ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΔΙΑΦΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ Nb ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ INCONEL 718

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΝΤΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Γ. Φούρλαρης

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΔΙΑΦΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ Nb ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ INCONEL 718

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΝΤΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γ. Φούρλαρης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. Παντελής, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αποτελεί τμήμα των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με τίτλο «Μελέτη του διαφορισμού του Nb σε υπερκράματα νικελίου τύπου Inconel 718». Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στον πανεπιστήμιο RWTH-Aachen, της Γερμανίας, μέσω του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Erasmus. Επιβλέπων της εργασίας αυτής ήταν ο αναπληρωτής καθηγητής της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Γεώργιος Φούρλαρης.

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν να προσδιοριστεί η επίδραση του ρυθμού απόψυξης στο διαφορισμό του νιοβίου, κατά την παραγωγή πλινθωμάτων υπερκράματος νικελίου. Η χημική ανομοιογένεια που παρατηρείται κατά την χύτευση πλινθωμάτων, τόσο σε μέγεθος κόκκου, όσο και σε όλη την έκταση του πλινθώματος, αποτελεί μια σημαντική παράμετρο κατά το πρώτο στάδιο παραγωγής πλινθωμάτων υπερκράματος νικελίου. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν χυτεύσεις υπερκράματος νικελίου με διαφορετικές ταχύτητες απόψυξης, μέσω της μεθόδου χύτευσης με επαγωγή υπό κενό (Vacuum Induction Melting-VIM). Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού απόψυξης στον μικρο- και μακροδιαφορισμό του νιοβίου στα πλινθώματα.

Για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, θα ήθελα πρώτα απ’ όλα, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου για την δυνατότητα που μου έδωσε, να πραγματοποιήσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στο πανεπιστήμιο RWTH, στο Άαχεν της Γερμανίας. Χωρίς την δικιά του συμβολή, θα ήταν σχεδόν αδύνατη η εκπόνηση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Bernd Friedrich και τον υποψήφιο διδάκτορα Johannes Morscheiser, του ινστιτούτου Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling του πανεπιστημίου RWTH Aachen, για την επίβλεψη, καθοδήγηση και την βοήθεια τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας μου στην Γερμανία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον αναπληρωτή καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Δημήτρη Πάνια, για την σημαντική βοήθεια του στην επικοινωνία με το πανεπιστήμιο RWTH Aachen. Οι συμβουλές του ήταν καθοριστικές για τον σχεδιασμό και ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφιο διδάκτορα Σύλβια Ζορμαλιά, για την σημαντική βοήθεια και τον χρόνο που διέθεσε για την ολοκλήρωση αναλύσεων σχετικά με τον μικροδιαφορισμό του νιοβίου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Κωνσταντίνο Κυριάκο και Αμαλία Σκαρμούτσου, για την στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχαν, καθώς και για τις σημαντικές παρατηρήσεις τους.

Περιεχόμενα

Περίληψη **1**

Abstract **2**

Κεφάλαιο 1ο **3**

Τα Υπερκράματα Νικελίου 3

1 Τα Υπερκράματα Νικελίου 3
1.1 Η Μικροδομή των Υπερκραμάτων Νικελίου 4
1.1.1 Οι φάσεις γ΄ και γ΄΄ 4
1.1.2 Καρβίδια 5
1.1.3 Topologically Close Packed Phases (TCP-Phases) 8
1.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές των Υπερκραμάτων Νικελίου 9
1.3 Ο Ρόλος του Νιοβίου στα Υπερκράματα Νικελίου 10
1.4 Παραγωγή Υπερκραμάτων Νικελίου 13
1.4.1 Τήξη με επαγωγή υπό κενό-Vacuum Induction Melting 14
1.4.2 Vacuum Arc Remelting 16
1.4.3 Electro-Slag Remelting 17

Κεφάλαιο 2ο **19**

Χύτευση Πλινθωμάτων 19

2 Βασικές Αρχές κατά την Χύτευση Πλινθωμάτων 19
2.1 Δομή Πλινθώματος 19
2.1.1 Δενδριτική Ανάπτυξη 21
2.1.2 Ελαττώματα Πλινθωμάτων-Χυτών 25
2.2 Το Υπερκράμα Νικελίου 718 29
2.2.1 Μικροδομή του Υπερκράματος 718 31
2.2.2 Στερεοποίηση Υπερκράματος 718 34
2.2.3 Χρόνος Στερεοποίησης και Μικροδομή 36
2.3 Το Φαινόμενο του Διαφορισμού 39
2.3.1 Μικροδιαφορισμός 39
2.3.2 Μακροδιαφορισμός 41
2.3.3 Δενδριτικός Διαφορισμός 42
2.3.4 Διαφορισμός στο Υπερκράμα Νικελίου 718 43

Κεφάλαιο 3ο **44**

Πειραματικό Μέρος 44

3 Πειραματική Διαδικασία 44
3.1 Πειραματική Διάταξη και Υλικό 45
3.1.1 Στάδια Πειραματικής Διαδικασίας 46
3.1.2 Δειγματοληψία 50

Κεφάλαιο 4ο 52

Αποτελέσματα και Παρατηρήσεις 52

4 Αποτελέσματα και Παρατηρήσεις 52
4.1 Μακροσκοπικός Έλεγχος 52
4.2 Οπτική Μικροσκοπία 57
4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης 66
4.3.1 Αρχή Λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης 66
4.3.2 Αναλύσεις Κατανομής Νιοβίου 68
4.3.3 Πλίνθωμα-CO 72
4.3.4 Πλίνθωμα-GC 80
4.4 Laser Induced Breakdown Spectroscopy 87
4.4.1 Αρχή Λειτουργίας 87
4.4.2 Αποτελέσματα Μακροδιαφορισμού Νιοβίου 89

Κεφάλαιο 5ο 95

Συμπεράσματα 95

5 Γενικά Συμπεράσματα 95

Βιβλιογραφία 97

Συντομογραφίες 102

Βιογραφικό Σημείωμα 103

Δημοσιεύσεις 105

Περίληψη

Κατά την παραγωγή υπερκραμάτων νικελίου συνήθως ένα στάδιο επανάτηξης (remelting) ακολουθεί το πρωταρχικό στάδιο της τήξης με επαγωγή υπό κενό (vacuum induction melting-VIM). Μέσω της διαδικασίας της επανάτηξης η καθαρότητα και σε ορισμένο βαθμό, η ομοιογένεια του χυτευμένου μετάλλου βελτιώνονται. Γενικά, οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το στάδιο της επανάτηξης είναι η μέθοδος electroslag remelting (ESR) ή η μέθοδος vacuum arc remelting (VAR). Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου τα παραγόμενα χυτά προορίζονται για εφαρμογές υψηλών επιδόσεων ο συνδυασμός όλων των προηγούμενων μεθόδων (triple melt) είναι επιτακτικός.

Για την παραγωγή ομοιογενών πλινθωμάτων και χωρίς ελαττώματα, η ποιότητα των πρωτογενών παραγόμενων πλινθωμάτων είναι σημαντική. Ειδικότερα, κατά την μέθοδο VAR τα παραγόμενα χυτά έχουν την τάση να σχηματίζουν σημαντικές διακενώσεις. Επιπλέον, ατέλειες όπως τα dendritic white spots μπορούν να σχηματιστούν αν στις διακενώσεις των πλινθωμάτων από το πρωτογενές στάδιο παραγωγής σχηματίζονται συμπλέγματα δενδριτών. Ενδεχόμενη πτώση δενδριτών από τις διακενώσεις στο λουτρό τήγματος και βύθιση αυτών στον πυθμένα του χωρίς να τηχθούν, θα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των dendritic white spots, κατά την μέθοδο. Ακόμη, κατά την παραγωγή κραμάτων που εμφανίζουν το φαινόμενο του διαφορισμού, όπως τα υπερκράματα νικελίου, έχει δοθεί σημαντική προσοχή για την ομοιογενή κατανομή των κραματικών στοιχείων. Οι διαδικασίες επανάτηξης, είναι γνωστό ότι μπορούν να μειώσουν το φαινόμενο του μικροδιαφορισμού, αλλά μόνο σε μικρό βαθμό. Σε περιπτώσεις όπου ο διαφορισμός στα πρωτογενή πλινθώματα εμφανίζεται σε πιο έντονο βαθμό, τότε η μείωση του φαινομένου του διαφορισμού μέσω της διαδικασίας επανάτηξης είναι σχεδόν αδύνατη. Από τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι η αρχική ποιότητα των πλινθωμάτων για την παραγωγή υπερκραμάτων νικελίου, είναι σημαντική για τις μεθόδους παραγωγής που ακολουθούν.

Καθώς η δομή των χυτευμένων πλινθωμάτων εξαρτάται από το ρυθμό απόψυξης κατά την στερεοποίηση τους, πραγματοποιήθηκε έρευνα στο Ινστιτούτο IME, του Πανεπιστημίου RWTH στο Aachen Γερμανίας, σε συνεργασία με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ώστε να ερευνηθεί η χρήση ενός υδρόψυκτου χάλκινου καλουπιού για την παραγωγή υπερκραμάτων νικελίου. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκε χύτευση του υπερκράματος νικελίου 718 σε υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι, καθώς και σε συμβατικό καλούπι γκρίζου χυτοσιδήρου υπό τις ίδιες συνθήκες χύτευσης(θερμοκρασία χύτευσης, πίεση, ρυθμός απόγχυσης). Για να μελετηθεί ο βαθμός του μακροδιαφορισμού, δείγματα από όλο το μήκος των πλινθωμάτων εξετάστηκαν μέσω της τεχνικής Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Επιπλέον, δοκίμια προετοιμάστηκαν για μεταλλογραφική ανάλυση και μέσω οπτικής μικροσκοπίας καθορίστηκε το μήκος των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών, ενώ με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μελετήθηκε ο μικροδιαφορισμός ανάμεσα στους δενδρίτες και τις περιδενδριτικές περιοχές.

Abstract

Commonly, in the production of nickel-based superalloys a remelting step follows primary vacuum induction melting (VIM). The remelting process improves the cleanliness, the compactness and to a certain extent the homogeneity of the metal. Generally, electroslag remelting (ESR) or vacuum arc remelting (VAR) are the main remelting processes. Also, in case of components in high performance applications the combination of all three processes to the so-called triple melt route (VIM-ESR-VAR) is compulsory.

In order to ensure the production of defect-free and homogeneous ingot, the quality of ingots is essential. Especially the VAR-process is prone to the presence of imperfections in the electrode like radial cracks or an extensive cavity pipe. Moreover, dendritic white spots can be formed, in case that the pipe from VIM-ingot, contains dendrite clusters that can fall into the melt and sink to the bottom of the pool without melting. In the production of alloys that are prone to segregation, the attention has additionally to be turned to the homogeneous distribution of the alloying elements. The remelting processes are known to reduce microsegregation, but as in the processes only a small volume of the metal is molten at a time, there is no possibility given to remove severe segregation over the height of the primary ingot that occurred during solidification.

As the structure of casting ingots strongly depends on the cooling rate during solidification, an investigation was carried out at IME Institute, RWTH Aachen University in collaboration with National Technical University of Athens, to identify the potential of water-cooled copper as a mould material for the production of nickel-based superalloys. Therefore, in technical scale electrodes of alloy 718 were cast into water-cooled copper moulds as well as conventional moulds of grey cast iron under the exact same conditions (casting temperature, pressure, pouring rate). To reveal the degree of macrosegregation, the produced ingots were cut longitudinally and radial samples were taken from different heights out the ingot and analyzed via laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Also, radial samples were afterwards metallographically prepared and analyzed via light microscopy to determine the secondary dendrite arm spacing. Finally, these samples have been analyzed via scanning electron microscopy to reveal the microsegregation.

Κεφάλαιο 1^{ο}

Τα Υπερκράματα Νικελίου

1 Τα Υπερκράματα Νικελίου

Τον 20^{ο} αιώνα, η ανάγκη για υλικά με καλύτερες μηχανικές αντοχές και μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, ήταν η αιτία για την εκρηκτική περίοδο ανάπτυξης των υπερκραμάτων νικελίου. Η έννοια των υπερκραμάτων χρησιμοποιείται για να περιγράψει υλικά υψηλών επιδόσεων, τα οποία συνδυάζουν υψηλές μηχανικές αντοχές, αντίσταση στη διάβρωση και άριστη επιφανειακή σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως στους 750 °C. Το πρώτο υπερκράμα νικελίου χρησιμοποιήθηκε το 1906 με χαρακτηριστική ονομασία Monel®. Μετά από αυτό, πολλές νέες κατηγορίες υπερκραμάτων αναπτύχθηκαν, σε συνδυασμό με την εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής τους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σημαντικότερα υπερκράματα, καθώς και η περίοδος κατά την οποία άρχισαν να αναπτύσσονται. [18],[60]

Πίνακας 1.1: *Η ανάπτυξη των υπερκραμάτων νικελίου τον 20^{ο} αιώνα* [60]

Δεκαετία	Κράμα
1900-1909	Monel alloy 400
1920-1929	Monel alloy K-500
1930-1939	Inconel alloy 600, Monel alloy R-405, Permanickel alloy 300
1940-1949	Inconel alloy X-750, Ni-Span-C alloy 902, Duranickel Alloy 301, Incoloy alloy 800, Incoloy 801, Nimonic Alloy 75, Nimonic alloy 80, Nimonic alloy 80A, Nimonic Alloy 90
1950-1959	Inconel alloy 751, Incoloy 825, Nimonic alloy 105, Nimonic alloys 108, PE 11, PE 16
1960-1969	Inconel alloy 718, Inconel alloy 690, Inconel alloy 625, Inconel alloy 840, Nimonic alloy 81
1970-1979	Inconel alloy 601, Inconel alloy 617, Incoloy alloy 800H, Udimet alloy 720, Incoloy alloy 903, Nimonic alloy 101, Incoloy alloy MA 956, Inconel alloy MA 754, Nimonic alloy 86, Inconel alloy 706
1980-1989	Incoloy alloy 925, Inconel alloy 601GC
1990-1999	Inconel alloy 622, Inconel alloy 686, Incoloy alloy 890

1.1 Η Μικροδομή των Υπερκραμάτων Νικελίου

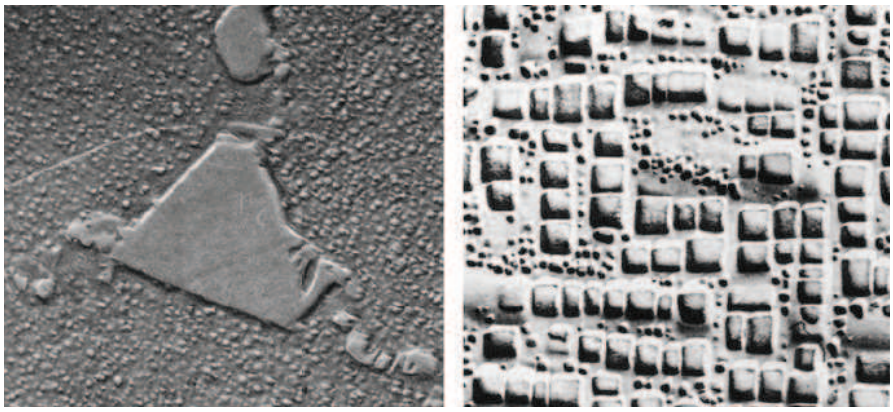
Η μικροδομή των υπερκραμάτων νικελίου αποτελείται από μια ωστενιτική μήτρα φάσης γ με κυβική εδροκεντρωμένη δομή, η οποία είναι συνήθως πλούσια σε στοιχεία στερεού διαλύματος. Δευτερεύουσες φάσεις, όπως τα καρβίδια MC, $M_{23}C_6$, M_6C, η φάση γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) με κυβική εδροκεντρωμένη δομή, η φάση γ'' (Ni_3Nb) με εδροκεντρωμένη τετραγωνική, καθώς και η φάση δ (Ni_3Nb) με ορθορομβική δομή, υπάρχουν επίσης και επηρεάζουν τις ιδιότητες των υπερκραμάτων. Κύριος παράγοντας κατά την παραγωγή των υπερκραμάτων είναι η ανάπτυξη και ο έλεγχος αυτών των δευτερευουσών φάσεων.

1.1.1 Οι φάσεις γ' και γ''

Οι φάσεις γ' και γ'' είναι οι κύριες φάσεις σκλήρυνσης με κατακρήμνιση στα υπερκράματα νικελίου, όπου η δεύτερη συμβάλει περισσότερο στην σκλήρυνση αυτών. Αρχικά, η φάση γ' είναι μια ενδομεταλλική ένωση με δομή $Ni_3(Al,Ti)$. Η συνήθης σύσταση είναι Ni_3Al, παρόλο αυτά περισσότερο από το 65 % το αλουμινίου μπορεί να αντικατασταθεί από τιτάνιο. Όμως, αυτή η αντικατάσταση μπορεί να μειώσει τον ρυθμό ανάπτυξης των κατακρημνίσεων. Επιπλέον, η προσθήκη τιτανίου είναι πιο σημαντική από την παρουσία αλουμινίου εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας διάλυσης της ένωσης $Ni_3(Al,Ti)$, σε σύγκριση με την ένωση Ni_3Al. Επιπρόσθετα, τα κράματα τιτανίου παρουσιάζουν σε μικρότερο βαθμό την προδιάθεση για γήρανση σε βαθμό μεγαλύτερο από το βέλτιστο, και είναι περισσότερο θερμοδυναμικά σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα κράματα που περιέχουν αλουμίνιο. Για αυτούς τους λόγους, όλα τα εμπορικά υπερκράματα νικελίου περιέχουν ένα διακυμαινόμενο ποσοστό τιτανίου, ανάλογα την χρήση που προορίζονται. [37],[44] Αρχικά, η φάση γ' σχηματίζεται ως σφαιρικά κατακρημνίσματα, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 50 Å έως το πολύ 2.500 Å. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός τους είναι ίδιος με αυτόν της μήτρας κατά την διάρκεια της γήρανσης, μετά από διαδικασίες ομογενοποίησης. Καθώς τα ποσοστά του αλουμινίου και του τιτανίου αυξάνονται, τα κατακρημνίσματα εμφανίζονται ως κυβικοί, τετραγωνικοί ή τριγωνικοί σχηματισμοί. Αυτή η μεταβολή στην μορφολογία των κατακρημνισμάτων οφείλεται σε διαφορετικά ποσοστά αναντιστοιχίας αυτών με την μήτρα. Σύμφωνα με αναφορές, τα κατακρημνίσματα παρουσιάζουν σφαιρική μορφολογία για ποσοστά αναντιστοιχίας από 0 έως +/-0.2 %, κυβική μορφολογία για ποσοστά από +/-0.5 έως 1 % και για ποσοστά αναντιστοιχίας μεγαλύτερα από 1.25 % παρουσιάζονται υπό την μορφή πλακιδίων. [23],[39]

Όμως, ένα σημαντικό ποσοστό του αλουμινίου μπορεί να αντικατασταθεί από τιτάνιο και νιόβιο, με αποτέλεσμα να παραχθεί μετασταθής φάση γ'. Σε περιπτώσεις εκτεταμένης έκθεσης σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 900 °C, η μετασταθής φάση γ' μετασχηματίζεται στη φάση η (Ni_3Ti). Η φάση αυτή έχει εξαγωνική δομή και μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αντοχή του κράματος. Σε αντίθετη περίπτωση, η προσθήκη ενός σημαντικού ποσοστού νιοβίου, περισσότερο από 4 %, σε συνδυασμό με συγκεκριμένες θερμοκρασίες και χρόνους

έκθεσης, έχει αποτέλεσμα ένα μετασχηματισμό φάσης με σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στις μηχανικές αντοχές του κράματος. Ο μετασχηματισμός που λαμβάνει χώρα είναι ο εξής: $\gamma' \rightarrow \gamma'' \rightarrow Ni_3Nb$. Η φάση γ'' έχει σύσταση Ni_3Nb και είναι η κύρια φάση μέσω της οποίας επέρχεται η σκλήρυνση σε ορισμένα υπερκράματα, όπως το κράμα 718. Η συμβολή της φάσης γ'' στη σκλήρυνση του κράματος είναι μέγιστη για χαμηλές θερμοκρασίες έως ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 650 °C η φάση γίνεται μετασταθής. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ο μετασχηματισμός της φάσης γ'' σε φάση δ λαμβάνει χώρα. Η φάση δ έχει ορθορομβική δομή και είναι ανεπιθύμητη όταν εμφανίζεται ως μεγάλα κατακρημνίσματα. Σε αντίθεση, είναι ευεργετική όταν εμφανίζεται ως ξεχωριστά μικρά κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων, καθώς συμβάλει ουσιαστικά στην αντοχή σε κόπωση και στις μηχανικές αντοχές. Τα υπερκράματα πρέπει να υποστούν συγκεκριμένες θερμικές κατεργασίες, έτσι ώστε να σχηματιστούν κατακρημνίσματα της φάσης γ'' αντί της φάσης δ. [23]



Εικόνα 1.1: Αριστερά: Το καρβίδιο $M_{23}C_6$ και η φάση γ' με σφαιρική μορφολογία ανομοιόμορφα κατανεμημένη σε μήτρα υπερκράματος νικελίου, Δεξιά: κυβική μορφολογία της φάσης γ' [39]

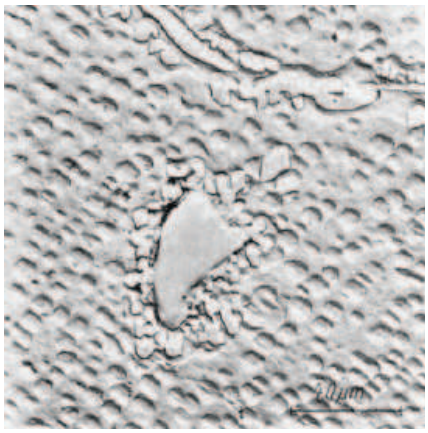
1.1.2 Καρβίδια

Συνήθως τα καρβίδια θεωρούνται ανεπιθύμητα εξαιτίας της αρνητικής επίδρασης τους στις μηχανικές αντοχές των κραμάτων. Η μορφολογία των καρβιδίων μπορεί να αποβεί καταστροφική για την ολκιμότητα του κράματος, καθώς επίσης μπορεί να επηρεάσει την κατανομή των κραματικών στοιχείων. Παρόλο αυτά, στα υπερκράματα νικελίου ο σχηματισμός καρβιδίων είναι ιδιαιτέρως ουσιώδης για την σταθεροποίηση της δομής σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι τρεις συνηθέστεροι τύποι καρβιδίων που παρατηρούνται στα υπερκράματα νικελίου είναι οι ακόλουθοι, MC, $M_{23}C_6$ και M_6C. [6],[7]

1.1.2.1 Καρβίδιο MC

Τα καρβίδια τύπου MC θεωρούνται ως τα πιο σταθερά καρβίδια που μπορούν να παρατηρηθούν στα κράματα, όπου το M αντικαθίσταται από τιτάνιο, ταντάλιο, νιόβιο και χάφνιο. Επιπρόσθετα, τα καρβίδια αυτά αποτελούν πηγή άνθρακα για επακόλουθους μετασχηματισμούς φάσεων. [6],[14],[15] Έχουν εδροκεντρωμένη κυβική δομή και συνήθως, στα υπερκράματα νικελίου σχηματίζονται κατά την ψύξη του κράματος και είναι σταθερά σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία τήξης. Συνεπώς, το μέγεθος, το σχήμα και η κατανομή αυτών των καρβιδίων δεν επηρεάζονται από θερμικές κατεργασίες. Επιπλέον, μια σημαντική διάσπαση σε γ' και σε πιο πολύπλοκα καρβίδια λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την επόμενη αντίδραση: $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$.

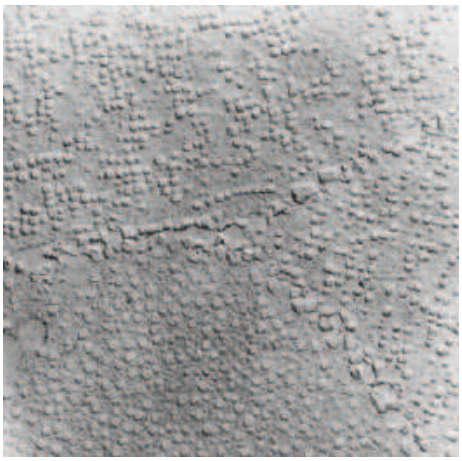
Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται κατακρημνίσματα της φάσης γ' και κατακρημνίσματα του καρβιδίου $M_{23}C_6$, τα οποία περιβάλουν καρβίδιο τύπου MC. [27]



Εικόνα 1.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας όπου παρουσιάζεται η διάσπαση του καρβιδίου MC [58]

1.1.2.2 Καρβίδιο $M_{23}C_6$

Το καρβίδιο τύπου $M_{23}C_6$ συναντάται συχνά σε κράματα με υψηλό ποσοστό χρωμίου. Σχηματίζονται κατά την διάρκεια θερμικών κατεργασιών και λειτουργίας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (760-980 °C), σε σύγκριση με τα MC καρβίδια, από την διάσπαση των καρβιδίων MC σε συνδυασμό με τον υπολειπόμενο διαλυτό άνθρακα στην μήτρα. Επιπλέον, κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων ως ξεχωριστές δευτερεύουσες φάσεις. Αυτή η μορφολογία έχει σημαντική επίδραση στην ολκιμότητα του κράματος, αφού προφανώς εμποδίζει την κίνηση των ορίων των κόκκων.



Εικόνα 1.3: Ηλεκτρονική μικρογραφία επιφάνειας όπου παρουσιάζεται η τυπική μορφολογία του καρβιδίου $M_{23}C_6$ [58]

Σε αντίθεση, έχουν παρατηρηθεί καρβίδια με διαφορετική δομή, ως πλακίδια και ως φιλμ στα όρια των κόκκων. Αυτές οι μορφολογίες επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες των κραμάτων. Μια ακόμη επιβλαβής μορφολογία αυτών των καρβιδίων είναι όταν εμφανίζονται ως βελονοειδής μορφές στα όρια των κόκκων. [6] Αυτή η μορφολογία είναι επιβλαβής για την αντοχή σε θραύση των κραμάτων. Πιστεύεται ότι το καρβίδιο $M_{23}C_6$, όταν εμφανίζεται με αυτού του τύπου την μορφολογία, αποτελεί προϊόν της διάσπασης του καρβιδίου M_7C_3, χωρίς όμως αυτό ακόμα να έχει εξακριβωθεί πλήρως. [58]

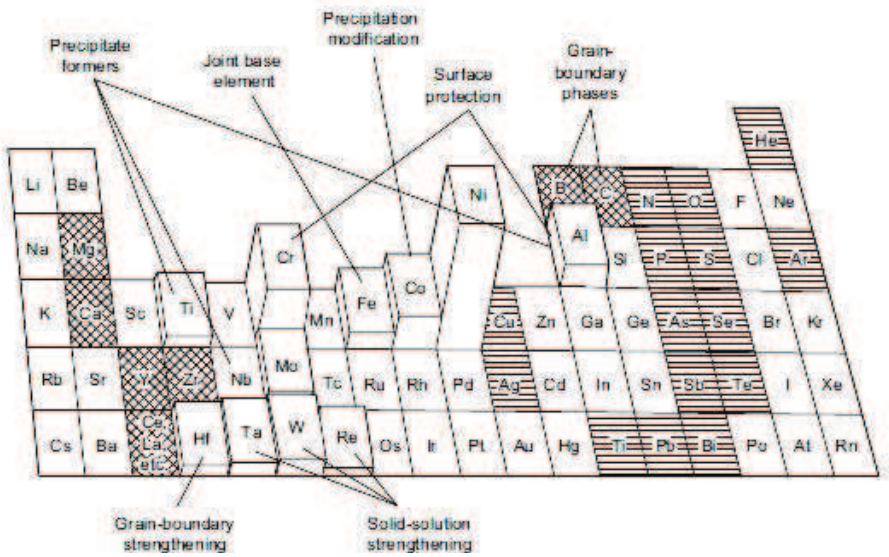
1.1.2.3 Καρβίδιο M_6C

Το καρβίδιο M_6C, το οποίο ονομάζεται επίσης και ως η-καρβίδιο, είναι το τρίτο πιο κοινά εμφανιζόμενο καρβίδιο στα υπερκράματα νικελίου, έχοντας μια σύνθετη κυβική δομή. Σχηματίζεται σε κράματα που περιέχουν μεγάλο ποσοστό μολυβδαινίου και ή βολφραμίου (6 έως 8 at.-%), σε θερμοκρασίες από 815 έως 980 °C. Γενικά, θεωρείται ως πιο σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το καρβίδιο $M_{23}C_6$. Για αυτό το λόγο, το καρβίδιο M_6C είναι σημαντικότερο για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων κατά τις διαδοχικές επεξεργασίες των κραμάτων. Σε αυτόν τον τύπο καρβιδίου, το M μπορεί να αντικατασταθεί είτε από πυρίμαχα (refractory elements) στοιχεία (Mo, W, Nb) είτε από στοιχεία μετάπτωσης (transition elements) (Fe, Ni, Co), είτε από ένα συνδυασμό των προηγούμενων δυο ομάδων. Η συνηθέστερη μορφή εμφάνισης είναι ως ξεχωριστά κατακρημνίσματα. Επίσης παρατηρούνται είτε ως πλακίδια παρουσιάζοντας μια βελονοειδή μορφολογία, είτε ως ένα δίκτυο με όρια κόκκων. [1]

1.1.3 Topologically Close Packed Phases (TCP-Phases)

Οι TCP φάσεις κατακρημνίζονται ύστερα από διαρκείς εκθέσεις σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. [15],[73] Οι πιο συνηθισμένες TCP φάσεις είναι η σ, μ, και οι Laves. Η φάση σ είναι πιο η γνωστή ενδομεταλλική ένωση που συναντάται στα υπερκράματα νικελίου. Αποτελεί μια σκληρή και ψαθυρή φάση, η οποία μπορεί να μειώσει δραστικά την δυσθραυστότητα και την ολκιμότητα των κραμάτων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ανάπτυξης της φάσης σ στο επίπεδο διεύθυνσης {111} της μήτρας, που αυτό συνεπάγεται μείωση της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας. Επιπλέον, η φάση σ έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή και σχηματίζεται από στοιχεία αντικατάστασης. [23] Συνήθως, συναντάται υπό την μορφή πλακιδίων, τα οποία παρουσιάζουν μια βελονοειδή μορφολογία τύπου Widmanstäten. [41] Αυτού του τύπου τα κατακρημνίσματα, πιθανόν λειτουργούν ως πηγές έναρξης ρωγμών και οδηγούν στην μείωση της αντοχής σε θραύση και την μείωση της αντοχής σε ερπυσμό.

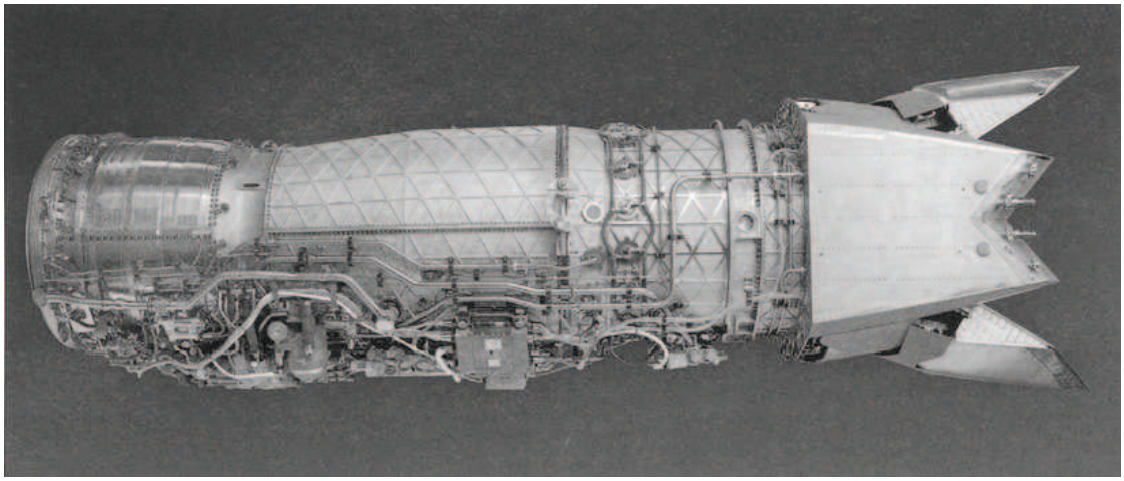
Η φάση Laves περιλαμβάνει σύνθετες ενδομεταλλικές εξαγωνικές δομές με στοιχειομετρικό τύπο AB_2, όπου τα άτομα B αποτελούνται από βαριά στοιχεία. Συναντώνται περικρυσταλλικά ως χονδρόκοκκα κατακρημνίσματα ή ως περικρυσταλλικά κατακρημνίσματα. Σημαντικά κλάσματα όγκου αυτής της φάσης θα μείωναν σημαντικά την αντοχή σε εφελκυσμό σε θερμοκρασία δωματίου. Σχετικά με την φάση μ, σε πολυκρυσταλλικά κράματα η παρουσία της είναι καταστροφική για τις μηχανικές ιδιότητες, σχηματίζοντας περικρυσταλλικά ψαθυρά κατακρημνίσματα. Σε αντίθεση, στα μονοκρυσταλλικά κράματα, η φάση μ είναι λιγότερο επιβλαβής. Συνήθως, τα κατακρημνίσματα είναι περικρυσταλλικά πλακίδια, όπου είναι παράλληλα με το βασικό επίπεδο διεύθυνσης της φάσης μ. [38],[58]



Εικόνα 1.4: Κραματικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στα υπερκράματα νικελίου. Το ύψος του κάθε σχήματος υποδηλώνει την ποσότητα του στοιχείου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Τα στοιχεία με επιβλαβή δράση έχουν σημανθεί με οριζόντιες γραμμές ενώ τα υπόλοιπα αποτελούν τα ευεργετικά στοιχεία.

1.2 Ιδιότητες και Εφαρμογές των Υπερκραμάτων Νικελίου

Τα υπερκράματα νικελίου αναπτύχθηκαν για να χρησιμοποιηθούν σε φέρουσες κατασκευές όπου οι θερμοκρασίες στις οποίες θα λειτουργούν θα είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές των συμβατικών κραμάτων. Μεταξύ των πιο απαιτητικών εφαρμογών για τα κατασκευαστικά υλικά, είναι τα θερμά εξαρτήματα των δίσκων στις τουρμπίνες για γεννήτριες παραγωγής ενέργειας αλλά και στις τουρμπίνες αεροσκαφών. Επιπλέον, εξαρτήματα για διάφορες εφαρμογές στην χημική και πετρελαιοχημική βιομηχανία κατασκευάζονται από υπερκράματα. [17] Η σπουδαιότητα των υπερκραμάτων εξηγείται από το γεγονός ότι το 1950 μόνο το 10 % του συνολικού βάρους ενός κινητήρα αεροσκάφους αποτελούνταν μόνο από υπερκράματα, ενώ το 1985 το ποσοστό αυτό αυξήθηκε στο 50 %. Η δυνατότητα προσθήκης δύστηκτων στοιχείων όπως τα Re, W, Ta και Mo, παρείχαν σημαντική αύξηση στη θερμοκρασία λειτουργίας των υπερκραμάτων. Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζεται ο κινητήρας F119, ο οποίος αποτελεί την τελευταία σειρά κινητήρων αεροσκαφών που χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές υψηλών επιδόσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα υπερκράματα δεν προορίζονται για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. Η υψηλή αντοχή σε συνδυασμό με την αντίσταση σε διάβρωση έχει ως αποτέλεσμα ορισμένα υπερκράματα να χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές συσκευές και σε κρυογενικές εφαρμογές. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι κύριες εφαρμογές υπερκραμάτων.



Εικόνα 1.5: Κινητήρας αεροσκάφους (F119) για στρατιωτικές εφαρμογές [39]

Η υψηλή αντοχή σε συνδυασμό με την αντίσταση σε διάβρωση έχει ως αποτέλεσμα ορισμένα υπερκράματα να χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές συσκευές και σε κρυογενικές εφαρμογές. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κύριες εφαρμογές υπερκραμάτων.

Πίνακας 1.2: *Κύριες εφαρμογές υπερκραμάτων* [1]

Βιομηχανία Παραγωγής Αεροστροβίλων	Χημική-Πετροχημική Βιομηχανία	Εγκαταστάσεις Παραγωγής Ενέργειας
Λεπίδες	Βαλβίδες	Πτερύγια
Πτερύγια	Μπουλόνια	Λεπίδες
Δίσκοι	Αντλίες	Μπουλόνια
Άξονες	Δοχεία Αντιδράσεων	

1.3 Ο Ρόλος του Νιοβίου στα Υπερκράματα Νικελίου

Οι προσθήκες πυρίμαχων στοιχείων στα υπερκράματα νικελίου είναι σημαντική για τις μηχανικές τους ιδιότητες. Το νιόβιο είναι ένα από τα τέσσερα κύρια πυρίμαχα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στα υπερκράματα, μεταξύ των μολυβδαινίου, βολφραμίου και ταντάλιου. Το ποσοστό του νιοβίου είναι συνήθως λιγότερο από 3 % και ανήκει στην ομάδα των στοιχείων με εδροκεντρωμένη κυβική δομή. Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας, του σημείου τήξης καθώς και της πυκνότητας του νιοβίου είναι μικρότερες σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στοιχεία, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.3. Το συγκριτικά χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και σημείο τήξης του νιοβίου συνεπάγεται την μη σημαντική σκλήρυνση του κράματος μέσω στερεού διαλύματος. Επιπλέον, το νιόβιο είναι το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Λόγω αυτού, το νιόβιο έχει την προδιάθεση να σχηματίζει ενδομεταλλικές ενώσεις, που είναι επιβλαβείς για τις μηχανικές αντοχές των κραμάτων. Σε αντίθεση, η ικανότητα του νιοβίου να προάγει τον σχηματισμό των φάσεων γ' και γ'' είναι σημαντική, καθώς αυτές αποτελούν τις κύριες φάσεις σκλήρυνσης των υπερκραμάτων. [48],[79]

Πίνακας 1.3: *Φυσικές ιδιότητες των δύστηκτων στοιχείων που χρησιμοποιούνται στα υπερκράματα* [2]

	Nb	Mo	Ta	W
Melting Point, ^{o}C	2468	2610	2996	3410
Density, g/cm^3	8.4	10.2	16.6	19.3
Young's Modulus, n/m^{2}x10^6	100	345	185	345
Atomic Radii å	2.852	2.720	2.854	2.735

Το νιόβιο βελτιώνει την αντοχή των κραμάτων καθώς συμβάλει στην σκλήρυνση τους είτε μέσω σχηματισμού στερεού διαλύματος, είτε μέσω κατακρημνισμάτων, είτε μέσω των καρβιδίων. Με τα καρβίδια συνήθως ελέγχεται το μέγεθος των κόκκων, όταν αυτά αναπτύσσονται περικρυσταλλικά. Το νιόβιο συνήθως εμφανίζεται στα MC τύπου καρβίδια κατά την διάρκεια θερμικών κατεργασιών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αυτού του τύπου τα καρβίδια μετασχηματίζονται στα $M_{23}C_6$ καρβίδια. Πιστεύεται όμως ότι η προσθήκη νιοβίου επιβραδύνει αυτό τον μετασχηματισμό με το να σταθεροποιεί τα καρβίδια MC. [48]

Η σκλήρυνση με κατακρημνίσματα της φάσης γ' είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός σκλήρυνσης των υπερκραμάτων νικελίου. Η σκλήρυνση επέρχεται με την δημιουργία τάσεων συνάφειας με το πλέγμα της μήτρας μέσω της επίδρασης της ενέργειας antiphase boundary energy (APB). Η ενέργεια αυτή επηρεάζει την κίνηση των διαταραχών, το μέγεθος, την αντοχή της φάσης γ', καθώς και άλλους παράγοντες. Ο σχηματισμός της φάσης αυτής στα υπερκράματα προωθείται με την αντικατάσταση του αλουμινίου με νιόβιο και τιτάνιο και την αντικατάσταση του νικελίου με χρώμιο και κοβάλτιο. Σε ορισμένα κράματα, όταν το ποσοστό του νιοβίου υπερβαίνει ένα κρίσιμο ποσοστό, τότε έχουμε τον σχηματισμό της φάσης γ'', η οποία θα αναλυθεί περαιτέρω στην συνέχεια. [48],[69] Στην περίπτωση σκλήρυνσης μέσω στερεού διαλύματος, το νιόβιο έχει αμφίβολη επίδραση σε σχέση με τους άλλους δυο μηχανισμούς σκλήρυνσης που αναλύθηκαν. Αυτό γιατί η συμβολή του νιοβίου στην ανάπτυξη τάσεων μεταξύ μήτρας και της φάσης γ' δεν είναι τόσο σημαντική [48] Τέλος, η χαμηλή πυκνότητα του νιοβίου σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία, του δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα για την προσθήκη αυτού σε κράματα που προορίζονται για τμήματα αεροσκαφών, όπου ελαφριά εξαρτήματα με υψηλές μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες, αποτελούν τις κύριες απαιτήσεις σε αυτού του είδους τις εφαρμογές.

Στο υπερκράμα νικελίου 718, το ποσοστό του νιοβίου είναι περίπου 5.3 %. Το ποσοστό αυτό είναι αρκετό, ώστε να σχηματισθεί η φάση γ'', η οποία αποτελεί και τον βασικό μηχανισμό σκλήρυνσης του συγκεκριμένου κράματος. Έχει αποδειχθεί, ότι σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και αναλογιών των στοιχείων (Al+Ti)/Nb, είναι δυνατόν να σχηματιστούν κατακρημνίσματα της φάσης γ'' με κρυσταλλική συνάφεια με την μήτρα, τα οποία αναπτύσσονται υπό μορφή πλακιδίων περικυκλώνοντας τα κατακρημνίσματα της φάσης γ'. Με αυτό τον τρόπο, εμποδίζεται η αύξηση των κόκκων, η οποία θα ήταν καταστροφική για τις μηχανικές ιδιότητες, ενώ παράλληλα διατηρείται το μικρό μέγεθος των αναπτυσσόμενων κόκκων με αποτέλεσμα να αυξάνει έμμεσα η σκληρότητα του κράματος με την παρουσία της φάσης γ''.

