



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Συνδυασμός θερμικών κατεργασιών γήρανσης και
ανακρυστάλλωσης σε κράμα χαλκού CuFe2P**

Διπλωματική εργασία

Σφακιανάκης Νεκτάριος-Ιπποκράτης

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



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Συνδυασμός θερμικών κατεργασιών γήρανσης και
ανακρυστάλλωσης σε κράμα χαλκού CuFe2P**

Διπλωματική εργασία

Σφακιανάκης Νεκτάριος-Ιπποκράτης

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 22/10/2019

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής(Υπογραφή)

Δ. Πάνιας, Καθηγητής(Υπογραφή)

Σπ. Παπαευθυμίου, Επικ. Καθηγητής(Υπογραφή)

Περιεχόμενα	
Ευχαριστίες	7
Περίληψη.....	8
Abstract	9
Εισαγωγή.....	10
Σκοπός	11
Synopsis	12
Μέρος Πρώτο	19
Κεφάλαιο I - Θεωρητικό υπόβαθρο.....	19
I.1. Γενικά για το χαλκό	19
I.2. Χαλκός και οξείδωση	22
I.3. Τα κράματα του χαλκού.....	22
I.4. Εξέλιξη κατασκευαστικών υλικών για σωλήνες εναλλακτών θερμότητας	24
I.4.a. Το κράμα CuFe2P	25
I.4.β. Φάσεις και μικρογραφικά χαρακτηριστικά των κραμάτων χαλκού - σιδήρου - φώσφορου (Cu-Fe-P , C19400).....	26
I.5. Όριο διαλυτότητας.....	29
I.6. Παραγωγική διαδικασία για το συγκεκριμένο υλικό	30
Κεφάλαιο II: Θερμικές κατεργασίες.....	31
II.1. Γενικά.....	31
II.2. Ανόπτηση	31
II.3 Μηχανισμοί σκλήρυνσης του κράματος	34
II.3.1. Σκλήρυνση με κατακρήμνιση.....	35
II.3.2. Σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος.....	36
II.4 Ομογενοποίηση	37
II.5 Γήρανση	37
II.6 Διαλυτοποίηση	38

Π.2. Αξιοσημείωτες αναφορές.....	38
Μέρος Δεύτερο	42
Κεφάλαιο III: Πειραματικό	42
Π.1. Μελετώμενο υλικό και θερμικές κατεργασίες.....	42
Π.2. Μεταλλογραφική προετοιμασία.....	43
Π.3. Οπτική μικροσκοπία	44
Π.4. Δοκιμές αγωγιμότητας	45
Π.5. Μικροσκληρομετρήσεις Vickers.....	45
Μέρος Τρίτο	47
Κεφάλαιο IV: Αποτελέσματα.....	47
IV.1. Πρότυπο δείγμα.....	47
IV.2. Θερμικές κατεργασίες γήρανσης	50
IV.2.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας	50
IV.2.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας	50
IV.2.3. Μετρήσεις σκληρότητας	54
IV.3. Θερμική κατεργασία ανακρυστάλλωσης.....	56
IV.3.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας	56
IV.3.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας	57
IV.3.3. Μετρήσεις σκληρότητας	60
IV.4. Συνδυασμός γήρανσης-ανακρυστάλλωσης.....	61
IV.4.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας	61
IV.4.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας	62
IV.5. Ανόπτηση σε χαμηλές θερμοκρασίες	65
IV.5.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας	65
IV.5.3. Μετρήσεις σκληρότητας	70
Μέρος Τέταρτο.....	72
Κεφάλαιο V: Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων.....	72
V.1 Πρώτο σκέλος θερμικών κατεργασιών.....	72

V.2. Δεύτερο σκέλος θερμικών κατεργασιών.....	73
Κεφάλαιο VI: Συμπεράσματα.....	74
VI.1. Πρώτο σκέλος θερμικών κατεργασιών.....	74
VI.2 Δεύτερο σκέλος θερμικών κατεργασιών.....	74
V.1.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.	75
VII. Βιβλιογραφία.....	77

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ. Dr. – Ing. Σπ. Παπαευθυμίου για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που έδειξε στο πρόσωπό μου αλλά και την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη Διπλωματική μου Εργασία με τα σύγχρονα βιομηχανικά μέσα έρευνας. Η διπλωματική εργασία μου εκπονήθηκε στις εγκαταστάσεις του ερευνητικού τμήματος του ομίλου εταιριών ΒΙΟΧΑΛΚΟ Α.Ε. και πιο συγκεκριμένα στην εταιρεία «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» .

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Ε. Γαβαλά , υποψήφιο διδάκτορα του ΕΜΠ για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του. Η συνεισφορά του ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωσή της εργασίας και η συνεργασία μαζί του άκρως επαγγελματική.

Ευχαριστώ, τους κυρίους Δρ. Α. Βαζδιβανίδη, Α. Ρίκο και Α. Αντωνόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια τους, καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής μου Εργασίας εντός των χώρων της εταιρίας κατά την πραγματοποίηση των απαιτούμενων πειραμάτων.

Ευχαριστώ και την κ. Μ. Μπουζούνη , υποψήφια διδάκτορα του ΕΜΠ, με την οποία είχα τη χαρά, να γνωρίσω καθώς η καθημερινή συνεργασία και συζήτηση για ζητήματα, που αφορούσαν την διπλωματική μου διατριβή , είναι αξιομνημόνευτες.

Ευχαριστώ επίσης, τους υπεύθυνους εταιρίας ΧΑΛΚΟΡ Α.Ε. για τη χορήγηση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας καθώς και τη διοίκηση της εταιρίας ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε..

Τελευταίους κατά σειρά αλλά όχι κατά προτεραιότητα, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την κατανόηση και την υποστήριξη τους στα έτη των σπουδών μου και ειδικά το τελευταίο διάστημα, που εκπόνησα την Διπλωματική Εργασία μου.

Περίληψη

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών γήρανσης και ανακρυστάλλωσης. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το κράμα χαλκού C19400 σε μορφή σωλήνα που έχει προέλθει από διέλαση. Τα τελικά δείγματα ήταν πάχους 2mm, ενώ το κράμα είχε χημική σύσταση Cu ~97%, Fe~2,3, P~0.7, ενώ μπορεί να περιέχει μικροποσότητες Zn και Pb. Προέκυψε ότι η βέλτιστη θερμοκρασία γήρανσης ήταν οι 500° C για 120 λεπτά. Τα κατακρημνίσματα που δημιουργούνται, δεν αυξάνουν σε καμία περίπτωση τη σκληρότητα του υλικού. Αποδείχθηκε ότι η θερμοκρασία στην οποία το υλικό ανακρυσταλλώνει πλήρως, επαναδιαλυτοποιεί τα σωματίδια που, προηγουμένως, δημιουργήθηκαν. Με εφαρμογή, όμως θερμικής κατεργασίας, σε θερμοκρασία 650° C, για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, μπόρεσε να επιτευχθεί ταυτόχρονη κατακρήμνιση σωματιδίων και ανακρυστάλλωση. Προέκυψε ,λοιπόν λεπτομερέστερη μικροδομή, γεγονός που συντελεί στο συμπέρασμα ότι τα σωματίδια εμπόδισαν τη μεγέθυνση των κόκκων του υλικού.

Abstract

In the present diploma thesis the study of the effects of ageing and recrystallisation heat treatments was accomplished, for the copper alloy C19400 in a form of tube, manufactured by extrusion. The thickness of the samples was 2mm, thus the alloy had the chemical composition of Cu ~97%, Fe~2,3, P~0.7, plus Zn and Pb are contained in small amounts. As a result, the optimal ageing temperature was 500° C for 120 minutes. The formed precipitates do not affect the overall hardness of the alloy. The recrystallisation temperature, known from literature, seemed to dissolve the, previously, formed precipitates. Applying a lower temperature heat treatment, at 650° C with dwell time up to 6.5 hours, ageing and recrystallisation processes occurred simultaneously. At this heat treatment, the alloy, resulted with more detailed microstructure, concluding the precipitates deflected grain growth.

Εισαγωγή

Ο αποξειδωμένος χαλκός με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο είναι ευρέως διαδεδομένος για την παραγωγή σωλήνων εναλλακτών θερμότητας. Σαν υλικό είναι επίσης διαδεδομένο στον τομέα της ύδρευσης, γενικά στα υδραυλικά και στη μεταφορά ιατρικών αερίων, λόγω των πολύ καλών χαρακτηριστικών όσο αφορά την θερμική αγωγιμότητα και τη μεταφορά θερμότητας, εξαιρετική επιδεκτικότητα διαμόρφωσης, αντίσταση στη διάβρωση και αντιμικροβιακές ιδιότητες(29), (41), (42). Η χρήση τους σε αφιλόξενα περιβάλλοντα για το υλικό, όπως κακή ποιότητα νερού, υποβιβάζει την ποιότητα του υλικού και οδηγεί σε αστοχίες. Η διάβρωση, η ρηγματώση, η μηχανική κόπωση καθώς και η διάβρωση που έχει προέλθει από μικροοργανισμούς είναι μερικές από τις αστοχίες που κάνουν το υλικό μη αξιόπιστο σε τέτοιου είδους περιβάλλον (43). Λαμβάνοντας υπό όψη τα παραπάνω, υπήρξε η ανάγκη για αναζήτηση ενός υλικού με τα ίδια, καλά, χαρακτηριστικά, του αποξειδωμένου χαλκού, αλλά με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Εκτός αυτού, όμως, η παγκόσμια οικονομία και η περιβαλλοντική ρύπανση, συνέβαλαν έμμεσα, και αυτές στην αναζήτηση φθηνότερων, ελαφρύτερων και μικρότερων διαστάσεων, λύσεων (42).

Τα πρώτα κράματα που χρησιμοποιήθηκαν για τους εναλλάκτες θερμότητας ήταν τα FeNiCo και Fe-Ni42. Από το 1980 ο χαλκός έγινε το βασικό υλικό χάρη στην άριστη ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα. Οι κατηγορίες που χρησιμοποιούνται είναι ενδεικτικά οι : Cu-Cr-Zr , Cu-Ni-Si , Cu-Ag και Cu-Fe-P (23). Ξεκίνησε να αναπτύσσεται στην εταιρία Olin Brass, στις Η.Π.Α. το 1964 με την κωδική ονομασία C19400. Προσέφερε ένα συνδυασμό χρήσιμων ιδιοτήτων, υψηλή αγωγιμότητα και αντοχή και απεδείχθη άριστη εναλλακτική του χαλκού και του ορειχάλκου για ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως τα πλαίσια αγωγών συνδέσεως και ηλεκτρικούς συνδετήρες (ή βύσματα). Στην Ευρώπη κυκλοφορεί με την ονομασία CW107C (5). Το κράμα χαλκού CuFe2P (C19400) ανήκει στην πρώτη γενιά κραμάτων υψηλής απόδοσης που αναπτύχθηκαν παγκοσμίως. Το κράμα συνδυάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντοχή σε εφελκυσμό καθώς και επιδεκτικότητα συγκόλλησης (17). Χρησιμοποιείται στην κατασκευή διακοπτών, ελατηρίων επαφής, ηλεκτρικών σφινγκτήρων εύκαμπτους σωλήνες, σωλήνες εναλλακτών θερμότητας, πλαίσια ημιαγωγών και σε διάφορες άλλες εφαρμογές (14).

Σκοπός

Ο λόγος που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο κράμα και μέθοδοι είναι ότι δεν υπάρχει επαρκές υλικό στην παγκόσμια βιβλιογραφία που να αναφέρεται στον τρόπο που τα διασκορπισμένα σωματίδια σιδήρου (Fe) και φωσφίδια σιδήρου (Fe_3P) μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες του κράματος είτε από μόνα τους είτε σε συνδυασμό με κάποια άλλη διεργασία, όπως αυτή της ανακρυστάλλωσης. Έγινε προσπάθεια μεγιστοποίησης συλλογής και στη συνέχεια συνδυασμού, των πληροφοριών που αφορούν τα κραματικά στοιχεία του χαλκού (1-20) και πως αυτά επιδρούν στο τελικό κράμα έπειτα από κατεργασία (21-45). Η διπλωματική εργασία στηρίχθηκε σε αναφορές όπως εκείνης του Lu (46) που αναφέρει για τα αποτελέσματα προθήκης Βορίου (B) και Δημητρίου (Ce) στη μήτρα του χαλκού επετεύχθη πιο ολοκληρωμένη γήρανση. Επίσης οι αναφορές των Brove και Yamamoto (47), (48) στις οποίες γίνεται λόγος ότι το κράμα Cu-Fe-Ni-P αποκτά καλές μηχανικές ιδιότητες μέσω κατακρημνισμάτων χωρίς την προσθήκη ακριβών κραματικών προσθηκών όπως Αργύρου (Ag) ήταν καθοριστικής σημασίας. Σημαντικό είναι επίσης οι αναφορές των Baomian Li και R. Zauter (50), (51) στις οποίες αναφέρεται ότι υπάρχει μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά την ομογενοποίηση αφού διαλύεται ο σίδηρος στη μήτρα του χαλκού, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται με τη θερμική κατεργασία της γήρανσης. Τέλος στη αναφορά του κ. Πανταζόπουλου (29) αναφέρεται ως θερμοκρασιακό εύρος πλήρους ανακρυστάλλωσης οι 720°C - 740°C με δεδομένο χρόνο παραμονής στο φούρνο τα 20 λεπτά, ενώ στην αναφορά του κ. Παπαευθυμίου (35) ότι τα κατακρημνίσματα διαλυτοποιούνται στους 700° περίπου βαθμούς C.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να γίνει έλεγχος κατά πόσο έχει επηρεαστεί η διαδικασία ανακρυστάλλωσης του κράματος C19400 αφού έχουν προηγηθεί θερμικές κατεργασίες γήρανσης. Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως κατευθυντήριες γραμμές για εξέλιξη του κράματος κατά την παραγωγική διαδικασία καθώς και για πιο διεξοδική μελέτη στους μηχανισμούς που συντελούν το παρόν κραματικό σύστημα.

Synopsis

DHP (deoxidized-high-phosphorus) copper is widely used from the tubing industry for heat exchangers. As a material it is also used for plumbing and refrigerant applications, mostly due to his high thermal conductivity and good mechanical characteristics. The quality of the material though is downgraded if it is used in aggressive environments, leading to premature failures. Such failures could be corrosion, cracking or fatigue. Because of this, the tubing industry investigated a copper alloy with increased mechanical characteristics. The alloy C19400 belongs to the first generation of high efficiency alloys. Crafted by Olin Brass company in 1964 as it turned out having great combination of high electrical conductivity and mechanical properties. But there is lack of information about this alloy and its potential from the available literature. A relevant study could be an insight about the combination of treatments or the temperatures, this alloy needs, in order to be enchanted.

In this particular research the effect of ageing heat treatment and the recrystallisation phenomenon on the microstructure was investigated. The investigations took place on samples 2mm wide extruded copper alloy C19400, while the alloy had the chemical composition of Cu ~97%, Fe~2,3, P~0.7, plus zinc (Zn) and lead (Pb) are contained in small amounts. The goal of this study was to achieve control of the recrystallisation process with γ -Fe (iron) and Fe_3P precipitates. For the investigation we used optical microscopy, and hardness testing, plus electrical conductivity tests to measure the precipitation results. There were two separated experimental plans of heat treatments in order to achieve that. According to the reference (29), for this alloy, recrystallisation start temperature, in an annealing heat treatment, is 640° C and the temperature where the alloy fully recrystallises its microstructure is about 720° to 740° C. As a result to this, the ageing heat treatment had to be set below this temperature. The ageing temperatures were 400°, 450°, 500°, 550° and 600° C. Each ageing temperature selected was coupled with durations 30, 60, 90, and 120 minutes. The better evaluated samples were subjected in the temperature of full recrystallisation of the microstructure for 30 minutes. But before that two samples were subjected at 720° and 740° respectively to evaluate the most optimal recrystallisation temperature. The second experimental heat treatment plan was to achieve ageing properties and the recrystallisation process simultaneously, exposing the samples at lower annealing temperatures such as 600° and 650°C for increased durations.

It was observed that the electrical conductivity value peaked at 53% for ageing temperature 500° C for 120 minutes, but without any affect for the hardness of the material. The recrystallisation process for 30 minutes was more complete at 740° C but the precipitates that were previously formed, couldn't restrict the recrystallisation process. On top of this a sample was at first recrystallised at the same temperature for the same duration and followed by ageing at 450° C for 120 minutes. The idea was to investigate if the recovery process is affecting the properties of the material. Its proved that it doesn't because all the values were the same as before except the electrical conductivity, which was same as the aged sample for the same ageing temperature.

For the next heat treating cycle the electrical conductivity was high enough to indicate enough precipitations, but wasn't observed complete recrystallisation for all the samples at 600° C. although it was proved that the two heat treatments can occur simultaneously. As for the heat treatment conditions of 650° C it was found that the electrical conductivity was lower than the previous, but at max subjection time identified complete recrystallisation with more detailed microstructure, coming into conclusion that the precipitated particles controlled grain growth. However hardness values were at the same levels as the formerly recrystallised sample at 740°C, but with the more detailed microstructure it was assumed that mechanical properties would be increased. The most important results are shown below.

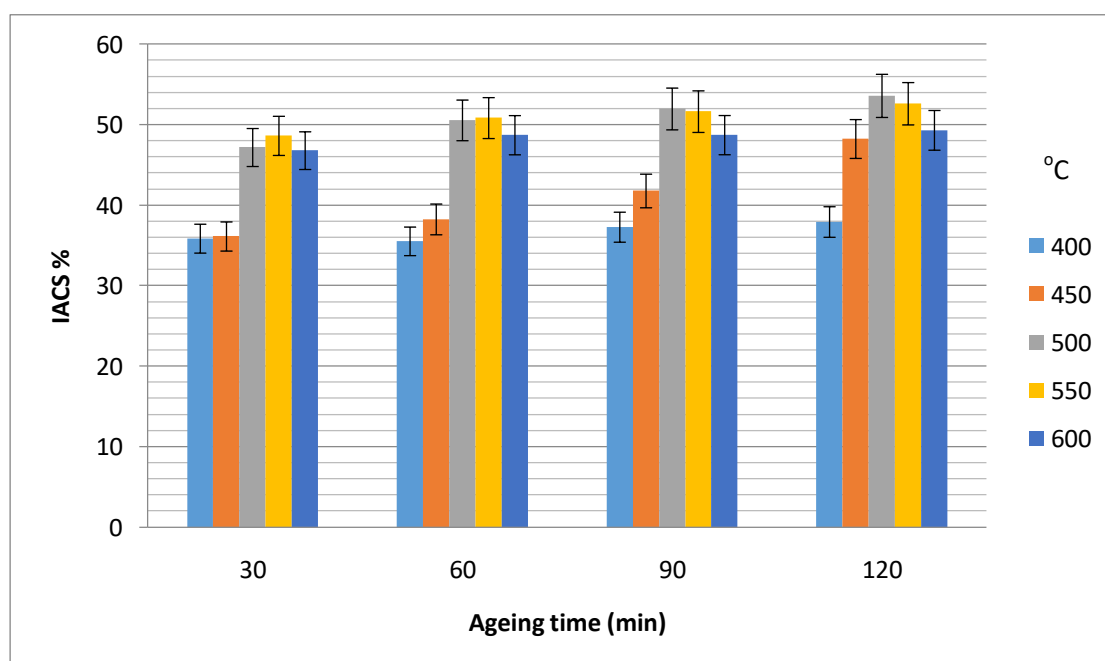


Diagram 1: IACS % of aged sample

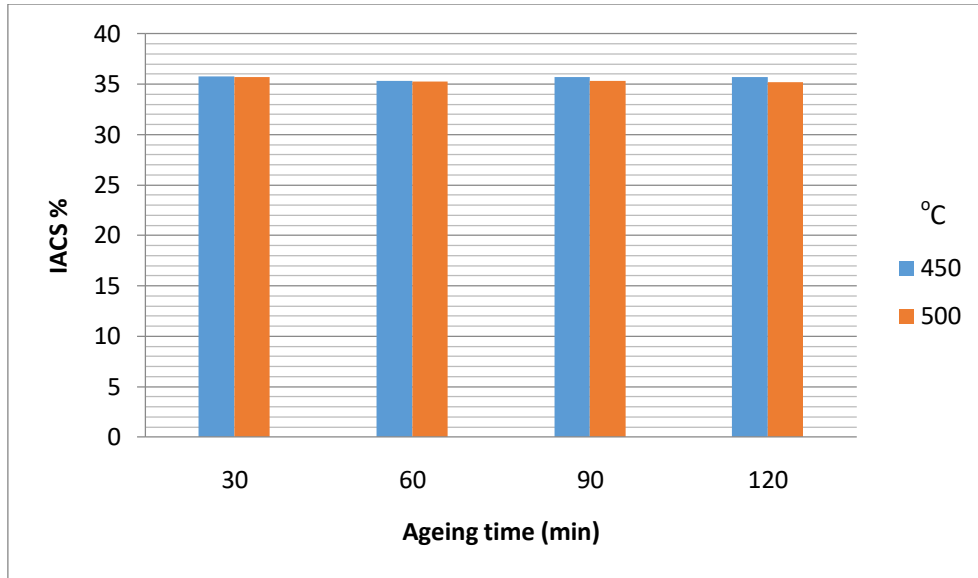


Diagram 2: IACS % of aged and then recrystallised samples

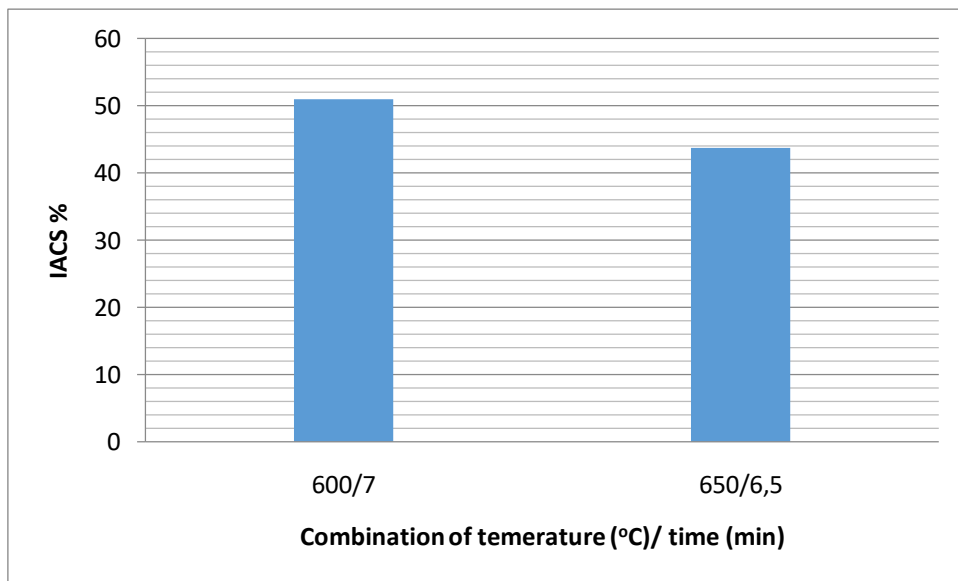
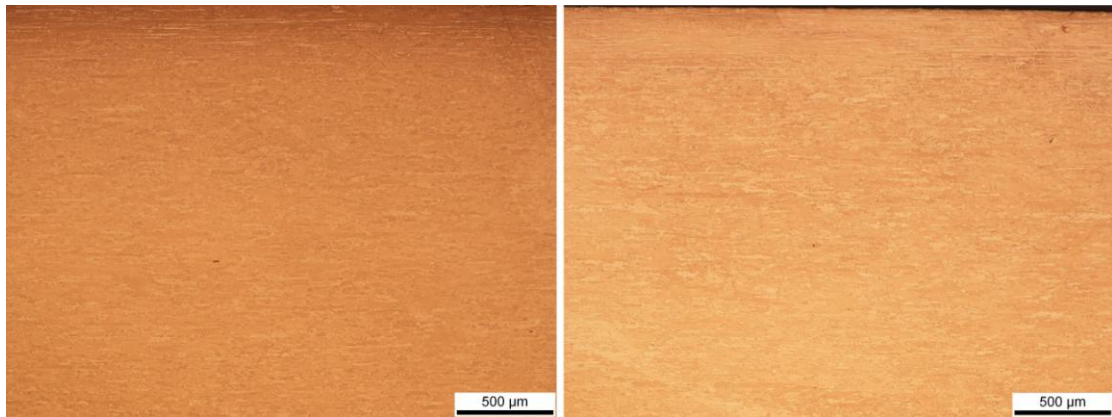
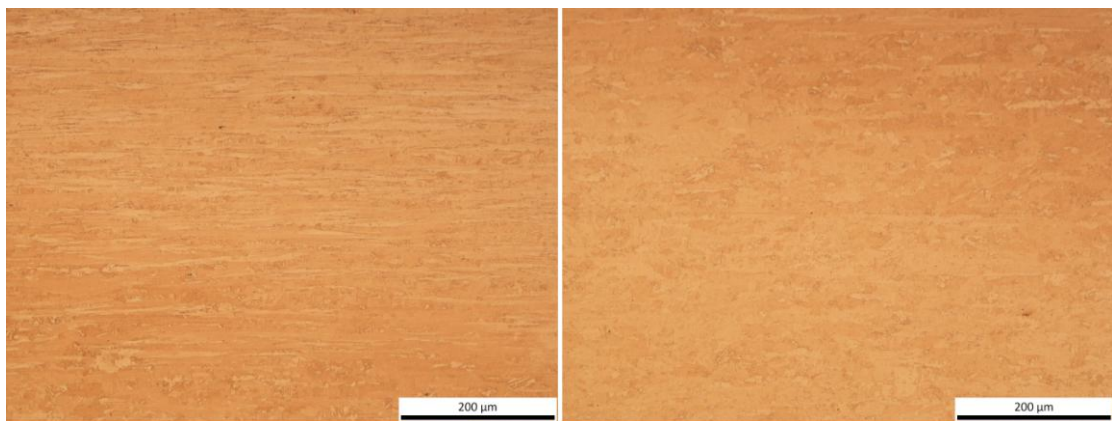


Diagram 3: IACS% of annealed in lower temperatures samples

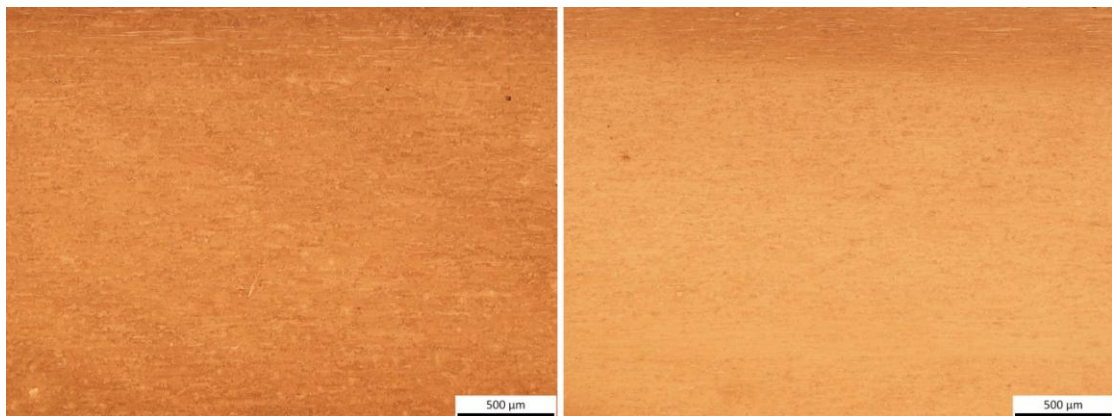


Picture 1: Left: Sample that was first aged then recrystallised Right: First recrystallised then aged sample.

