



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Ανάπτυξη και τεχνολογικές ιδιότητες
περιβαλλοντικά φιλικών ορειχάλκων (eco-
brass)**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ζορμαλιά Σύλβια

Ιούλιος 2018

ΑΘΗΝΑ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

Ανάπτυξη και τεχνολογικές ιδιότητες περιβαλλοντικά φιλικών ορειχάλκων (eco-brass)

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ζορμαλιά Σύλβια

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις /07/2018

Γ. Δ. Παπαδημητρίου	Ομότιμος Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Γ. Φούρλαρης (Επιβλέπων)	Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Δ. Πάνιας	Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Η. Χαλικιά	Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Σ. Σκολιανός	Καθ. ΑΠΘ(Υπογραφή)
Ν. Μιχαηλίδης	Καθ. ΑΠΘ(Υπογραφή)
Α. Λεκάτου	Καθ. Παν. Ιωαννίνων(Υπογραφή)

Ιούλιος 2018

ΑΘΗΝΑ

Copyright © Ζορμαλιά Σύλβια, 2018
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Όλα τα δικαιώματα, συμπεριλαμβανομένων των πνευματικών δικαιωμάτων, στο περιεχόμενο αυτού του συγγράμματος ανήκουν ή ελέγχονται από την Ζορμαλιά Σύλβια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	Σελίδα
Περίληψη – Abstract	i-iv
Ευχαριστίες	v
Κατάλογος Εικόνων	vi
Κατάλογος Πινάκων	xiii
Κατάλογος Δημοσιεύσεων	xv
1ο Κεφάλαιο: Εισαγωγή - Θεωρητικό Μέρος - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	1
1.1. Εισαγωγή	2
1.2. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων σε κράματα ορειχάλκου	6
1.3. Διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος Cu-Zn και η ανάπτυξη μικροδομής σε κράματα ορειχάλκου	10
1.4. Κράματα ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb	13
1.5. Μελέτη Κατεργασιμότητας	23
1.6. Φαινόμενο Διάβρωσης	29
2ο Κεφάλαιο: Περιγραφή Μελετώμενου Υλικού – Στόχοι Διατριβής	34
2.1. Περιγραφή Υλικού	35
2.2. Χημική Σύσταση	35
2.3. Προϊόντα και Παραγωγική Διαδικασία	36
2.4. Στόχοι Διατριβής	38
3ο Κεφάλαιο: Πειραματική Διαδικασία	39
3.1. Εισαγωγή	40
3.2. Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων	40
3.3. Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	41
3.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία TEM	41
3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων	42
3.6. Μετρήσεις Μάκρο- και Μίκρο-Σκληρότητας	42
3.7. Δοκιμές Εφελκυσμού	42
3.8. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	43
3.9. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)	43
3.10. Δοκιμές Κατεργασιμότητας	44
3.11. Προετοιμασία δοκιμίων διάβρωσης	45
4ο Κεφάλαιο: Μελέτη μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού ως παρελήφθη	46
4.1. Εισαγωγή	47
4.2. Μελέτη μικροδομής με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του υλικού ως παρελήφθη	48
4.3. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	54
4.4. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)	56
4.5. Σύνοψη Μεταλλογραφικής και Κρυσταλλογραφικής Μελέτης	56
4.6. Μηχανικές Δοκιμές	59

5ο Κεφάλαιο: Μελέτη επίδρασης της πλαστικής παραμόρφωσης και των θερμικών κατεργασιών επί της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού αναφοράς	62
5.1. Εισαγωγή	63
5.2. Πειραματική Μεθοδολογία	64
5.3. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση με EDS	68
5.4. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD)	82
5.5. Αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων	83
5.6. Συζήτηση Αποτελεσμάτων	90
6ο Κεφάλαιο: Μελέτη επίδρασης των θερμικών κατεργασιών επί της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων μη μολυβδούχου ορειχάλκου (δύο διαφορετικών περιεκτικότητας σε Si) και συγκριτική μελέτη με κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο	93
6.1. Εισαγωγή	94
6.2. Χημική Σύσταση-DTA	94
6.3. Πειραματική Διαδικασία	96
6.4. Μηχανικές Ιδιότητες	96
6.5. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD)	99
6.6. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)	104
6.7. Αποτελέσματα Κατεργασιμότητας	120
6.8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων	122
7ο Κεφάλαιο: Μελέτη διάβρωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το βαθμό παραμόρφωσης του υλικού αναφοράς	124
7.1. Εισαγωγή	125
7.2. Οξύτητα (pH)	125
7.3. Θερμοκρασία	128
7.4. Βαθμός πλαστικής παραμόρφωσης	130
7.5. Σύγκριση με μολυβδούχο ορείχαλκο	131
7.6. XRD	133
7.7. SEM-EDS	137
7.8. Συμπεράσματα	141
8ο Κεφάλαιο: Μελέτη μικρογραφικών χαρακτηριστικών του υλικού αναφοράς με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM)	143
8.1. Εισαγωγή	144
8.2. Επίπεδη Διάταξη Διαταραχών	145
8.3. Μαρτενσίτης	149
9ο Κεφάλαιο: Συμπεράσματα-Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	152
9.1 Συμπεράσματα	153
9.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	156
Βιβλιογραφία	157

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το παρόν θέμα της διδακτορικής διατριβής ασχολείται με τις τεχνολογικές ιδιότητες περιβαλλοντικά φιλικών ορειχάλκων (eco-brass), οι οποίοι θα αντικαταστήσουν τον μέχρι σήμερα ευρέως χρησιμοποιούμενο «κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο ελεύθερης κατεργασιμότητας».

Σκοπός της διατριβής είναι η μελέτη των μετασχηματισμών φάσεων και ο συσχετισμός του βαθμού πλαστικής παραμόρφωσης με την επίδραση των κραματικών προσθηκών και των θερμικών κατεργασιών σε κράμα ορείχαλκου ελεύθερης κατεργασιμότητας με κύρια προσθήκη το πυρίτιο, το οποίο δρα ως στοιχείο αντικατάστασης του μολύβδου, (lead free-free machining brass 'ECO-Brass'). Τα δοκίμια υπέστησαν ψυχρή μονο-αξονική παραμόρφωση μέσω εφελκυσμού (2.5%, 7%, 14%, 17%, 21% και 27%) και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε θερμικές κατεργασίες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 500°C, 540°C, 600°C, για κάθε βαθμό παραμόρφωσης και για σταθερό χρονικό διάστημα 30min. Επιπλέον, έγινε συγκριτική μελέτη δυο μη μολυβδόχων ορειχάλκων με 3%κ.β. και 3.25%κ.β. Si, σε σχέση με κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο αναφορικά με την επίδραση των θερμικών κατεργασιών (στους 500°C, 540°C, 600°C και 640°C για χρονικό διάστημα παραμονής 30min και 3h). Τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν τον πλήρη χαρακτηρισμό του μελετώμενου κράματος από άποψη μικροδομής (μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων - X (EDS)), δομικού χαρακτηρισμού (μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD), τεχνικής EBSD και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM), μηχανικών ιδιοτήτων (μέσω σκληρομετρήσεων Vickers), ικανότητας αντίστασης στη διάβρωση και της ενδεικτικής συμπεριφοράς κατεργασιμότητας μέσω πειραμάτων προσομοίωσης κατεργασιμότητας με τόρνο.

Μέσω της παρούσας μελέτης αναδείχθηκε η σημασία της κατακρήμνισης των φάσεων κ και γ στο μη μολυβδόχο ορείχαλκο με προσθήκες Si, διότι διαπιστώθηκε ότι η αύξηση των τιμών σκληρότητας οφείλεται στον σχηματισμό τους, και την συνακόλουθη συνεισφορά τους με μηχανισμούς σκλήρωσης με κατακρήμνιση. Η κινητική της αντίδρασης μετασχηματισμού

$\alpha + \gamma \rightarrow \kappa$ επιταχύνεται με την αύξηση της πλαστικής παραμόρφωσης. Για σταθερό ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης, η αντίδραση κατακρήμνισης της γ φάσης παρατηρείται να είναι εν εξελίξει στους 500°C και στους 640°C έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση από $\alpha + \gamma$ σε κ , όπου παρατηρήθηκε το μικρότερο κλάσμα όγκου της γ φάσης με ανομοιόμορφη διασπορά σε συνδυασμό με μεγαλύτερο κλάσμα όγκου κ φάσης. Ο μετασχηματισμός φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα περίπου στους 540°C και η ανακρυστάλλωση σε θερμοκρασία ανώτερη των 600°C.

Η αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η παραμονή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της σκληρότητας για κάθε ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης δεδομένης της ελάττωσης της πυκνότητας των διαταραχών και της πάχυνσης των α και γ φάσεων παρόλο που αυξάνει το κλάσμα όγκου της σκληρής κ φάσης το οποίο όμως όπως φαίνεται δεν δρα καταλυτικά στην αύξηση της σκληρότητας του υλικού.

Η αντίσταση στη διάβρωση του πυριτιούχου ορείχαλκου ελαττώνεται σε όξινα περιβάλλοντα, σε αυξανόμενες θερμοκρασίες και υπό την επίδραση αυξανόμενης πλαστικής παραμόρφωσης. Παρόλα αυτά, συγκριτικά με τον μολυβδούχο ορείχαλκο φαίνεται ότι υπερτερεί σε όλες τις συνθήκες περιβάλλοντος που μελετήθηκαν.

Εν κατακλείδι, η μελέτη αυτή ανέδειξε την περιορισμένη δυνατότητα που παρέχουν οι προσθήκες Si σε ορείχαλκους με σκοπό την διατήρηση των χαρακτηριστικών κατεργασιμότητας των ευρέως χρησιμοποιούμενων κοινών τύπων μολυβδούχων ορειχάλκων, σε συνδυασμό με τους μελετηθέντες μετασχηματισμούς φάσεων, οι οποίοι κατέδειξαν την μεγάλη σταθερότητα των πυριτιούχων ορειχάλκων σε θερμικές και θερμομηχανικές κατεργασίες εντός του θερμοκρασιακού εύρους 500°C-650°C.

ABSTRACT

Eco-friendly brasses were investigated during this PhD thesis project as a possible replacement material for 'common free-machining leaded brasses'.

The aim of this study is to determine the effect of phase transformations and the plastic deformation with variable chemical composition and heat treatments for free machining Si bearing brass. Si would act as a replacement for Pb, in traditional lead free-free machining brass, designated as 'ECO-Brass'. Samples were subjected to cold uniaxial tensile deformation (2.5%, 7%, 14%, 17%, 21% and 27%) and then undergone heat treatments at three different temperatures of 500 °C, 540 °C, or 600 °C, for each plastic deformation condition, and for a constant holding time of 30 minutes. In addition, a comparison study of two lead-free brasses with Si additions of 3%wt and 3.25%wt was also carried out. The obtained results were compared to common leaded brass, exposed at similar heat treatment conditions (i.e., 500°C, 540°C, 600°C or 640°C for holding time of 30mins and 3h). The experimental results obtained pertain to the complete microstructure characterization of the studied alloy employing SEM microscopy coupled with EDS X-ray microanalysis) phase characterization (employing XRD, EBSD and TEM electron microscopy), mechanical properties (via Vickers' hardness measurements), corrosion resistance and indicative machinability behavior with the use of lathe machinability simulation experiments.

This study revealed the important role of the precipitation of κ and γ phases on Si bearing lead-free brasses, arising from the higher hardness measurements due to the precipitate phases' forming and their associated effect to precipitation hardening. The $\alpha + \gamma \rightarrow \kappa$ transformation is accelerated by increasing amounts of plastic deformation. For a given amount of plastic deformation, γ phase precipitation is observed to be incomplete at 500°C while at 640°C the transformation from $\alpha + \gamma$ to κ is nearing completion. This observation is supported by the very small volume fraction of γ phase with uneven distribution observed at 640°C, in addition to the higher volume fraction of κ phase. κ phase formation

appears to initiate at approximately 540°C, while recrystallization phenomena at temperatures above 600°C.

The corrosion resistance of silicon bearing brass is reduced in acidic environments, at increasing temperatures and under the influence of increasing plastic deformation. However, compared to leaded brass, it appears to be superior at the environmental conditions studied.

In conclusion, this study highlighted the limited effect of Si additions in lead free brasses in maintaining the machinability characteristics of widely used common leaded brasses. Finally, the studied phase transformations during applied mechanical deformation and heat treatments demonstrated the high stability of silicon bearing brasses within the temperature range of 500°C-650°C.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου Καθηγητή Φούρλαρη Γεώργιο για την υποστήριξη, την συνεργασία, τις συμβουλές του και τη καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στα μέλη της επταμελούς επιτροπής για την τιμή που μου έκαναν με την αποδοχή τους στη πρόσκληση εξέτασης της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Δρ. Τσακίριδη Πέτρο για την πολύτιμη βοήθεια του σε θέματα διάβρωσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, τον ΥΔ Σταύρο Δεληγιάννη για την μεγάλη προθυμία του και βοήθεια σε θέματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, τον Κο Γιάννη Χαρλαμπίτα ΕΤΕΠ του εργαστηρίου μεταλλογνωσίας για τη βοήθεια του στην επίλυση θεμάτων καθημερινότητας και λειτουργικότητας του εργαστηρίου, καθώς και το προσωπικό του εργαστηρίου και όλους τους Υ.Δ. που συνεργάστηκα καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για την παροχή οικονομικής ενίσχυσης (υποτροφία Ε.Λ.Κ.Ε.), με σκοπό την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή ψυχολογική και ηθική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1.:** Η εξέλιξη των Ευρωπαϊκών και Γερμανικών κανονισμών σχετικά με το όριο περιεκτικότητας του Pb στο πόσιμο νερό (μg/l) το διάστημα 1953-2004 [5].
- Εικόνα 1.2.:** Η εξέλιξη των Ευρωπαϊκών κανονισμών σχετικά με το όριο περιεκτικότητας του Pb στο πόσιμο νερό (μg/l) το διάστημα 2003-2013 [87].
- Εικόνα 1.3.:** Διάγραμμα ρυθμού αποδέσμευσης του Pb σε πόσιμο νερό από σωλήνες διαφόρων κραμάτων ορείχαλκων με και χωρίς προσθήκη Pb [6].
- Εικόνα 1.4.:** Η επιδιωκόμενη σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας του Pb στα διάφορα κράματα ορειχάλκου και τα πιθανά κραματικά στοιχεία αντικατάστασής του [5].
- Εικόνα 1.5.:** Διμερές διάγραμμα φάσεων χαλκού και ψευδαργύρου [112].
- Εικόνα 1.6.:** Διμερές διάγραμμα φάσεων χαλκού και ψευδαργύρου με απεικόνιση των θερμοκρασιακών ζωνών [115].
- Εικόνα 1.7.:** Απεικόνιση της διαβρωτικής συμπεριφοράς μέσω της ερμηνείας των διαφόρων περιοχών που προκύπτουν από τη ποτενσιοδυναμική καμπύλη [115].
- Εικόνα 2.1.:** Απεικόνιση τελικού προϊόντος ράβδων ορειχάλκου, έπειτα από διέλαση και ολκή.
- Εικόνα 2.2.:** Προϊόντα που μπορούν να παραχθούν από το κράμα ECO-Brass.
- Εικόνα 2.3.:** Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής διαδικασίας από τη χύτευση μέχρι το τελικό προϊόν μασίφ ράβδων ορειχάλκου [45].
- Εικόνα 3.1.:** Σχεδιάγραμμα των δοκιμίων εφελκυσμού σύμφωνα με το πρότυπο EN 6892-1:2009 (mm).
- Εικόνα 3.2.:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής EBSD [53].
- Εικόνα 4.1.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).
- Εικόνα 4.2.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).
- Εικόνα 4.3.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη). Εμφανής είναι η παρουσία και άλλων φάσεων εκτός της α φάσης.
- Εικόνα 4.4.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).

- Εικόνα 4.5.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).
- Εικόνα 4.6.:** Ταυτοποιημένο φάσμα XRD του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass (κατάσταση ως παρελήφθη).
- Εικόνα 4.7.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τα σημεία της μικροδομής του ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη (τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης), στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη τεχνική EBSD. Απεικονίζονται τα Kikuchi diffraction patterns της α και κ φάσης και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές πληροφορίες που ταυτοποιήθηκαν για την κάθε φάση.
- Εικόνα 4.8.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τα σημεία της μικροδομής του ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη (τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη τεχνική EBSD. Απεικονίζονται τα Kikuchi diffraction patterns της α , κ και γ φάσης και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές πληροφορίες που ταυτοποιήθηκαν για την κάθε φάση.
- Εικόνα 4.9.:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του δείγματος ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη
- Εικόνα 5.1.:** Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος ορείχαλκου με τη μέθοδο του DTA.
- Εικόνα 5.2.:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του 'δείγματος αναφοράς ECO-Brass'.
- Εικόνα 5.3.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τις φάσεις α , κ και γ και τις ενδομεταλλικές ενώσεις Fe₃Si₂ (a) εντός της φάσης γ (σε δοκίμιο ορείχαλκου ECO-Brass που έχει υποστεί 14% παραμόρφωση και ΘΚ στους 600°C-30min) και (b) εντός της φάσης κ (σε δοκίμιο ορείχαλκου ECO-Brass που έχει υποστεί 27% παραμόρφωση και ΘΚ στους 540°C-30min) σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης.
- Εικόνα 5.4.:** (a, b) Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του 'δοκιμίου αναφοράς' ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της διέλασης (έχει υποστεί ΘΚ στους 540°C-30min).
- Εικόνα 5.5.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) (14% παραμόρφωση) είναι εμφανής η α φάση με μορφολογία τύπου Widmanstätten, (b) (27% παραμόρφωση) μαρτενσιτικός μετασχηματισμός της κ φάσης και η παρουσία μικρορωγμών εντός της γ φάσης.

- Εικόνα 5.6.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) με ποσοστό 7%, (b) με 14% και (c) με 27%. Είναι εμφανής η αύξηση της επιμήκυνσης των κόκκων με την αύξηση του ποσοστού παραμόρφωσης.
- Εικόνα 5.7.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) με ποσοστό 7%, (b) με 14%, (c) με 27%.
- Εικόνα 5.8.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 7% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.9.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 7% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.10.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 14% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.11.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 14% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.12.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.13.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.
- Εικόνα 5.14.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% με ΘΚ στους 500°C-30min (a) μικρό κλάσμα όγκου κ & γ φάσης, (b) μεγάλο κλάσμα όγκου κ & γ φάσης και με ποσοστό παραμόρφωσης 14% χωρίς

ΘΚ (c) μικρό κλάσμα όγκου κ & γ φάσης, (d) μεγάλο κλάσμα όγκου κ & γ φάσης.

- Εικόνα 5.15.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού αναφοράς σε σχέση με διαφορετικούς βαθμούς πλαστικής παραμόρφωσης.
- Εικόνα 5.16.:** Συγκριτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης μέχρι των ορισμένων βαθμών παραμόρφωσης και του δείγματος αναφοράς'.
- Εικόνα 5.17.:** Συγκριτικό διάγραμμα των μετρήσεων μακρο-σκληρότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας των ΘΚ, στην κατάσταση αναφοράς, σε κατάσταση ψυχρής παραμόρφωσης και σε ανοπτημένη κατάσταση.
- Εικόνα 5.18.:** Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων με προγενέστερη ψυχρή παραμόρφωση 5%, 15% και 25% και του υλικού αναφοράς'.
- Εικόνα 5.19.:** Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων με προγενέστερη ψυχρή παραμόρφωση 5%, 15% και 25% και θερμική κατεργασία στους 540° C-30min. Παράθεση και του υλικού αναφοράς'.
- Εικόνα 5.20.:** Ψευδοδιμερές διάγραμμα Cu-Si-Zn με 1%Si, με προσομοίωση ενός τμήματος του διαγράμματος με μεγάλη περιεκτικότητα σε Si 3.1% [51, 84, 86].
- Εικόνα 5.21.:** Ψευδοδιμερές διάγραμμα Cu-Si-Zn με 4%Si, στο τμήμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε Si [46].
- Εικόνα 6.1.:** Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος 'Α' Eco-Brass με διάσταση Ø12mm με τη μέθοδο του DTA.
- Εικόνα 6.2.:** Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος 'Β' Eco-Brass με διάσταση Ø16mm με τη μέθοδο του DTA.
- Εικόνα 6.3.:** Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας συναρτήσει με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής για τα υλικά 'Α' και 'Β' Eco-Brass με διάσταση Ø 12mm & Ø16mm. Σύγκριση με κοινό μολυβδόυχο ορείχαλκο Ø12mm.
- Εικόνα 6.4.:** Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας συναρτήσει με το χρόνο παραμονής στους 500°C για τα υλικά 'Α', 'Β' και κοινό μολυβδόυχο ορείχαλκο.
- Εικόνα 6.5.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'Α' διάσταση Ø12mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 30min.
- Εικόνα 6.6.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'Α' διάσταση Ø12mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 3h.
- Εικόνα 6.7.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'Β' διάσταση Ø16mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 30min.
- Εικόνα 6.8.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'Β' διάσταση Ø16mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για

σταθερό χρόνο παραμονής 3h.

- Εικόνα 6.9.:** Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με αργή ταχύτητα σάρωσης του υλικού 'Α' (Ø12mm) και 'Β' (Ø16mm) σε σχέση με το διαφορετικό χρόνο παραμονής για σταθερή θερμοκρασία 500°C.
- Εικόνα 6.10.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ως παρελήφθη κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) 'Α' 12mm και (b) 'Β' 16mm (οι κόκκοι της κ φάσης παρουσιάζουν ένα μικρό ποσοστό παραμόρφωσης).
- Εικόνα 6.11.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν στον 'Α' ορείχαλκο στους 540°C-30min (a) την ένωση FeSi, (b) MnS.
- Εικόνα 6.12.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν την ένωση FeSi στον 'Β' ορείχαλκο (a) στους 540°C-3h, (b) 600°C-30min.
- Εικόνα 6.13.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν στον ορείχαλκο 'Α' (a) τη βελονοειδή μορφολογία της α-φάσης στους 500°C-30min και (b) τις διδυμίες της α-φάσης στους 600°C-30min.
- Εικόνα 6.14.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Α' 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.
- Εικόνα 6.15.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Α' 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.
- Εικόνα 6.16.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Β' 16mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.
- Εικόνα 6.17.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Β' 16mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.
- Εικόνα 6.18.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη γ-φάση (a) 'Α' στους 500°C-3h, (b) 640°C-30min, (c) 640°C-3h, (d) 500°C-24h.
- Εικόνα 6.19.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη γ-φάση (a) 'Β' στους 500°C-3h, (b) 640°C-30min, (c) 640°C-3h, (d) 500°C-24h.
- Εικόνα 6.20.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 'Α' (12mm) στους 500°C για χρονικό διάστημα παραμονής [a] 30min, [b] 3h & [c] 24h.

- Εικόνα 6.21.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 'B' 16mm στους 500°C για χρονικό διάστημα παραμονής [a] 30min, [b] 3h & [c] 24h.
- Εικόνα 6.22.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.
- Εικόνα 6.23.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.
- Εικόνα 6.24.:** Σύγκριση των βασικών κατηγοριών της μορφολογίας των γρεζιών σύμφωνα με το ISO 3685:1993 [89].
- Εικόνα 6.25.:** Μικροσκοπική παρατήρηση γρεζιών των υλικών 'A', 'B' και Pb ορειχάλκων, που προέκυψαν με τη χρήση δυο διαφορετικών τύπων εργαλείων.
- Εικόνα 7.1.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς σε συνάρτηση με διαφορετικά pH.
- Εικόνα 7.2.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH2.
- Εικόνα 7.3.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH6.
- Εικόνα 7.4.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH9.
- Εικόνα 7.5.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών ποσοστών πλαστικής παραμόρφωσης εντός υδατικού διαλύματος με pH2.
- Εικόνα 7.6.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορείχαλκου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συναρτήσει διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία 80°C.
- Εικόνα 7.7.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορείχαλκου σε σχέση με τον ορείχαλκο με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτήσει διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Εικόνα 7.8.:** Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορείχαλκου σε σχέση με τον ορείχαλκο με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτήσει διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία 80°C.
- Εικόνα 7.9.:** Συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης του ορείχαλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτήσει διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- Εικόνα 7.10.:** Συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται σε τρία διαδοχικές περιοχές του ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, εντός υδατικού διαλύματος με pH 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Εικόνα 7.11.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τα στρώματα των προϊόντων διάβρωσης σε pH2 (κάθετη τομή στην επιφάνεια του υλικού αναφοράς).
- Εικόνα 7.12.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει την επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης του υλικού αναφοράς, τα οποία σχηματίστηκαν εντός διαλύματος NaCl με pH12.
- Εικόνα 7.13.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης του υλικού αναφοράς εντός διαλύματος NaCl με pH6.
- Εικόνα 7.14.:** Ηλεκτρονική μικρογραφία στην οποία απεικονίζεται η τοπογραφία της διαβρωμένης επιφάνειας μετά την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης με pH6, (a) οπές λόγω βελονισμού & (b) παρατηρείται έντονη διάβρωση της α-φάσης.
- Εικόνα 8.1.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων οι οποίες απεικονίζουν (a,c) την α φάση και (b,d) τα αντίστοιχα διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης (FCC) στο υλικό ως παρελήφθη.
- Εικόνα 8.2.:** Ηλεκτρονικές μικρογραφίες διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων οι οποίες απεικονίζουν (a) την κ φάση και (b) τα αντίστοιχα διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης (HCP) στο υλικό ως παρελήφθη.
- Εικόνα 8.3.:** (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει δυο συμπληρωματικά σετ επιμηκυμένων ζωνών εντός της α φάσης του δοκιμίου αναφοράς και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a).
- Εικόνα 8.4.:** (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει δυο συμπληρωματικά σετ επιμηκυμένων ζωνών εντός της α φάσης του δοκιμίου αναφοράς σε άλλη περιοχή και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a).
- Εικόνα 8.5.:** (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει μικροδιδυμίες εντός της γ φάσης του ως παρελήφθη δοκιμίου και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a). Χαρακτηριστικά είναι τα διπλά σημεία περίθλασης.
- Εικόνα 8.6.:** (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει μικροδιδυμίες εντός της κ φάσης του ως παρελήφθη δοκιμίου και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a). Χαρακτηριστικά είναι τα διπλά σημεία περίθλασης.
- Εικόνα 9.1.:** Επιπτώσεις της χρήσης Si & Bi σε σχέση με Pb στα κύρια χαρακτηριστικά των κραμάτων ορειχάλκου [87].

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1.1.:** Αναμενόμενες φάσεις σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο [112, 113].
- Πίνακας 2.1.:** Η χημική σύσταση του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass ορείχαλκου (κατάσταση ως παρελήφθη), το πρότυπο σύμφωνα με Wieland και το κράμα UNS C69300 σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM B371, 371M, 124 και το πρότυπο ενός μολυβδούχου ελεύθερης κατεργασιμότητας ορείχαλκου (σε % κ.β.).
- Πίνακας 4.1.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.3.
- Πίνακας 4.2.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.4.
- Πίνακας 4.3.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων και των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.5.
- Πίνακας 4.4.:** Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού στο μελετώμενο υλικό σε κατάσταση ως παρελήφθη και οι ονομαστικές μηχανικές ιδιότητες του δείγματος σύμφωνα με τη Wieland. Οι αντίστοιχες τιμές σύμφωνα με τα πρότυπα της Wieland για drawn temper και για το κράμα UNS C69300.
- Πίνακας 5.1.:** Οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass ορείχαλκου.
- Πίνακας 5.2.:** Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας του δείγματος 'αναφοράς' ECO-Brass ορείχαλκου σχετικά με την επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης.
- Πίνακας 5.3.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των φάσεων και της ενδομεταλλικής ένωσης με EDS (%κ.β. και %ατ), στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 5.3(a).
- Πίνακας 5.4.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των φάσεων και της ενδομεταλλικής ένωσης με EDS (%κ.β. και %ατ), στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 5.3(b).
- Πίνακας 5.5.:** Μετρήσεις μέγρο-σκληρότητας Vickers (98N) του δοκιμίου αναφοράς και των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες.
- Πίνακας 5.6.:** Μετρήσεις μικρο-σκληρότητας Vickers (15g) των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες.
- Πίνακας 5.7.:** Οι μηχανικές ιδιότητες των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία στους 540ο C-30min.
- Πίνακας 6.1.:** Χημική σύσταση (%κ.β.) των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδούχου υλικού και οι προδιαγραφές σύμφωνα με το πρότυπο EN12164 καθώς και οι τιμές αναφοράς του πιστοποιητικού από τον προμηθευτή.

- Πίνακας 6.2.:** Αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδούχου υλικού και οι προδιαγραφές σύμφωνα με το πρότυπο EN12164 καθώς και οι τιμές αναφοράς του πιστοποιητικού από τον προμηθευτή.
- Πίνακας 6.3.:** Σκληρομετρήσεις Vickers (HV1) των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδούχου υλικού.
- Πίνακας 6.4.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών ενώσεων FexSiy με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.11.
- Πίνακας 6.5.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών ενώσεων FexSiy με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.12.
- Πίνακας 6.6.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.18.
- Πίνακας 6.7.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.19.
- Πίνακας 7.1.:** Η τιμή του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης (Ecorr) συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών για συγκεκριμένο pH διαλύματος.
- Πίνακας 7.2.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των προϊόντων διάβρωσης σε pH2 με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.11
- Πίνακας 7.3.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των προϊόντων διάβρωσης με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.13.
- Πίνακας 7.4.:** Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων εντός τοπικής σημειακής διάβρωσης με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.14(β).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Από την παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιεύσεις:

- Σ. Ζορμαλιά, Π. Τσακιρίδης, Γ. Φούρλαρης, «Σχέση μικροδομής - μηχανικών ιδιοτήτων σε κράμα ορείχαλκου φιλικού προς το περιβάλλον», 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών (ΕΜΕ), 20-22 Νοεμβρίου 2013, σελ. 23-28
- Zormalia S., Tsakiridis P. and Fournalis G.: *TEM Study of Microstructure Evolution in Novel Environmentally Friendly Si alloyed Lead-free Brasses*, *Microsc. Microanal.* 22 (Suppl. 3), 1972-1973, 2016.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή - Θεωρητικό Μέρος - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1. Εισαγωγή

1.2. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων σε κράματα ορειχάλκου

1.3. Διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος Cu-Zn και η ανάπτυξη μικροδομής σε κράματα ορειχάλκου

1.4. Κράματα ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb

1.5. Μελέτη Κατεργασιμότητας

1.6. Φαινόμενο Διάβρωσης

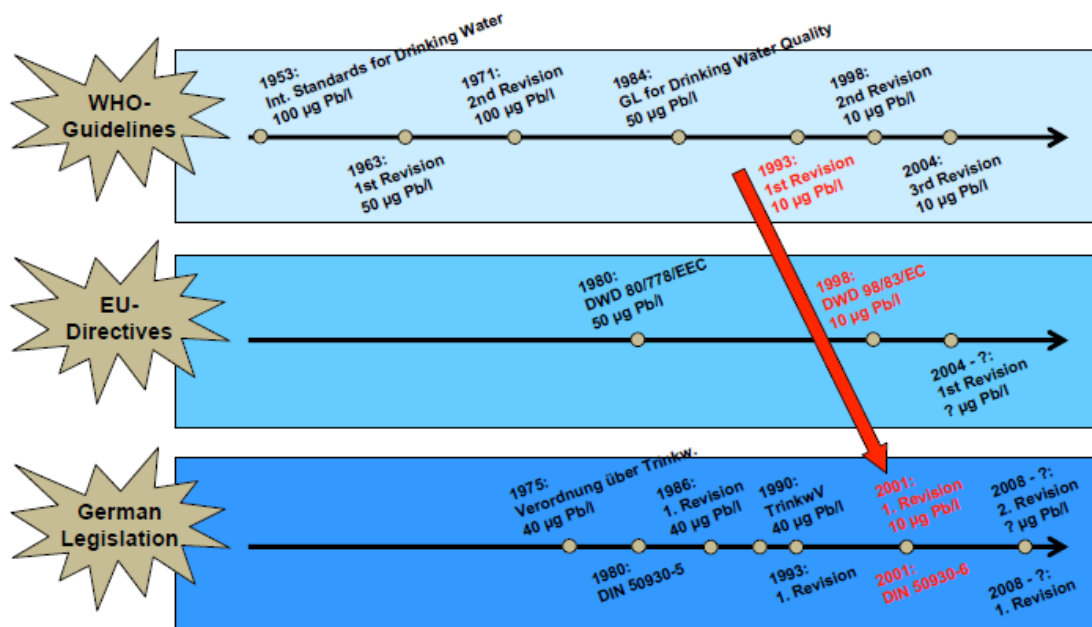
1.1. Εισαγωγή

Τα κράματα ορείχαλκου χρησιμοποιούνται ευρέως σε πάρα πολλές εφαρμογές, όπως σε πλαίσια, ακροδέκτες και άλλα ηλεκτρονικά στοιχεία, σε σωλήνες, βαλβίδες, συνδέσμους και εξαρτήματα του δικτύου παροχής πόσιμου νερού κ.α.. Αυτό οφείλεται στην εξαιρετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητά τους, στην αξιοσημείωτη αντίσταση στη διάβρωση, στην ευκολία κατεργασίας τους και στην αρκετά καλή αντοχή και αντίσταση στην κόπωση [1]. Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη υψηλής αντοχής και υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας ορείχαλκων είναι επιτακτική, ώστε να πληρούν τις νέες απαιτήσεις της ηλεκτρονικής βιομηχανίας, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροναυπηγικής κ.α. Από την άλλη πλευρά, οι σταδιακά αυστηρότεροι κανονισμοί σε Ευρώπη, Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, Καναδά, Ιαπωνία κ.α., που αφορούν τα επιτρεπτά επίπεδα περιεκτικότητας σε μόλυβδο στα προϊόντα, σύμφωνα με μελέτες εκχύλισης του μολύβδου στο πόσιμο νερό, δίνουν το έναυσμα για την ανάπτυξη μη μολυβδούχων ορείχαλκων [2-6]. Αναλυτικότερα, στην ακόλουθη εικόνα (*Εικόνα 1.1*) υποδεικνύονται οι Ευρωπαϊκές και οι Γερμανικές οδηγίες, νομοθεσίες, κανονισμοί και αναθεωρήσεις για την συνεχόμενη μείωση των ορίων επιτρεπόμενης περιεκτικότητας μολύβδου στο πόσιμο νερό, από το 1953 έως το 2004 [5]. Επιπλέον, παρατίθεται η *Εικόνα 1.2*, η οποία απεικονίζει τη μεταβολή των επιτρεπόμενων ορίων μολύβδου από το 2003 έως τον Δεκέμβριο του 2014 σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό.

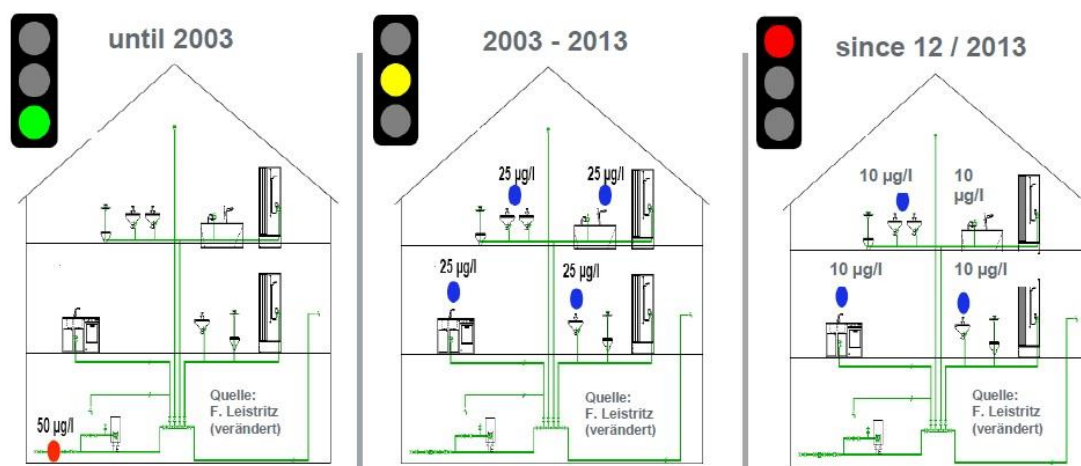
Η βασική διαφορά μεταξύ των ευρωπαϊκών και αμερικανικών κανονισμών είναι στο όριο επιτρεπόμενης περιεκτικότητας σε Pb [87]. Ο ευρωπαϊκός κανονισμός προδιαγράφει το ανώτερο όριο μέσης περιεκτικότητας σε Pb μέχρι 2.2%κ.β. του 10% της συνολικής επιφάνειας που έρχεται σε άμεση επαφή με το νερό, εφόσον το υλικό συμμορφώνεται με τα επιτρεπόμενα όρια διάχυσης στο νερό μέχρι 10mg/L το οποίο τέθηκε σε ισχύ από το Δεκέμβριο του 2013 (DWD 98/83/EC). Αντιθέτως, ο αμερικάνικος κανονισμός SDWA (Safe Drinking Water Act) επιτρέπει μέχρι 0.25%κ.β. μέση περιεκτικότητα σε Pb, το οποίο έχει θεσπιστεί από τις αρχές του 2014

από την Αμερικανική Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA). Αυτό το κράμα αποκαλείται μη μολυβδούχος ορείχαλκος (lead-free brass).

From the WHO to European Regulation and MS-Legislation



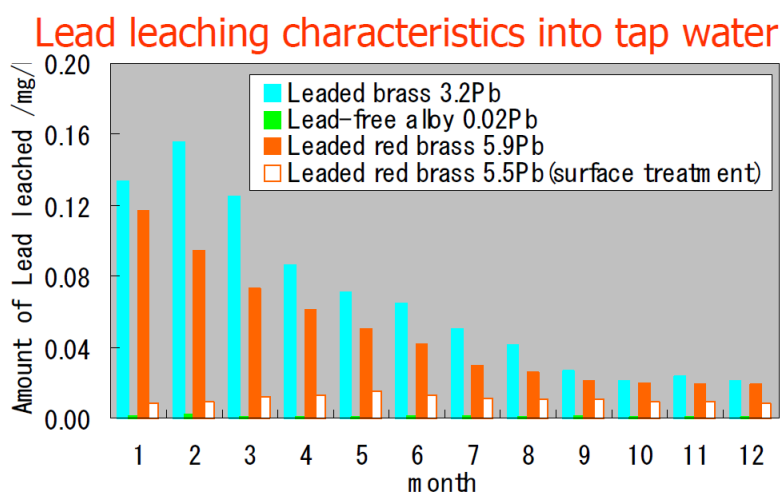
Εικόνα 1.1: Η εξέλιξη των Ευρωπαϊκών και Γερμανικών κανονισμών σχετικά με το όριο περιεκτικότητας του Pb στο πόσιμο νερό (µg/l) το διάστημα 1953-2004 [5].



Εικόνα 1.2: Η εξέλιξη των Ευρωπαϊκών κανονισμών σχετικά με το όριο περιεκτικότητας του Pb στο πόσιμο νερό (µg/l) το διάστημα 2003-2013 [87].

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η έκθεση του ανθρώπου σε χαμηλά ποσοστά μολύβδου, για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να έχει ανεπιθύμητες επιδράσεις. Τα υψηλά επίπεδα μολύβδου στο σώμα, προκαλούν βλάβες σε νεφρά, συκώτι, αίμα, δερματίτιδες - αλλεργίες, βλάβη σε πνεύμονες -

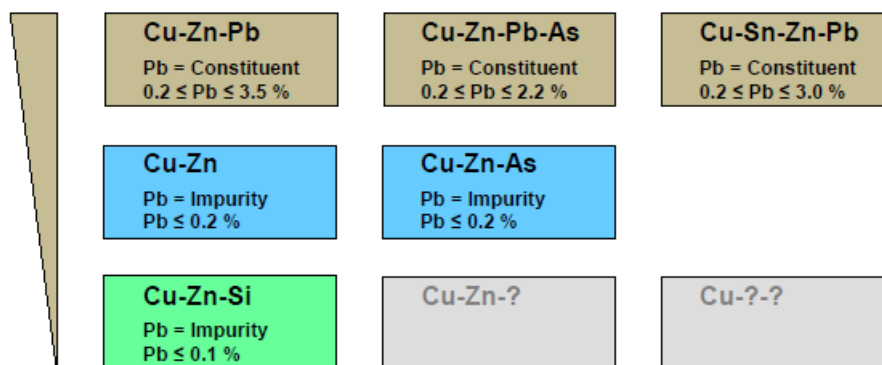
μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα, πνευματική καθυστέρηση, σπασμούς, απώλεια συνείδησης, κώμα, ακόμα και θάνατο. Συνεχείς μελέτες δείχνουν, ότι ο μόλυβδος που απορροφάται από άτομα μικρής ηλικίας, μπορεί να προκαλέσει μόνιμες αναπηρίες μάθησης και υπερδραστήρια συμπεριφορά [111]. Επιπλέον, το περιβάλλον μπορεί να προσβληθεί έμμεσα από το πόσιμο νερό λόγω του μολύβδου που υπάρχει στις σωληνώσεις, αφού με την απελευθέρωσή του στο περιβάλλον δημιουργούνται επιβλαβείς ενώσεις. Ο ρυθμός αποδέσμευσης του Pb στο πόσιμο νερό εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε μόλυβδο του κράματος και επηρεάζεται από την αντίσταση σε διάβρωση του υλικού (Εικόνα 1.3). Ο ρυθμός αποδέσμευσης αυξάνεται στο διπλάσιο ή πενταπλάσιο σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [4, 6]. Σύμφωνα με μελέτη [55], ο ρυθμός αποδέσμευσης του χαλκού και του ψευδαργύρου από τα καθαρά μέταλλα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του ρυθμού αποδέσμευσης των μεμονωμένων συστατικών από κράμα ορειχάλκου (π.χ. 20%κ.β. Zn).



Εικόνα 1.3: Διάγραμμα ρυθμού αποδέσμευσης του Pb σε πόσιμο νερό από σωλήνες διαφόρων κραμάτων ορειχάλκων με και χωρίς προσθήκη Pb [6].

Προβλήματα δημιουργούνται και από την σκόνη που προκύπτει κατά την διάρκεια της κατεργασιμότητας και της χύτευσης και από την απόθεση της χυτηριακής ιλύος, η οποία περιέχει ποσότητα μολύβδου. Σαν αποτέλεσμα αυτών των ερευνών, οι διάφορες κρατικές υπηρεσίες και βιομηχανίες ξεκίνησαν έναν αγώνα με σκοπό την μείωση του μόλυβδου στον ορειχάλκο, ώστε να ελαττώσουν τις επιδράσεις του στον άνθρωπο και στο περιβάλλον (Εικόνα 1.4). Οι προσπάθειες αυτές οδηγούν στην ανάπτυξη

ενός νέου προϊόντος, το οποίο θα είναι φιλικό προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον και παράλληλα θα διατηρήσει τις καλές ιδιότητες του μολυβδούχου ορείχαλκου. Επομένως, θα πρέπει να **ελαττωθεί ή να αντικατασταθεί πλήρως ο περιεχόμενος μόλυβδος στο ελεύθερης κατεργασιμότητας κράμα μολυβδούχου ορείχαλκου (free machining leaded brasses)** (Εικόνα 1.4), από κάποιο άλλο κραματικό στοιχείο ή από συνδυασμό κραματικών στοιχείων, που να αποδίδουν τις ίδιες και καλύτερες ιδιότητες με αυτές που κατείχε ο μολυβδούχος ορείχαλκος. Το νέο μη μολυβδούχο, ελεύθερης κατεργασιμότητας κράμα ορείχαλκου (free-machining, unleaded or lead-free or low lead brass) θα πρέπει να διατηρήσει στο ίδιο επίπεδο ή και να βελτιώσει τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του προηγούμενου κράματος (ελεύθερης κατεργασιμότητας μολυβδούχος ορείχαλκος) και κυρίως την κατεργασιμότητα και την χυτευσιμότητα, αλλά να ανταπεξέρχεται ικανοποιητικά και σε όξινα και διαβρωτικά περιβάλλοντα.



Εικόνα 1.4: Η επιδιωκόμενη σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας του Pb στα διάφορα κράματα ορείχαλκου και τα πιθανά κραματικά στοιχεία αντικατάστασής του [5].

Η εξαιρετική κατεργασιμότητα, που χαρακτηρίζει τον μολυβδούχο ορείχαλκο, σε εργαλειομηχανές (τόρνους, φρέζες κλπ), οφείλεται στην παρουσία του μολύβδου (σε ποσοστό 2,0-3,5%κ.β.) ως αδιάλυτη μαλακή δεύτερη φάση, λεπτομερώς διεσπαρμένη μέσα στη μικροδομή του υλικού. Ο τύπος αυτός του ορείχαλκου (Free-Cutting Brass) αποτελεί υποκατηγορία των κατεργάσιμων ορειχάλκων (machinable brasses) και χαρακτηρίζεται από την ευκολία κοπής μικρού μεγέθους αποβλήτων, σχεδόν αμέσως μόλις σχηματιστούν κατά τη διαδικασία της

κατεργασιμότητας [56, 10]. Ο κύριος μηχανισμός λειτουργίας του μολύβδου έγκειται στο γεγονός ότι, επειδή παραμένει αδιάλυτος μέσα στο στερεό διάλυμα σχηματίζονται σφαιρικά σωματίδια μολύβδου κατά τη στερεοποίηση, στα όρια των κόκκων των φάσεων με αποτέλεσμα να δρουν ως θραυστήρες αποβλήτων (chip breakers) μηχανουργικής κατεργασίας. Τα σωματίδια λειτουργούν επιπλέον και ως λιπαντικό μέσο με συνέπεια να ελαττώνεται η φθορά του κοπτικού και να παρέχεται εξαιρετική τελική επιφάνεια προϊόντος και η δυνατότητα κατεργασιμότητας με υψηλή ταχύτητα [7, 8, 9, 10]. Στην οπτική μικροσκοπία γίνονται ορατά ως μαύρα στίγματα και ως λευκά στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μέσω της μικροσκοπίας οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πάρα πολλές μελέτες σχετικά με την ανάπτυξη νέων κραμάτων μη μολυβδούχων ορειχάλκων με αντικατάσταση του Pb με διάφορα στοιχεία όπως *Bi, Ti, Sb, Si, Ce, Mg, Te, γραφίτη, αλλά και με συνδυασμό τους*. Η παραγωγή τους έχει πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές χύτευσης και θερμομηχανικής διαδικασίας, παρόλο που μειονεκτούν στις υψηλές τιμές, στις πολυσύνθετες τεχνικές και στην χαμηλότερη κατεργασιμότητα. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η περίπτωση αντικατάστασης με Si σε μη μολυβδούχο ορείχαλκο.

1.2. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων σε κράματα ορειχάλκου

Στον ορείχαλκο μπορούν να προστεθούν διάφορα κραματικά στοιχεία και το κάθε ένα από αυτά, δίνει τις ανάλογες ιδιότητες και τα διάφορα κράματα ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο. Με τα διάφορα κραματικά στοιχεία επιτυγχάνεται:

- Βελτίωση της κατεργασιμότητας,
- Βελτίωση της αντοχής θραύσης και της αντοχής στην φθορά,
- Βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση,
- και τέλος, βελτιώνονται άλλες ειδικότερες ιδιότητες.

Τα κύρια κραματικά στοιχεία είναι τα ακόλουθα:

1.2.1 Πυρίτιο

Το πυρίτιο βελτιώνει την ικανότητα της «ελεύθερης κοπής» του ορείχαλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο με το σχηματισμό της γ φάσης (και σε ορισμένες περιπτώσεις της κ φάσης). Σε ποσοστό κάτω από 2%κ.β. δεν μπορεί να σχηματίσει επαρκές ποσοστό γ φάσης, το οποίο θα παρέχει ικανοποιητική κατεργασιμότητα. Με αύξηση πάνω από 2%κ.β. η κατεργασιμότητα βελτιώνεται και με προσθήκη πάνω από 4%κ.β. η κατεργασιμότητα δεν βελτιώνεται πλέον με αναλογικό τρόπο. Η προσθήκη πυριτίου στο εύρος των 3-4%κ.β. έχει την ικανότητα να αυξήσει επιπλέον, την ευχυτότητα, την αντοχή, την αντίσταση στην φθορά, στην ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (S.C.C.) και στην αντίσταση στην διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, βελτιώνει ως ένα βαθμό την ολκιμότητα και την αντίσταση στην αποψευδαργύρωση. Πρόβλημα αποτελεί το χαμηλό σημείο τήξης, το χαμηλό ειδικό βάρος του πυριτίου, καθώς και ότι είναι επιρρεπές στην οξειδωση. Εάν το πυρίτιο προστεθεί ως συστατικό μόνο του στο στάδιο της τήξης, θα έχει σαν αποτέλεσμα να επιπλέει πάνω στο τηγμένο μέταλλο και στην συνέχεια να οξειδωθεί, προκαλώντας επιπτώσεις στην παραγωγή κραμάτων χαλκού με αυξημένη περιεκτικότητα σε πυρίτιο. Για το λόγο αυτό συνήθως προστίθεται ως κράμα Cu-Si. Η προσθήκη του πυριτίου σταθεροποιεί τη ψαθυρή και ανεπιθύμητη β φάση [51].

1.2.2. Κασσίτερος

Ο κασσίτερος δρα παρόμοια με το πυρίτιο. Η προσθήκη του στο κράμα Cu-Zn θα έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό της γ φάσης και την βελτίωση της κατεργασιμότητας. Ο σχηματισμός της γ φάσης δεν πραγματοποιείται με προσθήκες κάτω από 1%κ.β. και αν υπερβεί το ποσοστό των 3,5%κ.β. η ολκιμότητα θα ελαττωθεί. Προσθήκες μεγαλύτερες από 0,3%κ.β. προκαλούν ανομοιομορφη διασπορά της γ φάσης, μέσω της οποίας βελτιώνεται η κατεργασιμότητα. Ο κασσίτερος παίζει επιπλέον, πολύ σημαντικό ρόλο στους ορείχαλκους, γιατί αυξάνει την αντίσταση κατά της

διάβρωσης (αποψευδαργύρωση και αντίσταση στην ηλεκτρολυτική διάβρωση) καθώς και την ικανότητά του να σφυρηλατηθεί.

1.2.3. Βισμούθιο, Τελλούριο και Σελήνιο

Το βισμούθιο, το τελλούριο και το σελήνιο, όπως ο μόλυβδος, δεν σχηματίζουν στερεό διάλυμα εντός της μήτρας, αλλά διασπείρονται σε λεπτομερή και σφαιροειδή μορφή, η οποία βελτιώνει την κατεργασιμότητα με διαφορετικό μηχανισμό από αυτόν του πυριτίου. Τα στοιχεία αυτά έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην κατεργασιμότητα του κράματος του ορείχαλκου όταν συνδυάζονται με προσθήκη πυριτίου, και σε ποσοστά πάνω από 0,02%κ.β. Η προσθήκη αυτών των στοιχείων σε ποσοστό πάνω από 0,4%κ.β. επιδεινώνουν την κατεργασιμότητα εν θερμώ και εν ψυχρώ, καθώς έχουν και υψηλό κόστος. Βαριά μέταλλα, όπως το βισμούθιο θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα παρόμοια με του μολύβδου. Όμως, η προσθήκη τους σε τόσο μικρές περιεκτικότητες (<0,4%κ.β.) μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει αμελητέες επιπτώσεις. Το βισμούθιο και το τελλούριο μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα ψαθυροποίησης, όταν προστεθούν σε μη ελεγχόμενα ποσοστά [56].

1.2.4. Φώσφορος, Αντιμόνιο και Αρσενικό

Η προσθήκη ενός πολύ μικρού ποσοστού φωσφόρου περίπου 0,02% κ.β. μπορεί να έχει θετικές επιδράσεις, σε συνδυασμό με την προσθήκη πυριτίου. Εάν προσθέσουμε ποσοστό άνω του 0,25% παύει πλέον να έχει θετικά αποτελέσματα, αφού μειώνει την ικανότητα του ορείχαλκου για διέλαση και την ικανότητα του για θερμή σφυρηλασία. Προσφέρει βελτιώσεις στην κατεργασιμότητα του, στην ικανότητα να σφυρηλατηθεί και παράλληλα του αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση και στην ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (S.C.C.), παρόλο που έχει χαμηλό ποσοστό ψευδαργύρου 21%, ενώ βελτιώνει και τη μηχανική αντοχή. Επειδή, ο φώσφορος διαλύεται στη γ φάση ομοιόμορφα, βοηθά στην εκλέπτυνση των κόκκων της α φάσης εντός της μήτρας.

Όπως ο φώσφορος, έτσι και το αντιμόνιο και το αρσενικό σε περιεκτικότητες 0,02% κ.β. βελτιώνουν την αντίσταση του ορείχαλκου στην αποψευδαργύρωση, ενώ του προσφέρουν και άλλες θετικές

επιδράσεις. Αν η περιεκτικότητά τους, είναι πάνω από 0,15% κ.β. παύουν να επιφέρουν θετικά αποτελέσματα. Το αρσενικό ευνοεί την ανάπτυξη της β φάσης.

1.2.5. Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο προωθεί τον σχηματισμό της γ φάσης, ενώ αυξάνει την σκληρότητα του κράματος, την αντοχή του στον εφελκυσμό, την αντοχή του στην φθορά και την αντίσταση στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η περιεκτικότητα του αλουμινίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 1% κ.β., ώστε να βελτιωθεί η κατεργασιμότητα του υλικού. Η συνδυασμένη προσθήκη μικρών ποσοτήτων Al και Si μετακινούν την περιτηκτική αντίδραση ($L + \alpha \text{ (fcc)} \rightarrow \beta \text{ (bcc)}$) προς χαμηλότερες περιεκτικότητες Zn και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το Al και το Si διαφορίζονται στη β φάση και συνεπώς, προωθούν την πρωτογενή κατακρήμνιση της β φάσης [51].

1.2.6. Χρώμιο και Τιτάνιο

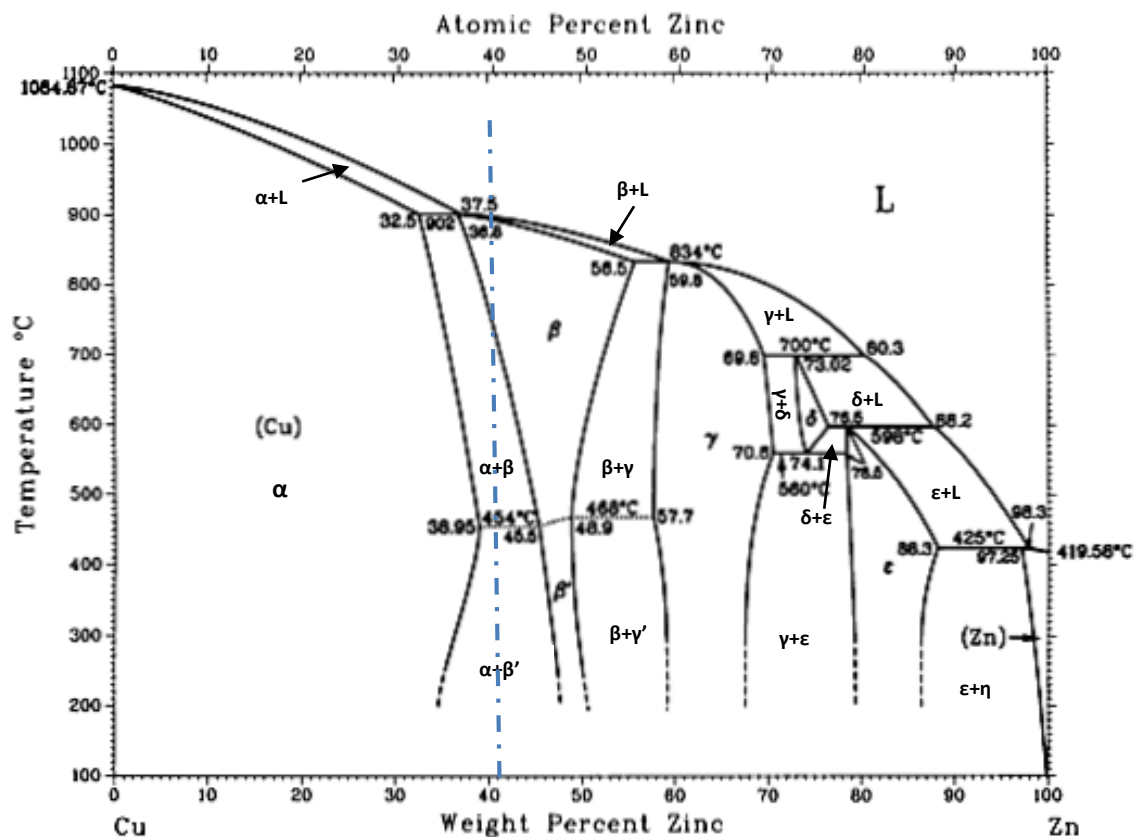
Το χρώμιο και το τιτάνιο προστίθενται με σκοπό να βελτιώσουν την αντίσταση του ορείχαλκου στην οξειδωση που συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η αλληλεπίδραση με το αλουμίνιο (εάν υπάρχει στο κράμα) προσφέρει ακόμα καλύτερο αποτέλεσμα. Αυτές οι επιδράσεις, παρουσιάζονται μόνο όταν οι περιεκτικότητες των δύο στοιχείων είναι περίπου 0,02% κ.β., ενώ το ίδιο ποσοστό ισχύει και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ξεχωριστά.

1.2.7. Σίδηρος, Βόριο και Κοβάλτιο

Ο σίδηρος, το βόριο και το κοβάλτιο είναι απαραίτητα στοιχεία, αφού έχουν την ικανότητα να εκλεπτύνουν το μέγεθος των κόκκων του υλικού στην α φάση [51]. Ο σίδηρος αυξάνει την αντίσταση στην αποψευδαργύρωση των α και β φάσεων. Η περιεκτικότητά τους δεν πρέπει να ξεπερνά το ποσοστό των 0,3%κ.β., διότι δημιουργούν μεγάλα κατακρημνίσματα, τα οποία προκαλούν προβλήματα κατά την ψυχρή παραμόρφωση.

1.3. Διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος Cu-Zn και η ανάπτυξη μικροδομής σε κράματα ορειχάλκου

Το διμερές διάγραμμα φάσεων μας απεικονίζει τις αναμενόμενες φάσεις του ορειχάλκου ανάλογα με τα ποσοστά των συστατικών του. Στους 902°C πραγματοποιείται η περιτηκτική αντίδραση $L + \alpha \rightarrow \beta$. Η διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζει το μετασχηματισμό των φάσεων κατά την απόψυξη από τους 1200°C, για κράμα με περιεκτικότητα σε Zn 42%κ.β. (Εικόνα 1.5). Τα περισσότερα ειδικά κράματα ορειχάλκου έχουν περιεκτικότητα υψηλότερη από το περιτηκτικό σημείο (38% σε Zn) και επομένως λαμβάνει χώρα η περιτηκτική αντίδραση κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται, στερεοποιείται αρχικά η β φάση και στη συνέχεια μετασχηματίζεται μερικώς σε α φάση. Η τελική μικροδομή χύτευσης αποτελείται από α φάση με ομοιόμορφη διασπορά β φάσης [114].



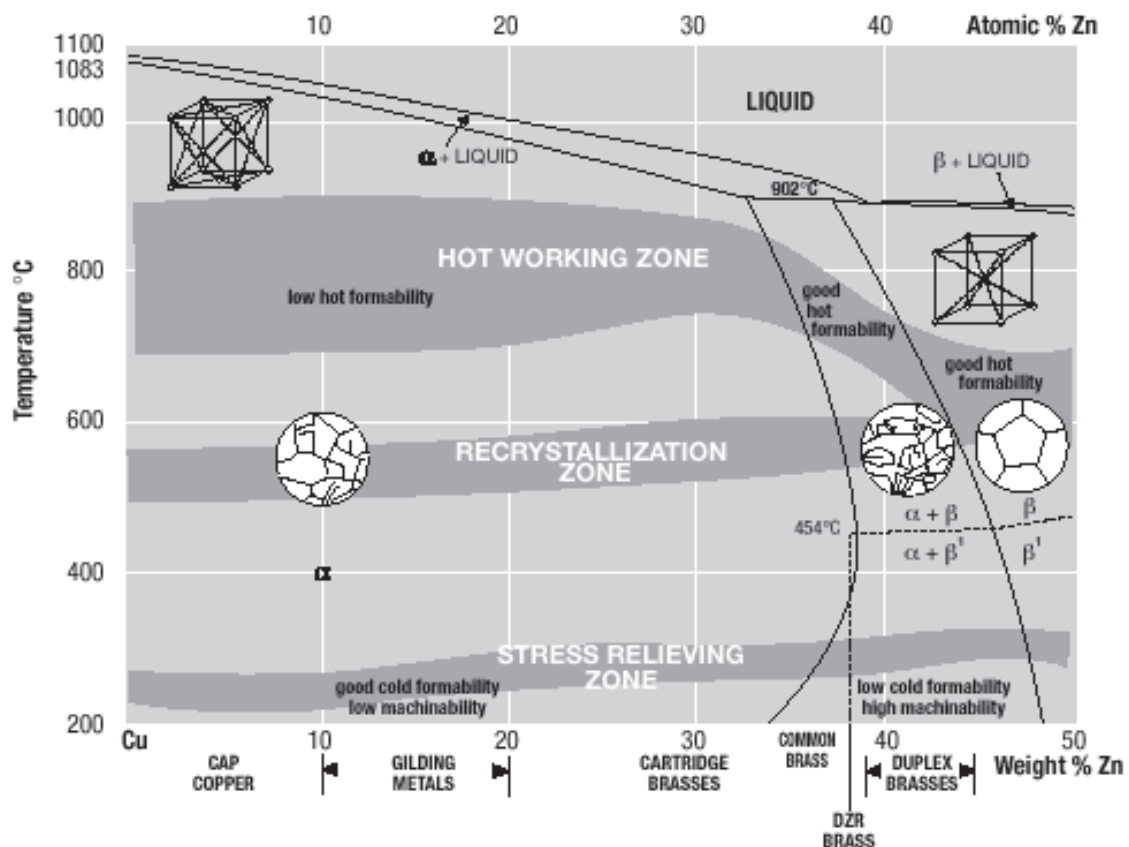
Εικόνα 1.5: Διμερές διάγραμμα φάσεων χαλκού και ψευδαργύρου [112].

Ο ακόλουθος πίνακας (Πίνακας 1.1) παρουσιάζει τις αναμενόμενες φάσεις σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Zn%κ.β., σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων (Εικόνα 1.5) [112].

Πίνακας 1.1: Αναμενόμενες φάσεις σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο [112, 113].

Φάση	Περιεκτικότητα σε Zn [%κ.β.]	Κρυσταλλική Δομή	Pearson Symbol	Space Group
α ή Cu	0-38,95	Στερεό διάλυμα Cu – fcc (A1)	cF4	Fm ⁻ 3m
β	36,8-56,5	Στερεό διάλυμα Cu – bcc (A2)	cI2	Im ⁻ 3m
β'	45,5-50,7	Στερεό διάλυμα Cu – ord bcc (B2)	cP2	Pm ⁻ 3m
γ	57,7-70,6	Cu ₅ Zn ₈ – bcc (D8 ₂)	cI52	I ⁻ 43m
δ	73,02-76,5	hcp (L'3)	hP3	P ⁻ 6
ε	78,5-88,3	Στερεό διάλυμα Zn – hcp (A3)	hP2	P6 ₃ /mmc
η ή (Zn)	97,25-100	Στερεό διάλυμα Zn – hcp (A3)	hP2	P6 ₃ /mmc

Στην Εικόνα 1.6 διακρίνονται η θερμοκρασιακή ζώνη κατεργασίας εν θερμώ, η ζώνη ανακρυστάλλωσης και η ζώνη αποτατικής ανόπτησης (κατεργασίας εν ψυχρώ), σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Zn (%κ.β.).



