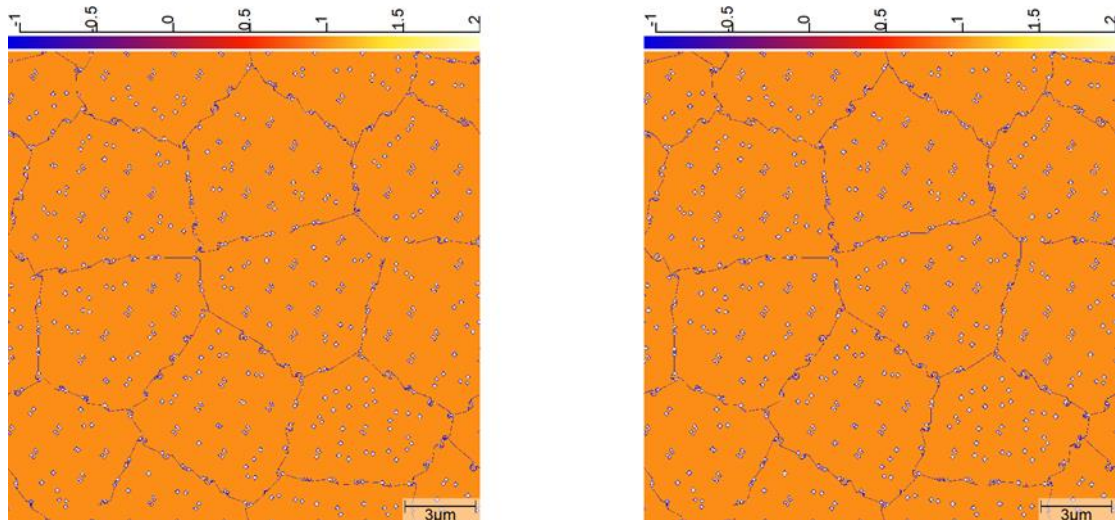




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

Προσομοίωση γήρανσης αλουμινίου σειράς 6XXX με τη μέθοδο phase-field



Διπλωματική Εργασία

Αντώνιος-Νικόλαος Μπαγάνης

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

Αθήνα, Οκτώβριος 2020



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

Προσομοίωση γήρανσης αλουμινίου σειράς 6XXX με τη μέθοδο phase-field

Διπλωματική Εργασία

Αντώνιος-Νικόλαος Μπαγάνης

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .././2020

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια(Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής(Υπογραφή)

Σ. Παπαευθυμίου, Αν. Καθηγητής(Υπογραφή)

Copyright © Μπαγάνης Αντώνιος-Νικόλαος, 2020

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση αναφοράς της πηγής προέλευσης και της διατήρησης του παρόντος μηνύματος. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	x
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
EXECUTIVE SUMMARY.....	xiv
SYNOPSIS.....	xvi
ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ.....	xxv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	1
I.1 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	1
I.2 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX.....	3
I.2.1 ΚΥΡΙΕΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX.....	4
I.2.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX.....	5
I.2.2.1 ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ.....	6
I.2.2.2 ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ.....	7
I.2.2.3 ΑΝΟΠΤΗΣΗ.....	8
I.2.2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ.....	12
I.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΦΥΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	14
I.4 ΣΕΙΡΑ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ 6XXX.....	19
I.5 ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.....	27
ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	27
II.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ PHASE-FIELD.....	27
II.1.1 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ PHASE-FIELD.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III.....	32
ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE-FIELD.....	32
III.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ MULTI PHASE FIELD.....	32
III.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE FIELD.....	37
III.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE FIELD.....	38
ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.....	42
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	42
IV.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ.....	49
IV.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΗΡΑΝΣΗΣ.....	51
ΤΡΙΤΟ ΜΕΡΟΣ.....	59

V.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ	60
V.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	65
V.2.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ	65
V.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	70
ΤΕΤΑΡΤΟ ΜΕΡΟΣ	86
VI ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	87
VI.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ	87
VI.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	90
VII ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
VIII ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103

ΛΙΣΤΑ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

<i>Εξίσωση 1: Διαφορά ενέργειας ανακρυσταλλωμένων-μη ανακρυσταλλωμένων κόκκων [30]</i>	10
<i>Εξίσωση 2: Τριχοειδή φαινόμενα στην ανακρυστάλλωση και ανάπτυξη των κόκκων [29]</i>	10
<i>Εξίσωση 3: Παρεμπόδιση ανακρυστάλλωσης μέσω του μηχανισμού Zener Pinning [29]</i>	10
<i>Εξίσωση 4: Συνολική ωθούσα δύναμη ανακρυστάλλωσης [29]</i>	10
<i>Εξίσωση 5: Κρίσιμο μέγεθος σωματιδίων-θέσεων πυρήνωσης [29]</i>	11
<i>Εξίσωση 6: Ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμών στερεής κατάστασης [34]</i>	14
<i>Εξίσωση 7: Ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς φύτρωσης [35]</i>	14
<i>Εξίσωση 8: Συνάρτηση Arrhenius για τη συγκέντρωση των πλεγματικών κενών [18]</i>	15
<i>Εξίσωση 9: Ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς φύτρωσης στα κράματα Al-Mg-Si [7]</i>	16
<i>Εξίσωση 10: 1^{ος} Νόμος ροής διάχυσης του Fick συναρτήσει της βαθμίδας της συγκέντρωσης των στοιχείων [25]</i>	16
<i>Εξίσωση 11: Συνάρτηση Arrhenius για τη διάχυση. Ο παράγοντας D_0 αντιστοιχεί στο συντελεστή διάχυσης της κραματικής προσθήκης, ενώ ο εκθετικός παράγοντας Q αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης του στοιχείου. [25]</i>	17
<i>Εξίσωση 12: Ρυθμός ανάπτυξης/διαλυτοποίησης κατακρημνισμάτων [7]</i>	17
<i>Εξίσωση 13: Κρίσιμη ακτίνα ανάπτυξης/διαλυτοποίησης σφαιρικών κατακρημνισμάτων. Ο παράγοντας V_m αντιστοιχεί στον μοριακό όγκο των κατακρημνισμάτων, ο παράγοντας γ δηλώνει την διεπιφανειακή ενέργεια μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος, ενώ ο παράγοντας c_e αποδίδει τη συγκέντρωση ισορροπίας του κραματικού στοιχείου στη διεπιφάνεια μητρική φάσης-κατακρημνίσματος [7]</i>	17
<i>Εξίσωση 14: Συνάρτηση Arrhenius της κινητικής των ορίων των κόκκων [37]</i>	18
<i>Εξίσωση 15: Προεκθετικός συντελεστής της κινητικής των διεπιφανειών [37]</i>	18
<i>Εξίσωση 16: Ρυθμός ανάπτυξης κατακρημνισμάτων [37]</i>	18
<i>Εξίσωση 17: Ρυθμός μετασχηματισμού φάσης κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης [36]</i>	18
<i>Εξίσωση 18: Διαθέσιμη ποσότητα Si για τον σχηματισμό φάσεων κατακρήμνισης [7]</i>	22
<i>Εξίσωση 19: Στοιχειομετρικά απαιτούμενο ποσοστό Si προς σχηματισμό φάσεων Mg_2Si [7]</i>	22
<i>Εξίσωση 20: Σκλήρυνση λόγω διαφοράς στο μέτρο διάτμησης μητρικής φάσης & κατακρημνίσματος [16]</i>	23
<i>Εξίσωση 21: Σκλήρυνση λόγω πεδίων παραμόρφωσης των κατακρημνισμάτων [16]</i>	23
<i>Εξίσωση 22: Σκλήρυνση λόγω διαμόρφωσης διεπιφανειών μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [16]</i>	23
<i>Εξίσωση 23: Παράμετρος αναντιστοιχίας μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [34]</i>	24
<i>Εξίσωση 24: Σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης [13]</i>	26
<i>Εξίσωση 25: Πεδία συγκέντρωσης και κλάσματος όγκου στη μέθοδο Phase-Field [50]</i>	30
<i>Εξίσωση 26: Συνάρτηση κατανομής ελεύθερης ενέργειας Landau [56]</i>	31
<i>Εξίσωση 27: Πολύωνομο Landau για το πεδίο πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας [56]</i>	31
<i>Εξίσωση 28: Συνθήκη χρησιμοποίησης μεταβλητών Phase Field για τη μικροδομή πολυφασικού κράματος [56]</i>	31
<i>Εξίσωση 29: Ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμού στερεής κατάστασης για πολυφασικό σύστημα [52]</i>	33
<i>Εξίσωση 30: Συνεισφορά των διεπιφανειών στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος [52]</i>	33
<i>Εξίσωση 31: Συνεισφορά χημικής ελεύθερης ενέργειας στην ολική ενέργεια του συστήματος [52]</i>	33

<i>Εξίσωση 32: Συνεισφορά ελαστικών παραμορφώσεων στην ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος [52].....</i>	<i>33</i>
<i>Εξίσωση 33: Συγκέντρωση φάσεων συναρτήσει της μεταβλητής Phase-Field [52].....</i>	<i>34</i>
<i>Εξίσωση 34: Διαφορά χημικής ενέργειας στερεού διαλύματος & στοιχειομετρικής ένωσης [52].....</i>	<i>34</i>
<i>Εξίσωση 35: Θεωρία μικρο-ελαστικότητας Khachaturian [50]</i>	<i>35</i>
<i>Εξίσωση 36: Υπολογισμός συνολικών ελαστικών παραμορφώσεων [58].....</i>	<i>36</i>
<i>Εξίσωση 37: Θεωρία γραμμικής ελαστικότητας για τον υπολογισμό των τοπικών παραμορφώσεων [58]</i>	<i>36</i>
<i>Εξίσωση 38: Συνολική ελεύθερη ενέργεια ελαστικών παραμορφώσεων, παρουσία εξωτερικών πεδίων τάσεων [59]</i>	<i>36</i>
<i>Εξίσωση 39: Συνολική ελεύθερη ενέργεια ανακρυστάλλωσης [31].....</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση 40: Συνάρτηση πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας ανακρυστάλλωσης [31].....</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση 41: Εξίσωση Allen-Chan για τη μεταβολή της παραμέτρου phase-field (ϕ) για την ασυνεχή στατική ανακρυστάλλωση [31]</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση 42: Τροποποιημένη εξίσωση Allen-Chan με βάση την ωθούσα δύναμη ανακρυστάλλωσης [31].....</i>	<i>38</i>
<i>Εξίσωση 43: Ελεύθερη ενέργεια για την κατακρήμνιση στο τριμερές σύστημα Al-Mg-Si [11].....</i>	<i>38</i>
<i>Εξίσωση 44: Συντελεστής κατανομής παραμέτρων τάξης [11].....</i>	<i>39</i>
<i>Εξίσωση 45: Γωνία ομαλοποίησης διεπιφανειών μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [11]</i>	<i>39</i>
<i>Εξίσωση 46: Εξίσωση Cahn-Hilliard για τη μορφολογία των κατακρημνισμάτων [11]..</i>	<i>39</i>
<i>Εξίσωση 47: Εξίσωση Allen-Chan για τις μη-διατηρούμενες παραμέτρους της κατακρήμνισης [11].....</i>	<i>39</i>
<i>Εξίσωση 48: Εξίσωση διεπιφανειακής ενέργειας στο μοντέλο phase-field [61].....</i>	<i>40</i>
<i>Εξίσωση 49: Ρυθμός διάχυσης ενέργειας μη-αναστρέψιμων διεργασιών [55].....</i>	<i>40</i>
<i>Εξίσωση 50: Εξίσωση Hall-Petch για την εκλέπτυνση των ορίων των κόκκων [27]</i>	<i>50</i>
<i>Εξίσωση 51: Σχέση μεταβολής της φάσης κατακρήμνισης στο MICRESS® [67]</i>	<i>54</i>
<i>Εξίσωση 52: Ολικό όριο διαρροής [27]</i>	<i>55</i>
<i>Εξίσωση 53: Σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος [15].....</i>	<i>55</i>
<i>Εξίσωση 54: Σκλήρυνση μέσω του μηχανισμού τμήσης των κατακρημνισμάτων [27]</i>	<i>55</i>
<i>Εξίσωση 55: Σκλήρυνση μέσω του μηχανισμού κάμψης των κατακρημνισμάτων [27] ...</i>	<i>55</i>
<i>Εξίσωση 56: Υπολογισμός τιμής σκληρότητας κατά Vickers [7].....</i>	<i>55</i>

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1:Κυριότερα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX, με βάση τα όρια περιεκτικότητας σε Mg και Si αλλά και το όριο διαρροής σε κατάσταση T6 [17]</i>	3
<i>Εικόνα 2: Κόκλος κατεργασίων κραμάτων σειράς αλουμινίου σειράς 6XXX [22]</i>	5
<i>Εικόνα 3:Μικροδομή μπιγιέτας διέλασης με τον σχηματισμό δομής β-Fibre στη περιφέρεια και τον κρυσταλλογραφικού συστατικού cube στο εσωτερικό του υλικού [28].</i>	7
<i>Εικόνα 4:Ψεύδο-διμερές διάγραμμα Al-Mg₂Si [33]</i>	13
<i>Εικόνα 5: Δομή Φάσης β". Τα κατακρημνίσματα είναι συνεκτικά με τη μητρική φάση κατά μήκος του άξονα b [40]</i>	20
<i>Εικόνα 6: Κρυσταλλική δομή μεσομεταλλικής ένωσης Mg₂Si κυβικής δομής (anti-fluorite structure Fm3m) [43] [40]</i>	22
<i>Εικόνα 7: Μεταβολή σκληρότητας AA6XXX με βάση τον χρόνο γήρανσης και την αλληλουχία κατακρήμνισης [22]</i>	25
<i>Εικόνα 8: Αλληλουχία κατακρημνισμάτων-διαταραχών με τη σταδιακή κάμψη και τη δημιουργία πρισματικών δακτυλίων [45]</i>	26
<i>Εικόνα 9: Διαφοροποίηση των τιμών της παραμέτρου τάξης στα μοντέλα sharp interface (a) και στα μοντέλα diffuse interface (b) [55]</i>	29
<i>Εικόνα 10: Υπολογισμός ελεύθερης ενέργειας συστήματος ενός στερεού διαλύματος α και μίας στοιχειομετρικής ένωσης β [52]</i>	35
<i>Εικόνα 11: Διμερές διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (0.6 wt.%) βάσει του πίνακα 3</i>	44
<i>Εικόνα 12: Διμερές Διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (1.1 wt.%) βάσει του πίνακα 4</i>	45
<i>Εικόνα 13: Διμερές διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (0.46 wt.%) βάσει του πίνακα 5</i>	46
<i>Εικόνα 14: Απεικόνιση του κριτηρίου Voronoi για τη κατανομή των κόκκων [62]</i>	49
<i>Εικόνα 15:Εξέλιξη ποσοστού ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης...</i>	61
<i>Εικόνα 16: Εξέλιξη ακτίνας ανακρυσταλλωμένων κόκκων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης</i>	61
<i>Εικόνα 17: Εξέλιξη αριθμού ανακρυσταλλωμένων κόκκων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης</i>	62
<i>Εικόνα 18: Επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο όριο διαρροής του υλικού</i>	62
<i>Εικόνα 19: Τιμή συντελεστή κίνησης διεπιφανειών κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης</i>	63
<i>Εικόνα 20: Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για t = 0 sec (αριστερά) και t = 1 sec (δεξιά).</i>	64
<i>Εικόνα 21:Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για t = 5 sec (αριστερά) και t=16 sec (δεξιά)...</i>	64
<i>Εικόνα 22: Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για t = 40 sec (αριστερά) και t= 3 00 sec (δεξιά)</i>	64
<i>Εικόνα 23: Ποσοστό κατακρήμνισης για τις διαφορετικές αναλύσεις πλέγματος</i>	65
<i>Εικόνα 24: Εξέλιξη της ακτίνας των κατακρημνισμάτων για τις διαφορετικές αναλύσεις</i>	66
<i>Εικόνα 25: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 500*500 (αριστερά) και 800*800 (δεξιά)</i>	67
<i>Εικόνα 26: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 1100*1100 (αριστερά) και 1400*1400 (δεξιά)</i>	67
<i>Εικόνα 27: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 1700*1700 (αριστερά) και 2000*2000 (δεξιά)</i>	67
<i>Εικόνα 28: Διακόμανση συγκέντρωσης Mg και Si στη μητρική Φάση</i>	68
<i>Εικόνα 29: Διαθεσιμότητα Si προς κατακρήμνιση</i>	69
<i>Εικόνα 30: Ποσοστό κατακρήμνισης για τις θερμοκρασίες και συστάσεις μελέτης</i>	70
<i>Εικόνα 31: Ακτίνα κατακρήμνισης για τις θερμοκρασίες και συστάσεις μελέτης</i>	70
<i>Εικόνα 32: Συνολικός αριθμός κόκκων της φάσης κατακρήμνισης</i>	71

<i>Εικόνα 33: Χωρική πυκνότητα κατακρημνισμάτων</i>	71
<i>Εικόνα 34: αρχική μικροδομή για $t = 0 \text{ sec}$</i>	72
<i>Εικόνα 35: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6 \text{ h}$</i>	72
<i>Εικόνα 36: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10 \text{ h}$</i>	72
<i>Εικόνα 37: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2\text{h}$</i>	73
<i>Εικόνα 38: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6\text{h}$</i>	73
<i>Εικόνα 39: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10 \text{ h}$</i>	73
<i>Εικόνα 40:Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2\text{h}$</i>	74
<i>Εικόνα 41: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6\text{h}$</i>	74
<i>Εικόνα 42: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10 \text{ h}$</i>	74
<i>Εικόνα 43: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2\text{h}$</i>	75
<i>Εικόνα 44: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6\text{h}$</i>	75
<i>Εικόνα 45: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10\text{h}$</i>	75
<i>Εικόνα 46: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2\text{h}$</i>	76
<i>Εικόνα 47: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6\text{h}$</i>	76
<i>Εικόνα 48: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10\text{h}$</i>	76
<i>Εικόνα 49: Μεταβολή συγκέντρωσης Mg στη μητρική φάση</i>	77
<i>Εικόνα 50: Μεταβολή συγκέντρωσης Si στη μητρική φάση</i>	77
<i>Εικόνα 51: Διαθέσιμη και στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Si προς κατακρήμνιση</i>	79
<i>Εικόνα 52: Διαφορά διαθέσιμων και στοιχειομετρικά απαιτούμενων ποσοστού Si</i>	79
<i>Εικόνα 53: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) & Si (δεξιά) για $t = 10 \text{ h}$ ($180 \text{ }^\circ\text{C Al-0.9Mg-0.6Si}$)</i>	80
<i>Εικόνα 54: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10 \text{ h}$ ($180 \text{ }^\circ\text{C Al-1.0Mg-1.1Si}$)</i>	80
<i>Εικόνα 55: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10\text{h}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C Al-0.9Mg-0.6Si}$)</i>	80
<i>Εικόνα 56: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10\text{h}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C Al-0.9Mg-0.6Si}$)</i>	81
<i>Εικόνα 57: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10\text{h}$ ($220 \text{ }^\circ\text{C Al-0.44Mg-0.46Si}$)</i>	81
<i>Εικόνα 58: Virtual EDX για $t = 10 \text{ h}$ στη γήρανση $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-0.9Mg-0.6Si)</i>	82
<i>Εικόνα 59: Virtual EDX για $t = 10 \text{ h}$ στη γήρανση $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-1.0Mg-1.1Si)</i>	82
<i>Εικόνα 60: Virtual EDX για $t = 10 \text{ h}$ στη γήρανση $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-0.9Mg-0.6Si)</i>	82
<i>Εικόνα 61: Virtual EDX για $t = 10 \text{ h}$ στη γήρανση $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-1.0 Mg-1.1Si)</i>	83
<i>Εικόνα 62: Virtual EDX για $t = 10 \text{ h}$ στη γήρανση $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-0.44Mg-0.46Si)</i>	83
<i>Εικόνα 63: Συντελεστής Κίνησης Διεπιφανειών</i>	84
<i>Εικόνα 64: Σύγκριση ορίου διαρροής πειραμάτων προσομοίωσης και βιβλιογραφικών δεδομένων [15] [17] [25]</i>	98
<i>Εικόνα 65: Σύγκριση σκληρότητας προσομοίωσης και βιβλιογραφικών δεδομένων [7] [15] [25]</i>	98

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1:Κωδική ονομασία κραμάτων αλουμινίου σύμφωνα με τη τυποποίηση A.A [13]</i>	<i>1</i>
<i>Πίνακας 2:Τυποποίηση κατεργασίας κραμάτων αλουμινίου [13].....</i>	<i>2</i>
<i>Πίνακας 3: 1^η σύσταση μελέτης [25]</i>	<i>43</i>
<i>Πίνακας 4: 2^η σύσταση μελέτης [25].....</i>	<i>43</i>
<i>Πίνακας 5: 3^η σύσταση μελέτης βάσει πειραματικών δοκιμίων.....</i>	<i>43</i>
<i>Πίνακας 6: Κύριοι παράμετροι προσομοίωσης ανακρυστάλλωσης</i>	<i>57</i>
<i>Πίνακας 7: Κύριοι παράμετροι προσομοίωσης γήρανσης</i>	<i>58</i>
<i>Πίνακας 8: Διαδοχικές διαστάσεις κόκκων κατά τα στάδια της παραμόρφωσης ,της ανακρυστάλλωσης και της ανάπτυξής τους.....</i>	<i>60</i>
<i>Πίνακας 9: Συντελεστές διάχυσης Mg και Si στη μητρική φάση.....</i>	<i>83</i>
<i>Πίνακας 10: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si).....</i>	<i>84</i>
<i>Πίνακας 11: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 200 °C (Al-1.0Mg1-1.Si).....</i>	<i>85</i>
<i>Πίνακας 12: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 220 °C (Al-0.44Mg-0.46Si).....</i>	<i>85</i>

ΠΡΟΛΟΓΟΣ- ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ελληνικό Κέντρο Έρευνας Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε), σε συνεργασία με το εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Μάρτιος 2020-Οκτώβριος 2020. Η επιτυχής ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας προέκυψε χάρη στη σύμπραξη πλειάδας ατόμων, η συμβολή των οποίων κρίνεται άξια αναφοράς.

Σε πρώτο βαθμό, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Παπαευθυμίου, για την έμπνευση, τη σχεδίαση και την ανάθεση της Διπλωματικής Εργασίας καθώς και για την αμέριστη επιστημονική νουθεσία καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, στα πλαίσια εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας μου και κατά τη διάρκεια των σπουδών.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ και τους υποψήφιους Διδάκτορες, κ. Μαριάνθη Μπουζούνη και κ. Ευάγγελο Γαβαλά για τη διαρκή συνεργασία, τη συμβολή στη σχεδίαση της στρατηγικής και του χρονοδιαγράμματος της εργασίας καθώς και για την παροχή επιστημονικών συμβουλών, τόσο κατά τη διάρκεια της ερευνητικής διαδικασίας όσο και κατά το στάδιο σύνταξης της εργασίας.

Σκόπιμη κρίνεται και η αναφορά στην συμβολή του συνόλου του προσωπικού του ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε, οι οποίοι συντέλεσαν σε καθημερινή βάση στην πρόοδο των απαιτούμενων εργασιών.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους διδάσκοντες καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και δη τους καθηγητές του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, οι οποίοι και ενστάλαξαν την γνωστική επάρκεια και τη τριβή με τα θέματα που άπτοντα του επιστημονικού τομέα της Μεταλλουργίας.

Καταληκτικά, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στο οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον, η αρωγή των οποίων, αλλά και η έμφαση τους στις αρετές της υπομονής και της συνεχούς προσπάθειας αποτέλεσαν θεματοφύλακες επιτυχούς ολοκλήρωσης της Διπλωματικής Εργασίας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες τα κράματα αλουμινίου αποτελούν προτιμητέα επιλογή ενός συνόλου τεχνολογικών κλάδων, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροπορική και ναυπηγική βιομηχανία, ο τομέας συσκευασίας τροφίμων και ο κλάδος κατασκευών. Μεταξύ των χρησιμοποιούμενων κραμάτων αλουμινίου περιλαμβάνονται τα κράματα της σειράς 6XXX, με κύριες κραματικές προσθήκες το πυρίτιο (Si) και το μαγνήσιο (Mg). Τα κράματα της σειράς 6XXX χαρακτηρίζονται από την ικανότητα εκτεταμένης θερμό-μηχανικής διαμόρφωσης συνδυαστικά με θερμική κατεργασία σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης για τη παραγωγή προϊόντων ειδικής γεωμετρίας, ικανών να ανταποκριθούν σε απαιτητικές συνθήκες λειτουργίας. [1]

Η τεχνητή γήρανση των κραμάτων αλουμινίου αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής μελέτης δεδομένης της θεμελιώδους επίδρασής της στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Στα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX κατακρημνίζονται, κατά το στάδιο της γήρανσης, διαδοχικές μεσομεταλλικές φάσεις, η φύση και η μορφολογία των οποίων αποτελούν αντικείμενο επιστημονικών αντεγκλήσεων, λόγω της πολυπλοκότητας της κατακρήμνισης αλλά και εγγενών δυσκολιών στην ανάλυσή τους. Οι δυσκολίες αυτές έγκεινται στο μικρό κλάσμα όγκου των φάσεων κατακρήμνισης αλλά και στους χαμηλούς δείκτες σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio) στις μεθόδους ανάλυσης φάσματος, αποτέλεσμα του χαμηλού ποσοστού κραμάτωσης σε μαγνήσιο (≤ 1.5 % κ.β.) και πυρίτιο (≤ 1.2 % κ.β.). Ακόμη, οι γειτονικές θέσεις του αλουμινίου, του πυριτίου και του μαγνησίου στον περιοδικό πίνακα οδηγούν σε παραπλήσια περίθλαση των ακτίνων X για τα άτομα των τριών στοιχείων και σε χαμηλή αντίθεσή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. [2]

Έτσι, η βελτιστοποίηση των συνθηκών κατεργασίας των κραμάτων της σειράς 6XXX, και δη της θερμικής κατεργασίας γήρανσης, επιτάσσει την ανάπτυξη σύγχρονων και ταχύτατων μοντέλων προσομοίωσης των διεργασιών, τα οποία βασίζονται στη μελέτη της σχέσης αλληλεπίδρασης μεταξύ της χημικής σύστασης, της μικροδομής και της κατεργασίας του υλικού. Ειδικά στη περίπτωση της σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης, η έμφαση δίδεται στην επίδραση της συγκέντρωσης των κραματικών προσθηκών, συνδυαστικά με τον χρόνο και την θερμοκρασία γήρανσης, στη διαμόρφωση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φάσεων κατακρήμνισης, όπως το μέγεθος και το κλάσμα όγκου τους.

Κίνητρο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα της μοντελοποίησης της γήρανσης των κραμάτων αλουμινίου. Πληθώρα επιστημονικών δημοσιεύσεων, τα τελευταία 30 χρόνια, εξετάζουν τη προσομοίωση της γήρανσης των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX. Η εκκίνηση δόθηκε από την έρευνα των Shercliff και Ashby [3] για την κατασκευή μοντέλου πρόβλεψης της μηχανικής αντοχής και της σκληρότητας των θερμικώς κατεργάσιμων κραμάτων αλουμινίου, στη βάση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φάσεων κατακρήμνισης και της αλληλεπίδρασής τους με τις διαταραχές. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διαφορετικά αριθμητικά πρότυπα, μεταξύ των οποίων οι εξισώσεις Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [4], το μοντέλο KiNG (Kinetic Nucleation and Growth) [5], το πρότυπο Monte Carlo [6], το πλέον διαδεδομένο μοντέλο Kampmann-Wagner [7], οι θερμοδυναμικές εξισώσεις του Onsager [8] και η θερμοδυναμική-κινητική θεώρηση με τη μεθοδολογία CALPHAD (Calculated Phase Diagrams) [9]. Ωστόσο, τα υφιστάμενα μοντέλα αδυνατούν να προβούν σε οπτική απεικόνιση-προσομοίωση της μικροδομής του υλικού, ενώ η χρήση πεπερασμένων στοιχείων [10] έχει περιοριστεί στην τρισδιάστατη απεικόνιση κατακρημνισμάτων, σε μοναδιαίες κυψελίδες, χωρίς να εξετάζεται η μικροδομή ως ολότητα.

Το μοντέλο Phase-Field προκύπτει τα τελευταία χρόνια ως μία αξιόπιστη επιλογή αριθμητικής προσομοίωσης της γήρανσης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 2XXX [11] και μελέτης της μικροδομής γήρανσης υπερκραμάτων νικελίου [12], χωρίς ωστόσο να υπάρχει αναφορά στην εφαρμογή της μεθόδου στη γήρανση των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX. Η προσομοίωση της γήρανσης με τη μέθοδο Phase-Field αποτελεί μία ιδιαίτερη πρόκληση, λόγω της ανάγκης απεικόνισης νανοσκοπικών δευτερευουσών φάσεων στη μικροδομή του υλικού, του ιδιαίτερα μεγάλου υπολογιστικού χρόνου προσομοίωσης αλλά και της απαιτούμενης ενσωμάτωσης πληροφοριών τόσο από θερμοδυναμικές και κινητικές βάσεις δεδομένων, όσο και από πειραματικές μελέτες. *Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας* αποτελεί ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών και κινητικών δεδομένων της γήρανσης όπως και των μορφολογικών χαρακτηριστικών των κατακρημνισμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως παράμετροι για τον υπολογισμό του ορίου διαρροής και της σκληρότητας του υλικού. Τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων αντιπαραβάλλονται με τις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές, ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα του μοντέλου να μελετήσει διαφορετικές συνθήκες και συστάσεις γήρανσης των κραμάτων της σειράς 6XXX.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας αποτελεί η προσομοίωση της γήρανσης των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX με τη μέθοδο Phase-Field. Με τη χρήση του λογισμικού MICRESS[®], στο 1^ο σκέλος της εργασίας μελετάται η ανακρυστάλλωση των κραμάτων Al-Mg-Si κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας ανόπτησης στους 400 °C με και χωρίς τη παρουσία δευτερογενών σωματιδίων-παρεμποδιστών ανακρυστάλλωσης. Στο 2^ο σκέλος της εργασίας, εκτελείται προσομοίωση του μηχανισμού γήρανσης για τις θερμοκρασίες 180 °C, 200 °C, 220 °C και χρονικό διάστημα 10 h, εξετάζοντας τα τριμερή συστήματα Al-0.9Mg-0.6Si, Al-1.0Mg-1.1Si (180 & 200 °C) & Al-0.44Mg-0.46Si (220 °C) (% κ.β.). Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης γήρανσης χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του ορίου διαρροής και της σκληρότητας του υλικού.

Για τη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης, η προσομοίωση οδήγησε σε επιτυχή πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξη της κατεργασίας, καταδεικνύοντας ασθενή επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων στο χρόνο επίτευξης πλήρως ανακρυσταλλωμένης μικροδομής και στο μέσο μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων. Για τη περίπτωση της γήρανσης, με βάση την εκτίμηση του ποσοστού κατακρήμνισης και την αντιπαραβολή του εκτιμώμενου ορίου διαρροής και της σκληρότητας με τις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές, το μοντέλο οδήγησε σε ικανοποιητική πρόβλεψη της κατάστασης βέλτιστης γήρανσης για τη περίπτωση των 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si) καθώς και τη περίπτωση του τριμερούς συστήματος Al-0.44Mg-0.46Si στους 220 °C, ενώ για τις περιπτώσεις των γηράσεων στους 180 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si) το σύστημα βρίσκεται σε καθεστώς υπό-γήρανσής.

ABSTRACT

The thesis focuses on the recrystallisation and isothermal artificial ageing simulation of Al-Mg-Si alloys, applying the Phase-Field approach in MICRESS[®] software. On the first part of the thesis, the recrystallisation process has been simulated, for the annealing treatment of 400 °C, in order to examine the impact of the second phase particles on the recrystallisation kinetics and on the final size of the recrystallized grains. On the second half of the thesis, several ageing simulations have been conducted, on various ageing conditions (180 °C-10h, 200 °C-10h, 220 °C-10h) and three distinct chemical compositions: Al-0.9Mg-0.6Si (180 & 200 °C), Al-1.0Mg-1.1Si (180 & 200 °C) & Al-0.44Mg-0.46Si (220 °C) (% wt.). The ageing results are used as input parameters to estimate the yield strength and hardness for the different ageing conditions.

The recrystallisation simulation accurately predicted the recrystallisation kinetics, showing that the secondary phase particles have a slight impact on the overall recrystallisation time and the average grain radius. Based on the precipitate fraction and the comparison between the calculated values of yield strength and hardness with the expected ones, the ageing simulation accurately predicted the peak-ageing condition for the 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si) ageing temperature and for the Al-0.44Mg-0.46Si and 220°C ageing treatment, while the simulation predicted the under-ageing condition for the 180°C ageing treatment (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-0.44Mg-0.46Si).

EXECUTIVE SUMMARY

The main goal of the thesis is to simulate the recrystallisation mechanism and the isothermal artificial ageing treatment in Al-Mg-Si alloys, applying the Phase-Field model on MICRESS[®] software. With the use of ThermoCalc[®] software, the pseudo-binary Al-Mg phase diagram has been constructed, showing that beyond the Al matrix phase, the microstructure consists of α -AlFeSi & β -AlFeSi iron intermetallic phases and the Mg₂Si precipitate strengthening phase.

For the recrystallisation simulation, two distinct simulations have been conducted: one taking into consideration the pinning action of iron intermetallic phases on the recrystallisation kinetics and the final grain radius and one with the absence of these secondary phases. For both cases, the temperature has been set equal to 400 °C, a typical value for the annealing treatment of Al-Mg-Si alloys and the energy-threshold has been set equal to $4.42 \cdot 10^{-2}$ MPa, in accordance with the typical values of cold rolling dislocation density. The results confirmed the impact of secondary phases on recrystallisation kinetics, as the microstructure was totally recrystallized after longer simulation time, when the pinning action was considered. On the other side, the pinning action has a slight impact on the final grain radius leading to similar strengthening impact, through grain refinement. The differences between the two cases are attributed to the higher values of interface mobility, recorded without the pinning force.

For the ageing simulation, a mesh analysis has been conducted, estimating the impact of cell dimension and interface width on the volume fraction of Mg₂Si precipitates. Three different ageing conditions (180 °C-10h, 200 °C-10h, 220 °C-10h) have been chosen, while three distinct chemical compositions are taken into consideration: Al-0.44Mg-0.46Si (200°C), Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si (180-200°C) (wt.%). Precipitate fraction and radius, as long as the composition of Mg and Si in matrix phase, are taken as input parameters, to calculate the yield strength and hardness at the initial and the final ageing conditions. Based on the final precipitate fraction and the predicted values of yield strength and hardness, in comparison with the expected ones according to the literature, the experiments conducted on 180 °C led to small volume fraction of precipitates, predicting an under-ageing condition. The values of precipitate fraction and yield strength for the 200 °C and 220 °C experiments are in agreement with the T6 peak-ageing condition of Al-Mg-Si alloys.

The deviation between the results are attributed to the lower values of Mg & Si diffusion coefficient in 180 °C, causing smaller consumption of the elements in the matrix phase. For every single simulation, the precipitates were distributed both on the bulk region of the matrix phase grains, the interfaces and the triple junctions.

SYNOPSIS

The main goal of the thesis is to examine the ability of the Phase-Field numerical approach to predict the response of AA6XXX aluminium alloys to the thermal treatments of recrystallisation and isothermal artificial ageing. The simulation procedure has been conducted on the Multi-Phase Field based MICRESS[®] software.

Nowadays, aluminium alloys have a vital role in a series of technological applications, like the automobile, the naval and the aerospace industry, the food packaging production and the architecture. The wide use of aluminium alloys is based on the combination of light weight and improved mechanical properties, their excellent response to mechanical and chemical corrosion and their superb formability and weldability. Between the different series of aluminium alloys, exceptional is the role of the heat-treated 6XXX alloys, containing Magnesium (Mg) and Silicon (Si) as the main alloying elements. Their main advantage is the ability of defining their final shape and improving their mechanical properties, by both severe thermomechanical processing, especially extrusion and rolling, and ageing heat treatment. The artificial ageing treatment leads to the successive precipitation of numerous intermetallic ionic particles, with a general chemical formula defined as Mg_2Si . These second phase particles greatly improve the yield strength and hardness of Al-Mg-Si alloys, impeding the dislocation movement by shearing or bypassing (Orowan loop) mechanism.

The optimization of AA6XXX alloys processing requires the development of fast, precise and versatile modeling techniques, which take into consideration the alloying elements concentration and the ageing conditions (time & temperature) in order to predict the precipitation volume fraction and radius and their contribution to the overall strength of the alloy. The use of Phase-Field approach, for the numerical estimation and the microstructure simulation of the aged Al-Mg-Si alloys appears to be an innovative, but demanding procedure, considering the absence of literature sources and the time consumable simulation.

Within the first chapters of the thesis, a systematic literature review has been conducted, focusing on the main characteristics of the individual thermomechanical processes of the 6XXX production route and especially on the annealing and artificial ageing treatment.

Emphasis has been given on the recrystallisation mechanism, static and dynamic, explaining the impact of the second phase particles on pinning the grain boundaries. Beyond the recrystallisation phenomena, the analysis of the ageing mechanism is a key topic presenting the sequence of precipitates, their varying composition, morphology, and size. Recrystallisation and ageing have been described on the basis of the thermodynamic and kinetic principles of the solid-state transformations. On the final part of the literature review the main aspects of the Phase-Field numerical approach have been presented, making the connection between the mathematical point of view with the metallurgical perspective, in order to explain how the Phase-Field approach has been settled to be applicable for the processes of material engineering.

As the very first step of the experimental procedure, considering 3 distinct chemical compositions, *table 1*, the pseudo binary Al-Mg phase diagram has been calculated on ThermoCalc[®] software, *figures 1,2 & 3*, to have a better understanding of the phases, which participate on the annealing and the ageing simulation. Between the different phases, and beyond the Al matrix, the emphasis is given on the intermetallic iron phases, with the general formula α -AlFeSi and β -AlFeSi taking into account their pinning action on the recrystallisation simulation, while the β -phases (Mg₂Si) are taken into account on the ageing simulation.

Table 1: Chemical composition of Al-Mg-Si phase diagram in figures 1,2 and 3

<i>Chemical composition</i>	<i>% wt. percent</i>
Mg	0.9(figure 1)/1.0(figure 2)/0.44(figure 3)
Si	0.6(figure 1)/1.1(figure 2)/0.46(figure 3)
Fe	0.35(figure 1 and 2)/0.23(figure 3)
Mn	0.1(figure 1 and 2)/0.02(figure 3)
Al (balance)	97.95 (figure 1) 97.45(figure 2)/98.85(figure 3)

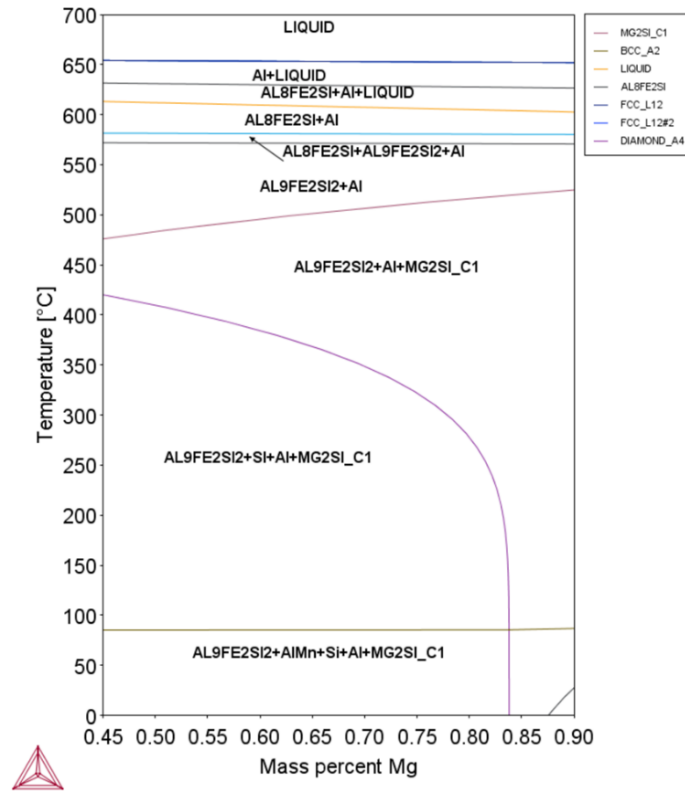


Figure 1: pseudo-binary Al-Mg phase diagram (0.6 % wt. Si)

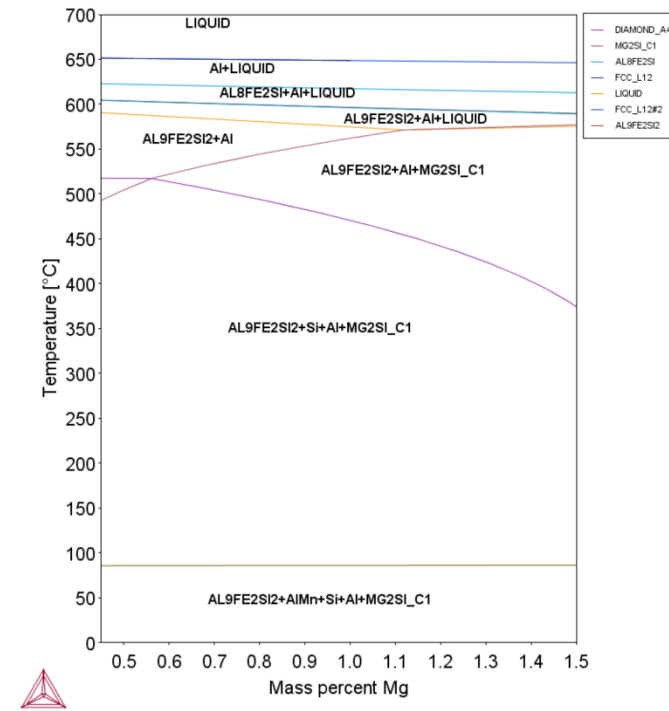


Figure 2: pseudo-binary Al-Mg phase diagram (1.1 % wt. Si)

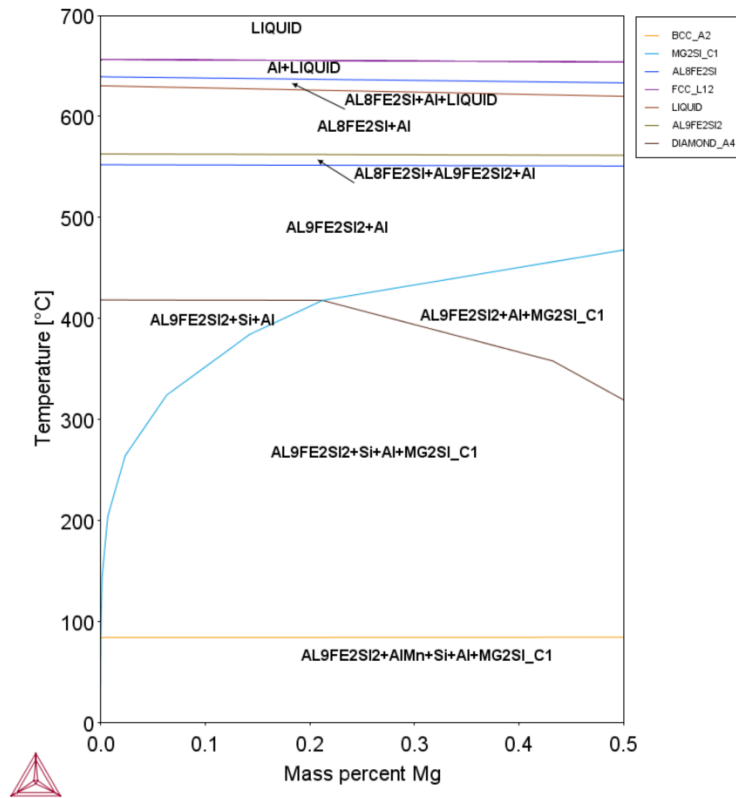


Figure 3: pseudo-binary Al-Mg phase diagram (0.46 % wt. Si)

Both simulations have been conducted on the Multi-Phase Field based MICRESS[®] software, developed by RWTH Aachen University. With the use of MICRESS[®] software, a driving file has been created, containing all the necessary parameters for the recrystallisation simulation. The initial microstructure consisted of anisotropic strained grains and was oriented on the direction of their former thermomechanical treatment. On that microstructure, crucial aspects have been defined, including the energy threshold of the grains, the interface energy, and the interface mobility. The second phase particles have been considered, indirectly, inserting their pinning force, as retarding factor for the recrystallisation kinetics. The recrystallisation temperature is equal to 400 °C, a typical temperature for the Al-Mg-Si annealing process. The overall energy threshold, acting as the recrystallisation driving force, is considered equal to $4.4 \cdot 10^{-2}$ MPa, based on the literature data for the dislocation density of cold rolled Al-Mg-Si alloys. What is more, the pinning force of the α and β -AlFeSi phases has been set equal to 0.18 $1/\mu\text{m}$, expressed in terms of critical curvature. Two different simulations have been executed: one considering the pinning force of the second phase particles and one without the pinning force.

Both simulations led to a well-accepted recrystallisation kinetics, as the whole microstructure has been recrystallized after 100-150 sec, in the absence of pinning action and after 150-200 sec with the presence of secondary particles. Considering the average initial deformed grain radius equal to 36.4 μm , the recrystallisation mechanism led to an average recrystallized radius equal to 14.95 μm without secondary particles and 14.13 μm with secondary particles. The slight difference between the final values of radius led to similar values of grain-boundary strengthening. The most severe differences between the two simulations have been noticed for the total number of recrystallized grains and interface mobility, for higher values of both parameters recorded when the secondary particles are not taken into consideration.

The microstructure simulation visualized the nucleation of new grains on the bulk region and the interfaces of the deformed grains. The final microstructure consisted of equiaxed grains, with a normal grain distribution, although there were some larger grains attributed to the initial grains with the lower values of energy threshold.

As in the case of recrystallisation simulation, for the isothermal artificial ageing a driving file has been created, which has been linked through TQ interface with ThermoCalc[®] software, in order to insert the necessary atomic and mobility database, calculated in an appropriate GES file. The GES file has also been used to estimate the diffusion coefficients in both matrix and precipitate phase.

A mesh analysis has been conducted, running successive simulations with varying values of cell dimension and interface width, with an overall simulation area equal to 20*20 μm^2 , in order to estimate the impact of the abovementioned parameters on the final precipitate fraction. Based on the results, the 1700*1700 and $\Delta x=11,73$ nm values have been selected, as with further increase of the analysis (2000*2000) there is only a slight increase (1%) of the precipitate fraction, deviation which is accepted on the basis of the simulation. What is more, the 1700*1700 analysis provide a well-accepted combination of overall simulation time and visualization of the microstructure.

With the selected dimension analysis, 5 simulations have been conducted, examining different ageing conditions and chemical compositions (wt.%): 180 °C & 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si) and 220 °C (Al-0.44Mg-0.46Si), with an overall simulation time equal to 10 h.

The chemical coupling has been inserted, in order to estimate the impact of the chemical driving force for the precipitation, while the elastic constants of the matrix phase and the Mg_2Si have been taken into account, indirectly, through the modulus strengthening, in the yield strength calculations.

Based on *figure 4*, the model predicted small precipitate fraction for the 180 °C simulations (0.258 wt. % for Al-0.9Mg-0.6Si and 0.383 wt.% for Al-1.0Mg-1.1Si), a well-accepted fraction for the 200 °C simulations (1.10 wt.% for Al-0.9Mg-0.6Si and 1.57 wt.% for Al-1.0Mg-1.1Si) and the 220 °C-Al-0.44Mg-0.46Si simulations (1.05 wt.%). For simulations conducted on the same ageing temperature, similar values of precipitate radius have been recorded, *figure 5*, with the increase of temperature leading to the rise of radius values. The variance between the precipitate fractions is attributed to the different rates of Si and Mg consumption and consequently to the different diffusion coefficients, which tend to increase with the rise of ageing temperature. It is worth mentioning that ThermoCalc[®] predicted the diffusion coefficient of Mg & Si in precipitates equal to zero, based on their standard stoichiometry of Mg_2Si .