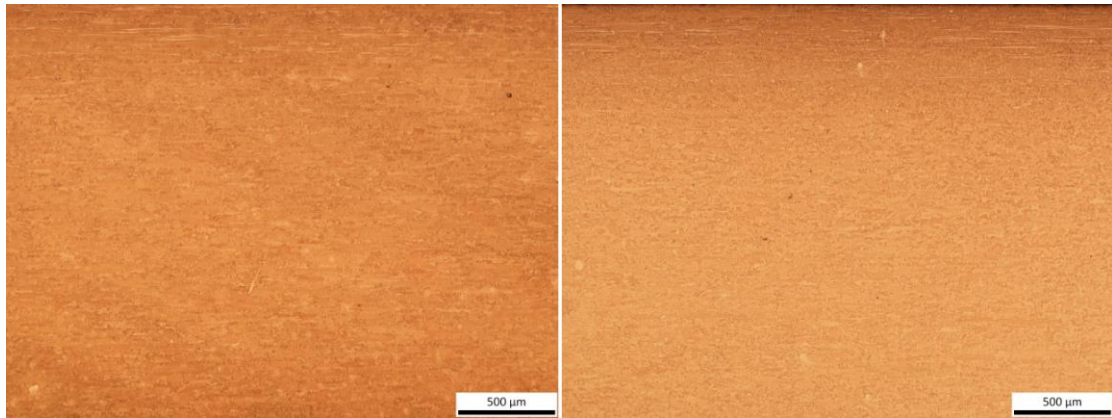
Zoom x5



Picture 2: Sample annealed in 600^o C for 7 hours. Left: Photo snapped from the top layer of the sample Right: Photo snapped from the middle layer of the sample. Zoom x20



Picture 3: Left: sample recrystallised in 740^o for 30 minutes Right: sample annealed in 600^o for 7 hours. Zoom x5



Picture 4 : sample recrystallised in 740° for 30 minutes Right: sample annealed in 650° for 6.5 hours. Zoom x5

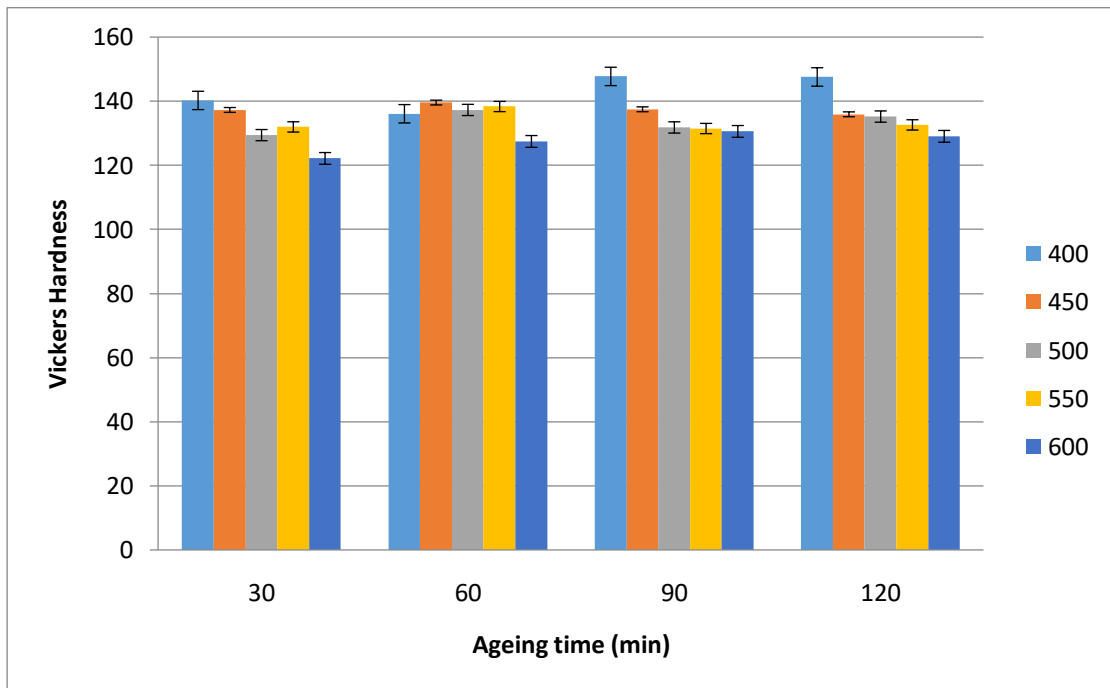


Diagram 4: Vickers Hardness test of aged samples top layer

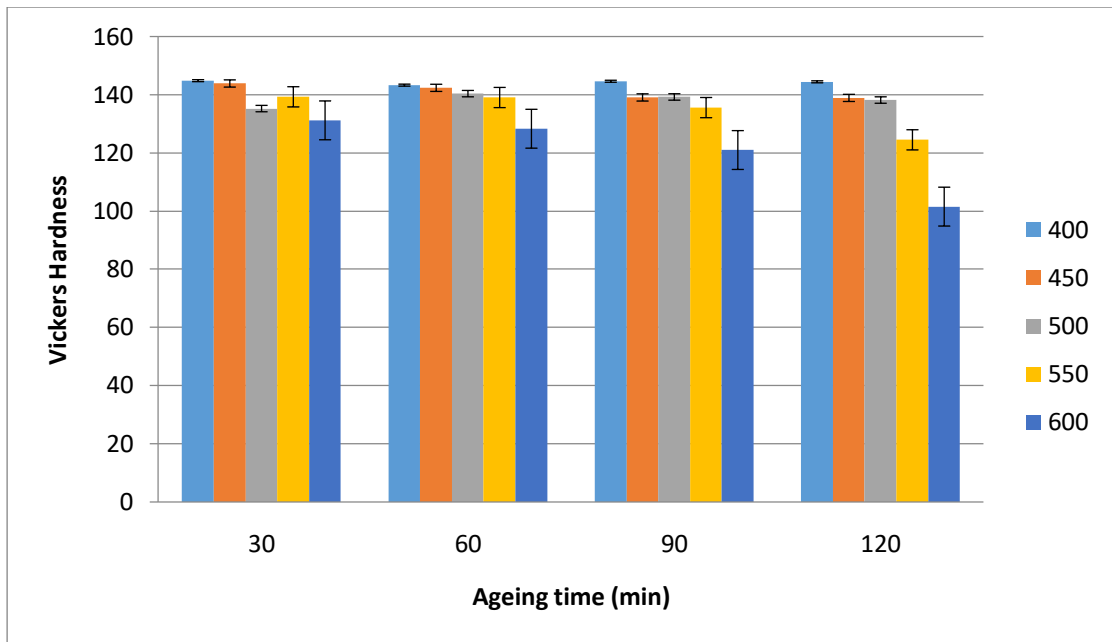


Diagram 5: Vickers Hardness test of aged samples middle layer

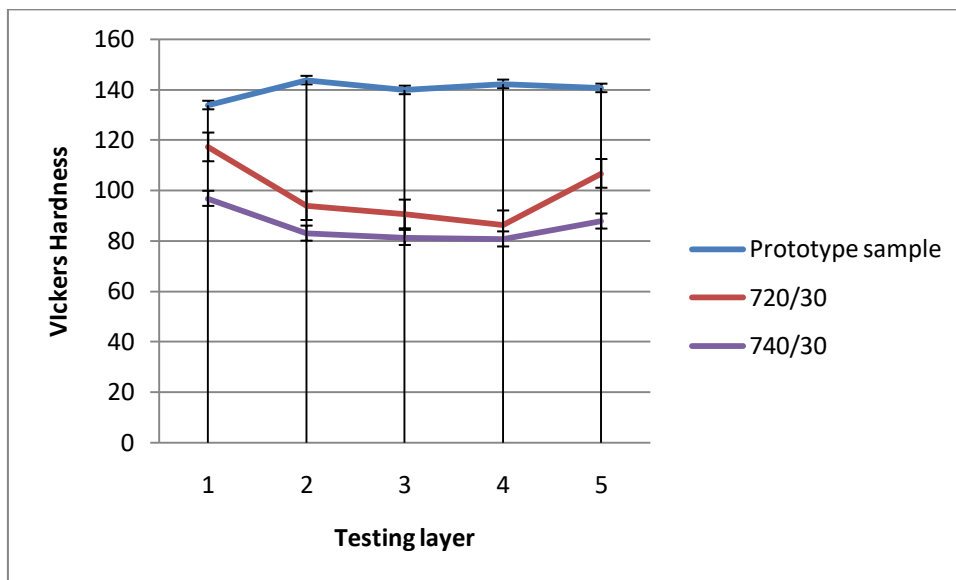


Diagram 6 : Vickers Hardness test on prototype and recrystallised samples

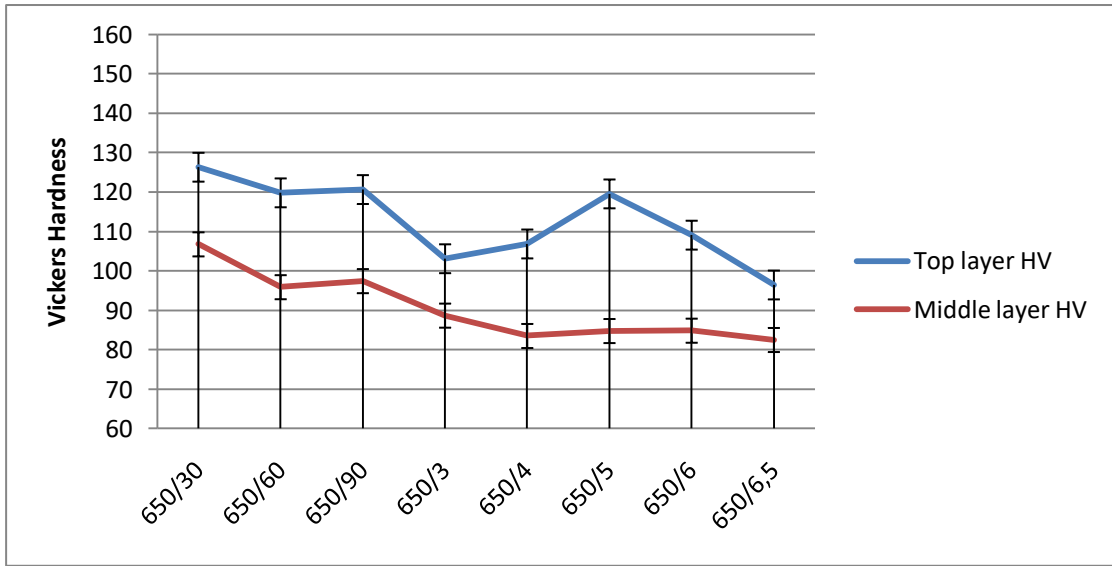


Diagram 7: Vickers Hardness test of annealed in 650° C samples (Temperature°C/ Time(min))

Μέρος Πρώτο

Κεφάλαιο I - Θεωρητικό υπόβαθρο

I.1. Γενικά για το χαλκό

Ο χαλκός είναι το αυτοφύες στοιχείο-μέταλλο με το χαρακτηριστικό κοκκινωπό χρώμα, που συναντάται από μηδαμινά ευρήματα μέχρι και τεράστια αποθέματα στο φλοιό της γης, ωκεανούς, λίμνες και ποτάμια. Είναι απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη της ζωής σε όλα τα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας (7). Ο φυσικός χαλκός (αυτοφύης) κατέχει την τρίτη θέση στην παραγωγή και κατανάλωση των μετάλλων μετά από τον σίδηρο και το αλουμίνιο.



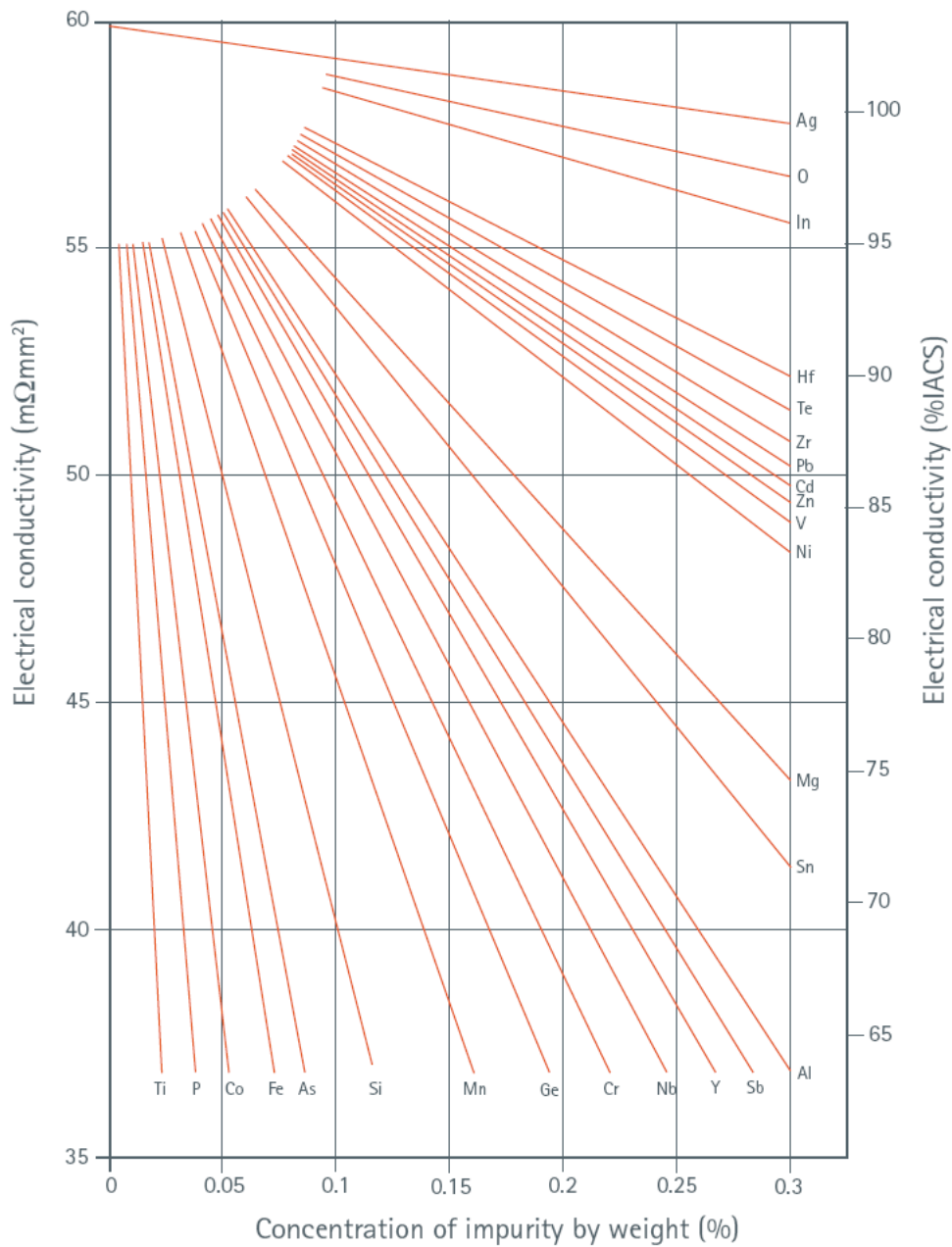
Σχήμα 1: Αυτοφύης χαλκός(58)

Ο χαλκός και τα κράματα του, έχουν πολλές επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. Είναι το πρώτο μέταλλο που έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρύτατο πεδίο εφαρμογών ήδη από την αρχαιότητα. Μάλιστα ήταν το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε, στη μεταλλουργία, είτε υπό καθαρή μορφή, είτε υπό μορφή κράματος. Βασικές ιδιότητες του χαλκού είναι η εξαιρετική ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα, για το λόγο αυτό περίπου η μισή παγκόσμια παραγωγή χαλκού χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγών, μετασχηματιστών, γεννητριών, καλωδίων, ηλεκτρικών εξαρτημάτων, κλπ. Συμβολίζεται ως (Cu) στον περιοδικό πίνακα και βρίσκεται στην 4^η περίοδο, στην 11^η ομάδα, αυτού. Παρά το γεγονός ότι είναι ένα από τα βαρύτερα μέταλλα με ειδικό βάρος 8.96 gr/cm³, είναι μέταλλο που μορφοποιείται εύκολα. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc) χωρίς να αλλάζει αλλοτροπία, γεγονός που επιδεικνύει εξαιρετικά μηχανικά χαρακτηριστικά όπως αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, αντίσταση σε φαινόμενα κόπωσης μετά από παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή ολκιμότητα και επιδεκτικότητα κατεργασίας λόγω

των πολλών συστημάτων ολίσθησης που χαρακτηρίζουν τις εδροκεντρωμένες δομές. Επίσης, αν είναι κραματωμένος εμφανίζει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Περαιτέρω ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του χαλκού είναι το γεγονός ότι υπάρχει δυνατότητα πλήρους ανακύκλωσής του, απαραίτητο στοιχείο που κάνει την επεξεργασία και τη χρήση του βιώσιμη (7).

Η αγωγιμότητα του μετάλλου προέρχεται εκ της κυκλοφορίας των ελευθέρων ηλεκτρονίων του μεταλλικού δεσμού. Κάθε στοιχείο που μειώνει τη «συνέχεια» του μετάλλου, σε κάθε κλίμακα, μικροσκοπική και μακροσκοπική, έχει ως αποτέλεσμα να εμποδίζει την κίνηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

Οι «ακαθαρσίες» είναι : φώσφορος (P), θείο (S), σίδηρος (Fe) , νικέλιο (Ni) , βηρύλλιο (Be), αλουμίνιο (Al), νιόβιο (Nb). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δώσουμε στον P, διότι ο φώσφορος χρησιμοποιείται στη διαδικασία της αποξείδωσης ορισμένων τύπων χαλκού. Η παρουσία φωσφόρου κατά τη χύτευση παίζει μεγάλη σημασία για το χαλκό αλλά και των κραμάτων του. Σε ποσοστό 0.05-1.0% βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος όμως σε μεγαλύτερα ποσοστά κάνει τα χυτά εύθραυστα. Η περιεκτικότητα ακόμα και 0,025% φωσφόρου στο χαλκό ταπεινώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτού στο 85% από την αρχική αγωγιμότητα που είχε ο καθαρός χαλκός. Αυτό κάνει τον αποξειδομένο χαλκό με φώσφορο ακατάλληλο για ηλεκτρικές εφαρμογές.



Σχήμα 2: Επίδραση διαφόρων προσμίξεων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του βιομηχανικού χαλκού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζεται σε % IACS (International Annealed Cooper Standard), όπου 1 IACS αντιστοιχεί σε $1,7241 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (6)

1.2. Χαλκός και οξείδωση

Ο χαλκός αντιδράει κατά τη διάρκεια των θερμικών κατεργασιών με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και σχηματίζει οξείδια τα οποία είναι αδιάλυτα στο τήγμα. Επειδή δε μπορεί να διαχωριστεί λόγω του βάρους του θα προκαλέσει, κατά τη χύτευση, ασυνέχειες στη στερεοποίηση. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πορώδους και σημαντικό περιορισμό της αντοχής. Ο μηχανισμός αφαίρεσης της δυσδιάλυτης, αυτής, φάσης είναι η προσθήκη αποξειδωτικού μέσου. Συνηθέστερα στο χαλκό χρησιμοποιείται ο φώσφορος (P). Η προσθήκη μερικών ppm (parts per million) είναι αρκετή για να δεσμεύσει το σχηματιζόμενο οξείδιο του χαλκού με την παρακάτω αντίδραση (13).

1.3. Τα κράματα του χαλκού

Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες εφαρμογές και χρήσεις του χαλκού και των κραμάτων του. Αυτό οφείλεται κυρίως, στην τεράστια αντοχή του μετάλλου στο χρόνο, στην εύκολη κατεργασία του και τις εξαιρετικές φυσικές του ιδιότητες. Τα κύρια στοιχεία που χρησιμοποιούνται, από τη βιομηχανία, για την κραμάτωση του χαλκού, είναι το αλουμίνιο το νικέλιο, ο κασσίτερος και ο ψευδάργυρος. Άλλα στοιχεία και μέταλλα, χρησιμοποιούνται ως κραματικά στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες για να βελτιώσουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του υλικού, όπως αντοχή στη διάβρωση μηχανική επιδεκτικότητα. Οι κύριες κατηγορίες κραμάτων χαλκού ως προς τα μετέχοντα στο κράμα στοιχεία είναι: (2),(8)

- Καθαρός χαλκός, περιεκτικότητας το λιγότερο 99.3% Cu
- Χαλκός χαμηλής κραμάτωσης, περιεκτικότητας το πολύ 5% κραματικά στοιχεία
- Κράματα Χαλκού – Ψευδαργύρου (Ορείχαλκος): Περιεκτικότητας έως 40% Zn
- Κράματα Χαλκού – Κασσιτέρου (Μπρούντζος): Περιεκτικότητας έως 10% Sn και P
- Κράματα Χαλκού – Νικελίου: Περιεκτικότητας έως 30%
- Κράματα Χαλκού – Αλουμινίου: Περιεκτικότητας έως 10% Al.
- Κράματα Χαλκού – Πυριτίου: Περιεκτικότητας έως 3% Si.
- Κράματα Χαλκού – Ψευδαργύρου – Νικελίου: Περιεκτικότητας έως 27% Zn και 18% Ni.

- **Ειδικά Κράματα:** Περιέχουν κραματικά στοιχεία ειδικά για την ενίσχυση ορισμένων ιδιοτήτων του παραγόμενου προϊόντος.

Τα κράματα που εντάσσονται στις παραπάνω 9 κατηγορίες, κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το ενοποιημένο σύστημα ταξινόμησης [unified numbering system (UNS)]. Κάθε ονομασία που δίδεται περιέχει το λατινικό γράμμα ‘C’ το οποίο ακολουθούν πέντε αριθμοί. Κατά την κατηγοριοποίηση αυτή, τα κράματα διαμόρφωσης του χαλκού συμβολίζονται με τους κωδικούς C1xxxx-C7xxxx, ενώ τα χυτά κράματα με τους κωδικούς C8xxxx-C9xxxx(2).

Τύπος κράματος	Κράμα διαμόρφωσης	Χυτό κράμα
Καθαρός χαλκός	C10100 - C15999	C80000 - C81399
Χαλκός χαμηλής κραμάτωσης	C16000 - C19999	C81400 - C83299
Ορείχαλκος	C20000 - C49999	C83300 - C89999
Μπρούντζος	C50000 - C69999	C90000 - C95999
Κράματα Χαλκού – Νικελίου	C70000 - C73499	C96000 - C96999
Κράματα Χαλκού – Αλουμινίου	-	-
Κράματα Χαλκού – Πυριτίου	-	-
Κράματα Χαλκού – Ψευδαργύρου – Νικελίου	C73500 - C79999	C97000 - C97999
Ειδικά Κράματα	-	C99000 - C99999

Ως προς τη μέθοδο μορφοποίησης, τα κράματα χαλκού διακρίνονται σε κράματα διαμόρφωσης και σε κράματα χύτευσης. Ως προς τη σκληρότητα τους τα κράματα διαμόρφωσης χαρακτηρίζονται από το ποσοστό της επιταχυνόμενης ενδοτράχυνσης κατά την πλαστική τους παραμόρφωση (2).

Τα πιο κοινά κράματα χαλκού είναι οι ορείχαλκοι στους οποίους ο ψευδάργυρος, ως πρόσμιξη αντικατάστασης αποτελεί πρωτεύον κραματικό στοιχείο. Για ποσοστά ψευδαργύρου μέχρι 39% κ.β. (μέγιστη διαλυτότητα στους 454oC), σχηματίζει στερεό διάλυμα φάσης α. Αυτή η φάση έχει FCC κρυσταλλική δομή και οι α-ορείχαλκοι είναι σχετικά μαλακοί, όλκιμοι και επεξεργάζονται εύκολα με ψυχηλασία. Ορείχαλκοι με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο περιέχουν, σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο την α όσο και την β' φάση. Η φάση β' έχει διατεταγμένη κρυσταλλική δομή BCC και είναι

σκληρότερη και πιο ισχυρή από την φάση α. Κατά συνέπεια τα κράματα α+β' επεξεργάζονται με θερμηλασία (1).

Μερικοί κοινοί ορείχαλκοι είναι ο κίτρινος, ο ναυτικός, ο ορείχαλκος των φυσιγγίων (καλύκων), το μέταλλο «muntz» και το μέταλλο των κερμάτων. Επίσης χρησιμοποιείται στην κοσμηματοποιία, στα ψυγεία αυτοκινήτων, μουσικά όργανα και κουτιά ηλεκτρονικών. Ο μπρούτζος είναι κράμα χαλκού και διαφόρων άλλως κραματικών στοιχείων όπως κασσίτερου, αλουμινίου, πυριτίου και νικελίου. Αυτά τα κράματα είναι κάπως ισχυρότερα των ορειχάλκων και γενικά χρησιμοποιούνται όταν εκτός από υψηλή αντίστασης σε διάβρωση απαιτούνται επίσης και καλές ιδιότητες σε εφελκυσμό (1).

Όσον αφορά στην επιδεκτικότητα θερμικής κατεργασίας κραμάτων χαλκού, τα κράματα με βηρύλλιο είναι τα πιο κοινώς χρησιμοποιούμενα. Συγκεντρώνουν ένα αξιοσημείωτο αριθμό ιδιοτήτων, όπως: αντοχή σε εφελκυσμό μέχρι 1400 MPa, εξαιρετες ηλεκτρικές ιδιότητες, αντοχή στη διάβρωση και αντοχή στη φθορά από τριβή όταν λιπανθούν κατάλληλα. Είναι δυνατό να κατεργαστούν με χύτευση με, με ψυχρηλασία ή θερμηλασία. Οι υψηλές αντοχές είναι αποτέλεσμα θερμικών κατεργασιών σκλήρυνσης με κατακρήμνιση, όπως και στο κράμα CuFe2P. Το οποίο και θα εξεταστεί κατά κόρον στην παρούσα εργασία. Τα κράματα αυτά κοστίζουν αρκετά λόγω της προσθήκης βηρυλλίου. Του οποίου οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 1 έως 2,5% κατά βάρος (1).

Η ανάπτυξη πολλαπλών εφαρμογών δίδεται από το μεγάλο εύρος κραμάτων και ιδιότητες που έχει το καθένα. Αποτελεί απαραίτητο υλικό για το σχεδιασμό ενεργειακών συστημάτων, εξ αιτίας της υψηλής αγωγιμότητας του, λειτουργώντας ως αγωγός υψηλής ενεργειακής απόδοσης. Εκτενώς χρησιμοποιούνται και τα κράματά του, πέρα από τον καθαρό χαλκό, όπως ορισμένοι μπρούντζοι και ορείχαλκοι, σε εφαρμογές εναλλακτών θερμότητας, ηλιακά πάνελ και άλλες εφαρμογές που απαιτούν τάχιση μετάδοση θερμότητας. Λόγω των εξαιρετικών αντιδιαβρωτικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων τους αρκετά κράματα χρησιμοποιούνται και για εφαρμογές μεταφοράς υγρών. Ακόμα και στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιούνται κράματα χαλκού-βηρυλλίου λόγω της σχέσης αντοχής-αγωγιμότητας που έχουν.

1.4. Εξέλιξη κατασκευαστικών υλικών για σωλήνες εναλλακτών θερμότητας

Τα κραματικά συστήματα χαλκού Cu – Cr – P και Cu – Fe – P παρουσίασαν ουσιαστικής σημασίας βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες, χωρίς την απώλεια σημαντικής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ο λόγος που τα κράματα αυτά μπορούν να γίνουν αντικαταστάτες

του χαλκού με καθαρότητα 99,95% είναι επειδή εντάσσονται στην κατηγορία των κραμάτων που σκληραίνουν μέσω κατακρήμνισης. Το κραματικό σύστημα Cu – Cr – P μπορεί, μάλιστα να κατεργαστεί θερμομηχανικά, και από κατεργασίες διαλύματος και γήρανσης **(44)**. Το άλλο στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε για να βελτιστοποιηθούν οι μηχανικές ιδιότητες, των κραμάτων Cu-P ήταν ο σίδηρος. Ο σίδηρος και το χρώμιο είναι δύο στοιχεία που ανήκουν στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα. Αυτό σημαίνει ότι έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους, άρα θα έχουν παρόμοιες δομές. Στις χημικές ενώσεις, όμως, που σχηματίζουν, υπάρχει διαφορετική ενέργεια σύνδεσης, συνεπώς το κάθε στοιχείο μπορεί να επηρεάσει την τελική δομή λόγω διαφορετικού είδους υβριδισμού που σχηματίζουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τελική ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάλογα το κραματικό στοιχείο, να διαφέρει. Τα σωματίδια, β' φάσης, που δημιουργούνται στο πλέγμα του χαλκού, μπορούν να αυξήσουν την εφελκυστική αντοχή, του κράματος, έως και 50% σε σχέση με το αρχικό DHP (Deoxidized-High-Phosphorus). Το παραπάνω γεγονός δίνει την δυνατότητα, να υποβιβαστεί το πάχος του τελικού προϊόντος, σε διόλου ευκαταφρόνητο βαθμό, έχοντας ως συνέπεια την μείωση του βάρους του σωλήνα και αυτομάτως του τελικού κόστους. Το συγκεκριμένο κράμα χρησιμοποιείται, πλέον, ευρέως στην βιομηχανία των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Κατά συνέπεια αποτελεί μία εναλλακτική λύση για τον DHP χαλκό με μέτριες μηχανικές ιδιότητες και υψηλή αγωγιμότητα **(29), (45), (28)**.