Εικόνα 1.6: Διμερές διάγραμμα φάσεων χαλκού και ψευδαργύρου με απεικόνιση των θερμοκρασιακών ζωνών [115].

Σύμφωνα με μελέτη [57], η β φάση μπορεί να μετασχηματιστεί μαρτενσιτικά σε κράματα ορειχάλκου με την παρουσία ενός τρίτου κραματικού στοιχείου. Η τάση για την πραγματοποίηση μαρτενσιτικού μετασχηματισμού αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας του κραματικού στοιχείου.

Τα μολυβδούχα κράματα ορειχάλκου, κατά την διάρκεια της στερεοποίησης σχηματίζουν τήγμα πλούσιο σε μόλυβδο, ακόμα και τα κράματα που έχουν πολύ μικρή προσθήκη σε Pb, σύμφωνα με την μελέτη του Steen et al. [58] και από παρατηρήσεις που έγιναν με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Μικρές προσθήκες πυριτίου μετατοπίζουν την περιτηκτική αντίδραση $L + \alpha \rightarrow \beta$ προς χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Zn και προς υψηλότερες θερμοκρασίες (Εικόνα 1.5). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας του Borggren et al. [51] μερικά από τα ειδικά κράματα ορειχάλκου περιέχουν επιπλέον και μικρές ποσότητες Fe, οι οποίες σχηματίζουν ενώσεις Fe-Si, που σαν συνέπεια έχουν την κατανάλωση μέρους του Si, κατά τη

στερεοποίηση. Η ελάττωση της περιεκτικότητας του Si στο τήγμα έχει σαν αποτέλεσμα η περιτηκτική αντίδραση να μην μετατοπίζεται όσο αναμενόταν υπολογιστικά. Μεγάλες προσθήκες Si σταθεροποιούν την εύθραυστη γ φάση.

Αν και η παρουσία δευτερογενών φάσεων σκληρών σωματιδίων προκαλεί μείωση στη τάση διάτμησης κατά τη θραύση και θα αναμενόταν να βοηθά τη κατεργασιμότητα, παρόλα αυτά προκαλούν αδικαιολόγητη φθορά στο κοπτικό εργαλείο [13]. Στους ορείχαλκους, τα σωματίδια πλούσια σε σίδηρο που περιέχουν πυρίτιο, μεγέθους μέχρι και 1μm προκαλούν ιδιαίτερο προβληματισμό, καθώς και τα δυο στοιχεία αναμένονται ως ακαθαρσίες εντός των κραμάτων χαλκού. Το Si ελαττώνει τη διαλυτότητα του Fe στο Cu, επομένως οι συνθήκες οι οποίες προκαλούν την κατακρήμνιση αυτών των σωματιδίων από το διάλυμα εξαρτώνται από τις περιεκτικότητες σε Fe και Si. Σε στατική χύτευση, τα σιδηρούχα σωματίδια κατακρημνίζονται σε περιεκτικότητες 0,15%κ.β.Fe και 0,002%κ.β.Si. Σε ημι-συνεχή χύτευση, οι γρηγορότεροι ρυθμοί απόψυξης αναστέλλουν την κατακρήμνιση των σωματιδίων από το διάλυμα με περιεκτικότητα μέχρι και 0,4%κ.β.Fe. Όσο ο Fe βρίσκεται εντός του στερεού διαλύματος, δεν προκαλεί καταστρεπτικές επιπτώσεις στη διάρκεια ζωής του εργαλείου [13].

1.4. Κράματα ορείχαλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb

1.4.1 Κράματα ορείχαλκου με κύρια προσθήκη Bi

1.4.1.1. Κράματα Διαμόρφωσης με Bi (wrought alloys)

Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την ανάπτυξη και τις ιδιότητες του κράματος ορείχαλκου ελεύθερης κοπής με κύριο στοιχείο αντικατάστασης το βισμούθιο. Το Bi φαίνεται να είναι ένα πολύ πιθανό υποψήφιο στοιχείο αντικατάστασης του μολύβδου στα μελετώμενα κράματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι βρίσκεται δίπλα στο Pb στον περιοδικό πίνακα και έχουν παρόμοιες ιδιότητες, όπως χαμηλό σημείο τήξης και εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα στο χαλκό [11]. Οι μεταλλουργικές μελέτες και οι ελάχιστες παραγωγικές δοκιμές έχουν δείξει

υποσχόμενα αποτελέσματα, αλλά οι αμφιβολίες σχετικά με τη διαθεσιμότητα του Bi και την τοξικότητά του παραμένουν [7].

Οι Schlabach και Plewes [7] μελέτησαν τη παγκόσμια διαθεσιμότητα των κοιτασμάτων, τη παραγωγή βισμούθιου και εκτίμησαν τη μελλοντική ζήτηση σε συσχέτιση με την υπάρχουσα παραγωγή μολυβδούχων ορειχάλκων. Επιπλέον, πραγματοποίησαν μια ανασκόπηση των μελετών και των ιατρικών χρήσεων του Bi που αποδεικνύουν ότι ο συνδυασμός του με άλλες προσθήκες εντός του ορείχαλκου δεν προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον.

Ενώ το Bi προσφέρει εξίσου καλά αποτελέσματα με τον μολυβδόχο ορείχαλκο, όσον αφορά την κατεργασιμότητα [8, 12, 59], είναι επίσης γνωστό ότι προκαλεί ψαθυροποίηση όταν προστίθεται μόνο του ακόμα και σε τόσο μικρές ποσότητες όσο της τάξης των 0,001%κ.β. [13]. Αλλά και ιδιαίτερα, όταν προστίθεται σε υψηλότερα επίπεδα περιεκτικότητας για καλή κατεργασιμότητα, εξαιτίας της τάσης του να σχηματίζει ένα λεπτό φιλμ κατά μήκος των ορίων των κόκκων του ορείχαλκου κατά τη στερεοποίηση [8, 9, 14, 15]. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στη μεγάλη διαφορά της επιφανειακής τάσης μεταξύ του Cu και του Bi [8, 16, 17]. Η θερμή έλαση του κράματος Cu-Zn-Bi θεωρείται πρακτικά αδύνατη για θερμοκρασίες πάνω από 271°C, η οποία αποτελεί τη θερμοκρασία τήξης του Bi, αφού προκαλείται περικρυσταλλική ρωγμάτωση εξαιτίας της τήξης του φιλμ. Επιπλέον, σε αυτού του είδους την αστοχία συμβάλλει και η ρομβοεδρική δομή του Bi, που το κάνει ψαθυρό και η παρουσία του στα όρια των κόκκων οδηγεί σε περικρυσταλλική θραύση [13]. Επομένως, η διεδρη γωνία μεταξύ του τηγμένου εγκλείσματος και του χαλκού θα πρέπει να αυξηθεί σε μια τιμή μεγαλύτερη από 60°, ώστε να αποτραπεί ο σχηματισμός αυτού του περικρυσταλλικού φιλμ. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση της επιφανειακής τάσης του χαλκού μέσω της προσθήκης ενός κραματικού στοιχείου που θα είναι διαλυτό στο Cu, αλλά όχι στο Bi. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει, ότι το πρόβλημα της ψαθυροποίησης του κράματος Cu-Zn-Bi μπορεί να ξεπεραστεί με ελεγχόμενες προσθήκες ενός τρίτου κραματικού στοιχείου κυρίως φωσφόρου, ινδίου ή κασσιτέρου, το οποίο διατηρεί όλες τις άλλες επιθυμητές ιδιότητες [8, 60]. Η προσθήκη

οποιοδήποτε από αυτά τα στοιχεία σε ποσοστό πάνω από ένα κρίσιμο σημείο αναστέλλει το διαφορισμό του βισμούθιου στα όρια των κόκκων. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι, ενώ ένα κράμα ορείχαλκου με περιεκτικότητα 1%κ.β. Bi παρουσίασε εκτεταμένες ρωγματώσεις μετά από ένα πάσσο ψυχρής έλασης με 10% μείωση πάχους, το ίδιο κράμα με προσθήκη 0,15%κ.β. P μπορεί να ελαθεί ψυχρά έως 60-70% χωρίς καμία ένδειξη ρωγμάτωσης [8]. Καθώς, και σε κράμα ορείχαλκου με προσθήκες 1% Bi και 0,5% In (κ.β.), οι μετρήσεις κατανάλωσης ενέργειας σε δοκιμές διάτρησης έδειξαν ότι η κατεργασιμότητά του είναι συγκρίσιμη με αυτή που κατέχει ο μολυβδούχος ελεύθερης κοπής ορείχαλκος [13].

Οι Younghwan J. et al. [9] διερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης ενός μείγματος στοιχείων Ce, La, Nd κ.α., αναφερόμενο ως Misch (Ms) metal, στη μείωση του σχηματισμού του προαναφερθέντος στρώματος βισμούθιου και κατά επέκταση στην ολκιμότητα του κράματος σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού στο κράμα Cu-Zn-Bi με ποσοστό 0,1%κ.β. και 0,3%κ.β. Ms metal, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλή θερμοκρασία (300oC), με σκοπό την αξιολόγηση της ικανότητας θερμής έλασης του κράματος. Το Ms metal σχηματίζει μια ποικιλία στοιχειομετρικών ενώσεων με το Bi στα όρια των κόκκων της α και β φάσης, αναστέλλοντας το σχηματισμό του φιλμ Bi. Η προσθήκη 0,1%κ.β. Ms metal προκαλεί σημαντική βελτίωση της επιμήκυνσης σε υψηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η διαλυτότητα του Ms metal στο χαλκό είναι πολύ χαμηλή και η προσθήκη ποσότητας πάνω από 0,1%κ.β. παραμένει ως ακαθαρσία στα όρια των κόκκων. Αυτές οι ακαθαρσίες μπορεί να μειώσουν τελικά την επιμήκυνση του κράματος σε υψηλή θερμοκρασία και περιβάλλοντος, θεωρούμενες ως σημεία έναρξης της θραύσης. Παρόμοια μελέτη έχει γίνει και από τους Jang Y.H. et al. [18] σχετικά με την επίδραση του Ms metal και του P σε μη μολυβδούχο κράμα με κύρια προσθήκη το Bi και έχουν προκύψει τα ίδια αποτελέσματα.

Στη πρόσφατη μελέτη των Atsumi H. et al. [19] παρασκευάστηκαν κατεργάσιμα κράματα υψηλής αντοχής, μη μολυβδούχα, α-β διφασικού ορείχαλκου με τη χρήση των διαδικασιών χύτευσης και διέλασης με στόχο

την διερεύνηση της μικροδομής, των μηχανικών ιδιοτήτων και της κατεργασιμότητάς τους. Η μικροδομή των διελασμένων κραμάτων ορειχάλκου Cu - 40Zn - Cr - Fe - Sn - Bi, με κύρια προθήκη σε Bi 1-3%κ.β., αποτελείται από λεπτομερείς ομοιόμορφες α και β φάσεις με διασπορά λεπτομερών ενδομεταλλικών φάσεων Cr - Fe και σωματιδίων Bi, τα οποία είναι ελαφρώς επιμηκυμένα κατά μήκος της διεύθυνσης διέλασης. Τα κράματα αυτά παρουσιάζουν αύξηση κατά 29% στο όριο διαρροής και 40% στο όριο θραύσης και 25% ελάττωση στη κατεργασιμότητα, σε σύγκριση με το μολυβδούχο κράμα Cu - 40Zn - 3Pb. Στη μελέτη αυτή δεν αναφέρεται η ύπαρξη του προβλήματος ψαθυροποίησης που παρατηρήθηκε σε άλλες μελέτες.

1.4.1.2. Χυτά Κράματα με Bi (cast alloys)

Στις εφαρμογές των υδραυλικών εξαρτημάτων, οι οποίες απαιτούν υλικά με καλή κατεργασιμότητα, βρίσκει χρήση και μια άλλη κατηγορία μολυβδούχων κατεργάσιμων ορειχαλκων, τα χυτά κράματα (red, semi-red and yellow brasses). Στα πλαίσια του μελετώμενου προβλήματος που αφορά στην ελαχιστοποίηση του περιεχόμενου μολύβδου στο κράμα, έχουν γίνει μελέτες ανάπτυξης νέων χυτών μη μολυβδούχων κραμάτων και των αστοχιών που προκύπτουν κατά τη παραγωγή τους [2, 21, 22]. Το κύριο πρόβλημα του διαφορισμού του Bi στα όρια των κόκκων του Cu, με τη μορφή στρώματος μιας ατομικής στοιβάδας, παρατηρήθηκε και στα χυτά κράματα όπως και στα προαναφερθέντα διαμορφώσιμα (wrought alloys), προκαλώντας αρνητικές επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες, ελαττώνοντας την ολκιμότητα και να κάνουντας το κράμα να θραύεται με ψαθυρό τρόπο [23, 24, 25, 26].

Στην έρευνα των La Fontaine A. et al. [2] η παρουσία του Sn στο μη μολυβδούχο ερυθρό ορείχαλκο με κύρια κραματική προσθήκη το Bi, λειτουργεί ανασταλτικά στο φαινόμενο του διαφορισμού του Bi στα όρια των κόκκων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση του Sn γύρω από τα κατακρημνίσματα και κατά μήκος των ορίων των κόκκων, φαινόμενο το οποίο καλείται πυρήνωση (coring). Παρόλα αυτά απαιτείται

περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο εμποδίζεται ο διαφορισμός από το Sn. Επιπρόσθετα, έχουν μελετηθεί κράματα με κύριο στοιχείο προσθήκης το Bi και με μικρότερες ποσότητες άλλων στοιχείων όπως Sn, Al, Fe, P, B, Se και Ni από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων και κατεργασιμότητας [22, 27].

Σε πάρα πολλές μελέτες έχει χρησιμοποιηθεί η κονιομεταλλουργία για την παρασκευή μη μολυβδούχων κραμάτων. Στη μελέτη των Imai H. et al. [28] διερευνάται η επίδραση του Bi, του γραφίτη και του συνδυασμού τους στην επιμήκυνση και στη κατεργασιμότητα του διελασμένου κράματος Cu-40Zn, το οποίο έχει παραχθεί με κονιομεταλλουργία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το κράμα που περιέχει 2,2%κ.β.Bi και 0,5%κ.β. γραφίτη κατέχει βελτιωμένη επιμήκυνση και κατεργασιμότητα σε σχέση με τους ορείχαλκους που περιέχουν μόνο το ένα κραματικό στοιχείο.

Η πρόσφατη μελέτη των Li S. et al. [29] ασχολείται με την επίδραση της προσθήκης του Ti στη μικροδομή και στις ιδιότητες των μη μολυβδούχων κατεργάσιμων ορείχαλκων με κύρια περιεκτικότητα το Bi. Η έρευνα που έχει γίνει μέχρι σήμερα σχετικά με το συνδυασμό προσθηκών Bi και Ti στα κράματα Cu-40Zn είναι περιορισμένη. Η μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιείται είναι η μεταλλουργία κόνεων. Ο μηχανισμός βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων οφείλεται στη σκλήρυνση με κατακρήμνιση που προκύπτει από τη προσθήκη του Ti. Η αυξανόμενη προσθήκη Ti σε ποσοστά 0,3% , 0,5% και 1,0%κ.β. στο κράμα Cu40Zn2,2Bi βελτιώνει το όριο διαρροής και θραύσης, ενώ ελαττώνει την επιμήκυνση και τη κατεργασιμότητα. Παρόλα αυτά, με προσθήκη Ti 0,3%κ.β. λαμβάνονται πολύ καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και κατεργασιμότητα σε σύγκριση με το κράμα Cu40Zn2,2Bi χωρίς προσθήκη Ti [29].

Γενικότερα, πολλές μελέτες έχουν γίνει σε μη μολυβδούχα κράματα με κύριο στοιχείο αντικατάστασης το βισμούθιο και το σελήνιο, τα οποία βελτιώνουν την κατεργασιμότητα, όταν η μικροδομή του υλικού αποτελείται από ευτηκτική δομή, μειώνοντας το μέγεθος των αποβλήτων (chip size) [9, 61]. Παρόλα αυτά, μειονέκτημα αυτών των στοιχείων αποτελεί το κόστος τους και η αμφισβητούμενη διαθεσιμότητά τους.

1.4.2. Κράματα ορείχαλκου με κύρια προσθήκη γραφίτη

Στα πλαίσια της ανάπτυξης καινούργιων κραμάτων, έχουν γίνει προσπάθειες ενσωμάτωσης σωματιδίων, όπως γραφίτη και νιτριδίων βορίου, εντός της μήτρας του ορείχαλκου ώστε να καταστεί ελεύθερα κατεργάσιμος χωρίς τη προσθήκη μολύβδου [30, 31]. Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στη πυκνότητα μεταξύ αυτών των σωματιδίων και της μήτρας χαλκού και των χαρακτηριστικών της μη διαβροχής, καθώς και εξαιτίας της επίπλευσης του γραφίτη μέσω της προσκόλλησης του στον εξατμιζόμενο Zn, η επίτευξη μιας ομοιογενούς διασποράς είναι δύσκολη μέσω της χύτευσης πλινθωμάτων [13, 32]. Παρόλα αυτά αναφέρεται ότι έχει πραγματοποιηθεί καλή διασπορά σωματιδίων γραφίτη μέσα σε μήτρα χαλκού με τη χρήση μιας απλής τεχνικής χύτευσης και μέσω διαβροχής. Σκόνη γραφίτη επικαλυμμένη με χαλκό και νικέλιο είναι επιπλέον διαθέσιμη, η οποία μπορεί να βοηθήσει στα χαρακτηριστικά διαβροχής [13]. Ο γραφίτης και το νιτρίδιο του βορίου έχουν εξαγωνική δομή και λιπαντικές ιδιότητες. Θα μπορούσαν να διευκολύνουν την κατεργασιμότητα μέσω της ελάττωσης της ολικμότητας κατά τη διάτμηση του κράματος και κατά συνέπεια να υποβοηθούν την αποκοπή των γρεζιών σε μικρού μεγέθους απόβλητα στο κύριο επίπεδο διάτμησης και μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια για κατεργασιμότητα. Παρόλα αυτά, εν αντιθέσει με το μόλυβδο, δεν είναι όλκιμα και δεν αναμένεται να απλώνονται και να καλύπτουν τη διεπιφάνεια εργαλείου-αποβλήτου στη δευτερεύουσα ζώνη διάτμησης. Συνεπώς, η λιπαντική τους ιδιότητα θα είναι αρκετά περιορισμένη.

Εντούτοις, τα σωματίδια του γραφίτη αποτελούν ένα κοινό στερεό λιπαντικό μέσο και χαρακτηρίζονται από στιλβωτικές ιδιότητες, είναι διαθέσιμα σε ποσότητες, φθηνά και φιλικά προς το περιβάλλον.

Στην πρόσφατη έρευνα των Imai H. et al. παρασκευάζεται ορείχαλκος με διασπορά σωματιδίων γραφίτη 1,0%κ.β. με τη χρήση της κονιομεταλλουργίας, ο οποίος έχει το ίδιο επίπεδο κατεργασιμότητας με τον κατεργάσιμο μολυβδόχο ορείχαλκο [32].

Προσπάθεια παραγωγής σύνθετου ορείχαλκου ενισχυμένου με γραφίτη με τη μέθοδο της φυγόκεντρου χύτευσης και με χύτευση με χρήση της δύναμης της βαρύτητας ως μέσω πίεσης για να ωθήσει το τηγμένο μεταλλικό υλικό σε καλούπι από χάλυβα, έχει γίνει από τους Kim J. K. et al. [33]. Στόχος είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης της μεθόδου χύτευσης στη διασπορά των σωματιδίων γραφίτη και η επίδραση των σωματιδίων γραφίτη στη μικροδομή. Το κράμα που προέκυψε με την επίδραση της φυγόκεντρου δύναμης παρουσιάζει μια ζώνη με μεγαλύτερη συγκέντρωση σωματιδίων γραφίτη κοντά στην εσωτερική περιφέρεια με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλότερο συντελεστή τριβής και μικρότερο μέγεθος αποβλήτων σε σχέση με τη ζώνη με λιγότερα σωματίδια γραφίτη.

Άλλη προσέγγιση κατασκευής σύνθετου ορείχαλκου 60/40 με προσθήκη 1%κ.β. γραφίτη γίνεται μέσω της χρήσης διέλασης [34], το οποίο εξετάζεται μεταλλογραφικά και με δοκιμές εφελκυσμού και συμπίεσης.

1.4.3. Κράματα ορείχαλκου με κύρια προσθήκη Si

1.4.3.1. Κράματα Διαμόρφωσης με Si (wrought alloys)

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά το Si ως στοιχείο αντικατάστασης είναι περιορισμένες. Κυρίως επικεντρώνονται σε κράματα που περιέχουν ποσοστό Cu περίπου 60%κ.β. και Zn 40%κ.β., εξαιτίας της ήδη γνωστής καλής επίδρασης της παρουσίας της β φάσης στη βελτίωση της κατεργασιμότητας καθώς και σε κράματα διαμόρφωσης τα οποία έχουν προκύψει με έλαση και σε χυτά κράματα.

Εκτενής έρευνα πραγματοποιείται από τους Hamatani D. et al. [35] σχετικά με την ικανότητα σκλήρυνσης με κατακρήμνιση κατά την αποσύνθεση της β φάσης σε πλακοειδή α φάση με κύρια φάση τη β', συγκρίνοντας ορείχαλκους 60/40 με προσθήκη Si και χωρίς Si (Cu - 34,93%α.α. Zn - 2,39%α.α. Si και Cu - 42,4%α.α. Zn). Η μελέτη του μετασχηματισμού της α-φάσης στα κράματα ορείχαλκου 60/40 με και χωρίς προσθήκη Si κατά την ανόπτηση στους 523°K γίνεται με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχομένης δέσμης (TEM) και σκληρομετρήσεων.

Λεπτομερής ανάλυση και χαρακτηρισμός της μικροδομής στο στάδιο της χύτευσης, της διέλασης και έπειτα από θερμική κατεργασία, έχει πραγματοποιηθεί σε κράματα ορείχαλκου υψηλής αντοχής με σύσταση (κ.β.%) Cu-35Zn-2,5Mn-1Si και Cu-35Zn-2,5Mn-1Si-1,5Al [36].

Τα κραματικά στοιχεία και οι ακαθαρσίες μπορεί να επηρεάσουν ριζικά τη μικροδομή των κραμάτων χαλκού κατά την ανόπτηση (400-700°C), αλλάζοντας τη διαδικασία της απότασης και της ανακρυστάλλωσης. Για παράδειγμα, οι προσθήκες Fe και άλλων στοιχείων όπως το Si στα κράματα ορείχαλκου προκαλούν εκλέπτυνση των κόκκων. Επιπρόσθετα, το Mn αυξάνει την ολκιμότητα, ενώ το Si έχει αντίθετη επίδραση και συντελεί στη σκλήρυνση [37]. Επομένως, για τη παραγωγή και τον έλεγχο ενός προϊόντος με τις επιθυμητές ιδιότητες και με το ελάχιστο κόστος, είναι σημαντική η κατανόηση της επίδρασης των κραματικών στοιχείων. Η επίδραση του Si, Mn και Al στη διαδικασία της ανακρυστάλλωσης του κράματος 70/30 ορείχαλκου με τη παρουσία Fe μελετάται από τους Shafiei M. et al., με τη χρήση προγράμματος μοντελοποίησης (Artificial Neural Network) [37]. Η παρουσία του Fe στη χημική σύσταση του ορείχαλκου, ο οποίος εισέρχεται στο κράμα ως ακαθαρσία μέσω της διαδικασίας ανακύκλωσης των πρώτων υλών, έχει σαν αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ολκιμότητας και της διαμορφωσιμότητας των ημι-κατεργασμένων προϊόντων (semi-finished products). Ο περιορισμός ή η εξάλειψη των αρνητικών επιπτώσεων του Fe στις ιδιότητες του κράματος αποτελούν ένα ακόμη αντικείμενο μελέτης στην προαναφερθείσα εργασία. Η σύνθετη επίδραση των κραματικών στοιχείων έκαναν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης ενός νέου μοντέλου πρόβλεψης αυτής της επιρροής. Τα αποτελέσματα της έρευνας υποδεικνύουν ότι το μοντέλο αυτό προβλέπει αρκετά καλά την επίδραση των κραματικών στοιχείων, τα οποία φαίνεται ότι επιβραδύνουν την κινητική της ανακρυστάλλωσης και ότι το Si αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

1.4.3.2. Χυτά Κράματα με Si (cast alloys)

Σε παλιότερες ανασκοπήσεις αναφέρεται, σύμφωνα με έρευνα της Διεθνούς Ένωσης Χαλκού (ICA) και του Ινστιτούτου Ανάπτυξης Χαλκού (CDA) [13], ότι ως πρώτο κράμα αντικατάστασης του μολυβδούχου ορείχαλκου, από τα

ήδη υπάρχοντα κράματα, είχε θεωρηθεί ο χυτός ορείχαλκος με πυρίτιο (C87600). Καθώς το κράμα αυτό αποτελούσε ένα πολύ καλό συμβιβασμό, κατέχοντας πολύ ικανοποιητική κατεργασιμότητα ως μη μολυβδούχο κράμα. Αυτό το κράμα αποδείχθηκε ότι είναι περισσότερο κατεργάσιμο σε σχέση με το κράμα C83450 με μειωμένη περιεκτικότητα σε μόλυβδο (1,5%Pb) και 60% κατεργάσιμο όπως ο ερυθρός ορείχαλκος ελεύθερης κοπής (C83600). Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, τονίζεται το γεγονός ότι οποιοδήποτε κράμα αντικατάστασης θα μπορούσε να διασπάσει την αγορά σκραπ χαλκού πλούσιου σε μόλυβδο και επιπλέον θα επηρέαζε τις τιμές των πιο ακριβών πρώτων υλών. Η συνδυασμένη επίπτωση και των δύο θα επέφερε αύξηση 20-35% στο κόστος των πρώτων υλών για την κατασκευή ενός κομματιού, όταν ο μολυβδούχος ελεύθερης κατεργασιμότητας ορείχαλκος θα αντικαθιστούνταν πλήρως από τον ορείχαλκο με πυρίτιο. Αυτή η αύξηση του κόστους θα ήταν λιγότερη κατά 8-24%, εάν υπήρχε κάποια ανοχή σχετικά με την ύπαρξη μολύβδου στο κράμα αντικατάστασης, επιτρέποντας έτσι την ανακύκλωση του μολυβδούχου σκραπ. Εν τούτοις, στους υδραυλικούς συνδέσμους, η κατεργασιμότητα αντιπροσωπεύει το 20-60% του κόστους κατασκευής. Επομένως, σε ένα τμήμα που απαιτεί πολύ κατεργασιμότητα, εκείνο το κατασκευαστικό μέρος έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στο τελικό κόστος σε σχέση με τις πρώτες ύλες. Παρόλο που ο ορείχαλκος με πυρίτιο απαιτεί διπλάσιο χρόνο για την κατεργασιμότητα σε σύγκριση με το μολυβδούχο ερυθρό ορείχαλκο, το κόστος κατεργασιμότητάς του εκτιμάται ότι είναι μόνο 4% υψηλότερο. Επομένως, πρόκληση αποτελεί η εύρεση ενός κράματος αντικατάστασης για τους μολυβδούχους ορείχαλκους ελεύθερης κατεργασιμότητας, που θα πληροί όλες τις απαιτήσεις σχετικά με την αντίσταση σε διάβρωση, ικανοποιητική ευχυτότητα, ικανοποιητική κατεργασιμότητα, εύλογο κόστος πρώτων υλών κ.α.

1.4.4. Κράματα ορείχαλκου με κύρια προσθήκη Mg και Sb

Το μαγνήσιο αποτελεί άλλο ένα στοιχείο αντικατάστασης του μολύβδου στον κατεργάσιμο ορείχαλκο. Έρευνες έχουν βρει ότι η αύξηση της προσθήκης ποσότητας Mg, βελτιώνει την κατεργασιμότητα αλλά ταυτόχρονα μειώνει δραστικά τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Για το

λόγο αυτό, στη πρόσφατη μελέτη των Lei Li et al. [38] προστίθεται στο κράμα Mg μαζί με Sb, με στόχο να βελτιωθεί η κατεργασιμότητα και να διατηρηθούν αμετάβλητες οι μηχανικές ιδιότητες. Το Bi δεν διαλύεται στο Cu και εμφανίζεται στο κράμα ως μικρογραφικό συστατικό, ενώ το Sb διαλύεται μερικώς στο Cu. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες, η ικανότητα θερμής κατεργασίας και η κατεργασιμότητα του κράματος με 1,0%κ.β. Mg, 0,8%κ.β. Sb και 58,0-59,0%κ.β. Cu είναι ικανοποιητικές. Με την αύξηση της περιεκτικότητας του Sb, η κατεργασιμότητα βελτιώνεται, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες ελαττώνονται. Η παρουσία των σωματιδίων Cu_2Mg και Cu_9Sb_2 σε κλίμακα μm, στα όρια και στο εσωτερικό των κόκκων, δρουν ως θραυστήρες αλλά έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο όριο θραύσης και στην επιμήκυνση.

Έρευνα πραγματοποιείται από τους Zhu Q.L. et al. [39] σχετικά με τη μικροδομή, τη κατεργασιμότητα και τις μηχανικές ιδιότητες ενός κράματος ορείχαλκου με προσθήκες αντιμονίου και μαγνησίου, το οποίο έχει παρασκευαστεί με χύτευση με χρήση της δύναμης της βαρύτητας και έπειτα με θερμή διέλαση. Η μικροδομή του αποτελείται από τις α και β φάσεις και τις ενδομεταλλικές ενώσεις Sb-Mg.

Η μελέτη των Xiao L.-R. et al εστιάζει κυρίως στην αξιολόγηση της μικροδομής ενός κράματος Cu-Zn-Sb με μικρές προσθήκες Ce και Ti, στα στάδια της χύτευσης και της έλασης, καθώς αξιολογεί και τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων, την αποψευδαργύρωση και την κατεργασιμότητα, οι οποίες είναι αρκετά καλές [40].

1.4.5. Κράματα ορείχαλκου με κύρια προσθήκη Ti

Η ανάπτυξη μη μολυβδούχων κατεργάσιμων ορείχαλκων με κύρια περιεκτικότητα το Ti δεν έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών. Οι Li S. et al. [41] διερευνούν την επίδραση της προσθήκης του Ti στη μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων Cu-40Zn. Η μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιείται είναι η μεταλλουργία κόνεων και η διέλαση. Ο μηχανισμός βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων οφείλεται στη σκλήρυνση με κατακρήμνιση που προκύπτει από τη προσθήκη του Ti. Η

προσθήκη Ti σε ποσοστά 0,5% και 1,0%κ.β. στο κράμα Cu-40Zn βελτιώνει το όριο διαρροής και θραύσης σε σύγκριση με το κράμα Cu-40Zn. Επιπλέον, ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων (Cu_2ZnTi) και της μετασταθούς φάσης CuZnTi είχαν σαν αποτέλεσμα την εκλέπτυνση των κόκκων της μικροδομής. Επομένως, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του Ti στο κράμα Cu-40Zn.

1.4.6. Κράματα ορείχαλκου με προσθήκη MnS

Μια άλλη ιδέα που διερευνήθηκε και στη συνέχεια εγκαταλείφθηκε ήταν η προσθήκη εγκλεισμάτων MnS εντός των ορείχαλκων (τα σουλφίδια του μαγγανίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε ελεύθερα κατεργάσιμους χάλυβες [42]). Εν τούτοις, στους ορείχαλκους, σχηματίζεται ένα σύνθετο σουλφίδιο ψευδαργύρου-μαγγανίου, το οποίο στην πραγματικότητα ελαττώνει τη κατεργασιμότητα [13].

1.5. Μελέτη Κατεργασιμότητας

1.5.1. Κατηγορίες κατεργασιμότητας υλικών

Τα κράματα χαλκού μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες όσον αφορά την ικανότητα κατεργασίας τους. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα υψηλής κατεργασιμότητας υλικά, η δεύτερη τα μέτρια κατεργάσιμα και η τρίτη τα δυσκολοκατέργαστα υλικά [91]. Η κατάταξη της κατεργασιμότητας των υλικών καθορίζεται από τη ταχύτητα κοπής τους, τη ποιότητα της τελικής επιφάνειας του εξαρτήματος και τη χρονική διάρκεια λειτουργίας του κοπτικού εργαλείου. Η κατεργασιμότητα του χαλκού και των κραμάτων χαλκού βελτιώνεται με τη προσθήκη μολυβδου, ψευδάργυρου, θείου και τελλουρίου, ενώ επιδεινώνεται όταν προστίθενται κασσίτερος και σίδηρος [56]. Το θείο και το τελλούριο προστίθενται σε μικρές ποσότητες για την βελτίωση της κατεργασιμότητας.

1.5.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την ικανότητα κατεργασιμότητας ενός υλικού

1.5.2.1. Κατάσταση του υλικού (temper/condition)

Η κατεργασιμότητα επηρεάζεται από 8 βασικές παραμέτρους της **κατάστασης του προς κατεργασία υλικού**, οι οποίες είναι η μικροδομή, το μέγεθος κόκκου, η θερμική κατεργασία, η χημική σύσταση, η παραγωγική διαδικασία, η σκληρότητα, το όριο διαρροής και το όριο θραύσης [93].

Το μικρό μέγεθος κόκκου του υλικού με μη παραμορφωμένη μικροδομή ενδείκνυται ως εύκολα κατεργάσιμο υλικό, σε συνδυασμό με τη κατάλληλη σκληρότητα.

Η χαμηλή σκληρότητα του υλικού ενισχύει την παραγωγικότητα, καθώς η ταχύτητα κοπής επιλέγεται συχνά με βάση την σκληρότητα του υλικού (όσο χαμηλότερη είναι η σκληρότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα). Η διάρκεια ζωής του εργαλείου επηρεάζεται δυσμενώς από την αύξηση της σκληρότητας του τεμαχίου, καθώς η δύναμη κοπής και η θερμοκρασία αυξάνονται για μια συγκεκριμένη ταχύτητα κοπής, μειώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής του εργαλείου. Κατά τη διάτρηση και τη τόννευση, η πρόσθετη θερμοκρασία κοπής είναι επιζήμια για τη διάρκεια λειτουργίας του εργαλείου, καθώς παράγει υπερβολική θερμότητα που προκαλεί επιταχυνόμενη φθορά του άκρου κοπής. Κατά το φρεζάρισμα, η αυξημένη σκληρότητα του υλικού παράγει υψηλότερα φορτία κρούσης καθώς το κοπτικό εργαλείο εισέρχεται στην τομή, το οποίο οδηγεί συχνά σε πρόωρη θραύση της κοπτικής άκρης [93].

Οι αυξημένες μηχανικές ιδιότητες του υλικού συνεπάγονται μεγαλύτερη δύναμη για να υπερβούν το όριο ελαστικότητας και άρα αυξημένη δύναμη κοπής κατά τη κατεργασιμότητα και ισχυρά κοπτικά άκρα με κατάλληλη γεωμετρία για επαρκή διάρκεια λειτουργίας του εργαλείου.

1.5.2.2. Φυσικές ιδιότητες ενός υλικού

Οι **φυσικές ιδιότητες** ενός υλικού επηρεάζουν τις συνθήκες κατεργασιμότητας.

Η θερμική αγωγιμότητα ενός υλικού καθορίζει την απαιτούμενη παροχή λιπαντικού ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία και να αυξηθεί η διάρκεια ζωής ενός εργαλείου.

Το μέτρο ελαστικότητας ενός υλικού καθορίζει τη σωστή επιλογή της γεωμετρίας του κοπτικού εργαλείου για την αποφυγή εφαρμογής μεγάλων κοπτικών δυνάμεων.

Η επιλογή σωστής γεωμετρίας εργαλείου και επαρκούς παροχής λιπαντικού απαιτείται όταν το υλικό έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής, ώστε να παραμείνουν σταθερά η θερμοκρασία και οι διαστάσεις του τελικού εξαρτήματος.

Ο υψηλός ρυθμός ενδοτράχυνσης ενός υλικού, που προέρχεται από μηχανική κατεργασία διαμόρφωσης (κάμψη, ολκή, έλαση, κ.α.), απαιτεί μεγάλη παροχή λιπαντικού και σταθερές μέτριες ταχύτητες κοπής και πρόωσης με κατάλληλη γεωμετρία κοπτικού, ώστε να αποφευχθεί η δραματική αύξηση της σκληρότητας του υλικού.

1.5.3. Δείκτες ένδειξης της ικανότητας κατεργασίας ενός υλικού

1.5.3.1. Φθορά κοπτικών εργαλείων

Η διάρκεια λειτουργίας ενός κοπτικού εργαλείου επηρεάζεται από το υλικό του κοπτικού, τη γεωμετρία του, τις συνθήκες κατεργασίας, τη συγκράτηση του κοπτικού εργαλείου, τη ταχύτητα κοπής και πρόωσης και το βάθος κοπής. Η μεγάλη φθορά των κοπτικών εργαλείων μπορεί να οφείλεται σε σκληρές φάσεις και εγκλείσματα του προς κατεργασία υλικού.

1.5.3.2. Δύναμη κοπής και κατανάλωση ενέργειας

Η χρήση της καθαρής κατανάλωσης ενέργειας κατά τη διάρκεια της μηχανουργικής κατεργασίας ως δείκτη της μηχανικής κατεργασίας του υλικού είναι παρόμοια με τη χρήση της δύναμης κοπής ως δείκτη. Ένα

πλεονέκτημα της χρήσης της ενέργειας απομάκρυνσης μετάλλου, ως ένδειξη μηχανικής κατεργασίας, είναι ότι αποτελεί κυρίως ιδιότητα του κατεργαζόμενου υλικού και δεν είναι εξαρτώμενο από το υλικό των εργαλείων κοπής. Αντίθετα, η διάρκεια ζωής του εργαλείου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το υλικό των εργαλείων.

1.5.3.3. Ποιότητα επιφάνειας τελικού εξαρτήματος (τραχύτητα)

Ο κύριος λόγος της εμφάνισης επιφανειακής τραχύτητας είναι ο σχηματισμός και η απομάκρυνση των κομματιών που χτίστηκαν στην ακμή του εργαλείου. Ο δείκτης της επιφανειακής τραχύτητας δεν αποτελεί καθοριστικό κριτήριο για την αξιολόγηση της κατεργασιμότητας του υλικού. Σε πολλές περιπτώσεις, ο δείκτης τραχύτητας δεν συμφωνεί με τη δύναμη κοπής ή τη φθορά των κοπτικών εργαλείων.

1.5.3.4. Μορφολογία γρεζιού

Η ικανότητα κατεργασίας ενός υλικού μπορεί να κριθεί με την ευκολία διαχείρισης και απόρριψης των γρεζιών. Ένα υλικό που παράγει μεγάλου μήκους ινώδη γρέζια θα έχει χαμηλή κατάταξη, όπως και εκείνο που παράγει λεπτομερή γρέζια σαν πούδρα. Τα υλικά που σχηματίζουν ομοιόμορφα κατακερματισμένα γρέζια, με μισή ή πλήρη στροφή έλικας, θα έχουν καλύτερη αξιολόγηση. Η διαχείριση και η απόρριψη των γρεζιών μπορεί να είναι αρκετά ακριβή. Ωστόσο, η μορφολογία των γρεζιών είναι συνάρτηση των συνθηκών που έγινε η μηχανουργική κατεργασία και του υλικού προς κατεργασία.

1.5.4.Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Ενδελεχής έρευνα έχει πραγματοποιηθεί όσον αφορά τη δυναμική και στατική συμπεριφορά μη μολυβδούχων ορειχάλκων (wrought alloys CW510L, CW511L, C27450) σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους, σε σχέση με κοινό μολυβδόυχο [92]. Δεδομένου ότι η κατεργασιμότητα των υλικών σχετίζεται άμεσα με τη δυναμική και διατμητική θραύση υπό συνθήκες υψηλού ρυθμού παραμόρφωσης είναι

σημαντική η κατανόηση της αλληλεπίδρασης μικροδομής και μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών. Ο ορείχαλκος CW510L φαίνεται ότι έχει παρόμοια χαρακτηριστικά σε σχέση με τον κοινό μολυβδούχο, συνδυάζοντας στο βέλτιστο βαθμό την αντοχή θραύσης με την αντοχή δυσθραυστότητας.

Παρόμοια διερεύνηση με την προαναφερθείσα έχει πραγματοποιηθεί και από τους Hofmann et al. [62]. Μελετήθηκαν μολυβδούχα και μη μολυβδούχα κράματα (CW508L, CW602N, CW617N, CW614N) με στόχο τη προσομοίωση των συνθηκών σχηματισμού γρεζιού με τα μηχανικά χαρακτηριστικά του υλικού προς κατεργασία όταν υπόκειται σε δοκιμή διάτμησης με μεγάλο ρυθμό παραμόρφωσης. Το συμπέρασμα που εξήχθη είναι ότι καθοριστικό ρόλο παίζουν οι παράμετροι λειτουργίας της μηχανής παρά τα μικροδομικά χαρακτηριστικά του υλικού προς κατεργασία.

Σύμφωνα με τη μελέτη Nobel et al. [88], από την κατεργασιμότητα μη μολυβδούχων ορειχάλκων (CW510L, CW511L, CW508L) προέκυψαν μεγάλοι μήκους γρέζια και μεγαλύτερες δυνάμεις κοπής σε συνδυασμό με τις υψηλότερες θερμοκρασίες που δημιουργήθηκαν κατά τη δοκιμή, σε σχέση με τον κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη φθορά εργαλείων. Βελτιωμένα αποτελέσματα προέκυψαν με τον Eco-Brass CW724R, όπου το κυριότερο πρόβλημα ήταν η φθορά του κοπτικού εργαλείου λόγω της σκληρής κ-φάσης. Η χρήση επικαλυμμένων εργαλείων με άνθρακα DLC & CVD μείωσε σημαντικά την φθορά τους.

Η μελέτη της φθοράς των εργαλείων κατασκευασμένων από ταχυχάλυβα (high speed steel tool) σε εφαρμογές μηχανουργικής κατεργασίας και διάτμησης, μη μολυβδούχου ορείχαλκου με προσθήκη Si σε σύγκριση με μολυβδούχο ορείχαλκο δεν είναι πλήρως γνωστή. Αυτό συμβαίνει δεδομένου ότι η εμπειρία είναι κυρίως συγκεντρωμένη σε εργαλεία από ενανθρακωμένο καρβίδιο (cemented carbide tools). Σύμφωνα με μελέτες [85, 86] καθορίστηκε ότι το ανώτερο όριο περιεκτικότητας των κραματικών στοιχείων Si και P πρέπει να είναι αντίστοιχα 0,03%κ.β. και 0,01%κ.β. ώστε να επιτευχθεί ο στόχος της μείωσης της φθοράς εργαλείων από ταχυχάλυβα. Το όριο αυτό οφείλεται στην ελάττωση του σχηματισμού των σκληρών φάσεων FeSi και FeP στον ορείχαλκο. Η διαφορά μεταξύ των

υλικών είναι αισθητή παρόλο που οι συνθήκες της δοκιμής δεν ήταν ακριβώς οι ίδιες.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από δοκιμή διάτρησης [95] ήταν ότι η μέση φθορά ενός HSS εργαλείου μετά από διάτρηση 6.000 τεμαχίων τρύπας διάστασης $\varnothing 10 \times 53 \text{mm}$ σε ορείχαλκο Eco-Brass πλούσιου σε πυρίτιο ήταν διπλάσια σε σχέση με τη φθορά που προκλήθηκε από τον κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο ελεύθερης κατεργασιμότητας CuZn39Pb3. Πιο συγκεκριμένα, η κατεργασιμότητά του ιεραρχείται στο 80-90% της κατάταξης όπου ο κοινός μολυβδούχος ορείχαλκος λαμβάνει το 100% [96].

Τα αποτελέσματα της έρευνας των M.A. Taha et al. [90] έδειξαν ότι η κατεργασιμότητα των χυτών μη μολυβδούχων ορειχάλκων με περιεκτικότητα 1%κ.β. σε Si είναι μη αποδεκτή, δεδομένου ότι μετρήθηκε η μέγιστη δύναμη κοπής, με συνεχές μεγάλο γρέζι σε συνδυασμό με τη μέγιστη αντοχή θραύσης, παρόλο που παρατηρήθηκαν οι μικρότερες τιμές επιφανειακής τραχύτητας και φθοράς εργαλείων, σε σχέση με περιεκτικότητες 2%, 3% & 4%κ.β.. Η αύξηση του Si από 1%κ.β. σε 4%κ.β. έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της φθοράς των εργαλείων κατά 140% και της επιφανειακής τραχύτητας κατά 25%, ενώ μειώθηκε η δύναμη κοπής κατά 50% και η μορφολογία του γρεζιού έγινε από συνεχόμενη σε κατακερματισμένη, λόγω του σχηματισμού των φάσεων γ , λ , η και χ . Τα κράματα περιείχαν και 0.5%κ.β. Al.

Σύμφωνα με την μελέτη των C. Vilarinho et al. [3], οι χαμηλότερες τιμές της δύναμης κοπής και πρόωσης ελήφθησαν για τα χυτά κράματα του καθαρού τριμερούς συστήματος Cu-Sn-Zn, όπου η περιεκτικότητα σε Sn αντιστοιχεί σε μικροδομή που αποτελείται από τις φάσεις β και γ . Αντιθέτως, η παρουσία του Al στο καθαρό τριμερές σύστημα Al-Cu-Zn έχει αντίθετη επίδραση σε σχέση με τον Sn, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δύναμη κοπής με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al αντιστοιχώντας σε μικροδομή που αποτελείται είτε μόνο από β -φάση, είτε από β και γ . Όσον αφορά το καθαρό τριμερές Cu-Fe-Zn, δεν εντοπίστηκε καμία συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε Fe και των παραμέτρων κατεργασιμότητας. Επιπλέον, δεν εντοπίστηκε καμία αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφανειακής

τραχύτητας και της χημικής σύστασης του δοκιμίου. Σχετικά με τη μορφολογία των γρεζιών, μόνο από το καθαρό τριμερές σύστημα Al-Cu-Zn προέκυψαν γρέζια τύπου 6.2, παρόμοια με αυτά που λαμβάνονται με τους κοινούς ορείχαλκους. Η παρουσία της β-φάσης μόνη της δεν αρκεί για τον κατακερματισμό των γρεζιών, διότι προκύπτουν γρέζια με συνεχή ελικοειδή μορφολογία, όπως ο τύπος 2 & 4 σύμφωνα με τις κατηγορίες του ISO3685.

1.6. Φαινόμενο Διάβρωσης

1.6.1. Εισαγωγή

Το φαινόμενο της διάβρωσης αφορά την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντός του και επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες τους. Οι ορείχαλκοι γενικά θεωρούνται υλικά με σχετικά καλή αντίσταση στη διάβρωση, η οποία ενισχύεται με διάφορες κραματικές προσθήκες όπως As, Sn κλπ.

1.6.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση

Ακολούθως παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης:

1.6.2.1. Θερμοκρασία

Η αύξηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων επηρεάζεται κατά κανόνα από την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόμοια αντίδραση παρατηρείται συνήθως και στην διάβρωση, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης ή εμφάνιση μεγίστου. Σε γενικές γραμμές, η επίδραση της θερμοκρασίας στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση

π.χ. τη διαλυτότητα και τη διάχυση του οξυγόνου (η αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνει την διαλυτότητα επομένως και το i_{cor} και αυξάνει τη διάχυση και επομένως και το i_{cor}), το pH, τη διαλυτότητα και τις φυσικές ή χημικές μεταβολές των προστατευτικών επιστρωμάτων, τη ρόφηση αναστολέων, το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων κ.λ.π. καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη ταχύτητα της διάβρωσης.

1.6.2.2. Οξύτητα (pH)

Ένας δεύτερος παράγοντας είναι το pH του περιβάλλοντος γιατί προκαλεί μεταβολές είτε στα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) είτε στη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Επιπλέον, να επισημανθεί ότι, γενικά, όσο αυξάνεται η απόσταση του pH από το ουδέτερο σημείο, τόσο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης.

1.6.2.3. Συγκέντρωση διαβρωτικού συστατικού

Ο εκάστοτε συνδυασμός μετάλλου-περιβάλλοντος επηρεάζει την επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού. Για παράδειγμα, υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα επηρεάζονται ελάχιστα από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαβρωτικού μέσου, ενώ σε υδατικά διαλύματα οξέων η διάβρωση μπορεί να εξελιχθεί με ταχύτατο ρυθμό.

1.6.2.4. Ανομοιογένεια της επιφάνειας

Η αύξηση της διάβρωσης επηρεάζεται επίσης από την αύξηση της ανομοιογένειας της επιφάνειας, λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Οι διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης και της δευτερεύουσας δομής (αταξίες γεωμετρικές, αταξίες δομής) ή οι τοπικές αποθέσεις από το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελούν πιθανές αιτίες αύξησης της ανομοιογένειας.

1.6.2.5. Πλαστικές παραμορφώσεις

Τοπικά σημεία περισσότερο ανοδικά δημιουργούνται από πλαστικές παραμορφώσεις λόγω μηχανικών κατεργασιών ή θερμικών κατεργασιών χωρίς ανόπτηση, με άμεσο επακόλουθο να εμφανίζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία που επιτείνουν τη διάβρωση.

1.6.2.6. Μηχανικές τάσεις

Η διάβρωση επιταχύνεται από την ύπαρξη εσωτερικών ή εξωτερικών μηχανικών ελαστικών τάσεων, γεγονός το οποίο προκαλεί συχνά τη ψαθυρή θραύση της κατασκευής.

1.6.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Το φαινόμενο της διάβρωσης και οι παράγοντες που το επηρεάζουν έχουν μελετηθεί ευρέως από πολλούς ερευνητές όσον αφορά μολυβδούχα κράματα ορειχάλκου και σε μικρότερο βαθμό όσον αφορά, καινοτόμα κράματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων ορειχάλκου καθορίζει τη διαβρωτική συμπεριφορά τους. Πιο συγκεκριμένα, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές βοηθούν στην εκτίμηση της αντίστασης του υλικού στην διάβρωση, στην διάβρωση οπών ή βελονοειδή διάβρωση, στην σπηλαιώδη διάβρωση και στην περικρυσταλλική διάβρωση, μέσω της εκτίμησης από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του δυναμικού βελονοειδούς διάβρωσης, της ανοδικής και καθοδικής περιοχής, της περιοχής παθητικοποίησης και ψευδοπαθητικοποίησης (*Εικόνα 1.7*). Παρόλα αυτά οι περισσότερες μελέτες έχουν εστιαστεί στο φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης, κατά το οποίο γίνεται επιλεκτική διαλυτοποίηση του ψευδαργύρου, αφήνοντας μια πορώδη ζώνη πλούσια σε χαλκό. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται πιο έντονα σε ορείχαλκους με διφασική μικροδομή και ως μέτρα αναστολής του φαινομένου προτείνονται η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία, η χρήση καθοδικής προστασίας και η προσθήκη κραματικών στοιχείων As, Sn, Pb, Al κ.α. [75]. Επιπλέον, ευρέως έχει μελετηθεί η διάβρωση των κραμάτων

χαλκού σε χλωριούχα διαβρωτικά μέσα, λόγω της μεγάλης επίδρασης των ιόντων χλωρίου.

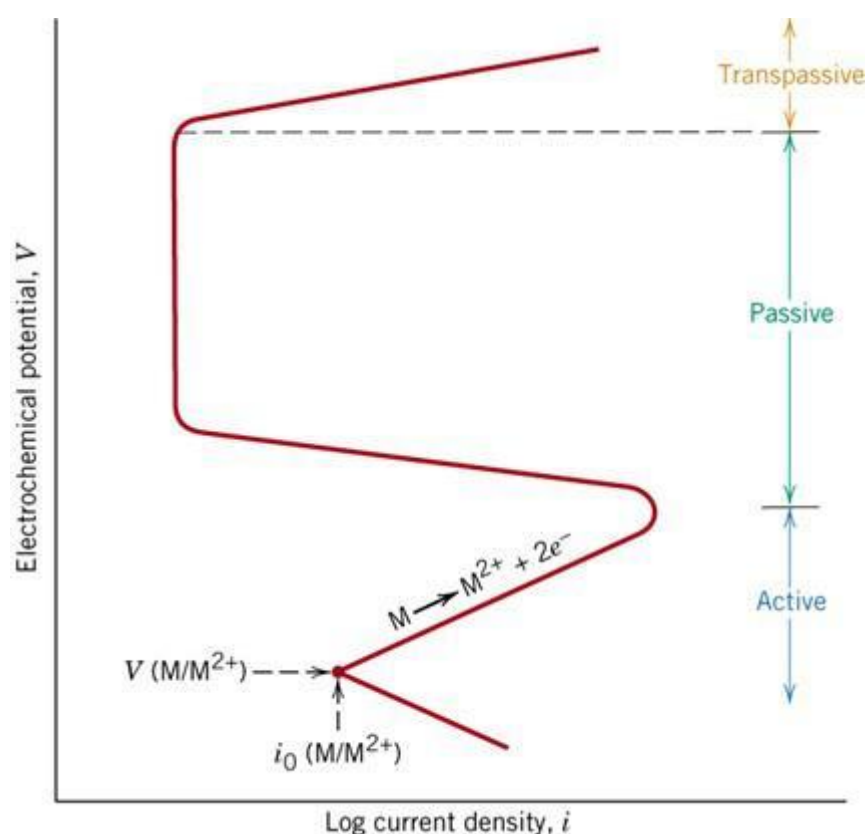
Η μελέτη των El-Sherif R.M. et al [74] κατέδειξε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Zn στο εύρος 5.5-38%κ.β. σε κράματα Cu-Zn, αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης σε διαλύματα 0.6M NaCl στους 25°C, μετατοπίζοντας το δυναμικό σε αρνητικότερες τιμές, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας του Pb μέχρι 2.7%κ.β. στο κράμα Cu-38Zn-Pb μετατοπίζει το δυναμικό σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Για περιεκτικότητες Pb πάνω από 2.7%κ.β. το δυναμικό μετατοπίζεται σε αρνητικότερες τιμές. Τέλος, η παρατεταμένη παραμονή (~3h) διάφορων ορειχάλκων σε χλωριούχα υδατικά διαλύματα $[Cl^-] > 0.3M$ βελτιώνει την αντίσταση στην διάβρωση, εξαιτίας του σχηματισμού παθητικού φιλμ στην επιφάνεια τους.

Η αντίσταση στην διάβρωση του κράματος ορείχαλκου ναυαρχείου (admiralty brass) εντός διαλύματος 3.5% NaCl αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου ανόπτησης όπως προέκυψε από τα ευρήματα της μελέτης των Mohammadnejad et al. [76]. Επιπλέον, μειώθηκε και ο ρυθμός διάβρωσης έπειτα από έκθεση 10 ημερών στο ίδιο υδατικό διάλυμα. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό ενός στρώματος οξειδίου πλούσιου σε Sn στην επιφάνεια του ορείχαλκου ναυαρχείου. Επιπλέον, μελετήθηκε και η διαβρωτική συμπεριφορά του ορείχαλκου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο, όπου προέκυψε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης ελαττώνει την αντίσταση στην διάβρωση, λόγω του μικροδιαφορισμού του αλουμινίου εντός των κόκκων. Αντίθετα με τον ορείχαλκο ναυαρχείου, η μακρά έκθεση αύξησε το ρυθμό διάβρωσης λόγω γαλβανικών κελιών οφειλόμενα στην ύπαρξη των ενδομεταλλικών φάσεων Cu_3Al_2 και Cu_9Al_4 .

Επιπλέον, η αύξηση της περιεκτικότητας του Bi σε μη μολυβδούχο ορείχαλκο φαίνεται να μειώνει την επιδεκτικότητα του υλικού στην εργοδιάβρωση (S.C.C.) και να μειώνει το πάχος της ζώνης αποψευδαργύρωσης όπως συμπεραίνεται από την μελέτη των You S.-J. et al. [20]. Παρόλα αυτά, είναι περισσότερο ευπαθής στην αποψευδαργύρωση συγκρινόμενος με τα μολυβδούχα κράματα εξαιτίας της αύξησης του κλάσματος όγκου της β-φάσης, η οποία προκλήθηκε από το κραματικό

στοιχείο του Bi [99]. Επομένως, η ευρεία χρήση των κραμάτων με περιεκτικότητα σε βισμούθιο γίνεται αβέβαιη.

Η μελέτη των Rohatgi P.K. et al. [77] συμπέρανε με βάση ηλεκτροχημικές μελέτες ότι τα χυτά κράματα ορειχάλκου με προσθήκη γραφίτη και τιτανίου είναι πιο ευπαθή στη διάβρωση σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό ορείχαλκο C90300 (Cu-8Sn-4Zn). Παρόλα αυτά, μικρές προσθήκες σωματιδίων γραφίτη (1.3%κ.ο.) και τιτανίου (1%κ.β.) δεν θα αυξήσουν σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης. Επιπλέον, με βάση δυο διαφορετικά πρότυπα πειραμάτων διάβρωσης διαφορετικής χρονικής διάρκειας, προέκυψε ότι τα κράματα με προσθήκη τιτανίου και γραφίτη αυξήθηκαν σε βάρος λόγω του σχηματισμού κάποιου οξειδίου στην επιφάνεια τους, καθώς το βάθος κραματικής απογύμνωσης στα σύνθετα υλικά ήταν σχετικά μεγαλύτερο σε σχέση με το C90300, ενώ η μικροσκληρότητα της ζώνης απογύμνωσης είναι μεγαλύτερη από το βασικό μέταλλο.



Εικόνα 1.7: Απεικόνιση της διαβρωτικής συμπεριφοράς μέσω της ερμηνείας των διαφόρων περιοχών που προκύπτουν από τη ποτενσιοδυναμική καμπύλη [115].

Κεφάλαιο 2

Περιγραφή μελετώμενου υλικού – Στόχοι Διατριβής

2.1. Περιγραφή Υλικού

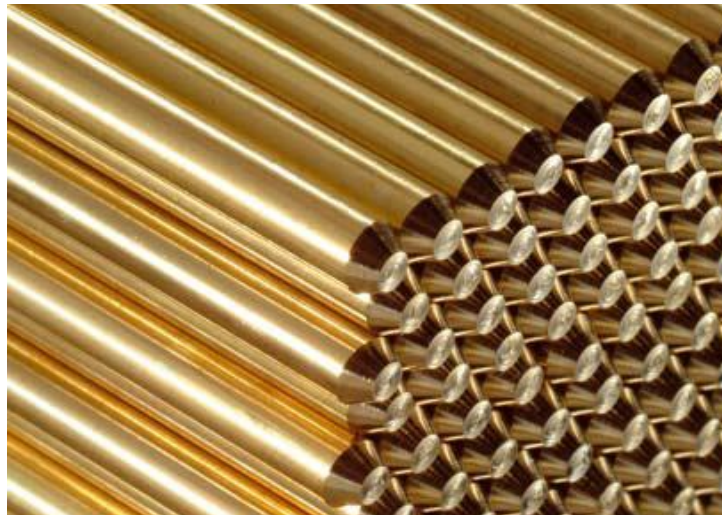
2.2. Χημική Σύσταση

2.3. Προϊόντα και Παραγωγική Διαδικασία

2.4. Στόχοι Διατριβής

2.1. Περιγραφή Υλικού

Το μελετώμενο κράμα ορειχάλκου είναι υπό μορφή ράβδου διαμέτρου 12mm και έχει προκύψει έπειτα από θερμή διέλαση και ψυχρή ολκή (Εικόνα 2.1). Η εμπορική ονομασία του μελετώμενου κράματος διαμόρφωσης μη μολυβδούχου ορειχάλκου ελεύθερης κατεργασιμότητας είναι *ECO-Brass (lead-free, free-machining brass)*.



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση τελικού προϊόντος ράβδων ορειχάλκου, έπειτα από διέλαση και ολκή.

2.2. Χημική Σύσταση

Η ενδεικτική χημική σύσταση του κράματος σε κατάσταση όπως παρελήφθη παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2.1), σύμφωνα με αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες περιοχές του δείγματος με SEM/EDS. Επιπλέον, παρουσιάζεται η ονομαστική σύσταση σύμφωνα με τα πρότυπα της Wieland [43] και κατά το πρότυπο ASTM B 371/371M-15, B124/124M-14 για το κράμα UNS C69300 [44].

Για λόγους σύγκρισης παρατίθεται επιπλέον και η χημική σύσταση του μολυβδούχου ορειχάλκου ελεύθερης κοπής (Free-Cutting Leaded Brass, CuZn39Pb3/CW614N). Η βασική διαφορά όσον αφορά τη χημική σύσταση του καινούργιου κράματος ορειχάλκου σε σύγκριση με τον μολυβδούχο ελεύθερης κατεργασιμότητας αποτελεί το γεγονός ότι έχει αντικατασταθεί ο μόλυβδος με πυρίτιο (με περιεκτικότητα 3%κ.β.).

Πίνακας 2.1: Η χημική σύσταση του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass ορείχαλκου (κατάσταση ως παρελήφθη), το πρότυπο σύμφωνα με Wieland και το κράμα UNS C69300 σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM B371/371M-15, B124/124M-14 και το πρότυπο ενός μολυβδούχου ελεύθερης κατεργασιμότητας ορείχαλκου (σε % κ.β.).

Δείγμα	Cu	Si	Fe	Zn	Pb	P
Ø12 ECO-Brass	75,91	3,18	0,64	20,28	-	-
ECO-Brass σύμφωνα με τα πρότυπα της Wieland-SW1	76	3	-	21	0.09	0,05
UNS C69300	73 - 77	2,7- 3,4	0,10max	Rem	0,09max	0,04- 0,15
EN 12164:2016 (CuZn39Pb3/CW614N)	57 - 59	-	0,30max	Rem	2,5 - 3,5	-

Ο μόλυβδος έβρισκε εφαρμογές σε ευρεία γκάμα προϊόντων ορειχάλκου, εξαιτίας της εξαιρετικής κατεργασιμότητας, της θερμής σφυρηλασιμότητας και της ευχυτότητας που προσέδιδε στο κράμα. Αναδείχθηκε όμως ακατάλληλος σε συστήματα ύδρευσης καθώς διαλύεται στο πόσιμο νερό και είναι επιβλαβής για τον άνθρωπο. Επομένως, το πυρίτιο αποτελεί μια πολύ καλή λύση καθώς δεν είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο και είναι σχετικά φθηνό. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του ECO-Brass σε ψευδάργυρο είναι αρκετά μειωμένη και κατά συνέπεια και η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι αρκετά αυξημένη, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τη χημική σύσταση ενός μολυβδούχου ελεύθερης κοπής ορείχαλκου σύμφωνα με το πρότυπο EN 12164 (Πίνακας 2.1). Η περιεκτικότητα σε P (~300ppm-600ppm) αυξάνει την ρευστότητα του τήγματος και βελτιώνει εξαιρετικά την αντίσταση στην εργοδιάβρωση.

2.3. Προϊόντα και Παραγωγική Διαδικασία

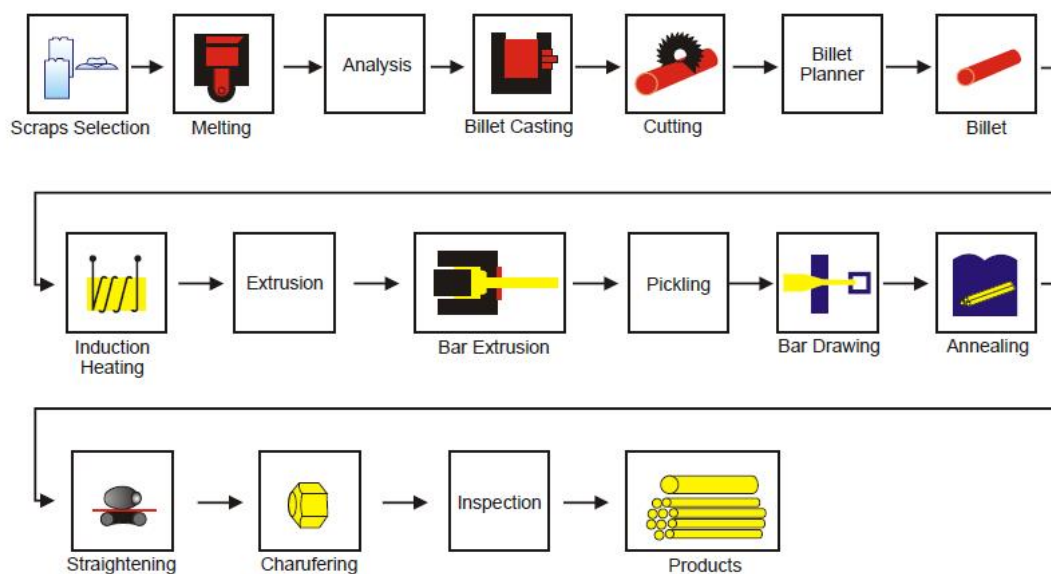
Ενδεικτικά, στην *Εικόνα 2.2* απεικονίζονται κάποια προϊόντα τα οποία μπορούν να παραχθούν από το νέο κράμα ECO-Brass.