Επιπλέον, το όριο διαρροής του κράματος είναι υψηλότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα υπερκράματα νικελίου όπου η βασική φάση σκλήρυνσης είναι μόνο η φάση γ'. Παρόλο αυτά, η φάση γ'' είναι μετασταθής και τείνει να μετασχηματιστεί στην φάση δ ύστερα από σημαντικές χρονικές περιόδους σε θερμοκρασίες άνω των 650 °C. Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τις κύριες φάσεις που εμφανίζονται στο υπερκράμα νικελίου 718 και περιέχουν σημαντικά ποσοστά νιοβίου, καθώς τις χημικές αναλύσεις αυτών όπως έχουν

αναφερθεί από τους Burke and Miller [9], οι οποίες μπορούν να υποστηριχθούν από τις αναλύσεις του Cieslak et al. [13]

Πίνακας 1.4: *Κύριες φάσεις στο υπερκράμα νικελίου 718, που περιέχουν σημαντικά ποσοστά νιοβίου* [74]

Phase	Analysis, at. %						
	Nb	Al	Ti	Fe	Cr	Mo	Si
γ	1.97	0.74	0.52	23.8	22.0	2.41	0.64
γ'	10.2	8.00	9.40	2.15	0.50	0.49	0.35
γ''	25.1	0.44	4.92	0.86	0.76	1.05	0.01
δ	20.4	0.80	3.00	5.30	3.40	2.20	0.10
Laves	18.8	0.10	0.60	15.0	15.3	10.2	4.50
MC*	14.6	0.10	80.0	0.90	1.90	0.50	1.90

***Ίσως περιέχει άζωτο**

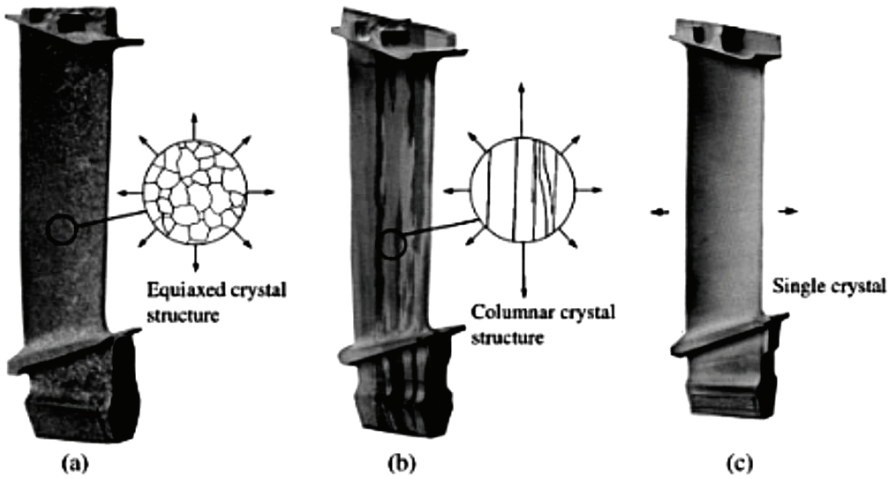
Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί από τους Rizzo και Buzzanell ότι σημαντικό ποσοστό νιοβίου από 3.5 έως 6.5 % αυξάνει την αντοχή των κραμάτων. [55] Παρόλο αυτά, η προσθήκη του νιοβίου σε ποσοστό μεγαλύτερο από 5 % προωθεί τον σχηματισμό φάσεων Laves και δ, οι οποίες είναι καταστροφικές για τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων. Η φάση Laves συνήθως δεσμεύει σημαντικό ποσοστό του νιοβίου, άνω του 20 %, καθώς και σημαντικό ποσοστό του μολυβδαινίου, άνω του 10 %, που περιέχονται στο υπερκράμα νικελίου 718. Επιπλέον, σημαντικές προσθήκες νιοβίου είναι ικανές να προκαλέσουν μια συνεχή κατανομή του θείου (S) κατά μήκος των ορίων των κόκκων, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την αντίσταση σε διάβρωση. Σαν αποτέλεσμα, σημαντική αύξηση του νιοβίου δεν θα οδηγήσει σε βελτίωση της αντοχής του κράματος, αντιθέτως θα υποβαθμίσει τις ιδιότητες του. [79]

1.4 Παραγωγή Υπερκραμάτων Νικελίου

Τα υπερκράματα νικελίου προέρχονται είτε από την επεξεργασία ενδιάμεσων προϊόντων, των οποίων η μορφή και το σχήμα απέχει από το επιθυμητό, είτε από την χύτευση σε καλούπια, το σχήμα των οποίων αντιστοιχεί στο τελικό σχήμα του επιθυμητού χυτού. [39]

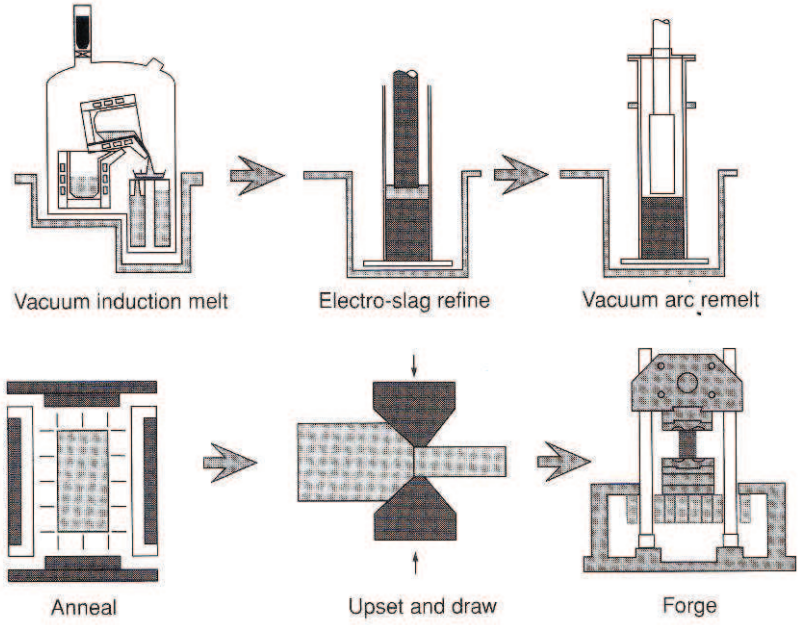
Γενικά, τα υπερκράματα που προέρχονται από ενδιάμεσα προϊόντα, όπως μπιγιέτες, έχουν υποστεί αρκετές φορές θερμική και μηχανική επεξεργασία ώστε να αποκτήσουν την τελική επιθυμητή μορφή. Επιπλέον, είναι πιο ομοιογενή από τα χυτά μεταλλικά αντικείμενα και αυτό συνεπάγεται μείωση του διαφορισμού των στοιχείων. Ο διαφορισμός είναι ένα φυσικό φαινόμενο που εμφανίζεται κατά την στερεοποίηση των κραμάτων, το οποίο θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο. Επίσης, τα χυτά μεταλλικά αντικείμενα είναι λιγότερο ελατά, για αυτό επιμήκη προϊόντα αποτελούν αποτέλεσμα θερμικών και μηχανικών επεξεργασιών. Παρόλο αυτά, δεν είναι δυνατόν όλα τα υπερκράματα, λόγω της χημικής σύστασης τους, να είναι αποτέλεσμα τέτοιου είδους επεξεργασίας. Ορισμένα μπορούν να παραχθούν μόνο με χύτευση, ενώ σε ειδικές περιπτώσεις, κονιάματα των υπερκραμάτων παράγονται τα οποία στη συνέχεια επεξεργάζονται ώστε να λάβουν την τελική επιθυμητή μορφή. [39]

Τα χυτά υπερκράματα συνήθως χρησιμοποιούνται σε κινητήρες αεροσκαφών ως πτερύγια στον έλικα των κινητήρων και σε άλλα διάφορα τμήματα που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα περισσότερα χυτά εξαρτήματα είναι πολυκρυσταλλικά, όπου το μέγεθος των κόκκων διαφέρει ανάλογα την εφαρμογή. Επιπλέον, σε μια άλλη κατηγορία χυτών, οι κόκκοι αναπτύσσονται παράλληλα ο ένας προς τον άλλον και προς μία μόνο κατεύθυνση. Οι μηχανικές ιδιότητες αυτών χυτών είναι σαφέστατα βελτιωμένες σε σχέση με τα πολυκρυσταλλικά. Τέλος, υπάρχουν και τα μονοκρυσταλλικά χυτά, με διεύθυνση παράλληλη στον κύριο άξονα το εξαρτήματος. Αυτή η κατηγορία χυτών ανταποκρίνεται καλύτερα στις απαιτητικές εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. [39]



Εικόνα 1.6: Τμήμα από έλικα κινητήρα αεροσκάφους: (a) πολυκρυσταλλικός (b) προσανατολισμένοι επιμήκεις κόκκοι (c) μονοκρυσταλλικός [3]

Τα παραγόμενα υπερκράματα νικελίου αποτελούν αποτέλεσμα κατεργασιών σφυρηλάτησης πλινθωμάτων. Τα πλινθώματα που χρησιμοποιούνται κατά την σφυρηλάτηση έχουν παραχθεί αρχικά μέσω τήξης με επαγωγή υπό κενό (vacuum induction melting-VIM). Στη συνέχεια τα πλινθώματα αυτά χυτεύονται ξανά είτε μέσω της τεχνικής vacuum arc remelting (VAR), είτε μέσω της τεχνικής electroslag remelting (ESR), είτε μέσω και των δυο τεχνικών (VIM+VAR+ESR). Στην Εικόνα 1.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής παραγωγής πλινθωμάτων υπερκραμάτων νικελίου. [57]

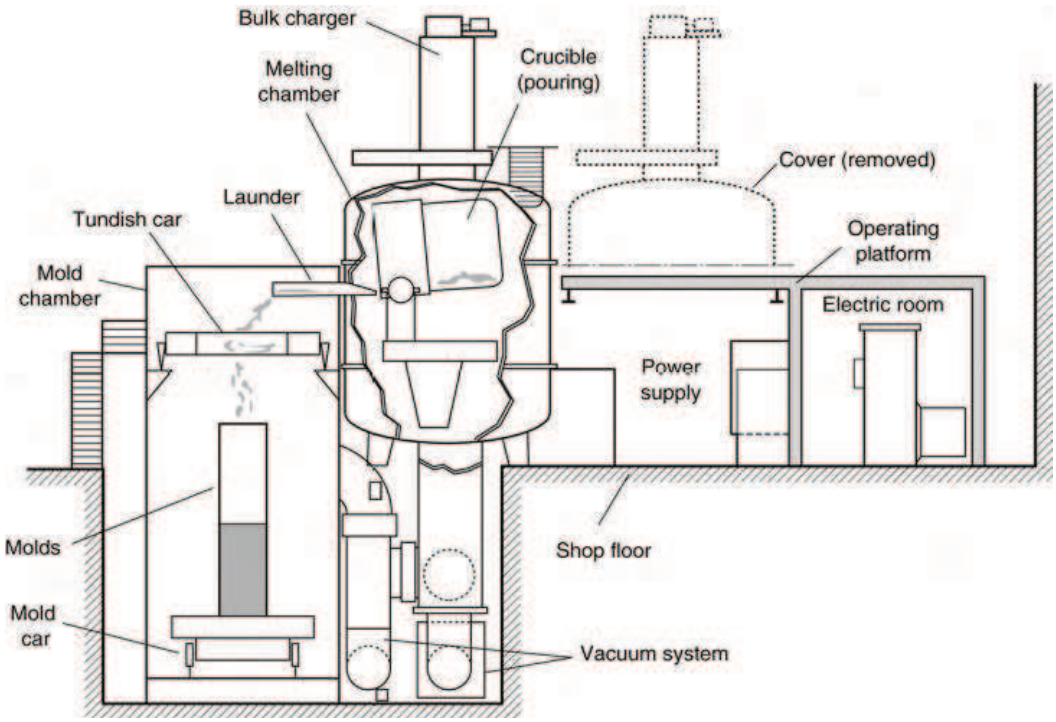


Εικόνα 1.7: Το διάγραμμα ροής των διαδικασιών που απαιτούνται για την παραγωγή εξαρτημάτων για κινητήρες αεροσκαφών [57]

1.4.1 Τήξη με επαγωγή υπό κενό-Vacuum Induction Melting

Γενικά, η διαδικασία της χύτευσης με επαγωγή υπό κενό (vacuum induction melting-VIM) μετατρέπει ακατέργαστα υλικά σε πλινθώματα (ingot) με ομοιογενή χημική σύσταση. Μέσω αυτής της τεχνικής χύτευσης, επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη μείωση του ποσοστού του οξυγόνου και του αζώτου. Επομένως, η καθαρότητα των υπό κενό χυτευμένων κραμάτων, όσον αφορά αυτά τα στοιχεία, είναι βελτιωμένη σε σχέση με αυτά που χυτεύονται σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Επιπλέον, στοιχεία με καταστροφικές επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων, όπως το βισμούθιο, ο μόλυβδος και το σελήνιο εξατμίζονται κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Παρόλο αυτά, η χύτευση υπό κενό αποτελεί μια ακριβή τεχνική χύτευσης, εξαιτίας του σύνθετου και πολύπλοκου μηχανισμού που απαιτείται. Επιπλέον, οι διακυμάνσεις στην χημική σύσταση κατά της διάρκεια της χύτευσης είναι περιορισμένες. Για αυτό, το πρωτεύον υλικό που χρησιμοποιείται είναι υψηλής ποιότητας, που με την σειρά του αυξάνει το κόστος της διαδικασίας αυτής. [68]

Τυπικά, ένας VIM φούρνος αποτελείται από ένα μεγάλο θάλαμο κενού, ο οποίος περιλαμβάνει το δύστηκτο κεραμικό σκεύος όπου γίνεται η τήξη του υλικού, τα επαγωγικά πηνία, το σύστημα έγχυσης και το καλούπι. Τα σχέδια των φούρνων μπορούν να διαφέρουν ανάλογα τον κατασκευαστή. Παρόλο αυτά, το βασικό μέρος του φούρνου είναι το κεραμικό σκεύος. Σε βιομηχανική κλίμακα, το σκεύος αυτό έχει χωρητικότητα που κυμαίνεται από 4.500 έως 22.750 kg και είναι κατασκευασμένο από πυρίμαχα τούβλα. Συνήθως, αποτελείται από διπλό τείχος τούβλων, όπου το εξωτερικό αποτρέπει απώλειες ενέργειας από το επαγωγικό πηνίο. Το κυρίως τείχος, έρχεται σε άμεση επαφή με το τηγμένο μέταλλο και αντικαθίσταται όταν υποστεί σοβαρές φθορές. Τα πηνία είναι κατασκευασμένα από σωλήνες χαλκού, οι οποίοι ψύχονται με ένα σύστημα υδρόψυξης. Το διερχόμενο ρεύμα στο πηνίο δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο με την σειρά του προκαλεί την εμφάνιση ρεύματος στο υλικό που πρόκειται να τακεί. Το μαγνητικό πεδίο καθώς αυξάνει με την πάροδο του χρόνου αυξάνει αντίστοιχα και το ρεύμα που διαρρέει το υλικό με αποτέλεσμα την σταδιακή θέρμανση του και τελικά την τήξη αυτού. Επιπλέον, το μαγνητικό πεδίο προκαλεί ανάδευση του τηγμένου υλικού, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η ομοιογενής κατανομή των χημικών στοιχείων. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται ένας τυπικός φούρνος χύτευσης υπό κενό.



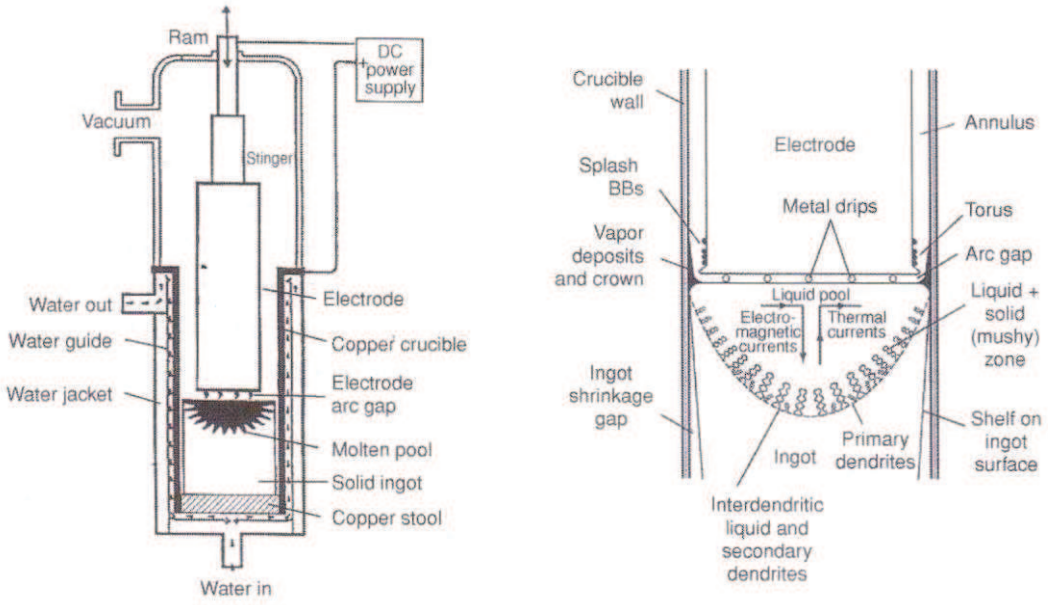
Εικόνα 1.8: Σχηματική απεικόνιση φούρνου χύτευσης με επαγωγή υπό κενό [39]

Η χημική σύσταση του χυτού πλινθώματος καθορίζεται από τα πρωτεύοντα υλικά. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από τρεις διαφορετικές κατηγορίες υλικών, συνυπολογίζοντας ένα συντελεστή διόρθωσης. Τα υλικά της πρώτης κατηγορίας χαρακτηρίζονται ως καθαρά υλικά και περιλαμβάνουν σημαντικά ποσοστά διαλυμένου οξυγόνου και αζώτου. Με τον όρο «καθαρά» υποδηλώνεται το γεγονός ότι αυτά τα υλικά δεν έχουν υποστεί ξανά μείωση του οξυγόνου και του αζώτου μέσω χύτευσης υπό κενό. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα

ενεργά υλικά, τα οποία δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ σε χύτευση υπό κενό. Τέλος, η τελευταία κατηγορία περιλαμβάνει υλικά που έχουν τακεί και αποτελούν κατάλοιπα ή απορρίμματα χύτευσης υπό κενό. Τα υλικά αυτά, μειώνουν το κόστος της διαδικασίας καθώς ανακυκλώνονται. [39]

1.4.2 Vacuum Arc Remelting

Η τεχνική vacuum arc remelting (VAR) περιλαμβάνει μια διαδικασία κατά την οποία μεταλλικά χυτά που έχουν παραχθεί από χύτευση με επαγωγή υπό κενό (VIM) μετατρέπονται σε πλινθώματα με βελτιωμένη χημική και φυσική ομοιογένεια. Για την τήξη των χυτών, η απαραίτητη ενέργεια εξασφαλίζεται μέσω ενός ηλεκτρικού τόξου που σχηματίζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου (κάθοδος) και του τηγμένου μέταλλου στο άνω μέρος του χυτού μέσα σε υδρόψυκτο καλούπι, όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 1.9. Το ρεύμα που χρησιμοποιείται συνήθως έχει ένταση 10 000 A, και η τάση που εφαρμόζεται είναι της των 20 με 50 V.



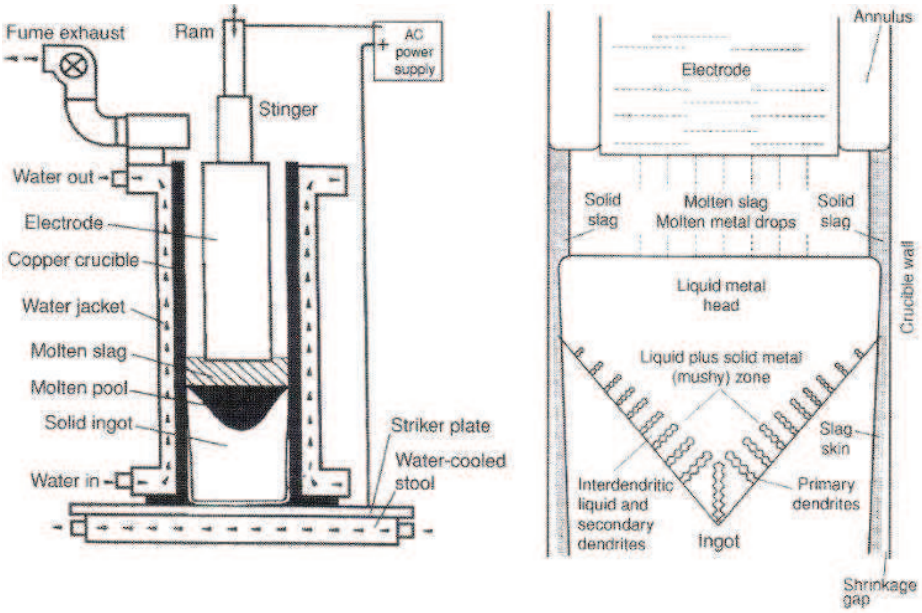
Εικόνα 1.9: Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής εγκατάστασης VAR Δεξιά: Λεπτομερής περιγραφή του τηγμένου λουτρού [57]

Η ποιότητα του πλινθώματος που παράγεται μέσω αυτής της τεχνικής επηρεάζεται από την μεταφερόμενη θερμότητα και μάζα. Κατά την διάρκεια της τήξης, ένα λεπτό φιλμ τηγμένου μετάλλου σχηματίζεται στην επιφάνεια του χυτού. Σταγόνες τήγματος πέφτουν μέσα στο καλούπι στο καλούπι σχηματίζοντας ένα λουτρό τηγμένου μετάλλου. Η μίκρο- και μακροδομή του τελικού πλινθώματος επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος και την γεωμετρία αυτού του λουτρού. Επιπλέον, το λουτρό αυτό έχει καθοριστική σημασία για την εμφάνιση ανεπιθύμητων ατελειών. Το βάθος του εξαρτάται από το παρεχόμενο ρεύμα για μια δεδομένη διάμετρο χυτού από VIM. Όσο αυξάνει η ένταση του ρεύματος τόσο περισσότερο το χυτό τήκεται καθώς τόση περισσότερη θερμότητα παράγεται για δεδομένη

μονάδα χρόνου. Η δομή και η χημεία των πλινθωμάτων που παράγονται από αυτή την τεχνική είναι ανώτερη όσον αφορά τα πλινθώματα από τήξη μέσω επαγωγής υπό κενό. Η ποσότητα των παγιδευμένων στοιχείων όπως ο μόλυβδος και το βισμούθιο, έχει μειωθεί σημαντικά Επιπλέον, η μείωση του οξυγόνου και του αζώτου είναι σημαντική, όμως σε περιπτώσεις όπου σημαντικές ποσότητες τιτανίου και νιοβίου περιέχονται στο κράμα η πλήρης αφαίρεση του οξυγόνου και του αζώτου είναι δύσκολη λόγω του σχηματισμού νιτριδίων. Η τεχνική VAR παραμένει ως η πιο σημαντική τεχνική παραγωγής υπερκραμάτων λόγω του υψηλού ποσοστού καθαρότητας των παραγόμενων πλινθωμάτων. [57],[68]

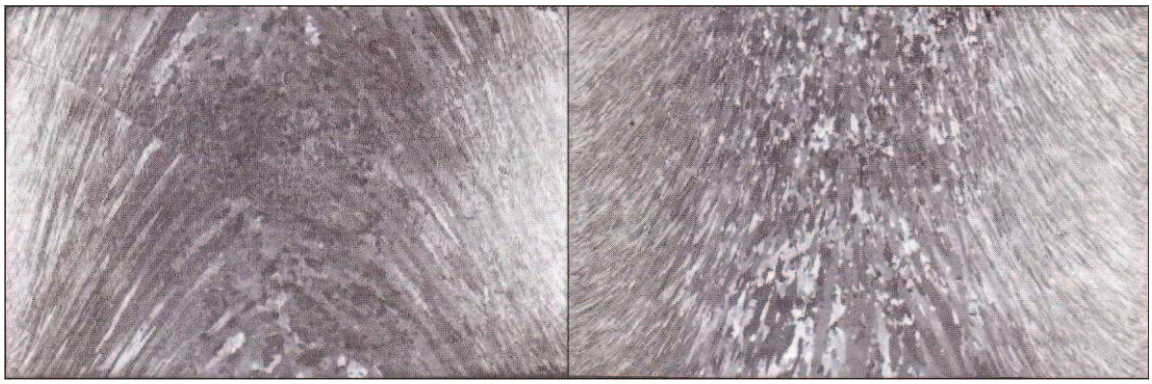
1.4.3 Electro-Slag Remelting

Η τεχνική electro-slag remelting (ESR) είναι η δεύτερη πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή μεταλλικών υλικών για εφαρμογές σε τουρμπίνες αεροσκαφών. Υπάρχουν πολλές ομοιότητες με την τεχνική VAR, παρόλο αυτά η τεχνική ESR πραγματοποιείται σε ανοιχτή ή σε προστατευτική ατμόσφαιρα (αργόν), υπό την χρήση τηγμένης σκωρίας σε αντίθεση με την τεχνική VAR που πραγματοποιείται υπό κενό. Η διαφοροποίηση αυτή δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε αυτή την τεχνική. Κατά την τήξη, σταγόνες από το τηγμένο χυτό διαπερνούν την σκωρία, της οποίας η χημική σύσταση είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να απομακρύνεται το θείο και διάφορες ακαθαρσίες, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί την χημική σύσταση του κράματος αμετάβλητη. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται μια τυπική διάταξη για την παραγωγή πλινθωμάτων μέσω της τεχνικής ESR και δεξιά παρουσιάζεται το λουτρό τηγμένου μετάλλου που παράγεται κατά την διαδικασία τήξης.



Εικόνα 1.10: Αριστερά: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής που χρησιμοποιείται στην τεχνική ESR Δεξιά: Λεπτομερής περιγραφή του τηγμένου λουτρού [57]

Το σημαντικό μειονέκτημα αυτής της τεχνικής έγκειται στη μορφολογία του τηγμένου λουτρού. Η μεταφερόμενη θερμότητα στην ESR τεχνική έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μια μορφολογίας τύπου V, σε αντίθεση με την μορφολογία από την τεχνική VAR όπου παράγεται μορφολογία τύπου U. [75] Η πρώτη μορφολογία είναι υπεύθυνη για διάφορες ατέλειες στα παραγόμενα πλινθώματα. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται οι διαφορετικές μορφολογίες και μακροδομές από τις δύο τεχνικές.



Εικόνα 1.11: Σύγκριση των μορφολογιών του λουτρού τήγματος από τις τεχνικές ESR (αριστερά) και VAR (δεξιά) [4]

Κεφάλαιο 2^{ο}

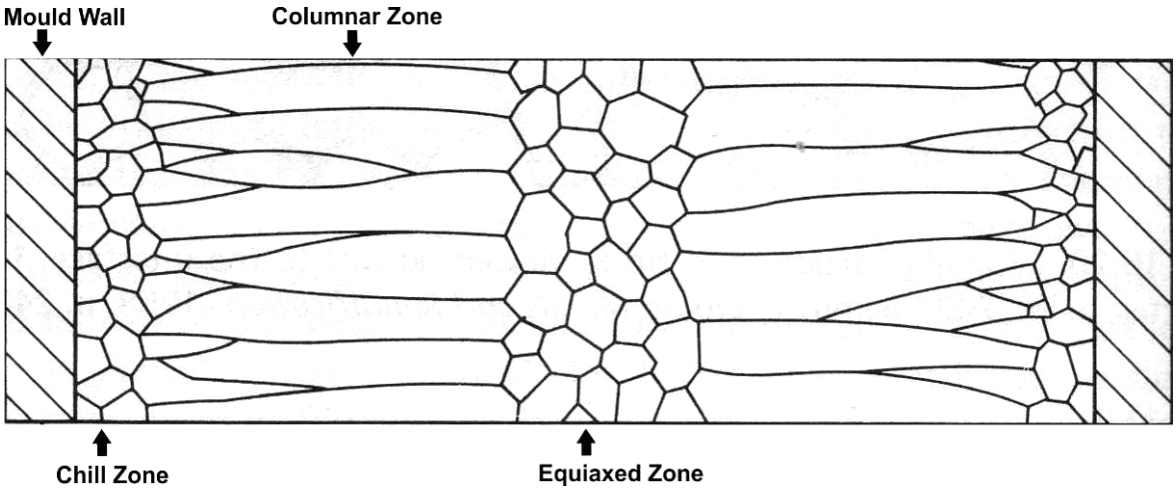
Χύτευση Πλινθωμάτων

2 Βασικές Αρχές κατά την Χύτευση Πλινθωμάτων

Γενικά, κατά την παραγωγή πλινθωμάτων τηγμένα μέταλλα και κράματα εγχέονται σε κατάλληλα προετοιμασμένα καλούπια έτσι ώστε να στερεοποιηθούν, έχοντας το επιθυμητό σχήμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα προϊόντα έχουν την τελική επιθυμητή μορφή, ενώ σε άλλες περιπτώσεις παράγονται πλινθώματα τα οποία θα υποστούν περεταίρω επεξεργασία ώστε να αποκτήσουν το τελικό επιθυμητό σχήμα. Το μέγεθος των πλινθωμάτων εξαρτάται από το κράμα που χυτεύεται και την μελλοντική του χρήση.

2.1 Δομή Πλινθώματος

Η δομή των πλινθωμάτων που αναπτύσσεται συνήθως κατά την στερεοποίηση τους, αποτελείται από τρεις κύριες ζώνες. Σε κάθε περιοχή, οι φάσεις που την αποτελούν έχουν χαρακτηριστική διάταξη, σχήμα και μέγεθος κόκκων. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι τρεις αυτές κύριες ζώνες, η μικροκρυσταλλική ζώνη (chill zone), η βασαλτική ζώνη (columnar zone) και τέλος η ισοαξονική ζώνη (equiaxed zone). Η μικροκρυσταλλική ζώνη αποτελείται από μικρούς ισαξονικούς κρυστάλλους με τυχαίο προσανατολισμό. Το μέγεθος των κρυστάλλων οφείλεται στην ταχεία απόψυξη από τα τοιχώματα του καλουπιού. Στην ενδιάμεση ζώνη, οι κόκκοι είναι επιμήκεις και με συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διάταξη. Καθώς η θερμότητα απομακρύνεται από τα τοιχώματα του καλουπιού, οι κόκκοι σε αυτοί την περιοχή αναπτύσσονται αντίθετα προς στην κατεύθυνση της ροής θερμότητας. Η τελευταία ζώνη αποτελείται από ισομεγέθεις κυτταροειδείς κόκκους με τυχαίο προσανατολισμό. [4],[56]



Εικόνα 2.1: Οι τρεις κύριες ζώνες κατά την στερεοποίηση πλινθωμάτων [56]

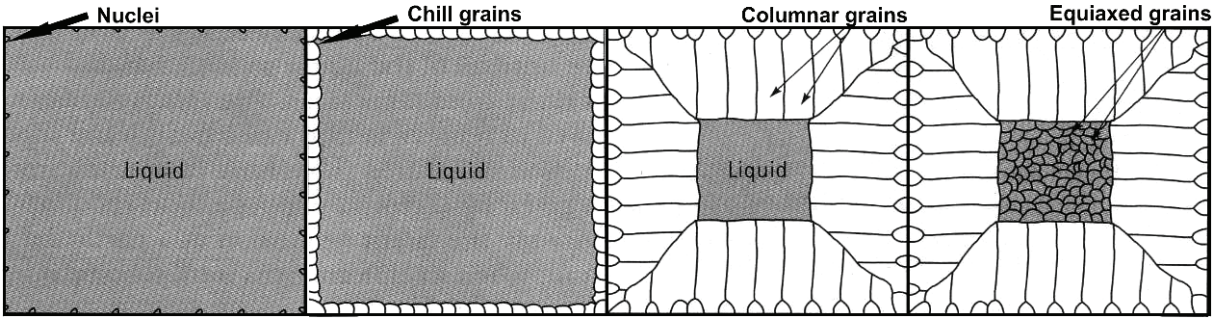
Κατά την χύτευση, η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του καλουπιού είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή του τηγμένου μετάλλου. Για αυτό, τα τοιχώματα του καλουπιού στερεοποιούν πολύ απότομα ένα πολύ λεπτό στρώμα τήγματος που έρχεται σε επαφή με αυτά. Συνεπώς, η θερμοκρασία του τήγματος κοντά στα τοιχώματα πέφτει κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης. [70] Λόγω της υψηλής υπόψυξης που εμφανίζεται στο τήγμα, οι πυρήνες που αναπτύσσονται μέσω ετερογενής πυρηνοποίησης, είναι πολυπληθείς με αποτέλεσμα η ανάπτυξη των κόκκων να είναι ανταγωνιστική και να τερματίζεται πολύ γρήγορα. Επιπλέον, το μέγεθος τους είναι αρκετά μικρό και σχεδόν το ίδιο για όλους τους κρυστάλλους, καθώς επίσης έχουν τυχαίο προσανατολισμό. [56]

Στη βασαλτική ζώνη, οι κόκκοι αναπτύσσονται ταχύτερα σε επιθυμητές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, όπου για κρυστάλλους με δομή FCC και BCC είναι η <100>. Επιπλέον, οι κόκκοι αναπτύσσονται παράλληλα μεταξύ τους και αυτό προσδίδει ανισοτροπικές ιδιότητες στην βασαλτική ζώνη. [62] Μετά το σχηματισμό της μικροκρυσταλλικής ζώνης, η πήξη συνεχίζεται μέσα στη μάζα του μετάλλου με την ζώνη πήξης να προχωρεί συναρτήσει του χρόνου, απέξω προς τα μέσα. Μέσα στη ζώνη αυτή η υπόψυξη είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη της μικροκρυσταλλικής ζώνης, με αποτέλεσμα οι δημιουργούμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης να είναι ολιγάριθμοι. Σε κάθε θέση πυρήνωσης, αναπτύσσεται ένα εξόγκωμα που εξελίσσεται σε δενδρίτη, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. [56] Συνεπώς, η βασαλτική ζώνη αποτελείται από επιμήκεις κρυστάλλους που αναπτύσσονται παράλληλα από την μικροκρυσταλλική ζώνη μέχρι το κέντρο του πλινθώματος. Η ανάπτυξη τους σταματάει όταν συναντήσουν τους γειτονικούς πυρήνες από το απέναντι τοίχωμα του καλουπιού. Αυτό συμβαίνει συνήθως στη χύτευση καθαρών μετάλλων ή στην περίπτωση που το μέγεθος του πλινθώματος είναι μικρό, ενώ στην περίπτωση των κραμάτων μια ισοαξονική ζώνη αναπτύσσεται στο κέντρο του χυτού.

Η τελευταία ζώνη που παρατηρείται στο κέντρο των πλινθωμάτων αποτελείται από μεγάλους, ισομεγέθεις κόκκους με τυχαίο προσανατολισμό. Αναπτύσσονται μπροστά ακριβώς από την βασαλτική ζώνη και η μετάβαση σε αυτή την ζώνη γίνεται όταν το μέγεθος και ο αριθμός των ισοαξονικών κόκκων είναι αρκετός ώστε να εμποδίσουν την ανάπτυξη της βασαλτικής ζώνης. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί για την ανάπτυξη της ισοαξονικής ζώνης.

Η συνεχής υπόψυξη είναι ένας από τρεις μηχανισμούς ανάπτυξης της κεντρικής ζώνης. Όταν η θερμοκρασία στην άκρη των δενδριτών που έχουν αναπτυχθεί στην βασαλτική ζώνη είναι μικρότερη από την θερμοκρασία liquidus, τότε μια περιοχή ετερογενούς πυρηνοποίησης μπορεί να ενεργοποιηθεί, αναπτύσσοντας την ισοαξονική ζώνη. [10],[65] Ο δεύτερος μηχανισμός ανάπτυξης έχει προταθεί από τον Chalmers (1963) και ονομάζεται «Big Bang Mechanism». Έχει παρατηρηθεί, ότι κάποιοι κόκκοι που έχουν αναπτυχθεί αρκετά κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων, μεταφέρονται μέσω της ροής του υγρού στο κέντρο του χυτού. Στην περίπτωση που δεν τηχθούν μέχρι η στερεοποίηση να φτάσει στο κέντρο του χυτού, τότε λειτουργούν ως κέντρα ανάπτυξης ισοαξωνικών κόκκων. Ο τρίτος μηχανισμός αναφέρεται στην αποσύνδεση δενδριτών. [10],[31],[65] Κατά την διάρκεια την

στερεοποίησης τμήματα από τους αναπτυσσόμενους δενδρίτες αποσπώνται και μεταφέρονται μέσω της ροής του τήγματος στο κέντρου του χυτού, όπου λειτουργούν ως κέντρα ετερογενούς πυρηνοποίησης. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται η σταδιακή ανάπτυξη των τριών κύριων ζωνών.



Εικόνα 2.2: Ανάπτυξη της μικροδομής πλινθωμάτων κατά την στερεοποίηση τους. Η ανάπτυξη ξεκινάει από τα αριστερά και συνεχίζει προς τα δεξιά [4]

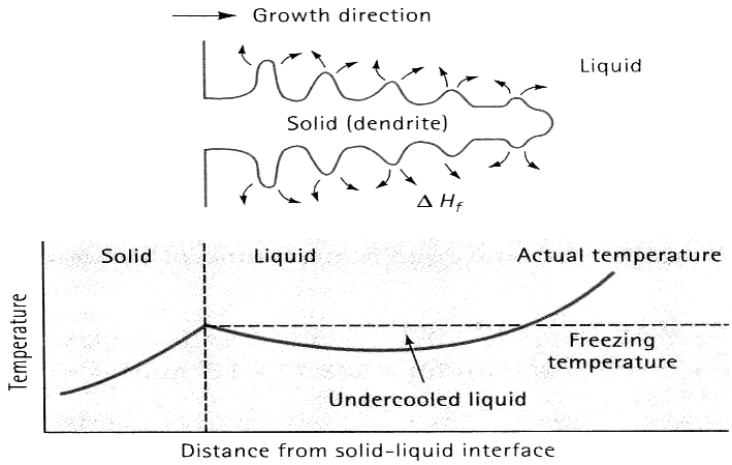
2.1.1 Δενδριτική Ανάπτυξη

Οι διαφορετικοί τρόποι απομάκρυνσης της θερμότητας από ένα στερεοποιούμενο τήγμα κατά την χύτευση του, επηρεάζει την φύση της ανάπτυξης του. Υπάρχουν δύο είδη θερμότητας που πρέπει να απομακρυνθούν, η ειδική θερμότητα του τήγματος και η λανθάνουσα θερμότητα τήξης (latent heat of fusion). Η ειδική θερμότητα είναι το ποσό θερμότητας που απαιτείται να μεταφερθεί, ώστε να μεταβληθεί η θερμοκρασία ενός σώματος συγκεκριμένης μάζας κατά ένα βαθμό. Έως ότου το τήγμα φτάσει στην θερμοκρασία στερεοποίησης, η ειδική θερμότητα πρέπει να έχει ήδη απομακρυνθεί, είτε μέσω αγωγιμότητας με την επαφή του τήγματος με τα τοιχώματα του καλουπιού, είτε μέσω ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. Σε αντίθεση, η λανθάνουσα θερμότητα πρέπει να απομακρυνθεί από την διεπιφάνεια στερεού-υγρού πριν την ολοκλήρωση της στερεοποίησης. Η τελική μικροδομή και ο μηχανισμός ανάπτυξης εξαρτώνται άμεσα από τον τρόπο που απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα. [4]

Όταν ένα υγρό ψύχεται υπό συνθήκες ισορροπίας, η θερμοκρασία του είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία στερεοποίησης και η θερμοκρασία του στερεού είναι ίδια ή μικρότερη από την θερμοκρασία στερεοποίησης. Κατά την στερεοποίηση, η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απομακρύνεται από την διεπιφάνεια στερεού-υγρού με αγωγή της θερμότητας μέσω του στερεού στο περιβάλλον. Στην περίπτωση όπου προεξοχές ξεκινούν να αναπτύσσονται, η ανάπτυξη τους θα σταματήσει εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας του υγρού που τα περιβάλλει. Αυτός ο μηχανισμός ανάπτυξης ονομάζεται επίπεδη ανάπτυξη. [4]

Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός δενδρίτη. Εξαιτίας του χαμηλού αριθμού πυρήνων, το υγρό υποψύχεται προτού να σχηματιστεί στερεά φάση. Τότε, στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού, προεξοχές αναπτύσσονται. Κατά την δενδριτική ανάπτυξη η

λανθάνουσα θερμότητα τήξης μεταφέρεται στο υπόψυχο υγρό, ανυψώνοντας έτσι τη θερμοκρασία του, η οποία τείνει προς την τιμή της θερμοκρασίας στερεοποίησης. Η δενδριτική ανάπτυξη σταματάει όταν η θερμοκρασία του υπόψυχου υγρού φτάσει την θερμοκρασία στερεοποίησης. Το υπόλοιπο υγρό, συνεχίζει να στερεοποιείται μέσω επίπεδης ανάπτυξης. Σε αντίθεση με τα κράματα, στη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, η δενδριτική μικροδομή αντιπροσωπεύει το μικρότερο ποσοστό της μικροδομής του χυτού. Το κλάσμα όγκου της δενδριτικής δομής (f) υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, $f = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f}$, όπου c είναι η ειδική θερμότητα του υγρού, ο αριθμητής αντιπροσωπεύει την θερμότητα που είναι ικανό να απορροφήσει το υπόψυχο υγρό, ενώ η λανθάνουσα θερμότητα στον παρανομαστή εκφράζει το συνολικό ποσό θερμότητας που πρέπει απομακρυνθεί κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Όσο μειώνεται ο αριθμητής τόσο περισσότεροι δενδρίτες αναπτύσσονται. [4]



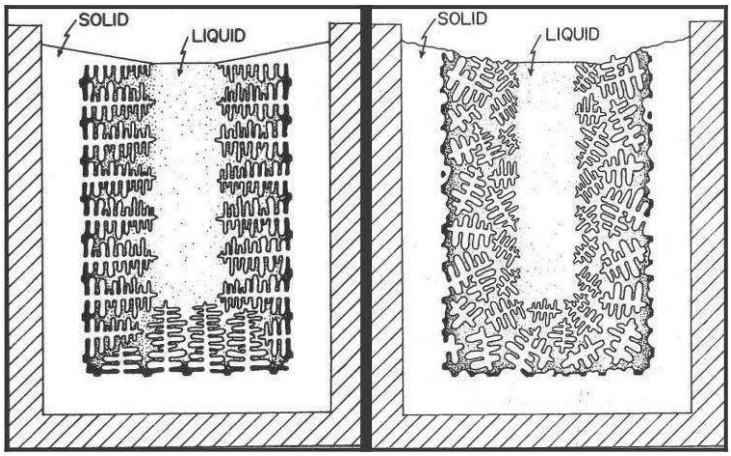
Εικόνα 2.3: Δενδριτική ανάπτυξη [5]

2.1.1.1 Μορφολογίες Δενδριτών

Κατά την δενδριτική στερεοποίηση δυο διαφορετικά είδη δενδριτών έχουν παρατηρηθεί. Το πρώτο είδος δενδριτών είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε κράματα που έχουν παραχθεί υπό μη σταθερές συνθήκες στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού και η ανάπτυξη των δενδριτών περιορίζεται από την θερμοκρασιακή βάθμωση κατά την στερεοποίηση. Αυτοί οι δενδρίτες αναφέρονται ως «βασαλτικοί» δενδρίτες, δεν πρέπει όμως να γίνει σύγχυση με τον όρο βασαλτική ζώνη μικροδομής. Το σύνολο των δενδριτών το οποίο συντελούν ένα κόκκο έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4. Υπάρχει η περίπτωση να αναφερόμαστε σε κόκκους με τυχαίο προσανατολισμό, όμως σε επίπεδο κόκκου οι δενδρίτες να παρουσιάζουν συγκεκριμένο προσανατολισμό, στον οποίο έχουν αναπτυχθεί. . [29]

Η δεύτερη κατηγορία δενδριτών είναι οι «ισοαξονικοί» δενδρίτες. Σε κλίμακα κόκκου, οι δενδρίτες αυτοί αναπτύσσονται με τυχαίο προσανατολισμό, όπως παρουσιάζεται στην

Εικόνα 2.4. Επίσης, οι δενδρίτες αυτοί δεν πρέπει να συγχέονται με την ισοαξονική ζώνη μικροδομής. Το σύνολο των δενδριτών σε κάθε κόκκο μπορεί να έχουν τυχαίο προσανατολισμό, όμως οι κόκκοι σε μακροσκοπικό επίπεδο να παρουσιάζουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Η εμφάνιση αυτών των δύο διαφορετικών ειδών δενδριτών εντός του κόκκου, εξαρτάται από την μεταφορά και εξαγωγή της λανθάνουσας θερμότητας τήξης, καθώς και από την ταχύτητα απομάκρυνσης της. [29]



Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση των «βασαλτικών» (αριστερά) δενδριτών και των «ισοαξονικών» (δεξιά) δενδριτών. [24]

2.1.1.2 Χρόνος Στερεοποίησης και Μέγεθος Δενδρίτη

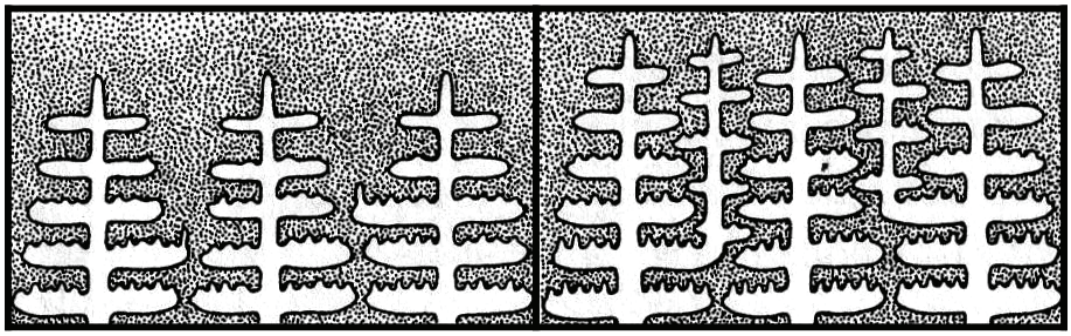
Η ταχύτητα απόψυξης ενός υγρού ή ο ρυθμός με τον οποίο η θερμότητα απομακρύνεται από αυτό, επηρεάζουν τον βαθμό με τον οποίο αναπτύσσεται η στερεή φάση. Μια ταχεία απόψυξη έχει ως αποτέλεσμα σύντομους χρόνους στερεοποίησης και το αντίστροφο. Ο χρόνος t_s που απαιτείται για να στερεοποιηθεί πλήρως ένα υγρό μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του Chvorinov: $t_s = B\left(\frac{V}{A}\right)^n$, όπου V είναι ο όγκος του υγρού και αντιπροσωπεύει το ποσό θερμότητας που πρέπει να απομακρυνθεί μέχρι να ολοκληρωθεί η στερεοποίηση, A είναι η επιφάνεια του υγρού που έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του καλουπιού και αντιπροσωπεύει την επιφάνεια από την οποία η θερμότητα μπορεί να απομακρυνθεί, ενώ τέλος ο παράγοντας n είναι μια σταθερά του κράματος που χυτεύεται και B μια σταθερά του υλικού του καλουπιού. [4]

Το μέγεθος των δενδριτών επηρεάζεται κυρίως από τον χρόνο στερεοποίησης. Οι επιπτώσεις των συνθηκών στερεοποίησης στην δενδριτική δομή είναι ανάλογες του μήκους του κύριου κλάδου των δενδριτών(dendrite arm spacing-DAS). Η απόσταση που μετράται είναι συνήθως η κάθετη απόσταση μεταξύ δυο δευτερογενών κλάδων του δενδρίτη (secondary dendrite arm spacing-SDAS). Σε περιπτώσεις όπου η δομή του χυτού αποτελείται μόνο από ισοαξονικούς κόκκους τότε είναι δυνατόν να μετρηθεί μόνο η SDAS, ενώ σε περιπτώσεις με επιμήκεις κόκκους είναι δυνατόν να μετρηθούν και η DAS καθώς και η

SDAS, μέσω μεταλλογραφικών αναλύσεων. Όσο ταχύτερα αποψύχεται ένα χυτό, τόσο περισσότερο μειώνεται η απόσταση των μεταξύ των δευτερογενών κλάδων. Η απόσταση αυτή συσχετίζεται με τον χρόνο στερεοποίησης με την ακόλουθη εξίσωση: $SDAS = kt_s^m$, όπου *m* και *k* είναι σταθερές του χυτού. [4]

Η απόσταση των δευτερογενών κλάδων ελέγχει τις μηχανικές ιδιότητες της πλειοψηφίας των χυτών κραμάτων. Καθώς αυτή η απόσταση μειώνεται, αυξάνει η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό και η ολκιμότητα των χυτών. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση ενός διαλύματος σε μια δεδομένη απόσταση, είναι σημαντικός κατά τις διαδικασίες ομογενοποίησης του κράματος. Έτσι, όταν η απόσταση των μεταξύ δευτερογενών κλάδων των δενδριτών είναι μικρή, τα κράματα ανταποκρίνονται περισσότερο σε σύντομους χρόνους θερμικών κατεργασιών ομογενοποίησης, με αποτέλεσμα την ταχύτερη και πιο εύκολη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. [12]

Για την απόσταση μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, μια διαδικασία αύξησης του μέσου μεγέθους των κόκκων για την μείωση της διεπιφανειακής ενέργειας λαμβάνει χώρα. Στην αρχή της διαδικασίας, μικροί βραχίονες αναπτύσσονται από τον κύριο κλάδο του δενδρίτη. Όσο συνεχίζει η ανάπτυξη τους, μικροί βραχίονες περιορίζονται από την ανάπτυξη μεγαλύτερων στελεχών και διαλύονται από το υγρό. Μέσω αυτής της μείωσης της επιφάνειας τους, οι δενδρίτες μειώνουν την διεπιφανειακή ενέργεια. Για αυτό το λόγο, κατά την δενδριτική ανάπτυξη ο ρυθμός της μέσης απόστασης μεταξύ των κλάδων των δενδριτών αυξάνει. Στην περίπτωση των επιμηκυνσμένων δενδριτών, έχει αποδειχθεί ότι κατά την ανάπτυξη τους μπορούν να προσαρμόσουν την απόσταση του κύριου κλάδου τους. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται τι συμβαίνει όταν η απόσταση μεταξύ δυο δενδριτών είναι μεγάλη. Σε αυτή την περίπτωση, τριτογενής βραχίονας αναπτύσσεται από τους δευτερογενής κλάδους, ο οποίος αναπτύσσεται ως κύριος κλάδος δενδρίτη. Η αιτία αυτής της επιφανειακής ρύθμισης οφείλεται στην σημαντική συστασιακή υπέρτηξη (constitutional supercooling). Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η απόσταση μεταξύ των κύριων κλάδων των δενδριτών είναι πολύ μικρή, ένας ή περισσότεροι τότε αποσπώνται και απορροφούνται. [24]



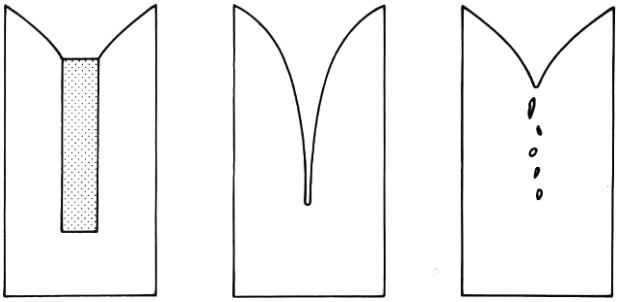
Εικόνα 2.5: Ο σχηματισμός κύριου κλάδου δενδρίτη από την διακλάδωση δευτερογενή βραχίονα [24]

2.1.2 Ελαττώματα Πλινθωμάτων-Χυτών

Κατά την διάρκεια της στερεοποίησης των υπερκραμάτων νικελίου διάφοροι τύποι ελαττωμάτων μπορούν να εμφανιστούν. Δυο από αυτούς απαιτούν σημαντική προσοχή κατά την διάρκεια της χύτευσης. Πόροι λόγω συστολής και λόγω έκλυσης αερίων, αποτελούν τα κύρια ελαττώματα κατά την χύτευση με επαγωγή υπό κενό. Καθώς αυτά τα ελαττώματα δρουν ως πηγές έναρξης πορώδους στα υπερκράματα, το ποσοστό παρουσίας τους καθορίζουν το πορώδες των πλινθωμάτων-χυτών.

