράμματα ανάστροφων πολικών συντεταγμένων (IPF) (Σχήμα 55) παρατηρείται μία γενικότερη τάση προσανατολισμού των κόκκων έτσι ώστε η οικογένεια διευθύνσεων $\langle 111 \rangle$ να βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο της έλασης, Να σημειωθεί ότι η διεύθυνση $[001]$ είναι η διεύθυνση παρατήρησης (κάθετη στο επίπεδο έλασης). Ωστόσο, παρατηρείται και η ύπαρξη της οικογένειας $\langle 102 \rangle$ στο διαλυτοποιημένο δείγμα και της $\langle 205 \rangle$ στο γηρασμένο δείγμα αλλά με χαμηλότερες εντάσεις συγκριτικά με τις $\langle 111 \rangle$. Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι εντάσεις προσανατολισμού στην $\langle 111 \rangle$ και για τα δύο δείγματα ήταν αντίστοιχης τάξης μεγέθους, ωστόσο το γηρασμένο δείγμα απέδιδε μια υψηλότερη τιμή έντασης για τον αντίστοιχο δευτερεύοντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του σε σχέση με το διαλυτοποιημένο δείγμα.



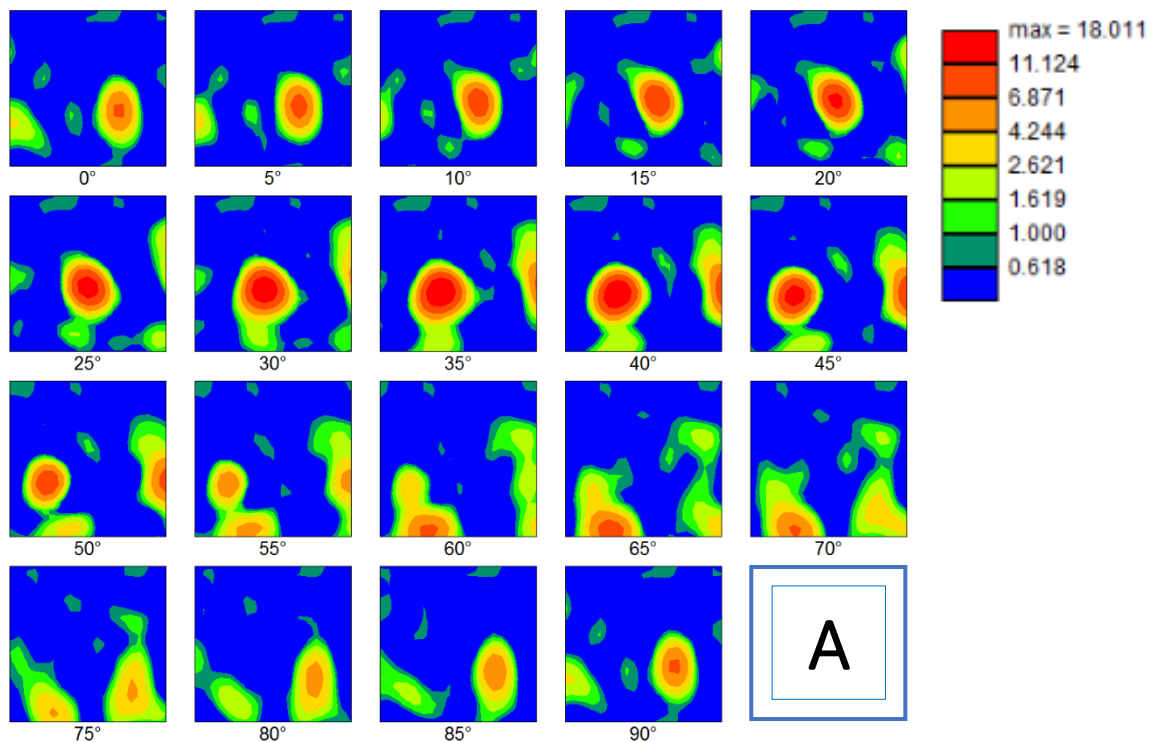
Σχήμα 55. Διαγράμματα IPF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).

Όμοια αποτελέσματα κρυσταλλογραφικών ιστών λαμβάνονται και από την ανάλυση των διαγραμμάτων πολικών συντεταγμένων επιπέδου (111) (Σχήμα 56). Το διαλυτοποιημένο δείγμα, λαμβάνει μέγιστη τιμή έντασης ίση με 5.9 ενώ το γηρασμένο δείγμα 8.2. Συνεπώς, το γηρασμένο δείγμα αποδίδει έναν ελαφρά εντονότερο κρυσταλλογραφικό ιστό. Τέλος, παρατηρείται πως οι συγκεκριμένες μορφολογίες των διαγραμμάτων πολικών συντεταγμένων, δεν μπόρεσαν να αντιστοιχηθούν σε κάποια ανάλογη μορφολογία έλασης ή ανακρυστάλλωσης προτυποποιημένου κρυσταλλογραφικού ιστού εδροκεντρωμένων μετάλλων, π.χ: Copper ή Cube κρυσταλλογραφικού ιστού.

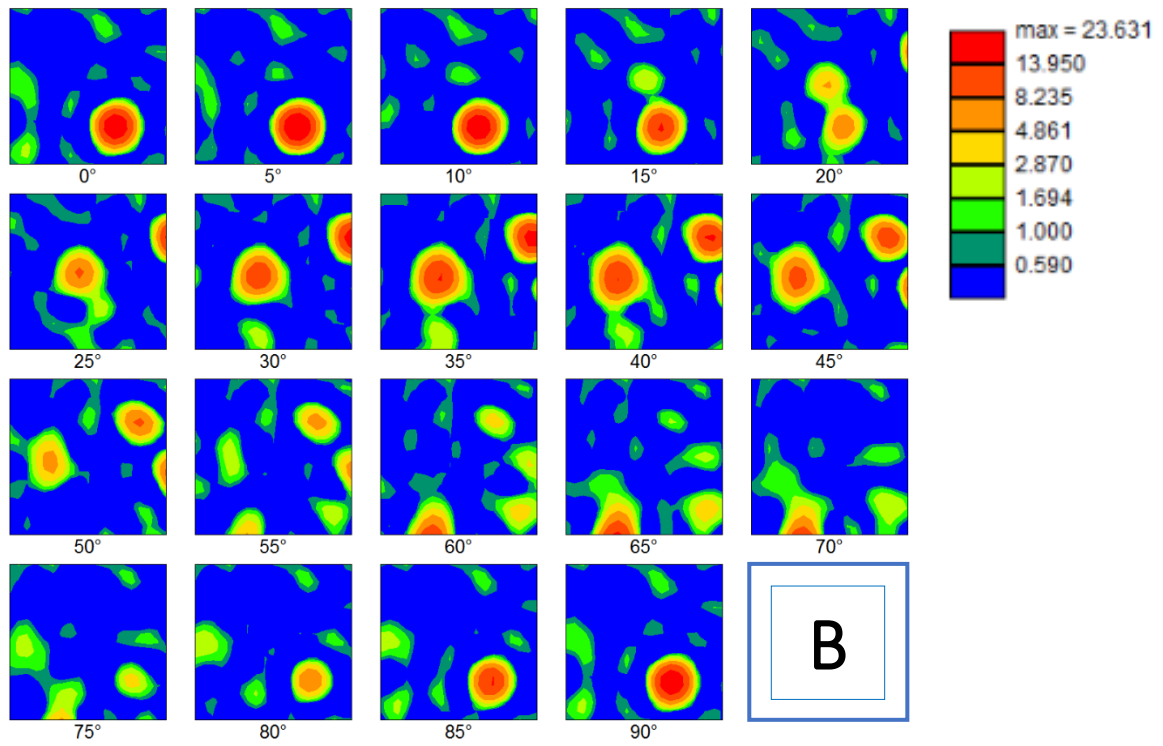


Σχήμα 56. Διαγράμματα PF A) Διαλυτοποιημένο Δείγμα A, B) Δείγμα Γήρανσης (450°C, 480 min).

Στο σχήμα 57 παρατηρείται και πάλι αδυναμία ταύτισης οποιασδήποτε από τις λαμβανόμενες αποκρίσεις συγκεκριμένων γωνιών προβολής στο διάστημα Euler με κάποιο από τα γνωστά συστήματα, γεγονός που υποστηρίζει και τα προηγούμενα ευρήματα. Ωστόσο, και πάλι παρατηρείται η ανάπτυξη ελαφρώς ισχυρότερου (λιγότερο τυχαίου) ιστού στην περίπτωση του γηρασμένου δείγματος.