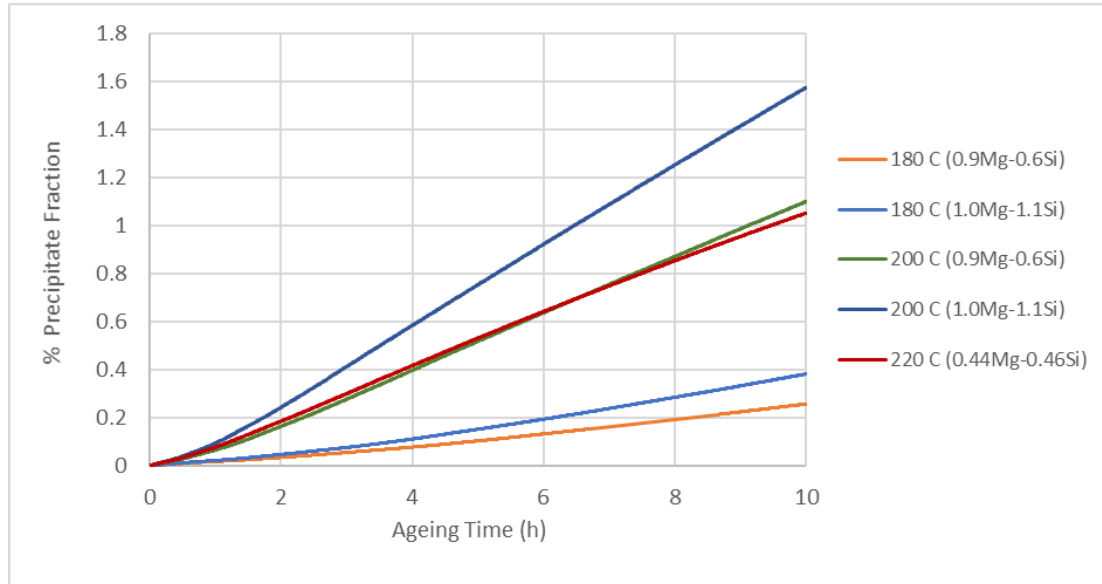


Figure 4: Precipitate fraction for different ageing simulations

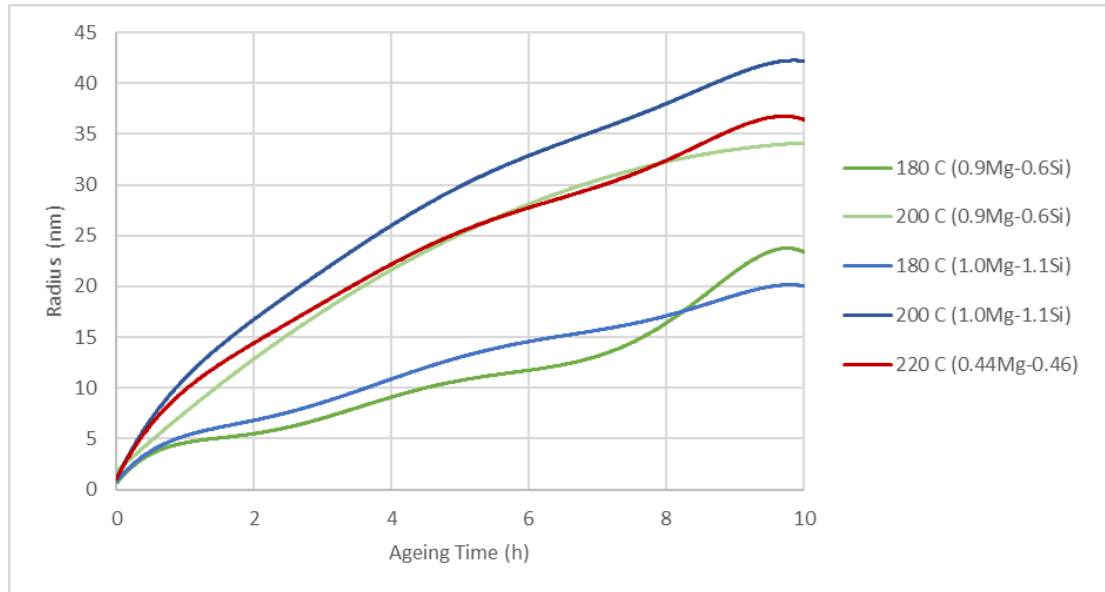


Figure 5: Precipitate radius for different ageing simulations

In every simulation, at the initial ageing hours, precipitates tend to nucleate preferably in the bulk region of the matrix phase, with a small proportion created in the interfaces and the triple junctions. For longer ageing time, there seems to be a mutual distribution of precipitates, which keep growing till the last temporal steps of the transformation. The spatial distribution of precipitate phase, for the different simulations, is illustrated in *figures 6, 7 & 8*.

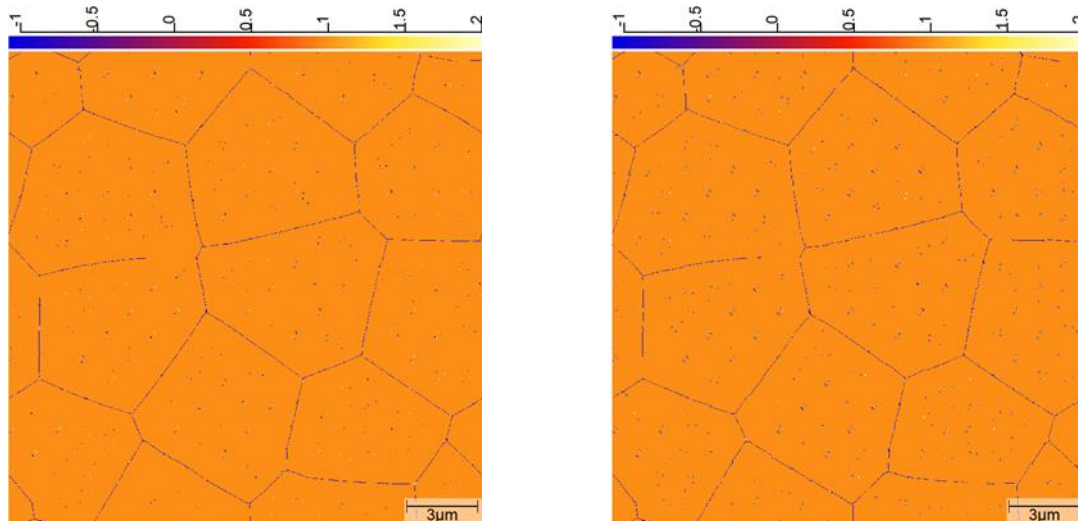


Figure 6: Precipitate distribution of Al-0.9Mg-0.6Si (left) and Al-1.0Mg-1.1Si (right) for $t=10$ h in 180 °C

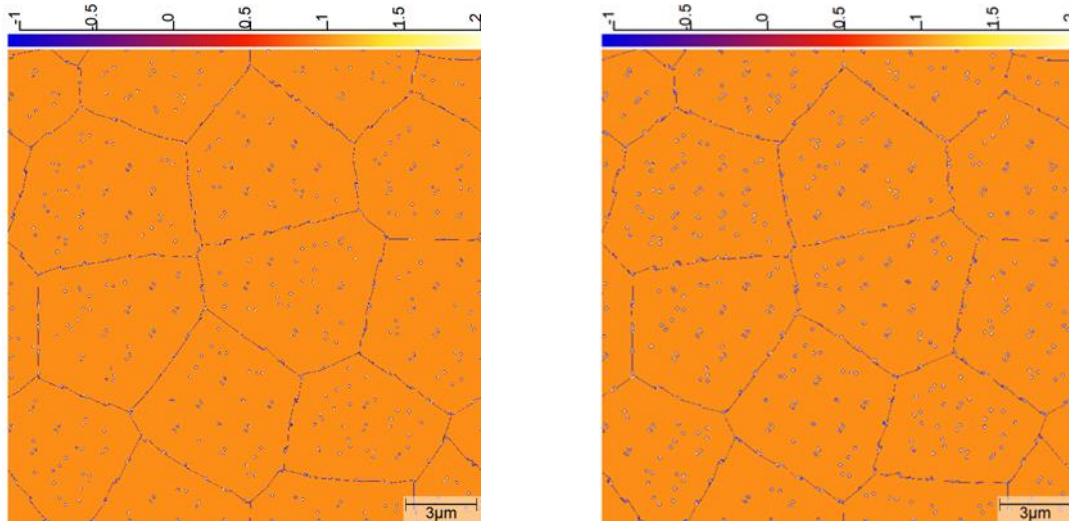


Figure 7: Precipitate distribution of Al-0.9Mg-0.6Si (left) and Al-1.0Mg-1.1Si (right) for $t=10$ h in 200 °C

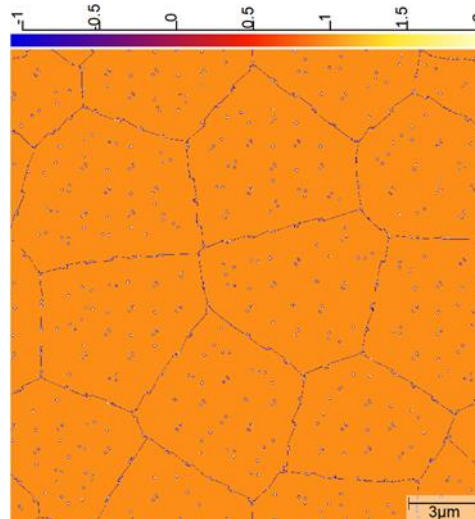


Figure 8: Precipitate distribution of Al-0.44Mg-0.46Si for $t=10$ h in 220 °C

For the 200 and 220 °C simulations, which recorded well-accepted values for the precipitate fraction, yield strength and hardness values have been estimated. For the calculation of mechanical properties, precipitate fraction and radius, as long as the composition of Mg and Si in matrix phase, are used as input parameters. At the initial moments of ageing, the solid solution strengthening is the key mechanism, as the alloying elements are solved in the matrix phase. At the ending of the simulation, precipitate strengthening and especially modulus strengthening is the vital mechanism. The calculated values (228.71 MPa-91.47 HV for Al-0.9Mg-0.6Si, 300 MPa-115 HV for Al-1.0Mg-1.1Si and 202.15 MPa-82.71 HV for Al-0.44Mg-0.46Si) are in agreement with the expected values of the respective AA6XXX alloys, for peak-ageing condition.

Based on the analysis of the ageing experiments, the Phase-Field model, with the chemical coupling, predicts the under-ageing condition for the 180 °C-10 h simulations, demanding prolong ageing time in order to reach the expected values for the precipitate fraction. For the 200 °C-10h and 220 °C-10h simulations, the precipitate fraction and radius, in combination with the predicted values of yield strength and hardness, indicate the peak-ageing condition. Based on the results, the model constitutes an option for the modelisation of ageing treatment of different ageing conditions and various compositions in Al-Mg-Si alloys. Further improvements of the model demand the inserting of matrix phase and precipitate phase constants, through stress-coupling, the co-existence of precipitates with different stoichiometries and morphologies and the integration of the iron-intermetallic phases.

ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

I.1 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Η οικογένεια των κραμάτων αλουμινίου περιλαμβάνει ένα σύνολο διαφορετικών κραμάτων τα οποία ομαδοποιούνται σε δύο βασικές κατηγορίες: *τα κράματα χύτευσης* και τα *κράματα διαμόρφωσης*. Καθεμία εκ των δύο κατηγοριών, διακρίνεται ακόμη σε *κράματα που επιδέχονται θερμική κατεργασία*, προς ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, και σε *κράματα που δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία*. [13]

Η ονοματολογία των κραμάτων αλουμινίου ακολουθεί τη τυποποίηση της Aluminum Association (A.A), όπου η κωδική ονομασία κάθε κράματος αλουμινίου δίδεται σε δύο μέρη, τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους με παύλα. Το πρώτο μέρος αποτελείται από τέσσερις αριθμούς, με διαφορετική σημασία για τα κράματα διαμόρφωσης και για τα κράματα χύτευσης. Τα χυτά κράματα της σειράς 6XXX δεν έχουν βιομηχανική εφαρμογή. Για τα κράματα διαμόρφωσης (*πίνακας I*), στην τυποποίηση A.A, ο πρώτος αριθμός δηλώνει το κύριο κραματικό στοιχείο προσθήκης, ο δεύτερος αριθμός δηλώνει τροποποιήσεις των ορίων περιεκτικότητας των ακαθαρσιών ενώ οι δύο τελευταίοι αριθμοί χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ειδικής κατηγορίας του κράματος της αντίστοιχης ομάδας. [13]

Πίνακας 1:Κωδική ονομασία κραμάτων αλουμινίου σύμφωνα με τη τυποποίηση A.A [13]

ΣΕΙΡΕΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ	ΚΥΡΙΕΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ	ΣΕΙΡΕΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΥΤΕΥΣΗΣ	ΚΥΡΙΕΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ	ΣΕΙΡΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ
1XXX	κ. β. Al>99.0%	1XX.X	κ. β. Al>99.0%	ΟΧΙ
2XXX	Cu	2XX.X	Cu	ΝΑΙ
3XXX	Mn	3XX.X	Si-Cu-Mg	ΟΧΙ
4XXX	Si	4XX.X	Si	ΟΧΙ
5XXX	Mg	5XX.X	Mg	ΟΧΙ
6XXX	Mg-Si	6XX.X	Δεν χρησιμοποιείται	ΝΑΙ
7XXX	Zn	7XX.X	Zn	ΝΑΙ
8XXX	Άλλα στοιχεία	8XX.X	Sn	ΝΑΙ
9XXX	Δεν χρησιμοποιείται	9XX.X	Άλλα στοιχεία	ΟΧΙ

Για τα κράματα χύτευσης ο πρώτος αριθμός δηλώνει το κύριο κραματικό στοιχείο, ο δεύτερος και ο τρίτος την ειδική κατηγορία του κράματος της αντίστοιχης σειράς ενώ ο τέταρτος αριθμός χωρίζεται με κόμμα από τους τρεις πρώτους και λαμβάνει τη τιμή 0 για χυτό τελικής μορφολογίας και τη τιμή 1 για πλίνθωμα. [13]

Το 2^ο μέρος της τυποποίησης των κραμάτων αλουμινίου (**πίνακας 2**) αφορά τις θερμικές και μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσής τους με τη χρήση ενός γράμματος, το οποίο προσδιορίζει το είδος της κατεργασίας. Ειδικότερα, για διεργασία γήρανσης, το χρησιμοποιούμενο σύμβολο (T) ακολουθείται από έναν αριθμό, ο οποίος προσδιορίζει τις συνθήκες της γήρανσης και τον κύκλο των κατεργασιών που προηγούνται ή έπονται της κατεργασίας γήρανσης. Οι κυριότερες, σε βιομηχανική κλίμακα, κατεργασίες γήρανσης είναι οι εξής:

- T1-Απόψυξη από κατεργασία θερμής διαμόρφωσης και φυσική γήρανση
- T2- Απόψυξη από θερμοκρασία ψυχρής διαμόρφωσης και φυσική γήρανση
- T3- Ομογενοποίηση, βαφή, ψυχρή διαμόρφωση και φυσική γήρανση
- T4- Ομογενοποίηση, βαφή και φυσική γήρανση
- T5-Απόψυξη από υψηλή θερμοκρασία διαμόρφωσης εν θερμώ και τεχνητή γήρανση (σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου)
- T6- Ομογενοποίηση, βαφή και τεχνητή γήρανση
- T7- Ομογενοποίηση, βαφή και υπεργήρανση
- T8- Ομογενοποίηση, ψυχρή διαμόρφωση και τεχνητή γήρανση
- T9- Ομογενοποίηση, τεχνητή γήρανση και ψυχρή διαμόρφωση
- T10-Απόψυξη από υψηλή θερμοκρασία διαμόρφωσης εν θερμώ, ψυχρή διαμόρφωση και τεχνητή γήρανση. [14]

Πίνακας 2:Τυποποίηση κατεργασίας κραμάτων αλουμινίου [13]

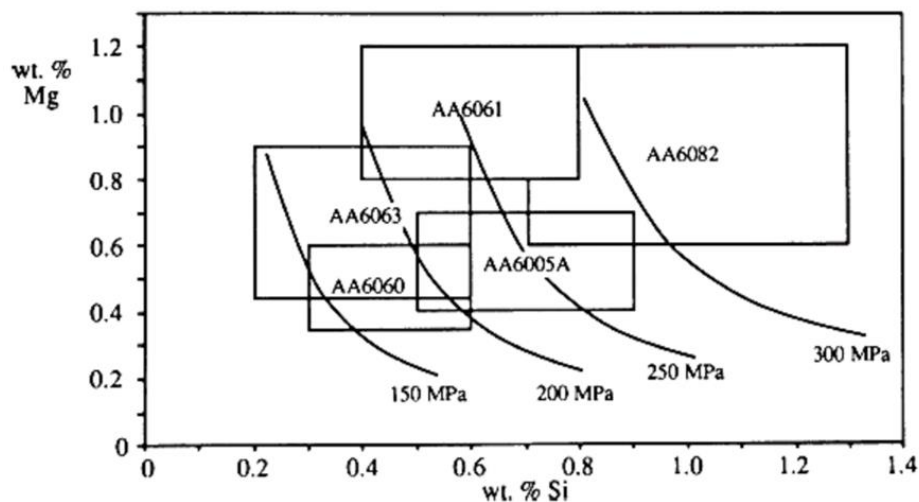
ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ
F	Καμία θερμομηχανική κατεργασία
O	Ανόπτηση
H	Ενδοτράχυνση κραμάτων διαμόρφωσης
T	Σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης
W	Ομογενοποίηση για τα κράματα σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης

1.2 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX

Η οικογένεια των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX (*εικόνα 1*), με κύριες κραματικές προσθήκες το μαγνήσιο (Mg) και το πυρίτιο (Si), συνδυάζει υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων-χαμηλού ειδικού βάρους (2.7 gr/cm^3), εξαιρετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, πλαστικότητα, ικανοποιητική επιδεκτικότητα συγκόλλησης («συγκολλησιμότητα») και διαμόρφωσης («διαμορφωσιμότητα») καθώς και άριστη ανταπόκριση στη χημική και μηχανική διάβρωση. Παράλληλα, μέσω κατάλληλης θερμικής κατεργασίας γήρανσης, είναι δυνατή η κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων, που αποτελούν τον βασικότερο μηχανισμό σκλήρυνσης των κραμάτων της σειράς 6XXX. [1]

Χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, μεταξύ των οποίων ως φύλλα για την αυτοκινητοβιομηχανία και την ναυπηγική βιομηχανία, ως προφίλ διέλασης και ως συγκολλητές κατασκευές, αν και το εύρος λειτουργίας τους περιορίζεται μέχρι τους $150\text{-}160 \text{ }^\circ\text{C}$ λόγω της πάχυνσης των δευτερευουσών φάσεων κατακρήμνισης για πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. [15] [13] Οι κυριότερες φάσεις, που συναντώνται στα κράματα της σειράς 6XXX είναι οι εξής:

- Μητρική φάση του αλουμινίου (FCC)
- Ενδομεταλλικές ενώσεις σιδήρου (FeAl_3 , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$)
- Φάσεις καθαρού πυριτίου (Si-Diamond)
- Φάσεις της σειράς κατακρήμνισης στη γήρανση [Guinier-Preston Zones (G.P)
 $\rightarrow \beta''(\text{Mg}_5\text{Si}_6) \rightarrow \beta'(\text{Mg}_9\text{Si}_6) \rightarrow \beta(\text{Mg}_2\text{Si})$] [16]



Εικόνα 1: Κυριότερα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX με βάση τα όρια περιεκτικότητας σε Mg και Si αλλά και το όριο διαρροής σε κατάσταση T6 [17]

1.2.1 ΚΥΡΙΕΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX

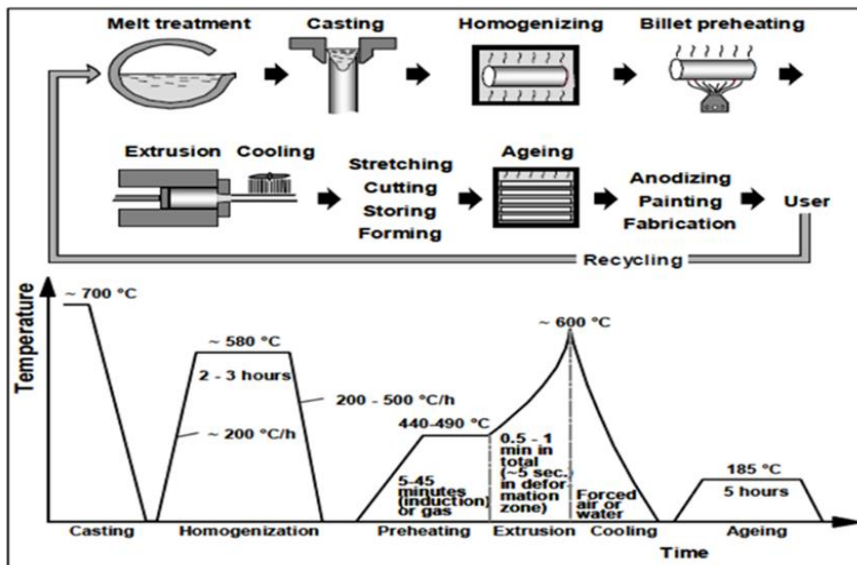
Η επίδραση των κραματικών προσθηκών εξαρτάται τόσο από την διαλυτότητα των στοιχείων στη μητρική φάση όσο και από την ταχύτητα διάχυσής τους. Η έμφαση δίδεται πρωτίστως στην επίδραση των προσθηκών του μαγνησίου [0.3-1.2 % κ.β.] και του πυριτίου [0.2-1.4 % κ.β.] ενώ σε μικρότερο βαθμό προστίθεται και άλλα στοιχεία, με κυριότερα τον χαλκό, τον σίδηρο, το χρώμιο και το μαγγάνιο. [1] [18]

- **Το μαγνήσιο (Mg)** ενισχύει την μηχανική αντοχή, την εμβαιότητα και την ανταπόκριση σε διάβρωση. Παράλληλα, συμβάλλει στη σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης της σειράς 6XXX, με τον διαδοχικό σχηματισμό φάσεων πυριτιούχου μαγνησίου, γενικού τύπου Mg_xSi_y , με διεργασίες γήρανσης. [13] Περίσσεια μαγνησίου [$Mg > 2\%$ κ.β.] έχει δυσμενή επίδραση στην ολκιμότητα, τη δυσθραυστότητα και τη διελασιμότητα των κραμάτων της σειράς 6XXX. [18]
- **Το πυρίτιο (Si)** ενισχύει τη χυτευσιμότητα και την αντοχή σε διάβρωση ενώ συμβάλλει, συνδυαστικά με το μαγνήσιο, και στη σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης. Το πυρίτιο επιταχύνει τη διαδικασία της γήρανσης ελαττώνοντας τον απαιτούμενο αριθμό αλμάτων για τον σχηματισμό των ζωνών G.P. Ωστόσο, περίσσεια πυριτίου [$Si > 1.5\%$ κ.β.] επιδρά δυσμενώς στην ολκιμότητα, τη διελασιμότητα και τη δυσθραυστότητα των κραμάτων της σειράς 6XXX λόγω περικρυσταλλικής κατακρήμνισης φάσεων καθαρού πυριτίου [Si Diamond], που δρουν ως συσσωρευτές τάσεων. [18]
- **Ο χαλκός (Cu)** ενισχύει τη μηχανική αντοχή, την ολκιμότητα, το όριο διαρροής, την εμβαιότητα και τη δυσθραυστότητα των κραμάτων της σειράς 6XXX ενώ παράλληλα αποτρέπει και τη κατακρήμνιση στα όρια των κόκκων με αρνητικές ωστόσο επιπτώσεις για την αντοχή σε διάβρωση. [13] Παρότι δεν συμμετέχει ως συστατικό στις φάσεις κατακρήμνισης, εντούτοις συμβάλλει στην αύξηση της παρουσίας κατακρημνισμάτων, κυρίως της φάσης β'' . [18]
- **Ο σίδηρος (Fe)**, σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες [κ.β. $Fe < 0.4\%$] ενισχύει τη μηχανική αντοχή και τη σκληρότητα του υλικού μειώνοντας παράλληλα τον κίνδυνο ρηγματώσης κατά τη χύτευση. [13] Ο σίδηρος δρα ως παρεμποδιστής ανακρυστάλλωσης, μέσω του σχηματισμού των μεσομεταλλικών ενώσεων $\alpha-AlFeSi$ και $\beta-AlFesi$. [18]

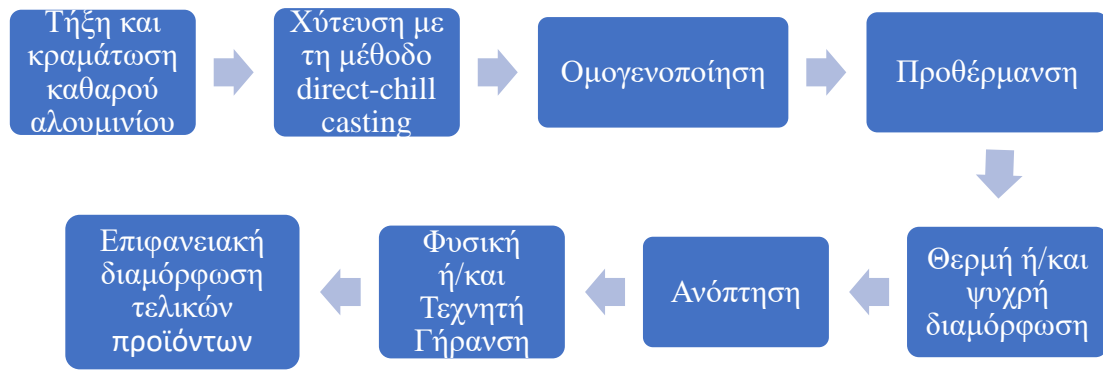
- **Το μαγγάνιο (Mn)** ενισχύει την ολκιμότητα, και συνδυαστικά με τον σίδηρο, την χυτευσιμότητα του υλικού. [1] [13] Παράλληλα, ενισχύει την ευαισθησία του κράματος σε βαφή, ώστε με αργή απόψυξη να επιτυγχάνεται πυρήνωση της β φάσης σε αδιάλυτα σωματίδια μαγγανίου. [18] Σε ορισμένα κράματα της σειράς 6XXX, όπως το 6082, η υψηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο (max 1% κ.β.) συμβάλει στη διαμόρφωση σωματιδίων (dispersoids), τυπικής διαμέτρου 0.1-0.5 μm, τα οποία αποτρέπουν την ανακρυστάλλωση του υλικού κατά τη διάρκεια της θερμομηχανικής του κατεργασίας αυξάνοντας τη κρίσιμη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης. [19]
- **Το χρώμιο (Cr)** βελτιώνει την αντίσταση του υλικού σε διάβρωση, δρα συνεργατικά με το μαγγάνιο ως παρεμποδιστής ανακρυστάλλωσης, περιορίζει την κατακρήμνιση φάσεων Mg₂Si στα όρια των κόκκων και δεσμεύει ποσοστό Si μέσω του σχηματισμού φάσεων AlCrSi και AlFeMnCrSi. Ωστόσο, επηρεάζει αρνητικά τη διελασιμότητα των κραμάτων αλλά και την διαλυτότητα του μαγγανίου στη μητρική φάση του υλικού, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητά του να περιορίζεται σε επίπεδα χαμηλότερα του 0.1% κ.β. [18]

1.2.2 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX

Το σύνηθες διάγραμμα ροής της θέρμο-μηχανικής κατεργασίας των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX [20] [21], όπως απεικονίζεται και στην *εικόνα 2*, περιλαμβάνει διαδοχικά:



Εικόνα 2: Κύκλος κατεργασιών κραμάτων αλουμινίου σειράς 6XXX [22]



1.2.2.1 ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ

Μετά το πέρας της χύτευσης, η μικροδομή χαρακτηρίζεται από ευμεγέθεις κόκκους και χημικό διαφορισμό, παρουσία ενδομεταλλικών ευτηκτικών ενώσεων $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ χαμηλού σημείου τήξης, μέσου μεγέθους 2-20 μm και πυκνότητας $10^3\text{-}10^4 \text{ mm}^{-2}$. [23]

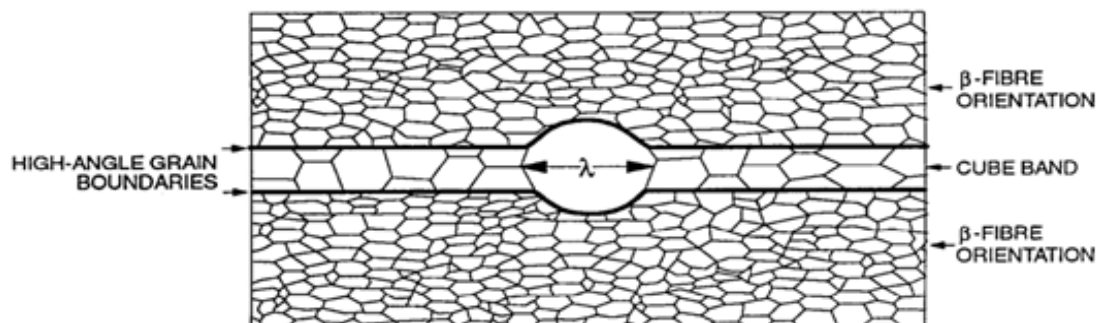
Το χυτό κράμα υποβάλλεται σε ομογενοποίηση, με σκοπό:

- Τη χημική ομοιογένεια της σύστασης και την αποφυγή του μικροδιαφορισμού.
- Τη διαλυτοποίηση των ευτηκτικών ενώσεων χαμηλού σημείου τήξης, δεδομένης της αρνητικής τους επίδρασης στη μηχανική κατεργασία του υλικού.
- Τον μετασχηματισμό των, πλούσιων σε σίδηρο, ενδομεταλλικών ενώσεων ($\text{FeAl}_3 \rightarrow \beta\text{-Al}_5\text{FeSi} \rightarrow \alpha\text{-Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}$). Η $\alpha\text{-AlFeSi}$ έχει κυβική κρυσταλλική δομή και σφαιρική μορφολογία ενισχύοντας τη διελασιμότητα του υλικού, ενώ η $\beta\text{-AlFeSi}$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές, έχοντας πλακοειδή ή βελονοειδή μορφολογία καθιστώντας τη δομή ευαίσθητη σε ρηγμάτωση και επιφανειακή αστοχία, κατά τη θερμομηχανική κατεργασία, λόγω συσσώρευσης τάσεων. [20] [24] Ο μετασχηματισμός της $\beta\text{-AlFeSi}$ στην $\alpha\text{-AlFeSi}$, η οποία έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Si, αυξάνει τη διαθεσιμότητα του πυριτίου στο υλικό άρα και το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης (Mg_2Si) που μπορεί να σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της γήρανσης. [25] Με βάση τη χημική σύσταση του κράματος και τον ρυθμό στερεοποίησης η σύσταση των ενδομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου παρουσιάζει διαφοροποιήσεις μεταξύ των κραμάτων της σειράς 6XXX. [26]
- Στη διαλυτοποίηση των ενώσεων πυριτιούχου μαγνησίου (Mg_2Si) που κατακρημνίστηκαν κατά τη διάρκεια της χύτευσης στα όρια των κόκκων, προκειμένου να επανακατακρημνιστούν πιο ομοιόμορφα στο εσωτερικό των κόκκων κατά το μετέπειτα στάδιο της γήρανσης. [20]

1.2.2.2 ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Μετά το πέρας της ομογενοποίησης, οι μπιγιέτες επαναθερμαίνονται, για να αποκτήσουν την επιθυμητή διαμορφωσιμότητα και στη συνέχεια υποβάλλονται σε θερμομηχανική κατεργασία, με συνήθη περίπτωση την έλαση και την διέλαση. Τα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX αντιστοιχούν, σε ετήσια βάση, στο 60% της παραγωγικής δυναμικής διέλασης κραμάτων αλουμινίου. [27] Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας οι κόκκοι του μητρικού υλικού και τα κατακρημνίσματα επιμηκύνονται, παράλληλα με τη διεύθυνση της κατεργασίας, διαμορφώνοντας ινώδη μικροδομή. [25] Ο διαμορφούμενος κρυσταλλογραφικός ιστός εξαρτάται από τη χημική σύσταση, τη θερμομηχανική επεξεργασία αλλά και την επακόλουθη θερμική κατεργασία του κράματος. Η έρευνα των Pedersen & Lademo [19] έδειξε τη παρουσία ισαξονικών και ανακρυσταλλωμένων κόκκων, με κυβικό ιστό στο κράμα 6063 μετά την διέλασή του ενώ, μετά τη διέλαση του, το κράμα 6082 παρουσιάζει ινώδη και μη-ανακρυσταλλωμένη δομή, παρουσία ισχυρού ιστού β -fibre. [19]

Στις μπιγιέτες της διέλασης (*εικόνα 3*), η εξωτερική επιφάνεια χαρακτηρίζεται από υψηλότερους ρυθμούς παραμόρφωσης και πυκνότητας διαταραχών έναντι του εσωτερικού του υλικού, διαμορφώνοντας έναν μεγάλο αριθμό θέσεων πυρήνωσης. Έτσι στη περιφέρεια εξασφαλίζεται επαρκής εσωτερική ενέργεια σχηματισμού μίας στεφάνης στατικά ανακρυσταλλωμένων κόκκων, ενώ στο εσωτερικό της μπιγιέτας διατηρείται ινώδης μικροδομή. Η έκταση της εξωτερικής ανακρυσταλλωμένης επιφάνειας καθορίζεται από ένα σύνολο παραγόντων, μεταξύ των οποίων, οι συνθήκες διέλασης, το ποσοστό και η μορφολογία των κατακρημνισμάτων, το ποσοστό των παρεμποδιστών ανακρυστάλλωσης (Fe, Mn, Cr) καθώς και οι συνθήκες της προηγούμενης ομογενοποίησης του υλικού. [22]



Εικόνα 3: Μικροδομή μπιγιέτας διέλασης με τον σχηματισμό δομής β -Fibre στη περιφέρεια και του κρυσταλλογραφικού συστατικού cube στο εσωτερικό του υλικού [28]

1.2.2.3 ΑΝΟΠΤΗΣΗ

Κατά τη διάρκεια της διέλασης εν θερμώ ($T > 0.5T_m$) στα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX πραγματοποιείται δυναμική επαναφορά του υλικού με αποτέλεσμα είτε την εξουδετέρωση των διαταραχών αντίθετου προσήμου είτε την ανακατανομή τους, οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού εργοσκληρυνσης. Με το πέρας της εν θερμώ κατεργασίας διαμορφώνονται υπό-όρια κόκκων, επιμήκη στη διεύθυνση της κατεργασίας, αποτελούμενα από δομές διαταραχών με όρια κόκκων χαμηλής γωνίας, όρια δηλαδή με διαφορά προσανατολισμού μικρότερη των 1-2°. Κατά τη παραμόρφωση εν θερμώ, δεν πραγματοποιείται συνήθως δυναμική ανακρυστάλλωση στα κράματα αλουμινίου, λόγω της υψηλής ενέργειας επιστοιβάξης (stacking fault energy). [25]

Η στατική αποκατάσταση (επαναφορά και ανακρυστάλλωση) πραγματοποιείται μετά το πέρας της θερμής διέλασης, πριν τη βαφή του υλικού, ή/και κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, στα πλαίσια της θερμικής κατεργασίας του με δύο βασικούς μηχανισμούς: τη στατική επαναφορά και τη στατική ανακρυστάλλωση με την επακόλουθη ανάπτυξη των κόκκων [25]. Οι διεργασίες της στατικής ανακρυστάλλωσης και της στατικής επαναφοράς πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά μεταξύ τους, κατά τη διάρκεια της ανόπτησης [29].

Βασικό χαρακτηριστικό της στατικής ανακρυστάλλωσης αποτελεί η μετακίνηση των ορίων κόκκων υψηλής γωνίας, εκείνων δηλαδή με διαφορά προσανατολισμού μεγαλύτερη από 10-15°, με ωθούσα δύναμη την αποθηκευμένη ενέργεια του υλικού κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Έτσι, η στατική ανακρυστάλλωση διαφοροποιείται τόσο από τη στατική επαναφορά, κατά τη διάρκεια της οποίας δεν μετακινούνται τα όρια κόκκων υψηλής γωνίας, όσο και από τον μηχανισμό ανάπτυξης των κόκκων, μετά το πέρας της επαναφοράς και της ανακρυστάλλωσης, όπου ωθούσα δύναμη είναι η μείωση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, μέσω της ελάττωσης της έκτασης των διεπιφανειών. [30]

Για την εκκίνηση της στατικής ανακρυστάλλωσης *απαιτείται μία κρίσιμη θερμοκρασία ανόπτησης* η οποία βαίνει μειούμενη με αύξηση του χρόνου ανόπτησης και μία κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης γνωστή ως *κρίσιμη παραμόρφωση ανακρυστάλλωσης*, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρονικό εύρος της παραμόρφωσης. [30]

Αύξηση της παραμόρφωσης του υλικού θα οδηγήσει σε μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης, μέσω αύξησης της αποθηκευμένης ενέργειας και των διαθέσιμων φύτρων πυρήνωσης. Η κρίσιμη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης εξαρτάται και από το αρχικό μέγεθος των κόκκων του υλικού, μιας και αύξηση του μεγέθους των κόκκων θα οδηγήσει σε μείωση της συνολικής έκτασης των διεπιφανειών, οδηγώντας σε πτώση του ρυθμού πυρήνωσης και αύξηση της κρίσιμης ενέργειας ανακρυστάλλωσης. [30] Η στατική ανακρυστάλλωση ευνοείται και από τη παρουσία δευτερογενών φάσεων με μέσο μέγεθος μεγαλύτερο από 1 μm [25].

Βασικό μηχανισμό για την ανάπτυξη νέων κόκκων αποτελεί η μετακίνηση των ορίων των κόκκων λόγω παραμόρφωσης. Τα υπό-όρια κόκκων (subgrains) χαμηλής γωνίας, που βρίσκονται στα όρια των παραμορφωμένων κόκκων, συσσωρεύουν διαταραχές με αποτέλεσμα την μεγέθυνσή τους και την αύξηση της διαφοράς προσανατολισμού με τους γειτονικούς τους κόκκους. Αφότου λάβουν το κρίσιμο μέγεθος πυρήνωσης, υπό-κόκκοι με υψηλότερη πυκνότητα διαταραχών, μεγαλύτερο μέγεθος και προτιμητέο προσανατολισμό διογκώνονται στο εσωτερικό των γειτονικών τους κόκκων και συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Η συνεχής αύξηση του μεγέθους των υπό-κόκκων οδηγεί στην τελική διαμόρφωση νέων ευδιάκριτων κόκκων, μεγάλης διαφοράς προσανατολισμού με τους γειτονικούς κόκκους, απαλλαγμένων από τη παρουσία παραμορφώσεων. [29] [30] Οι ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι σχηματίζουν πυρήνες, στα προϋπάρχοντα όρια κόκκων, στις δέσμες παραμόρφωσης (deformation bands) και σε περιοχές με υψηλή βάρθρωση της παραμόρφωσης (deformation gradients) μεταξύ των δευτερευουσών φάσεων και της μητρικής φάσης. [31]

Η στατική ανακρυστάλλωση περιορίζει σημαντικά τον αριθμό των διαταραχών, λόγω της κίνησης των ορίων κόκκων υψηλής γωνίας, οδηγώντας σε μεταβολή του προσανατολισμού, που είχαν αποκτήσει οι κόκκοι κατά τη διάρκεια της διέλασης. Στους μηχανισμούς της ανακρυστάλλωσης περιλαμβάνονται τόσο η συνένωση υπό-ορίων κόκκων όσο και η πολυγωνιοποίηση (polygonization) με τον σχηματισμό των νέων πυρήνων που στη συνέχεια αναπτύσσονται με τη μετακίνηση των ορίων τους, λόγω της διαφορετικής πυκνότητας των διαταραχών στο εσωτερικό των πυρήνων και στο παραμορφωμένο υλικό, που τους περιβάλλει. [25]

Η διαφορά στην αποθηκευμένη ελεύθερη ενέργεια, κάτ. όγκο, μεταξύ ανακρυσταλλωμένων και μη-ανακρυσταλλωμένων κόκκων δίδεται **στην εξίσωση 1**. Αύξηση στον ρυθμό παραμόρφωσης αλλά και μείωση της θερμοκρασίας της θερμομηχανικής κατεργασίας οδηγούν σε αύξηση της συνολικής αποθηκευμένης ενέργειας του υλικού. [29]

$$\Delta E = 0.5\mu b^2\rho_i$$

Εξίσωση 1: Διαφορά ενέργειας ανακρυσταλλωμένων-μη ανακρυσταλλωμένων κόκκων [30]
 Πέραν της διαφοράς ελεύθερης ενέργειας ΔE , στην ανακρυστάλλωση του υλικού συμβάλλουν και τριχοειδή φαινόμενα (capillarity effect- P_c) όπως αποδίδονται στην **(εξίσωση 2)**. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία σωματιδίων δευτερευουσών φάσεων στη μικροδομή αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα της ανακρυστάλλωσης, παρεμποδίζοντας τη κίνηση των ορίων των κόκκων μέσω μίας δύναμης-πίεσης αποτροπής (retarding pressure) σύμφωνα με τον μηχανισμό Zener **(εξίσωση 3)**. Έτσι, η συνολική ωθούσα δύναμη P (driving pressure) της ανακρυστάλλωσης δίδεται από την **εξίσωση 4**. [29]

$$P_c = \frac{1.5\gamma_g}{D}$$

Εξίσωση 2: Τριχοειδή φαινόμενα στην ανακρυστάλλωση και ανάπτυξη των κόκκων [29]

$$P_z = (3\gamma_g V_d)/(2R_D)$$

Εξίσωση 3: Παρεμπόδιση ανακρυστάλλωσης μέσω του μηχανισμού Zener Pinning [29]

$$P = \Delta E + P_c - P_z$$

Εξίσωση 4: Συνολική ωθούσα δύναμη ανακρυστάλλωσης [29]

Στις εξισώσεις 1,2,3 και 4:

- μ =shear modulus
- b =διάνυσμα του Burger
- ρ_i =η πυκνότητα των διαταραχών εντός των υπό-κόκκων
- γ_s =η επιφανειακή ενέργεια των ορίων κόκκων χαμηλής γωνίας
- δ =το μέγεθος των υπό-κόκκων του παραμορφωμένου υλικού
- D = Το μέσο μέγεθος του κόκκου
- γ_g = η επιφανειακή ενέργεια των ορίων κόκκων υψηλής γωνίας [29]

Κατά την πρωτογενή ανακρυστάλλωση οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι παρόμοιοι για όλους τους ανακρυσταλλωμένους κόκκους με αποτέλεσμα το μέγεθος τους να είναι πρακτικά το ίδιο. Κατά τη δευτερογενή ανακρυστάλλωση, η μετακίνηση των ορίων περιορίζεται σε ορισμένους μόνο κόκκους, οι οποίοι αναπτύσσονται εις βάρος των γειτονικών τους κόκκων. Η δευτερογενής πυρήνωση ευνοείται στην περιφέρεια του υλικού έλασης/διέλασης λόγω της απουσίας εγκλεισμάτων και κατακρημνισμάτων δευτερογενών φάσεων. [25]

Μετά το πέρας της θερμομηχανικής κατεργασίας των κραμάτων της σειράς 6XXX, στην μικροδομή του υλικού είναι παρόντα, πέραν των επιμηκυμένων κόκκων της μητρικής φάσης, και σωματίδια των δευτερευουσών φάσεων Al-FeMnSi και της σταθερής φάσης β (Mg₂Si). [29] Τα σωματίδια της φάσης β διαλυτοποιούνται κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350-400 °C, ενώ από τα σωματίδια Al-FeMnSi μόνο εκείνα με τη μικρότερη ακτίνα, κοντά στα 60 nm, θα επιδράσουν ως παρεμποδιστές ανακρυστάλλωσης, ακυρώνοντας την κίνηση των ορίων κόκκων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια Al-FeMnSi, με ακτίνα κοντά στα 0.35 μm έχουν υποστεί πάχυνση, όντας αραιά διασκορπισμένα στη μικροδομή, με αποτέλεσμα να μην έχουν ουσιαστική επίδραση στην αγκύρωση των ορίων των κόκκων. [29]

Ακόμη μεγαλύτερα σωματίδια δευτερογενών φάσεων, με μέγεθος μεγαλύτερο από 1 μm, συμβάλλουν στην ανακρυστάλλωση του υλικού δρώντας ως θέσεις πυρήνωσης (particle-stimulates nucleation) στις ζώνες παραμόρφωσης, που διαμορφώνονται περιμετρικά των κατακρημνισμάτων, λόγω της αλληλεπίδρασης τους με την ολίσθηση των διαταραχών. Για να δράσουν ως θέσεις πυρήνωσης, τα ευμεγέθη σωματίδια θα πρέπει να υπερβούν ένα κρίσιμο μέγεθος n^* , η τιμή του οποίου δίδεται *στην εξίσωση 5*. Η παρουσία λεπτόκοκκων κατακρημνισμάτων παρεμποδίζει τη δράση των μεγαλύτερων σωματιδίων, ως δυναμικές θέσεις πυρήνωσης, ευνοώντας την ανάπτυξη του κρυσταλλογραφικού συστατικού cube στη μικροδομή του υλικού, μιας και οι υπό-κόκκοι εντός των ζωνών cube (cube bands) μπορούν εύκολα να υπερβούν το κρίσιμο μέγεθος n^* , ακόμη και με ισχυρή τη δράση του μηχανισμού Zener. [23]

$$n^* = \frac{1}{2} \lambda_{crit} = \frac{2\gamma_{GB}}{p - p_z}$$

Εξίσωση 5: Κρίσιμο μέγεθος σωματιδίων-θέσεων πυρήνωσης [29]

1.2.2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

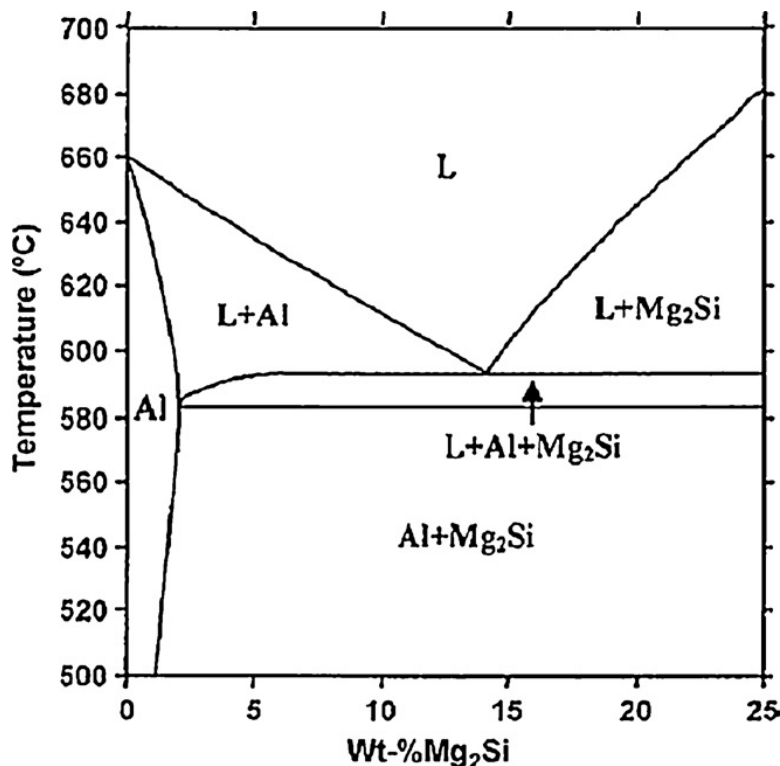
Στα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX η αύξηση της αντοχής επιτυγχάνεται μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης-παρεμβολής, με μείωση του μεγέθους των κόκκων, με έργο-σκλήρυνση και με σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης. Από τις διεργασίες σκλήρυνσης, το ενδιαφέρον εστιάζεται στην σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, μέσω θερμικής κατεργασίας τεχνητής γήρανσης, που αποτελεί και τη συνήθη θερμική κατεργασία των κραμάτων της σειράς 6XXX. Η σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης προϋποθέτει τη παρουσία κραματικής προσθήκης μέγιστης διαλυτότητας στο αλουμίνιο, σε κάποιο ικανοποιητικό ποσοστό % κ.β. [13]

Παράλληλα, απαιτεί ταχύτατη μείωση του ορίου διαλυτότητας της κραματικής προσθήκης καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος. Ο μηχανισμός σκλήρυνσης με κατακρήμνιση, μέσω τεχνητής γήρανσης, βασίζεται στα ακόλουθα διαδοχικά στάδια:

- Ομογενοποίηση υψηλής θερμοκρασίας, κοντά στους 520 °C για χρονικό διάστημα 1 ώρας. Η ομογενοποίηση οδηγεί στην ανακρυστάλλωση του υλικού, την καταστροφή της μικρογραφικής δομής της διέλασης και τη διαμόρφωση κρυστάλλων απαλλαγμένων από παραμορφώσεις. Στο ανακρυσταλλωμένο υλικό περιορίζεται σημαντικά ο αριθμός των ατελειών (defects) του πλέγματος με αποτέλεσμα το υλικό να έχει χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια άρα και μεγαλύτερη σταθερότητα έναντι του παραμορφωμένου υλικού της διέλασης. [25]
- Στη συνέχεια πραγματοποιείται απότομη ψύξη (υπερβαφή) σε νερό ή λάδι, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου η διάχυση θεωρείται αμελητέα, με στόχο τη διαμόρφωση υπέρκορου στερεού διαλύματος και την αποφυγή κατακρήμνισης κάποιας δευτερογενούς φάσης. Το υπέρκορο στερεό διάλυμα αποτελεί δομή εκτός ισορροπίας και χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή αντοχής και σκληρότητας. [13]
- Θέρμανση (γήρανση) του υπέρκορου στερεού διαλύματος, σε ενδιάμεση θερμοκρασία στο φάσμα των 150 με 220 °C, εντός της διφασικής περιοχής ισορροπίας όπου το φαινόμενο της διάχυσης δεν είναι αμελητέο. Το υλικό παραμένει στη θερμοκρασία γήρανσης για καθορισμένο χρονικό διάστημα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η κατακρήμνιση των δευτερογενών φάσεων σκλήρυνσης και κατόπιν αποψύχεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. [13]

Τα εμπορικά κράματα της σειράς 6XXX, στα οποία οι περιεκτικότητες Mg και Si είναι σε ισορροπία ώστε να σχηματίζεται το διμερές (quasi binary) διάγραμμα Al-Mg₂Si (εικόνα 4), εμβαπτίζονται υπό πίεση (press-quenched) μετά το πέρας της διέλασης και δεν κρίνεται απαραίτητη η ομογενοποίησή τους, προ της γήρανσης. [15] Απαραίτητη προϋπόθεση, για τη χρησιμοποίηση της εμβάπτισης υπό πίεση, αποτελεί η διαλυτοποίηση της φάσης του Mg₂Si κατά τη διάρκεια της προθέρμανσης του υλικού, πριν από την διελασή του. [25] Αντίθετα, τα κράματα της σειράς 6XXX με περίσσεια Mg ή Si είναι πιο ευαίσθητα στις συνθήκες ομογενοποίησης, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητο το στάδιο της ομογενοποίησης πριν από την γήρανση. [15]

Αναφορικά με τους βέλτιστους χρόνους παραμονής στη θερμοκρασία γήρανσης παρατηρείται μία απόκλιση στη βιβλιογραφία, ως προς τους προτεινόμενους χρόνους αλλά και τις θερμοκρασίες γήρανσης. Για γήρανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μία τάση για ταχύτερη επίτευξη μέγιστης σκληρότητας (peak ageing), τιμή ωστόσο η οποία είναι χαμηλότερη έναντι εκείνης που επιτυγχάνεται για χαμηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης. Ωστόσο για υψηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης, η επίδραση της διεργασίας διατηρείται ακόμη και κατά το στάδιο της υπερ-γήρανσης. [32]