2.1.2.1 Πόροι λόγω Συστολής

Η διαδικασία της χύτευσης συνοδεύεται από ελάττωση του ειδικού όγκου του υπο στερεοποίηση μετάλλου ή κράματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό και ανάπτυξη πρωτογενών και δευτερογενών διακενώσεων. Μια σχετικά απλή τεχνική που χρησιμοποιείται για να ελεγχθεί η εμφάνιση αυτών των διακενώσεων είναι η προσθήκη ενός προσεπιχωνεύματος, δηλαδή μιας αποθήκης υγρού μετάλλου που τοποθετείται πάνω από το σημείο που προβλέπεται να δημιουργηθεί διακένωση. Για να υπολογισθεί ο όγκος του υγρού μετάλλου που απαιτείται, χρησιμοποιείται ο νόμος του Chvorinov. [4]

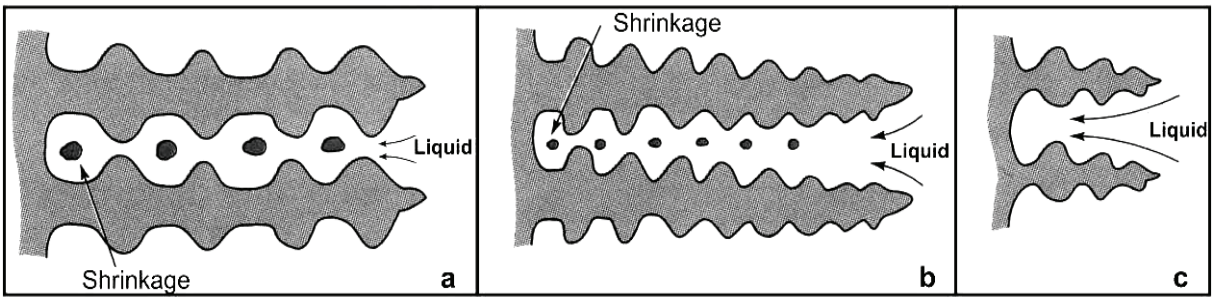


Εικόνα 2.6: Τα στάδια σχηματισμού διακενώσεων σε πλινθώματα [12]

Στα χυτά με δενδριτική μικροδομή υπάρχει η περίπτωση εμφάνισης περιδενδριτικού πορώδους. Το πορώδες αυτό, το οποίο ονομάζεται επίσης ως μικροπορώδες, σχηματίζεται λόγω της παρεμπόδισης του υγρού μετάλλου να τροφοδοτήσει τις περιοχές ανάμεσα από τους δενδρίτες, λόγω του πολύπλοκου συμπλέγματος που δημιουργείται από τους δευτερογενείς βραχίονες των δενδριτών. Το σχήμα των σχηματιζόμενων πόρων είναι συνήθως σφαιρικό, ενώ η διάμετρος τους δεν ξεπερνάει σε μήκος το μήκος των κύριων κλάδων των δενδριτών. Παρόλο αυτά, σε μερικές περιπτώσεις το σχήμα των πόρων δεν είναι σφαιρικό αλλά ακολουθεί την δενδριτική μορφολογία, και το μέγεθος τους μπορεί να κυμαίνεται από λίγα έως εκατοντάδες μm. Το συγκεκριμένο ελάττωμα είναι δύσκολο να αντιμετωπιστεί με την χρήση προσεπιχωνεύματος. Για αυτό το λόγο, γρήγοροι ρυθμοί απόψυξης μπορούν να περιορίσουν την εμφάνιση του μικροπορώδους, καθώς οι μικρότεροι δενδρίτες θα επιτρέπουν την ροή του υγρού μέσα στο αναπτυσσόμενο δενδριτικό σύμπλεγμα. Σε αντίθεση, μεγάλοι χρόνοι στερεοποίησης αυξάνουν την

εμφάνιση του μακροπορώδους ενώ παράλληλα αυξάνεται το μέγεθος των δενδριτών. Παρόλο αυτά, ταχύτατοι χρόνοι απόψυξης δεν θα συνεισφέρουν στην μείωση του περιδενδριτικού πορώδους αλλά αντίθετα θα οδηγήσουν στην εμφάνιση περισσότερων ανεπιθύμητων ελαττωμάτων.

Στην εικόνα που ακολουθεί αναπαρίσταται η εμφάνιση του περιδενδριτικού πορώδους. Όταν ο αριθμός και το μέγεθος των δενδριτών είναι μεγάλος, η ελεύθερη ροή του υγρού μετάλλου είναι αδύνατη με αποτέλεσμα στις περιοχές ανάμεσα στους κλάδους των δενδριτών να παρουσιάζεται πορώδες, όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 2.7(a και b). Όσο μειώνεται ο χρόνος στερεοποίησης, τόσο μειώνεται και το μέγεθος των δενδριτών καθώς παράλληλα μειώνεται η εμφάνιση πορώδους όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7c.

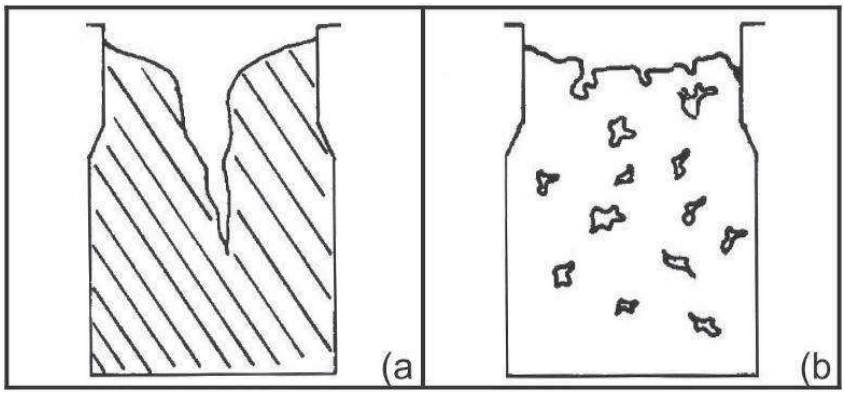


Εικόνα 2.7: Η εμφάνιση περιδενδριτικού πορώδους σε διαφορετικά μεγέθη δενδριτών [4]

Σε αντίθεση, το μακροπορώδες που εμφανίζεται στα χυτά κατά την στερεοποίηση, είναι ελαττώματα ανοιχτά στην ατμόσφαιρα, όχι έγκλειστα, και αποτελούν συνέπεια της συστολής του μετάλλου κατά την απόψυξη του υγρού τήγματος. Όταν το πλίνθωμα αποψύχεται από την περιφέρεια και από τον πυθμένα του, τότε το προκύπτον ελάττωμα ονομάζεται διακένωση. Στην περίπτωση η θερμότητα απομακρύνεται από όλη την επιφάνεια του πλινθώματος, τότε πόροι λόγω της συστολής εμφανίζονται είτε εσωτερικά, είτε εξωτερικά του πλινθώματος.

Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν το σχήμα και την έκταση της διακένωσης είναι η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων, καθώς και το υλικό του καλουπιού. Η χημική σύσταση επηρεάζει την εμφάνιση της διακένωσης κατά την χύτευση κραμάτων και καθαρών μετάλλων. Στην περίπτωση των καθαρών μετάλλων, η διακένωση εμφανίζεται στο άνω μέρος του πλινθώματος. Σε αντίθεση, η στερεοποίηση ενός κράματος έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διασκορπισμένων πόρων σε όλη την έκταση του πλινθώματος. Ο βασικός λόγος για αυτή την διαφοροποίηση είναι ότι τα καθαρά μέταλλα στερεοποιούνται σε μια καλά καθορισμένη θερμοκρασία, ενώ τα κράματα στερεοποιούνται σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Με αυτό τον τρόπο, κατά την στερεοποίηση σε όλη την έκταση του κράματος συνυπάρχουν ταυτόχρονα ένα δίκτυο αναπτυσσόμενων δενδριτών και το τηγμένο μέταλλο. Όπως αναφέρθηκε, σε ένα τέτοιο δίκτυο ειναι δύσκολη η πλήρωση των περιοχών μεταξύ των δενδριτών με υγρό. Επιπλέον, το υλικό από το οποίο αποτελείται το καλούπι επηρεάζει και αυτό με την σειρά του την εμφάνιση των διακενώσεων. Στην περίπτωση, όπου το καλούπι δεν απομακρύνει την θερμότητα ταχύτατα, τότε στο κέντρο

του πλινθώματος ένα μείγμα από στέρεες φάσεις και τήγμα υπάρχει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό συνήθως εμφανίζεται στα καλούπια από άμμο. Σε αντίθεση, όταν η θερμότητα εξάγεται ταχύτερα από το καλούπι, όπως στην περίπτωση καλουπιού από χαλκό, τότε η περίοδος όπου υπάρχει αυτό το μείγμα ειναι μικρότερη. Αυτή η διαφορά στο χρόνος ύπαρξης του μείγματος αυτού, επηρεάζει την διακένωση όπως επηρεάζεται αυτή από τα κραματικά στοιχεία. Σε καλούπι που ψύχεται ταχέως, η διακένωση έχει την μορφή όπως στην Εικόνα 2.8a, η οποία είναι ίδια για την στερεοποίηση καθαρών μετάλλων. Ο τύπος της διακένωσης που εμφανίζεται για ένα κράμα που στερεοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών απεικονίζεται στην Εικόνα 2.8b. [25]



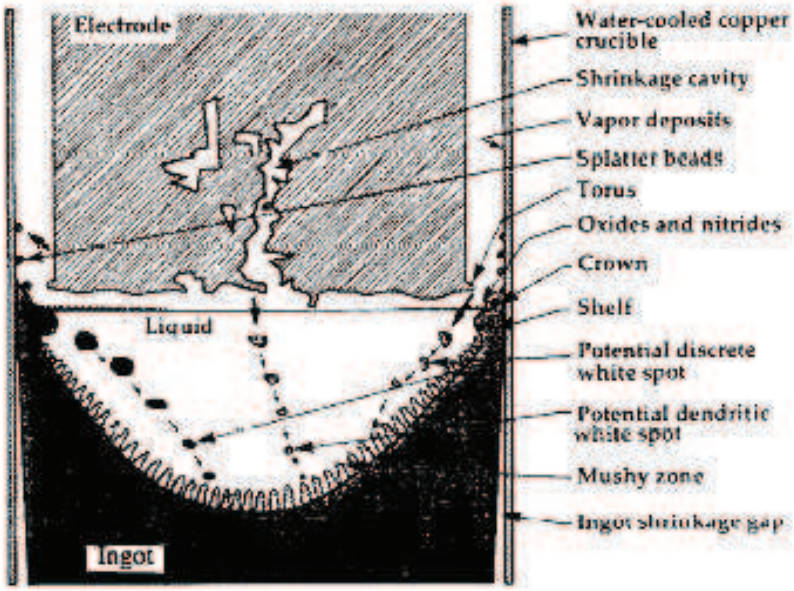
Εικόνα 2.8: Εμφάνιση διακένωσης στην περίπτωση (a) ταχείας εξαγωγής της θερμότητας από το καλούπι και (b) αργή μεταφορά της θερμότητας από το καλούπι στο περιβάλλον [25]

2.1.2.2 Dendritic White Spots

Όπως έχει αναπτυχθεί σε προηγούμενη παράγραφο, τα πλινθώματα τα οποία παράγονται με επαγωγή υπό κενό υποβάλλονται σε περαιτέρω διαδικασίες για την τελική παραγωγή των υπερκραμάτων. Ο σχηματισμός όμως διακενώσεων κατά την στερεοποίηση των πρωτογενών πλινθωμάτων επηρεάζει την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Έτσι, κατά την χύτευση με την τεχνική VAR ελαττώματα, τα οποία ονομάζονται white spots, εμφανίζονται ως διακριτές λευκές περιοχές, οι οποίες διαφέρουν με την κύρια μάζα του χυτού. Έχουν αναγνωρισθεί τρεις διαφορετικοί τύποι, οι οποίοι έχουν διακριθεί σύμφωνα με τον μηχανισμό που αναπτύσσονται. Τα δενδριτικά white spots είναι η κύρια ομάδα ελαττωμάτων κατά την χύτευση VAR. Ο κύριος λόγος εμφάνισης τους, έγκειται στην πτώση στερεών σωματιδίων (δενδριτών) από την διακένωση του πρωτεγενούς πλινθώματος, στο λουτρό τήγματος κατά την τεχνική VAR. [78]

Τα δενδριτικά white spots εμφανίζονται κυρίως στο κέντρου του χυτού, έχοντας σχήμα παρόμοιο με αυτό των δενδριτών. Το ποσοστό του νιοβίου στα δενδριτικά white spots ειναι σημαντικά χαμηλό σε σχέση με την υπόλοιπη δομή, καθώς επίσης και το ποσοστό άλλων κραματικών στοιχείων, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η πλειοψηφία των πλινθωμάτων που παράγονται μέσω τήξης με επαγωγή υπό κενό, παρουσιάζουν μια σημαντική κεντρική διακένωση, οι οποίες αποτελούνται από συμπλέγματα δενδριτών. Κατά την τήξη με VAR, οι

διακενώσεις αυτές επηρεάζουν την σωστή λειτουργία της τεχνικής, επηρεάζοντας το ηλεκτρικό τόξο που δημιουργείται για την τήξη του αρχικού πλινθώματος. Αυτές οι συνθήκες, προκαλούν την πτώση αυτών των συμπλεγμάτων στο σχηματιζόμενο λουτρό τήξης, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.9. Στην περίπτωση όπου αυτά τα συμπλέγματα (clusters) επιβιώσουν στην ζώνη πήξης, χωρίς να τηχθούν, τότε ενσωματώνονται στο παραγόμενο χυτό από την ανάπτυξη της δενδριτικής δομής. Το μέγεθος τους, καθώς και η σύσταση τους επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών χυτών. [35]



Εικόνα 2.9: Η πτώση συμπλεγμάτων δενδριτών, που οδηγούν στην εμφάνιση δενδριτικών white spots [35]

2.2 Το Υπερκράμα Νικελίου 718

Το υπερκράμα νικελίου 718, αναπτύχθηκε το 1950 από την παγκόσμια εταιρεία νικελίου και ως σήμερα χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές. Οι μοναδικές του μηχανικές ιδιότητες και η αρκετά καλή κατεργασιμότητα του, το έχουν αναδείξει ως ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υπερκράματα στο κόσμο. Αυτός ο συνδυασμός ιδιοτήτων, είχε ως αποτέλεσμα να γίνει το κύριο υλικό κατασκευής σε κινητήρες αεροσκαφών. Αρχικά, προοριζόταν μόνο για στρατιωτικές εφαρμογές, αλλά στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή πολλών συμβατικών κινητήρων αεροσκαφών.

Οι αρχικές ιδιότητες του υπερκράματος 718 δεν μπορούν να συγκριθούν με τις σημερινές, καθώς πολλοί παράγοντες έπαιξαν σπουδαίο ρόλο στην ανάπτυξη τους. Κατά κύριο λόγο, η ανάπτυξη της τεχνικής της χύτευσης υπό κενό, ώθησε την βελτίωση του κράματος. Στην αρχή το υπερκράμα 718 παραγόταν με υψηλό ποσοστό νιοβίου, το οποίο προκαλούσε το φαινόμενο του διαφορισμού ή άλλα ελαττώματα. Παρόλο αυτά, η πρώτη σημαντική χρήση του έγινε κατά την αντικατάσταση ενός άλλου υπερκράματος για την κατασκευή σημαντικών τμημάτων ενός αναγνωριστικού αεροσκάφους. Αυτή η εφαρμογή, ήταν το έναυσμα για την χρήση όλο και περισσότερο του υπερκράματος 718.

Εικόνα 2.10: Η πρώτη εφαρμογή του υπερκράματος 718 [49]

Αργότερα, το 1986 η εταιρεία Pratt & Whitney υπέγραψε συμβόλαιο με την NASA, με σκοπό την παραγωγή αντλιών υψηλής πίεσης από το υπερκράμα 718, με εφαρμογή στους κινητήρες των διαστημικών οχημάτων. Η πρώτη αντλία κατασκευάστηκε το 1990, ενώ η πρώτη πτήση διαστημοπλοίου εξοπλισμένο με αντλίες υπερκράματος νικελίου πραγματοποιήθηκε το 1995. Στις μέρες μας, οι αντλίες αυτές είναι οι πλέον διαδεδομένες σε διαστημικές εφαρμογές. Η κύρια αιτία χρήσης του υπερκράματος 718 σε διαστημικές και κρυογενικές εφαρμογές ήταν η υψηλή αντοχή του, καθώς και η εξαιρετική του συγκολλησιμότητα. [49]

Εικόνα 2.11: Τα κύρια εξαρτήματα από υπερκράμα 718 που χρησιμοποιούνται σε διαστημικά οχήματα [49]

Από την πρώτη του εμφάνιση, το υπερκράμα 718 αναγνωρίσθηκε ως ένα επαναστατικό κράμα για την κατασκευή κινητήρων αεροσκαφών, καθώς και για τις μηχανές πυραύλων. Η κατανόηση της φυσικής μεταλλουργίας του, ήταν ο οδηγός για την ανάπτυξη του. Οι περισσότερες δραστηριότητες επικεντρώθηκαν στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω προσεχτικών ελέγχων της μικροδομής του κατά τα στάδια παραγωγής του. Παρόλο την μεγάλη επιτυχία του, υπάρχουν ακόμη και σήμερα πολλά θέματα-προκλήσεις όπου οι ερευνητές καλούνται να αντιμετωπίσουν. Η μεγαλύτερη πρόκληση είναι η ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, ενώ παράλληλα γίνονται προσπάθειες ώστε να επιμηκυνθούν οι χρόνοι έκθεσης τους σε αυτές τις θερμοκρασίες, διατηρώντας ή και ακόμα βελτιώνοντας τις σημαντικές μηχανικές ιδιότητες τους. [49]

2.2.1 Μικροδομή του Υπερκράματος 718

Το υπερκράμα νικελίου 718 είναι το πιο διαδεδομένο υπερκράμα στην κατασκευή εξαρτημάτων για κινητήρες αεροσκαφών. Η τυπική του χημική σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1. Παρόλο που για την πλειοψηφία των υπερκραμάτων η φάση γ' είναι η κύρια φάση, στο υπερκράμα 718 η φάση γ'' είναι η κύρια φάση αύξησης της αντοχής, ενώ η φάση γ' έχει δευτερεύοντα ρόλο.

Πίνακας 2.1: *Τυπική ανάλυση της χημικής σύστασης του υπερκράματος 718(%)*

Ni(+Co)	50-55	**C**	0.08
Cr	17-21	**B**	0.006
Fe	Balanced	**Cu**	0.3
Nb/Ta	4.75-5.5	**Si**	0.35
Ti	0.65-1.15	**Mn**	0.35
Al	0.2-0.8	**Mo**	2.8-3.3
Co	1		

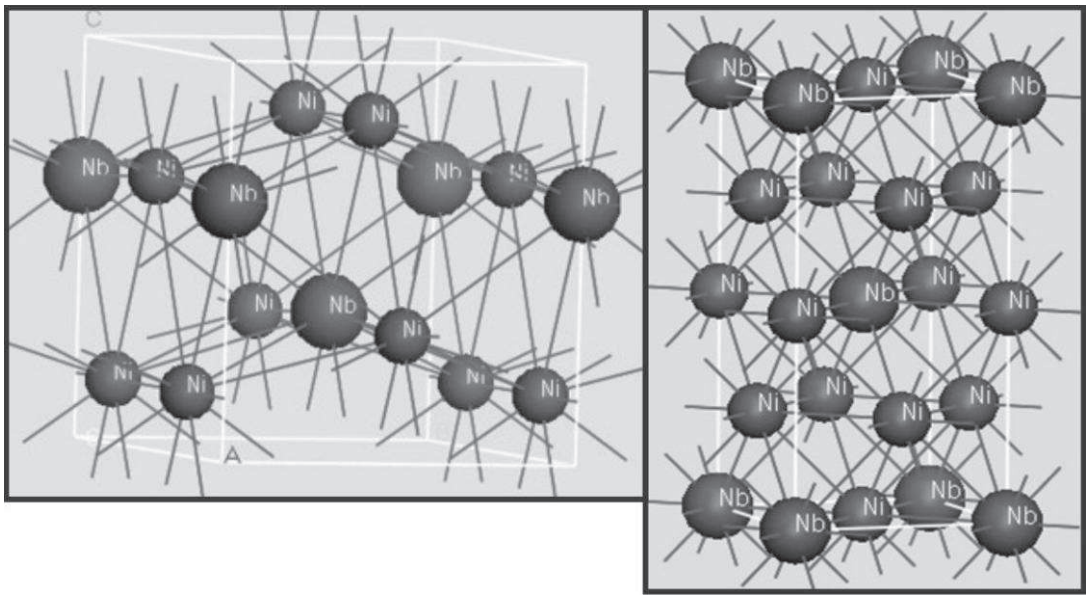
Οι κύριες φάσεις που έχουν παρατηρηθεί [2],[50],[66] στο υπερκράμα νικελίου 718 είναι οι εξής:

- Η ωστενιτική μήτρα (γ)
- Κατακρημνίσματα της φάσης γ''
- Η ενδομεταλλική φάση γ'
- Η φάση δ, η οποία έχει την ίδια σύσταση με την φάση γ'' αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή
- Το καρβίδιο MC, το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί στην μήτρα ή στα όρια των κόκκων
- Το καρβίδιο M_6C, το οποίο μπορεί να εμφανιστεί ως λεπτά φιλμ στα όρια των κόκκων
- Οι TCP φάσεις Laves και σ.

Οι φάσεις γ'' και γ' μπορούν να παρατηρηθούν εύκολα από τις ειδικές μορφολογίες τους. Τα κατακρημνίσματα της φάσης γ' εμφανίζονται με σφαιρική μορφολογία, το μέγεθος των οποίων είναι μικρότερο από 200 Å. Κρυσταλλώνεται στο FCC σύστημα και έχει σύσταση που αντιστοιχεί στην $Ni_3(Al,Ti)$. Στα εμπορικά κράματα το χαρακτηριστικό τους σχήμα μπορεί να είναι είτε τέλειες σφαίρες, είτε τέλειοι κύβοι, ενώ παρόλο αυτά τα περισσότερα κατακρημνίσματα έχουν ένα ενδιάμεσο σχήμα. Από τους Hagel και Beattie έχει προταθεί ότι τα κατακρημνίσματα της φάσης γ' αναπτύσσονται ως σφαίρες όταν η αναντιστοιχία του

κρυσταλλικού τους πλέγματος με την μήτρα είναι μικρότερη από ~0.5 %, ενώ αναπτύσσονται ως κύβοι όταν το ποσοστό αναντιστοιχίας κυμαίνεται από 0.5 έως 1.0 %. [28]

Η φάση γ΄΄ έχει την μορφή ελλειψοειδών δίσκων, το μήκος των οποίων είναι 5 ή 6 φορές μεγαλύτερο από το πάχος της φάσης. Έχει χωροκεντρωμένη τετραγωνική κρυσταλλική δομή, η μοναδιαία κυψελίδα της οποίας μπορεί να θεωρηθεί ως δυο στενά συνδεδεμένες μοναδιαίες κυψελίδες εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος. Για αυτό το λόγο, αναφέρεται ως φάση με κρυσταλλική συνάφεια με την μήτρα. Παρόλο αυτά, οι διαφορές στο κρυσταλλικό πλέγμα έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τάσεων κατά τον σχηματισμό των κατακρημνισμάτων, που επιφέρουν την σκλήρυνση του κράματος. Στην μοναδιαία κυψελίδα, υπάρχουν δυο (2) άτομα νιοβίου (Nb) τα οποία βρίσκονται στις θέσεις 2a, και έξι (6) άτομα νικελίου (Ni) τα οποία βρίσκονται στις θέσεις 2b και 4d, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.12. [30]

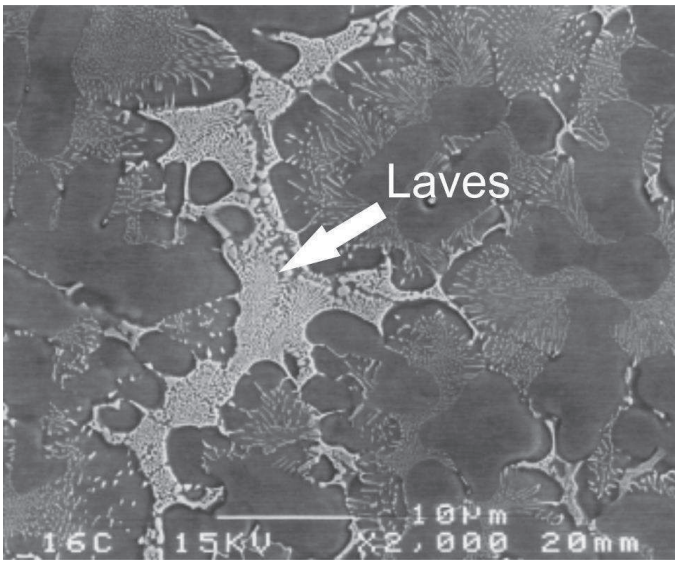


Εικόνα 2.12: Κρυσταλλικές δομές της φάσης δ (αριστερά) και της φάσης γ΄΄ (δεξιά) [6]

Η σύσταση της φάσης δ στο υπερκράμα νικελίου 718 είναι Ni_3Nb και ο κρύσταλλος της δεν έχει κρυσταλλική συνάφεια με την μήτρα, καθώς έχει ορθορομβική δομή. Η τυπική μονάδα του κρυστάλλου αποτελείται από δυο (2) άτομα νιοβίου τα οποία βρίσκονται στις θέσεις 2a, και έξι (6) άτομα νικελίου που βρίσκονται στις θέσεις 2b και 4f, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.12. Η φάση δ είναι το αποτέλεσμα του μετασχηματισμού της μετασταθούς φάσης γ΄΄. Η φάση δέλτα κατακρημνίζεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 1000 °C, για χρόνους γήρανσης λιγότερους από 100 ώρες. Στην θερμοκρασία περίπου των 900 °C ο ρυθμός κατακρήμνισης είναι ο μεγαλύτερος δυνατός, με την φύτρωση να λαμβάνει χώρα στα όρια των κόκκων και η ανάπτυξη να ακολουθείται από λεπτά πλακίδια που εκτείνονται στους κόκκους. Επιπλέον, μπορούν να εμφανιστούν περικρυσταλλικά της φάσης γ΄΄. Στην περίπτωση θερμομηχανικά κατεργασμένων υλικών, η φάση δέλτα είναι δυνατό να

εμφανιστεί ως ισομεγέθεις ή επιμήκεις κόκκους. [59] Οι διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας του υλικού, επηρεάζουν την σταθερότητα της μορφολογίας των κατακρημνισμάτων. Η σταθερή μορφολογία της φάσης δέλτα είναι υπό την μορφή πλακιδίων για θερμοκρασίες μικρότερες των 930 °C, ενώ αποκτά σφαιρική μορφολογία για θερμοκρασίες άνω των 1010 °C. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες τα κατακρημνίσματα μπορεί να εμφανίζονται είτε ως πλακίδια, είτε με σφαιρική μορφολογία. [77] Η συνεισφορά της φάσης δέλτα στην αύξηση της σκληρότητας δεν είναι σημαντική, αντιθέτως προκαλεί μια ελαφρά μείωση εξαιτίας της μείωσης του κλάσματος όγκου της φάσης γ''. Η μείωση αυτή συμβαίνει εξαιτίας του μετασχηματισμού φάσης που λαμβάνει χώρα. Παρόλο αυτά, η παρουσία της φάσης αυτής έχει ορισμένα ευεργετικά αποτελέσματα, καθώς ελέγχει το μέγεθος των κόκκων και μέσω συγκεκριμένης μορφολογίας παρέχει σημαντική αντοχή στον ερπυσμό. [59]

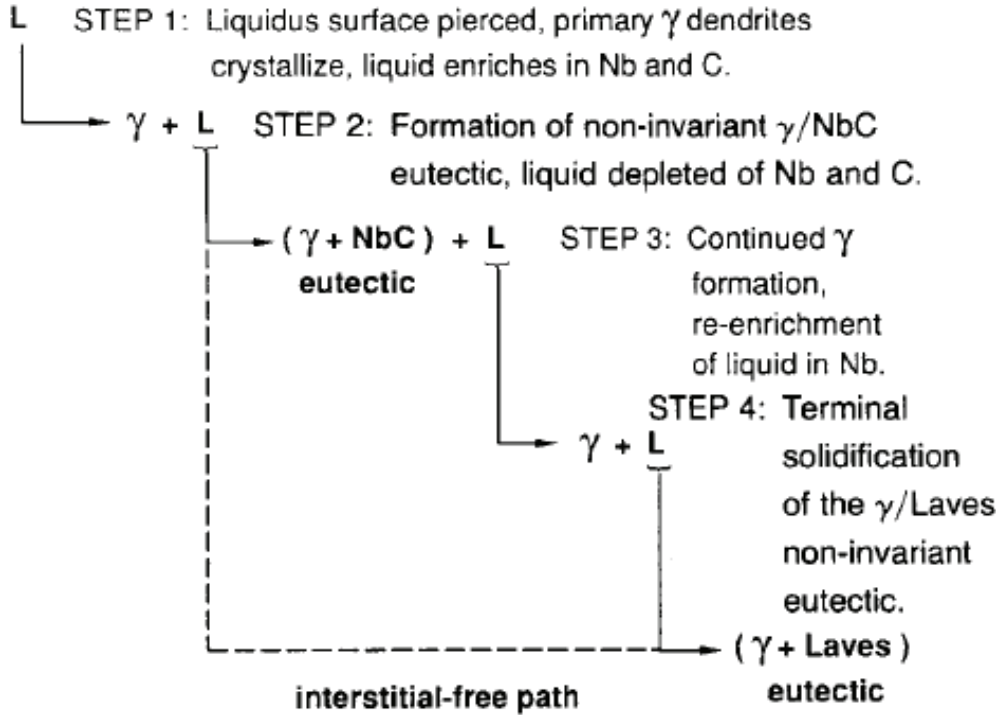
Η φάση Laves εμφανίζεται με την μορφή νησίδων όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.13 και περιέχει περίπου 25 % νιόβιο και για αυτό το λόγο σχηματίζεται στις περιδενδριτικές περιοχές, όπου το ποσοστό του νιοβίου είναι αρκετά υψηλό. Επιπλέον, η παρουσία του μολυβδαινίου και του πυριτίου προωθούν τον σχηματισμό αυτής της φάσης, η οποία είναι καταστροφική για τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων καθώς και για το υπερκράμα 718. Για αυτό το λόγο, οι θερμικές κατεργασίες κατά την διάρκεια διαδικασιών ομογενοποίησης είναι σημαντικές. Όπως θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο, ο σχηματισμός της φάσης Laves συμβαίνει όταν η συγκέντρωση του νιοβίου φτάσει το ευτηκτικό (γ + Laves) σημείο. Εξαιτίας της μορφολογίας της, η κινητική της φάσης Laves είναι πολύ υψηλή και εμφανίζεται ως ασυνεχή λεπτά φιλμ στα όρια των κόκκων. Θεωρείται ότι το κλάσμα όγκου της φάσης εξαρτάται από την αναλογία C/Nb. [43] Γενικά, η παρουσία της φάσης Laves σε ήδη στερεοποιημένες μικροδομές είναι επιζήμια. Έχει αποδειχθεί, ότι ο σχηματισμός της φάσης Laves συνεπάγεται την μείωση του ποσοστού των κραματικών στοιχείων που απαιτούνται για την σκλήρυνση της μήτρας. Επιπλέον, αποτελεί μια αδύναμη ζώνη μεταξύ της μήτρας και της φάσης. Ακόμα, αποτελεί μια ψαθυρή φάση με αποτέλεσμα να αποτελεί προτιμητέες περιοχές έναρξης ρωγμών. Ο σχηματισμός της φάσης Laves προωθείται από την παρουσία του νιοβίου, το οποίο συγκεντρώνεται στις περιδενδριτικές περιοχές κατά την στερεοποίηση. Η φάσης Laves παραμένει σε αυτή την περιοχή, ακόμα και μετά από διαδικασίες γήρανσης. Γίνεται ξεκάθαρο ότι η φάση Laves είναι η πιο επικίνδυνη για τα κράματα και για αυτό απαιτεί προσεκτικό έλεγχο κατά την διάρκεια των χυτεύσεων. [53]



Εικόνα 2.13: Η μορφολογία της φάσης Laves [7]

2.2.2 Στερεοποίηση Υπερκράματος 718

Η στερεοποίηση του υπερκράματος 718 ξεκινάει με τον σχηματισμό των γ-δενδριτών, στους οποίους το ποσοστό του νιοβίου και του μολυβδαινίου μειώνεται κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Η υγρή φάση εμπλουτίζεται με αυτά τα στοιχεία(Nb, Mo), ενώ τα βασικά στοιχεία του κράματος(Ni, Fe, Cr) συγκεντρώνονται στους αναπτυσσόμενους δενδρίτες. [20] Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα στάδια της στερεοποίησης του υπερκράματος 718.

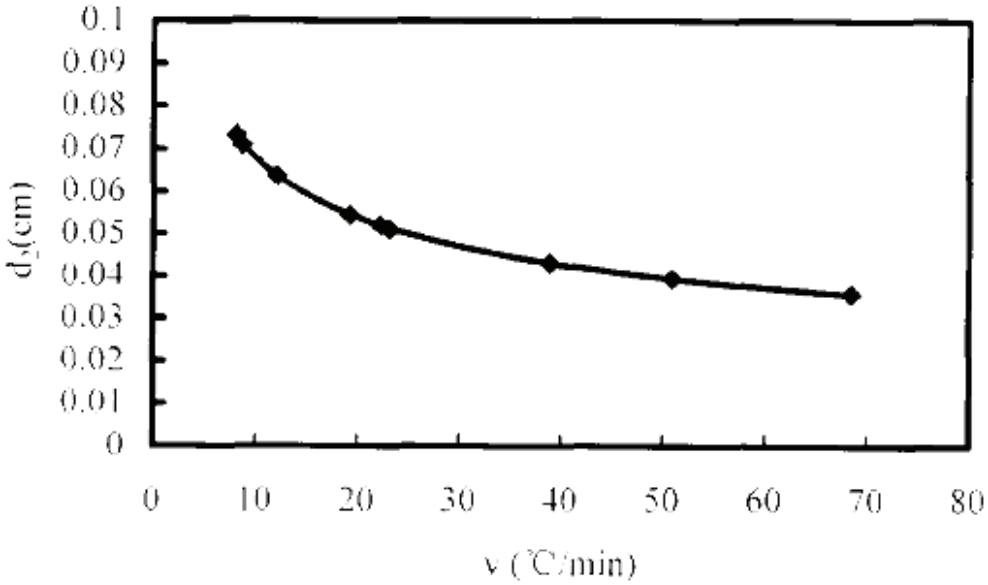


Εικόνα 2.14: Στάδια στερεοποίησης υπερκράματος 718 [34]

Η έναρξη της στερεοποίησης γίνεται με το πέρασμα της υγρής φάσης (L) στην περιοχή L + γ, όπου το Nb και το C συγκεντρώνονται στην υγρή φάση. Ο συντελεστής κατανομής k (distribution coefficient) των στοιχείων Nb και C είναι μικρότερος από την μονάδα και για αυτό αποβάλλονται από την αναπτυσσόμενη στερεή στην υγρή φάση. [21] Οι γ-δενδρίτες θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται έως ότου η σύσταση να ικανοποιεί την αντίδραση μη ισορροπίας L → γ + NbC. Ο σχηματισμός των καρβιδίων NbC έχει βρεθεί ότι λαμβάνει χώρα ισοθερμοκρασιακά στους 1250 °C. Σε αυτό το σημείο της στερεοποίησης, το ποσοστό του νιοβίου και του άνθρακα έχει μειωθεί σημαντικά στην υγρή φάση που έχει απομείνει εξαιτίας του σχηματισμού των καρβιδίων, με αποτέλεσμα η τοπική σύσταση του υγρού να εισέρχεται ξανά στην περιοχή L + γ. [54] Στο στάδιο αυτό, το εναπομείναν υγρό συνέχιζει να εμπλουτίζεται με νιόβιο έως ότου η ευτικτική αντίδραση εκτός ισορροπίας L → γ + Laves λάβει χώρα, η οποία τερματίζει την διαδικασία της στερεοποίησης. [34] [51]

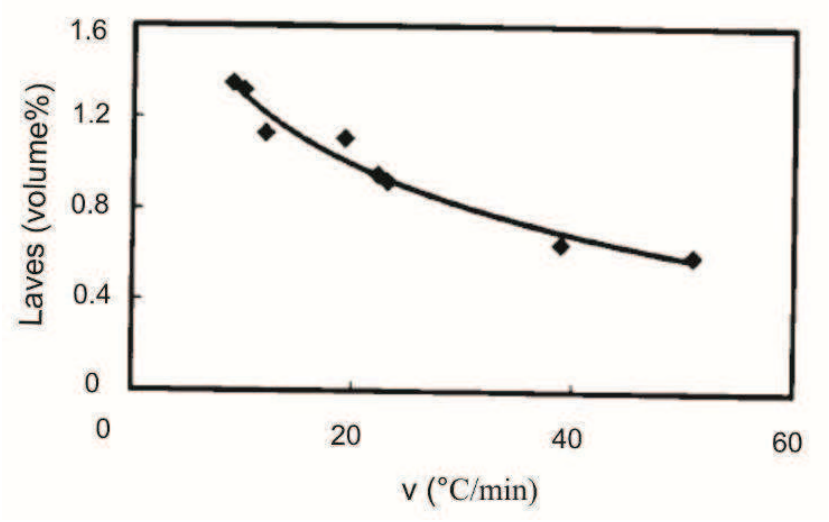
2.2.3 Χρόνος Στερεοποίησης και Μικροδομή

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός κράματος είναι δυνατόν να προβλεφθούν από τον συσχετισμό της μικροδομής με τον χρόνο στερεοποίησης του χυτού. Στα κράματα με δενδριτική μορφολογία, το μέγεθος των δενδριτών μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες. Γενικά, χρησιμοποιείται ο συσχετισμός του secondary dendrite arm spacing (SDAS) με τον ρυθμό απόψυξης μέσω της παρακάτω εξίσωσης $d_2 = kv^{-1/3}$. [32] Όπου d_2 είναι το SDAS, v είναι ο ρυθμός απόψυξης και k είναι μια συγκεκριμένη σταθερά του κράματος. Πολλές έρευνες έχουν αποδείξει, ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός απόψυξης τόσο το SDAS μειώνεται, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. [47],[76] Όπως έχει αναφερθεί, μείωση των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών (SDAS), περιορίζει τον διαφορισμό του νιοβίου και εμμέσως οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται. Επιπλέον, όσο το SDAS μειώνεται, τόσο μειώνονται και οι απαιτούμενοι χρόνοι θερμικών κατεργασιών για ομογενοποίηση.



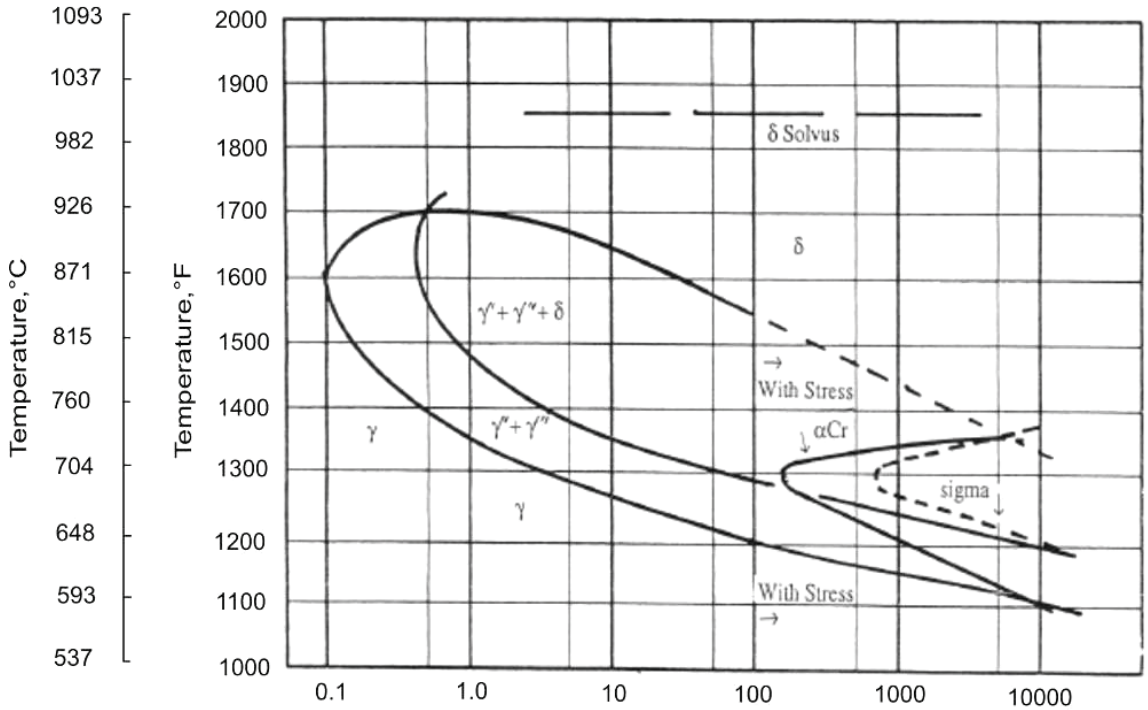
Σχήμα 2.1: Συσχετισμός μεταξύ SDAS και ρυθμού απόψυξης [32]

Ακόμη, ο ρυθμός απόψυξης επηρεάζει το κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Με την αύξηση του ρυθμού απόψυξης, το κλάσμα όγκου της φάσης μειώνεται, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Μέσω μελετών, έχει διαπιστωθεί ότι με την χρήση της ακόλουθης εξίσωσης μπορεί να υπολογιστεί το κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Η εξίσωση είναι η εξής: $F = -0.4388\ln(v) + 2.3075$, όπου *F* είναι το κλάσμα όγκου της φάσης Laves, ενώ το *v* δηλώνει τον ρυθμό απόψυξης. Οι υπόλοιποι αριθμοί είναι σταθερές, οι οποίες έχουν υπολογιστεί συγκεκριμένα για το υπερκράμα νικελίου 718. [32]



Σχήμα 2.2: Συσχετισμός κλάσματος όγκου της φάσης Laves με τον ρυθμό απόψυξης [32]

Στην Εικόνα 2.15 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα διάγραμμα TTT (Time-Temperature-Transformation) για το υπερκράμα 718. Το πρώτο TTT διάγραμμα δημοσιεύθηκε το 1965 από τον Eiselstein και περιείχε καμπύλες για τα καρβίδια MC και M_6C, για την φάση Laves, καθώς επίσης και για τις φάσεις γ', Ni_3Nb. Η αρχική χημική σύσταση καθώς και οι διαφορετικές θερμοκρασίες του κράματος από τότε, είχαν ως αποτέλεσμα στα σημερινά διαγράμματα να μην εμφανίζονται όλες οι φάσεις. Γενικά, είναι αποδεκτό ότι η φάση Laves δεν εντοπίζεται συνήθως σε ομογενοποιημένα κράματα και το καρβίδιο MC σχηματίζεται κατά την στερεοποίηση και είναι σταθερό σε όλες τις θερμοκρασίες, εκτός από περιπτώσεις όπου το κράμα έχει ομογενοποιηθεί σε θερμοκρασίες άνω των 1200 °C. Επιπλέον, το καρβίδιο M_6C μπορεί να εντοπιστεί σε υλικά με υψηλό ποσοστά πυριτίου. Ωστόσο, το παραγόμενο υπερκράμα 718 στις μέρες μας περιέχει πολύ χαμηλό ποσοστό πυριτίου και για αυτό δεν παρατηρείται το καρβίδιο αυτό. Σχετικά με τις υπόλοιπες φάσεις, μετά από 10 ώρες στους 700 °C ομοιόμορφα κατακρημνίσματα είτε της φάσης γ'', είτε της φάσης γ', είτε και των δυο φάσεων σχηματίζονται. Μετά από 50 ώρες στην ίδια θερμοκρασία παρατηρούνται κατακρημνίσματα της φάσης γ'' υπό την μορφή δίσκων και σφαιρικά κατακρημνίσματα της φάσης γ'. Ένα μικρό κλάσμα όγκου της φάσης δέλτα παρατηρείται ύστερα από 10 ώρες έκθεσης στους 760 °C, καθώς επίσης ύστερα από 1 ώρα στους 815 °C, είτε για 0.5 ώρα στους 870 °C. Για περισσότερες ώρες έκθεσης στους 870 °C, το κλάσμα όγκου της φάσης γ'' μειώνεται γρήγορα εξαιτίας του μετασχηματισμού της φάσης γ'' σε φάση δέλτα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι φάσεις δέλτα και γ' να είναι οι κύριες φάσεις του κράματος. Τέλος, στους 925 °C και μετά από 50 ώρες έκθεσης η μόνη φάση που παρατηρείται είναι η φάση δέλτα.