Ένα υπόδειγμα της παραγωγικής διαδικασίας από το στάδιο της χύτευσης μέχρι το στάδιο της ολκής στις επιθυμητές διαστάσεις του τελικού

προϊόντος παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.3*. Η επιθυμητή αλλαγή στη μικροδομή του τελικού υλικού επιτυγχάνεται με θερμικές κατεργασίες σε συνδυασμό με το κατάλληλο υποβιβασμό.



Εικόνα 2.2: Προϊόντα που μπορούν να παραχθούν από το κράμα ECO-Brass.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής διαδικασίας από τη χύτευση μέχρι το τελικό προϊόν μασίφ ράβδων ορειχάλκου [45].

2.4. Στόχοι Διατριβής

Οι επιδιωκόμενοι στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι οι εξής:

1. Η μελέτη της επίδρασης του βαθμού πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ 2.5%-27%, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ψυχρής ισοαξονικής παραμόρφωσης, στην εξέλιξη της μικροδομής και στην σκληρότητα για κράμα ορείχαλκου ελεύθερης κατεργασιμότητας με περιεκτικότητα σε πυρίτιο το οποίο δρα ως στοιχείο αντικατάστασης του μολύβδου (lead free-free machining brass 'ECO-Brass'), που ακολούθως υπέστη θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος των 500°C έως 600°C για χρόνο 30min.
2. Η μελέτη της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών στην εξέλιξη της μικροδομής και στην σκληρότητα σε συνάρτηση με την επίδραση των κραματικών προσθηκών για τους δύο τύπους ορείχαλκου στο θερμοκρασιακό εύρος 500°C -640°C για χρονικό διάστημα 30min-24h και σύγκριση με τον κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο.
3. Ο χαρακτηρισμός των αντιδράσεων κατακρήμνισης που λαμβάνουν χώρα υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες και ο προσδιορισμός της μεταβολής της έναρξης και της εξέλιξής τους σε συσχέτιση με το βαθμό πλαστικής παραμόρφωσης για κάθε θερμοκρασία.
4. Η συσχέτιση της προσδιορισθείσας μικροδομής με την μετρηθείσα σκληρότητα για τις ίδιες συνθήκες θερμικής κατεργασίας και για τον ίδιο βαθμό ψυχρής παραμόρφωσης με τη χρήση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, περιθλασης ακτίνων-X και σκληρομέτρησης Vickers.
5. Ο χαρακτηρισμός των μηχανισμών σκλήρωσης που λαμβάνουν χώρα κατά την εν ψυχρώ παραμόρφωση και τις θερμικές κατεργασίες και η συγκριτική μελέτη της εξέλιξης της σκλήρωσης για κάθε θερμοκρασία με βάση το βαθμό πλαστικής παραμόρφωσης.
6. Η συγκριτική μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμνισης, του μετασχηματισμού φάσεων και του φαινομένου της ανακρυστάλλωσης και της σκληρότητας των δυο χημικών συστάσεων ορειχάλκων.
7. Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της θερμοκρασίας, του pH και του βαθμού πλαστικής παραμόρφωσης στο φαινόμενο της διάβρωσης και ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας χρήσεως για επιβράδυνση της εξέλιξης του φαινομένου και συγκριτική μελέτη με τον κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο.
8. Η συγκριτική μελέτη της επίδρασης των κραματικών προσθηκών των μη μολυβδόχων και μολυβδόχων ορειχάλκων στη κατεργασιμότητα.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική Διαδικασία

3.1. Εισαγωγή

3.2. Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων

3.3. Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

3.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία TEM

3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων

3.6. Μετρήσεις Μάκρο- και Μίκρο-Σκληρότητας

3.7. Δοκιμές Εφελκυσμού

3.8. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

3.9. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)

3.10. Δοκιμές Κατεργασιμότητας

3.11. Προετοιμασία δοκιμίων διάβρωσης

3.1 Εισαγωγή

Ακολούθως γίνεται περιγραφή της προετοιμασίας που πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη των μικροδομικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων, καθώς γίνεται και μια σύντομη περιγραφή της μεθόδου των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2. Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων

Η μικροδομή των δοκιμίων του μελετώμενου υλικού παρατηρήθηκε με τη χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε εγκάρσιες τομές που έγιναν κάθετα και παράλληλα στη διεύθυνση της διέλασης. Η μεταλλογραφική προετοιμασία που ακολουθήθηκε με σκοπό τη μελέτη τους, περιλάμβανε την κοπή των δειγμάτων σε κατάλληλα μεγέθη ($\varnothing 12 \times 15\text{mm}$) με τη χρήση δισκοτόμου, τύπου Struers Discotom. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ψυχρός εγκιβωτισμός των δοκιμίων με τη χρήση διαφανούς πολυεστερικής ρητίνης ταχείας πήξεως, σε συνδυασμό με καταλύτη (σκληρυντής) υπεροξειδίου μεθυλικής αιθυλικής κετόνης. Έπειτα, ακολούθησε το στάδιο της λείανσης με τη χρήση χαρτιών καρβιδίου του πυριτίου (SiC) με διαδοχική κοκκομετρία 1000grid \rightarrow 1200grid \rightarrow 2000grid \rightarrow 3000grid. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε σε τρία διαδοχικά στάδια, στα οποία χρησιμοποιήθηκε διαμαντόπαστα 6 μm και 1 μm και στη συνέχεια Coloidal Silica (0,06 μm SiO₂). Στο τέλος πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή με εμβάπτιση σε διάλυμα FeCl₃ για χρονικό διάστημα περίπου 3-5sec. Το διάλυμα παρασκευάστηκε με τη διάλυση 8,3g FeCl₃ μέσα σε 10ml HCl και 90ml H₂O. Μετά την ολοκλήρωση της εκάστοτε διαδικασίας, η επιφάνεια του δοκιμίου ξεπλένονταν με νερό,

έπειτα καθαρίζονταν με οινόπνευμα και ακολούθως στεγνώνονταν με ρεύμα θερμού αέρα.

Η μεταλλογραφική προετοιμασία του δοκιμίου ως παρελήφθη, του δοκιμίου 'αναφοράς' και των δοκιμίων που υπέστησαν θερμομηχανική κατεργασία έγινε με κοπή των δοκιμίων εφελκυσμού με μικροτόμο τύπου Struers Accutom-2 σε τομές παράλληλα με τη διεύθυνση εφελκυσμού. Η διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμίων προς εξέταση με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), καθώς και για τις μετρήσεις μικροσκληρότητας, είναι η ίδια με τη προηγηθείσα.

Η προετοιμασία των δοκιμίων με σκοπό τη πραγματοποίηση μετρήσεων μακρο-σκληρότητας αποτελείται μόνο από το στάδιο της στίλβωσης με χαρτιά SiC 1200,2000 grid.

3.3. Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η αρχική αξιολόγηση της μικροδομής πραγματοποιήθηκε στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο τύπου Olympus GX41. Λεπτομερής ανάλυση έγινε εν ακολουθία στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol 6380 LV με επιταχυνόμενο δυναμικό 20kV. Ο ημιποσοτικός στοιχειακός προσδιορισμός των φάσεων και των ενδομεταλλικών ενώσεων έγινε με τη χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων - Χ (EDS, Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

3.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία για μελέτη με TEM

Η προετοιμασία των δοκιμίων με σκοπό τη πραγματοποίηση μελέτης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων αποτελείται από το στάδιο της λείανσης με χαρτί SiC 1200grid, κοπή του δοκιμίου με πρέσα σε δοκίμιο κατάλληλης διαμέτρου για τον δειγματοφορέα. Εν συνέχεια, περεταίρω ελάττωση του πάχους του δοκιμίου με λείανση με χαρτί SiC 2000grid, ώστε να επιτευχτεί τελικό πάχος περίπου 30μm. Τέλος, το δοκίμιο για να είναι κατάλληλο για παρατήρηση με το TEM θα πρέπει να

υποστεί εκλέπτυνση μέσω βομβαρδισμού με ιόντα αργού (Precision Ion Polishing System PIPS (Gatan 691)).

3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων

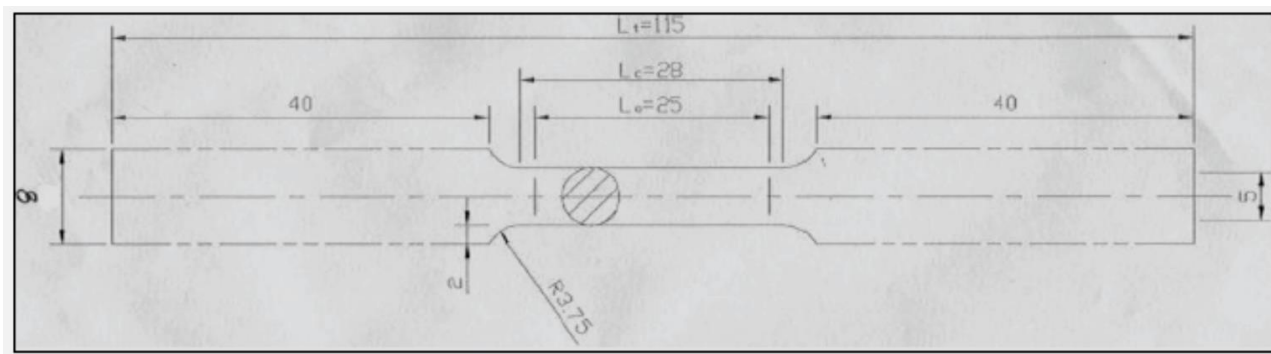
Η ακριβής ταυτοποίηση των φάσεων της μικροδομής του δοκιμίου αναφοράς και ο χαρακτηρισμός των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών των φάσεων αυτών έγινε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων τύπου Jeol 2100 HR με επιταχυνόμενο δυναμικό 200kV.

3.6. Μετρήσεις Μάκρο- και Μίκρο-Σκληρότητας

Οι μάκρο-σκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Vickers σε σκληρόμετρο τύπου Karl Frank GMBH, Weinheim-Birkenau Type 38532 με φορτίο 98N. Πραγματοποιήθηκαν 12 μετρήσεις σε κάθε δοκίμιο για στατιστικούς λόγους. Οι μικρο-σκληρομετρήσεις έγιναν σε μικροσκληρόμετρο τύπου SHIMADZU HMV-2000 με τη μέθοδο Vickers με φορτίο 15g και χρόνο διείσδυσης 20s. Τα δοκίμια στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είχαν προετοιμαστεί κατάλληλα μεταλλογραφικά και είχαν προσβληθεί, ώστε να είναι εμφανής η μικροδομή τους.

3.7. Δοκιμές Εφελκυσμού

Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν σε μηχανή εφελκυσμού INSTRON 4482 με ρυθμό 1mm/min. Οι διαστάσεις των πρότυπων κυλινδρικών δοκιμίων εφελκυσμού απεικονίζονται στην *Εικόνα 3.1* και έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο EN 6892-1:2009.



Εικόνα 3.1: Σχεδιάγραμμα των δοκιμίων εφελκυσμού σύμφωνα με το πρότυπο EN 6892-1:2009 (mm).

3.8. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

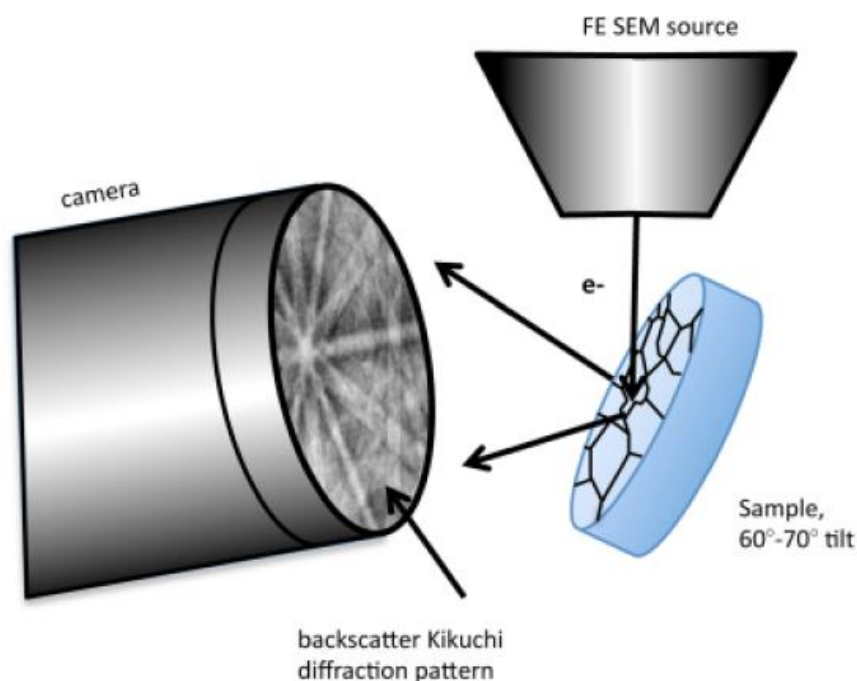
Για τις δοκιμές με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction) χρησιμοποιήθηκε ο διαθέσιμος εξοπλισμός που ήταν το περιθλασίμετρο τύπου Siemens D5000 και τύπου Bruker D8 Focus, με ακτινοβολία CuKα. Οι παράμετροι με τις οποίες έγιναν οι μετρήσεις ήταν τάση 40 kV, ένταση 40 mA και η γωνία 2θ κυμαίνονταν μεταξύ 30° έως 100° , με βήμα μετατόπισης 0,04(μοίρες/s). Το ποσοστό της κάθε φάσης μέσα στη μήτρα πρέπει να είναι επαρκές ώστε να μπορέσει να ανιχνευτεί και να ταυτοποιηθεί κατάλληλος αριθμός κορυφών του φάσματος.

3.9. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)

Το EBSD αποτελεί μια τεχνική βασισμένη στη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και στη λήψη και ανάλυση εικόνων περίθλασης (diffraction pattern) από την επιφάνεια του δείγματος. Για την λήψη μιας εικόνας περίθλασης, η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει την επιφάνεια του δείγματος και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια διαθλώνται στα κρυσταλλικά πλεγματικά επίπεδα, σύμφωνα με το νόμο του Bragg. Το ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων τα οποία λαμβάνονται από την επιφάνεια του δείγματος, μεγιστοποιείται με την τοποθέτηση του δείγματος υπό κλίση 70° σε σχέση με τον ανιχνευτή, ώστε να σχηματίζει μια αρκετά μεγάλη γωνία με την δέσμη ηλεκτρονίων (Εικόνα 3.2). Το περιθλώμενο σήμα συλλέγεται από μια οθόνη φωσφόρου και γίνεται ορατό μέσω μιας κάμερας χαμηλής στάθμης φωτεινότητας. Αυτές οι εικόνες

περίθλασης παρέχουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες, οι οποίες μπορούν να συσχετισθούν με την παραγωγική διαδικασία του δείγματος [52].

Η προετοιμασία του δείγματος που ακολουθείται είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε ανωτέρω για τη μελέτη με SEM, με τη διαφορά ότι μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας στίλβωσης, απαιτείται και ένα τελικό στάδιο στίλβωσης με χρήση αιωρήματος colloidal silica (μέγεθος 0,06μm SiO₂ σωματιδίων). Το τελικό αυτό στάδιο έχει σκοπό την παραγωγή κατάλληλης επιφάνειας για παρατήρηση με την τεχνική EBSD, η οποία πρέπει να είναι ομοιόμορφα απαλλαγμένη από το στρώμα παραμόρφωσης που προέκυψε κατά τη διαδικασία της κοπής.



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής EBSD [53].

3.10. Δοκιμές Κατεργασιμότητας

Η δοκιμή κατεργασιμότητας πραγματοποιήθηκε σε μηχανή τύπου TOS TRESCIN SUI 40 χωρίς λίπανση χρησιμοποιώντας εργαλεία από καρβίδιο τύπου TNMG2204008-PM YBC351 ISO grade P15-P45 M20-M40 (μυτερό εργαλείο) και τύπου RCMX1003MO YBC251 ISO grade P10-P30 (στρογγυλό εργαλείο). Τα κοπτικά εργαλεία είχαν δυο διαφορετικές γεωμετρίες -μυτερό και στρογγυλό εργαλείο- για δημιουργία τραχιάς και

λείας επιφάνειας, αντίστοιχα. Οι συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα ήταν ταχύτητα πρόωσης f 3.5mm/rev, βάθος κοπής a_p 1.5mm και ταχύτητα κοπής $v_c = 200$ m/min.

3.11. Προετοιμασία δοκιμών διάβρωσης

Αρχικά, όλα τα δοκίμια υπέστησαν ανόπτηση στους 450°C για 30min με ψύξη στον αέρα. Έπειτα πραγματοποιήθηκε κοπή δοκιμίων παράλληλα στη διεύθυνση διέλασης με τη χρήση μικροτόμου. Το εμβαδό της επιφάνειας που πραγματοποιήθηκε η διάβρωση ήταν 0,25cm². Η υπολειπόμενη επιφάνεια του δοκιμίου καλύφθηκε με εποξική ρητίνη. Τα δοκίμια λειάνθηκαν με χαρτιά SiC 800, 1200, 2000, 3000grid, πριν από κάθε δοκιμή. Η περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε NaCl ήταν 3.5%κο, με διάφορες τιμές pH (pH2, pH6 και pH9) και η θερμοκρασία του μεταβλήθηκε εντός του εύρους 25°C - 80°C. Ο ρυθμός σάρωσης καθορίστηκε στα 0,5mV/sec. Το δυναμικό του μελετώμενου ηλεκτροδίου (δοκίμιο το οποίο διαβρώθηκε, αποτελεί την άνοδο) καθορίστηκε με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν ηλεκτρόδιο καλομέλινα (SCE - saturated calomel electrode) με δυναμικό 241,5mV. Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελούνταν από το μελετώμενο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και μια ράβδο γραφίτη (βοηθητικό ηλεκτρόδιο - κάθοδος). Η διάταξη των ηλεκτροδίων σχημάτιζε ένα ισόπλευρο τρίγωνο. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες απεικονίστηκαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη τύπου EG&G. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων δεν πραγματοποιούνταν ανάδευση του διαλύματος. Οι δοκιμές διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν στο υλικό αναφοράς (eco-brass) και για συγκριτικούς λόγους, σε κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο (CW614N). Αρχικά, τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα για χρονικό διάστημα 30min, ώστε να προσαρμοστεί το προστατευτικό στρώμα του υλικού στις νέες συνθήκες σε σχέση με τις ατμοσφαιρικές και να υπάρξει ισορροπία των ιόντων στο διάλυμα. Τέλος, τα προϊόντα διάβρωσης παρατηρήθηκαν στα δοκίμια με ηλεκτρονική μικροσκοπία και με χρήση περίθλασης ακτίνων-X (XRD), αφού είχαν στεγνώσει.

Κεφάλαιο 4

Μελέτη μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού ως παρελήφθη

4.1. Εισαγωγή

4.2.Μελέτη μικροδομής με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του υλικού ως παρελήφθη

4.3. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

4.4. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)

4.5. Σύνοψη Μεταλλογραφικής και Κρυσταλλογραφικής Μελέτης

4.6. Μηχανικές Δοκιμές

4.1. Εισαγωγή

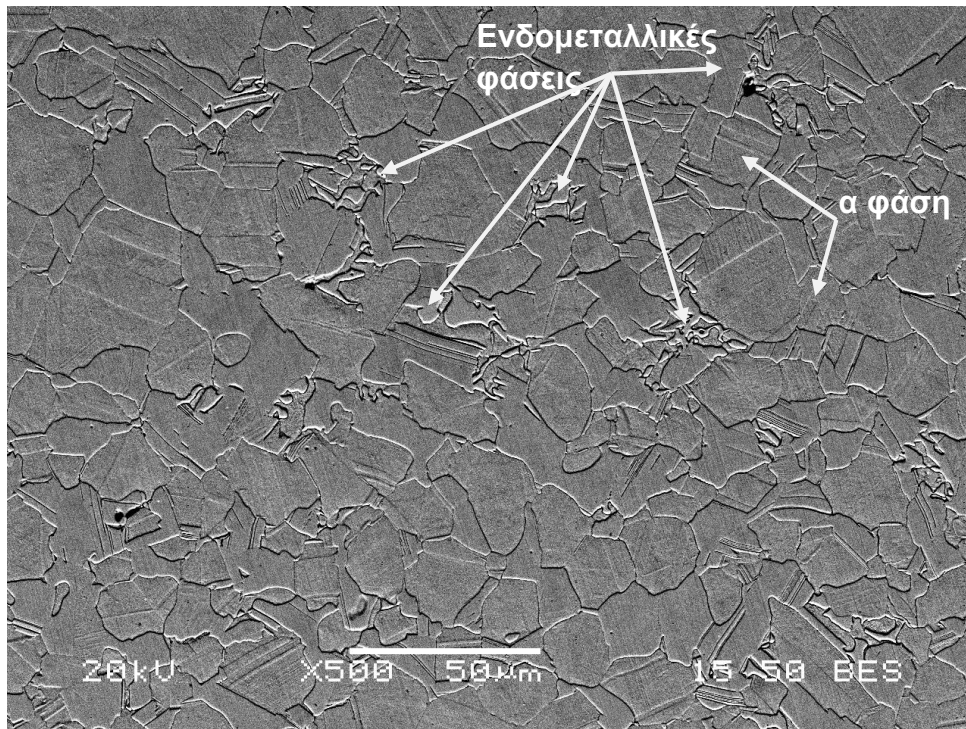
Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό τον πλήρη χαρακτηρισμό της μικροδομής του κράματος μη μολυβδούχου ορείχαλκου ελεύθερης κατεργασιμότητας (ECO-Brass) και των μηχανικών του ιδιοτήτων σε κατάσταση ως παρελήφθη. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον μορφολογικό και δομικό χαρακτηρισμό των φάσεων περιλάμβαναν την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), την μικροανάλυση σκεδαζόμενων ακτίνων Χ (EDS), την περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και την περίθλαση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (EBSD). Οι μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκαν με την πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού και μετρήσεων μακρο-σκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

4.2. Μελέτη μικροδομής με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του υλικού ως παρελήφθη

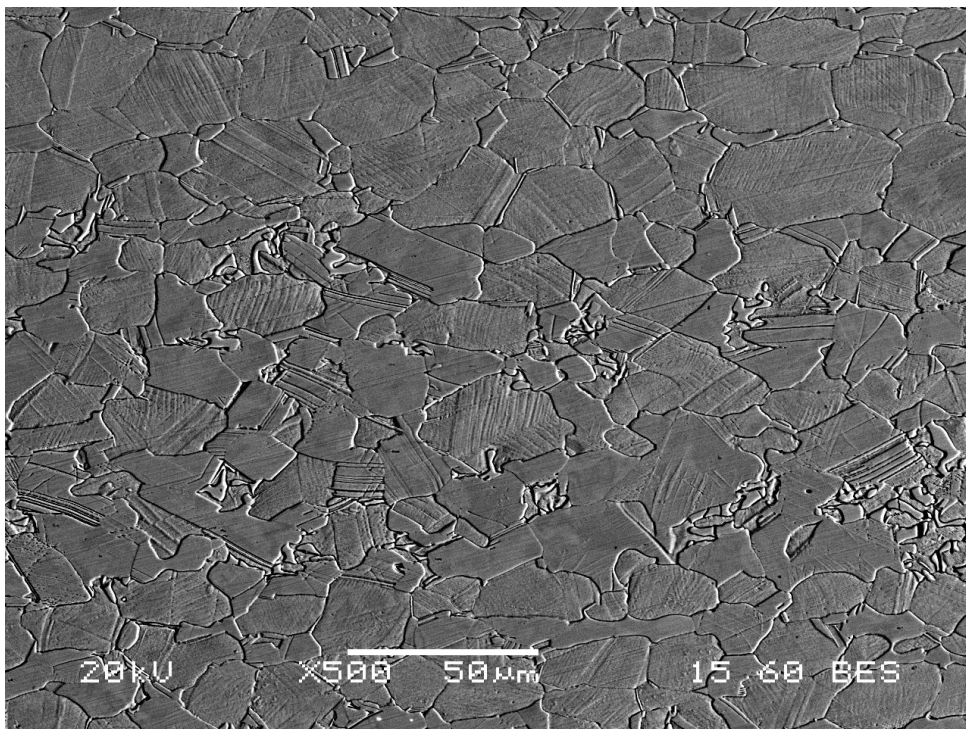
Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια γενική αξιολόγηση της μικροδομής των δοκιμίων με τη χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου τύπου Olympus GX41. Στη συνέχεια, ακολούθησε λεπτομερής μελέτη και χαρακτηρισμός της μικροδομής με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης Jeol 6380 LV με επιταχυνόμενο δυναμικό 20kV. Η μελέτη και η λήψη μικρογραφιών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ώστε να συλλεχθούν πληροφορίες, που προκύπτουν από ενδεχόμενες διαφορές μέσω των ατομικών αριθμών και της κρυσταλλογραφίας σε κατακρημνίσματα και δευτερογενείς φάσεις, όπως η μορφολογία, η διασπορά, η σύσταση και το μέγεθος κόκκου των φάσεων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ημιποσοτικός στοιχειακός προσδιορισμός των φάσεων και των ενδομεταλλικών ενώσεων, με χρήση της μικροανάλυσης σκεδαζόμενων ακτίνων - X (EDS, Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

4.2.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Μικροανάλυσης Σκεδαζόμενων Ακτίνων - X

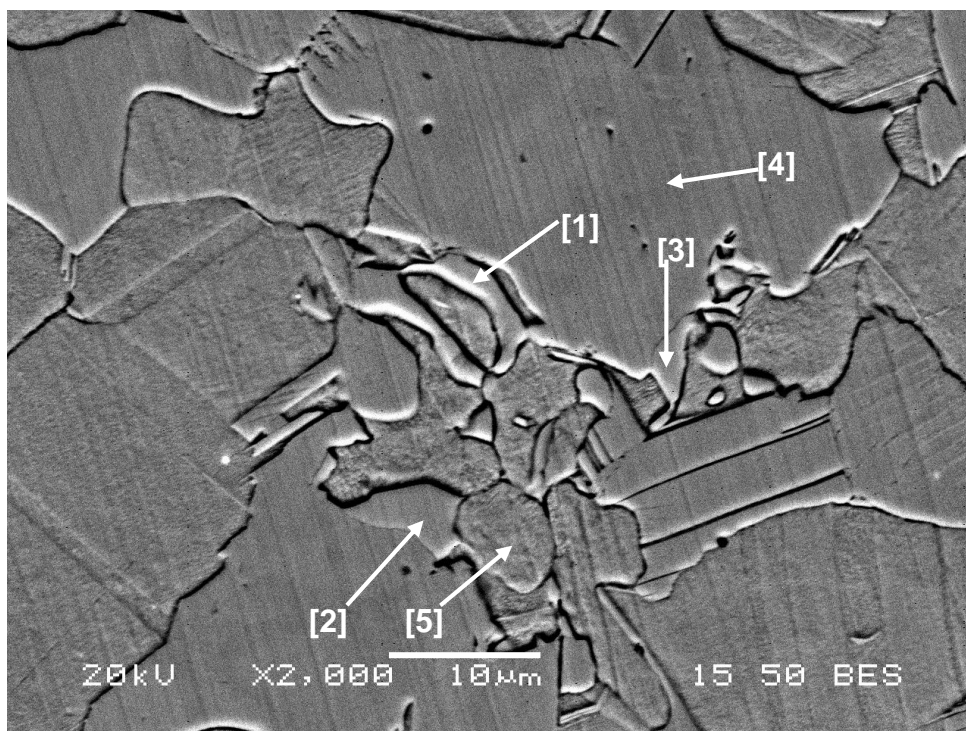
Από τις ακόλουθες μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μπορεί να παρατηρηθεί, ότι το μελετώμενο υλικό παρουσιάζει μια ανακρυσταλλωμένη δομή με μέγεθος κόκκου κυμαινόμενο από 10-30 μ m, η οποία πιθανόν να οφείλεται στις ενδιάμεσες ανοπήσεις που προκαλούν ανακρυστάλλωση του μετάλλου και τη μεγέθυνση των κόκκων του. Αρχικά συμπεραίνεται ότι, η μικροδομή του ECO-Brass ορείχαλκου περιλαμβάνει την α φάση με μέσο μέγεθος κόκκου περίπου 20 μ m, με ισοαξονική μορφολογία, καθώς παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές διδυμίες ανόπτησης (*Εικόνα 4.1*). Η α φάση αποτελεί το στερεό διάλυμα του Zn στο Cu με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC).



Εικόνα 4.1: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).



Εικόνα 4.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).



Εικόνα 4.3: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη). Εμφανής είναι η παρουσία και άλλων φάσεων εκτός της α φάσης.

Πίνακας 4.1: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.3.

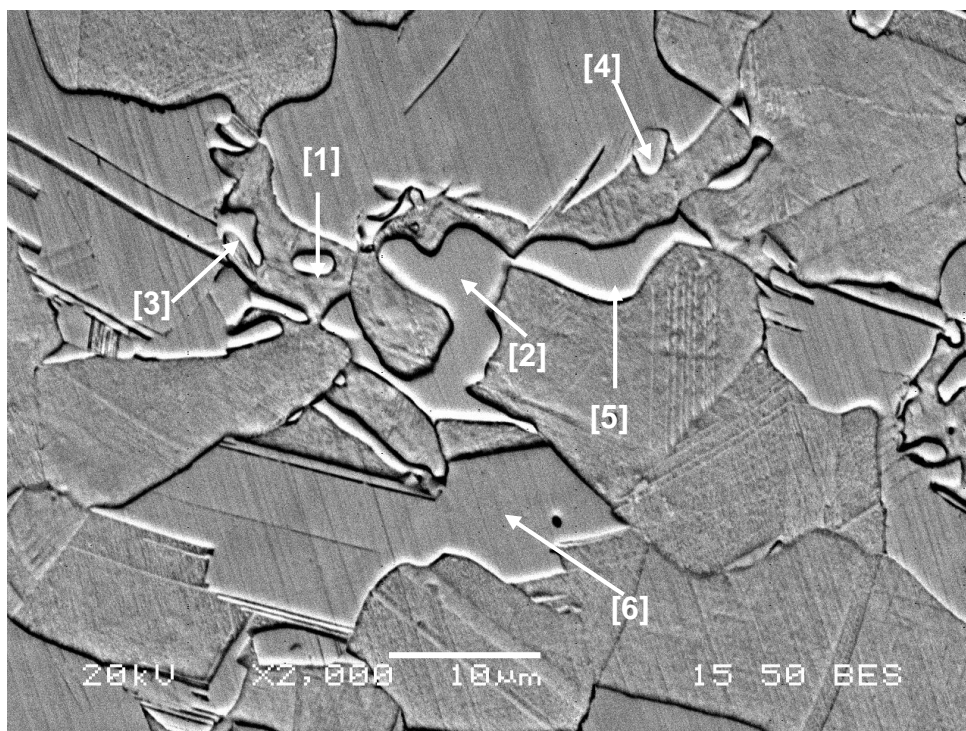
Σημείο	Cu		Zn		Si	
	%κ.β.	%α.α.	%κ.β.	%α.α.	%κ.β.	%α.α.
[1]	74,50	68,50	18,16	16,23	7,34	15,27
[2]	73,26	66,89	18,78	16,67	7,96	16,43
[3]	72,06	67,45	22,03	20,04	5,91	12,51
[4]	74,99	71,30	20,47	18,92	4,55	9,78
[5]	75,66	74,73	22,85	21,94	1,49	3,33

Η μικροδομή που παρατηρήθηκε σε τομές κάθετα (Εικόνα 4.1) και παράλληλα (Εικόνα 4.2) στη διεύθυνση της διέλασης, δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφορά στη μορφολογία, στο μέγεθος και στη διασπορά των φάσεων εντός της μήτρας.

Παρατηρείται η ομοιόμορφη διασπορά φάσεων εντός της μικροδομής εκτός από τους κόκκους της α φάσης (*Εικόνες 4.3-4.4*). Με βάση τα στοιχεία που έχουν προκύψει από έρευνες, που έχουν γίνει με χρήση υπολογιστικών προγραμμάτων θερμοδυναμικής μελέτης όσον αφορά το σύστημα Cu-Si-Zn και συνυπολογίζοντας και τα ακόλουθα αποτελέσματα που προκύπτουν από το EDS, το XRD και το EBSD αναμένονται οι φάσεις που παρατηρούνται εντός της μικροδομής να αντιστοιχούν στις κ και γ φάσεις.

Σύμφωνα με τη μελέτη των J. Wang et al. [47] και των N. Bochvar et al. [48] η κ φάση αποτελεί στερεό διάλυμα με στοιχειομετρία Cu_7Si , με εξαγωνική δομή (hcp) και η γ φάση αποτελεί στερεό διάλυμα με κυμαινόμενη στοιχειομετρία Cu_5Zn_8 ή $Zn_4(Cu, Zn)(Cu, Zn)_8$. Μια άλλη πιθανή στοιχειομετρία αποτελεί για τη κ φάση η Cu_8Zn_2Si και για τη γ φάση Cu_4ZnSi [49]. Η κρυσταλλογραφία της γ φάσης ταυτοποιείται ακολούθως με τη χρήση XRD και EBSD καθώς δεν βρέθηκε βιβλιογραφική αναφορά.

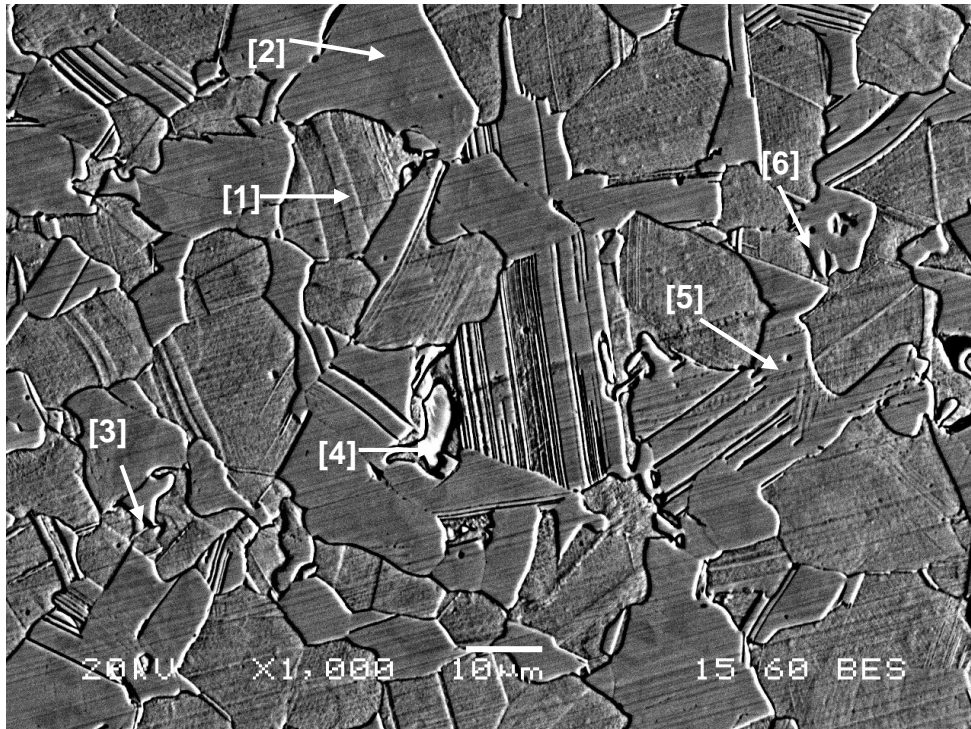
Επομένως, οι ενδομεταλλικές φάσεις που παρατηρούνται στις παρατιθέμενες μικρογραφίες, είναι η πλούσια σε πυρίτιο κ φάση και η γ φάση. Η μελέτη του διαγράμματος φάσεων Cu-Si-Zn δεν έχει καθοριστεί πλήρως καθώς δεν υπάρχουν επαρκή πειραματικά θερμοδυναμικά δεδομένα διαθέσιμα για το τριμερές κράμα σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες που έχουν γίνει [46, 47]. Κατά συνέπεια βιβλιογραφικά, η στοιχειομετρία των φάσεων αυτών ποικίλει. Οι φάσεις αυτές κατακρημνίζονται εντός της α μήτρας δρώντας ως θραυστήρες αποβλήτων μηχανουργικής κατεργασίας και είναι σκληρές φάσεις σε σχέση με το μολυβδο. Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιες ενδεικτικές σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των φάσεων και των ενδομεταλλικών ενώσεων, που πραγματοποιήθηκαν με EDS σε διάφορες περιοχές της διατομής (*Πίνακες 4.1-4.3*).



Εικόνα 4.4: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διαμέτρου της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).

Πίνακας 4.2: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.4.

Σημεία	Cu		Zn		Si	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
[1]	69,53	63,35	22,24	19,70	8,22	16,95
[2]	72,26	66,81	20,82	18,71	6,92	14,48
[3]	70,07	64,92	23,14	20,84	6,79	14,24
[4]	74,89	69,08	18,05	16,18	7,06	14,74
[5]	74,54	69,87	19,74	17,99	5,72	12,14
[6]	76,47	72,97	19,30	17,90	4,23	9,13



Εικόνα 4.5: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης στο κέντρο της διατομής (κατάσταση ως παρελήφθη).

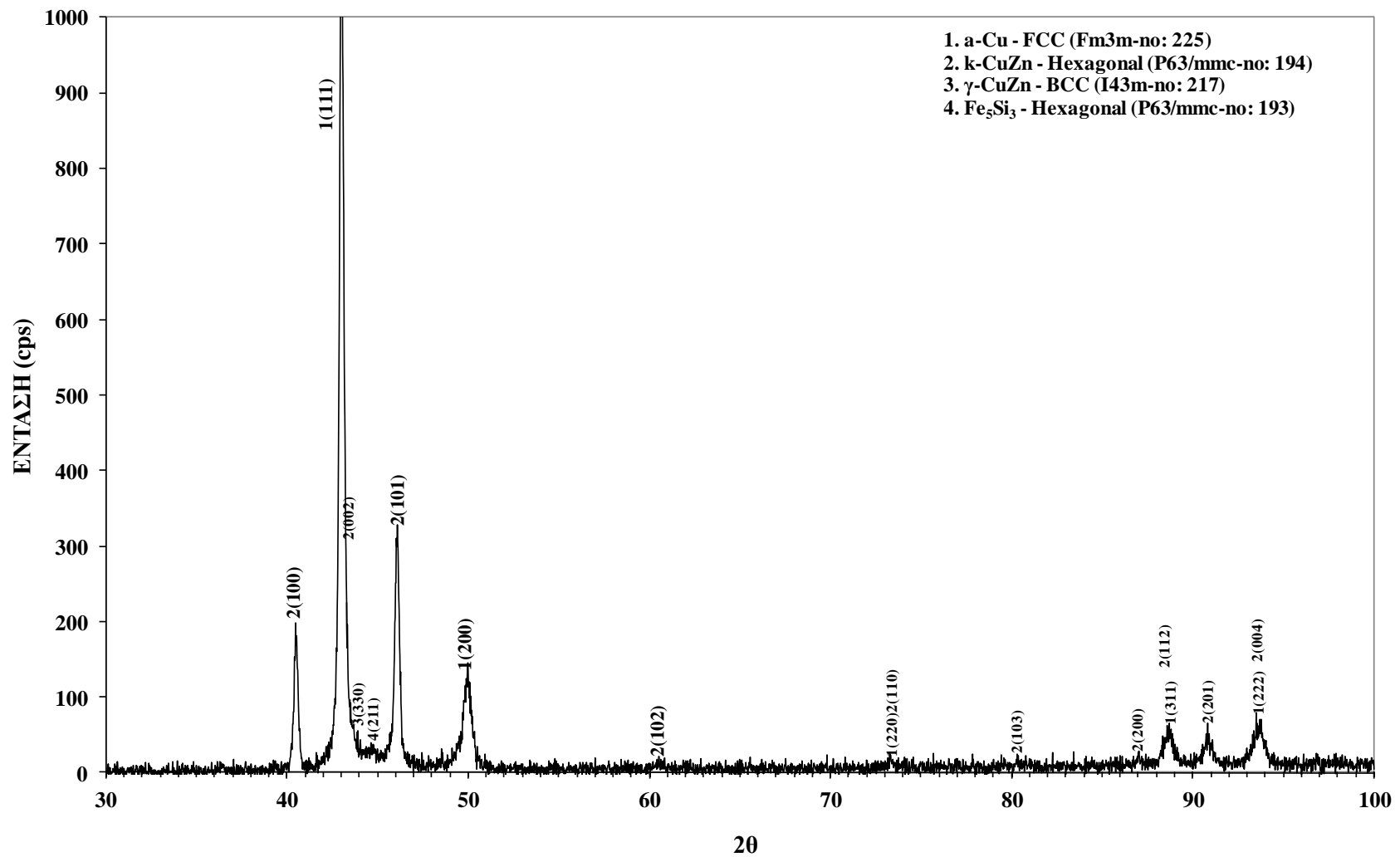
Πίνακας 4.3: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων και των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 4.5.

Σημεία	Cu		Zn		Si		Fe	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
[1]	77,06	74,49	19,78	18,58	3,17	6,93	-	-
[2]	77,36	73,59	18,19	16,82	4,46	9,59	-	-
[3]	73,12	67,39	19,70	17,65	7,17	14,96	-	-
[4]	72,84	67,79	20,78	18,80	6,37	13,42	-	-
[5]	61,97	55,10	16,18	13,99	8,80	17,70	13,05	13,20
[6]	49,83	40,07	11,44	8,94	17,21	31,30	21,52	19,69

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων των στοιχειακών αναλύσεων σε διάφορες φάσεις και κατακρημνίσματα, οι οποίες παρουσιάζονται στους *Πίνακες 4.1-4.3*, μπορούν να διαπιστωθούν διάφορες ανακατανομές του Si στη μικροδομή του κράματος μεταξύ των διαφόρων φάσεων. Σύμφωνα με τις στοιχειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους κόκκους με υψηλή αντίθεση πεδίου (α φάση) (*Εικόνα 4.3 - σημείο 5, Εικόνα 4.5 - σημείο 1*), παρουσιάζεται χαμηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας σε Si σε ποσοστό περίπου 2,96%κ.β.. Στους ισοαξονικούς κόκκους με χαμηλή αντίθεση πεδίου (κ φάση) (*Εικόνα 4.3 - σημείο 4, Εικόνα 4.4 - σημείο 6, Εικόνα 4.5 - σημείο 2*), η μέση τιμή της περιεκτικότητας σε Si είναι υψηλότερη περίπου 4,31%κ.β.. Στα όρια των κόκκων της φάσης με χαμηλή αντίθεση πεδίου, παρατηρούνται περιοχές με πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε Si της τάξης 5,72-8,22%κ.β. με στρογγυλεμένα όρια (γ φάση) (*Εικόνα 4.3 - σημεία 1-3, Εικόνα 4.4 - σημεία 1-5, Εικόνα 4.5 - σημεία 3-4*). Στη γειτονική ακριβώς περιοχή αυτών των πλούσιων σε πυρίτιο φάσεων παρατηρείται απογύμνωση από Si ενδεικτική μέτρηση παρουσιάζεται στην *Εικόνα 4.3 - σημείο 5*. Τα σφαιροειδή μαύρα σωματίδια μεγέθους περίπου 1μm, τα οποία ανιχνεύονται στα όρια και εντός των κόκκων, ταυτοποιούνται με τις σημειακές στοιχειακές αναλύσεις ως ενώσεις Fe_xSi_y (*Εικόνα 4.5 - σημεία 5-6*). Σύμφωνα με μελέτη των Pugacheva N.B. et al. [50] παρατηρείται η παρουσία Fe_5Si_3 στη μικροδομή των α+β ορείχαλκων, με εξαγωνική δομή (δομή τύπου $D8_8$), τα οποία προκαλούν αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης σε φθορά του υλικού.

4.3. Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Επιπλέον πληροφορίες για την ταυτοποίηση των φάσεων αντλήθηκαν από την πραγματοποίηση δοκιμών με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction). Όπως απεικονίζεται και στα αποτελέσματα του ληφθέντος φάσματος από το δείγμα του ορείχαλκου τύπου ECO-Brass (*Εικόνα 4.6*), οι φάσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι αυτές που αναμένονταν σύμφωνα με τα στοιχεία που είχαν συλλεχθεί από διάφορες μελέτες-έρευνες και από τις παρατηρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και τις στοιχειακές αναλύσεις.



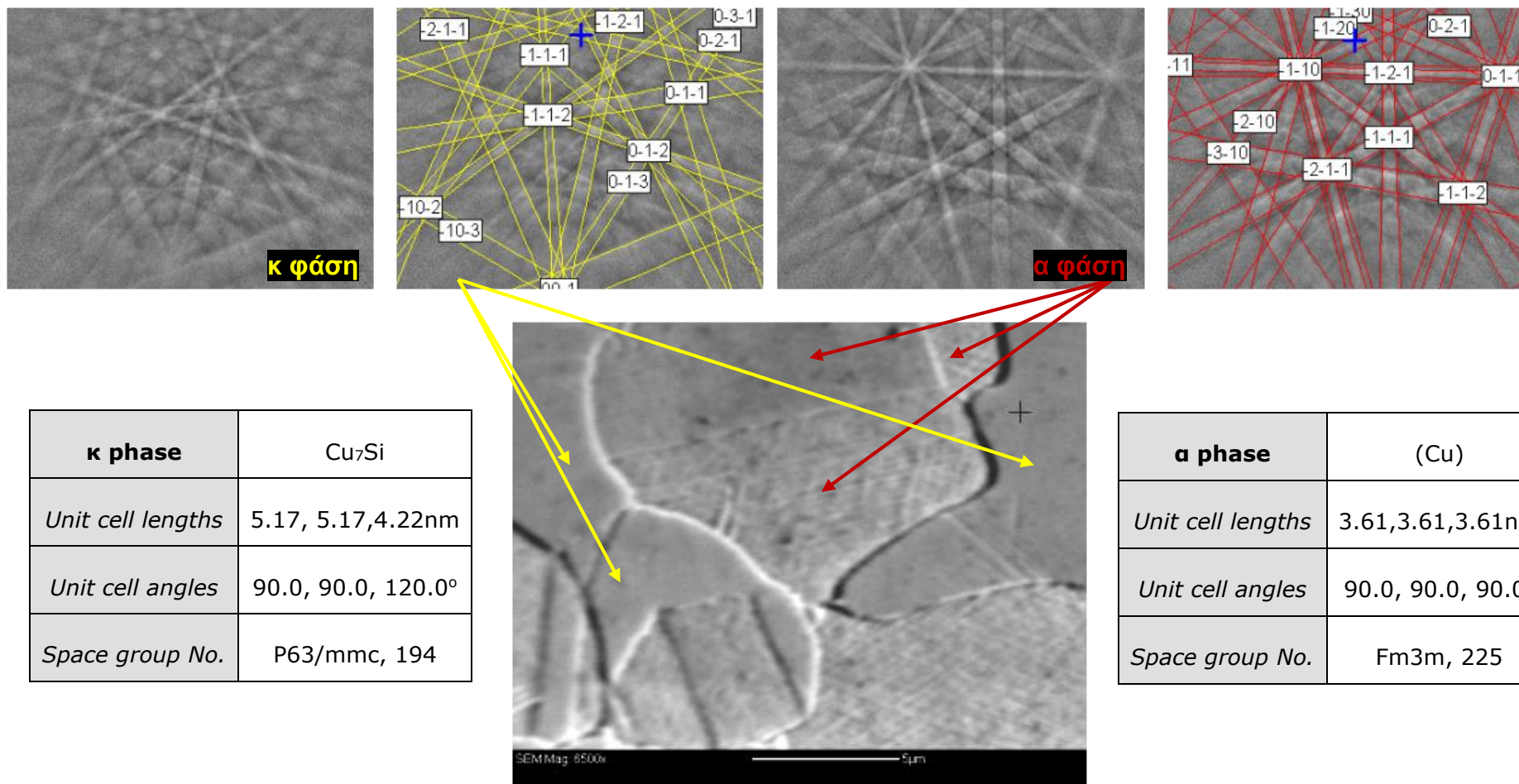
Εικόνα 4.6: Ταυτοποιημένο φάσμα XRD του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass (κατάσταση ως παρελήφθη).

4.4. Περίθλαση Οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (EBSD)

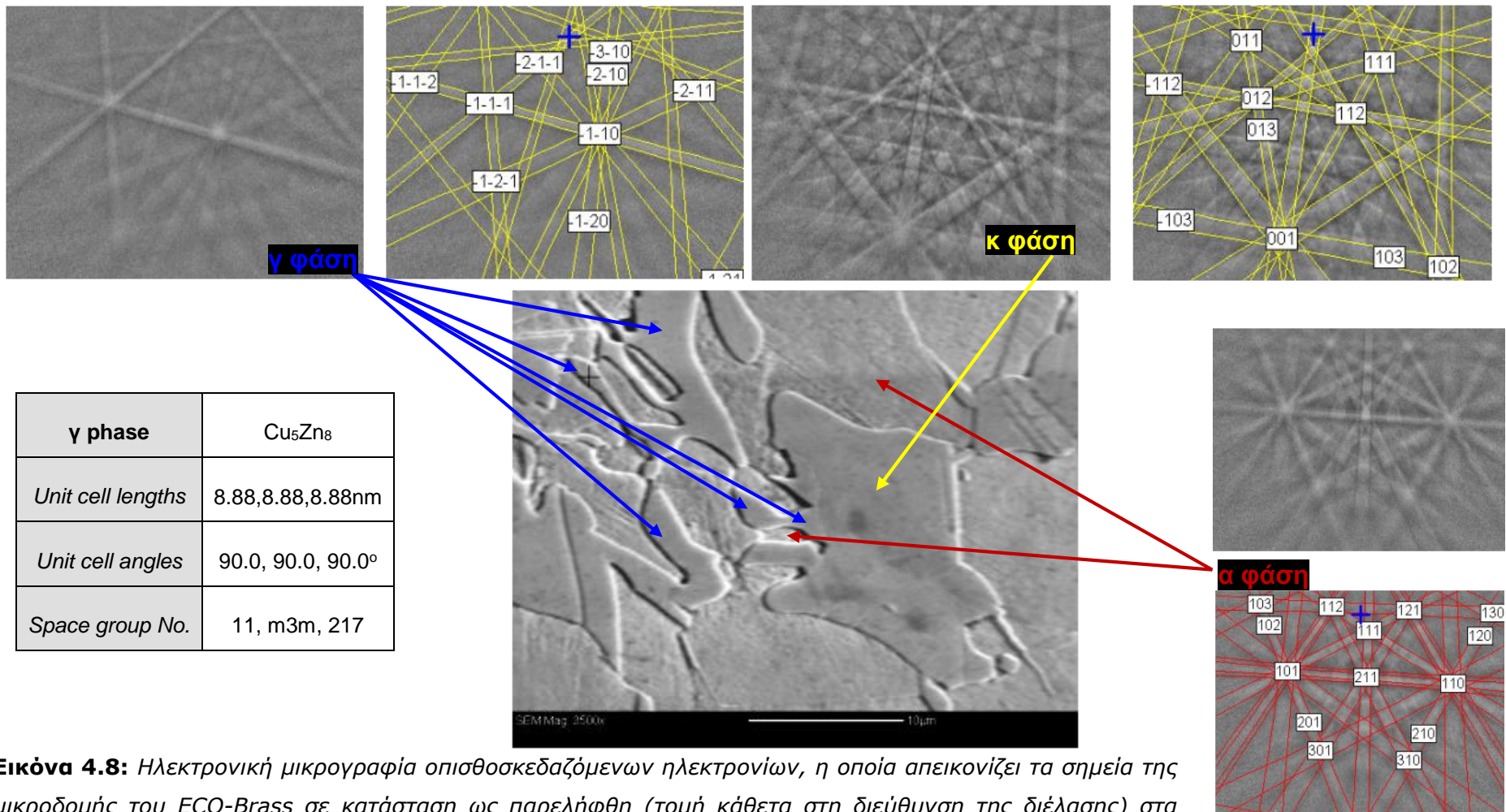
Επιπρόσθετα, η μικροδομή του μελετώμενου υλικού μελετήθηκε με την τεχνική EBSD (Electron Backscatter Diffraction). Στις ακόλουθες *Εικόνες 4.7-4.8* απεικονίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της μικροδομής του ορείχαλκου με τη τεχνική EBSD. Επομένως, ταυτοποιήθηκαν επακριβώς οι α, κ και γ φάσεις και τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία που αντλήθηκαν με τη τεχνική του EBSD ταυτίζονται με τα στοιχεία από το XRD.

4.5. Σύνοψη Μεταλλογραφικής και Κρυσταλλογραφικής Μελέτης

Με την χρήση των παραπάνω μεθόδων πραγματοποιήθηκε ο πλήρης χαρακτηρισμός της μικροδομής του ορείχαλκου ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη. Συγκεντρωτικά, από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων που προέκυψαν και περιγράφηκαν παραπάνω, η μικροδομή αποτελείται από την α, τη κ και τη γ φάση. Με τη χρήση του EBSD επιβεβαιώθηκε και αντιστοιχήθηκε επακριβώς η μορφολογία και η κρυσταλλογραφία των φάσεων, σε συνδυασμό με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που είχαν συλλεχθεί. Η α φάση παρατηρήθηκε με τη μορφή ισοαξονικών κόκκων, ίσου περίπου μεγέθους με τη κ φάση και μεγαλύτερου μεγέθους σε σύγκριση με τη γ φάση. Αποτελεί στερεό διάλυμα Cu-Zn με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC, Fm $\bar{3}$ m), με μέση περιεκτικότητα σε Si 3%κ.β.. Η κ φάση έχει εξαγωνική δομή (hcp, P63/mmc) με μέση περιεκτικότητα σε Si 4%κ.β. και οι κόκκοι της έχουν ακανόνιστο γωνιώδες σχήμα. Η γ φάση έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC, I43m) με μέση περιεκτικότητα σε Si 6-8%κ.β., και τα ορίων των κόκκων της είναι σφαιροποιημένα και το σχήμα τους ποικίλει από σφαιροειδές μέχρι επίμηκες και ακανόνιστο. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν πυριτικές ενδομεταλλικές ενώσεις Fe₅Si₃ μεγέθους περίπου 1μm, με σφαιροειδές σχήμα, εντός των κόκκων της α και κ φάσης, με εξαγωνική κρυσταλλική δομή τύπου D8₈. Το κλάσμα όγκου της α φάσης είναι 52,9%, της κ φάσης 42,7% και της γ φάσης 4,4%.



Εικόνα 4.7: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τα σημεία της μικροδομής του ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη (τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης), στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη τεχνική EBSD. Απεικονίζονται τα Kikuchi diffraction patterns της α και κ φάσης και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές πληροφορίες που ταυτοποιήθηκαν για την κάθε φάση.



Εικόνα 4.8: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει τα σημεία της μικροδομής του ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη (τομή κάθετα στη διεύθυνση της διέλασης) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη τεχνική EBSD. Απεικονίζονται τα Kikuchi diffraction patterns της α, κ και γ φάσης και οι αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές πληροφορίες που ταυτοποιήθηκαν για την κάθε φάση.

4.6. Μηχανικές Δοκιμές

4.6.1. Δοκιμές Εφελκυσμού

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού σε τρία πρότυπα δοκίμια για λόγους επαναληψιμότητας. Οι μηχανικές ιδιότητες και το διάγραμμα εφελκυσμού του μελετώμενου κράματος σε κατάσταση ως παρελήφθη παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 και στην Εικόνα 4.9, αντίστοιχα. Επιπλέον, φαίνονται οι αντίστοιχες ονομαστικές τιμές για το μελετώμενο κράμα και οι τιμές σύμφωνα με τα πρότυπα της Wieland-SW1 για drawn temper και για το κράμα UNS C69300 με Ø10-30mm (πρότυπο κατά ASTM σχετικά με κράμα ορείχαλκου χαμηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο, βλ. Πίνακας 2.1 χημική σύσταση).

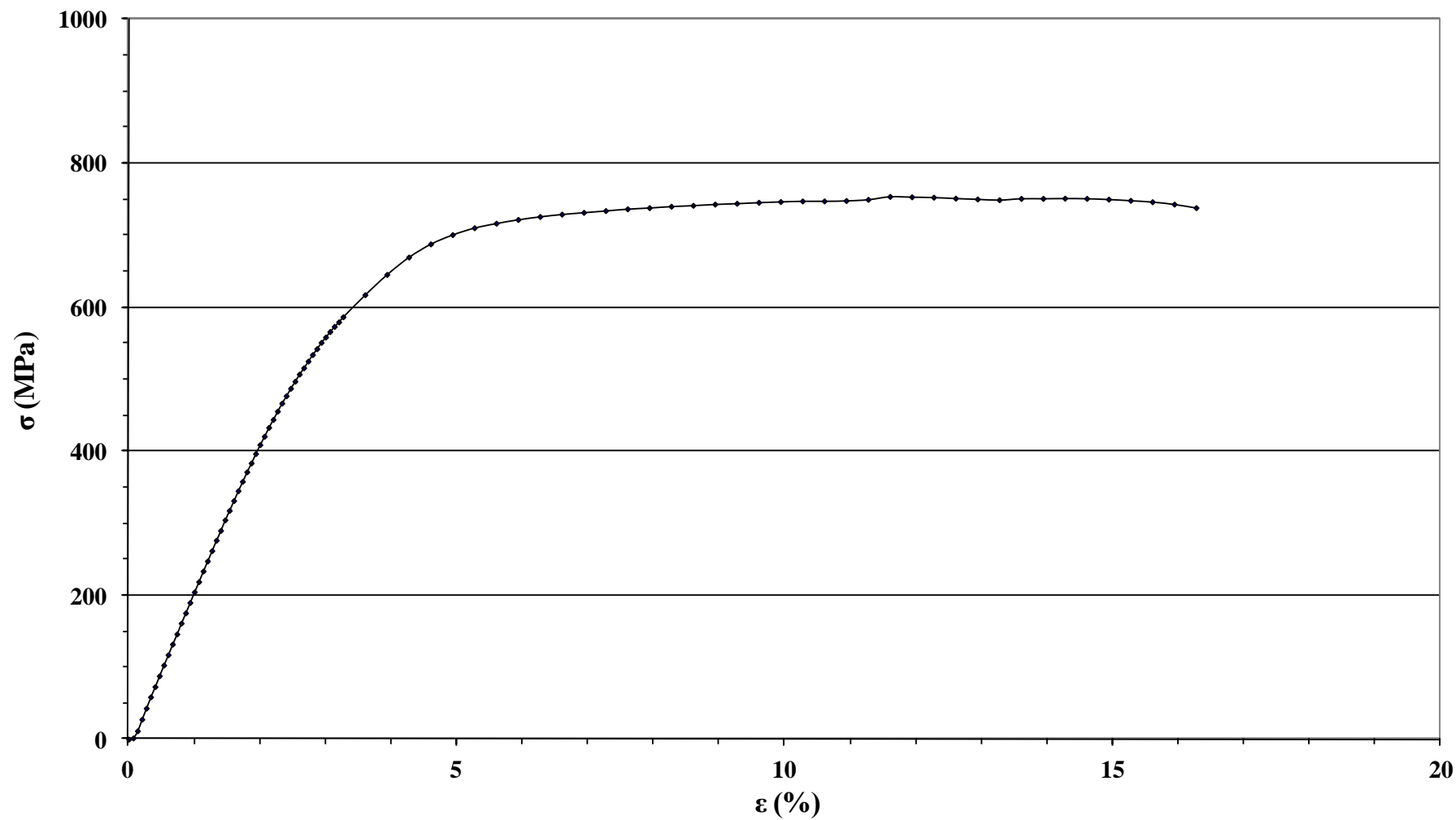
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού στο μελετώμενο υλικό σε κατάσταση ως παρελήφθη και οι ονομαστικές μηχανικές ιδιότητες του δείγματος σύμφωνα με τη Wieland. Οι αντίστοιχες τιμές σύμφωνα με τα πρότυπα της Wieland για drawn temper και για το κράμα UNS C69300.

Δοκίμιο	Όριο Διαρροής 0,2% [MPa]	Όριο Θραύσης [MPa]	Επιμήκυνση %	Σκληρότητα HB
Ø12 ECO-Brass (κατάσταση ως παρελήφθη)	454	748	16,1	199
ECO-Brass σύμφωνα με τις ονομαστικές τιμές από Wieland	596 - 597	766 - 769	10,5 - 12,1	225 - 229
UNS C69300 (Ø10- 30mm)	400min.	650min.	18min.	-
Ø20mm rod (drawn temper), πρότυπο Wieland-SW1	450	700	25	190

4.6.2. Μετρήσεις Σκληρότητας

Μετρήσεις σκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Vickers με φορτίο 98N. Για την μείωση σφάλματος ελήφθησαν 12 μετρήσεις από

κάθε δοκίμιο ορείχαλκου ECO-Brass (τρία δοκίμια σύνολο) σε κατάσταση ως παρελήφθη. Η μέση τιμή της σκληρότητας του ορείχαλκου ECO-Brass είναι $208\text{HV}\pm 7.8$, η οποία είναι αρκετά υψηλότερη από τη μέση τιμή ενός μολυβδούχου ορειχάλκου που κυμαίνεται από 100HV έως 130HV. Η αντίστοιχη τιμή της σκληρότητας από 210 Vickers σε Brinell είναι 199, σύμφωνα με πίνακες μετατροπής μονάδων σκληρότητας. Οι τιμές της σκληρότητας σύμφωνα με τις ονομαστικές τιμές του δείγματος και σύμφωνα με το πρότυπο Wieland-SW1 για drawn temper παρουσιάζονται στον *Πίνακα 4.4*.



Εικόνα 4.9: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του δείγματος ECO-Brass σε κατάσταση ως παρελήφθη.