Εικόνα 4: Ψεύδο-διμερές διάγραμμα Al-Mg₂Si [33]

1.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΦΥΤΡΩΣΗΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Σε διεργασίες φύτρωσης στερεής κατάστασης, κατά την απόψυξη ενός κράματος διαμέσου του θερμοκρασιακού εύρους τμήσης του ορίου φάσεων στερεού-στερεού, η φάση χαμηλότερης θερμοκρασίας φυτρώνει πρώτα εντός του μητρικού υλικού προκειμένου να προχωρήσει, στη συνέχεια, ο μετασχηματισμός. Έτσι, σε πρώτο στάδιο διαχέεται, εντός της μητρικής φάσης, ένας αριθμός ατόμων της φάσης φύτρωσης, σχηματίζοντας δομές που μεταβάλλονται σταδιακά ως προς τη σύσταση, τις διαστάσεις, τον προσανατολισμό και τη κρυσταλλογραφία τους. [34]

Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, ωθούσα δύναμη του μετασχηματισμού, ορίζεται ως το άθροισμα τριών κύριων παραγόντων (*εξίσωση 6*): της ενέργειας όγκου ΔG_v , η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό ενός κλάσματος όγκου της φάσης κατακρήμνισης στις θερμοκρασίες θερμοδυναμικής της ισορροπίας και οδηγεί σε μείωση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας, της επιφανειακής ενέργειας γ , ως αποτέλεσμα του σχηματισμού διεπιφανειών μητρικής φάσης και φάσης κατακρήμνισης καθώς και της ενέργειας παραμόρφωσης ϵ , λόγω της εμφάνισης παραμορφώσεων αναντιστοιχίας ανά κλάσμα όγκου της φάσης κατακρήμνισης. [34] [35]

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A_\gamma + V\Delta G_s$$

Εξίσωση 6: Ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμών στερεής κατάστασης [34]

Η φύτρωση σε στερεή κατάσταση μπορεί να είναι τόσο ομογενής όσο και ετερογενής. Η ομογενής φύτρωση περιγράφει τις διεργασίες κατακρήμνισης σε ιδανικούς κρυστάλλους, απουσία κρυσταλλικών σφαλμάτων. Χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, έναντι της ετερογενούς φύτρωσης, αποτελώντας τη μη-συνήθη περίπτωση. [34] Αντίθετα, στην ετερογενή φύτρωση που αποτελεί και τη συνήθη περίπτωση μελέτης, τα σφάλματα της κρυσταλλικής δομής δρουν ως θέσεις φύτρωσης, ώστε ο σχηματισμός πυρήνων της νέας φάσης, μέσω της καταστροφής της ατέλειας να οδηγήσει σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος (ΔG_d) και σε υπερπήδηση του φράγματος ενεργοποίησης του μετασχηματισμού. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, λόγω της παρουσίας ατελειών, υπολογίζεται με βάση την *εξίσωση 7*. [35]

$$\Delta G_{\text{ετερογενούς}} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A_\gamma - \Delta G_d$$

Εξίσωση 7: Ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς φύτρωσης [35]

Μεταξύ των ατελειών του κρυστάλλου, που δρουν ως κέντρα φύτρωσης, περιλαμβάνονται:

- Συσσωματώματα σημειακών σφαλμάτων
- Διαταραχές
- Όρια κόκκων και διαφασικά όρια
- Οι ελεύθερες επιφάνειες του στερεού [34]

Τα συσσωματώματα σημειακών σφαλμάτων αποτελούν συνήθη θέση φύτρωσης στα κράματα σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης, μιας και η υπερβαφή συμβάλλει στη διατήρηση μεγάλου αριθμού σημειακών σφαλμάτων, τα οποία κατά το στάδιο της γήρανσης υποβοηθούν την διάχυση του κραματικού στοιχείου στον πυρήνα του κατακρημνίσματος αλλά και στη φύτρωσή του. Στην κατακρήμνιση σωματιδίων, μέσω ετερογενούς φύτρωσης, συμβάλλουν και *οι διαταραχές* μιας και κατά τη διάρκεια της φύτρωσης απελευθερώνεται η ενέργεια του κέντρου της διαταραχής και συμβάλλει στην συνολική ενέργεια που απαιτείται για τη φύτρωση. [34] Η συγκέντρωση των σημειακών σφαλμάτων επηρεάζει άμεσα την ταχύτητα φύτρωσης και ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων. Η συγκέντρωση των σημειακών σφαλμάτων αποτελεί εκθετική συνάρτηση της θερμοκρασίας (*εξίσωση 8*) ενώ με την υπερβαφή του υλικού επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση του απαιτούμενου χρόνου επίτευξης υψηλής συγκέντρωσης ατελειών στο κράμα, που πρόκειται να υποστεί γήρανση. [18]

$$n = N * e^{-\frac{Q}{kT}}$$

Εξίσωση 8: Συνάρτηση Arrhenius για τη συγκέντρωση των πλεγματικών κενών [18]

Στην *εξίσωση 8* οι παράγοντες n και N αντιστοιχούν στον αριθμό των σημειακών σφαλμάτων και των πλεγματικών θέσεων αντίστοιχα, ο παράγοντας Q δηλώνει την απαιτούμενη ενέργεια σχηματισμού ενός πλεγματικού κενού, ενώ ο παράγοντας k αποτελεί τη σταθερά Boltzman. [18] Η κατακρήμνιση σωματιδίων στα όρια κόκκων οδηγεί σε μηδενισμό της ελεύθερης ενέργειάς τους, η οποία προστίθεται ως αρνητική συνεισφορά στην συνολική απαιτούμενη ενέργεια φύτρωσης, μειώνοντας το ενεργειακό φράγμα της διεργασίας. Ειδικότερα, στην ετερογενή φύτρωση έμφαση δίνεται στα όρια κόκκων υψηλής γωνίας, των οποίων η συνολική ενέργεια παρουσιάζει υψηλότερη τιμή έναντι των ορίων κόκκων χαμηλότερης γωνίας. [34]

Για την περίπτωση της ετερογενούς φύτρωσης κατακρημνισμάτων στα κράματα Al-Mg-Si οι Myhr & Grong [7] διατύπωσαν μία σχέση υπολογισμού της απαιτούμενης ελεύθερης ενέργειας για την ετερογενή πυρήνωση (**εξίσωση 9**) με τη παραδοχή ότι οι ελαστικές παραμορφώσεις συνοχής, γύρω από τους πυρήνες των κατακρημνισμάτων, έχουν πολύ μικρή συνεισφορά ώστε να μην λαμβάνονται υπόψιν στον υπολογισμό. Στην **εξίσωση 9** ο παράγοντας (\bar{c}) αντιστοιχεί στη μέση συγκέντρωση του κραματικού στοιχείου στη μητρική φάση, ο παράγοντας c_e αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ισορροπίας του κραματικού στοιχείου στη διεπιφάνεια, ενώ ο συντελεστής A αποτελεί παράμετρο σχετική με το φράγμα ενεργοποίησης της πυρήνωσης της φάσης κατακρήμνισης (J/mol) [7]

$$\Delta G_{het}^* = (A_o)^3 / (RT)^2 \left[\ln \left(\frac{\bar{c}}{c_e} \right) \right]^2$$

Εξίσωση 9: Ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς φύτρωσης στα κράματα Al-Mg-Si [7]

Μόλις τα έμβρυα της φάσης κατακρήμνισης αποκτήσουν ένα κρίσιμο μέγεθος r^* , τότε εκκινεί η ανάπτυξη των σταθερών πλέον πυρήνων, μέσω διεργασιών ατομικής διάχυσης μεγάλων αποστάσεων τόσο εντός της μητρικής φάσης και των πυρήνων των κατακρημνισμάτων όσο και στις μεταξύ τους διεπιφάνειες. Οι πρώτοι πυρήνες της νέας φάσης αρχίζουν να σχηματίζονται εξαιτίας τοπικών μεταβολών της σύστασης του υπέρκορου στερεού διαλύματος της μητρικής φάσης. [36] Η διάχυση των κραματικών στοιχείων στη κατακρήμνιση περιγράφεται μαθηματικά με βάση τον 1^ο νόμο Διάχυσης του Fick σύμφωνα με τις **εξισώσεις 10 & 11**. [25]

Όταν η μέση συγκέντρωση της κραματικής προσθήκης στη μητρική φάση φτάσει τη συγκέντρωση ισορροπίας, τότε ολοκληρώνεται το στάδιο της ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων και εκκινεί το στάδιο της πάχυνσής τους. Στο στάδιο της πάχυνσης η σταθερότητα των κατακρημνισμάτων αυξάνεται με το μέγεθος των σωματιδίων, ώστε τα πιο λεπτομερή σωματίδια να διαλυτοποιούνται προς ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. [15]

$$J_x = D_x \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)$$

Εξίσωση 10: 1^{ος} Νόμος ροής διάχυσης του Fick συναρτήσει της βαθμίδας της συγκέντρωσης των στοιχείων [25]

$$D_x = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Εξίσωση 11: Συνάρτηση Arrhenius για τη διάχυση. Ο παράγοντας D_o αντιστοιχεί στο συντελεστή διάχυσης της κραματικής προσθήκης, ενώ ο εκθετικός παράγοντας Q αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης του στοιχείου. [25]

Η ανάπτυξη ή επαναδιαλυτοποίηση ενός κατακρημνίσματος, ακτίνας (r) και συγκέντρωσης σε κραματικό στοιχείο (c_p), καθορίζεται από το εάν η συγκέντρωση του κραματικού στοιχείου στη διεπιφάνεια μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος (c_i) είναι μεγαλύτερη ή όχι αντίστοιχα από τη μέση συγκέντρωση του στη μητρική φάση (\bar{c}). Ο ρυθμός ανάπτυξης ή διαλυτοποίησης του κατακρημνίσματος ακτίνας r προκύπτει από την **εξίσωση 12**, όπου ο παράγοντας D αντιστοιχεί στο συντελεστή διάχυσης του κραματικού στοιχείου. Αντίστοιχα, η κρίσιμη ακτίνα ανάπτυξης ή διαλυτοποίησης των σωματιδίων r^* , σφαιρικής μορφολογίας, υπολογίζεται με βάση την **εξίσωση 13**. [7]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\bar{c} - c_i}{c_p - c_i} * \left(\frac{D}{r}\right)$$

Εξίσωση 12: Ρυθμός ανάπτυξης/διαλυτοποίησης κατακρημνισμάτων [7]

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT} * \left(\ln\left(\frac{\bar{c}}{c_e}\right)\right)^{-1}$$

Εξίσωση 13: Κρίσιμη ακτίνα ανάπτυξης/διαλυτοποίησης σφαιρικών κατακρημνισμάτων. Ο παράγοντας V_m αντιστοιχεί στον μοριακό όγκο των κατακρημνισμάτων, ο παράγοντας γ δηλώνει την διεπιφανειακή ενέργεια μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος, ενώ ο παράγοντας c_e αποδίδει τη συγκέντρωση ισορροπίας του κραματικού στοιχείου στη διεπιφάνεια μητρική φάσης-κατακρημνίσματος [7]

Σε κράμα δεδομένης σύστασης, για θερμοκρασίες κοντά στη γραμμή solvus μητρικής φάσης-φάσης κατακρήμνισης, η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια φύτρωσης και ανάπτυξης είναι άπειρη, ώστε να είναι μηδενική η πιθανότητα εμφάνισης κατακρημνισμάτων με το επιθυμητό κρίσιμο μέγεθος.

Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, απομακρυνόμενη από τη καμπύλη solvus, μειώνεται και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, λαμβάνοντας μηδενική τιμή σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Κατ' αυτόν τον τρόπο, σε υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός φύτρωσης είναι χαμηλός εξαιτίας της υψηλής τιμής της απαιτούμενης ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού των φύτρων, ώστε ο μηχανισμός της κατακρήμνισης να ελέγχεται θερμοδυναμικά/διαχυσιακά. [34]

Αντίθετα, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός φύτρωσης είναι χαμηλός, λόγω χαμηλού ρυθμού διάχυσης των κραματικών στοιχείων, ώστε η αντίδραση της κατακρήμνισης να ελέγχεται κινητικά. [34] Η κινητική των ορίων των κόκκων δίδεται από **εξίσωση 14**, της οποίας ο προ-εκθετικός παράγοντας (M_0) δίδεται από την **εξίσωση 15**. Στην **εξίσωση 14** ο εκθετικός παράγοντας Q_m αποδίδει την ενέργεια ενεργοποίησης για τη κίνηση των διεπιφανειών των κόκκων, ενώ στην **εξίσωση 15** ο παράγοντας b (atomic spacing) αντιστοιχεί, κατά παραδοχή, στην παράμετρο πλέγματος της φάσης του κινούμενης διεπιφάνειας, ενώ ο παράγοντας v_D αποδίδει τον συχνότητα Debye. [37]

$$M = M_0 * e^{(-\frac{Q_m}{kT})}$$

Εξίσωση 14: Συνάρτηση Arrhenius της κινητικής των ορίων των κόκκων [37]

$$M_0 = \frac{b^4 v_D}{kT}$$

Εξίσωση 15: Προεκθετικός συντελεστής της κινητικής των διεπιφανειών [37]

Ο ρυθμός ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων \dot{G} σε κάθε θερμοκρασία εξαρτάται τόσο από τον κινητικό όσο και από τον θερμοδυναμικό παράγοντα και υπολογίζεται με βάση **την εξίσωση 16**, στην οποία τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης Q για τη διάχυση ενός δεδομένου κραματικού στοιχείου όσο και ο συντελεστής C είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας και εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του κράματος. [36] [34]

$$\dot{G} = C e^{(\frac{-\Delta G^*}{kT} - \frac{Q}{kT})}$$

Εξίσωση 16: Ρυθμός ανάπτυξης κατακρημνισμάτων [37]

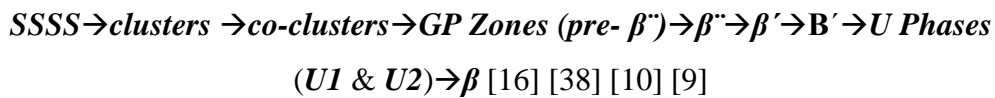
Πέραν της θερμοκρασιακής επίδρασης στους ρυθμούς της κατακρήμνισης, ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο προσδιορισμός της κινητικής της κατακρήμνισης, με τη συσχέτιση του ρυθμού φύτρωσης-ανάπτυξης με τον συνολικό χρόνο της θερμικής κατεργασίας του υλικού. Το ποσοστό του μετασχηματισμού y υπολογίζεται ως συνάρτηση του χρόνου με βάση την **εξίσωση 17**, όπου οι συντελεστές k και n , όπως και ο συντελεστής C της **εξίσωσης 16**, είναι ανεξάρτητοι του χρόνου και προσδιορίζονται με βάση τα χαρακτηριστικά του υλικού, στο οποίο πραγματοποιείται η κατακρήμνιση. [36]

$$y = 1 - e^{-kt^n}$$

Εξίσωση 17: Ρυθμός μετασχηματισμού φάσης κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης [36]

1.4 ΣΕΙΡΑ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΣΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ 6XXX

Η χρήση προηγμένων αναλυτικών μεθόδων όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (HRTEM), το ατομικό φάσμα 3 διαστάσεων (3D Atom Probe), η φασματοσκοπία ακτίνων X με διασπορά ενέργειας (EDX) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης HAADF-STEM (High-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy) επέτρεψαν την ποσοτική και ποιοτική εκτίμηση των διαδοχικών φάσεων κατακρήμνισης. [16] Βιβλιογραφικά θεωρείται πως τα κατακρήμνίσματα της σειράς 6XXX ακολουθούν την ακόλουθη σειρά:

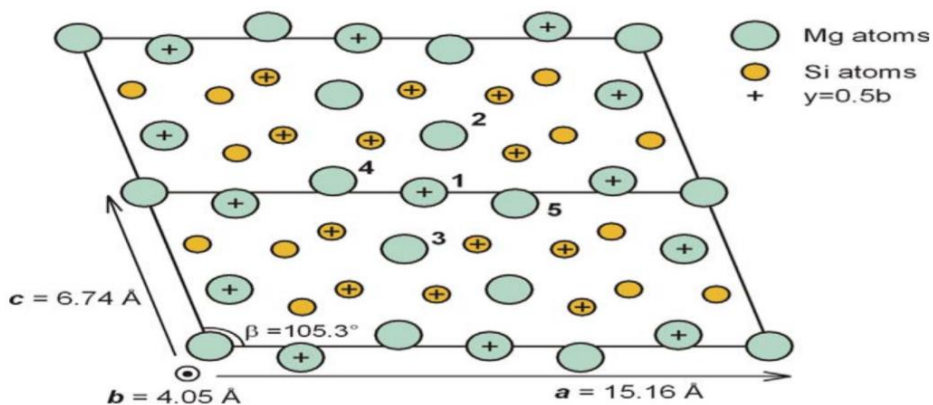


Αρχικά, με το πέρας την ομογενοποίησης-ανόπτησης και της υπερβαφής διαμορφώνεται υπέρκορο στερεό διάλυμα αλουμινίου (SSS), στο οποίο εκκινεί ο σχηματισμός ξεχωριστών συστοιχιών ατόμων πυριτίου και μαγνησίου. Οι συστοιχίες αυτές σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της γήρανσης και ανιχνεύονται με την χρήση HRTEM. Το μέγεθος των συστοιχιών των διαλελυμένων ατόμων εξαρτάται από την ενέργεια σύνδεσής τους (binding energy), ενώ η μορφολογία τους καθορίζεται από την ύπαρξη κενών στο μητρικό πλέγμα και τη μετακίνησή των πλεγματικών κενών κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Σε επόμενο στάδιο, οι συστοιχίες των ατόμων του Mg αποσυντίθενται και ενώνονται με τις συστοιχίες των ατόμων του Si, οδηγώντας στον σχηματισμό κοινών συστοιχιών ατόμων Mg-Si, η ύπαρξη των οποίων διαπιστώνεται με τη βοήθεια τεχνικών Atom Probe Tomography. [9]

Οι συστοιχίες των ατόμων Mg-Si έχουν εκτιμώμενη αναλογία ατόμων Mg:Si 1/1 τουλάχιστον για τα κράματα της σειράς που είναι πλούσια σε Si. Με αυξανόμενο το ποσοστό του Mg και με μειούμενο το ποσοστό του Si, η εκτιμώμενη σύσταση των συστοιχιών είναι η $Mg_{0.5}Si_{0.45}$. Η ύπαρξη των συστοιχιών ατόμων Mg-Si συνοδεύεται από αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX στο θερμοκρασιακό εύρος 20-120 °C. [9][32] Στις συστοιχίες των ατόμων Mg-Si εντοπίζεται και μικρό ποσοστό χαλκού, σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερες έναντι της γενικής στοιχειακής ανάλυσης, με αποτέλεσμα να μην θεωρείται σημαντική η επίδραση του στο σχηματισμό των πρώτων αυτών σωματιδίων. [32]

Σε σχέση με τις αρχικές συστοιχίες των ατόμων Mg και Si, οι ζώνες Guinier-Preston (G.P), που σχηματίζονται στη συνέχεια, είναι θερμικά σταθερότερες, σφαιρικής μορφολογίας, στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης (P2/m) με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων Mg και Si, έχοντας μέσο μέγεθος περί τα 3 nm. Πρόκειται για τα πρώτα, στη σειρά κατακρήμνισης, σωματίδια που σχηματίζουν αντίθεση πεδίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης TEM. [39] [40] Οι ζώνες G.P είναι συνεκτικές με τη μητρική φάση, με περιορισμένη εμφάνιση παραμορφώσεων, έχοντας περιορισμένη αντίσταση στη κίνηση των διαταραχών λόγω των χημικών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του μαγνησίου και του πυριτίου. [18]

Σε επόμενο στάδιο, σχηματίζονται βελονοειδή κατακρημνίσματα της φάσης β'', (εικόνα 5) κρυσταλλωμένα στο μονοκλινές (C2/m), προσανατολισμένα κατά μήκος των 3 ισοδύναμων διευθύνσεων <100> της μήτρας του αλουμινίου. Η σύστασή τους εκτιμάται σε $Mg_5Si_4Al_2$, για υψηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης, η οποία μετασχηματίζεται σε Mg_5Si_6 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κοντά στους 210 °C. [32] [9] Η μετασταθής φάση β'' χαρακτηρίζεται από μέση διάμετρο περί τα 6 nm και μήκος από 20 μέχρι 100 nm. Σύμφωνα με τον Edwards [32] τα κατακρημνίσματα της β'' είναι συνεκτικά με τη μητρική φάση και εμφανίζουν παραμέτρους πλέγματος $a=15.34 \pm 0.12 \text{ \AA}$, $b=4.05 \text{ \AA}$, $c=6.83 \pm 0.15 \text{ \AA}$ και $\beta=106^\circ \pm 1.5^\circ$, με λόγο Mg:Si κοντά στο 1.2. [32] Βιβλιογραφικά συνοδεύονται από την επίτευξη της μέγιστης σκληρότητας κατά το στάδιο της γήρανσης (εικόνα 7). Η επίδρασή τους στην αύξηση της σκληρότητας αυξάνεται με αυξανόμενο τον αριθμό αλλά και τη πυκνότητα των κατακρημνισμάτων της β'' στη μητρική φάση του αλουμινίου. [18].



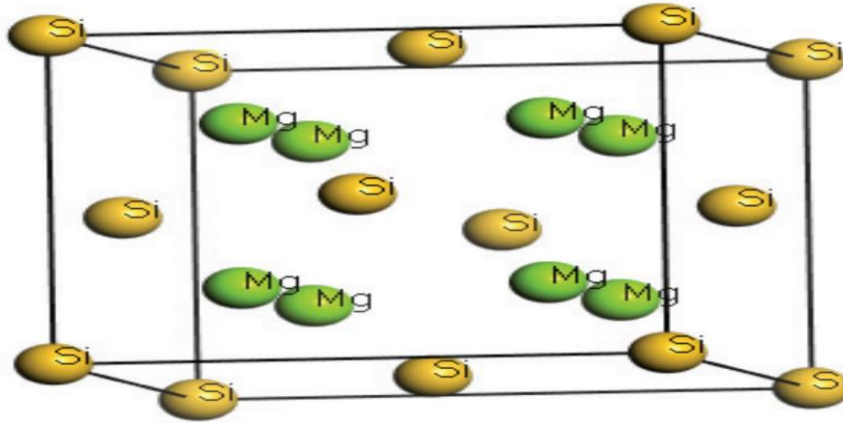
Εικόνα 5: Δομή Φάσης β''. Τα κατακρημνίσματα είναι συνεκτικά με τη μητρική φάση κατά μήκος του άξονα b [40]

Μετά από μεγαλύτερο χρόνο γήρανσης προχωρεί ο μετασχηματισμός της φάσης β'' στη φάση β'(Mg₉Si₅), μία μετασταθής φάση του εξαγωνικού συστήματος (P6_{3/m}) ραβδοειδών κατακρημνισμάτων, προσανατολισμένων στη διεύθυνση <100> της μήτρας του αλουμινίου. [40] Η φάση β', σύμφωνα με τον Jacobs [32] κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα, με παραμέτρους $a=7.05 \text{ \AA}$ και $c=4.05 \text{ \AA}$ [32] [18]. Η παρουσία βαναδίου επιταχύνει τη κινητική της γήρανσης, οδηγώντας σε παρεμπόδιση του σχηματισμού της φάσης β'', ευνοώντας τον σχηματισμό της φάσης β'. [18]

Μετά τον σχηματισμό της β' και πριν τον σχηματισμό της φάσης ισορροπίας β, έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη ορισμένων ακόμη μετασταθών κατακρημνισμάτων. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται κατακρημνίσματα με γενικό τύπο B', κατά μήκος των διευθύνσεων <100> της μητρικής φάσης του αλουμινίου, που εμφανίζονται με επιμήκεις μορφολογίες (lath-shaped) και η κρυσταλλική τους δομή ανήκει είτε στο εξαγωνικό σύστημα με παραμέτρους πλέγματος $a=10.4 \text{ \AA}$ και $c=4.05 \text{ \AA}$, είτε στο χωροκεντρωμένο ορθορομβικό με παραμέτρους πλέγματος $a=18 \text{ \AA}$, $b=10.4 \text{ \AA}$ και $c=4.05 \text{ \AA}$. Στα σωματίδια φάσης B' η αναλογία Mg:Si εκτιμάται κοντά στο 1.15. [32]

Ο Matsuda [41] παρατήρησε την ύπαρξη ακόμη δύο μετασταθών φάσεων, των U1 και U2. Η U1 με χημικό τύπο MgAl₂Si₂ έχει εξαγωνικό πλέγμα με παραμέτρους $a=0.405 \text{ nm}$ και $c=0.67 \text{ nm}$ και εκτιμώμενη αναλογία Al:Mg:Si κοντά στο 4:1:5. Η U2 (MgAlSi) έχει εξαγωνική δομή, ελλειψοειδές σχήμα και εκτιμώμενη αναλογία Al:Mg:Si κοντά στο 4:2:5. [41]

Το τελευταίο στάδιο της κατακρήμνισης περιλαμβάνει τον μετασχηματισμό της φάσης β' στη φάση ισορροπίας β, με σύσταση Mg₂Si και μορφή πλακιδίων εδροκεντρωμένης κυβικής δομής κατά μήκος των επιπέδων {100} του αλουμινίου με παράμετρο πλέγματος $a=6.39 \text{ \AA}$. [42] [32] Το μαγνήσιο με το πυρίτιο βρίσκονται στην ένωση Mg₂Si σε στοιχειομετρική αναλογία Mg:Si 1:1.73. Η φάση ισορροπίας β (εικόνα 6), όπως και οι προγενέστερες φάσεις B' και U, βιβλιογραφικά σχετίζονται με την υπερ-γήρανση του υλικού, για παραμονή στους 170-175 °C για 72 ώρες ή για γήρανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κοντά στους 200 °C, για 24 ώρες. [32] [18]



Εικόνα 6: Κρυσταλλική δομή μεσομεταλλικής ένωσης Mg_2Si κυβικής δομής (anti-fluorite structure $Fm\bar{3}m$) [43] [40]

Δεδομένης της συμμετοχής του Si στον σχηματισμό των φάσεων α και β AlFeSi, από την αρχική συγκέντρωση του πυριτίου στο κράμα (c_o^{Si}), ένα μόνο ποσοστό (c_{ff}^{Si}) είναι διαθέσιμο για τον σχηματισμό των φάσεων κατακρήμνισης. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση του κράματος σε Fe και Mn, όπως προκύπτει από την **εξίσωση 18**. Ακόμη, η **εξίσωση 19** υπολογίζει την ποσότητα πυριτίου (Si_{req}) που απαιτείται για τον σχηματισμό της φάσης Mg_2Si . Η σχέση αυτή, εφαρμόζεται με ακρίβεια στη φάση ισορροπίας β και με ικανοποιητική προσέγγιση στη φάση β' (Mg_9Si_5) όπου η στοιχειομετρική αναλογία προσεγγίζει εκείνη της φάσης β . [7]

$$c_{eff}^{Si} = c_o^{Si} - 0.25(c_o^{Fe} + c_o^{Mn})$$

Εξίσωση 18: Διαθέσιμη ποσότητα Si για τον σχηματισμό φάσεων κατακρήμνισης [7]

$$\% Si_{req} = 0.58 * \% Mg$$

Εξίσωση 19: Στοιχειομετρικά απαιτούμενο ποσοστό Si προς σχηματισμό φάσεων Mg_2Si [7]

Πέραν της τεχνητής γήρανσης, το υλικό μπορεί να υποστεί και φυσική γήρανση για παρατεταμένο διάστημα παραμονής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μετά τη διεργασία της ομογενοποίησης. Ωστόσο η φυσική γήρανση δεν ακολουθείται σε βιομηχανική κλίμακα δεδομένης της θερμικής κατεργασίας τεχνητής γήρανσης του υλικού μετά τη θερμομηχανική κατεργασία του υλικού. [2] Η φυσική γήρανση, προ της τεχνητής γήρανσης, επιδρά αρνητική στην κατακρήμνιση των φάσεων β'' και β' εξαιτίας του σχηματισμού δυσδιάλυτων συστοιχιών Si-Mg κατά τη φυσική γήρανση, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος τεχνητής γήρανσης για την επίτευξη της μέγιστης σκληρότητας. [44]

1.5 ΣΚΛΗΡΥΝΗΣΗ ΜΕΣΩ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ

Η τεχνητή γήρανση μειώνει την επίδραση του μηχανισμού σκλήρυνσης μέσω στερεού διαλύματος, ωστόσο συμβάλλει στην αύξηση της ολικής σκληρότητας και αντοχής του υλικού μέσω της παρεμπόδισης στη κίνηση των διαταραχών. Η αποτελεσματικότητα των κατακρημνισμάτων στη παρεμπόδιση της κίνησης των διαταραχών καθορίζεται άμεσα από τη πυκνότητα, το κλάσμα όγκου, το μέγεθος, τη διασπορά και την απόσταση μεταξύ των κατακρημνισμάτων [13] [18]. Με βάση τον Ardell [45], η σκλήρυνση που επιτυγχάνεται, μέσω κατακρήμνισης, οφείλεται: **Στη διαφορά του μέτρου διάτμησης** μητρικής φάσης και κατακρημνίσματος (modulus strengthening). Η μαθηματική διατύπωση της επίδρασης του modulus strengthening δίδεται στην **εξίσωση 20**.

$$\Delta\tau_{ms} = 0.9\sqrt{rf}\left(\frac{\Gamma}{b}\right)\left(\frac{\Delta G}{G}\right)^{3/2}\left(2b\ln\left(\frac{2r}{b\sqrt{f}}\right)\right)^{-3/2}$$

Εξίσωση 20: Σκλήρυνση λόγω διαφοράς στο μέτρο διάτμησης μητρικής φάσης & κατακρημνίσματος [16]

Στην πλεγματική αναντιστοιχία μητρικής φάσης-κατακρημνισμάτων που διαμορφώνει πεδία παραμόρφωσης γύρω από τα συνεκτικά και τα μη-συνεκτικά κατακρημνίσματα (coherency strengthening). Η μαθηματική διατύπωση του coherency strengthening δίδεται στην **εξίσωση 21**.

$$\Delta\tau_{coh} = 2.6M(|\varepsilon|^{3/2}G\left(\frac{2V_f r}{b}\right)^{1/2}$$

Εξίσωση 21: Σκλήρυνση λόγω πεδίων παραμόρφωσης των κατακρημνισμάτων [16]

Στη δημιουργία πρόσθετων διεπιφανειών κατά τη τμήση των κατακρημνισμάτων από τις διαταραχές (chemical strengthening). Η μαθηματική διατύπωση του chemical strengthening δίδεται στην **εξίσωση 22**.

$$\Delta\tau_{chem} = \left(\frac{6\gamma^3 b V_f}{\pi\Gamma}\right)^{1/2} (r)^{-1}$$

Εξίσωση 22: Σκλήρυνση λόγω διαμόρφωσης διεπιφανειών μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [16]

Στη διαφορετική ενέργεια επιστοίβαξης (stacking fault energy) μεταξύ της μητρικής φάσης και των κατακρημνισμάτων (stacking fault strengthening).

Σε κατακρημνίσματα κρυσταλλικής δομής υπερ-πλέγματος, ενώ η μητρική φάση είναι ένα μη-διατεταγμένο στερεό διάλυμα (order strengthening). [45]

Στις εξισώσεις **20, 21 και 22**:

- $M = 0$ παράγοντας Taylor
- $\epsilon = \eta$ παραμόρφωση του πλέγματος
- $G =$ το μέτρο διάτμησης της μητρικής φάσης
- $V_f =$ το κλάσμα όγκου της φάσης κατακρήμνισης
- $r = \eta$ ακτίνα της φάσης κατακρήμνισης
- $b =$ το διάνυσμα του Burger
- $m =$ παράμετρος ίση με 0.85
- $\Gamma =$ η γραμμή φόρτισης των διαταραχών (dislocation line tension)

Στα πρώτα στάδια κατακρήμνισης σχηματίζονται συνεκτικά σωματίδια λόγω χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης. Ο σχηματισμός συνεκτικών κατακρημνισμάτων συνοδεύεται από υψηλή τιμή ενέργειας παραμόρφωσης, λόγω πεδίων τάσεων γύρω από τα κατακρημνίσματα, και από μηδενική τιμή επιφανειακής ενέργειας, απουσία διεπιφανειών μητρικής φάσης και κατακρημνίσματος. [35]

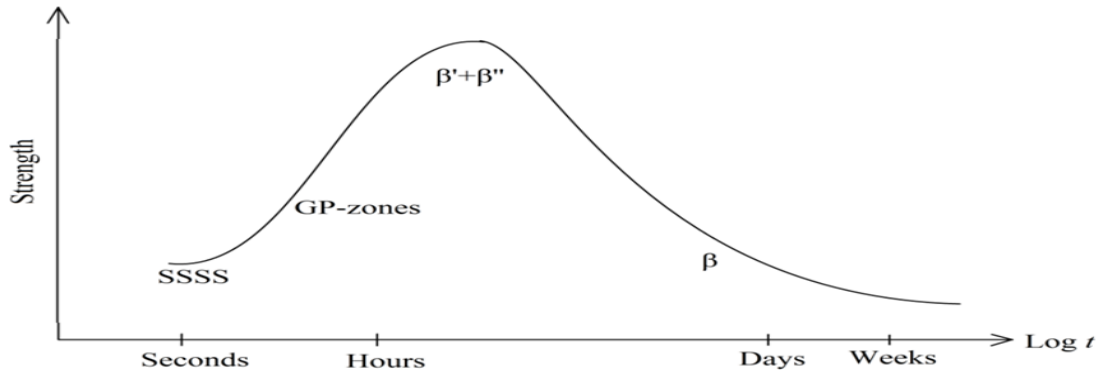
Στη περίπτωση όπου η διεπιφάνεια μητρικής φάσης και κατακρημνίσματος χαρακτηρίζεται από επίπεδο με μικρούς δείκτες Miller και τουλάχιστον μία διεύθυνση της μητρικής φάσης είναι παράλληλη με μία διεύθυνση του κατακρημνίσματος, τότε η αναντιστοιχία των δύο φάσεων προσδιορίζεται με τη βοήθεια της παραμέτρου δ (**εξίσωση 23**), όπου b_0 οι διαστάσεις της κυψελίδας του κατακρημνίσματος και $b_0 + \Delta b$ η ισοδύναμη διάσταση του μητρικού υλικού. [18] [34]

$$\delta = \frac{\Delta b}{b_0}$$

Εξίσωση 23: Παράμετρος αναντιστοιχίας μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [34]

Καθώς τα κατακρημνίσματα αναπτύσσονται, μειώνεται η συνεκτικότητά τους με τη μητρική φάση, με αποτέλεσμα στο τελικό στάδιο της κατακρήμνισης να διαμορφώνονται μη-συνεκτικά κατακρημνίσματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ευδιάκριτης διεπιφάνειας με τη μητρική φάση αλλά και από απουσία ελαστικών παραμορφώσεων στη διεπιφάνεια με τη μητρική φάση. Στη περίπτωση των συνεκτικών κατακρημνισμάτων είναι παρούσες πλαστικές παραμορφώσεις λόγω της διαφοράς στους ειδικούς όγκους της μητρικής φάσης και των κατακρημνισμάτων. [18] [34]

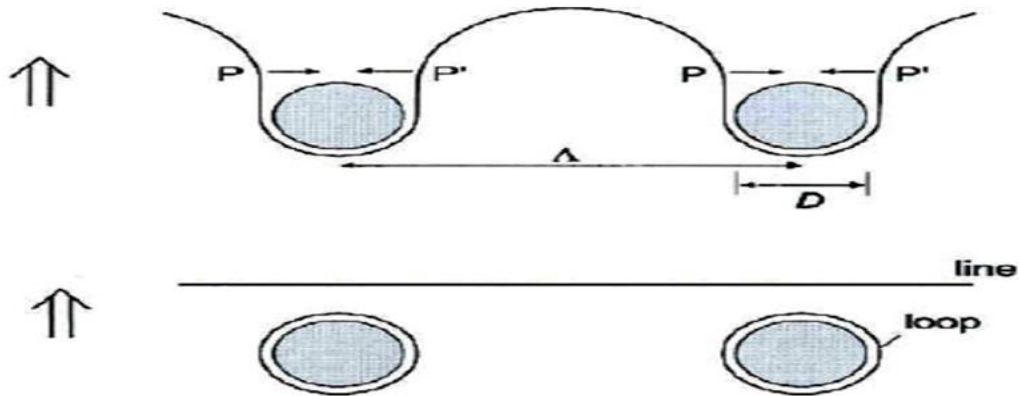
Οι διαταραχές δεν μπορούν να κάμψουν παρά μόνο να τμήσουν τις ζώνες G.P. και τα μη-συνεκτικά κατακρημνίσματα, λόγω της μικρής ακτίνας καμπυλότητάς τους. Για μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης, η ανάπτυξη ευμεγεθών μη-συνεκτικών κατακρημνισμάτων συνοδεύεται από την αδυναμία τμήσης των σωματιδίων, απαιτώντας τη κάμψη τους από τις διαταραχές μέσω του μηχανισμού Frank-Read. [18]



Εικόνα 7: Μεταβολή σκληρότητας AA6XXX με βάση τον χρόνο γήρανσης και την αλληλουχία κατακρήμνισης [22]

Η κάμψη των διαταραχών διαμορφώνει δακτυλίους πρισματικής διαταραχής γύρω από τα κατακρημνίσματα οδηγώντας στην σκλήρυνση μέσω ενδοτράχυνσης. Η κάμψη των διαταραχών διευκολύνεται από την αύξηση της απόστασης μεταξύ των κατακρημνισμάτων, για μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης, καθώς η απόσταση των κατακρημνισμάτων αυξάνεται από την τάξη μερικών δεκάδων nm, στις ζώνες G.P, μέχρι και 1 μm για πιο ευμεγέθη κατακρημνίσματα. [13]

Η αλληλεπίδραση κατακρημνισμάτων-διαταραχών δίδεται στην **εικόνα 8**. Η άσκηση διατμητικής τάσης τ_y ωθεί τη διαταραχή μεταξύ των κατακρημνισμάτων. Στη κρίσιμη κατάσταση η δύναμη $\tau_y bL$, όπου b το διάνυσμα Burgers και L η απόσταση μεταξύ δύο κατακρημνισμάτων, ισορροπείται από την δύναμη $2T$, όπου T η τάση γραμμής της διαταραχής, η οποία ασκείται εκατέρωθεν της διόγκωσης που επιφέρει η διαταραχή. Για την απαγκύρωση της διαταραχής, η ασκούμενη διατμητική τάση τ_y θα πρέπει να λάβει μία κρίσιμη τιμή ίση με $2T/b$. Η σκλήρυνση του υλικού άρα και η αντίσταση στη κάμψη αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης L . [13] Η σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης, δίδεται στην **εξίσωση 24**, όπου F η μέση αντοχή κάθε κατακρημνίσματος και l η μέση απόσταση των κατακρημνισμάτων κατά μήκος της γραμμής των διαταραχών. [7]



Εικόνα 8: Αλληλουχία κατακρημνισμάτων-διαταραχών με τη σταδιακή κάμψη και τη δημιουργία πρισματικών δακτυλίων [45]

Σύμφωνα με τον Esmaeili [4] η γήρανση στα κράματα της σειράς 6XXX μπορεί να επιμεριστεί σε τρία διαδοχικά στάδια: **Υπό-γήρανση (under-ageing) μέχρι το peak-ageing**, όπου τα κατακρημνίσματα μπορούν να τμηθούν από τις διαταραχές. **Από το peak-ageing μέχρι μία κρίσιμη ακτίνα** (transition radius) όπου τα κατακρημνίσματα μπορούν να τμηθούν από τις διαταραχές, ακόμη και για καθεστώς υπερ-γήρανσης. Βιβλιογραφικά η μεταβατική ακτίνα κινείται στο φάσμα των 3,5-5 nm. **Από την κρίσιμη ακτίνα και για το υπόλοιπο διάστημα της υπερ-γήρανσης**, οπότε και γίνεται κάμψη αλλά όχι τμήση των κατακρημνισμάτων από τις διαταραχές. [4]

$$\sigma_{ppt} = \frac{MF}{bl}$$

Εξίσωση 24: Σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης [13]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

ΙΙ.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ PHASE-FIELD

Οι μηχανικές και φυσικό-χημικές ιδιότητες των τεχνικών κραμάτων εξαρτώνται εν πολλοίς από τη μορφολογία, το μέγεθος και τη κατανομή των φάσεων και των κόκκων τους στη μεσοκλίμακα. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη σύγχρονων, οικονομικών και ταχύτατων μεθόδων μελέτης των μηχανισμών που καθορίζουν την εξέλιξη της μικροδομής των υλικών, μέσω της προσομοίωσης και απεικόνισης της δομής, της σύστασης, του προσανατολισμού και της κίνησης των κόκκων. Τις τελευταίες δεκαετίες, η μέθοδος Phase-Field έχει αναδειχθεί ως μία δυναμική, αξιόπιστη και ευέλικτη αριθμητική μέθοδος μελέτης ενός συνόλου διεργασιών μετασχηματισμού φάσης σε μεταλλικά υλικά, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται:

- Η στερεοποίηση, ευτηκτική, περιτηκτική και μονοτηκτική [46] [47]
- Οι μετασχηματισμοί και οι διεργασίες στερεάς κατάστασης [48] [49]
- Οι διεργασίες σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης [11] [12]
- Ο μαρτενσιτικός και ο μπαινιτικός μετασχηματισμός [50] [51]

Τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα του Phase Field μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατηγορίες, με βασικό άξονα διάκρισης τον ρόλο των μεταβλητών της μεθόδου στη περιγραφή των χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων μετασχηματισμών.

Στη πρώτη οικογένεια μεθόδων, οι οποίες βιβλιογραφικά αποδίδονται με το γενικό τίτλο **"Indicator Field Models"** εντάσσονται οι μέθοδοι εκείνοι, στις οποίες οι μεταβλητές του συστήματος (phase fields), χρησιμοποιούνται ως δείκτες (indicator variables) για τον προσδιορισμό των διαφορετικών φάσεων του υλικού ή σε μεγαλύτερη ανάλυση των διαφορετικών κόκκων της μικροδομής. [52] Οι παράμετροι phase fields δρουν ως πρόσθετοι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, πέραν της σύστασης και της θερμοκρασίας, επιτρέποντας την προσομοίωση διεργασιών εκτός συνθηκών ισορροπίας. [53] Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της στερεοποίησης αλλά και στις περιπτώσεις όπου η προσομοίωση της μικροδομής απαιτεί την ταυτόχρονη μελέτη της σύστασης και της ελαστικής παραμόρφωσης του υλικού. [52]

Στη *δεύτερη κατηγορία μεθόδων*, με τίτλο **“Physical Order Parameter Models”** εντάσσονται τα μοντέλα εκείνα στα οποία ως κυρίαρχη παράμετρο τάξης-μεταβλητή (order parameter) του συστήματος χρησιμοποιείται κάποια φυσικώς μετρούμενη ιδιότητα, όπως στη περίπτωση μετασχηματισμών από μία διατεταγμένη σε μία μη-διατεταγμένη φάση ή για τη διάκριση δύο φάσεων ενός συστήματος με βάση τα πεδία συγκέντρωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις, η προσομοίωση του μετασχηματισμού μπορεί να επιτευχθεί και με τις δύο μεθόδους και μάλιστα συνδυαστικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός όπου χρησιμοποιείται μία μεταβλητή (phase-field) για τη διάκριση των φάσεων ενώ ως κύρια παράμετρος τάξης υιοθετείται η ελαστική παραμόρφωση του υλικού [52]

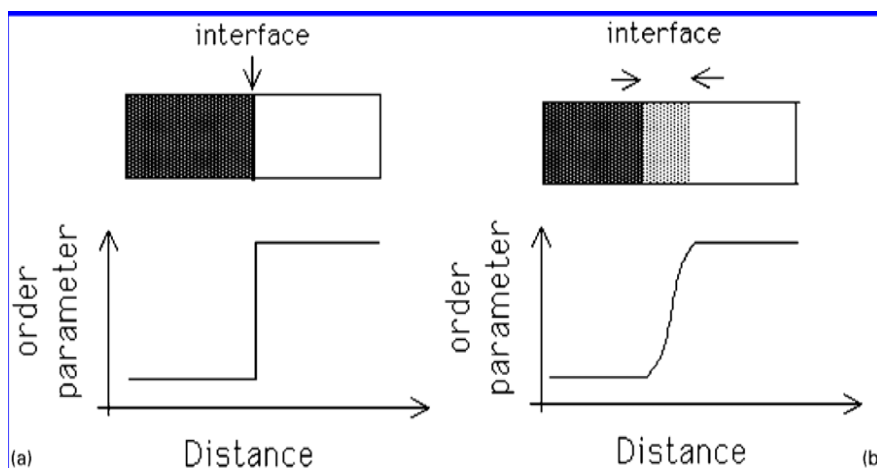
II.1.1 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ PHASE-FIELD

Στη μέθοδο προσομοίωσης Phase-Field η εξέλιξη της μικροδομής απεικονίζεται μέσω της εξέτασης ενός συνόλου κόκκων, η θέση και η κατανομή καθενός εκ των οποίων προσδιορίζεται με τη χρήση μίας μεταβλητής (phase-field) η οποία αποτελεί συνεχή συνάρτηση του χώρου και του χρόνου. Στο εσωτερικό κάθε κόκκου, η μεταβλητή διατηρεί σταθερή τιμή, ενώ καθώς κινούμαστε στις διεπιφάνειες των κόκκων, οι τιμές των μεταβλητών μεταβάλλονται σταδιακά, λαμβάνοντας τιμές στο φάσμα μεταξύ των οριακών τιμών κάθε μεταβλητής, στο εσωτερικό του κόκκου που αντιπροσωπεύει. Έτσι, η διακύμανση της τιμής της κάθε μεταβλητής συναρτήσει του χρόνου, περιγράφει τόσο την εξέλιξη της μορφολογίας των κόκκων όσο και τη χωρική κατανομή των διεπιφανειών. [50]

Στις παραδοσιακές τεχνικές προσομοίωσης, *sharp interface models*, οι διεπιφάνειες των κόκκων ή/και των φάσεων θεωρούνται απείρως αιχμηρές και η ακριβής τους θέση προσδιορίζεται μέσω ενός συνόλου μερικών διαφορικών εξισώσεων, με βάση τις συνθήκες ροής και την ισορροπία της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων στους κόκκους και στη διεπιφάνειά τους. Στην περίπτωση των τεχνικών κραμάτων, η πληθώρα των φάσεων αλλά και η πολυπλοκότητα της μορφολογίας των κόκκων, καθιστούν εξαιρετικά δυσχερή τη επίλυση του συνόλου των απαιτούμενων διαφορικών εξισώσεων περιορίζοντας την εφαρμογή των μοντέλων sharp interface σε καθαρά μέταλλα και σε προσομοιώσεις μίας διάστασης με παραδοχή σφαιρικής μορφολογίας των κόκκων. [50]

Αντίθετα, στις τεχνικές Phase Field, οι διεπιφάνειες προσδιορίζονται ως στενές περιοχές, βαθμιαίας διακύμανσης της τιμής κάθε μεταβλητής ενός κόκκου, από τη τιμή 1 για τον κόκκο, που περιγράφει, μέχρι τη τιμή 0 για τον γειτονικό κόκκο. [50] Η εν λόγω τεχνική απεικόνισης των διεπιφανειών χαρακτηρίζεται ως μοντέλο διάχυσης διεπιφανειών, «*diffuse interface approach*», και πλεονεκτεί ως προς τη μη απαίτηση διαρκούς προσδιορισμού της θέσης των διεπιφανειών κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της μικροδομής, περιορίζοντας σημαντικά τις απαιτούμενες μαθηματικές εξισώσεις και ελαττώνοντας αισθητά τον συνολικό υπολογιστικό χρόνο. Η διαφοροποίηση των μεθόδων «sharp και diffusive interface», ως προς τη διακύμανση των τιμών των παραμέτρων στις διεπιφάνειες απεικονίζεται στην **εικόνα 9**. Η θέση των διεπιφανειών μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα, από το πλέγμα των σταθερών τιμών των μεταβλητών του Phase-Field. Με αυτόν τον τρόπο, η μέθοδος Phase-Field επιτρέπει την τρισδιάστατη προσομοίωση της μικρογραφικής εξέλιξης σύνθετων κραμάτων, χωρίς εκ των προτέρων παραδοχή της διαμορφωθείσας μορφολογίας των κόκκων. [50] [54]

Οι μεταβλητές, που χαρακτηρίζουν κάθε κόκκο, περιγράφουν ένα σύνολο παραμέτρων και ιδιοτήτων του συστήματος και τυπικά διακρίνονται σε εκείνες, που αντιπροσωπεύουν μη-διατηρούμενες παραμέτρους (non-conserved quantities) και εκείνες που αντιπροσωπεύουν διατηρούμενες παραμέτρους (conserved quantities). Για την επιτυχή προσομοίωση της διεργασίας είναι απαραίτητη η ενσωμάτωση στις μεταβλητές του συστήματος του συνόλου των παραμέτρων εκείνων που ερμηνεύουν τους φυσικούς μηχανισμούς και την ωθούσα δύναμη του μετασχηματισμού. [50]



Εικόνα 9: Διαφοροποίηση των τιμών της παραμέτρου τάξης στα μοντέλα sharp interface (a) και στα μοντέλα diffuse interface (b) [55]