I.4.a. Το κράμα CuFe2P

Γενικά τα θερμικά κατεργάσιμα κράματα χαλκού-σιδήρου έχουν υψηλότερη αντοχή από τον καθαρό χαλκό. Ενώ διατηρούν ένα εύλογο υψηλό ποσοστό ηλεκτρικής αγωγιμότητας και συγκολλησιμότητας. Το κράμα CuFe2P αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα της κατηγορίας αυτής **(5)**.

Η σύσταση του αποτελείται από:

Χημική σύσταση	
Χαλκός	Min 97,0%
Σίδηρος	2,1-2,6%
Φώσφορος	0,015-0,15%
Ψευδάργυρος	0,05-0,20%
Μόλυβδος	Max 0,03%

Χαρακτηριστικά του κράματος

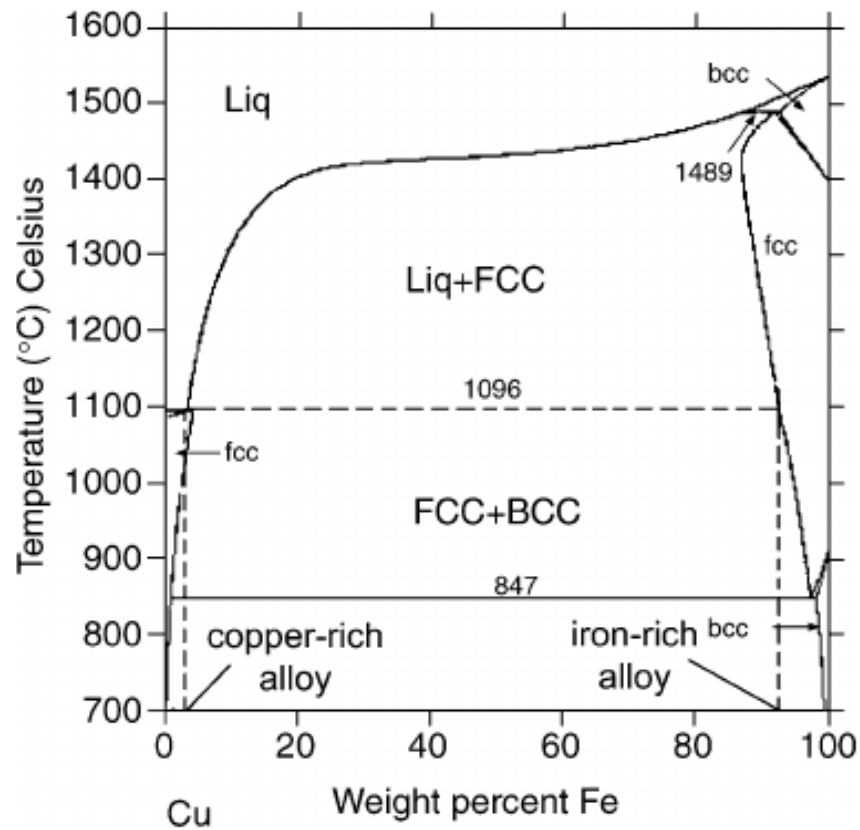
Αντοχή σε εφέλκυσμό	370-580 N/mm ²
Ειδική αντοχή ελαστικότητας	110-485 N/mm ²
Επιμήκυνση	10-1 %
Σκληρότητα	80-179 HV
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	60-65 % IACS
Θερμική αγωγιμότητα	260-265 W/m°C

Θεωρείται επίσης, ότι έχει άριστη συμπεριφορά σε ψυχρηλασία, συγκόλληση εν θερμώ, χαλκοσυγκόλληση και συγκόλληση με προστατευτική ατμόσφαιρα αερίου. Παρουσιάζει μέτρια διαμορφωτική ικανότητα εν θερμώ ενώ δεν ενδείκνυται για συγκόλληση με αντίσταση και συγκόλληση με οξυασετυλίνη. Παρουσιάζει επίσης, αντίσταση στη διάβρωση σε βιομηχανικά και θαλάσσια περιβάλλοντα. Τοπικές μηχανικές τάσεις οδηγούν σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Αλλά για το γεγονός αυτό είναι ύποπτη η παρουσία αμμωνίας, θείου, υδρόθειου και υδραργύρου (5).

1.4.β. Φάσεις και μικρογραφικά χαρακτηριστικά των κραμάτων χαλκού - σιδήρου - φώσφορου (Cu-Fe-P , C19400)

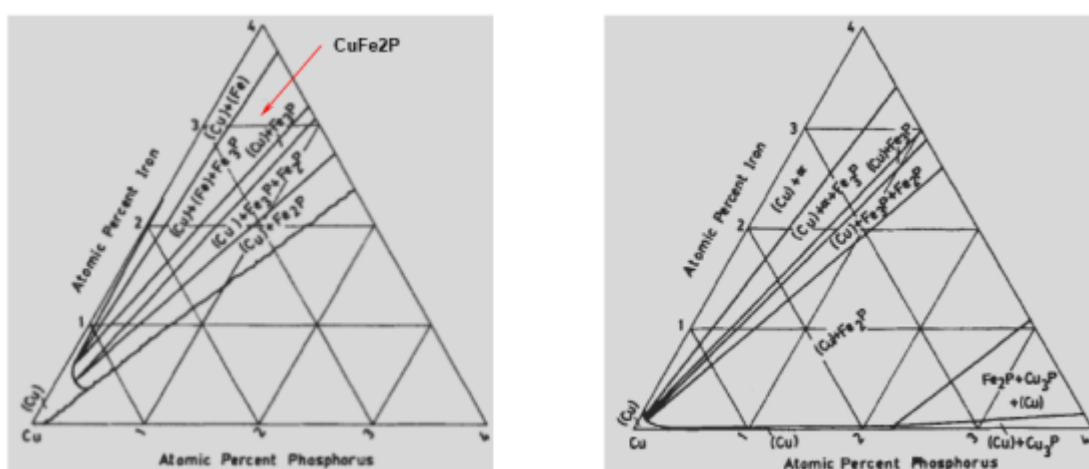
Ο χαλκός με τον σίδηρο είναι ελαφρώς διαλυτά ο ένας στον άλλο. Παρόλα αυτά στο διάγραμμα Cu-Fe (Σχήμα 3), μπορεί να διαπιστωθεί ότι υπάρχει μια μεγάλη διαφασική περιοχή μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων. Όταν το τήγμα ψυχθεί, τα κράματα Cu-Fe , κρυσταλλώνονται και σχηματίζουν μια ευμεγέθη δενδριτική μορφή αποτελούμενη από την μήτρα του χαλκού «FCC matrix» και δενδρίτες α-σιδήρου «α-Fe dendrites» (19). Η δομή ενός κράματος Cu-Fe εξαρτάται από το μέσο ποσοστό Cu/Fe. Αν ποσοστό του χαλκού είναι αυξημένο «Cu rich» , τότε το πλέγμα του θα είναι FCC , ενώ αν το ποσοστό του σιδήρου είναι αυξημένο «Fe rich» θα είναι BCC. Στην περίπτωση όπου ο σίδηρος κυμαίνεται σε ποσοστά 60-80% , το κράμα θα είναι διαφασικό (FCC + BCC). Η παράμετρος πλέγματος της γ

δομής του στερεού διαλύματος είναι ελαφρώς πιο εκτεταμένη με τον απόψιο χαλκό μολονότι το μέγεθος των ατόμων του α-Fe είναι ελαφρώς μικρότερο από του χαλκού (20) (21).



Σχήμα 3: Διμερές διάγραμμα φάσης Cu-Fe (20)

Το σύστημα Cu-Fe-P παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού κόστους του σιδήρου συγκριτικά με άλλα στοιχεία που μπορούν να το αντικαταστήσουν. Η βιβλιογραφική έρευνα έχει δείξει ότι υπάρχει δυνατότητα για υψηλή αντοχή των κραμάτων Cu-Fe-P τα οποία έχουν υποστεί διέλαση και οι πιο πρόσφατες έρευνες τα αποκαλούν με τον όρο «in situ alloys», οι οποίες ερευνούν τεχνικές για αύξηση την αντοχής και της θερμικής αγωγιμότητας τους. Κυρίως τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από 15% και 0,1% Mg με ιδιότητες του ύψους των 1080 MPa μέτρο ελαστικότητας και 56% IACS ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο σίδηρος στον χαλκό κατέχει έναν μεγάλο συντελεστή μείωσης της αντίστασης (9,2 $\mu\Omega$ cm/wt% Fe) και για αυτόν τον λόγο είναι σημαντικό να αφαιρείται από τη μορφή του στερεού διαλύματος (22).



Σχήμα 4: Ισοθερμικοί τομείς για 1000° και 700° C αντίστοιχα για το κραματικό σύστημα Cu-Fe-P (56)

Τα κράματα Cu-Fe-P κατέχουν μέτριες μηχανικές ιδιότητες όπως είναι 90° κόπωση κάμψης , 90° κάμψη μορφοποίησης , αντίσταση στη διάβρωση , επιδεκτικότητα συγκόλλησης. Ο σίδηρος είναι πιο φτηνός σε σύγκριση με τα στοιχεία όπως το νικέλιο (Ni) , χρώμιο (Cr) κτλ. Το κράμα C19400 (Cu-2,3Fe-0,03P) λοιπόν είναι ένα επιτυχημένο μέτριας αντοχής και υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας κράμα χαλκού με γενικά στοιχεία της τάξης του ~60% IACS σε αγωγιμότητα, HV 150 στη σκληρότητα και 500 MPa στο μέτρο ελαστικότητας. Μερική ή καθόλου σκλήρυνση με γήρανση μπορεί να εντοπιστεί στο ψυχρά κατεργασμένο κράμα Cu-Fe-P. Μικρές προσθήκες φωσφόρου (P) σχηματίζει σωματίδια Fe₃P τα οποία θεωρείται ότι συνδέονται με το γεγονός της πυρηνοποίησης στην ανακρυστάλλωση. (24), (39).

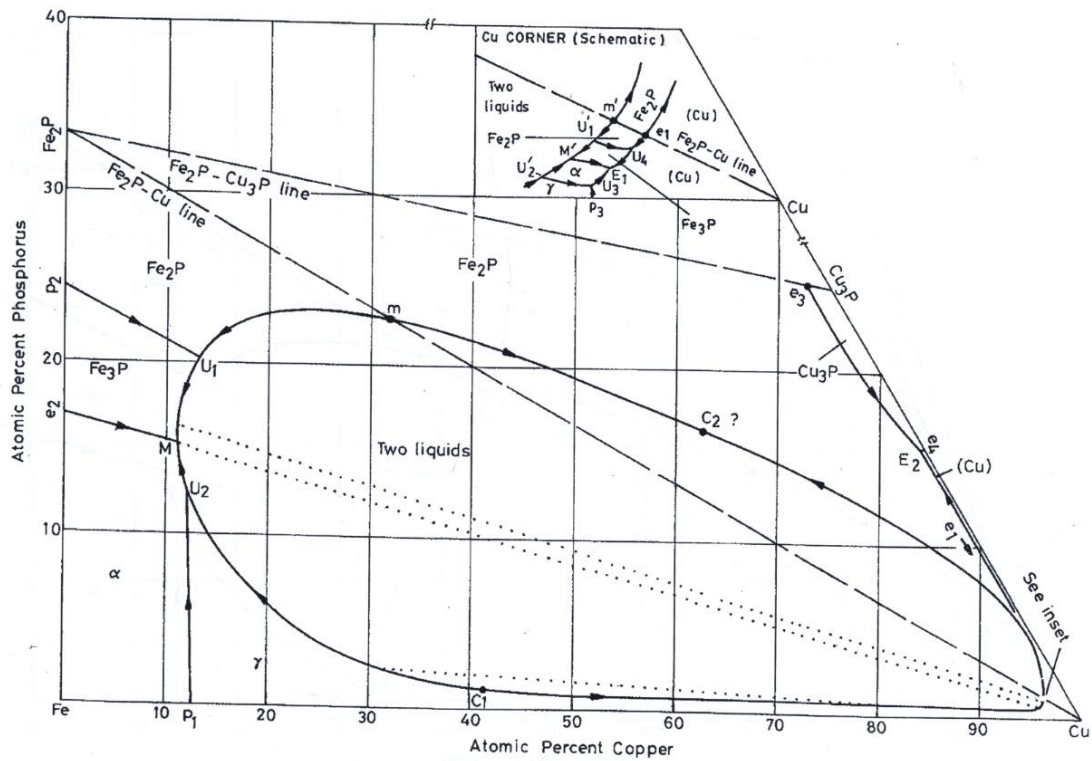


Fig. 11.3a Cu-Fe-P Liquidus Projection in Atomic Percent

Σχήμα 5: Τριμερές διάγραμμα Cu-Fe-P(56)

1.5. Όριο διαλυτότητας

Πολλά κραματικά συστήματα έχουν μια ορισμένη θερμοκρασία, στην οποία ένα ποσοστό ατόμων που μπορεί να διαλυθεί, είναι το μέγιστο δυνατό, ώστε να δημιουργηθεί ένα στερεό διάλυμα. Τούτο ορίζεται ως όριο διαλυτότητας. Ομογενές ονομάζεται ένα σύστημα κραματικό σύστημα, που αποτελείται, από μία μόνο φάση και ετερογενές, εκείνο που αποτελείται από περισσότερες. Όπως είναι φυσικό τα περισσότερα συστήματα είναι ετερογενή. Οι φάσεις αλληλεπιδρούν η μια με την άλλη και συγκροτούν ένα πολυφασικό σύστημα (1).

Το σύστημα που συναντάται για το κράμα σύστασης Cu-Fe-P, είναι ομογενές, αφού ο σίδηρος έχει μικρή διαλυτότητα στο χαλκό. Από το διάγραμμα φάσεων φαίνεται ότι το ποσοστό του σιδήρου που μπορεί να διαλυθεί στη μήτρα του χαλκού είναι περίπου 4%, όταν αυτή βρίσκεται στη θερμοκρασία τήξης, ενώ έχει 0% στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς κατά την στερεοποίηση του κράματος με χαμηλό ποσοστό σε σίδηρο, αντί για την ολική δημιουργία στερεού διαλύματος, παρουσιάζεται ένα άλλο φαινόμενο που καλείται κατακρήμνιση. Η κατακρήμνιση του σιδήρου στο χαλκό παρουσιάζει αρκετό ενδιαφέρον,

αφού έχει αποδειχθεί ότι με ταχύτατη απόψυξη, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μετασταθής FCC δομή σιδήρου (ωστενιτικά κατακρημνίσματα) που ενδέχεται να μετασχηματιστεί σε BCC (φερριτικά κατακρημνίσματα) κατά το στάδιο της θερμικής κατεργασίας λόγω επακόλουθης παραμόρφωσης (22).

I.6. Παραγωγική διαδικασία για το συγκεκριμένο υλικό

Η παραγωγική διαδικασία που πραγματοποιεί η εταιρία ΧΑΛΚΟΡ Α.Ε. μέχρι το σημείο του υλικού που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη εργασία, είναι:

- Χύτευση του τηγμένου κράματος για τη δημιουργία μπιγιάτας.
- Ομογενοποίηση μπιγιάτας, μήκους περ. 700mm και διαμέτρου, περ. 300mm, στους 950-900° C, για 1,5 ώρα και προετοιμασία για διέλαση.
- Διέλαση στους 900-870° C και στη συνέχεια βαφή σε νερό με ρυθμό απόψυξης περ. 40°C/s.
- Ψυξηλασία
- Γήρανση στους 500-600°C για 2,5 ώρες

Κεφάλαιο II: Θερμικές κατεργασίες

II.1. Γενικά

Ως θερμική κατεργασία, μετάλλου ή κράματος, ορίζεται κάθε συνδυασμός θέρμανσης και απόψυξης που οδηγεί σε μεταβολή της κρυσταλλικής δομής ή και των φάσεων, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του υλικού

Λόγοι που γίνονται οι θερμικές κατεργασίες:

- Σκλήρυνση του υλικού
- Ρύθμιση της σκληρότητας σε συνδυασμό με την πλαστικότητα του μετάλλου και τη βελτίωση των υπόλοιπων μηχανικών ιδιοτήτων του
- Ελάττωση ή απαλοιφή παραμένουσών τάσεων
- Επίτευξη της κατάλληλης κρυσταλλικής δομής ή φάσης στις συνθήκες περιβάλλοντος
- Απαλλαγή από ατέλειες των κρυσταλλικών πλεγμάτων (εγκλείσματα, κοιλότητες, μετασταθείς ή διεσπαρμένες φάσεις)

Επισημαίνεται δε, ότι οι θερμικές κατεργασίες δεν επηρεάζουν μορφολογικά το υλικό από άποψη διαστάσεων ή χημικής σύστασης. Επηρεάζεται μόνο η κρυσταλλική του δομή και/ή το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή οι παράγοντες που καθορίζουν, κυρίως, τις μηχανικές ιδιότητες του τεμαχίου (9).

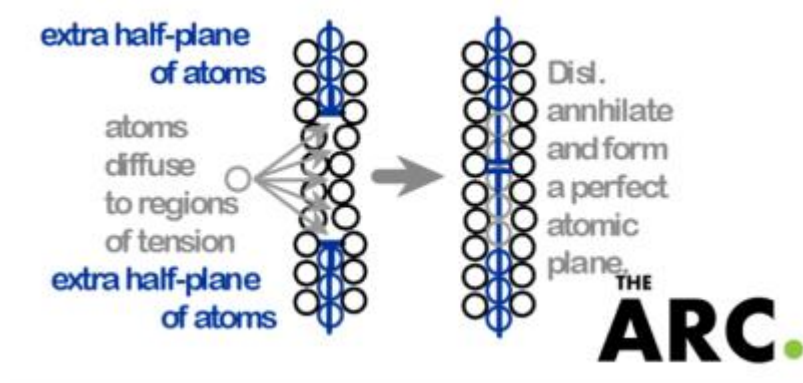
II.2. Ανόπτηση

Ορίζεται ως, η θερμική κατεργασία κατά την οποία επαναφέρονται οι αρχικές ιδιότητες ανακρυσταλλώσεως του μετάλλου. Σε αυτή τη θερμική κατεργασία, το υλικό θερμαίνεται πάνω από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης και στη συνέχεια αποψύχεται. Ο λόγος που χρησιμοποιείται δεν είναι άλλος από την ισχυροποίηση των ιδιοτήτων που δημιουργήθηκαν κατά την ψυχρή έλαση, αυξάνοντας την ελαστικότητα και διατηρώντας την περισσότερη σκληρότητα που ήδη έχει. Επειδή όμως και ο χρόνος παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας παρατηρούνται τα παρακάτω φαινόμενα (31). Λόγω της κινητικότητας των ατόμων και της διαχύσεως, τα άτομα του μετάλλου καταλαμβάνουν θέσεις χαμηλής ενέργειας δηλαδή θέσεις ευσταθούς ισορροπίας. Τούτο έχει ως αποτέλεσμα, την εξαφάνιση των εσωτερικών τάσεων και μικροτάσεων, επομένως αποκαθιστούν το μέταλλο

στις αρχικές μηχανικές του ιδιότητες. Επομένως αυξάνεται η πλαστικότητα και χαμηλώνει η σκληρότητα. Αμέσως μετά ή και συγχρόνως, τα όρια κόκκων μετακινούνται και έχουμε συναρτήσει του χρόνου μεγέθυνση των κόκκων. Το μέταλλο το διατηρούμε σε αυτή τη θερμοκρασία μέχρι να υπάρξει πλήρης αποκατάσταση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Αν συνεχιστεί, η έκθεση σε αυτή τη θερμοκρασία ακόμα και μετά την προαναφερθείσα αποκατάσταση, δύναται να υπάρξει αύξηση της μέσης διαμέτρου των κρυσταλλιτών, μετά από μετακίνηση των ορίων μέχρι και στη μέγιστη διάσταση για αυτή τη θερμοκρασία. Τότε το μέταλλο αυτό καλείται «υπεραποκατασθεθέν» με την έννοια της μέγιστης δυνατής αποκαταστάσεως της πλαστικότητας και η πλαστικότητα του υλικού. Διακρίνεται σε δύο είδη (10).

1. Αποκατάσταση

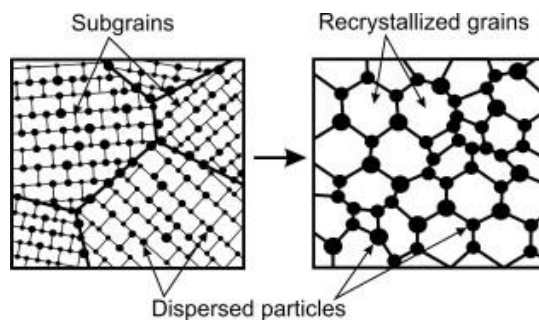
Κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης κάποια από την αποθηκευμένη ενέργεια, μετριάζεται μέσω απαλλαγής από διαταραχές και εσωτερικές τάσεις. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει μεγαλύτερη διαλυτότητα σωματιδίων στο πλέγμα του υλικού. Για να γίνει καλύτερα κατανοητό παρατίθεται η παρακάτω εικόνα (31). Η διαδικασία της αποκατάστασης είναι μια ομογενής διαδικασία σε μακροσκοπικό επίπεδο. Μάλιστα δεν είναι εμφανής πολλές φορές στο οπτικό μικροσκόπιο. Ο ρυθμός αποκατάστασής, ενός υλικού, είναι μεγάλος κατά την εκκίνησή της διαδικασίας, ενώ μειώνεται με την πάροδο του χρόνου (55).



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποκατάστασης της μικροδομής ενός μεταλλικού υλικού. (31)

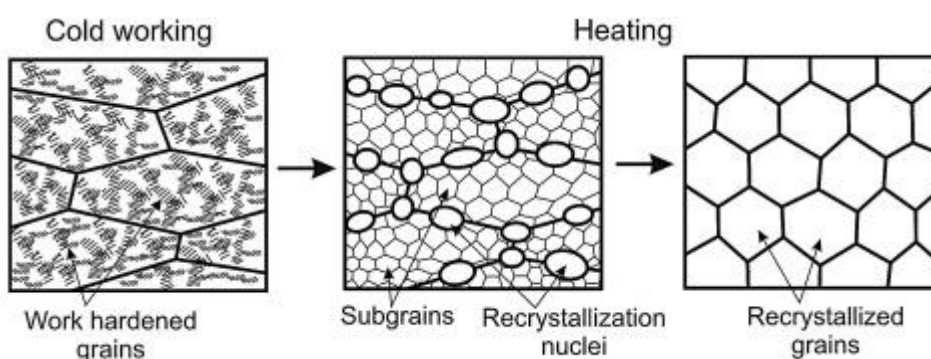
2. Ανακρυστάλλωση

Το μέταλλο μετά την κατεργασία εν ψυχρώ και μέχρι το βαθμό ενδοτραχύνσεως, υποβάλλεται σε θερμοκρασία $t = t_a + \tau$, όπου t_a η θερμοκρασία ανακρυσταλλώσεως. Σε αυτή τη θερμοκρασία το μέταλλο παραμένει για χρόνο x . Τότε παρατηρούμε το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης το οποίο έχει ως εξής:



Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση ανακρυστάλλωσης ελεγχόμενη από ενδοτραχυμένα σωματίδια (12)

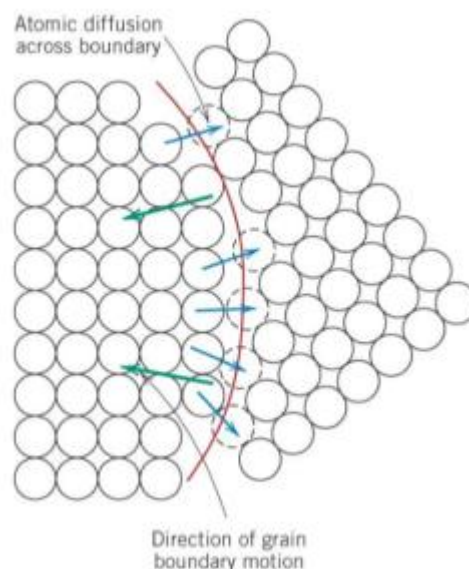
Το μέταλλο μετά την εν ψυχρώ κατεργασία αποτελείται από κόκκους, οι οποίοι σχηματίζουν στο σύνολο τους μια συγκεκριμένη «μικρογραφική μορφή» κόκκων, η οποία γίνεται να φανεί και με οπτικό μικροσκόπιο. Βλέπουμε ότι κατά τη θέρμανση, στη θερμοκρασία t , στα όρια κυρίως των κόκκων αυτών, να δημιουργούνται νέοι μικροσκοπικοί κρύσταλλοι, αποκαλούμενοι «φύτρα», και αν αναπτύσσονται σε νέους κρυσταλλίτες. Αφού αναπτυχθούν δίνουν ένα νέο σύνολο κρυσταλλιτών, με νέα όρια κόκκων, το οποίο σύνολο είναι ανεξάρτητο του παλιού. Οι νέοι αυτοί κρυσταλλίτες είναι μονοκρύσταλλοι σε αυτή την κρυσταλλική δομή όπως και οι παλιοί αλλά όμως είναι τελείως απαλλαγμένοι από εσωτερικές τάσεις και από ενδοτράχυνση. Το μέταλλο έχει τις παλιές του μηχανικές ιδιότητες πλαστικότητας και κανονική σκληρότητα (10). Η ανακρυστάλλωση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες τη δυναμική ανακρυστάλλωση και τη στατική. Η πρώτη περίπτωση αφορά σχηματισμό νέων κόκκων μέσω της επιβολής ισχυρών ρυθμών παραμόρφωσης και ισχυρών παραμορφώσεων. Η δεύτερη την έκθεση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες για παρατεταμένο χρονικό διάστημα (11). Αξιοσημείωτο δε, είναι ότι κατά τη θερμή έλαση παρατηρούνται φαινόμενα, τόσο στατικής όσο και δυναμικής ανακρυστάλλωσης (12).



Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ανακρυστάλλωσης στη μικροδομή του υλικού (12)

3. Μεγέθυνση κόκκων.

Αφού ολοκληρωθεί η ανακρυστάλλωση των κόκκων, οι νέοι κόκκοι, απαλλαγμένοι από εσωτερικές τάσεις, θα συνεχίσουν να αυξάνονται σε μέγεθος αν το μεταλλικό δείγμα αφεθεί στην υψηλή αυτή θερμοκρασία. Αποτέλεσμα αυτής της μεγέθυνσης έχει την μείωση του χώρου μεταξύ των ορίων των κόκκων, καθώς και κατά συνέπεια και της ολικής αποθηκευμένης ενέργειας του υλικού. Και όπως είναι φυσικό οι μεγαλύτεροι κόκκοι συνεχίζουν να μεγαλώνουν σε βάρος των μικρότερων (31),(32).



Σχήμα 8:Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της διαδικασίας μεγέθυνσης κόκκων στη μικροδομή του υλικού (31)

II.3 Μηχανισμοί σκλήρυνσης του κράματος

Η πολυκρυσταλλικότητα, η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου στους μετασχηματισμούς, στη μορφολογία και στη δομή της ύλης σε στερεά κατάσταση, μας δίνουν τη δυνατότητα να επεμβούμε στις μηχανικές ιδιότητες άρα και στη σκληρότητα, ενός μεταλλικού υλικού. Κυριότερες τεχνικές αύξησης της σκληρότητας, ονομαστικά, είναι:

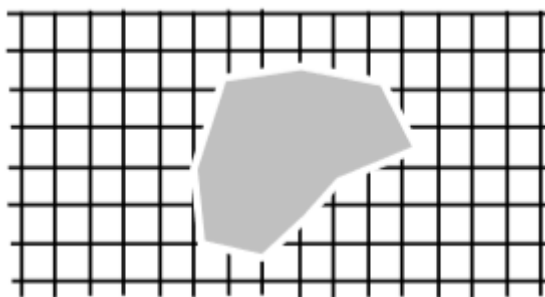
1. Δημιουργία στερεού διαλύματος.
2. Σκλήρυνση με κατακρήμνιση μεσομεταλλικών ενώσεων.
3. Με εκλέπτυνση (ελάττωση του μεγέθους) των κόκκων.
4. Μέσω μετασχηματισμών φάσεως (π.χ. μαρτενσιτικών μετασχηματισμών, σε όσα κράματα μπορεί να λάβει χώρα).
5. Σκλήρυνση με ενδοτράχυνση (work hardening – dislocation hardening) (16).