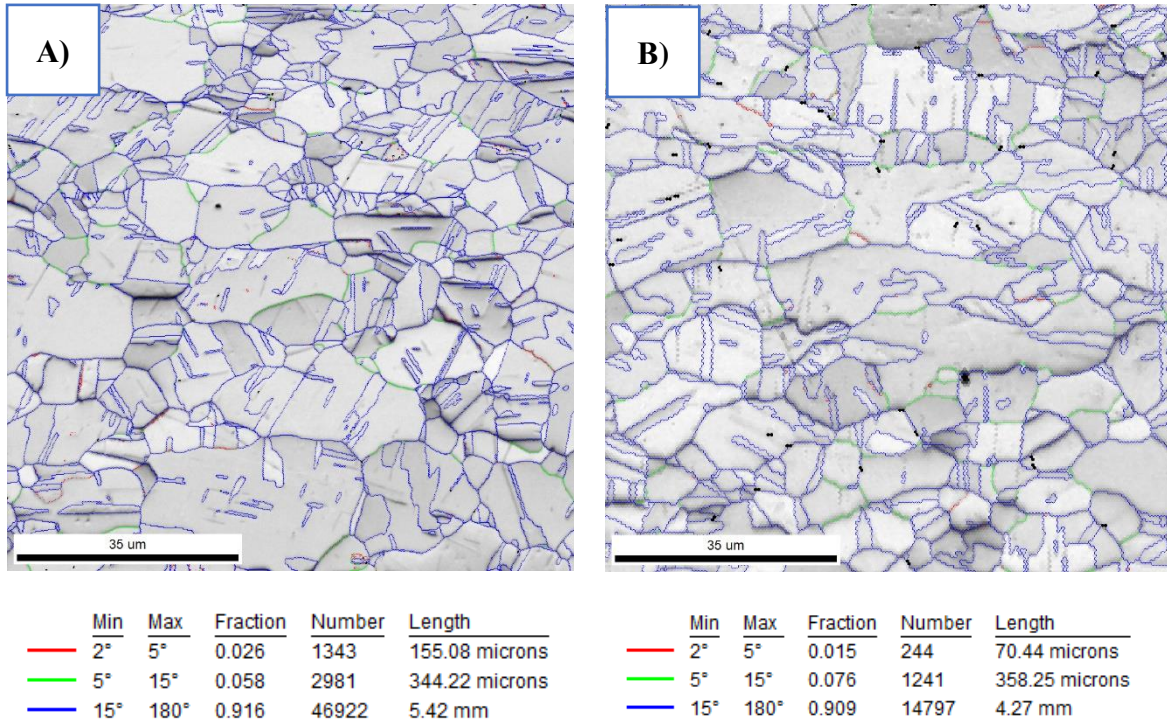
Σχήμα 57. Χάρτες Orientation Distribution Function (ODF Maps) A) Διαλυτοποιημένο δείγμα A, B) Γηρασμένο (450°C, 480 min) δείγμα.



Συνέχεια Σχήμα 57.

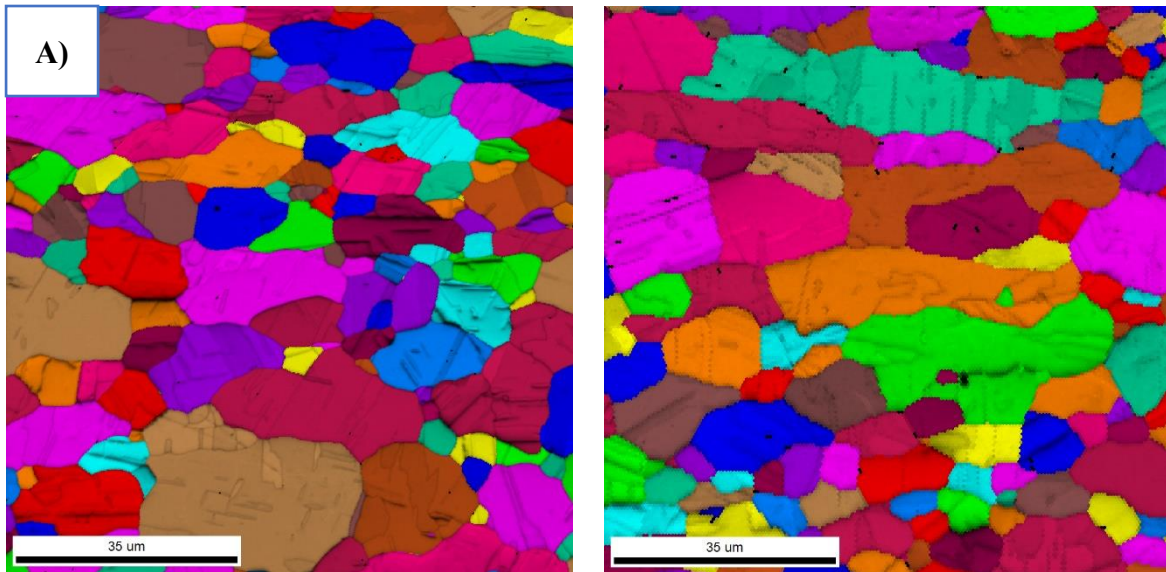
Σύγκριση Κάθετων και Παράλληλων Τομών Δειγμάτων Γήρανσης (Peak Aged)

Στο σχήμα 58 (συνθήκες γήρανσης 450°C, 480 min) παρατηρούνται και στις δύο περιπτώσεις όμοιες κατανομές ορίων κόκκων διαστημάτων γωνίας, σύμφωνα με το αντίστοιχο υπόμνημα, όπου τα όρια υψηλών τιμών γωνίας ($15^\circ < \theta < 180^\circ$) συνθέτουν το μεγαλύτερο ποσοστό (>90%).

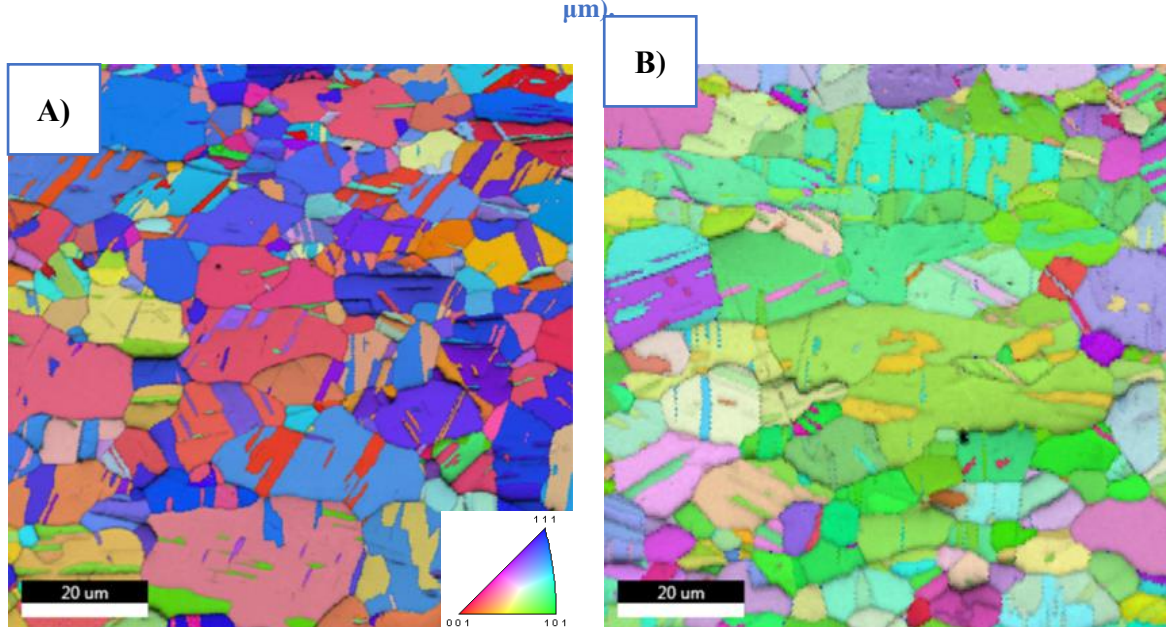


Σχήμα 58. Συνδυαστικοί Χάρτες IQ + Προσανατολισμού Κόκκων (Misorientation Maps) A) Κάθετη Τομή (step size 0.2 μm), B) Παράλληλη Τομή (step size 0.5 μm).

Παρατηρείται όμοιο μέγεθος κόκκων και στις δύο περιπτώσεις (Σχήμα 59) όπως είναι αναμενόμενο καθώς και η ύπαρξη ορισμένης κατευθυντικότητας των κόκκων, ιδιαίτερα στην περίπτωση της παράλληλης τομής. Το μέσο μέγεθος κόκκων υπολογίζεται ~7-8 μm και στις δύο περιπτώσεις. Αναφορικά με το σχήμα 60, παρατηρείται μία σημαντική διαφορά ως προς το γενικότερο προσανατολισμό των κόκκων, γεγονός αναμενόμενο εφόσον τα δεδομένα δεν έχουν υποστεί τη σχετική επεξεργασία. Σε περίπτωση κατάλληλης περιστροφής των δεδομένων λαμβάνονται ταυτόσημα αποτελέσματα ως προς την κάθετη και την παράλληλη τομή, όμοια με του σχήματος 55B. Μέσω της χρήσης χάρτη IQ παρέχεται η δυνατότητα για τη σχετική παρατήρηση του σχηματιζόμενου ανάγλυφου, καθώς και των σχέσεων κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού διδυμίων – μήτρας με μεγαλύτερη ακρίβεια.