Χαρακτηριστικό παράδειγμα διατηρούμενης παραμέτρου αποτελεί η σύσταση του συστήματος με τον προσδιορισμό τόσο της συγκέντρωσης κάθε επιμέρους στοιχείου όσο και του κλάσματος όγκου κάθε φάσης. Έτσι, είναι δυνατή η μαθηματική απεικόνιση των χρονικώς μεταβαλλόμενων πεδίων συγκέντρωσης $c_i(\vec{r}, t)$ και κλάσματος όγκου $x_i(\vec{r}, t)$, με βάση την **εξίσωση 25**. Ο όρος V_m αντιστοιχεί στον μοριακό όγκο του συστήματος, ενώ ο όρος n_i αντιστοιχεί στον αριθμό των mole κάθε επιμέρους συστατικού. Η προσομοίωση της μικροδομής, μέσω των πεδίων συγκέντρωσης, είναι δυνατή όταν στη μικροδομή συναντώνται τουλάχιστον δύο φάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα παραμέτρων, που περιγράφουν μη-διατηρούμενες ποσότητες, αποτελούν εκείνες που απεικονίζουν την κρυσταλλική συμμετρία μεταξύ των φάσεων του συστήματος. [50]

$$\int_V c_i d\vec{r} = 1/V_m * \int_V x_i d\vec{r} = n_i = ct$$

Εξίσωση 25: Πεδία συγκέντρωσης και κλάσματος όγκου στη μέθοδο Phase-Field [50]

Η επακριβής χρήση των παραμέτρων τάξης (order parameters) μεταβάλλεται με την ανάπτυξη διαφορετικών θεωρήσεων. Με βάση τη θεωρία του Landau οι παράμετροι αυτοί περιγράφουν μετασχηματισμούς φάσης δεύτερης τάξης. Δίνοντας στην κάθε φάση, που είναι παρούσα στο σύστημα, μία δεδομένη τιμή παραμέτρου τάξης, κατασκευάζεται ένα πολυώνυμο συναρτήσεως της θερμοκρασίας αλλά και της τιμής της παραμέτρου τάξης για κάθε θέση. Για τιμές θερμοκρασίας, κατώτερες του κρίσιμου φάσματος στο οποίο τελείται ο μετασχηματισμός, το πολυώνυμο λαμβάνει μηδενική τιμή για τη παράμετρο που περιγράφει τη φάση, που είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίστοιχα, για υψηλότερες θερμοκρασίες, έναντι της κρίσιμης, το πολυώνυμο λαμβάνει μηδενική τιμή για τη παράμετρο τάξης της φάσης χαμηλών θερμοκρασιών. [50] Η θεωρία του Landau μπορεί να επεκταθεί και στη περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος μελέτης. Η γενική μορφή της συνάρτησης κατανομής της ελεύθερης ενέργειας του Landau δίδεται από την **εξίσωση 26**, όπου ϕ η παράμετρος που αντιστοιχεί σε κάθε φάση του συστήματος, V ο ολικός όγκος του συστήματος και $\Omega(\phi)$ η πυκνότητα κάθε φάσης. Η παράμετρος B αντιστοιχεί στο χημικό δυναμικό της κάθε φάσης, ενώ η παράμετρος E στην ελεύθερη ενέργεια. Το πολυώνυμο Landau που αποδίδει το πεδίο της πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας δίδεται από την **εξίσωση 27**. [56]

$$Q(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \Omega(\varphi) e^{-\{E(\varphi) - BV\varphi\}}$$

Εξίσωση 26: Συνάρτηση κατανομής ελεύθερης ενέργειας Landau [56]

$$\hat{f}_{(\varphi)} = \hat{f}(T, \varphi=0) + \sum_{n=2}^M \frac{a_n(T)}{n} \varphi^n$$

Εξίσωση 27: Πολυώνυμο Landau για το πεδίο πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας [56]

Για τη διάκριση των φάσεων ενός συστήματος, κατ' αντιστοιχία με τη διάκριση των επιμέρους κόκκων, χρησιμοποιούνται μη-διατηρούμενες μεταβλητές φ , phase-field variables, οι οποίες αποτυπώνουν το κλάσμα όγκου κάθε φάσης σε δεδομένη θέση για δεδομένη χρονική στιγμή. Η μεταβλητή φ , κάθε φάσης, λαμβάνει τη μέγιστη τιμή 1 για περιοχές στις οποίες η φάση αυτή αντιπροσωπεύει το 100% της μικροδομής και την ελάχιστη τιμή 0 για περιοχές όπου το κλάσμα όγκου της φάσης ισούται με 0. Η θεώρηση της μικροδομής με τη χρήση της παραμέτρου φ , μπορεί να επεκταθεί και στη περίπτωση όπου στη μικροδομή συναντώνται περισσότερες από μία φάσεις, ώστε στη περίπτωση ύπαρξης N φάσεων στο σύστημα, να χρησιμοποιούνται N παράμετροι φ_i ($i=1 \dots N$) για τον προσδιορισμό της μικροδομής σε μία θέση \vec{r} , στην οποία θα ισχύει πάντοτε η *εξίσωση 28*. [56]

$$\sum_{k=1}^N \varphi_k = 1 \text{ όπου } \varphi_k \geq 0, \text{ για κάθε ακέραιη τιμή του } k$$

Εξίσωση 28: Συνθήκη χρησιμοποίησης μεταβλητών Phase Field για τη μικροδομή πολυφασικού κράματος [56]

Στις διεπιφάνειες η παράμετρος φ λαμβάνει τιμές $0 < \varphi < 1$, χωρίς να είναι απαραίτητη η συνεχής διακύμανση των διεπιφανειακών τιμών της παραμέτρου. Ο τρόπος μεταβολής των τιμών της παραμέτρου στις διεπιφάνειες εξαρτάται από το πλάτος τους με στόχο τη συνεχή-ομαλή μεταβολή της παραμέτρου στη διεπιφάνεια. Η επιλογή διεπιφανειών μεγάλου πλάτους δεν συμβαδίζει απόλυτα με το πραγματικό πλάτος των διεπιφανειών στα κράματα, ενώ από την άλλη πλευρά η υιοθέτηση πιο στενών διεπιφανειών θα προσδώσει στο σύστημα μία πιο ρεαλιστική προσέγγιση, αυξάνοντας ωστόσο τον απαιτούμενο χρόνο υπολογισμού. Στα μοντέλα του Multi-Phase Field, η αρχή των οποίων θα μελετηθεί στη συνέχεια, το θεωρούμενο πάχος των διεπιφανειών παραμένει σταθερό για όλο το σύστημα, ανεξαρτήτως σύστασης και προσανατολισμού των κόκκων. [55]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE-FIELD

Μέχρι σήμερα, οι μέθοδοι Phase-Field έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη προσομοίωση της μικροδομής και τη μελέτη του μηχανισμού στερεοποίησης σε ένα σύνολο τεχνικών κραμάτων, ώστε σήμερα να είναι εφικτή η πρόβλεψη ποσοτικών παραμέτρων, που διέπουν τη στερεοποίηση τόσο σε σιδηρούχα όσο και σε μη-σιδηρούχα υλικά. Στη περίπτωση των μετασχηματισμών σε στερεή κατάσταση, η προσομοίωση των εξεταζόμενων διεργασιών παρουσιάζει μία σειρά προκλήσεων. Σε αντίθεση με τις διεργασίες στερεοποίησης, όπου η ομοιογένεια του τήγματος εξασφαλίζει σαφή αντίληψη της αρχικής κατάστασης του συστήματος, στη περίπτωση της προσομοίωσης των μετασχηματισμών στερεάς κατάστασης θα πρέπει να προσμετρηθεί η θερμομηχανική κατεργασία του υλικού, προ της έναρξης του εξεταζόμενου μετασχηματισμού. Επομένως, στη σχεδίαση του μοντέλου θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν:

- Οι μηχανικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεών φάσεων
- Η ανισοτροπία των διεπιφανειακών ιδιοτήτων
- Η υψηλή παρουσία ατελειών στη δομή
- Η περιορισμένη κινητική της διάχυσης και της ανάπτυξης των κόκκων
- Η επίδραση των ελαστικών παραμορφώσεων [57]

ΙΙΙ.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ MULTI PHASE FIELD

Η εισαγωγή των απαιτούμενων παραμέτρων για την πλήρη θερμοδυναμική περιγραφή των μετασχηματισμών σε στερεή κατάσταση, βασίζεται στην αρχή της χρήσης πολλαπλών μεταβλητών (Multi-Phase Field). Οι μέθοδοι Multi-Phase Field εντάσσονται στην ευρύτερη κατηγορία των μοντέλων "Indicator Field Models" και πλεονεκτούν ως προς την ικανότητα διαχωρισμού των ιδιοτήτων των υλικών, σε ιδιότητες των φάσεων (phase-variables) και σε ιδιότητες των διεπιφανειών τους ή σε μεγαλύτερη ανάλυση στον διαχωρισμό μεταξύ των ιδιοτήτων των διαφορετικών κόκκων μίας φάσης και των διεπιφανειών τους. Στις διεπιφάνειες μελετώνται οι μεταβλητές και των δύο φάσεων, ενώ στα σημεία πολλαπλής τομής (multi-junctions) οι μεταβλητές φάσης είναι τόσες όσο και οι φάσεις που συναντώνται στο σημείο τομής. [52]

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια για ένα σύστημα N φάσεων (**εξίσωση 29**) αποτελεί το άθροισμα επιμέρους παραγόντων, με κυριότερες την διεπιφανειακή ενέργεια (F_{int}) (**εξίσωση 30**), την χημική ελεύθερη ενέργεια (F_{chem}) (**εξίσωση 31**), την ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης (F_{el}) (**εξίσωση 32**) και τυχόν συνεισφορά εξωτερικών πεδίων που επιδρούν στο σύστημα (F_{fys}). Απαραίτητη προϋπόθεσή για την εφαρμογή των **εξισώσεων 29, 30, 31 & 32** αποτελεί η παραδοχή της τήρησης της **εξίσωσης 28** για το σύνολο της μικροδομής κάθε χρονική στιγμή του μετασχηματισμού. [52]

$$F = \int_V f^{int} + f^{chem} + f^{elast} + f^{fys}$$

Εξίσωση 29: Ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμού στερεής κατάστασης για πολυφασικό σύστημα [52]

Η επιλογή της κατάλληλης θεώρησης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος εξαρτάται από τις συνθήκες, στις οποίες πραγματοποιούνται οι μετασχηματισμοί της μικροδομής. Για απομονωμένα, μη-ισόθερμα συστήματα, η θερμοδυναμική συνάρτηση βασίζεται στην μελέτη των μεταβολών εντροπίας, ενώ για συστήματα σταθερής θερμοκρασίας και όγκου, αλλά με μεταβαλλόμενη πίεση, επιλέγεται η ελεύθερη ενέργεια κατά Helmholtz. [50] [55] Η πλέον συνήθης περίπτωση αφορά ισόθερμα συστήματα, σταθερής πίεσης, στα οποία η απόδοση της θερμοδυναμικής συνάρτησης του συστήματος βασίζεται στην ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs. Στη μέθοδο Phase-Field, η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος αποτυπώνεται ως συνάρτηση ενός συνόλου μεταβλητών, variables, και των παραγώγων τους. [55]

$$f^{int} = \sum_{\alpha, \beta=1 \dots N, \alpha \neq \beta} \left(\frac{4\gamma_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta}} \right) \{ -(n_{\alpha\beta}^2 / \pi^2) \nabla \varphi_{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{\beta} + \varphi_{\alpha} \varphi_{\beta} \}$$

Εξίσωση 30: Συνεισφορά των διεπιφανειών στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος [52]

$$f^{chem} = \sum_{\alpha=1 \dots N} \varphi_{\alpha} f_{\alpha}(\bar{c}_{\alpha}) + \bar{\mu}(\bar{c} - \sum_{\alpha=1 \dots N} \varphi_{\alpha} \bar{c}_{\alpha})$$

Εξίσωση 31: Συνεισφορά χημικής ελεύθερης ενέργειας στην ολική ενέργεια του συστήματος [52]

$$f^{elast} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\alpha=1 \dots N} \varphi_{\alpha} (\bar{e}_{\alpha} - \bar{e}_{\dot{\alpha}} - \bar{c}_{\alpha} \bar{e}_{\dot{\alpha}}) \bar{c}_{\alpha} (\bar{e}_{\alpha} - \bar{e}_{\dot{\alpha}} - \bar{c}_{\alpha} \bar{e}_{\dot{\alpha}}) \right\}$$

Εξίσωση 32: Συνεισφορά ελαστικών παραμορφώσεων στην ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος [52]

Στην **εξίσωση 30**, ο όρος $\gamma_{\alpha\beta}$ συμβολίζει τη διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ των φάσεων α & β ή ακόμη και την διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ δύο κόκκων α και β με διαφορετικό προσανατολισμό, ενώ ο όρος $n_{\alpha\beta}$ συμβολίζει την διεπιφάνεια των φάσεων (ή κόκκων) α - β . Στην **εξίσωση 31**, η χημική συνεισφορά της ελεύθερης ενέργειας προκύπτει ως συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας των επιμέρους φάσεων $[f_a(\vec{c}_a)]$, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση κάθε φάσης (\vec{c}_a), ενώ ο όρος $\vec{\mu}$ αποδίδει το δυναμικό διάχυσης του συστήματος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο υπολογισμός της χημικής ελεύθερης ενέργειας για τις στοιχειομετρικές φάσεις, δεδομένου ότι παρατηρείται μία απότομη μεταβολή της τιμής της ελεύθερης ενέργειας καθώς η συγκέντρωση αποκλίνει από την στοιχειομετρικά προβλεπόμενη. Ο υπολογισμός της χημικής συνεισφοράς στην ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος, που αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα και μία στοιχειομετρική φάση, παρουσιάζεται στην **εικόνα 10**. [52]

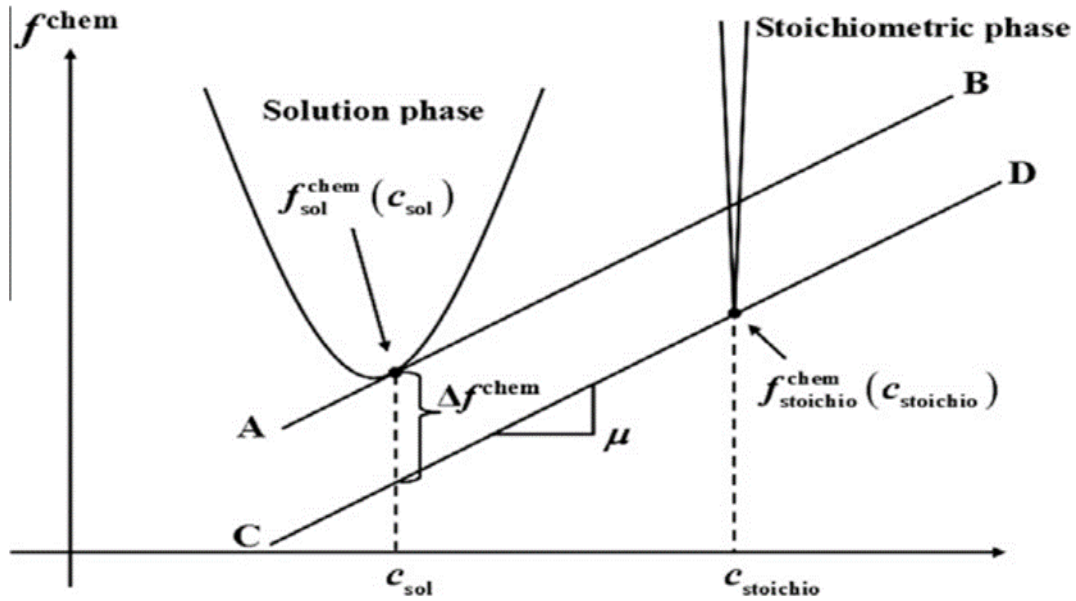
Τα μοντέλα Multi-Phase Field αποτελούν την πλέον αξιόπιστη κατηγορία μεθόδων Phase Field για τη προσομοίωση σχηματισμού ενδομεταλλικών φάσεων. Οι φάσεις θεωρούνται στοιχειομετρικές, τουλάχιστον ως προς ένα συστατικό, ώστε η ελεύθερη ενέργεια τους να λαμβάνει μέγιστη τιμή κοντά στη στοιχειομετρική σύσταση. Έστω ένα σύστημα μίας φάση α και μία στοιχειομετρική ένωση β , όπου \vec{c}_α , \vec{c}_β και \vec{c} οι συγκεντρώσεις των φάσεων α , β και της διεπιφάνειας, αντίστοιχα. Θεωρώντας τη φάση α στερεό διάλυμα ($\vec{c}_\alpha = \vec{c}_{sol}$) και δίδοντας στη φάση β στοιχειομετρική συγκέντρωση $\vec{c}_\beta = \vec{c}_{stoichio}$, οι συγκεντρώσεις των δύο φάσεων υπολογίζονται, συναρτήσει της συγκέντρωσης της διεπιφάνειας και των πεδίων φάσεων, στην **εξίσωση 33**. Λαμβάνοντας υπόψιν το δυναμικό διάχυσης μ στη φάση α , η **εξίσωση 34** υπολογίζει τη διαφορά χημικής ενέργειας μεταξύ της φάσης α και της στοιχειομετρικής φάσης β , που αποτελεί και την ωθούσα δύναμη του μετασχηματισμού. [52]

$$\vec{c}_{sol} = \frac{\vec{c} - \varphi_\beta \vec{c}_{stoichio}}{\varphi_\alpha}$$

Εξίσωση 33: Συγκέντρωση φάσεων συναρτήσει της μεταβλητής Phase-field [52]

$$\Delta f^{chem} = f_{sol}^{chem}(\vec{c}_{sol}) - f_{stoichio}^{chem}(\vec{c}_{stoichio})(\vec{c}_{stoichio} - \vec{c}_{sol})\vec{\mu}$$

Εξίσωση 34: Διαφορά χημικής ενέργειας στερεού διαλύματος & στοιχειομετρικής ένωσης [52]



Εικόνα 10: Υπολογισμός ελεύθερης ενέργειας συστήματος ενός στερεού διαλύματος α και μίας στοιχειομετρικής ένωσης β [52]

Η **εξίσωση 32** αποδίδει τη συνεισφορά των ελαστικών ιδιοτήτων και της παραμόρφωσης κάθε φάσης στην ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Ο όρος $\bar{\epsilon}_\alpha$ αντιστοιχεί στον ταυστή της συνολικής παραμόρφωσης στη φάση α, ο όρος $\bar{\epsilon}_\alpha$ στις παραμορφώσεις eigenstrain του μετασχηματισμού, ο όρος $\bar{\epsilon}_\alpha$ στον συντελεστή χημικής διαστολής και ο όρος \bar{c}_α στη μήτρα ελαστικότητας. [52] Οι μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης χαρακτηρίζονται από ελαστικές παραμορφώσεις, οι οποίες επηρεάζουν την εξέλιξη της μικροδομής και σε συνδυασμό με την διεπιφανειακή ενέργεια επιδρούν στον καθορισμό του κλάσματος όγκου και της κατανομής των κατακρημνισμάτων. Τα κατακρημνίσματα, τουλάχιστον σε αρχικό στάδιο, είναι συνεκτικά με τη μήτρα, ώστε τα επίπεδα του πλέγματος να είναι συνεχή κατά μήκος των διεπιφανειών. [58]

Οι διαφορές στις παραμέτρους πλέγματος μεταξύ μητρικής φάσης και κατακρημνίσματος επιφέρει πλεγματική αναντιστοιχία στις διεπιφάνειες, η οποία εκφράζεται μέσω ελαστικών μετατοπίσεων της μητρικής φάσης, που περιβάλλει το κατακρημνισμό. Η συνεισφορά των ελαστικών παραμορφώσεων στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, ως συνάρτηση των μεταβλητών του συστήματος, εκφράζεται στα πολυφασικά συστήματα μέσω της θεωρίας μικρό-ελαστικότητας του Khachaturyan, με βάση **την εξίσωση 35**. [50]

$$e_{ij}^0(\vec{r}) = e_{ij}^{xB} \delta x_B(\vec{r}) + \sum_k e_{ij}^{nk} n_k^2(\vec{r})$$

Εξίσωση 35: Θεωρία μικρο-ελαστικότητας Khachaturian [50]

Στην **εξίσωση 35** οι παραμορφώσεις του μετασχηματισμού στερεάς κατάστασης, $e_{ij}^0(\vec{r})$ εξαρτώνται γραμμικά από τα πεδία συγκέντρωσης του συστήματος ($x_B(\vec{r})$) και τετραγωνικά με τις παραμέτρους τάξης ($n_k^2(\vec{r})$). Ο όρος $e_{ij}^{x_B}$ αποδίδει τους συντελεστές διαστολής του πλέγματος, η τιμή των οποίων εξαρτάται από τη σύσταση, ενώ ο όρος $e_{ij}^{n_k}$ αποδίδει την αναντιστοιχία πλέγματος μεταξύ της μητρικής και της φάσης του μετασχηματισμού. Ο παράγοντας $\delta x_B(\vec{r}, t)$ ισούται με τη διαφορά $x_B(\vec{r}, t) - x_{B,0}$, όπου $x_{B,0}$ μία συγκέντρωση αναφοράς, όπως η ολική συγκέντρωση του συστήματος. [50] [58] Οι ελαστικές παραμορφώσεις e_{ij}^{el} προκύπτουν ως διαφορά μεταξύ της συνολικής παραμόρφωσης e_{ij}^{tot} και της παραμόρφωσης χωρίς τάση e_{ij}^0 , καθεμία εκ των οποίων υπολογίζονται ως προς το ίδιο πλέγμα αναφοράς, με βάση **την εξίσωση 36**. Οι τοπικές ελαστικές τάσεις υπολογίζονται με βάση τον νόμο του Hooke, σύμφωνα με τη θεωρία γραμμικής ελαστικότητας, όπως περιγράφεται στην **εξίσωση 37**. [58]

$$e_{ij}^{el}(\vec{r}) = e_{ij}^{tot} - e_{ij}^0 = e_{ij}^{tot} - e_{ij}^{x_B} \delta x_B(\vec{r}) - \sum_k e_{ij}^{n_k} n_k^2(\vec{r})$$

Εξίσωση 36: Υπολογισμός συνολικών ελαστικών παραμορφώσεων [58]

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = C_{ijkl}(\vec{r}) e_{kl}^{el}(\vec{r}) = C_{ijkl}(\vec{r}) [e_{kl}^{tot}(\vec{r}) - e_{kl}^0(\vec{r})]$$

Εξίσωση 37: Θεωρία γραμμικής ελαστικότητας για τον υπολογισμό των τοπικών παραμορφώσεων [58]

Στην **εξίσωση 37** ο όρος $C_{ijkl}(\vec{r})$ αποδίδει τον τένσορα του μέτρου ελαστικότητας, η τιμή του οποίου εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων του συστήματος, δεδομένων των διαφορετικών ελαστικών ιδιοτήτων που συνυπάρχουν στο σύστημα. [58] Με βάση τον υπολογισμό των ελαστικών παραμορφώσεων, η ολική ελαστική ενέργεια υπολογίζεται με βάση την **εξίσωση 38**, η οποία περιλαμβάνει και τη περίπτωση όπου στο σύστημα επιδρούν εξωτερικά πεδία τάσεων, σ_{ij}^a , ώστε στη συνολική ελαστική ενέργεια του συστήματος να περιλαμβάνεται και το παραγόμενο έργο. [59]

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int_V C_{ijkl}(\vec{r}) e_{ij}^{el} e_{kl}^{el} d(\vec{r}) - \int_V \sigma_{ij}^a(\vec{r}) e_{ij}^a(\vec{r}) d(\vec{r})$$

Εξίσωση 38: Συνολική ελεύθερη ενέργεια ελαστικών παραμορφώσεων, παρουσία εξωτερικών πεδίων τάσεων [59]

III.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE FIELD

Η μέθοδος Phase-Field μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη προσομοίωση της μεταβολής της μικροδομής κραμάτων, που υποβάλλονται σε θερμομηχανική κατεργασία, και στη συνέχεια υφίστανται θερμική κατεργασία ανόπτησης που οδηγεί στην ανακρυστάλλωση τους. Στη περίπτωση αυτή, η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος δίδεται από την *εξίσωση 39*, όπου ο παράγοντας e αποτελεί συντελεστή της κλίσης της ενέργειας (energy gradient coefficient), ενώ ο παράγοντας $f(\varphi)$ αποδίδει τη συνάρτηση πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας, συναρτήσει της μεταβλητής φ , ο υπολογισμός της οποίας πραγματοποιείται με βάση το μοντέλο Kim-Kim Souzouki (KKS), σύμφωνα με την *εξίσωση 40*. [31]

$$F = \int_V [f(\varphi) + e^2 |\nabla\varphi|^2 / 2] dV$$

Εξίσωση 39: Συνολική ελεύθερη ενέργεια ανακρυστάλλωσης [31]

$$f(\varphi) = [1 - p(\varphi)]f_{Def} + p(\varphi)f_{Rex} + hg(\varphi)$$

Εξίσωση 40: Συνάρτηση πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας ανακρυστάλλωσης [31]

Στην *εξίσωση 40* οι παράγοντες f_{Def} και f_{Rex} αποδίδουν τις συναρτήσεις πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας για το παραμορφωμένο και το ανακρυσταλλωμένο υλικό αντίστοιχα, ενώ ο παράγοντας $p(\varphi)$ αποτελεί συνάρτηση παρεμβολής (interpolation function) προκειμένου να εισαχθεί στο σύστημα η αποθηκευμένη ενέργεια της θερμομηχανικής παραμόρφωσης του υλικού, ως αρχική παράμετρο της ανακρυστάλλωσης. Τέλος, ο παράγοντας $g(\varphi)$ αποτελεί τη συνάρτηση double-well function με ύψος h . Κατά τη διάρκεια της ασυνεχούς, στατικής ανακρυστάλλωσης, η χρονικώς μεταβαλλόμενη εξέλιξη της μικροδομής, δίδεται με βάση την σχέση Allen-Chan, που υπολογίζεται στην *εξίσωση 41*, στην οποία η παράμετρος τ αποτελεί κινητική παράμετρο. [31]

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \frac{\delta F}{\delta\varphi}$$

Εξίσωση 41: Εξίσωση Allen-Chan για τη μεταβολή της παραμέτρου phase-field (φ) για την ασυνεχή στατική ανακρυστάλλωση [31]

Με βάση την *εξίσωση 41*, η μεταβολή της μικροδομής του συστήματος γίνεται με τρόπο τέτοιο ώστε η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος να μειώνεται μονοτονικά. Με βάση τις *εξισώσεις 39 & 40*, η *εξίσωση 41* μετασχηματίζεται *στην εξίσωση 42*, στην οποία ο παράγοντας $f_{Def} - f_{Rex}$ αποδίδει τη διαφορά ελεύθερης ενέργειας μεταξύ του παραμορφωμένου και του ανακρυσταλλωμένου υλικού, δηλαδή την αποθηκευμένη ενέργεια του συστήματος, αποτελώντας την ωθούσα δύναμη ανακρυστάλλωσης. [31]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\frac{1}{\tau}\right) [e^2 \nabla^2 \phi - h \left(\frac{\partial g}{\partial \phi}\right) + \partial p / \partial \phi (f_{Def} - f_{Rex})]$$

Εξίσωση 42: Τροποποιημένη εξίσωση Allen-Chan με βάση την ωθούσα δύναμη ανακρυστάλλωσης [31]

III.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PHASE FIELD

Για τη προσομοίωση του σχηματισμού κατακρημνισμάτων στα τεχνικά κράματα, με τη μέθοδο Phase Field, το υλικό ανάγεται σε ένα διμερές ή τριμερές σύστημα, ανάλογα με το πλήθος των κύριων κραματικών στοιχείων που συμμετέχουν στις φάσεις κατακρήμνισης. Έτσι, στη περίπτωση των κραμάτων της σειράς 6XXX, όπου οι κύριες κραματικές προσθήκες που συμμετέχουν στις φάσεις κατακρήμνισης είναι το μαγνήσιο και το πυρίτιο, η δομή του υλικού θα αναχθεί σε ένα τριμερές σύστημα Al-Mg-Si. [60]

Για τη περιγραφή της μικροδομής του υλικού, η οποία αποτελεί μείγμα της μητρικής φάσης του αλουμινίου και της φάσης κατακρήμνισης Mg_2Si , χρησιμοποιείται μία διατηρούμενη παράμετρος τάξης X_i , για τη φάση της κατακρήμνισης, όπου $i=Mg, Si$ καθώς και ένα σύνολο μη-διατηρούμενων παραμέτρων τάξης n_i , όπου $i=1 \dots k$, που αποδίδουν το σύνολο των ενεργειακά ισοδύναμων και συμμετρικών παραλλαγών των κατακρημνισμάτων. [60]

Η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται σύμφωνα με την *εξίσωση 43*, η οποία βασίζεται στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας για τη κατακρήμνιση στα κράματα της σειράς 2XXX, με βάση την εργασία των Yanzhou, Chen [11], προσαρμοσμένη στις συνθήκες κατακρήμνισης στα τριμερή σύστημα Al-Mg-Si. [11]

$$F = \int_V (f_{local}(X_i, \{n_i\}, T + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 k(\theta_i^2) |\nabla n_i|^2 + e_{el}) dV$$

Εξίσωση 43: Ελεύθερη ενέργεια για την κατακρήμνιση στο τριμερές σύστημα Al-Mg-Si [11]

Στην εξίσωση 43, ο παράγοντας $f_{local}(X_i, \{n_i\}, T)$ υπολογίζει την ελεύθερη ενέργεια κατ' όγκο ενώ ο παράγοντας $(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 k(\theta_i^2) |\nabla n_i|^2)$ υπολογίζει το ποσοστό της ελεύθερης ενέργειας, που οφείλεται στην μη-ομοιόμορφη κατανομή των παραμέτρων τάξης. Ο συντελεστής $k(\theta_i)$ (gradient coefficient) υπολογίζεται συναρτήσει του πάχους της διεπιφάνειας, καθώς και της διεπιφανειακής ενέργειας γ , με βάση την **εξίσωση 44**. Για την ομαλοποίηση των απότομων διεπιφανειών, που διαμορφώνονται μεταξύ της μητρικής φάσης και των κατακρημνισμάτων, χρησιμοποιείται η γωνία θ_i , η μαθηματική σχέση για τον υπολογισμό της οποίας περιγράφεται στην **εξίσωση 45** [11]

$$k(\theta_i) = \frac{3}{2.2} \gamma(\theta_i) \cdot 2\lambda(\theta_i)$$

Εξίσωση 44: Συντελεστής κατανομής παραμέτρων τάξης [11]

Ο τρίτος και τελευταίος παράγοντας **στην εξίσωση 46**, e_{el} περιγράφει την ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης, λόγω αναντιστοιχίας πλέγματος μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος και υπολογίζεται με βάση την θεωρία ελαστικότητας του Khachaturyan, με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ελαστικές παραμορφώσεις για κάθε μετασχηματισμό στερεής κατάστασης, στη μέθοδο Phase-Field, λαμβάνοντας ως προϋπόθεση ότι ισχύει η ισορροπία τάσεων $\nabla \cdot \sigma = 0$ [11]

$$\theta_i = \arccos \left(\left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) / \sqrt{\left(\left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_i}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_i}{\partial z} \right)^2} \right) \right) - \pi/2$$

Εξίσωση 45: Γωνία ομαλοποίησης διεπιφανειών μητρικής φάσης-κατακρημνίσματος [11]

Η εξέλιξη της μορφολογίας των κατακρημνισμάτων δίδεται από την εξίσωση Cahn-Hilliard (**εξίσωση 46**), για την παράμετρο X_i και την εξίσωση Allen-Chan (**εξίσωση 47**) για τις μη-διατηρούμενες παραμέτρους n_i . Η παράμετρος D_i αποδίδει τους συντελεστές διάχυσης, στη μητρική φάση, για τις κύριες κραματικές προσθήκες κατακρήμνισης Mg και Si, ενώ ο παράγοντας $L(\theta_i)$ περιγράφει τον συντελεστή κινητικότητας των διεπιφανειών. [11]

$$\partial X_i = \nabla \cdot \left[(D_i) / (\partial_{f_{local}}^2 / \partial X_i^2) \nabla \delta F / \delta X_i \right]$$

Εξίσωση 46: Εξίσωση Cahn-Hilliard για τη μορφολογία των κατακρημνισμάτων [11]

$$\partial n_i = - \frac{L(\theta_i) \delta F}{\delta n_i}$$

Εξίσωση 47: Εξίσωση Allen-Chan για τις μη-διατηρούμενες παραμέτρους της κατακρήμνισης [11]

Η κινητική των διεπιφανειών ($M_{\alpha\beta}$) μεταξύ δύο κόκκων α και β , όπου ο καθένας αντιστοιχεί στη μητρική φάση ή το κατακρήμνισμα, δίδεται στην **εξίσωση 48**. Στην **εξίσωση 48** ο παράγοντας n αντιστοιχεί στο πλάτος της διεπιφάνειας μεταξύ των κόκκων α και β , ο παράγοντας $\Delta S_{\alpha\beta}$ αποδίδει την εντροπία τήξης μεταξύ των φάσεων των κόκκων α και β , ενώ ο όρος m_i^l αποδίδει την κλίση της καμπύλης liquidus για κάθε στοιχείο του συστήματος, εν προκειμένω των στοιχείων Al, Mg και Si για τη γήρανση των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX. Ακόμη ο όρος Da^{ij} αποδίδει τη μήτρα διάχυσης των κραματικών στοιχείων i και j στον κόκκο α , ενώ ο παράγοντας k_j αποτελεί σταθερά (partition coefficient) χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. Ο παράγοντας $\mu_{\alpha\beta}^G$ αντιστοιχεί στον συντελεστή κίνησης των διεπιφανειών στη περίπτωση του μοντέλου sharp interface. Για μονοφασικό υλικό ή για πολύ χαμηλή τιμή της διεπιφάνειας, η τιμή του κινητικού παράγοντας των διεπιφανειών ($M_{\alpha\beta}$) βάσει του μοντέλου Phase Field προσεγγίζει την αντίστοιχη του sharp interface. Αντίθετα για πεπερασμένες τιμές της διεπιφάνειας, η κινητική των διεπιφανειών του μοντέλου Phase-Field είναι πολύ χαμηλότερη της αντίστοιχης του μοντέλου sharp interface. [61]

$$M_{\alpha\beta}^{\varphi} = \frac{\mu_{\alpha\beta}^G}{1 + \frac{\mu_{\alpha\beta}^G n \Delta S_{\alpha\beta}}{8} \left\{ \sum_i m_i^l \sum_j [(D_a^{ij})^{-1} (1 - k_j) c_{ja}] \right\}}$$

Εξίσωση 48: Εξίσωση διεπιφανειακής ενέργειας στο μοντέλο Phase-Field [61]

Ο προσδιορισμός του ρυθμού μετασχηματισμών, σε μη-αναστρέψιμες διεργασίες όπως η κατακρήμνιση, βασίζεται στη παραδοχή ότι η ροή, που περιγράφει τον μετασχηματισμό είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης του. Η θερμοδυναμική, των μη-αναστρέψιμων διεργασιών, αφορά συστήματα εκτός ισορροπίας, όπου η ελεύθερη ενέργεια διαχέεται, ώστε η ωθούσα δύναμη (θέρμανση, τάση) να οδηγήσει σε μεταβολές του συστήματος, που δεν αναιρούνται μετά την διακοπή της επίδρασής της. Ο ρυθμός διάχυσης της ενέργειας δίδεται στην **εξίσωση 49**, όπου T η θερμοκρασία του συστήματος, \dot{S} ο ρυθμός μεταβολής της εντροπίας, X_i η ωθούσα δύναμη και J_i η ροή που επιφέρει. Παρουσία πολλαπλών δυνάμεων, η κάθε ροή εξαρτάται γραμμικά από καθεμία από τις δυνάμεις και όχι μόνο από τη συζευγμένη ωθούσα δύναμη. [55]

$$T\dot{S} = JX$$

Εξίσωση 49: Ρυθμός διάχυσης ενέργειας μη-αναστρέψιμων διεργασιών [55]

ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη στοχεύει στη προσομοίωση της μικρογραφικής εξέλιξης των κραμάτων Al-Mg-Si κατά την υποβολή τους σε θερμικές κατεργασίες και χωρίζεται σε δύο σκέλη: την προσομοίωση της ανόπτησης και τη προσομοίωση της ισόθερμης τεχνητής γήρανσης. *Σκοπός* της προσομοίωσης της πειραματικής διάταξης της ανόπτησης αποτελεί η μελέτη της ανακρυστάλλωσης του υλικού, δίδοντας έμφαση στην επίδραση της αποθηκευμένης ενέργειας της θερμομηχανικής κατεργασίας ως ωθούσας δύναμης του μετασχηματισμού, στη θερμοκρασία ανόπτησης αλλά και στον περιορισμό της ανάπτυξης του μεγέθους των κόκκων υπό την παρουσία σωματιδίων δευτερευουσών φάσεων-παρεμποδιστών των ορίων των κόκκων.

Στο 2^ο σκέλος της πειραματικής διάταξης μελετάται η θερμική κατεργασία ισόθερμης τεχνητής γήρανσης των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX, εστιάζοντας στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κατακρημνισμάτων, την ελεύθερη ενέργεια της γήρανσης, αλλά και στην διαμορφούμενη αντοχή του κραμάτων. Και τα δύο σκέλη της προσομοίωσης εκτελούνται στο λογισμικό MICRESS[®] (Microstructure Simulation Software), το οποίο έχει κατασκευαστεί από το Πολυτεχνείο του Aachen (Aachen RWTH University) και βασίζεται στην αρχή της μεθόδου Multi-Phase Field, όπως εκείνη αναπτύχθηκε από το ερευνητικό τμήμα ACCESS e.V, στις αρχές του 21^{ου} αιώνα.

Ως πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας, κατασκευάζεται το διάγραμμα ισορροπίας των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX με σκοπό τη μελέτη των φάσεων που συναντώνται στη μικροδομή του υλικού σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη, αποτέλεσμα των διαφόρων σταδίων κατεργασίας του υλικού. Έτσι, επιλέγοντας τρεις χαρακτηριστικές συστάσεις μελέτης της σειράς 6XXX κατασκευάστηκε στο λογισμικό ThermoCalc[®] το διμερές διάγραμμα Al-Mg-Si (*εικόνες 11, 12 & 13*), για δεδομένη και σταθερή περιεκτικότητα σε Si, σε καθένα εκ των διαγραμμάτων. Οι συστάσεις μελέτης, για το διάγραμμα ισορροπίας και τη προσομοίωση της γήρανσης παρατίθενται στους *πίνακες 3, 4 & 5*.

Πίνακας 3: 1^η σύσταση μελέτης [25]

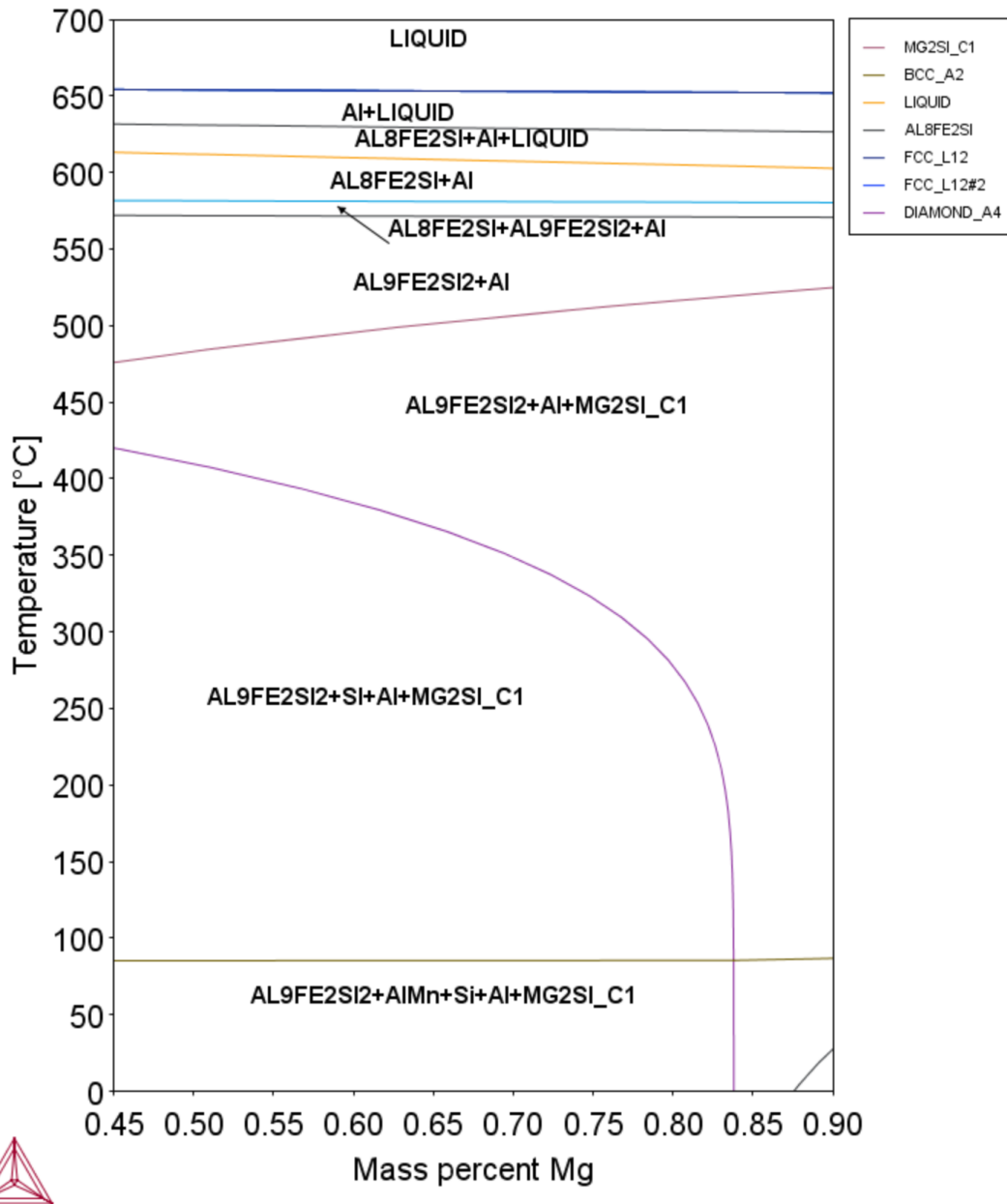
Χημικό Στοιχείο	% κ.β. Ποσοστό
Μαγνήσιο (Mg)	0.9
Πυρίτιο (Si)	0.6
Σίδηρος (Fe)	0.35
Μαγγάνιο (Mn)	0.1
Αλουμίνιο (Al)	97.95 (ποσοστό ισορροπίας)

Πίνακας 4: 2^η σύσταση μελέτης [25]

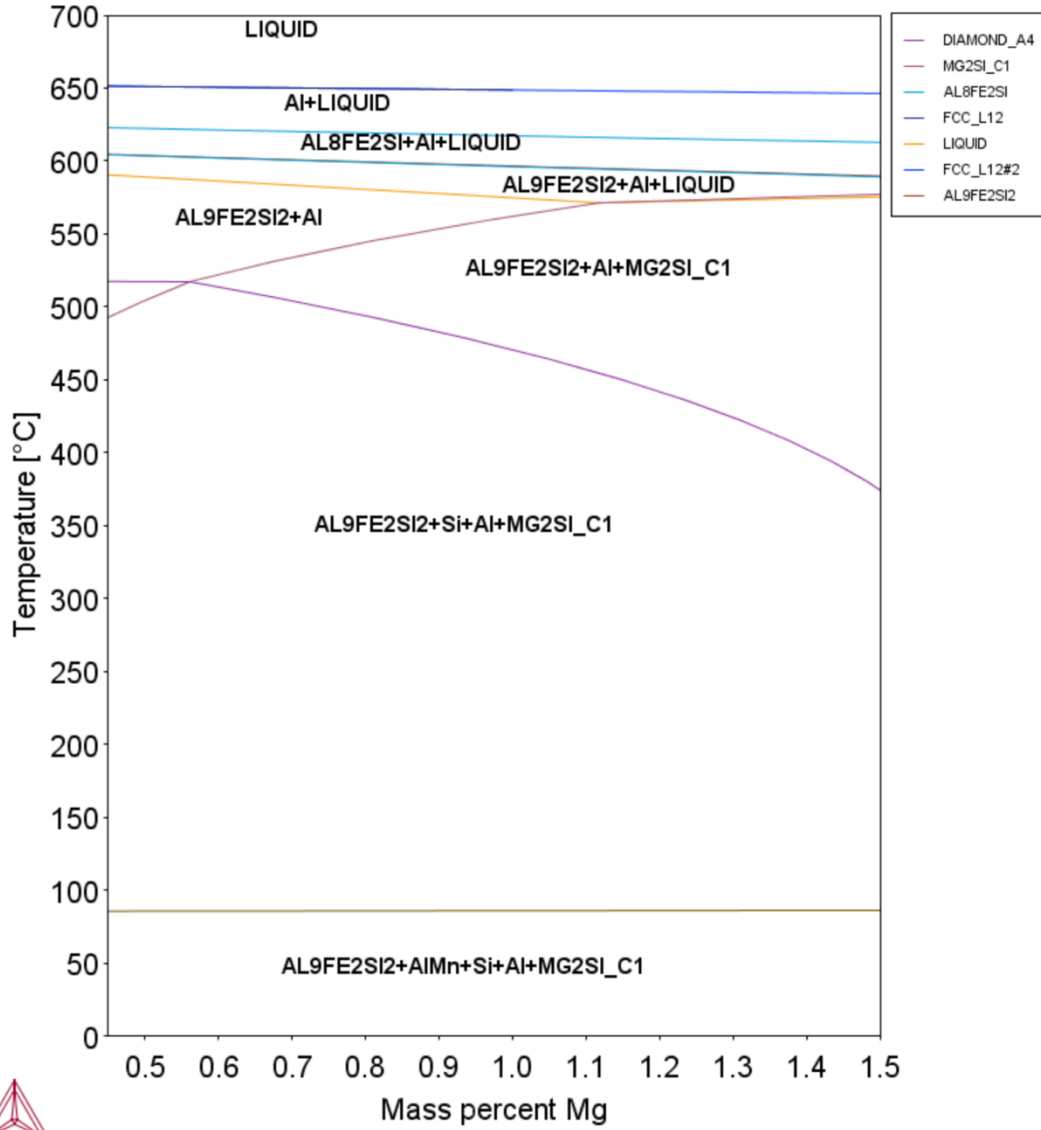
Χημικό Στοιχείο	% κ.β. Ποσοστό
Μαγνήσιο (Mg)	1.0
Πυρίτιο (Si)	1.1
Σίδηρος (Fe)	0.35
Μαγγάνιο (Mn)	0.1
Αλουμίνιο (Al)	97.45 (ποσοστό ισορροπίας)

Πίνακας 5: 3^η σύσταση μελέτης βάσει πειραματικών δοκιμίων

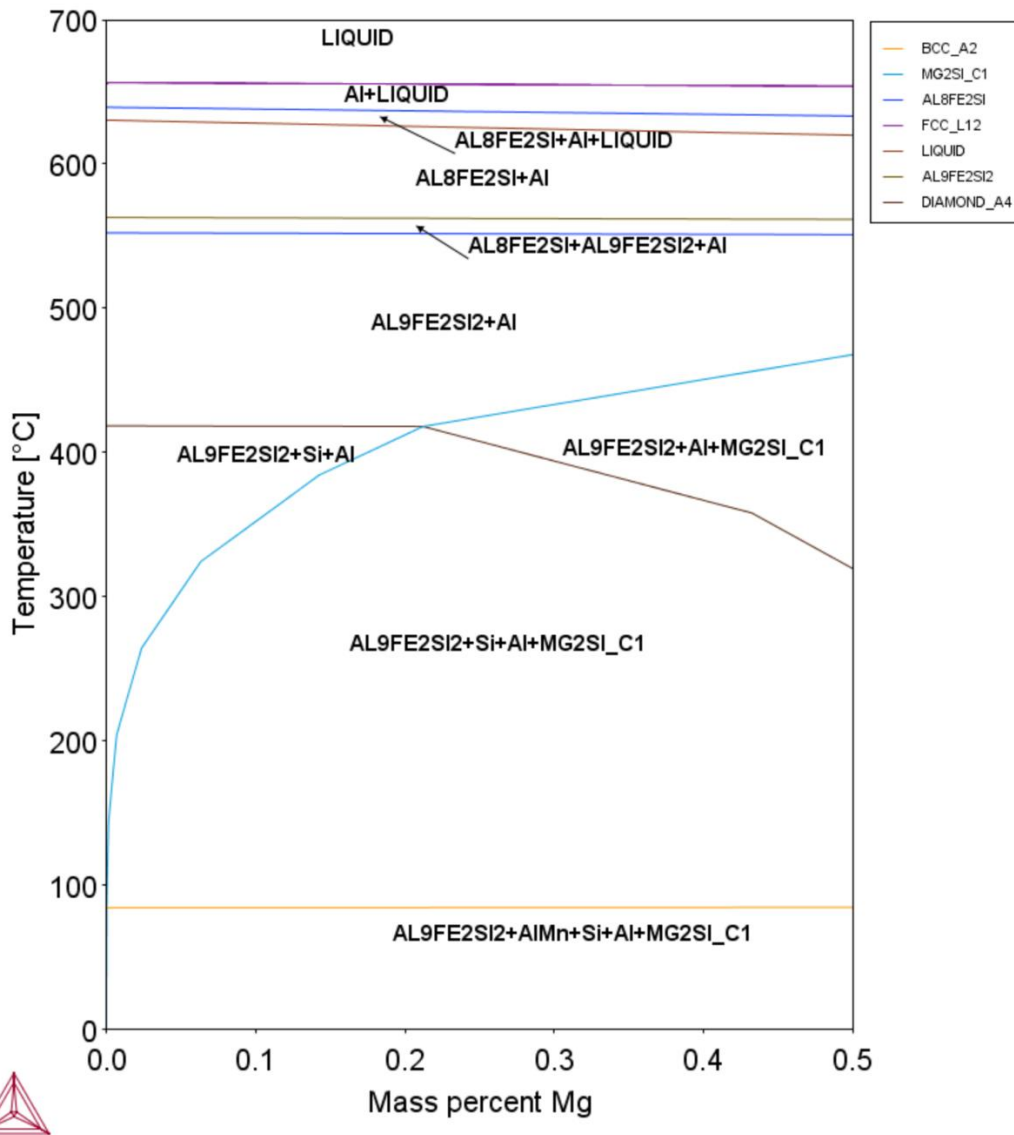
Χημικό Στοιχείο	% κ.β. Ποσοστό
Μαγνήσιο (Mg)	0.44
Πυρίτιο (Si)	0.46
Σίδηρος (Fe)	0.23
Μαγγάνιο (Mn)	0.02
Αλουμίνιο (Al)	98.85 (ποσοστό ισορροπίας)



Εικόνα 11: Διμερές διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (0.6 % κ.β.) βάσει του πίνακα 3



Εικόνα 12: Διμερές Διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (1.1 % κ.β.) βάσει του πίνακα 4



Εικόνα 13: Διμερές διάγραμμα Al-Mg για σταθερή περιεκτικότητα Si (0.46 % κ.β.) βάσει του πίνακα 5

Οι φάσεις των διαγραμμάτων των *εικόνων 11, 12 & 13* αντιστοιχούν σε κατάσταση ισορροπίας, θεωρώντας πως στο σύστημα δίδεται άπειρος χρόνος για τον σχηματισμό τους. Οι συμβατικές θερμικές κατεργασίες των κραμάτων της σειράς 6XXX τελούνται σε πεπερασμένο χρόνο, ώστε να θεωρηθεί πως δεν δίδεται στο σύστημα ο απαιτούμενος χρόνος για τον σχηματισμό φάσεων όπως η AlMn και η φάση του καθαρού Si.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 650 °C και του σημείου τήξης του κράματος, η μικροδομή συναντάται μόνο υπό μορφή τήγματος, ενώ καθώς αποψύχεται το υλικό κατά τη στερεοποίησή του συναντάται, πέραν της μητρικής φάσης του αλουμινίου και η φάση Al_8Fe_2Si , μία ενδομεταλλική ένωση του σιδήρου της γενικής κατηγορίας $\alpha-AlFeSi$ ο σχηματισμός της οποία εκκινεί κοντά στους 620 °C, πριν ακόμη ολοκληρωθεί η στερεοποίηση του κράματος.