Κεφάλαιο 5

Μελέτη επίδρασης της πλαστικής παραμόρφωσης και των θερμικών κατεργασιών επί της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού αναφοράς

5.1. Εισαγωγή

5.2. Πειραματική Μεθοδολογία

5.3. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση με EDS

5.4. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD)

5.5. Αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων

5.6. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

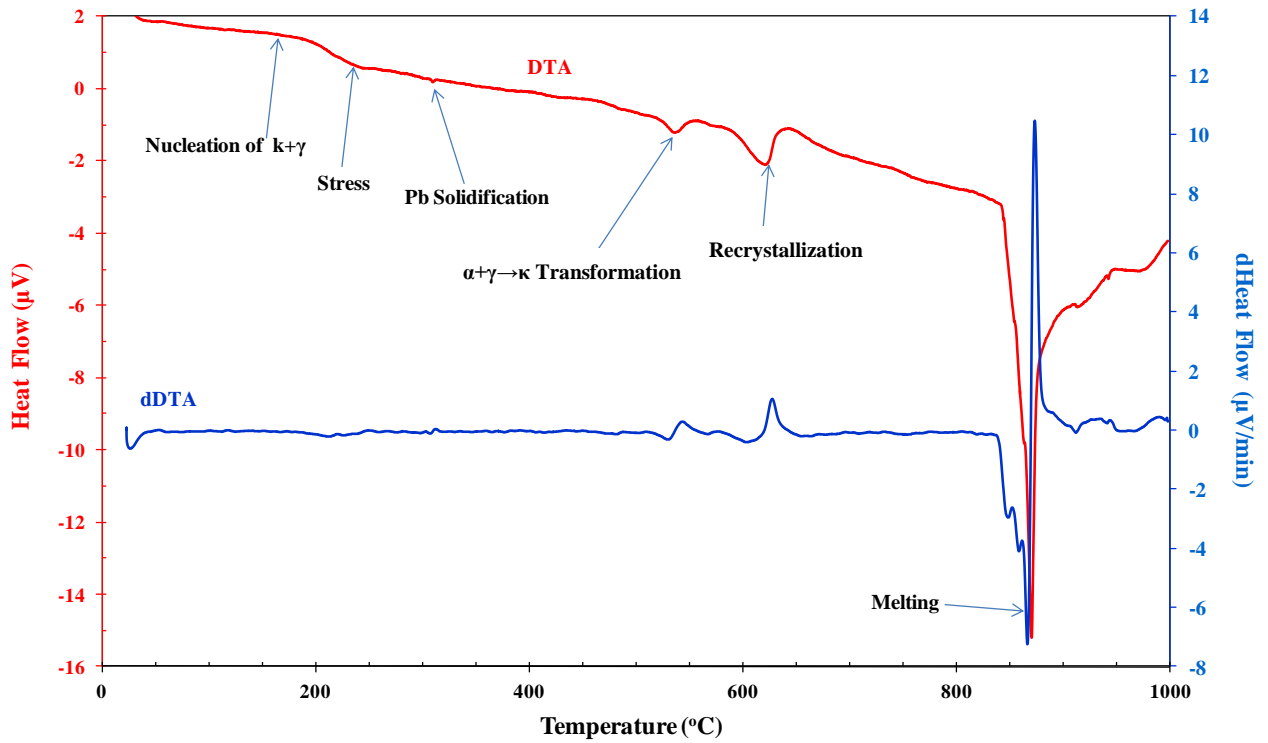
5.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται αναφορά στην θερμομηχανική αξιολόγηση του μελετώμενου κράματος ορείχαλκου χαμηλής περιεκτικότητας σε μόλυβδο ελεύθερης κατεργασιμότητας (ECO-Brass) σε σχέση με τον λεπτομερή χαρακτηρισμό του από άποψη μικροδομής και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, έπειτα από μια σειρά παραμορφώσεων και θερμικών κατεργασιών.

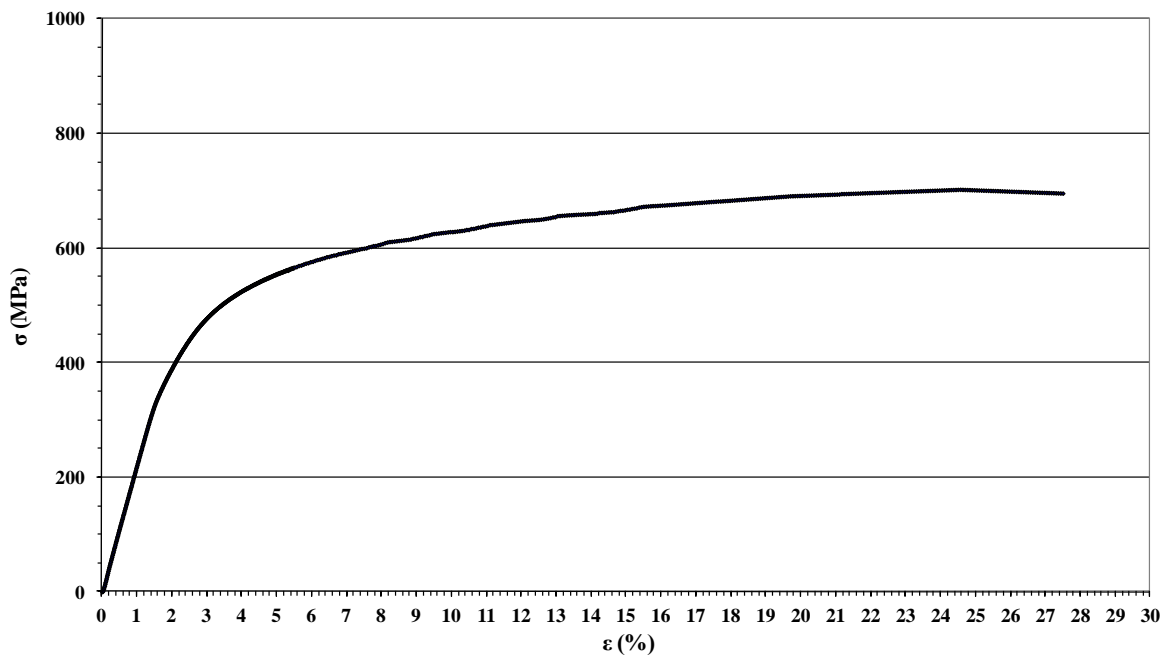
5.2. Πειραματική Μεθοδολογία

Για τη λήψη ενός υλικού απαλλαγμένου από τις εσωτερικές τάσεις που προέκυψαν από προγενέστερες κατεργασίες, το οποίο θα θεωρηθεί εφεξής ως το 'υλικό αναφοράς', πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία στους 540°C για 30min. Η επιλογή αυτών των συνθηκών έγιναν με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μελέτη δείγματος από το αρχικά ληφθέν υλικό με τη μέθοδο του DTA (Differential Thermal Analysis) (*Εικόνα 5.1*). Για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων του 'υλικού αναφοράς' πραγματοποιήθηκε δοκιμή εφελκυσμού τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στο ακόλουθο διάγραμμα εφελκυσμού (*Εικόνα 5.2*). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το όριο θραύσης είναι 700MPa, το όριο διαρροής 417MPa, και η επιμήκυνση 27,5%.

Η σειρά των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν περιλαμβάνουν τη παραμόρφωση του κράματος μέσω δοκιμών εφελκυσμού σε συγκεκριμένα ποσοστά παραμόρφωσης και στη συνέχεια τη πραγματοποίηση θερμικών κατεργασιών σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε βαθμό παραμόρφωσης. Οι πειραματικές δοκιμές που έλαβαν μέρος παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον ακόλουθο πίνακα (*Πίνακας 5.1*).



Εικόνα 5.1: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος ορειχάλκου με τη μέθοδο του DTA.



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του 'δείγματος αναφοράς ECO-Brass'.

Στόχος της παρούσας σειράς πειραμάτων είναι η αξιολόγηση της επίδρασης των συνθηκών των θερμικών κατεργασιών και της ψυχρής παραμόρφωσης στη μικροδομή του κράματος ορειχάλκου με χημική σύσταση 75,69%κ.β.±0,59 Cu, 20,66%κ.β.±0,52 Zn, 3,64%κ.β.±0,27 Si (σύμφωνα με στοιχειακές αναλύσεις με EDS).

Πίνακας 5.1: Οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας του μελετώμενου δείγματος ECO-Brass ορείχαλκου.

Παραμόρφωση ε (%)	Επιμήκυνση (mm)	500 °C- 30min	540 °C- 30min	600 °C- 30min
2,5	0,63	✓	✓	✓
7	1,75	✓	✓	✓
14	3,51	✓	✓	✓
17	4,26	✓	✓	✓
21	5,26	✓	✓	✓
27	6,76	✓	✓	✓

Τα ποσοστά παραμόρφωσης επιλέχθηκαν με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τον εφελκυσμό του 'δείγματος αναφοράς' (Εικόνα 5.2), δηλ. έπειτα από τη θερμική κατεργασία στους 540°C για 30min. Πιο αναλυτικά, από το διάγραμμα της Εικόνας 5.2 καθορίστηκαν τα ακριβή όρια της περιοχής πλαστικής παραμόρφωσης του 'υλικού αναφοράς'. Δεδομένου του περιορισμού της ποσότητας των δοκιμών εφελκυσμού και της προσπάθειας προσέγγισης και αξιολόγησης όσο το δυνατόν λεπτομερέστερα της πλαστικής συμπεριφοράς του υλικού, πραγματοποιήθηκε κατά προσέγγιση ένας ισομερής καταμερισμός της περιοχής αυτής, ώστε να ληφθούν τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων από ολόκληρο το εύρος παραμόρφωσης του υλικού. Οι συνθήκες των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στα παραμορφωμένα δοκίμια ήταν 500°C, 540°C και 600°C, για σταθερό χρονικό διάστημα 30min. Η απόψυξη μετά τις θερμικές κατεργασίες πραγματοποιήθηκε στον αέρα. Η επιλογή των θερμοκρασιών, που πραγματοποιήθηκαν οι θερμικές κατεργασίες,

έγινε λαμβάνοντας υπόψη το εύρος θερμοκρασιών που ορίστηκε χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του DTA, στο οποίο λαμβάνει χώρα η ανακρυστάλλωση του υλικού, καθώς και με βάση τα αποτελέσματα παρόμοιων μελετών με χρήση της ίδιας τεχνικής που αφορούν κράματα παρεμφερή με το μελετώμενο [63 - 69]. Η επιβεβαίωση για την επιλογή των συνθηκών των θερμικών κατεργασιών έγινε και με την λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης.

Για τον καθορισμό της επίδρασης της θερμοκρασίας των θερμικών κατεργασιών στη μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- Οπτική μικροσκοπία (LOM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- Μικροανάλυση σκεδαζόμενων ακτίνων - X (EDS, Energy Dispersive X-ray spectroscopy), με στόχο την ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση των φάσεων και των ενδομεταλλικών ενώσεων.
- Μάκρο και μικρο-σκληρομετρήσεις με τη μέθοδο Vickers.

5.2.1. Δοκιμές Εφελκυσμού

Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό παραμόρφωσης 1mm/min. Τα δοκίμια που εφελκύστηκαν μέχρι τους διάφορους βαθμούς παραμόρφωσης, προηγουμένως είχαν υποστεί θερμική κατεργασία στους 540°C για 30min.

Στόχος των δοκιμών εφελκυσμού είναι η ψυχρή παραμόρφωση του υλικού αναφοράς μέχρι ενός συγκεκριμένου ποσοστού παραμόρφωσης, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στην μικροδομή των ψυχρά κατεργασμένων δοκιμίων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές θερμικές κατεργασίες για κάθε βαθμό παραμόρφωσης, έπειτα από τις δοκιμές εφελκυσμού, στις θερμοκρασίες που αναφέρονται στον Πίνακα 5.1.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον δοκιμές εφελκυσμού μέχρι τρεις διαφορετικές παραμορφώσεις, με στόχο να μελετηθεί η επίδραση της

ψυχρής κατεργασίας στις μηχανικές ιδιότητες του 'υλικού αναφοράς'. Επιλέχθησαν ενδεικτικά τα ποσοστά παραμόρφωσης 5%, 15% και 25%, δεδομένου του περιορισμού της διαθέσιμης ποσότητας δοκιμίων εφελκυσμού. Η μελέτη για κάθε βαθμό παραμόρφωσης πραγματοποιήθηκε σε δυο τμήματα. Στο πρώτο τμήμα της μελέτης, το κάθε δοκίμιο αφού υπέστη ψυχρή παραμόρφωση μέχρι το ποσοστό που αναφέρεται στον Πίνακα 5.2, εφελκύστηκε ξανά μέχρι τη τελική θραύση του. Στο δεύτερο τμήμα, το κάθε δοκίμιο αφού υπέστη ψυχρή παραμόρφωση μέχρι το προαναφερθέν ποσοστό, έπειτα υπέστη θερμική κατεργασία στους 540°C για χρονικό διάστημα 30min, με απόψυξη στον αέρα και στη συνέχεια εφελκύστηκε ξανά μέχρι τη τελική θραύση του (Πίνακας 5.2). Ο στόχος των πειραμάτων είναι η μελέτη της επίδρασης των κυμαινόμενων ποσοστών ψυχρής παραμόρφωσης στις κύριες μηχανικές ιδιότητες του υλικού αναφοράς. Με αύξηση παραμόρφωσης αυξάνει το όριο διαρροής και μειώνεται το όριο θραύσης και με ανόπτηση επανέρχεται στις αρχικές μηχανικές ιδιότητες, αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στους 540°C για διάρκεια 30min πιθανόν να λαμβάνει χώρα η έναρξη του φαινομένου της ανακρυστάλλωσης.

Πίνακας 5.2: Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας του δείγματος 'αναφοράς' ECO-Brass ορείχαλκου σχετικά με την επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης.

Παραμόρφωση ϵ (%)	Επιμήκυνση (mm)	Τελική Θραύση	540 °C-30min & Τελική Θραύση
5	1,25	✓	✓
15	3,75	✓	✓
25	6,26	✓	✓

5.3. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση με EDS

Ακολουθώς παρατίθενται τα αποτελέσματα από τη μελέτη με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Εικόνες 5.3-5.14). Ενδεικτικά παρουσιάζονται τρία ποσοστά παραμόρφωσης, από τα έξη συνολικά που

μελετήθηκαν, με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων από τις ακραίες και την ενδιάμεση τιμή παραμόρφωσης. Η μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass αποτελείται από τις α, κ και γ φάσεις. Από τις σημειακές στοιχειακές αναλύσεις με EDS προκύπτει ότι η α φάση έχει περιεκτικότητα περίπου 2-3%κ.β σε Si, η κ έχει 4-5%κ.β. σε Si και η γ έχει 6-8%κ.β. περιεκτικότητα σε Si. Στους *Πίνακες 5.3 & 5.4* παρατίθενται ενδεικτικά, ορισμένα από τα αποτελέσματα των σημειακών στοιχειακών αναλύσεων και στις ηλεκτρονικές μικρογραφίες της *Εικόνας 5.3* απεικονίζονται τα αντίστοιχα σημεία της μικροδομής που πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [47, 48, 50] και τα αποτελέσματα της προηγούμενης μελέτης που έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 4, η α φάση αποτελεί στερεό διάλυμα Cu-Zn με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc, Fm3m), η χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή της κ φάσης είναι εξαγωνικού τύπου (hcp, P63/mmc) και η γ φάση έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc, I43m).

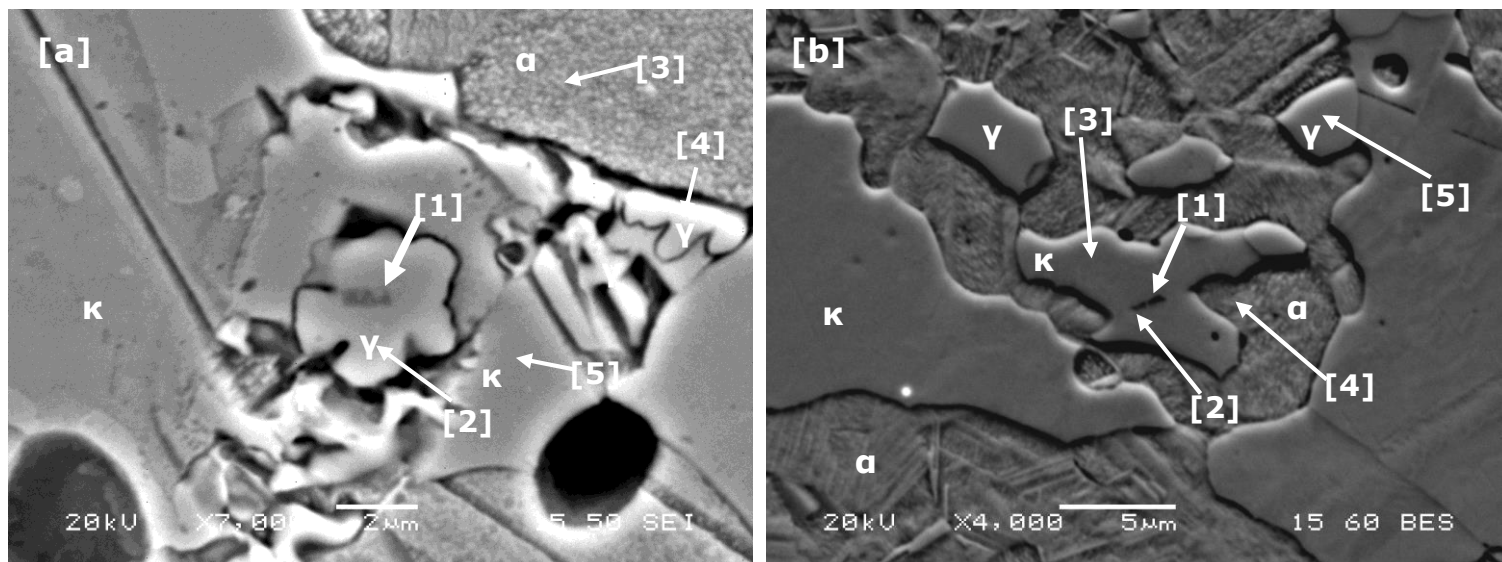
- Στην *Εικόνα 5.4* παρουσιάζεται η μικροδομή του 'δοκιμίου αναφοράς'. Η μορφολογία των κόκκων της α και κ φάσης είναι ισοαξονική (*Εικόνα 5.4a*). Το μέγεθος της α φάσης κυμαίνεται περίπου από 13 μm έως 30μm και το μέγεθος της κ από 10-35μm. Οι κόκκοι με χαμηλή αντίθεση πεδίου αντιστοιχούν στην κ φάση, ενώ οι κόκκοι που παρατηρούνται με την υψηλή αντίθεση πεδίου αντιστοιχούν στην α φάση. Όσον αφορά την α φάση χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη διδυμιών εντός των κόκκων της (*Εικόνα 5.4b*).
- Η γ φάση παρατηρείται στα όρια των κόκκων της κ φάσης και εντός της α φάσης, με στρογγυλεμένες άκρες και μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τις κ και α. Η μορφολογία της ποικίλει από σφαιροειδής μέχρι επιμήκεις και ακανόνιστη. Η γ φάση χαρακτηρίζεται από πιο υψηλή αντίθεση πεδίου σε σχέση με τις άλλες δυο φάσεις (*Εικόνα 5.4b*).
- Η ύπαρξη ενδομεταλλικών ενώσεων τετραγωνικής μορφολογίας με μέγεθος περίπου 1x0,5μm παρατηρήθηκε μέσα σε κόκκους γ και κ φάσης (*Εικόνα 5.3*). Στους *Πίνακες 5.3 & 5.4* παρατίθενται οι σημειακές στοιχειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με EDS

στις ενώσεις αυτές. Η στοιχειομετρία τους ταυτοποιήθηκε ως Fe_xSi_y . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [50, 51], η ύπαρξη ενώσεων με στοιχειομετρία Fe_xSi_y έχει ανιχνευθεί πολλές φορές εντός της μικροδομής παρόμοιων ορειχάλκων και η κρυσταλλική δομή της έχει ταυτοποιηθεί ως εξαγωνική τύπου $D8_8$.

- Η αύξηση του βαθμού ψυχρής παραμόρφωσης έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση των κόκκων της κ φάσης, με αυξανόμενο ποσοστό παραμόρφωσης. Το ίδιο συμβαίνει και για την α φάση σε μικρότερο όμως, βαθμό σε σχέση με την κ . Η α φάση παρατηρείται ότι αποκτά μια μορφολογία παράλληλων βελονοειδών πλακιδίων με δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (μορφολογία δομής τύπου Widmanstätten). Η μορφολογία αυτή παρατηρείται σε εντονότερο βαθμό στη μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη 14% παραμόρφωση (Εικόνα 5.5a). Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές [70 - 73] και τις παρατηρήσεις από τη μελέτη με το SEM, η κ φάση πιθανόν υφίσταται μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (mechanically induced martensite) (Εικόνα 5.5b). Η γ φάση φαίνεται να κατακερματίζεται με την επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης και να μην εμφανίζει ικανότητα πλαστικής παραμόρφωσης, γεγονός που υποδεικνύεται και με την εμφάνιση μικρορωγμών (Εικόνα 5.5b). Στην Εικόνα 5.6 φαίνεται η επίδραση της αύξησης του ποσοστού παραμόρφωσης στην επιμήκυνση των κόκκων της κ και α φάσης.
- Γενικότερα, οι παρατηρήσεις που έγιναν παραπάνω σχετικά με τα χαρακτηριστικά των φάσεων σε δοκίμια που είχαν υποστεί μόνο παραμόρφωση, ισχύουν και στα δοκίμια που υπέστησαν και ΘΚ (Εικόνες 5.8-5.13).
- Παρατηρήθηκε ότι για όλα τα ποσοστά παραμόρφωσης με ΘΚ στη θερμοκρασία των 600°C η γ φάση αποκτά πολύ μικρότερο κλάσμα όγκου και η διασπορά της μέσα στη μικροδομή είναι ανομοιόμορφη και πολύ μικρή σε σχέση με την κατανομή της στις άλλες ΘΚ (Εικόνες 5.8&5.9c, 5.10&5.11c, 5.12&5.13c). Αναλυτικότερα, όσο αυξάνεται ο βαθμός παραμόρφωσης τόσο ελαττώνεται το κλάσμα όγκου της γ φάσης και ειδικότερα, στο δοκίμιο με 27%

παραμόρφωση στους 600°C παρατηρήθηκε ελάχιστο κλάσμα όγκου της γ φάσης της τάξης 1% (*Εικόνα 5.12&5.13c*).

- Επιπλέον, στο δοκίμιο με ποσοστό παραμόρφωσης 7% με ΘΚ στους 540°C-30min παρατηρείται ότι στις περιοχές με μεγαλύτερους κόκκους κ φάσης και μικρότερους α φάσης υπάρχουν κόκκοι γ φάσης, σε αντίθεση με τις περιοχές όπου υπάρχουν μικρότεροι κόκκοι κ και δεν παρατηρείται η ύπαρξη κόκκων γ φάσης (*Εικόνα 5.8&5.9c*). Αυτή η παρατήρηση φαίνεται να ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις, δεδομένου του συμπεράσματος ότι η αύξηση στο κλάσμα όγκου της κ φάσης σε διάφορες περιοχές της μικροδομής του εκάστοτε δοκιμίου συνοδεύεται από μείωση του κλάσματος όγκου της γ φάσης π.χ. στη περίπτωση του δοκιμίου που έχει υποστεί 27% παραμόρφωση και ΘΚ στους 500°C-30min και στο δοκίμιο που έχει υποστεί 14% παραμόρφωση χωρίς ΘΚ (*Εικόνα 5.14*). Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν πρωταρχικές ενδείξεις, οι οποίες μπορούν να επιβεβαιωθούν με την χρήση κατάλληλης τεχνικής του EBSD.
- Τα δοκίμια με παραμόρφωση 27% ακόμη και στη θερμοκρασία των 600°C δεν έχουν ανακρυσταλλωθεί πλήρως (*Εικόνα 5.12c*). Ένα μικρό κλάσμα όγκου της κ φάσης φαίνεται να αποτελείται από επιμήκης κόκκους. Παρατηρείται όμως ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή εξάλειψη της παραμόρφωσης των κόκκων της α και κ φάσης.
- Στα δοκίμια που έχουν υποστεί 27% παραμόρφωση και ΘΚ στους 500°C-30min παρατηρήθηκε η ύπαρξη κόκκων σφαιροειδούς μορφολογίας, μικρότερων του 1 μ m κ και γ φάσης εντός της α φάσης (*Εικόνα 5.13a*). Πιθανόν σε αυτούς τους κόκκους να οφείλεται η αύξηση της σκληρότητας σε σχέση με τα άλλα ποσοστά παραμόρφωσης για την ίδια ΘΚ.



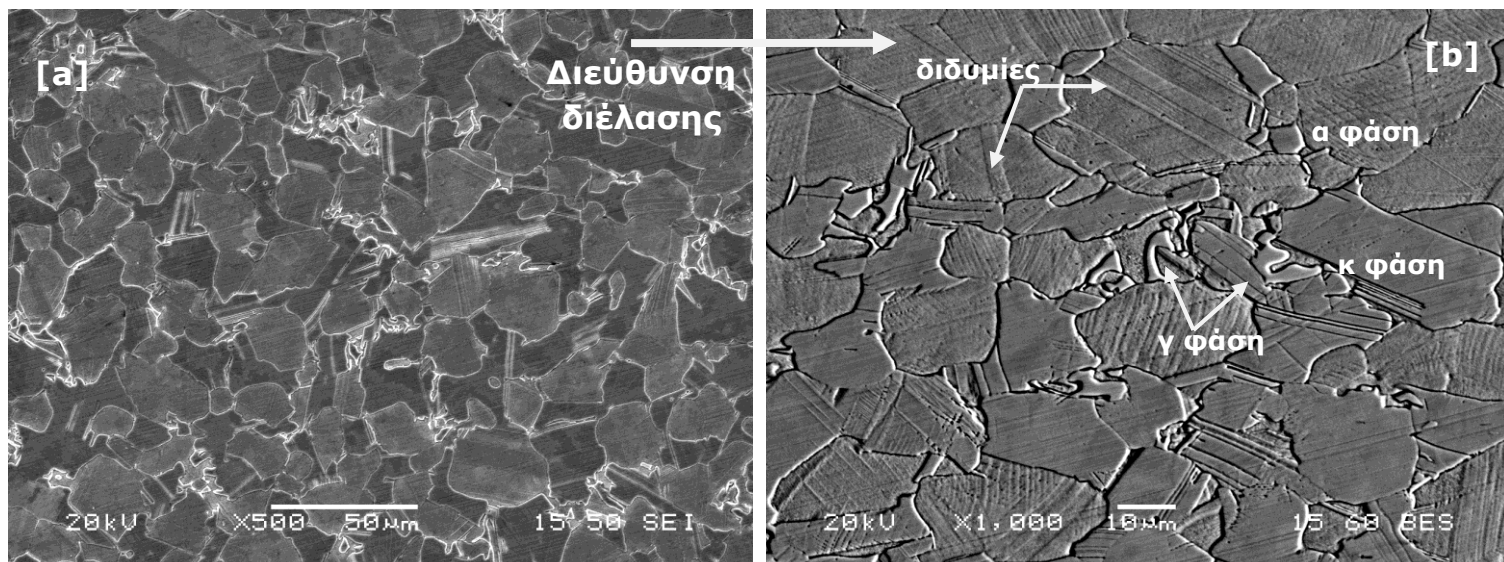
Εικόνα 5.3: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τις φάσεις α , κ και γ και τις ενδομεταλλικές ενώσεις Fe_xSi_y (α) εντός της φάσης γ (σε δοκίμιο ορείχαλκου ECO-Brass που έχει υποστεί 14% παραμόρφωση και ΘΚ στους $600^{\circ}C-30min$) και (b) εντός της φάσης κ (σε δοκίμιο ορείχαλκου ECO-Brass που έχει υποστεί 27% παραμόρφωση και ΘΚ στους $540^{\circ}C-30min$) σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης.

Πίνακας 5.3: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των φάσεων και της ενδομεταλλικής ένωσης με EDS (%κ.β. και %ατ), στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 5.3(a).

Σημεία	Cu		Zn		Si		Fe	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
[1]	46,96	37,81	18,18	14,23	17,70	32,25	17,16	15,72
[2]	66,30	61,84	27,38	24,82	6,32	13,34	-	-
[3]	75,44	72,79	21,20	19,88	3,36	7,33	-	-
[4]	67,34	63,10	26,75	24,37	5,91	12,53	-	-
[5]	74,34	70,31	20,66	18,99	5,00	10,70	-	-

Πίνακας 5.4: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των φάσεων και της ενδομεταλλικής ένωσης με EDS (%κ.β. και %ατ), στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 5.3(b).

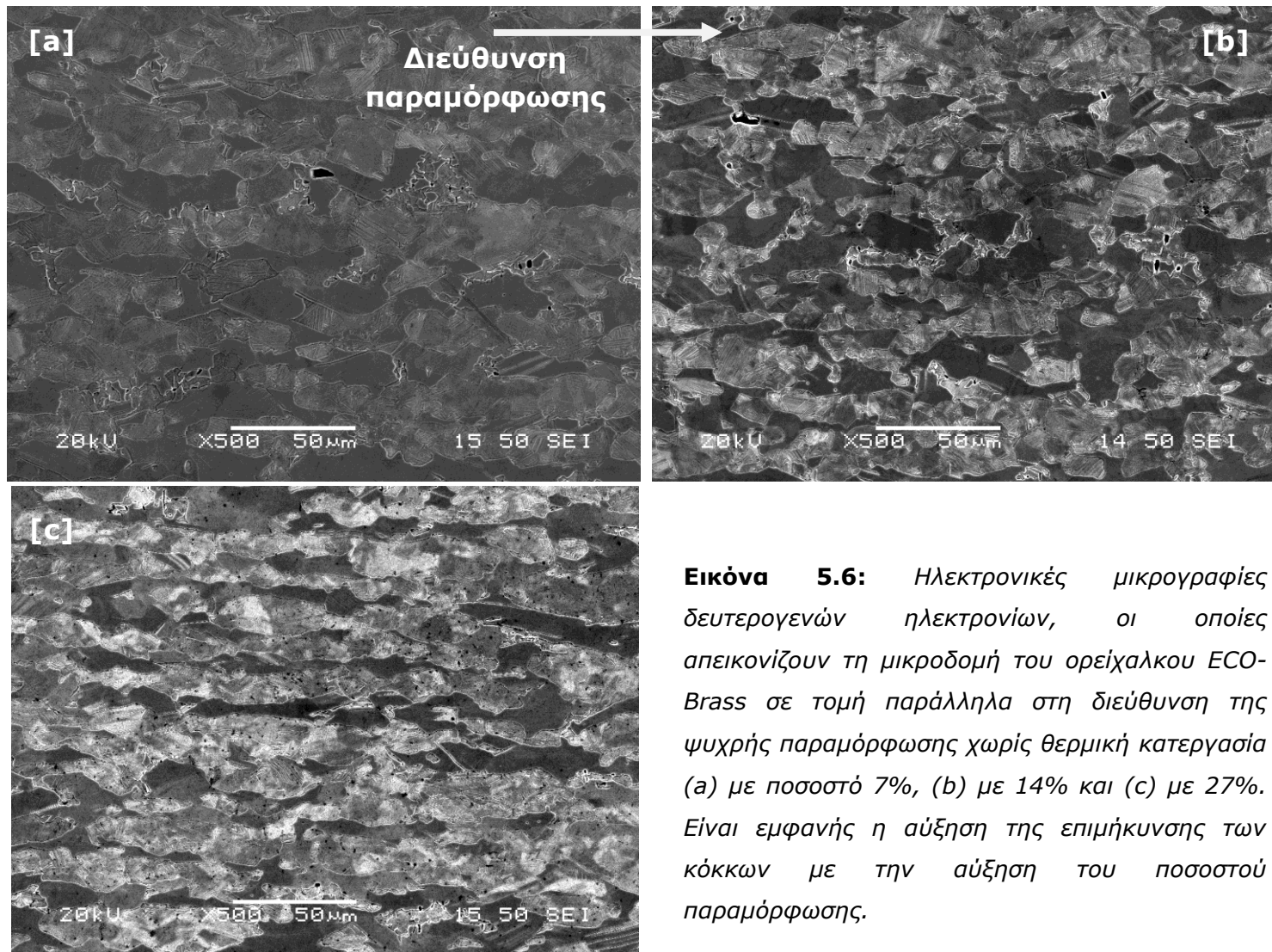
Σημεία	Cu		Zn		Si		Fe	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
[1]	60,27	51,47	16,48	13,68	12,76	24,66	10,50	10,20
[2]	64,45	56,45	17,54	14,93	10,83	21,46	7,18	7,16
[3]	74,72	71,26	20,98	19,45	4,30	9,28	-	-
[4]	74,65	72,99	23,04	21,90	2,31	5,11	-	-
[5]	75,05	69,30	17,97	16,13	6,98	14,57	-	-



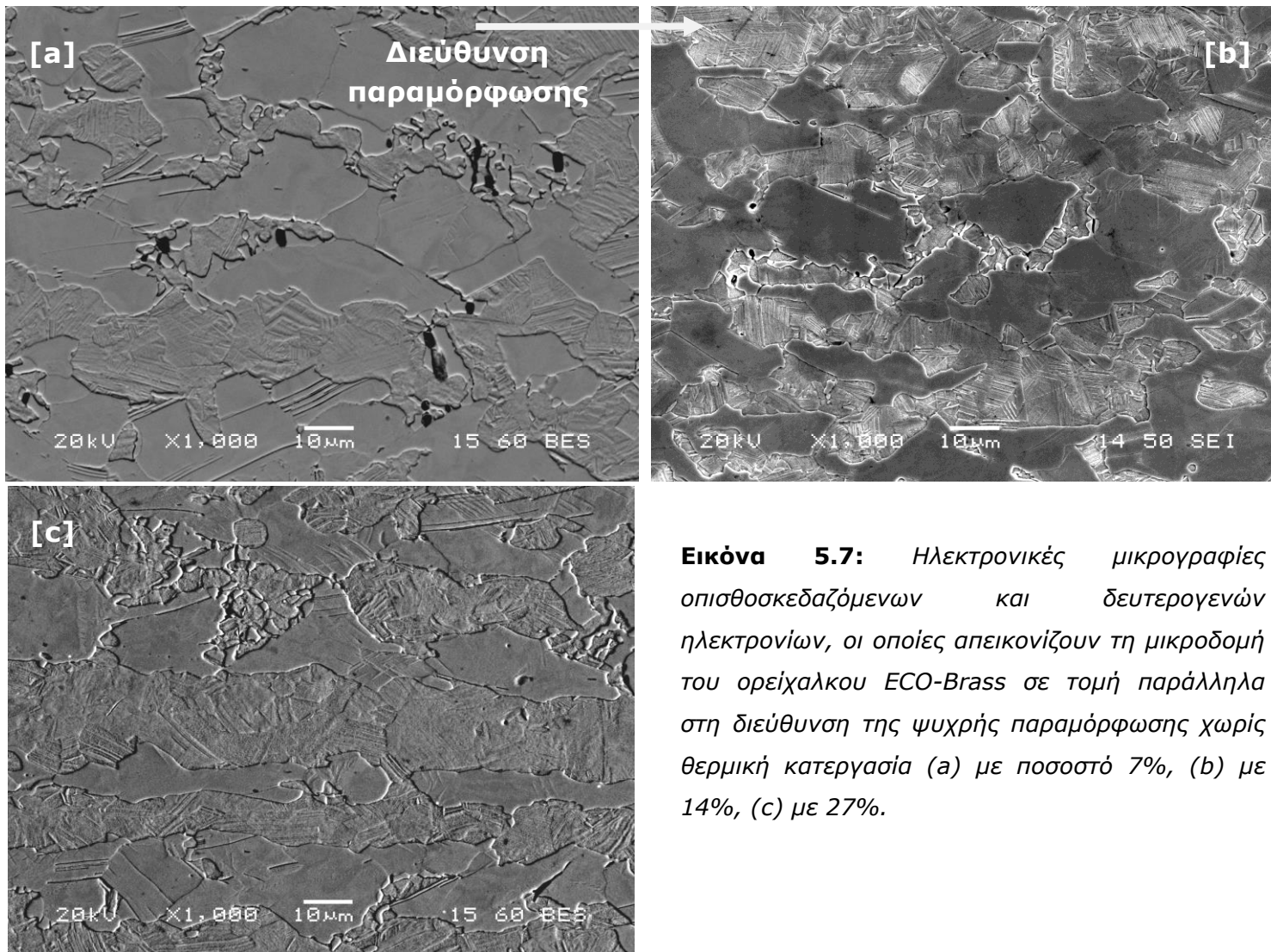
Εικόνα 5.4: (a, b) Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του 'δοκιμίου αναφοράς' ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της διέλασης (έχει υποστεί ΘΚ στους 540°C-30min).



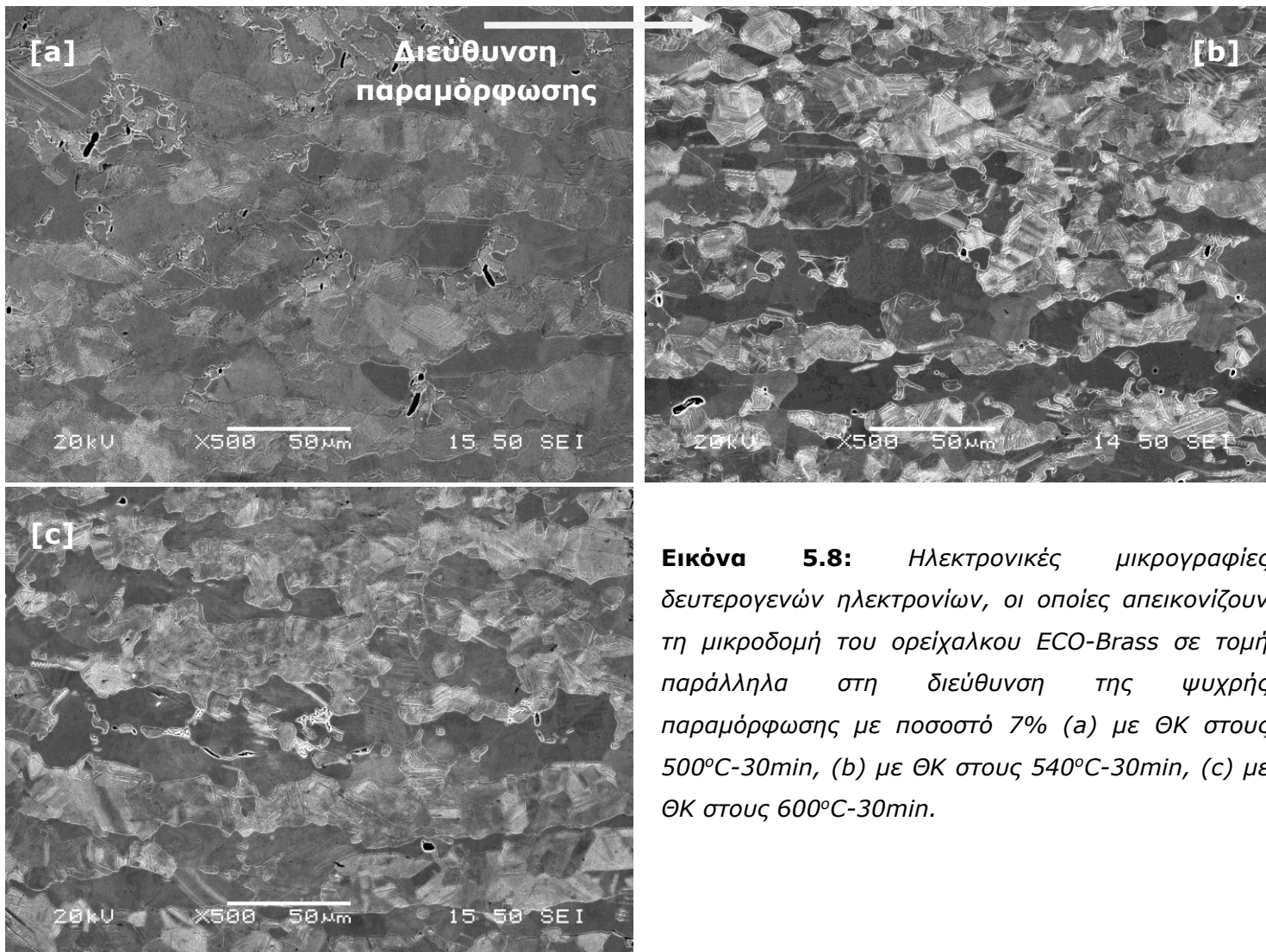
Εικόνα 5.5: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) (14% παραμόρφωση) είναι εμφανής η α φάση με μορφολογία τύπου Widmanstätten, (b) (27% παραμόρφωση) μαρτενσιτικός μετασχηματισμός της κ φάσης και η παρουσία μικρορωγμών εντός της γ φάσης.



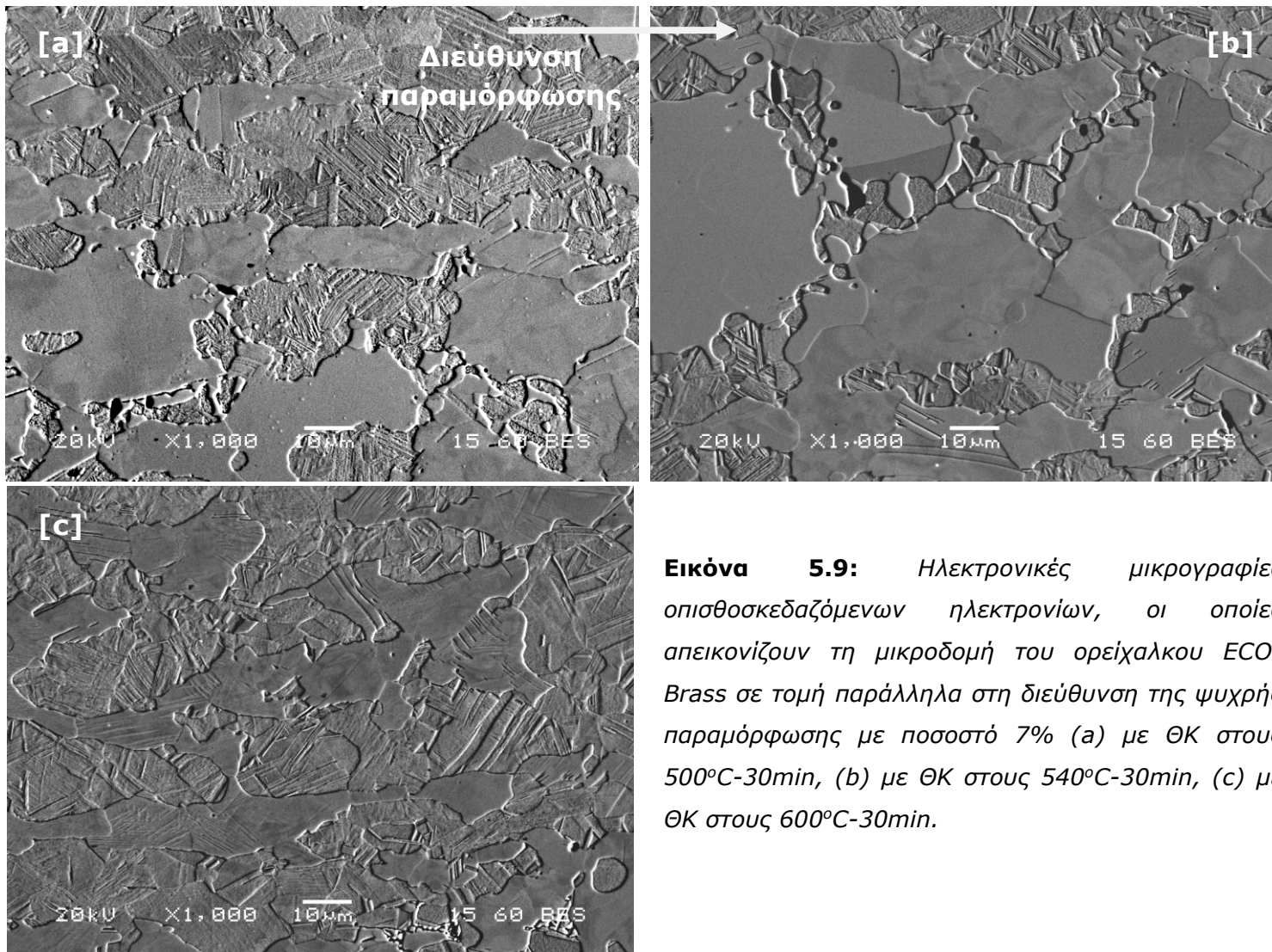
Εικόνα 5.6: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) με ποσοστό 7%, (b) με 14% και (c) με 27%. Είναι εμφανής η αύξηση της επιμήκυνσης των κόκκων με την αύξηση του ποσοστού παραμόρφωσης.



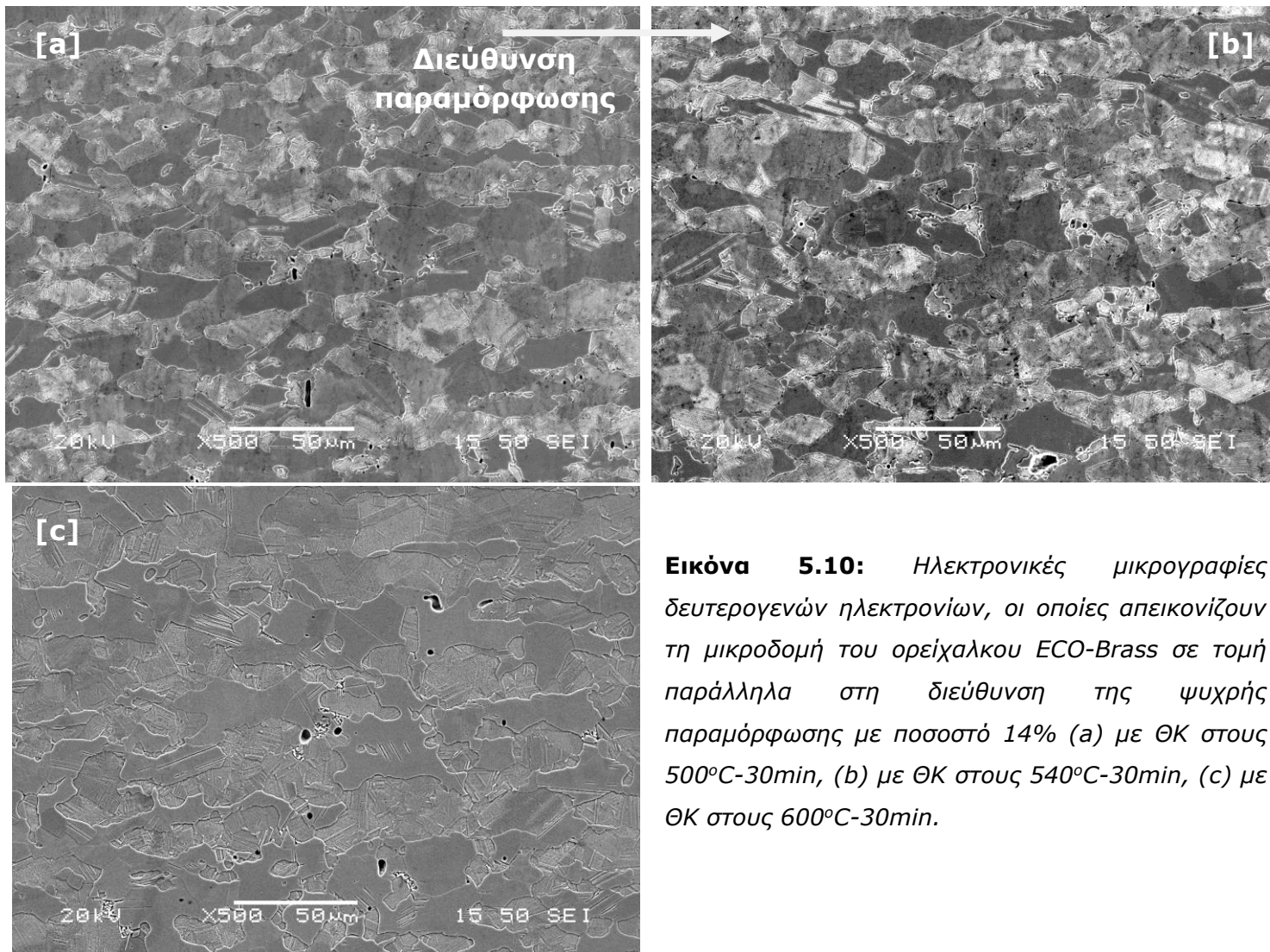
Εικόνα 5.7: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης χωρίς θερμική κατεργασία (a) με ποσοστό 7%, (b) με 14%, (c) με 27%.



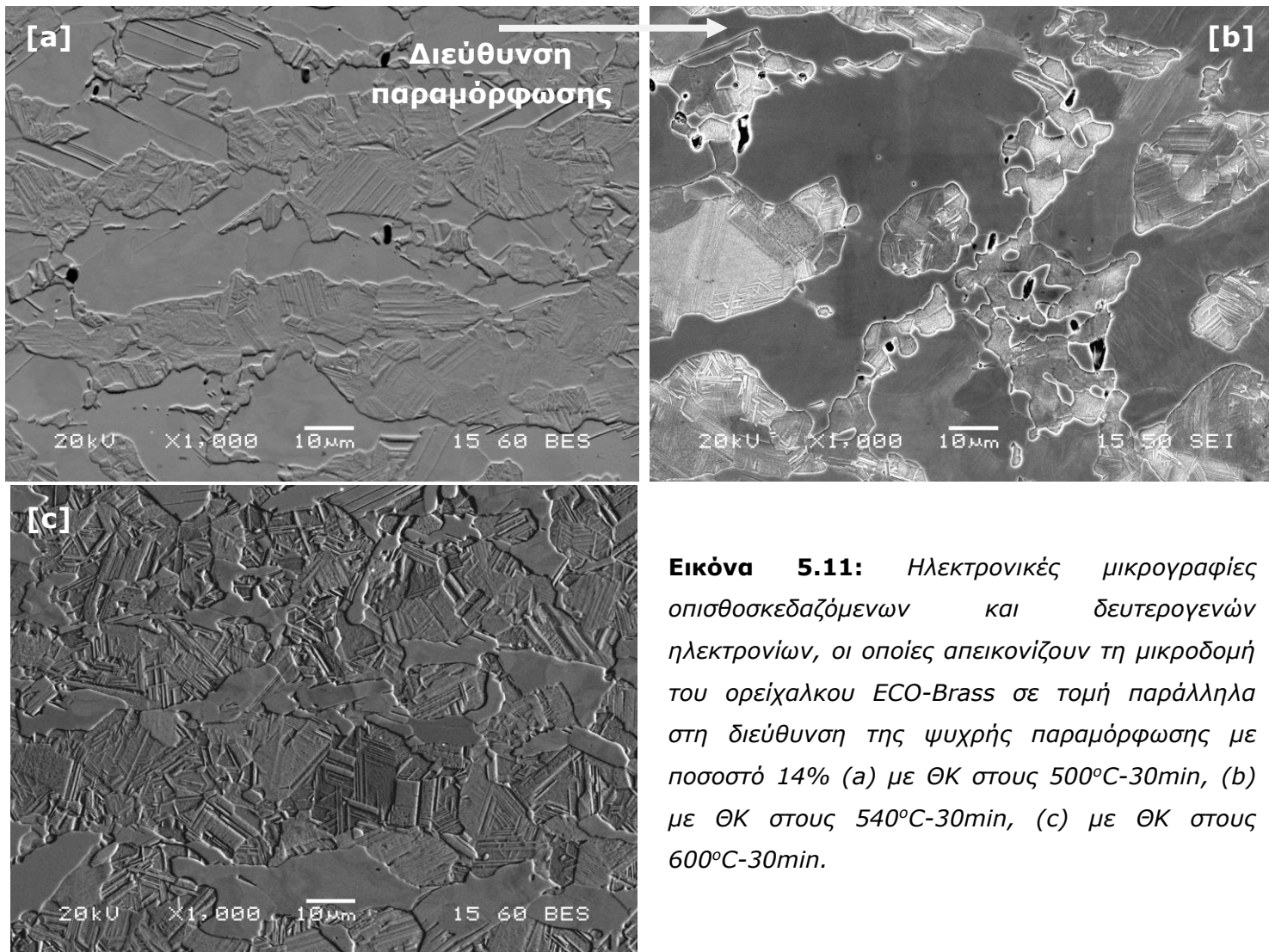
Εικόνα 5.8: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 7% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



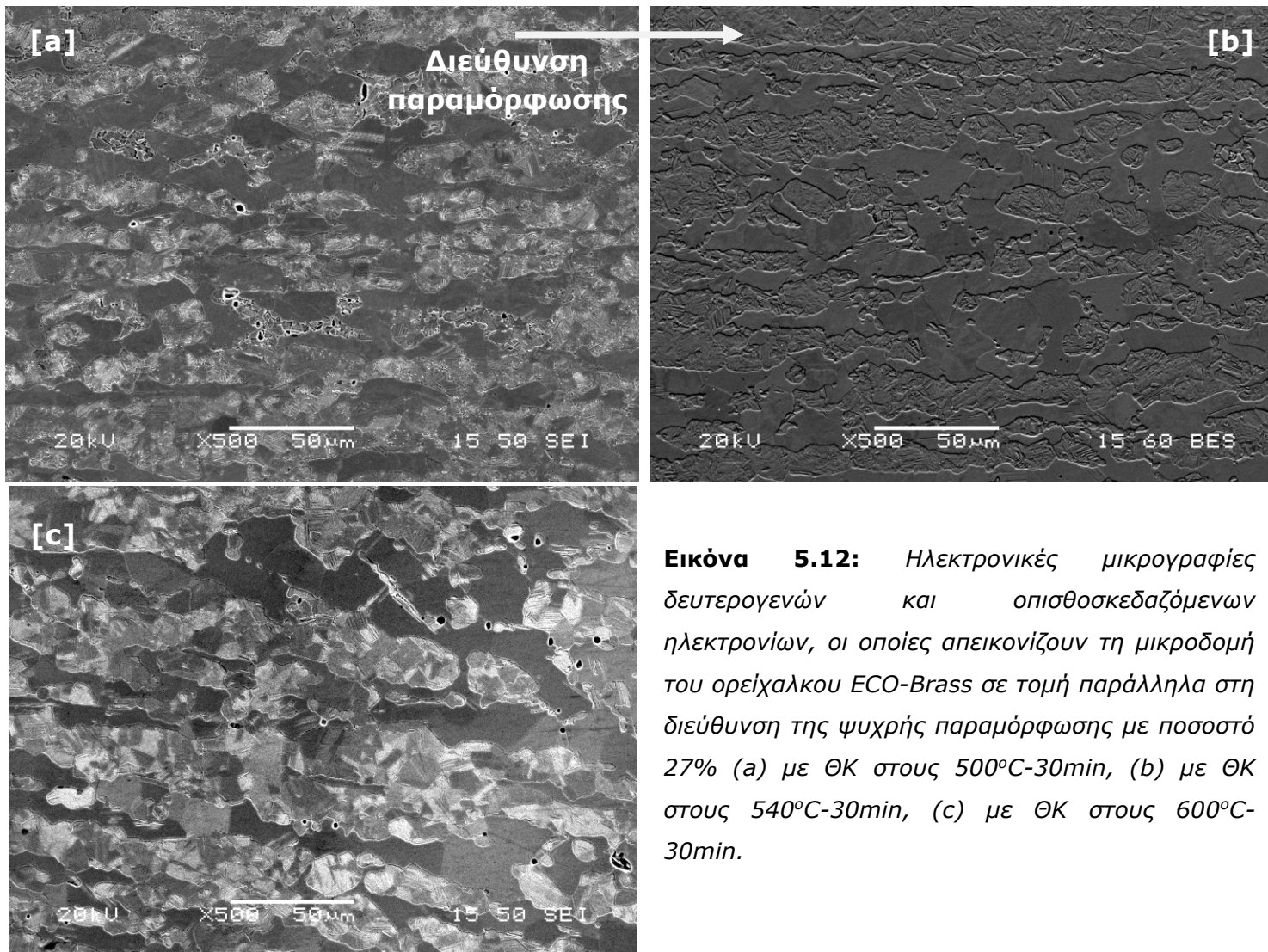
Εικόνα 5.9: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 7% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



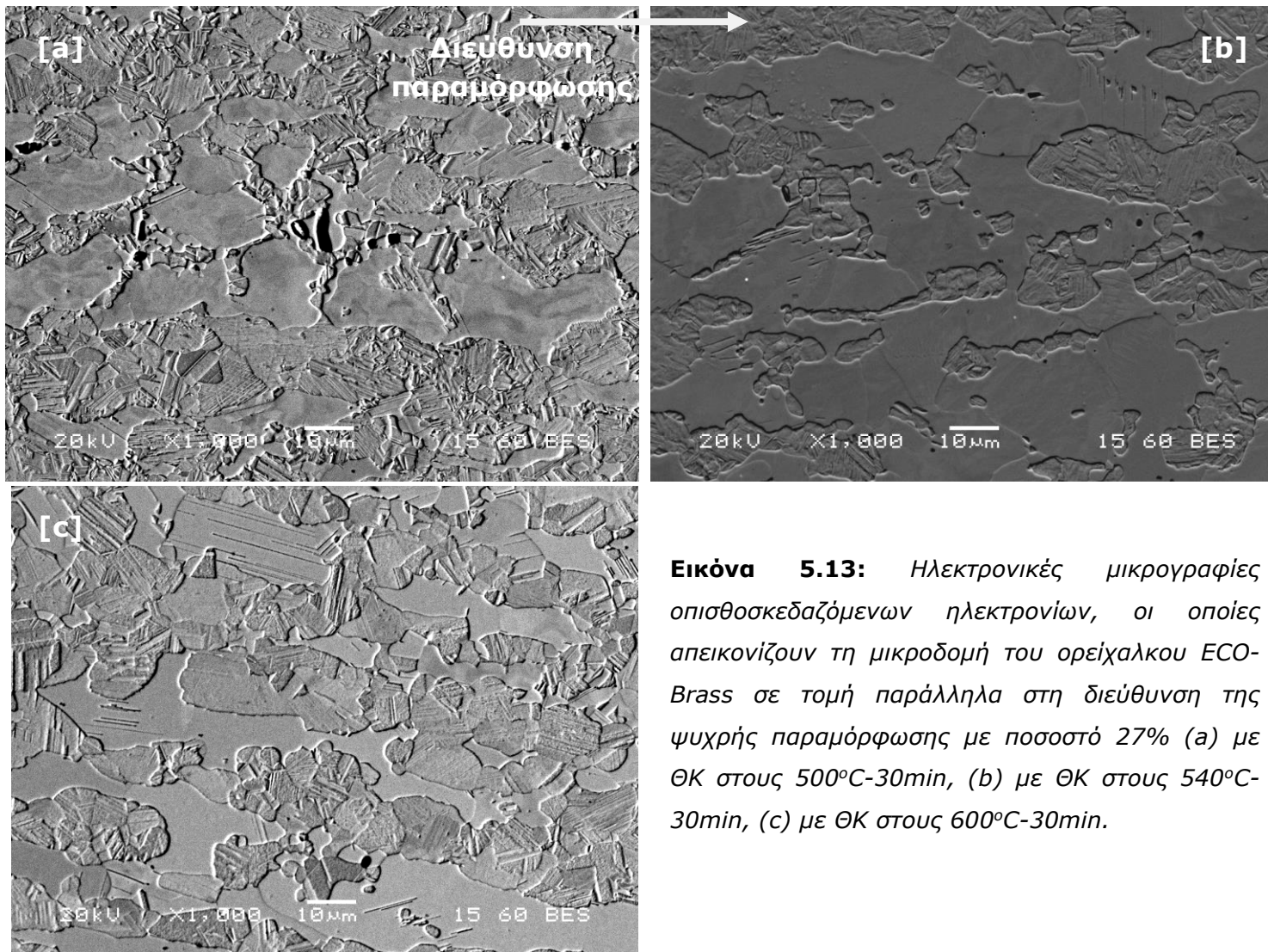
Εικόνα 5.10: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 14% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



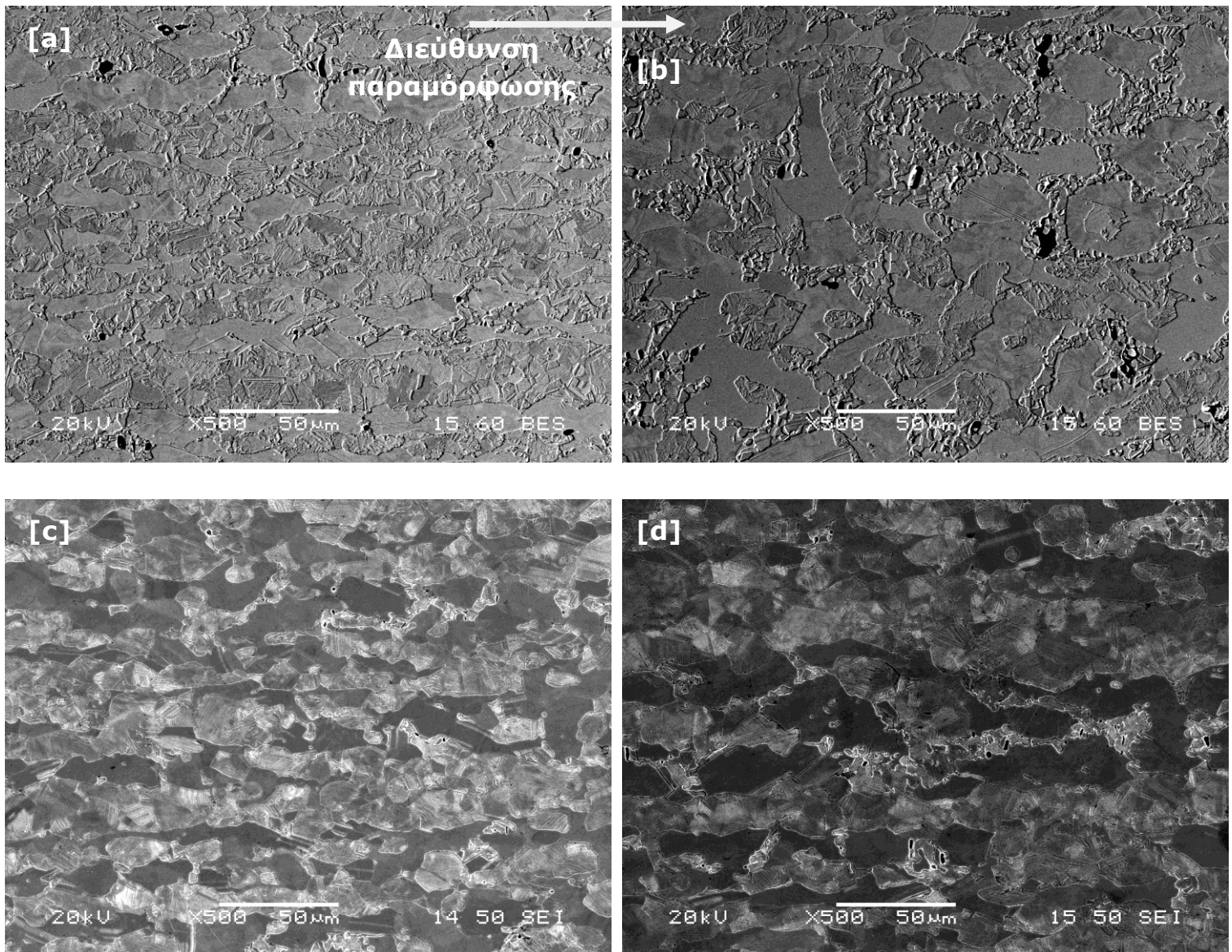
Εικόνα 5.11: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 14% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



Εικόνα 5.12: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



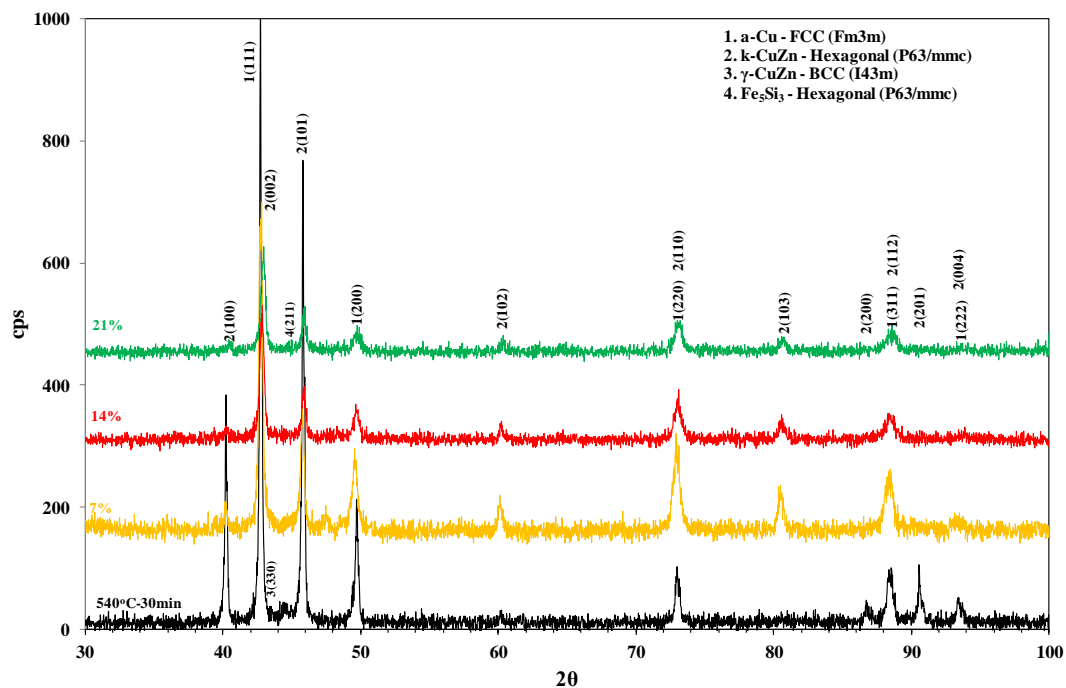
Εικόνα 5.13: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% (a) με ΘΚ στους 500°C-30min, (b) με ΘΚ στους 540°C-30min, (c) με ΘΚ στους 600°C-30min.