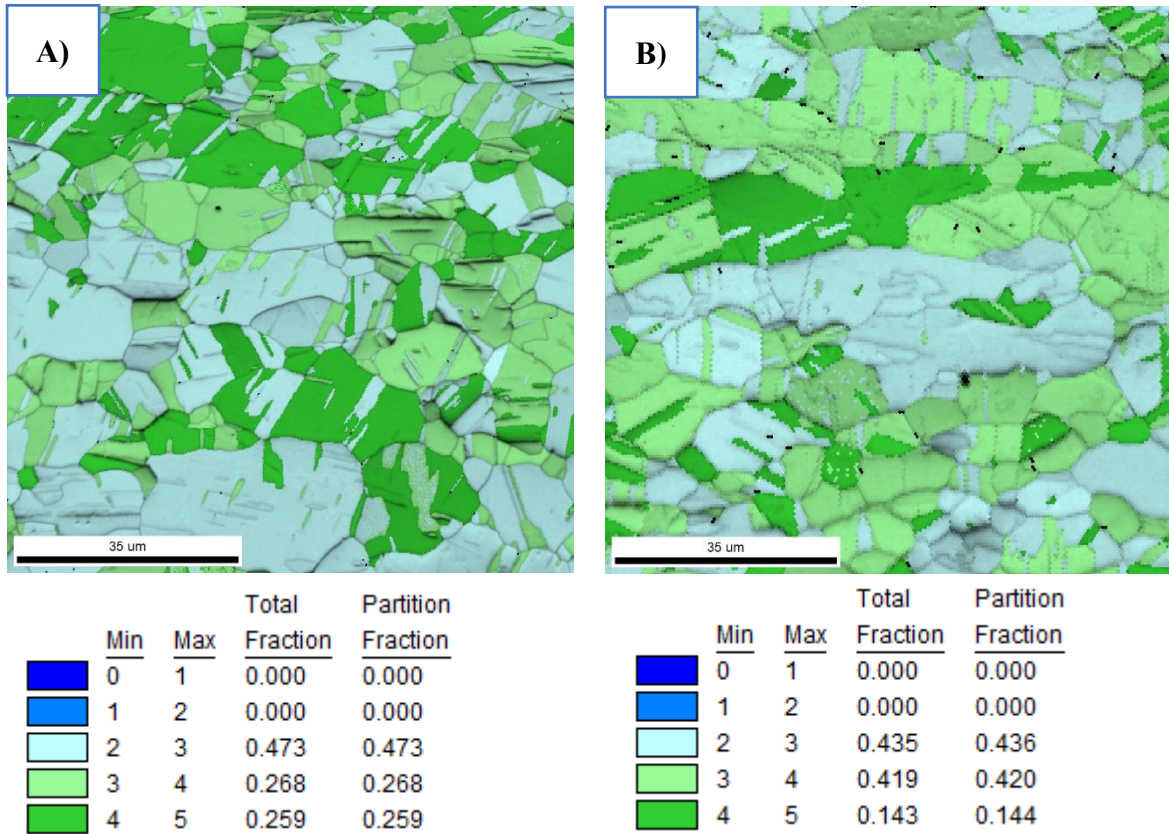


Σχήμα 59. Χάρτες UGC + IQ A) Κάθετη Τομή (step size 0.2 μm), B) Παράλληλη Τομή (step size 0.5 μm).



Σχήμα 60. Χάρτες IPF + IQ A) Κάθετη Τομή (step size 0.2 μm), B) Παράλληλη Τομή (step size 0.5 μm).

Και στις δύο περιπτώσεις του σχήματος 61, οι λαμβανόμενοι παράγοντες Taylor ως προς τα όρια του συνόλου τιμών τους είναι ίδιας τάξης μεγέθους. Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις το 47% και 44% των παραγόντων Taylor των δειγμάτων A και B αντίστοιχα κυμαίνεται στην περιοχή 2-3. Ωστόσο, ενώ το δείγμα B αποδίδει παράγοντες Taylor μεταξύ των τιμών 3-4 σε ποσοστό 42%, το δείγμα A αποδίδει μόλις 27%. Τέλος, το δείγμα A αποδίδει παράγοντες Taylor υψηλής έντασης (4-5) σε ποσοστό 26%, ενώ το δείγμα B σε πολύ μικρότερο ποσοστό ήτοι 14%. Συνεπώς, αναμένεται η ανάπτυξη ισχυρότερων διατμησιακών τάσεων κατά τη φόρτιση στην περίπτωση του δείγματος A.



Σχήμα 61. Χάρτες TF + IQ A) Κάθετη Τομή (step size 0.2 μm), B) Παράλληλη Τομή (step size 0.5 μm).

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τόσο οι χάρτες προσανατολισμού κόκκων όσο και οι χάρτες παραγόντων Taylor, καθώς η εξαγωγή τους στηρίζεται στην ανάλυση παραγόντων δομών sub-grain (sub-grain structures), των οποίων το μέγεθος τείνει συχνά στα 50-100 nm. Συνεπώς, προκειμένου να εξαχθούν ακριβή αποτελέσματα κατά τη συγκεκριμένη ανάλυση απαιτείται η αξιοποίηση step size ίσο ή χαμηλότερο από 100 nm προκειμένου να γίνει αποτελεσματική ανάλυση των δομών αυτών.

Κεφάλαιο 6 – Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

6.1 Διαλυτοποίηση

Τα εξαγόμενα αποτελέσματα από τη θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης καταδεικνύουν την άμεση σχέση της διαδικασίας αυτής με το μέσο μέγεθος κόκκων καθώς και το πλήθος των σωματιδίων της μικροδομής του προϊόντος διαλυτοποίησης συσχετίζοντας τα λοιπά παρατηρούμενα φαινόμενα με τις δύο παραπάνω παραμέτρους.

Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε η προοδευτική αύξηση του μεγέθους κόκκων συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης (Σχήμα 26), γεγονός που υποστηρίζεται από τη θεωρία διάχυσης (48). Συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος χρόνος έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, δίνει το χρόνο για να λάβουν χώρα φαινόμενα διάχυσης αποσκοπώντας στην όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση της ενέργειας του μελετώμενου συστήματος. Η μείωση της ενέργειας λοιπόν, δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω πολλαπλών μηχανισμών εκ των οποίων, στο παρόν σύστημα ο κύριος είναι η αύξηση του μέσου μεγέθους κόκκων. Επιπλέον, εξαιτίας της πρόσδοσης υψηλής ενέργειας στο σύστημα παρατηρείται και το φαινόμενο της σφαιροποίησης των σωματιδίων (Σχήμα 27) που υφίστανται στη μικροδομή για υψηλότερους χρόνους παραμονής σε θερμοκρασία διαλυτοποίησης. Το φαινόμενο της σφαιροποίησης των σωματιδίων επίσης αποσκοπεί στη μείωση της ενέργειας του συστήματος κατ' αντιστοιχία με το φαινόμενο της μεγέθυνσης των κόκκων μέσω της μείωσης της επιφανειακής ενέργειας του συστήματος σύμφωνα με τη θεωρία του Gibbs (60). Συνεπώς, αναφερόμαστε σε μικροδομές με αυξανόμενο μέγεθος κόκκων, μειούμενη πυκνότητα διαταραχών, πλήρως ανακρυσταλλωμένης μικροδομής και χαμηλότερης πυκνότητας σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί πως, κατά την ανάλυση των δειγμάτων με EBSD (Σχήμα 36) παρατηρήθηκε η ύπαρξη περιορισμένου βαθμού κατευθυντικότητας στο δείγμα με το χαμηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης ο οποίος πιθανότατα αποδίδεται στην κατακρήμνιση σωματιδίων σε όρια κόκκων υψηλής γωνίας με αποτέλεσμα την επιμήκυνση των κόκκων κατά τη φορά της έλασης (39).

Η σχετική μείωση του πλήθους των σωματιδίων της μικροδομής φαίνεται από τη σχετική μείωση της αγωγιμότητας του συστήματος (Σχήμα 19). Καθώς η ύπαρξη κραματικών στοιχείων διαλελυμένων στο κρυσταλλογραφικό πλέγμα επιφέρει αντίστοιχες παραμορφώσεις, υφίσταται αύξηση των σχετικών σκεδάσεων των ηλεκτρονίων κατά την αγωγή τους μέσω της μήτρας με αποτέλεσμα την απόδοση χαμηλότερης τιμής