II.3.1. Σκλήρυνση με κατακρήμνιση

Σκλήρυνση με κατακρήμνιση καλείται η ισχυροποίηση ενός κράματος που προέρχεται από την καθίζηση μιας λεπτοδιαμερισμένης δεύτερης φάσης σε ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα **(9)**. Η εμφάνιση μικρών και ομοιόμορφα διασκορπισμένων φάσεων ή μεσομεταλλικών ενώσεων εντός της μητρικής φάσης του μετάλλου αυξάνει τη σκληρότητα των κραμάτων. Η κατακρήμνιση, αυτή, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με φυσικό τρόπο, είτε μετά από τις κατάλληλες θερμικές κατεργασίες. Τα σωματίδια που δημιουργούνται ονομάζονται κατακρημνίσματα. **(16)** Μερικά κράματα σκληραίνονται με κατακρήμνιση σωματιδίων δευτερογενούς φάσης. Ο λόγος που πραγματοποιείται αυτό είναι γιατί μία ισομερής κατανομή των σωματιδίων αυτών ανάμεσα στους κόκκους του υλικού είναι ικανή να λειτουργήσει ως εμπόδιο εξάπλωσης διαταραχών. Τα σωματίδια, όμως, αυτά συνήθως είναι μικρότερα από 100nm, συνεπώς αδύνατο να φανούν σε οπτικό μικροσκόπιο και ίσως και από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, παρά μόνο με TEM **(38)**.

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει γήρανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περ. 400-500°C) με αποτέλεσμα να υπάρχουν κατακρημνίσματα σιδήρου στη μήτρα του χαλκού, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αυξημένη αντοχή και σκληρότητα. Ο αριθμός των σωματιδίων γ-σιδήρου που κατακρημνίζονται από το στερεό διάλυμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία του στερεού διαλύματος και από την ποσότητα του φωσφόρου. Ο ρυθμός δημιουργίας πυρήνων γ-σιδήρου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος και την ποσότητα του φωσφόρου έως 0.008%. Η αύξηση πάνω από 0,012% μειώνει το ρυθμό δημιουργίας πυρήνων και προκαλεί το κατακρήμνισμα Fe₃P. Η αλλαγή της σκληρότητας κατά τη διαδικασία της κατακρήμνισης μειώνεται με μια αύξηση της θερμοκρασίας και τον περιεχόμενο φώσφορο να βρίσκεται σε ποσοστό 0.008%. θεωρείται ότι προκαλείται από την αύξηση του αριθμού των κατακρημνισμάτων, μείωση της σκληρότητας. Φαίνεται ότι από τη διαφοροποίηση στην ανακρυστάλλωση με αλλαγές στη θερμοκρασία και το ποσοστό του περιέχοντος φωσφόρου επηρεάζεται από το σχηματισμό συμπλεγμάτων. Πρέπει να προσέξουμε όμως διότι η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει οξείδωση του κράματος του χαλκού και αύξηση του πάχους του στρώματος του οξειδίου κατά συνέπεια **(3)**. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στο χρωμιούχο χαλκό (0,6-1%). Αυτό το κράμα μπορεί να σκληρυνθεί μέσω της γήρανσης. Η διαδικασία είναι υπερβαφή από τους 1000°C, επαναφορά στους 465°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 4 ώρες. Το τελικώς επεξεργασμένο κράμα διακατέχεται από αγωγιμότητα της τάξεως του 80% της αρχικής αγωγιμότητας του χαλκού. Επίσης η αντοχή του διατηρείται ακέραιη έως τους 350°C= **(4)**.

Για τη δημιουργία κατακρημνισμάτων φαίνεται, από τη βιβλιογραφία, (28) ότι η δημιουργία σωματιδίων δευτερογενών φάσεων, αυξάνει, για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως μία λογαριθμική συνάρτηση. Αυτό σημαίνει ότι μέχρι ένα συγκεκριμένο χρονικό σημείο, η αύξηση κατακρημνισμάτων θα είναι ραγδαία, ενώ μετά από αυτό, ο ρυθμός ανάπτυξης τους θα μειωθεί δραματικά. Τα κατακρημνίσματα είναι δυνατόν να αυξήσουν την αντοχή και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του κράματος, τα οποία είναι επιθυμητά αποτελέσματα (36, 37). Η υψηλή, σχετικά, διαλυτότητα του σιδήρου στο χαλκό, σε υψηλές θερμοκρασίες και η χαμηλή κινητική των κατακρημνισμάτων σιδήρου σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιορίζουν την κατακρήμιση του σιδήρου από το πλέγμα του χαλκού, κρατώντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε χαμηλά επίπεδα. Όταν τα άτομα του σιδήρου φύγουν από το πλέγμα, οι διαταραχές εξαφανίζονται, συνεπώς με την κατακρήμιση αυτού του σιδήρου η αγωγιμότητα αυξάνει (35), (38).

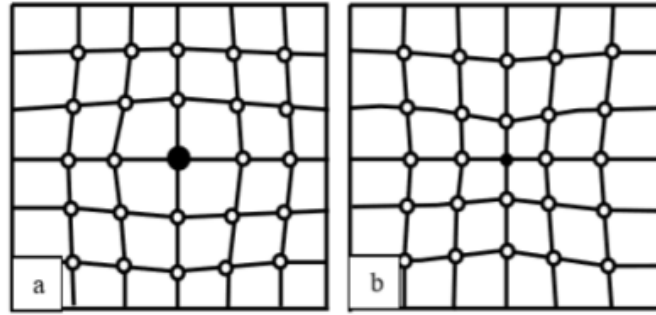


Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση κατακρημνίσματος στο πλέγμα του χαλκού(38)

Τα κατακρημνίσματα όμως αυξάνουν και την αντοχή του υλικού και επηρεάζουν τη σκληρότητα του. Για το λόγο αυτό τέτοιου είδους κράματα λέγεται ότι σκληραίνονται μέσω κατακρήμισης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει και το CuFe2P (C19400), σύμφωνα με τη θεωρία (38).

II.3.2. Σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος

Το πλέγμα του χαλκού είναι ικανό να απορροφήσει μία ποσότητα ατόμων άλλων μετάλλων. Τα άτομα αυτά λαμβάνουν θέση, ανάμεσα στα άτομα του χαλκού που υπάρχουν στο πλέγμα. Αυτό καλείται στερεό διάλυμα. Αν τα άτομα του χαλκού είναι μικρότερα από τα άτομα του διαλυμένου μετάλλου, τότε στα άτομα του χαλκού στη «γειτονιά» του ατόμου του νέου μετάλλου δημιουργείται μια διαταραχή που τα αναγκάζει να διασταλούν. Αν τα άτομα του προστιθέμενου μετάλλου είναι μικρότερα, από του χαλκού, η διαταραχή που προκαλείται, τα αναγκάζει να συσταλούν. Η αντίσταση όμως του μετάλλου στην παραμόρφωση έχει αυξηθεί, δηλαδή το υλικό έγινε σκληρότερο (38).



Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση στερεού διαλύματος. α) Άτομα με μεγαλύτερο μέγεθος, β) άτομα με μικρότερο μέγεθος από εκείνα της μήτρας. (38)

II.4 Ομογενοποίηση

Ως ομογενοποίηση καλείται η διαδικασία κατά την οποία το κράμα θερμαίνεται με στόχο την ομοιόμορφη διάλυση των κραματικών στοιχείων στη μητρική φάση, στην προκειμένη περίπτωση, του χαλκού. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται μετασχηματισμός της μικροδομής του κράματος. Έτσι δημιουργείται ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα έτοιμο προς γήρανση.

Βασικότεροι παράγοντες που συντελούν στη διαδικασία της ομογενοποίησης είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης συνδέεται με το ρυθμό διάχυσης των κραματικών στοιχείων. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, θεωρητικά, το διάλυμα γίνεται πιο ομογενές, αφού τα κραματικά στοιχεία αποκτούν ενέργεια ικανή να τα ανακατανεύσει στο υλικό. Ο άλλος παράγοντας είναι, προφανώς ο χρόνος. Η δημιουργία ενός ομογενούς στερεού διαλύματος, απαιτεί ο χρόνος να είναι αρκετός, ούτως ώστε τα κραματικά στοιχεία να διαχυθούν πλήρως σε ολόκληρη τη μάζα του μητρικού υλικού (40).

II.5 Γήρανση

Η διαδικασία της γήρανσης ενός μετάλλου χωρίζεται σε δύο είδη. Τη φυσική και την τεχνητή. Πολλά από τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για διάφορων ειδών κατασκευές είναι φυσιολογικό να «μεταμορφωθούν» με το πέρασμα του χρόνου. Όσο οι φυσικές συνθήκες του περιβάλλοντος αλληλεπιδρούν με μια μεταλλική επιφάνεια αλλάζει το χρώμα της και η υφή της. Η αλλαγή αυτή δεν είναι τίποτα άλλο από το σχηματισμό ενός οξειδίου, διαφορετικό για κάθε μέταλλο ή κράμα. Αυτό καλείται φυσική γήρανση (34). Αυτό που θα μας απασχολήσει όμως στην παρούσα εργασία ονομάζεται τεχνητή γήρανση. Αυτή είναι η διαδικασία έκθεσης ενός μεταλλικού υλικού σε μια θερμοκρασία, κατά την οποία αλλάζουν οι ιδιότητες του. Η διαδικασία μπορεί να γίνει, είτε μέσω θερμικής κατεργασίας, είτε μέσω ψυχρηλασίας. Η

αλλαγή στις ιδιότητες του υλικού οφείλεται κυρίως σε κάποια αλλαγή φάσης εντός της μικροδομής του υλικού από τα υπάρχοντα κραματικά στοιχεία, η επονομαζόμενη κατακρήμνιση (15). Η θερμική κατεργασία της γήρανσης όχι μόνο βοηθά στο να καλυτερεύσουν οι ήδη υπάρχουσες, μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων αλλά και να αποκτήσουν και άλλες χρήσιμες ιδιότητες. Γενικά η γήρανση τείνει να εξομαλύνει τυχούσες ασταθείς φάσεις που είχαν προκύψει από προηγούμενη κατεργασία (33).

II.6 Διαλυτοποίηση

Η θερμική κατεργασία που το υλικό θερμαίνεται, εντός μονοφασικής περιοχής, με σκοπό να επιτευχθεί ολική ή μερική διαλυτοποίηση των επί μέρους φάσεων, η οποία πραγματοποιείται ύστερα από θερμομηχανικές κατεργασίες, ορίζεται ως διαλυτοποίηση. Διαχωρίζεται από εκείνη της ομογενοποίησης, αφού η ομογενοποίηση αναφέρεται σε φάσεις που παράγονται κατά τη χύτευση, ενώ η διαλυτοποίηση σε φάσεις που παράγονται σε λοιπές θερμομηχανικές κατεργασίες. Η μεγέθυνση κόκκων συνήθως συνοδεύει, τη συγκεκριμένη κατεργασία, καθώς πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, το οποίο επηρεάζει άμεσα τις μηχανικές ιδιότητες. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει η παρατήρηση, ότι σε περιπτώσεις ενδοτράχυνσης της μικροδομής εμφανίζονται φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Η διαλυτοποίηση γενικά ως κατεργασία προηγείται της γήρανσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης εντός του εργαστηριακού χώρου, αφού είχε πραγματοποιηθεί κατά τη διαδικασία παραγωγής (59).

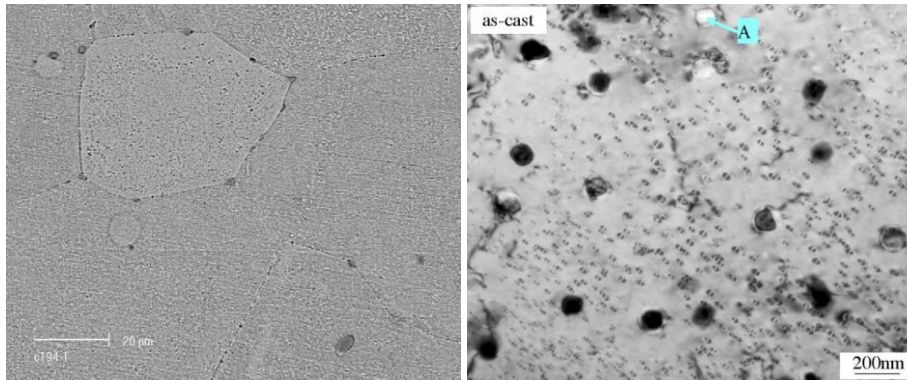
II.2. Αξιοσημείωτες αναφορές

Βασικότερος στόχος στο σχεδιασμό κραμάτων χαλκού Cu-Fe-P, για εφαρμογή τους σε εναλλάκτες θερμότητας, είναι η μικροκραμάτωση τους με χαμηλά ποσοστά στοιχείων. Πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν διάφορες μεθόδους, για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και γενικότερα των χαρακτηριστικών του υλικού. Εκτενείς έρευνες διεξήχθησαν, για να ερευνηθεί η επίδραση διαφόρων προσθηκών, στο συγκεκριμένο κράμα, όπως νικέλιο (Ni), πυρίτιο (Si), μαγνήσιο (Mg), μαγγάνιο (Mn). Στο ερευνητικό σύγγραμμα (46), αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της προσθήκης βηρυλλίου (B) και δημητρίου (Ce), που μπορούν να αυξήσουν την θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, επιτυγχάνοντας πιο ολοκληρωμένη γήρανση. Το κράμα Cu-Fe-Ni-P έδειξε πολύ καλά αποτελέσματα στις έρευνες (47) και (48), όσον αφορά την υψηλή αγωγιμότητα και τις καλές μηχανικές ιδιότητες

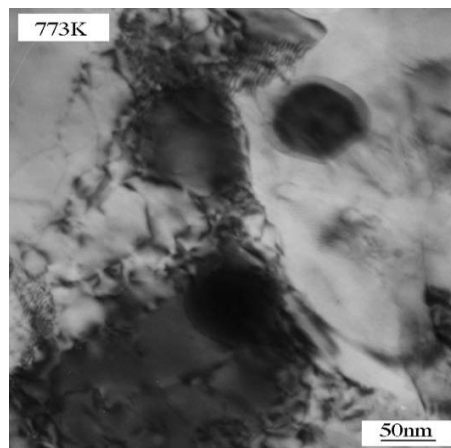
σε υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς τη χρήση προσθηκών που προέρχονται από ακριβά μέταλλα, όπως ο Ag. Η πρώτη προσέγγιση για το ποσοστό της προσθήκης των κραματικών στοιχείων στο χαλκό έγινε από τον Whelan (49) και βοήθησε πολύ στην εξέλιξη των συγκεκριμένων υλικών. Η έρευνα γύρω από τα κράματα που θα αναπλήρωναν τον DHP, δεν σταμάτησε στα κραματικά στοιχεία καθώς δεν είναι τα μοναδικά που συντελούν σημαντικά στη δημιουργία τους

Τα κράματα Cu-Fe που έχουν λιγότερο από 20% σίδηρο, το κύριο πρόβλημα που παρουσιάζουν είναι στη διαμόρφωση της μικροδομής. Η διασπορά των κατακρημνισμάτων, η άνιση κατανομή των πρωτογενών γ -Fe σωματιδίων και η πιθανή ύπαρξη εγκλεισμάτων, δυσχεράνουν τη θερμική κατεργασία και τις γενικότερες ιδιότητες του υλικού. Παράγοντες που συμβάλλουν στο παραπάνω προέρχονται από τη διαδικασία παραγωγής και όπως γίνεται αντιληπτό η βελτίωσή της θα μείωνε αυτά τα προβλήματα και θα βελτιώνε το υλικό (50). Τα κράματα Cu-Fe-P βρίσκονται στην κατηγορία των κραμάτων που σκληραίνουν μέσω κατακρήμνισης. Κατά τη διαδικασία της ομογενοποίησης, που ο σίδηρος διαλύεται στη μήτρα του χαλκού, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτό σημαίνει ότι μετά τη διαδικασία της γηράνσεως, που εμφανίζονται κατακρημνίσματα, αν ακολουθήσει κατεργασία ανόπτησης, πρέπει να γίνει κάτω από τη θερμοκρασία διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων σωματιδίων, η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την εμφάνιση των κατακρημνισμάτων (51).

Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του κράματος οφείλεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την πολύ χαμηλή διαλυτότητα που έχει ο χαλκός σε κραματικά στοιχεία όπως ο σίδηρος. Οι καλές μηχανικές ιδιότητες οφείλονται στην κατακρήμνιση και τη διασπορά των σωματιδίων, που βρίσκονται εν διαλύσει εντός της μήτρας. Κατά τη διαδικασία της γήρανσης το υπέρκορο στερεό διάλυμα διασπάται σε γ -Fe και Fe₃P σωματίδια τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα (52). Τα ενδομεταλλικά, αυτά, σωματίδια β' φάσης έχουν μέγεθος περίπου 30-80nm και 100-200nm, εβρισκόμενα στα όρια των κόκκων, αυξάνοντας την σταθερότητα της δομής και καθυστερώντας την αύξηση του μεγέθους των κόκκων έως τους 873°K (600° C). Περιμετρικά αυτών παρατηρήθηκε αυξημένη πυκνότητα διαταραχών. Οι εικόνες που ακολουθούν αποτελούν παράδειγμα αυτού (53).



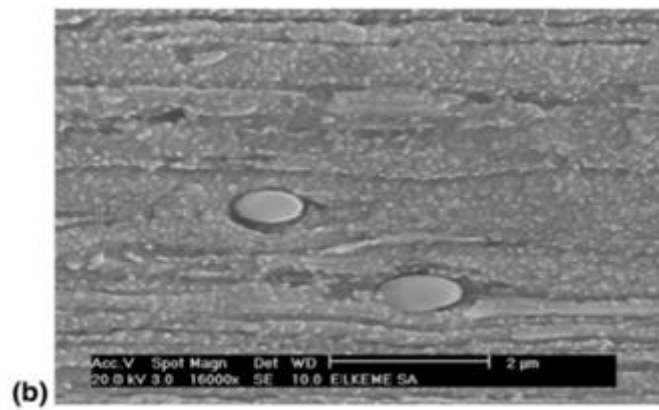
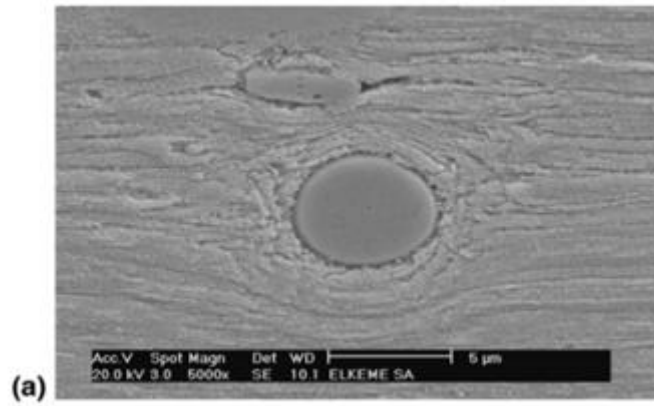
Σχήμα 11: Αριστερά: Μικροδομή χυτού Cu-Fe-P. Μεγέθυνση 20μm. Δεξιά: Σωματίδια β'φάσης χυτού αντίστοιχης σύστασης. Το σημείο A υποδηλώνει κενό που άφησε σωματίδιο Fe₃P (53)



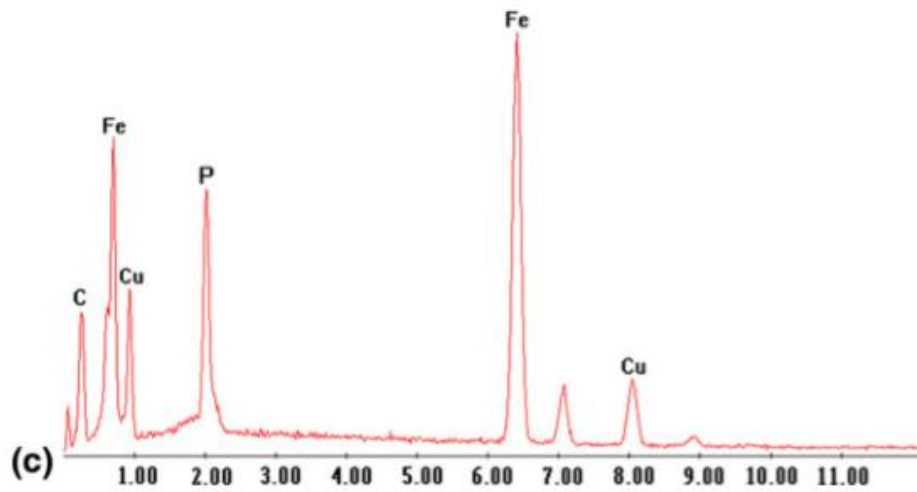
Σχήμα 12: Διαταραχές γύρω από σωματίδια Fe₃P. Μεγέθυνση 50μm. (53)

Σημαντικότερες παρατηρήσεις για το συγκεκριμένο κράμα, έγιναν από την έρευνα υπ' αριθμόν (29), όπου βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης του κράματος ξεκινά στους 640 βαθμούς και ότι μέχρι τους 720 ανακρυσταλλώνεται μερικώς, καθώς και ότι στους 740 βαθμούς ανακρυσταλλώνεται πλήρως με δεδομένο χρόνο παραμονής τα 20 λεπτά.

Τέλος η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης, για να ολοκληρωθεί και να αρχίσει διαδικασία της μεγέθυνσης κόκκων, εξαρτάται και από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης αλλά και από το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αυτή. Βέβαια για να ισχύσει αυτό πρέπει η θερμοκρασία παραμονής να ξεπερνά τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία, αν το υλικό αφηθεί για μία ώρα, ανακρυσταλλώνεται πλήρως (54).



Σχήμα13 :Εικόνα (α),(β): Σωματίδια θ' φάσης στη μήτρα του χαλκού. (29)



Σχήμα14:Η σύσταση των παραπάνω σωματιδίων. (29)

Μέρος Δεύτερο

Κεφάλαιο III: Πειραματικό

III.1. Μελετώμενο υλικό και θερμικές κατεργασίες.

Για την περάτωση των πειραματικών δοκιμών που απαιτούνται, παρελήφθησαν από την εταιρία ΧΑΛΚΟΡ Α.Ε. δείγματα κράματος χαλκού CuFe2P, με μέγεθος και χημική σύσταση όπως φαίνεται παρακάτω.

Cu	Min 97,0%
Fe	2,1-2,6%
P	0,015-0,15%
Zn	0,05-0,20%
Pb	Max 0,03%

Για να υπάρχει μέτρο σύγκρισης των αποτελεσμάτων, έγιναν μετρήσεις σε δείγμα χωρίς να έχει υποστεί θερμικές κατεργασίες, το οποίο αναφέρεται ως πρότυπο δείγμα. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε μια πρώτη θερμική κατεργασία γήρανσης, προκειμένου να δημιουργηθούν σωματίδια σε υπομικροσκοπική κλίμακα (submicron particles), δηλαδή κατακρημνίσματα. Εν συνεχεία υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία ανόπτησης- ανακρυστάλλωσης νέα δείγματα, δοκιμαστικά, προκειμένου να διαπιστωθεί ποιος είναι ο βέλτιστος συνδυασμός θερμοκρασίας και χρόνου, για τα συγκεκριμένα δείγματα. Στη συνέχεια τα δείγματα με τον μεγαλύτερο αριθμό κατακρημνισμάτων υποβλήθηκαν στη θερμική κατεργασία της ανόπτησης που επιλέχθηκε, για να μπορεί να μελετηθεί η μελέτη της τελικής μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων που προέκυψαν. Αφού έλαβαν τα παραπάνω χώρα έγινε η προσπάθεια προσέγγισης ενός νέου συνδυασμού θερμοκρασίας-χρόνου για την ανακρυστάλλωση, σε χαμηλότερη θερμοκρασία αλλά για μεγαλύτερο χρόνο προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των κατακρημνισμάτων στο ρυθμό ανακρυστάλλωσης του υλικού.

Αρχικά, επιλέχθηκαν πέντε θερμοκρασίες, 400, 450, 500, 550 και 600 βαθμοί κελσίου και τέσσερεις χρόνοι παραμονής σε κάθε μία από αυτές τις θερμοκρασίες, 30, 60, 90 και 120

λεπτά αντίστοιχα. Σε κάθε θερμοκρασία εισήχθησαν οκτώ δείγματα στο φούρνο συνεχούς ανόπτησης, για να γηρανθούν ανά δύο σε κάθε χρόνο παραμονής. Συνολικά, σε αυτή τη θερμική κατεργασία, υποβλήθηκαν σαράντα (40) δείγματα. Αφού πραγματοποιήθηκαν τα παραπάνω έπρεπε να επιλεγεί μια θερμοκρασία προς ανακρυστάλλωση της μικροδομής του υλικού. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν οι 720°C και 740 °C, ενώ ο χρόνος παραμονής και στις δύο ήταν τα 30 λεπτά. Εν τέλει επελέγη η θερμοκρασία των 740 °C με χρόνο παραμονής μισή ώρα. Σε αυτή τη θερμοκρασία εκτέθηκαν τα δείγματα που παρουσίασαν το μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων, στη μικροδομή τους για να ελεγχθεί κατά πόσο τα κατακρημνίσματα μπορούν να επιδράσουν στην ανακρυστάλλωση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη συλλογή των αποτελεσμάτων, γεννήθηκε η απορία κατά πόσο θα διαφοροποιούνταν αυτά, αν γινόταν η αντίστροφη διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, πρώτα γήρανση στους 740 °C για 30 λεπτά και στη συνέχεια γήρανση στους 450 °C για 120 λεπτά.

Αφού εξετάστηκαν τα προαναφερθέντα και έγιναν οι σχετικές παρατηρήσεις, πραγματοποιήθηκαν δύο (2) νέες θερμικές κατεργασίες. Σκοπός των νέων θερμικών κατεργασιών αποτελεί η ταυτόχρονη κατακρήμνιση σωματιδίων και ανακρυστάλλωσης του υλικού. Οι θερμικές κατεργασίες έγιναν στους 600 και 650° C, από 2,5 έως 7 ώρες και από 30 λεπτά έως 6,5 ώρες αντίστοιχα, με βήμα 30 λεπτά και οι δύο. Στη συνέχεια έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, αλλά και με τα προηγούμενα αποτελέσματα ανακρυστάλλωσης προκειμένου να εξαχθούν τα τελικά συμπεράσματα. Όλες οι θερμικές κατεργασίες έγιναν σε φούρνο συνεχούς ανόπτησης.

III.2. Μεταλλογραφική προετοιμασία

Για την επεξεργασία των δειγμάτων που προήλθαν από τη θερμική κατεργασία της γήρανσης ακολουθήθηκαν τρεις μέθοδοι συλλογής αποτελεσμάτων. Ηλεκτρική αγωγιμότητα, οπτική μικροσκοπία και μετρήσεις σκληρότητας. Η προετοιμασία των δειγμάτων, πριν τη συλλογή αποτελεσμάτων, είναι βασικό στοιχείο για την ακρίβεια των τελικών μετρήσεων και ως εκ τούτου είναι απαραίτητο να γίνει αναφορά. Η διαδικασία της μεταλλογραφικής προετοιμασίας περιλαμβάνει τον εγκιβωτισμό των δειγμάτων, τη λείανση, τη στίλβωση και την χημική προσβολή των, προς μελέτη δοκιμίων. Κατά την περάτωση του εγκιβωτισμού, τα δείγματα εισάγονται σε πλαστικά καλούπια, όπου γίνεται προσθήκη ρητίνης Struers EPOfix Resin και σκληρυντή Struers EPOfix Hardener σε αναλογία 125 ml – 14 ml αντίστοιχα. Για την πραγματοποίηση της, λείανσης, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα χαρτιά λείανσεως. 80μm,

220 μm , 500 μm και 1200 μm , σε χρόνους από ένα λεπτό για τα πιο χονδρά, μέχρι δύομιση για τα πιο λεπτά. Αφού πραγματοποιήθηκε αυτό το βήμα της προετοιμασίας, σειρά πήρε η διαδικασία της στίλβωσης για την αφαίρεση των γραμμών λείανσης στα προς εξέταση δείγματα. Οι διαμαντόπαστες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Struers DiaPro Mol B3 (3 μm), Struers Diapro NapR1 (1 μm) και Struers OP-U NonDry (0.01 μm) με τα αντίστοιχα πανιά. Η πραγματοποίησή τους, έγινε στο αυτόματο λειαντικό μηχάνημα Struers Tegramin-30, ενώ μεταξύ κάθε σταδίου στίλβωσης, τα δείγματα καθαρίζονταν με νερό σαπούνη και αιθανόλη. Κατόπιν τα δείγματα υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή με διάλυμα 5g FeCl_3 + 50ml HCl + 100 ml H_2O με εφαρμογή επί του δοκιμίου για 10 δευτερόλεπτα. Ακολουθούσε άμεση έκπλυση με νερό, αιθανόλη και στέγνωμα με ρεύμα θερμού αέρα.