Εικόνα 5.14: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ECO-Brass σε τομή παράλληλα στη διεύθυνση της ψυχρής παραμόρφωσης με ποσοστό 27% με ΘΚ στους 500°C-30min (a) μικρό κλάσμα όγκου κ & γ φάσης, (b) μεγάλο κλάσμα όγκου κ & γ φάσης και με ποσοστό παραμόρφωσης 14% χωρίς ΘΚ (c) μικρό κλάσμα όγκου κ & γ φάσης, (d) μεγάλο κλάσμα όγκου κ & γ φάσης.

5.4. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη χρήση XRD στα δοκίμια που υπέστησαν πλαστική παραμόρφωση χωρίς θερμική κατεργασία.

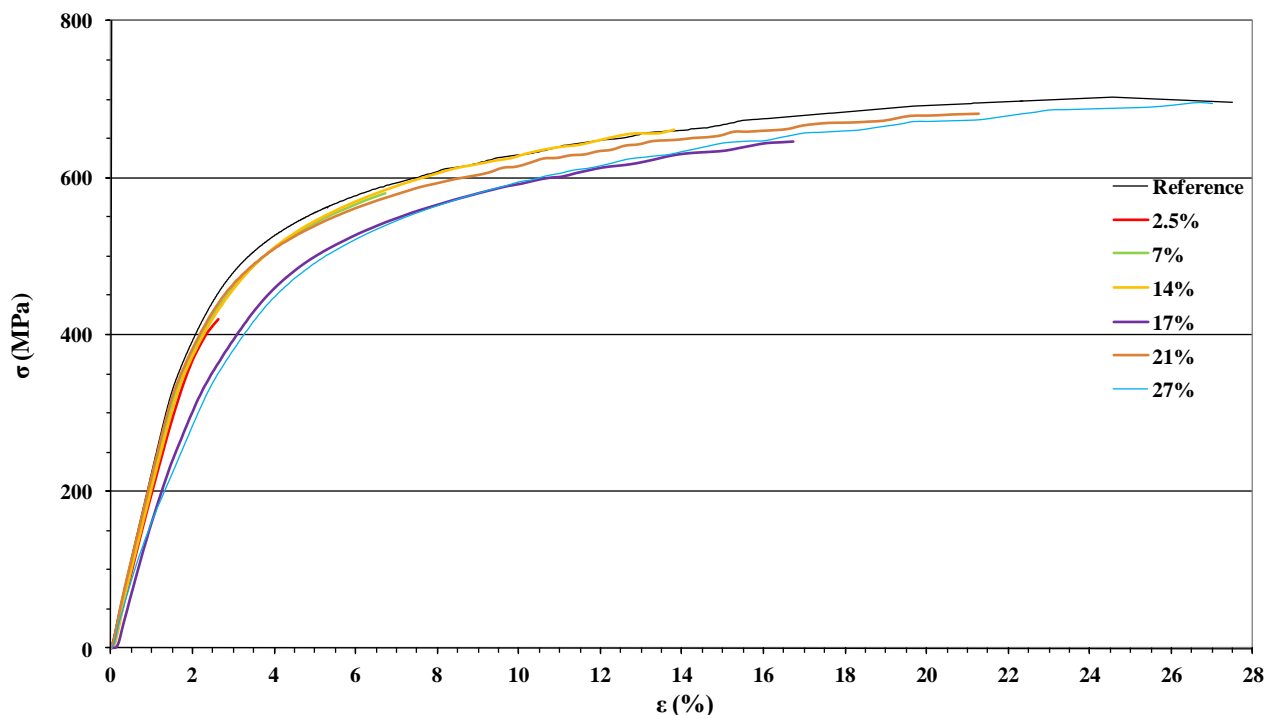


Εικόνα 5.15: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υλικού αναφοράς σε σχέση με διαφορετικούς βαθμούς πλαστικής παραμόρφωσης.

5.5. Αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές εφελκυσμού μέχρι τα ορισμένα ποσοστά παραμόρφωσης που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 5.1 (Εικόνα 5.16).

Αρχικά, όσον αφορά το 'υλικό αναφοράς' από το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (Εικόνα 5.2 & 5.16) παρατηρείται ότι το όριο διαρροής είναι 417MPa, το όριο θραύσης 700MPa και η επιμήκυνση 27,5%.



Εικόνα 5.16: Συγκριτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης μέχρι των ορισμένων βαθμών παραμόρφωσης και του 'δείγματος αναφοράς'.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις σκληρομετρήσεις κατέστησαν δυνατή την αξιολόγηση της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών στις μηχανικές ιδιότητες του ψυχρά παραμορφωμένου ορείχαλκου. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές της σκληρότητας αυξάνουν με την αύξηση του βαθμού παραμόρφωσης, για τα δοκίμια χωρίς θερμική κατεργασία. Είναι εμφανές από το διάγραμμα μακρο-σκληρότητας-θερμοκρασίας ανόπτησης (Πίνακας 5.5, Εικόνα 5.17) ότι τα δοκίμια που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 540°C τείνουν να αποκτήσουν την τιμή σκληρότητας του δοκιμίου αναφοράς, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κατάσταση του υλικού επανέρχεται στην αρχική κατάσταση εντός ενός εύρους τιμών από 167HV έως 176HV σε σχέση με την τιμή των 171HV, χωρίς να επηρεάζονται οι τελικές τιμές της σκληρότητας ιδιαίτερα από το εξασκούμενο ποσοστό ψυχρής παραμόρφωσης. Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική πτώση των τιμών σκληρότητας για κάθε βαθμό παραμόρφωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τα αποτελέσματα από τις μικρο-σκληρομετρήσεις (Πίνακας 5.6) επιβεβαιώνουν ότι η γ φάση είναι σκληρότερη από τις κ και α φάσεις και η κ είναι σκληρότερη από την α φάση. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνει την

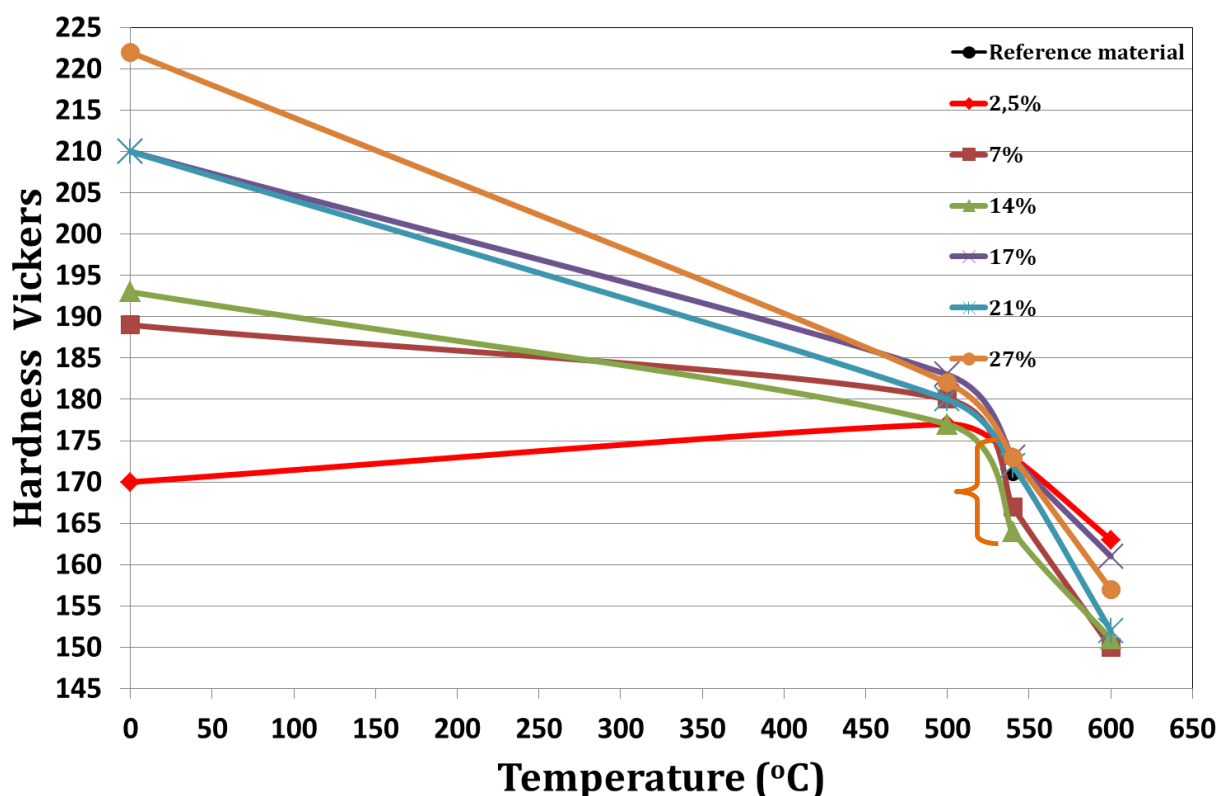
προηγούμενη παρατήρηση σχετικά με την έλλειψη ικανότητας παραμόρφωσης της γ φάσης κατά την ψυχρή παραμόρφωση του υλικού και την επακόλουθη εμφάνιση μικρορωγμών εντός της γ φάσης (Εικόνα 5.5b). Το μικρό κλάσμα όγκου και το μέγεθος της γ φάσης κατέστησε δύσκολη την λήψη επαρκούς αριθμού μετρήσεων για ερμηνεία. Στη θερμοκρασία των 500°C παρουσιάζεται αύξηση της σκληρότητας για όλες τις φάσεις σε σύγκριση με τις τιμές που ελήφθησαν για τα ψυχρά παραμορφωμένα δοκίμια για όλα τα ποσοστά παραμόρφωσης. Η μικροσκληρότητα της α φάσης είναι ιδιαίτερα αυξημένη για παραμόρφωση 14%, ένδειξη η οποία θα μπορούσε να συσχετιστεί με την εμφάνιση της α φάσης σε εντονότερο βαθμό με μορφολογία τύπου Widmanstätten (Πίνακας 5.6, Εικόνα 5.5a).

Πίνακας 5.5: Μετρήσεις μάκρο-σκληρότητας Vickers (98N) του δοκιμίου αναφοράς και των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες.

Παραμόρφωση ϵ (%)	Ψυχρά παραμορφωμένα	500 °C-30min	540 °C-30min	600 °C-30min
Υλικό Αναφοράς (540°C-30min, χωρίς παραμόρφωση)	171±3,1			
2,5	170±4,1	177±1,2	173±3,4	163±3,4
7	189±4,8	180±1,9	167±2,8	150±2,8
14	193±3,5	177±4,0	167±4,3	151±3,8
17	210±2,4	183±2,9	173±3,1	161±3,0
21	210±3,5	180±3,1	172±2,7	152±2,5
27	222±4,3	182±2,5	173±1,9	157±3,4

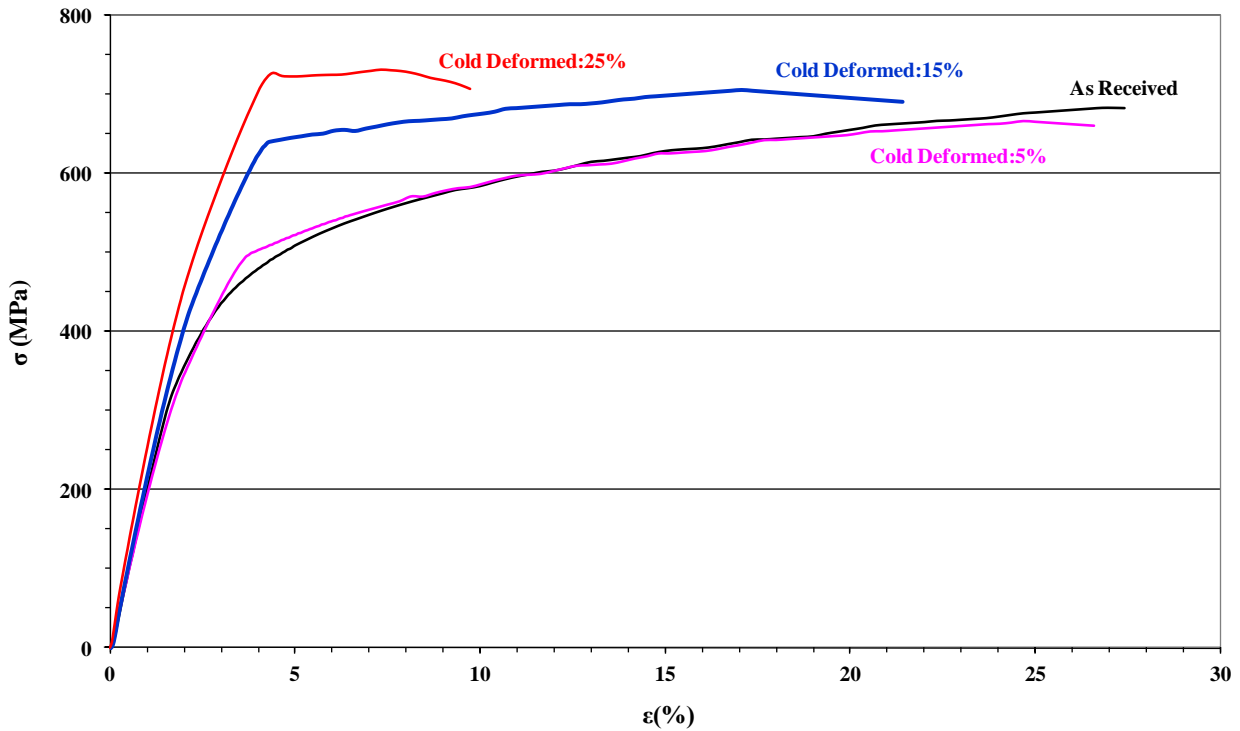
Πίνακας 5.6: Μετρήσεις μικρο-σκληρότητας Vickers (15g) των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες.

Παραμόρφωση ε (%)	Ψυχρά παραμορφωμένα			500 °C-30min			540 °C-30min			600 °C-30min		
	κ	α	γ	κ	α	γ	κ	α	γ	κ	α	γ
7	185±9,6	138±7,6	179±5,3	242±8,7	214±7,7	305±9,5	180±7,1	154±4,4	191±5,3	192±7,5	155±5,3	201±4,0
14	199±6,3	157±3,0	226±7,8	279±4,0	179±7,2	311±8,9	164±6,5	120±8,1	150±9,1	197±7,9	142±9,5	200±9,7
17	166±7,5	139±7,6	188±8,5	181±7,3	136±2,6	215±2,9	171±7,1	121±7,5	151±8,9	127±8,8	107±8,0	-
21	165±6,7	137±7,6	159±8,5	-	-	-	158±6,2	119±3,7	144±6,2	163±7,8	115±3,8	-
27	166±8,1	150±3,0	180±5,4	196±5,4	156±5,1	179±8,0	166±6,1	141±5,8	150±7,3	139±7,4	113±5,3	-

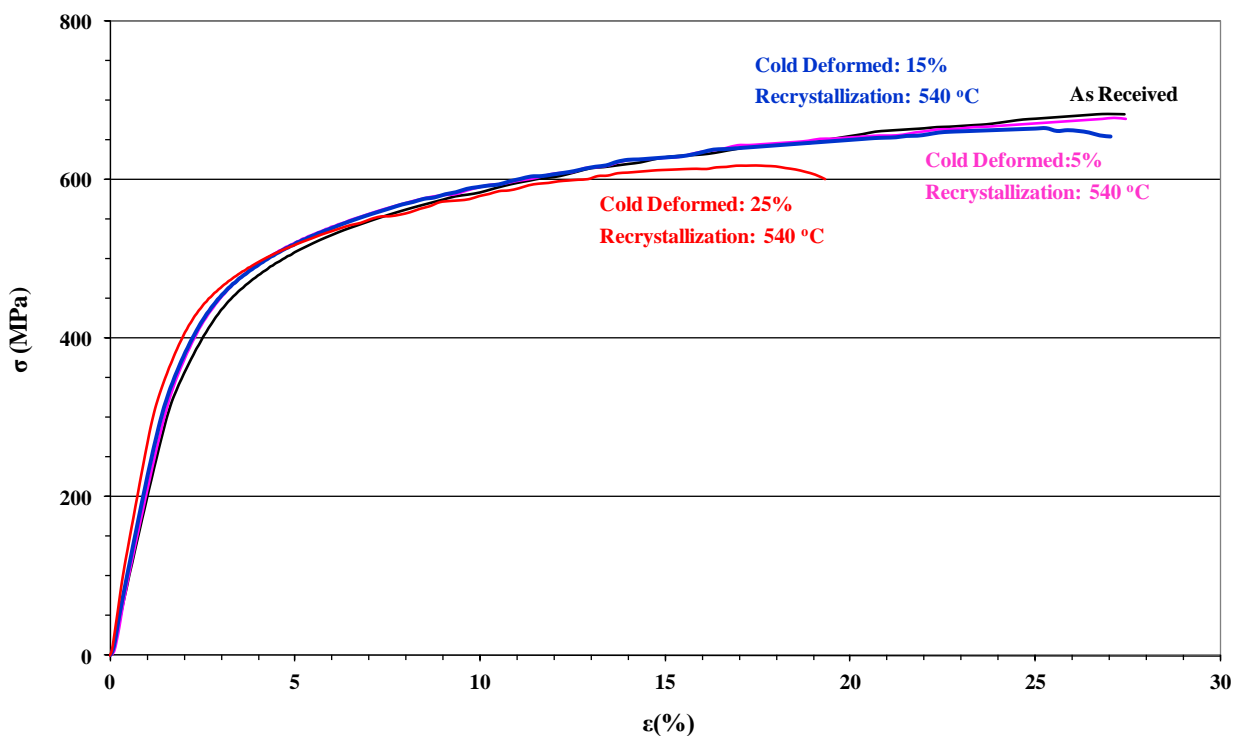


Εικόνα 5.17: Συγκριτικό διάγραμμα των μετρήσεων μάκρο-σκληρότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας των ΘΚ, στην κατάσταση αναφοράς, σε κατάσταση ψυχρής παραμόρφωσης και σε ανοιπημένη κατάσταση.

Στην *Εικόνα 5.18* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές εφελκυσμού σε δοκίμια τα οποία είχαν προγενέστερα παραμορφωθεί ψυχρά μέχρι 5%, 15% και 25% παραμόρφωση. Στην *Εικόνα 5.19* απεικονίζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές εφελκυσμού σε δοκίμια που είχαν προηγουμένως παραμορφωθεί ψυχρά με ποσοστά παραμόρφωσης 5%, 15% και 25% και στη συνέχεια είχαν υποστεί θερμική κατεργασία στους 540°C-30min. Για λόγους σύγκρισης έχουν συμπεριληφθεί και τα αποτελέσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού του 'υλικού αναφοράς'. Στον *Πίνακα 5.7* παρουσιάζονται οι τιμές των ορίων διαρροής και θραύσης και της επιμήκυνσης για τα δοκίμια που υπέστησαν ψυχρή παραμόρφωση και για τα δοκίμια που υπέστησαν ψυχρή παραμόρφωση και έπειτα θερμική κατεργασία.



Εικόνα 5.18: Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων με προγενέστερη ψυχρή παραμόρφωση 5%, 15% και 25% και του 'υλικού αναφοράς'.



Εικόνα 5.19: Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων με προγενέστερη ψυχρή παραμόρφωση 5%, 15% και 25% και θερμική κατεργασία στους 540° C-30min. Παράθεση και του 'υλικού αναφοράς'.

Πίνακας 5.7: Οι μηχανικές ιδιότητες των ψυχρά παραμορφωμένων δοκιμίων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία στους 540° C-30min.

Παραμόρφωση ε (%)		Όριο Διαρροής 0,2% (MPa)	Όριο Θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση (%)
Υλικό Αναφοράς		417	700	27,5
5%	Χωρίς ΘΚ	400	666	26,6
	Με ΘΚ	375	678	27,5
15%	Χωρίς ΘΚ	477	706	21,4
	Με ΘΚ	377	666	27,0
25%	Χωρίς ΘΚ	529	732	9,7
	Με ΘΚ	381	618	19,3

Είναι εμφανές ότι η προγενέστερη ενδοτράχυνση του υλικού μέσω της ψυχρής παραμόρφωσης επιδρά αυξητικά στο όριο διαρροής και στο όριο θραύσης του υλικού, για τα ποσοστά παραμόρφωσης 15% και 25%. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό παραμόρφωσης τόσο μεγαλύτερο είναι το όριο διαρροής και θραύσης του υλικού και μικρότερη η επιμήκυνση σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του 'υλικού αναφοράς'. Αυτό συνεπάγεται αύξηση της αντοχής του υλικού και μείωση της ολκιμότητας του. Εν αντιθέσει, ο βαθμός παραμόρφωσης 5% φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Η επίδραση της ΘΚ μετά την ενδοτράχυνση βελτιώνει το όριο διαρροής του υλικού και την επιμήκυνσή του και ελαττώνει το όριο θραύσης, για τα ποσοστά 15% και 25%. Ενώ για την περίπτωση του 5% παραμόρφωσης, η ΘΚ έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του ορίου διαρροής και θραύσης και τη διατήρηση στην ίδια τιμή της επιμήκυνσης.

5.6. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

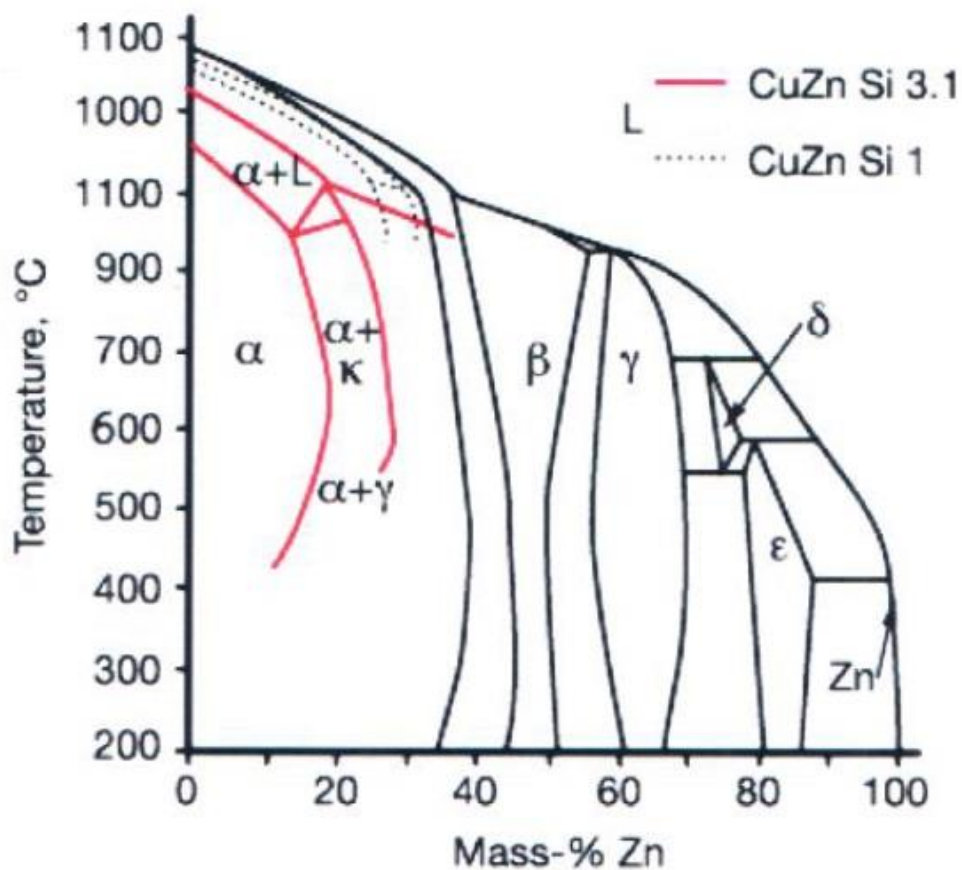
Με την ανάλυση των δεδομένων από τη μεταλλογραφία προκύπτει ότι:

- Παρατηρείται από τις σημειακές στοιχειακές αναλύσεις με τη χρήση του EDS ότι η γ φάση περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό Si και μικρότερο ποσοστό Zn σε σύγκριση με την α φάση, η οποία περιέχει μικρότερο ποσοστό Si και μεγαλύτερο ποσοστό Zn, κατά αντιστοιχία. Επομένως, ως μια πρωταρχική ένδειξη θα μπορούσε να διαπιστωθεί ότι η στοιχειομετρία της γ φάσης πλησιάζει τη σχέση Zn_2Si . Η ένδειξη αυτή μπορεί να διερευνηθεί διεξοδικότερα με τη χρήση EDS μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM).
- Από τις ηλεκτρονικές μικρογραφίες στους 540°C παρατηρείται η γ φάση να έχει μεγαλύτερο κλάσμα όγκου σε σχέση με το αντίστοιχο στη μικροδομή που παρατηρείται στους 500°C και στους 600°C, για κάθε ποσοστό παραμόρφωσης. Συγκεκριμένα, στους 500°C φαίνεται να είναι εν εξελίξει η διαδικασία της πάχυνσης της γ φάσης και έχει μικρότερο κλάσμα όγκου σε σχέση με το κλάσμα όγκου στους 600°C, όπου παρατηρείται συσσωμάτωση των κόκκων της γ φάσης, δηλ. over ageing. Οι πρωταρχικές αυτές ενδείξεις μπορούν να επιβεβαιωθούν με τη χρήση της τεχνικής του EBSD.
- Στους 600°C φαίνεται να διαλυτοποιείται η γ φάση με αποτέλεσμα να εμπλουτίζεται η περιβάλλουσα περιοχή σε πυρίτιο και να παρατηρείται μεγαλύτερο κλάσμα όγκου της α φάσης.
- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της πλαστικής παραμόρφωσης τόσο ελαττώνεται το κλάσμα όγκου της γ φάσης και ειδικότερα, στο δοκίμιο με 27% παραμόρφωση στους 600°C παρατηρήθηκε ελάχιστο κλάσμα όγκου της γ φάσης της τάξης 1%. Η παρατήρηση αυτή συνεπάγεται ότι η αντίδραση μετασχηματισμού $\alpha + \gamma \rightarrow \kappa$ επιταχύνεται με την αύξηση της πλαστικής παραμόρφωσης.

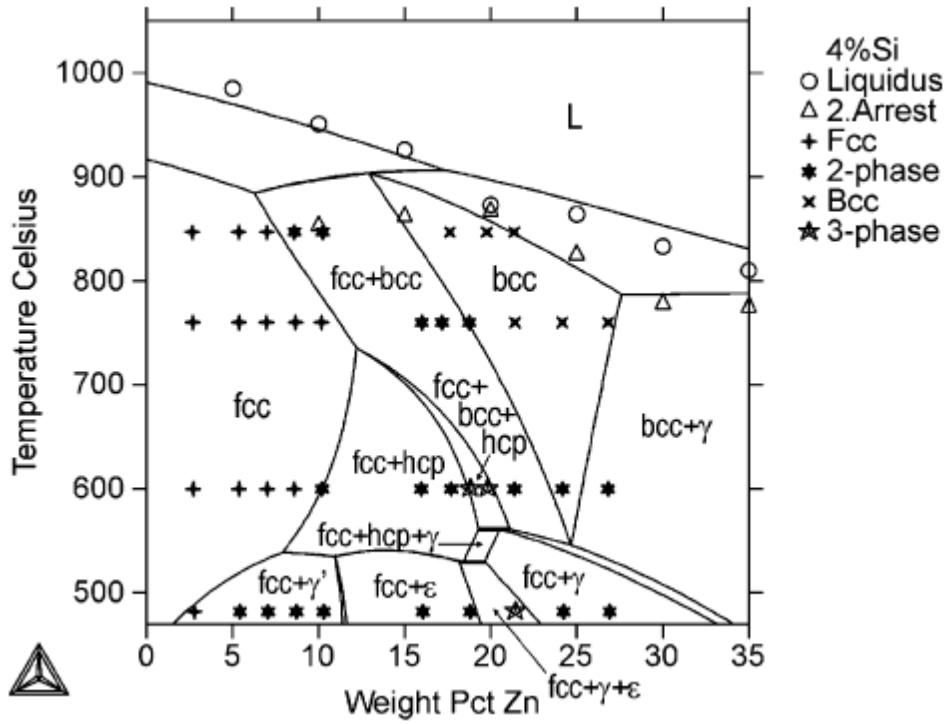
Με βάση τη θεωρητική προσέγγιση με χρήση των ψευδοδιμερών διαγραμμάτων Cu-Si-Zn με σταθερό το ποσοστό του Si σε 4%κ.β. [46] και 3.1%κ.β. [84] προκύπτει ότι:

1. Η αύξηση της περιεκτικότητας του Si από 1% σε 3% κ.β. στο κράμα CuZn21 οδηγεί σε μετατόπιση της μονοφασικής περιοχής της α φάσης (fcc) από 37%κ.β. Zn (διακεκομμένη γραμμή) σε 18%κ.β. Zn (κόκκινη γραμμή) στη θερμοκρασία των 700°C [86]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα των αύξηση του κλάσματος όγκου της κ και γ φάσης για συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε Zn, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Εικόνα 5.20).

2. Βάση των περιεκτικότητων Cu, Zn προκύπτει ότι το μελετώμενο κράμα βρίσκεται στο 'περιτηκτικό' σημείο, όπου συνυπάρχουν οι φάσεις α (fcc), γ(bcc) και κ(hcp). Η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση $\alpha + \gamma \rightarrow \kappa$ είναι περίπου στους 550°C (Εικόνα 5.21).



Εικόνα 5.20: Ψευδοδιμερές διάγραμμα Cu-Si-Zn με 1%Si, με προσομοίωση ενός τμήματος του διαγράμματος με μεγάλη περιεκτικότητα σε Si 3.1% [51, 84, 86].



Εικόνα 5.21: Ψευδοδιμερές διάγραμμα Cu-Si-Zn με 4%Si, στο τμήμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε Si [46].

Κεφάλαιο 6

Μελέτη επίδρασης των θερμικών κατεργασιών επί της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων μη μολυβδούχου ορειχάλκου (δύο διαφορετικών περιεκτικοτήτων σε Si) και συγκριτική μελέτη με κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο

6.1. Εισαγωγή

6.2. Χημική Σύσταση-DTA

6.3. Πειραματική Διαδικασία

6.4. Μηχανικές Ιδιότητες

6.5. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD)

6.6. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

6.7. Αποτελέσματα Κατεργασιμότητας

6.8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

6.1. Εισαγωγή

Πραγματοποιήθηκε μελέτη δυο μη μολυβδούχων ορείχαλκων Eco-Brass κράματος CW724R (CuZn21Si3P), ο 'Α' με διάσταση Ø12mm κατάστασης R670-H170 (hard temper) και ο 'Β' με διάσταση Ø16mm κατάστασης R600-H150 (half hard temper). Επιπλέον, έγινε σύγκριση με κοινό μολυβδόχο ορείχαλκο κράματος CW614N διάστασης Ø12mm κατάστασης R500-H135min (hard temper σύμφωνα με το EN12164).

6.2. Χημική Σύσταση-DTA

Η χημική σύσταση των δειγμάτων ταυτοποιήθηκε με τη χρήση φασματογράφου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 6.1.

Στον ορείχαλκο 'Α', η περιεκτικότητα σε Cu και Si ήταν μεγαλύτερη, κατά 1%κ.β. και 0.2%κ.β. αντίστοιχα, σε σχέση με τον ορείχαλκο 'Β'. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε προσμίξεις Sn, Pb, Fe, Ni, στον ορείχαλκο 'Α' είναι περίπου διπλάσια σε σχέση με τον ορείχαλκο 'Β'.

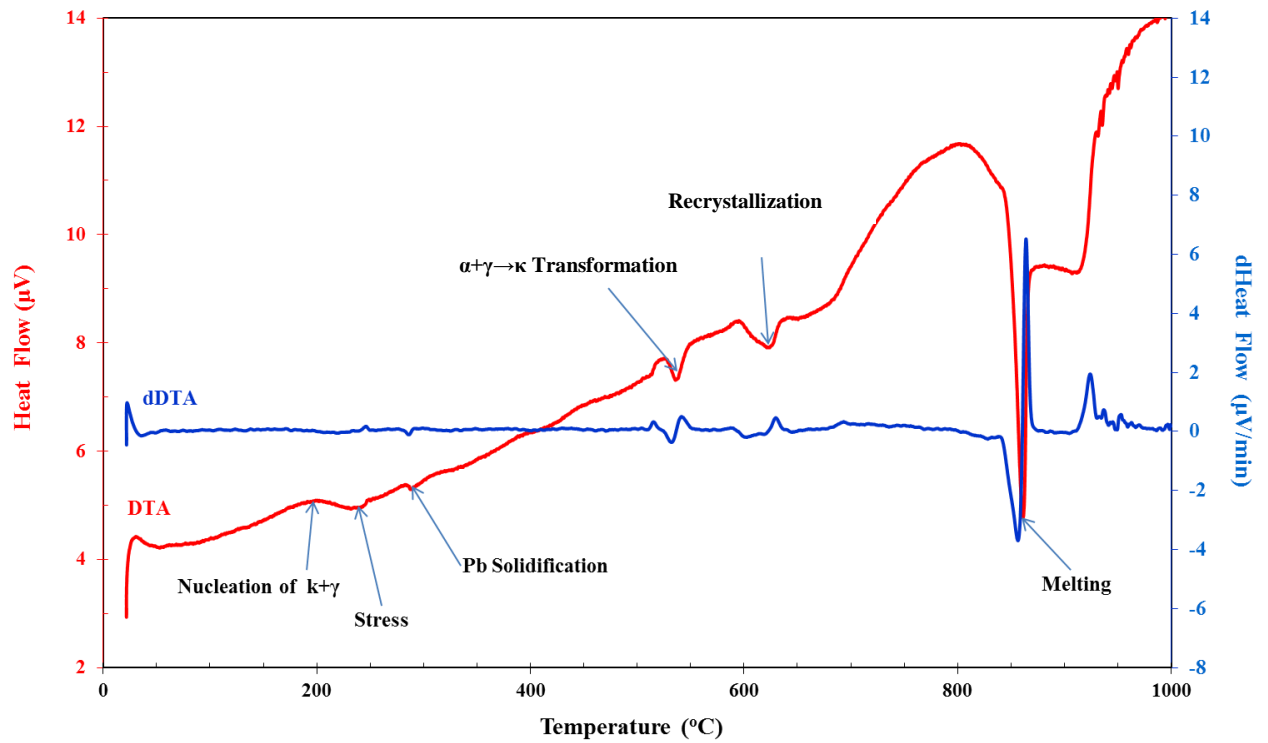
Η προσθήκη του P (max 0.1%κ.β.) έγινε με στόχο την αύξηση της αντίστασης στην αποψευδαργύρωση [94]. Επιπλέον, η αντίσταση στην εργοδιάβρωση του υλικού είναι καλή.

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση (%κ.β.) των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδόχου υλικού και οι προδιαγραφές σύμφωνα με το πρότυπο EN12164 καθώς και οι τιμές αναφοράς του πιστοποιητικού από τον προμηθευτή.

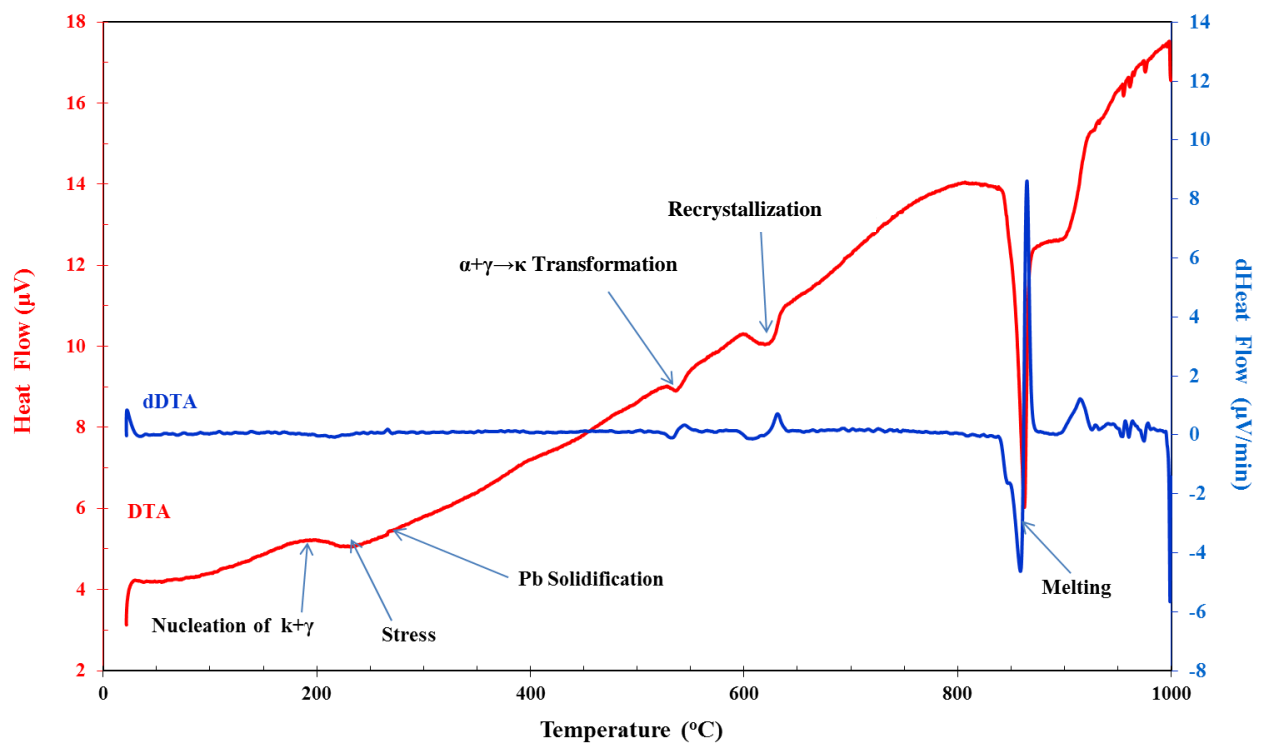
Δείγμα	Sn	Zn	Pb	Fe	Ni	Al	P	Si	Mn	S	Cd	Bi	Sb	Mg	As	Co	Cu
A (ECOBRASS) Ø12mm	0,0312	19,8620	0,0631	0,0663	0,0102	0,0004	0,0673	3,0511	0,0051	0,0029	0,0000	0,0010	0,0000	0,0003	0,0018	0,0007	76,8367
Wieland Certificate report R670min	0,04	Rem	0,06	0,04	0,01	0,01max					0,0075max	0,01max					75,50
B ("ECOBRASS") Ø16mm	0,0128	20,6710	0,0442	0,0353	0,0058	0,0003	0,0565	3,2625	0,0046	0,0028	0,0000	0,0009	0,0000	0,0003	0,0016	0,0007	75,9008
Wieland Certificate report R600min	0,04	Rem	0,06	0,04	0,01	0,01max	0,05	3,40	0,01		0,0075max	0,01max			0,01max		75,90
CW724R EN12164:2016	0,3max	Rem	0,10max	0,3max	0,2max	0,05max	0,02-0,10	2,7-3,5	0,05max						-		75,0-77,0
Leaded Brass CW614N Ø12mm	0,2356	39,5430	2,9242	0,1604	0,0570	0,0000	0,0029	0,0009	0,0024	0,0030	0,0020	0,0016	0,0044	0,0000	0,0099	0,0014	57,0508
Wieland Certificate report R500min	0,20	Rem	3,30	0,20	0,10	0,01max					0,0075max						57,50
CW614N EN12164:2016	0,3max	Rem	2,5-3,5	0,3max	0,3max	0,05max		-							-		57,0-59,0

Οι θερμικές κατεργασίες, που πραγματοποιήθηκαν, καθορίστηκαν με βάση τη θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία εντοπίστηκε η κορυφή που έλαβε χώρα η ανακρυστάλλωση, με τη μέθοδο του DTA (Differential Thermal Analysis). Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα 'Α' εντοπίστηκε στους 624°C

(535°C μετασχηματισμός $\alpha + \gamma$ σε κ) και για το δείγμα 'B' εντοπίστηκε στους 622°C (531°C μετασχηματισμός $\alpha + \gamma$ σε κ).



Εικόνα 6.1: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος 'A' Eco-Brass με διάσταση $\varnothing 12\text{mm}$ με τη μέθοδο του DTA.



Εικόνα 6.2: Απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη του δείγματος 'B' Eco-Brass με διάσταση $\varnothing 16\text{mm}$ με τη μέθοδο του DTA.

6.3. Πειραματική Διαδικασία

Οι θερμικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν έγιναν σε θερμοκρασίες, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του DTA, στους 500°C, 540°C, 600°C και 640°C για χρονικό διάστημα παραμονής 30min και 3h. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε δοκιμή στους 500°C για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής 24h, για λόγους πληρέστερης διερεύνησης της κινητής των πιθανών μετασχηματισμών φάσεων. Η απόψυξη μετά τις θερμικές κατεργασίες πραγματοποιήθηκε στον αέρα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, περίθλασης ακτίνων X και σκληρομετρήσεων.

6.4. Μηχανικές Ιδιότητες

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού στο αρχικά ληφθέν υλικό, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στον Πίνακα 6.2, σε σύγκριση με τις ιδιότητες που περιγράφηκαν από τον προμηθευτή. Επιπλέον, έγιναν σκληρομετρήσεις για την αξιολόγηση της μεταβολής των μηχανικών ιδιοτήτων με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής Πίνακα 6.3.

- Το υλικό 'Α' έχει αυξημένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το υλικό 'Β', δεδομένης της διαφορετικής παραγωγικής διαδικασίας που έχουν υποστεί ('Α' σκληρή κατάσταση και 'Β' ημίσκληρη). Επομένως, δεν μπορεί να καθοριστεί ξεκάθαρα η επίδραση της χημικής σύστασης στη σκληρότητα του υλικού στην αρχική κατάσταση. Η σκληρότητα του κοινού μολυβδούχου ορειχάλκου -σκληρή κατάσταση- που επελέγη είναι αντίστοιχη με αυτή των μη μολυβδούχων ορειχάλκων για λόγους σύγκρισης (Πίνακας 6.2).
- Στη συνέχεια, στους 500°C & 540°C παρατηρείται ότι η σκληρότητα των δυο υλικών είναι ίδια, ενώ στους 600°C και 640°C διαφοροποιούνται ελάχιστα με το 'Α' να έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από το 'Β' (Πίνακας 6.3).
- Η σκληρότητα έχει δραματική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C για σταθερό χρόνο παραμονής για το ίδιο μη μολυβδούχο υλικό, στη συνέχεια σχεδόν σταθεροποιείται

μέχρι τους 640°C. Η ίδια μεταβολή παρατηρήθηκε και για το μολυβδούχο ορείχαλκο για το χρόνο παραμονής των 30min. Επομένως, φαίνεται ότι πλέον σχεδόν ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός των φάσεων (Εικόνα 6.3).

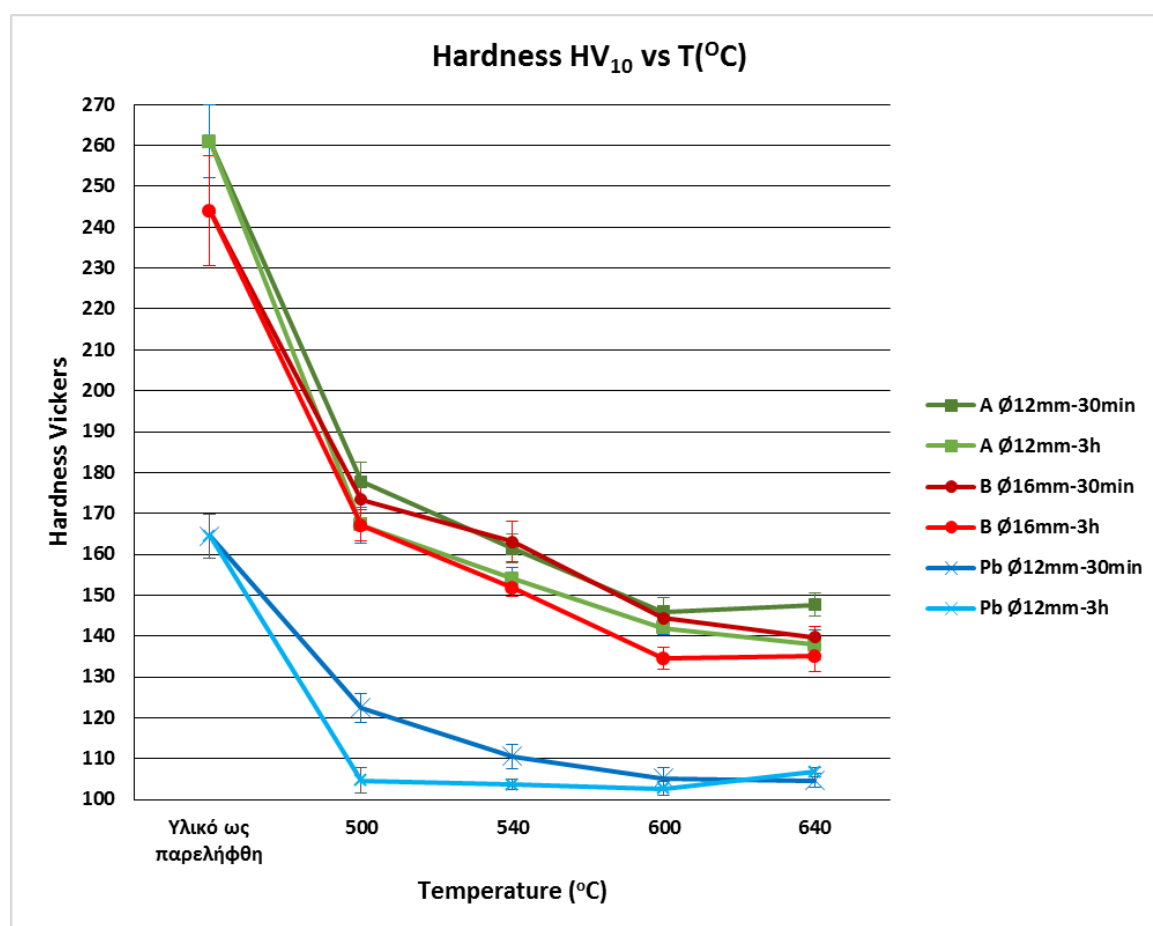
- Όσον αφορά τον μολυβδούχο ορείχαλκο για χρόνο παραμονής 3h, φαίνεται ότι ο μετασχηματισμός από α σε β φάση λαμβάνει χώρα ταχύτερα και έχει ήδη ολοκληρωθεί στους 500°C με αποτέλεσμα η σκληρότητα να διατηρείται σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 6.3).
- Η σκληρότητα μειώνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής από 30min σε 3h για σταθερή θερμοκρασία και για το δυο υλικά. Η περαιτέρω παραμονή μέχρι τις 24h δεν έδειξε καμία μεταβολή. Τα ίδια παρατηρήθηκαν και για τον μολυβδούχο ορείχαλκο (Εικόνα 6.4).

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδούχου υλικού και οι προδιαγραφές σύμφωνα με το πρότυπο EN12164 καθώς και οι τιμές αναφοράς του πιστοποιητικού από τον προμηθευτή.

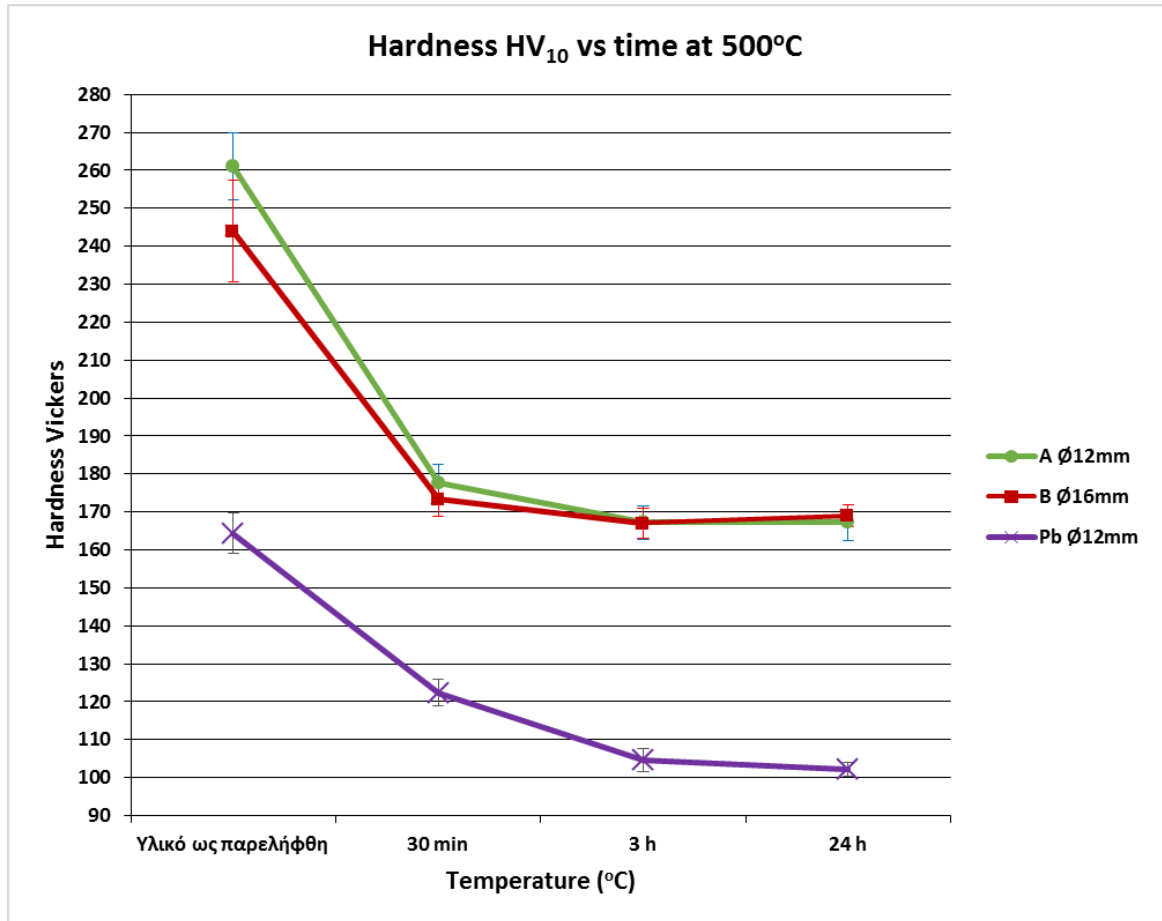
Δείγμα	Rm (MPa)	Rp _{0.2%} (MPa)	A%	HB
A (ECOBASS) Ø12mm	736	530	6,9	261HV ₁₀ /184HB
Wieland Certificate report R670min	712-714	435-436	23,0	-
CW724R R670 EN12164:2016	670min	400min	10,0min	170min
B ("ECOBASS") Ø16mm	720	510	20,4	244HV ₁₀ /190HB
Wieland Certificate report R600min	722-738	409-418	22,0	-
CW724R R600 EN12164:2016	600min	300min	12,0min	150-220
Leaded Brass CW614N Ø12mm	556	474	7,4	164HV ₁ /142HB
Wieland Certificate report R500	567-575	477-487	9,0-10,0	-
CW614N R500 EN12164:2016	500min	350min	5,0min	135min

Πίνακας 6.3: Σκληρομετρήσεις Vickers (HV_{10}) των μη μολυβδούχων δειγμάτων και του μολυβδούχου υλικού.

Δείγμα	Υλικό ως παρελήφθη	500°C			540°C		600°C		640°C	
		30 min	3 h	24h	30 min	3 h	30 min	3 h	30 min	3 h
A (ECOBASS) Ø12mm	261±8,9	178±4,7	167±4,4	167±4,7	161±3,6	154±2,7	146±3,3	142±1,7	148±2,8	138±3,8
B ("ECOBASS") Ø16mm	244±8,0	173±4,4	167±3,9	169±2,9	163±4,9	152±2,2	144±3,1	135±2,8	140±2,7	135±3,7
Leaded Brass CW614N Ø12mm	164±5,3	122±3,6	105±3,1	102±1,8	111±3,0	104±1,2	105±2,7	103±1,7	105±1,7	107±1,1



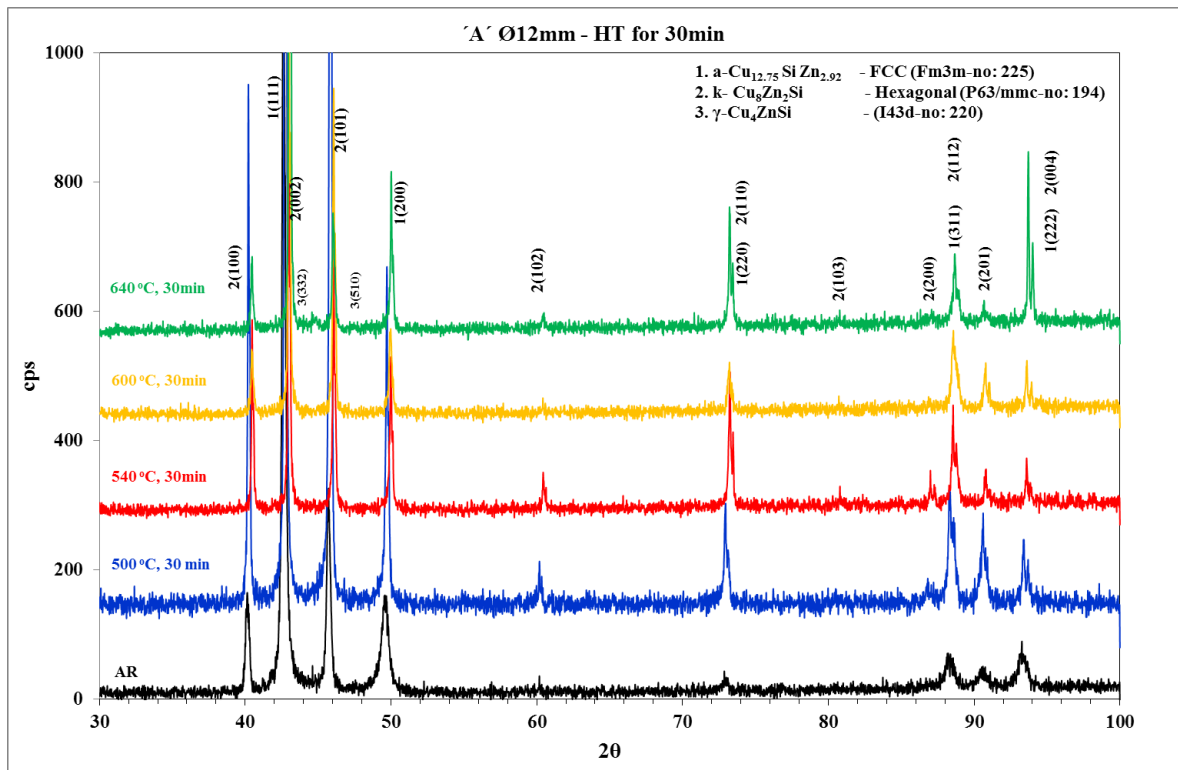
Εικόνα 6.3: Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας συναρτήσει με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής για τα υλικά 'Α' και 'Β' Eco-Brass με διάσταση Ø 12mm & Ø16mm. Σύγκριση με κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο Ø12mm.



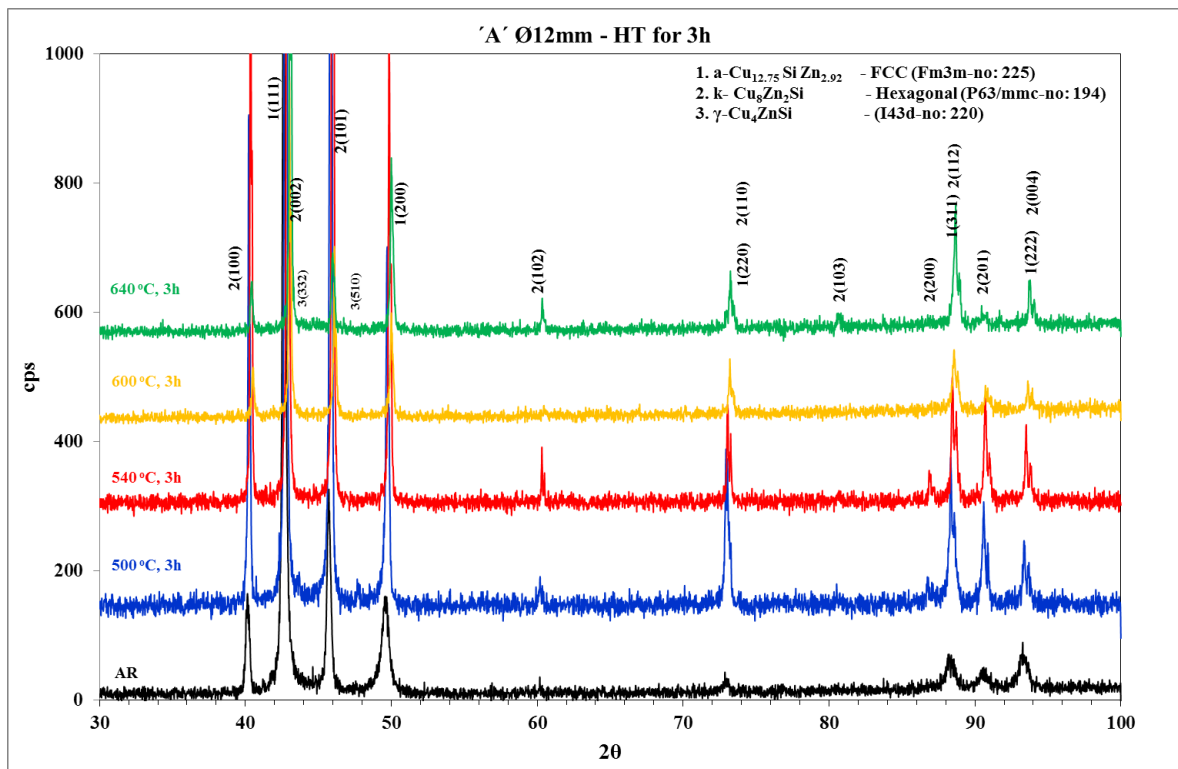
Εικόνα 6.4: Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας συναρτήσει με το χρόνο παραμονής στους 500°C για τα υλικά 'A', 'B' και κοινό μολυβδόυχο ορείχαλκο.

6.5. Αποτελέσματα με τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD)

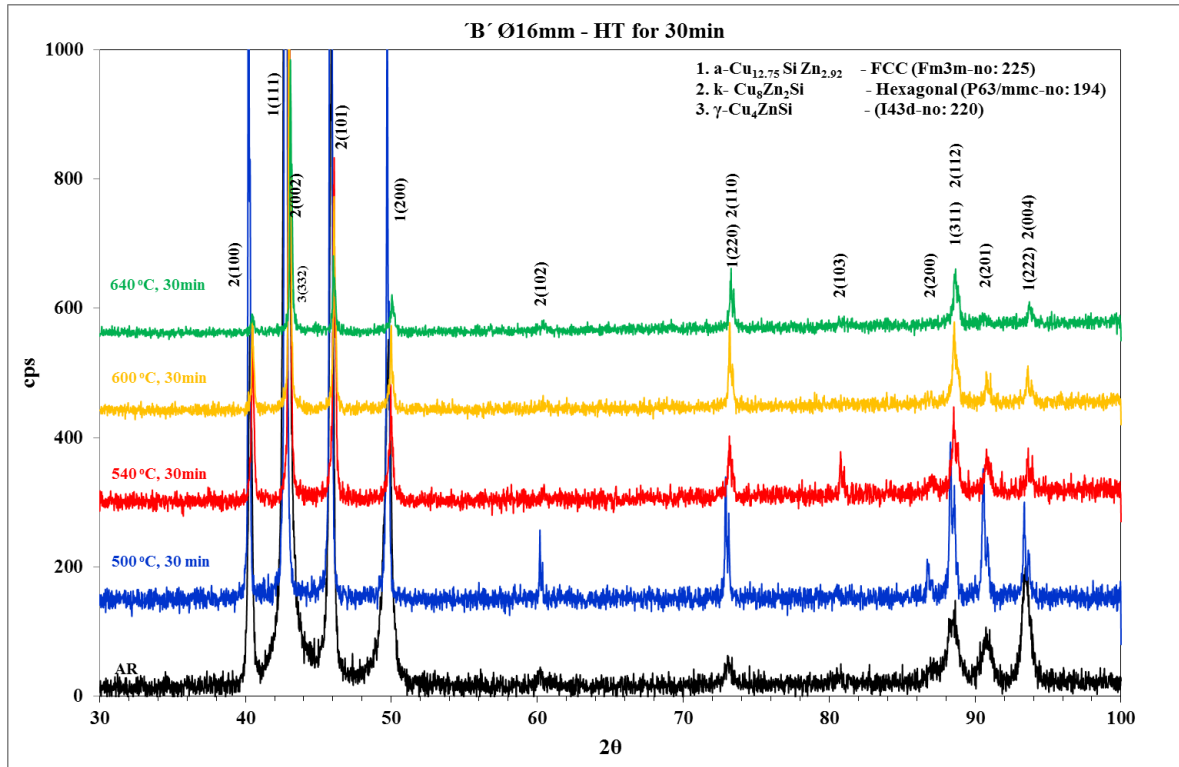
Ακολουθώς πραγματοποιείται αξιολόγηση με σταθερή παράμετρο τη θερμοκρασία και με σταθερή παράμετρο το χρόνο των θερμικών κατεργασιών και με δεδομένο ότι ο αρχικός κρυσταλλικός ιστός των υλικών αναμένεται να είναι ο ίδιος.