αγωγιμότητας. Ωστόσο, όταν τα κραματικά στοιχεία κατακρημνίζονται από τη μήτρα και σχηματίζουν σωματίδια, διευκολύνεται η σχετική μετακίνηση των ηλεκτρονίων μέσω της μήτρας και κατ' επέκταση παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας του συστήματος (81). Συνεπώς, για αυξημένους χρόνους διαλυτοποίησης, θα έπρεπε να παρατηρείται και μία σχετική μείωση της αγωγιμότητας. Ωστόσο, καθώς άλλη μία παράμετρος που επηρεάζει την αγωγιμότητα του συστήματος είναι και η ύπαρξη ορίων κόκκων, παρατηρείται γενικώς πως μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων αποδίδουν υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας. Τα δύο αυτά φαινόμενα συνδυάζονται στο παρόν σύστημα με αποτέλεσμα για μικρούς χρόνους διαλυτοποίησης να λαμβάνονται συγκριτικά υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας. Ωστόσο, στην περίπτωση μέγιστου χρόνου διαλυτοποίησης, η σχετική αύξηση της αγωγιμότητας συνδέεται άμεσα με το σημαντικά μεγάλο μέγεθος κόκκων στη συγκεκριμένη περίπτωση παρά το μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης των σωματιδίων. Είναι σημαντικό να επισημανθεί πως παρατηρήθηκε η ύπαρξη σωματιδίων για όλο το εύρος χρόνων διαλυτοποίησης και συνεπώς δεν επετεύχθη καθολική διαλυτοποίηση των σωματιδίων ακόμη και για υψηλούς χρόνους έκθεσης. Επιπροσθέτως, αξίζει να επισημανθεί πως για υψηλούς χρόνους διαλυτοποίησης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συσσώρευση κραματικών στοιχείων εντός του στερεού διαλύματος και συνεπώς υψηλότερος βαθμός κορεσμού σε σχέση με δείγματα χαμηλότερων χρόνων διαλυτοποίησης. Έτσι, σε περίπτωση υποβολής του συστήματος σε αργή απόψυξη, τα δείγματα υψηλών χρόνων διαλυτοποίησης αναμένεται να επιδεικνύουν ταχύτερη κινητική κατακρήμνισης σωματιδίων καθώς θα χαρακτηρίζονται από υψηλότερο βαθμό υπερκορεσμού. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι για το συγκεκριμένο κραματικό σύστημα και συνθήκες διαλυτοποίησης, το πλήθος των σωματιδίων, αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα από το μέσο μέγεθος κόκκων αναφορικά με τις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας που επιτυγχάνονται.

Ως προς τη φύση των σωματιδίων, σύμφωνα με τα προκαταρκτικά αποτελέσματα του EDS (Σχήματα 28-35) φαίνεται η ύπαρξη τουλάχιστον δύο τύπων σωματιδίων στην περίπτωση του δείγματος με το χαμηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης, χημικής σύστασης Ni_3Si_2 και NiSi_2 , ενώ στην περίπτωση του δείγματος με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης μόνο Ni_3Si_2 και μάλιστα όπως προαναφέρθηκε, σφαιροποιημένα χωρίς όμως να παρατηρείται κάποια σημαντική μεγέθυνσή τους. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ίσως τη διαφορετική σειρά διαλυτοποίησης των σωματιδίων κατά τη σχετική θερμική κατεργασία. Επίσης, είναι σημαντικό να τονιστεί πως, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της

σχετικής ανάλυσης, δε βρέθηκαν σωματίδια Ni_2Si που θεωρούνται και τα θερμοδυναμικά σταθερότερα. Επιπλέον, παρόλο που στη μικροδομή υπήρχαν και σωματίδια σημαντικά μικρότερου μεγέθους, τα σωματίδια που ταυτοποιήθηκαν με EDS ήταν μεγέθους σημαντικά μεγαλύτερου (~500 nm) από αυτού που περιγράφεται στη βιβλιογραφία (10-50 nm) ενώ και η ίδια διαδικασία ταυτοποίησης εμπεριέχει υψηλό παράγοντα σφάλματος εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων αυτών. Για το χαρακτηρισμό τους έγινε μάλιστα και προσπάθεια με περίθλαση ακτίνων X (Σχήμα 42) χωρίς όμως να επιτευχθεί η ταυτοποίησή τους εξαιτίας του μεγέθους τους και του πιθανότατα μικρού κλάσματος όγκου τους.

Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, παρατηρείται η σταδιακή μείωσή τους συναρτήσει του χρόνου διαλυτοποίησης γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη σημαντική μεγέθυνση των κόκκων και δευτερογενώς στη μείωση του πλήθους των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, δείγματα χαμηλότερων χρόνων διαλυτοποίησης απέδωσαν υψηλότερες τιμές ορίου διαρροής (YS) και μέγιστης εφελκυστικής αντοχής (UTS) (Σχήμα 20) καθώς και χαμηλότερους λόγους UTS/YS (Σχήμα 23). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα υψηλότερων χρόνων διαλυτοποίησης χαρακτηρίζονται από υψηλότερο ρυθμό εργοσκήρυνσης (Σχήμα 22). Ωστόσο, παρόλο που τα δείγματα υψηλών χρόνων διαλυτοποίησης χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ολκιμότητα σε σχέση με τα δείγματα χαμηλών χρόνων διαλυτοποίησης, παρατηρείται ότι για σχετικά χαμηλούς ενδιάμεσους χρόνους διαλυτοποίησης λαμβάνονται υψηλότερες τιμές A_g και A_{50} σε σχέση με το δείγμα χαμηλότερου χρόνου διαλυτοποίησης (Σχήμα 21). Το γεγονός αυτό, στηρίζεται στο μεγαλύτερο πλήθος σωματιδίων στη μικροδομή τα οποία, σύμφωνα με το μηχανισμό Orowan εμποδίζουν τη μετακίνηση των διαταραχών με αποτέλεσμα την ήπια μείωση της ολκιμότητας, την αύξηση του ορίου διαρροής και της μέγιστης εφελκυστικής αντοχής. Φυσικά το φαινόμενο αυτό δεν προκαλεί τόσο σημαντική μείωση της ολκιμότητας σε σχέση με την αυξημένη μεγέθυνση των κόκκων που παρατηρήθηκε για μεγάλους χρόνους διαλυτοποίησης. Συνεπώς, κυρίαρχη παράμετρος στη διαμόρφωση των τελικών τιμών μηχανικών ιδιοτήτων αποτελεί το μέγεθος κόκκων και έπειτα το πλήθος των σωματιδίων. Τα συμπεράσματα αυτά ερμηνεύουν και τη συνεπακόλουθη βέλτιστη συμπεριφορά του δείγματος με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, αναφορικά με τις δοκιμές κάμψης (Σχήμα 25).

Κατ' αντιστοιχία, τα παραπάνω συμπεράσματα υποστηρίζουν και τα σχετικά αποτελέσματα αναφορικά με το μηχανισμό θραύσης του παρόντος συστήματος. Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής επηρεάζουν σημαντικά το μηχανισμό θραύσης. Η σχετική

ανάλυση της επιφάνειας θραύσης των δοκιμίων (Σχήματα 40-41) με τον υψηλότερο και χαμηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης απέδωσε γενικά έναν όλκιμο μηχανισμό για όλο το εύρος των χρόνων διαλυτοποίησης ο οποίος στηρίζεται στη συνένωση μικροοπών (micronoid coalescence). Η πυρήνωση μικρο-θυλάκων, που προέκυψαν κυρίως κατά το σχηματισμό οπών, λαμβάνει χώρα συνήθως στο κέντρο του υλικού όπου οι σχετικές υδροστατικές πιέσεις είναι οι μέγιστες (82). Καθώς προχωρά η παραμόρφωση, το μη θραυσμένο υλικό δημιουργεί ινώδεις σχηματισμούς μεταξύ των αναπτυσσόμενων οπών οι οποίες τελικώς συνενώνονται οδηγώντας στην τελική θραύση του υλικού, δημιουργώντας παράλληλα δευτερογενείς μικρο-θύλακες αποδίδοντας εν τέλει μία τυχαία κατανομή θυλάκων επί της επιφάνειας θραύσης. Μάλιστα, μεταξύ των οπών παρατηρείται συνήθως και η εντοπισμένη ανάπτυξη ραβδώσεων διάτμησης. Η διασπορά του μέσου μεγέθους μικρο-θυλάκων βασίζεται στη σχετική εξασκούμενη τάση και στο ρυθμό ανάπτυξής τους, παράγοντες που επηρεάζονται αφενός από τα χαρακτηριστικά της μικροδομής, καθώς και από τη σχετική συμπεριφορά κατά την παραμόρφωση (83). Συνεπώς, το μικρότερο μέγεθος του μεγέθους, βάθους και πλήθους των μικρο-θυλάκων στο δείγμα με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης, υποδεικνύει το μικρότερο δυναμικό παραμόρφωσης, δηλαδή την περιορισμένη παραμόρφωση έπειτα από τη φάση της ομοιόμορφης πλαστικής παραμόρφωσης που παρατηρήθηκε και κατά τη διενέργεια των δοκιμών εφελκυσμού. Άμεσο αποτέλεσμα του παραπάνω μηχανισμού είναι η απορρόφηση χαμηλότερης ενέργειας παραμόρφωσης στην περίπτωση του δείγματος με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης. Το φαινόμενο αυτό υποστηρίζει και η ύπαρξη πολλαπλών ραβδώσεων διάτμησης, καθώς και η υψηλή κατευθυντικότητα των μικρο-θυλάκων που καταδεικνύουν την περιορισμένη ικανότητα του δείγματος για παραμόρφωση έπειτα την επίτευξη μέγιστου φορτίου (84). Συνεπώς, η σημαντική μείωση στην ολκιμότητα του δείγματος με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης, αποδίδεται πιθανώς στο μεγάλο μέγεθος κόκκων.