Σχήμα 15: Αυτόματο λειαντικό μηχάνημα

III.3. Οπτική μικροσκοπία

Το οπτικό (μεταλλογραφικό) μικροσκόπιο καθιστά δυνατή την παρατήρηση της μικροδομής μετάλλων και κραμάτων, αφού έχει προηγηθεί η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων. Τα κύρια μέρη ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι: (α) οι φακοί που κατευθύνουν τη φωτεινή δέσμη, (β) οι μεγεθυντικοί φακοί, (γ) η τράπεζα, πάνω στην οποία τοποθετείται το προς παρατήρηση υλικό και (δ) οι διατάξεις που ρυθμίζουν την ένταση και τη συγκέντρωση του φωτός.



Σχήμα 16: Οπτικό μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Κάθε μικροσκόπιο διαθέτει δύο τύπους μεγεθυντικών φακών, τους αντικειμενικούς και τους προσοφθάλμιους. Οι πρώτοι συγκεντρώνουν το ανακλώμενο από το μεταλλικό δοκίμιο φως και συνθέτουν την εικόνα. Οι προσοφθάλμιοι βρίσκονται στο σημείο του μικροσκοπίου, απ' όπου παρατηρεί ο χρήστης και μεγεθύνουν την παραγόμενη από τον αντικειμενικό φακό εικόνα, δίνοντας τελικά την εικόνα που βλέπει ο χρήστης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται το λευκό φως. Η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου είναι

περίπου 25 μ m και το βάθος πεδίου της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους. Η μεγεθυντική του ικανότητα είναι x100 (27).

Η μεταλλογραφική εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο με ανάστροφο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Nikon Epihot 300 (x100).

III.4. Δοκιμές αγωγιμότητας

Με τις μετρήσεις αγωγιμότητας μπορούν να εξαχθούν τα πρώτα συμπεράσματα για το αποτέλεσμα της αρχικής κατεργασία. Για να είναι τα εξαχθέντα συμπεράσματα ασφαλή, λειάνθηκε μέρος του δείγματος, με πλάτος ίσο ή λίγο μεγαλύτερο από τη διάμετρο του αγωγιμόμετρου. Έτσι εξασφαλίστηκε η ακρίβεια των μετρήσεων. Σε όλα τα δείγματα που υποβλήθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας, ελήφθησαν πέντε μετρήσεις, κάθε μία από διαφορετικά σημεία του δοκιμίου. Το σχετικό εργαστηριακό όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο μετρητής αγωγιμότητας (Sigmatest D 2.0687 της Foerster). Στη συνέχεια δημιουργήθηκε τα αντίστοιχα διαγράμματα αγωγιμότητας- χρόνου παραμονής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

III.5. Μικροσκληρομετρήσεις Vickers

Μια πυραμίδα από διαμάντι με τετραγωνική βάση και γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$ πιέζεται με δύναμη P στη λειασμένη επιφάνεια του μετάλλου και δημιουργεί ένα αποτύπωμα S. Η σκληρότητα Vickers (HV ή DPN = diamond pyramid number) προκύπτει αν διαιρέσουμε το φορτίο P (kp) με την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος S (mm²) με διαγώνιο d.

$$HV = \frac{P(kp)}{S(mm^2)} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.8544 P}{d^2}$$

Η σκληρότητα Vickers είναι σταθερή μέσα σε μια μεγάλη περιοχή μεταβολής του φορτίου P, από 1 έως 120 kp, με την προϋπόθεση ότι η γωνία α της κορυφής είναι 136° . Για αυτό η μέθοδος θεωρείται σαν η πιο αντικειμενική και επιστημονική. Η δοκιμή της σκληρότητας χρησιμοποιείται συχνά σαν σύντομη και μη καταστρεπτική μέθοδος για τον προσδιορισμό του ορίου διαρροής ή ελαστικότητας. Για το λόγο αυτό η μέτρηση της σκληρότητας μπορεί να θεωρηθεί σαν μηχανική δοκιμή, προκειμένου να προβλεφθεί η συμπεριφορά ενός

μετάλλου σε μία κατασκευή που καταπονείται, προκειμένου να προβλεφθεί η μη πλαστική συμπεριφορά ενός μετάλλου σε μία διεργασία μεταλλοτεχνίας. Άρα εφόσον η μέτρηση της σκληρότητας είναι στην ουσία μέτρηση πλαστικής παραμόρφωσης είναι φανερό ότι μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις πλαστικές ιδιότητες του υλικού **(25)**. Για το συγκεκριμένο υλικό, ο προγραμματισμός του εξοπλισμού έγινε σύμφωνα με το εγχειρίδιο οδηγιών του μηχανήματος “TIME 1000 microhardness testing device”. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ορίστηκε στα 1.96N.

Για να υπάρξει στατιστική εγκυρότητα των αποτελεσμάτων η κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε 3 φορές και στην παράθεση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται ο μέσος όρος αυτών. Σημαντική σημείωση επίσης αποτελεί, ότι οι μετρήσεις που αφορούν το πρότυπο δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμικές κατεργασίες και τα δείγματα που υπεβλήθησαν σε θερμική κατεργασία ανόπτησης μόνο, έγιναν πέντε μετρήσεις σκληρότητας σε αντίστοιχες ζώνες κατά πλάτος του δείγματος. Στα υπόλοιπα δείγματα έγιναν μόνο σε δύο ζώνες. Αυτό γιατί στα



πρώτα ήταν σημαντικό να δούμε σε όλο το πάχος του σωλήνα (προφίλ) τη σκληρότητα για χαρτογράφηση του αρχικού δείγματος και στη συνέχεια επιλογή κατάλληλης θερμοκρασίας ανόπτησης. Στα υπόλοιπα δείγματα έγιναν μόνο σε δύο ζώνες μετρήσεις, οι οποίες σημειωτέον συμπίπτουν με τη ζώνη 1 και τη ζώνη 3 των προηγούμενων, γιατί στην περιοχή του κέντρου ήταν αναμενόμενο ότι θα δούμε τις μεγαλύτερες διαφορές και όχι ενδιάμεσα αυτών.

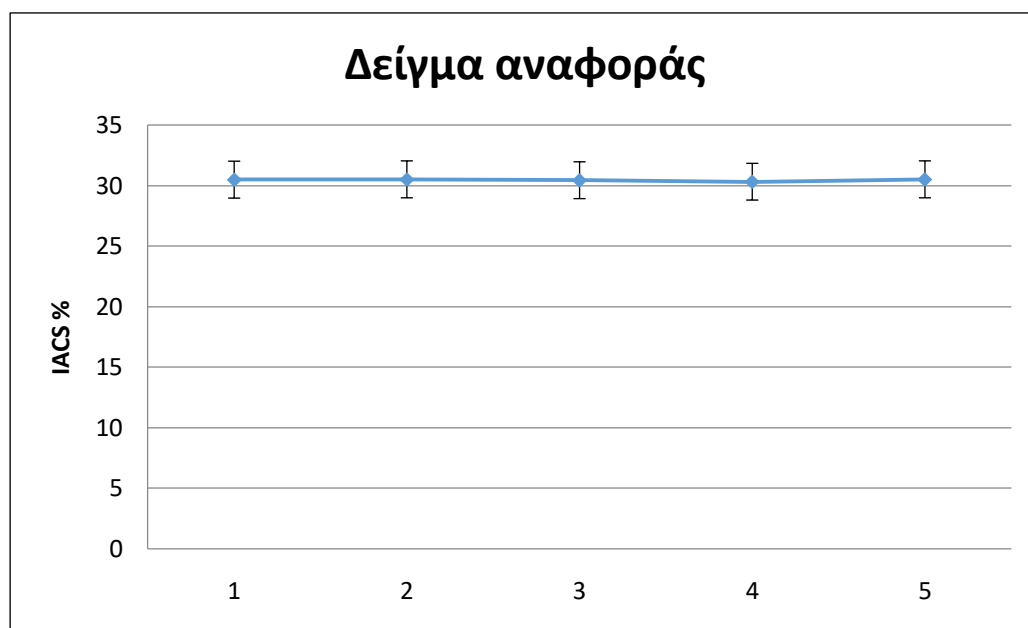
Σχήμα 17: Μικροσκληρόμετρο Vickers

Μέρος Τρίτο

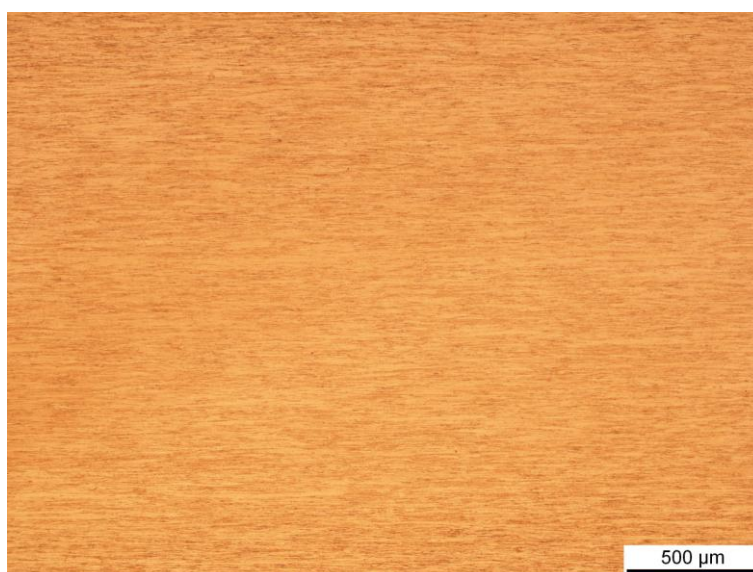
Κεφάλαιο IV: Αποτελέσματα

IV.1. Δείγμα αναφοράς

Αρχικά ως «δείγμα αναφοράς» περιγράφεται το δείγμα που δεν υπεβλήθη σε πειραματική θερμική κατεργασία. Για το δείγμα αναφοράς τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται σε αυτό το κεφάλαιο. Το δείγμα αναφοράς αποτελεί το μέτρο σύγκρισης με τα δείγματα που έχουν υποστεί θερμικές κατεργασίες. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει μια σταθερότητα σε όλη την επιφάνεια της τάξεως ~30% IACS, η μικροδομή είναι ινώδης λόγω της πρότερης έλασης που υπέστη κατά την παραγωγή και η σκληρότητα είναι σταθερή σε όλη την επιφάνεια στα 140 HV, όπως φαίνεται στα Σχήματα 18-21.



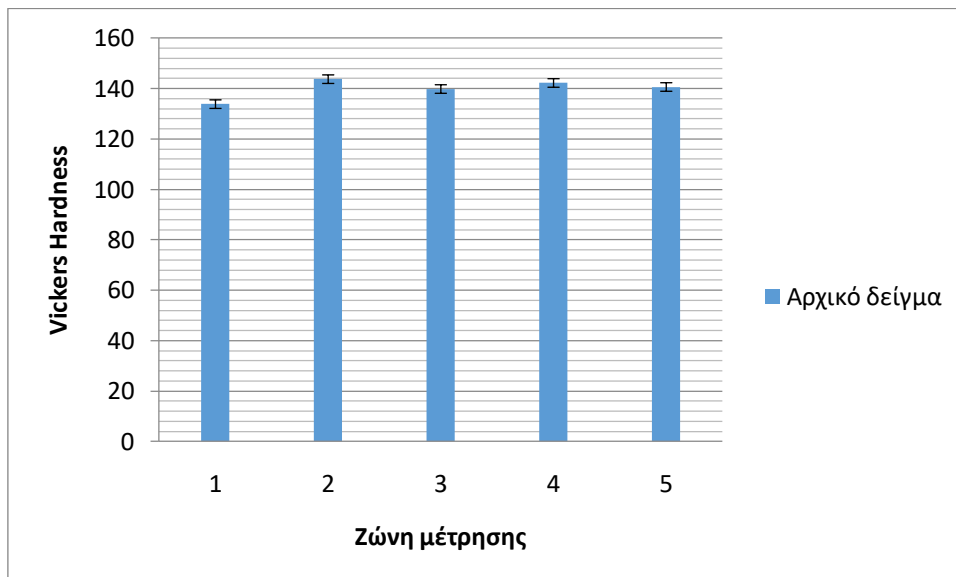
Σχήμα 18: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το δείγμα αναφοράς



Σχήμα 19: Οπτικές μικρογραφίες που έχουν υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμικές κατεργασίες. Μεγέθυνση $\times 5$, $\times 20$. Και στις δύο εικόνες φαίνονται σε όλη την επιφάνεια οι γραμμές έλασης.



Σχήμα 20: Οπτική μικρογραφία που έχουν υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμικές κατεργασίες. Μεγέθυνση $\times 100$. Στη συγκεκριμένη φωτογραφία φαίνονται πάλι οι γραμμές έλασης καθώς επίσης και ένα σωματίδιο που προϋπήρχε από τη διαδικασία παραγωγής.

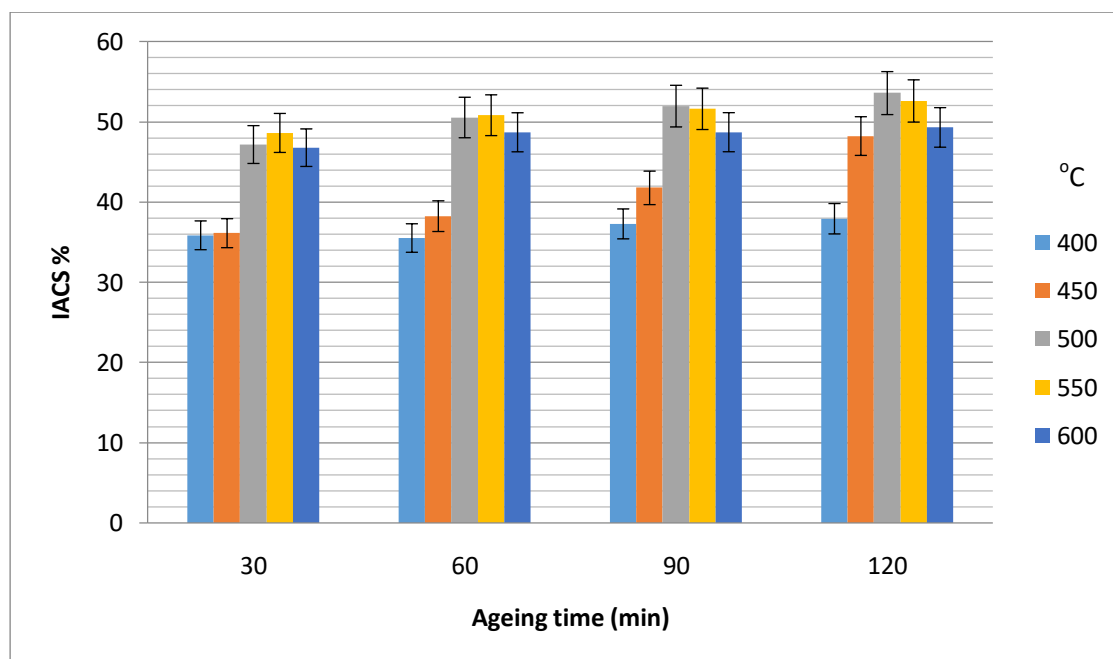


Σχήμα 21: Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων σκληρότητας για το δείγμα που δεν έχει υποβληθεί σε θερμική κατεργασία.

IV.2. Θερμικές κατεργασίες γήρανσης

IV.2.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Παρατηρείται αύξησή της σε όλες τις θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής. Η μεγαλύτερη τιμή ελήφθη από τη θερμοκρασία των 500° με χρόνο παραμονής τα 120 λεπτά. Συγκρίνοντας τις τιμές του παρακάτω διαγράμματος με το αντίστοιχο διάγραμμα (Σχήμα 18) του πρότυπου δείγματος παρατηρείται αύξηση των τιμών.

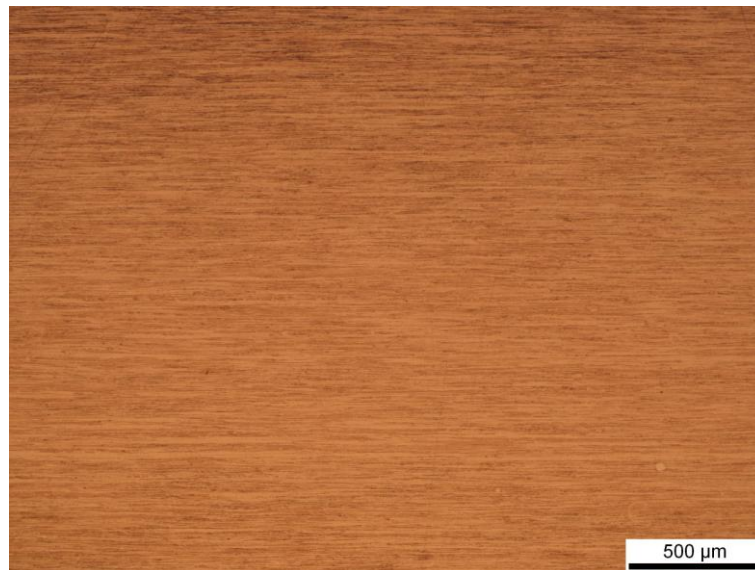


Σχήμα 22: Σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων, των μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας

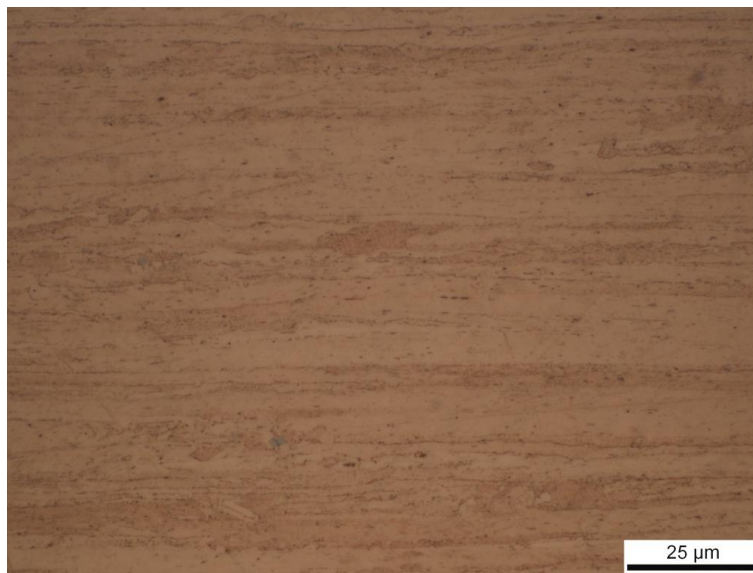
IV.2.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας

Παρατίθενται φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας από τα δείγματα που εκτέθηκαν στους 500°C για 120 λεπτά. Εκείνα παρουσίασαν και τη μεγαλύτερη τιμή στις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας (53%), χωρίς όμως να φαίνεται κάποια διαφορά στη μικροδομή σε σχέση με το «δείγμα αναφοράς» (Σχ. 19, 20). Η διαφορά στην αγωγιμότητα αποτελεί ένδειξη εμφάνισης κατακρημνισμάτων (51), τα οποία είναι μεγέθους υπομικροσκοπικής (submicron) κλίμακας, όπως επίσης δεν παρατηρείται η δημιουργία φυτρών ανακρυστάλλωσης παρά μόνο

στο δείγμα που εκτέθηκε στους 600°C για 120 λεπτά (Σχ. 25, 26), άρα η θερμοκρασία κατακρήμνισης σωματιδίων δεν υπερκαλύπτει τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης.

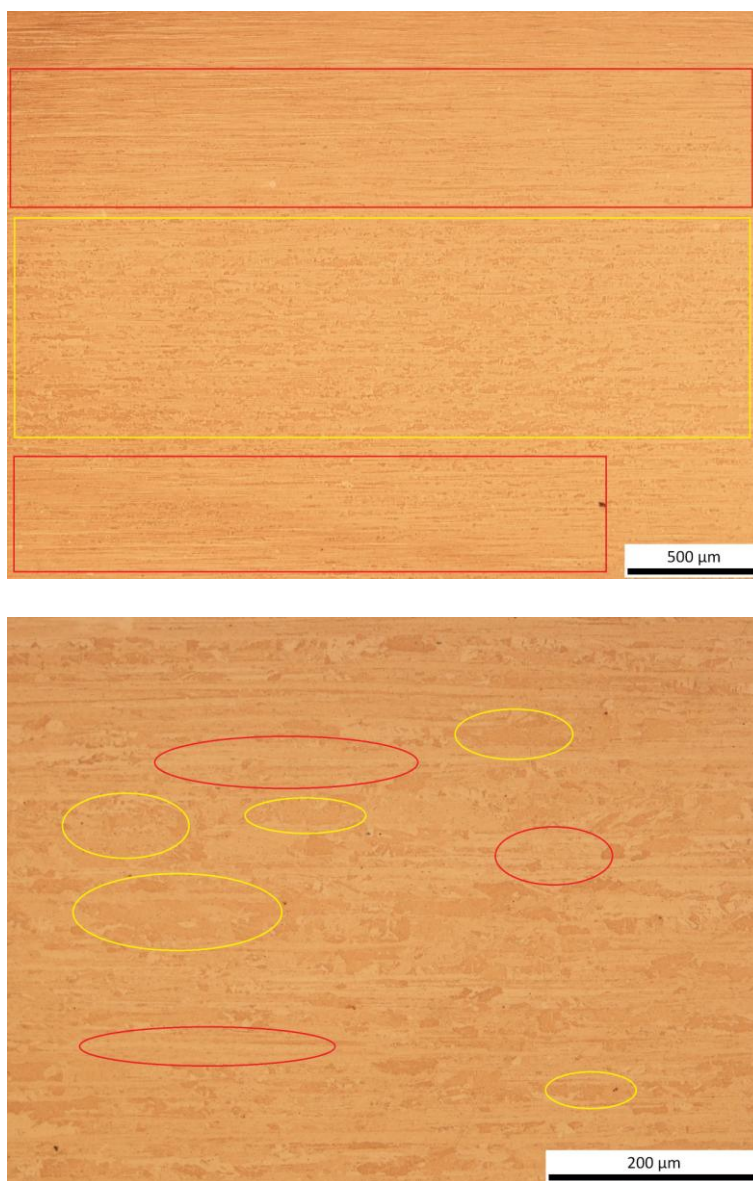


Σχήμα 23: Οπτικής μικρογραφίας που έχουν υποστεί χημική προσβολή με FeCl₃ για δείγμα που έχει εκτεθεί για 120 λεπτά στους 500 βαθμούς. Μεγένθυση x5. Η εμφανής ομοιότητα με τη μικροδομή των σχημάτων 19, 20 αποδεικνύει ότι δεν έχει γίνει εκκίνηση της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης

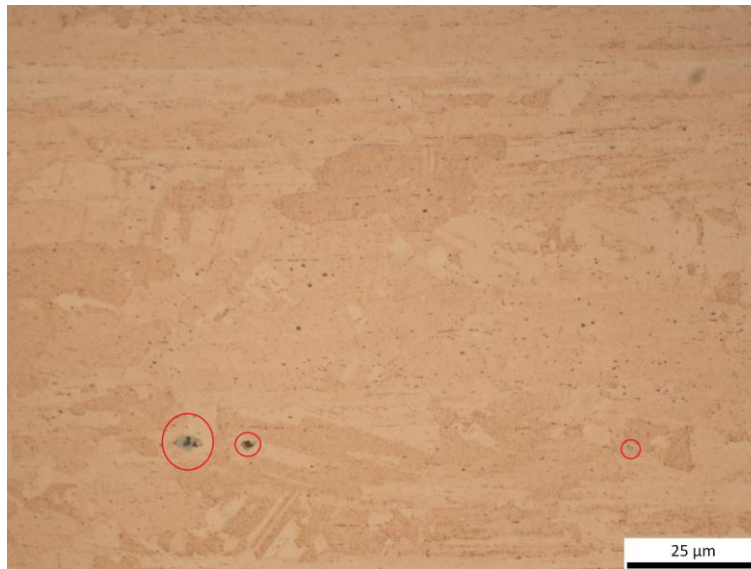


Σχήμα 24: Οπτικές μικρογραφίες που έχουν υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγμα που έχει εκτεθεί για 120 λεπτά στους 500 βαθμούς. Μεγένθυση x20, x100 αντίστοιχα. Ακόμα και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση από την προηγούμενη δεν παρατηρείται η ύπαρξη δημιουργίας φυτρών ανακρυστάλλωσης σε αυτό το συνδυασμό θερμοκρασίας $^{\circ}C$ / χρόνου(min)

Ακολουθεί η μεταλλογραφία του δείγματος που εκτέθηκε στους 600° C για 120 λεπτά, στην οποία ξεκινούν να παρατηρούνται τα πρώτα φαινόμενα ανακρυστάλλωσης.



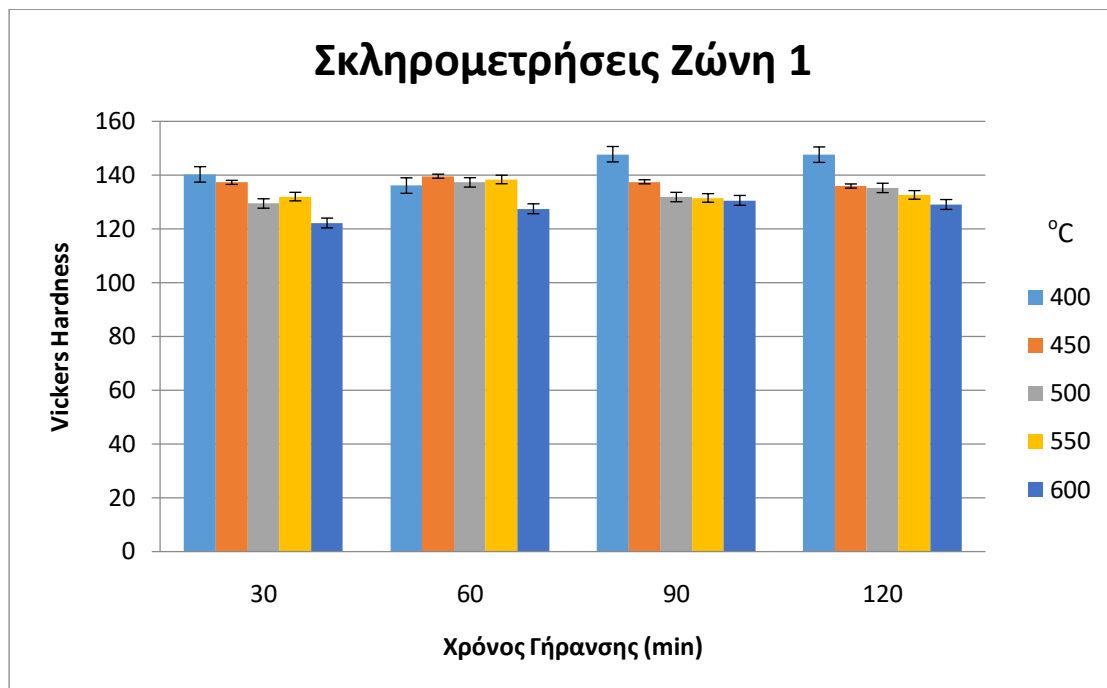
Σχήμα 25: Οπτική μικρογραφία που έχει υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγμα που υπεβλήθη στους 600 βαθμούς για 120 λεπτά. Μεγέθυνση $\times 5 \times 20$. Στην πρώτη εικόνα, σε κόκκινο πλαίσιο βρισκονται οι περιοχές που δεν έχουν επηρεαστεί καθόλου από τη διαδικασία της ανακρυστάλλωσης ενώ σε κίτρινο οι περιοχές που εμφανίζονται οι πρώτες φύτρες ανακρυστάλλωσης. Στη δεύτερη φωτογραφία με τα ίδια χρώματα παρουσιάζονται περιοχές με αντίστοιχα τα ίδια φαινόμενα σε μεγαλύτερη όμως μεγέθυνση.