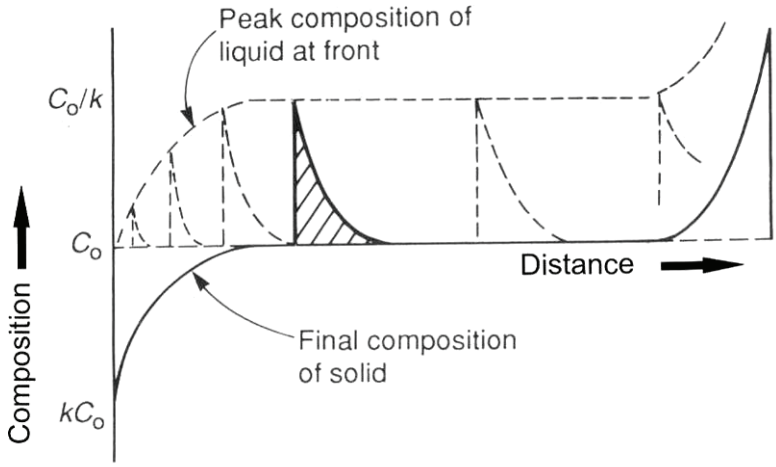
Εικόνα 2.15: Διάγραμμα TTT για το υπερκράμα νικελίου 718 [8]

2.3 Το Φαινόμενο του Διαφορισμού

Ο διαφορισμός εμφανίζεται κατά την δενδριτική στερεοποίηση και οδηγεί σε χημική ανομοιογένεια μεταξύ του δενδρίτη και της περιδενδριτικής περιοχής. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της διαφορετικής διαλυτότητας της στερεής και υγρής φάσης σε κάποια στοιχεία. Η συμπεριφορά των στοιχείων κατά την στερεοποίηση διαφόρων κραμάτων μπορεί να προσδιοριστεί με τον συντελεστή K_e , γνωστό ως *Equilibrium Partition Coefficient.* [26],[38] Ο συντελεστής αυτός ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στην στερεή φάση προς το λόγο συγκέντρωσης στην υγρή φάση. Ανάλογα με τις τιμές του συντελεστή αυτού, η εμφάνιση του διαφορισμού διαφέρει από κράμα σε κράμα. Επιπλέον, η εμφάνιση του διαφορισμού επηρεάζεται και από τις συνθήκες στερεοποίησης. Σε περιπτώσεις ταχείας απόψυξης, η εμφάνιση του διαφορισμού είναι σημαντική καθώς δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος για την διάχυση στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. [26],[67] Όταν ο διαφορισμός εμφανίζεται σε κλίμακα κόκκου (δενδρίτη) τότε ονομάζεται μικροδιαφορισμός. Ο μικροδιαφορισμός είναι δυνατό να εξαλειφθεί με ανόπτηση για ομογενοποίηση, καθώς οι αποστάσεις που πρέπει να καλυφθούν κατά την διάχυση των στοιχείων είναι μικρή, της τάξης των 10-100 μm. [12] Στην περίπτωση όπου ο διαφορισμός εμφανίζεται σε ολόκληρη την έκταση του πλινθώματος, τότε καλείται μακροδιαφορισμός. Ο μακροδιαφορισμός προκαλεί υποβάθμιση στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων και προκαλεί προβλήματα στις επακόλουθες διεργασίες επεξεργασίας. Εξαιτίας της μειωμένης διαχυτότητας (diffusivity) των στοιχείων σε μεγάλες αποστάσεις, ο μακροδιαφορισμός δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί μετά την στερεοποίηση. [5]

2.3.1 Μικροδιαφορισμός

Κατά την διάρκεια της στερεοποίησης ενός χυτού τρεις περιοχές παρατηρούνται. Η πρώτη αποτελείται από το ήδη στερεοποιημένο μέταλλο, η δεύτερη από υγρό μέταλλο ενώ η τρίτη ζώνη αποτελείται από στερεό και υγρό μέταλλο (mushy zone) που συνυπάρχουν κατά την στερεοποίηση. Στην τελευταία ζώνη παρατηρούνται δενδρίτες και περιδενδριτικό υγρό μέταλλο στις περιοχές μεταξύ των δενδριτών. Καθώς οι δενδρίτες αναπτύσσονται στο τήγμα και καθώς οι δευτερογενείς διακλαδώσεις εκτείνονται, κραματικά στοιχεία αποβάλλονται στο υγρό και συγκεντρώνονται σε μικρές περιοχές, οι οποίες περικλείονται από τις δευτερογενείς διακλαδώσεις. Με αυτό τον τρόπο, στην αρχή της στερεοποίησης οι δενδρίτες είναι πλούσιοι σε κραματικά στοιχεία, ενώ καθώς η στερεοποίηση συνεχίζει γίνονται φτωχότεροι ενώ οι περιδενδριτικές περιοχές είναι πλούσιες σε κραματικά στοιχεία. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η διαφορά στη σύσταση μεταξύ του δενδρίτη (kC_0) και της ενδοδενδριτικής περιοχής. Αυτή η διαβάθμιση στην σύσταση ονομάζεται μικροδιαφορισμός και η προοδευτική αλλαγή της σύστασης μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί μετά την προσβολή λειασμένων δειγμάτων με χαρακτηριστική δενδριτική μορφολογία. [12],[26]



Σχήμα 2.3: Η διαφορετική σύσταση δενδρίτη και περιδενδριτικής περιοχής κατά την στερεοποίηση [12]

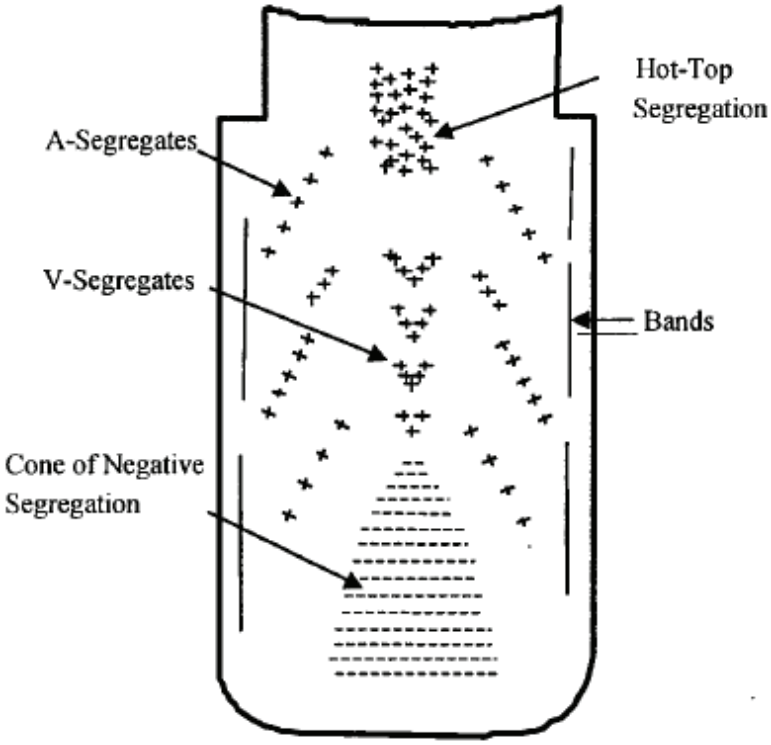
Στην περίπτωση όπου η στερεοποίηση γίνεται υπό συνθήκες ισορροπίας (ιδανική περίπτωση), η σύσταση του τελικού στερεοποιημένου μετάλλου θα είναι αυτή που αναφέρεται στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων, και το φαινόμενου του μικροδιαφορισμού δεν θα αναπτυχθεί. Σε αντίθεση, η στερεοποίηση υπό φυσιολογικές συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την στερεοποίηση κράματος με ανομοιογενή σύσταση εξαιτίας της περιορισμένης διάχυσης στο στερεό. Η πρώτη προσπάθεια για την περιγραφή του μικροδιαφορισμού ποσοτικά έγινε από τον Scheil ο οποίος ανάπτυξε την εξής εξίσωση: $C_S = k_0 C_0 (1-f)^{k_0 - 1}$, όπου C_S είναι η σύσταση του στερεού που προκύπτει για συγκεκριμένο κλάσμα όγκου στερεού *f,* με μέση χημική σύνθεση C_0 και με συντελεστή κατανομής k_0. [33] Επιπλέον, μια σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό των κατεργασιών ομογενοποίησης για την μείωση του διαφορισμού, είναι ο υπολογισμός του λόγου του διαφορισμού(segregation ratio-SR). Για τα στοιχεία που αναφέρονται ως *positive segregation elements*, ο λόγος SR υπολογίζεται ως η υψηλότερη συγκέντρωση στοιχείου στην περιδενδριτική περιοχή διαιρούμενη με την χαμηλότερη συγκέντρωση στο κλάδο του δενδρίτη για το ίδιο στοιχείο. Στην περίπτωση των στοιχείων που αναφέρονται ως *negative segregation elements* ο λόγος SR, προκύπτει από την διαίρεση της χαμηλότερης συγκέντρωσης του στοιχείου στην περιδενδριτική περιοχή με την υψηλότερη συγκέντρωση του στοιχείου στο κλάδο του [19] Εξαιτίας του φαινομένου του μικροδιαφορισμού, τα κράματα έχουν την τάση να αναπτύσσουν θερμές ρωγματώσεις. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες στις οποίες ένα κράμα μπορεί να επεξεργασθεί για διαδικασίες ομογενοποίησης μειώνονται, λόγω της εμφάνισης φάσεων με χαμηλό σημείο τήξης. Τέλος, εξαιτίας της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω της ανομοιόμορφης σύστασης, οι θερμοκρασίες λειτουργίας του κράματος μειώνονται αισθητά. [12]

2.3.2 Μακροδιαφορισμός

Η εμφάνιση του μακροδιαφορισμού επηρεάζεται από την σχετική κίνηση ή ροή στερεού ή υγρού, στα οποία έχει ήδη παρατηρηθεί το φαινόμενο του μικροδιαφορισμού, κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Η ανεπαρκής τροφοδότηση, με υγρό μέταλλο, των περιοχών που στερεοποιούνται κατά την χύτευση είναι η κύρια αιτία εμφάνισης του μακροδιαφορισμού. Επιπλέον, η κίνηση μικρών ισοαξονικών κόκκων, οι οποίοι έχουν σχηματισθεί ετερογενώς στο τήγμα και έχουν αποκολληθεί από το στερεοποιούμενο υγρό, μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση του μακροδιαφορισμού. [5]

Κατά συνέπεια, ο διαφορισμός ξεκινάει σε μικροσκοπικό επίπεδο καθώς η απόψυξη προχωράει. Κατά την διάρκεια της απόψυξης, στοιχεία είτε απορρίπτονται ($k<1$) είτε καταναλώνονται ($k>1$) από το στερεοποιούμενο υγρό μέταλλο, πράγμα το οποίο επηρεάζει προφανώς την σύσταση του περιδενδριτικού υγρού. Στην περίπτωση, όπου παρατηρούνται σημαντικές διαφορές όσον αφορά την χημική σύσταση στην διεπιφάνεια δενδρίτη και περιδενδριτικού υγρού, τότε είναι δυνατή η απομάκρυνση του περιδενδριτικού υγρού από την διεπιφάνεια λόγω δυνάμεων πλευστότητας και εξαιτίας της συστολής, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του μακροδιαφορισμού. [65]

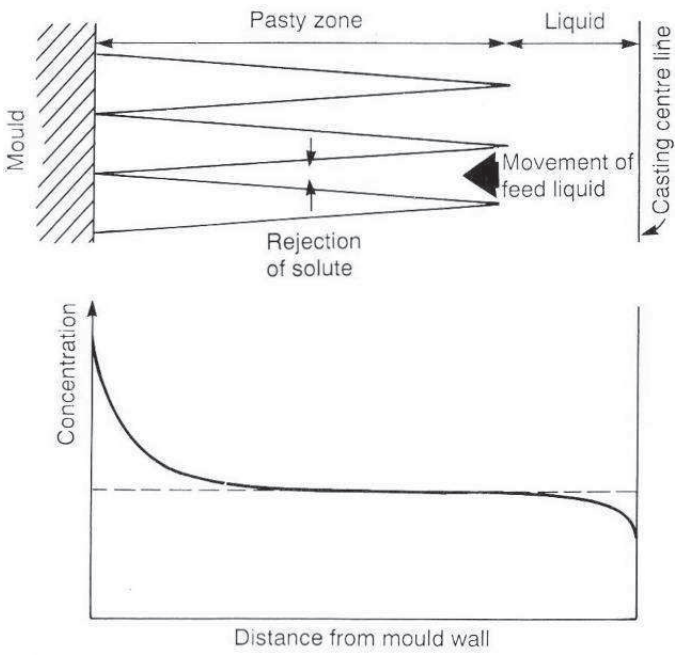
Στην Εικόνα 2.16 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι μακροδιαφορισμού που έχουν παρατηρηθεί σε πλινθώματα χάλυβα. Οι συμβολισμοί «+» και «-» υποδεικνύουν τον θετικό και αρνητικό διαφορισμό αντίστοιχα. Στον πυθμένα του πλινθώματος εμφανίζεται αρνητικός διαφορισμός και είναι στενά συνδεδεμένος με ισοαξονικούς δενδρίτες, οι οποίοι έχουν μετακινηθεί σε αυτή την περιοχή καθώς σχηματίσθηκαν πρώτοι κατά την στερεοποίηση. Στα τελευταία στάδια της στερεοποίησης, η ροή του περιδενδριτικού υγρού, που εξηγήθηκε προηγουμένως, προκαλεί θετικό διαφορισμό στον άξονα του πλινθώματος και κυρίως στην άνω περιοχή του. (*hot top segregation*). Ένα ακόμη είδος διαφορισμού που παρατηρείται είναι ο Α-διαφορισμός (*freckles*), που παρατηρείται εξαιτίας της βασαλτικής ζώνης του πλινθώματος και έχει μορφολογία αντίστοιχη με αυτή της βασαλτικής ζώνης. Επιπλέον, στο κέντρο του πλινθώματος παρατηρείται ένα διαφορετικό είδος διαφορισμού, το οποίο ονομάζεται V-διαφορισμός και είναι αποτέλεσμα των ισοαξονικών κόκκων που μετακινούνται κατά την στερεοποίηση στο κέντρο του πλινθώματος. Τέλος, κατά μήκος της περιοχής που έρχεται πρώτη σε επαφή με τα τοιχώματα του καλουπιού κατά την χύτευση, πιστεύεται ότι εμφανίζεται επιμήκης διαφορισμός εξαιτίας της μη σταθερής μεταφοράς της θερμότητας κατά τα πρώτα στάδια της χύτευσης. [5],[12]



Εικόνα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση των διάφορων τύπων μακροδιαφορισμού που παρατηρούνται σε πλινθώματα [5]

2.3.3 Δενδριτικός Διαφορισμός

Κατά την διάρκεια της στερεοποίησης, είναι απαραίτητο το υγρό μέταλλο να ρέει ανάμεσα στο δενδριτικό πλέγμα έτσι ώστε οι διακενώσεις λόγω συστολής να τροφοδοτηθούν. Παρόλο αυτά, ο διαφορισμός παρατηρείται ανάμεσα στις ρίζες των δενδριτών εξαιτίας αυτής της ροής του υγρού. Στην Εικόνα 2.17 αναπαρίσταται η έναρξη του φαινομένου του διαφορισμού εξαιτίας της αποβολής στοιχείων στο περιδενδριτικό υγρό και εξαιτίας της συρρίκνωσης κατά την στερεοποίηση. Κατά την δενδριτική ανάπτυξη, οι δενδρίτες αναπτύσσονται ενάντια στα τείχη του καλουπιού ενώ το υγρό ρέει σε αντίθετη κατεύθυνση, με αποτέλεσμα ο δενδριτικός διαφορισμός να παρατηρείται στις περιοχές κοντά στις περιοχές των τοιχωμάτων του καλουπιού. Το υγρό που θα είναι πλούσιο σε κραματικά στοιχεία ρέει προς τις ρίζες των δενδριτών, ώστε να τροφοδοτήσει τις περιοχές των διακενώσεων που παρατηρούνται από τις δευτερεύουσες διακλαδώσεις και εξαιτίας της συστολής. Σε πλινθώματα τα οποία έχουν χυτευθεί σε καλούπια άμμου, είναι δύσκολο να παρατηρηθεί το φαινόμενο αυτό εξαιτίας της αργής εξαγωγής της θερμότητας, ενώ σε μεταλλικά καλούπια ο δενδριτικός διαφορισμός παρατηρείται σε μεγάλο βαθμό. [12]



Εικόνα 2.17: Δενδριτικός διαφορισμός εξαιτίας της κίνησης του πλούσιου σε διάφορα στοιχεία περιδενδριτικού υγρού [12]

2.3.4 Διαφορισμός στο Υπερκράμα Νικελίου 718

Όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενες ενότητες, το υπερκράμα νικελίου 718 αντλεί τις εξαιρετικές ιδιότητες του από το σημαντικό ποσοστό του νιοβίου(~5,3 wt.-%). Ο διαφορισμός του νιοβίου κατά την στερεοποίηση είναι ο πιο σοβαρός, εξαιτίας του μικρού συντελεστή διάχυσης και του μεγάλου ατομικού μεγέθους του. Το νιόβιο προκαλεί θετικό διαφορισμό, με αποτέλεσμα όσο αυξάνεται το ποσοστό του νιοβίου στο περιδενδριτικό υγρό, τόσο πιο σοβαρός είναι ο διαφορισμός και τόσο περισσότερο ο λόγος του διαφορισμού (SR). Ο διαφορισμός του νιοβίου επηρεάζει τον μετασχηματισμό των φάσεων στο κράμα και εμμέσως επηρεάζει την τελική μικροδομή του κράματος.

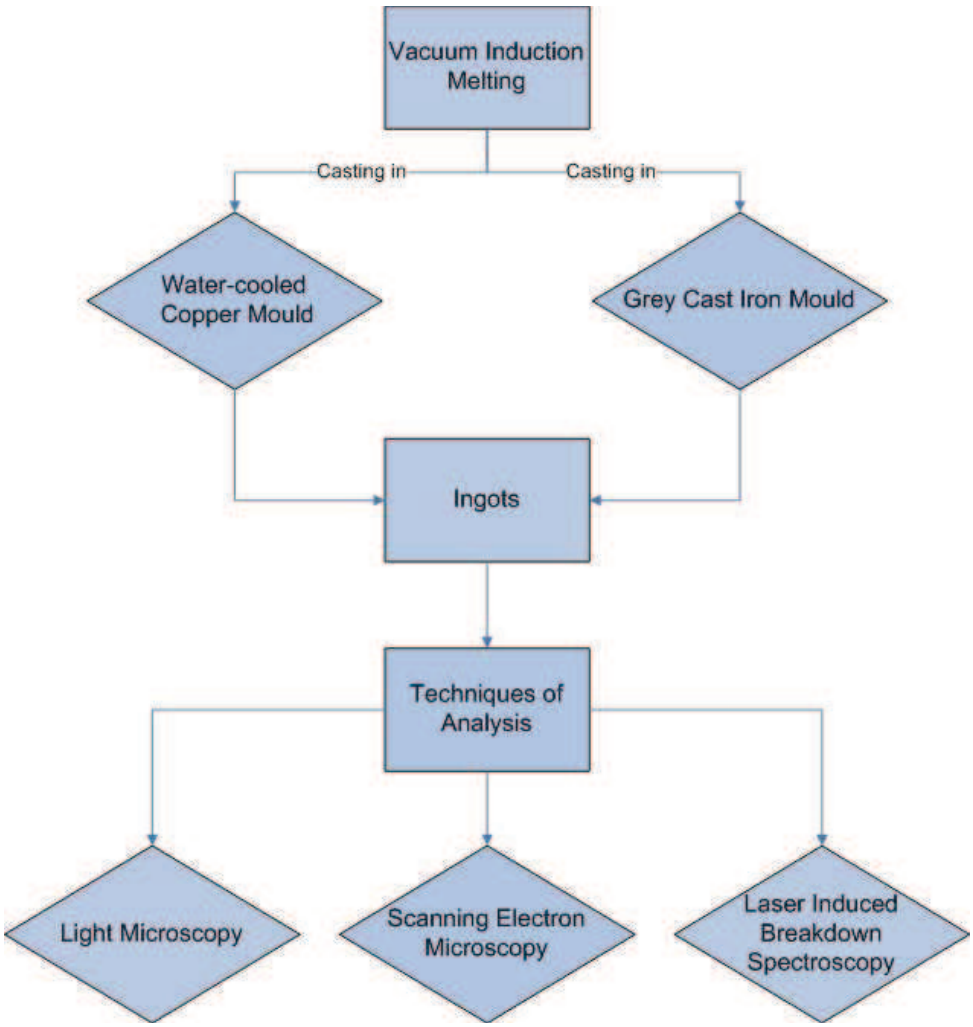
Οι φάσεις Laves και δέλτα είναι καταστροφικές για τις μηχανικές ιδιότητες και για αυτό το λόγο χρειάζονται ειδικοί σχεδιασμοί για την χύτευση του κράματος αυτού. Σύμφωνα με τα διαγράμματα ισορροπίας του κράματος 718, αυτές οι φάσεις σχηματίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της solidus. Έτσι, καθώς το ποσοστό του νιοβίου αυξάνει, οι θερμοκρασίες solidus και liquidus μειώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα οι φάσεις Laves και δέλτα να κατακρημνίζονται απευθείας από το υγρό αντί από το στερεό. Προφανώς, το κλάσμα όγκου αυτών των φάσεων αυξάνει σημαντικά, γεγονός ανεπιθύμητο. Για αυτό το λόγο, αύξηση του ποσοστού του νιοβίου άνω του ~5,3 wt.-% δεν επιδρά θετικά στις ιδιότητες, αντιθέτως τις υποβαθμίζει. [71],[72]

Κεφάλαιο 3ο

Πειραματικό Μέρος

3 Πειραματική Διαδικασία

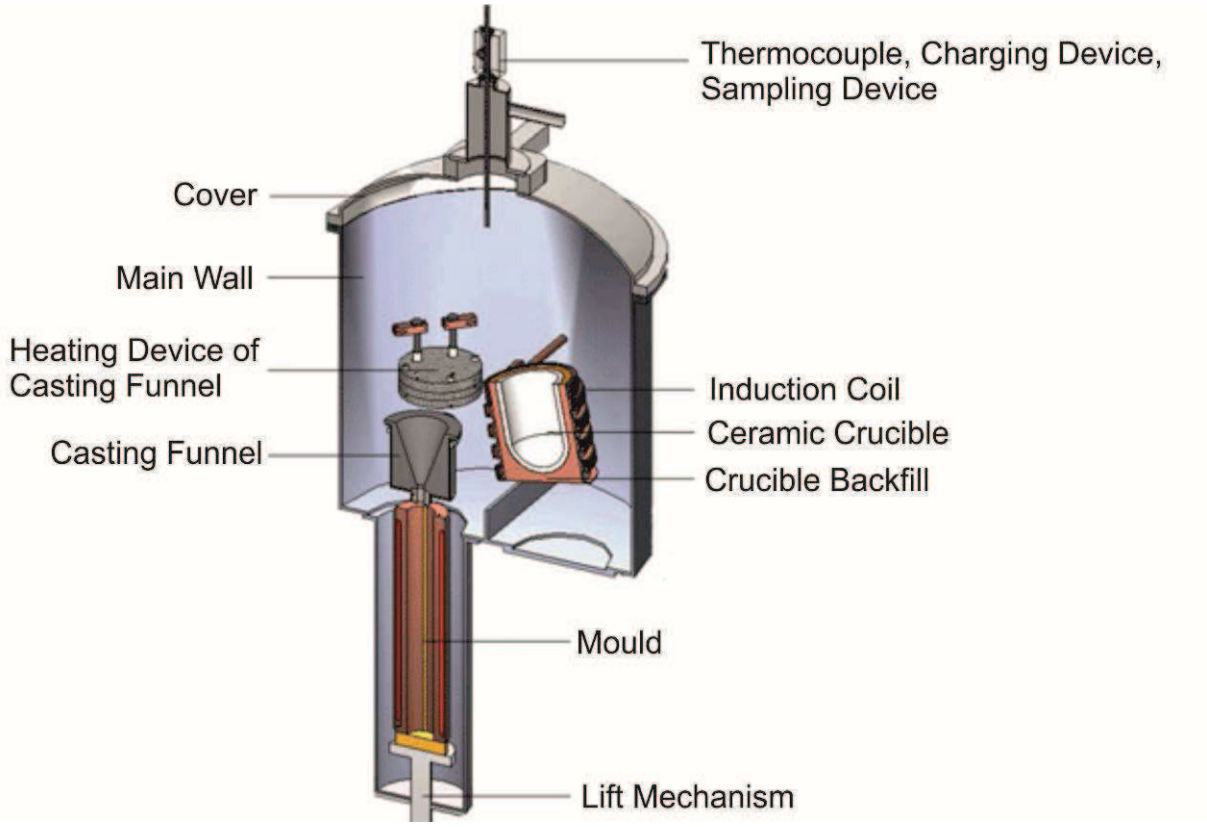
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτή την μεταπτυχιακή εργασία αναλύεται στο επόμενο διάγραμμα ροής. Μέσω της τεχνικής χύτευσης με επαγωγή υπό κενό, πραγματοποιήθηκε χύτευση δυο πλινθωμάτων υπερκράματος νικελίου 718 με διαφορετικούς χρόνους απόψυξης. Για να επιτευχθούν οι διαφορετικοί χρόνοι απόψυξης, χρησιμοποιήθηκαν καλούπια από διαφορετικό υλικό. Το πρώτο καλούπι είναι κατασκευασμένο από γκρίζο χυτοσίδηρο ενώ το δεύτερο είναι ένα υδρόψυκτο καλούπι χαλκού, ώστε η απόψυξη να είναι ταχύτερη. Τα παραγόμενα πλινθώματα αναλύθηκαν μέσω οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μέσω της τεχνικής laser induced breakdown spectrometry (LIBS).



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

3.1 Πειραματική Διάταξη και Υλικό

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η χύτευση των πλινθωμάτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1. Μπορεί να παρατηρηθεί εύκολα το κεραμικό σκεύος (ceramic crucible) όπου συντελείται η τήξη του υλικού. Η τήξη του υλικού επιτυγχάνεται από το επαγωγικό πηνίο (induction coil), το οποίο περιβάλλει το κεραμικό σκεύος. Μετά την πλήρη τήξη του υλικού, το κεραμικό σκεύος μέσω ενός ειδικά σχεδιασμένου μηχανισμού περιστρέφεται ώστε να εγχυθεί το τηγμένο μέταλλο στο καλούπι που βρίσκεται στον πυθμένα της διάταξης, μέσω ενός ειδικού χωνιού. Πρέπει να σημειωθεί, ότι πριν την έγχυση το χωνί θερμαίνεται περίπου στους 800 °C, ώστε να μην επηρεαστεί η διαδικασία στερεοποίησης του τήγματος. Η διαδικασία της χύτευσης πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού ($1*10^{-3}$ mbar), το οποίο επιτυγχάνεται με την χρήση δυο διαφορετικών αντλιών. Τέλος, στο άνω μέρος του φούρνου, είναι εγκατεστημένη συσκευή η οποία επιτρέπει την δειγματοληψία, την μέτρηση της θερμοκρασίας του τήγματος, καθώς επίσης επιτρέπει την εισαγωγή υλικού σε περιπτώσεις όπου χρειάζονται διορθωτικές κινήσεις για την χημική σύσταση του τήγματος. Όλες οι παραπάνω διαδικασίες λαμβάνουν χώρα πάντα υπό συνθήκες κενού.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης

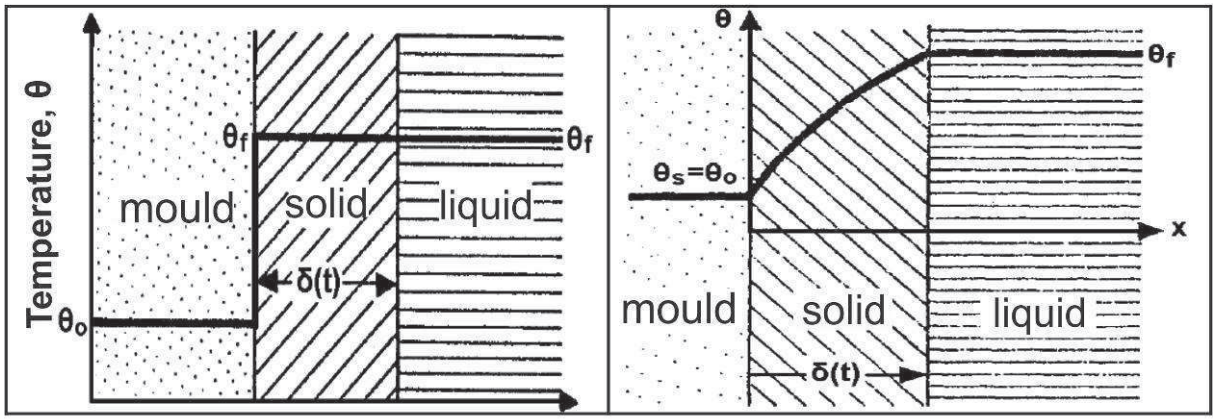
Η τυπική χημική σύσταση του υπερκράματος νικελίου 718 που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι τιμές των χημικών στοιχείων δεν είναι ακριβείς αλλά αναφέρονται ως εύρη τιμών, λόγω περιορισμών απορρήτου από την εταιρεία παραγωγής του υπερκράματος.

Πίνακας 3.1: *Τυπική χημική σύσταση (wt.-%) του υπερκράματος 718 σύμφωνα με ASTM και SAE AMS*

Element	Min.	max.	Element	min.	max.
Ni	50.0	55.0	**Al**	0.20	0.80
Cr	17.0	21.0	**Ti**	0.65	1.15
Fe	balanced		**B**		0.006
C		0.08	**P**		0.015
Mn		0.35	**S**		0.015
Si		0.35	**Pb**		5 ppm
Cu		0.30	**Se**		3 ppm
Mo	2.80	3.30	**Bi**		0.3 ppm
Co		1.0	**Ta**		0.05
Nb	4.75	5.50			

3.1.1 Στάδια Πειραματικής Διαδικασίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο μεταλλικά καλούπια από διαφορετικό υλικό κατασκευής, ώστε να επιτευχθούν διαφορετικοί χρόνοι στερεοποίησης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα συμβατικό καλούπι γκρίζου χυτοσίδηρου και ένα υδρόψυκτο καλούπι χαλκού, το οποίο αντιπροσωπεύει την ταχύτερη απόψυξη μεταξύ των δυο τύπων. Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται οι διαφορετικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στα δύο διαφορετικά καλούπια. Προφανώς, η εξαγωγή της θερμότητας στο υδρόψυκτο καλούπι χαλκού είναι μεγαλύτερη, και για αυτό το λόγο το τήγμα στερεοποιείται ταχύτερα.



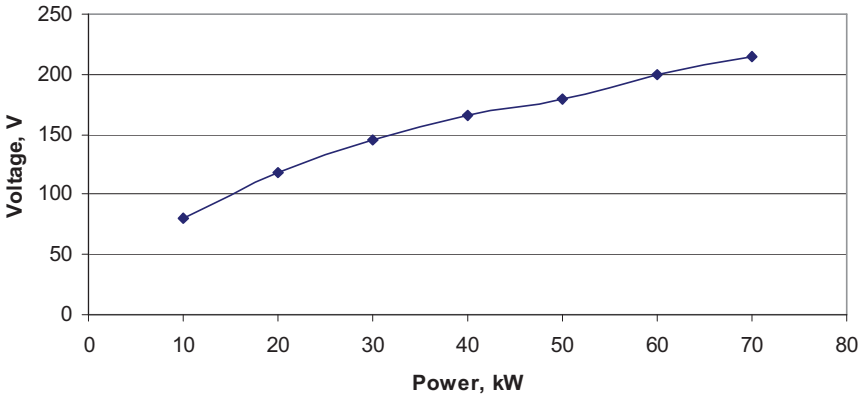
Εικόνα 3.2: Διακύμανση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της χύτευσης στο καλούπι από γκρίζο χυτοσίδηρο (αριστερά) και στο υδρόψυκτο καλούπι χαλκού (δεξιά)

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των καλουπιών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Για την χύτευση των δυο πλινθωμάτων το καλούπι του γκρίζου χυτοσίδηρου τροφοδοτήθηκε με 61,2 kg υπερκράματος νικελίου 718, ενώ αντίστοιχα το υδρόψυκτο καλούπι χαλκού τροφοδοτήθηκε με 62,0 kg. Οι τιμές αυτές υπολογίσθηκαν σύμφωνα με την πυκνότητα του υπερκράματος (8,2 gr/cm^3) και σύμφωνα με τον όγκο των καλουπιών. Να σημειωθεί ότι για λόγους ασφαλείας το τροφοδοτούμενο υλικό μειώθηκε κατά 10 kg για κάθε χύτευση.

Πίνακας 3.2: *Τεχνικά χαρακτηριστικά των καλουπιών*

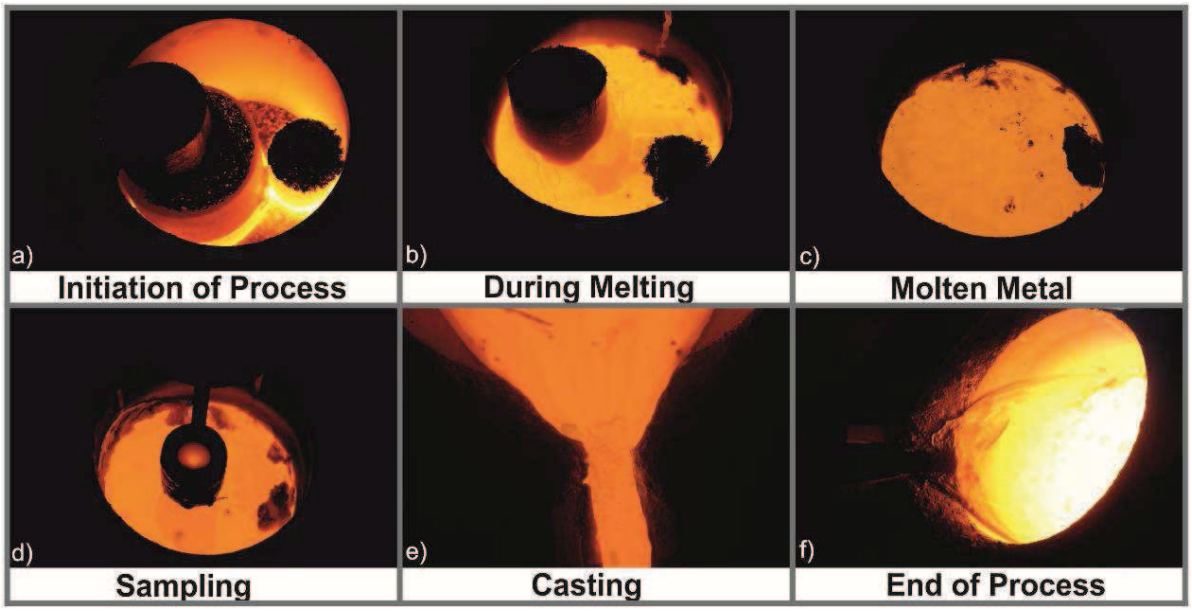
	Υδρόψυκτο καλούπι χαλκού	**Καλούπι γκρίζου χυτοσίδηρου**
Διάμετρος, cm	11.2	11.5
Μήκος, cm	90	90

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια και στις δυο περιπτώσεις χύτευσης και διάφορα στιγμιότυπα από την διαδικασία της χύτευσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.3. Για να επιτευχθεί σταδιακά η θερμοκρασία χύτευσης (~1400 °C), η ισχύς του φούρνου αυξανόταν σταδιακά κάθε τριάντα (30) λεπτά ανά 10 kW και παράλληλα καταγραφόταν η αυξανόμενη τάση, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



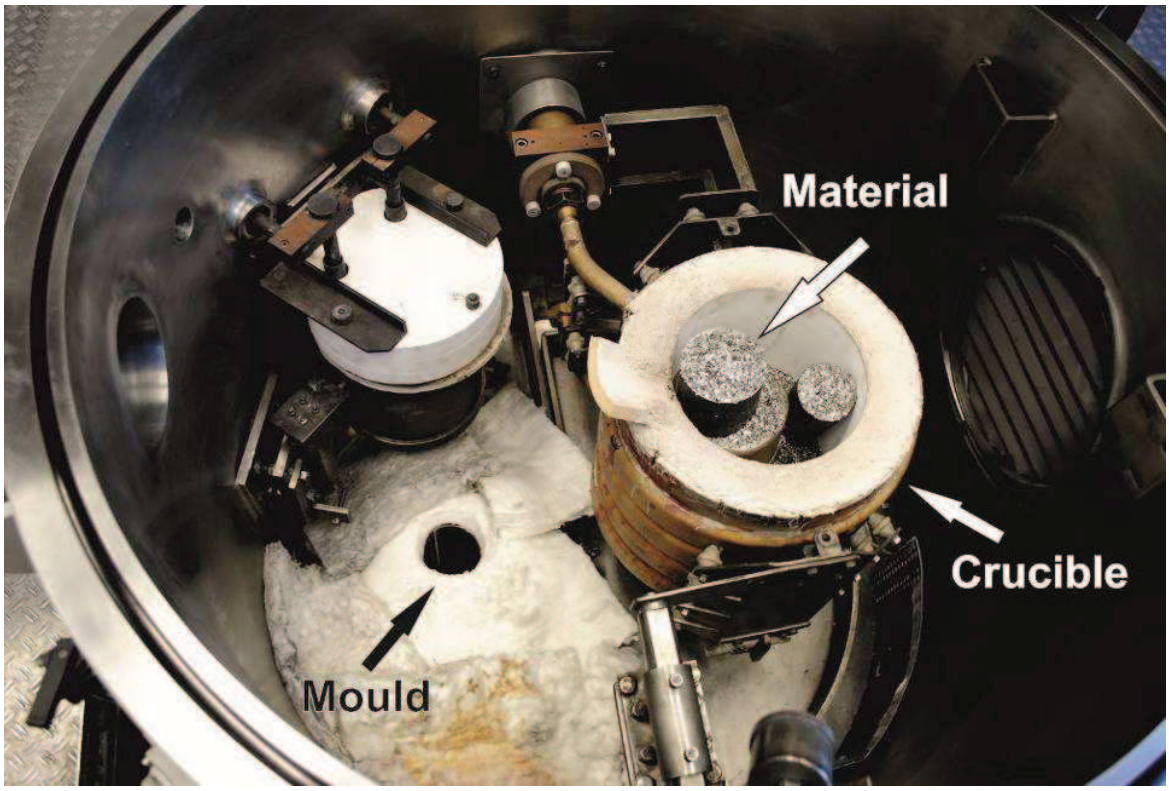
Σχήμα 3.2: Διακύμανση της τάσης συναρτήσει με την αύξηση της ισχύς κατά την διάρκεια των χυτεύσεων

Με την πάροδο του χρόνου και την σταδιακή αύξηση της ισχύος, η θερμοκρασία του τροφοδοτούμενου υλικού αρχίζει να αυξάνει (Εικόνα 3.3a) και ύστερα από δυο (2) ώρες περίπου παρατηρείται η πρώτη τήξη του υλικού (Εικόνα 3.3b). Μετά την ολοκλήρωση της τήξης όλου του στερεού υλικού, πραγματοποιείται δειγματοληψία (Εικόνα 3.3d). Η δειγματοληψία πραγματοποιείται υπό κενό, με την βύθιση μιας ειδικά σχεδιασμένης κατασκευής, έτσι ώστε να ελεγχθεί η χημική σύσταση του τήγματος. Στην περίπτωση αποκλίσεων από τις τιμές που έχουν αναφερθεί προηγουμένως στον πίνακα 3.1, πραγματοποιούνται οι απαραίτητες διορθώσεις. Επιπλέον, για την μείωση του ποσοστού του θείου (S) προστίθενται αρχικά 480 g NiCa και στην συνέχεια 360 g NiMg. Τέλος, η θερμοκρασία χύτευσης ήταν η ίδια και στις δυο χυτεύσεις, καθώς επίσης και ο ρυθμός έγχυσης του τηγμένου μετάλλου στα καλούπια, ώστε να μην επηρεαστεί η μικροδομή και η κατανομή του νιοβίου από άλλες παραμέτρους εκτός του διαφορετικού χρόνου στερεοποίησης.



Εικόνα 3.3: Στάδια από την διαδικασία της χύτευσης

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται το εσωτερικό του φούρνου που χρησιμοποιήθηκε για την χύτευση των πλινθωμάτων. Στην εικόνα διακρίνονται το κεραμικό σκεύος στο οποίο έγινε η τήξη του υλικού. Η περιστροφή του χωνευτηρίου για την έγχυση του τηγμένου μετάλλου γίνεται μέσω ενός ειδικά σχεδιασμένου μηχανισμού, μέσω του οποίου επιτρέπεται η σταθερή έγχυση στο καλούπι. Στην περιοχή γύρω από το καλούπι, έχουν τοποθετηθεί λευκά επιστρώματα για την προστασία του φούρνου από το τηγμένο μέταλλο και την διάρκεια της χύτευσης.



Εικόνα 3.4: Εσωτερικό του φούρνου τήξης με επαγωγή υπό κενό στο εργαστήριο του ινστιτούτου IME στο Πανεπιστήμιο RWTH Aachen

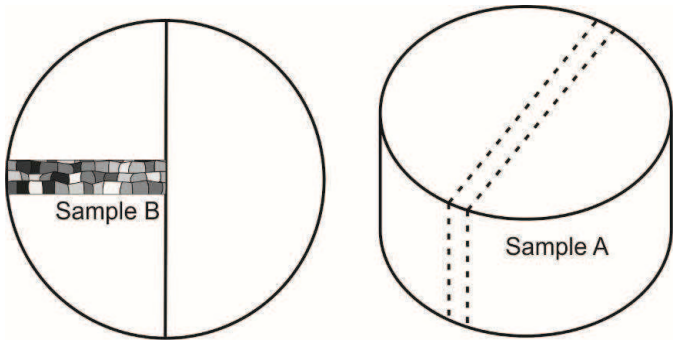
3.1.2 Δειγματοληψία

Στις Εικόνες 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται το σχήμα και η μορφολογία των πλινθωμάτων από το υδρόψυκτο καλούπι χαλκού και από το καλούπι του γκρίζου χυτοσιδήρου αντίστοιχα. Το πρώτο πλίνθωμα έχει μήκος 84 cm και διάμετρο 10,5 cm, ενώ το δεύτερο πλίνθωμα έχει μήκος 82,4 cm και διάμετρο 10,5 cm. Επιπλέον, το βάρος του πρώτου πλινθώματος είναι 60,6 kg, ενώ το δεύτερο πλίνθωμα ζυγίζει 59,8 kg.

Εικόνα 3.5: Πλίνθωμα από το υδρόψυκτο καλούπι χαλκού

Εικόνα 3.6: Πλίνθωμα από το καλούπι του γκρίζου χυτοσιδήρου

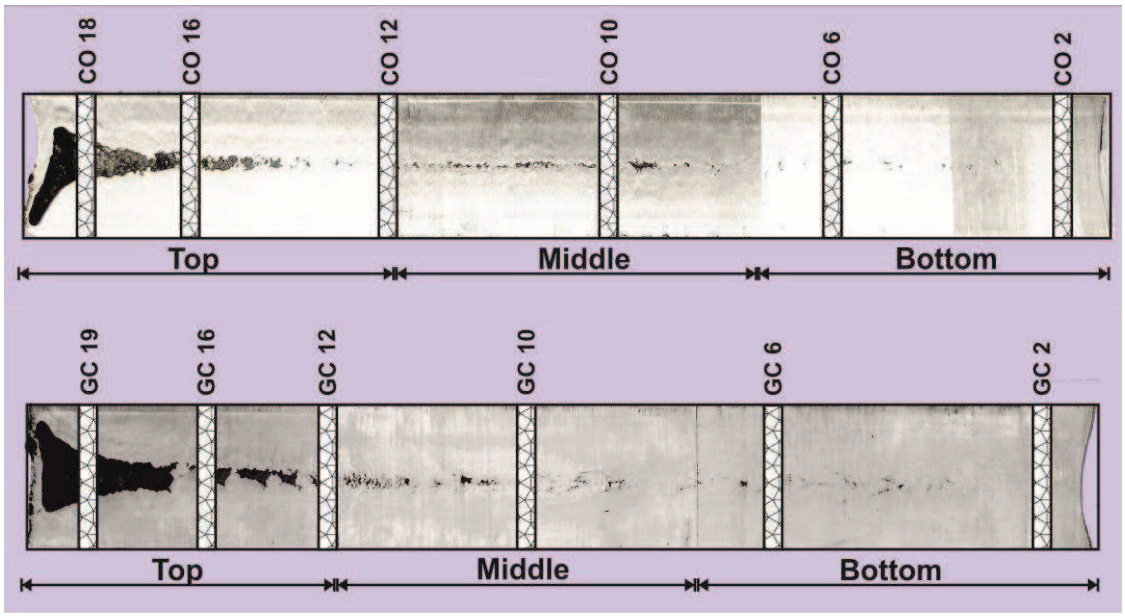
Τα δυο πλινθώματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα για την εξέταση του μίκρο- και μακροδιαφορισμού του νιοβίου, καθώς επίσης και για την μέτρηση των δευτερογενών διακλαδώσεων των δενδριτών (SDAS). Αρχικά, τα δυο πλινθώματα κόπηκαν στην μέση κατά μήκος τους, έτσι ώστε να εξεταστεί ο μακροδιαφορισμός σε διάφορες περιοχές των πλινθωμάτων, μέσω της τεχνικής LIBS. Επιπλέον, δείγματα από διάφορες περιοχές των πλινθωμάτων προετοιμάστηκαν μεταλλογραφικά ώστε να παρατηρηθούν στο οπτικό μικροσκόπιο για την μέτρηση των SDAS, και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την εξέταση του μικροδιαφορισμού. Στην Εικόνα 3.7, παρουσιάζονται οι περιοχές δειγματοληψίας για τις αντίστοιχες μεθόδους ανάλυσης.



Εικόνα 3.7: Περιοχές δειγμάτων. Η περιοχή δειγματοληψίας Α έχει αναλυθεί από την μέθοδο ανάλυσης LIBS, ενώ η περιοχή δειγματοληψίας Β έχει αναλυθεί από οπτική μικροσκοπία και SEM

Οι περιοχές των δειγμάτων για οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι οι ίδιες και από τα δυο πλινθώματα όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 3.8. Με οπτική μικροσκοπία αναλύθηκαν όλες οι περιοχές που παρουσιάζονται και έγινε η μέτρηση του SDAS, με τα αποτελέσματα να περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο. Με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μόνο οι περιοχές 6, 10 και 16 εξετάστηκαν, καθώς αποτελούν τις πλέον αντιπροσωπευτικές περιοχές για την ανάλυση του μικροδιαφορισμού του νιοβίου.