Για τη σύσταση $Al-0.9Mg-0.6Si$, στο θερμοκρασιακό εύρος 620-580 °C, έχοντας πλέον ολοκληρωθεί πλήρως η στερεοποίηση του υλικού, η μικροδομή απαρτίζεται από τη μητρική φάση του αλουμινίου και την ενδομεταλλική ένωση Al_8Fe_2Si . Ακόμη, στο θερμοκρασιακό εύρος 570-580 °C ξεκινά ο σταδιακός μετασχηματισμός της φάσης Al_8Fe_2Si στη φάση $Al_9Fe_2Si_2$. Η φάση $Al_9Fe_2Si_2$ αποτελεί ενδομεταλλική ένωση του σιδήρου της γενικής κατηγορίας $\beta-AlFeSi$. Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζεται και στο διάγραμμα του συστήματος $Al-0.44Mg-0.46Si$.

Αντίθετα, για τη σύσταση $Al-1.0Mg-1.1Si$ ο μετασχηματισμός της φάσης Al_8Fe_2Si στη φάση $Al_9Fe_2Si_2$ εκκινεί κοντά στους 600 °C, παρουσία ακόμη τήγματος, ώστε στην στερεοποιημένη δομή να συναντάται η μητρική φάση του αλουμινίου και η φάση $Al_9Fe_2Si_2$. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα, οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό Si, που ευνοεί τον σχηματισμό της, πιο πλούσιας σε Si, φάσης $\beta-AlFeSi$.

Σε κάθε σύσταση μελέτης, η φάση $Al_9Fe_2Si_2$ θα παραμείνει θερμοδυναμικά σταθερή μέχρι και τη θερμοκρασία δωματίου. Σημειώνεται πως, το θερμοκρασιακό εύρος του μετασχηματισμού $Al_8Fe_2Si \rightarrow Al_9Fe_2Si_2$ συμβαδίζει με το θερμοκρασιακό εύρος της ομογενοποίησης του υλικού, προ της θερμομηχανικής κατεργασίας του υλικού, όπως αποδόθηκε στη βιβλιογραφική ανασκόπηση. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου, τόσο υπό τη μορφή της $\alpha-AlFeSi$ όσο και υπό τη μορφή της $\beta-AlFeSi$ είναι παρούσες στα στάδια της θερμικής κατεργασίας του υλικού (ανόπτηση και γήρανση), ώστε να ληφθούν υπ' όψιν στη προσομοίωση.

Όσον αφορά στην φάση Mg_2Si , που αποτελεί και τη κύρια φάση μελέτης στο στάδιο της γήρανσης, το ανώτερο θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού της εξαρτάται από τη σύσταση σε Mg και Si. Για τη τριμερή σύσταση Al-0.44Mg-0.46Si, η φάση Mg_2Si συναντάται στη μικροδομή, μαζί με τη μητρική φάση και τη φάση $Al_9Fe_2Si_2$, από τη θερμοκρασία των 450 °C, μέχρι και τη θερμοκρασία δωματίου, για συστάσεις του φάσματος 0.4-0.5%Mg, από τη θερμοκρασία των 400-410 °C για συστάσεις του φάσματος 0.2-0.25 %Mg και από τη θερμοκρασία των 300 °C για πολύ χαμηλές συστάσεις Mg, στο φάσμα 0.05-0.1 %Mg.

Στη τριμερή σύσταση Al-0.9Mg-0.6Si, φάση Mg_2Si είναι θερμοδυναμικά σταθερή για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 450 °C, για ποσοστό μαγνησίου κοντά στο 0.45% κ.β., ενώ για υψηλότερες περιεκτικότητες μαγνησίου, μέχρι και 0.9% κ.β, διατηρείται μέχρι και το θερμοκρασιακό εύρος 500-520 °C. Διαλυτοποιείται για θερμοκρασίες υψηλότερες των 550 °C, ώστε να θεωρείται πως για ανόπτηση υψηλών θερμοκρασιών δεν επιδρά σημαντικά στον μηχανισμό της ανακρυστάλλωσης.

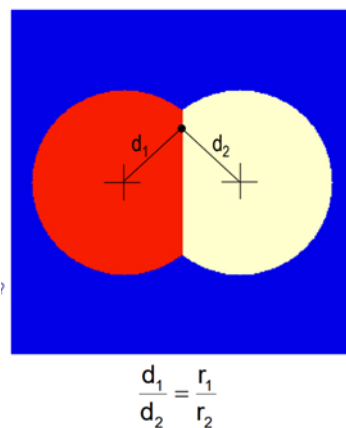
Στο τριμερές σύστημα Al-1.0Mg-1.1Si, για το υψηλότερο φάσμα συγκεντρώσεων Mg (1.1-1.5 %) η φάση του Mg_2Si συναντάται ήδη από το θερμοκρασιακό εύρος των 550-580 °C, με το πέρας της στερεοποίησης του υλικού, μαζί με τη μητρική φάση του αλουμινίου και τη φάση $Al_9Fe_2Si_2$. Με τη μείωση του ποσοστού Mg μειώνεται και η θερμοκρασία σχηματισμού της φάσης Mg_2Si , ώστε για συστάσεις Mg στο φάσμα 0.5-0.6%, η φάση του πυριτιούχου μαγνησίου να σχηματίζεται κοντά στους 520 °C. Σημειώνεται, πως στο διάγραμμα δεν είναι παρούσες οι μετασταθείς φάσεις κατακρήμνισης, δεδομένου ότι το διάγραμμα αποδίδει τις θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις.

Σε κάθε περίπτωση μελέτης, η φάση Mg_2Si συναντάται στη μικροδομή μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου, δεδομένου ότι η κατάσταση ισορροπίας που περιγράφει το διάγραμμα φάσεων επιτρέπει τον σχηματισμό της, σε συνθήκες αργής απόψυξης, θεωρώντας πως οι μετασχηματισμοί πραγματοποιούνται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, και όχι σε συνθήκες τάχιστης απόψυξης, όπως στη περίπτωση της υπερβαφής μετά από κατεργασία ανόπτησης.

IV.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Για την προσομοίωση της ανακρυστάλλωσης, κατασκευάζεται κατάλληλο αρχείο (driving file) το οποίο, όντας χωρισμένο σε τμήματα, εμπεριέχει τις κυριότερες κινητικές και θερμοδυναμικές παραμέτρους της ανακρυστάλλωσης. Αρχικά οροθετούνται οι διαστάσεις της μικροδομής, ορίζοντας έναν πεπερασμένο αριθμό κελιών στους άξονες x και z, καθώς και το μέγεθος των κελιών αυτών. Στον άξονα των y ορίζεται μόνο ένα κελί, ώστε η προσομοίωση να γίνει δυσδιάστατα (xz), για λόγους επιτάχυνσης της προσομοίωσης και πιο ευχερούς εξέτασης της μικροδομής. Ως αρχική παράμετρος προσδιορίζεται το συνολικό χρονικό διάστημα της κατεργασίας, ορίζοντας ως ελάχιστο και μέγιστο χρονικό βήμα της προσομοίωσης, 10^{-3} και 10 sec αντίστοιχα.

Η μητρική φάση θεωρείται ανισότροπη, αποτέλεσμα της θερμομηχανικής της κατεργασίας, ενώ η μορφολογία των κόκκων ορίζεται ως ελλειψοειδής, με τον επιμήκη άξονα παράλληλο στη διεύθυνση της προγενέστερης κατεργασίας του υλικού. Στο σύστημα δίδονται οι συντεταγμένες και οι διαστάσεις των κόκκων, ενώ για την αποφυγή της επικάλυψής τους χρησιμοποιείται συντελεστής διόρθωσης με βάση το διάγραμμα του Voronoi (Voronoi Tessellation) όπου οι αρχικές διαστάσεις των κόκκων χρησιμοποιούνται ως σταθμιστικοί παράγοντες για τη χωρική κατανομή τους, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της *εικόνας 14*. Παράλληλα, προσδιορίζεται ο προσανατολισμός των κόκκων, μέσω των δεικτών Miller, με κυρίαρχο το κρυσταλλογραφικό συστατικό cube, το οποίο βάση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης αποτελεί το βασικό κρυσταλλογραφικό συστατικό των κραμάτων AA6063 και AA6082, κατά το στάδιο της έλασης και της διέλασής του.



Εικόνα 14: Απεικόνιση του κριτηρίου Voronoi για τη κατανομή των κόκκων [62]

Ορίζοντας ως κρίσιμη γωνία μετάβασης από τα όρια κόκκων χαμηλής γωνίας στα όρια κόκκων υψηλής γωνίας, τις 15°, τίθεται συντελεστής προσαρμογής της τιμής της κινητικής των διεπιφανειών (0.1) και της διεπιφανειακής ενέργειας (0.2) για τα όρια κόκκων χαμηλής γωνίας, έναντι των τιμών για τα όρια κόκκων υψηλής γωνίας. Για πιο ακριβές αποτέλεσμα, εισάγεται ένας συντελεστής διόρθωσης (Mobility correction), ο οποίος προσαρμόζει την αρχική δοθείσα τιμή του συντελεστή διεπιφανειακής κινητικής, βάσει της διακύμανση του κατά την εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης.

Βασική παράμετρο προσομοίωσης αποτελεί η αποθηκευμένη ενέργεια της θερμομηχανικής κατεργασίας ως ωθούσα δύναμη της ανακρυστάλλωσης, η τιμή της οποίας προκύπτει με βάση την *εξίσωση 1*, λαμβάνοντας δεδομένα για την πυκνότητα διαταραχών κράματος αλουμινίου της σειράς 6XXX, που έχει υποβληθεί σε εν ψυχρώ έλαση (50 °C). Στους πυρήνες των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, δίδεται μία τιμή ενέργειας ανακρυστάλλωσης, με διακύμανση στο εύρος 1-5 J/cm³, δηλώνοντας τα διαφορετικά επίπεδα παραμόρφωσης των κόκκων στο εσωτερικό και την περιφέρεια της μικροδομής, κατά τη διάρκεια της θερμομηχανικής κατεργασίας. Επιλέγονται 2 κατηγορίες νέων κόκκων: εκείνοι που διαμορφώνονται στο εσωτερικό των παραμορφωμένων κόκκων και εκείνοι που αναπτύσσονται στις διεπιφάνειες. Για κάθε κατηγορία ορίζεται ένας πεπερασμένος αριθμός νέων φύτρων, ενώ τίθεται και όριο κρίσιμης τιμής ενέργειας ανακρυστάλλωσης, ώστε να εκκινήσει η ανάπτυξή τους. Η μορφολογία των νέων κόκκων θεωρείται σφαιρική, ενώ για το ισότροπο ανακρυσταλλωμένο υλικό λαμβάνονται διαφορετικές τιμές των δεικτών Miller. Στη μικροδομή είναι παρούσα μόνο η μητρική φάση του αλουμινίου, ενώ οι δευτερεύουσες φάσεων εξετάζονται μέσω της επίδρασής τους στη παρεμπόδιση της κίνηση των ορίων των κόκκων. Χρησιμοποιώντας ως παράμετρο το μέγεθος των κόκκων, μπορεί να γίνει εκτίμηση της συνεισφοράς των ορίων των κόκκων στο όριο διαρροής του υλικού, με βάση τον μηχανισμό Hall-Petch, όπως δίδεται στην *εξίσωση 50*.

$$\sigma_{gb} = \sigma_i + k_i d^{-1/2}$$

Εξίσωση 50: Εξίσωση Hall-Petch για την εκλέπτυνση των ορίων των κόκκων [27]

Οι κυριότεροι παράμετροι της προσομοίωσης δίδονται στον πίνακα 6. Στα πλαίσια της πειραματικής διάταξης εκτελούνται 2 προσομοιώσεις, έχοντας κοινή τιμή ενέργειας ανακρυστάλλωσης: μία προσομοίωση με την επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων και μία προσομοίωση χωρίς την επίδραση δευτερογενών σωματιδίων.

IV.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Για την προσομοίωση της πειραματικής διάταξης της γήρανσης, όπως στη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης απαιτείται η διαμόρφωση ενός κατάλληλου αρχείου στο λογισμικό MICRESS[®], στο οποία εισάγονται οι απαραίτητοι κινητικοί και θερμοδυναμικοί παράμετροι που διέπουν την διεργασία και στο οποίο καθορίζονται οι αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου γήρανσης, όπως και η χημική σύσταση μελέτης. Η προσομοίωση της γήρανσης πραγματοποιείται διδιάστατα-2D, θέτοντας έναν πεπερασμένο αριθμό κελιών (cells) στους άξονες x και z, ενώ στον άξονα y ορίστηκε μόνο ένα κελί μιας και δεν επιδιώκεται η τρισδιάστατη απεικόνιση της μικροδομής. Παράλληλα με τον αριθμό των κελιών, κρίσιμη παράμετρο αποτελεί η επιλογή της διάστασης των κελιών, αλλά και του διεπιφανειακού πάχους, ως συνάρτηση της διάστασης των κελιών. Οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τόσο την συνολική επιφάνεια μελέτης (αριθμός κελιών*διάσταση των κελιών) όσο και τον υπολογιστικό χρόνο περάτωσης της προσομοίωσης.

Επιδιώκεται η επιλογή σχετικά μικρού αριθμού κελιών, ώστε να μειωθεί ο συνολικός χρόνος της διεργασίας. Ωστόσο, απαιτείται προσοχή προκειμένου η ανάλυση του πλέγματος να είναι ικανή να αποδώσει τον σχηματισμό των νέων και μάλιστα νανοσκοπικών φάσεων κατακρήμνισης, δεδομένου ότι η σχεδίαση του προγράμματος MICRESS[®] στοχεύει πρωτίστως στην απόδοση φάσεων στη μικρο-κλίμακα, καθιστώντας την απόδοση νανοσκοπικών φάσεων σχεδιαστική και υπολογιστική πρόκληση. Στα πλαίσια της προσομοίωσης, υιοθετήθηκαν διαφορετικές τιμές για τον αριθμό των κελιών και τη διάστασή τους, ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα του συστήματος να αποδώσει με ακρίβεια τόσο τα ποσοτικά χαρακτηριστικά των φάσεων κατακρήμνισης όσο και την απεικόνιση της μικροδομής.

Στην αρχική μικροδομή είναι παρούσα μόνο η μητρική φάση του αλουμινίου ως υπέρκορο στερεό διάλυμα, αφού η πρότερη θερμική κατεργασία ανόπτησης διαλυτοποίησε τις φάσεις κατακρήμνισης, ενώ οι φάσεις α -AlFeSi και β -AlFeSi, οι οποίες δεν διαλυτοποιούνται κατά την ανόπτηση, δεν αποτελούν προτιμητέα θέση κατακρήμνισης και δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η επίδρασή τους στον σχηματισμό των νέων κόκκων.

Όντας ανακρυσταλλωμένη η μητρική φάση θεωρήθηκε ισότροπη κυβική, με διάμετρο κόκκων στο φάσμα 1-10 μm , με μέση τιμή 7,5 μm , ώστε στη συνολική επιφάνεια προσομοίωσης, 20*20 μm^2 , να απεικονίζεται ένας εύλογος αριθμού κόκκων της μητρικής φάσης (13). Παρότι η τιμή της ακτίνας είναι αρκετά χαμηλή, εντούτοις αποτελεί αποδεκτή περίπτωση, όντας στις μικρότερες τάξεις μεγέθους των κόκκων του αλουμινίου, δεδομένου ότι βιβλιογραφικά καταγράφονται θερμομηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης ακτίνας της τάξεως μερικών μm . [63] [64] [65] [66]

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης της γήρανσης δεν μεταβάλλονται οι κόκκοι της μητρικής φάσης και παραμένουν σταθεροί. Όπως και στην περίπτωση της ανακρυστάλλωσης, για τη χωρική κατανομή των κόκκων χρησιμοποιείται το κριτήριο του Voronoi. Για τους κόκκους της νέας φάσης λαμβάνεται η παραδοχή ότι τα κατακρημνίσματα έχουν σφαιρική μορφολογία και σταθερό στοιχειομετρικό τύπο Mg_2Si , θεωρώντας πως δεν πραγματοποιείται μετάβαση από τον έναν τύπο κατακρημνίσματος στον άλλο, με βάση την αλληλουχία κατακρήμνισης. Παρότι η θεώρηση σφαιρικής μορφολογίας των κατακρημνισμάτων αποκλίνει από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φάσεων κατακρήμνισης της σειράς 6XXX, εντούτοις η έρευνα του Bahrami [15] κατέδειξε πως η σφαιρική μορφολογία στη μοντελοποίηση της γήρανσης αποδίδει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά τόσο για την εξέλιξη της διεργασίας της γήρανσης όσο και για τη τελική σκληρότητα του υλικού.

Στο σύστημα δίδεται η δυνατότητα φύτρωσης και ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων τόσο στο εσωτερικό των κόκκων της μητρικής φάσης, όσο και στις διεπιφάνειες και τα τριπλά σημεία τομής, ώστε να μελετηθούν οι προτιμητέες θέσεις φύτρωσης με βάση την αρχή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας. Ο χρόνος επώασης (incubation time) και οι ελαστικές συνεκτικές παραμορφώσεις θεωρούνται αμελητέες, ενώ τα κατακρημνίσματα χωρίζονται σε κλάσεις, ανάλογα με τον χρόνο και τη θέση στην οποία σχηματίστηκαν. Για κάθε κατακρήμνισμα, ορίζεται μία απόσταση περιμετρικά του κατακρημνίσματος (shield distance) στην οποία για ορισμένο χρονικό διάστημα (shield distance) δεν επιτρέπεται η φύτρωση άλλου κατακρημνίσματος.

Ο συνολικός χρόνος γήρανσης υποδιαιρείται σε μικρότερα βήματα, σε καθένα εκ των οποίων σχηματίζεται ένας νέος αριθμός κατακρημνισμάτων. Τα κατακρημνίσματα, που σχηματίστηκαν σε προγενέστερα χρονικά διαστήματα, συνεχίζουν να αναπτύσσονται, διαμορφώνοντας κλάσεις κατακρημνισμάτων διαφορετικής ακτίνας. Η προσομοίωση δίνει ως τελικό αποτέλεσμα τη μέση ακτίνα των κατακρημνισμάτων καθώς και τη χρονική μεταβολή του μεγέθους τους κατά τη διάρκεια της γήρανσης.

Η προσομοίωση της γήρανσης υιοθετεί ένα μικτό μοντέλο, τόσο διαχυσιακό όσο και κινητικό, μιας και οι παράμετροι της διάχυσης και της διεπιφανειακής κινητικής λαμβάνουν πεπερασμένες τιμές, μη θεωρώντας πως ο ένας εκ των δύο μηχανισμών ελέγχει απόλυτα τη διεργασία. Δεδομένης της απόκλισης των βιβλιογραφικών τιμών, ως προς τον συντελεστή κινητικής των διεπιφανειών (kinetic coefficient), το σύστημα επιτρέπει την εισαγωγή μίας παραμέτρου διόρθωσης (mobility correction), η οποία προσαρμόζει τη δοθείσα τιμή του κινητικού συντελεστή στα δεδομένα κάθε κελιού. Έτσι, η αρχική τιμή του κινητικού συντελεστή δεν θα επηρεάσει άμεσα το αποτέλεσμα, ωστόσο απαιτείται η αποφυγή πολύ χαμηλών τιμών, λόγω επιβράδυνση της διεργασίας και πολύ υψηλών τιμών που θα επιφέρουν αριθμητική αστάθεια.

Η διεπιφανειακή ενέργειας διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της γήρανσης, για το σύνολο των κατακρημνισμάτων, ανεξαρτήτως της σύστασης, της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης. Ωστόσο, δεδομένου ότι το πρόγραμμα διαφοροποιεί τις διεπιφάνειες μεταξύ των κόκκων της μητρικής φάσης, και της μητρικής φάσης & κατακρημνισμάτων, επιλέγονται δύο διαφορετικές τιμές διεπιφανειακής ενέργειας για κάθε περίπτωση, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της διεπιφανειακής ενέργειας στις διαστάσεις, στο ποσοστό και στη θέση σχηματισμού των κατακρημνισμάτων. Όσον αφορά στη σύσταση του δοθέντος κράματος, προς απλοποίηση του συστήματος, το υλικό ανάγεται στο τριμερές σύστημα Al-Mg-Si, ενώ δεδομένης της στοιχειομετρίας Mg_2Si των φάσεων κατακρήμνισης, η συγκέντρωση του Mg στη φάση κατακρήμνισης ισούται με 63.4% ενώ η συγκέντρωση του Si στη φάση κατακρήμνισης ισούται με 36.6%.

Λόγω της απουσίας φάσεων α -AlFeSi και β -AlFeSi, στα πλαίσια της προσομοίωσης το σύνολο του πυριτίου της αρχικής μικροδομής είναι δυνητικά ελεύθερο προς σχηματισμό των φάσεων κατακρήμνισης, ενώ θεωρείται πως υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία Mg και Si, ώστε να μην υπάρχει η τάση προς κατακρήμνιση φάσεων καθαρού Si στα όρια των κόκκων της μικροδομής

Το πρόγραμμα προσομοίωσης MICRESS[®] παρέχει τη δυνατότητα σύζευξης με τη θερμοδυναμική και κινητική βάση δεδομένων του ThermoCalc[®] μέσω κατάλληλου αρχείου (GES File). Με τον τρόπο αυτό, δημιουργήθηκε μία κινητική βάση δεδομένων (atomic & mobility database) για το τριμερές σύστημα Al-Mg-Si, στην οποία περιλαμβάνονται η μητρική φάση του αλουμινίου και οι κυριότερες φάσεις της σειράς κατακρήμνισης στη σειρά 6XXX (BETA_DPRIME, BETA_PRIME, B_PRIME, FCC_L12, MG2SI_C1). Με τη βοήθεια του ThermoCalc ενσωματώνονται στο σύστημα οι μοριακοί όγκοι των φάσεων του συστήματος και υπολογίζονται αυτόματα οι συντελεστές διάχυσης των κραματικών προσθηκών, τόσο στη μητρική φάση όσο και στη φάση κατακρήμνισης για τις διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης.

Ωθούσα δύναμη της κατακρήμνισης θεωρείται η χημική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, ενώ η επίδραση των ελαστικών παραμορφώσεων θα εξεταστεί έμμεσα, στον υπολογισμό του modulus strengthening, εισάγοντας τις ελαστικές σταθερές της μητρικής φάσης και της φάσης κατακρήμνισης.

Βασικό αντικείμενο μελέτης της προσομοίωσης αποτελεί η εκτίμηση του κλάσματος όγκου της φάσης κατακρήμνισης, της μέσης ακτίνας των κατακρημνισμάτων και της προτιμητέας θέσης φύτρωσης τους. Η μεταβολή του κλάσματος όγκου του κατακρημνίσματος (ϕ_p) υπολογίζεται με βάση την **εξίσωση 51**, βάσει της θεωρίας του Steinbach [54] για την μικρογραφική εξέλιξη της στερεοποίησης, προσαρμοσμένη στα δεδομένα του μετασχηματισμού σκλήρυνσης με κατακρήμνιση σε στερεή κατάσταση.

$$\dot{\phi}_p = \mu_{pm} [\sigma_{pm} \left\{ \nabla^2 \phi_p - \left(\frac{\phi_p \phi_m}{l_{pm}^2} \right) (\phi_p - \phi_m) \right\} + \Delta G_{pm} \left(\frac{1}{l_{pm}} \right) \phi_p \phi_m]$$

Εξίσωση 51: Σχέση μεταβολής της φάσης κατακρήμνισης στο MICRESS[®] [67]

Στην εξίσωση 51 ο όρος μ_{pm} αντιστοιχεί στον κινητικό παράγοντα της διεπιφάνειας μητρικής φάσης-κατακρήμνισματος, ο όρος σ_{pm} στην διεπιφανειακή ενέργεια και ο όρος l_{pm} στο πάχος των διεπιφανειών. Ο παράγοντας $\nabla^2 \varphi_p$ αποδίδει τον διαχυσιακό μετασχηματισμό της κατακρήμνισης, ενώ ο παράγοντας $\left(\frac{\varphi_p \varphi_m}{l_{pm}^2}\right) (\varphi_p - \varphi_m)$ χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση των διεπιφανειών και αποτελεί το κριτήριο διάκρισης της μεθόδου «diffuse interface» από τη μέθοδο «sharp interface». Ο παράγοντας $\Delta G_{pm} \left(\frac{1}{l_{pm}}\right) \varphi_p \varphi_m$ περιγράφει τη κατάσταση εκτός ισορροπίας, που οδηγεί σε κίνηση των διεπιφανειών με την ανάπτυξη της φάσης κατακρήμνισης, όταν $\Delta G_{pm} < 0$. [67]

Το κλάσμα όγκου, η δοθείσα σύσταση και η μέση ακτίνα των κατακρήμνισμάτων χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων. Το όριο διαρροής σ_y (yield strength) του κράματος μπορεί να υπολογιστεί ως γραμμικό άθροισμα (**εξίσωση 52**) της σκλήρυνσης μέσω των ορίων των κόκκων (**εξίσωση 50**), της αντοχής λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος (**εξίσωση 53**) και της αντοχής λόγω κατακρήμνισης (**εξισώσεις 20, 54 και 55**). Η **εξίσωση 56** αποδίδει τη σκληρότητα του κράματος, συναρτήσει του ορίου διαρροής.

$$\sigma_{ys} = \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_{ss} + M \sqrt{\Delta\tau_{ms}^2 + \Delta\tau_{ppt}^2}$$

Εξίσωση 52: Ολικό όριο διαρροής [27]

$$\Delta\sigma_{ss} = \sum_j k^j C_i^{j^{2/3}}$$

Εξίσωση 53: Σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος [15]

$$\sigma_{ppt} = \frac{1}{br} (2\beta G b^2)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{3f}{2\pi}\right)^{1/2} [(2\beta G b^2) * \left(\frac{r}{r_c}\right)]^{3/2}$$

Εξίσωση 54: Σκλήρυνση μέσω του μηχανισμού τμήσης των κατακρήμνισμάτων [27]

$$\sigma_{ppt} = \frac{1}{br} (2\beta G b^2)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{3f}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (2\beta G b^2)^{3/2}$$

Εξίσωση 55: Σκλήρυνση μέσω του μηχανισμού κάμψης των κατακρήμνισμάτων [27]

$$HV = 0,33 * \sigma_y + 16$$

Εξίσωση 56: Υπολογισμός τιμής σκληρότητας κατά Vickers [7]

Αξίζει να σημειωθεί, πως στη μέτρηση του ορίου διαρροής για τη περίπτωση της γήρανσης δεν ελήφθη υπόψη ο μηχανισμός Hall-Petch, μιας και το αρκετά μικρό μέγεθος των κόκκων της μητρικής φάσης (7,5 μm) θα οδηγούσε σε υπέρ-εκτίμηση των τελικών τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι κυριότεροι παράμετροι της γήρανσης δίδονται *στον πίνακα 7*.

Ως θερμοκρασίες γήρανσης επιλέγονται οι 180 °, οι 200 °C και οι 220 °C , ενώ ορίζεται ως συνολικός υπολογιστικός χρόνος οι 10 ώρες. [18] [32] [7]. Για την πειραματική διάταξη της γήρανσης επιλέχθηκαν ως περιπτώσεις μελέτης οι συστάσεις που δόθηκαν στους *πίνακες 3, 4 & 5*. Σε κάθε περίπτωση προσομοίωσης, στο σύστημα ενσωματώνεται η σύσταση του Mg και του Si, ενώ οι συγκεντρώσεις του Fe και του Mn θα χρησιμοποιηθούν ώστε να ληφθεί υπόψη, στη γήρανση των 220 °C, ο περιορισμός της *εξίσωσης 18*. Εκτελούνται συνολικά 5 προσομοιώσεις:

- 180 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si)
- 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si & Al-1.0Mg-1.1Si)
- 220 °C (Al-0.44Mg-0.46Si)

Πίνακας 6: Κύριοι παράμετροι προσομοίωσης ανακρυστάλλωσης

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Διαστάσεις επιφάνειας (x*z)	250*500 μm
Αριθμός κελιών (x & z)	500-1000
Διάσταση κελιού	0.5 μm
Πάχος διεπιφανειών	1.5 μm
Θερμοκρασία	400 $^{\circ}\text{C}$
Χρόνος ανακρυστάλλωσης	5 min [29]
Διεπιφανειακή ενέργεια	0.32 J/m ² [29]
Συντελεστής κίνησης διεπιφανειών	5.1*e ⁻⁵ cm ⁴ /Js [30]
Πυκνότητα Διαταραχών	0.5*10 ¹⁴ 1/m ² [29]
Μέτρο Διάτμησης (μ)	21.60 GPa [29]
Διάνυσμα Burger (b)	0.286 nm
Ενέργεια Ανακρυστάλλωσης	4.42*10 ⁻² MPa
Pinning Force	0.18 1/ μm [68]
Κρίσιμη ενέργεια ανακρυστάλλωσης	1-1.4 J/cm ³
Δείκτες Miller παραμορφωμένων κόκκων	Άξονας y (h k l) 0 0 1 Άξονας x (u v w) 1 0 0
σ_i	16 MPa [27]
k_i	0.065 MPa*m ^{-1/2} [27]

Πίνακας 7: Κύριοι παράμετροι προσομοίωσης γήρανσης

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Συνολική επιφάνεια (x*z)	20 μm
Αριθμός κελιών	500/800/1100/1400/1700/2000
Πάχος Διεπιφανειών (nm)	40/25/18.18/14.28/11.76/10
Διεπιφανειακή ενέργεια Μητρικής φάσης (J/m^2)	0.26 [15]
Διεπιφανειακή ενέργεια Μητρικής φάσης- Κατακρημνίσματος (J/m^2)	0.18 [16]
Κινητικός συντελεστής Μητρικής Φάσης (cm^4/Js)	$3.8 \cdot 10^{-8}$
Κινητικός συντελεστής Μητρικής Φάσης-Κατακρημνίσματος (cm^4/Js)	$2 \cdot 10^{-5}$
k_{Si}	66.3 $\text{MPa}/\text{wt}\%^3$ [15]
k_{Mg}	29.0 $\text{MPa}/\text{wt}\%^3$ [15]
Taylor Factor	3.1 [15]
b	0.5 [15]
r_c	5 nm [7]
G_{Al}	27 GPa [69]
$G_{\text{Mg}_2\text{Si}}$	37 GPa [16]
$\Gamma=(G_{\text{Al}}b^2)/2$	$11025 \cdot 10^{-18}$ $\text{GPa} \cdot \text{m}^2$

ΤΡΙΤΟ ΜΕΡΟΣ

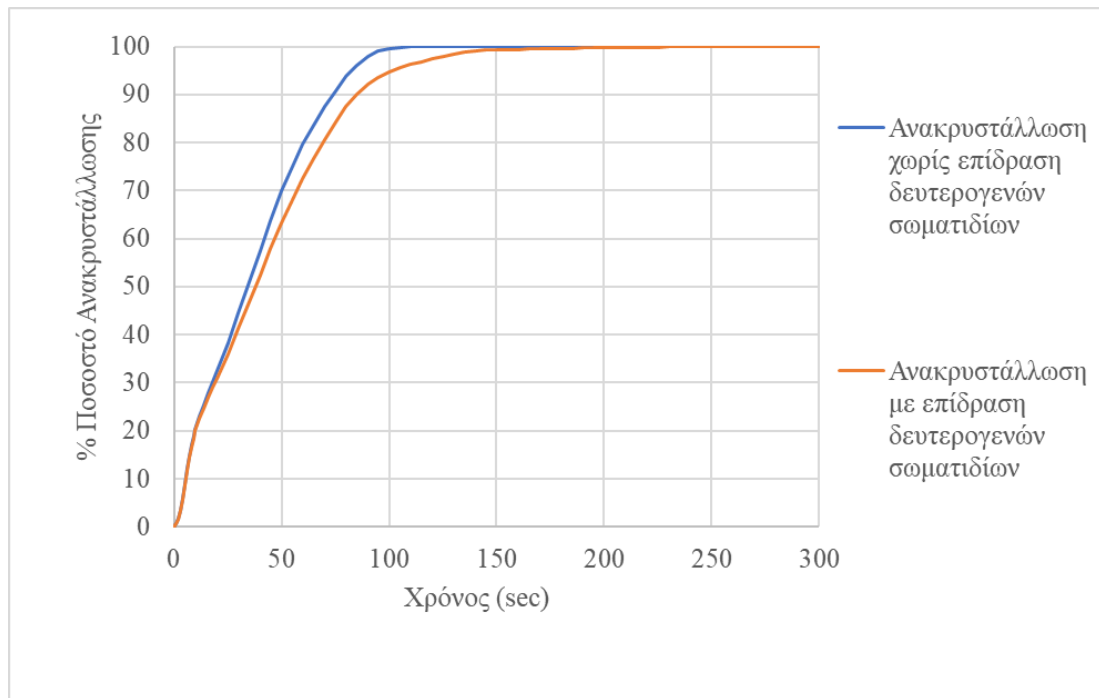
V.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Στις προσομοιώσεις της ανακρυστάλλωσης 1^η παράμετρο μελέτης αποτελεί η μεταβολή του ποσοστού ανακρυστάλλωσης του υλικού κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης καθώς και η χρονική στιγμή ολοκλήρωσης της ανακρυστάλλωσης όπως αποδίδεται στο διάγραμμα της *εικόνας 15*. Και τα δύο πειράματα προσομοίωσης εκτελούνται στους 400 °C, με την ίδια τιμή αποθηκευμένης ενέργειας και η διαφοροποίησή τους έγκειται στην ύπαρξη δύναμης παρεμπόδισης των ορίων (pinning force) στη περίπτωση της επίδρασης των δευτερογενών σωματιδίων. Παράλληλα, εξετάζεται ο αριθμός των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, καθώς και η μεταβολή της ακτίνας τους, παράμετροι που παρατίθενται στα διαγράμματα των *εικόνων 17 και 16* αντίστοιχα.

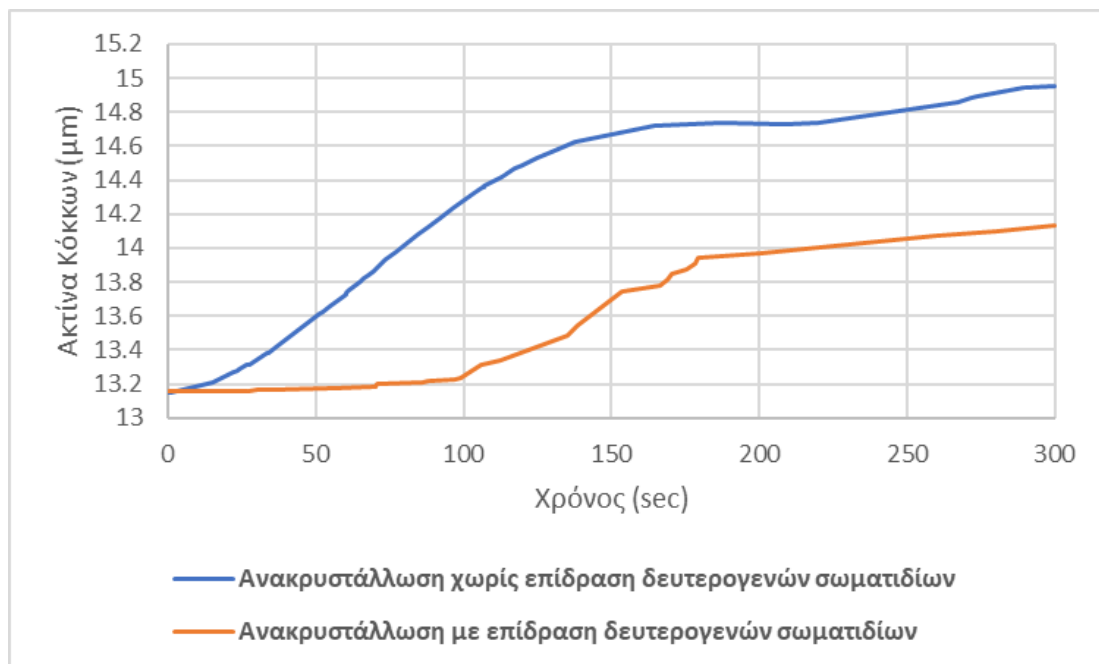
Και στις 2 περιπτώσεις μελέτης οι αρχικοί παραμορφωμένοι κόκκοι έχουν την ίδια μέση ακτίνα, 36.4 μm, και η διακύμανση της ακτίνας, όπως αποδίδεται στην *εικόνα 16*, αφορά στους νέους ανακρυσταλλωμένους κόκκους, οι οποίοι αρχίζουν να μεγεθύνονται μετά το πέρας των πρώτων σταδίων της ανακρυστάλλωσης. Έτσι, λαμβάνοντας ως παραμέτρους την διάσταση των παραμορφωμένων κόκκων, την αρχική ακτίνα των ανακρυσταλλωμένων κόκκων και το τελικό τους μέγεθος, μετά το πέρας της προσομοίωσης, παράμετροι που παρατίθενται στον *πίνακα 8*, υπολογίζεται η επίδραση της εκλέπτυνσης των κόκκων στο όριο διαρροής του υλικού, με βάση τον μηχανισμό Hall-Petch, όπως περιγράφεται στην *εξίσωση 50*. Τα αποτελέσματα του ορίου διαρροής παρατίθενται στο διάγραμμα της *εικόνας 18*.

Πίνακας 8: Διαδοχικές διαστάσεις κόκκων κατά τα στάδια της παραμόρφωσης, της ανακρυστάλλωσης και της ανάπτυξής τους

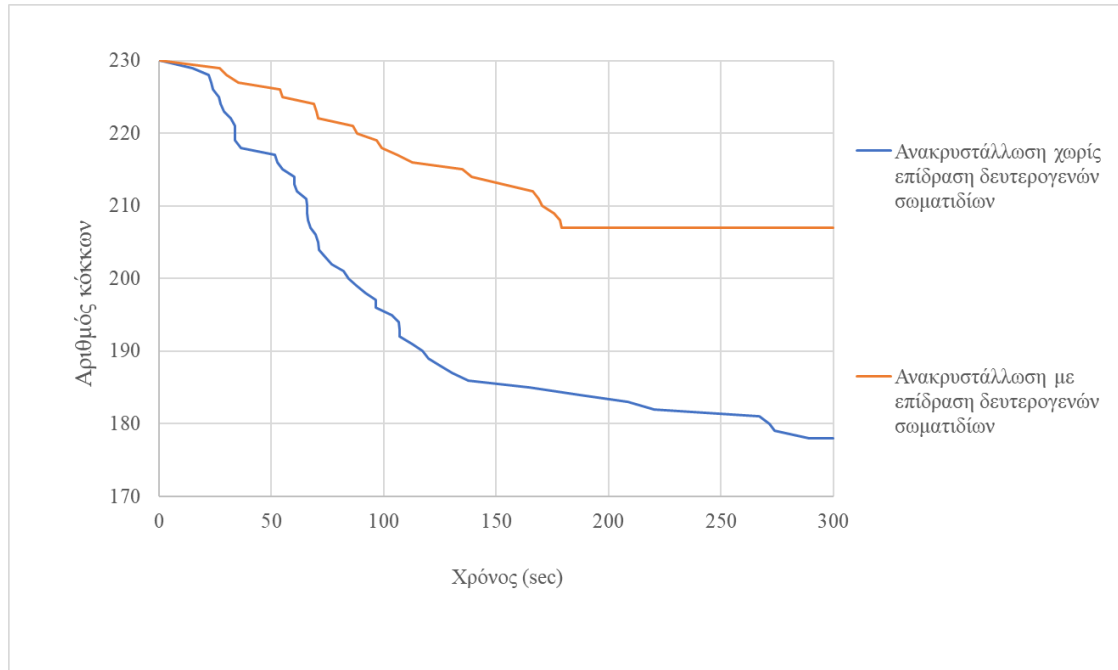
ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	ΑΚΤΙΝΑ ΚΟΚΚΩΝ (μm)
400 °C 4.42*10 ⁻² MPa	36.4 μm → 13.15 μm → 14.95 μm
400 °C 4.42*10 ⁻² MPa (0.18 1/μm)	36.4 μm → 13.1 μm → 14.13 μm



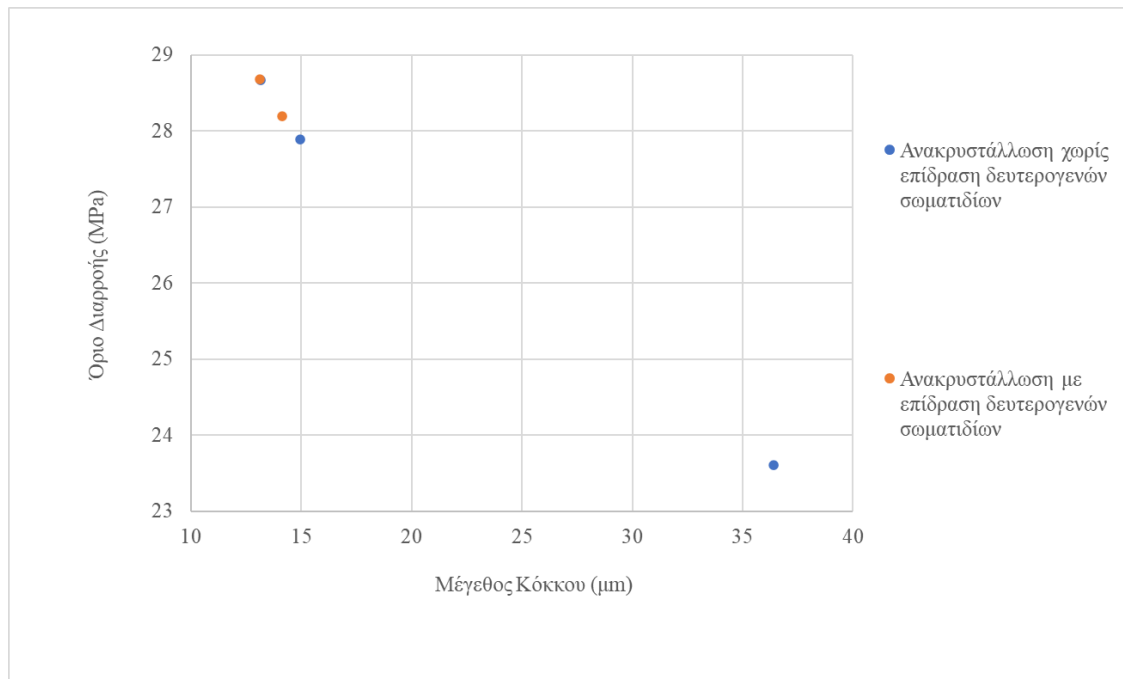
Εικόνα 15: Εξέλιξη ποσοστού ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης



Εικόνα 16: Εξέλιξη ακτίνας ανακρυσταλλωμένων κόκκων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης

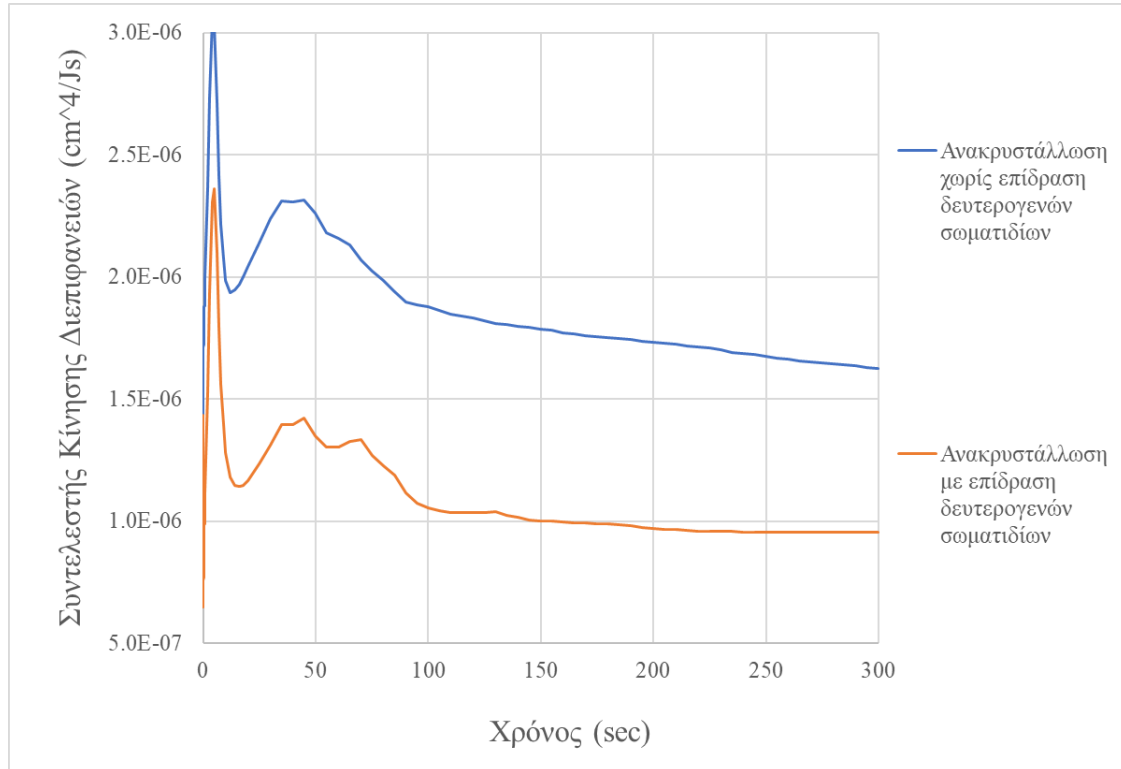


Εικόνα 17: Εξέλιξη αριθμού ανακρυσταλλωμένων κόκκων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης



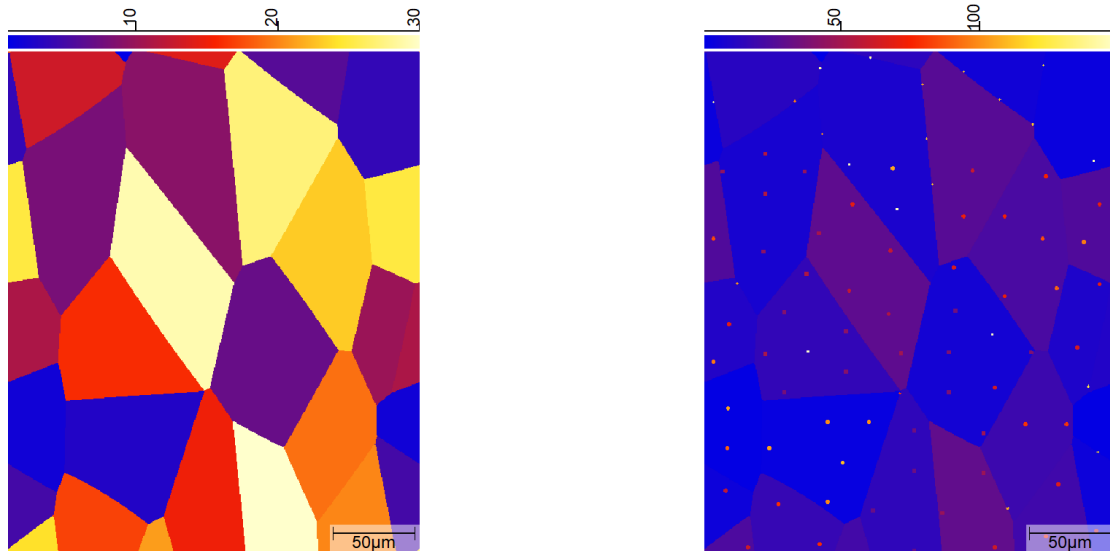
Εικόνα 18: Επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο όριο διαρροής του υλικού

Βασική παράμετρο μελέτης της ανακρυστάλλωσης αποτελεί η εκτίμηση της κινητικής των ορίων των κόκκων, που αποτελεί και τον κυριότερο μηχανισμό της ανακρυστάλλωσης του υλικού και της μετέπειτα ανάπτυξης των κόκκων. Η μέση τιμή της κινητικής των διεπιφανειών (interface mobility), για κάθε χρονική στιγμή της ανακρυστάλλωσης δίδεται στο γράφημα της *εικόνας 19*.