Αναφορικά με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του δείγματος με τον υψηλότερο και το χαμηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη του κρυσταλλογραφικού ιστού ανακρυστάλλωσης σε εδροκεντρωμένα μέταλλα όπως η μεγέθυνση των κόκκων, η προϋπάρχουσα πυκνότητα διαταραχών και κρυσταλλογραφικού ιστού κατά την έλαση, καθώς και η καθαρότητα της μήτρας σε κραματικά στοιχεία. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του χαλκού και των κραμάτων του, παρόλο που ο συνήθης κρυσταλλογραφικός ιστός ανακρυστάλλωσης που παρατηρείται είναι ισχυρά κυβικός

{001}<100>, η ύπαρξη κραματικών στοιχείων όπως το Al, Be, Cd, Mg, Ni, P, Sb, Sn και Zn επηρεάζει ή και εξαλείφει πλήρως έναν ισχυρό κυβικό κρυσταλλογραφικό ιστό ανακρυστάλλωσης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην παραμόρφωση του αρχικού κρυσταλλογραφικού ιστού έλασης εξαιτίας της μείωσης της ενέργειας σφαλμάτων επιστοίβασης μέσω της προσθήκης των προαναφερθέντων κραματικών στοιχείων (39). Ωστόσο, αν και τα διαλυτοποιημένα δείγματα περιέχουν σχετικά υψηλά ποσοστά ορισμένων από τα παραπάνω κραματικά στοιχεία, η εκτεταμένη έκθεση του υλικού σε συνθήκες διαλυτοποίησης και η συνεπακόλουθη μεγέθυνση των κόκκων της μικροδομής του οδήγησαν στην ανάπτυξη κρυσταλλογραφικού ιστού. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ενός λιγότερο τυχαίου κρυσταλλογραφικού ιστού (Σχήματα 37-39, Πίνακας 7) με υψηλό ποσοστό κρυσταλλογραφικών συστατικών ανακρυστάλλωσης στο δείγμα με τον υψηλότερο χρόνο διαλυτοποίησης, σε αντίθεση με το δείγμα με το χαμηλότερο, όπου παρατηρήθηκε σημαντικά υψηλότερος βαθμός τυχειότητας ως προς τον κρυσταλλογραφικό ιστό.

Συνοψίζοντας λοιπόν τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται πως μικρότεροι χρόνοι διαλυτοποίησης αποδίδουν ένα λεπτόκοκκο προϊόν ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων και υψηλότερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμπίπτει στα όρια που θεσπίστηκαν από τον παραγωγό του υλικού.

6.2 Γήρανση

Η επιλογή των θερμοκρασιών 450°C, 500°C και 550°C για χρόνους γήρανσης από 15 – 480 λεπτά (Πίνακας 5) απέδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα αναφορικά με τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του δεδομένου προϊόντος κατηγορίας διαλυτοποίησης Α κράματος CuNiSi σε συνθήκες γήρανσης.

Αρχικά, είναι σημαντικό να τονιστεί ο σημαντικός ρόλος της θερμοκρασίας αναφορικά με την κινητική της γήρανσης στο συγκεκριμένο κραματικό σύστημα, καθώς και ως προς τις λαμβανόμενες ιδιότητες στην εκάστοτε περίπτωση. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι, ενώ για το μέγιστο χρόνο γήρανσης σε θερμοκρασία 450°C το υλικό βρισκόταν ακόμα σε φάση υπογήρανσης “under aging”, η συνθήκη μέγιστης γήρανσης επετεύχθη για χρόνο γήρανσης ~45 λεπτών σε θερμοκρασία 500°C, ενώ στην περίπτωση των 550°C το σύστημα, ήδη από το χρόνο των 15 λεπτών είχε περάσει στη φάση της υπεργήρανσης (Πίνακας 11).

Αναφορικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 43), παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός μεταβολής αυτής υφίσταται γενικότερη μείωση συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για συγκεκριμένο χρόνο γήρανσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σταδιακή μείωση του βαθμού υπερκορεσμού της μήτρας εξαιτίας της κατακρήμνισης των κραματικών στοιχείων σχηματίζοντας σχετικά κατακρημνίσματα. Έτσι, έπειτα από ορισμένο χρονικό διάστημα επέρχεται ισορροπία στο σύστημα και κατ' επέκταση παύει η αύξηση της αγωγιμότητας. Ωστόσο, καθώς η κινητική κατακρήμνισης των σωματιδίων επιταχύνεται σημαντικά συναρτήσει της θερμοκρασίας, η επίτευξη της μέγιστης αγωγιμότητας επίσης επιταχύνεται. Συνεπώς για υψηλότερες θερμοκρασίες αναμένεται και η ταχύτερη ανάπτυξη της αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, γεγονός που παρατηρείται ιδιαίτερα μεταξύ των θερμοκρασιών 450°C και 500°C. Εντούτοις, αυτή η σημαντική μεταβολή δεν παρατηρείται μεταξύ των 500°C και 550°C. Το φαινόμενο αυτό πιθανώς να ερμηνεύεται μέσω του πλήθους των σωματιδίων καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (42), στην περίπτωση γήρανσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα σχηματιζόμενα κατακρημνίσματα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο μέγεθος και μικρότερο πλήθος σε σχέση με τα κατακρημνίσματα που προκύπτουν κατά τη γήρανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ η θέση κατακρήμνισής τους δεν είναι απαραίτητα μόνο σε ενεργειακά αναβαθμισμένες περιοχές. Επιπλέον αναμένεται η επίτευξη μέγιστης αγωγιμότητας στην περίπτωση εκτεταμένης υπεργήρανσης στη χαμηλότερη θερμοκρασία καθώς, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία (7), παραμένει μικρότερη ποσότητα κραματικών στοιχείων διαλελυμένη εντός της μήτρας με αποτέλεσμα τη συνεπακόλουθη βελτίωση της αγωγιμότητας. Επιπροσθέτως,

σημαντικό παράγοντα ως προς την αγωγιμότητα αποτελεί και το πλήθος των σωματιδίων πέραν του βαθμού κατακρήμνισης των κραματικών στοιχείων. Συνεπώς, στην προκειμένη περίπτωση τα δύο αυτά φαινόμενα πιθανώς να αλληλοαναιρούνται αποδίδοντας κατ' επέκταση όμοιους ρυθμούς μεταβολής της αγωγιμότητας για τα δείγματα γηρασμένα στους 500°C και 550°C.

Επιπροσθέτως, χαμηλότερη θερμοκρασία γήρανσης αποδίδει, σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης, υψηλότερες τιμές ορίου διαρροής και μέγιστης εφελκυστικής αντοχής (Πίνακας 8, Σχήματα 44-45). Το φαινόμενο αυτό στηρίζεται στη μορφολογία των κατακρημνισμάτων. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων εξαρτώνται άμεσα από τη θερμοκρασία γήρανσης με αποτέλεσμα οι βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες να επιτυγχάνονται για χαμηλές θερμοκρασίες γήρανσης όπου υφίσταται μια μεγαλύτερη διασπορά σωματιδίων μικρότερου μεγέθους. Σύμφωνα λοιπόν με τις παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται ο μηχανισμός σκλήρυνσης Orowan, η εκτεταμένη πρόοδος της γήρανσης (φάση υπεργήρανσης) υπονομεύει το σχετικό φαινόμενο σκλήρυνσης με αποτέλεσμα τα σχετικά κατακρημνίσματα να μην εμποδίζουν πλέον σημαντικά τη μετακίνηση των διαταραχών. Συνεπώς, η σκληρότητα (Σχήμα 47), το όριο διαρροής και η μέγιστη εφελκυστική αντοχή μειώνονται διαρκώς, ενώ το όριο διαρροής επηρεάζεται περισσότερο σε σχέση με τη μέγιστη εφελκυστική αντοχή όπως φαίνεται και στο σχετικό σχήμα όπου απεικονίζεται ο λόγος UTS/YS συναρτήσει του χρόνου γήρανσης (Σχήμα 46). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως για τον ίδιο λόγο, όταν το μέγεθος των κατακρημνισμάτων ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή για ιδιαίτερα εκτεταμένους χρόνους υπεργήρανσης, η ομοιόμορφη παραμόρφωση (Σχήμα 49) και η ολική παραμόρφωση θραύσης (Σχήμα 48) σταδιακά αυξάνονται (Πίνακας 10) (85). Συνεπώς για την επιλογή των ιδανικών συνθηκών γήρανσης, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, προτείνεται η αξιοποίηση χαμηλής θερμοκρασίας ενδιάμεσης των 450°C - 500°C με χρόνο γήρανσης μεταξύ των 45 και 480 λεπτών προκειμένου η διαδικασία να είναι βιομηχανικά βιώσιμη από οικονομικής απόψεως.

Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής (Σχήμα 51) πρέπει να σημειωθεί ότι το μέσο μέγεθος κόκκων δεν εμφάνισε κάποια σημαντική μεταβολή για όλο το φάσμα των συνθηκών γήρανσης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η μέγιστη θερμοκρασία γήρανσης βρίσκεται σημαντικά κάτω της θερμοκρασίας μεγέθυνσης των κόκκων με αποτέλεσμα η κινητική των σχετικών φαινομένων διάχυσης να είναι σημαντικά πιο αργή από την απαιτούμενη για την επίτευξη σημαντικών αποτελεσμάτων. Όπως και στα

διαλυτοποιημένα δείγματα, έτσι και στην περίπτωση των γηρασμένων δειγμάτων τα υπάρχοντα σωματίδια ήταν μικρού μεγέθους, συνεπώς δεν έγινε απόπειρα χαρακτηρισμού τους με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Όσον αφορά τις επιφάνειες κάμψης (Σχήμα 50, Πίνακας 11) παρατηρήθηκαν ορισμένα ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η επιφάνεια κάμψης των γηρασμένων δειγμάτων στους 450°C υποβαθμίζεται συναρτήσει του χρόνου γήρανσης. Στην περίπτωση των 500°C, το φαινόμενο αυτό κορυφώνεται άμεσα και υποχωρεί σταδιακά συναρτήσει του χρόνου γήρανσης. Τέλος, στην περίπτωση των 550°C, το φαινόμενο υποχωρεί ταχύτατα με αποτέλεσμα, στο μέγιστο χρόνο γήρανσης η επιφάνεια κάμψης να τείνει προς την αντίστοιχη των δειγμάτων διαλυτοποιημένης κατάστασης. Συνεπώς, εφόσον το φαινόμενο υποχωρεί κατά την πρόοδο της υπεργήρανσης σχετίζεται άμεσα με το φαινόμενο της μεγέθυνσης των σωματιδίων και τη σχετική αύξηση της ολκιμότητας αποδίδοντας κατ' επέκταση καλύτερα αποτελέσματα ως προς την ποιότητα της επιφάνειας κάμψης. Ωστόσο, παρατηρήθηκε και μία επιπλέον σημαντική διαφορά. Στις δοκιμές κάμψης που έγιναν παράλληλα και κάθετα στη διεύθυνση της έλασης παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ως προς τις λαμβανόμενες επιφάνειες κάμψης. Συγκεκριμένα, ενώ αναμενόταν τα δείγματα των οποίων η διεύθυνση έλασης ήταν παράλληλη της επιφάνειας κάμψης να αποδώσουν υποδεέστερη ποιότητα επιφάνειας κάμψης, τα κάθετα δείγματα απέδωσαν σημαντικά πιο αλλοιωμένες επιφάνειες. Η διαφορά μάλιστα ως προς την ποιότητα των επιφανειών κορυφώθηκε στις περιπτώσεις μέγιστης γήρανσης γεγονός που παρατηρήθηκε με μεθόδους οπτικής μικροσκοπίας (Σχήμα 52). Στην περίπτωση των παράλληλων δειγμάτων παρατηρείται η έναυση φαινομένων ρηγμάτωσης στη θλιβόμενη ίνα ενώ στην περιοχή εφελκυσμού δεν παρατηρείται αντίστοιχο φαινόμενο. Αντιθέτως, στην περίπτωση του κάθετου δείγματος η ρηγμάτωση είναι εκτεταμένη σε τέτοιο βαθμό όπου το υλικό τείνει στην καθολική του θραύση. Συγκρίνοντας την εφελκυσόμενη με τη θλιβόμενη ίνα, το φαινόμενο στην πρώτη κατάσταση είναι σημαντικά εντονότερο. Συγκρίνοντας τα κάθετα με τα παράλληλα δείγματα, είναι ξεκάθαρο πως το φαινόμενο είναι σημαντικά πιο εκτεταμένο στην περίπτωση των κάθετων δειγμάτων οδηγώντας το υλικό σε αστοχία. Το φαινόμενο φάνηκε να υποχωρεί συναρτήσει της προόδου της γήρανσης στην περίπτωση των 550°C. Αυτή η σταδιακή άμβλυνση του φαινομένου συναρτήσει του χρόνου γήρανσης δύναται να υποδεικνύει την πιθανή συσχέτισή του με το πλήθος, τη σταθεροποίηση, την κατανομή, τη θέση ή και τον τύπο των κατακρημνισμάτων που σχηματίζονται στη μικροδομή. Ωστόσο, εξαιτίας του μικρού

μεγέθους των σωματιδίων σχετική μελέτη δε μπορούσε να πραγματοποιηθεί λόγω ανεπάρκειας του διαθέσιμου εξοπλισμού.

Συνεπώς έγινε μία εναλλακτική υπόθεση όπου το σχετικό φαινόμενο της υπονόμησης της επιδεκτικότητας διαμόρφωσης θα μπορούσε να συνδέεται με την ανάπτυξη υψηλότερων παραγόντων Taylor (Σχήμα 61) στο κάθετο σε σχέση με το παράλληλο δείγμα υποδεικνύοντας τη συσσώρευση υψηλότερων τάσεων κατά τη φόρτιση, οδηγώντας σε σχετική αστοχία κατά την υποβολή του δείγματος σε κάμψη (39). Τέλος παρατηρήθηκε και μία σχετική ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού κατά την πρόοδο της γήρανσης (Σχήμα 54-57, Πίνακας 12), καθώς το δείγμα μέγιστης γήρανσης 450°C (480 min) απέδωσε χαμηλότερο βαθμό τυχαιότητας κρυσταλλογραφικού ιστού σε σχέση με το διαλυτοποιημένο δείγμα από 68% σε 62% (Πίνακας 13).

Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα

7.1 Διαλυτοποίηση

Αναφορικά με τις συνθήκες **διαλυτοποίησης** παρατηρήθηκε ότι:

1. Χαμηλότερος χρόνος διαλυτοποίησης οδηγεί σε:
 - υψηλές μηχανικές ιδιότητες:
 - i. Μέγιστη Εφελκυστική Αντοχή 342 MPa,
 - ii. Όριο Διαρροής 153 MPa,
 - iii. Ομοιόμορφη Πλαστική Παραμόρφωση 30%,
 - iv. Παραμόρφωση Θραύσης 35%,
 - καλύτερη συμπεριφορά σε κάμψη,
 - λεπτομερή (8 μm) και πλήρως ανακρυσταλλωμένη μικροδομή,
 - μεγαλύτερο πλήθος πολλαπλών τύπων σωματιδίων,
 - υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (23% IACS).

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται συγκρίνοντας τις μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων με το χαμηλότερο (Δείγμα A) και τον υψηλότερο (Δείγμα J) χρόνο διαλυτοποίησης στον πίνακα 13.

2. Η μεγέθυνση των κόκκων κατά τη θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης αποδίδει λιγότερο τυχαίο κρυσταλλογραφικό ιστό.
3. Το πλήθος των σωματιδίων επηρεάζει περισσότερο την αγωγιμότητα σε σχέση με το μέγεθος των κόκκων.
4. Όλο το εύρος των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από όλκιμο μηχανισμό θραύσης ανεξαρτήτως του χρόνου διαλυτοποίησης.
5. Εκτεταμένος χρόνος διαλυτοποίησης οδηγεί στην υποβάθμιση της πλαστικής συμπεριφοράς έπειτα από την επίτευξη μέγιστου φορτίου.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω συμπεράσματα, προτείνεται η αξιοποίηση των χαμηλότερων χρόνων διαλυτοποίησης για την επίτευξη των κατάλληλων ιδιοτήτων σύμφωνα με τις σχετικές προδιαγραφές (<24% IACS, λεπτόκοκκο υλικό).

Πίνακας 13. Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων με το χαμηλότερο (Δείγμα A) και τον υψηλότερο (Δείγμα J) χρόνο διαλυτοποίησης.

Μηχ. Ιδιότητες	Δείγμα A	Δείγμα J
<i>UTS (MPa)</i>	342 MPa	305 MPa
<i>YS (MPa)</i>	153 MPa	90 MPa
<i>Ag (%)</i>	30%	29%
<i>A₅₀ (%)</i>	35%	30%
<i>Σκληρότητα (HV_{0.2})</i>	83 HV _{0.2}	67 HV _{0.2}
<i>Αγωγιμότητα (% IACS)</i>	23.3% IACS	22.3% IACS
<i>Μέγεθος Κόκκων (μm)</i>	8 μm (OM)	63 μm (OM)

7.2 Γήρανση

Αναφορικά με τις συνθήκες γήρανσης παρατηρήθηκε ότι:

1. Ο ρυθμός ανάπτυξης της αγωγιμότητας στην περίπτωση των 500°C είναι υψηλότερος των 450°C. Ωστόσο δεν παρατηρείται αντίστοιχη αυξητική τάση μεταξύ της γήρανσης στους 500°C και αυτής που έλαβε χώρα στους 550°C.
2. Χαμηλότερη θερμοκρασία γήρανσης οδηγεί σε υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης (peak aging) (Πίνακας 14).
3. Το όριο διαρροής επηρεάζεται περισσότερο από τη μέγιστη εφελκυστική αντοχή ως προς το χρόνο γήρανσης.
4. Για εκτεταμένους χρόνους υπεργήρανσης παρατηρείται η αύξηση της ομοιόμορφης παραμόρφωσης και της παραμόρφωσης θραύσης.
5. Δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή του μέσου μεγέθους κόκκων για όλο το φάσμα χρόνων και θερμοκρασιών γήρανσης.
6. Η επιφάνεια κάμψης υποβαθμίζεται μέχρι την κατάσταση μέγιστης γήρανσης ενώ έπειτα βελτιώνεται σταδιακά για μεγάλους χρόνους υπεργήρανσης.
7. Υφίσταται ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού κατά την πρόοδο της θερμικής κατεργασίας γήρανσης (μείωση της τυχαιότητας από 68% σε 62% για γήρανση στους 450°C για 480 min).