Σχετικά με την ονοματολογία των δοκιμίων, οι χαρακτηρισμοί προήλθαν ανάλογα το υλικό του καλουπιού που χρησιμοποιήθηκε. Έτσι, η ονομασία CO *αριθμός* δηλώνει δείγμα από το πλίνθωμα που χυτεύθηκε στο υδρόψυκτο καλούπι χαλκού (copper), ενώ ο αριθμός υποδηλώνει την περιοχή του πλινθώματος. Αντίστοιχα, η ονομασία GC *αριθμός* υποδηλώνει δείγματα από το πλίνθωμα που χυτεύθηκε στο καλούπι του γκρίζου χυτοσίδηρου (grey cast iron).



Εικόνα 3.8: Περιοχές δειγματοληψίας για οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Κεφάλαιο 4^{ο}

Αποτελέσματα και Παρατηρήσεις

4 Αποτελέσματα και Παρατηρήσεις

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον μίκρο- και μακροδιαφορισμό του νιοβίου. Επίσης, παρουσιάζονται αποτελέσματα από το μακροσκοπικό έλεγχο των πλινθωμάτων σχετικά με ελαττώματα που αναπτύσσονται κατά την χύτευση τους.

4.1 Μακροσκοπικός Έλεγχος

Κατά το πρώτο στάδιο παραγωγής των υπερκραμάτων νικελίου, η ποιότητα των παραγόμενων πλινθωμάτων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τις επεξεργασίες που ακολουθούν για το τελικό αποτέλεσμα. Οι πόροι και οι κοιλότητες που δημιουργούνται λόγω της συστολής κατά την χύτευση πλινθωμάτων με VIM, υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των πλινθωμάτων που παράγονται μέσω VAR. Τα συμπλέγματα δενδριτών που βρίσκονται στις περιοχές αυτές αποτελούν πηγές εμφάνισης των δενδριτικών white spots, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η παρουσία τους, υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών χυτευμένων κραμάτων. Για αυτό το λόγο, κρίνεται αναγκαία η βελτίωση των πλινθωμάτων κατά το πρώτο στάδιο παραγωγής τους.

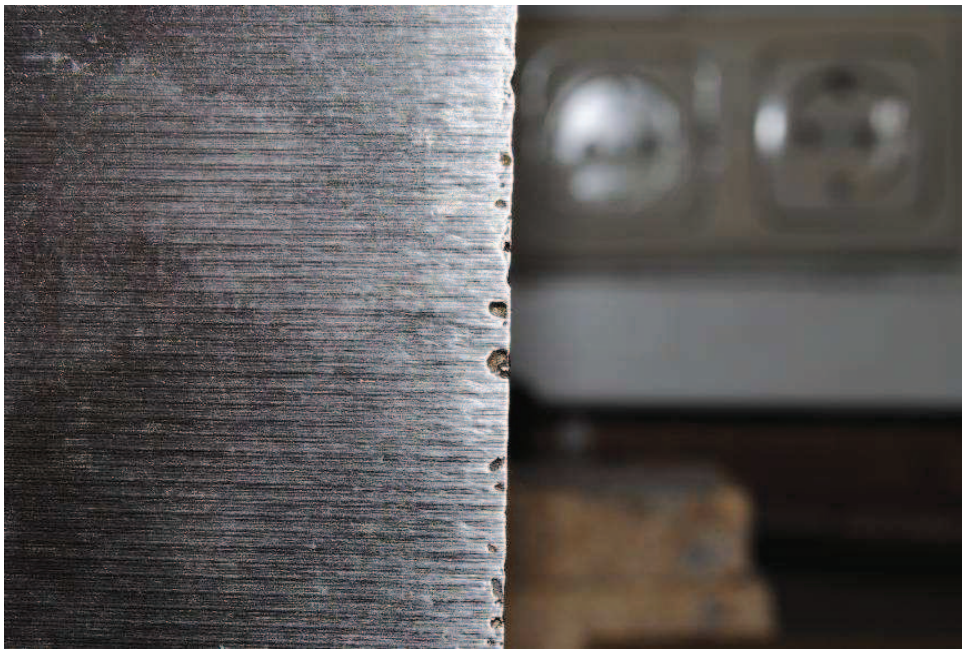
Από τον μακροσκοπικό έλεγχο των διακενώσεων που παρατηρήθηκαν και στα δυο πλινθώματα, διακρίνονται μια τραχεία και μια λεία επιφάνεια. Στο πλίνθωμα από το υδρόψυκτο καλούπι χαλκού, η λεία επιφάνεια εκτείνεται σε μεγαλύτερη έκταση σχετικά με την έκταση από το δεύτερο πλίνθωμα. Επιπλέον, η μετάβαση από την λεία στην τραχεία επιφάνεια είναι περισσότερο απότομη στην περίπτωση του πλινθώματος από το καλούπι χαλκού (Εικόνα 4.1), ενώ είναι πιο ομαλή στο πλίνθωμα από το καλούπι του χυτοσιδήρου.

Εικόνα 4.1: Η λεία επιφάνεια και η απότομη μετάβαση στην τραχεία περιοχή στην διακένωση του πλινθώματος από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι

Επιπλέον, η παρουσία συμπλεγμάτων δενδριτών είναι πιο έντονη στην περίπτωση του πρώτου πλινθώματος από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι, σε σύγκριση με το δεύτερο πλίνθωμα. Προφανώς, η ταχύτερη μεταφορά της θερμότητας από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την μικροδομή των πλινθωμάτων. Όπως θα παρουσιαστεί και στα αποτελέσματα από την οπτική μικροσκοπία, στο πλίνθωμα από το χάλκινο καλούπι απουσιάζει η τρίτη και τελευταία μικροδομή στο κέντρο του πλινθώματος (ισοαξονική ζώνη). Αντίθετα, στο δεύτερο πλίνθωμα παρουσιάζονται ισοαξονικοί κόκκοι στην διακένωση, ενώ το κλάσμα όγκου των δενδριτών είναι σαφώς μειωμένο. Για αυτό το λόγο, όσον αφορά την ποιότητα των παραγόμενων πλινθωμάτων, αύξηση του ρυθμού απόψυξης προκαλεί προβλήματα στην μετέπειτα επεξεργασία τους. Για την συνολική όμως επίδραση της ταχείας απόψυξης, θα πρέπει αναλυθούν τα αποτελέσματα στο σύνολο τους. Στην εικόνα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα συμπλέγματα των δενδριτών στο πλίνθωμα από το χάλκινο καλούπι.

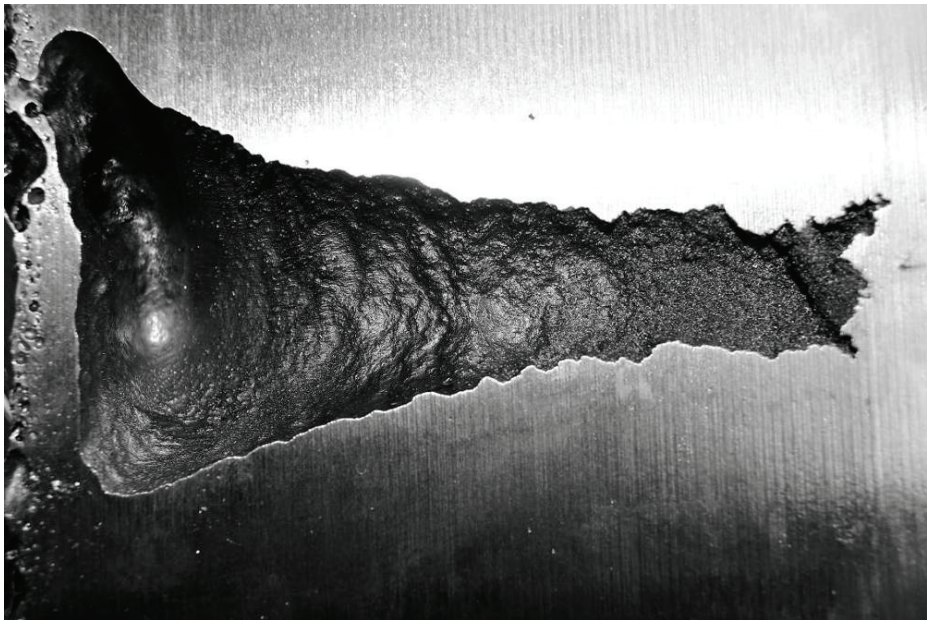
Εικόνα 4.2: Συμπλέγματα δενδριτών στην διακένωση του πλινθώματος από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι

Τέλος, στις περιοχές του πλινθώματος, όπου ήρθαν πρώτες σε επαφή με τα τοιχώματα στο χάλκινο καλούπι παρατηρούνται πόροι, οι οποίοι οφείλονται στην ταχεία εξαγωγή της θερμότητας και κατά συνέπεια στην ταχεία απόψυξη του τήγματος. Σε αντίθεση, στο πλίνθωμα από το καλούπι του χυτοσίδηρου δεν παρατηρήθηκαν αντίστοιχα ελαττώματα. Στην εικόνα που ακολουθεί εμφανίζονται οι πόροι που σχηματιστήκαν στην διεπιφάνεια τήγματος-τοιχωμάτων καλουπιού.



Εικόνα 4.3: Πορώδες στην διεπιφάνεια τήγματος και τοιχωμάτων υδρόψυκτου χάλκινου καλουπιού

Σε αντίθεση, στη διακένωση που έχει σχηματιστεί στο πλίνθωμα από το καλούπι του χυτοσίδηρου, η λεία επιφάνεια εκτείνεται σε μικρότερη έκταση στη διακένωση ενώ η μετάβαση στην τραχεία επιφάνεια είναι πιο ομαλή. Επιπλέον, η τραχύτητα της περιοχής αυτής δεν είναι τόσο έντονη όσο στο προηγούμενο πλίνθωμα. Η περιοχή αυτή αποτελείται κυρίως από ισομεγέθεις και ισοαξονικούς κόκκους, ενώ η παρουσία της δενδριτικής μικροδομής είναι σημαντικά μειωμένη. Αυτό σίγουρα παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των τελικών παραγόμενων πλινθωμάτων. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακένωση στο πλίνθωμα από το καλούπι του χυτοσιδήρου.



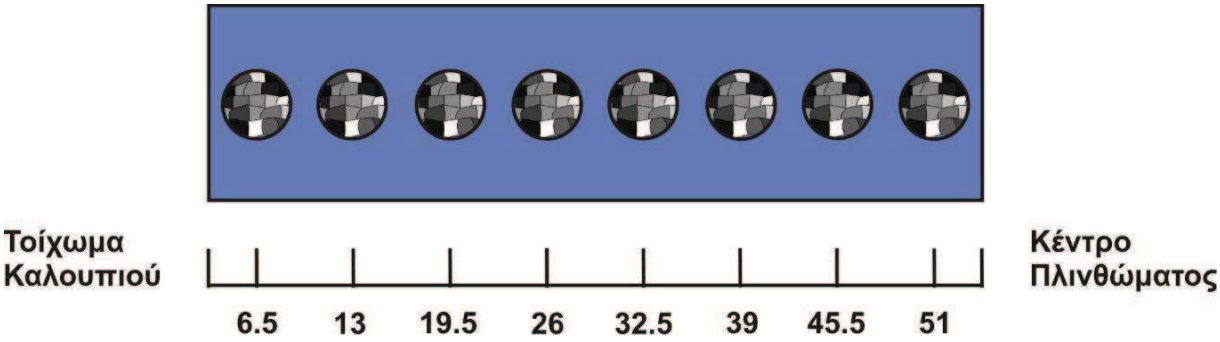
Εικόνα 4.4: Η διακένωση στο πλίνθωμα από το καλούπι του χυτοσιδήρου

Τέλος, επιφανειακά ελαττώματα παρατηρήθηκαν στην περιοχή του πλινθώματος που στερεοποιήθηκε πρώτο (πυθμένας) στο καλούπι του γκρίζου χυτοσιδήρου. Τα ελαττώματα που παρατηρήθηκαν οφείλονται στην ταχεία απόψυξη στο συγκεκριμένο τμήμα του καλουπιού στην αρχή της χύτευσης. Όμως, με την πάροδο του χρόνου η θερμοκρασία του καλουπιού και ο ρυθμός εξαγωγής της θερμότητας είναι ίδιος σε όλη την έκταση των τοιχωμάτων και για αυτό τον λόγο δεν παρατηρούνται επιφανειακές ατέλειες στην υπόλοιπη επιφάνεια του πλινθώματος. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι επιφανειακές ατέλειες.

Εικόνα 4.5: Επιφανειακά ελαττώματα στον πυθμένα του πλινθώματος από το καλούπι του γκρίζου χυτοσίδηρου

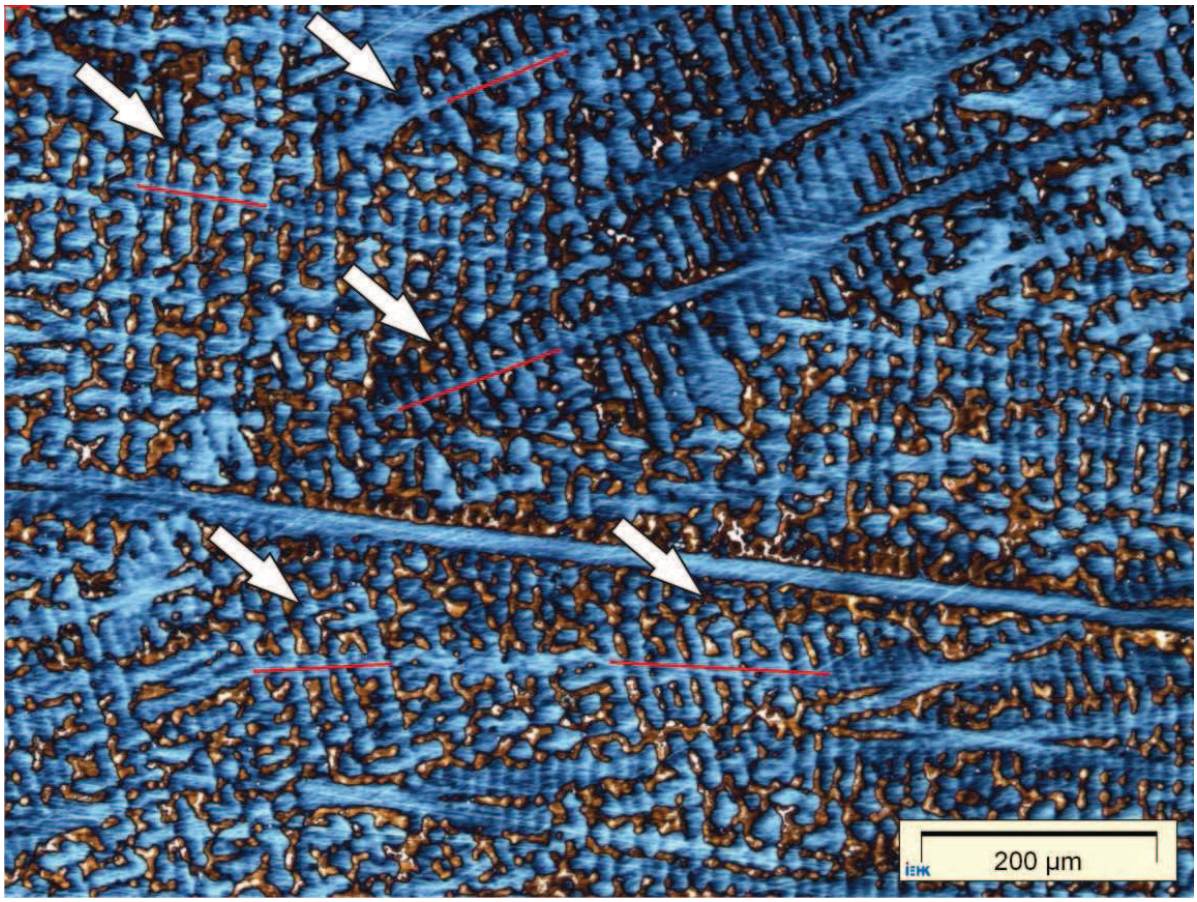
4.2 Οπτική Μικροσκοπία

Με την χρήση του οπτικού μικροσκοπίου εξετάστηκαν περιοχές κατά μήκος των πλινθωμάτων, όσον αφορά την μικροδομή τους και παράλληλα μετρήθηκε το μήκος των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών (SDAS). Οι περιοχές που εξετάστηκαν έχουν αναφερθεί στην Παράγραφο 3.1.2 Δειγματοληψία. Σε κάθε δοκίμιο εξετάστηκαν 8 διαφορετικές περιοχές κατά μήκος αυτών, ενώ επιπλέον σε κάθε περιοχή μετρήθηκαν από 5 έως 7 δενδρίτες ώστε να υπολογιστεί η τιμή SDAS. Ο αριθμός των δενδριτών που μετρήθηκαν διαφέρει ανάλογα την περιοχή της μέτρησης, καθώς σε ορισμένες περιοχές η παρουσία της δενδριτικής δομής δεν ήταν τόσο έντονη. Παρόλο αυτά, ο αριθμός των δενδριτών είναι αντιπροσωπευτικός για κάθε περιοχή. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι περιοχές των μετρήσεων κατά μήκος κάθε δοκιμίου. Στον άξονα φαίνονται οι αποστάσεις σε *mm* των περιοχών αυτών από την επιφάνεια του τοιχώματος του καλουπιού.



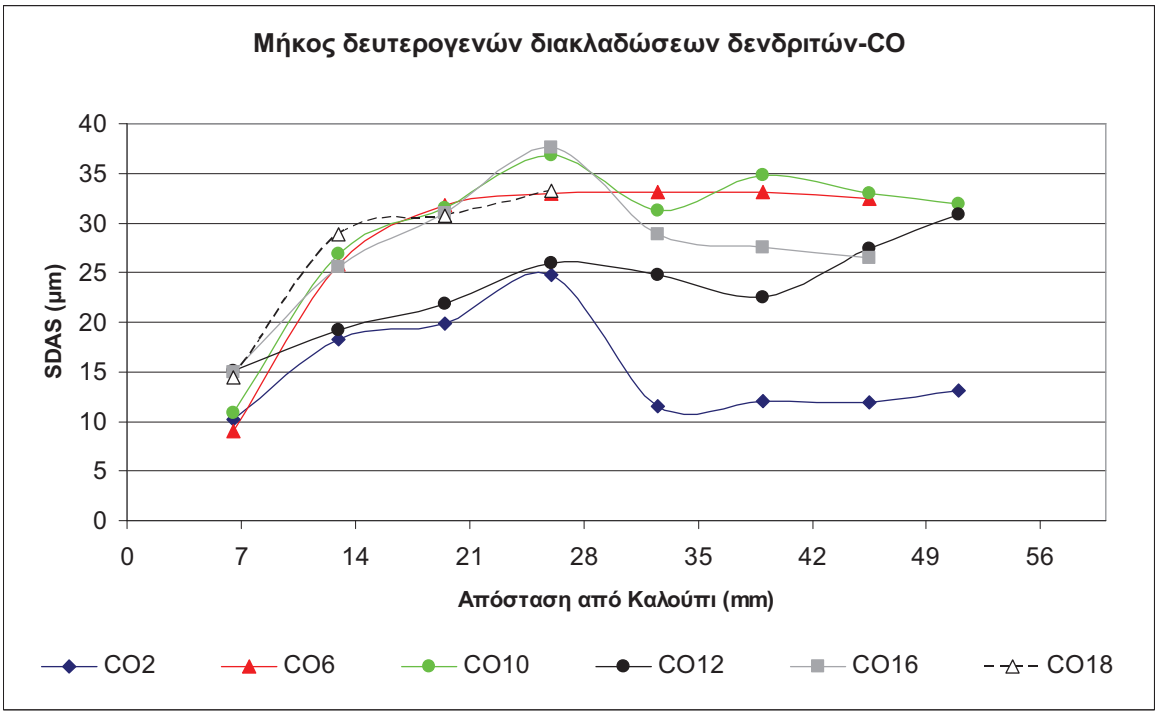
Σχήμα 4.1: Περιοχές μετρήσεων SDAS σε κάθε δοκίμιο

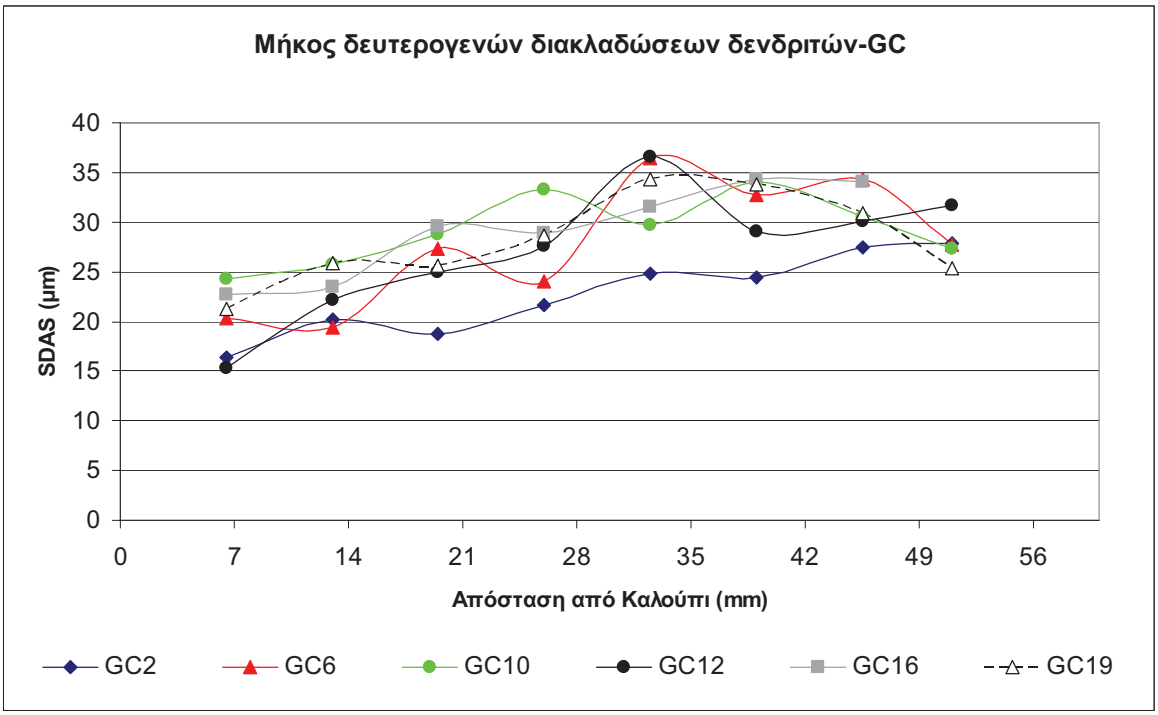
Η μέτρηση του SDAS έγινε βάσει της παρακάτω διαδικασίας. Σε κάθε περιοχή μετρήσεων, εντοπίζονται τουλάχιστον 5 δενδρίτες και στη συνέχεια μέσω προγράμματος σε ηλεκτρονικό υπολογιστή καταγράφονται τα μήκη των κύριων κλάδων των δενδριτών. Για κάθε μήκος αντιστοιχούσε ένας συγκεκριμένος αριθμός δευτερογενών κλάδων, ο οποίος ήταν διαφορετικός για κάθε δενδρίτη. Για την εξαγωγή του SDAS, το συνολικό μήκος του κάθε δενδρίτη διαιρείται με τον αριθμό των δευτερογενών κλάδων του, ενώ για τον προσδιορισμό του συνολικού SDAS για κάθε περιοχή υπολογίζεται ο μέσος όρος των επιμέρους SDAS. [81] Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται ενδεικτικά μια περιοχή μέτρησης του SDAS.



Εικόνα 4.6: Μέτρηση των τιμών SDAS με την χρήση οπτικού μικροσκοπίου

Πρέπει να αναφερθεί ότι στα αποτελέσματα που ακολουθούν, οι περιοχές των μετρήσεων σε ορισμένα δοκίμια είναι λιγότερες από 8, καθώς το μήκος τους είναι μικρότερο από τα υπόλοιπα. Αυτό συμβαίνει, εξαιτίας των διακενώσεων στο κέντρο των πλινθωμάτων. Το πρώτο διάγραμμα αναφέρεται στο πλίνθωμα που προέκυψε από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι (CO), ενώ το δεύτερο διάγραμμα αναφέρεται στο πλίνθωμα από το καλούπι του γκρίζου χυτοσιδήρου (GC). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και στα δυο σχήματα το μήκος των δευτερογενών κλάδων είναι μικρό στις περιοχές όπου στερεοποιούνται πρώτα, και όσο προχωράει η στερεοποίηση στο κέντρο του πλινθώματος τόσο οι τιμές του SDAS αυξάνουν. Επιπλέον, οι μέγιστες τιμές του SDAS παρατηρούνται σε διαφορετικές περιοχές, μεταξύ των δυο πλινθωμάτων, γεγονός που επηρεάζεται από την διαφορετική ταχύτητα εξαγωγής της θερμότητας από κάθε καλούπι.

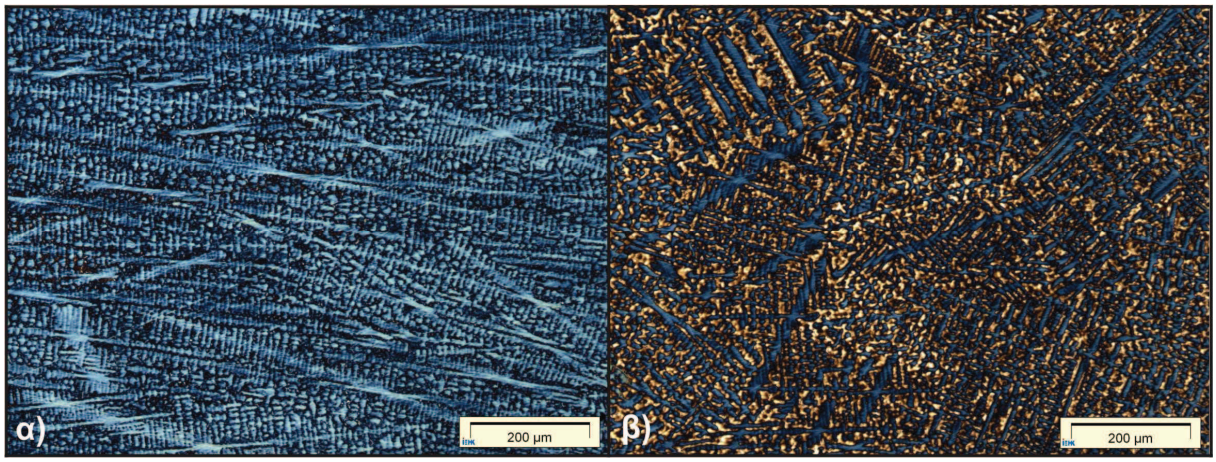




Σχήμα 4.2: Μετρήσεις των τιμών SDAS για το πλίνθωμα από το υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι (άνω σχήμα) και για το πλίνθωμα από το καλούπι γκρίζου χυτοσιδήρου (κάτω σχήμα)

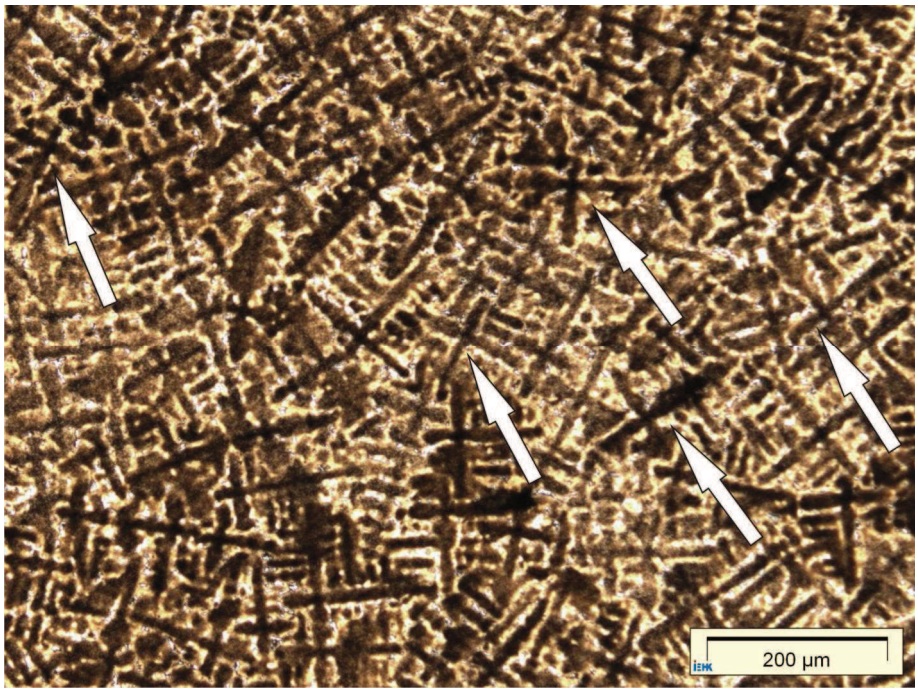
Συγκεκριμένα, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 4.7 η απόσταση μεταξύ των δευτερογενών κλάδων και για τα δύο πλινθώματα είναι μικρή σε περιοχές κοντά στα τοιχώματα των καλουπιών. Για το πλίνθωμα από το χάλκινο υδρόψυκτο καλούπι οι τιμές του SDAS κυμαίνονται από 9 έως 15 μm κατά μήκος του πλινθώματος, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το πλίνθωμα από το καλούπι του γκρίζου χυτοσιδήρου κυμαίνονται από 15 έως 25 μm. Παρόλο που οι τιμές του SDAS είναι χαμηλές και στις δυο περιπτώσεις,

παρατηρείται μια σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών στα δυο πλινθώματα. Ειδικότερα, οι μέγιστες τιμές του πλινθώματος-CO αντιστοιχούν στις ελάχιστες τιμές του πλινθώματος-GC, ενώ επιπλέον οι μέγιστες τιμές που μετρήθηκαν στο πλίνθωμα-GC είναι κατά 10 μm αυξημένες σε σχέση με τις τιμές του πλινθώματος-CO. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός του διαφορετικού ρυθμού απόψυξης του τήγματος. Εκτός από το μήκος μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών, επηρεάζεται επίσης και η έκταση της περιδενδριτικής περιοχής. Παρατηρείται, ότι η έκταση της περιδενδριτικής περιοχής είναι μικρότερη στο πλίνθωμα-CO σε σχέση με το πλίνθωμα-GC. Με αυτή τη μείωση της περιδενδριτικής περιοχής, επιτυγχάνονται ταχύτεροι χρόνοι θερμικών κατεργασιών ομογενοποίησης. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των μικρών αποστάσεων, στις οποίες θα πρέπει να λάβει χώρα η διάχυση των διαφόρων στοιχείων. Ταυτόχρονα, με την μείωση των τιμών του SDAS, επέρχεται και μείωση του μικροπορώδους, όπως έχει αναλυθεί στην Παράγραφο 2.1.2.1.



Εικόνα 4.7: Δενδρίτες κοντά στην περιοχή των τοιχωμάτων του χάλκινου υδρόψυκτου καλουπιού (α) και του καλουπιού από γκρίζο χυτοσίδηρο (β) (Μεγέθυνση x50)

Στην περιοχή CO2 του πλινθώματος CO και σε απόσταση μεγαλύτερη των 28 mm από τα τοιχώματα του καλουπιού, παρουσιάζεται σημαντική και ξαφνική πτώση στις τιμές του SDAS. Αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη αποβολή της θερμότητας από το καλούπι, τόσο από τα πλάγια τοιχώματα, όσο και από τον πυθμένα. Στην περίπτωση του πλινθώματος-CO το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο, σε αντίθεση με το πλίνθωμα-GC. Παρόλο αυτά, οι τιμές του SDAS στα αντίστοιχα τιμήματα (καμπύλη GC2) του πλινθώματος-GC διατηρούνται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα υπόλοιπα τμήματα του πλινθώματος-GC. Η ιδιαίτερη μορφολογία ορισμένων δενδριτών οδήγησε στο παραπάνω συμπέρασμα για αυτό το έντονο φαινόμενο στο πλίνθωμα-CO. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 4.8, ορισμένοι δενδρίτες παρουσιάζονται με σταυροειδή μορφολογία. Αυτό συμβαίνει καθώς οι δενδρίτες αυτοί έχουν αναπτυχθεί κάθετα στα τοιχώματα του πυθμένα και με αυτό τον τρόπο γίνεται παρατήρηση της κάτοψης τους και όχι της πλάγιας όψης τους.

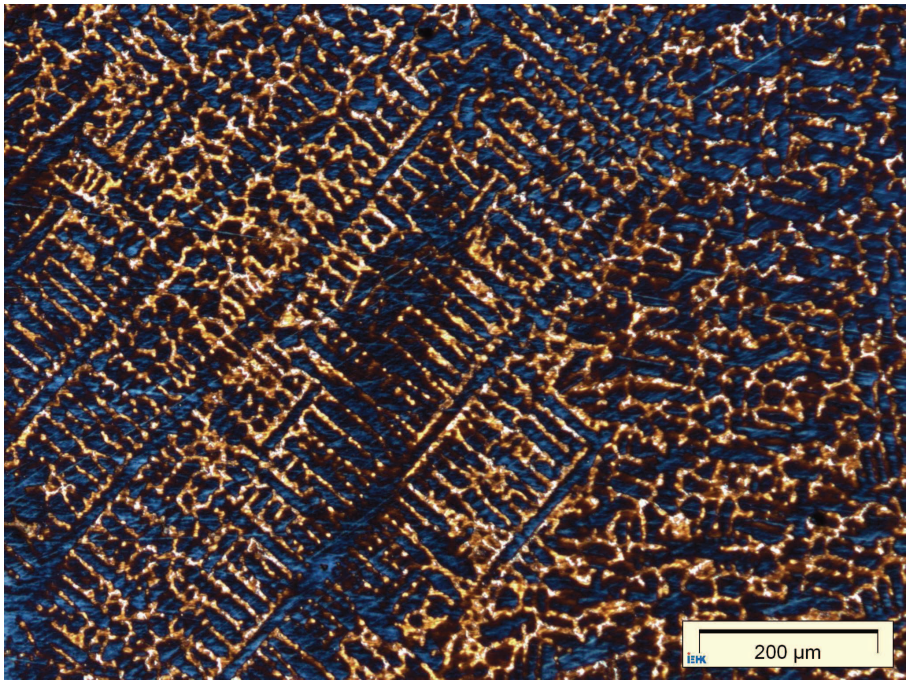


Εικόνα 4.8: Παρατήρηση δενδριτών σε κάτοψη

Μια επιπλέον σημαντική παρατήρηση είναι ότι ενώ οι μέγιστες τιμές του SDAS μεταξύ των δυο πλινθωμάτων δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, παρόλο αυτά παρατηρούνται σε διαφορετικές περιοχές κατά μήκος των δοκιμίων. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό χρόνο ανάπτυξης της δενδριτικής μικροδομής. Στην περίπτωση του πλινθώματος-GC η στερεοποίηση διαρκεί περισσότερο, για αυτό το λόγο οι μέγιστες τιμές του SDAS παρατηρούνται πιο κοντά στην περιοχή του κέντρου του πλινθώματος. Αντίθετα, στο πλίνθωμα-CO οι μέγιστες τιμές του SDAS παρατηρούνται περίπου στο μέσο της απόστασης από την περιφέρεια του πλινθώματος.

Όπως έχει περιγραφεί, κατά την χύτευση πλινθωμάτων η μικροδομή των στερεοποιούμενων πλινθωμάτων αποτελείται από τρεις διαφορετικές ζώνες οι οποίες είναι οι εξής, η μικροκρυσταλλική ζώνη, η βασαλτική ζώνη και η ισοαξονική ζώνη. Κατά την γενική παρατήρηση των πλινθωμάτων με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου, και οι τρεις αυτές ζώνες παρατηρούνται και στα δυο πλινθώματα, με διαφορετική όμως έκταση. Η έκταση της μικροκρυσταλλικής ζώνης του πλινθώματος-CO είναι πολύ μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη του πλινθώματος-GC. Επιπλέον, η βασαλτική ζώνη εκτείνεται σε πολύ μεγαλύτερη έκταση από την αντίστοιχη του πλινθώματος-GC, ενώ ταυτόχρονα η παρουσία της δενδριτικής μικροδομής είναι πιο έντονη. Η έντονη παρουσία της δενδριτικής μικροδομής θα εντείνει τον δενδριτικό διαφορισμό σε αυτή την περιοχή του πλινθώματος, όπως θα αναλυθεί στα αποτελέσματα από τις στοιχειακές αναλύσεις. Τέλος, στην τελευταία ζώνη της μικροδομής, οι ισοαξονικοί κόκκοι του πλινθώματος-GC, είναι μικρότεροι σε μέγεθος σε σύγκριση με τους ισοαξονικούς κόκκους του πλινθώματος-CO, ενώ παράλληλα εμφανίζονται σε μεγαλύτερη έκταση στο κέντρο του πλινθώματος.

Το γεγονός της έντονης παρουσίας της δενδριτικής δομής, οφείλεται στη σημαντική υπόψυξη του υγρού μετάλλου κατά την στερεοποίηση. Έχει διαπιστωθεί ότι η υπόψυξη του υγρού μετάλλου πριν την στερεοποίηση ευνοεί την ανάπτυξη της δενδριτικής δομής. Γενικά, το ποσοστό της δενδριτικής μικροδομής υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, $f = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f}$, όπου c είναι η ειδική θερμότητα του υγρού, ο αριθμητής αντιπροσωπεύει την θερμότητα που είναι ικανό να απορροφήσει το υπόψυχο υγρό, ενώ η λανθάνουσα θερμότητα στον παρανομαστή εκφράζει το συνολικό ποσό θερμότητας που πρέπει απομακρυνθεί κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Γίνεται φανερό, ότι όσο η υπόψυξη ΔΤ αυξάνεται, τόσο περισσότερο εντείνεται η δενδριτική ανάπτυξη. Συμπεραίνουμε ότι η χύτευση σε καλούπι με ταχύτερο ρυθμό εξαγωγής της θερμότητας από αυτό, αυξάνει την υπόψυξη του υγρού μετάλλου. Με αυτόν τον τρόπο, επηρεάζεται η μικροδομή του παραγόμενου πλινθώματος, εντείνοντας την δενδριτική ανάπτυξη. Στην Εικόνα 4.9, παρουσιάζεται η δενδριτική μικροδομή σε περιοχή του κέντρου του πλινθώματος-CO.

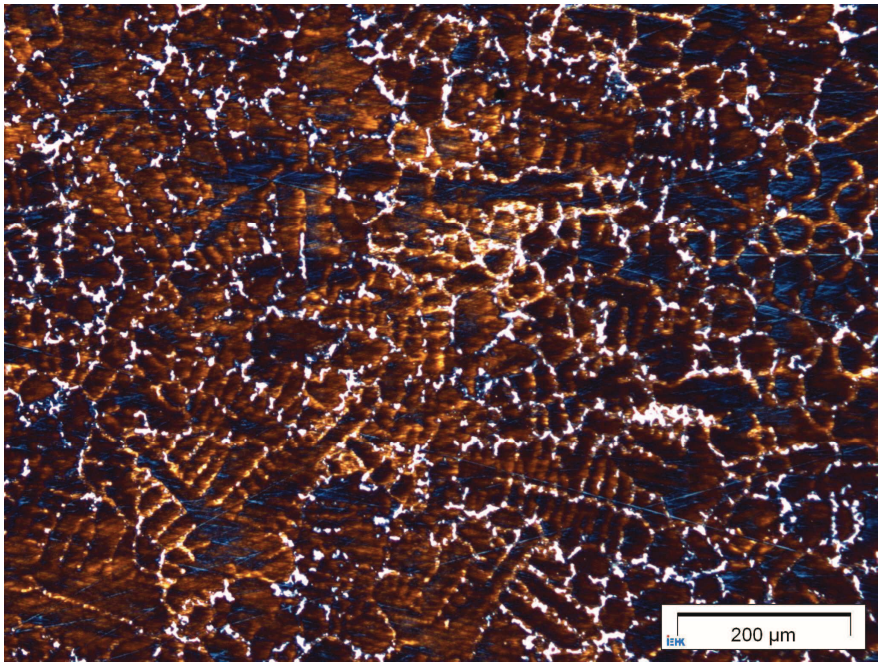


Εικόνα 4.9: Δενδριτική μικροδομή στο κέντρο του πλινθώματος-CO

Παρόλο αυτά, η έντονη παρουσία της δενδριτικής μορφολογίας στο κέντρο του πλινθώματος δεν είναι επιθυμητή, στην περίπτωση όπου στο πλίνθωμα η παρουσία διακενώσεων είναι επίσης έντονη. Στο πλίνθωμα-CO, το κλάσμα όγκου των δενδριτών στην περιοχή της διακένωσης είναι σημαντικό και αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ατελειών στα πλινθώματα που παράγονται με την τεχνική VAR. Όπως αναπτύχθηκε, πλινθώματα που χυτεύονται αρχικά μέσω της τεχνικής VIM, χρησιμοποιούνται στην συνέχεια στην τεχνική VAR για την τελική παραγωγή υπερκραμάτων νικελίου. Κατά την τεχνική VAR, είναι δυνατόν συμπλέγματα δενδριτών που βρίσκονται στην περιοχή της διακένωσης να πέσουν και να βυθιστούν στο λουτρό τήγματος χωρίς να τηχθούν. Αυτό έχει

ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των dendritic white spots, τα οποία αποτελούν ατέλειες, οι οποίες μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες και την ποιότητα των παραγόμενων πλινθωμάτων. Στην περίπτωση, όπου η χύτευση στο υδρόψυκτο καλούπι χαλκού αποδειχθεί αποτελεσματικότερη όσον αφορά την κατανομή του νιοβίου, θα πρέπει να μελετηθούν τρόποι και διαδικασίες αποφυγής του σχηματισμού διακενώσεων κατά την χύτευση με επαγωγή υπό κενό.

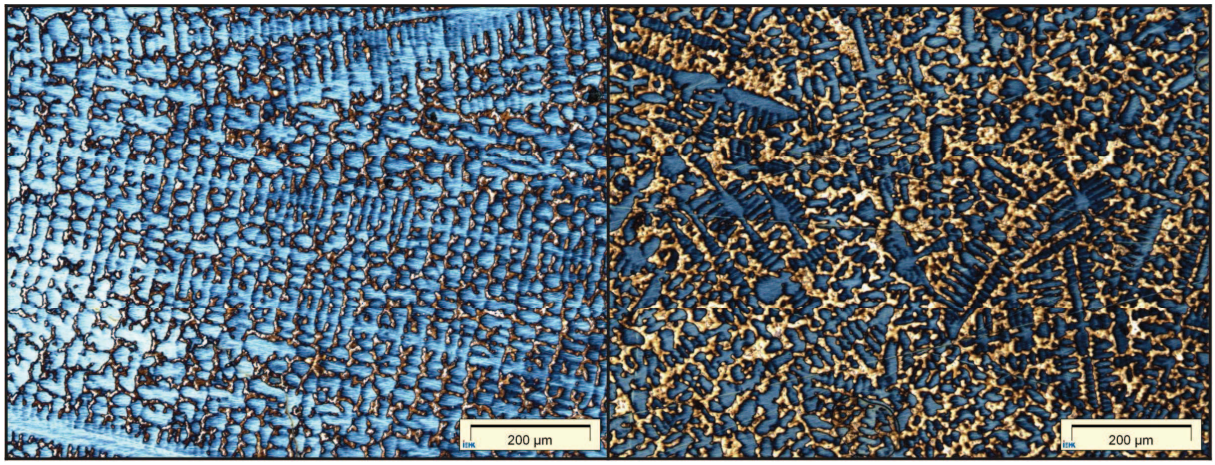
Στο πλίνθωμα-GC, η περιοχή όπου εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές του SDAS, σηματοδοτεί την μετάβαση από την βασαλτική στην ισοαξονική ζώνη στο κέντρο του πλινθώματος, καθώς στο Σχήμα 4.2 μετά από αυτή την περιοχή παρατηρείται μια γενική πτώση των τιμών του SDAS. Στην Εικόνα 4.10 παρατηρούνται δενδρίτες και κόκκοι με τυχαίο προσανατολισμό, στην περιοχή μετάβασης από την βασαλτική στην ισοαξονική ζώνη. Όσο προχωράει η στερεοποίηση στο κέντρο του πλινθώματος, οι κόκκοι αρχίζουν να αυξάνουν ενώ παρατηρούνται και ορισμένοι δενδρίτες, οι οποίοι έχουν μεταφερθεί εκεί μέσω της ροής του υγρού μετάλλου. Το κλάσμα όγκου των δενδριτών που παρατηρούνται στο κέντρο αυτού του πλινθώματος, είναι μικρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο κλάσμα όγκου στο πλίνθωμα-CO, που αναλύθηκε προηγουμένως. Το μειωμένο κλάσμα όγκου των δενδριτών, είναι επιθυμητό για τους λόγους που αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Επιπλέον, οι τιμές του SDAS που παρατηρούνται στο κέντρο του πλινθώματος-GC είναι συγκριτικά μειωμένες με τις αντίστοιχες του πλινθώματος-CO. Καθώς τα dendritic white spots που αναπτύσσονται κατά την τεχνική VAR, επηρεάζονται από τα συμπλέγματα δενδριτών από τα οποία προέρχονται, αντίστοιχα τα αναπτυσσόμενα dendritic white spots θα έχουν μικρότερο μέγεθος και συνεπώς η επίδραση τους στις μηχανικές ιδιότητες και την ποιότητα του πλινθώματος θα είναι μειωμένη.