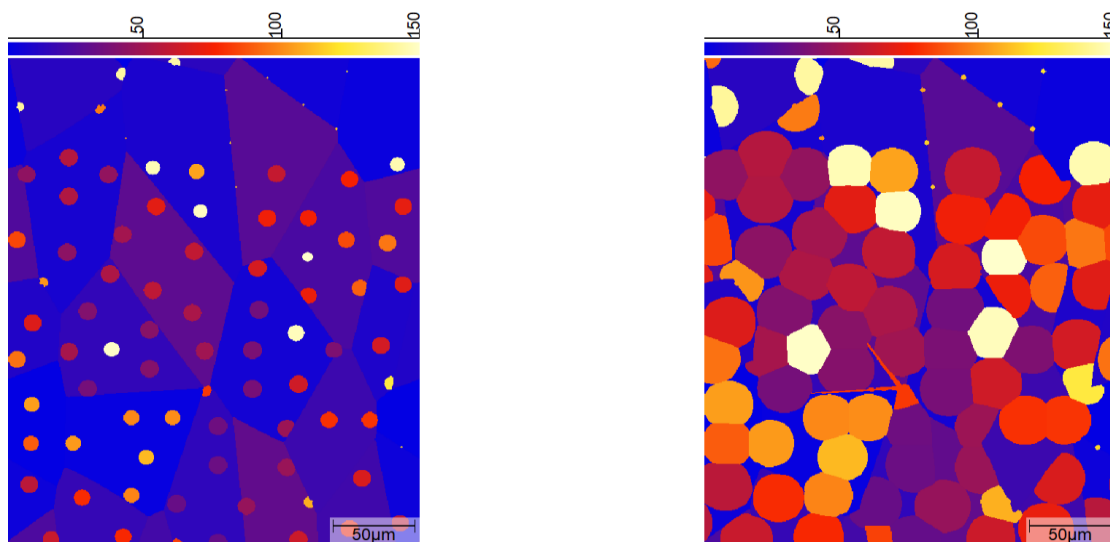


Εικόνα 19: Τιμή συντελεστή κίνησης διεπιφανειών κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης

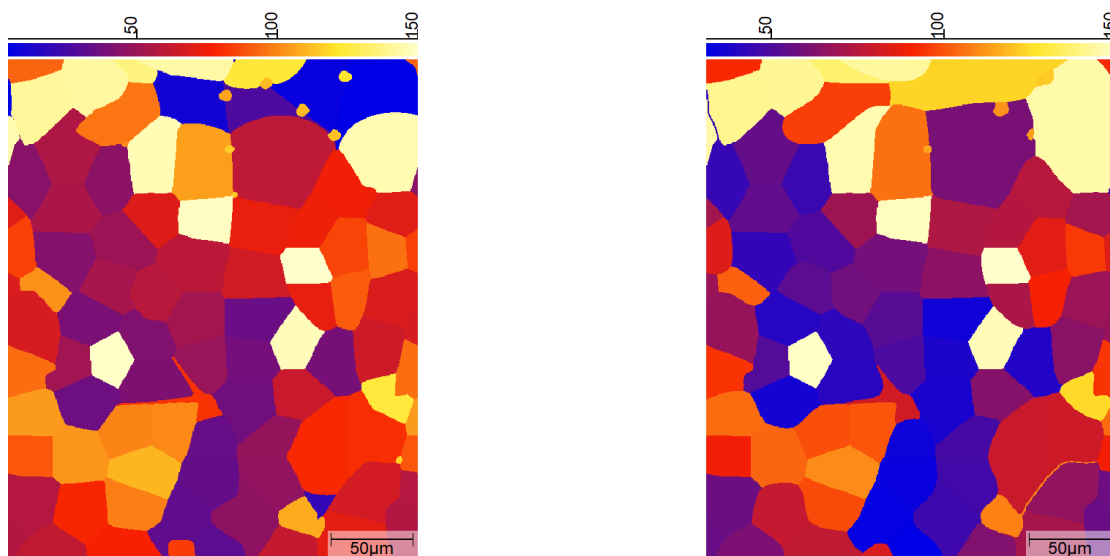
Τελευταία παράμετρο μελέτης στη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης αποτελεί η οπτική απεικόνιση της μικροδομής του υλικού, εκκινώντας από την αρχική κατάσταση του παραμορφωμένου υλικού, μετά το πέρας της θερμομηχανικής του κατεργασίας, όπως αποδίδεται στο αριστερό τμήμα της *εικόνας 20* και εξετάζοντας στη συνέχεια τα αρχικά στάδια της φύτρωσης και ανάπτυξης των νέων-ανακρυσταλλωμένων κόκκων, *εικόνες 20 & 21*, μέχρι και τη τελική διαμόρφωση και κατανομή των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, στην *εικόνα 22*. Η περίπτωση μελέτης αφορά στην ανακρυστάλλωση χωρίς την επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων. Η χρωματική αντίθεση στη μικροδομή αποδίδει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε κόκκου ως προς τον προσανατολισμό του αλλά και ως προς τον αρχικό (παραμορφωμένο) κόκκο από τον οποίο προήλθε.



Εικόνα 20: Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για $t = 0$ sec (αριστερά) και $t = 1$ sec (δεξιά)



Εικόνα 21: Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για $t = 5$ sec (αριστερά) και $t = 16$ sec (δεξιά)

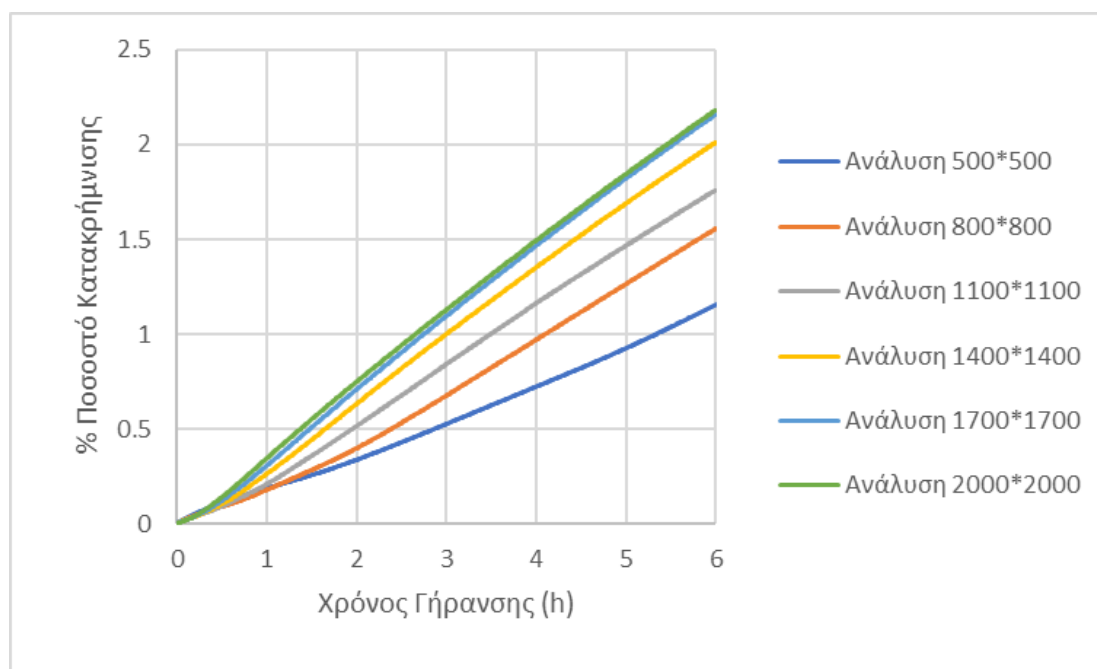


Εικόνα 22: Εξέλιξη της ανακρυστάλλωσης για $t = 40$ sec (αριστερά) και $t = 300$ sec (δεξιά)

V.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

V.2.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ

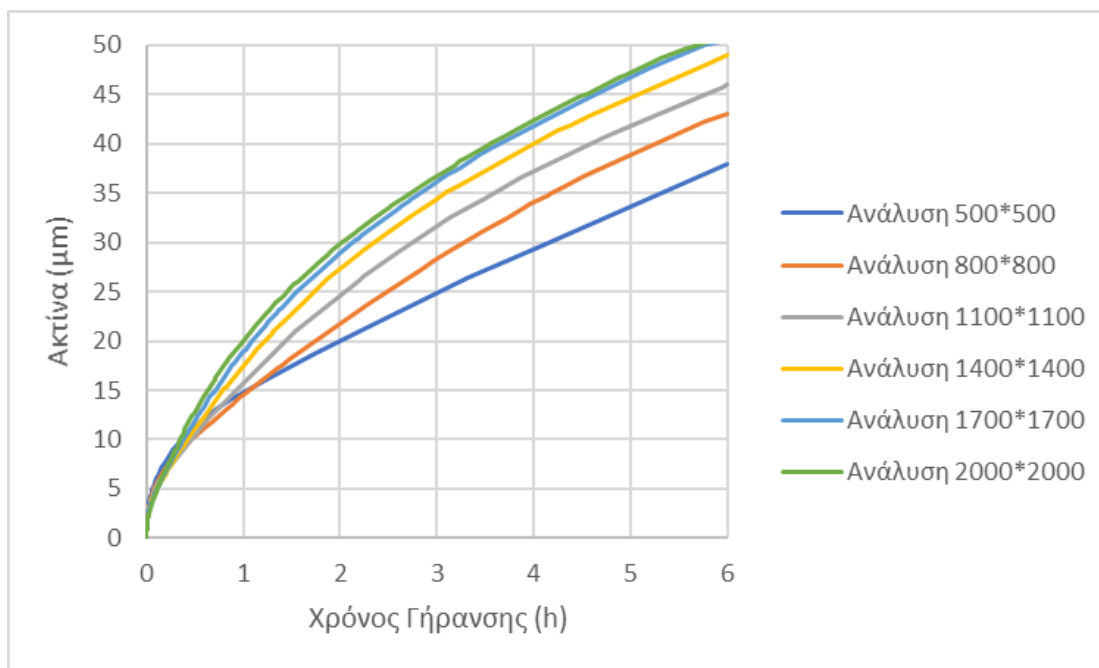
Το 1^ο βήμα των προσομοιώσεων της γήρανσης αποτελεί η εξέταση της επίδρασης του πλέγματος προσομοίωσης και κατ' επέκταση του πάχους των διεπιφανειών, στην εξέλιξη των μορφολογικών χαρακτηριστικών της κατακρήμνισης. Επιλέγοντας, ως χρόνο γήρανσης τις 6 h και ως θερμοκρασία τους 220 °C για το τριμερές σύστημα Al-0.9Mg-0.6Si, στην **εικόνα 23** παρατίθεται η εξέλιξη του ποσοστού κατακρήμνισης κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Με βάση τα αποτελέσματα της **εικόνα 23** και την εκτίμηση της διαφοράς του ποσοστού, μεταξύ των διαφορετικών αναλύσεων για την ίδια χρονική στιγμή, είναι φανερή η υψηλή απόκλιση μεταξύ των αρχικών διαδοχικών αναλύσεων. Το ποσοστό κατακρήμνισης αυξάνεται με αύξηση της ανάλυσης του πλέγματος, ενώ η απόκλιση φτάνει μέχρι και τα επίπεδα του 30%. Η απόκλιση περιορίζεται σημαντικά μεταβαίνοντας από την ανάλυση 1400*1400 στην ανάλυση 1700*1700, λαμβάνοντας τιμές στο φάσμα από 7.5% μέχρι και 14.5%, ενώ κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, της τάξεως του 1 %, κατά την μετάβαση από την ανάλυση 1700*1700 στην ανάλυση 2000*2000. Στο πλαίσιο της προσομοίωσης η απόκλιση της τάξεως του 1% θεωρείται αποδεκτή, ώστε οι αναλύσεις 1700*1700 και 2000*2000 να αποτελούν τις βασικές επιλογές ανάλυσης για την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.



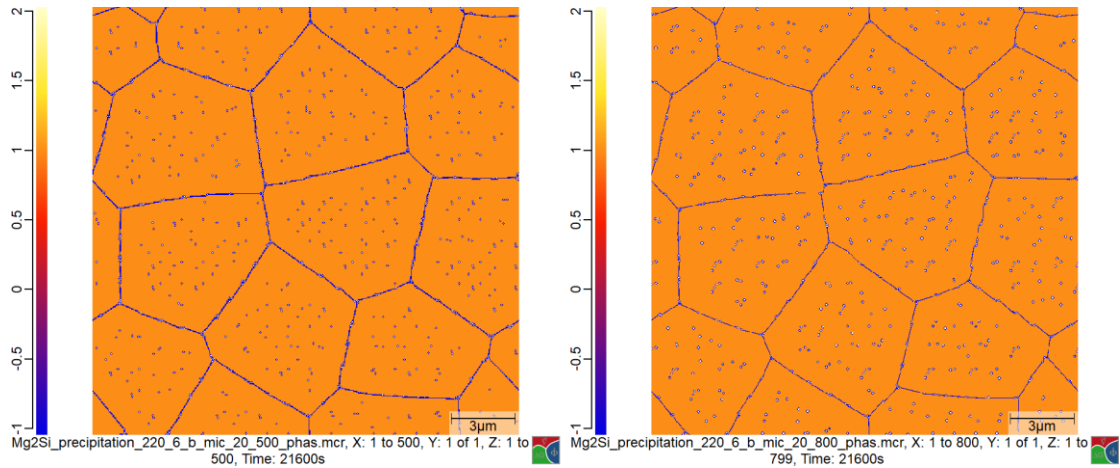
Εικόνα 23: Ποσοστό κατακρήμνισης για τις διαφορετικές αναλύσεις πλέγματος

Αντίστοιχη εικόνα με εκείνη του ποσοστού κατακρήμνισης φαίνεται, με βάση το διάγραμμα της **εικόνας 24**, και στη μελέτη της διακύμανσής της ακτίνας κατακρήμνισης, όπου συναντάται πολύ υψηλή σύγκλιση τιμών για τις αναλύσεις 1700*1700 και 2000*2000. Στη περίπτωση της ακτίνας, η απόκλιση μεταξύ των διαφόρων αναλύσεων είναι αισθητά χαμηλότερη, έναντι της απόκλισης του ποσοστού κατακρήμνισης, με εξαίρεση τη περίπτωση της χαμηλότερης ανάλυσης 500*500, η οποία αποκλίνει σημαντικά έναντι των υπολοίπων αναλύσεων.

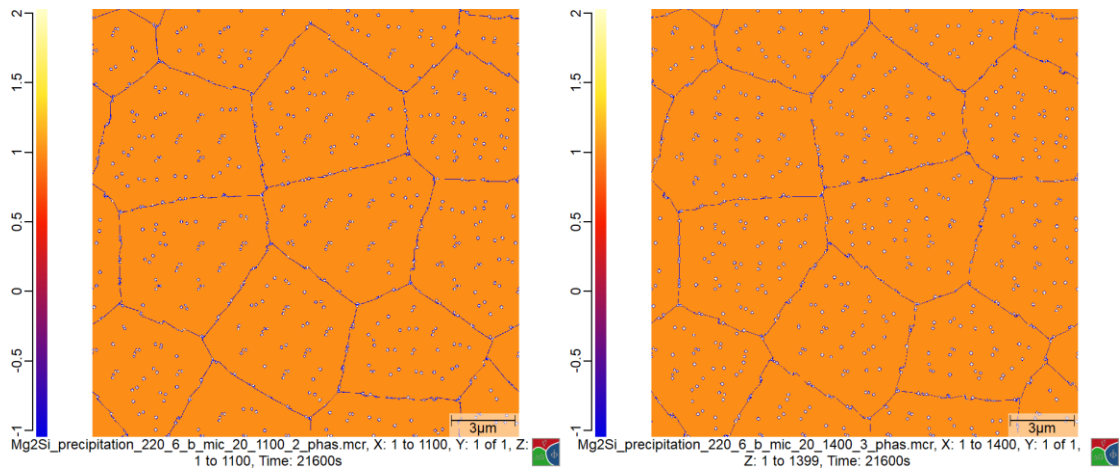
Όσον αφορά στη μικροδομή, οι **εικόνες 25, 26 & 27**, δείχνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για κάθε μία περίπτωση, με την απεικόνιση να είναι πιο ακριβής, όπως αναμένονταν, στις περιπτώσεις των αναλύσεων 1700*1700 και 2000*2000. Σε κάθε μία εκ των αναλύσεων, με την ολοκλήρωση της προσομοίωσης παρατηρείται ομοιόμορφη διασπορά των κατακρημνισμάτων, με την ανάπτυξή τους τόσο στο εσωτερικό των κόκκων όσο και στις διεπιφάνειες και στα τριπλά σημεία. Η χρησιμοποίηση μεγαλύτερου αριθμού κελιών και συνεπακόλουθα χαμηλότερου πάχους των διεπιφανειών καθιστά ευκολότερη την αναγνώριση και την απεικόνιση του σχηματισμού των λεπτόκοκκων νανοσκοπικών σωματιδίων της κατακρήμνισης, ακόμη και στα αρχικά στάδια της γήρανσης, όπου τόσο το κλάσμα όγκου όσο και η ακτίνα τους είναι αρκετά μικρότερα σε σχέση με τις τελικές τους τιμές.



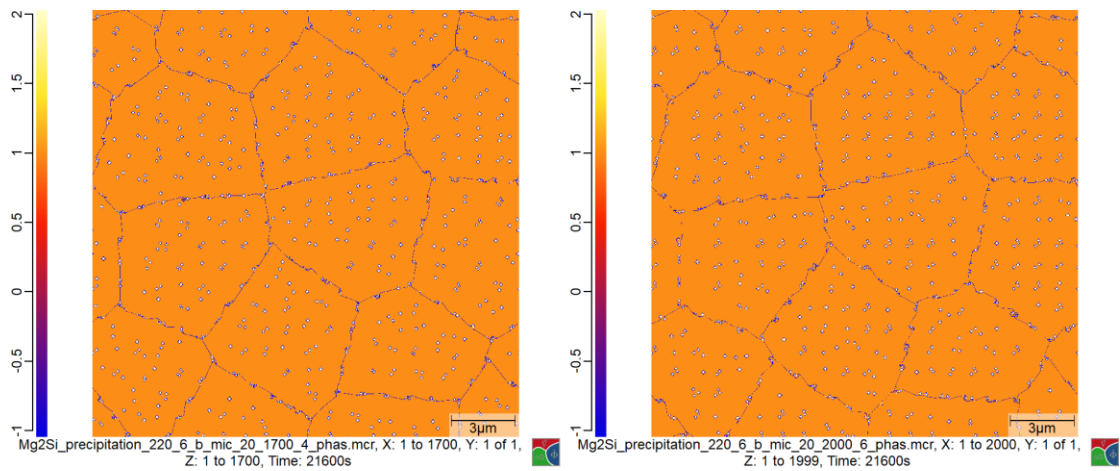
Εικόνα 24: Εξέλιξη της ακτίνας των κατακρημνισμάτων για τις διαφορετικές αναλύσεις



Εικόνα 25: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 500*500 (αριστερά) και 800*800 (δεξιά)



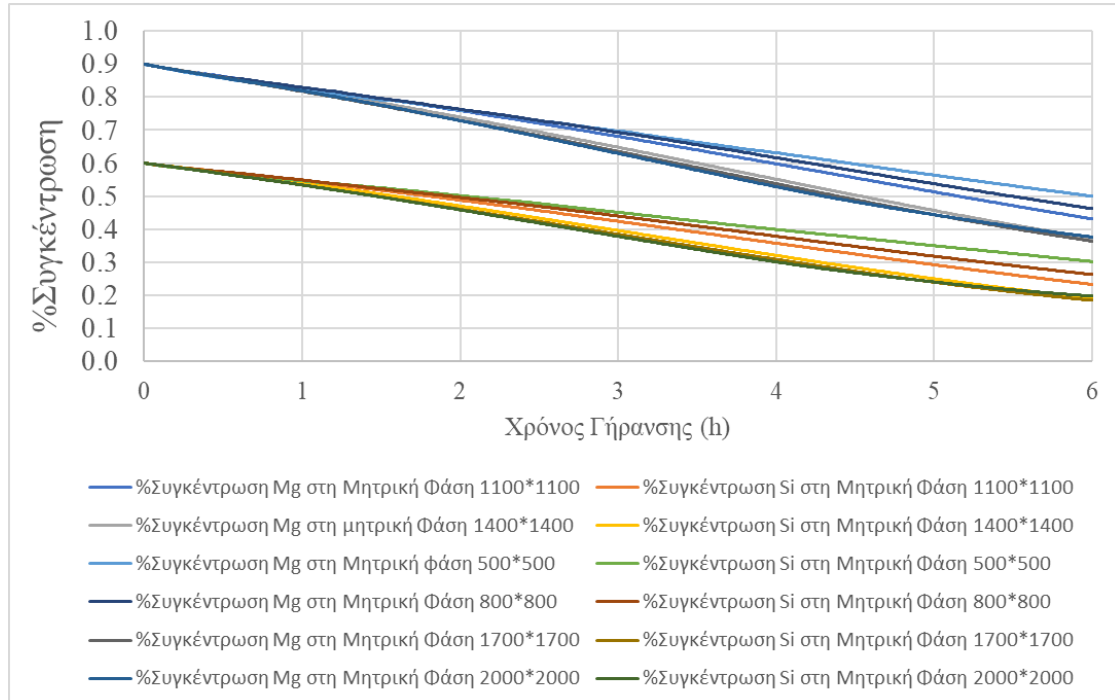
Εικόνα 26: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 1100*1100 (αριστερά) και 1400*1400 (δεξιά)



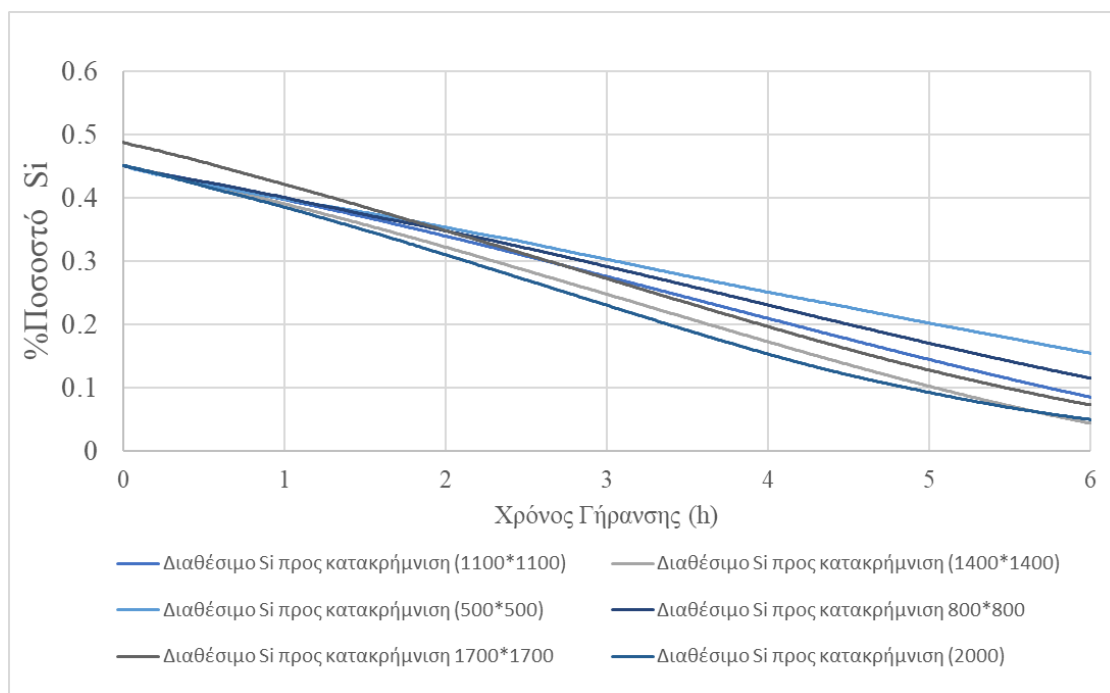
Εικόνα 27: Μικροδομή γήρανσης στις 6 h για ανάλυση 1700*1700 (αριστερά) και 2000*2000 (δεξιά)

Παράλληλα, η μελέτη της συγκέντρωσης του Mg και του Si στη μητρική φάση, με βάση την **εικόνα 28**, δείχνει πως για αναλύσεις ανώτερες του 1400*1400, υπάρχει σαφής ταύτιση της διακύμανσης των συγκεντρώσεων των στοιχείων και υψηλότερο ποσοστό κατανάλωσής τους, ένδειξη πως το σύστημα δύναται να εντοπίσει όλες τις πιθανές θέσεις σχηματισμού κατακρήμνισμάτων.

Ακόμη, λαμβάνοντας υπόψη τον περιορισμό διαθεσιμότητας Si, με βάση την **εξίσωση 18** κατασκευάζεται το διάγραμμα της **εικόνας 29**, ώστε να εξεταστεί κατά πόσον επηρεάζει το τελικό ποσοστό της κατακρήμνισης η απουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου από τη μικροδομή της κατακρήμνισης. Αρνητική τιμή για τη διαθεσιμότητα του Si θα σήμαινε ότι χρησιμοποιείται, προς κατακρήμνιση ποσότητα Si, η οποία στην πραγματικότητα βρίσκεται δεσμευμένη στις ενδομεταλλικές ενώσεις α -AlFeSi και β -AlFeSi. Για τον έλεγχο του περιορισμού χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις του Fe και του Mn του **πίνακα 3**. Από το διάγραμμα της **εικόνας 29**, σε κάθε περίπτωση ανάλυσης δεν προκύπτουν αρνητικές τιμές ώστε να μην θεωρείται πως υπάρχει άμεση επίδραση του περιορισμού στο ποσοστό της κατακρήμνισης.



Εικόνα 28: Διακύμανση συγκέντρωσης Mg και Si στη μητρική Φάση



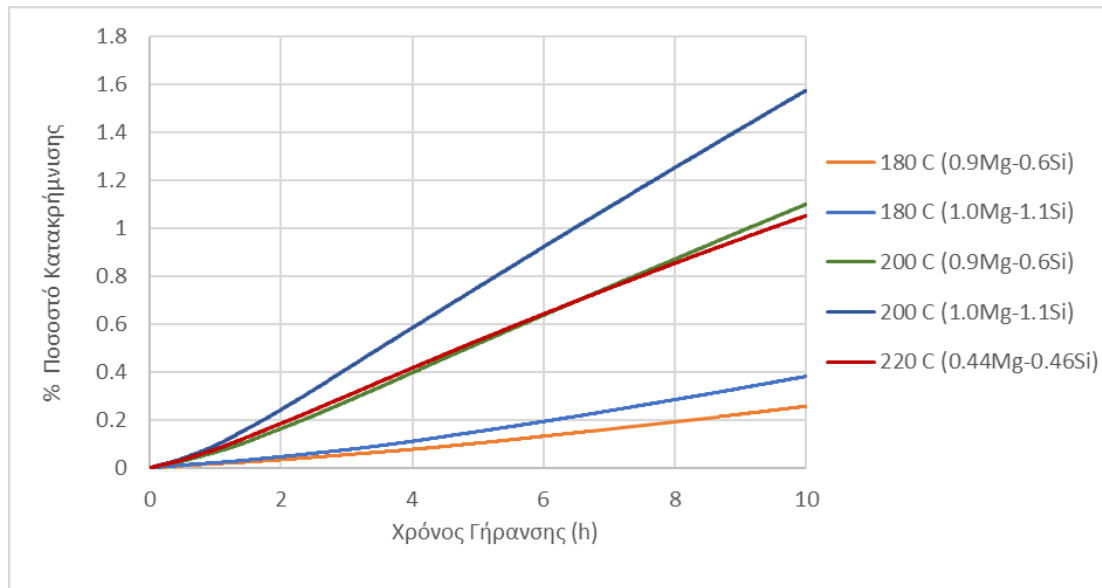
Εικόνα 29: Διαθεσιμότητα Si προς κατακρήμνιση

Με βάση τις παραμέτρους της ανάλυσης ευαισθησίας προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα τα οποία και λαμβάνονται υπόψη στα πειράματα προσομοίωσης:

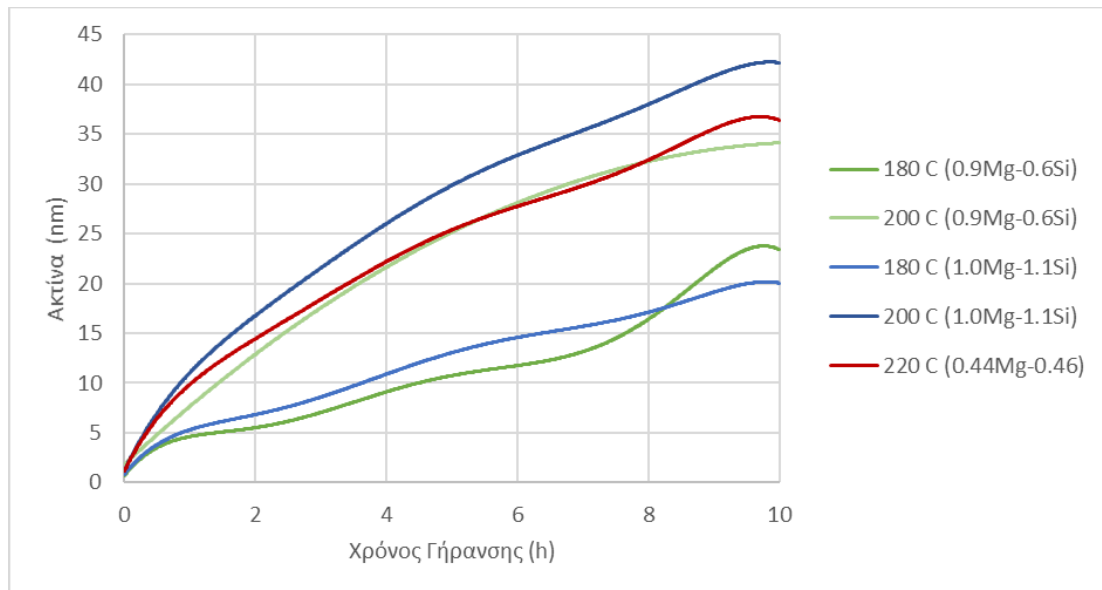
- Επιλέγεται ως βέλτιστη ανάλυση η 1700*1700 κελιά, με μέγεθος κελιού $\Delta x = 11.76$ nm, λόγω χαμηλής απόκλισης με το ποσοστό της ανάλυσης 2000*2000 και της ικανοποιητικής οπτικής απεικόνισης. Για την ανάλυση 1700*1700 ο υπολογιστικός χρόνος κυμαίνεται κοντά στις 6 ώρες, όντας παραπλήσιος με τον πραγματικό χρόνο της γήρανσης, και πολύ μικρότερος σε σχέση με το υπολογιστικό χρόνο της ανάλυσης 2000*2000 (9.4 h), που αποτελούσε την 2^η επιλογή για το σύστημα.
- Για τη προσομοίωση της γήρανσης στους 220°C και το τριμερές σύστημα Al-0.44Mg-0.46Si, παρότι δεν προκύπτει άμεση επίδραση της απουσίας των φάσεων του Fe, λαμβάνεται υπόψιν ο περιορισμός στη διαθέσιμη ποσότητα Si, λόγω του υψηλού ποσοστού της φάσης κατακρήμνισης στους 220 °C αλλά και της πολύ χαμηλής τελικής συγκέντρωσης Si για την ανάλυση του 1700*1700, παρουσία του περιορισμού. Για τον έλεγχο του περιορισμού προσμετρώνται οι συγκεντρώσεις Fe και Mn, όπως δόθηκαν στον **πίνακα 5**.

V.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Για την περίπτωση της γήρανσης, 1^η παράμετρο μελέτης αποτελεί η ανάλυση των μορφολογικών χαρακτηριστικών και της χωρικής κατανομής των κατακρημνισμάτων, όπως μεταβάλλονται κατά τη χρονική διάρκεια της κατεργασίας. Έτσι, εξετάζεται τόσο το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης, το οποίο παρατίθεται στο διάγραμμα της **εικόνας 30**, όσο και η ακτίνα των κατακρημνισμάτων, **εικόνα 31**, για τις διαφορετικές θερμοκρασίες και συστάσεις μελέτης

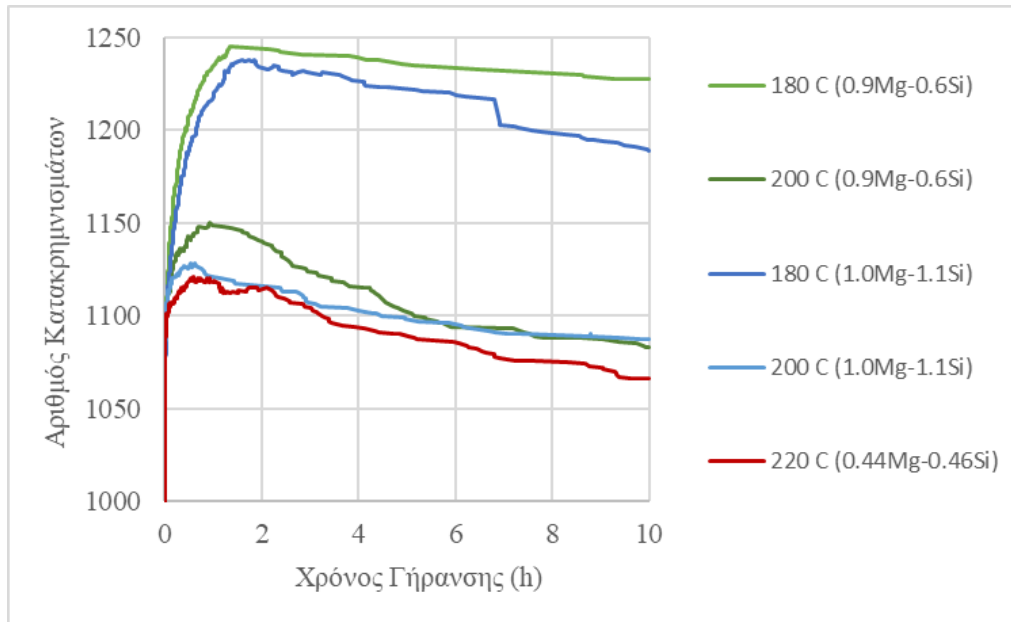


Εικόνα 30: Ποσοστό κατακρήμνισης για τις θερμοκρασίες και συστάσεις μελέτης

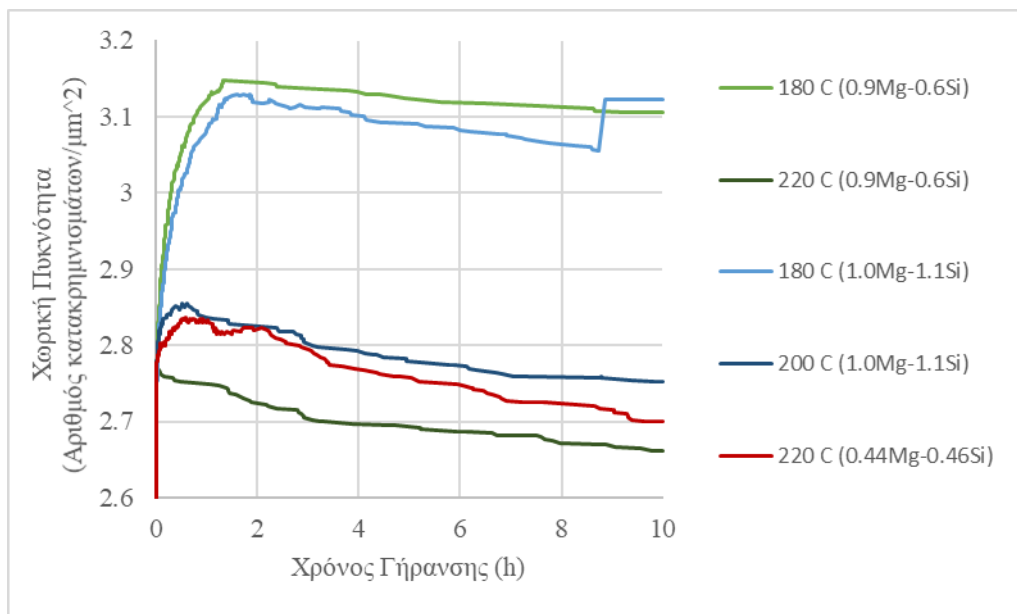


Εικόνα 31: Ακτίνα κατακρήμνισης για τις θερμοκρασίες και συστάσεις μελέτης

Συνδυαστικά με το ποσοστό και την ακτίνα ενδιαφέρον παρουσιάζει ο συνολικός αριθμός των κόκκων της φάσης κατακρήμισης, αλλά και η πυκνότητα κατανομής τους, όπως παρατίθενται στα διαγράμματα των *εικόνων 32 και 33* αντίστοιχα. Πέραν της αριθμητικής ανάλυσης των χαρακτηριστικών της κατακρήμισης, επιτυγχάνεται και η οπτική απεικόνιση-προσομοίωση της μικροδομής με την παρουσίαση της χωρικής κατανομής των κατακρημισμάτων, όπως παρατίθενται στις *εικόνες 34-48*.

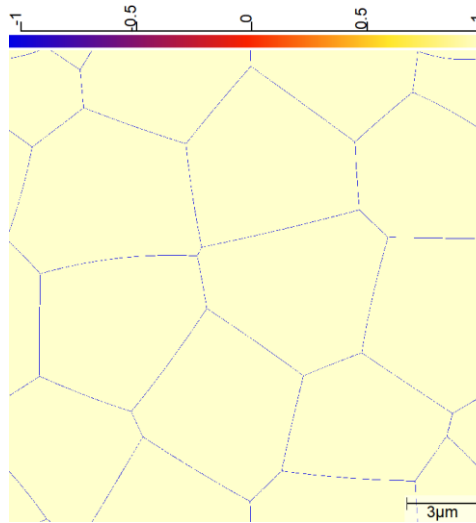


Εικόνα 32: Συνολική πρόβλεψη πληθυσμού φάσης κατακρήμισης

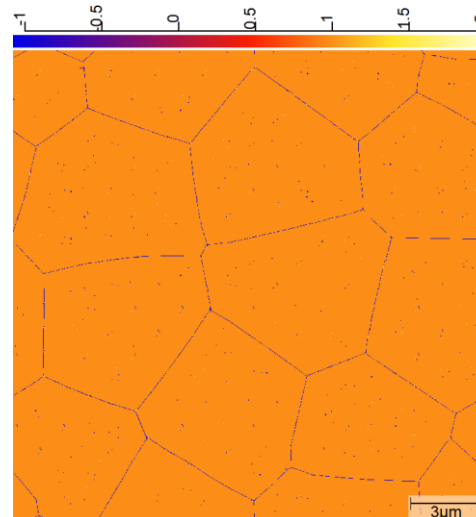


Εικόνα 33: Χωρική πυκνότητα κατακρημισμάτων

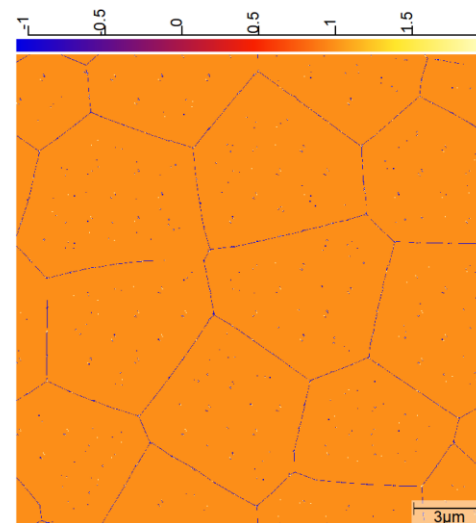
180 °C (%κ.β. 0.9Mg-0.6Si)



Εικόνα 34: αρχική μικροδομή για $t = 0 \text{ sec}$

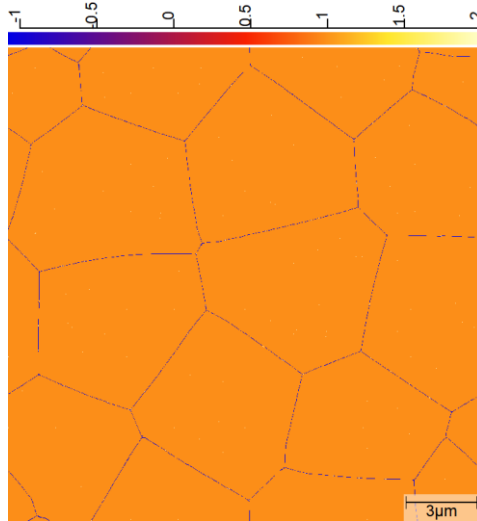


Εικόνα 35: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6 \text{ h}$

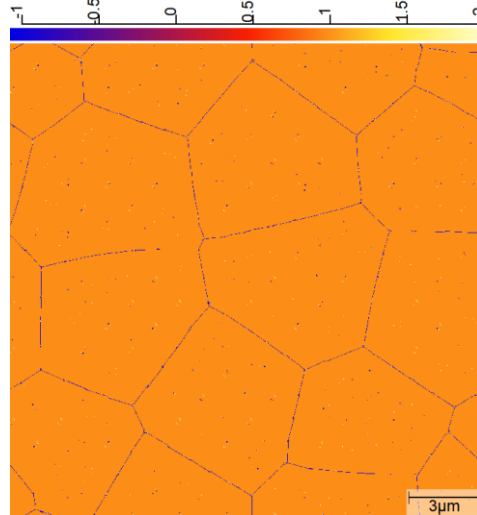


Εικόνα 36: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10 \text{ h}$

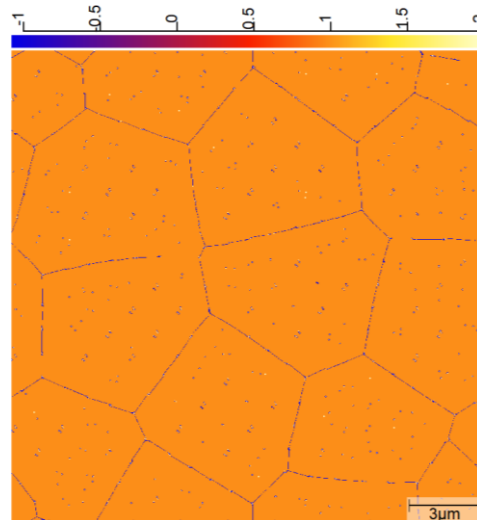
180 °C (%κ.β. 1.0Mg-1.1Si)



Εικόνα 37: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2h$

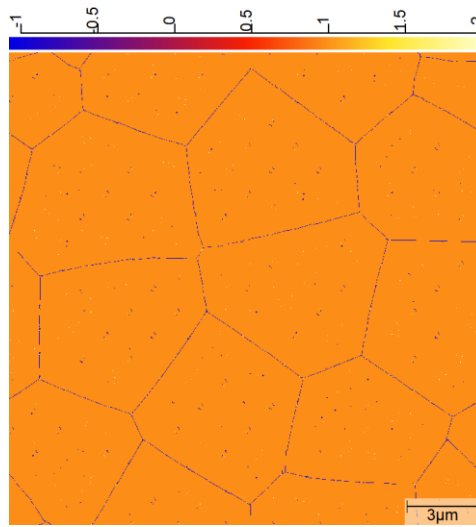


Εικόνα 38: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6h$

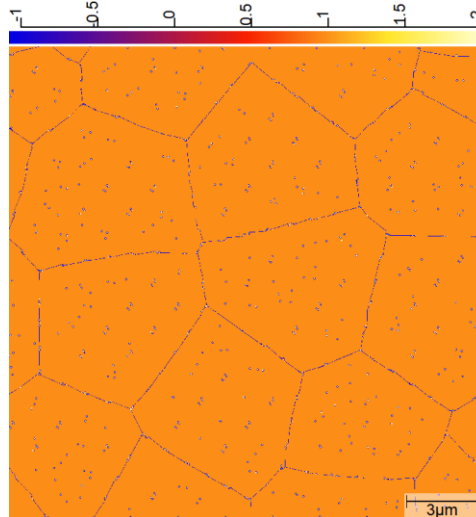


Εικόνα 39: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10 h$

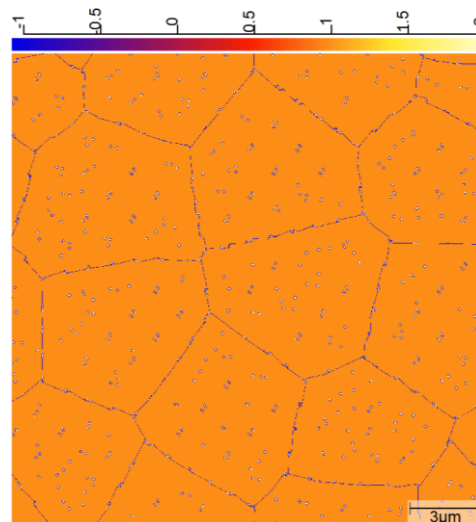
200 °C (%κ.β. 0.9Mg-0.6Si)



Εικόνα 40: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2h$

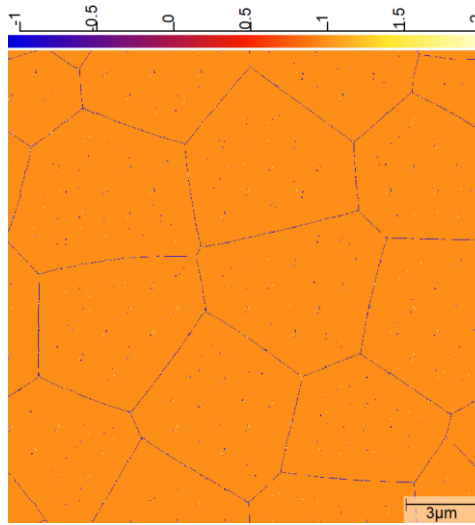


Εικόνα 41: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6h$

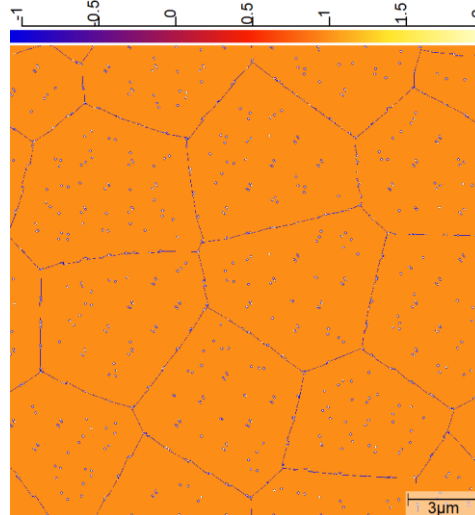


Εικόνα 42: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10h$

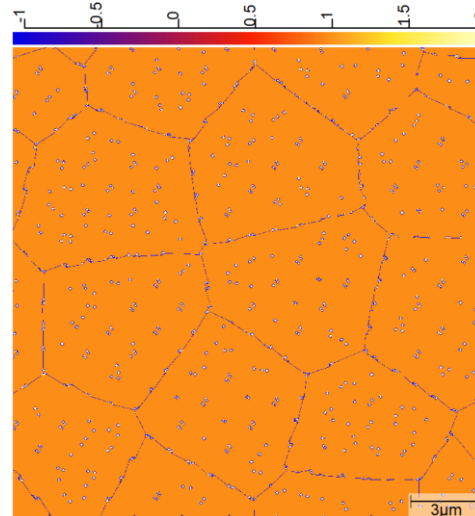
200 °C (%κ.β. 1.0Mg-1.1Si)



Εικόνα 43: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2h$

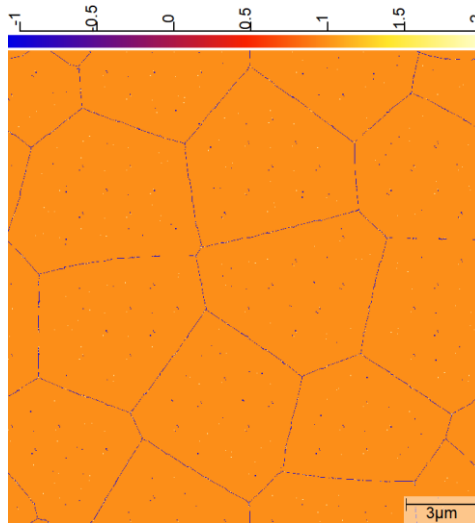


Εικόνα 44: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6h$

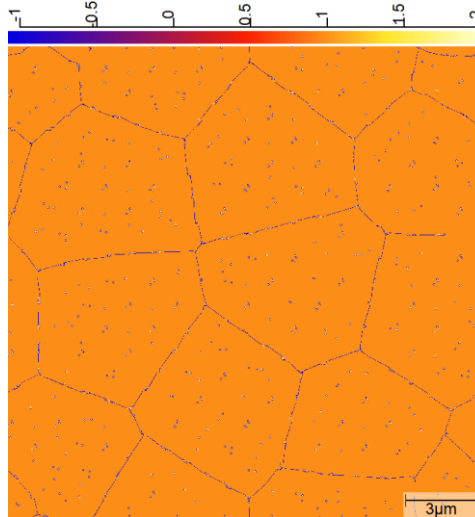


Εικόνα 45: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10h$

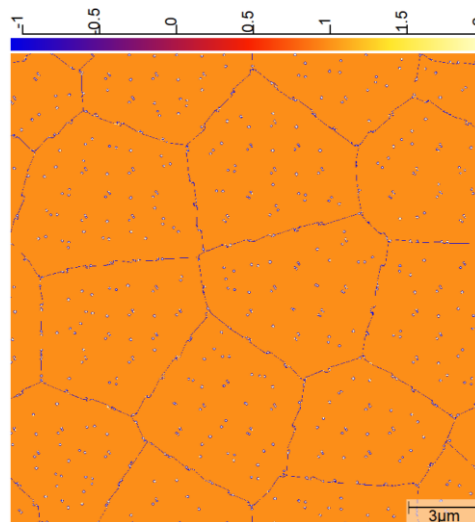
220 °C (%κ.β. 0.44Mg-0.46Si)



Εικόνα 46: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 2h$

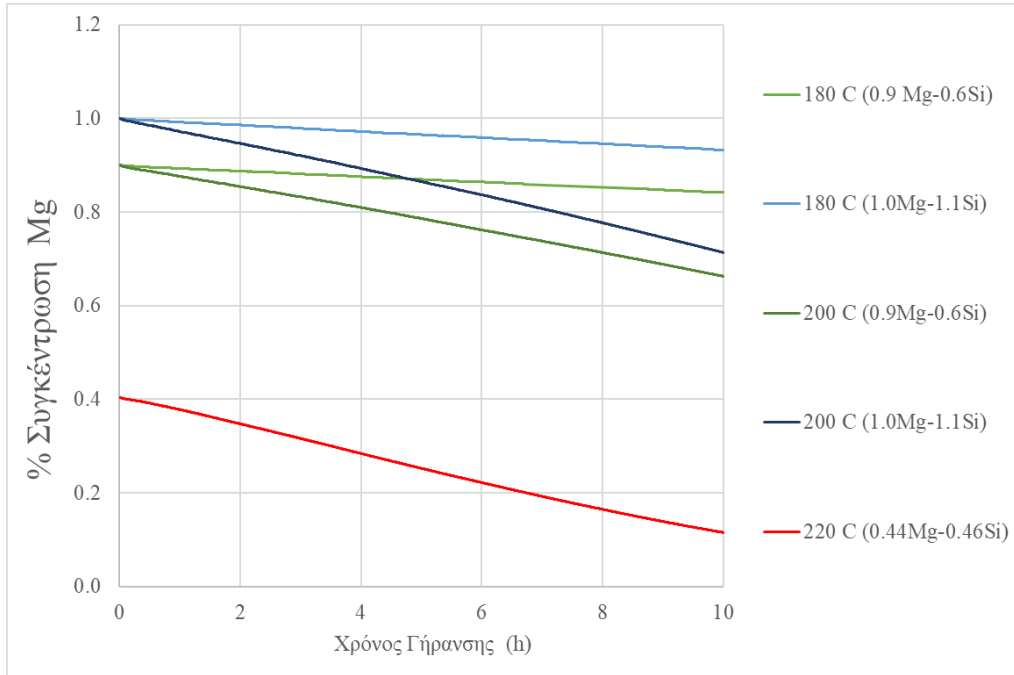


Εικόνα 47: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 6h$

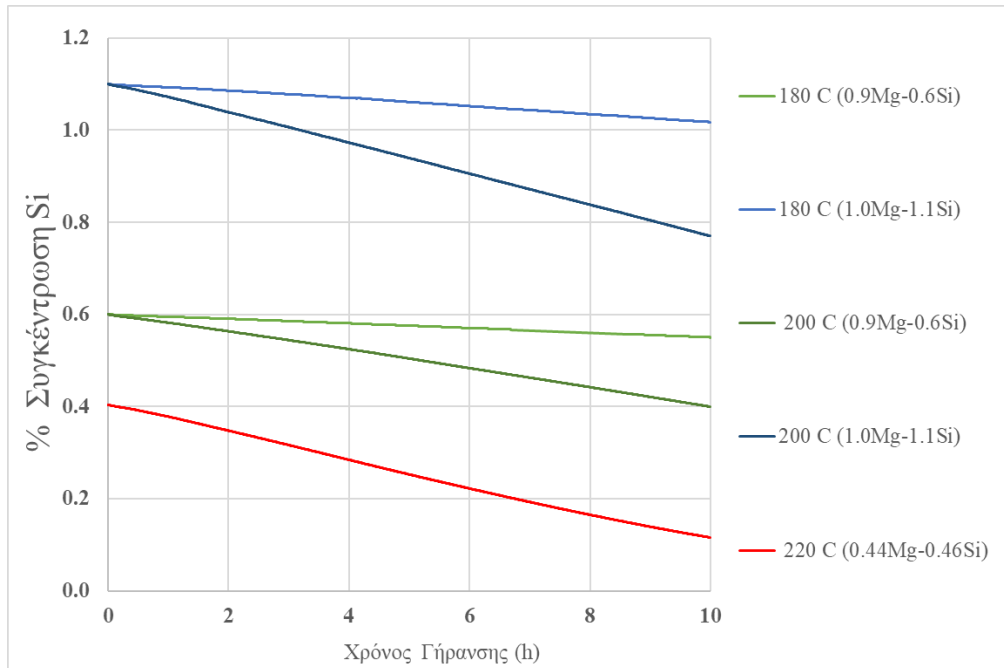


Εικόνα 48: Κατανομή κατακρημνισμάτων για $t = 10h$

Κρίσιμη παράμετρο μελέτης αποτελεί και η χημική ανάλυση του συστήματος, με την έμφαση να δίδεται στη διακύμανση της συγκέντρωσης του Mg και του Si στη μητρική φάση, όπως αποτυπώνονται στα διαγράμματα των *εικόνων 49 και 50* αντίστοιχα.