Συνεπώς για την επιλογή των ιδανικών συνθηκών γήρανσης, λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, προτείνεται η αξιοποίηση χαμηλής θερμοκρασίας ενδιάμεσης των 450°C - 500°C για χρόνο γήρανσης μεταξύ των 180 και 240 λεπτών προκειμένου η διαδικασία να είναι βιομηχανικά βιώσιμη από οικονομικής απόψεως.

Πίνακας 14. Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων 450°C – 480 λεπτά (τείνει σε κατάσταση μέγιστης γήρανσης), 500°C – 45 λεπτά (κατάσταση μέγιστης γήρανσης) και 550°C – 15 λεπτά (κατάσταση υπεργήρανσης).

Μηχ. Ιδιότητες	450°C – 480 λεπτά	500°C – 45 λεπτά	550°C – 15 λεπτά
<i>UTS (MPa)</i>	670 MPa	657 MPa	587 MPa
<i>YS (MPa)</i>	502 MPa	518 MPa	477 MPa
<i>Ag (%)</i>	16 %	16 %	13 %
<i>A₅₀ (%)</i>	18 %	18 %	16 %
<i>Σκληρότητα (HV_{0.2})</i>	199 HV _{0.2}	192 HV _{0.2}	175 HV _{0.2}

Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Στα πλαίσια της μελλοντικής έρευνας προτείνεται να διεκπεραιωθεί ο χαρακτηρισμός, η στοιχειακή ανάλυση και η μέτρηση του πλήθους και της μορφολογίας των σωματιδίων που παρατηρούνται στη μικροδομή των δειγμάτων διαλυτοποίησης και γήρανσης με χρήση μεθόδων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM). Μια τέτοια αξιολόγηση θα δώσει τη δυνατότητα για καλύτερη κατανόηση των υπομικροσκοπικών χαρακτηριστικών της μικροδομής, και των συνεπακόλουθων φαινομένων που προκαλούν, συναρτήσει των συνθηκών διαλυτοποίησης – κατακρήμνισης, επιτρέποντας την αξιοποίηση τεχνικών προσομοίωσης πεπερασμένων στοιχείων για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων διενέργειας των θερμικών αυτών κατεργασιών αποσκοπώντας στη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος και της παραγωγικής διαδικασίας.

Βιβλιογραφία

1. **H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto.** *Precipitation sequence for simultaneous continuous and discontinuous modes in Cu-Be binary alloys.* Journal: Materials Science and Technology, 1993, Issue 4, Vol. 9, pg. 288-294.
2. **Copper Development Association.** *Copper Beryllium - Health & Safety Notes.* Publisher: Copper Development Association, 2003. Publication 104.
3. **Q. Lei, Z. Li, T. Xiao, Z.Q. Xiang, W.T. Qiu, Z. Xiao.** *A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy.* Journal: Intermetallics, 2013, Vol. 42, pg. 77-84.
4. **ASM International.** *ASM Specialty Handbook Copper and Copper Alloys.* Publisher: ASM International, 2001.
5. **R. Monzen, C. Watanabe.** *Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys.* Journal: Materials Science and Engineering A, 2008, Vol. 483-484, pg. 117-119.
6. **Q. Lei, Z. Li, Y. Gao, X. Peng, B. Derby.** *Microstructure and mechanical properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy treated by combined aging processes.* Journal: Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol. 695, pg. 2413-2423.
7. **Corson, M. G.** *Copper hardened by a new method.* Journal: Brass World and Platers' Guide, 1927, Issue 3, Vol. 23, pg. 77-79595.
8. **L. Jia, X. Lin, H. Xie, Z. Lu, X. Wang.** *Abnormal improvement on electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys resulting from semi-isothermal treatment.* Journal: Materials Letters, 2012, Vol. 77, pg. 107-109.
9. **D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang, Z. H. Jin.** *Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy.* Journal: Materials Science and Engineering A, 2003, Issue 1-2 Vol. 361, pg. 93-99.
10. **S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki, Y. Waseda.** *Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys by aging and cold rolling.* Journal: Journal of Alloys and Compounds, 2006, Vol. 417, pg. 116-120.
11. **S. Semboshi, S. Sato, A. Iwase, T. Takasugi.** *Discontinuous precipitates in age-hardening Cu-Ni-Si alloys.* Journal: Materials Characterization, 2016, Vol. 115, pg. 39-45.
12. **I. Altenberger, H. -A Kuhn, M. Gholami, M. Mhaede, M. Wollmann, L. Wagner.** *Ultrafine-grained high strength Cu-Ni-Si alloys.* Journal: Materials Science Forum, 2017, Vol. 892, pg. 64-69.

13. **M. Gholami, I. Altenberger, J. Vesely, H. -A. Kuhn, M. Wollmann, M. Janecek.** *Effects of severe plastic deformation on transformation kinetics of precipitates in CuNi3Si1Mg.* Journal: Materials Science and Engineering A, 2016, Vol. 676, pg. 156-164.
14. **Q. Lei, Z. Li, J. Wang, S. Li, L. Zhang, Q. Dong.** *High temperature deformation behavior of Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15 Mg--.1Cr alloy.* Journal: Journal of Materials Science, 2012, Vol. 47, σσ. 6034-6042.
15. **L. Zhang, Z. Li, Q. Lei, W. T. Qiu, H. T. Luo.** *Hot deformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.15Mg alloy.* Journal: Materials Science and Engineering A, 2011, Vol. 528, pg. 1641-1647.
16. **D. W. Zhang, D. M. Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, H.Z. Liu, J. Chin.** *Simulation of recrystallization grain growth during re-aging process in the Cu-Ni-Si alloy based on phase field model.* Journal: Materials Letters, 2008, Issue 17-18, Vol. 62, pg. 3039-3042.
17. **Copper Alliance.** Copper and Society - Environment. *Copper Alliance.* [Online] Copper Alliance. [Visited: 16 November 2017.] copperalliance.eu/copper-and-society/environment.
18. **Royal Society of Chemistry.** Periodic Table - Copper. *Royal Society of Chemistry.* [Online] Royal Society of Chemistry. [Visited: 10 November 2017.] rsc.org/periodic-table/element/29/copper.
19. **ASM.** *Copper and Copper Alloys - ASM Specialty Handbook.* United States of America : ASM International, 2001.
20. **Fontana, Mars G.** *Corrosion Engineering Third Edition.* Singapore : McGraw-Hill International Editions, 1987.
21. **Unified Numbering System.** Unified Numbering System for Copper and Copper Alloys. *UNS Copper Alloys.* [Online] UNS. [Visited: 16 11 2017.] unscopperalloys.org.
22. **I. Altenberger, H. -A. Kuhn, H. R. Muller.** *Material Properties of High-Strength Beryllium-Free Copper Alloys.* Journal: International Journal of Materials and Product Technology, 2015, Issue 2, Vol 50, pg. 124-146.
23. **WorldAutoSteel.** [Online] [Visited: 6 5 2018.] <http://www.worldautosteel.org/why-steel/steelyourweight/>.
24. **X. -P. Xiao, B. -Q. Xiong, Q. -S. Wang, G. -L. Xie, L. -J. Peng, G. -X. Huang.** *Microstructure and properties of Cu-Ni-Si-Zr alloy after thermomechanical treatments.* Journal: Rare Metals, 2013, Issue 2, Vol. 32, pg. 144-149.
25. **Tous, Loic.** *Nickel/Copper Plated Contacts as an Alternative to Silver Screen Printing for the Front Side Metallization of Industrial High Efficiency Silicon Solar Cells.* Publisher: KU Leuven, 2014.