Εικόνα 4.10: Δενδρίτες και κόκκοι με τυχαίο προσανατολισμό στην περιοχή μετάβασης από την βασαλτική στην ισοαξονική ζώνη στο πλίνθωμα-GC

Παρόλο αυτά, αν στα συμπλέγματα των δενδριτών που υπάρχουν στο κέντρο του πλινθώματος, η εμφάνιση του φαινομένου του μικροδιαφορισμού είναι έντονη, τότε το φαινόμενο αυτό θα μεταφερθεί έμμεσα στα νέα πλινθώματα. Η εμφάνιση του μικροδιαφορισμού στα πλινθώματα που παράγονται κατά την τεχνική VAR, αποτελεί σημαντικότερο ελάττωμα σε σχέση με την εμφάνιση των dendritic white spots. Για αυτό το λόγο, ο απολογισμός για την παρουσία της δενδριτικής δομής στο κέντρο των πλινθωμάτων πρέπει να γίνει σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του μικροδιαφορισμού, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Τέλος, οι δενδρίτες που αποτελούν κάθε κόκκο στο πλίνθωμα-CO, παρουσιάζουν τον ίδιο προσανατολισμό. Σε αντίθεση, στο πλίνθωμα-GC οι δενδρίτες που αποτελούν τους κόκκους εμφανίζονται με τυχαίο προσανατολισμό, όπως διακρίνεται στην Εικόνα 4.11. Ακόμα και στην περίπτωση της βασαλτικής ζώνης, η οποία αναπτύσσεται με συγκεκριμένο προσανατολισμό, κάθετα στα τοιχώματα του καλουπιού, οι δενδρίτες παρουσιάζουν τυχαίο προσανατολισμό. Ο προσανατολισμός των δενδριτών στο πλίνθωμα-CO θα έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πλινθώματος, σε σύγκριση με το πλίνθωμα-GC.



Εικόνα 4.11: Διαφορά στον προσανατολισμό των δενδριτών των πλινθωμάτων-CO (αριστερά) και GC (δεξιά)

Συμπερασματικά, μπορούμε να αναφέρουμε τα εξής για τα πλινθώματα.

Πλίνθωμα-CO:

- Περιορισμένη έκταση της περιδενδριτικής ζώνης
- Συγκριτικά μικρότερες τιμές του SDAS, σε σχέση με το πλίνθωμα-GC
- Περιορισμένη έκταση της μικροκρυσταλλικής ζώνης
- Έντονη παρουσία της δενδριτικής μικροδομής, σε όλη σχεδόν την έκταση του πλινθώματος.
- Προσανατολισμένοι δενδρίτες στους κόκκους

Πλίνθωμα-GC:

- Αυξημένες τιμές του SDAS
- Δενδρίτες με τυχαίο προσανατολισμό στους κόκκους
- Περιορισμένη έκταση της βασαλτικής ζώνης και λιγότερο έντονη παρουσία της δενδριτικής μικροδομής
- Μικρότερο κλάσμα όγκου δενδριτών στο κέντρο του πλινθώματος, σε σχέση με το πλίνθωμα-CO

4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Για τον προσδιορισμό του μικροδιαφορισμού του Nb, δείγματα και από τα δυο πλινθώματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, η αρχή λειτουργίας του οποίου αναλύεται στην συνέχεια.

4.3.1 Αρχή Λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy) κάνει χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό. Η υπεροχή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου εν συγκρίσει με ένα οπτικό στηρίζεται στα εξής. Ένα οπτικό μικροσκόπιο μας επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορών. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Η τελική μέγιστη ανάλυση είναι της τάξεως του 0,1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Σε ένα SEM μικροσκόπιο καθώς το δείγμα σαρώνεται το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

1. Ένα πολυβόλο ηλεκτρονίων
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης
3. Ένα σύστημα κενού

Το πολυβόλο ηλεκτρονίων (electron gun) παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζεται πάνω σε ένα μικρό σημείο στο εξεταζόμενο δείγμα - στόχο (target). Η αρχή λειτουργίας του σύντομα έχει ως ακολούθως. Ένα νήμα βολφραμίου (tungsten filament) στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500 και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια καθώς τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου. Αυτό ο τύπος πολυβόλου ονομάζεται θερμιονικός εκπομπός (thermionic emitter). Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Σπανιότερα χρησιμοποιείται εκπομπός πεδίου (field emitter) όπου τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαφύγουν από πολύ λεπτή ακίδα καθώς αυτή βρίσκεται σε διαφορά δυναμικού αρκετά μεγάλη ώστε να ηλεκτρόνια να διαφύγουν του υλικού μέσω του φαινομένου σήραγγας. Επιστρέφοντας στον πρώτο τύπο, το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά

δυναμικού V μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV. Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από

1. Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο)
2. Το σχήμα της διατομής της ακτίνα (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό)
3. Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο).

Σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα 10^{-6}mmHg. Καθώς η εξερχόμενη από το πολυβόλο δέσμη δεν είναι παράλληλη ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων. Τότε έχουμε έναν φακό συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η σύγκλιση, θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί εδώ, ότι δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί. Διασπορά της ενέργειας των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα και διαφορετικό σημείο εστίασης αυτών των ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χρωματική εκτροπή (chromatic aberration). Επιπλέον, καθώς το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρότερο σε μεγάλες αποστάσεις από τον κεντρικό άξονα τα ηλεκτρόνια δέχονται μεγαλύτερη δύναμη από αυτό με αποτέλεσμα να εστιάζονται σε μικρότερες αποστάσεις. Τότε έχουμε σφάλμα σφαιρικής εκτροπής (spherical aberration). Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται και από τον ανιχνευτή κατά τους εξής τρόπους:

1. Την ευαισθησία του (υψηλότερη τόσο το καλύτερο)
2. Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα)

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοση του σε καθοδικού σωλήνα όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορούμε να επιτύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως είδαμε καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης

αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια όπου παράγονται είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.

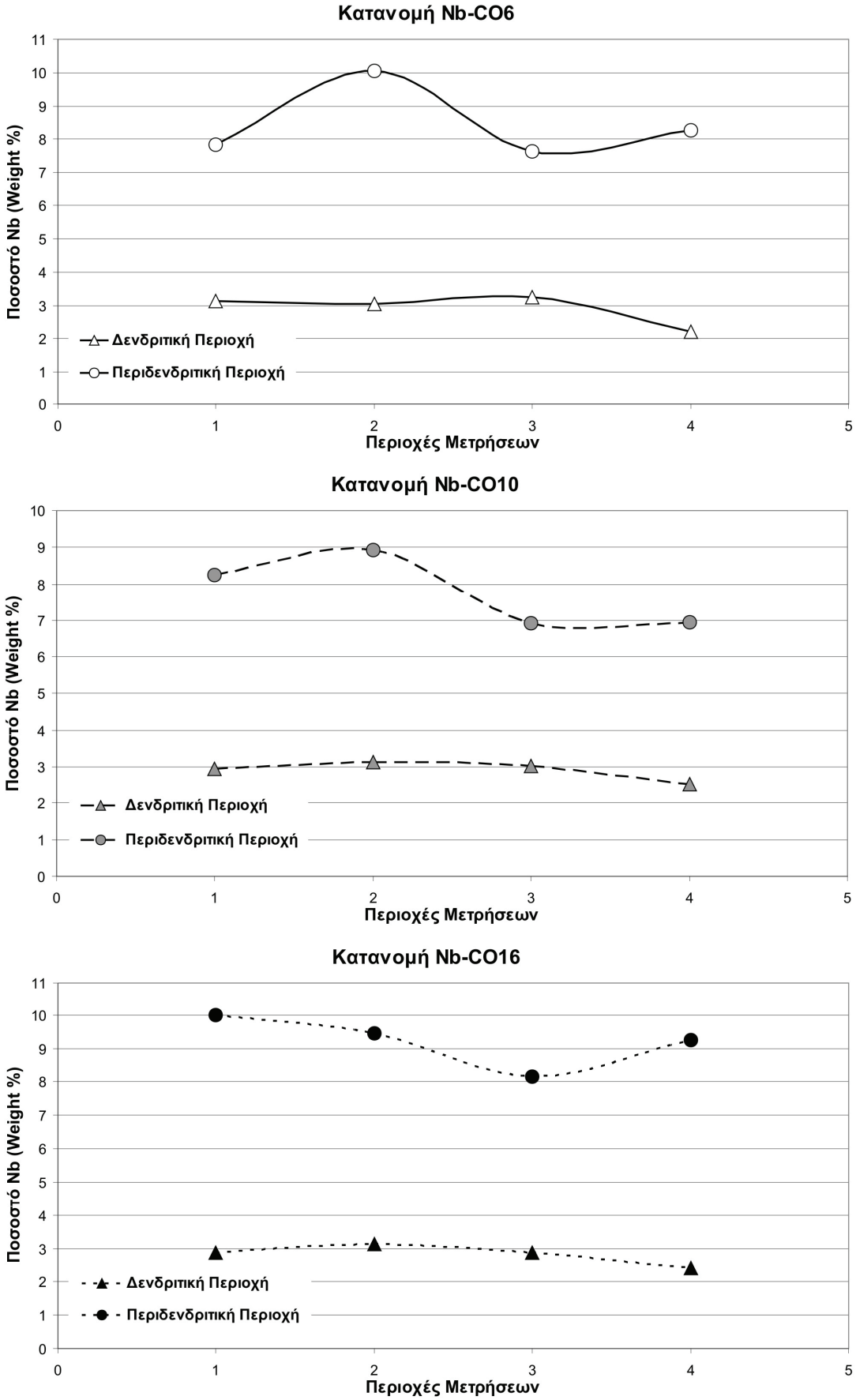
Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις όπου παράγονται είναι τυχαίες πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωση τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα και παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm , φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή.

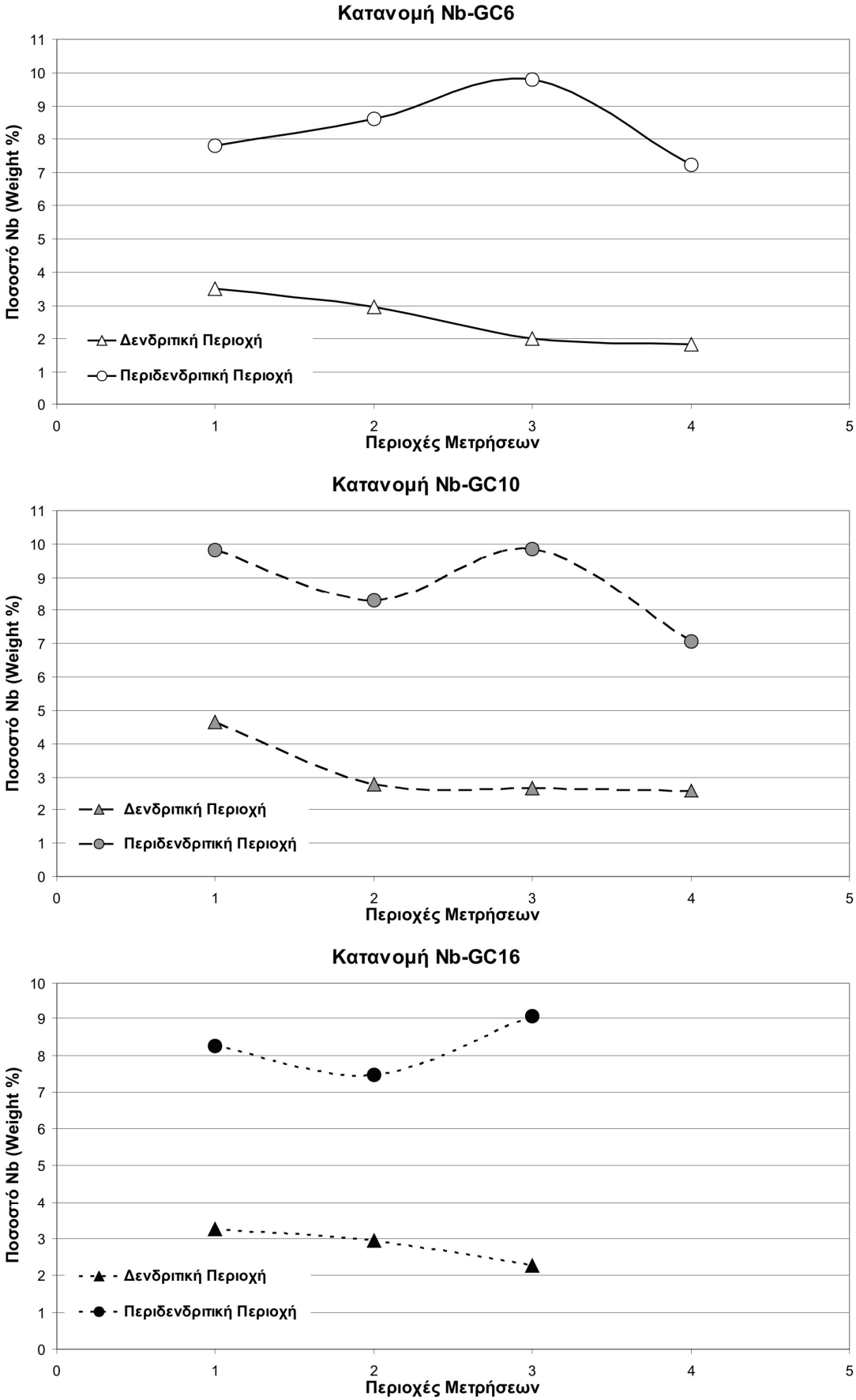
Μια ακόμη βασική λειτουργία που μπορεί να προσφέρει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι η στοιχειακή ανάλυση μέσω της τεχνικής EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αυτής, στηρίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας Χ από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων ενός υλικού όταν προσπίπτει σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ τότε, συλλέγονται από ένα ειδικό μικροαναλυτή, μέσω του οποίου γίνεται ποιοτική και ποσοτική εξαγωγή της σύστασης του δείγματος που εξετάζουμε.

4.3.2 Αναλύσεις Κατανομής Νιοβίου

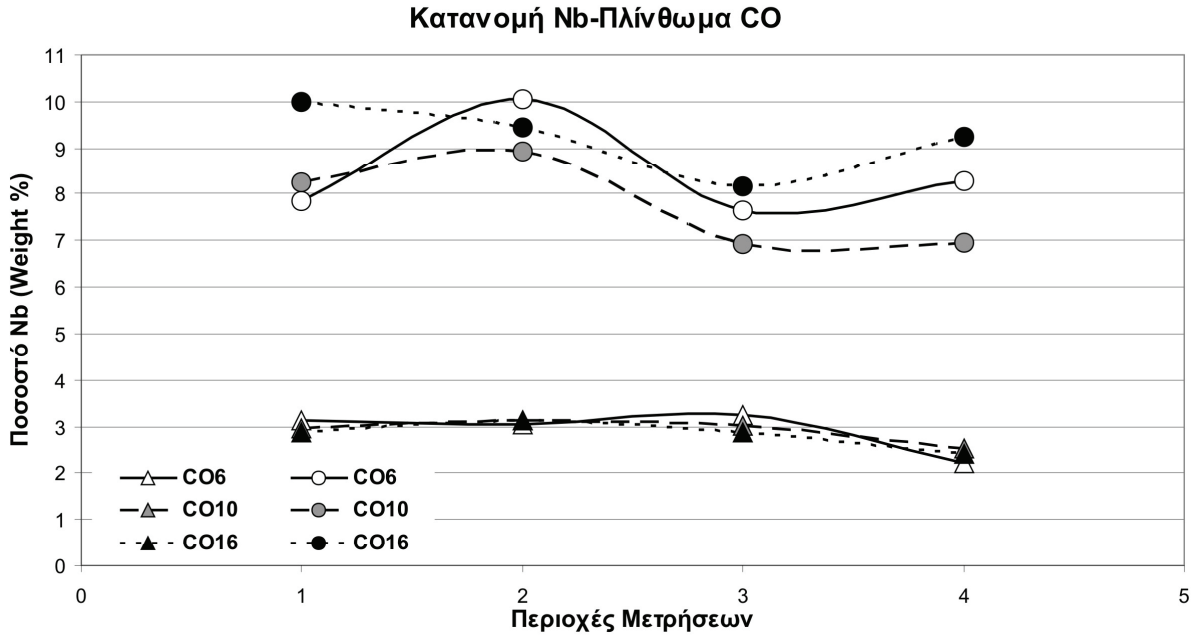
Οι περιοχές των πλινθωμάτων, οι οποίες προετοιμάστηκαν μεταλλογραφικά για ανάλυση με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι οι περιοχές 6, 10 και 16, όπως αυτές έχουν περιγραφεί στην Εικόνα 3.8 της παραγράφου 3.1.2 Δειγματοληψία. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, ο άξονας χ αναφέρεται στις περιοχές των μετρήσεων κατά μήκος των δοκιμίων, όπου η περιοχή μέτρησης 1 αναφέρεται στο εξωτερικό τμήμα των πλινθωμάτων, η περιοχή 4 στο κέντρο των πλινθωμάτων και οι υπόλοιπες δυο περιοχές αποτελούν ενδιάμεσες περιοχές. Επιπλέον, σε κάθε περιοχή πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση του νιοβίου, για να προσδιοριστεί το ποσοστό του νιοβίου που συμμετέχει τόσο στην περιοχή των δενδριτών, όσο και στην περιδενδριτική περιοχή. Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για κάθε πλίνθωμα και για κάθε περιοχή χωριστά, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για τα δυο πλινθώματα.

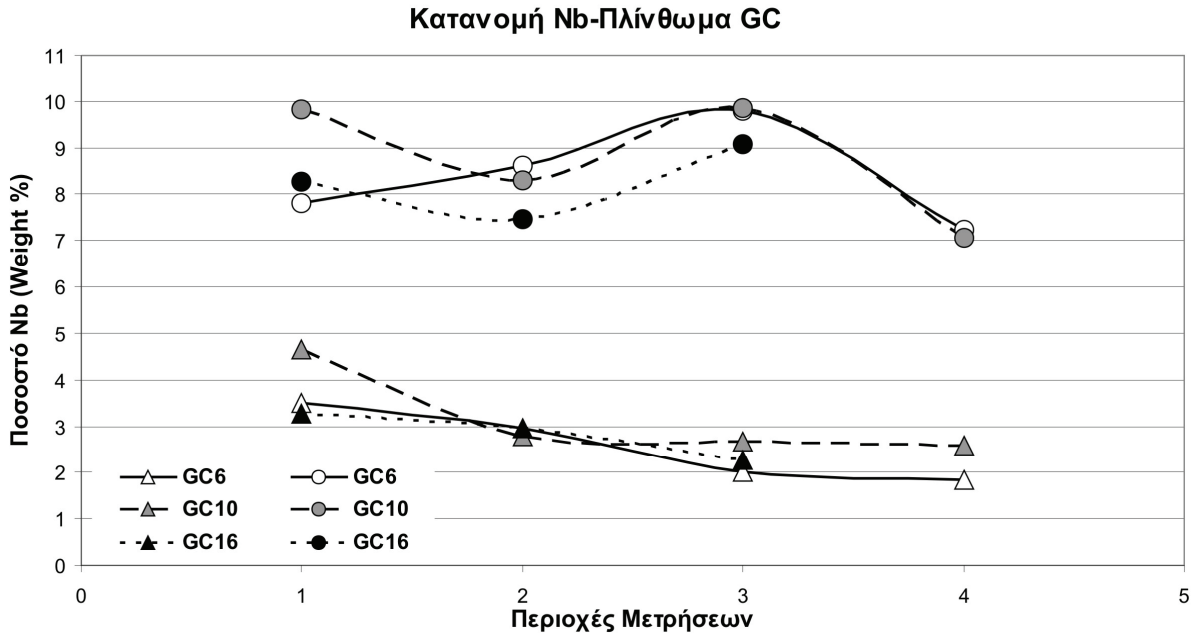


Σχήμα 4.3: Αναλύσεις κατανομής του νιοβίου στο πλίνθωμα-CO



Σχήμα 4.4: Αναλύσεις κατανομής του νιοβίου στο πλίνθωμα-GC





Σχήμα 4.5: Συγκεντρωτικές αναλύσεις κατανομής του νιοβίου στο πλίνθωμα-CO και στο πλίνθωμα-GC

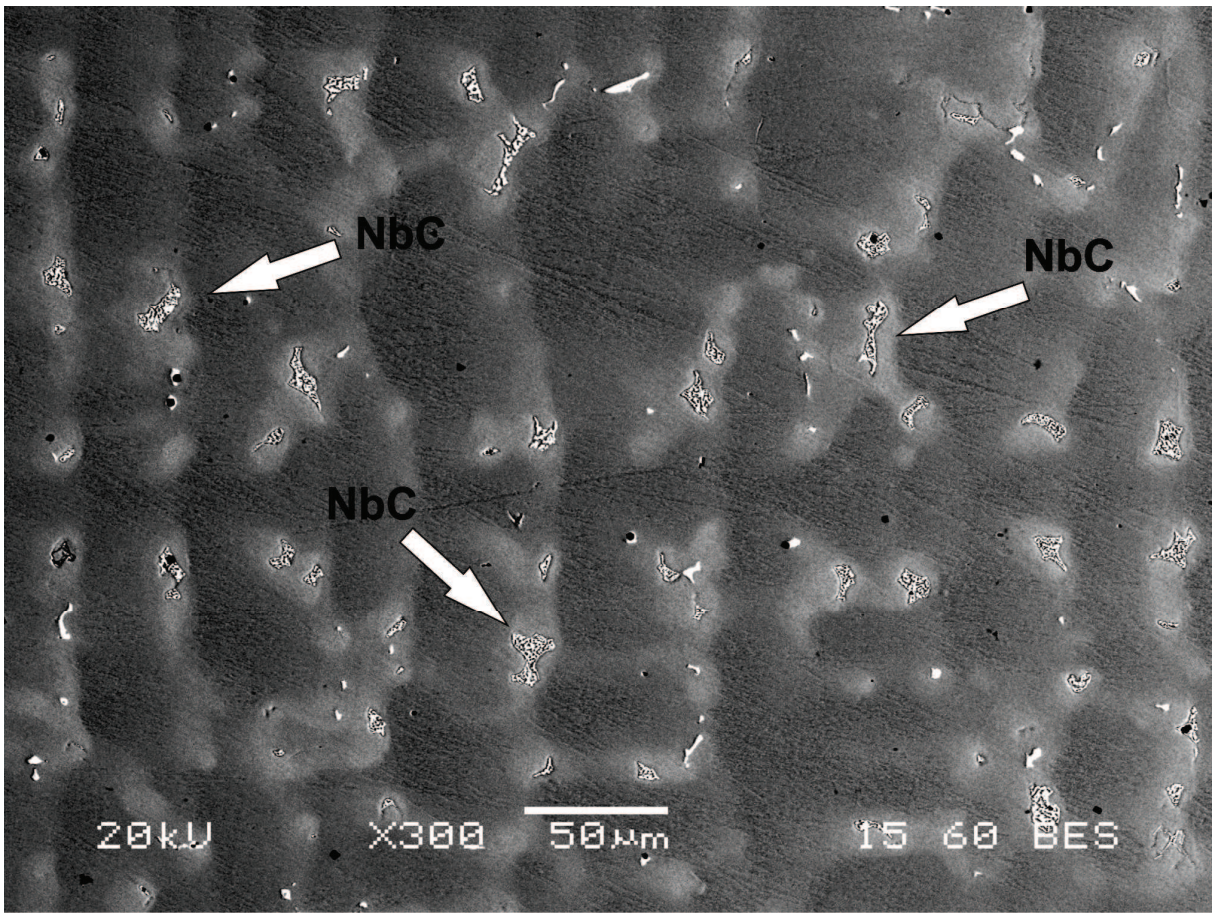
Όπως γίνεται άμεσα αντιληπτό από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της κατανομής του νιοβίου και στα δυο πλινθώματα, η εμφάνιση του φαινομένου του μικροδιαφορισμού είναι έντονη. Παρόλο αυτά, η διακύμανση της περιεκτικότητας του νιοβίου από την περιφέρεια προς το κέντρο των πλινθωμάτων παρουσιάζει ορισμένες διαφορές. Στην συνέχεια θα αναλυθούν οι διακυμάνσεις του νιοβίου, καθώς επίσης θα παρουσιαστούν εικόνες, από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, στις οποίες έγιναν οι στοιχειακές αναλύσεις του νιοβίου.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 4.5, προκύπτει ότι το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου στην περιοχή των δενδριτών, και των δυο πλινθωμάτων, είναι σημαντικά μειωμένο σε σύγκριση με τις περιδενδριτικές περιοχές. Παρόλο αυτά, στο πλίνθωμα-CO αν και είναι χαμηλό το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου, παραμένει σταθερό από την περιφέρεια του πλινθώματος και μειώνεται μόνο στην περιοχή του κέντρου. Η μείωση αυτή ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η περιοχή αυτή στερεοποιείται τελευταία και πιο αργά, σε σχέση με τις εξωτερικές περιοχές του πλινθώματος. Επιπλέον, το τμήμα αυτό του πλινθώματος παραμένει σε υψηλές θερμοκρασίες για περισσότερο χρονικό διάστημα. Όλες αυτές οι συνθήκες, προωθούν φαινόμενα διάχυσης του νιοβίου στις περιδενδριτικές περιοχές. Ο συντελεστής k (distribution coefficient) του νιοβίου, είναι μικρότερος της μονάδας και για αυτό το λόγο λαμβάνει χώρα η διάχυση του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Σε αντίθεση, το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου στην δενδριτική περιοχή του πλινθώματος-GC παρουσιάζει από την περιφέρεια μια συνεχόμενη πτωτική πορεία. Και σε αυτή την περίπτωση, φαινόμενα διάχυσης λαμβάνουν χώρα σε πιο έντονο βαθμό, εξαιτίας της πιο αργής απόψυξης του πλινθώματος.

4.3.3 Πλίνθωμα-CO

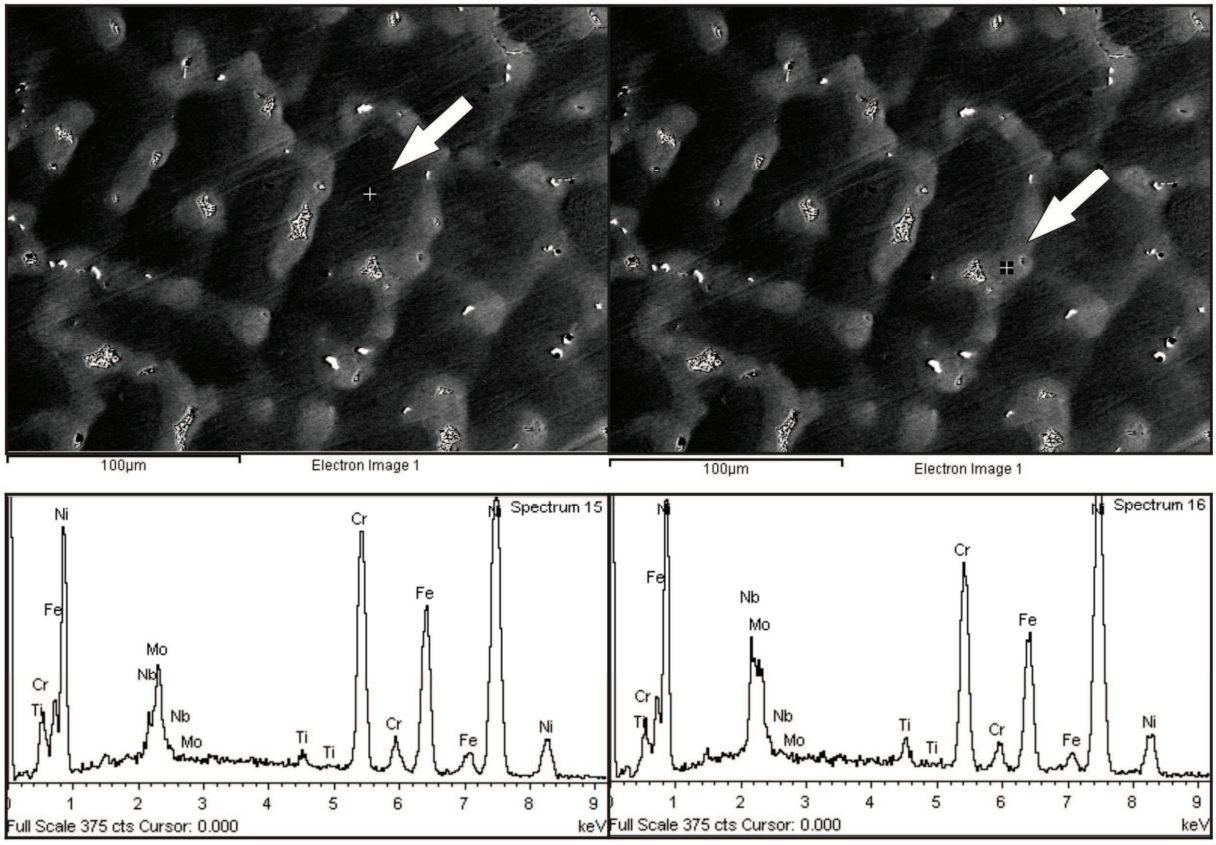
Για την κατανομή του νιοβίου στις περιδενδριτικές περιοχές των πλινθωμάτων, παρατηρείται μια διαφορετική διακύμανση μεταξύ των δυο πλινθωμάτων. Οι τιμές του κατά βάρους ποσοστού του νιοβίου στην περιφέρεια των πλινθωμάτων (περιοχή 1), δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δυο πλινθωμάτων. Στη συνέχεια, καθώς προχωράει το μέτωπο της στερεοποίησης προς το κέντρο, στο πλίνθωμα-CO παρατηρείται μια γενικότερη αύξηση του ποσοστού του νιοβίου. Ακόμη και για την περιοχή CO16 του πλινθώματος, που παρουσιάζει μια μικρή πτώση στις τιμές του ποσοστού του νιοβίου, αυτές παραμένουν ακόμα σε υψηλά επίπεδα. Αυτή η αύξηση του ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή, σε αυτή την περιοχή του πλινθώματος οφείλεται κυρίως στην δενδριτική μικροδομή. Όπως έχει αναφερθεί, κατά την διάρκεια της στερεοποίησης οι δενδρίτες αναπτύσσονται με κατεύθυνση αντίθετη με αυτή της εξαγωγής της θερμότητας, δηλαδή κάθετα στα τοιχώματα του καλουπιού. Καθώς οι δενδρίτες αναπτύσσονται προς το κέντρο, το υγρό μέταλλο ρέει αντίθετα ώστε να τροφοδοτηθούν οι περιοχές μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών και οι διακενώσεις που αναπτύσσονται λόγω συστολής. Ταυτόχρονα, το τηγμένο μέταλλο εμπλουτίζεται σε κραματικά στοιχεία και κυρίως σε νιόβιο, το οποίο αποβάλλεται από τους στερεοποιημένους δενδρίτες λόγω του συντελεστή κατανομής k. Αυτό, έχει σαν αποτέλεσμα την συγκέντρωση του νιοβίου κοντά στις περιοχές των τοιχωμάτων, στην περιφέρεια του πλινθώματος δηλαδή, και όχι στο κέντρο του πλινθώματος όπως θα ήταν το αναμενόμενο. Παράλληλα, λόγω της ταχύτερης απόψυξης του πλινθώματος-CO, στην περιοχή αυτή παρόλο το αυξημένο ποσοστό του νιοβίου, δεν παρατηρούνται σημαντικά κατακρημνίσματα της ενδομεταλλικής φάσης Laves, η οποία όπως έχει τονισθεί έχει βλαβερές συνέπειες στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Αντίθετα, στην αντίστοιχη περιοχή του πλινθώματος-GC, το κλάσμα όγκου της φάσης Laves είναι σαφώς αυξημένο.

Παρόλο αυτά, στο πλίνθωμα-CO παρατηρούνται καρβίδια τύπου NbC στην περιδενδριτική περιοχή, η παρουσία των οποίων δεν είναι καταστροφική, καθώς συνεισφέρουν στο έλεγχο του μεγέθους των κόκκων. Στην Εικόνα 4.12 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα καρβίδια τύπου NbC που παρατηρούνται στην περιδενδριτική περιοχή. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, οι περιοχές με υψηλό μέσο ατομικό αριθμό εμφανίζονται ως ανοιχτόχρωμες περιοχές, ενώ οι περιοχές με χαμηλό μέσο ατομικό εμφανίζονται ως σκουρόχρωμες. Είναι φανερό, ότι οι περιδενδριτικές περιοχές θα είναι οι ανοιχτόχρωμες περιοχές λόγω της σημαντικής συγκέντρωσης του νιοβίου σε αυτές.



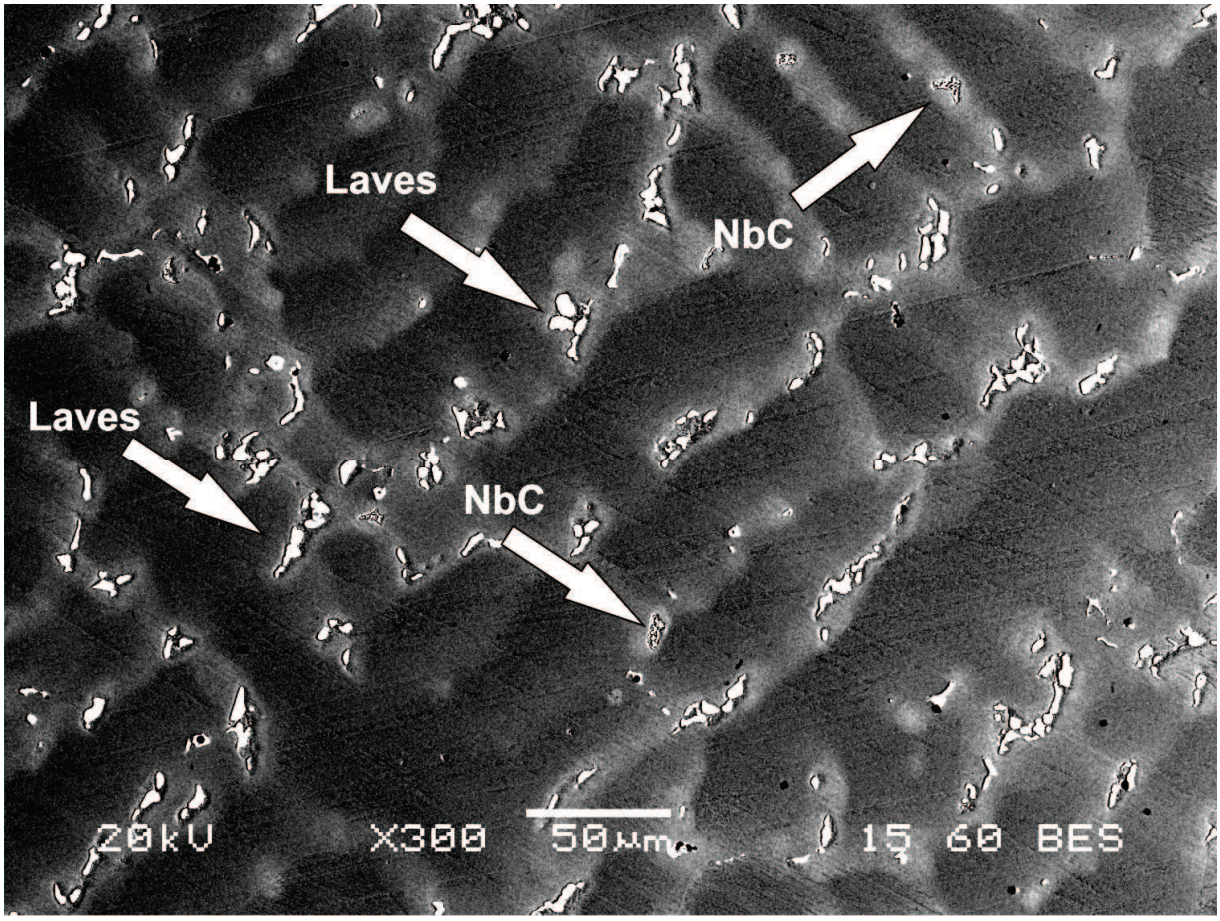
Εικόνα 4.12: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται η μορφολογία των καρβίδιων τύπου NbC στο πλίνθωμα-CO στη περιοχή μετρήσεων 2 (Μεγέθυνση x300)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τυπικά παραδείγματα από τις περιοχές στις οποίες έγινε σημειακή στοιχειακή ανάλυση, τόσο στις περιοχές των δενδριτών, όσο και στις περιδενδριτικές περιοχές. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί πάλι, το μικρό ποσοστό συμμετοχής της φάσης Laves και η παρουσία των καρβιδίων NbC στις περιδενδριτικές περιοχές.



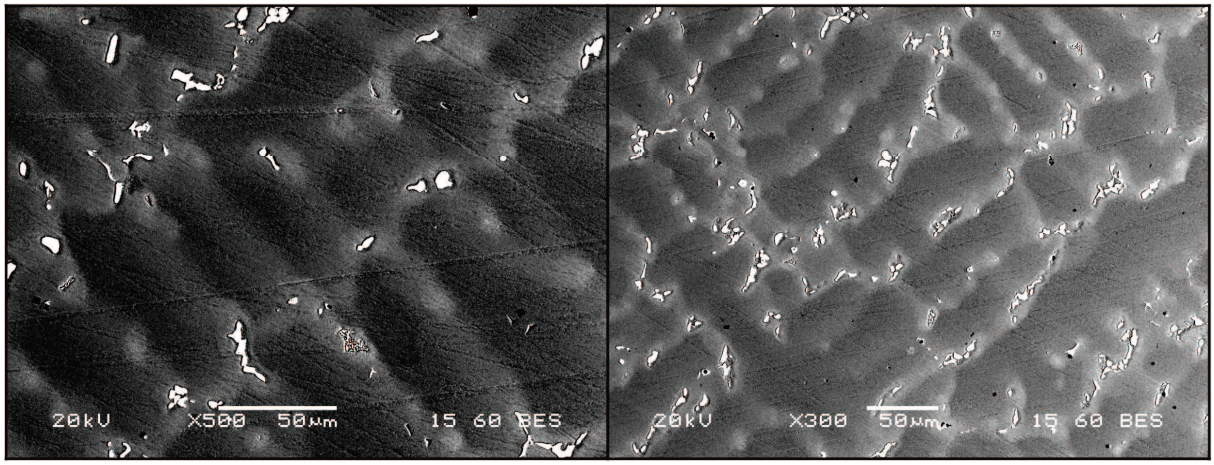
Εικόνα 4.13: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 2

Καθώς η στερεοποίηση προχωράει προς το κέντρο του πλινθώματος, παρατηρείται σημαντική πτώση του κατά βάρους ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή σε όλα τα τμήματα του πλινθώματος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Το ποσοστό του νιοβίου μειώνεται, καθώς δεσμεύεται από την φάση Laves. Σε όλα τα δοκίμια της συγκεκριμένης περιοχής του πλινθώματος-CO (περιοχή 3 στο Σχήμα 4.5), παρατηρείται αυξημένο κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Το τμήμα αυτό του πλινθώματος στερεοποιείται βραδύτερα σε σχέση με τα περιφερειακά τμήματα, ενώ ταυτόχρονα η εξαγωγή της θερμότητας είναι πιο αργή με αποτέλεσμα να παραμένει αυτό το τμήμα σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, όταν στο υγρό μέταλλο το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου υπερβεί την κρίσιμη τιμή 9,3%, τότε το υπολειπόμενο υγρό μέταλλο στερεοποιείται δίνοντας ευτηκτικά προϊόντα γ+Laves. Η φάση Laves εμφανίζεται ως πλακίδια στην περιδενδριτική περιοχή, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις τα πλακίδια της φάσης Laves εμφανίζονται διακοσμημένα με καρβίδια NbC. Παρόλο αυτά, στο πλίνθωμα-CO η παρουσία της φάσης Laves γίνεται εμφανής σε μικρότερη έκταση, σε σχέση με το πλίνθωμα-GC, όπως θα συγκριθεί κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων του πλινθώματος-GC. Αυτό σίγουρα αποτελεί πλεονέκτημα, καθώς για θερμικές κατεργασίες ομογενοποίησης θα απαιτείται λιγότερος χρόνος για την ομογενοποίηση, ενώ παράλληλα οι κατεργασίες θα αποδίδουν καλύτερα. Στην Εικόνα 4.14 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μορφολογία της ενδομεταλλικής φάσης Laves στην περιδενδριτική περιοχή του πλινθώματος-CO.



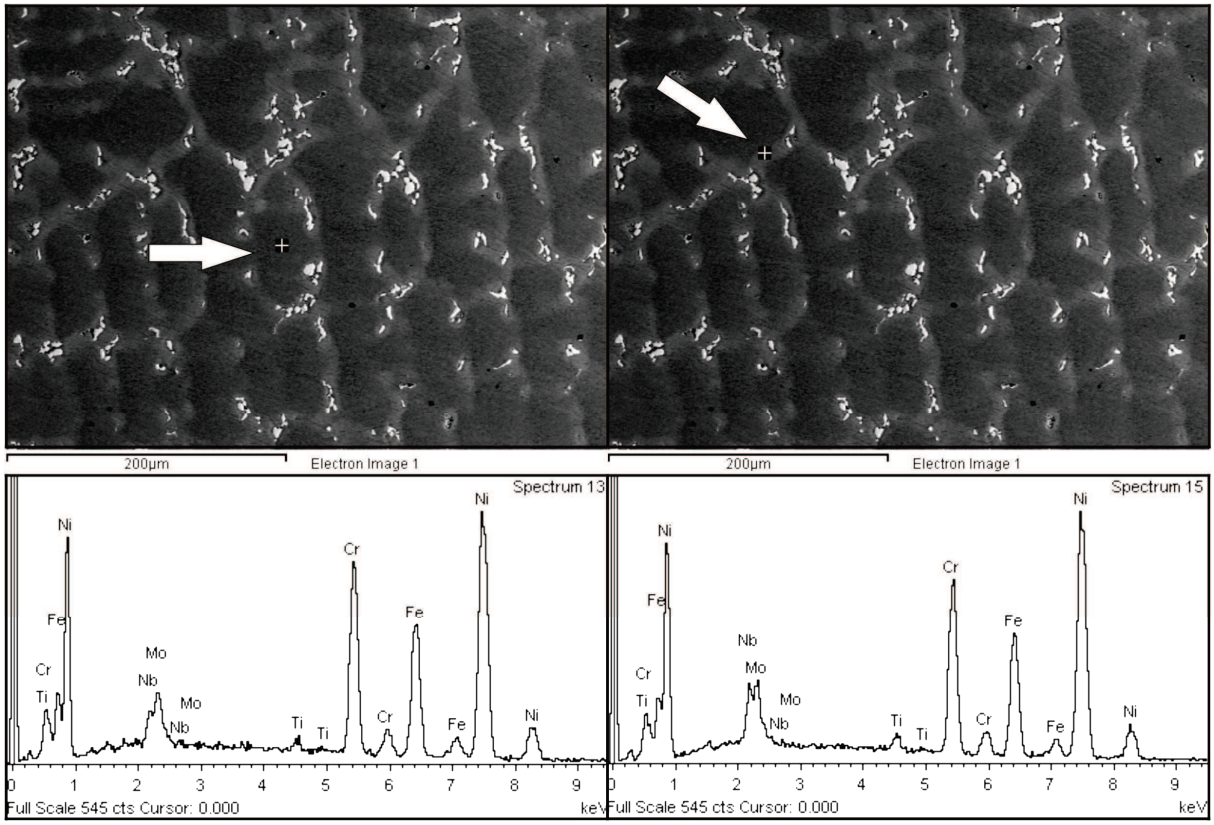
Εικόνα 4.14: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται η ανάπτυξη της φάσης Laves στο πλίνθωμα-CO (μεγέθυνση x300)

Μια επιπλέον σημαντική παρατήρηση έγκειται στο μέγεθος και στο κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves. Παρατηρείται ότι στη συγκεκριμένη περιοχή που σχολιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο (περιοχή 3 στο Σχήμα 4.5), αλλά σε διαφορετικά ύψη του πλινθώματος, εξαιτίας της διαφορετικής απόστασης μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών, παρατηρείται διαφοροποίηση στο μέγεθος και στο κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Έτσι, τα κατακρημνίσματα της φάσης Laves στα τμήματα του πλινθώματος που βρίσκονται στο πυθμένα του πλινθώματος έχουν μικρότερο μέγεθος, από τα αντίστοιχα κατακρημνίσματα στις άνω περιοχές του πλινθώματος, όπου οι αποστάσεις μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών είναι μεγαλύτερες. Αυτή η διαφορά στο κλάσμα όγκου και το μέγεθος των κατακρημνισμάτων, εμφανίζεται όχι μόνο σε όλο το ύψος του πλινθώματος αλλά και μεταξύ των δύο πλινθωμάτων. Στην Εικόνα 4.15 που ακολουθεί, παρουσιάζονται αριστερά κατακρημνίσματα της φάσης Laves σε περιοχές κοντά στον πυθμένα του πλινθώματος-CO και δεξιά κατακρημνίσματα της φάσης Laves στα άνω τμήματα του πλινθώματος-CO.



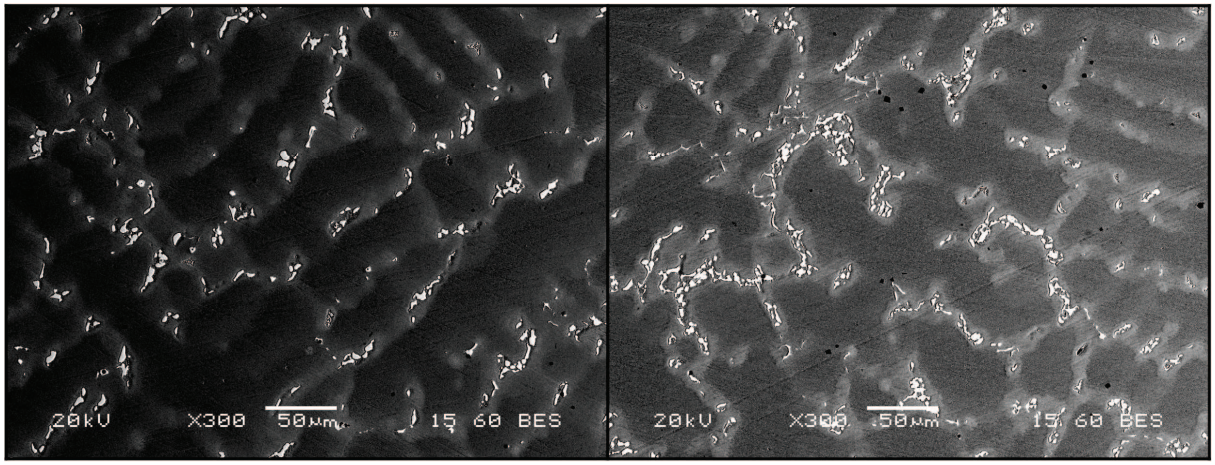
Εικόνα 4.15: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται το διαφορετικό μέγεθος και κλάσμα όγκου της φάσης Laves σε τμήματα κοντά στον πυθμένα (αριστερά) και στα άνω (δεξιά) τμήματα του πλινθώματος-CO

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές περιοχές σημειακών στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές για την περιοχή μετρήσεων 3.