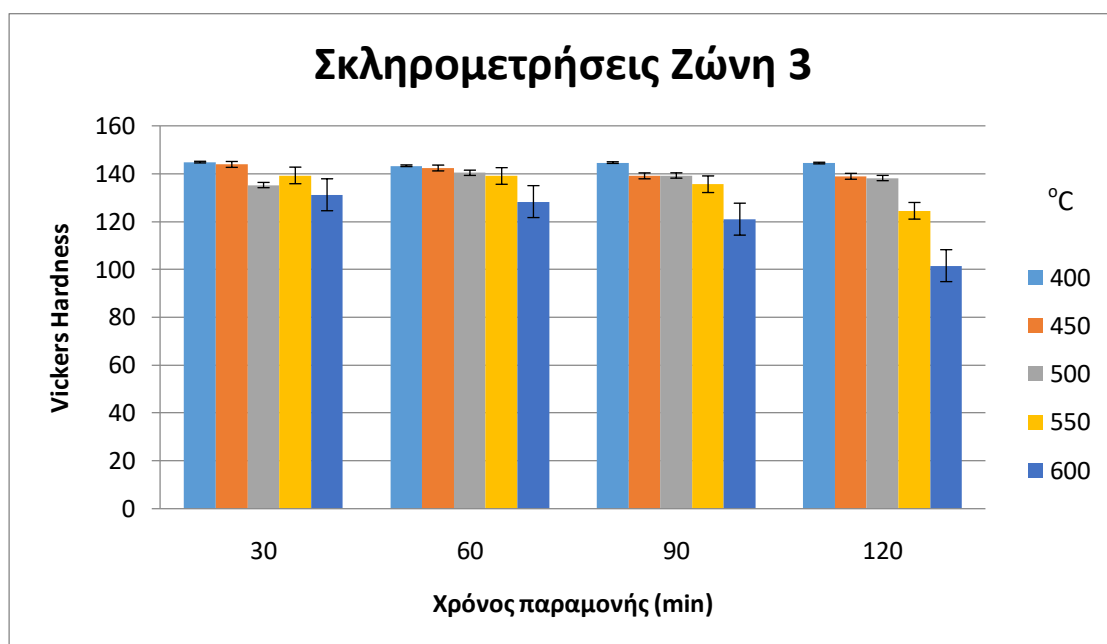
Σχήμα 26: Οπτική μικρογραφία που έχει υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγμα που υπεβλήθη στους 600 βαθμούς για 120 λεπτά. Μεγέθυνση $\times 100$. Οι κυκλωμένες περιοχές δείχνουν σωματίδια που προέρχονται από κατακρήμνιση, πιθανόν φωσφίδια σιδήρου (Fe_3P), μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνα που δημιουργήθηκαν κατά την πειραματική θερμική κατεργασία της γήρανσης, τα οποία προέρχονται από την διαδικασία παραγωγής του σωλήνα.

IV.2.3. Μετρήσεις σκληρότητας

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η σκληρότητα των δειγμάτων σε δύο ζώνες, μια στην επιφάνεια και μία στο κέντρο, μετά τη γήρανση. Όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα (Σχ. 27, 28) οι μετρήσεις της επιφάνειας (Ζώνη 1) δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με τις μετρήσεις του δείγματος αναφοράς, ενώ οι μετρήσεις του κέντρου (Ζώνη 3) των δειγμάτων που εκτέθηκαν στους 600°C για 90 και 120 λεπτά, παρουσιάζουν αξιοσημείωτη πτώση της σκληρότητας σε σχέση με εκείνη του δείγματος αναφοράς (Σχήμα 21). Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι η εμφάνιση των κατακρημνισμάτων δεν συντελεί σε σκλήρυνση του κράματος εν αντιθέσει με τις βιβλιογραφικές αναφορές που κάνουν λόγο για ένα κράμα που σκληραίνει με κατακρήμνιση.



Σχήμα 27: Σχηματική απεικόνιση σκληρομετρήσεων, σε δείγματα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία γήρανσης



Σχήμα 28: Σχηματική απεικόνιση σκληρομετρήσεων, σε δείγματα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία γήρανσης

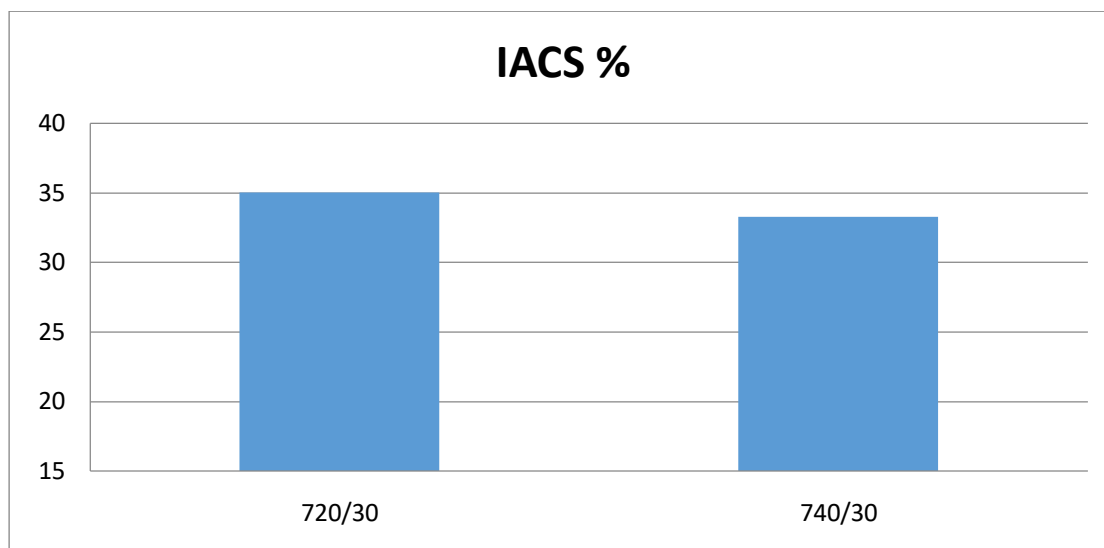
Οι θερμικές κατεργασίες των γηράνσεων πραγματοποιήθηκαν χωρίς να έχει εντός του εργαστηριακού χώρου κάποια θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Από τη δημοσίευση (35) έχει αποδειχθεί ότι για τους χρόνους που έχουν χρησιμοποιηθεί, μόνο τα σωματίδια με υπομικροσκοπικό μέγεθος θα διαλυθούν εντός της μήτρας του χαλκού, ενώ τα μεγαλύτερα, δηλαδή εκείνα που φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο, απλά μειώνουν το μέγεθός τους. Από τα αποτελέσματα των θερμικών κατεργασιών γήρανσης δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στη

μικροδομή του υλικού, εξ' αιτίας των σωματιδίων που δημιουργήθηκαν από τη θερμική κατεργασία. Φαίνεται, όμως και από το Σχήμα 22, διαφορά της τάξης έως και 20% στην κλίμακα IACS, άρα και τη δημιουργία ικανοποιητικού αριθμού κατακρημνισμάτων. Οι βέλτιστες συνθήκες, για την κατακρήμνιση των εν λόγω σωματιδίων, είναι στους 500° C για 120 λεπτά αφού εκεί παρατηρήθηκε η μέγιστη IACS%. Ενώ παρατηρήθηκε εμφάνιση σωματιδίων, εν' τούτοις δεν παρατηρείται καμία αύξηση στη σκληρότητα (Σχήμα 27-28), πράγμα οξύμωρο για ένα κράμα που σκληραίνεται με κατακρήμνιση. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της αποκατάστασης, το οποίο ενδεχομένως να προηγήθηκε. Στο δείγμα που υποβλήθηκε σ κατεργασία στους 600° C για 120 λεπτά παρατηρήθηκαν τα πρώτα φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της σκληρότητας (Σχήμα 27-28) και σχηματισμός φυτρών ανακρυστάλλωσης (Σχήμα 25-26). Ως εκ τούτου, σημαντική παρατήρηση αποτελεί ότι σε όλους του άλλους συνδυασμούς θερμοκρασίας-χρόνου, δεν παρατηρούνται μεταβολές στη μικροδομή.

IV.3. Θερμική κατεργασία ανακρυστάλλωσης

IV.3.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

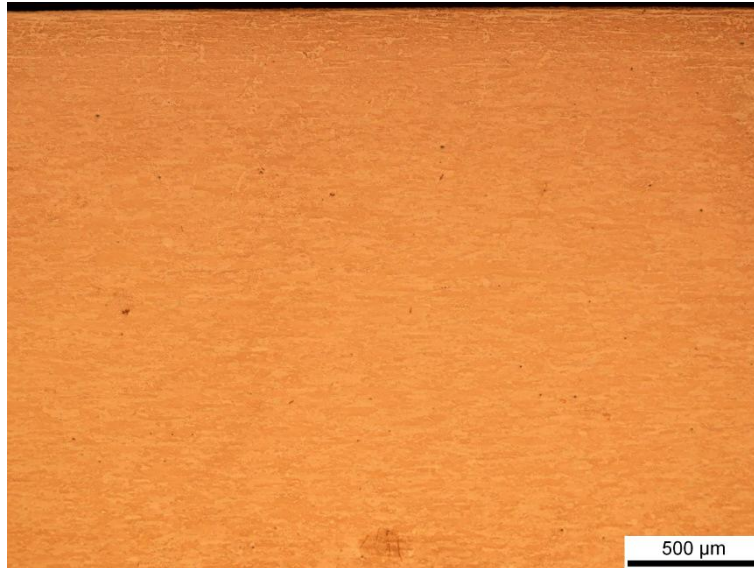
Παρατηρείται μία μικρή αύξηση στις μετρήσεις αγωγιμότητας σε σχέση με εκείνες του πρότυπου δείγματος (Σχήμα 18), η οποία υπάρχει αύξηση στα κατακρημνίσματα, αλλά οφείλεται στη μείωση της σκληρότητας λόγω ανακρυστάλλωσης (Σχήμα 23) (60).



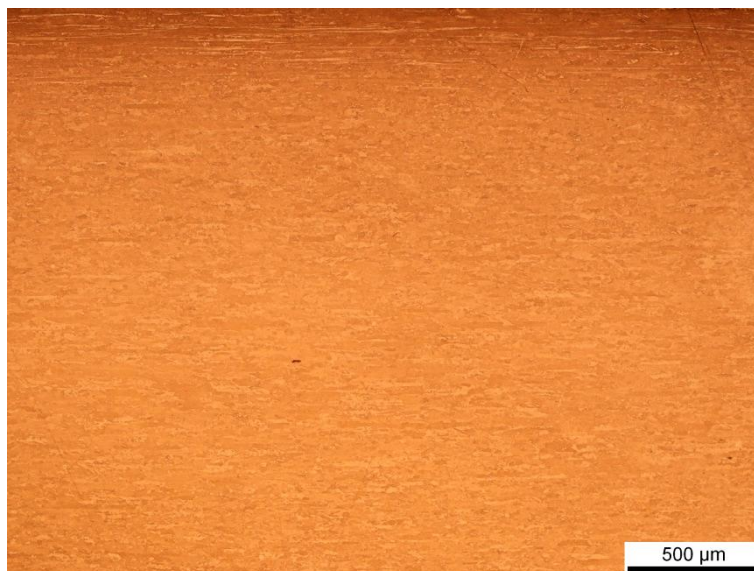
Σχήμα 29: Μετρήσεις αγωγιμότητας IACS % για τα δοκιμαστικά ανοπτημένα δείγματα. Ως «720/30» αποτυπώνεται το δείγμα που ανακρυστάλλωθηκε στους 720° C για 30 λεπτά, ενώ ως «740/30» εκείνο που ανακρυστάλλωθηκε στους 740° C για 30 λεπτά.

IV.3.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας

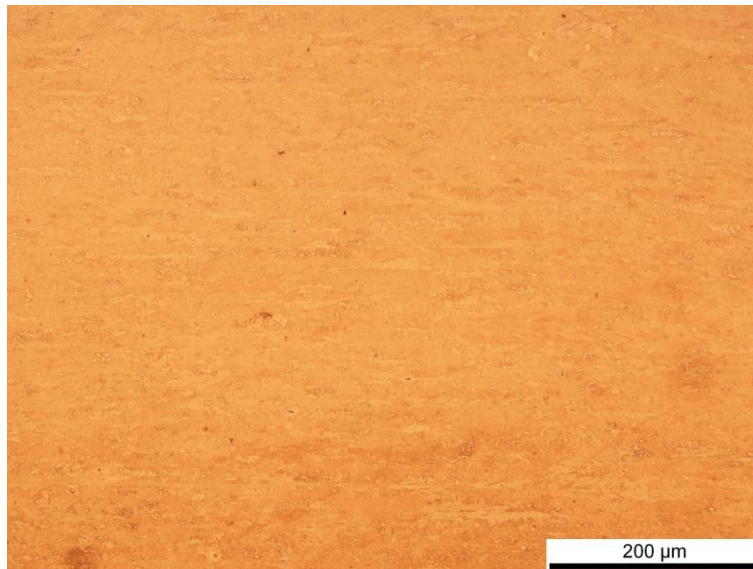
Παρακάτω στις φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου γίνεται εμφανής η διαφορά και με τις προηγούμενες φωτογραφίες (Σχήμα 23-26) και μεταξύ τους (Σχήμα 30 & 32 και Σχήμα 31 & 33). Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για δοκιμή ήταν οι 720° και 740° C για 30 λεπτά, σύμφωνα με τα δημοσιεύματα (28) , (29) για περισσότερο ολοκληρωμένη ανακρυστάλλωση του υλικού. Συγκρίνοντας τις παρακάτω φωτογραφίες φαίνεται από τη μεγέθυνση x5 (Σχήμα 30-31) ότι η ανακρυστάλλωση στους 740° C είναι πιο ολοκληρωμένη αφού οι κόκκοι είναι πιο πεπλατυσμένοι και οι γραμμές έλασης στο επίπεδο της επιφάνειας έχουν ελαττωθεί πολύ σε σχέση με την εικόνα του δείγματος που ανακρυστάλλωθηκε στους 720° C. Στη μεγέθυνση x20 γίνονται περισσότερο εμφανείς οι κόκκοι των δειγμάτων, όπου φαίνονται μεγαλύτεροι οι κόκκοι του υλικού που εκτέθηκε στους 740°C.



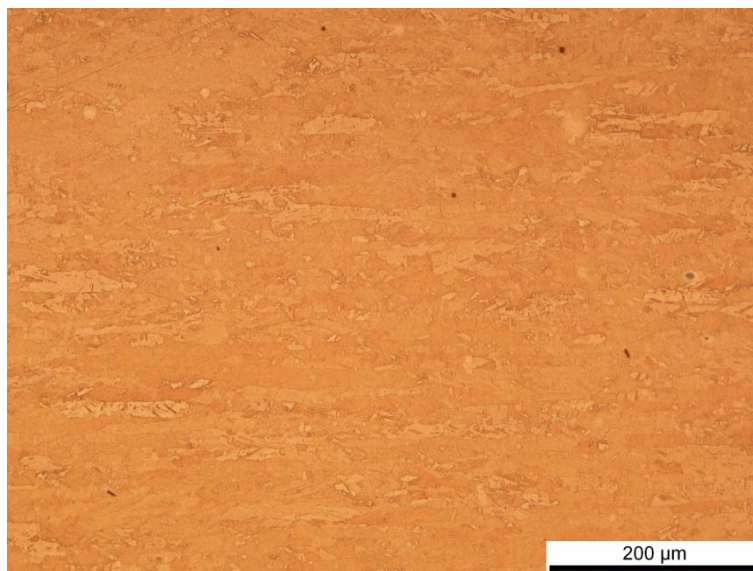
Σχήμα 30: Οπτική μικρογραφία για δείγμα που έχει υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ και έχει γίνει ανόπτηση για 30 λεπτά σε 720 βαθμούς. Μεγέθυνση x5.



Σχήμα 31: Οπτική μικρογραφία για δείγμα που έχει υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ και έχει γίνει ανόπτηση για 30 λεπτά σε 740 βαθμούς. Μεγέθυνση x5.



Σχήμα 32: Οπτική μικρογραφία που έχουν υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγματα που έχει υποβληθεί για 30 λεπτά σε 720. Μεγέθυνση x20

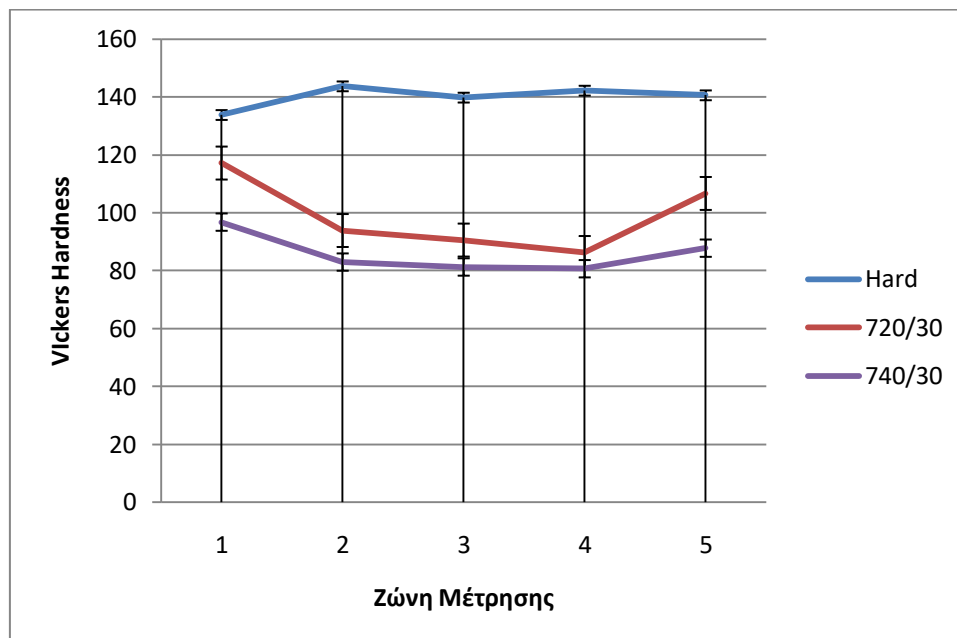


Σχήμα 33: Οπτική μικρογραφία που έχουν υποστεί χημική προσβολή με $FeCl_3$ για δείγματα που έχει υποβληθεί για 30 λεπτά σε 740. Μεγέθυνση x20

Από τις φωτογραφίες που προέκυψαν μετρήθηκε το μέσο μέγεθος κόκκου, στο δείγμα που εκτέθηκε στους 740 βαθμούς, σύμφωνα με τη μέθοδο της ASTM (method for determining the average size of metals- plate III twinned grains). Το μέσο μέγεθος κόκκου που προέκυψε ήταν 0.025mm.

IV.3.3. Μετρήσεις σκληρότητας

Οι παρακάτω σκληρομετρήσεις έγιναν σε πέντε ζώνες για μπορέσει να αποτυπωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης σε όλο το πάχος του σωλήνα.

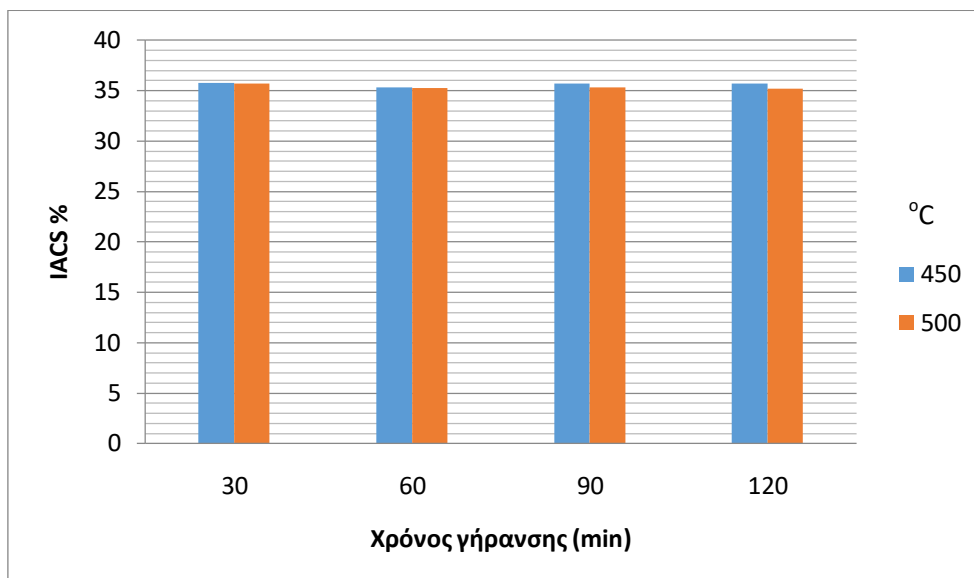


Σχήμα 34: Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων σκληρότητας Vickers για ανακρυσταλλωμένα δείγματα χωρισμένα σε 5 ζώνες. Ως «HARD» αναφέρεται το «δείγμα αναφοράς» για το οποίο είχε γίνει λόγος παραπάνω

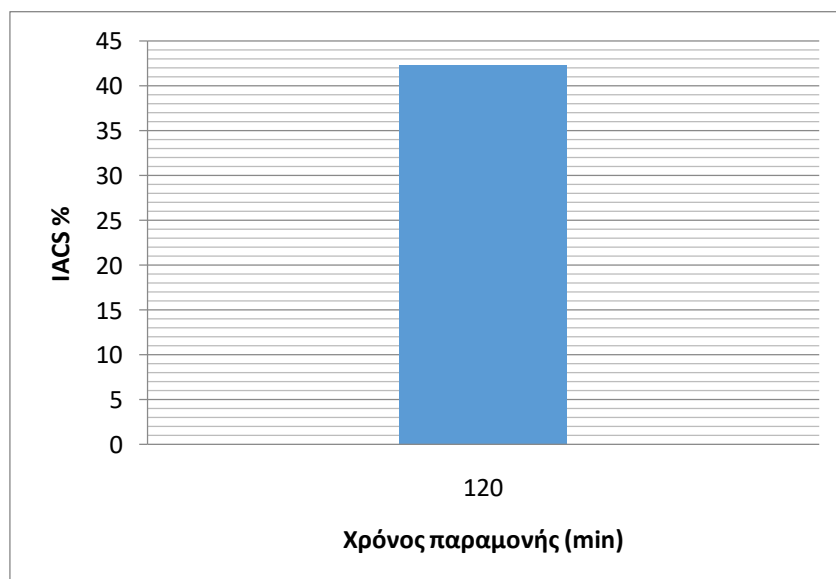
Στους 740 βαθμούς για 30 λεπτά φάνηκε να υπάρχει περισσότερο πλήρης ανακρυστάλλωση από τις φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας (Σχήμα 31 & 33). Οι μετρήσεις σκληρότητας (Σχήμα 34) παρουσιάζουν μικρή διαφορά από την επιφάνεια στο κέντρο του δείγματος, οπότε οι επόμενες ανοπτήσεις έλαβαν χώρα σε αυτή τη θερμοκρασία.

IV.4. Συνδυασμός γήρανσης-ανακρυστάλλωσης

IV.4.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας



Σχήμα 35: Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων αγωγιμότητας IACS % για τα δείγματα που πρώτα γηράνθηκαν και στη συνέχεια ανοπήθηκαν

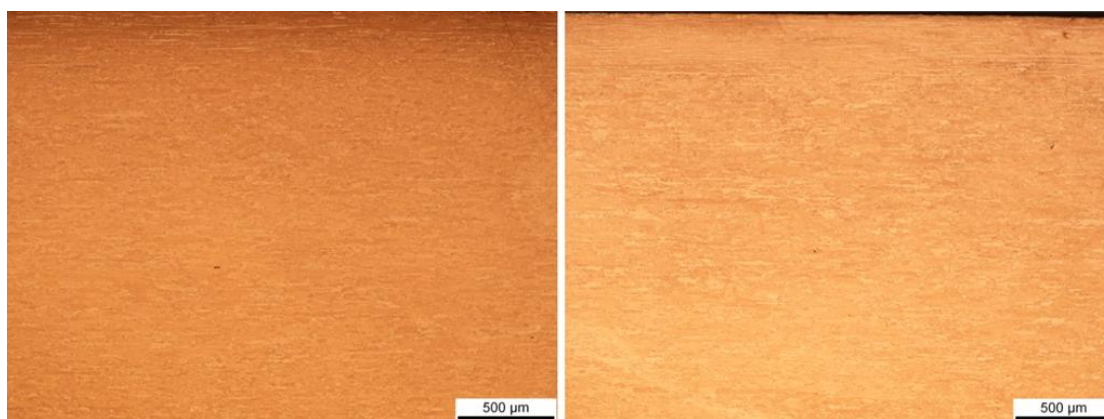


Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων αγωγιμότητας για δείγμα που πρώτα ανοπήθηκε και στη συνέχεια γηράνθηκε για 120 λεπτά. Παρά το γεγονός ότι το συγκεκριμένο διάγραμμα περιλαμβάνει μέτρηση από ένα δείγμα κρίθηκε απαραίτητη η ύπαρξή του αφού ο συγκεκριμένος συνδυασμός θερμικών κατεργασιών ανακρυστάλλωσης και γήρανσης έχει γίνει μόνο σε αυτό το δείγμα για να διαπιστωθεί αν η διαδικασία της αποκατάστασης ευθύνεται που δε σκληραίνει το συγκεκριμένο υλικό μετά τη γήρανση.

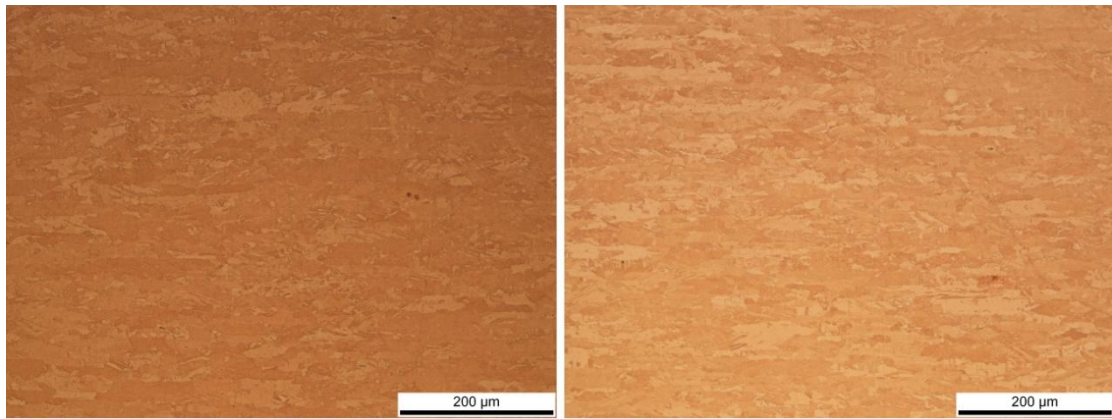
Στο Σχήμα 35 παρατηρείται ότι οι τιμές αγωγιμότητας των δειγμάτων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με εκείνες του Σχήματος 29, δηλαδή δειγμάτων που δεν έχουν υποβληθεί σε θερμική κατεργασία γήρανσης. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι υπάρχει διαλυτοποίηση των προηγούμενως κατακρημισθέντων σωματιδίων, συνεπώς η γήρανση του υλικού που προηγείται της ανακρυστάλλωσης δεν παίζει κανένα ρόλο.

Το Σχήμα 36 παρουσιάζει αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα αφού γηράνθηκε μετά την ανόπτηση ανακρυστάλλωσης. Στην προηγούμενη θερμική κατεργασία, που πραγματοποιήθηκαν μόνο γηράνσεις, παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξε αύξηση της σκληρότητας όπως αναμενόταν. Μια εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι είχε επιδράσει το φαινόμενο της αποκατάστασης (Recovery) κατά τη γήρανση. Για να ελεγχθεί αυτό, πραγματοποιήθηκε, σε ένα δείγμα, πρώτα ανακρυστάλλωση για εξομάλυνση των παραμένουσων τάσεων και των διαταραχών από τη διέλαση και στη συνέχεια γήρανση για τη δημιουργία κατακρημισμάτων σε μια μήτρα «καθαρή» από διαταραχές.