26. **C. Wang, J. Zhu, Y. Lu, Y. Guo, X. Liu.** *Thermodynamic Description of the Cu-Ni-Si System.* Journal: Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2014, Issue 1, Vol. 35, pg. 93-104.
27. **T. B. Massalski, L. H. Bennett, J. L. Murray, H. Baker.** *Binary alloy phase diagrams.* Publisher: ASM International, 1986.
28. **Schlesinger, M. E.** *Thermodynamics of solid transition-metal silicides.* Journal: Chem. Rev., 1990, Issue 4, Vol. 90, pg. 607-628.
29. **H. Azzeddine, B. Mehdi, L. Hennet, D. Thiaudiere, B. Alili, M. Kawasaki, D. Bradai, T. G. Langdon.** *An in situ synchrotron X-ray diffraction study of precipitation kinetics in a severely deformed Cu-Ni-Si alloy.* Journal: Materials Science and Engineering A, 2014, Vol. 597, pg. 288-294.
30. **Okamoto, M.** *The Investigation of the Equilibrium State of the Ternary Whole System Copper-Nickel-Silicon. III.* Journal: Journal of the Japan Institute of Metals, 1939, Vol. 3.
31. **Y. Zhang, B. Tian, A. A. Volinsky, H. Sun, Z. Chai, P. Liu, X. Chen, Y. Liu.** *Microstructure and Precipitate's Characterization of the Cu-Ni-Si-P Alloy.* Journal: Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, Issue 4, Vol. 25, pg. 1336-1341.
32. **S.H. Atapek, S.G. Pantelakis, S. Polat, A.N. Chamos, G. Aktas.** *Fractographical analysis of fatigue failed Cu-2.55Ni-0.55Si alloy.* Journal: Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2016, Vol. 83, pg. 60-66.
33. **Haidemenopoulos, G.** *Physical Metallurgy (Φυσική Μεταλλουργία).* Publisher: Tziola, 2007.
34. **U. Andrade, M. A. Meyers, K. S. Vecchio, A. H. Chokshi.** *Dynamic recrystallization in high-strain, high-strain-rate plastic deformation of copper.* Journal: Acta Metallurgica et Materialia, 1994, Issue 9, Vol. 42, pg. 3183-3195.
35. **Papadimitriou, G.** *Physical Metallurgy I.* Publisher: National Technical University of Athens, 1991.
36. **T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Mura, J. J. Jonas.** *Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions.* Journal: Progress in Materials Science, 2014, Vol. 60, pg. 130-207.
37. **S. Papaefthymiou.** *Materials Technology (Τεχνολογία Υλικών),* Publisher: Eugen Foundation, Athens, 2017.
38. **L. Fengxiang, J. J. Dorte, P. Wolfgang.** *Recrystallization of deformed copper - kinetics and microstructural evolution.* Journal: Technical University of Denmark, 2013.
39. **F. J. Humphreys, M. Hatherly.** *Recrystallization and Related Annealing Phenomena.* Publisher: Elsevier, 2004.

40. **Total Materia.** *Heat Treating of Copper and Copper Alloys.* [Online] [Visited: 20 2 2018.] totalmateria.com.
41. **Particle Sizing Systems.** [Online] [Visited: 20 2 2018.] pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening.
42. **Fourlaris, G.** *Industrial Alloys [Presentations],* Athens : National Technical University of Athens, 2017.
43. **Fourlaris, G.** *Ferrous Physical Metallurgy [Presentations].* Athens : National Technical University of Athens, 2017.
44. **William D. Callister, David G. Rethwisch.** *Materials Science & Engineering* 9th Edition. Publisher: John Wiley & Sons, 2015.
45. **R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. E. Reed-Hill.** *Physical Metallurgy Principles.* Publisher: Van Nostrand, 1972.
46. **R. W. Cahn, P. Haasen.** *Physical Metallurgy.* Publisher: North Holland, 1996.
47. **Dieter, G.** *Mechanical Metallurgy.* Publisher: McGraw - Hill International, 1986.
48. **Tsetsekou, A.** *Solid State Technology (Τεχνολογία Στερεάς Κατάστασης).* Publisher: National Technical University of Athens, 2015.
49. **NDT Resource Center.** Primary Metallic Crystalline Structures (BCC, FCC, HCP). [Online] NDT. [Visited: 16 2 2018.] nde-ed.org.
50. **Ptable.** *Periodic table.* [Online] [Visited: 16 2 2018.] ptable.com.
51. **Copper Development Association Onc.** *Copper-Nickel Alloys: Properties, Processing, Applications. Copper.* [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 16 2 2018.] copper.org.
52. **Hyperphysics.** *Silicon Crystal Structure.* [Online] [Visited: 16 2 2018.] hyperphysics.phy-astr.gsu.edu.
53. **WebElements.** *Magnesium: Crystal Structures.* [Online] [Visited: 16 2 2018.] webelements.com.
54. **Z. Li, Z. Y. Pan, Y. Y. Zhao, Z. Xiao, M. P. Wang.** *Microstructure and properties of high-conductivity, super-high strength Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy.* Journal: Journal of Materials Research, 2009, Issue 6, Vol. 24, pg. 2123-2129.
55. **Chegg.** [Online] [Visited: 6 5 2018.] <http://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/possible-copper-nickel-alloy-equilibrium-consists-liquid-phase-composition-60-wt-ni-mass-f-q3902553>.

56. **Calculated Phase Diagram Database.** [Online] [Visited: 6 5 2018.]
<http://steel.ndsl.kr/htm/Cu-Si.htm>.
57. **Nicholas P. Bailey, Jakob Schiøtz, Karsten W. Jacobsen.** *Simulation of Cu-Mg metallic glass: Thermodynamics and Structure.* 14, Journal: Physical Review B, 2003, Issue 14, Vol. 69.
58. **G. Chrysoulakis, D. Pantelis.** *Science and Technology of Metallic Materials (Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών).* Publisher: Tziola, 2008.
59. **A. Deschamps,** *Precipitation Phases [Presentations]* Trondheim, Norway : NTNU, 2017.
60. **Fourlaris, G.** *Phase Transformation (Μετασχηματισμοί Φάσεων).* Publisher: National Technical University of Athens, 2017.
61. **Watanabe, Chichiro, Monzen, Ryoichi.** *Coarsening of δ -Ni₂Si precipitates in a Cu-Ni-Si alloy.* Issue 12 Journal : Journal of Materials Science, 2011, Vol. 46, pg. 4327-4335.
62. **Q. Wang, G. Xie, X. Mi, B. Xiong, X. Xiao.** *The Precipitation and Strengthening Mechanism of Cu-Ni-Si-Co Alloy.* Journal: Materials Science Forum, 2013, Vol. 749, pg. 294-298.
63. **Triantafyllidis, G.** *Physical Metallurgy.* Publisher: Tziola, 2014.
64. **K. Stein, P. Makris.** *Analysis of Mechanical Failures (Ανάλυση Μηχανολογικών Καταστροφών).* Publisher: Papasotiriou, 1993.
65. **Materion.** *Brush Wellman Alloy Products. Formability and bend Testing.* [Online] [Visited: 30 4 2018.] <https://materion.com/-/media/files/alloy/newsletters/technical-tidbits/issue-no-09---formability-and-bend-testing.pdf>.
66. **Struers.** *Active Oxide Polishing.* [Online] [Visited 04 06 2018] <http://www.struers.com>.
67. **ASTM.** *Standard Practise for Microetching Metals and Alloys.* West Conshohocken, USA : ASTM, 2015. E407-07.
68. **ASTM.** *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.* West Conshocken, USA : ASTM International. E112-13.
69. **FEI Company.** *The XL FEG/SFEG Scanning Electron Microscope Operating Manual.* Publisher: FEI Company, 2001.
70. **EDAX Europe.** *EDAX Microanalysis Short Course.* Tilburg, Netherlands : EDAX, 2003.
71. **Humphreys, F. J.** *Characterisation of fine-scale microstructure by electron backscatter diffraction (EBSD).* Journal: Scripta Materialia, 2004, Vol. 51, pg. 771-776.
72. **T. Maitland, S. Sitzman.** *Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples.* Journal: Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications.

73. **EDAX.** *Introduction to Electron Backscatter Diffraction (EBSD) & Orientation Images Microscopy (OIM).*
74. **School of Mining and Metallurgical Engineering** *Braggs' Law*, [Online] old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_minanalysis_05a.
75. **University of Warwick.** [Online] [Visited: 3 11 2017.] www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/em-rtp/info/specimenpreparation.pdf .
76. **OIM ANALYSIS** *Help Menu.*
77. **Dingley, D. J.** *Tutorial 3 The importance of orientation measurement in polycrystalline materials. EBSD.* [Online] [Visited: 21 5 2018.] http://www.ebsd.org.uk/tutorial_3.html.
78. **P. Klug Harold, E. Alexander Leroy.** *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials.* New York, USA : J. Wiley and Sons Inc, 1974.
79. **James, R. Connolly.** *Introduction to X-Ray Powder Diffraction.* [Online] 2007. [Visited: 8 5 2018.] <http://epswww.unm.edu/media/pdf/01-XRD-Intro.pdf>.
80. **The Fabricator.** [Online] [Visited: 30 4 2018.] <https://www.thefabricator.com/article/bending/bending-basics-the-fundamentals-of-heavy-bending>.
81. **Christoforou, E.** *Electronic Materials (Ηλεκτρονικά Υλικά).* Publisher: National Technical University of Athens, 2017.
82. **Hosford, W. F.** *Solid Mechanics.* Publisher: Cambridge University Press, 2013.
83. **Hull, D.** *Fractography: Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography.* Publisher: Cambridge University Press, 1999.
84. **W. T. Li, M. W. Fu, S. Q. Shi.** *Study of deformation and ductile fracture behaviors in micro-scale deformation using a combined surface layer and grain boundary strengthening model.* Journal: International Journal of Mechanical Sciences, 2017, Vol. 131-132, pg. 924-937.
85. **S. Saha, Md. S. H. Tareq, R. H. Galib.** *Effect of overageing conditions on microstructure and mechanical properties in al-si-mg alloy.* Journal: Journal of Material Sciences and Engineering, 2016.
86. **NDT Resource Center.** *Thermal Treatments (Heat-Treating).* [Online] NDT. [Visited: 20 2 2018.] nde-ed.org.
87. **Statista.** *Base Metals - Statistics & Facts. The Statistics Portal.* [Online] Statista. [Visited: 2 3 2018.]