Εικόνα 49: Μεταβολή συγκέντρωσης Mg στη μητρική φάση

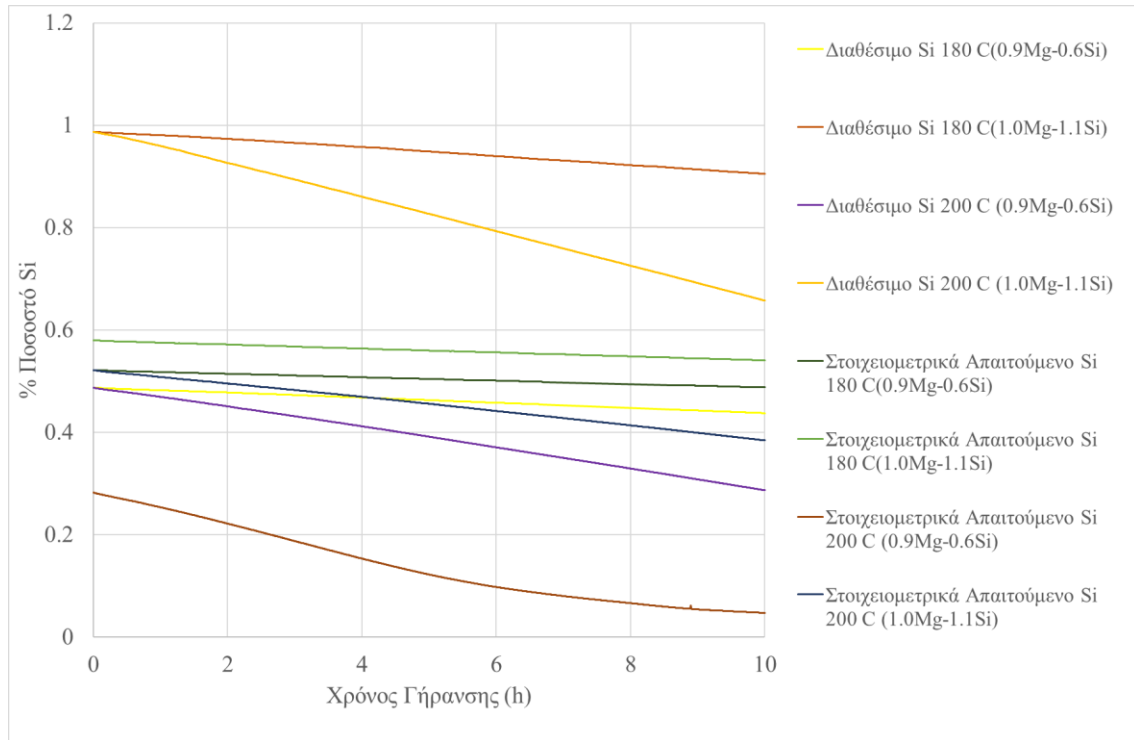


Εικόνα 50: Μεταβολή συγκέντρωσης Si στη μητρική φάση

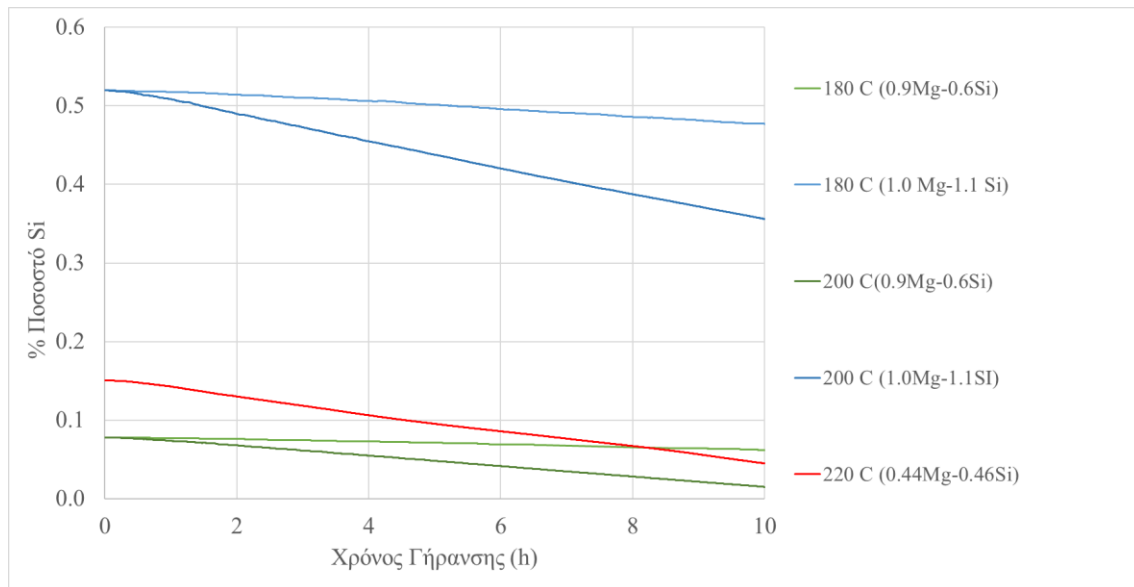
Όπως και στην περίπτωση της ανάλυσης ευαισθησίας, δεδομένης της απουσίας των ενδομεταλλικών φάσεων του Fe από τη μικροδομή της προσομοίωσης, εξετάζεται η πραγματική διαθεσιμότητα του Si, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον η παραδοχή επιδρά στο τελικό ποσοστό της κατακρήμισης. Έτσι, για τις γηράνσεις στους 180 °C και 200 °C, λαμβάνεται υπόψη η *εξίσωση 18*, θέτοντας τις συστάσεις σε Fe και Mn, που δόθηκαν στους *πίνακες 3 & 4*. Σημειώνεται πως, για τη προσομοίωση των 220 °C, με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, ο περιορισμός τέθηκε εκ των προτέρων, μειώνοντας το ποσοστό του Si στο αρχείο της προσομοίωσης. Η αναπροσαρμογή του ποσοστού του Si, με βάση τον προαναφερθέντα περιορισμό, δίδεται στο διάγραμμα της *εικόνας 51*. Παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψη την *εξίσωση 19*, υπολογίζεται η ποσότητα του Si που απαιτείται για κατακρήμιση, με βάση τη δοθείσα στοιχειομετρία των κατακρημισμάτων. Αφαιρώντας το στοιχειομετρικά απαιτούμενο Si από το ποσοστό της μητρικής φάσης πραγματοποιείται εκτίμηση για τη δυνατότητα αύξησης του ποσοστού κατακρήμισης για δυνητικά παρατεταμένους χρόνους γήρανσης. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο διάγραμμα της *εικόνας 52*.

Η χωρική κατανομή της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων στη μικροδομή αποδίδεται στις *εικόνες 53 έως 57* για τις διαφορετικές προσομοιώσεις της γήρανσης, όπου το ποσοστό των στοιχείων στη μητρική φάση και τη φάση της κατακρήμισης αποδίδεται μέσω κατάλληλης χρωματικής κλίμακας. Σημειώνεται πως η σύσταση των κατακρημισμάτων θεωρείται σταθερή, με βάση τη χημική τους σύσταση (Mg₂Si): 63,4%Mg-36,6%Si.

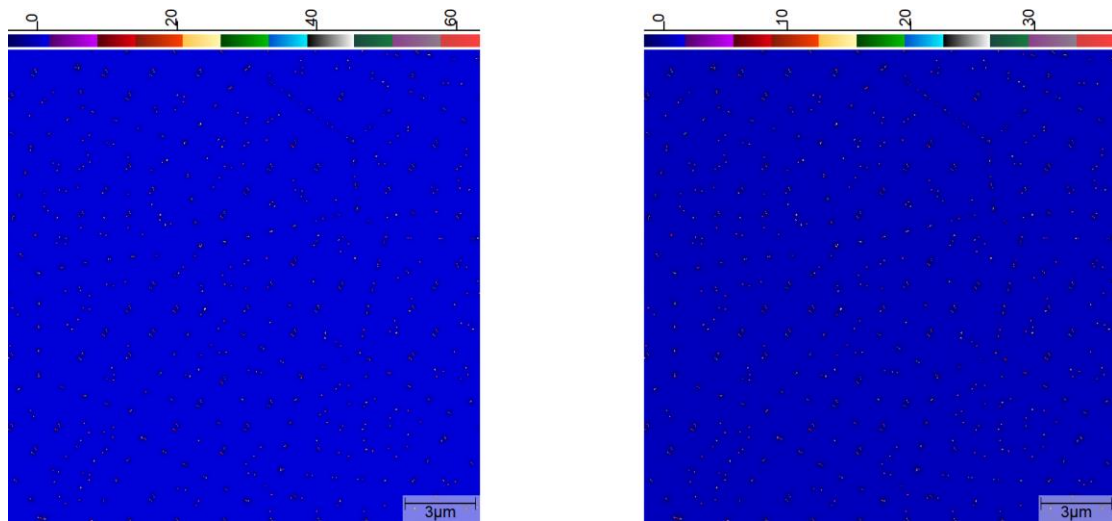
Σημαντική είναι και η μελέτη των συντελεστών διάχυσης του Mg και του Si στη μητρική φάση καθώς και του συντελεστή κίνησης των ορίων των κόκκων, *εικόνα 63*, που αποτελούν και τους κύριους μηχανισμούς του μετασχηματισμού. Με βάση, την εκτίμηση του ThermoCalc[®], *στον πίνακα 9* παρατίθενται οι συντελεστές διάχυσης του Mg και του Si στη μητρική φάση, για τις διαφορετικές θερμοκρασίες και τις συστάσεις μελέτης. Οι συντελεστές διάχυσης του Mg και του Si στο κατακρήμισμα θεωρούνται μηδενικοί, δεδομένου ότι οι φάσεις κατακρήμισης έχουν σταθερή στοιχειομετρία και σχεδόν μηδενική διαλυτότητα.



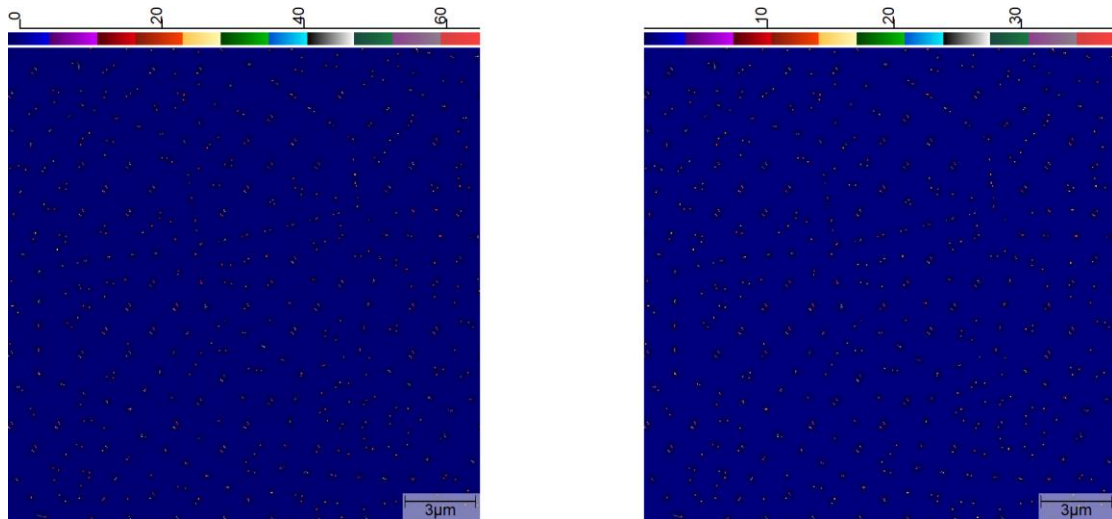
Εικόνα 51: Διαθέσιμη και στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Si προς κατακρήμνιση



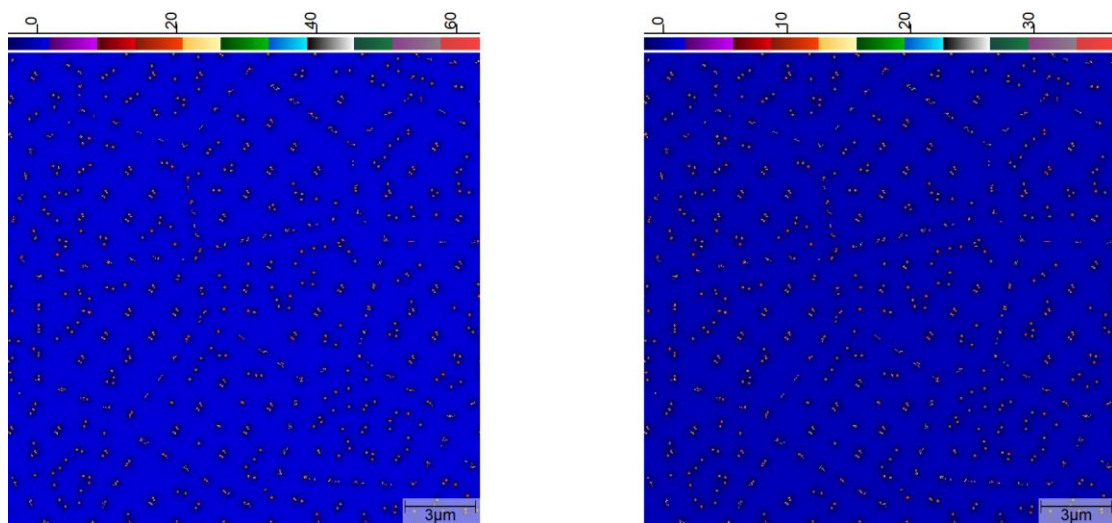
Εικόνα 52: Διαφορά διαθέσιμου και στοιχειομετρικά απαιτούμενου ποσοστού Si



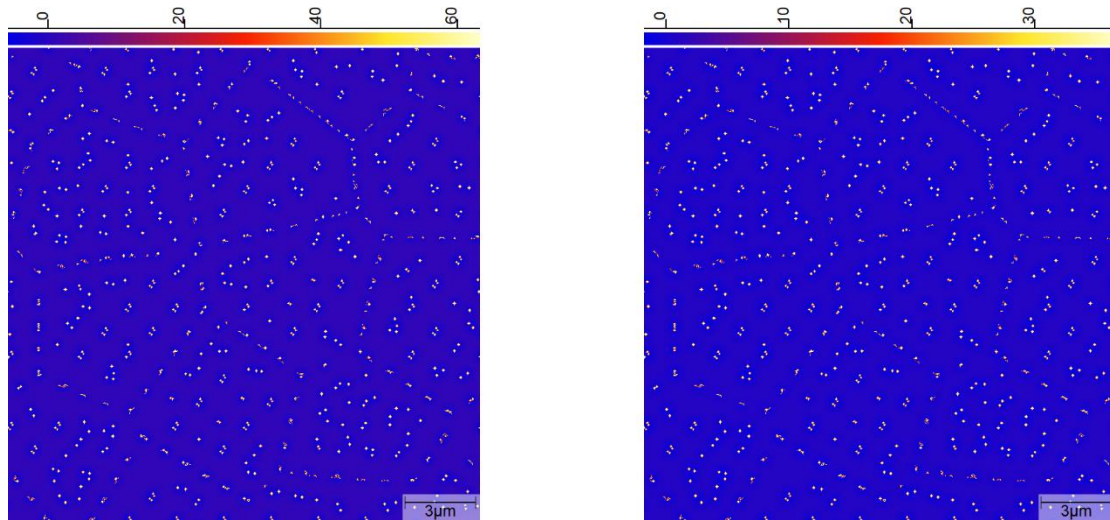
Εικόνα 53: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) & Si (δεξιά) για $t = 10$ h (180 °C Al-0.9Mg-0.6Si)



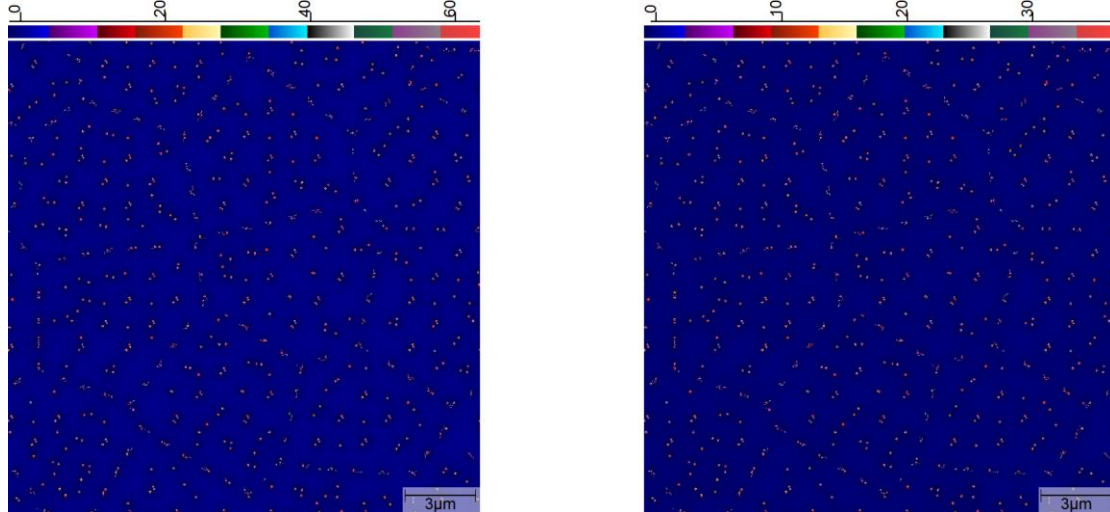
Εικόνα 54: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10$ h (180 °C Al-1.0Mg-1.1Si)



Εικόνα 55: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t = 10$ h (200 °C Al-0.9Mg-0.6Si)

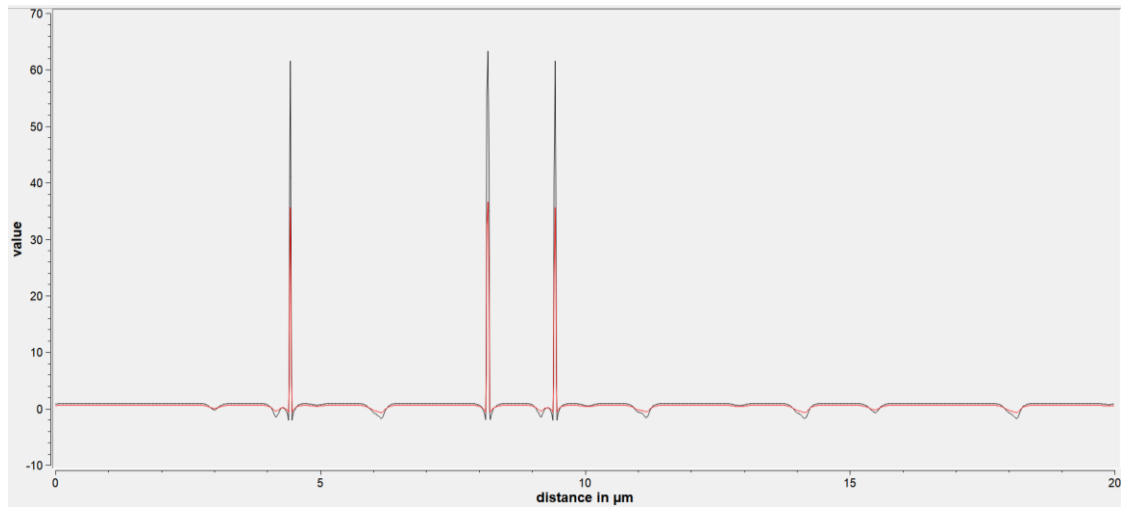


Εικόνα 56: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t=10h$ ($200\text{ }^{\circ}\text{C Al-0.9Mg-0.6Si}$)

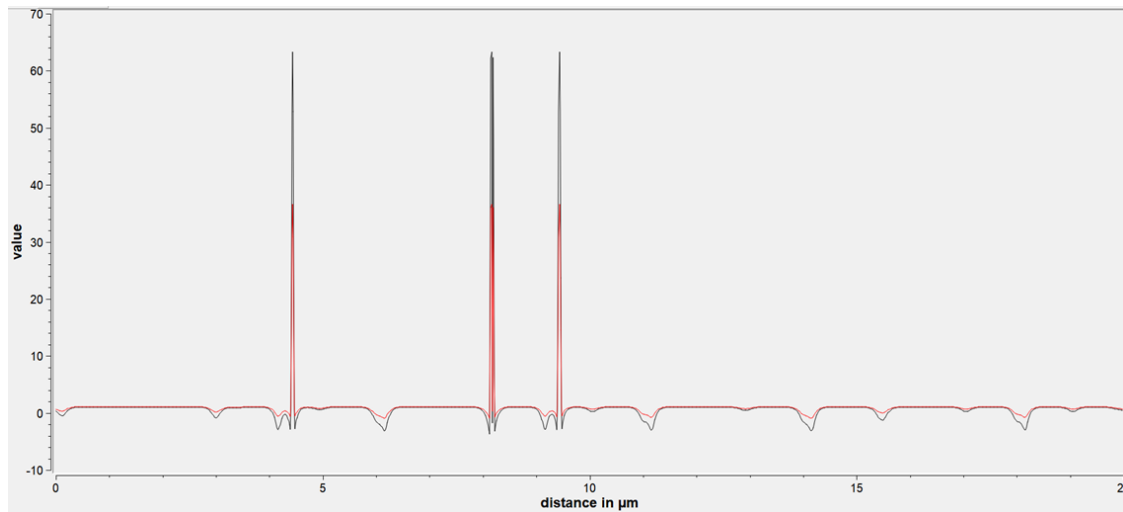


Εικόνα 57: Συγκέντρωση Mg (αριστερά) και Si (δεξιά) για $t=10h$ ($220\text{ }^{\circ}\text{C Al-0.44Mg-0.46Si}$)

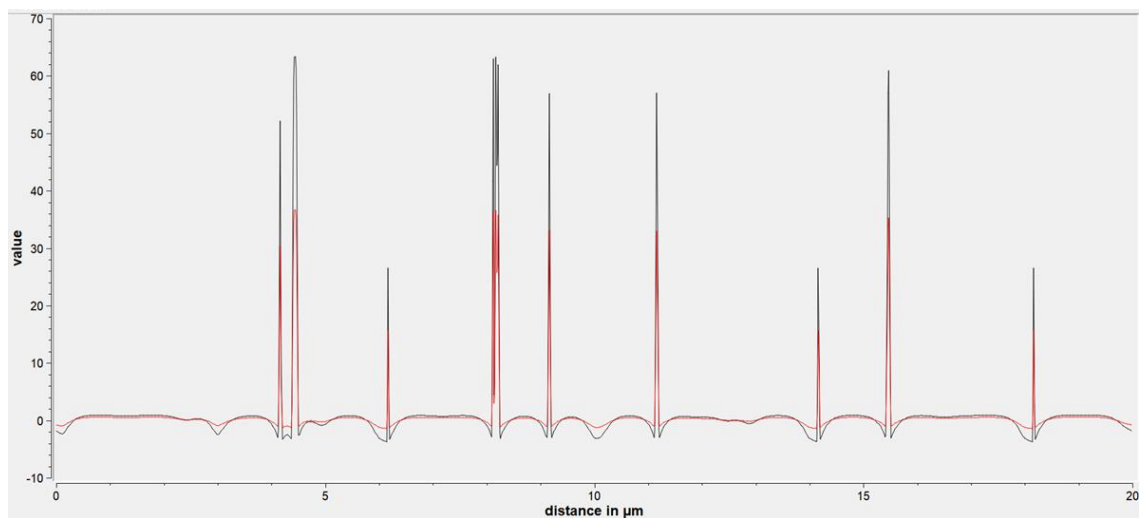
Στις *εικόνες 53-57*, επιλέγοντας ως περίπτωση μελέτης το οριζόντιο τμήμα του μέσου της μικροδομής, κατασκευάζεται το διάγραμμα της ανάλυσης EDX (Energy Dispersive X-ray) του συστήματος, όπου στον κατακόρυφο άξονα απεικονίζεται η %κ.β. συγκέντρωση του Mg (μαύρη καμπύλη) και του Si (κόκκινη καμπύλη) και στον οριζόντιο άξονα το μήκος της περιοχής απεικόνισης, καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά. Τα αποτελέσματα της ψηφιακής τοπικής στοιχειακής ανάλυσης «virtual EDX», απεικονίζονται στις *εικόνες 58-62*.



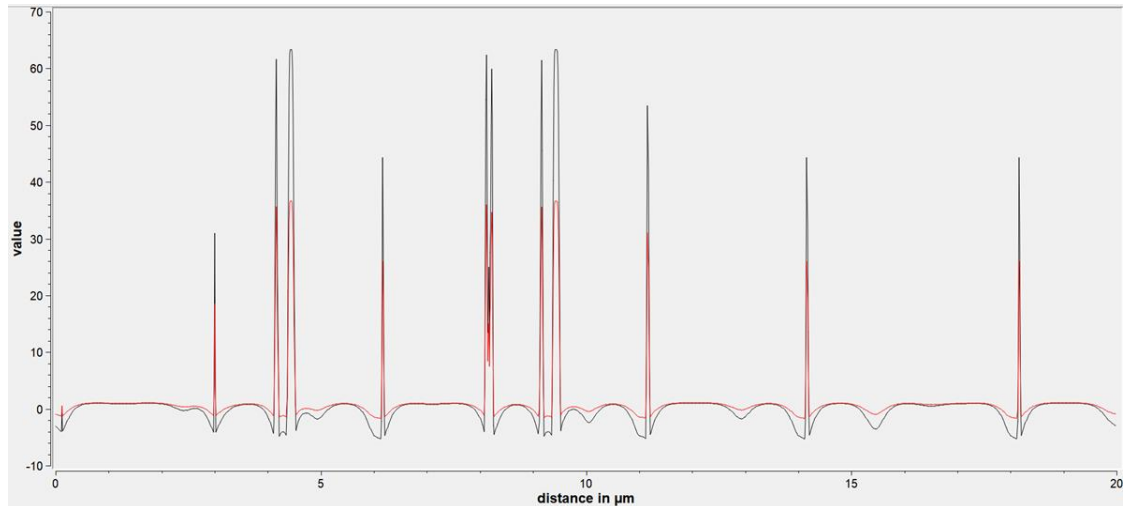
Εικόνα 58: Virtual EDX για $t=10$ h στη γήρανση 180 °C (Al-0.9Mg-0.6Si)



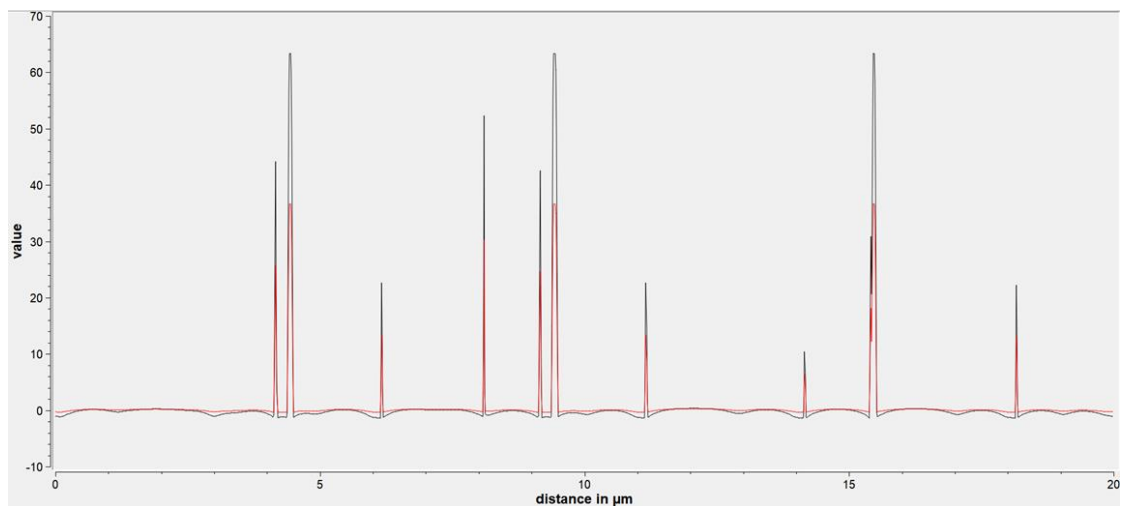
Εικόνα 59: Virtual EDX για $t=10$ h στη γήρανση 180 °C (Al-1.0Mg-1.1Si)



Εικόνα 60: Virtual EDX για $t=10$ h στη γήρανση 200 °C (Al-0.9Mg-0.6)



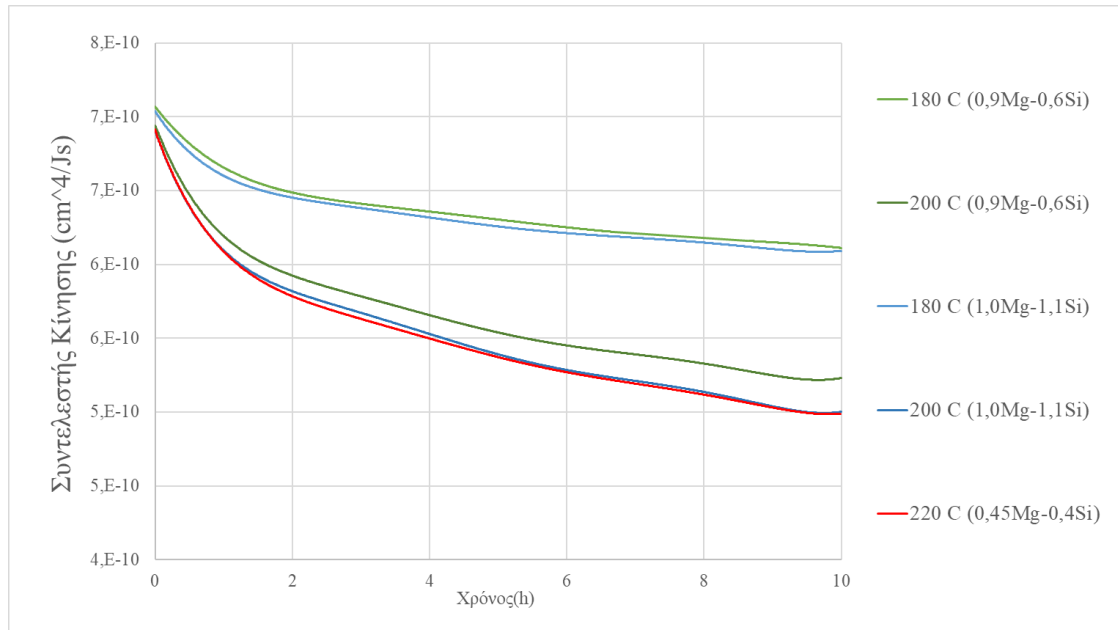
Εικόνα 61: Virtual EDX για $t=10$ h στη γήρανση 200 °C (Al-1.0Mg-1.1Si)



Εικόνα 62: Virtual EDX για $t=10$ h στη γήρανση 220 °C (Al-0.44Mg-0.46Si)

Πίνακας 9: Συντελεστές διάχυσης Mg και Si στη μητρική φάση

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ Mg cm ² /sec	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ Si cm ² /sec
180 °C (0.9Mg-0.6Si)	$2.40 \cdot 10^{-15}$	$3.77 \cdot 10^{-15}$
180 °C (1.0Mg-1.1Si)	$2.35 \cdot 10^{-15}$	$3.66 \cdot 10^{-15}$
200 °C (0.9Mg-0.6Si)	$9.08 \cdot 10^{-15}$	$1.42 \cdot 10^{-14}$
200 °C (1.0Mg-1.1Si)	$9.14 \cdot 10^{-15}$	$1.37 \cdot 10^{-14}$
220 °C (0.44Mg-0.46Si)	$3.02 \cdot 10^{-14}$	$4.84 \cdot 10^{-14}$



Εικόνα 63: Συντελεστής Κίνησης Διεπιφανειών

Για τις προσομοιώσεις στους 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si) & (Al-1.0Mg-1.1Si) όπως και για τη προσομοίωση στους 220 °C (Al-0,45Mg-0,4Si) όπου τα ποσοστά της φάσης κατακρήμνισης κυμαίνονται εντός αποδεκτών ορίων, πραγματοποιείται εκτίμηση του ορίου διαρροής και της σκληρότητας, βάσει των εξισώσεων 20, 52-56, για την αρχή και το πέρας της διεργασίας της γήρανσης. Για τις τρεις περιπτώσεις μελέτης, οι τιμές του ορίου διαρροής και της σκληρότητας υπολογίζονται στους πίνακες 10, 11 και 12.

Πίνακας 10: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 200 °C (Al-0.9Mg-0.6Si)

Χρονική στιγμή	Όριο διαρροής ανοπτημένου αλουμινίου (MPa)	Σκλήρυνση λόγω στερεού διαλύματος (MPa)	Σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης (MPa)	Ολικό όριο διαρροής (MPa)	Σκληρότητα Vickers (HV)
t = 0 sec	16	54.99	0	70.99	39.42
t = 10 h	16	40.21	172.50	228.71	91.47

Πίνακας 11: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 200 °C (Al-1.0Mg1-1.1Si)

Χρονική στιγμή	Όριο διαρροής ανοπτημένου αλουμινίου (MPa)	Σκλήρυνση λόγω στερεού διαλύματος (MPa)	Σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης (MPa)	Ολικό όριο διαρροής (MPa)	Σκληρότητα Vickers (HV)
t = 0 sec	16	80.31	0	96.31	47.78
t = 10 h	16	60.62	223.39	300	115

Πίνακας 12: Μηχανικές ιδιότητες για τη γήρανση 220 °C (Al-0.44Mg-0.46Si)

Χρονική στιγμή	Όριο διαρροής ανοπτημένου αλουμινίου (MPa)	Σκλήρυνση λόγω στερεού διαλύματος (MPa)	Σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης (MPa)	Ολικό όριο διαρροής (MPa)	Σκληρότητα Vickers (HV)
t = 0 sec	16	38.07	0	54.07	33.84
t = 10 h	16	15.88	170.27	202.15	82.71

ΤΕΤΑΡΤΟ ΜΕΡΟΣ

VI ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

VI.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης της ανακρυστάλλωσης, με βάση το διάγραμμα της *εικόνας 15*, έδειξε πως στη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης χωρίς επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων, η διαμόρφωση πλήρως ανακρυσταλλωμένης μικροδομής επιτυγχάνεται στο χρονικό διάστημα $\Delta t=100-150$ sec, ενώ στη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης με την επίδραση δευτερογενών σωματιδίων, η πλήρης ανακρυστάλλωση του υλικού επιτυγχάνεται στο χρονικό διάστημα $\Delta t=150-200$ sec. Η χρονική υστέρηση στη κινητική της ανακρυστάλλωσης και στο διάστημα επίτευξης πλήρους ανακρυσταλλωμένης μικροδομής, στην περίπτωση της επίδρασης δευτερογενών σωματιδίων, οφείλεται στην δύναμη παρεμπόδισης (pinning force) της τάξεως του 0.18 1/ μm , η οποία είναι ενδεικτική τιμή της δράσης των νανοσκοπικών σωματιδίων, που συναντώνται στη μικροδομή των κραμάτων της σειράς 6XXX.

Και για τις 2 περιπτώσεις μελέτης, η χρονική εξέλιξη και το διάστημα ολοκλήρωσης της ανακρυστάλλωσης βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [29] [31] της ανακρυστάλλωσης των κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX, για ανόπτηση στους 400 °C, μετά το πέρας ψυχρής έλασης, με παραπλήσιες τιμές πυκνότητας διαταραχών και ρυθμούς παραμόρφωσης.

Όσον αφορά στο μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, όπως φαίνεται από το διάγραμμα της *εικόνας 16*, η ανακρυστάλλωση του υλικού οδήγησε σε σημαντική μείωση της ακτίνας των κόκκων, από τα 36.4 μm στα 13.1 μm , για τα πρώτα στάδια της προσομοίωσης. Σημειώνεται πως στο πρώτο στάδιο της ανακρυστάλλωσης δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων. Έτσι, για τη χρονική στιγμή $t=0$ sec της *εικόνας 16*, οπότε και εκκινεί το στάδιο της ανάπτυξης των κόκκων, για τις δύο περιπτώσεις μελέτης καταγράφεται παραπλήσια τιμή ακτίνας.

Η επίδρασή των δευτερογενών σωματιδίων, αν και χαμηλή, φαίνεται κατά το στάδιο της ανάπτυξης των ανακρυσταλλωμένων κόκκων οδηγώντας στη διαμόρφωση τελικών κόκκων μικρότερου μεγέθους (14.13 μm), έναντι των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, απουσία δευτερογενών σωματιδίων (14.95 μm).

Η επίδραση της ανακρυστάλλωσης στην εκλέπτυνση των ορίων των κόκκων, φαίνεται στο διάγραμμα της *εικόνας 18*, όπου μετά το πέρας της ανακρυστάλλωσης το όριο διαρροής αυξήθηκε από τα 23.61 MPa στα 28.67 MPa, για να παρουσιάσει μία ελάχιστη μείωση, στα 27.89 MPa, κατά το στάδιο της μεγέθυνσης των ανακρυσταλλωμένων κόκκων. Η χαμηλή επίδραση των δευτερογενών σωματιδίων στο μέγεθος των κόκκων αποτυπώνεται και στην ελάχιστη επίδρασή τους στη διαφοροποίηση του ορίου διαρροής. Η μελέτη, ως προς το όριο διαρροής, αφορά αποκλειστικά στην επίδραση του μεγέθους των κόκκων, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι μηχανισμοί σκλήρυνσης, που σχετίζονται με την προγενέστερη θερμομηχανική κατεργασία και τον κρυσταλλογραφικό ιστό του υλικού, δεδομένου ότι η διαδικασία της ανόπτησης θα οδηγήσει εντέλει σε μείωση της συνολικής αντοχής του υλικού σε σχέση με την τιμή που κατέγραψε μετά το πέρας της θερμομηχανικής του κατεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί, πως η προσομοίωση εξετάζει μόνο τους μηχανισμούς της ανακρυστάλλωσης και της ανάπτυξης των κόκκων, μη λαμβάνοντας υπόψη το αρχικό στάδιο της επαναφοράς και της εκμηδένισης της πυκνότητας των διαταραχών. Σαφής διαφοροποίηση μεταξύ της παρουσίας και της απουσίας των δευτερογενών σωματιδίων αποτυπώνεται στον αριθμό των κόκκων του ανακρυσταλλωμένου υλικού, όπου η απουσία της δύναμης παρεμπόδισης οδηγεί σε χαμηλότερο αριθμό κόκκων (178) σε σχέση με την περίπτωση της παρουσίας της (207) για την ίδια επιφάνεια μελέτης. Έτσι η χωρική κατανομή των ανακρυσταλλωμένων κόκκων ισούται με $1.66 \cdot 10^{-3}$ (κόκκοι/ μm^2) υπό την απουσία δευτερογενών σωματιδίων και $1.42 \cdot 10^{-3}$ (κόκκοι/ μm^2) παρουσία της δύναμης παρεμπόδισης. Και στις 2 περιπτώσεις, από τον αρχικό αριθμό των φύτρων της ανακρυστάλλωσης (230) παρατηρείται μία σταδιακή μείωση, από τη χρονική στιγμή $t=25$ sec και έπειτα. Στη περίπτωση της παρουσίας δευτερογενών σωματιδίων, η ελάττωση των κόκκων περιορίζεται σταδιακά και σταματά τη χρονική στιγμή $t=180$ sec, οπότε και σταθεροποιείται ο αριθμός τους. Η ελάττωση των κόκκων αποδίδεται στην μεγέθυνση ενός ποσοστού, ανακρυσταλλωμένων κόκκων, οι οποίοι αναπτύσσονται εις βάρος των μικρότερων γειτονικών τους κόκκων. Η χρονική στιγμή $t=25$ sec, όπου και ξεκίνησε η μείωση του αριθμού των κόκκων, αποτελεί πιθανώς το σημείο της σταδιακής μετάβασης από τον μηχανισμό της ανακρυστάλλωσης στον μηχανισμό της ανάπτυξης των κόκκων, μηχανισμοί που συνυπάρχουν μέχρι και τη στιγμή επίτευξης πλήρως ανακρυσταλλωμένης μικροδομής, οπότε και συνεχίζει να δρα μόνο ο μηχανισμός της ανάπτυξης των κόκκων.

Η πιο σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των 2 προσομοιώσεων αποτυπώνεται στην μελέτη της κινητικής των ορίων των κόκκων, του *διαγράμματος 17*, όπου και η κινητική απουσία των δευτερογενών σωματιδίων παρουσιάζει υψηλότερη τιμή καθ' όλη τη διάρκεια της κατεργασίας. Και στις δύο περιπτώσεις, υψηλότερη τιμή της κινητικής των ορίων των κόκκων επιτυγχάνεται στα πρώτα στάδια της ανακρυστάλλωσης μέχρι και το πέρας ενός διαστήματος $\Delta t=50$ sec, οπότε και ξεκινά η σταδιακή μείωση της κίνησης των διεπιφανειών, με τη μείωση στη περίπτωση της παρουσίας παρεμποδιστών να είναι πιο ομαλή. Επισημαίνεται πως η οι καμπύλες του διαγράμματος της *εικόνας 17* αναφέρονται στη μέση τιμή της κινητικής των ορίων των κόκκων, καλύπτοντας τόσο την περίπτωση των ορίων κόκκων χαμηλής γωνίας όσο και την περίπτωση των ορίων κόκκων υψηλής γωνίας.

Αιτία της διαφοροποίησης των προσομοιώσεων ως προς τον συντελεστή κίνησης των διεπιφανειών αποτελεί η αγκύρωση των ορίων των κόκκων, που προκαλείται από τη δύναμη παρεμπόδισης (pinning force), στη περίπτωση της παρουσίας των δευτερογενών σωματιδίων, η οποία επιβραδύνει την κίνηση των διεπιφανειών, καθυστερώντας την ανάπτυξη των κόκκων οδηγώντας εντέλει και σε χαμηλότερες τιμές της μέσης ανακρυσταλλωμένης ακτίνας.

Όσον αφορά στην οπτική απεικόνιση της ανακρυστάλλωσης, αποτυπώθηκε τη χρονική στιγμή $t=0$ sec η αρχική διαμόρφωση ευμεγεθών επιμηκυμένων κόκκων, προσανατολισμένων στη διεύθυνση της προγενέστερης κατεργασίας τους. Στις μικροδομές, για τις χρονικές στιγμές $t=5$ sec και $t=16$ sec φαίνεται ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των νέων πυρήνων των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, οι οποίοι σχηματίζονται τόσο στο εσωτερικό όσο και στις διεπιφάνειες των αρχικών-παραμορφωμένων κόκκων με την περίπτωση της ενδοκρυσταλλικής φύτρωσης να κυριαρχεί. Η μικροδομή των χρονικών στιγμών $t= 40$ sec και $t=300$ sec αποτυπώνει τη παρουσία λεπτόκοκκων ισαξονικών ανακρυσταλλωμένων κόκκων αλλά και την παρουσία ορισμένων ακόμη ευμεγεθών κόκκων, οι οποίοι εντοπίζονται κυρίως στο μέσο της μικροδομής και οι οποίοι συνδέονται με τους αρχικούς κόκκους της παραμορφωμένης μικροδομής, οι οποίοι έλαβαν χαμηλότερες τιμές αποθηκευμένης ενέργειας στην αρχική σχεδίαση της προσομοίωσης.

Η οπτική απεικόνιση της διεργασίας ανακρυστάλλωσης, χωρίς την παρουσία δευτερογενών σωματιδίων, καλύπτει ικανοποιητικά και την περίπτωση της ανακρυστάλλωσης σε συστήματα με δευτερογενή σωματίδια δεδομένου ότι ο μηχανισμός της κατεργασίας είναι κοινός και στις δύο περιπτώσεις και οι όποιες διαφοροποιήσεις εντοπίζονται στη χρονικό διάστημα ολοκλήρωσης της ανακρυστάλλωσης και στο μέσο μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων, λόγω της επίδρασης της δύναμης παρεμπόδισης των διεπιφανειών.

VI.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Με βάση το διάγραμμα της *εικόνας 30* για το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης στις γηράνσεις των 180 °C μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος των 10 h, προκύπτουν αρκετά χαμηλές τιμές, οι οποίες κυμαίνονται στο 0.258 % κ.β. για την τριμερή σύσταση Al-0.9Mg-0.6Si και στο 0.383 %κ.β. για την τριμερή σύσταση Al-1.0Mg-1.1Si. Στις γηράνσεις των 200 °C για τις αντίστοιχες συστάσεις και χρόνους παρατηρείται σημαντική αύξηση του ποσοστού κατακρήμνισης, 1.10 %κ.β. (Al-0.9Mg-0.6Si) και 1.57 %κ.β. (Al-1.0Mg-1.1Si) αντίστοιχα.

Σε ανάλογα επίπεδα, με τις γηράνσεις των 200 °C, κυμαίνεται και το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης στους 220 °C για το κράμα της σύστασης Al-0.44Mg-0.46Si (1.05 %κ.β.). Με βάση το ποσοστό κατακρήμνισης, για τις γηράνσεις ίδιων θερμοκρασιών επιβεβαιώνεται πως οι υψηλότερες συστάσεις Mg & Si οδηγούν σε μεγαλύτερο ποσοστό κατακρήμνισης, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού κατακρήμνισης για σταθερή σύσταση κραματικής προσθήκης.