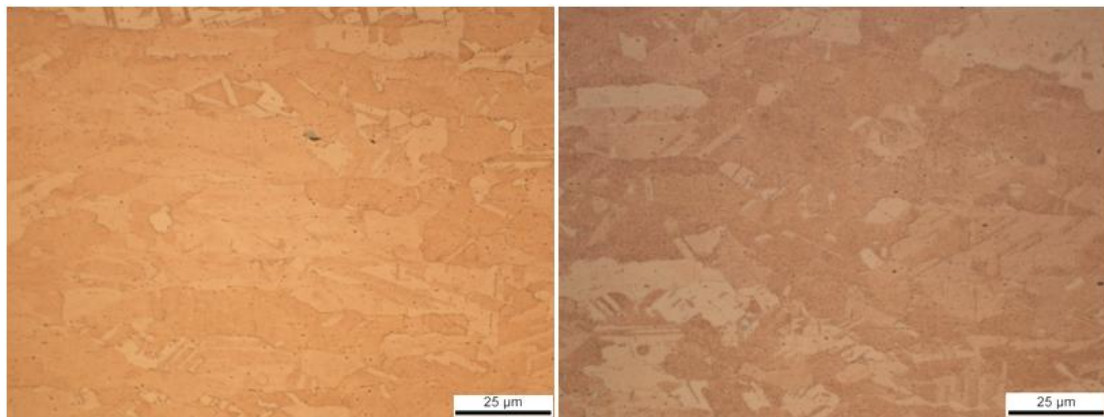
IV.4.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας



Σχήμα 37: Αριστερά δείγμα που έχει γίνει πρώτα γήρανση και μετά ανόπτηση, δεξιά πρώτα ανόπτηση και μετά γήρανση. Μεγέθυνση x5



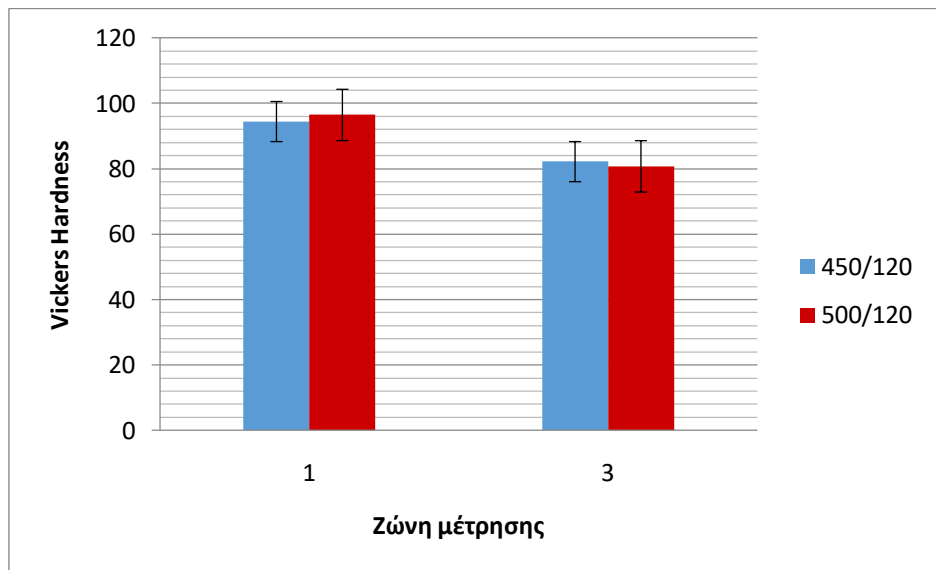
Σχήμα 38: Αριστερά δείγμα που έχει γίνει πρώτα γήρανση και μετά ανόπτηση, δεξιά πρώτα ανόπτηση και μετά γήρανση. Μεγέθυνση x20



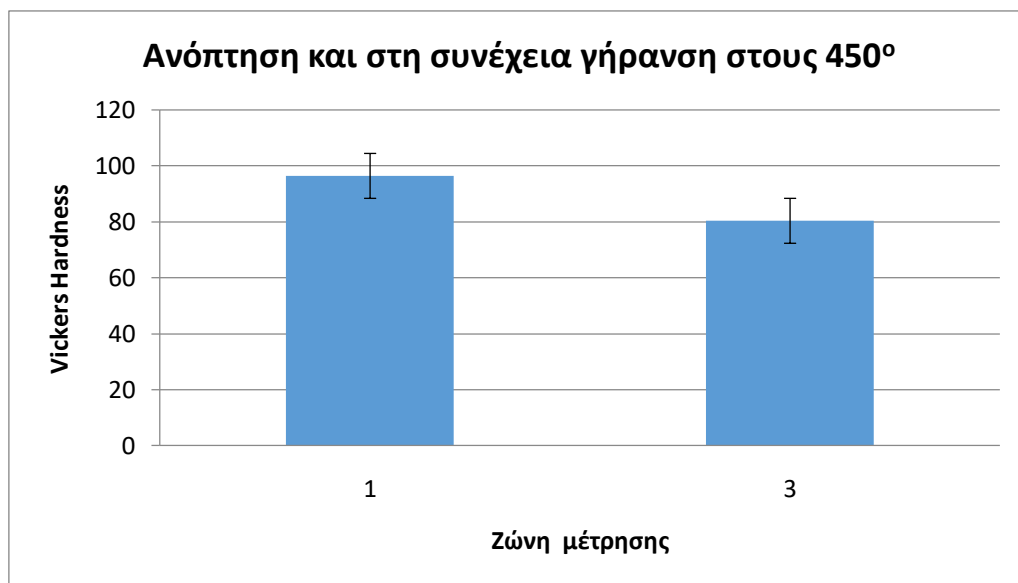
Σχήμα 39: Αριστερά δείγμα που έχει γίνει πρώτα γήρανση και μετά ανόπτηση, δεξιά πρώτα ανόπτηση και μετά γήρανση. Μεγέθυνση x100

Από τα Σχήματα 37-39 μπορεί να εξαχθούν δύο παρατηρήσεις. Πρώτον ότι φαίνεται η ομοιότητα των φωτογραφιών με εκείνες στα Σχ. 31 & 33 και δεύτερον ότι μεταξύ τους δεν παρουσιάζουν διαφορές. Οι μετρήσεις σκληρότητας μάλιστα παρακάτω θα επιβεβαιώσουν ότι τα σωματίδια που εμφανίστηκαν κατά τη γήρανση δεν επηρεάζουν την ανακρυστάλλωση από μόνα τους.

IV.4.3. Μετρήσεις σκληρότητας



Σχήμα 40: Σχηματική απεικόνιση για μετρήσεις σκληρότητας σε δείγματα που είχαν υποβληθεί πρώτα σε γήρανση και μετά σε ανόπτηση



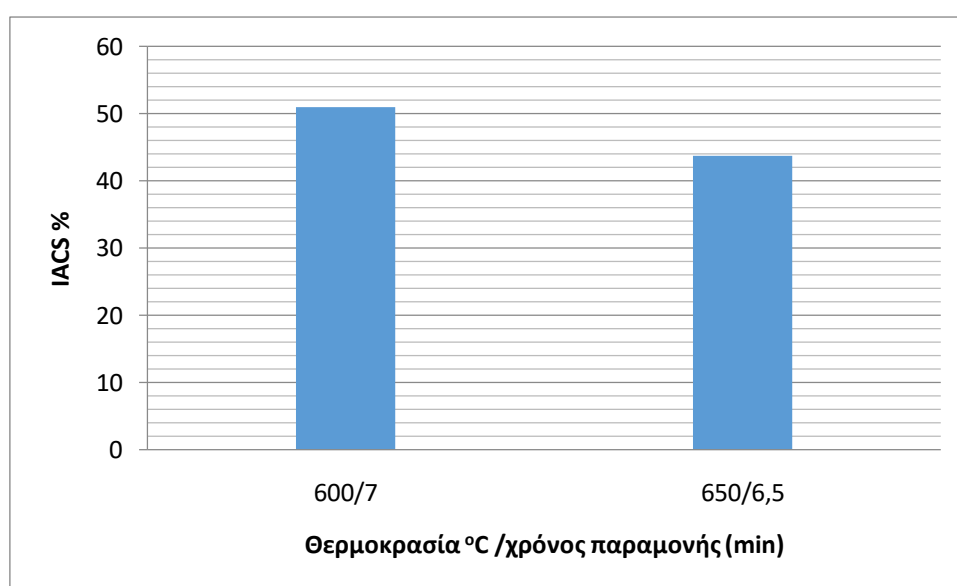
Σχήμα 41: Σχηματική απεικόνιση σκληρομετρήσεων δείγματος, που υπέστη πρώτα ανόπτηση και στη συνέχεια γήρανση.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα των Σχημάτων 40-41 δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στις τιμές, από εκείνες του Σχήματος 34. Σε συνδυασμό με τις παραπάνω παρατηρήσεις, μπορεί με ασφάλεια να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα κατακρημνίσματα δεν επηρεάζουν την

ανακρυστάλλωση, όταν εκείνη γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού διαλυτοποιούνται. Επίσης δεν επηρεάζουν τη σκληρότητα για το συγκεκριμένο υλικό, είτε η γήρανση γίνει πριν είτε μετά την ανακρυστάλλωση και όπως φάνηκε όμως δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση.

IV.5. Ανόπτηση σε χαμηλές θερμοκρασίες

IV.5.1. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας



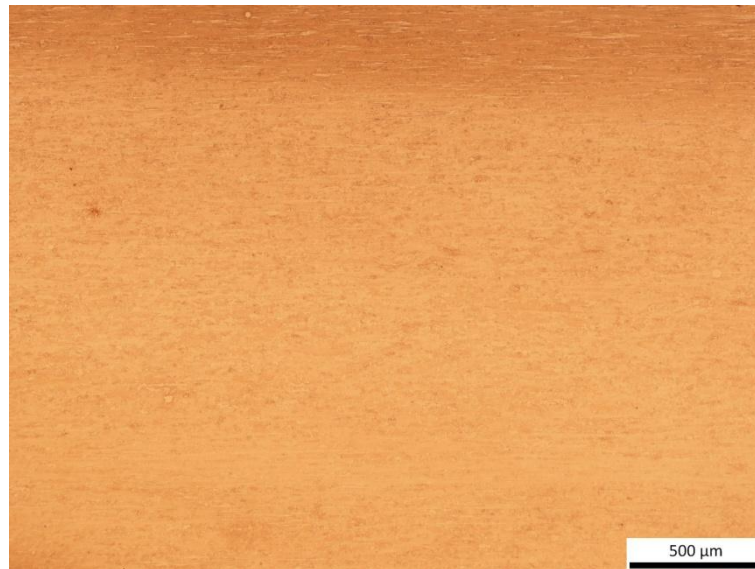
Σχήμα 42: Σχηματική απεικόνιση μετρήσεων αγωγιμότητας για ανοπτημένα σε χαμηλή θερμοκρασία δείγματα.

Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, για τις θερμικές κατεργασίες ανόπτησης, σε χαμηλότερη θερμοκρασία περιλαμβάνουν μετρήσεις μόνο από τα δείγματα με τον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην εκάστοτε θερμοκρασία. Από τις ενδείξεις των μετρήσεων εξάγεται το συμπέρασμα ότι πραγματοποιήθηκε κατακρήμνιση αφού η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι αυξημένη σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αποτελεί ένδειξη εμφάνισης σωματιδίων (51).

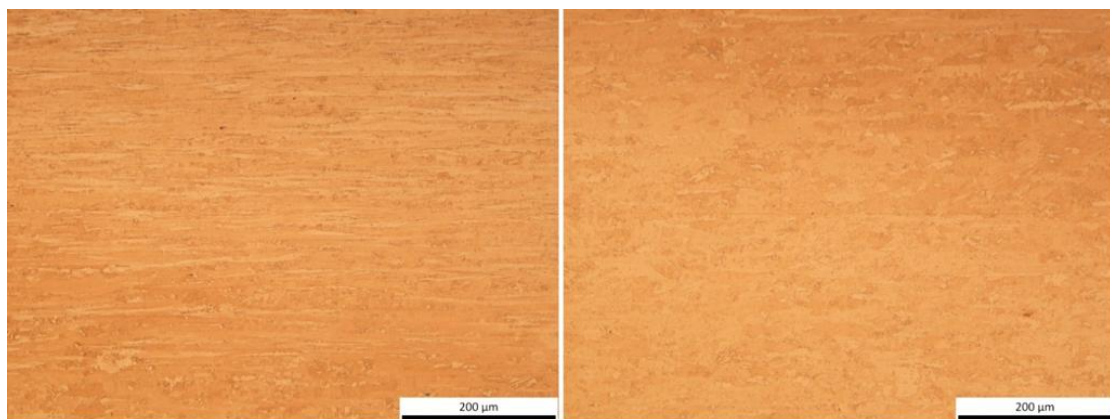
IV.5.2. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας

Για τη θερμική κατεργασία των 600 βαθμών κελσίου δεν προκύπτει ικανοποιητικό ποσοστό ανακρυστάλλωσης, σε σχέση με εκείνο που ανοπτήθηκε στους 740° για 30 λεπτά. Ενδεικτικά

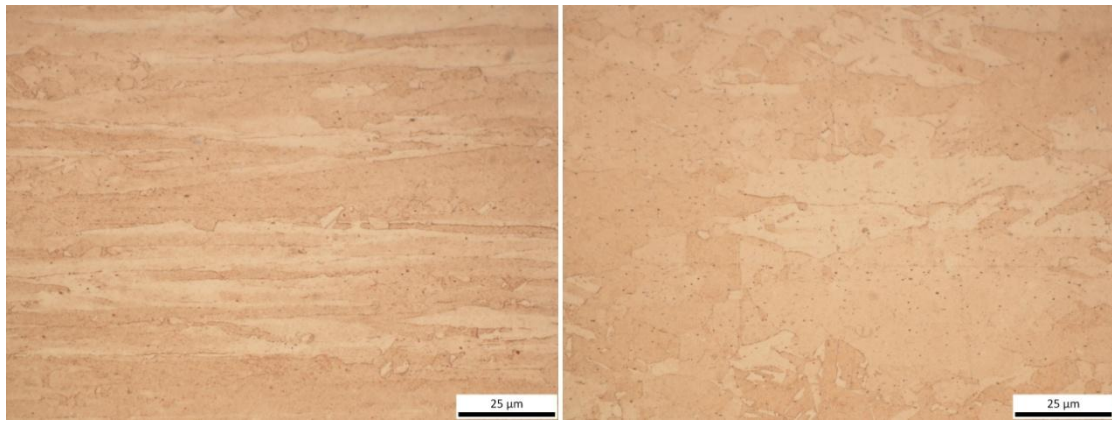
παρουσιάζονται οι εικόνες (Σχήμα 43-46) από τα δείγματα των 7 ωρών, στις οποίες φαίνεται να έχουν δημιουργηθεί φύτρες ανακρυστάλλωσης στο κέντρο του δείγματος αλλά στην επιφάνεια οι γραμμές έλασης δεν έχουν επηρεαστεί. Αυτό επιβεβαιώνεται, στη συνέχεια, από τις μετρήσεις σκληρότητας.



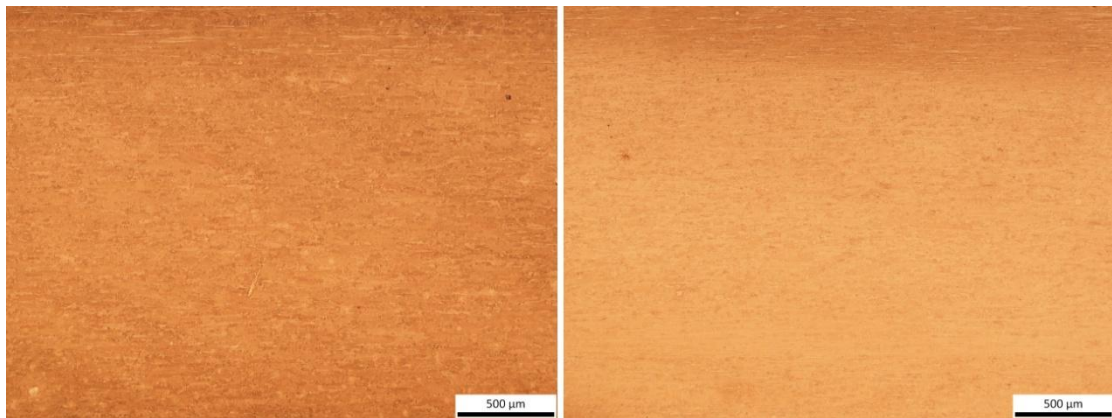
Σχήμα 43: Ανοπτημένο στους 600^o C για 7 ώρες δείγμα. Μεγέθυνση x5



Σχήμα 44: Ανοπτημένο στους 600^o C για 7 ώρες δείγμα. Αριστερά φωτογραφία τραβηγμένη από την επιφάνεια του δείγματος, δεξιά από το κέντρο. Μεγέθυνση x20

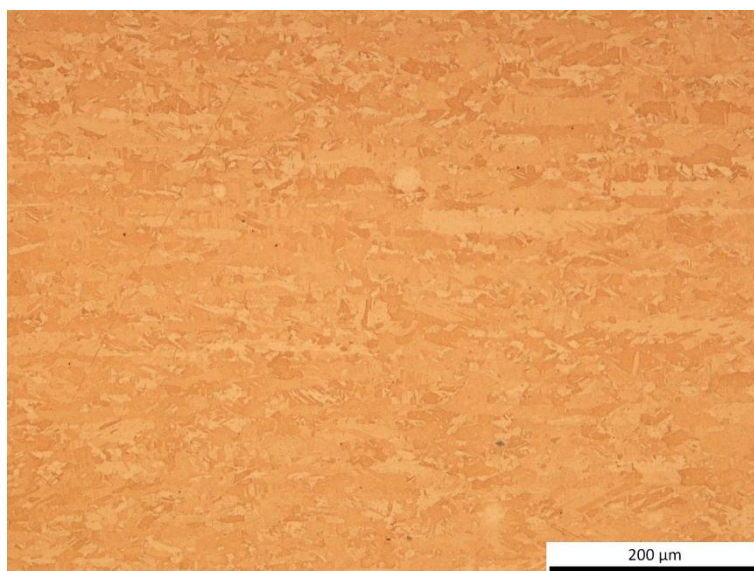
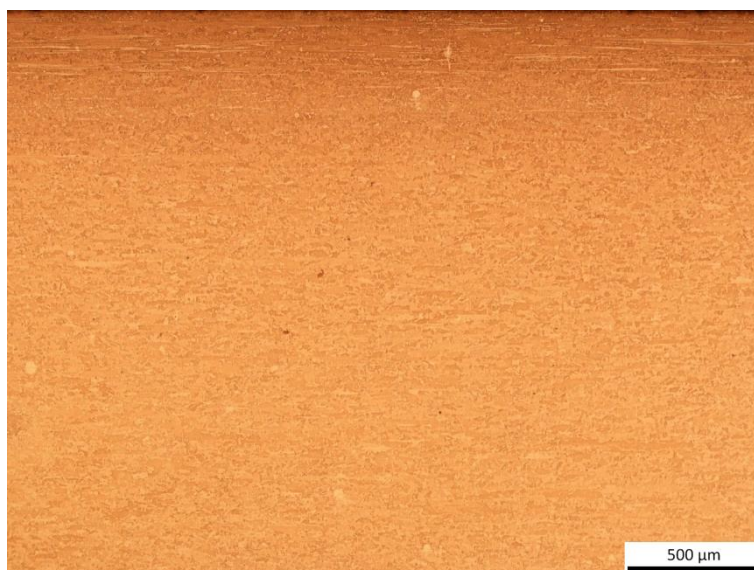


Σχήμα 45: Ανοπτημένο στους 600^o C για 7 ώρες δείγμα. Αριστερά φωτογραφία τραβηγμένη από την επιφάνεια του δείγματος, δεξιά από το κέντρο. Μεγέθυνση x100

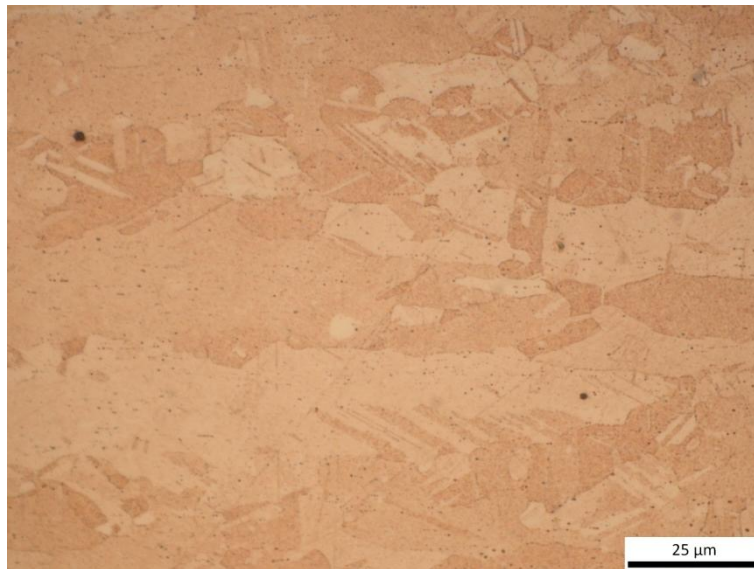


Σχήμα 46: Αριστερά δείγμα που έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 740^o για 30 λεπτά, δεξιά στους 600^o για 7 ώρες. Μεγέθυνση x5

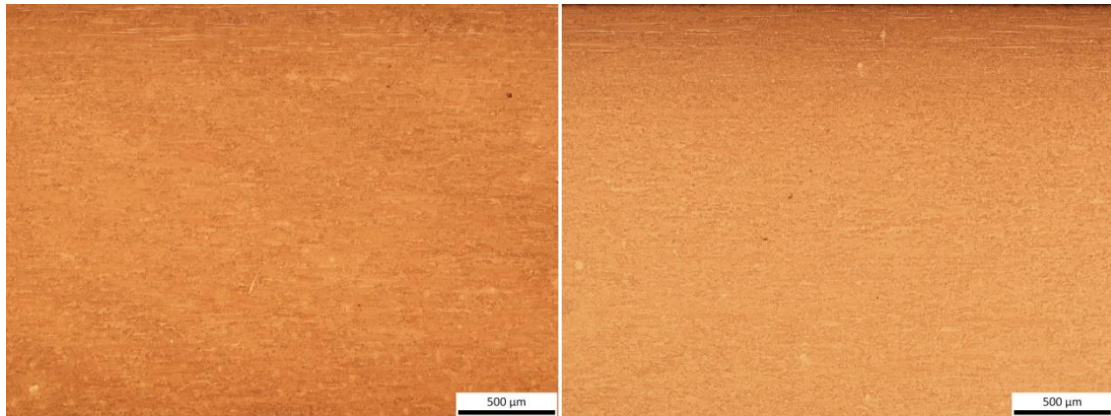
Στη συνέχεια ακολουθούν εικόνες από το δείγμα που ανοπτήθηκε στους 650^o C για 6.5 ώρες στο οποίο φαίνεται να υπάρχει ανακρυστάλλωση (Σχήμα 47-50) ανάλογη με του δείγματος στο Σχήμα 31, 33, με τη διαφορά ότι αυτό εδώ παρουσίασε κόκκους μικρότερου μεγέθους. Αυτό αποδεικνύεται κατόπιν μέτρησής τους σύμφωνα με τη μέθοδο της ASTM (method for determining the average size of metals- plate III twinned grains). Το μέσο μέγεθος κόκκου που προέκυψε ήταν 0.015mm.



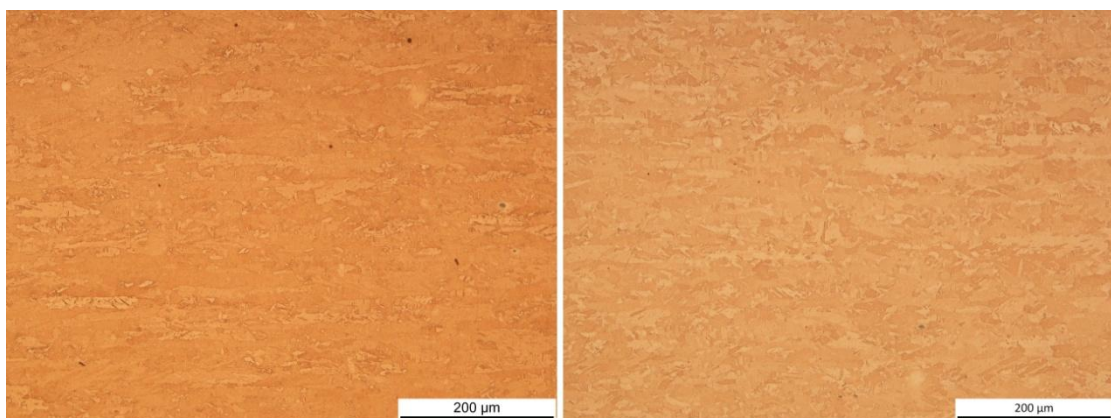
Σχήμα 47: Απεικόνιση μικροδομής οπτικής μικροσκοπίας για δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική κατεργασία 650 βαθμών για 6.5 ώρες. Μεγέθυνση x5, x20



Σχήμα 48: Απεικόνιση μικροδομής οπτικής μικροσκοπίας για δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική κατεργασία 650 βαθμών για 6.5 ώρες. Μεγέθυνση x100.

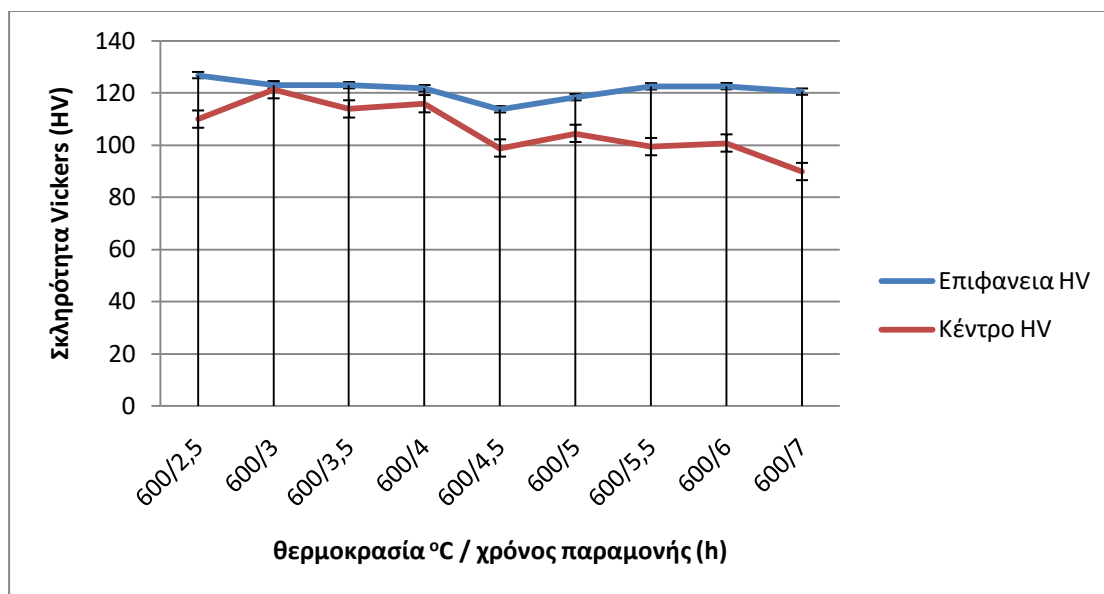


Σχήμα 49: Αριστερά δείγμα που έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 740° για 30 λεπτά, δεξιά στους 650° για 6.5 ώρες. Μεγέθυνση x5



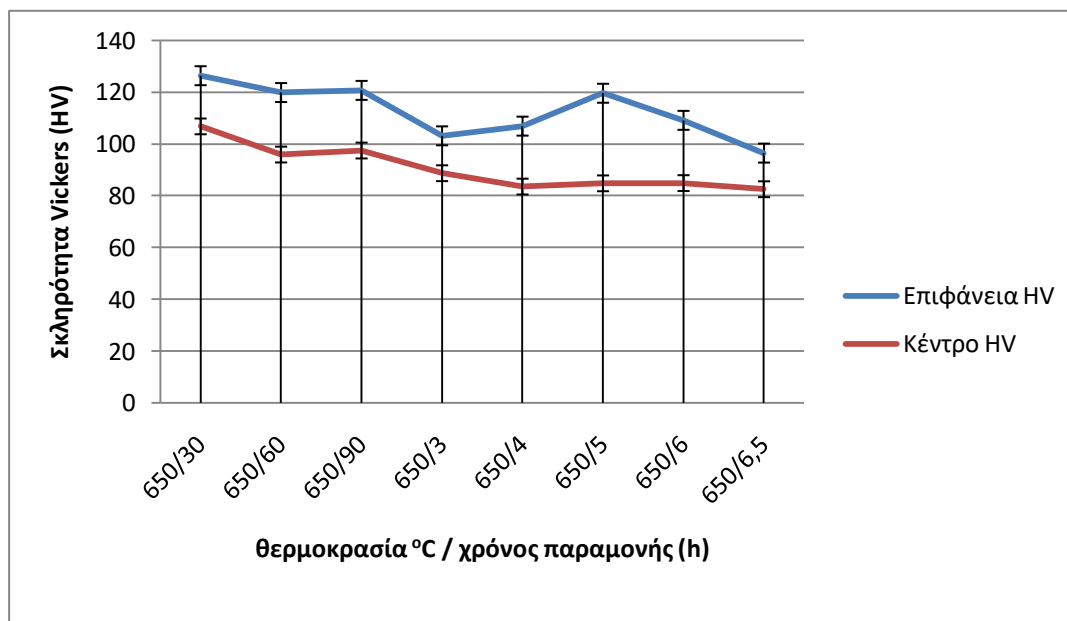
Σχήμα 50: Αριστερά δείγμα που έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 740° για 30 λεπτά, δεξιά στους 650° για 6.5 ώρες. Μεγέθυνση x20

IV.5.3. Μετρήσεις σκληρότητας



Σχήμα 51: Σχηματική απεικόνιση σκληρομετρήσεων (HV) για δείγματα που εκτέθηκαν στους 600°C

Τα αποτελέσματα του σχήματος 48, συνδυαστικά με τις φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας (Σχήμα 43-45) δείχνουν ότι δεν υπάρχει ικανοποιητικό ποσοστό ανακρυστάλλωσης ούτως ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχημένη η θερμική κατεργασία από πλευράς αποτελεσμάτων. Οι παρατηρήσεις που έγιναν όμως, οδήγησαν στην θερμική κατεργασία των 650°C, για το λόγο αυτό κρίνονται άξιες αναφοράς.