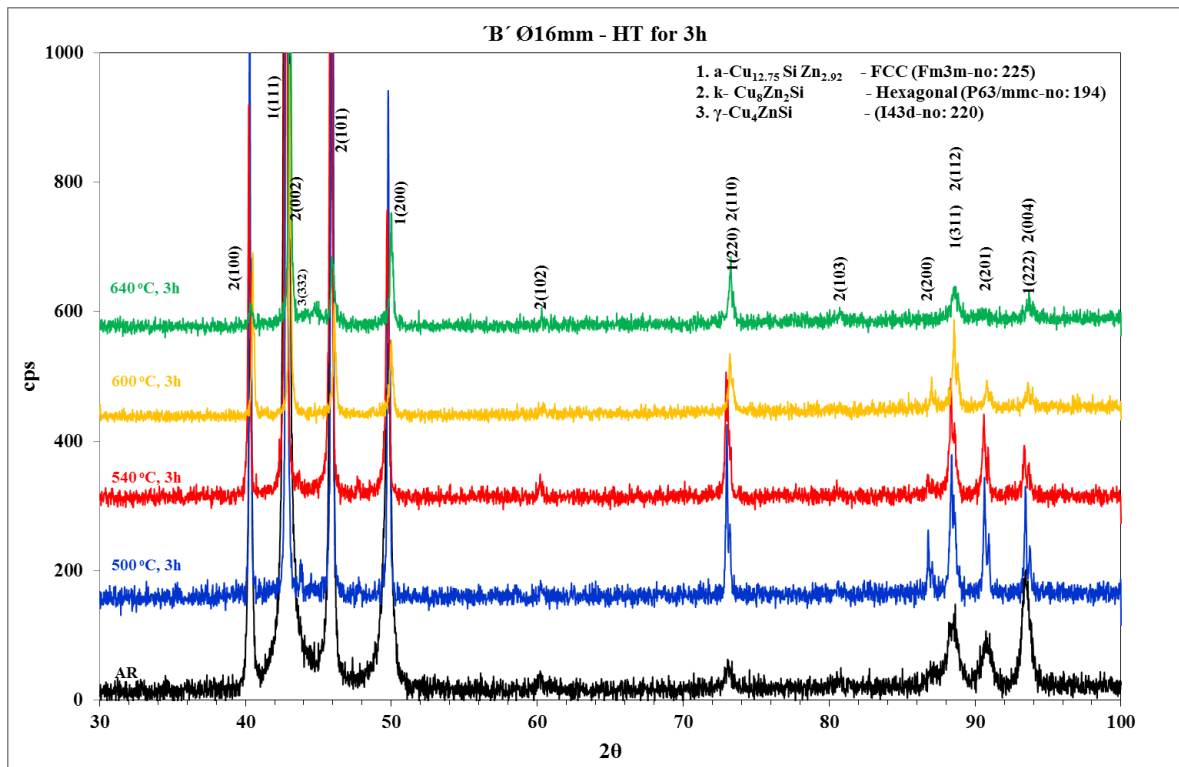
Εικόνα 6.5: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υλικού 'A' διάσταση $\varnothing 12\text{mm}$ σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 30min.



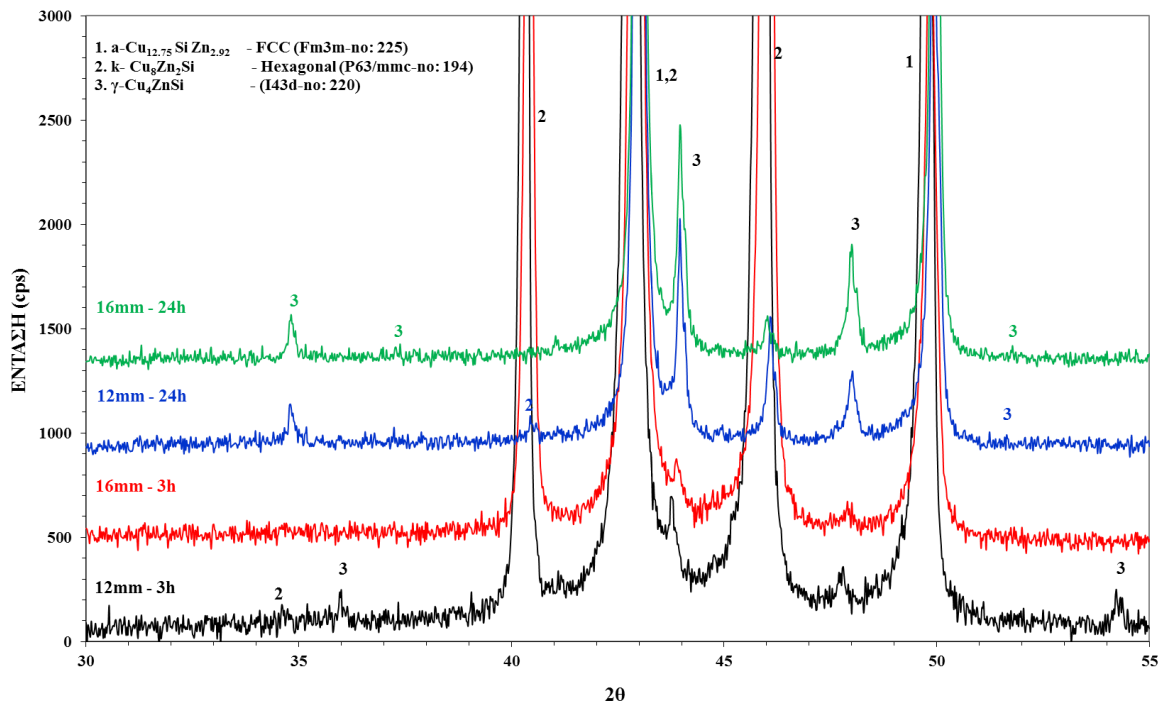
Εικόνα 6.6: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υλικού 'A' διάσταση $\varnothing 12\text{mm}$ σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 3h.



Εικόνα 6.7: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'B' διάσπαση Ø16mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 30min.



Εικόνα 6.8: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υλικού 'B' διάσπαση Ø16mm σε σχέση με διαφορετικές θερμοκρασίες για σταθερό χρόνο παραμονής 3h.



Εικόνα 6.9: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με αργή ταχύτητα σάρωσης του υλικού 'Α' ($\varnothing 12\text{mm}$) και 'Β' ($\varnothing 16\text{mm}$) σε σχέση με το διαφορετικό χρόνο παραμονής για σταθερή θερμοκρασία 500°C .

Για τη θερμική κατεργασία στους 500°C -24h για το υλικό 'Α' και 'Β' (Εικόνα 6.9), το κλάσμα όγκου της κ -φάσης είναι σχεδόν μηδενικό, ενώ έχει μεγεθυνθεί κατά πολύ το κλάσμα όγκου της γ -φάσης σε σχέση με τις 3h. Χρήζει ιδιαίτερης επισήμανσης ότι ανιχνεύονται για πρώτη φορά και κάποιες άλλες κορυφές, οι οποίες ταιριάζουν με τις κορυφές της γ -φάσης. Υπάρχει όμως πιθανότητα μέρος της να έχει μετασχηματιστεί σε β ή ϵ -φάση.

Για τη θερμική κατεργασία στους 500°C -3h για το υλικό $\varnothing 16\text{mm}$ -'B' το διάγραμμα περίθλασης με αργή ταχύτητα σάρωσης (Εικόνα 6.9) καταδεικνύει τη παρουσία της γ -φάσης να είναι σχετικά χαμηλότερη σε σχέση με τη σάρωση με γρήγορη ταχύτητα σάρωσης (Εικόνα 6.8).

Επιπρόσθετα, παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών προς τα δεξιά, της α και κ φάσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δυο υλικά και στους δύο χρόνους παραμονής. Η παρατήρηση αυτή σημαίνει ότι προήλθε εν δυνάμει από δυο πράγματα, είτε από την εξάλειψη των εσωτερικών τάσεων των υλικών είτε από την αλλαγή του κραματικού

φορτίου που οδηγεί σε ελαφρά αλλαγή της παραμέτρου πλέγματος των φάσεων.

Γενικά, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το κλάσμα όγκου της κ-φάσης έχει μειωθεί σημαντικά στη μέγιστη θερμοκρασία και χρόνο παραμονής (640°C-3h) σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, για το 'Α' και 'Β' υλικό (*Εικόνα 6.6 & 6.8*).
- Το κλάσμα όγκου της κ-φάσης σταδιακά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας για τον ίδιο χρόνο παραμονής (30min και 3h), για τα υλικά 'Α' και 'Β' (*Εικόνα 6.5-6.8*).
- Η κ-φάση στην ίδια θερμοκρασία 500°C με αύξηση του χρόνου παραμονής από 3h στις 24h μειώνεται σημαντικά και για τα δυο υλικά (*Εικόνα 6.9*).
- Το κλάσμα όγκου της κ-φάσης στην ίδια θερμοκρασία με αύξηση του χρόνου παραμονής από 30min σε 3h παραμένει σχεδόν σταθερή, με μικρή τάση αύξησης και για τα δυο υλικά (*Εικόνα 6.5-6.8*).
- Η γ-φάση ανιχνεύτηκε στο δείγμα 'Β' στους 500°C-3h και στους 640°C-3h, ενώ πολύ χαμηλότερη στους 540°C-3h. Αντιθέτως στις ΘΚ για 30min δεν ανιχνεύτηκε.
- Η γ-φάση ανιχνεύτηκε στο δείγμα 'Α' στους 500°C-3h σε δυο κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (332) & (510) και 640°C-30min μόνο στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (332).
- Η ύπαρξη της γ-φάσης επιβεβαιώθηκε στους 500°C-3h για το 'Α' και 'Β' υλικό και με αργή ταχύτητα σάρωσης στο εύρος εμφάνισής της στο διάγραμμα περίθλασης (*Εικόνα 6.9*), ενώ δεν ανιχνεύτηκε στους 540°C-3h.
- Η γ-φάση επιβεβαιώθηκε και στους 500°C-24h με αργή ταχύτητα σάρωσης και για τα δύο υλικά.

6.6. Αποτελέσματα μελέτης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Η μικροδομή και των δυο τύπων ορειχάλκου αποτελείται από τις φάσεις α, κ και γ. Η κ-φάση έχει περιεκτικότητα σε Si 3.5-4.5%κ.β. και η α-φάση έχει 2.4-3.1%κ.β.. Η γ φάση έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Si που κυμαίνεται εντός του εύρους 4.0-10.2%κ.β.. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στη στοιχειομετρία των φάσεων μεταξύ των δυο ορειχάλκων.

Επομένως, σε σχέση με το υλικό Ø12mm Eco-Brass που μελετήθηκε σε προγενέστερο κεφάλαιο με χημική σύσταση σύμφωνα με το πιστοποιητικό του προμηθευτή με Si 3.18% (α φάση 2-3%κ.β Si, κ 4-5%κ.β. Si και γ 6-8%κ.β.Si), προκύπτει ότι η χημική σύσταση (χαμηλότερο Si) επέδρασε στη περιεκτικότητα σε Si των φάσεων α, κ και γ, μετατοπίζοντάς το ποιο χαμηλά, καθώς και η προγενέστερη παραγωγική διαδικασία ($R_m 748\text{MPa}$, $R_p 454\text{MPa}$, $A 16.1\%$, 208HV).

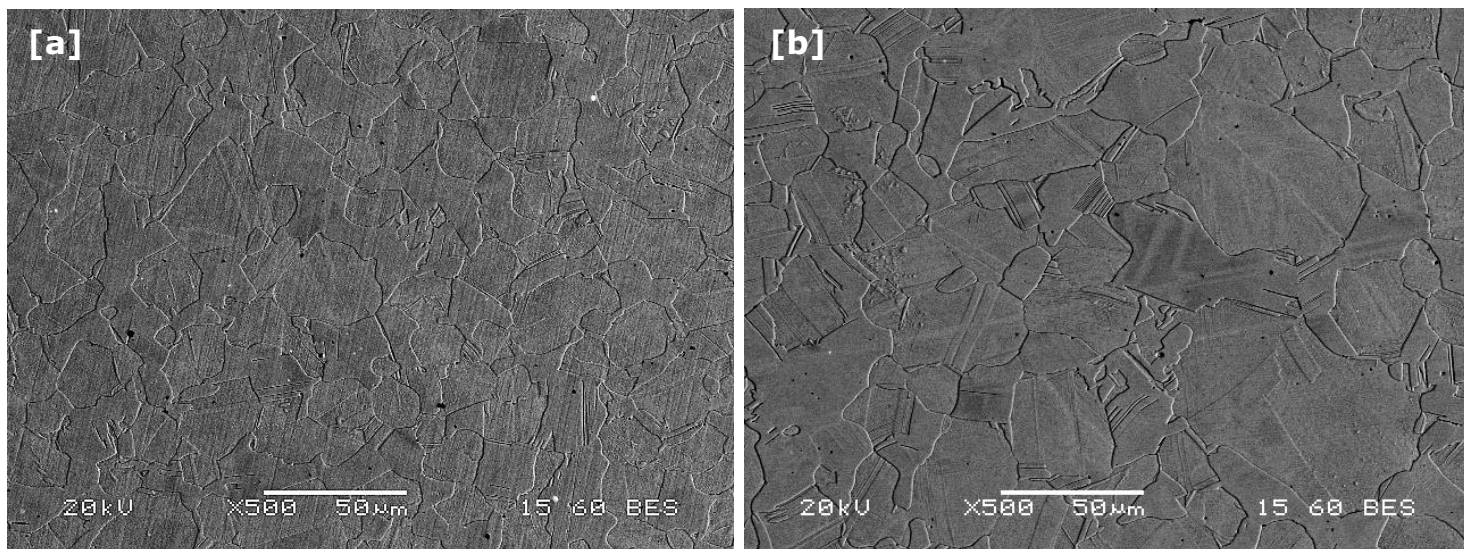
Η γ-φάση που είχε εντοπιστεί στους 540°C-3h για το 'B' με τη χρήση XRD δεν επιβεβαιώθηκε με τη χρήση SEM. Πραγματοποιήθηκε επαναληπτική μελέτη με αργή ταχύτητα σάρωσης με τη χρήση XRD όπου επιβεβαιώθηκε ότι η γ φάση δεν ταυτοποιείται στο εύρος εμφάνισης των κορυφών της.

Ο μετασχηματισμός της γ-φάσης πραγματοποιείται στα όρια του κόκκου της κ-φάσης και αναπτύσσεται προς το εσωτερικό του κόκκου της α-φάσης.

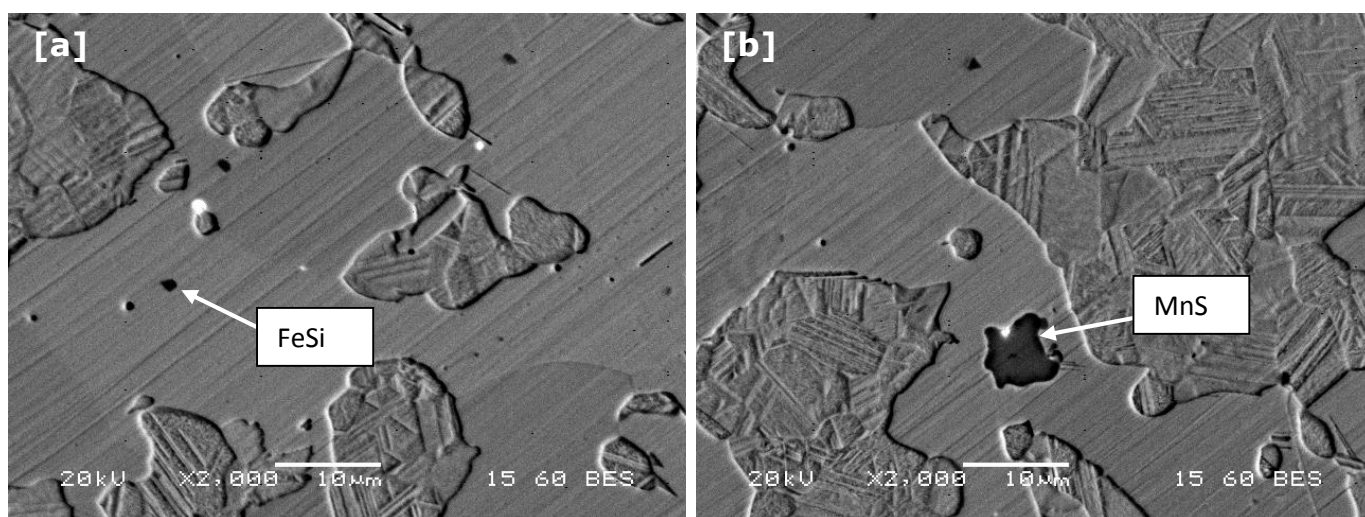
Όπως παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η μορφολογία της α και κ-φάσης είναι ισοαξονική, με παρόμοιο μέγεθος κόκκου και ομοιόμορφα κατανεμημένες στη μικροδομή των δυο υλικών. Η γ-φάση έχει ακανόνιστο σχήμα, κυρίως σφαιροειδές ή επίμηκες, με μέγεθος κατά πολύ μικρότερο σε σχέση με τις άλλες δυο φάσεις. Η κατανομή της γ-φάσης εντός της μικροδομής των υλικών είναι ανομοιόμορφη και συγκεντρώνεται σε ορισμένες περιοχές. Το κλάσμα όγκου της α-φάσης είναι σχετικά μεγαλύτερο σε σχέση με τη κ-φάση, το οποίο αποδίδεται στη χαμηλή περιεκτικότητα σε Zn του κράματος. Η κ-φάση παρόλο που έχει μικρότερο κλάσμα όγκου είναι καθοριστική για το υλικό, καθώς του προσδίδει υψηλή σκληρότητα και αντοχή θραύσης.

Η μορφολογία των ενδομεταλλικών ενώσεων Fe_xSi_y κυμαίνεται από σφαιροειδή σε γωνιώδη, με σύσταση η οποία ταυτοποιήθηκε με τη χρήση

EDS (Πίνακες 6.4 & 6.5). Κυρίως εντοπίστηκαν εντός των κόκκων της κ-φάσης και έχουν μέγεθος μέχρι και 1μm. Επιπλέον, εντοπίστηκαν σύνθετα σουλφίδια του μαγγανίου και του ψευδαργύρου ως ακαθαρσίες εντός της α και κ φάσης του ορείχαλκου 'Α' στο δοκίμιο ως παρελήφθη και στις θερμικές στους 540° C-30min & 3h (Εικόνα 6.11b). Το σουλφίδιο αυτό έχει βρεθεί βιβλιογραφικά ότι σχετίζεται με χειροτέρευση της κατεργασιμότητας του ορείχαλκου [13].



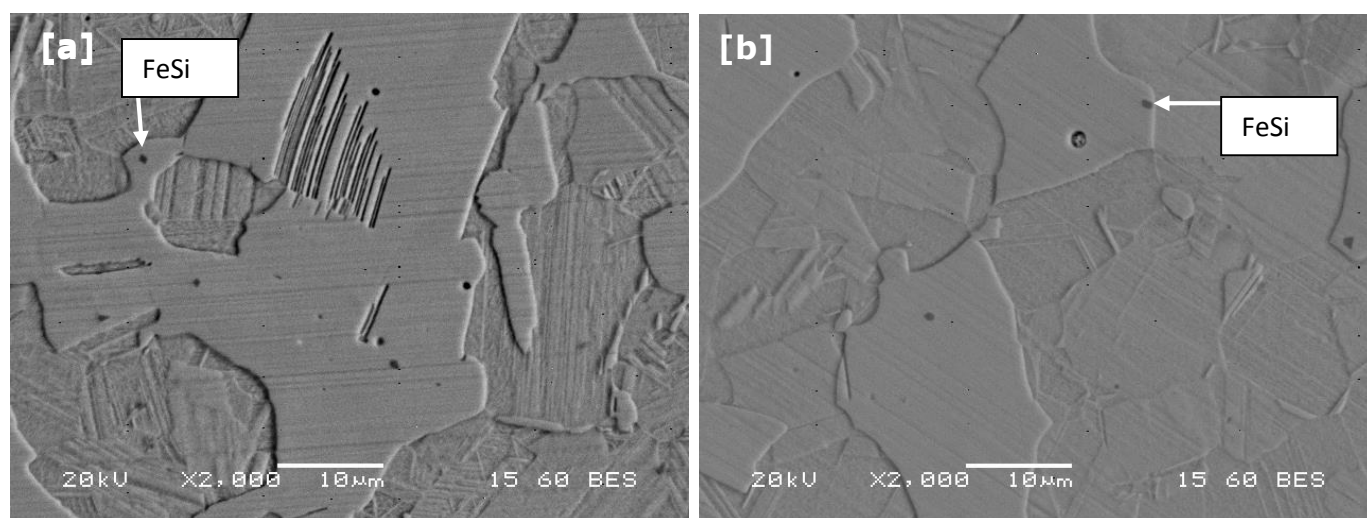
Εικόνα 6.10: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου ως παρελήφθη κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) 'Α' 12mm και (b) 'Β' 16mm (οι κόκκοι της κ φάσης παρουσιάζουν ένα μικρό ποσοστό παραμόρφωσης).



Εικόνα 6.11: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν στον 'Α' ορείχαλκο στους 540°C-30min (a) την ένωση FeSi, (b) MnS.

Πίνακας 6.4: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών ενώσεων Fe_xSi_y , με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.11.

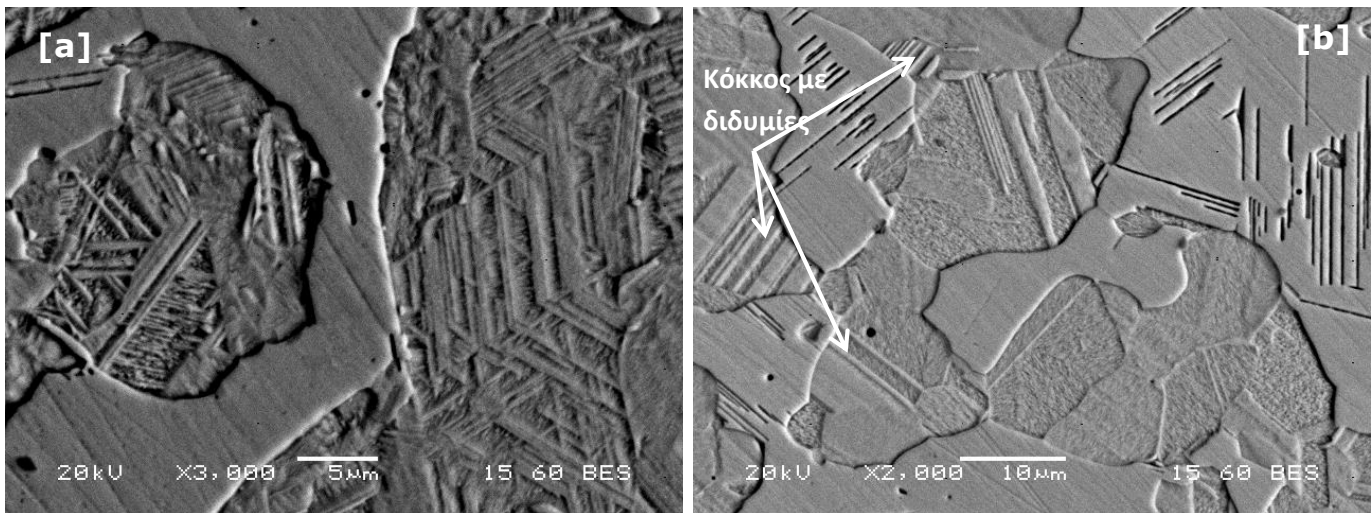
'A'	Cu		Zn		Si/S		Fe/Mn	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
<i>FeSi</i>	18.44	13.10	4.57	3.15	26.92	43.27	50.08	40.48
<i>MnS</i>	4.47	3.47	63.37	47.79	31.06	47.76	1.10	0.98
<i>600°C-30min</i>	71.33	67.96	19.12	17.71	3.72	8.02	5.83	6.32
<i>600°C-3h</i>	52.19	42.62	13.20	10.48	16.06	29.67	18.55	17.23



Εικόνα 6.12: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν την ένωση $FeSi$ στον 'B' ορείχαλκο (a) στους $540^\circ C-3h$, (b) $600^\circ C-30min$.

Πίνακας 6.5: Σημειακές στοιχειακές μικροαναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών ενώσεων Fe_xSi_y , με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.12

'B'	Cu		Zn		Si		Fe	
	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
<i>540°C-3h</i>	57.60	48.96	14.66	12.11	12.66	24.34	15.08	14.59
<i>600°C-30min</i>	32.10	24.18	8.35	6.12	22.03	37.54	37.52	32.16



Εικόνα 6.13: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν στον ορείχαλκο 'Α' (a) τη βελονοειδή μορφολογία της α-φάσης στους 500°C-30min και (b) τις διδυμίες της α-φάσης στους 600°C-30min.

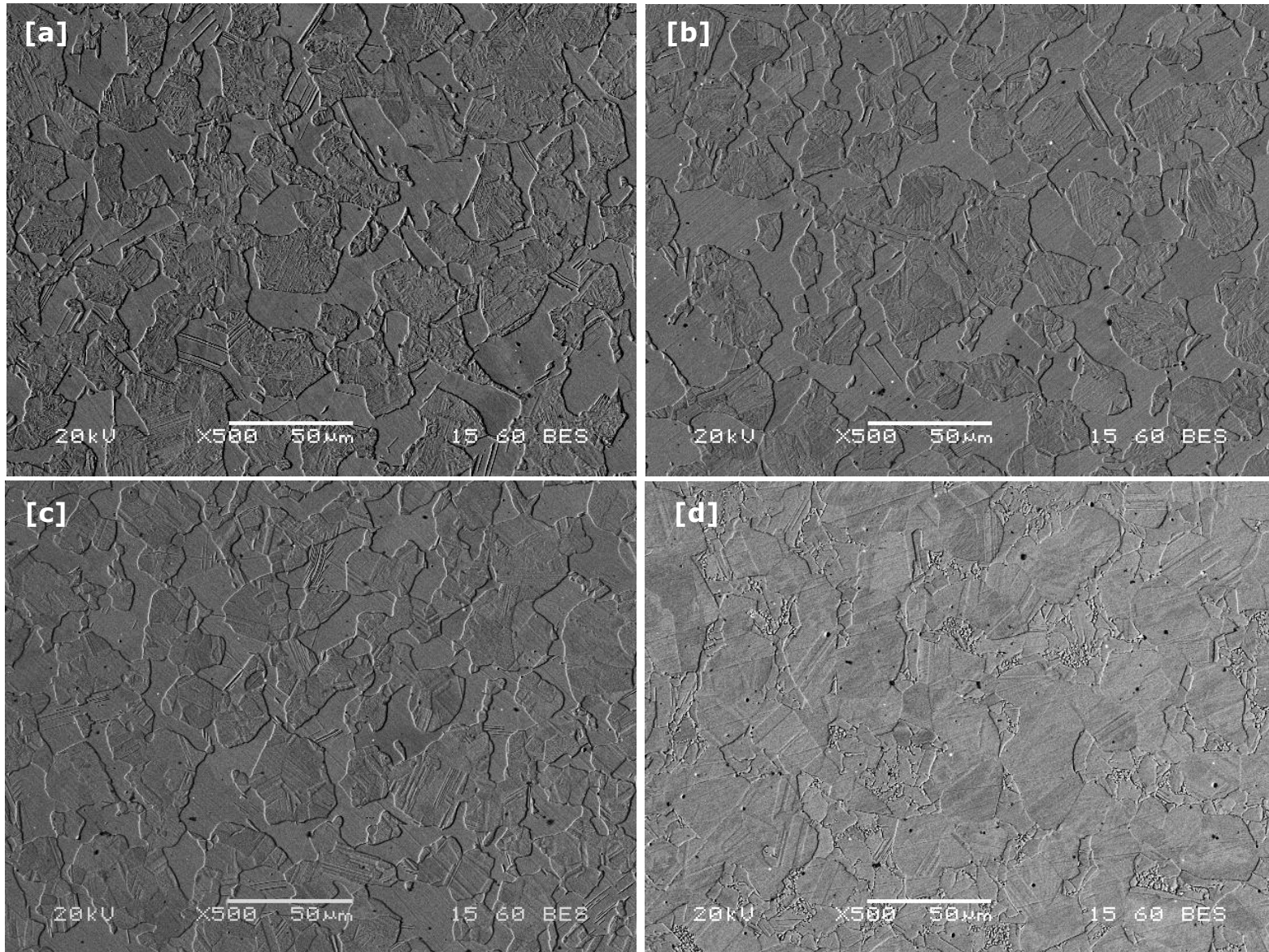
Μικρό ποσοστό παραμένουσας παραμόρφωσης παρατηρήθηκε ότι υπάρχει στο υλικό 'B', έπειτα από τη θερμική στους 500°C-30min (Εικόνα 6.16 (a)), το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις σκληρομετρήσεις. Επομένως, η ανακρυστάλλωση των δυο υλικών λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περίπου στους 600°C και άνω, το οποίο επιβεβαιώνεται και πάλι μέσω των σκληρομετρήσεων και της μικροδομής τους.

Πιο συγκεκριμένα, η ανακρυστάλλωση μπορεί να επιβεβαιωθεί και με την ύπαρξη διδυμιών στους κόκκους της α-φάσης. Για τον ορείχαλκο 'Α', παρατηρείται βελονοειδής μορφολογία εντός του κόκκου της α-φάσης (μορφολογία τύπου Widmanstätten) στους 500°C-30min&3h, 540°C-30min&3h, παρατηρούνται λίγες διδυμίες και καθόλου βελονοειδής μορφολογία στους 600°C-30min&3h (Εικόνα 6.11&13). Στους 640°C το υλικό είναι σχεδόν πλήρως ανακρυσταλλωμένο. Τα ίδια ακριβώς παρατηρήθηκαν και για τον ορείχαλκο 'B'.

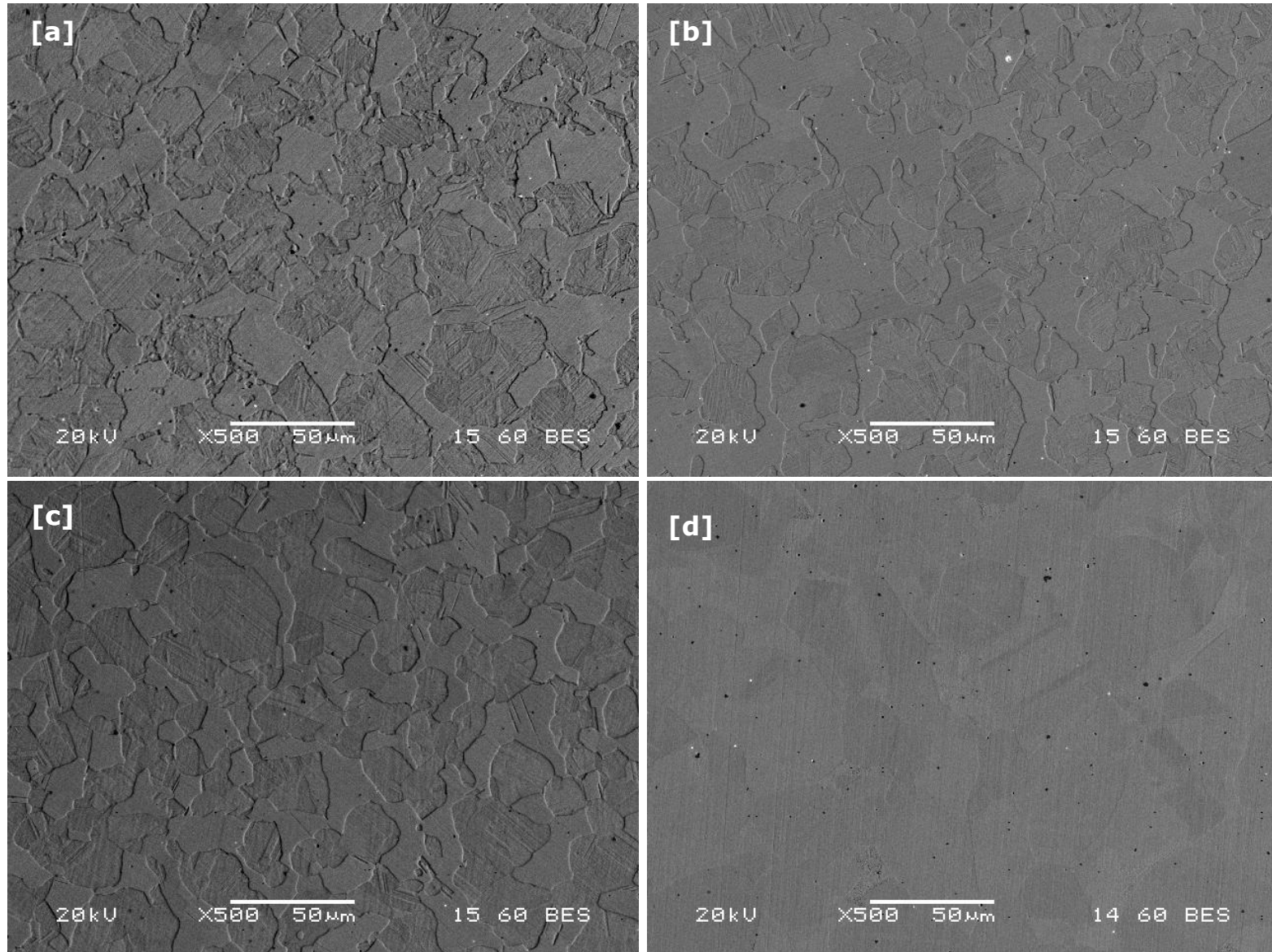
Η έναρξη της αντίδρασης μετασχηματισμού της γ φάσης απαιτεί μεγάλη παραμονή σε χαμηλή θερμοκρασία ή μεγάλη θερμοκρασία ανεξαρτήτως χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, στους 500°C εξελίσσεται το φαινόμενο του μετασχηματισμού όπου στα 30min δεν παρατηρήθηκε γ φάση και στην συνέχεια παρατηρήθηκε με αυξανόμενο κλάσμα όγκου από τις 3h στις 24h. Επομένως το χρονικό διάστημα των 30min δεν είναι επαρκές για την εξέλιξη των μετασχηματισμών.

Σημαντική μείωση του κλάσματος όγκου της κ-φάσης παρατηρήθηκε από τις ηλεκτρονικές μικρογραφίες του SEM στη μέγιστη θερμοκρασία των 640°C.

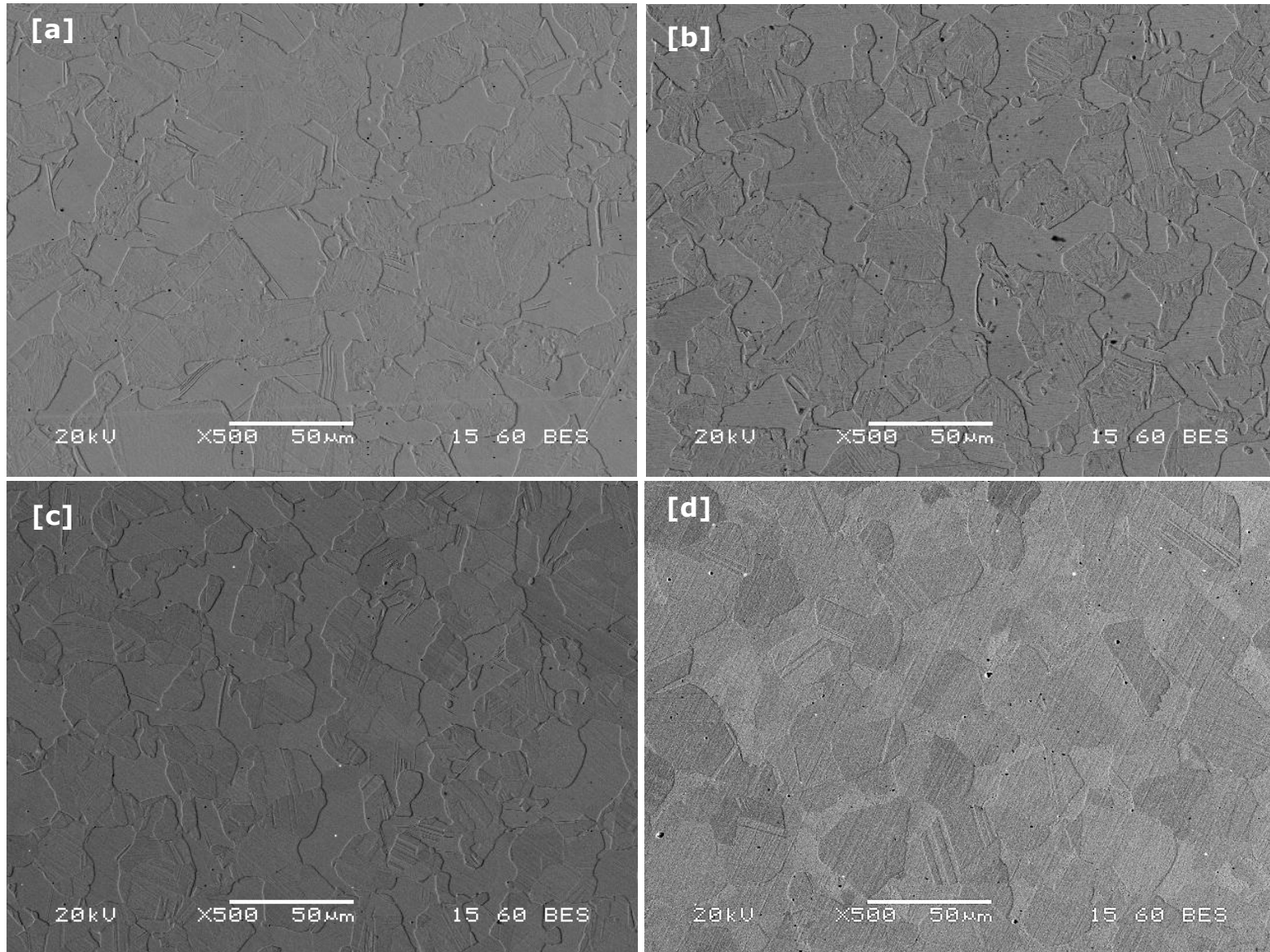
Στις *Εικόνες 6.22 & 6.23* απεικονίζεται η μικροδομή του κοινού μολυβδούχου ορειχάλκου έπειτα από θερμικές κατεργασίες στις συνθήκες που μελετήθηκαν ανωτέρω και οι μη μολυβδούχοι ορείχαλκοι. Στις μικρογραφίες η β-φάση παρατηρείται ως η φάση που είναι περισσότερο ανθεκτική στη χημική προσβολή, ενώ η α-φάση έχει προσβληθεί περισσότερο και παρατηρείται τοπογραφικά πιο χαμηλά. Η α φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζει σχετικά μεγαλύτερο κλάσμα όγκου. Ο αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων του μολύβδου εξαρτάται αφενός από τη περιεκτικότητα του στο κράμα [56] και αφετέρου από τις συνθήκες παραγωγής του προϊόντος (χύτευση, θερμομηχανική κατεργασία, ταχύτητα ψύξης). Ο μολύβδος παρατηρείται υπό τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων υψηλής αντίθεσης πεδίου. Η διασπορά του μολύβδου φαίνεται ότι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη.



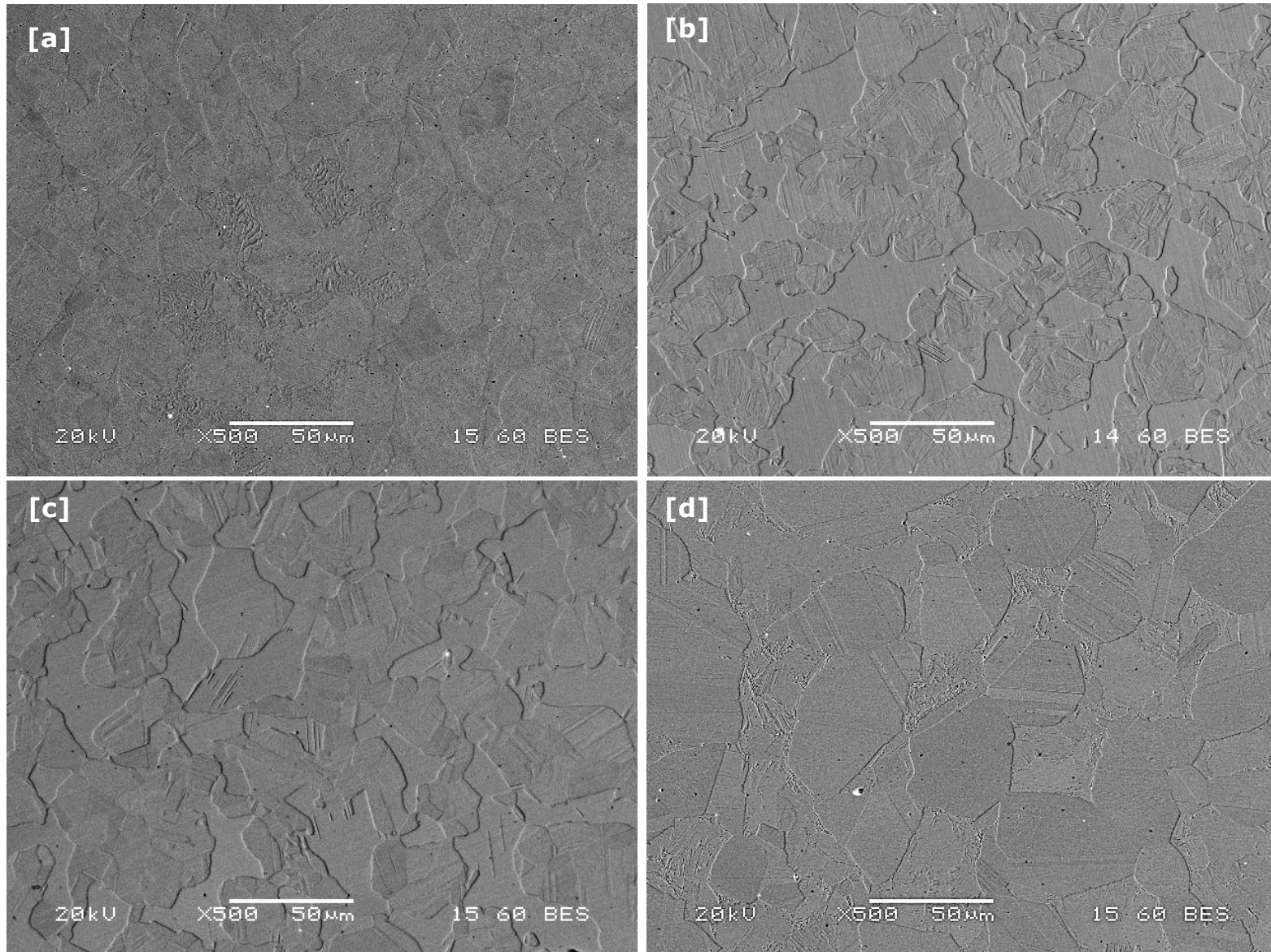
Εικόνα 6.14: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Α' 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.



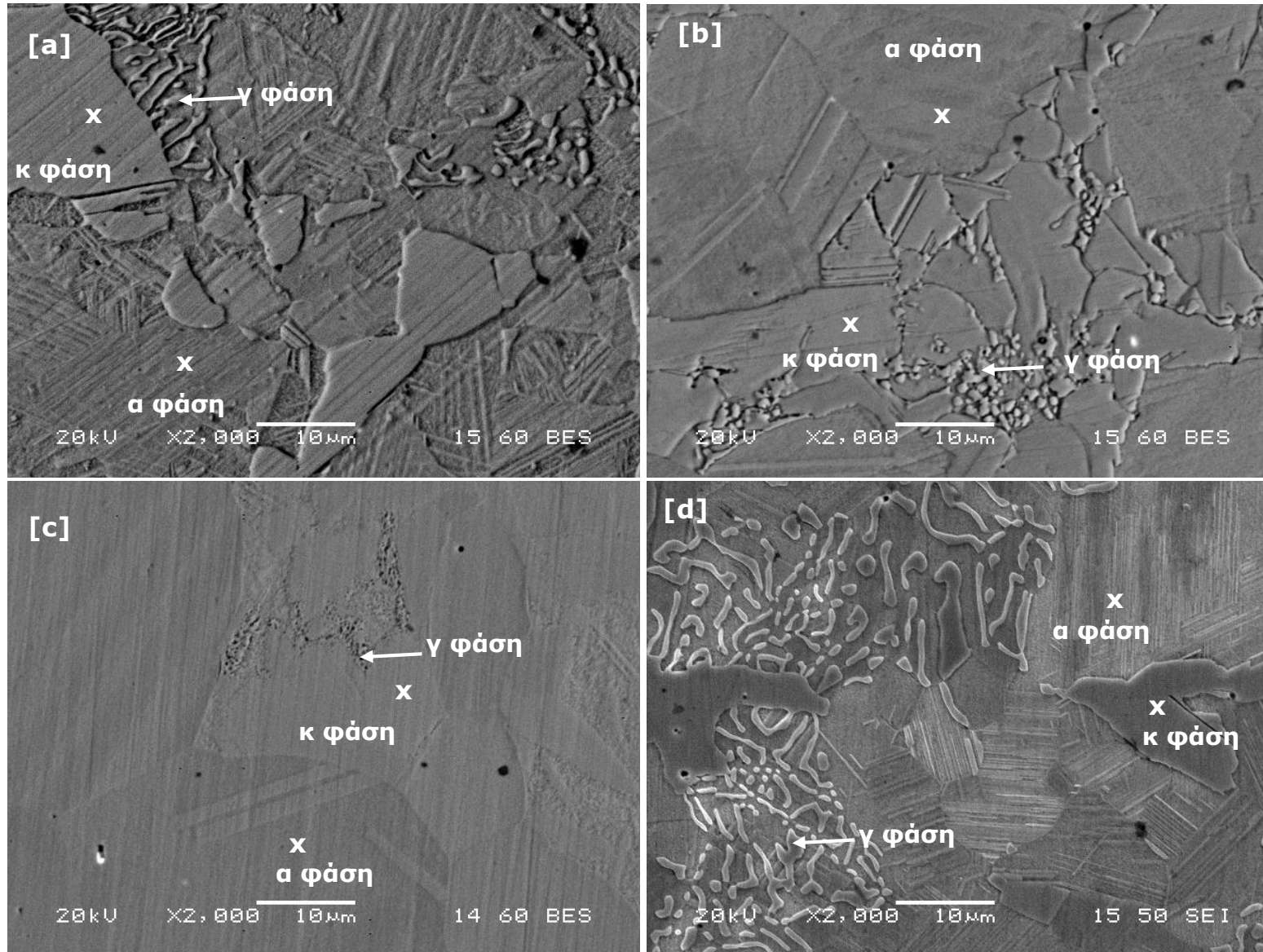
Εικόνα 6.15: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Α' 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.



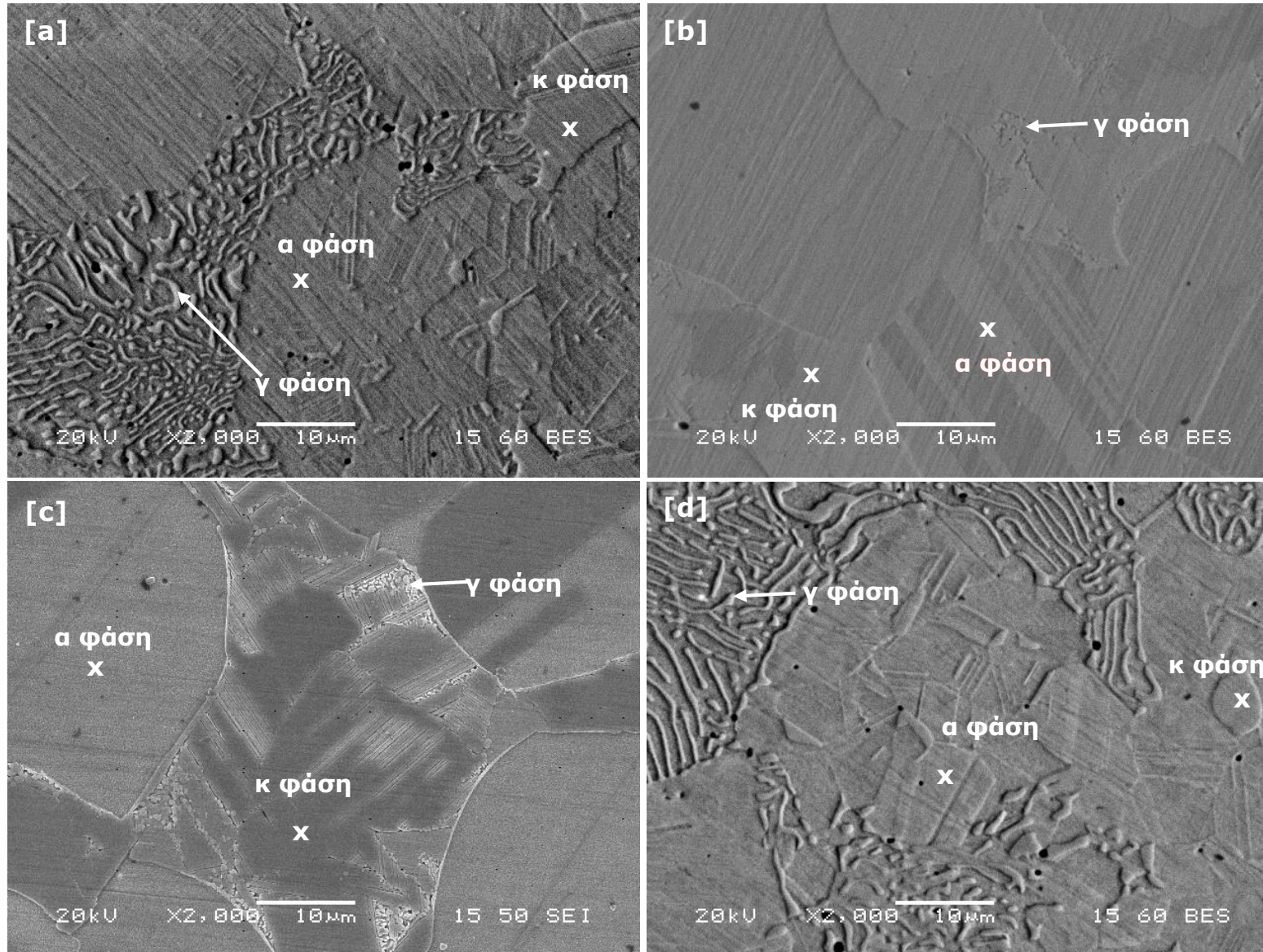
Εικόνα 6.16: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκηδζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'B' 16mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.



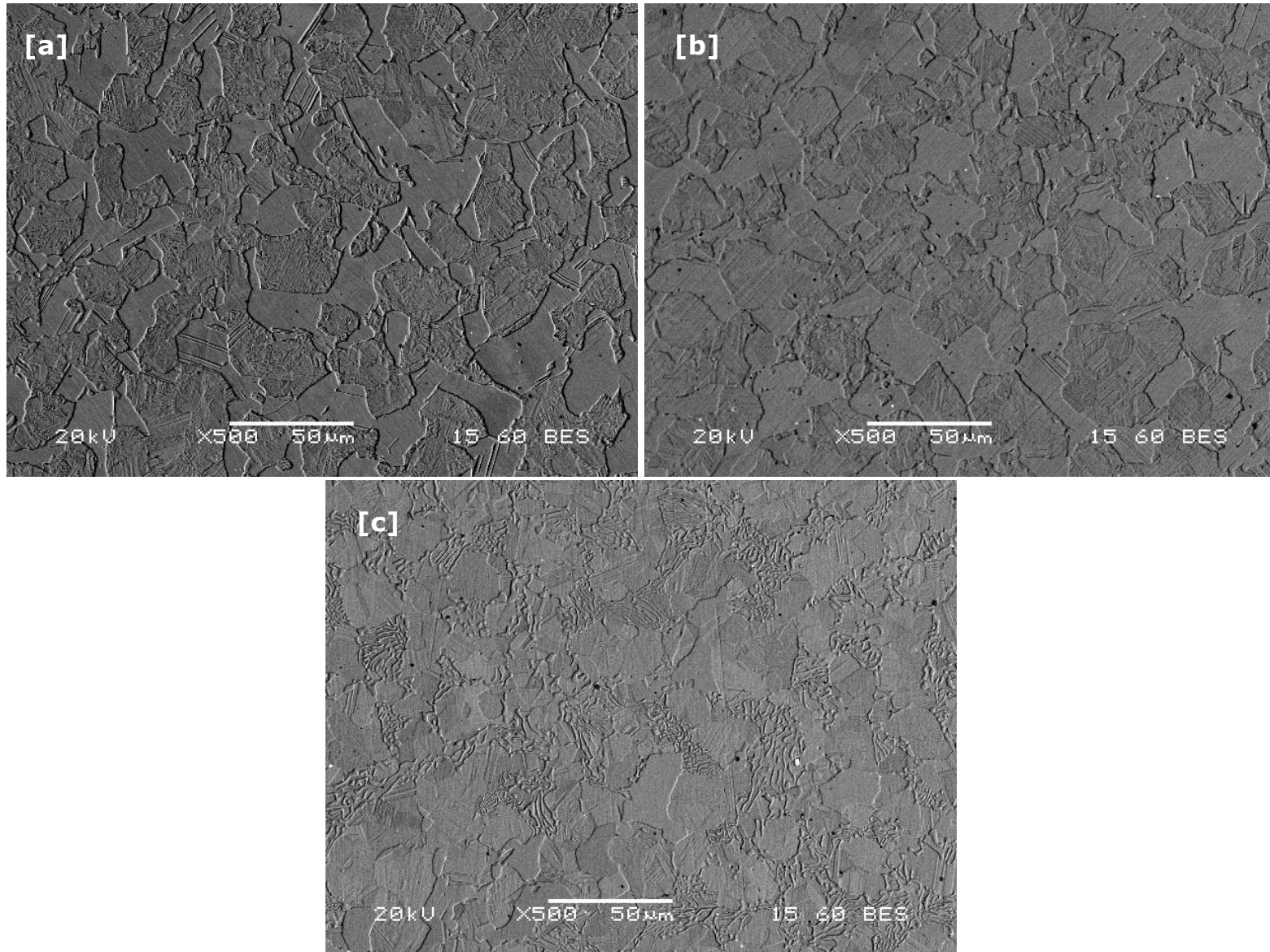
Εικόνα 6.17: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου Β' 16mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.



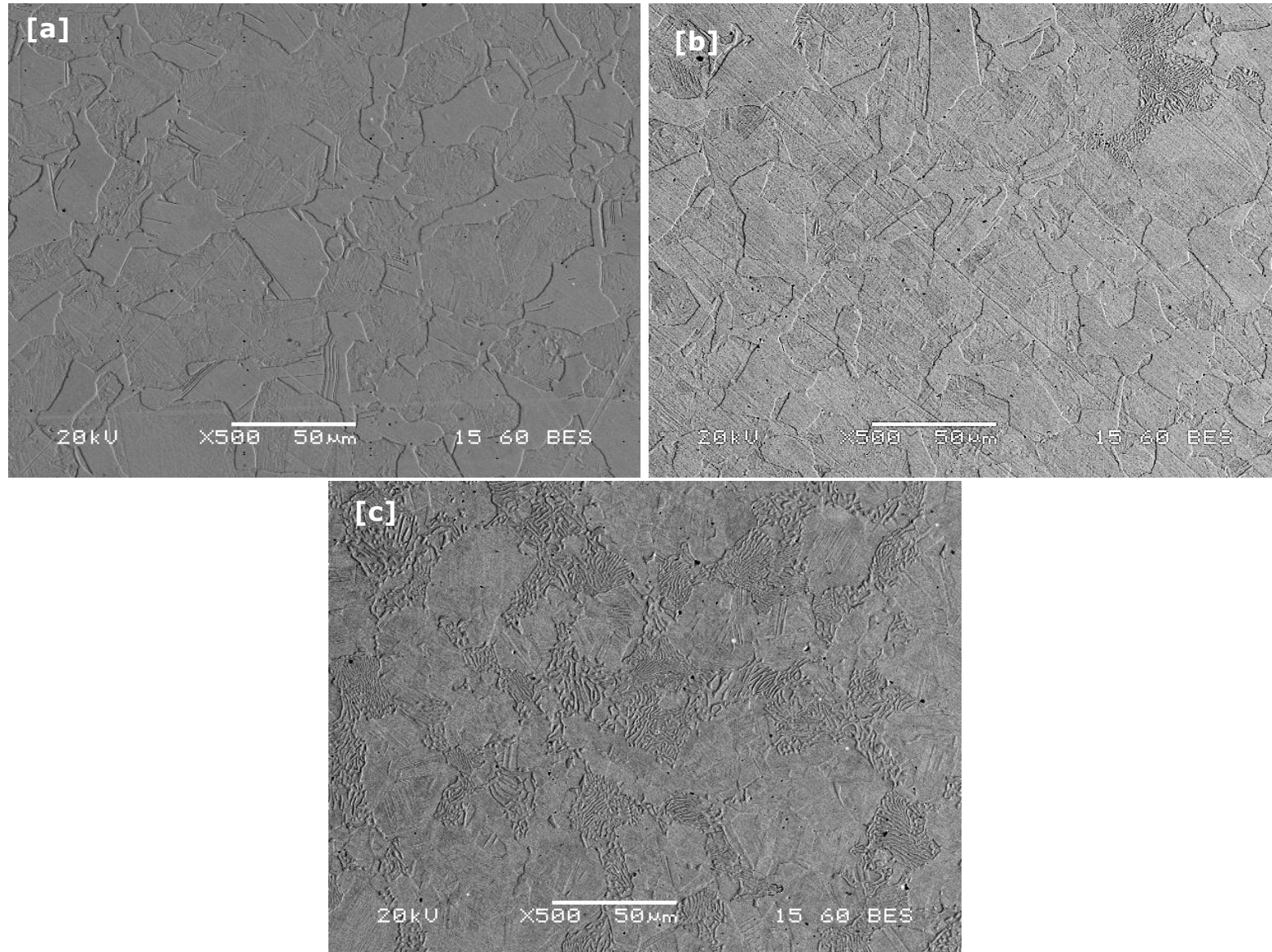
Εικόνα 6.18: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη γ-φάση (α) 'Α' στους 500°C-3h, (b) 640°C-30min, (c) 640°C-3h, (d) 500°C-24h.



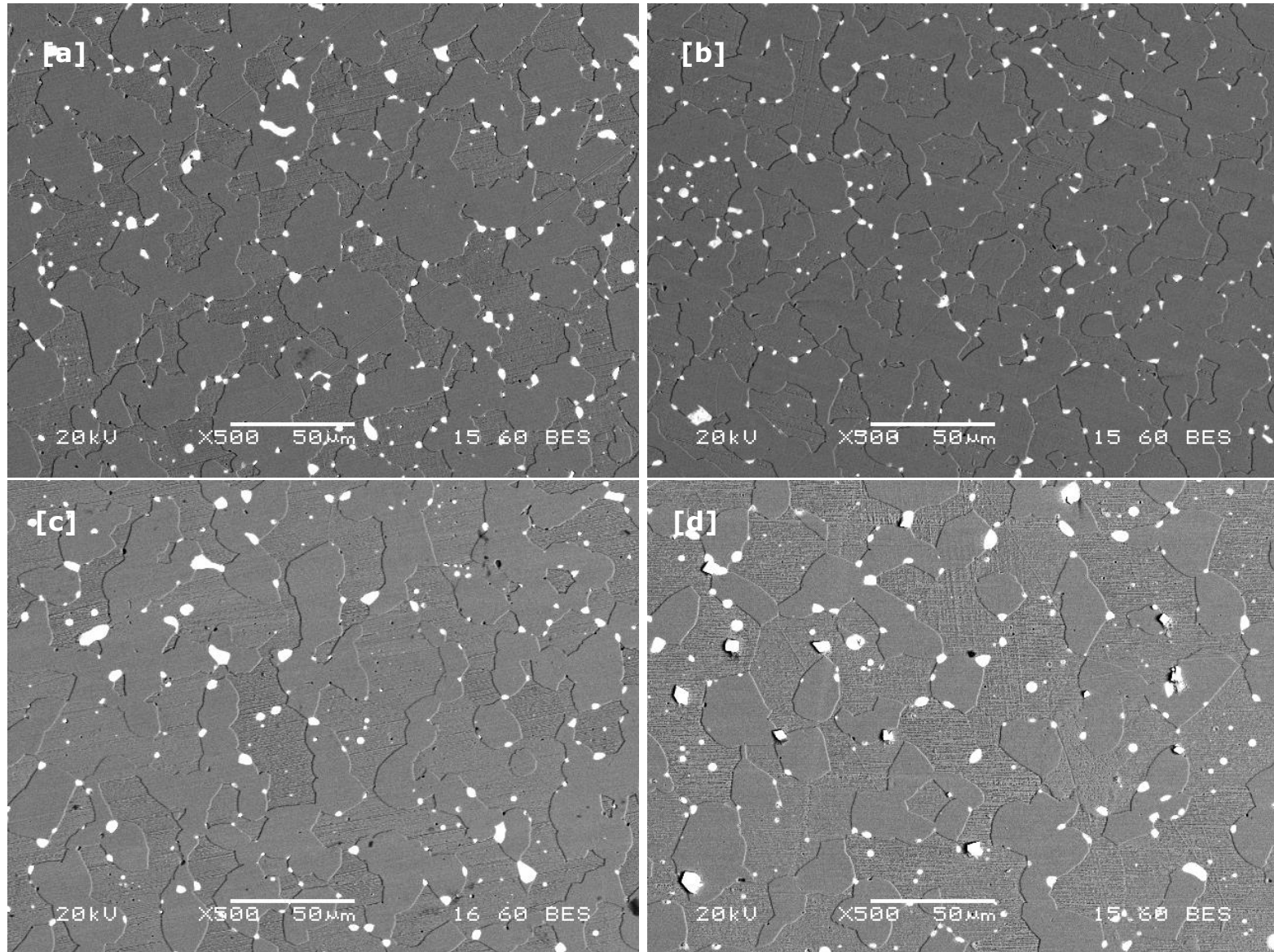
Εικόνα 6.19: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη γ -φάση (α) 'B' στους 500°C -3h, (b) 640°C -30min, (c) 640°C -3h, (d) 500°C -24h.



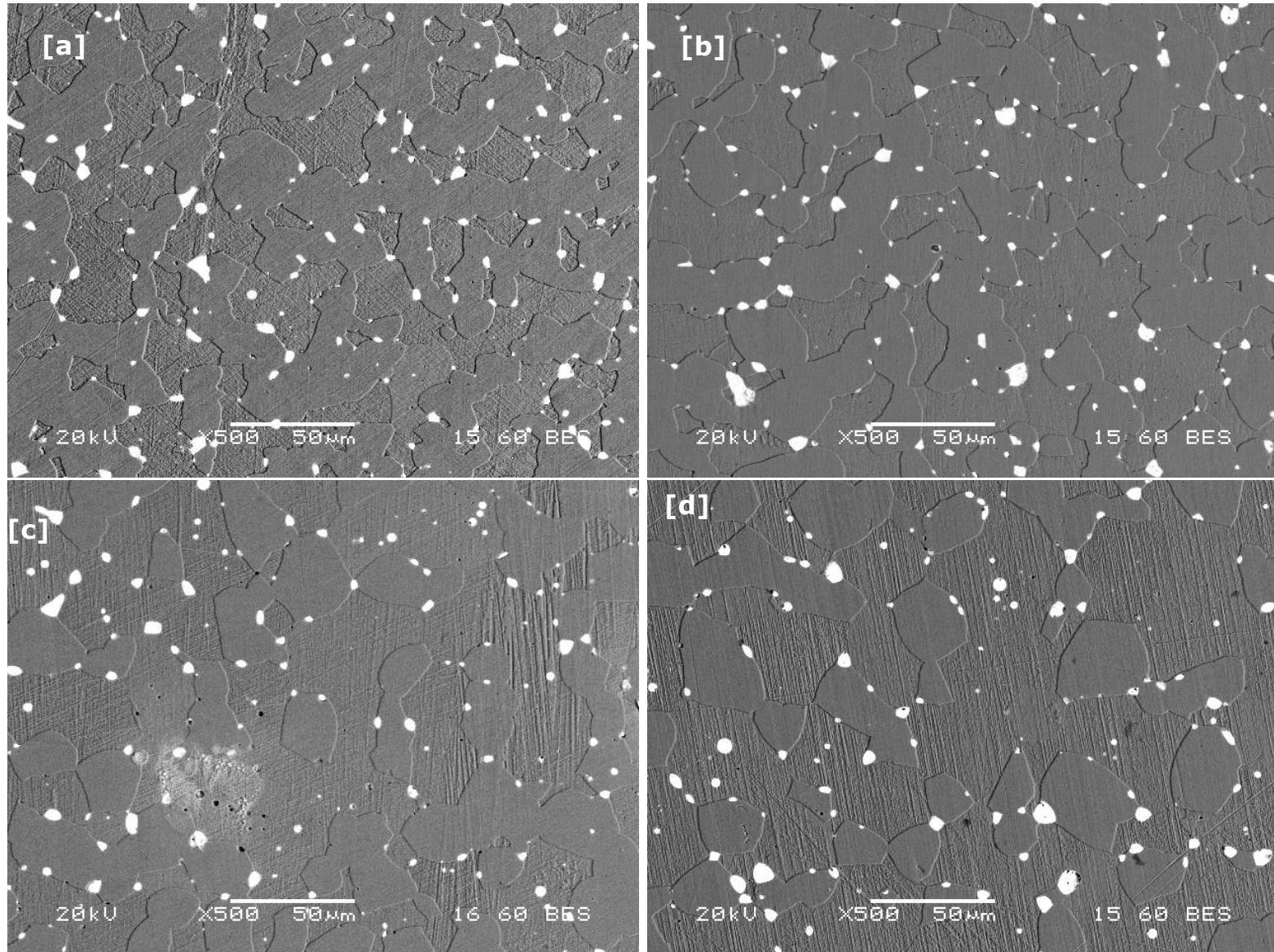
Εικόνα 6.20: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'Α' (12mm) στους 500°C για χρονικό διάστημα παραμονής [a] 30min, [b] 3h & [c] 24h.