Το τριμερές σύστημα Al-0.44Mg-0.46Si καλύπτει, με βάση τη σύσταση του Mg και του Si, όπως προκύπτει και από το διάγραμμα της *εικόνας 1*, την περίπτωση των κραμάτων AA6060 και AA6063, όπου βιβλιογραφικά αναμένεται ένα ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης στα επίπεδα μεταξύ 0.7-1.25 %κ.β. [25] [18] [16], ώστε να θεωρείται πως η προσομοίωση της γήρανσης στους 220 ° κυμαίνεται εντός αποδεκτών ορίων, όσον αφορά στο ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης. Αντίστοιχα, το τριμερές σύστημα Al-0.9Mg-0.6Si αναλογεί στα εύρη συστάσεων των κραμάτων AA6061 και AA6063, ώστε ως κατώτερο όριο του ποσοστού κατακρήμνισης λαμβάνεται εκείνο που αντιστοιχεί στο κράμα AA6063 και ως ανώτερο το ποσοστό που αντιστοιχεί στο κράμα AA6061 σε μέγιστα επίπεδα της τάξεως του 1.5 με 1.7 %κ.β. [15]

Έτσι, για τη γήρανση των 180 °C το σύστημα Al-0.9Mg-0.6Si παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερο ποσοστό σε σχέση με την τελική αναμενόμενη τιμή, ώστε να θεωρηθεί πως βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο γήρανσης (υπό-γήρανση) απαιτώντας μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία των 180 °C για να λάβει το μέγιστο επιθυμητό ποσοστό κατακρήμισης. Για τη γήρανση των 200 °C, το ποσοστό της φάσης κατακρήμισης, στο τριμερές σύστημα Al-0.9Mg-0.6Si κυμαίνεται εντός αποδεκτών ορίων.

Το τριμερές σύστημα Al-1.0Mg-1.1Si αντιστοιχεί στο κράμα AA6082, στο οποίο καταγράφονται υψηλότερα ποσοστά της φάσης κατακρήμισης, συνήθως στο φάσμα 1.4-1.9 %κ.β. [15] [70]. Έτσι, σε αντιστοιχία με τις γηράνσεις του τριμερούς συστήματος Al-0.9Mg-0.6Si, για τη θερμοκρασία των 180 °C, παρατηρείται πολύ χαμηλό ποσοστό της φάσης κατακρήμισης, ενώ για τη γήρανση των 200 °C το σύστημα κινείται σε αποδεκτά επίπεδα. Γήρανση των συστημάτων Al-0.9Mg-0.6Si και Al-1.0Mg-1.1Si στην υψηλότερη θερμοκρασία των 220 °C θα οδηγούσε σε σημαντική αύξηση του ποσοστού της φάσης κατακρήμισης, με την μεγαλύτερη αύξηση στο σύστημα Al-1.0Mg-1.1Si, που έχει και την υψηλότερη κραματική προσθήκη.

Παράλληλα, με βάση την αυξητική τάση του ποσοστού κατακρήμισης, με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχει σαφής ένδειξη πως για γηράνσεις του τριμερούς συστήματος Al-0.44Mg-0.46Si σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, 180-200 °C θα καταγράφονταν αρκετά χαμηλότερα ποσοστά κατακρήμισης, έναντι της περίπτωσης των 220 °C με το μικρότερο ποσοστό στη γήρανση των 180 °C και ένα ενδιάμεσο ποσοστό στη γήρανση των 200 °C. Και για τις δύο περιπτώσεις, το σύστημα θα βρισκόταν σε καθεστώς υπό-γήρανσης, δεδομένου ότι θα είχε κατακρημινιστεί ένα μικρό ή/και ενδιάμεσο ποσοστό, σε σχέση με το αναμενόμενο-επιθυμητό τελικό ποσοστό.

Αξίζει να σημειωθεί, πως για την επιτυχή πρόβλεψη του ποσοστού της φάσης κατακρήμισης στους 220 °C και τη σύσταση Al-0.44Mg-0.46 Si θετική συνεισφορά είχε και η πρόβλεψη για τη δέσμευση ενός ποσοστού του Si, με βάση τη δοθείσα σύσταση σε Fe και Mn, του *πίνακα 5*.

Όσον αφορά στην τιμή της μέσης ακτίνας των κατακρημνισμάτων, με βάση το διάγραμμα της *εικόνας 31*, παρατηρείται η σαφής επίδραση της θερμοκρασίας γήρανσης και του ποσοστού κραματικής προσθήκης δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα μεγέθη κατακρημνισμάτων εντοπίζονται για τις γηράνσεις στις υψηλότερες θερμοκρασίες των 200-220 °C, ενώ οι χαμηλότερες ακτίνες καταγράφονται για τα κατακρημνίσματα της γήρανσης στους 180 °C. Για τις γηράνσεις ίδιας θερμοκρασίας, παρατηρούνται παραπλήσιες τιμές ακτίνας μεταξύ των διαφορετικών συστάσεων, με υψηλότερη τιμή για το σύστημα υψηλότερης κραματικής προσθήκης. Η μεγαλύτερη τιμή ακτίνας κατακρήμνισης καταγράφεται για τη γήρανση του συστήματος Al-1.0Mg-1.1Si στη θερμοκρασία των 200 °C. Η ακτίνα των κατακρημνισμάτων του συστήματος Al-0.44Mg-0.46Si στους 220 °C συγκλίνει με τις ακτίνες κατακρήμνισης, στις γηράνσεις των 200 °C. Η σύγκλιση αυτή οφείλεται στο γεγονός πως παρότι το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης είναι χαμηλότερο έναντι των υπόλοιπων συστημάτων, η κινητική του σχηματισμού και της ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων είναι μεγαλύτερη για την υψηλότερη θερμοκρασία της κατεργασίας.

Αξίζει να σημειωθεί, πως σε σχέση με το μοντέλο του Kampman-Wagner, που αντίστοιχα λαμβάνει θεώρηση σφαιρικών κατακρημνισμάτων, παρατηρείται σημαντικά υψηλότερη τιμή ακτίνας. Έτσι, για την περίπτωση της γήρανσης στους 180, όπου το μοντέλο του Kampman-Wagner προβλέπει ακτίνες στο φάσμα των 5-10 nm [7], το μοντέλο του Phase-Field πραγματοποιεί εκτίμηση για μία μέση ακτίνα της τάξεως των 20nm, διαφοροποίηση η οποία γίνεται ακόμα πιο έντονη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου ακτίνα μπορεί να φτάσει και το φάσμα των 40 nm στη περίπτωση του Phase-Field.

Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο μοντέλων μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική θεώρηση της ανάπτυξης ή/και διαλυτοποίησης των κατακρημνισμάτων, την υιοθέτηση διαφορετικών τιμών κρίσιμων παραμέτρων της γήρανσης, όπως η διεπιφανειακή ενέργεια και ο μοριακός όγκος των φάσεων, στη διαφορετική προσέγγιση ως προς τις βαθμίδες της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων στις διεπιφάνειες μητρικής φάσης και κατακρημνισμάτων και τον υπολογισμό των απαιτούμενων κινητικών δεδομένων και των συντελεστών διάχυσης, στη προσομοίωση τη γήρανσης, με το μοντέλο του CALPHAD (ThermoCalc®). [7] [70] [71]

Παράλληλα με την ανάλυση του ποσοστού και της ακτίνας της φάσης κατακρήμνισης, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη του συνολικού αριθμού των νέων πυρήνων-κατακρημνισμάτων και της πυκνότητάς τους στη μικροδομή. Με βάση το διάγραμμα της *εικόνας 32*, σε κάθε περίπτωση μελέτης, το σύστημα εκκινεί με τον ίδιο αριθμό νέων πυρήνων-θέσεων κατακρήμνισης, ωστόσο τάχιστα παρατηρείται μία διαφοροποίηση, με τις γηράνσεις στους 180 °C να καταγράφουν υψηλότερο αριθμό κατακρημνισμάτων και, κατ' αυτό τον τρόπο, υψηλότερη χωρική πυκνότητα και με τις γηράνσεις στους 200 °C και 220 °C να παρουσιάζουν μεταξύ τους μία ομοιομορφία, ως προς τον συνολικό αριθμό των νέων κόκκων, με τον μικρότερο αριθμό κόκκων να παρουσιάζεται στη γήρανση της υψηλότερης θερμοκρασίας (220 °C).

Το σύστημα επιτρέπεται η επαναδιαλυτοποίηση των μετασταθών κατακρημνισμάτων, ώστε σε κάθε περίπτωση γήρανσης να παρατηρείται μία ελαφρά αλλά σταθερή μείωση του αριθμού των κατακρημνισμάτων, μιας και κατά τη διάρκεια της διεργασίας ορισμένοι κόκκοι, θερμοδυναμικά μετασταθείς, επαναδιαλυτοποιούνται και ανατροφοδοτούν το σύστημα με διαθέσιμο ποσοστό Mg και Si ενώ άλλοι σταθεροποιούνται και αναπτύσσονται, σημειώνοντας αύξηση της ακτίνας τους.

Όσον αφορά στην απεικόνιση της μικροδομής, για τη χρονική στιγμή $t = 0$ sec, οπότε και δεν έχει εκκινήσει η κατακρήμνιση, παρατηρείται η ύπαρξη μόνο της μητρικής φάσης του αλουμινίου, αποτελούμενη από ισαξονικούς κόκκους, αφού θεωρείται πως έχει προηγηθεί της γήρανσης μία θερμική κατεργασία ανόπτησης του υλικού. Για τη γήρανση των 180 °C, τόσο στη περίπτωση του συστήματος Al-0.9Mg-0.6 όσο και του συστήματος Al-1.0Mg-1.1Si παρατηρείται, ειδικότερα στις πρώτες ώρες της κατεργασίας, αραιή διασπορά πολύ μικρών σωματιδίων, όχι ιδιαίτερα ευδιάκριτων, ομαδοποιημένων στο εσωτερικό των κόκκων της μητρικής φάσης, με ελάχιστη παρουσία στις διεπιφάνειες των κόκκων και κατακρήμνιση σε ορισμένα εκ των τριφασικών ορίων. Μάλιστα, μπορεί να παρατηρηθεί η ύπαρξη διεπιφανειών χωρίς κατακρημνίσματα (PFZ) ενώ διαμορφώνονται και περιοχές στα όρια των κόκκων, και δη κοντά στα τριφασικά σημεία, όπου απουσιάζουν πλήρως τα κατακρημνίσματα. Για μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης στους 180 °C, παρατηρείται σταδιακά μία πιο ομοιόμορφη διασπορά των κατακρημνισμάτων, τα οποία ωστόσο εξακολουθούν να εμφανίζονται πλειοψηφικά στο εσωτερικό των κόκκων της μητρικής φάσης, ενώ η διεύρυνση του μεγέθους της ακτίνας τους, επιτρέπει τη πιο ευδιάκριτη απεικόνισή τους, κυρίως για χρόνους γήρανσης μεγαλύτερους των 6 h.

Για τις περιπτώσεις της γήρανσης στους 200 °C, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους και ποσοστού των κατακρημνισμάτων, έναντι της περίπτωσης των 180 °, είναι ευδιάκριτη η παρουσία των κατακρημνισμάτων από τις πρώτες κιόλας ώρες της κατεργασίας. Όπως και στη περίπτωση των γηράνσεων στους 180 °C, στις πρώτες ώρες της γήρανσης η κατανομή των κατακρημνισμάτων εντοπίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό στο εσωτερικό των κόκκων, με αραιή παρουσία στις διεπιφάνειες και στα τριφασικά σημεία.

Ωστόσο, στο μεσοδιάστημα των 2 με 6 ωρών, η κατανομή διαφοροποιείται παρουσιάζοντας πλέον ισορροπία μεταξύ του εσωτερικού των κόκκων και των διεπιφανειών. Η ομοιομορφία στη διανομή των κατακρημνισμάτων επιτυγχάνεται πιο γρήγορα για τη περίπτωση του συστήματος υψηλότερης κραμάτωσης, Al-1.0Mg-1.1Si. Αντίστοιχα, με τη περίπτωση των 180 °C, συναντώνται περιοχές όπου απουσιάζουν τα κατακρημνίσματα, αν και σε σημαντικά χαμηλότερο βαθμό σε σχέση με την αντίστοιχη εικόνα στους 180 °C. Αντίστοιχα, και στους 220 °C παρατηρείται στα πρώτα στάδια υψηλότερη παρουσία κατακρημνισμάτων στο εσωτερικό των κόκκων, με την τελική μικροδομή να παρουσιάζει αντιστοιχία με τα γηράνσεις των 200 °C ως προς την ομοιομορφία της κατανομής της φάσης σκλήρυνσης.

Η φύτρωση και ανάπτυξη κατακρημνισμάτων, τόσο ενδοκρυσταλλικά, όσο και περικρυσταλλικά αποτελεί επιθυμητή περίπτωση, δεδομένου ότι επιδιώκεται η διαμόρφωση μίας μικροδομής, δίχως τη παρουσία ζωνών χωρίς κατακρημνίσματα (precipitation free zones), οι οποίες καθιστούν τη μικροδομή ευάλωτη στην περικρυσταλλική ρηγμάτωση και στην αστοχία. [13] [18]

Η φύτρωση και ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων ενδοκρυσταλλικά, περικρυσταλλικά αλλά και στα τριπλά σημεία για κάθε περίπτωση προσομοίωσης, ήταν αναμενόμενη δεδομένου ότι στην αρχική σχεδίαση του πειράματος δόθηκε πεπερασμένος αριθμός φύτρων, που μπορούν να αναπτυχθούν σε καθεμία από αυτές τις θέσεις. Παράλληλα, η χωρική κατανομή των κατακρημνισμάτων επιβεβαίωσε τη θεωρία τις ετερογενούς φύτρωσης σε διαφορετικές προτιμητέες θέσεις, με βάση την αρχή της ελεύθερης ενέργειας αλλά και τη μέγιστη, κατ' απόλυτη τιμή της χημικής ελεύθερης ενέργειας, που στην προσομοίωση αποτελεί την ωθούσα δύναμη του μετασχηματισμού.

Όσον αφορά στη διακύμανση της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων, με βάση τα διαγράμματα των *εικόνων 49 και 50*, η πολύ χαμηλή μείωση του ποσοστού του Mg και του Si της μητρικής φάσης, για τις γηράνσεις των 180 °C σχετίζεται άμεσα με το πολύ χαμηλό ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης. Αντίθετα, στις περιπτώσεις της γήρανσης στα εύρος 200-220 °C, παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλή κατανάλωση του ποσοστού των κραματικών στοιχείων, η συγκέντρωση των οποίων στη μητρική φάση κυμαίνεται πλέον σε επίπεδα χαμηλότερα του 0,2% κ.β, για τη περίπτωση των 220 °C.

Όσον αφορά στην εξέταση της διαθεσιμότητας του Si, και στις 4 περιπτώσεις μελέτης δεν καταγράφηκαν αρνητικές τιμές, οι οποίες θα δήλωναν πως χρησιμοποιήθηκε, για τη κατακρήμνιση, ποσοστό του Si, το οποίο σε ένα πραγματικό σύστημα θα βρίσκονταν δεσμευμένο σε κάποια ενδομεταλλική ένωση του Fe.

Η αντιπαραβολή του στοιχειομετρικά απαιτούμενου ποσοστού Si, βάσει της σύστασης των κατακρημνισμάτων, συγκριτικά με το ποσοστό του Si στη μητρική φάση, δείχνει πως για τις γηράνσεις στους 180 °C, αν δυνητικά ο χρόνος γήρανσης επεκταθεί μετά το πέρας των 10 h, υπάρχει η δυνατότητα εκτεταμένης κατακρήμνισης και αύξησης του ποσοστού του Mg₂Si.

Αντίθετα, στις γηράνσεις των 200 °C και δη στην περίπτωση των 220 °C, η ελάττωση της διαφοράς Si μητρικής φάσης και στοιχειομετρικά απαιτούμενου ποσοστού, δείχνει μικρότερο περιθώριο σχηματισμού επιπλέον ποσοστού φάσης κατακρήμνισης, είτε μέσω σχηματισμού νέων κόκκων είτε μέσω πάχυνσης των υφιστάμενων. Έτσι, για παρατεταμένους χρόνους παραμονής στις θερμοκρασίες αυτές θα είναι εφικτή η σταθεροποίηση του ποσοστού της φάσης κατακρήμνισης.

Αξίζει να σημειωθεί πως σε ένα πραγματικό σύστημα γήρανσης δεν είναι εφικτή η εκτεταμένη μείωση του ποσοστού της κραματικής προσθήκης στη μητρική φάση. Αντίθετα στη θεώρηση της προσομοίωσης το ποσοστό των κραματικών στοιχείων διατίθενται προς τον σχηματισμό της νέας φάσης, σχεδόν σε απόλυτο βαθμό, ειδικά για παρατεταμένους χρόνους της κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η διακύμανση του ποσοστού του Mg και του Si στη μικροδομή των διαφορετικών συνθηκών γήρανσης αποτυπώνεται πιο έντονα από την οπτική απεικόνιση της συγκέντρωσης τους, σε διαφορετικές θέσεις της μικροδομής, όπως δόθηκε στα διαγράμματα των *εικόνων 53 έως 57*, αλλά και τα διαγράμματα του EDX των *εικόνων 58-62*.

Οι περιοχές, με το μπλε χρώμα, τόσο για τη περίπτωση του Mg όσο και για τη περίπτωση του Si, δηλώνουν σημεία χαμηλής συγκέντρωσης των στοιχείων, σε επίπεδα μέχρι 1% κ.β., δηλαδή τη μητρική φάση του αλουμινίου. Αντίστοιχα, τα σημεία με το έντονο κόκκινο χρώμα δηλώνουν τις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης των στοιχείων, 63.4% για το μαγνήσιο και 36.6% για το Si, δηλαδή τη φάση κατακρήμνισης. Στη μικροδομή συναντώνται και ενδιάμεσες συγκεντρώσεις, οι οποίες αποδίδουν θέσεις σχηματισμού φύτρων της φάσης κατακρήμνισης, τα οποία δεν έχουν λάβει την τελική στοιχειομετρία των κατακρημνισμάτων.

Από τα διαγράμματα του EDX, με αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης και του ποσοστού κραματικής προσθήκης παρατηρείται αύξηση των καμπυλών που αντιστοιχούν στις συστάσεις 63.4% (Mg) και 36.6% (Si), δηλώνοντας την αύξηση του ποσοστού των κατακρημνισμάτων και την πιο ομοιόμορφη διασπορά τους, κατά μήκος του τμήματος μελέτης και κατ' επέκταση κατά μήκος όλης της μικροδομής.

Όσον αφορά στους συντελεστές διάχυσης του Mg και του Si στη μητρική φάση, καταγράφεται χαμηλότερη τιμή των συντελεστών στους 180 °C, θεμελιώδης αιτία της χαμηλότερης κινητικής του Mg & Si της δεδομένης θερμοκρασίας άρα και του χαμηλότερου ποσοστού της φάσης κατακρήμνισης. Υψηλότερη τιμή καταγράφεται στις περιπτώσεις των 200 °C και 220 °C, αν και η διαφοροποίηση μεταξύ των 200 °C και 220 °C είναι αισθητά μικρότερη. Σε κάθε περίπτωση προσομοίωσης, ο συντελεστής διάχυσης του Si είναι υψηλότερος σε σχέση με τον συντελεστή διάχυσης του Mg, ενώ υπάρχει ελάχιστη διαφοροποίηση μεταξύ των συντελεστών για τις διαφορετικές συστάσεις μελέτης, στην ίδια θερμοκρασία γήρανσης. Σε όλη τη διάρκεια κάθε προσομοίωσης, οι συντελεστές του Si και του Mg θεωρούνται πρακτικά σταθεροί.

Όσον αφορά στους συντελεστές κίνησης των ορίων των κόκκων, σε κάθε περίπτωση μελέτης παρατηρείται ένα μέσο φάσμα τιμών που κυμαίνεται στα επίπεδα του 10^{-10} cm⁴/Js, τιμή χαμηλότερη σε σχέση με τη δοθείσα αρχική τιμή της προσομοίωσης. Βέβαια, στη μέση τιμή προσμετρώνται και τα όρια χαμηλότερης κινητικής, που πιθανώς να οδηγούν σε μία σχετική υπό-εκτίμηση της πραγματικής τιμής του συντελεστή. Η χαμηλότερη τιμή καταγράφεται για τη περίπτωση της γήρανσης των 220 °C, ενώ η υψηλότερες για τη περίπτωση της γήρανσης των 180 °C, όπου και οι χαμηλότεροι συντελεστές της διάχυσης των στοιχείων, ενισχύουν την επίδραση της κινητικής των διεπιφανειών για τον σχηματισμό των κατακρημνισμάτων.

Τελευταία παράμετρο μελέτης της γήρανσης αποτελεί ο υπολογισμός του ορίου διαρροής και της σκληρότητας του υλικού, ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση των μορφολογικών χαρακτηριστικών της κατακρήμνισης και να προσδιοριστεί, συνδυαστικά με το ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης, η κατάσταση γήρανσης στην οποία βρίσκεται το κάθε σύστημα, με το πέρας της διεργασίας.

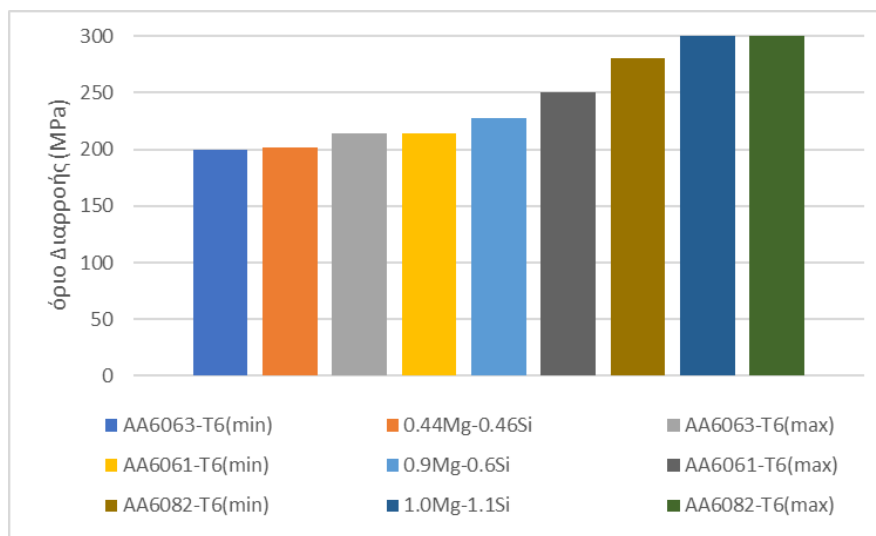
Οι περιπτώσεις των γηράσεων στους 180 °C δεν συμπεριλαμβάνονται στην εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων, δεδομένου του χαμηλού ποσοστού της φάσης κατακρήμνισης, βάσει του οποίου το υλικό βρίσκεται ακόμη σε καθεστώς υπό-γήρανσης, οπότε και καταγράφονται χαμηλότερες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων. Τη θεώρηση για το καθεστώς υπό-γήρανσης επιβεβαιώνει και η διαθεσιμότητα Mg και Si στη μητρική φάση, καθώς αν η προσομοίωση συνεχίζονταν για παρατεταμένους χρόνους γήρανσης θα ήταν δυνατή αύξηση τόσο του ποσοστού της κατακρήμνισης όσο και της επίδρασης του στη συνολική σκληρότητα του υλικού.

Για τις τρεις περιπτώσεις μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων είναι εμφανής η αρχική επίδραση της σκλήρυνσης μέσω στερεού διαλύματος, στο όριο διαρροής του υλικού, το οποίο είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι τα κραματικά στοιχεία βρίσκονται εν διαλύσει στη μητρική φάση του αλουμινίου. Η επίδραση του στερεού διαλύματος βαίνει αυξανόμενη, με αύξηση της κραματικής προσθήκης του Mg και του Si.

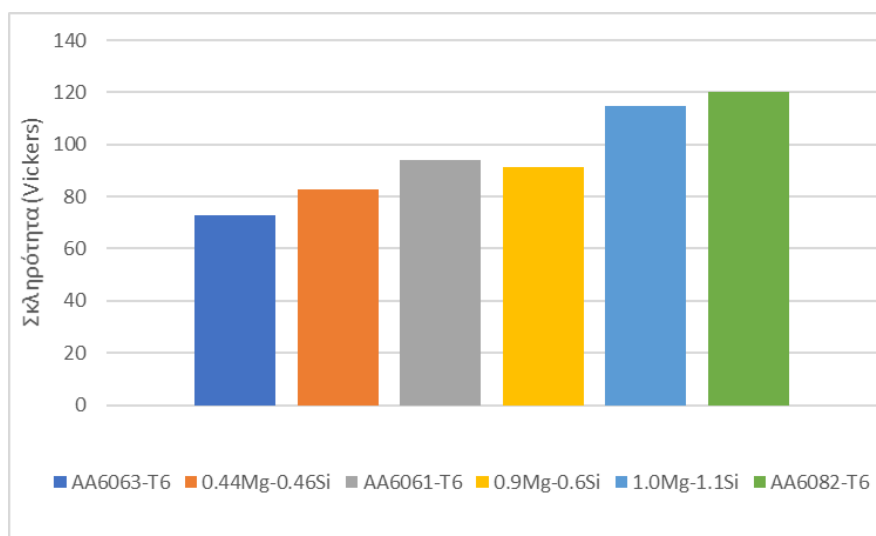
Με το πέρας της γήρανσης, η επίδραση του στερεού διαλύματος ελαττώνεται, διατηρώντας πιο υψηλή τιμή για τη γήρανση 200 °C και σύσταση Al-1.0Mg-1.1Si και τη χαμηλότερη τιμή για τη γήρανση 220 °C και σύσταση Al-0.44Mg-0.46Si. Πλέον, μετά το πέρας της γήρανσης, στη συνολική τιμή του ορίου διαρροής κυρίαρχος είναι ο παράγοντας της σκλήρυνσης μέσω κατακρήμνισης και ειδικότερα του παράγοντα ισχυροποίησης «modulus strengthening», ενώ λόγω υπέρβασης της κρίσιμης μέσης ακτίνας των 5 nm, πέραν του μηχανισμού κάμψης σημαντική θεωρείται και η επίδραση του μηχανισμού τμήσης των κατακρημνισμάτων.

Όσον αφορά στις τελικές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των περιπτώσεων μελέτης, για τη σύσταση Al-0.44%Mg-0.46%Si, τόσο το όριο διαρροής (202 MP) όσο και η σκληρότητα (82 HV) ανταποκρίνονται στις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές 200-214MPa [17] [25] και 73 HV [1] αντίστοιχα για τη κατάσταση γήρανσης T6, με ελαφρά υπερ-εκτίμηση της σκληρότητας, θεωρώντας πως επιτυγχάνεται καθεστώς μέγιστης αντοχής άρα και βέλτιστη γήρανσης, στους 220 °C για χρονικό διάστημα $t=10$ h.

Για τη γήρανση των 200 °C, η σύσταση Al-0.9Mg-0.6Si οδήγησε σε όριο διαρροής ίσο με 228 MPa και σκληρότητα 91 HV, τιμές εντός αναμενόμενων επιπέδων, 200-250 MPa [17] [25] και 73-94 HV αντίστοιχα. [1] Για τη σύσταση Al-1.0Mg-1.1Si το όριο διαρροής ισούται με 300 MPa, σε συμφωνία με το αναμενόμενο φάσμα 280-300 MPa, ενώ η σκληρότητα ισούται με 115 Vickers με τη μέγιστη αναμενόμενη τιμή ίση με 120 Vickers [7] [17] [15]. Έτσι, και για τις γηράνσεις των 200 °C θεωρείται πως επιτυγχάνεται κατάσταση peak-ageing. Οι τιμές της σκληρότητας και του ορίου διαρροής των προσομοιώσεων όπως και οι αναμενόμενες με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα, παρατίθενται στα διαγράμματα των *εικόνων 62 και 63*.



Εικόνα 64: Σύγκριση ορίου διαρροής πειραμάτων προσομοίωσης και βιβλιογραφικών δεδομένων [15] [17] [25]



Εικόνα 65: Σύγκριση σκληρότητας προσομοίωσης και βιβλιογραφικών δεδομένων [7] [15] [25]

VII ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσομοίωσης, τόσο για τη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης όσο και για τη περίπτωση της ισόθερμης τεχνητής γήρανσης, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Για τη περίπτωση της ανακρυστάλλωσης, η προσομοίωση της κινητικής της κατεργασίας με τη χρήση του λογισμικού MICRESS[®], και κατ' επέκταση του μοντέλου Multi-Phase Field, για τη θερμοκρασία των 400 °C και μία τυπική πυκνότητα διαταραχών, που αντιστοιχεί σε προγενέστερη κατεργασία εν ψυχρώ, προσεγγίζει ικανοποιητικά τα δεδομένα των πραγματικών πειραματικών τιμών, εξετάζοντας πέραν του μηχανισμού της ανακρυστάλλωσης και τον μηχανισμό της μετέπειτα ανάπτυξης των κόκκων.

- Η παρουσία δευτερογενών σωματιδίων και η επίδρασή τους, μέσω της παρεμπόδισης της κίνησης των ορίων των κόκκων, επηρεάζει τόσο την κινητική της ανακρυστάλλωσης, με επιβράδυνση της χρονικής στιγμής επίτευξης πλήρους ανακρυσταλλωμένης μικροδομής, όσο και τη διαμόρφωση του τελικού μεγέθους των κόκκων. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη χαμηλότερη τιμή του συντελεστή κίνησης των διεπιφανειών, στην περίπτωση της επίδρασης δευτερογενών σωματιδίων, λόγω της δύναμης παρεμπόδισης, που αυτά ασκούν στις διεπιφάνειες και στα όρια των κόκκων.
- Η διαφοροποίηση της τελικής ανακρυσταλλωμένης ακτίνας για τις δύο περιπτώσεις μελέτης δεν έδειξε σημαντική επίδραση στη σκλήρυνση του υλικού μέσω των ορίων των κόκκων, αν και είναι εμφανής η διαφορά μεταξύ παραμορφωμένων κόκκων και ανακρυσταλλωμένων κόκκων, όσον αφορά στον συγκεκριμένο μηχανισμό σκλήρυνσης.
- Η προσομοίωση της μικροδομής της ανακρυστάλλωσης κατέδειξε τον σχηματισμό των νέων φύτρων, τόσο ενδοκρυσταλλικά όσο και στις διεπιφάνειες των αρχικών-επιμηκυμένων και παραμορφωμένων κόκκων.
- Τα φύτρα αυτά αναπτύχθηκαν δίδοντας νέους, ανακρυσταλλωμένους και ισαξονικούς κόκκους, σχετικά ισομεγέθεις, αν και στη μικροδομή είναι εμφανής και η παρουσία πιο ευμεγεθών κόκκων.

Για την περίπτωση της γήρανσης, η ανάλυση ευαισθησίας έδειξε την απαίτηση χρησιμοποίησης πολυάριθμων κελιών (1700*1700) πολύ υψηλής ανάλυσης ανά κελί (11.76 nm) για την ελαχιστοποίηση της επίδρασης του μεγέθους τους τόσο στο συνολικό ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης, όσο και στη μέση ακτίνα των κόκκων.

- Το ποσοστό και η ακτίνα της φάσης κατακρήμνισης βαίνουν αυξανόμενα με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης για την ίδια σύσταση κράματος και με αύξηση της κραματικής προσθήκης για την ίδια θερμοκρασία γήρανσης.
- Για τη γήρανση σε θερμοκρασία 180 °C το μοντέλο προσομοίωσης οδήγησε σε σημαντική υπό-εκτίμηση του ποσοστού της φάσης κατακρήμνισης, σε διάρκεια γήρανσης 10 h, ώστε να θεωρηθεί, και με βάση το μέσο μέγεθος των κατακρημνισμάτων, πως το σύστημα βρίσκεται ακόμη σε καθεστώς υπό-γήρανσης, οπότε και χρειάζονται μεγαλύτεροι χρόνοι γήρανσης προκειμένου να επιτευχθεί το βέλτιστο ποσοστό της φάσης κατακρήμνισης που θα οδηγούσε στη μέγιστη τιμή της αντοχής και της σκληρότητας του υλικού.
- Για τη γήρανση, σε θερμοκρασία 200 °C, το μοντέλο προβαίνει σε αποδεκτή προσέγγιση του ποσοστού κατακρήμνισης, για τη καθεμία εκ των δύο συστάσεων (Al-0.9Mg-0.6Si) & (Al-1.0Mg-1.1Si), ώστε και σε συνδυασμό με την τελική τιμή του ορίου διαρροής και της σκληρότητας να θεωρηθεί πως για τις επιλεγόμενες συνθήκες γήρανσης (θερμοκρασία και χρόνος) το σύστημα βρίσκεται σε καθεστώς μέγιστης αντοχής-βέλτιστης γήρανσης.
- Για τη γήρανση των 220 °C, η περίπτωση της χαμηλότερης κραματικής προσθήκης (Al-0.44Mg-0.46Si) οδήγησε σε ακριβή εκτίμηση του ποσοστού κατακρήμνισης και των μηχανικών ιδιοτήτων, ώστε σε αντιστοιχία με τις γηράνσεις των 200 °C, να θεωρηθεί πως το σύστημα βρίσκεται σε καθεστώς βέλτιστης γήρανσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης (220 °C), για χαμηλότερες συστάσεις Mg & Si, οδήγησε σε ποσοστά κατακρήμνισης εφάμιλλά με εκείνα που σημειώθηκαν στα συστήματα υψηλότερης κραματικής προσθήκης και χαμηλότερης θερμοκρασίας (200 °C).
- Τα κατακρημνίσματα, σε κάθε περίπτωση μελέτης, παρουσιάζουν ομοιόμορφη διασπορά τόσο στο εσωτερικό των κόκκων όσο και στις διεπιφάνειες και στα τριπλά σημεία.

- Ο συνδυασμός των μορφολογικών χαρακτηριστικών (ποσοστό κατακρήμνισης και ακτίνα) των κατακρημνισμάτων και της στοιχειακής ανάλυσης του Mg και του Si, όπως δόθηκαν από το Phase-Field, με τις εξισώσεις υπολογισμού της σκληρότητας και του ορίου διαρροής δίνουν μία προοπτική χρήσης του μικτού αυτού μοντέλου, τουλάχιστον στο εύρος συστάσεων και θερμοκρασιών που συγκλίνουν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, για τη σχεδίαση θερμικών κατεργασιών γήρανσης, με βελτιστοποίηση των συστάσεων και των συνθηκών θερμοκρασίας και χρόνου γήρανσης, ώστε να επιτευχθεί ελεγχόμενη κατακρήμνιση των φάσεων σκλήρυνσης.

VIII ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Καταληκτικά, το υφιστάμενο μοντέλο της γήρανσης θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση για περαιτέρω ανάπτυξη των παραμέτρων και των συνθηκών μελέτης, οι κυριότερες βελτιώσεις του οποίου έγκειται :

- Στην εισαγωγή των ελαστικών σταθερών των φάσεων της μικροδομής (stress coupling) ώστε να εξεταστεί η επίδρασή τους στην ελεύθερη ενέργεια της κατακρήμνισης, ειδικότερα για τις γηράνσεις στους 180 °C, όπου η επίδραση της χημικής ελεύθερης ενέργειας και των συντελεστών διάχυσης είναι πιο ασθενής, σε σχέση με τις γηράνσεις των υψηλότερων θερμοκρασιών. Οι ελαστικοί παράμετροι, στο υφιστάμενο μοντέλο εξετάζονται έμμεσα, στην επίδρασή τους στο όριο διαρροής της γήρανσης, μέσω του modulus strengthening.
- Στην πιο λεπτομερή εξέταση των μορφολογικών χαρακτηριστικών της γήρανσης, με την εισαγωγή της βελονοειδούς και ραβδοειδούς μορφολογίας των κύριων φάσεων γήρανσης, β^{''} και β['] αλλά και την εξέταση των διαφορετικών στοιχειομετριών που χαρακτηρίζουν τις διαδοχικές φάσεις κατακρήμνισης της σειράς 6XXX, πέραν της παραδοχής για σταθερή στοιχειομετρία και δη τη στοιχειομετρία Mg₂Si. Μάλιστα, σε επόμενο στάδιο θα μπορούσε να επιτευχθεί η ταυτόχρονη παρουσία, στη μικροδομή, διαφορετικών φάσεων σκλήρυνσης, μετασταθών και θερμοδυναμικά σταθερών και η μελέτη της ανταγωνιστικής σχέσης ανάπτυξης τους κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.
- Στην εισαγωγή και των υπολοίπων φάσεων, που δεν συμμετέχουν στον μηχανισμό σκλήρυνσης, οι οποίες συναντώνται στη μικροδομή των κραμάτων της σειράς 6XXX, και δη των φάσεων α-AlFeSi και β-AlFeSi ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον οι φάσεις αυτές επιδρούν στα μορφολογικά χαρακτηριστικά και στη θέση φύτρωσης των κατακρημνισμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Mukhopadhyay, «Alloy Designation, Processing, and Use of AA6XXX Series Aluminium Alloys», *ISRN Metallurgy*, 23 February 2012.
- [2] J. Banhart*, C. Sin Ting Chang, Z. Liang, N. Wanderka, M. D. Lay and A. J. Hill, "Natural Aging in Al-Mg-Si Alloys –A Process of Unexpected Complexity", *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, pp. 559-571, 30 July 2010.
- [3] H. Shercliff και M. Ashby, «A process model for age hardening of aluminium alloys—I. The model», *Acta Metallurgica Et Materialia*, pp. 1789-1802, October 1990.
- [4] S. Esmaeili*, D. Lloyd και W. Poole, «Modeling of precipitation hardening for the naturally aged Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111», *Acta MATERIALIA*, pp. 3467-3481, 16 July 2003.
- [5] F. Mao*, C. Bollman, T. Brüggeman, Z. Liang, H. Jiang και V. Mohles, «Modelling of the Age-Hardening Behavior in AA6xxx within a Through-Process Modelling Framework», *Materials Science Forum*, pp. 640-646, 01 November 2016.
- [6] R. Weinkamer, P. Fratzl, H. S. Gupta, O. Penrose και J. L. Lebowitz, «USING KINETIC MONTE CARLO SIMULATIONS TO STUDY PHASE SEPARATION IN ALLOYS», *Phase Transitions*, pp. 433-456, 17 December 2004.
- [7] O. Myhr, Ø. GRONG* και S. ANDERSEN, «MODELLING OF THE AGE HARDENING BEHAVIOUR OF Al–Mg–Si ALLOYS», *Acta MATERIALIA*, pp. 65-75, 23 August 2000.
- [8] H. Rajek, «Computer simulation of precipitation kinetics in solid metals and application to the complex power plant steel CB8», Graz University of Technology, Austria, 2005.
- [9] E. Provoden-Karadeniz*, P. Lang, P. Warczok, A. Falahat, W. Jun και E. Kozeschnik, «CALPHAD modeling of metastable phases in the Al–Mg–Si system», *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and*, pp. 94-104, 13 May 2013.
- [10] F. Ehlers, S. Dumoulin και R. Holmestad, «3D modelling of β'' in Al–Mg–Si: Towards an atomistic level ab initio based examination of a full precipitate enclosed in a host lattice», *Computational Materials Science*, pp. 200-210, 29 April 2014.
- [11] Y. Jia, B. Ghaffari, M. Li και L.-Q. Chen, «Phase-field modeling of θ' precipitation kinetics in 319 aluminum alloys», *Computational Materials Science*, pp. 84-94, 05 April 2018.
- [12] L. Z. a. Y. D. Na Ta, N. Ta, L. Zhang και Y. Du, «Design of the Precipitation Process for Ni-Al Alloys with Optimal Mechanical Properties: A Phase-Field Study», *Metallurgical and Materials Transactions A*, April 2014.

- [13] Ι. Παντελής και Γ. Δ. Χρυσουλάκης, ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Αθήνα: Παπασωτηρίου, 2008.
- [14] Kaufman και J.Gilbert, Introduction to Aluminum Alloys and Tempers, Materials Park, OH: ASM International, 2000.
- [15] A. Bahrami, Modeling of Precipitation Sequence and Ageing, Delft: Department of Materials Science and Engineering of, 2010.
- [16] M. Yang, H. Chen, A. Orekhov, Q. Lu, X. Lan, K. Li, S. Zhang, M. Song, Y. Kong, D. Schryvers και Y. Du, «Quantified contribution of β'' and β' precipitates to the strengthening of an aged Al–Mg–Si alloy», *Materials Science & Engineering A*, 3 December 2019.
- [17] I. Polmer, Light alloys: From traditional alloys to nanocrystals, 4th Edition, Elsevier, 2006.
- [18] Α. Βαζιρβανίδης, «ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΕΛΑΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΕΙΡΑΣ 6XXX, ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (CRASHWORTHINESS)», ΕΜΠ-ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΑΘΗΝΑ, 2016.
- [19] K. Pedersen, O.-G. Lademo, T. Berstad, T. Furu και O. Hopperstad, «Influence of texture and grain structure on strain localisation and formability for AlMgSi alloys», *journal of materials processing technology*, p. 77–93, 13 August 2007.
- [20] P. I. Sarafoglou, A. Serafeim, I. A. Fanikos, J. S. Aristeidakis και G. N. Haidemenopoulos*, «Modeling of Microsegregation and Homogenization of 6xxx Al-Alloys Including Precipitation and Strengthening During Homogenization Cooling», *materials*, 1 May 2019.
- [21] O. Engler και J. Hirsch, «Texture control by thermomechanical processing of AA6xxx Al–Mg–Si sheet alloys for automotive applications—a review», *Materials Science and Engineering*, p. 249–262, 25 April 2002.
- [22] K. Steen και Rostad, «Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Extruded and Welded AA6082», Norwegian University of Science and Technology Department of Materials Science and Engineering, Trondheim, 2014.
- [23] H. Juergen R., «Texture Evolution During Rolling of Aluminium Alloys», σε *Light Metals*, TMS, 2008.
- [24] N. C. Kuijpers, F. J. Vermolen, K. Vuik και S. van der Zwang, «A Model of the β -AlFeSi to α -Al(FeMn)Si Transformation in Al-Mg-Si Alloys», *Materials Transactions*, pp. 1448–1456, July 2003.

- [25] E. Nisarantarapon, «Microstructural development and pressure requirements in 6063 aluminium alloy tube extrusion», Department of Material Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, 1995.
- [26] M. Lech-Grega και S. Boczkai, «Iron phases in model Al-Mg-Si-Cu alloys», *Materials Science Forum*, pp. 135-140, Vol. 674 2011.
- [27] S. Nandy, K. K. Ray και D. Das*, «Process model to predict yield strength of AA6063 alloy», *Materials Science and Engineering: A*, pp. 413-424, 17 September 2015.
- [28] E. Nes και O. Daaland, «RECRYSTALLIZATION TEXTURE DEVELOPMENT IN COMMERCIAL Al-Mn-Mg ALLOYS», *Acta Materialia*, pp. 1413-1435, 5 July 1995.
- [29] C. Poletti*, R. Bureau, P. Loidot, P. Simon, S. Mitsche και M. Spuller, «Microstructure Evolution in a 6082 Aluminium Alloy during Thermomechanical Treatment», *Materials*, 30 July 2018.
- [30] A.-G. Georgakou, «Phase-field simulation of recrystallization and grain growth :description of MICRESS software and application in Al-Mg-Sc-Zr alloy, Diploma Thesis», UNIVERSITY OF THESSALY, DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING, Volos, 2013.
- [31] Y. Lan και C. Pinna, «Modelling the static recrystallisation texture of FCC metals using a Phase Field method», *Materials Science Forum*, pp. 739-744, 12 April 2012.
- [32] G. Edwards, K. Stiller, G. Dunlop και M. Couper, «THE PRECIPITATION SEQUENCE IN Al±Mg±Si ALLOYS», *Pergamon*, p. 3893±3904, 07 February 1998.
- [33] J. Zhang, Z. Fan, Y. Wang και B. Zhou, «Equilibrium pseudobinary Al-Mg₂Si phase diagram», *Materials Science and Technology*, pp. 494-496, 14 November 2000.
- [34] Γ. Φούρλαρης, «ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ», ΕΜΠ, ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ, ΑΘΗΝΑ, 2018.
- [35] K. Eastering και D. Porter, *Phase Transformations in Metals*, Hong Kong: Chapman & Hall, 1981.
- [36] W. D. Callister και J. D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, Wiley, 2015.
- [37] G. Gottstein και L. S. Shvidlerman, *Grain Boundary Migration in Metals*, New York: Taylor and Francis Group, 2010.
- [38] K. T. C. D. M. J. A. B. H. H. Qiang Du, Q. Du, K. Tang, C. D. Mariora, S. J. Andersen, B. Holmedal και R. Holmestad, «Modeling over-ageing in Al-Mg-Si alloys by a multi-phase CALPHAD-coupled Kampmann-Wagner Numerical model», *Acta Materialia*, pp. 178-186, 28 September 2016.
- [39] S. Pogatschera, H. Antrekowitscha, H. Leitnerb, T. Ebnerc και P. Uggowitzer, «Mechanisms controlling the artificial aging of Al–Mg–Si Alloys», *Acta Materialia*, pp. 3352-3363, 03 February 2011.

- [40] M. van Huis*, J. Chen, H. Zandbergen και M. Sluiter, «Phase stability and structural relations of nanometer-sized, matrix-embedded precipitate phases in Al–Mg–Si alloys in the late stages of evolution», *Acta Materialia*, p. 2945–2955, 05 May 2006.
- [41] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio και S. Ikeno, «Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-1.0mass%Mg2Si-0.4mass% Si alloy», *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, p. 179– 189, 2000.
- [42] C. Marioara, S. Andersen, H. Zandbergen και R. Holmestad, «The influence of alloy composition on precipitates of the Al-Mg-Si system», *Metallurgical and Materials Transactions A*, pp. 691-702, March 2005.
- [43] J. Zhang, H. Ma, B. Zhao, Q. Wei και Y. Yang, «Electronic and Elastic properties of the antiferroite structure Mg₂Si under pressure», σε *AIP Conference Proceedings 1971*, 2018.
- [44] A. Serizawa, S. Hirosawa και T. Sato, «Three-Dimensional Atom Probe Characterization of Nanoclusters Responsible for Multistep Aging Behavior of an Al-Mg-Si Alloy», *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 9 January 2008.
- [45] A. J. Ardell , «Precipitation Hardening», *Metallurgical and Materials Transactions*, December 1985.
- [46] D. Lewis, J. Warren, W. Boettinger, T. Pusztai και L. Granasy, «Phase-field models for eutectic solidification», *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, pp. 34-39, April 2004.
- [47] W. Boettinger, J. Warren, C. Beckermann και A. Karma, «Phase-Field Simulation of Solidification», *Annual Review of Materials Research, Volume 32*, pp. 163-194, August 2002.
- [48] B. Böttger*, M. Apel, J. Eiken, P. Schaffnit και I. Steinbach, «Phase-Field Simulation of Solidification and Solid-State Transformations in Multicomponent Steels», *Steel Research International*, pp. 608-616, August 2008.
- [49] J. Hötzer*, M. Seiz, M. Kelner, W. Rheinheimer και B. Nestler, «Phase-field simulation of solid state sintering», *Acta Materialia*, pp. 184-195, 1 February 2019.
- [50] N. Moelans, B. Blanpain και P. Wollants, «An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution», *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, pp. 268-294, 1 November 2007.
- [51] B. Nestler και A. Choudhury, «Phase-field modeling of multi-component systems», *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp. 93-105, 5 February 2011.
- [52] I. Steinbach, «Phase-field modelling of microstructure evolution in solids: Perspectives», *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp. 87-92, 05 February 2011.
- [53] J. Eiken, A Phase-Field Model for Technical Alloy Solidification, Aachen: RWTH Aachen University, 2009.
-

- [54] I. Steinbach, «Phase-field models in materials science», *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, p. Volume 17, 30 July 2009.
- [55] H. Bhadeshia και R. Qin, «Phase Field method», *Institute of Materials, Minerals and Mining*, 20 April 2009.
- [56] K. Elder και N. Provatas, *Phase-Field Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [57] L.-Q. Chen, «Phase-Field Models for Microstructure Evolution», *Annual Review of Materials Research*, pp. 113-140, August 2002.
- [58] A. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, Wiley-Interscience publications, 2008.
- [59] D. Li και L.-q. Chen, «Shape evolution and splitting of coherent particles under applied stresses», *Acta Materialia*, p. 247–257, 11 December 1999.
- [60] S. Hu*, J. Murray, H. Weiland, Z. Liu και L. Chen, «Thermodynamic description and growth kinetics of stoichiometric precipitates in the phase-field approach», *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 31, p. 303–312, 3 November 2006.
- [61] A. Carré, B. Böttger και M. Apel, «Implementation of an antitrapping current for a multicomponent multiphase-field approach», *Journal of Crystal Growth*, pp. 5-13, 31 May 2013.
- [62] G. Schmitz, «MICRESS Training», ACCESS, Aachen, 2017.
- [63] S. Farè, N. Lecis και M. Vedani*, «Aging Behaviour of Al-Mg-Si Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation by ECAP and Cold Asymmetric Rolling», *Journal of Metallurgy*, 21 August 2011.
- [64] B. Adamczyk-Cieślak και J. Mizera, «Ultra-Fine Grain Structures Of Model Al-Mg-Si Alloys Produced By Hydrostatic Extrusion», σε *International conference on advances in materials and processing technologies*, 2011.
- [65] X. Kai, C. Chen, X. Sun, C. Wang και Y. Zhao*, «Hot deformation behavior and optimization of processing parameters of a typical high-strength Al–Mg–Si alloy», *Materials and Design*, pp. 1151-1158, 17 November 2015.
- [66] Β. Θ. Παντελεάκου, «Διερεύνηση της επίδρασης θερμικών κατεργασιών στη βελτίωση της ικανότητας απορρόφησης ενέργειας μεταλλικών υλικών στη περίπτωση κρουστικής καταπόνησης (crashworthiness)», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012.
- [67] MICRESS group, «User Guide Volume 0: MICRESS phenomenology», RWTH Aachen, Aachen, 2019.

- [68] R. Petar* και J. Peter, «Role of the Mn-dispersoids and Mg₂Si particles in the recrystallization of automotive 6xxx alloys», *Materials Science Forum*, pp. 1227-1232, 2014.
- [69] Γ. Φούρλαρης, «Βιομηχανικά Κράματα», Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2016.
- [70] J. Herning*, N. Kashaen και B. Klusemann, «Precipitation Kinetics of AA6082: An Experimental and Numerical Investigation», *Materials Science Forum*, pp. 1411-1417, 26 December 2018.
- [71] B. Holmedal, E. Osmundsen και Q. Du, «Precipitation of Non-Spherical Particles in Aluminum Alloys Part I: Generalization of the Kampmann–Wagner Numerical Model», *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 581–588, 23 October 2015.