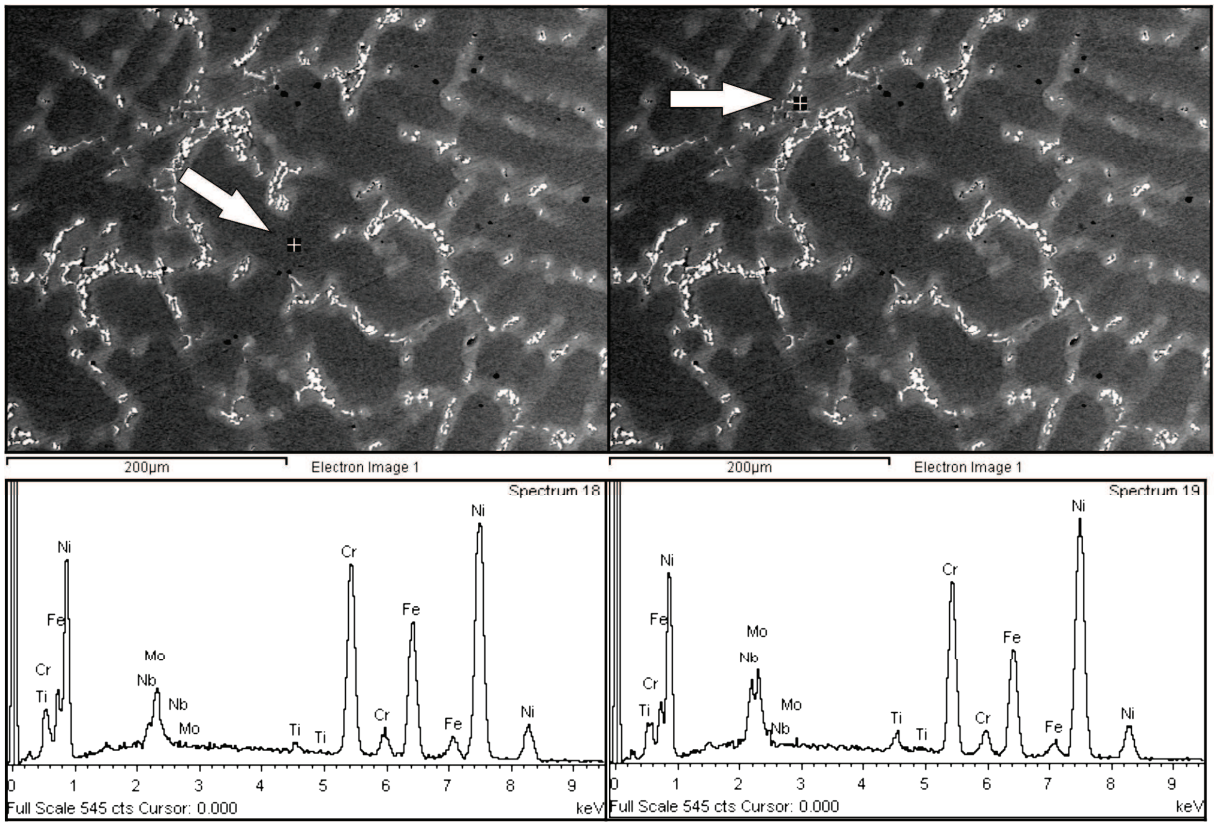
Εικόνα 4.16: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 3

Στην περιοχή του κέντρου του πλινθώματος (περιοχή μετρήσεων 4), παρατηρείται μια διαφορετική διακύμανση του κατά βάρους ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Αρχικά, παρατηρείται μια μικρή πτώση του ποσοστού του νιοβίου στις δενδριτικές περιοχές, σε όλα τα ύψη του πλινθώματος. Αυτή η πτώση οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Το κέντρο του πλινθώματος στερεοποιείται τελευταίο, και παραμένει σε υψηλές θερμοκρασίες για χρονική διάρκεια μεγαλύτερη από κάθε άλλη περιοχή του πλινθώματος. Έτσι, το κλάσμα όγκου της φάσης Laves θα αυξάνει σε αυτή την περιοχή. Παρόλο αυτά, παρατηρείται διαφορετικό ποσοστό του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή στα διάφορα ύψη του πλινθώματος. Συγκεκριμένα, για τα άνω και κάτω τμήματα του πλινθώματος παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή, ενώ για τα τμήματα στη μέση του πλινθώματος δεν παρατηρείται καμία μεταβολή. Στο τμήμα του πλινθώματος-CO που βρίσκεται στο πυθμένα του πλινθώματος (δοκίμιο CO6), δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση του κλάσματος όγκου της φάσης Laves. Η θερμότητα στο συγκεκριμένο τμήμα του πλινθώματος, εξάγεται κυρίως από τα πλάγια τοιχώματα του καλουπιού ενώ σημαντική είναι επίσης η εξαγωγή θερμότητας από τον πυθμένα του καλουπιού. Έτσι, αν και έλαβε χώρα επιπλέον διάχυση του νιοβίου από τους δενδρίτες στην περιδενδριτική περιοχή, ο χρόνος στερεοποίησης ήταν τέτοιος ώστε δεν ήταν δυνατή επιπλέον ανάπτυξη της φάσης Laves, ώστε να καταναλωθούν τα ποσοστά του νιοβίου. Επιπλέον, στην άνω περιοχή του πλινθώματος (δοκίμιο CO16) λόγω διαφόρων φαινομένων συστολής, δεν παρατηρείται αύξηση του κλάσματος όγκου της φάσης Laves, ενώ παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Αντίθετα, στο ενδιάμεσο τμήμα του πλινθώματος δεν παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του νιοβίου, ενώ παράλληλα αυξάνεται το κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Το κεντρικό αυτό τμήμα του πλινθώματος, αποψύχεται μόνο από τα πλάγια τοιχώματα του καλουπιού, επομένως η απόψυξη του είναι η πιο αργή απ’ όλα τα τμήματα του πλινθώματος. Επομένως, το επιπλέον ποσοστό του νιοβίου που διαχύθηκε στην περιδενδριτική περιοχή, καταναλώθηκε για τον σχηματισμό και ανάπτυξη επιπλέον πλακιδίων της φάσης Laves. Στην Εικόνα 4.17 παρουσιάζεται η διαφορά στο κλάσμα όγκου της φάσης Laves στο δοκίμιο CO10, στις τελευταίες στερεοποιούμενες περιοχές.



Εικόνα 4.17: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου εμφανίζεται η διαφορά στο κλάσμα όγκου της φάσης Laves από την περιοχή μετρήσεων 3 στην περιοχή μετρήσεων 4 του Σχήματος 4.5 (Μεγέθυνση x300)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές περιοχές σημειακών στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές για την περιοχή μετρήσεων 4.



Εικόνα 4.18: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 4

4.3.3.1 Συμπεράσματα Πλινθώματος-CO

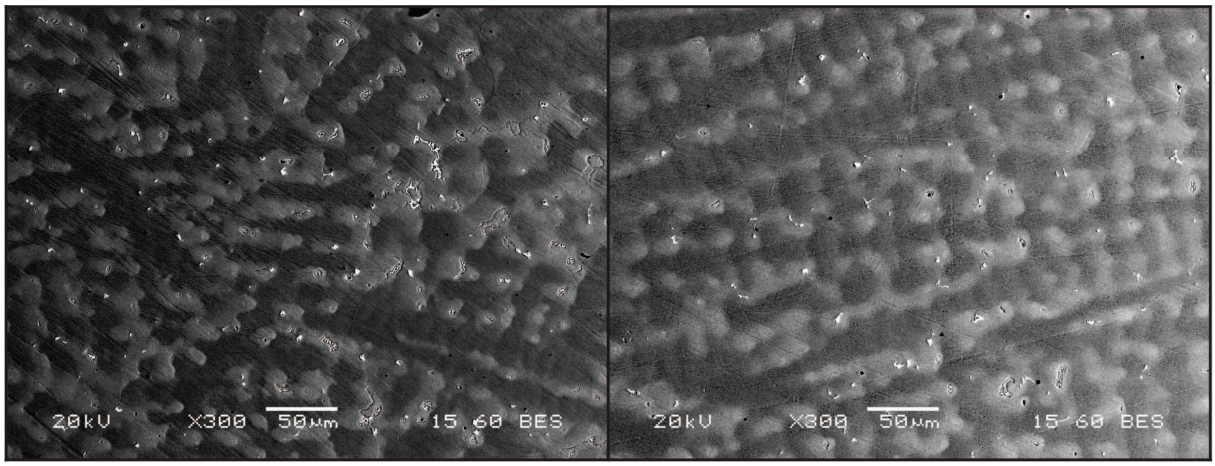
Μετά την παρουσίαση των αναλύσεων της κατανομής του κατά βάρους ποσοστού του νιοβίου στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής για το πλίνθωμα-CO:

- Σταθερό ποσοστό συμμετοχής του νιοβίου στις δενδριτικές περιοχές, με μια μικρή δικαιολογημένη πτώση των τιμών στο κέντρο του πλινθώματος-CO
- Εμφάνιση δενδριτικού διαφορισμού στην περιφέρεια του πλινθώματος και όχι τυπικού διαφορισμού στο κέντρο του πλινθώματος
- Μη εμφάνιση της φάσης Laves από την περιφέρεια του πλινθώματος και λιγότερο έντονη παρουσία στην γενική μικροδομή του πλινθώματος
- Παρουσία καρβιδίων τύπου NbC, τα οποία ελέγχουν το μέγεθος των κόκκων
- Μικρότερα κλάσματα όγκου και μεγέθη των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves, σε περιοχές όπου οι τιμές του SDAS είναι μειωμένες

4.3.4 Πλίνθωμα-GC

Σχετικά με την κατανομή του νιοβίου στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές του πλινθώματος-GC, μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής. Όπως αναφέρθηκε ήδη, το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου στις δενδριτικές περιοχές είναι χαμηλό και κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τα αντίστοιχα ποσοστά του πλινθώματος-CO, μόνο στα περιφερειακά τμήματα αυτού. Το ποσοστό του νιοβίου συνεχώς μειώνεται, καθώς η στερεοποίηση προχωράει προς το κέντρο του πλινθώματος. Αυτό οφείλεται στα συνεχή φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα. Η απόψυξη του πλινθώματος σε αυτό το καλούπι είναι βραδύτερη σε σχέση με το προηγούμενο πλίνθωμα. Για αυτό το λόγο, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για την συνεχόμενη διάχυση του νιοβίου από τις δενδριτικές περιοχές στις περιδενδριτικές.

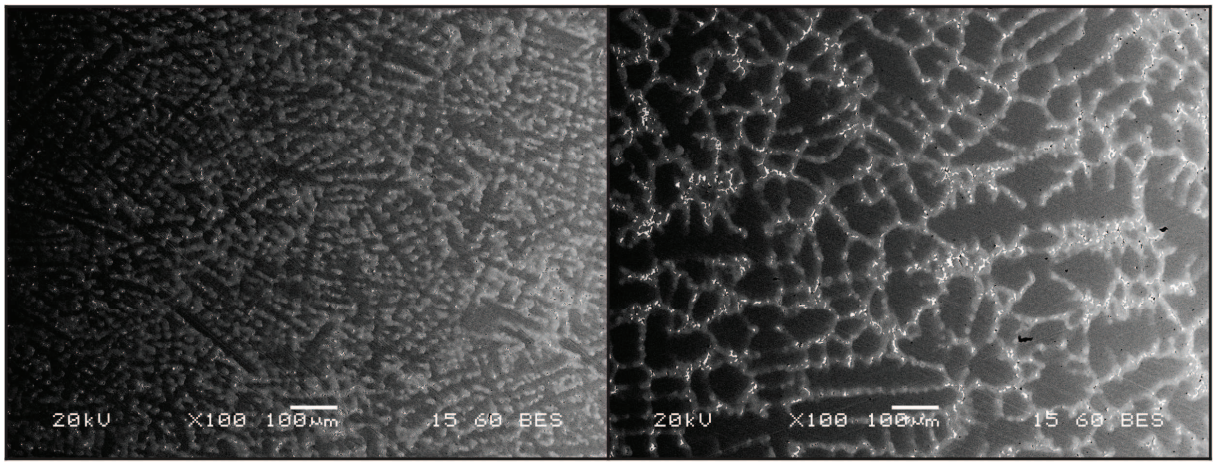
Σχετικά με την διακύμανση του ποσοστού του νιοβίου στις περιδενδριτικές περιοχές, παρατηρείται μια διαφορετική διακύμανση στις τιμές σε σχέση με το προηγούμενο πλίνθωμα. Στην περιφέρεια του πλινθώματος δεν παρατηρείται διαφοροποίηση των ποσοστών του νιοβίου μεταξύ των δύο πλινθωμάτων. Παρόλο αυτά, ο σχηματισμός των καρβιδίων τύπου NbC και των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves έχει ήδη ξεκινήσει στο πλίνθωμα-GC. Αντίθετα, στο πλίνθωμα-CO ο αριθμός των φύτρων της φάσης Laves είναι μειωμένος, καθώς επίσης και η παρουσία καρβιδίων NbC δεν είναι ακόμη τόσο έντονη, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.19.



Εικόνα 4.19: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται διαφοροποίηση στον αριθμό των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves και των καρβιδίων μεταξύ του πλινθώματος-GC (αριστερά) και του πλινθώματος-CO (δεξιά) (Μεγέθυνση x300)

Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων από το οπτικό μικροσκόπιο, παρατηρήθηκε η λιγότερο έντονη παρουσία της δενδριτικής δομής στο πλίνθωμα-GC. Η έκταση της δενδριτικής μικροδομής στο πλίνθωμα-GC είναι περιορισμένη σε σχέση με το πλίνθωμα-CO, για αυτό το λόγο δεν παρατηρείται δενδριτικός διαφορισμός στην περιφέρεια του πλινθώματος, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του νιοβίου στην περιοχή αυτή. Αντίθετα, στην περιοχή 2 των μετρήσεων παρατηρείται μια πτώση του κατά βάρους ποσοστού που συμμετέχει στις περιδενδριτικές περιοχές για τα

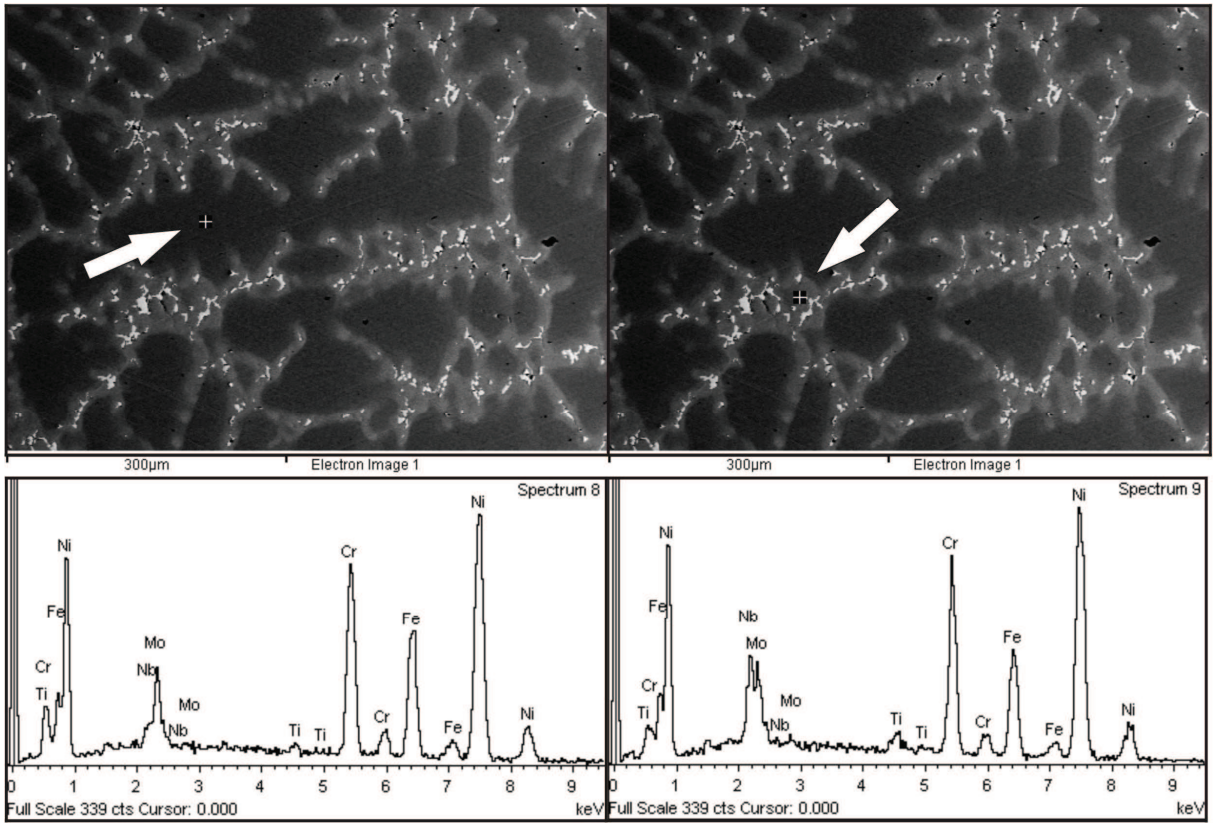
δοκίμια GC10 και GC16. Τα δοκίμια αυτά αντιπροσωπεύουν ενδιάμεσες και άνω περιοχές του πλινθώματος αντίστοιχα. Αυτή η πτώση οφείλεται στην ανάπτυξη κατακρημνισμάτων της φάσης Laves, τα οποία δέσμευσαν μεγάλα ποσοστά του νιοβίου από την περιδενδριτική περιοχή. Ειδικότερα, στην Εικόνα 4.20 μπορούμε να παρατηρήσουμε την σημαντική αύξηση του κλάσματος όγκου της φάσης Laves στο δοκίμιο GC10. Δυο είναι οι κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν σε αυτή την έντονη ανάπτυξη της φάσης Laves σε αυτή την περιοχή. Πρώτον, το δοκίμιο GC αντιπροσωπεύει την περιοχή του πλινθώματος που στερεοποιείται πιο αργά από όλες τις υπόλοιπες περιοχές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών για την συνεχή ανάπτυξη φάσεων Laves. Ταυτόχρονα, στην περιοχή αυτή η απόσταση μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών (SDAS), είναι ιδιαίτερη αυξημένη, γεγονός που συμβάλει στην ανάπτυξη μεγάλων και συνεχόμενων πλακιδίων της φάσης Laves, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.20.



Εικόνα 4.20: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου εμφανίζεται το σημαντικό ποσοστό ανάπτυξης της φάσης Laves από την περιοχή μετρήσεων 1 στην περιοχή μετρήσεων 2 (Μεγέθυνση x100)

Σε αντίθεση, στο δοκίμιο GC6 της περιοχής 2, παρατηρείται μια μικρή αύξηση του ποσοστού του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Το δοκίμιο GC6 αντιπροσωπεύει τμήμα από τον πυθμένα του πλινθώματος. Στο τμήμα αυτό, η στερεοποίηση είναι ταχύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δυο δοκίμια, τουλάχιστον για την περιοχή μετρήσεων 2. Καθώς η θερμότητα αποβάλλεται τόσο από τα πλάγια τοιχώματα του καλουπιού, όσο και από τον πυθμένα, η ανάπτυξη της φάσεως Laves είναι πιο περιορισμένη, σε σύγκριση πάντα με τα δοκίμια στην συγκεκριμένη περιοχή εξέτασης. Αυτό οδηγεί, σε αυξημένα ποσοστά νιοβίου που δεν καταναλώθηκαν για την ανάπτυξη της φάσης Laves. Γενικότερα, τα κατά βάρος ποσοστά του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή για το δοκίμιο GC6, είναι μειωμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα των υπόλοιπων δοκιμίων, για την πλειοψηφία των περιοχών που αναλύθηκαν. Αυτό συμβαίνει, επειδή το δοκίμιο GC6 αποτελεί ένα από τα τελευταία τμήματα του πλινθώματος που στερεοποιούνται, και το ποσοστό του νιοβίου έχει μειωθεί σημαντικά κατά την στερεοποίηση των πρώτων τμημάτων του πλινθώματος, όπου καταναλώθηκε στο σχηματισμό και ανάπτυξη καρβιδίων NbC και της φάσης Laves. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές περιοχές σημειακών στοιχειακών αναλύσεων που

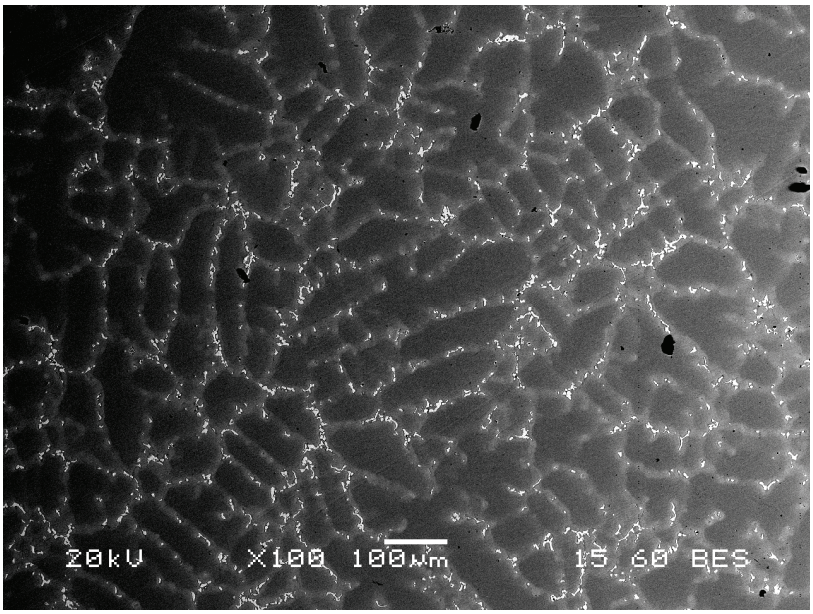
πραγματοποιήθηκαν στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές για την περιοχή μετρήσεων 2.



Εικόνα 4.21: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 2

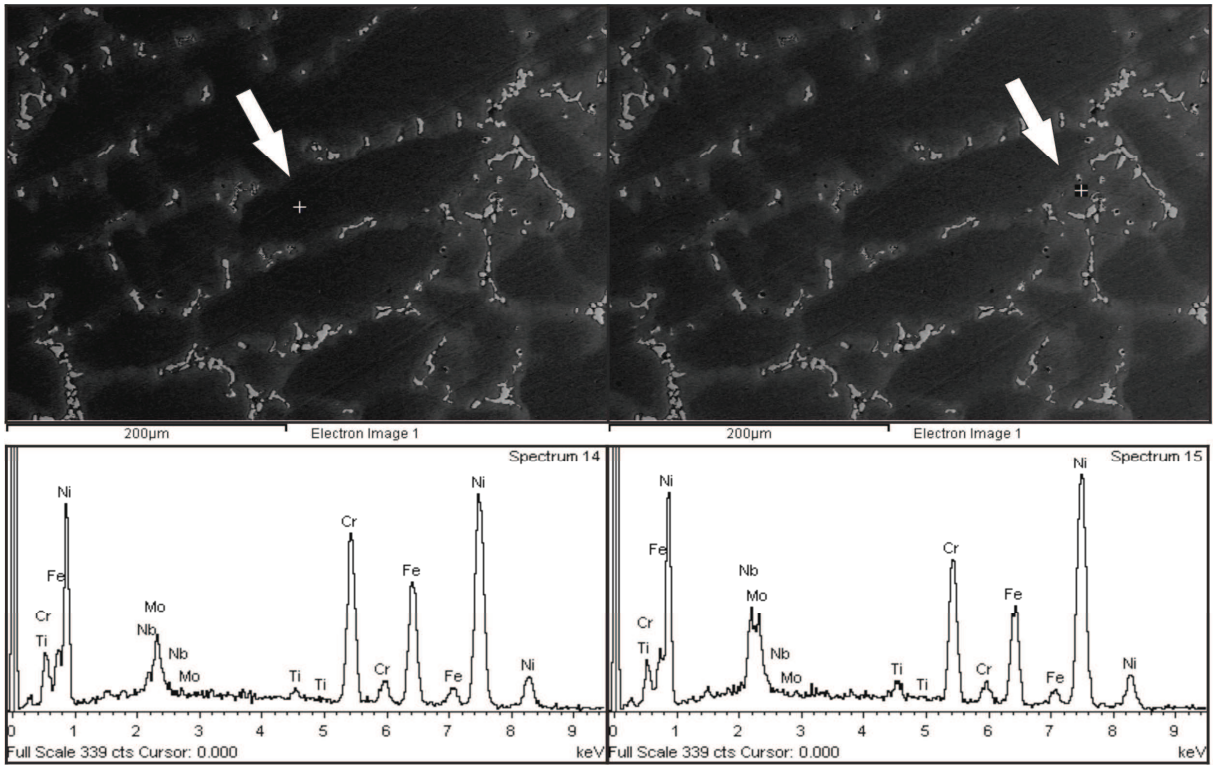
Για το πλίνθωμα-GC, η περιοχή όπου το ποσοστό του νιοβίου συμμετέχει στο μεγαλύτερο ποσοστό στην περιδενδριτική περιοχή είναι η περιοχή μετρήσεων 3 στο Σχήμα 4.5. Στην αντίστοιχη περιοχή μετρήσεων στο πλίνθωμα-CO, η συμμετοχή του νιοβίου είναι η ελάχιστη. Λόγω του διαφορετικού ρυθμού απόψυξης, παρουσιάζονται διαφορετικά είδη διαφορισμού στα δυο πλινθώματα. Ενώ στο πλίνθωμα-CO παρατηρήθηκε ο δενδριτικός διαφορισμός κοντά στην περιφέρεια του πλινθώματος, που οφείλεται κυρίως στην έντονη παρουσία της δενδριτικής δομής, στο πλίνθωμα-GC παρουσιάζεται ο τυπικός διαφορισμός, κατά τον οποίο το ποσοστό του κραματικού στοιχείου, και συγκεκριμένα του νιοβίου, αυξάνεται από την περιφέρεια προς το κέντρο του πλινθώματος. Έτσι, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση του ποσοστού του νιοβίου σε όλα τα ύψη του πλινθώματος, όπου το κατά βάρος ποσοστό του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή αγγίζει σχεδόν το 10%, για τα μεσαία και κατώτερα τμήματα του πλινθώματος. Αντίστοιχα, το ποσοστό του νιοβίου στα άνω τμήματα φτάνει το 9%. Όπως εξηγήθηκε, το γενικό ποσοστό του νιοβίου σε αυτά τα τμήματα είναι μειωμένο, λόγω της σημαντικής κατανάλωσης του από τις αρχικά στερεοποιούμενες περιοχές του πλινθώματος. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.22, το κλάσμα όγκου της φάσης Laves δεν έχει αυξηθεί σημαντικά από την περιοχή μετρήσεων 2 στην περιοχή μετρήσεων 3. Αυτό γιατί, το τηγμένο υλικό κατά την διάρκεια της στερεοποίησης εμπλουτιζόταν με νιόβιο, έως ότου λάβει χώρα η ευτικτική αντίδραση εκτός

ισορροπίας L → γ + Laves. Ακολουθεί η Εικόνα 4.22, όπου παρουσιάζεται το αντιπροσωπευτικό κλάσμα όγκου της φάσης Laves, περιοχή μετρήσεων 3.



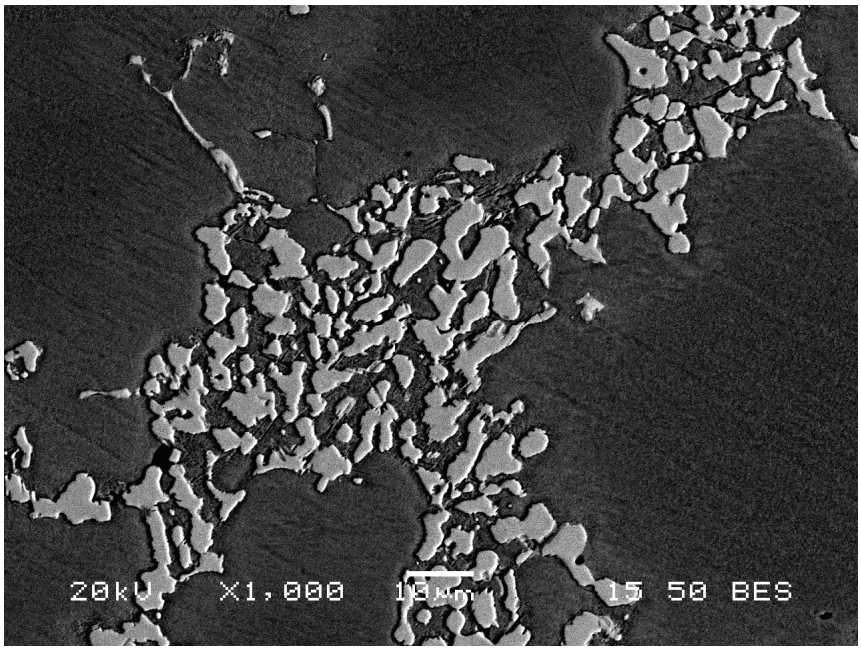
Εικόνα 4.22: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται το κλάσμα όγκου της φάσης Laves στην περιοχή μετρήσεων 3 (μεγέθυνση x100)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές περιοχές σημειακών στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές για την περιοχή μετρήσεων 3.



Εικόνα 4.23: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 3

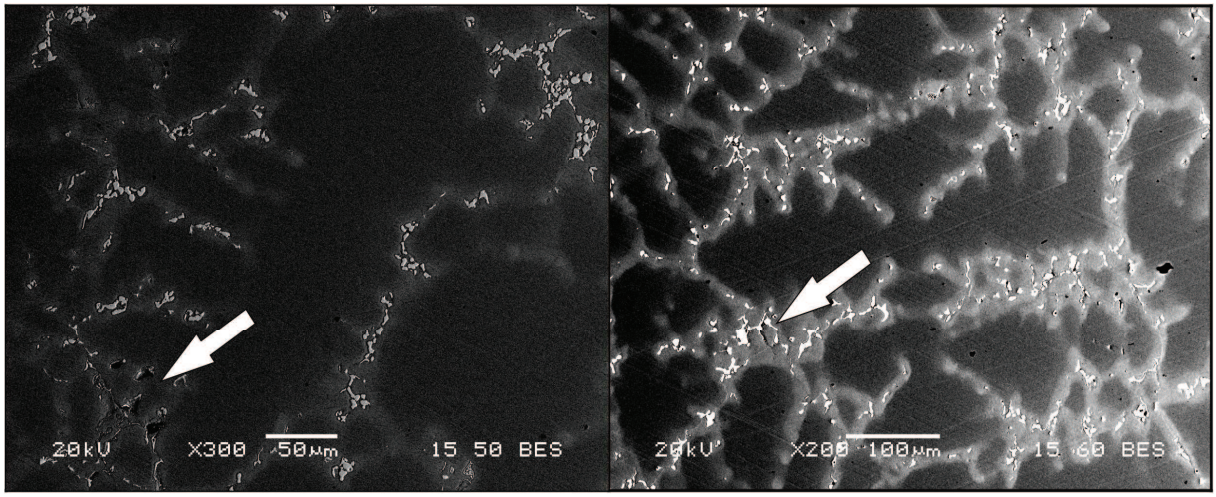
Στο κέντρο του πλινθώματος-GC θα αναμενόταν, λόγω του φαινομένου του διαφορισμού, ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά συμμετοχής του νιοβίου στην περιδενδριτική περιοχή. Παρόλο αυτά, η σύσταση του υγρού μετάλλου έχει φτάσει στο σημείο όπου είναι δυνατό να λάβει χώρα η αντίδραση L → γ + Laves. Για αυτό το λόγο, παρατηρείται μείωση του ποσοστού του νιοβίου εξαιτίας της δέσμευσης του κατά την ανάπτυξη της φάσης Laves. Η παρουσία της φάσης Laves στο κέντρο του πλινθώματος-GC είναι έντονη, με μορφολογία μη συνεχών πλακιδίων κατά μήκος των περιδενδριτικών περιοχών. Επιπλέον, λόγω των αυξημένων αποστάσεων μεταξύ των δευτερογενών κλάδων των δενδριτών, ενισχύεται η ανάπτυξη μεγάλων κατακρημνισμάτων φάσης Laves.Στην Εικόνα 4.24 που ακολουθεί παρουσιάζεται λεπτομερώς η μορφολογία της φάσης Laves στο κέντρο του πλινθώματος-GC.



Εικόνα 4.24: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζεται η μορφολογία της φάσης Laves στο κέντρο του πλινθώματος-GC

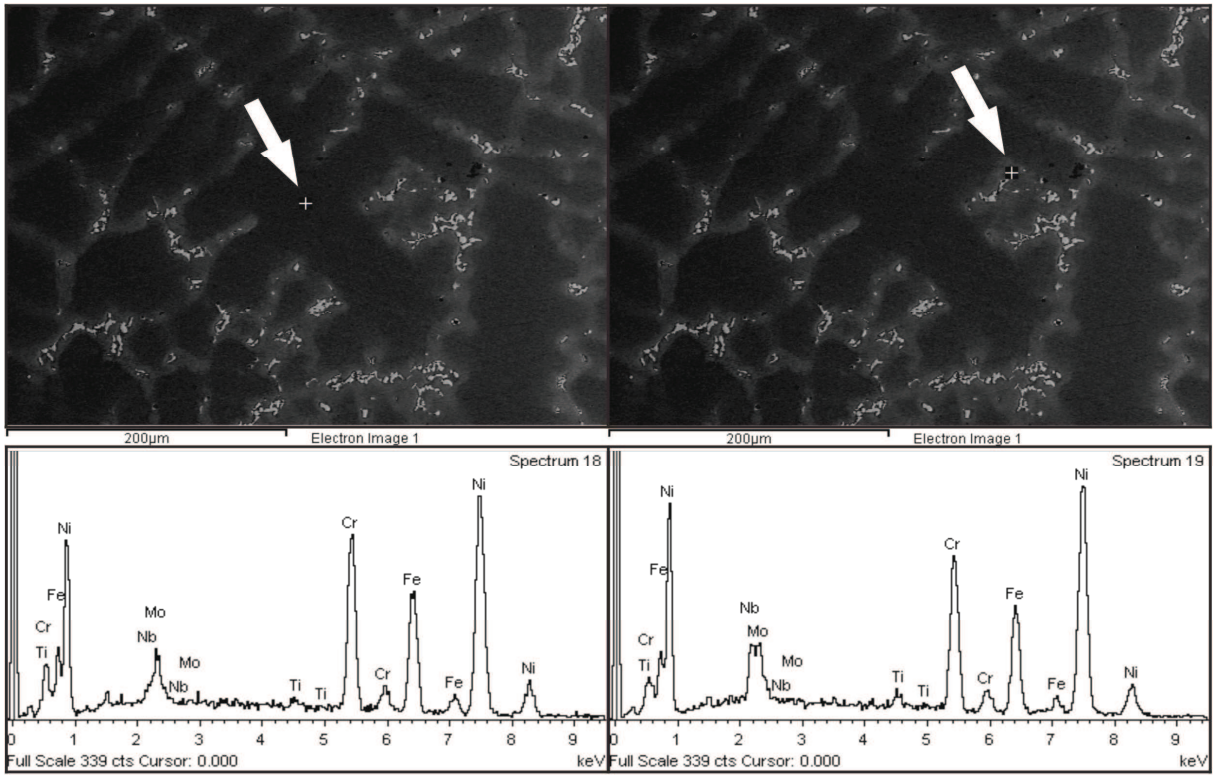
Το επιπλέον κλάσμα όγκου της φάσης Laves που αναπτύχθηκε, μειώνει σημαντικά την ποιότητα των παραγόμενων πλινθωμάτων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν σε περαιτέρω κατεργασίες για την τελική παραγωγή πλινθωμάτων υπερκραμάτων νικελίου. Όπως έχει περιγραφεί, η φάση Laves είναι μια ψαθυρή φάση και λειτουργεί ως κέντρα έναρξης αστοχιών και ρωγματώσεων. Έτσι, σε συνδυασμό με φαινόμενα συστολής λόγω της στερεοποίησης ή λόγω του αυξημένου αριθμού κατακρημνισμάτων σε ορισμένες περιοχές αρχίζουν να εμφανίζονται μικρές ρωγματώσεις, ακόμα και σε περιοχές κοντά στην περιφέρεια του πλινθώματος. Αυτές οι μικρές ρωγμές, θα γίνουν μεγαλύτερες κατά την περεταίρω επεξεργασία του πλινθώματος, μέσω της τεχνικής vacuum arc remelting. Σε αυτή την τεχνική η θέρμανση του πλινθώματος, θα προκαλέσει την διαστολή του, η οποία θα επιφέρει την ανάπτυξη τάσεων σε διάφορα σημεία του πλινθώματος. Περισσότερο επιρρεπείς περιοχές στην ανάπτυξη τάσεων, είναι οι περιοχές όπου εμφανίζονται η φάση Laves, και ειδικότερα στις περιοχές όπου έχουν ήδη αναπτυχθεί μικρές ρωγμές. Σε αυτά τα

σημεία, είναι πολύ πιθανό το πλίνθωμα να υποστεί θραύση και να είναι αδύνατη η κατεργασία του μέσω της τεχνικής vacuum arc remelting. Για αυτό το λόγο, γίνεται επιτακτική η ανάγκη βελτίωσης της μικροδομής των πλινθωμάτων που παράγονται μέσω τήξης με επαγωγή υπό κενό, ώστε να μειωθεί το κλάσμα όγκου της φάσης Laves. Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται μικρά κέντρα έναρξης ρωγματώσεων στο κέντρο (αριστερή εικόνα) και κοντά στην περιφέρεια του πλινθώματος (δεξιά εικόνα).



Εικόνα 4.25: Ηλεκτρονική μικρογραφία backscattered ηλεκτρονίων όπου παρουσιάζονται κέντρα έναρξης ρωγματώσεεων στο κέντρο (αριστερά) και στη περιφέρεια του πλινθώματος (δεξιά)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές περιοχές σημειακών στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές για την περιοχή μετρήσεων 4.



Εικόνα 4.26: Σημεία στοιχειακής ανάλυσης δενδριτικής περιοχής (αριστερά) και περιδενδριτικής περιοχής (δεξιά) στην περιοχή μετρήσεων 4

4.3.4.1 Συμπεράσματα Πλινθώματος-GC

Μετά την παρουσίαση των αναλύσεων της κατανομής του κατά βάρους ποσοστού του νιοβίου στις δενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής για το πλίνθωμα-GC:

- Μη σταθερή κατανομή του ποσοστού του νιοβίου στις δενδριτικές περιοχές, το ποσοστό της οποίας συνεχώς μειώνεται
- Εμφάνιση τυπικού διαφορισμού, με συγκέντρωση του νιοβίου στο κέντρο του πλινθώματος
- Ανάπτυξη της φάσης Laves από τα περιφερειακά τμήματα του πλινθώματος
- Αυξημένο κλάσμα όγκου της φάσης Laves σε όλη σχεδόν την έκταση του πλινθώματος
- Περιορισμένη ανάπτυξη καρβιδίων NbC
- Έντονη κατακρήμνιση φάσης Laves στο κέντρο και στην περιφέρεια του πλινθώματος, που λειτουργεί ως κέντρα έναρξης θραύσεων στις επακόλουθες διαδικασίες επεξεργασίας του πλινθώματος

4.4 Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Για την ανάλυση του μακροδιαφορισμού του νιοβίου, τρεις διαφορετικές περιοχές από κάθε πλίνθωμα εξετάστηκαν μέσω της τεχνικής Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Βασικές πληροφορίες για την συγκεκριμένη μέθοδο αναφέρονται στην συνέχεια.

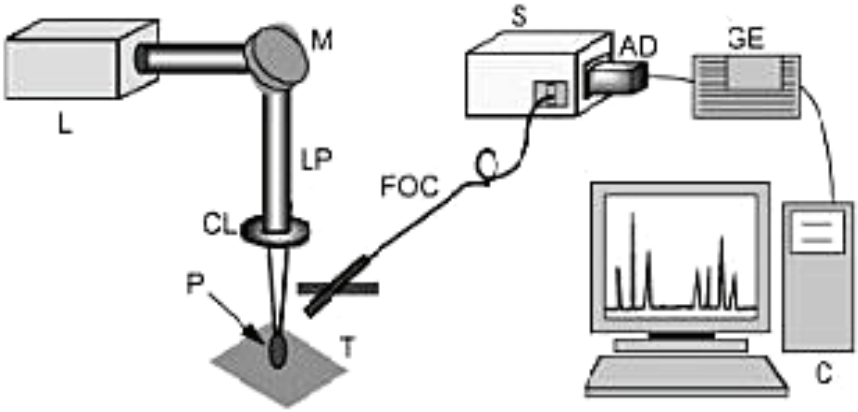
4.4.1 Αρχή Λειτουργίας

Η τεχνική Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων ανάλυσης με την χρήση της ατομικής φασματοσκοπίας εκπομπής. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται παλμικό λέιζερ υψηλής ενέργειας ως πηγή διέγερσης. Το λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος, για τον σχηματισμό πλάσματος. Οι παλμοί που παράγονται από το λέιζερ πρέπει να έχουν ικανοποιητική ενέργεια για την παραγωγή πλάσματος. Για αυτό το λόγο ένα από τα συνηθισμένα λέιζερ που χρησιμοποιούνται είναι το λέιζερ Nd:YAG, με pulse length 5-10 ns. Η πρόσπτωση της παλμικής δέσμης στην επιφάνεια του υλικού, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μικρού κρατήρα και την αφαίρεση μικρής ποσότητας υλικού. Γενικά, κατά την διέγερση των στοιχείων, κάθε στοιχείο εκπέμπει φως χαρακτηριστικής συχνότητας. Με αυτό το τρόπο δίνεται η δυνατότητα να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα. Μέσω της τεχνικής LIBS μπορούν να αναλυθούν δείγματα ανεξάρτητα σε ποια κατάσταση της ύλης βρίσκονται, υγρή, στερεή ή αέρια. Ο περιορισμός της τεχνικής έγκειται στην διακριτική ικανότητα του φασματογράφου και του ανιχνευτή που χρησιμοποιούνται.

Εικόνα 4.27: Κρατήρας σε επιφάνεια δείγματος αλουμινίου μετά από ανάλυση με την τεχνική LIBS

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται η τυπική διάταξη συσκευής που χρησιμοποιείται κατά την ανάλυση με την τεχνική LIBS όπου:

- L→ Λέιζερ
- M→ Κατευθυντήριος καθρέφτης
- LP→ Παλμός Λέιζερ
- CL→ Φακός
- P→ Πλάσμα
- T→ Δείγμα
- FOC→ Καλώδιο οπτικής ίνας
- S→ Φασματογράφος
- AD→ Ανιχνευτής
- C→ Ηλεκτρονικός Υπολογιστής



Εικόνα 4.28: Διάγραμμα διάταξης συσκευής LIBS.

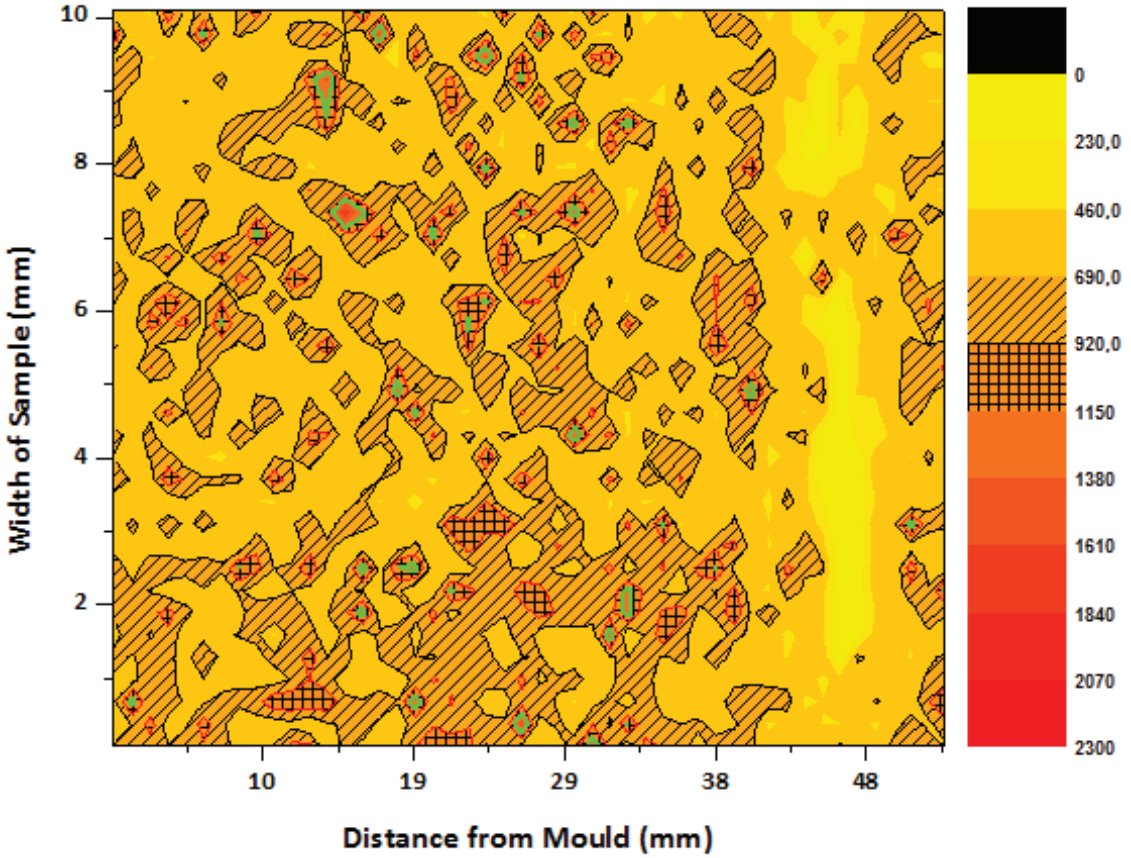
Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου LIBS είναι η ικανότητα προσδιορισμού όλων των στοιχείων. Αυτό δίνει την δυνατότητα να γίνονται αναλύσεις χωρίς περιορισμούς στο είδος των υλικών που πρέπει να εξεταστούν. Επιπλέον, πολλαπλά στοιχεία στο ίδιο δείγμα μπορούν να μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα, χωρίς να χρειάζεται η ανάλυση του δείγματος για κάθε στοιχείο χωριστά. Επιπλέον, λόγω της φύσης της τεχνικής, η προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων σχεδόν δεν είναι αναγκαία ή και ακόμα μη απαραίτητη σε ορισμένες περιπτώσεις. Αυτό δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, για τις οποίες ο χρόνος που απαιτείται, καθώς και το κόστος είναι πολύ υψηλό. Τέλος, η τεχνική LIBS εντάσσεται στην κατηγορία των μη καταστροφικών μεθόδων, παρόλο που μια πολύ μικρή ποσότητα υλικού αφαιρείται. Το μειονέκτημα της συσκευής αυτής, έγκειται στην αναλυτική ικανότητα του φασματογράφου και του ανιχνευτή που χρησιμοποιούνται.