Σχήμα 52: Σχηματική απεικόνιση σκληρομετρήσεων (HV) για δείγματα που εκτέθηκαν στους 650°C

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο δείγμα με χρόνο παραμονής 6.5 ώρες στους 650° C φάνηκε να έχει πραγματοποιηθεί ανακρυστάλλωση ανάλογη με εκείνη του δείγματος που παρέμεινε στους 740° C για 30 λεπτά. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας (Σχήμα 46,47) και από το Σχήμα 49, καθώς οι σκληρότητες κέντρου και επιφάνειας δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση όπως επίσης και οι τιμές μεταξύ των σκληροτήτων των δύο δειγμάτων είναι παραπλήσιες. Επειδή ακριβώς τα δύο δείγματα έχουν ανάλογο βαθμό ανακρυστάλλωσης η παρατήρηση ότι το δείγμα των 650° C με χρόνο παραμονής 6.5 ώρες έχει μικρότερους κόκκους κατά μέσο όρο, της τάξης 0.01mm από το δείγμα των 740° C για 30 λεπτά, είναι πολύ σημαντική και η διαφορά μεγάλη.

Μέρος Τέταρτο.

Κεφάλαιο V: Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων.

V.1 Πρώτο σκέλος θερμικών κατεργασιών.

Κατά τη θερμική κατεργασία της γήρανσης παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων, με μέγιστη ένδειξη το 53% στο δείγμα που εκτέθηκε στους 500°C για 120 λεπτά. Η αύξηση αυτή, αυτόματα οδηγεί στο συμπέρασμα της δημιουργίας κατακρημνισμάτων εκ της διαλύσεως (51), επίσης δεν κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθεί μια θερμική κατεργασία ομογενοποίησης πριν τη γήρανση. Έχει αποδειχθεί ότι πραγματοποιείται διαλυτοποίηση μόνο των σωματιδίων με μέγεθος <5 μm, ενώ τα μεγαλύτερα είτε απλώς θα μικρύνει ελαφρώς το μέγεθος τους, είτε θα αυξηθεί ελάχιστα αν βρίσκονται σε περιοχή πλούσια σε χαλκό (35). Το γεγονός ότι το κράμα δεν σκλήρυνε κατά τη διαδικασία της γήρανσης αποτέλεσε έντονο προβληματισμό κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και εξήχθη το συμπέρασμα ότι είτε το συγκεκριμένο υλικό λόγω της σύστασής του ή της παρασκευής του δεν σκληραίνει με κατακρήμνιση, είτε οφείλεται στο φαινόμενο της αποκατάστασης (Recovery) για το οποίο έγινε σχετική έρευνα στη διπλωματική αυτή εργασία και αναπτύσσεται παρακάτω

Τα δείγματα με κατακρημνίσματα που επιλέχθηκαν να ανοπτηθούν στους 740° C για 30 λεπτά είναι εκείνα που προέρχονται από γήρανση 500°, 450° C. Ο λόγος ήταν γιατί τα δείγματα που προέρχονται από τους 500° C είναι εκείνα με τη μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας άρα και το μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων. Ενώ τα δείγματα που προέρχονται από γήρανση στους 450° C έχουν ικανοποιητικό αριθμό σωματιδίων και βρίσκονται σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλή για να έχει λάβει χώρα και κάποιο άλλο φαινόμενο πέρα της γήρανσης. Και στις δύο ομάδες δειγμάτων, όμως παρατηρούμε ότι η τελική τους μικροδομή, μετά την ανόπτηση, όπως επίσης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 29,40) δεν διαφέρει σε κάτι από εκείνου του δείγματος που έγινε θερμική κατεργασία 740 βαθμών για 30 λεπτά. Το παραπάνω γεγονός το επιβεβαιώνουν οι μετρήσεις σκληρότητας καθώς και οι μετρήσεις αγωγιμότητας. Προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια –πλην των μεγάλων σε μέγεθος- διαλυτοποιήθηκαν και δεν είχαν καμία επίδραση στο ρυθμό ανακρυστάλλωσης των δειγμάτων.

Για να μελετηθεί, αν το φαινόμενο της αποκατάστασης επηρέασε τα δείγματα, πραγματοποιήθηκε η αντίστροφος διαδικασία, δηλαδή πρώτα ανόπτηση και μετά γήρανση. Η ιδέα πίσω από αυτό ήταν ότι κατά την ανακρυστάλλωση θα πραγματοποιούνταν εξομάλυνση των διαταραχών που υπάρχουν από την παραγωγή του υλικού άρα η αποκατάσταση θα

εκμηδενίζονταν. Τα σωματίδια που στη συνέχεια κατά το σχηματισμό τους θα δημιουργούσαν νέες διαταραχές που θα σκλήρηναν το υλικό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μετρήσεις αγωγιμότητας, είχε υψηλότερες τιμές από εκείνα που πρώτα υπέστησαν γήρανση και μετά ανακρυστάλλωση. Η μικροδομή, που φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο, και οι μετρήσεις σκληρότητας, δε διαφέρουν από τα προηγούμενα. Συνεπώς, τα κατακρημνίσματα δεν συνέβαλαν στη σκλήρυνση του υλικού και το φαινόμενο της αποκατάστασης δεν επηρέασε το υλικό κατά τη γήρανση.

V.2. Δεύτερο σκέλος θερμικών κατεργασιών.

Στην ομάδα δοκιμών που δοκιμάστηκαν στους 600 βαθμούς παρατηρήθηκε ηλεκτρική αγωγιμότητα κοντά στη μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που παρατηρήθηκε στα πλαίσια της διερεύνησής μας. Η χαμηλή θερμοκρασία ανόπτησης δεν ήταν ικανή να ανακρυσταλλώσει το υλικό σε ικανοποιητικό βαθμό, σε σχέση με το δείγμα που υπεβλήθη στους 740° για 30 λεπτά, ακόμα και στο μέγιστο χρόνο παραμονής. Όμως το γεγονός ότι δημιουργήθηκαν φύτρες ανακρυστάλλωσης ακόμα και σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία οδήγησε στο συμπέρασμα ότι σε μία ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία, για τον ίδιο χρόνο θα υπήρχε βελτίωση των αποτελεσμάτων.

Η δεύτερη ομάδα δειγμάτων, που προήλθε από θερμική κατεργασία στους 650 βαθμούς, φάνηκε από τα αποτελέσματα, ότι υπάρχει ικανοποιητικός βαθμός ανακρυστάλλωσης, ανάλογη με εκείνη των 740° C για 30 λεπτά. Στις συγκεκριμένες παρατηρήσεις, είναι αξιοσημείωτο το μικρότερο μέγεθος κόκκου, σε συνδυασμό με την ολοκληρωμένη ανακρυστάλλωση. Η μείωση του μέσου μεγέθους κόκκου για 0.01mm είναι μεγάλη και αποτελεί απόδειξη τα σωματίδια που δημιουργήθηκαν κατά τη θερμική κατεργασία εμπόδισαν την ανάπτυξη μεγάλου μεγέθους κόκκων κατά την ανακρυστάλλωση του υλικού. Εν κατακλείδι, στη θερμική αυτή κατεργασία από τη μία η χαμηλή θερμοκρασία πραγματοποίησής της, μείωσε το ρυθμό ανακρυστάλλωσης του υλικού, αλλά από την άλλη δεν πραγματοποίησε επαναδιαλυτοποίηση των σωματιδίων εντός της μήτρας, του υλικού και εκείνα επέδρασαν στη διαδικασία ανακρυστάλλωσης παρεμποδίζοντας την μεγέθυνση των κόκκων, παρά την πολύωρη παραμονή. Με μικρότερη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης είναι ευκολότερο να γίνει παραγωγή ενός σταθερότερου προϊόντος ακόμα και σε βιομηχανική κλίμακα αφού ο ρυθμός ανακρυστάλλωσης είναι μικρότερος. Άρα και τα αποτελέσματα θα είναι πιο ομοιόμορφα.

Κεφάλαιο VI: Συμπεράσματα.

VI.1. Πρώτο σκέλος θερμικών κατεργασιών.

- Η μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε, ήταν $\approx 53\%$ IACS, όταν πραγματοποιήθηκε κατεργασία 120 λεπτών στους 500°C , άρα σε αυτό το συνδυασμό φαίνεται να υπάρχουν τα περισσότερα κατακρημνίσματα.
- Δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στις μετρήσεις σκληρότητας για καμία θερμοκρασία, παρά μόνον σε εκείνες που στο οπτικό μικροσκόπιο φαίνεται να έχουν δημιουργηθεί φύτρες ανακρυστάλλωσης. Σε εκείνες οι μετρήσεις σκληρότητας παρουσιάζουν μείωση.
- Στη θερμοκρασία 600°C για 120 λεπτά παραμονής παρατηρήθηκαν εμφανέστατες φύτρες ανακρυστάλλωσης
- Δεν μπορεί να γίνει έλεγχος της ανακρυστάλλωσης, μέσω των κατακρημνισμάτων, όταν αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 700°C . Συμπέρασμα που εξήχθη από δείγματα που πρώτα γηράνθηκαν και στη συνέχεια ανακρυσταλλώθηκαν
- Το φαινόμενο της αποκατάστασης δεν υπερκαλύπτει τη διαδικασία της κατακρήμνισης σωματιδίων. Συμπέρασμα που εξήχθη από δείγμα που πρώτα έγινε υπερβλήθη σε ανακρυστάλλωση και μετά σε γήρανση.

VI.2 Δεύτερο σκέλος θερμικών κατεργασιών.

- Μπορεί να σε μία θερμική κατεργασία να επιτευχθεί ταυτόχρονα κατακρήμνιση και ανακρυστάλλωση, εφόσον αυτή είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία διαλυτοποίησης των σωματιδίων.
- Στη θερμοκρασία των 600°C και σε χρόνο παραμονής 7 ώρες, παρατηρήθηκε παραπλήσιος αριθμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη μέγιστη μέτρηση που ελήφθη,

άρα και κατακρημνισθέντων σωματιδίων. Στο ίδιο δείγμα η μικρογραφία του δεν φάνηκε πλήρως ανακρυσταλλωμένη σε σχέση με το δείγμα των 740° για 30 λεπτά.

- Υπάρχει δυνατότητα να γίνει έλεγχος της ανακρυστάλλωσης μέσω των κατακρημνισμάτων, άρα και εκλέπτυνση των κόκκων του υλικού. Αποδείχθηκε από το δείγμα που υπεβλήθη σε θερμική κατεργασία 650° C για 6.5 ώρες. Η σκληρότητα ήταν ανάλογη του δείγματος που ανοπτήθηκε στους 740° C για 30 λεπτά, όμως η μικροδομή πιο λεπτόκοκκη. Επίσης δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφορά στη σκληρότητα μεταξύ των δύο δειγμάτων. Η διαφορά βέβαια στο μέγεθος των κόκκων θα μπορούσε να επηρεάσει θετικά τις μηχανικές δοκιμές παρόλο που δεν σκλήρυνε.

V.1.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Γενικότερα σκοπός, της μελλοντικής έρευνας, θα πρέπει να είναι η διαπίστωση της επίδρασης της μείωσης του μέσου μεγέθους κόκκων του υλικού, στις μηχανικές ιδιότητες του. Στη συνέχεια να βρεθεί ένας τρόπος αυτό να πραγματοποιηθεί με περισσότερο αποδοτικό και λιγότερο κοστοβόρο τρόπο

- Σε επόμενη ερευνητική εργασία είναι απαραίτητο να γίνουν λεπτομερέστερες παρατηρήσεις στη μικροδομή του με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το χαρακτηρισμό των κατακρημνισμάτων.
- Μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης αφού πρώτα έχει προηγηθεί η θερμική κατεργασία των 6,5 ωρών στους 650°C, για να μελετηθούν σε βάθος οι μηχανικές αντοχές του κράματος μετά από το θερμικό κύκλο, στον οποίο παρατηρήθηκε εκλέπτυνση κόκκων.
- Συνδυασμός θερμικών κατεργασιών γήρανσης στους 500° C για 120 λεπτά και στη συνέχεια ανακρυστάλλωση για 6,5-7 ώρες στους 650°, για να μελετηθεί πως επιδρά ένα μεγαλύτερο ποσό κατακρημνισμάτων στο υλικό.
- Διεξαγωγή ανοπτήσεων σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°-700° με βήμα 10° σε σταθερούς χρόνους 60 και 120 λεπτών. Η συγκεκριμένες θερμικές κατεργασίες θα μπορούσαν να συνδυαστούν και με πρότερη θερμική κατεργασία γήρανσης,

προκειμένου να μελετηθεί αν μπορεί να επιτευχθεί εκλέπτυνση κόκκων, όπως στους 650°C για 6,5 ώρες, με διαφορετικό συνδυασμό θερμοκρασίας/χρόνου που θα επιταχύνει τη διαδικασία.

- Αφού βρεθεί μία θερμοκρασία που η ανακρυστάλλωση του υλικού είναι πιο ολοκληρωμένη, σε αυτά τα χρονικά πλαίσια, να γίνουν δοκιμές με τη θερμοκρασία σταθερή αλλά με μεταβαλλόμενους χρόνους παραμονής. Σκοπός είναι να μελετηθεί κατά πόσον η ανακρυστάλλωση ολοκληρώνεται και αν αυτή έχει ολοκληρωθεί να μελετηθεί το φαινόμενο μεγέθυνσης κόκκων σε αυτή τη θερμοκρασία και αν τα σωματίδια επιδρούν σε αυτή.

VII. Βιβλιογραφία.

1. **William D. Callister jr, David G.Rethwisch.** Επιστήμη και Τεχνολογία των υλικών, εκδ. Τζιολα (9^η έκδοση).
2. **ASM International.** ASM Speciality Handbook Copper and Copper alloys. Εκδ. ASM International 2001.
3. **Hidemichi Fujiwara, Tatsuo Sato, Akihiko Kamio.** Effect of the addition of a small amount of Phosphorous on precipitation in Cu-1 mass%Fe Alloy. Εκδ. J.Japan Inst. Metals, Vol. 59, No 5 (1995), pp. 502-511
4. **Κωνσταντίνος Κωνοφάγος,** Μεταλλογνωσία, Τόμος III, Τα βιομηχανικά κράματα. Εκδ. Πρώτη Αθήναι 1967
5. **Copper development association (Website).** Conductivity materials “ Copper-Iron” <https://copperalliance.org.uk/about-copper/conductivity-materials/copper-iron-cufe2p/> «acceded 30/3/2019»
6. **Copper development association (Website).** Conductivity materials <https://copperalliance.org.uk/about-copper/conductivity-materials/> «acceded 30/3/2019»
7. **Copper Alliance. Copper and Society - Environment. Copper Alliance.** [Online] **Copper Alliance.** <https://copperalliance.eu/benefits-of-copper/copper-and-the-environment/> «acceded 30/3/2019»
8. **Unified Numbering System. Unified Numbering System for Copper and Copper Alloys.** (Website) <http://unscopperalloys.org/> «acceded 30/3/2019»
9. **Αθανάσιος Μάμαλης** Τεχνολογία των κατεργασιών των υλικών: Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά καθηγητής ΕΜΠ Εκδ. Φοιβος Αθήνα 1997
10. **Κωνσταντίνος Κωνοφάγος.** Μεταλλογνωσία. Τόμος II, Τα μέταλλα. Εκδ. Πρώτη Αθήναι 1975
11. **U. Andrade, M. A. Meyers, K. S. Vecchio, A. H. Chokshi.** Dynamic recrystallization in highstrain, high-strain-rate plastic deformation of copper. Acta metall, mater. Vol. 42, No. 9, pp. 3183-3195
12. **T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas.** Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. Journal: Progress in Materials Science, 2014, Vol. 60, pg. 130-207.
13. **A. Urbańczyk-Gucwa*, P. Amrogowicz, M. Jabłońska and K. Rodak.** Heat Treatment of CuFe₂ and CuCr_{0.6} Alloys and the Effect of Precipitates on the Grain Refinement A. Urbańczyk-Gucwa*, P. Amrogowicz, M. Jabłońska and K. Rodak.

Proceedings of the XXIII Conference on Applied Crystallography, Krynica Zdrój, Poland, September 20–24, 2015

14. **Copper alloys knowledge base** (Website) <http://conductivity-app.org/alloy-sheet/23> «acceded 2/4/2019»
15. **ASM Handbook** Volume 9 Metallography and Microstructures
16. **Σπύρος Α. Παπαευθυμίου** Τεχνολογία Υλικών Εκδ. Ιδρύματος Ευγενίδου Έκδοση Β, Αθήνα 2017
17. **Fisk Engineered Wire** C194 Copper-Iron wire alloy sheet <https://fiskalloy.com/wp-content/uploads/2012/03/C194-Copper-Fisk-Alloy.pdf> «acceded 4/4/2019»
18. **Copper and Copper Alloys** ASM International ASM Specialty Handbook, The Materials Information Society
19. **A Lukyanov, A Churakova, A Filatov, E Levin, R Valiev, D Gunderov and E Antipov** Microstructure refinement in Cu-Fe alloy using high pressure torsion 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 63 (2014) 012102
20. **G. Mazzone** Structural and magnetic properties of metastable fcc Cu-Fe alloys Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), Centro Ricerche Casaccia, Divisione Nuovi Materiali, Casella Postale 2400, 00100 Roma, Italy and Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, Unita` di Perugia, Perugia, Italy 1 July 1996
21. **A. Lukyanov, A. Churakova, D. Gunderov, A. Filatov, E. Antipov, V. Sitdikov, A. Ganeev, R. Valiev and V. Pushin** Microstructure Transformation In A Cast Cu-Fe Alloy At High Pressure Torsion Deformation, Ural Division of Russian Academy of Sciences, Institute of Metal Physics
22. **J. D. VERHOEVEN, S. C. CHUEH, E. D. GIBSON** Strength and conductivity of in situ Cu-Fe alloys Materials Science and Engineering Department and Ames Laboratory, Iowa State University Ames, Iowa 50011, USA
23. **Simulation and Experiment on Direct Continuous Casting Process of Lead Frame Copper Alloy** Huang Guojie, Xie Shuisheng and Cheng Lei State Key Laboratory for Fabrication and Process of Nonferrous Metals, Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, China, 100088
24. **Qi-yi DONG, Lei-nuo SHEN, Ming-pu WANG, Yan-lin JIA1, Zhou LI , Feng CAO, Chang CHEN.** Microstructure and properties of Cu–2.3Fe–0.03P alloy during thermomechanical treatments. School of Materials Science and Engineering
25. **Γ.Α. Παπαδημητρίου** Γενική μεταλλογνωσία Ι , Εκδ Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Αθήνα 1989.

26. **Γ.Α. Παπαδημητρίου** Μεταλλοτεχνία , Εκδ Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Αθήνα 1989.
27. **Γ. Α. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής.** Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών Εκδ. Παπασωτηρίου. 2η έκδοση, ΑΘΗΝΑ 2008.
28. **Z.M. Rdzawski , J. Stobrawa , W. Gluchowski** Structure and properties of CuFe2 alloy, Journoual of achievements in materials and manufacturing engineering, March 2009
29. **George Pantazopoulos, Anagnostis Toulfatzis, Sylvia Zormalia, Athanasios Vazdirvanidis, and Dionysios Skarmoutsos,** Preliminary Evaluation of the Thermally Affected Metallurgical Condition of Extruded and Drawn CuFe2P Tubes ASM International 2012
30. **Brush Wellman Inc.** Thermal Strengthening Mechanisms, Issue No. 18 – June 2010 Updated from Original December 2000 Publication
31. **Material Strengthening Mechanisms** Academic Resource Center (ιστότοπος) https://web.iit.edu/sites/web/files/departments/academic-affairs/academic-resource-center/pdfs/Strengthening_Mechanisms_Workshop.pdf «acceded 6/4/2019»
32. **McGraw Hill. Beer & Johnston** Mechanics of Materials (5th edition). (2006).Editorial Feature
33. **Aging – Metallurgical processes** , editorial feature AZO Materials (ιστότοπος) <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9547> «acceded 6/4/2019»
34. **Metal Aging, aging process of various metals,** ZAHNER Company (Ιστότοπος) <https://www.azahner.com/resources/metal-aging> «acceded 6/4/2019»
35. **Spyros Papaefthymiou, Marianthi Bouzouni and Evangelos Gavalas** Theoretical Study of Particle Dissolution during Homogenization in Cu–Fe–P Alloy, © 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.
36. **Rui Li, Engang Wang and Xiaowei Zuo** Co-Precipitation, Strength and Electrical Resistivity of Cu–26 wt % Ag–0.1 wt % Fe Alloy, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang, December 2017
37. **Zuo, X.W. Qu, L. Zhao, C.C. An, B.L. Wang, E.G. Niu, R.M. Xin, Y. Lu, J. Han,** Influence of Fe addition on microstructure and properties of Cu-Ag composite, Metals and Materials International September 2017, Volume 23, Issue 5, pp 974–983
38. **R. Zauter and D.V. Kudashov,** Precipitation hardened high copper alloys for connector pins made of wire Wieland-Werke AG, D-89070 Ulm, Germany, ICEC2006

- 39. Material Datasheet CuFe2P**, Aurubis (ιστιότοπος) http://www.aurubis-stolberg.com/wdb/band/eng/HPA/CuFe2P-PNA%20212_EN.pdf «acceded 10/4/2019»
- 40. Σπυριδοπούλου Σοφία**, Ομογενοποίηση μπιγιετών του κράματος Al6060 σε θερμοκρασίες 570, 580, 590°C και χαρακτηρισμός του υλικού, διπλωματική εργασία, Αριστοτελείο πανεπιστήμιο θεσσαλονίκης, τμήμα χημικών μηχανικών. Ιούλιος 2016
- 41. ASM Specialty Handbook**, Copper and Copper Alloys, 1st printing, ASM International, Materials Park, 2001
- 42. G. Joseph**, Copper: Its Trade, Manufacture, Use and Environmental Status , 2nd printing, ASM International, Materials Park, 2001
- 43. G. Pantazopoulos, A. Vazdirvanidis, and G. Tsinopoulos**, Failure Analysis of a Hard Drawn Water Tube Leakage Caused by the Synergistic Actions of Pitting Corrosion and Stress-Corrosion Cracking , Eng. Fail. Anal., 2011, 18, p 649–657
- 44. H. Gao, T. Tiainen, E. Huttunen-Saarivita, and Y. Ji, J. Mater.** Effect of Thermomechanical Processing on the Microstructure and Properties of a Cu-Fe-P Alloy, Eng. Perform., 2002
- 45. Zauter, R.; Kudashov, D.V.** Precipitation hardened high copper alloys for connector pins made of wire. In Proceedings of the 23rd International Conference on Electrical Contacts ICEC2006/Sendai, Sendai, Japan, 6–9 June 2006
- 46. Lu,D.P., Wang, J., Zeng, W.J., Liu,Y., Lu,L., Sun,B.D.** Study on high-strength and high-conductivity Cu–Fe–P alloys. Mater. Sci. Eng. A 2006, 421, 254–259.
- 47. Brovc, G. Drazic, G. Karpe, B. Djordjevic, I. Lojen, G. Kosec, B. Bizjak, M.** Synthesis and characterization of hardened Cu-Fe-Ni-P alloy. Metalurgija 2015
- 48. Yamamoto,Y. Takano,H. Ohta, M.;Tong,C. Kunishige, A.** HitachiCableReview No.26 Tokyo: The Technical Journal of Hitachi Cable: Tokyo, Japan, 2007.
- 49. Whelan, M.J.** On the kinetics of precipitate dissolution. Metal Sci. J. 2013
- 50. Baomian Li1,a , Haitao Zhang1,b and Jianzhong Cui1,c** Effect of Cooling Rate and Iron Content on the Solidification Structures of Copper-Iron Alloys Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University
- 51. R. Zauter and D.V. Kudashov**, Precipitation hardened high copper alloys for connector pins made of wire Wieland-Werke AG, D-89070 Ulm, Germany
- 52. F.A. Guo*, C.J. Xiang, C.X. Yang, X.M. Cao, S.G. Mu, Y.Q. Tang** Study of rare earth elements on the physical and mechanical properties of a Cu–Fe–P–Cr alloy

Suzhou Institute for Nonferrous Metals Processing Technology, No. 200 Shenxu Road, Suzhou Industrial Park, Suzhou 215026, PR China

53. **H. Caoa, J.Y. Mina, S.D. Wu a, A.P. Xian a, J.K. Shang a,b,*** Pinning of grain boundaries by second phase particles in equal-channel angularly pressed Cu–Fe–P alloy a Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Shenyang 110016, China b Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA
54. **FJ Humphreys, M Hatherly.** Recrystallisation and related annealing phenomena. Elsevier. *2nd February 2004*
55. **H.P. Stuwe, A.F. Padilha, F. Siciliano J,** Competition between recovery and recrystallization, Elsevier, 2001
56. **Raghavan V.,** Cu-Fe-P (Copper -Iron-Phosphorous), Journal of Phase Equilibrium Vol. 19 No. 3 1998
57. **Katsumi Yamaguchi, Takuya Ohara,** Copper Enrichment of Iron –Base Alloy Scraps by Phase Separation in Liquid Fe-Cu-P and Fe-Cu-P-C systems, Materials Transaction, Vol 47, No.7 (2006) pp. 1864 to 1868, 2006
58. **Radomila Konečná and Stanislava Fintová** Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures University of Žilina Slovak Republic
59. **Διπλωματική Εργασία, Παναγιώτης – Παύλος Σταυρουλάκης,** Μελέτη των Μηχανικών Ιδιοτήτων και της Μικροδομής Ελασμάτων Κράματος CuNiSi κατά την Υποβολή τους σε Θερμικές Κατεργασίες. Ε.Μ.Π. Ιούλιος 2018
60. **George L. Trigg; Edmund H. Immergut,** Encyclopedia of applied physics. 4: Combustion to Diamagnetism. VCH Publishers (1992).