Εικόνα 6.21: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του ορείχαλκου 'B' (16mm) στους 500°C για χρονικό διάστημα παραμονής [a] 30min, [b] 3h & [c] 24h.



Εικόνα 6.22: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολικής (a) στους 500°C-30min, (b) στους 540°C-30min, (c) στους 600°C-30min, (d) στους 640°C-30min.



Εικόνα 6.23: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τη μικροδομή του μολυβδούχου ορείχαλκου 12mm κάθετα στη διεύθυνση ολκής (a) στους 500°C-3h, (b) στους 540°C-3h, (c) στους 600°C-3h, (d) στους 640°C-3h.

Πίνακας 6.6: Σημειακές στοιχειακές μικροαναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.18.

‘Α’		Cu		Zn		Si	
ΘΚ	Φάση	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
500°C-3h	γ	80.37	71.38	9.44	8.15	10.18	20.46
	κ	77.46	73.73	18.13	16.78	4.41	9.49
	α	74.01	72.04	23.31	22.06	2.68	5.90
500°C-24h	γ	85.76	76.04	4.02	3.47	10.21	20.49
	κ	77.16	73.70	18.70	17.36	4.14	8.94
	α	75.05	73.46	22.72	21.62	2.23	4.93
640°C-30min	γ	72.14	67.04	21.36	19.30	6.50	13.67
	κ	76.60	73.19	19.28	17.90	4.12	8.90
	α	76.77	74.84	20.72	19.63	2.51	5.53
640°C-3h	γ	75.14	71.87	20.79	19.33	4.07	8.80
	κ	75.35	71.69	20.15	18.63	4.50	9.68
	α	76.14	73.69	20.76	19.53	3.10	6.78

Πίνακας 6.7: Σημειακές στοιχειακές μικροαναλύσεις (%κ.β.) των ενδομεταλλικών φάσεων με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 6.19.

‘Β’		Cu		Zn		Si	
ΘΚ	Φάση	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.	%κ.β.	%ατ.
500°C-3h	γ	79.93	72.56	11.76	10.38	8.31	17.06
	κ	77.06	73.66	18.87	17.53	4.07	8.81
	α	74.87	72.77	22.35	21.12	2.78	6.11
500°C-24h	γ	83.16	74.82	7.84	6.85	9.00	18.33
	κ	77.09	73.37	18.49	17.10	4.43	9.53
	α	74.85	73.13	22.79	21.65	2.36	5.22
640°C-30min	γ	74.17	70.05	20.71	19.01	5.12	10.93
	κ	74.16	70.76	21.55	19.99	4.29	9.25
	α	75.30	72.93	21.65	20.38	3.05	6.69
640°C-3h	γ	75.29	72.00	20.63	19.17	4.08	8.83
	κ	74.80	71.17	20.71	19.15	4.50	9.68
	α	76.48	74.05	20.47	19.26	3.06	6.69

6.7. Αποτελέσματα Κατεργασιμότητας

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την δοκιμή κατεργασιμότητας αναφέρθηκαν στη παράγραφο 3.10.

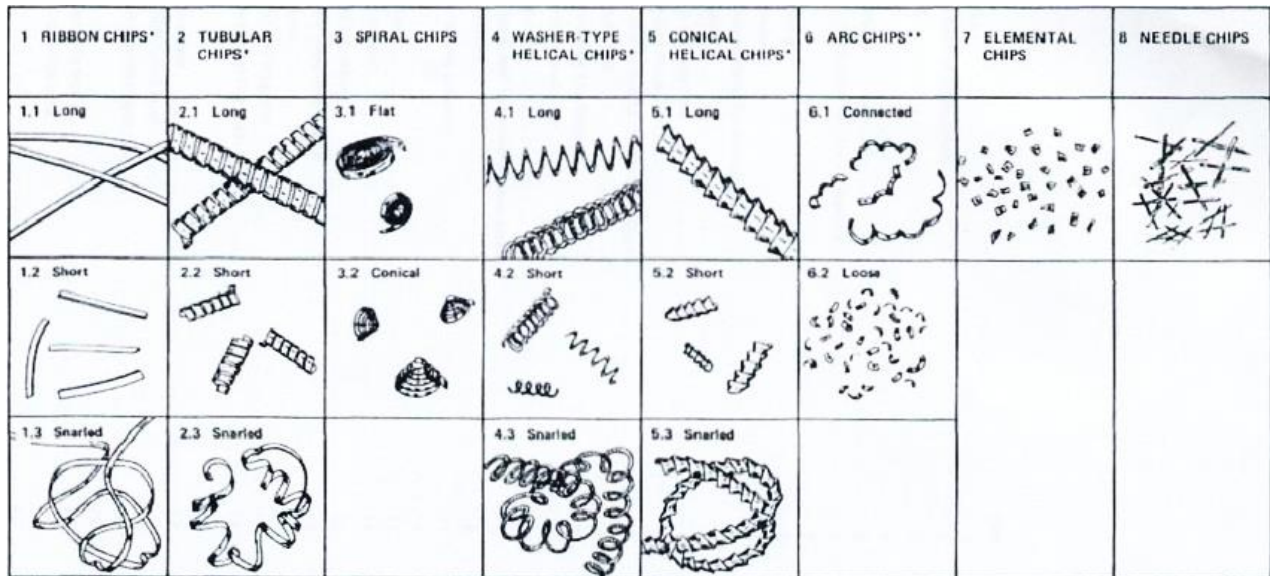
Η παράμετρος που μελετήθηκε για την αξιολόγηση της κατεργασιμότητας των μελετώμενων υλικών ήταν η μορφολογία του γρεζιού σύμφωνα με τη κατηγοριοποίηση των γρεζιών του πρότυπου ISO3685:1993 (*Εικόνα 6.24*). Δεν υπήρχε η δυνατότητα μελέτης της φθοράς των εργαλείων καθώς ήταν περιορισμένη η διαθέσιμη ποσότητα υλικού. Οι δοκιμές έγιναν στα υλικά ως παρελήφθησαν.

Όπως διαπιστώθηκε οι σκληρές φάσεις κ και γ σε συνδυασμό με την ενδοτράχυνση της α φάσης από την προγενέστερη παραγωγική διαδικασία, συνεπάγονται αύξηση του ορίου θραύσης των υλικών και βελτίωση της δυνατότητας κατακερματισμού των αποβλήτων κατά τη μηχανουργική κατεργασία.

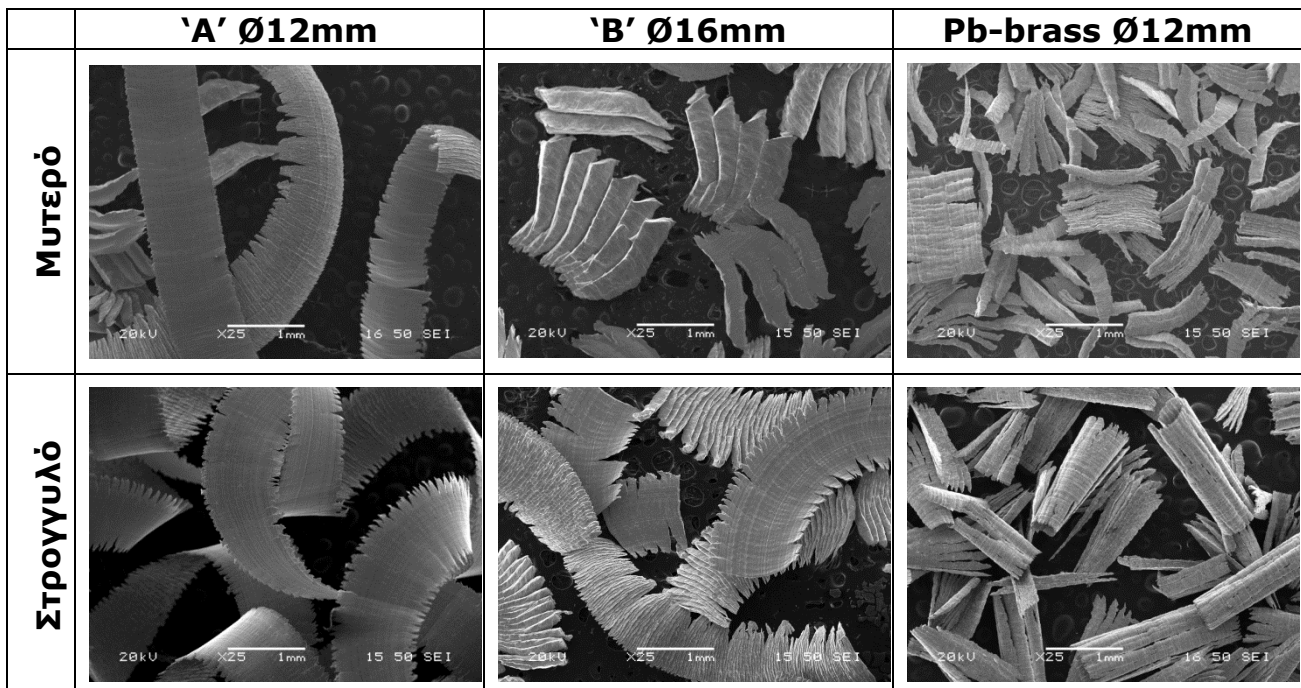
Η περιεκτικότητα σε Cu και Zn στον ορείχαλκο παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της μικροδομής και κατά συνέπεια στην κατεργασιμότητα. Στον ορείχαλκο 'Α', η περιεκτικότητα σε Cu και Si ήταν μεγαλύτερη, κατά 1%κ.β. και 0.2%κ.β. αντίστοιχα, σε σχέση με τον ορείχαλκο 'Β'. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε στοιχεία Sn, Pb, Fe, Ni, στον ορείχαλκο 'Α' είναι περίπου διπλάσια σε σχέση με τον ορείχαλκο 'Β'. Ο ορείχαλκος 'Α' έχει μικρότερο μέγεθος κόκκου α-φάσης και η περιεκτικότητά του σε Zn κατά 1%κ.β. λιγότερη σε σχέση με τον 'Β' (*Εικόνα 6.10*). Παρατηρείται από τις μικρογραφίες ότι τα ρινίσματα που προέκυψαν από τον ορείχαλκο 'Α' είναι συνεχόμενα και μεγαλύτερου μήκους (category 6-arc chips-connected) σε σχέση με τα κατακερματισμένα μικρότερου μεγέθους ρινίσματα (category 6-arc chips-loose) του 'Β' ορειχάλκου (*Εικόνα 6.25*). Επομένως, η κατεργασιμότητα του 'Β' ορείχαλκου είναι καλύτερη σε σχέση με του 'Α'. Ο κατακερματισμός των γρεζιών του 'Β' πιθανόν οφείλεται στη διαφορετική χημική σύσταση, κυρίως όσον αφορά τη μικρότερη περιεκτικότητα σε Cu και κατά συνέπεια στη μικροδομή η οποία αποτελείται σε ένα σχετικά μεγαλύτερο ποσοστό από τη ψαθυρή κ-φάση.

Στη περίπτωση του κοινού μολυβδούχου ορειχάλκου δημιουργήθηκαν μεμονωμένα βελονοειδή γρέζια (category 7-elemental chips) επειδή το κάθε γρέζι αποκόπτονταν αμέσως μετά το σχηματισμό του πρώτου φύλλου ρινίσματος, εξαιτίας της χαμηλής αντοχής διάτμησης. Το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι η

κατεργασιμότητα του μολυβδούχου ορείχαλκου είναι καλύτερη σε σχέση και με τους δύο μη μολυβδούχους ορείχαλκους.



Εικόνα 6.24: Σύγκριση των βασικών κατηγοριών της μορφολογίας των γρεζιών σύμφωνα με το ISO 3685:1993 [89].



Εικόνα 6.25: Μικροσκοπική παρατήρηση γρεζιών των υλικών 'A', 'B' και Pb ορείχαλκων, που προέκυψαν με τη χρήση δυο διαφορετικών τύπων εργαλείων.

6.8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

XRD

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη με περίθλαση ακτίνων Χ, φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός φάσεων από α + γ σε α + κ από τους 540°C και άνω. Ενώ, η αύξηση του χρόνου παραμονής δεν είναι δραστική παράμετρος για τη μεταβολή της μικροδομής. Εξαιρέση αποτελεί η γ-φάση, η οποία παρατηρήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες (500°C) και σε υψηλές θερμοκρασίες (600°C). Επομένως, στο εύρος 500°C με 540°C είναι σε εξέλιξη η αντίδραση σχηματισμού της κ φάσης.

Μηχανικές

Αντίστοιχα και η σκληρότητα των δυο μη μολυβδούχων υλικών υφίσταται απότομη πτώση από τους 500°C έως τους 600°C εξαιτίας του μετασχηματισμού της σκληρής γ φάσης σε α φάση και κ, η οποία έχει πολύ μικρό κλάσμα όγκου για να επιδράσει δραστικά στην αύξηση της σκληρότητας. Επομένως, παρατηρείται σταθεροποίηση και σε κάποιες περιπτώσεις μια μικρή αύξηση αναλόγως της εξέλιξης του φαινομένου του μετασχηματισμού.

Μικροδομή

Τα προηγούμενα συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από την απουσία ύπαρξης γ φάσης στους 540°C, η οποία οφείλεται στον μετασχηματισμό της και η πιθανή επανεμφάνιση της οφείλεται στην έναρξη του μετασχηματισμού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από 600°C το οποίο τεκμηριώνεται και από το μικρότερο κλάσμα όγκου που παρατηρήθηκε στη θερμοκρασία των 640°C. Η έναρξη του σχηματισμού της γ φάσης απαιτεί μεγάλη παραμονή σε χαμηλή θερμοκρασία. Παρόλα αυτά λαμβάνει χώρα και σε υψηλή θερμοκρασία ανεξαρτήτως χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, στους 500°C εξελίσσεται το φαινόμενο του μετασχηματισμού όπου στα 30min δεν παρατηρήθηκε γ φάση και στην συνέχεια παρατηρήθηκε με αυξανόμενο κλάσμα όγκου από τις 3h στις 24h. Επομένως, το χρονικό διάστημα των 30min δεν είναι επαρκές για την εξέλιξη των μετασχηματισμών. Παρόλα αυτά οι μικροαναλύσεις με χρήση EDS υποδηλώνουν ότι τμήμα της γ φάσης μετασχηματίζεται σε άλλες φάσεις με διαφορετικές κατανομές σε Si κυμαινόμενο από 8%κ.β. σε 4%κ.β.. Παρατηρείται μια μορφολογία διαφορετική από αυτή της γ φάσης και εικάζεται ότι είναι μια διαφορετική

φάση. Δυστυχώς αυτή η αρχική παρατήρηση δεν τεκμηριώθηκε και με την χρήση άλλων πειραματικών τεχνικών. Με βάση την ανάλυση των μικροδομών, εκτιμάται ότι η καλύτερη κατεργασιμότητα αναμένεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 540°C με κατ' ελάχιστο χρόνο παραμονής 3h, όπου παρατηρείται σημαντικό κλάσμα όγκου κ φάσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη γ φάσης. Παρόλα αυτά η κατεργασιμότητα του μη μολυβδούχου ορειχάλκου δεν είναι αντίστοιχη με αυτή του κοινού μολυβδούχου.

Κεφάλαιο 7

Μελέτη διάβρωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το βαθμό παραμόρφωσης του υλικού αναφοράς

7.1. Εισαγωγή

7.2. Οξύτητα (pH)

7.3. Θερμοκρασία

7.4. Βαθμός πλαστικής παραμόρφωσης

7.5. Σύγκριση με μολυβδούχο ορείχαλκο

7.6. XRD

7.7. SEM-EDS

7.8. Συμπεράσματα

7.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης στο υλικό αναφοράς με τη χρήση ηλεκτροχημικού κελιού σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα όσον αφορά την οξύτητα (pH) του υδατικού διαλύματος και την θερμοκρασία του. Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης στην αντίσταση σε διάβρωση. Τα πειράματα διάβρωσης σκοπό έχουν να προσομοιάσουν τα όρια αντίστασης σε διάβρωση του μελετώμενου υλικού σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας όσον αφορά τη δραστηριότητα του περιβάλλοντος και τη θερμοκρασία του. Η αξιολόγηση της αντίστασης του μελετώμενου υλικού στη διάβρωση αποτελεί πολύ βασική ιδιότητά του ως προς την τελική εφαρμογή του. Για συγκριτικούς λόγους, δοκιμές διάβρωσης έγιναν και σε κοινό μολυβδούχο ορείχαλκο ελεύθερης κατεργασιμότητας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης με τη χρήση XRD και SEM/EDS.

7.2. Οξύτητα (pH)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης συναρτήσει διαφορετικών τιμών οξύτητας (pH), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρατίθενται στην ακόλουθη εικόνα (*Εικόνα 7.1*). Παρατηρείται από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες ότι η τιμή του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) είναι -243mV για pH2, -182 mV για pH6 και -199mV για pH9. Για τιμές χαμηλότερες της τιμής ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης το δοκίμιο λειτουργεί ως κάθοδος και δεν

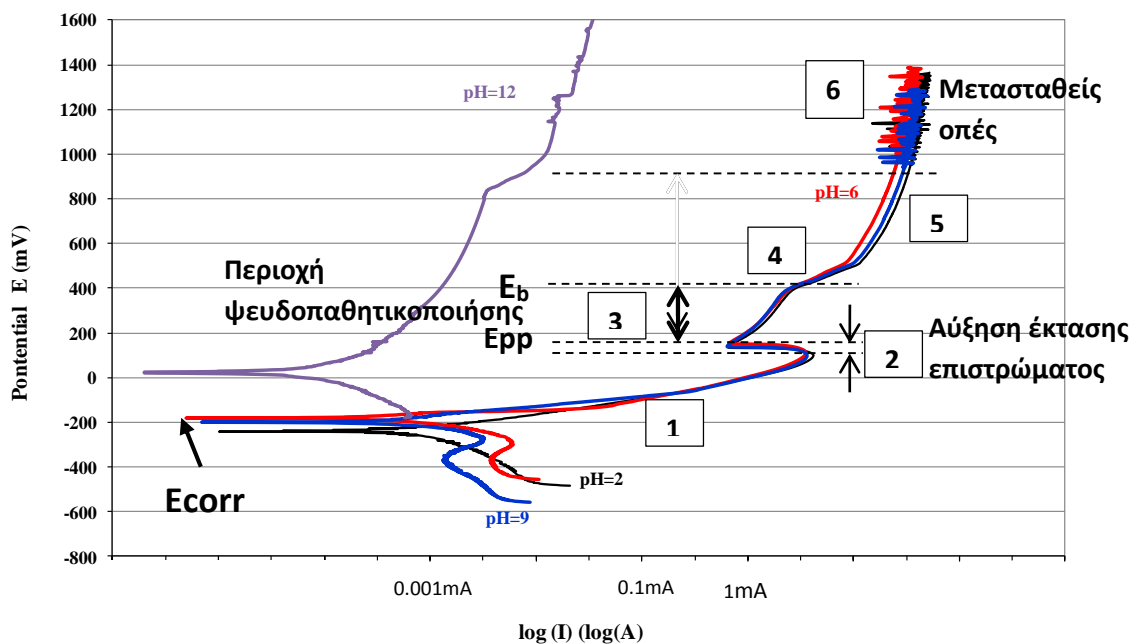
διαβρώνεται, ενώ για τιμές μεγαλύτερες το δοκίμιο λειτουργεί ως άνοδος και διαβρώνεται. Από το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης εξάγεται το συμπέρασμα της ευκολίας διάβρωσης του υλικού, ενώ όταν αποκτά θετικότερες δεν εξάγεται το συμπέρασμα της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του υλικού, Επομένως, το υλικό διαβρώνεται εντονότερα σε όξινο περιβάλλον σε σχέση με τα άλλα δύο διαλύματα, καθώς και στο βασικό διάλυμα διαβρώνεται εντονότερα σε σχέση με το ουδέτερο διάλυμα. Ενώ για pH12 το ελεύθερο δυναμικό έχει θετική τιμή (+20mV). Επομένως, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο pH12, όπου η καμπύλη μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες τιμές I και σε μεγαλύτερες τιμές E_{corr} .

Στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης μέχρι το **δυναμικό παθητικοποίησης E_{pp} (primary passivation potential)**, παρατηρείται μεγάλη αύξηση των τιμών πυκνότητας του ρεύματος για μικρό εύρος τιμών δυναμικού, από το οποίο συνεπάγεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι μεγάλος. Εν αντιθέσει, για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες του E_{pp} , παρατηρείται μικρή αύξηση των τιμών πυκνότητας του ρεύματος για μεγάλο εύρος τιμών δυναμικού, από το οποίο συνεπάγεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι σχεδόν σταθερός (αρχή της παθητικής περιοχής). Στην περιοχή παθητικοποίησης συμπεραίνεται ότι η μελετώμενη περιοχή του υλικού καλύπτεται από τα παραγόμενα προϊόντα της διάβρωσης, τα οποία λειτουργούν ανασταλτικά με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης. Στη περιοχή αυτή παρατηρείται μείωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Στη συνέχεια, τα προϊόντα της διάβρωσης επαναδιαλύονται στο διάλυμα και ξανασηματίζονται σταδιακά με αποτέλεσμα την εμφάνιση τάσης σταθεροποίησης του ρεύματος. Η διαφορά $E_{pp} - E_{corr}$ είναι $89+243=332$ για pH 2, $87+199=286$ για pH 9 και $91+182=273$ για pH 6. Επομένως, μεγαλύτερη τάση για παθητικοποίηση παρατηρείται για pH6 και μικρότερη τάση παρατηρείται για pH2.

Το προστατευτικό επίστρωμα είναι ασταθές λόγω μεγάλης αγωγιμότητας ($i > 0.1 \text{mA/cm}^2$) γι' αυτό και διαλύεται με πολύ αργό ρυθμό, στο εύρος δυναμικών $E_b - E_p$. Το στάδιο αυτό θεωρείται **ψευδοπαθητικό**. Στο δυναμικό E_b , η απότομη αύξηση του ρεύματος σηματοδοτεί αύξηση του ρυθμού διάλυσης του φιλμ λόγω αύξησης της συγκέντρωσης Cl^- στα ελαττώματα του φιλμ.

Ο σχηματισμός οπών (pits) οφείλεται στις ασυνέχειες του επιφανειακού φιλμ. Συνήθεις ασυνέχειες στον ορείχαλκο είναι οι διεπιφάνειες των φάσεων της μικροδομής. Η μορφολογία της γ φάσης παραπέμπει σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Ως κάθοδος λειτουργεί η ευγενέστερη φάση (μάλλον κ, γ) και ως άνοδος η αντιδραστικότερη φάση (μάλλον α), από την οποία απομακρύνονται κατιόντα μετάλλου μέσω του υδατικού διαλύματος (ηλεκτρολύτης). Επιπλέον, θα μπορούσε η κ φάση να λειτουργεί ως άνοδος και η γ φάση ως κάθοδος, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Si. Όταν ξεκινήσει η τοπική προσβολή, η τρύπα που δημιουργείται γεμίζει με προϊόντα διάβρωσης και συνεχώς θα μεγαλώνει το βάθος της οπής αφού η έκθεση σε οξυγόνο θα είναι μειούμενη σε σχέση με την αεριζόμενη επιφάνεια της διεπιφάνειας.



Εικόνα 7.1: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς σε συνάρτηση με διαφορετικά pH.

Ακολουθώς παρουσιάζονται τα στάδια της διάβρωσης:

Στάδιο 1: ενεργή διάλυση πιθανόν της α φάσης

Στάδιο 2: ξεκινά παθητικοποίηση (σχηματισμός και επέκταση φιλμ)

Στάδιο 3: Το φιλμ έχει καταλάβει συγκεκριμένη έκταση αλλά λόγω υψηλής αγωγιμότητας διαλύεται με βραδύ ρυθμό (ψευδοπαθητικοποίηση). Η υψηλή αγωγιμότητα οφείλεται στα πολλά ελαττώματα και ασυνέχειες λόγω πολλών φάσεων.

Στάδιο 4: ταχεία διάλυση του φιλμ λόγω αύξησης Cl⁻ στα ελαττώματα του φιλμ με την αύξηση του E και πιθανός σχηματισμός οπών

Στάδιο 5: σχηματισμός παχέων φιλμ πολύ ενυδατωμένων (σημαντική αύξηση αγωγιμότητας), τα οποία κλείνουν και πιθανές οπές

Στάδιο 6: σχηματισμός μετασταθών οπών

7.3. Θερμοκρασία

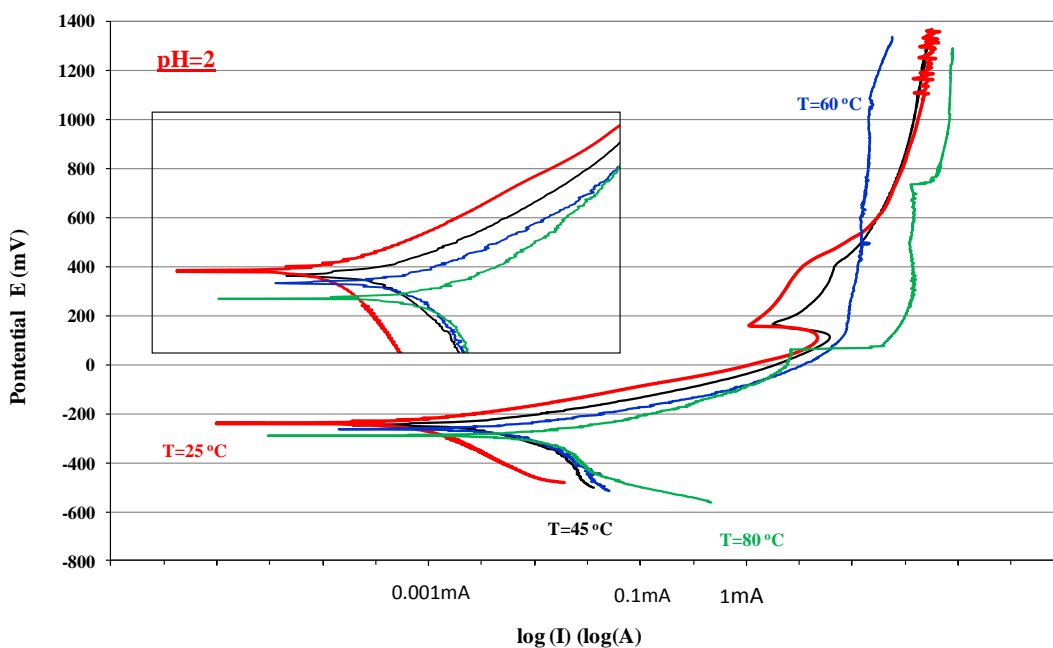
Στη συνέχεια διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας για συγκεκριμένο pH υδατικού διαλύματος (όξινο, ουδέτερο, αλκαλικό).

7.3.1. pH2

Στην *Εικόνα 7.2* παρατηρείται ότι για pH2 με την αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται μετατόπιση των καμπύλων προς χαμηλότερες τιμές δυναμικού και μεγαλύτερες τιμές ρευμάτων και επομένως το υλικό παρουσιάζει πιο έντονη διαβρωτική συμπεριφορά. Επιπλέον, δεν παρατηρείται περιοχή ψευδοπαθητικοποίησης για θερμοκρασίες πάνω από τους 60°C, άρα μόνο περιοχή σταθεροποίησης ρεύματος σε πολύ υψηλές τιμές λόγω εναποθέσεων ευδιάλυτων ένυδρων παχέων φιλμ.

Πίνακας 7.1: Η τιμή του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών για συγκεκριμένο pH διαλύματος.

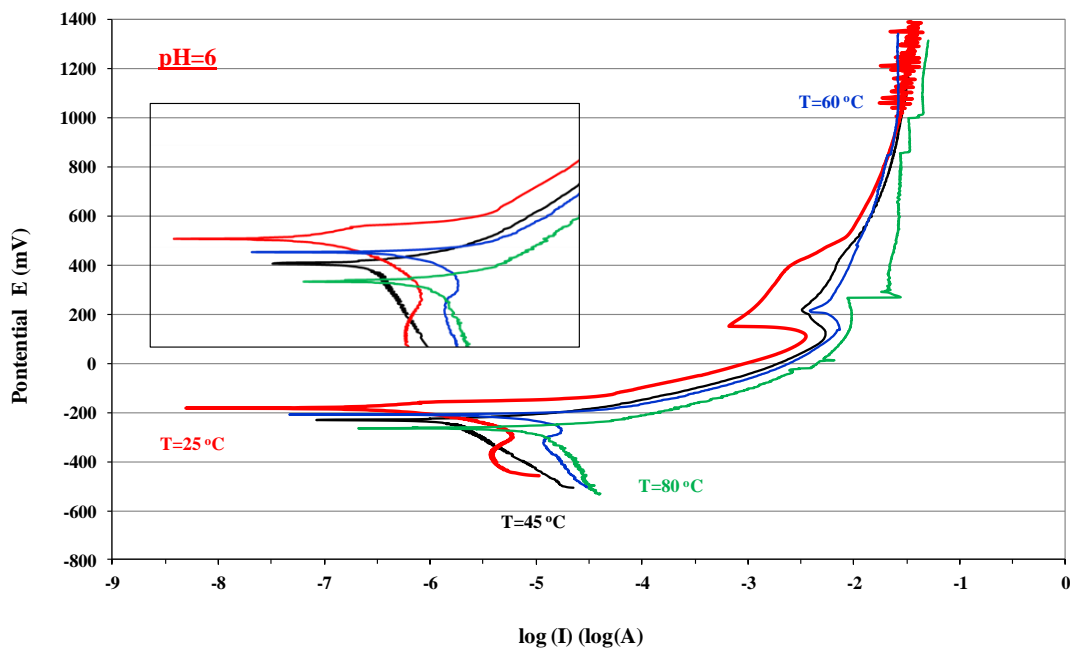
E_{corr} (mV)	25°C	45°C	60°C	80°C	Pb (80°C)
<i>pH2</i>	-243	-249	-262	-289	-307
<i>pH6</i>	-182	-231	-208	-266	-260
<i>pH9</i>	-199	-196	-212	-236	-282



Εικόνα 7.2: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH2.

7.3.2. pH6

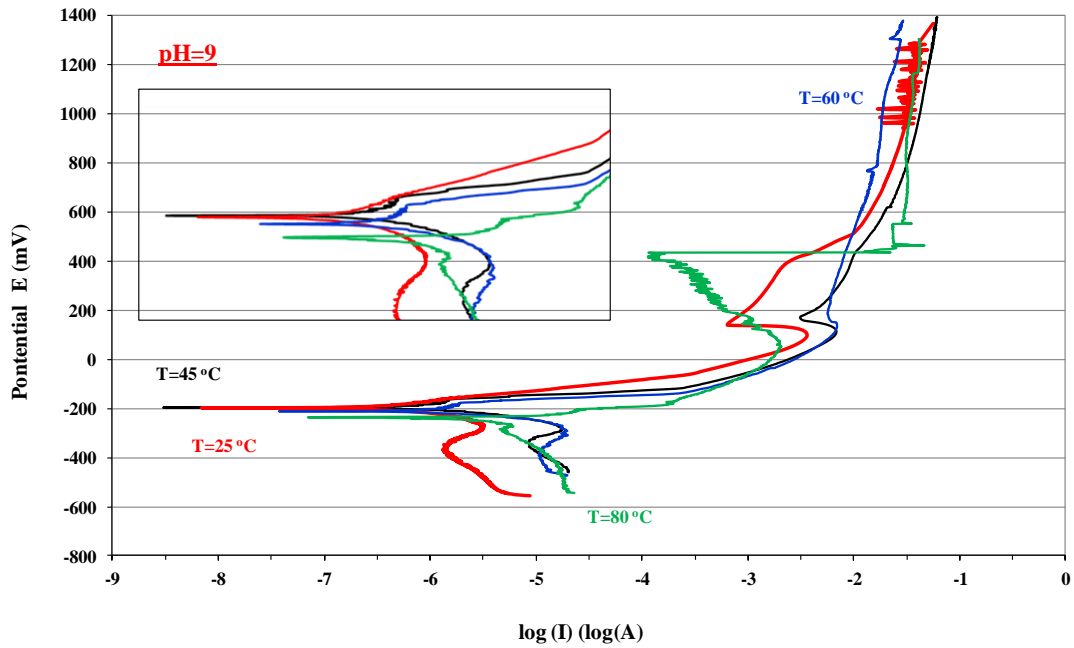
Από το διάγραμμα της *Εικόνας 7.3* παρατηρείται ότι το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης αποκτά θετικότερες τιμές με την ακόλουθη διαδοχή θερμοκρασιών $80^{\circ}\text{C} < 45^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C} < 25^{\circ}\text{C}$. Το φαινόμενο των μετασταθών οπών παρατηρείται μόνο στη θερμοκρασία των 25°C . Οι καμπύλες μετατοπίζονται προς θετικότερες τιμές δυναμικού με την ελάττωση της θερμοκρασίας και χαμηλότερα ρεύματα (βραδύτερη κινητική διάβρωσης).



Εικόνα 7.3: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH6.

7.3.3. pH9

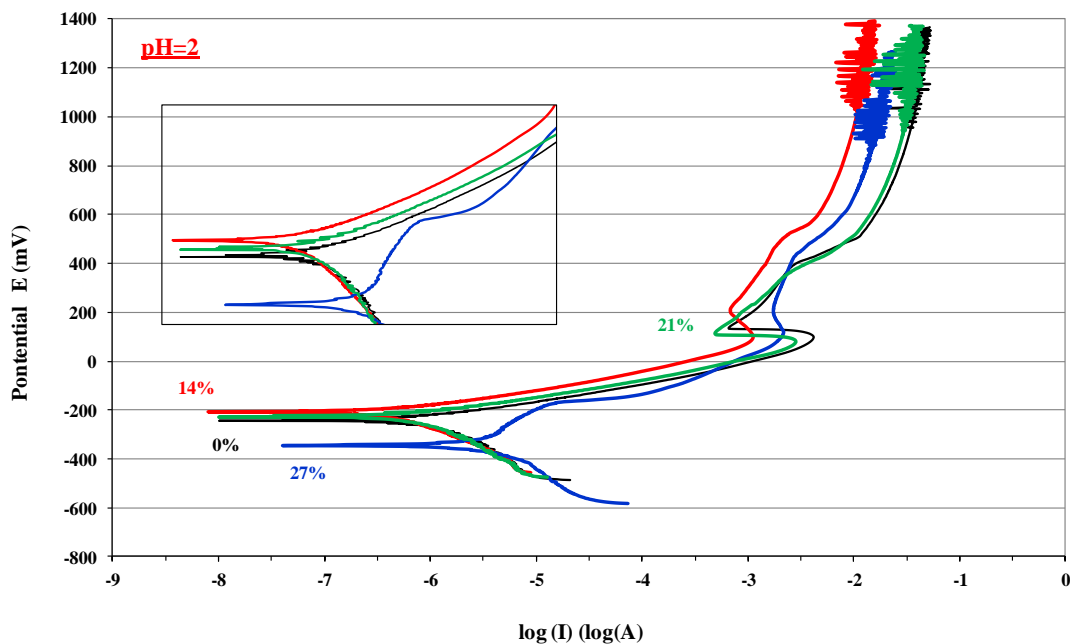
Οι τιμές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης είναι ίδιες για τις θερμοκρασίες 25°C και 45°C , ενώ παρατηρείται σχετικά μικρή μείωση δυναμικού προς τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μετατόπιση καμπυλών προς υψηλότερα ρεύματα (ταχύτερη κινητική διάβρωσης).



Εικόνα 7.4: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών του υδατικού διαλύματος με pH9.

7.4. Βαθμός πλαστικής παραμόρφωσης

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του βαθμού πλαστικής παραμόρφωσης σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες εντός υδατικού διαλύματος με pH2.

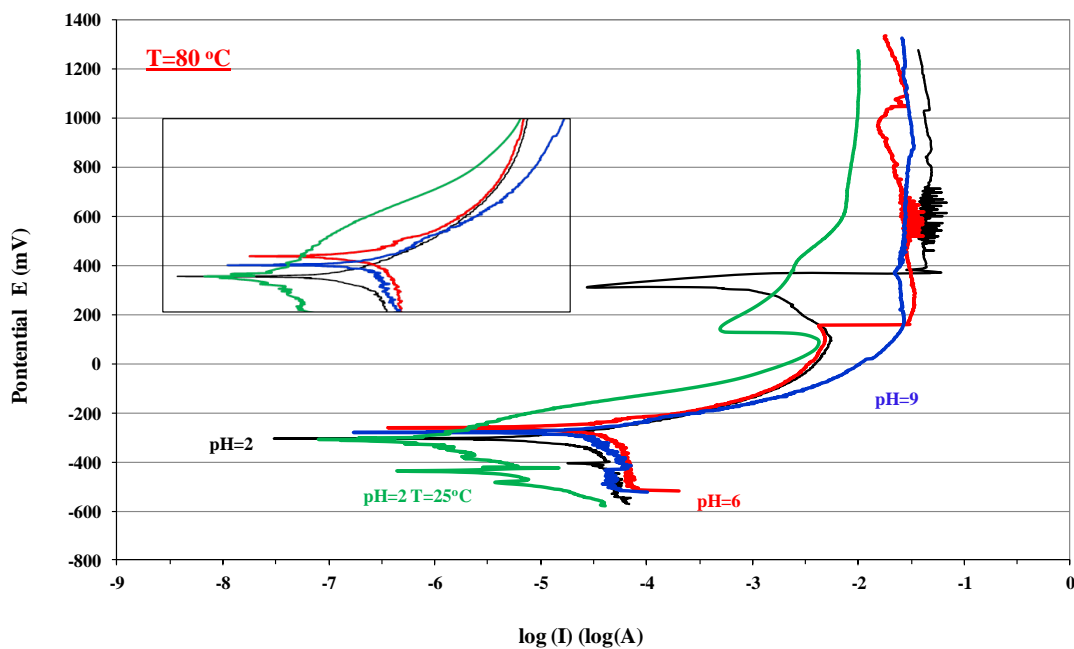


Εικόνα 7.5: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του υλικού αναφοράς συναρτήσει διαφορετικών ποσοστών πλαστικής παραμόρφωσης εντός υδατικού διαλύματος με pH2.

Το αρνητικότερο δυναμικό διάβρωσης -345mV παρατηρήθηκε στο δοκίμιο με τη μεγαλύτερη πλαστική παραμόρφωση 27%. Η παρατήρηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση των εσωτερικών τάσεων του μέσω της πλαστικής παραμόρφωσης που υπέστη το υλικό. Οι τάσεις αυτές αυξάνουν το επίπεδο εσωτερικής ενέργειας του κράματος καθιστώντας [116] τον ορείχαλκο πιο ευπαθή στη διάβρωση σε συνδυασμό με την παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking).

7.5. Σύγκριση με μολυβδούχο ορείχαλκο

Δοκιμές ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν και σε κράμα μολυβδούχου ορειχάλκου ελεύθερης κατεργασιμότητας. Δοκιμή διεξήχθη σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες εντός υδατικού διαλύματος $\text{pH}2$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλή θερμοκρασία με διαφορετικά pH (όξινο, ουδέτερο και αλκαλικό).

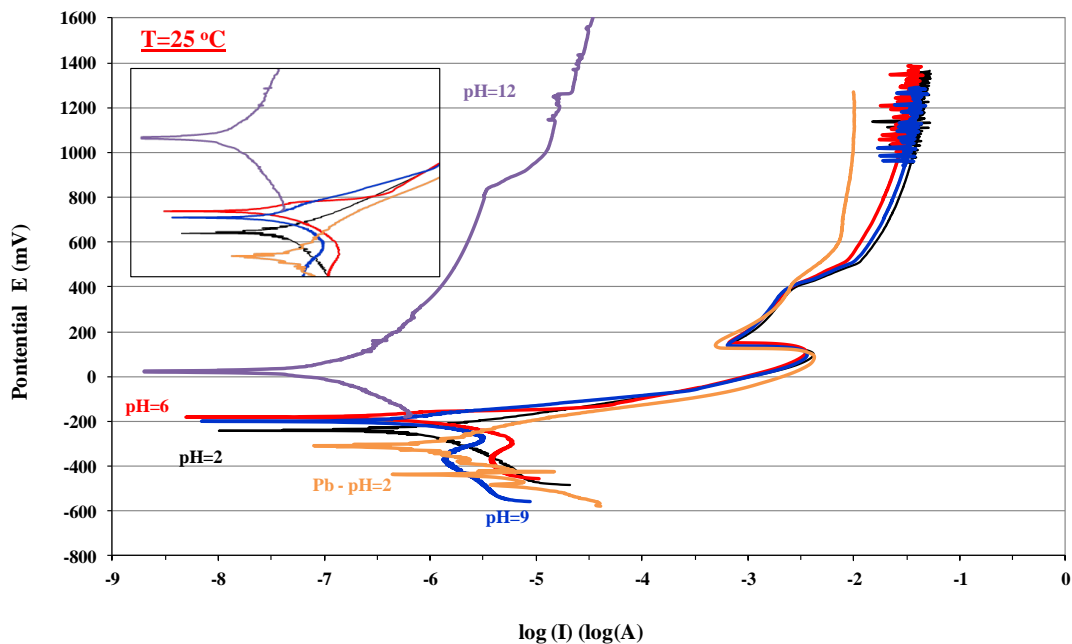


Εικόνα 7.6: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορειχάλκου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συναρτήσεως διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία 80°C .

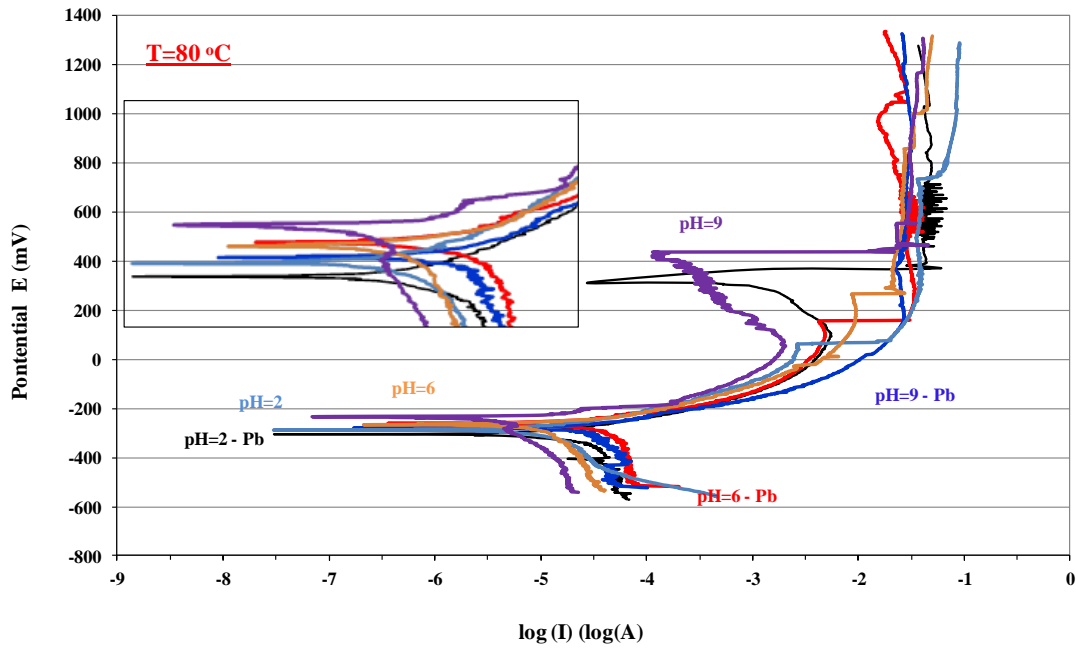
Παρατηρείται από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της Εικόνας 7.6 ότι η τιμή του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) είναι -307mV για $\text{pH}2$, -260mV για $\text{pH}6$ και -282mV για $\text{pH}9$. Επομένως, το υλικό του μολυβδούχου ορειχάλκου διαβρώνεται

πιο έντονα εντός του όξινου διαλύματος. Πιο αναλυτικά, το υλικό διαβρώνεται πιο έντονα κατά σειρά $pH_2 > pH_9 > pH_6$.

Από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες που παρατίθενται στις *Εικόνες 7.7 & 7.8* παρατηρείται ότι ο μολυβδούχος ορείχαλκος παρουσιάζει χαμηλότερα ελεύθερα δυναμικά διάβρωσης και μετατόπιση των καμπυλών προς μεγαλύτερα ρεύματα (μικρές άνοδοι σωματίδια Pb, μεγάλες κάθοδοι α φάση). Επομένως, είναι εμφανές ότι το υλικό του μολυβδούχου ορειχάλκου διαβρώνεται εντονότερα σε σχέση με τον ορείχαλκο με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο στα έντονα διαβρωτικά pH (όξινο και βασικό) εντός διαλύματος με θερμοκρασία 80°C. Πιο αναλυτικά, η τιμή του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) είναι -307mV σε σχέση με -289mV για pH2 και -282mV σε σχέση με -236mV για pH9.

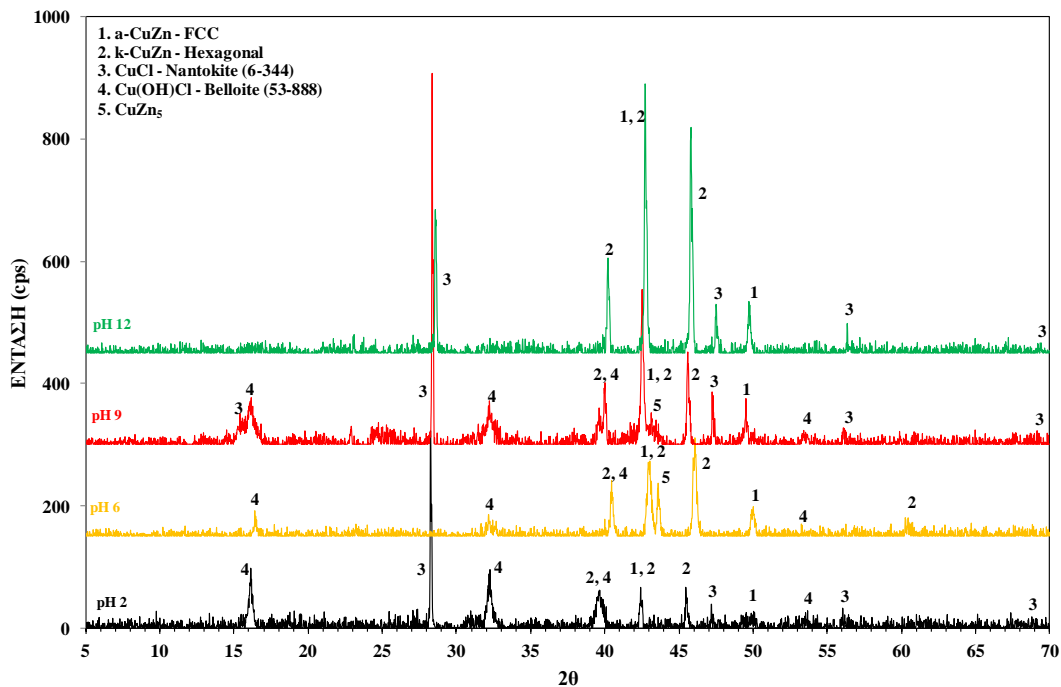


Εικόνα 7.7: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορειχάλκου (μόνο σε pH2) σε σχέση με τον ορείχαλκο με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτημένη διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 7.8: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες του μολυβδούχου ορειχάλκου σε σχέση με τον ορειχάλκο με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτήσεως διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία 80°C.

7.6. XRD



Εικόνα 7.9: Συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης του ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο (ECO-BRASS), συναρτήσεως διαφορετικών pH εντός υδατικού διαλύματος με θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης με τη χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Η επιφάνεια των δοκιμών ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο που εξετάστηκε, προέκυψε από δοκιμή διάβρωσης εντός υδατικού διαλύματος 3,5% NaCl με pH 2, 6, 9 και 12 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα προϊόντα διάβρωσης που ταυτοποιήθηκαν ήταν CuCl (Nantokite) και Cu(OH)Cl (Belloite), σύμφωνα με το διάγραμμα περίθλασης της *Εικόνας 7.9*. Λόγω του ότι το βάθος διείσδυσης των ακτίνων Χ είναι μεγαλύτερο του πάχους του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης ανιχνεύτηκαν και οι φάσεις από τις οποίες αποτελείται η μικροδομή του μελετώμενου υλικού, α, κ και γ φάση. Ο CuCl δεν εντοπίστηκε στο pH6, ενώ στο pH9 παρατηρείται ότι σχηματίστηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τα υπόλοιπα διαλύματα. Αντιθέτως, ο Cu(OH)Cl δεν εντοπίστηκε στο pH12, ενώ σχηματίστηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό στο pH2 και pH9 σε σχέση με το ουδέτερο.

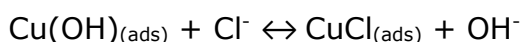
Το βασικό αρχικό προϊόν διάβρωσης που σχηματίζεται σε ουδέτερο χλωριούχο διάλυμα είναι ο χλωριούχος χαλκός (cuprous chloride) [78]. Ο σχηματισμός του άλατος CuCl είναι αποτέλεσμα μιας συνδυαστικής αντίδρασης διαλυτοποίησης. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική απορρόφηση των ιόντων χαλκού Cl⁻ [76]:



η οποία ακολουθείται από τη χημική διαλυτοποίηση:

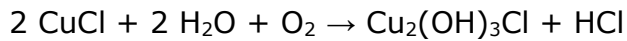


ή τη χημική απορρόφηση του Cl⁻:



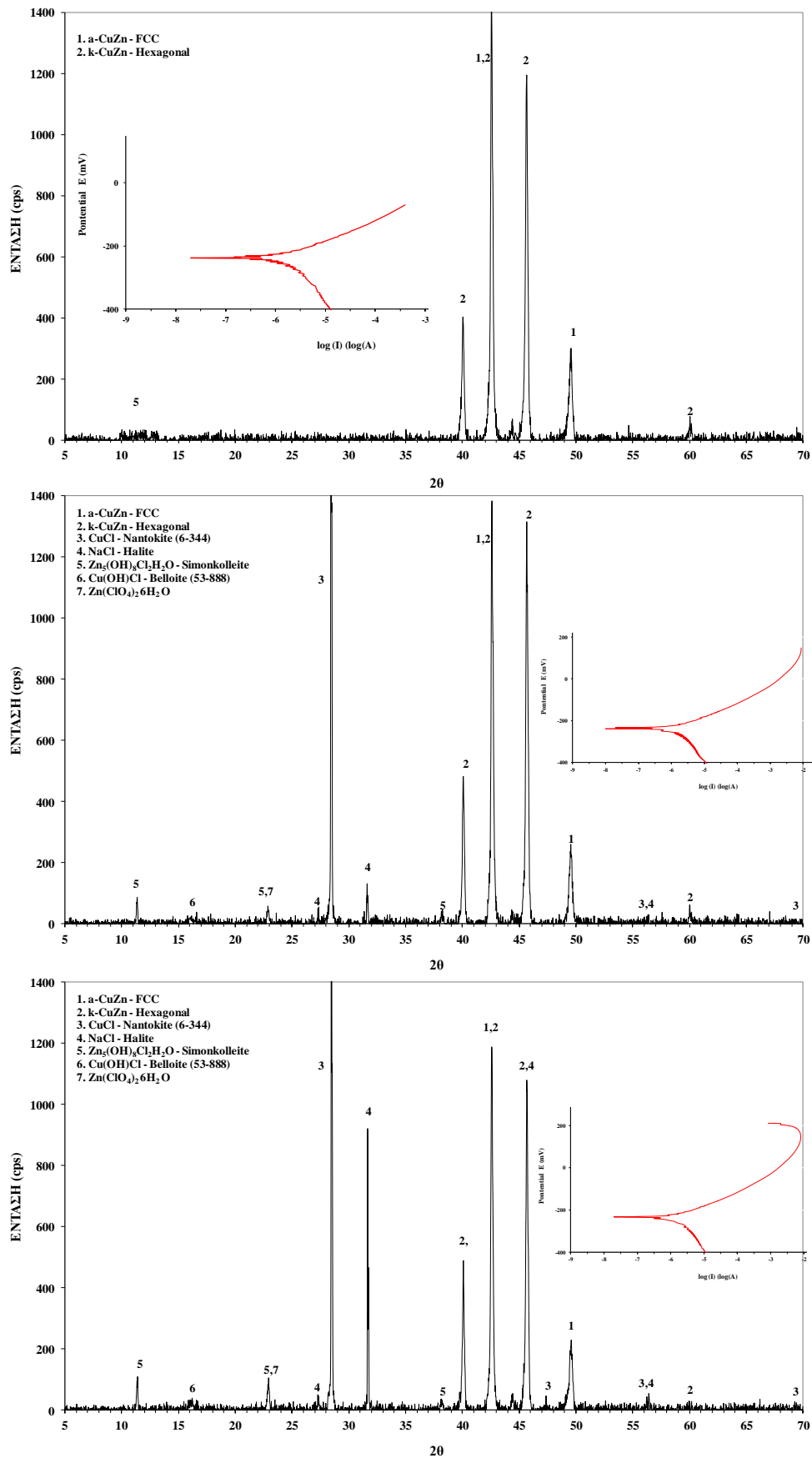
Προτάθηκε από τους Bengough and May [98] ότι ο χλωριούχος χαλκός, ο οποίος είναι ελάχιστα διαλυτός στο διαλελυμένο χλωριούχο νάτριο, αντιδρά με τον παραγόμενο κυπρίτη (οξειδίο του χαλκού), ο οποίος αποτελεί το βασικό συστατικό των οξειδίων με μεγάλο πάχος. Το οξειδίο του χαλκού οξειδώνεται με το χρόνο σε υδροοξειδίο του χαλκού (Cu(OH)₂), atacamite (Cu₂(OH)₃Cl) ή malachite (CuCO₃ - Cu(OH)₂) εντός θαλασσινού νερού.

Σύμφωνα με μια άλλη θεώρηση [97], ο χλωριούχος χαλκός (nantokite) αντιδρά με την ατμοσφαιρική υγρασία και το οξυγόνο προς σχηματισμό πράσινου χλωριδίου του χαλκού/ ένωση υδροοξειδίου του χαλκού και υδροχλωρικού οξέος:



Η ένωση $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Belloite) είναι μετασταθής σε ξηρά περιβάλλοντα και με τη παρουσία υγρασίας μετατρέπεται σε atacamite και botallackite.

Επιπλέον, έγινε μελέτη της εξέλιξης και της διαδοχής εμφάνισης των προϊόντων διάβρωσης εντός υδατικού διαλύματος με pH 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως παρατηρήθηκε στις επιμέρους φάσεις διάβρωσης (Εικόνα 7.10) είναι εμφανές ότι λαμβάνει χώρα διάλυση του χαλκού και του ψευδαργύρου. Διάφορες ενώσεις ψευδαργύρου παρατηρήθηκαν σε πολύ μικρά κλάσματα όγκου ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ (Simonkolleite or zinc hydroxychloride) & άλας $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (copper(II) perchlorate hexahydrate)). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ένωση του υδροξυχλωριούχου ψευδάργυρου (simonkolleite) γίνεται θερμοδυναμικά σταθερή όταν μεγάλες συγκεντρώσεις χλωριδίων υπάρχουν σε ουδέτερα περιβάλλοντα και σχηματίζεται γρήγορα ως αποτέλεσμα της προσρόφησης ιόντων χλωρίου στη μεταλλική επιφάνεια [101]. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι $\text{ZnCl}_2 + 4\text{ZnO} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, δηλαδή τα νανο-σωματίδια του ZnO υφίστανται γήρανση σε υδατικό διάλυμα ZnCl_2 [102].



Εικόνα 7.10: Συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται σε τρία διαδοχικές περιοχές του ορειχάλκου με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, εντός υδατικού διαλύματος με pH 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7.7. SEM-EDS

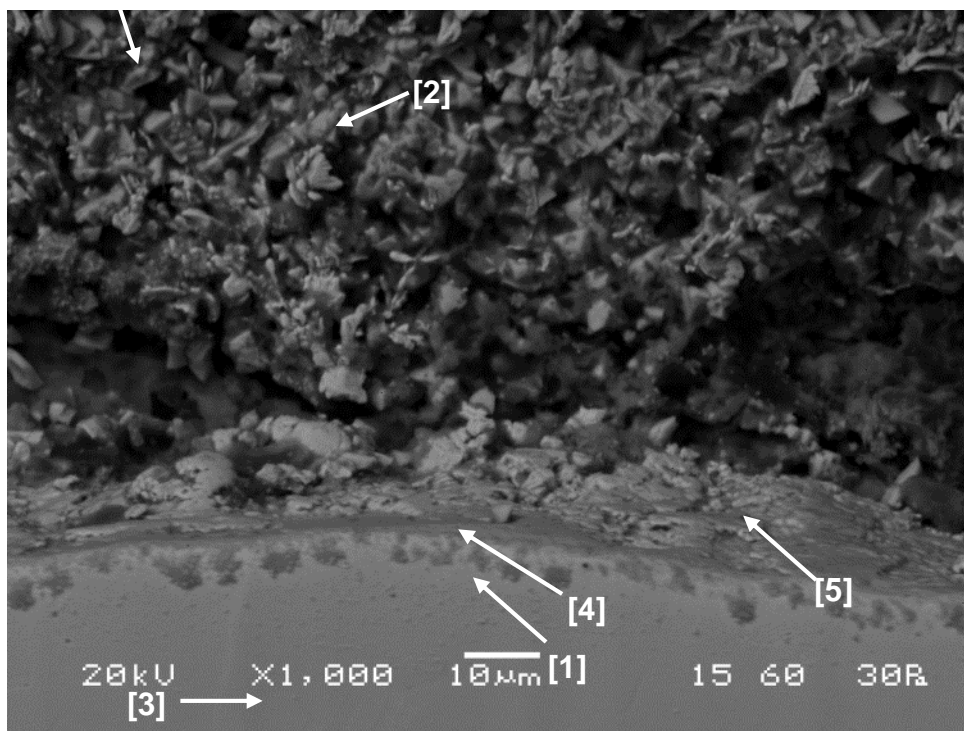
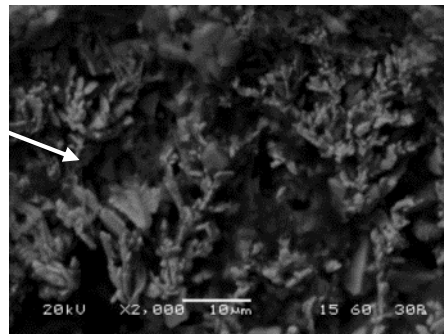
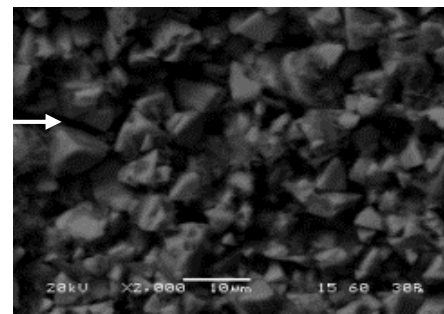
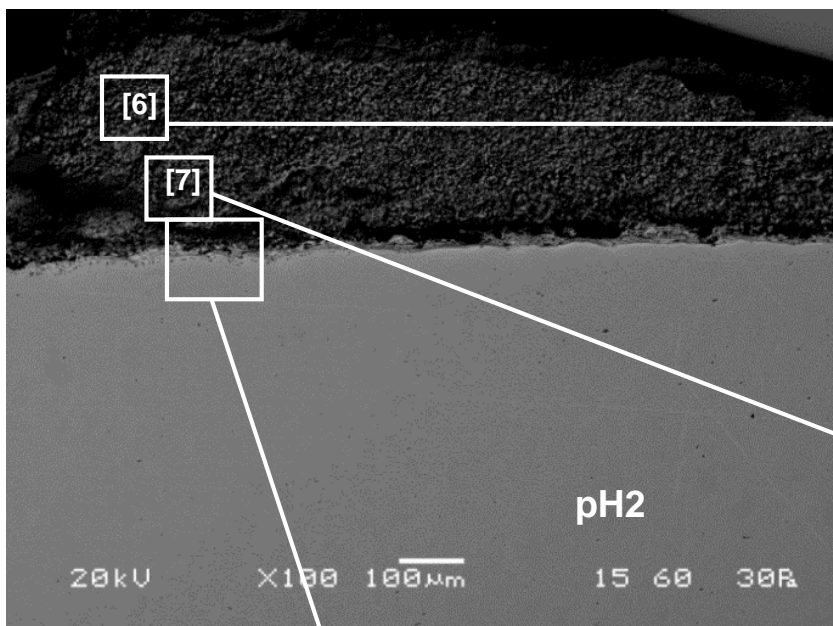
7.7.1. δοκίμιο με pH2

Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μελετήθηκαν μεταλλογραφικά τα στρώματα των προϊόντων διάβρωσης σε κάθετη τομή στην επιφάνεια του υλικού αναφοράς, τα οποία σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα με pH2. Το πάχος του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης ήταν περίπου 300μm. Στην *Εικόνα 7.11* είναι εμφανές ότι το βάθος αποψευδαργύρωσης είναι πολύ μικρό (<10μm) για τις έντονες διαβρωτικές συνθήκες του όξινου υδατικού διαλύματος. Τα προϊόντα διάβρωσης φαίνονται να αποτελούνται από γωνιώδεις κόκκους και επίπεδους φυλλοειδείς και βελονοειδείς κρυστάλλους. Η χημική σύσταση των διαφόρων προϊόντων ποικίλης μορφολογίας ταυτοποιήθηκε με χρήση EDS (*Πίνακας 7.2*).

Για την αντίσταση σε διάβρωση παίζει ρόλο και η μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης. Με το pH12 η αντίσταση ήταν μεγαλύτερη (*Εικόνα 7.1*), όπου παρατηρήθηκε με τη χρήση SEM ένα συμπαγές στρώμα σωματιδίων χωρίς οπές (*Εικόνα 7.12*). Τα προϊόντα με πλακοειδή εξαγωνική μορφολογία ή οι κρύσταλλοι με κόλουρη εξαγωνική μορφή με μέγεθος έως και 1mm είναι υδροξυχλωριούχος ψευδάργυρος (simonkolleite) [100]. Η χημική του σύσταση είναι 59.24% Zn, 1.83% H, 12.85% Cl, 26.09% O.

Η χημική σύσταση του nantokite CuCl είναι Cu 64.19%κ.β. και Cl 35.81%κ.β. και η κρυσταλλική μορφολογία του είναι ρομβοειδής με τριγωνική βάση. Τα προϊόντα που απεικονίζονται στην *Εικόνα 7.11* στο σημείο 6 παρουσιάζουν ίδια κρυσταλλική μορφολογία. Το κρυσταλλικό του σύστημα είναι το ισομετρικό εξαεδρικό F4-3m.