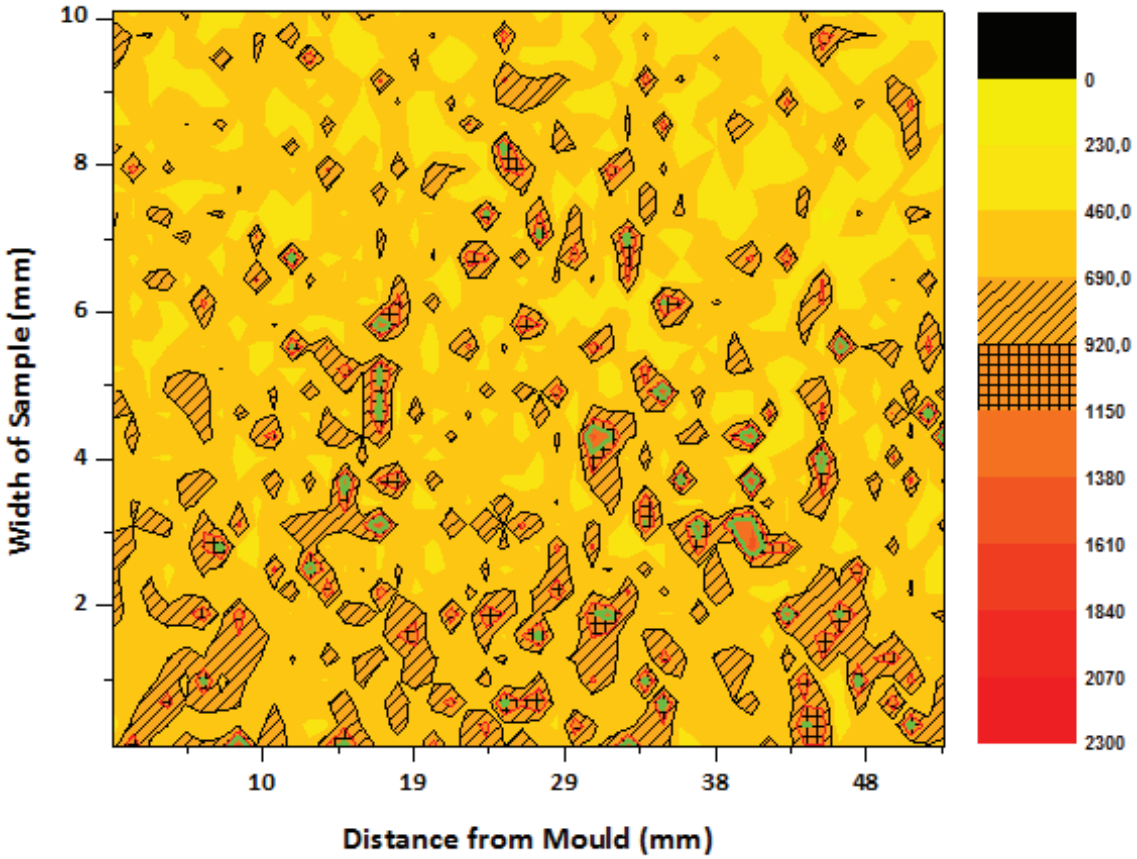
4.4.2 Αποτελέσματα Μακροδιαφορισμού Νιοβίου

Η μελέτη του μακροδιαφορισμού είναι εξίσου σημαντική κατά την χύτευση των πλινθωμάτων, όπως έχει αναλυθεί. Η έντονη εμφάνιση του μακροδιαφορισμού, με σημαντική ανομοιογένεια στην σύσταση του πλινθώματος σε όλη την έκταση του, δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί με διαδικασίες ανόπτησης για ομογενοποίηση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πλίνθωμα να μην δύναται να χρησιμοποιηθεί σε περαιτέρω κατεργασίες για την παραγωγή των υπερκραμάτων νικελίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα του μακροδιαφορισμού, από τα δυο πλινθώματα. Από κάθε πλίνθωμα, μελετήθηκαν δοκίμια από την περιοχή του πυθμένα, την ενδιάμεση περιοχή και την άνω περιοχή του κάθε πλινθώματος.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ανάλυση του μακροδιαφορισμού μέσω της τεχνικής LIBS, για την περιοχή κοντά στον πυθμένα των πλινθωμάτων. Η πρώτη ανάλυση του σχήματος αναφέρεται στο πλίνθωμα-CO, ενώ το δεύτερο σχήμα αναφέρεται στο πλίνθωμα-GC. Πρέπει να τονισθεί, πως τα αποτελέσματα αποτελούν ένα ποιοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του νιοβίου, και όχι ποσοτικό. Ο άξονας x των αναλύσεων αντιπροσωπεύει την απόσταση από το τοίχωμα του καλουπιού έως το κέντρο του πλινθώματος. Ακόμη, οι περιοχές όπου περικλείονται από μαύρες γραμμές ανήκουν στο εύρος τιμών 690-920 της κλίμακας, οι περιοχές που περικλείονται από κόκκινες γραμμές ανήκουν στο εύρος τιμών 920-1150 της κλίμακας, ενώ τέλος οι περιοχές που περικλείονται από τις πράσινες γραμμές ανήκουν στο εύρος τιμών 1150-1380 της κλίμακας.

Αρχικά, παρατηρείται ότι στο πλίνθωμα-CO οι περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις του νιοβίου κυμαίνονται μεταξύ 690-920, εκτείνονται σε μεγαλύτερες εκτάσεις, ενώ η κατανομή τους είναι πιο ομοιόμορφη, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες περιοχές στο πλίνθωμα-GC. Στο πλίνθωμα-GC, οι περιοχές αυτές βρίσκονται έντονα κατανεμημένες στις κάτω περιοχές του δοκιμίου, ενώ στις άνω περιοχές η παρουσία περιοχών με υψηλές συγκεντρώσεις νιοβίου είναι περιορισμένες και παρουσιάζεται μια πιο ομοιόμορφη κατανομή χαμηλότερων συγκεντρώσεων νιοβίου. Παρόλο που στο πλίνθωμα-CO, οι περιοχές με εύρος συγκεντρώσεων 690-920 εκτείνονται σε μεγαλύτερη έκταση, η παρατηρούμενη ομοιογένεια στην συγκέντρωση του νιοβίου θα οδηγήσει σε ομοιογενή μικροδομή στο πλίνθωμα. Σε αντίθεση, η μικροδομή του πλινθώματος-GC θα εμφανίζει λιγότερη ομοιογένεια, καθώς στις περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις του νιοβίου είναι αυξημένες, θα προωθείται η εμφάνιση ανεπιθύμητων φάσεων, όπως η φάση Laves που παρατηρήθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Επιπλέον, στις κάτω περιοχές του δοκιμίου από το πλίνθωμα-GC, παρουσιάζονται περισσότερες περιοχές με συγκεντρώσεις σε νιόβιο από 1158-1380. Αυτές οι περιοχές, είναι μειωμένες στην περιφέρεια του πλινθώματος, ενώ αυξάνονται προς το κέντρο του πλινθώματος. Η αύξηση των περιοχών αυτών προς το κέντρο του πλινθώματος είναι αποτέλεσμα του μακροδιαφορισμού. Οι αντίστοιχες περιοχές στο πλίνθωμα-CO, εμφανίζονται κατανεμημένες με περισσότερη ομοιογένεια, ενώ ταυτόχρονα η έκταση τους είναι μικρότερη.



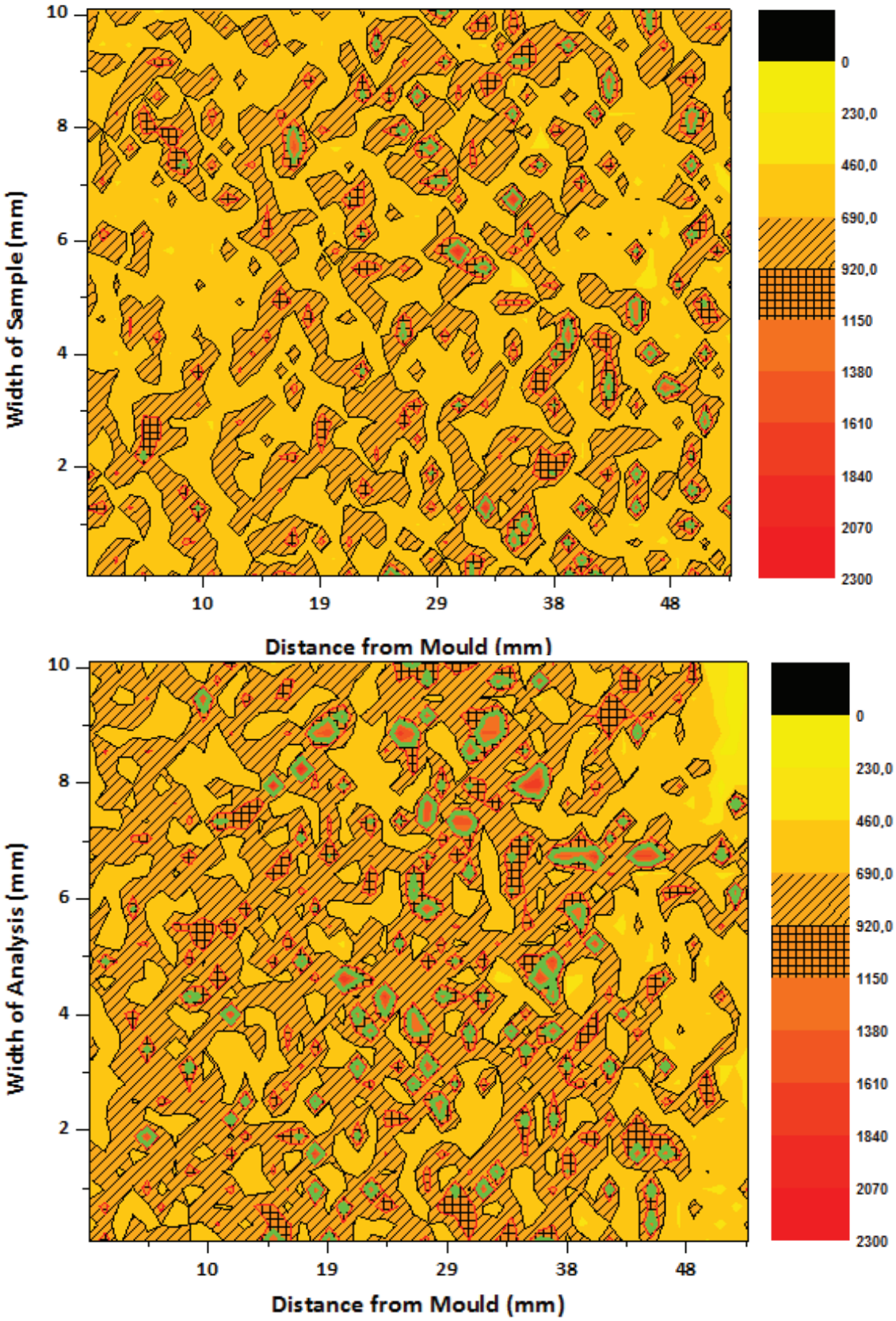


Σχήμα 4.6: Αποτελέσματα αναλύσεων μακροδιαφορισμού από τον πυθμένα των πλινθωμάτων. Πλίνθωμα-CO (άνω σχήμα), Πλίνθωμα-GC (κάτω σχήμα)

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται οι αναλύσεις των συγκεντρώσεων του νιοβίου για τις ενδιάμεσες περιοχές των πλινθωμάτων. Παρατηρείται, και στα δύο πλινθώματα ότι οι εκτάσεις των περιοχών με τιμές εύρους 690-920 είναι εκτεταμένες, σε σύγκριση με τις αναλύσεις από τα δείγματα στον πυθμένα των πλινθωμάτων. Στο πλίνθωμα-CO, αυτές οι περιοχές εκτείνονται ομοιόμορφα σε μεγάλο ποσοστό του δείγματος, από την περιφέρεια έως το κέντρο του. Αντίθετα, στο πλίνθωμα-GC αυτό το εύρος συγκεντρώσεων είναι το κυριότερο και εκτείνεται σχεδόν σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Πιθανόν, η μικροδομή μεταξύ των δύο δειγμάτων θα διαφέρει λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης του νιοβίου, η παρουσία του οποίου προωθεί τον σχηματισμό διαφόρων καρβιδίων και ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων.

Επιπλέον, και στα δύο δοκίμια παρατηρούνται περιοχές με εύρη συγκεντρώσεων 920-1150. Στο πλίνθωμα-CO, οι περιοχές αυτές εντοπίζονται κυρίως από την περιφέρεια μέχρι τις ενδιάμεσες περιοχές του δείγματος, και λιγότερο στο κέντρο του πλινθώματος. Αυτό ίσως οφείλεται στην δενδριτική μικροδομή, λόγω της οποίας παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις νιοβίου στην περιφέρεια του πλινθώματος. Αντίθετα, στο πλίνθωμα-GC, οι περιοχές αυτές εμφανίζονται κυρίως προς το κέντρο του πλινθώματος, ενώ σε μικρότερο βαθμό στην περιφέρεια του.

Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των δυο πλινθωμάτων, παρατηρείται σε εύρη συγκεντρώσεων 1150-1380. Στο πλίνθωμα-CO, οι περιοχές αυτές εντοπίζονται προς το κέντρο του πλινθώματος με μικρή έκταση, ενώ σε αντίθεση οι περιοχές αυτές εμφανίζονται στο πλίνθωμα-GC σχεδόν από την περιφέρεια και αυξάνονται προς το κέντρο του πλινθώματος. Παράλληλα, με την αύξηση τους προς το κέντρο, αυξάνεται και η έκταση τους. Η αργή απόψυξη του πλινθώματος, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία αυτών των περιοχών. Αυτή η έντονη συγκέντρωση του νιοβίου σε ορισμένες περιοχές, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό και την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φάσεων από την περιφέρεια έως το κέντρο του πλινθώματος. Η παρουσία αυτών των φάσεων, μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες του πλινθώματος και ταυτόχρονα μειώνει την ποιότητα του, για την χρησιμοποίηση του σε επόμενες κατεργασίες, κατά την παραγωγή των υπερκραμάτων νικελίου. Επιπλέον, οι διαδικασίες ανόπτησης δεν θα έχουν σημαντικά αποτελέσματα στην ανακατανομή του νιοβίου, σε μεγάλες περιοχές όπου η συγκέντρωση του νιοβίου είναι αυξημένη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλύσεις του μακροδιαφορισμού στο πλίνθωμα-CO (άνω σχήμα) και στο πλίνθωμα-GC (κάτω σχήμα).



Σχήμα 4.7: Αποτελέσματα αναλύσεων μακροδιαφορισμού από τις ενδιάμεσες περιοχές των πλινθωμάτων. Πλίνθωμα-CO (άνω σχήμα), Πλίνθωμα-GC (κάτω σχήμα)

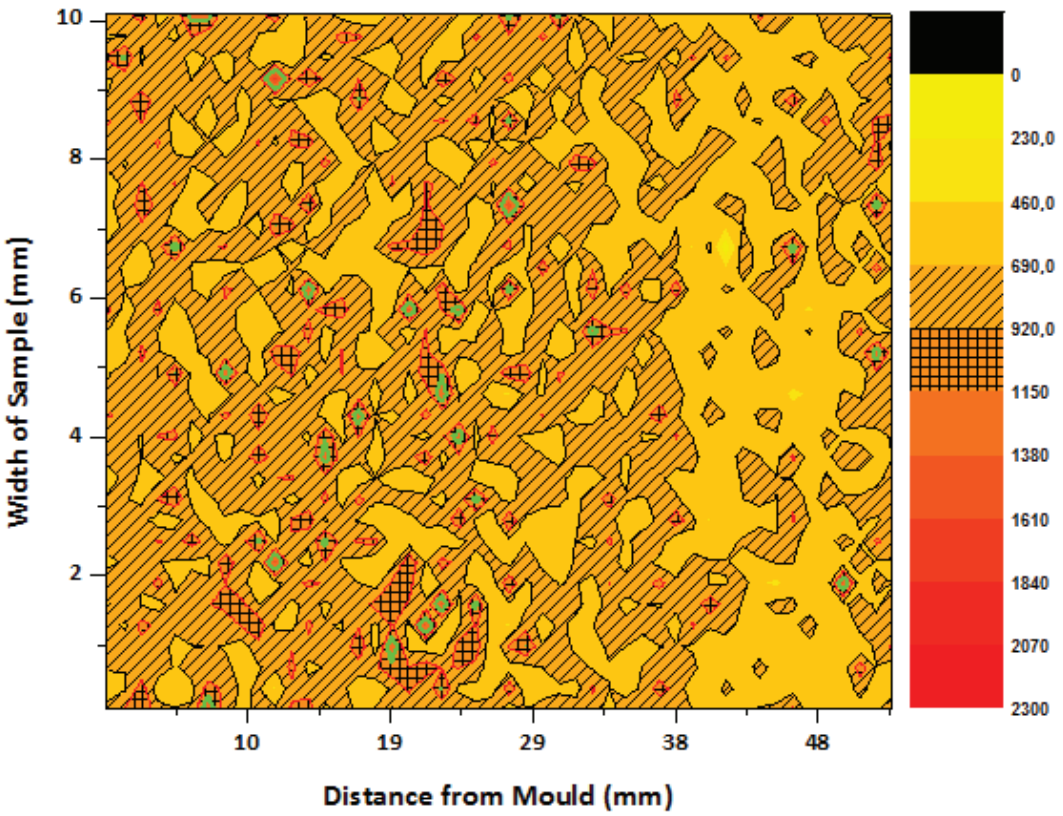
Η τελευταία ομάδα δειγμάτων αναφέρονται στις άνω περιοχές των πλινθωμάτων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι στις αναλύσεις του πλινθώματος-GC, στις περιοχές που αναφέρονται στο κέντρο του πλινθώματος παρουσιάζονται κάποιες περιοχές με μαύρους σχηματισμούς. Αυτό οφείλεται στην διακένωση του πλινθώματος, και στην απουσία επιφάνειας προς εξέταση σε αυτή την περιοχή.

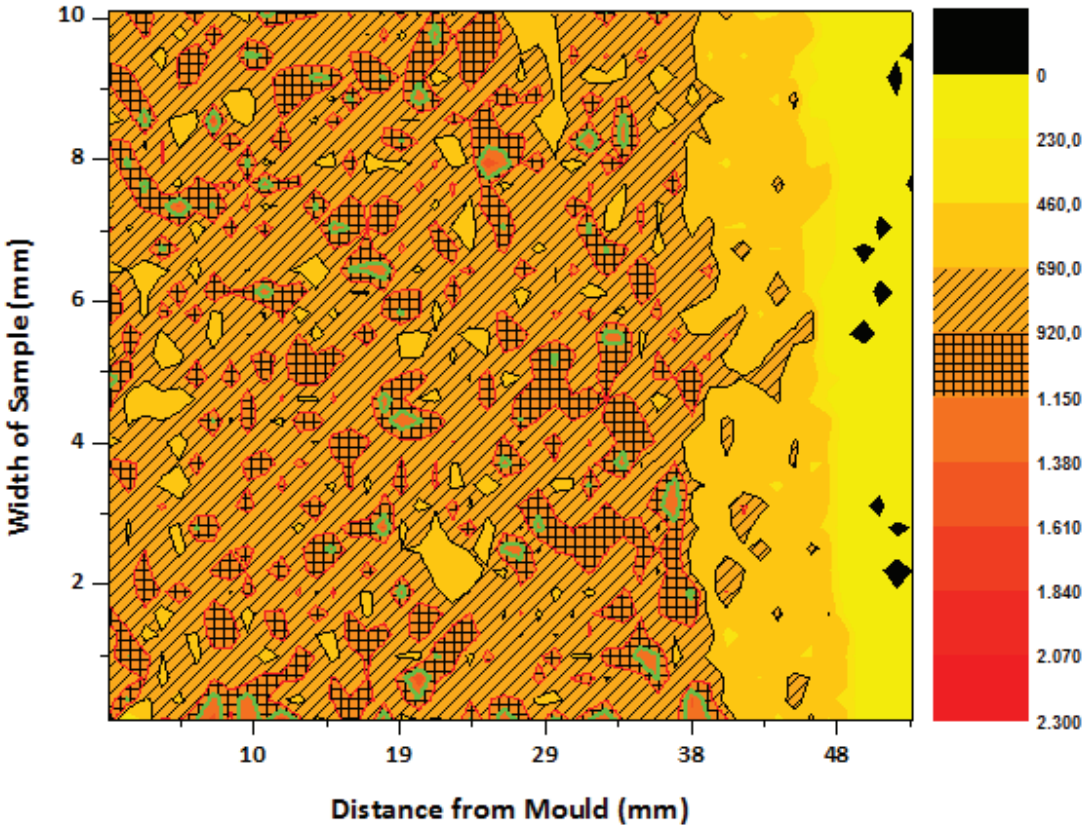
Στο πλίνθωμα-CO η περιοχή με τιμές συγκεντρώσεων 690-920 είναι εμφανώς πιο εκτεταμένη, σε σύγκριση με την αντίστοιχη από την ενδιάμεση περιοχή του πλινθώματος. Επιπλέον, καταλαμβάνει σχεδόν όλη την έκταση, εκτός από μια περιοχή κοντά στο κέντρο του πλινθώματος, γεγονός που ίσως οφείλεται στην εμφάνιση μικροδιακενώσεων στην περιοχή αυτή του πλινθώματος. Αντίστοιχα, στο πλίνθωμα-GC η περιοχή με τιμές συγκεντρώσεων 690-920, εκτείνεται σε όλη την έκταση του δείγματος, εκτός από την περιοχή στο κέντρο του πλινθώματος όπου έχουμε την εμφάνιση της διακένωσης.

Επιπλέον, στο πλίνθωμα-GC παρατηρείται αύξηση των περιοχών συγκέντρωσης του νιοβίου με εύρη τιμών 920-1150. Ο αριθμός των περιοχών αυτών, καθώς και η έκταση τους έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με τις αντίστοιχες παρατηρούμενες τιμές από τις ενδιάμεσες περιοχές του πλινθώματος. Οι περιοχές αυτές, κατανέμονται ομοιόμορφα από την περιφέρεια έως το κέντρο του πλινθώματος. Αντίστοιχα, στο πλίνθωμα-CO οι περιοχές αυτές δεν εμφανίζονται σε τόσο σημαντικό βαθμό, ενώ δεν παρουσιάζεται αύξηση στον αριθμό και την έκταση τους.

Τέλος, όσον αφορά τις περιοχές συγκεντρώσεων με τιμές 1150-1380 στο πλίνθωμα-GC, ο αριθμός και η έκταση τους έχει μειωθεί σε σχέση με τις αναλύσεις από την ενδιάμεση περιοχή του πλινθώματος. Παρόλο αυτά, συγκριτικά με το πλίνθωμα-CO, οι περιοχές αυτές εξακολουθούν να εμφανίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό και σε μεγαλύτερη έκταση, από την περιφέρεια έως το κέντρο του πλινθώματος. Στο πλίνθωμα-CO, ο αριθμός και η έκταση αυτών των περιοχών έχουν μειωθεί. Παράλληλα, δεν εμφανίζονται στο κέντρο του πλινθώματος, αλλά κοντά στην περιφέρεια του πλινθώματος.

Γενικά, για το πλίνθωμα-CO παρατηρήθηκε πιο ομοιόμορφη κατανομή του νιοβίου, χωρίς περιοχές με πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις νιοβίου, στις οποίες προωθείται ο σχηματισμός και η ανάπτυξη ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων. Αντίστοιχα, η κατανομή του νιοβίου στο πλίνθωμα-GC παρουσίασε ανομοιομορφίες και εκτεταμένες περιοχές, σε ορισμένα τμήματα, με σημαντικές συγκεντρώσεις νιοβίου. Ο μακροδιαφορισμός ήταν έντονος και για τα δυο πλινθώματα αλλά σε διαφορετικό βαθμό, στις ενδιάμεσες περιοχές εξέτασης των πλινθωμάτων. Μπορούμε να καταλήξουμε, ότι η ταχύτερη εξαγωγή της θερμότητας συγκριτικά μεταξύ των δύο καλουπιών, είχε θετική επίδραση στον μακροδιαφορισμό.





Σχήμα 4.8: Αποτελέσματα αναλύσεων μακροδιαφορισμού από τις άνω περιοχές των πλινθωμάτων. Πλίνθωμα-CO (άνω σχήμα), Πλίνθωμα-GC (κάτω σχήμα)

Κεφάλαιο 5^{ο}

Συμπεράσματα

5 Γενικά Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του μικρο- και μακροδιαφορισμού κατά την παραγωγή υπερκραμάτων νικελίου μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής. Μεταξύ των διαφορετικών καλουπιών που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να επιτευχθούν διαφορετικοί χρόνοι στερεοποίησης, παρατηρήθηκε ότι ο ταχύτερος ρυθμός απόψυξης μεταξύ των δυο καλουπιών συνέβαλε θετικά στον διαφορισμό του νιοβίου. Η χρήση του υδρόψυκτου χάλκινου καλουπιού (ταχύτερο) έναντι του συμβατικού καλουπιού γκρίζου χυτοσιδήρου, είχε αρχικά σημαντική επίδραση στην μικροδομή του πλινθώματος. Από την αρχική παρατήρηση δοκιμίων στο οπτικό μικροσκόπιο, σε όλη την έκταση των πλινθωμάτων, έγινε εμφανής η διαφορά στην μικροδομή των πλινθωμάτων. Στο πλίνθωμα-CO (ταχύτερη απόψυξη), η παρουσία της δενδριτικής μικροδομής ήταν σαφής και έντονη, η οποία έπαιξε καθοριστικό ρόλο στον μικροδιαφορισμό του νιοβίου. Λόγω του δενδριτικού πλέγματος που αναπτύχθηκε, σημαντικά ποσοστά νιοβίου παρατηρήθηκαν στις περιδενδριτικές περιοχές της περιφέρειας του πλινθώματος, χωρίς όμως την παρουσία ανεπιθύμητων φάσεων, λόγω του ταχύτερου ρυθμού απόψυξης.

Επιπλέον, η παρουσία ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων στις περιδενδριτικές περιοχές, όπως η φάσης Laves, ήταν περιορισμένη στην συνολική έκταση του πλινθώματος. Μόνο στις περιοχές του κέντρου του πλινθώματος, παρατηρήθηκε αυξημένο κλάσμα όγκου της φάσης Laves, εξαιτίας της αργής απόψυξης του συγκεκριμένου τμήματος. Παρόλο αυτά, το αντίστοιχο κλάσμα όγκου της φάσης Laves, του πλινθώματος-GC (βραδύτερη απόψυξη) ήταν σημαντικότερα αυξημένο. Ακόμη, στο πλίνθωμα-GC η φάση Laves δεν παρατηρήθηκε μόνο στο κέντρο του πλινθώματος, αλλά και σχεδόν σε ολόκληρη την έκταση του. Η έντονη κατακρήμνιση της φάσης Laves στις περιδενδριτικές περιοχές σε ορισμένα τμήματα του πλινθώματος-GC, προκάλεσε την εμφάνιση πολύ μικρών ρωγμών, οι οποίες υποβαθμίζουν σημαντικά την ποιότητα των παραγόμενων πλινθωμάτων και τις καθιστούν μη ικανοποιητικές για τα επόμενα στάδια της παραγωγής των υπερκραμάτων νικελίου.

Όσον αφορά τον μακροδιαφορισμό του νιοβίου, στο πλίνθωμα-CO παρατηρήθηκαν λιγότερες σε αριθμό και μικρότερες σε έκταση περιοχές, όπου η συγκέντρωση του νιοβίου ήταν σημαντικά υψηλή. Αντιθέτως, στο πλίνθωμα-GC οι περιοχές αυτές ήταν περισσότερες και εκτενέστερες. Και στα δυο πλινθώματα, τα ενδιάμεσα τμήματα των πλινθωμάτων παρουσίασαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, αντίστοιχα για το καθένα. Ως γνωστόν, ο μακροδιαφορισμός δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί με διαδικασίες ανόπτησης για ομογενοποίηση. Για αυτό το λόγο η εξομάλυνση των περιοχών με σημαντικές συγκεντρώσεις νιοβίου κατά την παραγωγή των πλινθωμάτων, ίσως να λειτουργούσε

σημαντικά ή τουλάχιστον περισσότερο αποδοτικά κατά την διάρκεια διαδικασιών ομογενοποίησης.

Τέλος, πρέπει να αναφερθούμε στην παρουσία της σημαντικής διακένωσης που παρατηρήθηκε και στα δυο πλινθώματα, η οποία εκτείνεται σχεδόν σε όλο το μήκος τους. Η παρουσία έντονων διακενώσεων, όπως έχει αναλυθεί, σε συνδυασμό με την δενδριτική μικροδομή των πλινθωμάτων, προκαλεί σημαντικά ελαττώματα στα χυτά που παράγονται κατά τις επόμενες διαδικασίες παραγωγής υπερκραμάτων νικελίου. Για αυτο το λόγο γίνεται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης και σχεδιασμού μεθόδων για την μείωση του σχηματισμού αυτών των διακενώσεων.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσαμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η χρήση του υδρόψυκτου χάλκινου καλουπιού στην θέση του συμβατικού καλουπιού γκρίζου χυτοσιδήρου για την παραγωγή πρωτογενών πλινθωμάτων υπερκράματος νικελίου, είχε θετική επίδραση τόσο στην μικροδομή όσο και στην ποιότητα του πλινθώματος, περιορίζοντας τις συνέπειες του φαινομένου του διαφορισμού. Για αυτό το λόγο, προτείνεται περισσότερες μελέτες να πραγματοποιηθούν για την επίδραση του χρόνου στερεοποίησης στον διαφορισμό των υπερκραμάτων νικελίου, με την ταυτόχρονη βελτίωση των συνθηκών για την μείωση των διακενώσεων.

Βιβλιογραφία

[1] Aggen G.N., Craver C.B.; Trans. ASM 49, 898, 1957

[2] Antolovich Stephen D.; The Effect of Metallurgical Instabilities on the Behavior of Inconel 718; in: Superalloy 718-Metallurgy and Applications, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, P. 647-653

[3] Antonsson T., Fredriksson H.; The Effect of Cooling Rate on the Solidification of Inconel 718; in: Metallurgical and Materials transactions B, February 2005, Vol. 36B, P. 85-96

[4] Askeland Donald R.; The Science and Engineering of Materials; SI editions Chapman & Hall, 1996

[5] Beckermann C.; Macrosegregation; in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, P. 4733-4739

[6] Betteridge W.; The Nimonic Alloys; in E. Arnold Ltd, 1959, London

[7] Betteridge W., Franklin A.W.; J. Institut Metals 85, 473, 1956-1957

[8] Boileau J.M., Allison J.E., Met. Mater. Trans. 34A:1807, 2003

[9] Burke M.G., Miller M.K.; Precipitation in Alloy 718, a Combined AEM and APFIM Investigation; in: Superalloy 718, Metallurgy and Applications, E.A. Loria ed., TMS, 1991, P. 337

[10] Cahn Robert W., Haasen Peter; Physical Metallurgy; fourth, revised and enhanced edition, Vol. 1, 1996

[11] Cahn Robert W., Haasen Peter; Physical Metallurgy; fourth, revised and enhanced edition, Vol. 2, 1996

[12] Campbell John; Castings; 1991

[13] Cieslak M.J. et al; The Solidification of Alloy 718 and other Nb Containing Alloys; Superalloy 718, Metallurgy and Applications, E.A. Loria ed., TMS, 1989, P.59

[14] Collins H.E., Quigo R.J.; ASM Trans. Quart. 61, 139, 1968

[15] Collins H.E.; Research on Microstructural Stability of Nickel-base Superalloys, Octomber 1968

[16] Cremers David A., Radziemski Leon J.; Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; John Wileyy & Sons, Ltd, 2006

[17] David Furrer, Hans Fecht; Ni-Based Superalloys for Turbine Discs; in: JOM, January 1999

[18] Davis J.R.; Nickel, Cobalt, and Their Alloys; in: ASM Specialty Handbook, 2000

[19] Dong Yan-wu, JIANG Zhou-hua, LI Zheng-bang; Segregation of Niobium during Electroslag Remelting Process; in: Journal of Iron and Steel Research, International, 16 (1) 2009, P. 07-11

[20] Dupont J.N.; Solidification of an Alloy 625 Weld Overlay; in: Metallurgical and Materials Transactions A, November 1996, Vol. 27A, P. 3612-3620

[21] Dupont J.N., Robino C.V., Marder A.R., Notis M.R.; Solidification of Nb-Bearing Superalloys; in :Superalloys 718,625, 706 and Derivatives, 1997,

[22] Dupont J.N., Robino C.V.,Michael J.R., Notis M.R., Marder A.R.; Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences; in: Metallurgical and Materials Transactions A, November 1998, Vol. 29A, P. 2785-2796

[23] Ezugwu E.O., Wang Z.M., Machado A.R.; The Machinability of Nickel-Based Alloys: a review; in: Journal of Materials Processing Technology, 86 (1999), P. 1-16

[24] Flemings Merton C.; Solidification Processing; in: McGraw series in materials science and engineering, 1974

[25] Fredriksson Hasse, Åkerlind Ulla; Materials Processing during Casting; 2006

[26] GHOSH A.; Segregation in Cast Products; in: Sādhanā, Vol. 26, Parts 1 & 2, February-April 2001, P. 5-24

[27] Goldschmidt H.J.; Interstitial Alloys; in: Plenum Press, New York 1967

[28] Hagel W.C., Beattie H.; Precipitation Process in Steels; Iron and Steel Institute, London, 1959, P. 98

[29] Herlach D.M. ; Solidification and Crystallization, 2004

[30] Hong S.J., Chen W.P., Wang T.W.; A diffraction study of ’’ phase in Inconel 718 Superalloy; in: Metallurgical and Materials Transactions A, August 2001, Vol. 32A, P. 1887-1901

[31] Jackson K.A., hunt J.D., Uhlmann D., Seward T.P., 1965, Trans. AIME 236:149

[32] Jingchen Zhao, Ping Yan; The effect of cooling rate of solidification on microstructure and alloy element segregation of as-cast alloy 718; in: Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, 2001, TMS, P.133-140

[33] Kirkwood D.H.; Microsegregation; in Materials Science and Engineering, 1984, 65, P. 101-109

[34] Knorovsky G.A., Cielsak M.J., Headley T.J., Romig A.D., Jr., Hammeter W.E.; Inconel 718: A Solidification Diagram; in: Metallurgical Transactions 20A, October 1989, P. 2149-2158

[35] Laurence A. Jackman, Gernant E. Maurer, Sunil Widge; White Spots in Superalloys; in: Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, P. 153-166

[36] Liu W. C., Yao M., Chen Z.L., Wang S.G.; Niobium Segregation in Inconel 718; in: Journal of Materials Science, 34 (1999), P. 2583-2586

[37] Lund C. H.; Physical Metallurgy of Nickel-Base Superalloys; in: DMIC Rep. 153, May 5,1961

[38] Madeleine Durand-Charre; The Microstructure of Superalloys; 1997

[39] Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie; SUPERALLOYS A Technical Guide; in: ASM International, 2002

[40] Miziolek Andrzej W., Palleschi V., Schechter Israel; Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Fundamentals and Applications; Cambridge University Press, 2006

[41] Moon D.M., Wall F.J.; International Symposium Structural Stability in Superalloys, Seven Springs (Pa.), 1968, Volume 1, P. 115

[42] Muralidharan G., Thompson R.G, Walck S.D.; Analysis of Precipitation in Cast Alloy 718; in: Ultramicroscopy, 29 (1989), 277-283

[43] Nastacand L., Stefanescu D.M.; Computational Modelling of NbC/Laves Formation in Inconel 718 Equiaxed Castings; in: Metallurgical and Materials Transactions A, July 1997, Volume 28A, P. 1582-1587

[44] Nordheim R., Grant N.J.; Trans AIME 200, 211, 1954

[45] Oradei-Basile Armida, Radavich J.F.; A current T-T-T diagram for wrought alloy 718; Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, 2001, TMS, P.325-335

[46] Pasquini Celio, Cortez Juliana, Silva Lucas M.C., Gonzaga Fabiano B.; Laser Induced Breakdown Spectroscopy; in Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, Vol. 18, No.3

[47] Patel A.D., Murty Y.V.; Effect of cooling rate on microstructural development in alloy 718; in: Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, 2001, TMS, P.123132

[48] Patel S.J., Smith G.D.; The role of Niobium in Wrought Superalloys; in: Special Metals Corporation

[49] Paulonis Daniel F., Schirra J.; Alloy 718 at Pratt & Whitney - Historical Perspective and Future Challenges; in: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, 2001, TMS, P. 13-23

[50] Paulonis D.F., Oblak J.M., Duvall D.S.; Precipitation in Nickel Base Alloy 718; in: Trans. ASM., 62 (1969), P. 611-622

[51] Prince A.; Alloy Phase Equilibria; 1966, Elsevier, London, P. 230

[52] Radavich John F.; The Physical Metallurgy of Cast and Wrought Alloy 718; in: Superalloy 718 - Metallurgy and Applications, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, P. 229-240

[53] Radhakrishna Ch., Prasad Rao K.; The Formation and Control of Laves Phase in Superalloy 718 Welds; in: Journal of Materials Science, 32 (1997), P. 1977-1984

[54] Radhakrishnan B., Thompson R.G.; Solidification of the Nickel-Base Superalloy 718: A Phase Diagram Approach; in: Metallurgical Transactions A, 1989, Volume 20A, P. 2866-2868

[55] Rizzo F., Buzzanell J.; Effect of Chemistry Variations on the Structural Stability of Alloy 718; in: Journal of Metals, 21 (1969), P. 24-33

[56] Robert E. Reed-Hill, Reza Abbaschian; Physical Metallurgy Principles; in: The PWS Series in Engineering, Vol. 1, 1994

[57] Roger C. Reed; The Superalloys, Fundamentals and Applications; 2006

[58] Sabol G.P., Stickler R.; Microstructure of Nickel-based Superalloys; in: Phys. Stat. Sol. 35, 11 (1969), P.11-52

[59] Saied Azadian, Liu-Ying Wei, Richard Warren; Delta Phase Precipitation in Inconel 718; in: Materials Characterization, 53 (2004), P. 7-16

[60] Shailesh J. Patel; A Century of Discoveries, Inventors and New Nickel Alloys; in: JOM, September 2006, P. 18-20

[61] Shibata T., Shudo Y., Takahashi T., Yoshino Y., Ishiguro T.; Effect of Stabilizing Treatment on Precipitation Behavior of Alloy 706; in: Superalloys 1996, Edited by R.D. Kissinger, 1996, P. 627-634

[62] Smallman R.E., Ngan A.H.W.; Physical Metallurgy and Advanced Materials; seventh edition, 2007

[63] Sneddon Joseph, Lee Yong-Ill, Laser-Induced Breakdown Spectometry; in The Chemical Educator, 1998, Vol. 3, No. 6, P. 1-7

[64] Songbo Dai, Wenchang Liu; First Principles Study on the Structural, Mechanical and Electronic Properties of d and g” Phases in Inconel 718; in: Computational Materials Science, 49 (2010), P. 414-418

[65] Stefanescu Doru Michael; Science and Engineering of Casting Solidification; Second Edition, 2009

[66] Sundararaman M., Mukhopadhyay P., Banerjee S.; Precipitation and Room Temperature Deformation Behaviour of Inconel 718; in: Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, P. 419-440

[67] Taha M.A., Kurz W.; About Microsegregation of Nickel Base Superalloys; in: Z. Metallkde., 1981, 72, (8), P. 546-549

[68] Tien J.K., Caulfield T.; Superalloys, Supercomposites and Superceramics; in Materials Science and Technology, 1989

[69] Tien J.K., John P. Collier, Vignoul G.; The Role of Niobium and other Refractory Elements in Superalloys; in: Superalloy 718 - Metallurgy and Applications, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, P. 553-566

[70] Walton D., Chalmers, Bruce; Trans. AIME, 215 447, 1959

[71] Wang Ling, Dong Jianxin, Tian Yuliang, Zhang Lei; Microsegregation and Rayleigh number variation during the solidification of superalloy Inconel 718; in: Journal of University of Science and Technology Beijing, October 2008, Volume 15, Number 5, P. 594

[72] Wanhong Yang, Wei Chen, Keh-Minn Chang, Sarwan Mannan, John DeBarbadillo; Segregation and Solid Evolution during the Solidification on Niobium-containing Superalloys; in: Superalloys 2000, Edited by T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, K.A. Green, M. McLean, S. Olson, J.J. Schirma, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000, P. 75-84

[73] Wlodek S.T.; Trans ASM 57, 110, 1964

[74] Wlodek S.T., Field R.D.; The Effects of Long Time Exposure on Alloy 718; in: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, 1994, P. 659-670

[75] Yu, K.O.; Proceedings of the Vacuum Metallurgy Conference; in : The Iron and Steel Society, Pittsburgh, PA, 1985, P. 107-118

[76] Yue Maa, Jiahua Sunb, Xishan Xiea, Yaohe Hua, Jingchen Zhaob, Ping Yan; An Investigation on Fine-Grain Formation and Structural Character in Cast Inconel 718 Superalloy; in: Journal of Materials Processing Technology, 137 (2003), P. 35-39

[77] Zhang H.Y., Zhang S.H., Cheng M., Li Z.X.; Deformation Characteristics of d Phase in the Delta-Processed Inconel 718 Alloy; in: Materials Characterization, 61 (2010), P. 49-53

[78] Zhang W., Lee P.D., McLean M.; Numerical Simulation of Dendrite White Spot Formation during Vacuum Arc Remelting of Inconel 718; in: Metallurgical and Materials Transactions A, February 2002, Vol. 33A, P. 443-454

[79] Zhao K., Lou L.H., Ma Y.H., Hu Z.Q.; Effect of Minor Niobium Addition on Microstructure of Nickel-Base Directionally Solidified Superalloy; in: Materials Science and Engineering A, 476 (2008), P. 372-377

[80] www.specialmetals.com

[81] Hasse Stephan; Gießerei-Lexikon, 2008

Συντομογραφίες

- **IME:** Ινστιτούτο Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling RWTH Aachen, του Πανεπιστημίου RWTH στο Άαχεν, Γερμανία
- **VIM:** Vacuum Induction Melting
- **VAR:** Vacuum Arc Remelting
- **ESR:** Electro-slag Remelting
- **TCP:** Topologically Close Packed Phases
- **FCC:** Face-centered cubic
- **BCC:** Body-centered cubic
- **DAS:** Dendrite Arm Spacing
- **SDAS:** Secondary Dendrite Arm Spacing
- **LIBS:** Laser Induced Breakdown Spectometry
- **Πλίνθωμα-CO:** Πλίνθωμα που προέρχεται από την χύτευση σε υδρόψυκτο καλούπι χαλκού
- **Πλίνθωμα-GC:** Πλίνθωμα που προέρχεται από την χύτευση σε καλούπι γκρίζου χυτοσιδήρου

Βιογραφικό Σημείωμα

Παρασκευάς Κοντής

Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργός ΕΜΠ

Σαβαγηνών 9

11142 Αθήνα, Ελλάδα

+306970976695

p.kontis@hotmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ

2009-2011 Μεταπτυχιακό πρόγραμμα στην **Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών,** Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Μεταπτυχιακή Εργασία: «*Μελέτη του διαφορισμού του Nb σε υπερκράματα νικελίου τύπου Inconel 718*». Πραγματοποίηση της μεταπτυχιακής εργασίας μέσω του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Erasmus, στο Πανεπιστήμιο RWTH Aachen, στην Γερμανια

2004-2009 Δίπλωμα **Μηχανικού Μεταλλείων-Μεταλλουργού**, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Με κατεύθυνση «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Βαθμός Πτυχίου: 7,86/10

Διπλωματική Εργασία: «*Διερεύνηση μεταβολής χαρακτηριστικών οπλισμού σκυροδέματος, μετά από πλαστική παραμόρφωση & γήρανση*»

2001-2004 Ενιαίο Γενικό Λύκειο, Μέσος όρος απολυτηρίου: 17,1/20

Ξένες Γλώσσες: Αγγλικά (First Certificate in English), Γερμανικά (Goethe – Zertifikat B1)

Γνώσεις Υπολογιστών: Windows, Microsoft Office, Adobe Photoshop , Corel Photo – Paint

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2009 *Χαλυβουργική Α.Ε.*: Εκπόνηση τμήματος της διπλωματικής εργασίας (5 μήνες)

2008 *ΕΛΒΑΛ Α.Ε.*: Πρακτική άσκηση με θέμα την βελτίωση της γεωμετρίας των πλακών που χυτεύονται κατά την ημισυνεχή χύτευση κραμάτων αλουμινίου (1 μήνας)

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Morscheiser J., Kontis P., Friedrich B., ***"The Influence of Solidification Conditions on the Quality of Remelting Electrodes",*** Stainless Steel World 2011, 29 November – 1 December 2011, Maastricht, The Netherlands.

2. Νικολάου Ι., Μαυροειδής Π., Παναγιωτούλιας Ι., Κοντής Π., ***"Επίδραση κάμψης και επανευθυγράμμισης στην συμπεριφορά συγκολλημένων ράβδων χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος"***, 16^{ο} Συνέδριο Σκυροδέματος, 21–23 Οκτωβρίου 2009, Πάφος, Κύπρος, Πρακτικά σε CD-ROM.

3. Μαυροειδής Π., Νικολάου Ι., Παναγιωτούλιας Ι., Κοντής Π., ***"Διερεύνηση μεταβολής τεχνικών χαρακτηριστικών ράβδων οπλισμού σκυροδέματος μετά από κάμψη και επανευθυγράμμιση τους"***, 16^{ο} Συνέδριο Σκυροδέματος, 21–23 Οκτωβρίου 2009, Πάφος, Κύπρος, Πρακτικά σε CD-ROM.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

26/11/2008 : Παρακολούθηση 6^{ου} Εθνικού Συνεδρίου ΜΚΕ της Ελληνικής Εταιρείας ΜΚΕ, με θέμα: «Ο ρόλος και η Συμβολή της ΕΛΕΜΚΕ στην Πιστοποίηση Προσωπικού ΜΚΕ και στην Προώθηση των ΜΚΕ στην Ελλάδα για την Ασφάλεια των Κατασκευών και του Κοινωνικού Συνόλου»

Δημοσιεύσεις

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτή την μεταπτυχιακή εργασία έχουν γίνει δεκτά στο παρακάτω συνέδριο:

Morscheiser J., Kontis P., Friedrich B., ***"The Influence of Solidification Conditions on the Quality of Remelting Electrodes",*** Stainless Steel World 2011, 29 November – 1 December 2011, Maastricht, The Netherlands.