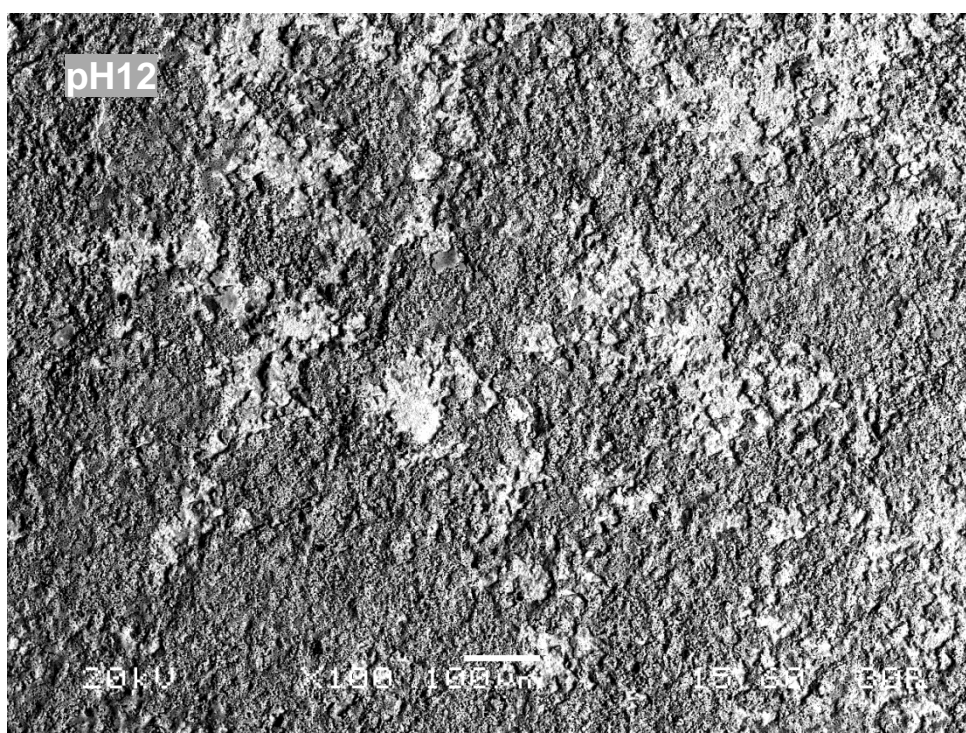
Η χημική σύσταση του belloite Cu(OH)Cl είναι 54.78%Cu, 0.87%H, 30.56%Cl, 13.79%O. Το κρυσταλλικό του σύστημα είναι μονοκλινές P2₁/a.



Εικόνα 7.11: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν τα στρώματα των προϊόντων διάβρωσης σε pH2 (κάθετη τομή στην επιφάνεια του υλικού αναφοράς).

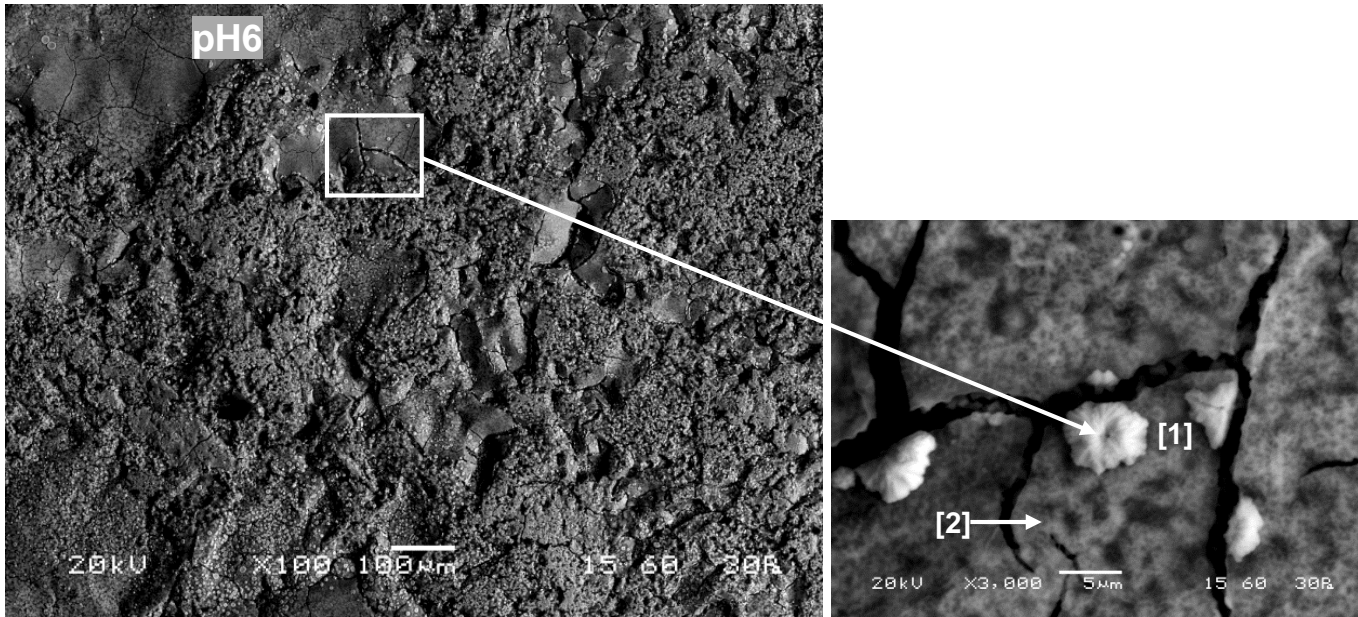
Πίνακας 7.2: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των προϊόντων διάβρωσης σε pH2 με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.11.

Σημείο	Cu		Zn		Si		Na		Cl		O	
	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα
[1]	51,82	33,52	12,79	8,04	2,14	3,13	18,59	33,22	11,06	12,82	3,61	9,28
[2]	37,70	21,10	1,77	0,96	0,43	0,55	23,33	36,09	33,14	33,24	3,63	8,06
[3]	70,89	61,02	18,87	15,79	3,89	7,58	2,96	7,05	1,61	2,48	1,78	6,08
[4]	71,08	49,46	3,97	2,68	1,71	2,70	6,43	12,37	9,00	11,23	7,80	21,56
[5]	62,36	40,66	7,70	4,88	3,44	5,07	5,40	9,72	10,55	12,33	10,55	27,32
[6]	62,40	41,88	1,16	0,76	0,93	1,41	-	-	26,45	31,81	9,05	24,13
[7]	66,86	45,18	2,88	1,89	1,22	1,86	14,68	27,41	10,12	12,26	4,24	11,39



Εικόνα 7.12: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία απεικονίζει την επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης του υλικού αναφοράς, τα οποία σχηματίστηκαν εντός διαλύματος NaCl με pH12.

7.7.2. Δοκίμιο με pH6



Εικόνα 7.13: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες απεικονίζουν την επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης του υλικού αναφοράς εντός διαλύματος NaCl με pH6.

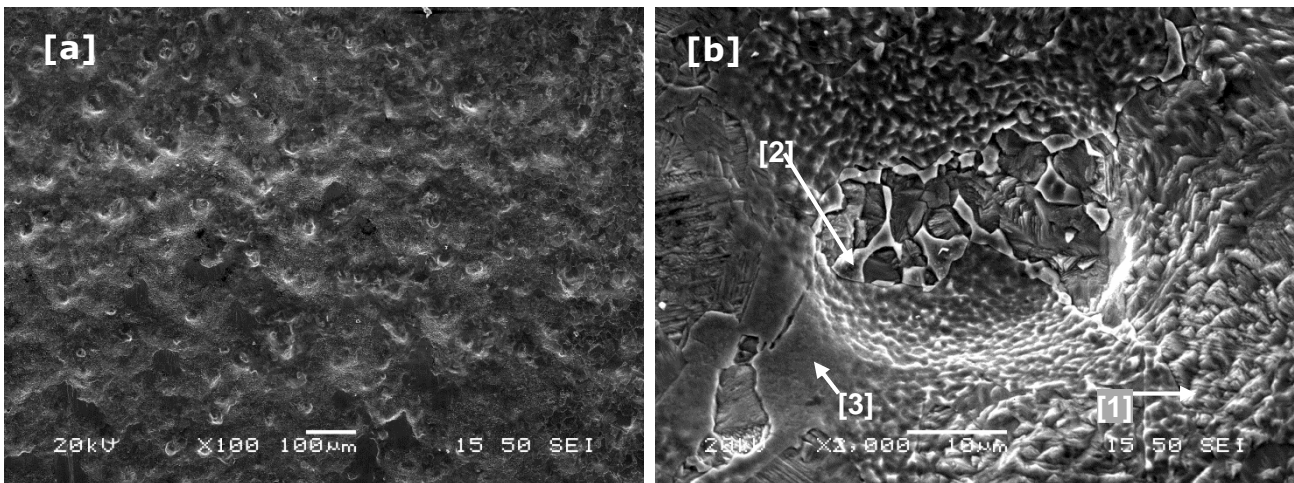
Μελετήθηκε η επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν εντός διαλύματος NaCl με pH6. Η επιφάνεια των προϊόντων δεν είναι συνεκτική. Πραγματοποιήθηκε σημειακή στοιχειακή ανάλυση των κύριων προϊόντων της διάβρωσης (Πίνακας 7.3).

Πίνακας 7.3: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των προϊόντων διάβρωσης με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.13.

Σημείο	Cu		Zn		Si		Na		Cl		O	
	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα
[1]	39,93	17,91	2,74	1,19	2,09	2,12	-	-	20,06	16,12	35,19	62,67
[2]	8,74	3,18	7,80	2,76	7,44	6,12	2,76	2,77	26,08	17,00	47,18	68,16

Επιπλέον, μελετήθηκε η επιφάνεια του δοκιμίου αναφοράς που προέκυψε με pH6 έπειτα από απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Η απομάκρυνση έγινε με μηχανική απόξεση της επιφάνειας του στρώματος των οξειδίων και στη συνέχεια με καθαρισμό με υπέρηχους σε ακετόνη. Είναι εμφανής η δημιουργία οπών λόγω της διάβρωσης με βελονισμούς (Εικόνα 7.14 α). Επιβεβαιώνεται και από την σημειακή στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 7.4), ότι η α φάση έχει προσβληθεί περισσότερο σε

σχέση με τη κ φάση. Ενώ, η γ φάση παρατηρείται ότι δεν έχει υποστεί καθόλου διάβρωση (Εικόνα 7.14 b).



Εικόνα 7.14: Ηλεκτρονική μικρογραφία στην οποία απεικονίζεται η τοπογραφία της διαβρωμένης επιφάνειας μετά την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης με pH6, (a) οπές λόγω βελονισμού & (b) παρατηρείται έντονη διάβρωση της α-φάσης.

Πίνακας 7.4: Σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (σε %κ.β.) των φάσεων εντός τοπικής σημειακής διάβρωσης με EDS, στη μικροδομή της ηλεκτρονικής μικρογραφίας σάρωσης της Εικόνας 7.14(β).

Σημείο	Cu		Zn		Si	
	%κβ	%αα	%κβ	%αα	%κβ	%αα
[1]	75,78	74,26	22,10	21,04	2,12	4,70
[2]	73,14	65,75	17,57	15,35	9,29	18,89
[3]	76,03	73,12	20,36	19,03	3,61	7,85

7.8. Συμπεράσματα

- Η διάβρωση του υλικού αναφοράς εντείνεται από τις χαμηλές τιμές pH του υδατικού διαλύματος σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τον μολυβδόχο ορείχαλκο.
- Στην υψηλότερη θερμοκρασία των 80°C το υλικό αναφοράς υφίσταται την πιο έντονη διάβρωση ανεξαρτήτως pH.
- Ο ορείχαλκος με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τον μολυβδόχο ορείχαλκο σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά ακόμα και σε ακραίες διαβρωτικές συνθήκες, δηλ. σε όξινο διάλυμα υψηλής θερμοκρασίας.

- Το υλικό αναφοράς γίνεται πιο ευπαθές στη διάβρωση όταν έχει υποστεί έντονη πλαστική παραμόρφωση.
- Το όξινο περιβάλλον ευνοεί τον σχηματισμό του $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (belloite), ενώ το αλκαλικό περιβάλλον ευνοεί το σχηματισμό του CuCl (nantokite) στο υλικό αναφοράς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κεφάλαιο 8

Μελέτη μικρογραφικών χαρακτηριστικών του υλικού αναφοράς με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης (TEM)

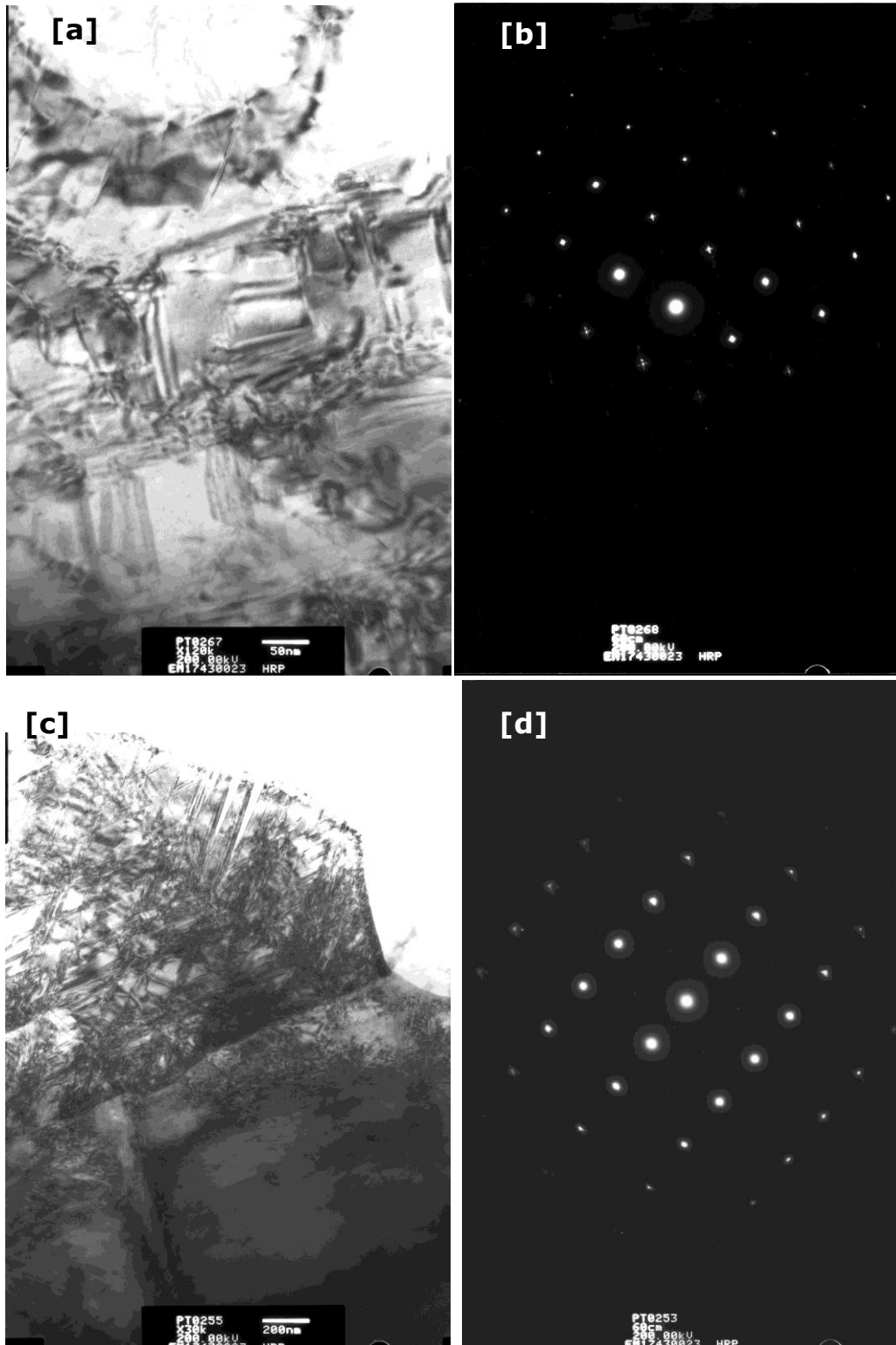
8.1. Εισαγωγή

8.2. Επίπεδη Διάταξη Διαταραχών

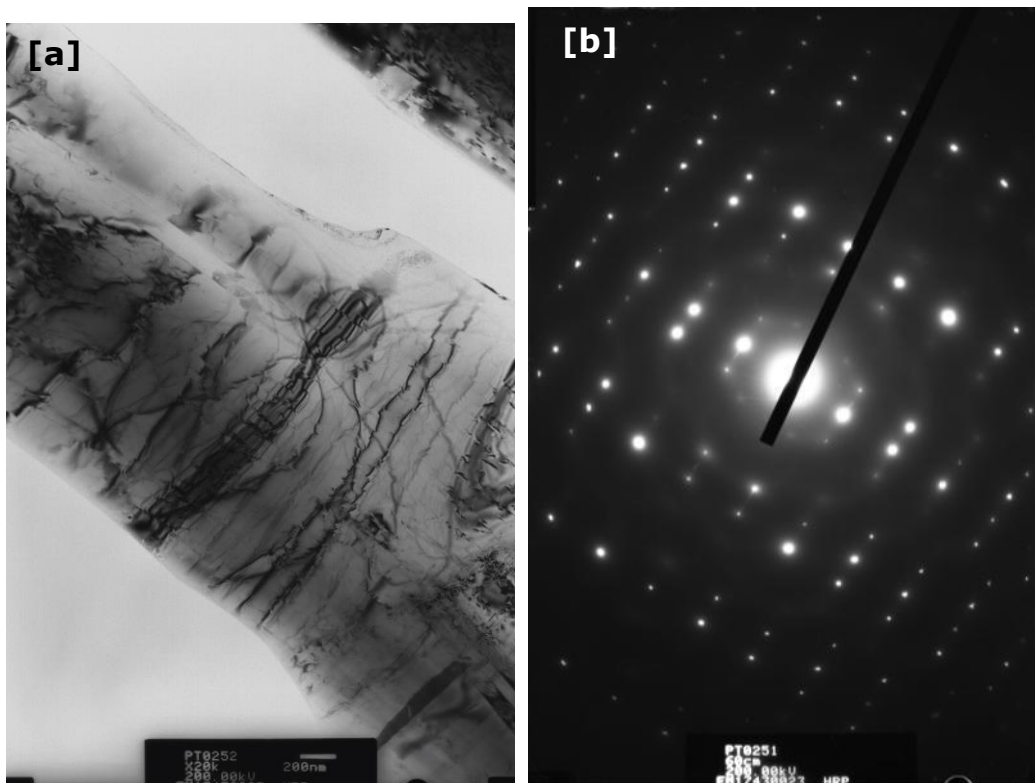
8.3. Μαρτενσίτης

8.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε μελέτη της μικροδομής του δοκιμίου αναφοράς, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης του Κέντρου Μικροσκοπίας της Σχολής ΜΜΜ (ΕΜΠ) τύπου Jeol 2100HR.



Εικόνα 8.1: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων οι οποίες απεικονίζουν (a,c) την α φάση και (b,d) τα αντίστοιχα διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης (FCC) στο υλικό ως παρελήφθη.



Εικόνα 8.2: Ηλεκτρονικές μικρογραφίες διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων οι οποίες απεικονίζουν (a) την κ φάση και (b) τα αντίστοιχα διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης (HCP) στο υλικό ως παρελήφθη.

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ήταν σε κατάσταση ως παρελήφθη.

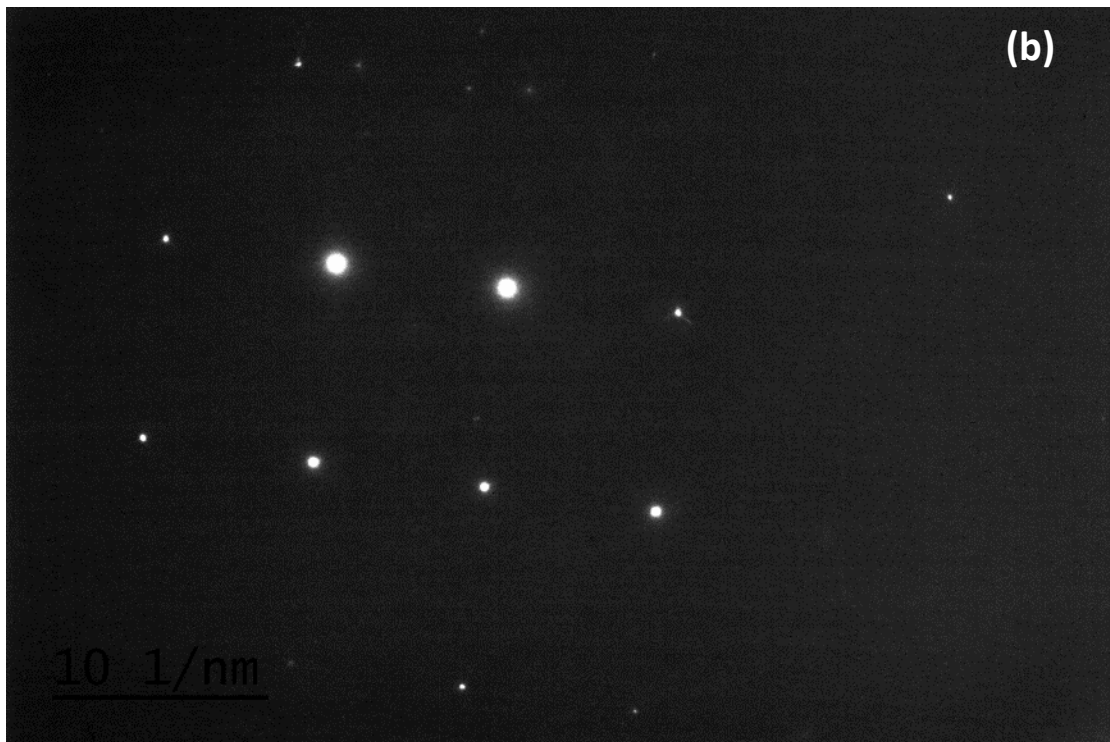
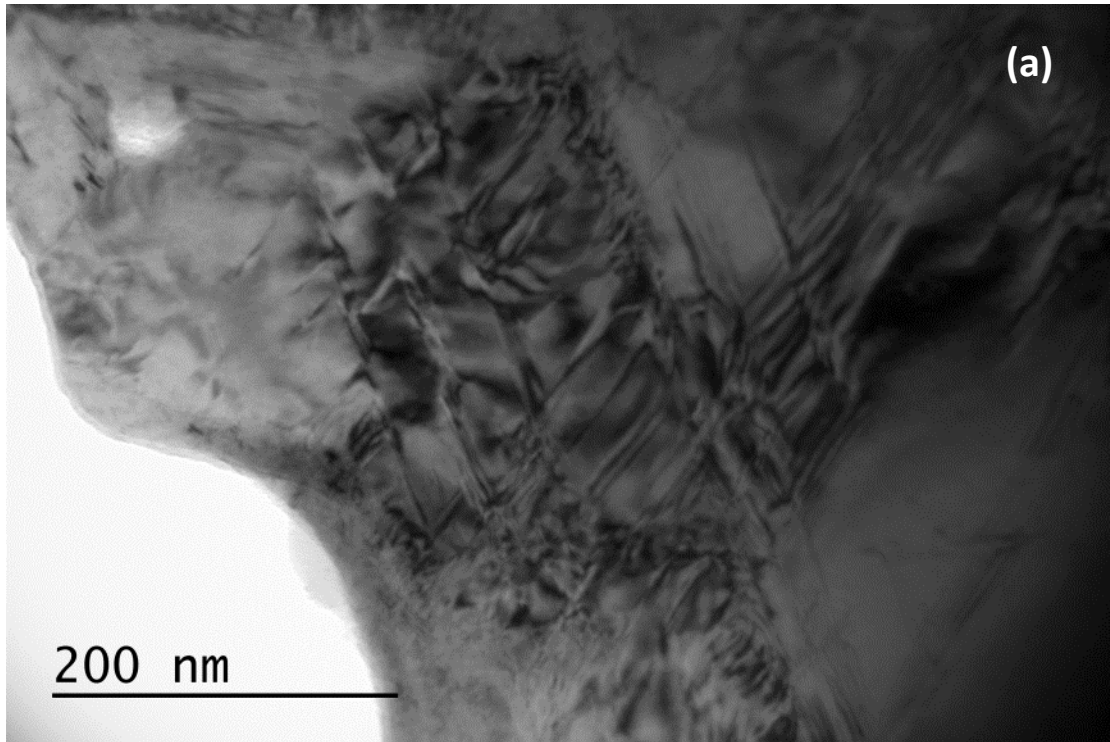
Στις *Εικόνες 8.1 & 8.2* απεικονίζονται οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες των δυο βασικών φάσεων του μελετώμενου ως παρελήφθη δοκιμίου, η α και η κ φάση με τα αντίστοιχα διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης. Τα διαγράμματα επιβεβαιώνουν και τα συμπεράσματα των προηγούμενων κεφαλαίων σχετικά με τη κρυσταλλογραφική δομή των φάσεων. Η α φάση έχει εδροκεντρωμένη κυβική και η κ φάση έχει εξαγωνική δομή.

8.2. Επίπεδη Διάταξη Διαταραχών

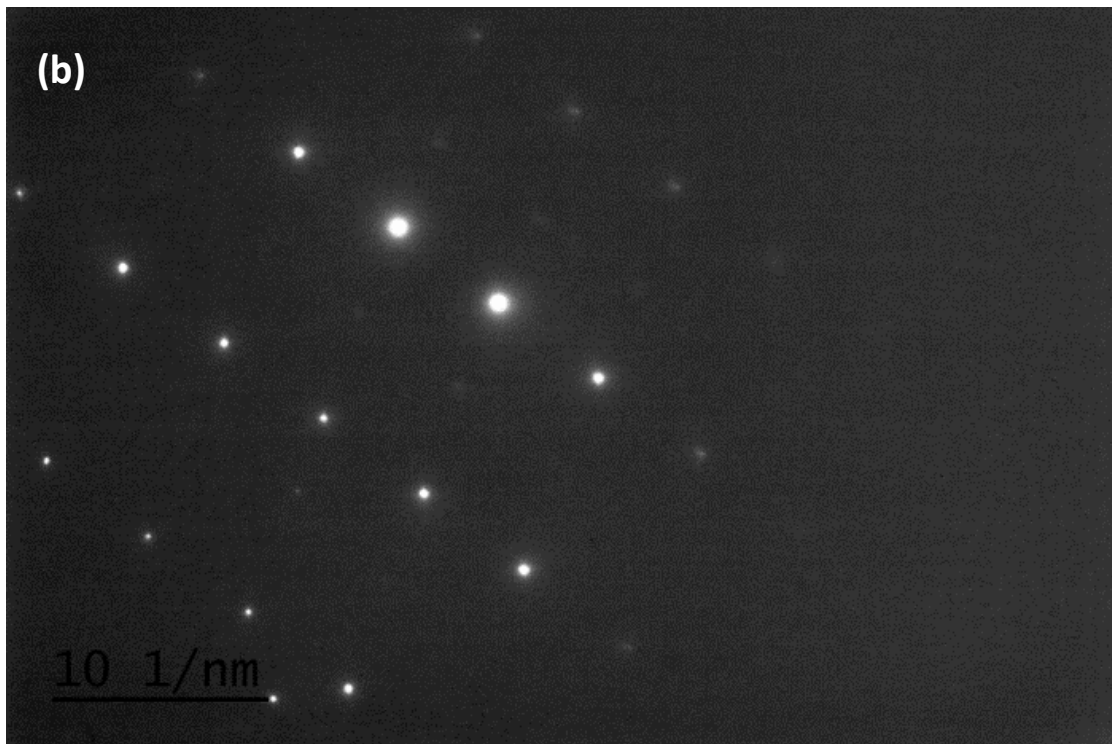
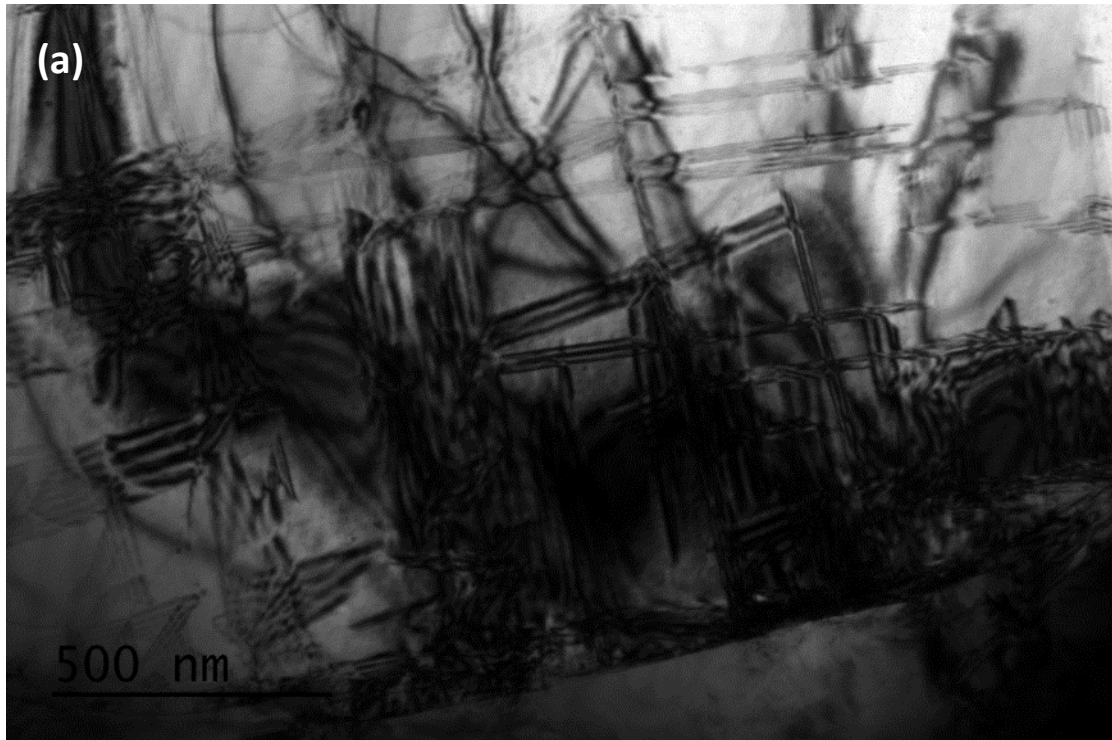
Σύμφωνα με τα ευρήματα της μελέτης των B. Gonzalez et al. [79] στις μικρογραφίες της *Εικόνας 8.1* παρατηρείται η ύπαρξη επίπεδης διάταξης διαταραχών, η οποία είναι χαρακτηριστική των κραμάτων χαμηλής ενέργειας συσσώρευσης διαταραχών (Stacking fault energy alloys, SFE). Τα κράματα με εδροκεντρωμένη κυβική δομή που παρουσιάζουν διδυμίες ανήκουν στην κατηγορία των SFE. Η ενέργεια συσσώρευσης διαταραχών για κράμα ορειχάλκου 70Cu-30Zn είναι περίπου 10mJ/m^2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η μικροδομή του δοκιμίου αναφοράς αποτελείται από δυο συμπληρωματικά σετ επιμηκυμένων ζωνών εντός της α φάσης (*Εικόνες 8.3 & 8.4*). Και τα δύο σετ των διαταραχών δεικνύουν τις ζώνες, οι οποίες έκλιναν πολύ κοντά στα αναμενόμενα ίχνη των ενεργών επιπέδων ολίσθησης {111}. Σαν αποτέλεσμα η διατομή τους, σχηματίζει τετραγωνικά κελιά με διαστάσεις 1-2 μm . Σύμφωνα με τη μελέτη των H. Paul et al. [80], κάθε σετ των ζωνών διαταραχών καταλαμβάνει σχεδόν τον ίδιο όγκο με τον κρύσταλλο. Για μεγαλύτερες τάσεις, η μικροδομή φαίνεται να γίνεται σταδιακά πιο κυματιστή. Πολλές βιομηχανικές διαδικασίες περιλαμβάνουν πολύ-αξονικά τασικά πεδία (strain paths). Μια αλλαγή στο τασικό πεδίο μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μεταβολή στη μικροδομή, δομή παραμόρφωσης (deformation texture) και στη μηχανική συμπεριφορά. Μέσω διάφορων μελετών με χρήση TEM, είναι ευρέως γνωστό ότι η μικροδομή των διαταραχών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση [81, 82]. Κατά την αλλαγή ενός τασικού πεδίου, η αναδιάταξη των προϋπάρχοντων ορίων διαταραχών συνήθως συνοδεύεται από μεταβατικές συμπεριφορές σκλήρυνσης ή μείωσης σκληρότητας (softening), οι οποίες αποδίδονται στην πλαστική ανισοτροπία που εισάγεται κατά την προηγούμενη παραμόρφωση [103]. Αυτές οι μεταβάσεις έχουν γίνει αντικείμενο θεωρητικής διερεύνησης σε πολλά άρθρα, τα οποία μοντελοποιούν τη συμπεριφορά με βάση την απότομη εξέλιξη της παραμορφωμένης μικροδομής [104-105].

Πειραματικά αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα στις έρευνες [106], έχουν δείξει ότι μια αλλαγή στην διεύθυνση πλαστικής ροής μπορεί να προωθήσει μια μετάβαση από έναν ομοιογενή σε έναν ετερογενή τρόπο παραμόρφωσης. Αυτό μπορεί να είναι προσωρινό (μια μεταβατική κατάσταση) ή σε κάποιες περιπτώσεις οδηγεί σε τοπικές ζώνες διάτμησης και τελικά σε αστοχία. Η μηχανική ανταπόκριση κατά τη διάρκεια μιας αλλαγής στο τασικό πεδίο θα πρέπει επομένως να εξεταστεί όσον αφορά και τις δύο αλλαγές, γενική και τοπική, στη μικροδομή και στην δομή του πλέγματος (texture). Αυτό δεν είναι εύκολο σε πολύ-κρυσταλλικά υλικά, αφού αναπτύσσονται διατάξεις διαταραχών, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του προσανατολισμού του κάθε μεμονωμένου κόκκου [107] και οδηγεί σε μηχανική ανισοτροπία με αρκετά διαφορετική συμπεριφορά έπειτα από μια αλλαγή τασικού πεδίου [108].



Εικόνα 8.3: (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει δυο συμπληρωματικά σελ επιμηκυμένων ζωνών εντός της α φάσης του δοκιμίου αναφοράς και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a).



Εικόνα 8.4: (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει δυο συμπληρωματικά σεντ επιμηκυμένων ζωνών εντός της α φάσης του δοκιμίου αναφοράς σε άλλη περιοχή και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a).

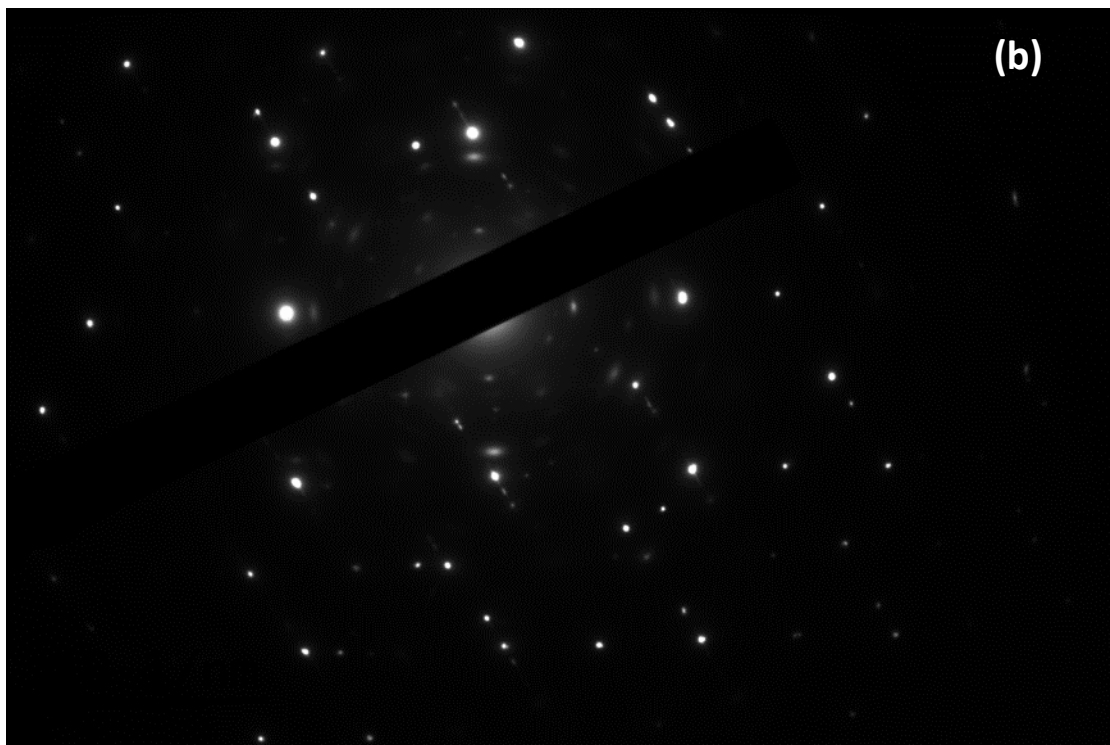
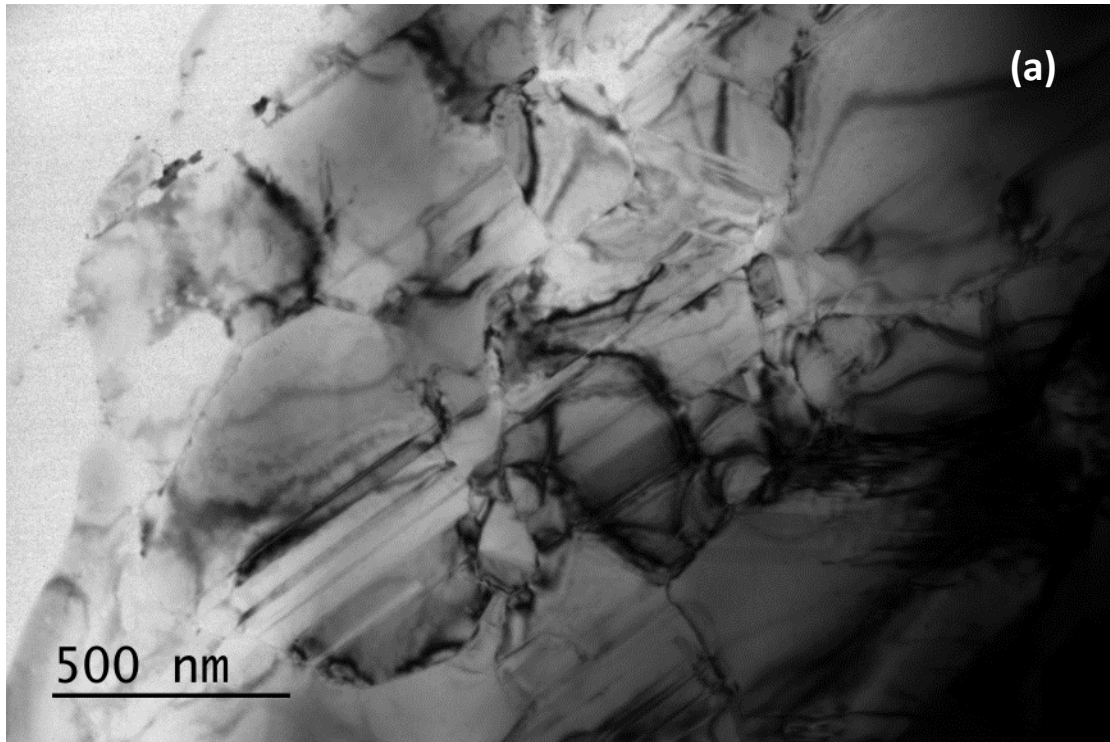
Μικροσκοπικές παρατηρήσεις πολλών καναλιών τροφοδοσίας συμπιεσμένων μετάλλων (many channel-die compressed metals) δεικνύουν ότι οι ζώνες διάτμησης

προηγούνται από το σχηματισμό εμποδίων στην ομοιογενή ολίσθηση των διαταραχών σε ξεχωριστούς κρυσταλλίτες. Ο σχηματισμός των ορίων επηρεάζεται ισχυρά από την κρυσταλλογραφία και την ενέργεια συσσώρευσης διαταραχών (SFE). Εάν τα εμπόδια είναι λεπτά παράλληλα επίπεδα δομής με διδυμίες (fine twin-matrix lamellae), τυπικό των μετάλλων χαμηλής SFE, οι ζώνες διάτμησης ταξινομούνται ως τύπου ορειχάλκου [103, 109]. Εάν τα προκαταρκτικά εμπόδια είναι τα επιμηκυμένα τείχη διαταραχών μιας δομής συμπαγούς κελιού, οι ζώνες διάτμησης ταξινομούνται ως τύπου χαλκού και τυπικά παρατηρούνται σε μέταλλα με υψηλή ή μεσαία SFE [110].

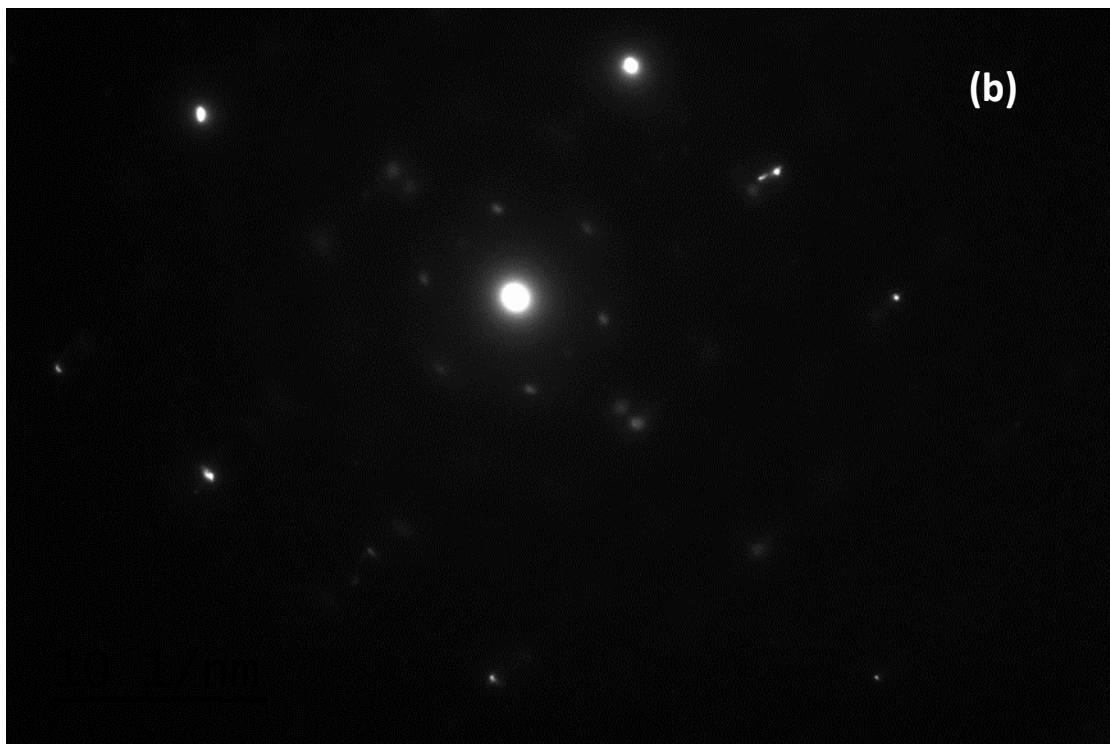
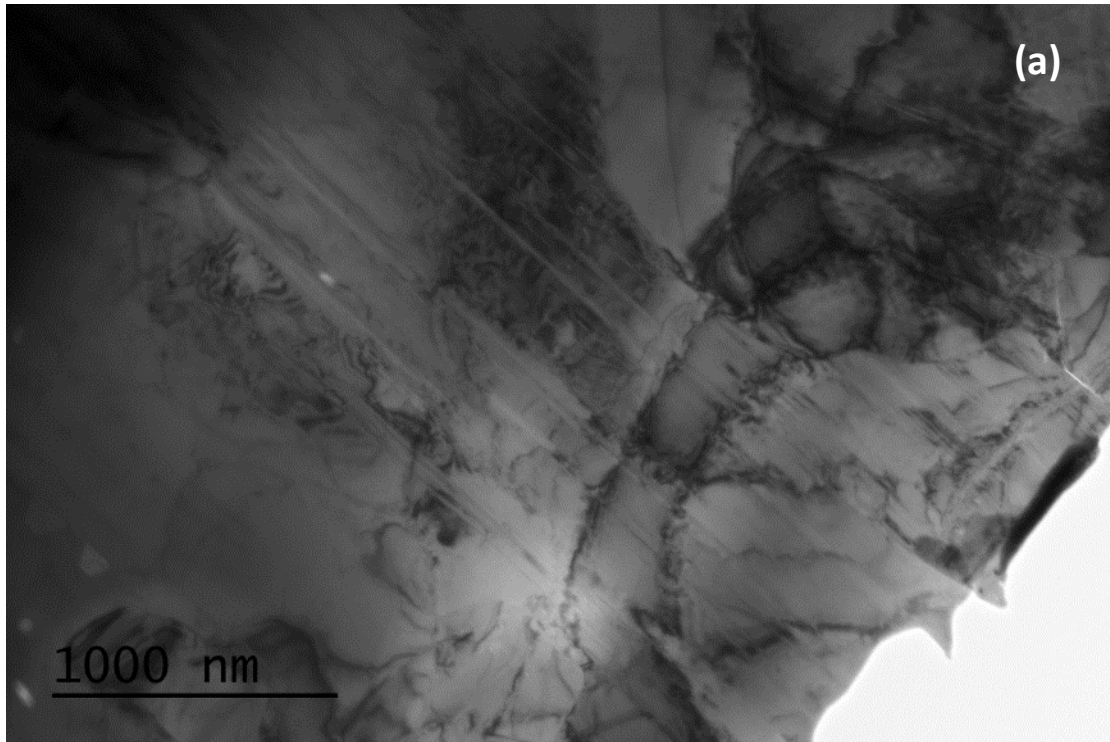
8.3. Μαρτενσίτης

Ενδείξεις οι οποίες είχαν παρατηρηθεί και στο SEM και αφορούσαν την ύπαρξη μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, εντοπίστηκαν και στη μελέτη της μικροδομής του υλικού με τη χρήση TEM. Σύμφωνα με τη μελέτη του Perkins [83], οι διαταραχές (faults) συγκεντρώνονται σε ζώνες (ζώνες χαμηλής αντίθεσης πεδίου *Εικόνες 8.5 & 8.6*), επειδή οι διαταραχές στα επίπεδα συνήθως κατανέμονται ομοιόμορφα. Η απόλυτα ευθύγραμμη μορφολογία των ορίων των κόκκων φανερώνει ότι αγκυρώθηκαν στην συγκεκριμένη θέση επειδή το απέναντι όριο είναι ξεκάθαρα πιο καμπυλωτό και αποτελεί το μοναδικό όριο μεγέθυνσης για αυτό το πλακίδιο. Η ζωνώδης δομή αποτελεί κατάλοιπο των ζωνών ολίσθησης, οι οποίες σχηματίζονται συνήθως σε κρυστάλλους παραμορφωμένους από εξωτερικό παράγοντα. Γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ζώνες απεικονίζουν μια πιο καθαρή διάταξη της παραμόρφωσης εντοπισμένη επάνω στο κρύσταλλο του μαρτενσίτη, αντί να είναι ένα εγγενές χαρακτηριστικό παραμόρφωσης. Οι μελέτες περίθλασης επιβεβαιώνουν την ερμηνεία των πυκνά δομημένων διαταραχών, διαγράμματα περίθλασης που μπορεί να ερμηνευτούν πως προκύπτουν από διδυμίες κρυστάλλων δεν έχουν εντοπιστεί.

Η διεπιφάνεια μεταξύ του μαρτενσίτη και της μητρικής φάσης αποτελείται από μια σειρά πολύ λεπτών βαθμίδων με ίσο ύψος αλλά μεταβαλλόμενο βάθος, τα οποία οδηγούν σε μια σειρά μεγαλύτερων βαθμίδων και παρατηρούμενα σε μικρότερες μεγεθύνσεις σχηματίζουν ένα καμπυλωτό όριο.



Εικόνα 8.5: (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει μικροδιδυμίες εντός της γ φάσης του ω σ παρελήφθη δοκιμίου και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a). Χαρακτηριστικά είναι τα διπλά σημεία περίθλασης.



Εικόνα 8.6: (a) Μικρογραφία TEM που απεικονίζει μικροδιδυμίες εντός της κ φάσης του ως παρελήφθη δοκιμίου και (b) η αντίστοιχη απεικόνιση περίθλασης ηλεκτρονίων του επιλεγμένου πεδίου της εικόνας (a). Χαρακτηριστικά είναι τα διπλά σημεία περίθλασης.

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα-Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

9.1 Συμπεράσματα

9.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

9.1 Συμπεράσματα

- Η **μικροδομή** των μη μολυβδούχων ορειχάλκων αποτελείται από την α, την κ και την γ φάση, οι οποίες ταυτοποιήθηκαν μέσω της χρήσης XRD και EBSD. Η α έχει ενδροκεντρωμένη κυβική δομή, η κ εξαγωνική και η γ χωροκεντρωμένη κυβική δομή. Η περιεκτικότητα σε Si είναι υψηλότερη στην κ φάση σε σχέση με την α και υψηλότερη στην γ φάση. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν ενδομεταλλικές πυριτικές ενώσεις Fe_5Si_3 μεγέθους περίπου 1μm, με σφαιροειδές και γωνιώδες σχήμα, εντός των κόκκων της α, της κ και γ φάσης, με εξαγωνική κρυσταλλική δομή τύπου $D8_8$.
- Αναδείχθηκε η σημασία της κατακρήμνισης των φάσεων κ και γ διότι διαπιστώθηκε ότι στον σχηματισμό τους οφείλεται η αύξηση των τιμών σκληρότητας, μέσω του μηχανισμού σκλήρωσης με κατακρήμνιση.
- Η γ φάση έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από τις κ και α φάσεις και η κ έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από την α φάση. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνει την παρατήρηση σχετικά με την έλλειψη ικανότητας παραμόρφωσης της γ φάσης κατά την ψυχρή παραμόρφωση του υλικού και την επακόλουθη εμφάνιση μικρορωγμών εντός της γ φάσης.
- Όσο αυξάνεται το ποσοστό της πλαστικής παραμόρφωσης τόσο ελαττώνεται το κλάσμα όγκου της γ φάσης για τις ίδιες θερμικές κατεργασίες. Πιο συγκεκριμένα, στο δοκίμιο με την υψηλότερη παραμόρφωση (27%) έπειτα από θερμική κατεργασία στην υψηλότερη θερμοκρασία (600°C) παρατηρήθηκε ελάχιστο κλάσμα όγκου της γ φάσης της τάξης 1%. Η παρατήρηση αυτή συνεπάγεται ότι η κινητική της αντίδρασης μετασχηματισμού $\alpha + \gamma \rightarrow \kappa$ επιταχύνεται με την αύξηση της πλαστικής παραμόρφωσης. Άρα το σημείο έναρξης λαμβάνει χώρα σε μικρότερο χρονικό διάστημα για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και κατ' επέκταση η εξέλιξη και η ολοκλήρωσή της γίνεται ταχύτερα.
- Η αύξηση του βαθμού πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ οδηγεί σε αύξηση των θέσεων φύτρωσης και σε μεταγενέστερο στάδιο ευνοεί την ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων για τις ίδιες θερμικές κατεργασίες. Όσον αφορά την α φάση φαίνεται ότι σχετίζεται με την εμφάνιση παράλληλων βελονοειδών πλακιδίων με δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (μορφολογία δομής τύπου

Widmanstätten). Ενώ η κ φάση πιθανόν υφίσταται μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (mechanically induced martensite), το οποίο τεκμηριώνεται και από τα ευρήματα με τη χρήση TEM.

- Για σταθερό ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης, η αντίδραση κατακρήμνισης της γ φάσης παρατηρείται να είναι εν εξελίξει στους 500°C και στους 640°C έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση από α+γ σε κ, όπου παρατηρήθηκε το μικρότερο κλάσμα όγκου της γ φάσης με ανομοιόμορφη διασπορά σε συνδυασμό με μεγαλύτερο κλάσμα όγκου κ φάσης.
- Ο μετασχηματισμός φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα περίπου στους 540°C και η ανακρυστάλλωση σε θερμοκρασία ανώτερη των 600°C.
- Η σκληρότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας για κάθε ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης δεδομένης της ελάττωσης της πυκνότητας των διαταραχών και της πάχυνσης των α και γ φάσεων παρόλο που αυξάνει το κλάσμα όγκου της σκληρής κ φάσης, το οποίο όμως όπως φαίνεται δεν δρα καταλυτικά στην αύξηση της σκληρότητας του υλικού.
- Η αύξηση του χρόνου παραμονής είναι κρίσιμη παράμετρος για τη μεταβολή της μικροδομής για την ίδια θερμοκρασία, όσον αφορά την πάχυνση της γ φάσης στους 500°C και στους 640°C.
- Ο πυριτιούχος ορείχαλκος υφίσταται εντονότερη διάβρωση με την αύξηση του ποσοστού πλαστικής παραμόρφωσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και με τη μείωση του pH σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Ο πυριτιούχος ορείχαλκος με χαμηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με τον μολυβδούχο ορείχαλκο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ίδιο συμπέρασμα εξήχθη και για τις ακραίες διαβρωτικές συνθήκες, δηλ. σε όξινο διάλυμα υψηλής θερμοκρασίας.
- Με κριτήριο τη μορφολογία του γρεζιού, η κατεργασιμότητα του πυριτιούχου ορείχαλκου 'Α' με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu και μικρότερο μέγεθος κόκκου α-φάσης είναι χειρότερη σε σχέση με τον πυριτιούχο ορείχαλκο με υψηλότερη περιεκτικότητα σε Zn ('Β'). Με βάση την ανάλυση των μικροδομών εκτιμάται ότι η καλύτερη κατεργασιμότητα αναμένεται σε θερμοκρασία <540oC

με κατ' ελάχιστο χρόνο παραμονής 3h, όπου παρατηρείται σημαντικό κλάσμα όγκου κ φάσης σε συνδυασμό με την ύπαρξη γ φάσης. Παρόλα αυτά η κατεργασιμότητα του μη μολυβδούχου ορειχάλκου δεν είναι αντίστοιχη με αυτή του κοινού μολυβδούχου

Γενικά Σχόλια

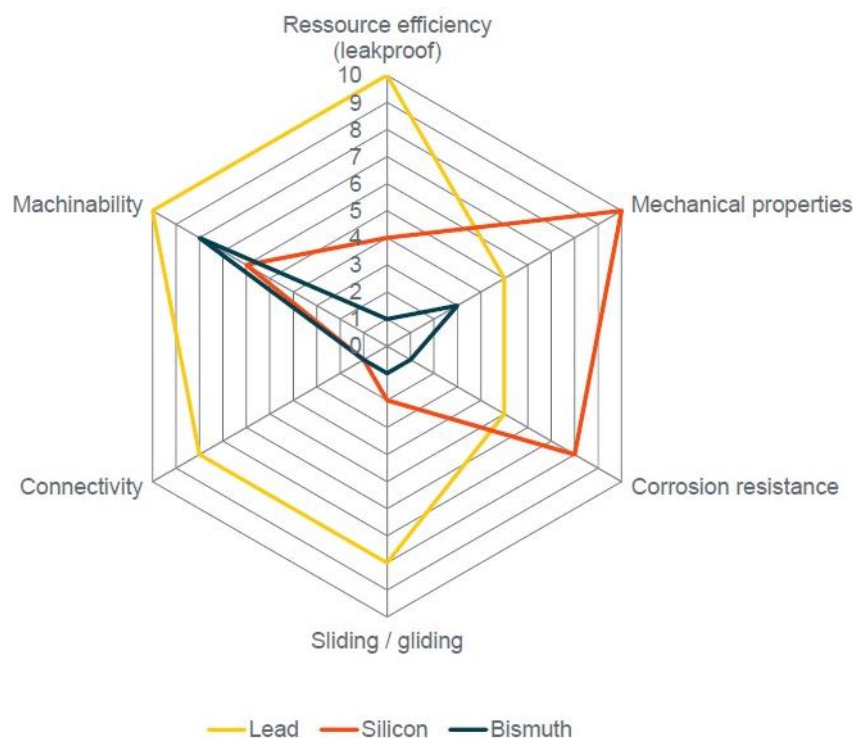
Έπειτα από πολλές επιστημονικές έρευνες, είναι ευρέως αποδεκτό ότι ο Pb στα κράματα χαλκού προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, τα οποία είναι δύσκολο να ταιριάξουν με τα οφέλη που προσφέρει οποιοδήποτε άλλο κραματικό στοιχείο. Επομένως, η αποφυγή της χρήσης του μολύβδου συνεπάγεται χαμηλότερη λειτουργική απόδοση. Είναι σαφές ότι μόνο μια μέση οδός μπορεί να ακολουθηθεί, όπου θα συγκεραστούν η λειτουργική επίδοση του προϊόντος με την προστασία των καταναλωτών, με αποτέλεσμα να θεσπιστούν οι κατάλληλοι ευρωπαϊκοί κανονισμοί για το πόσιμο νερό.

Η επίτευξη της βελτιστοποίησης της μηχανουργικής κατεργασίας των υλικών αντικατάστασης είναι εφικτή μέσω της ρύθμισης των κατάλληλων παραμέτρων κατεργασιμότητας.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η χρήση του βισμούθιου (Bi) είναι απαγορευτική καθώς επιδεινώνει την ποιότητα των προϊόντων, κυρίως μέσω του φαινομένου της ευθραυστότητας λόγω τηγμένου μετάλλου, και καθιστά αδύνατη την ανακύκλωση των προϊόντων σε παγκόσμιο επίπεδο.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [87] είναι χαρακτηριστικό το ακόλουθο διάγραμμα (*Εικόνα 9.1*) που απεικονίζει την επίδραση δύο κραματικών στοιχείων στα κύρια χαρακτηριστικά των κραμάτων ορειχάλκου. Τα στοιχεία του Si & Bi αποτελούν την επικρατέστερη επιλογή μέχρι σήμερα για την αντικατάσταση του μολύβδου.

Τα αποτελέσματα από την ανωτέρω πειραματική έρευνα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες κράματος Eco-Brass, συμφωνούν απολύτως με το συμπέρασμα που προκύπτει από την βιβλιογραφική έρευνα.



Εικόνα 9.1: Επιπτώσεις της χρήσης Si & Bi σε σχέση με Pb στα κύρια χαρακτηριστικά των κραμάτων ορειχάλκου [87].

9.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Μεγαλύτερη εμβάθυνση στην επίδραση των συνθηκών των θερμικών κατεργασιών και της μεταβολής της μικροδομής στη κατεργασιμότητα των μη μολυβδούχων ορειχάλκων.
- Μελέτη των προϊόντων διάβρωσης με χρήση XRD και SEM σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25°C σε διάφορα pH για μη μολυβδούχους ορειχάλκους.
- Μελέτη με τη χρήση EBSD για το καθορισμό της κατανομής της περιεκτικότητας των φάσεων σε Si σε συνάρτηση με το ποσοστό πλαστικής παραμόρφωσης και τις συνθήκες της θερμικής κατεργασίας.
- Μελέτη με τη χρήση EBSD για το καθορισμό του ποσοστού πλαστικής των διαφόρων φάσεων της μικροδομής μετά τις θερμικές κατεργασίες.
- Μελέτη στο TEM και στοιχειακή ανάλυση με χρήση δειγματολήπτη από Be, για την αποφυγή των παρεμβολών που προκαλούνται από το δειγματολήπτη Cu.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Davis JR.: *Alloying, understanding the basics*, Materials Park OH 44073-0002: ASM International, 455-492, 2002.
2. La Fontaine A. and Keast V.J.: *Compositional distributions in classical and lead-free brasses*, Materials Characterization, Vol. 57, 424-429, 2006.
3. Vilarinho C., Davim J.P., Soares D., Castro F., Barbosa J.: *Influence of the chemical composition on the machinability of brasses*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 170, 441-447, 2005.
4. Vilarinho C., Soares D., Barbosa J., Castro F.: *Leaching of brasses in long-term direct contact with water*, Materials Science Forum, Vol. 455-456, 839-843, 2004.
5. Mueller G.: *Lead in Drinking Water- Regulation and Legislation in Europe*, IWCC General Assembly, 2009.
6. *Current situation for lead-free copper alloys in Japanese drinking water applications and Field test results of lead leaching into drinking water*, Research & Development Sambo Plant Mitsubishi Shindoh Co., LTD, Sakai, Osaka, Japan, IWCC General Assembly, 2009.
7. Schlabach T. D., Plewes J. T.: *Bismuth as an additive in free-machining brasses*, Modern Casting, Vol. 83, Issue 2, 32, 1993.
8. Plewes J.T. and Loiacono D.N.: *Free-Cutting Copper Alloys Contain No Lead*, Advanced Materials and Processes, Vol. 140, 23-27, 1991.
9. Younghwan J., Sangshik K. and Seungzeon H.: *Effect of Misch Metal on Elevated Temperature Tensile Ductility of the Cu-Zn-Bi alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 36A, 1060-1065, 2005.
10. *Metals Handbook, Machining*, ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, Vol. 16, 9th ed., 805, 1989.
11. Ando T., Atsumi T., Yoshikawa Y.: *Morphological Influence of Bi Substituted for Pb in Free Cutting Brass on Machinability*, Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, Vol. 40, 253-256, 2001.
12. Jung S.B., J. Japan Copper Brass Research Association, Vol. 33, 132, 1994.
13. Kuyucak S., Sahoo M.: *A review of the machinability of copper-base alloys*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 35, Issue 1, 1-15, 1996.
14. Joseph B., Barbier F. and Aucouturier M.: *Embrittlement of copper by liquid bismuth*, Scripta Materialia, Vol. 40, Issue 8, 893-897, 1999.

15. Joseph B., Barbier F., Dagoury G., and Aucouturier M.: *Rapid penetration of liquid Bi along Cu grain boundaries*, Scripta Materialia, Vol. 39, Issue 6, 775-781, 1998.
16. Smith C.S.: *Grains, Phases and Interfaces: An Interpretation of Microstructure*, Transactions AIME, Vol. 175, 15 - 51, 1948.
17. Rohrer G.S.: *Introduction to Grains, Phases and Interfaces - An Interpretation of Microstructure*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 41A, 1063-1100, 2010.
18. Jang Y. H., Kim S. S., Kim I. S. and Han S. Z.: *Effect of Alloying Elements on Elevated Temperature Tensile Ductility of Bi-Added, Pb-Free Brass*, J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 42, No. 7, 537-538, 2004.
19. Atsumi H., Imai H., Li S., Kondoh K., Kousaka Y., Kojima A.: *High-strength, lead-free machinable α - β duplex phase brass Cu-40Zn-Cr-Fe-Sn-Bi alloys*, Materials Science and Engineering A, Vol. 529, 275-281, 2011.
20. You S.-J., Choi Y.-S., Kim J.-G., Oh H.-J., Chi C.-S.: *Stress corrosion cracking properties of environmentally friendly unleaded brasses containing bismuth in Mattsson's solution*, Materials Science and Engineering A, Vol. 345, 207-214, 2003.
21. Vazquez V., Juarez-Hernandez A., Mascarenas A., Zambrano P., Hernandez-Rodriguez M.A.L.: *Cold shut formation analysis on a free lead yellow brass tap*, Engineering Failure Analysis, Vol. 17, 1285-1289, 2010.
22. Whiting L.V., Newcombe P.D., Sahoo M.: *Casting Characteristics of red brass containing bismuth and selenium*, Transactions of the American Foundry Society, Vol. 103, 683-691, 1995.
23. Whiting L.V., Sahoo M.: *Modified red brass with bismuth: a literature review and analysis*, Trans Am Foundrymen's Soc, Vol. 103, 395-413, 1996.
24. Sahoo M. et al.: *A review of bismuth and selenium modified copper alloys for plumbing applications*, In: Eltringham GA, Piret NL, Sahoo M, editors Fourth international conference, Copper 99-Cobre 99, Vol. 1, 327-341, 1999.
25. Thomson J.P., Sadayappan M., Sahoo M.: *Evaluation of grain refinement of leaded yellow brass (C85800) and EnviroBrass III (C89550) using thermal analysis*, Transactions of the American Foundry Society, Vol. 111 Paper No 03-119, 417-434, 2003.

26. Whiting L.V., Sahoo M., Newcombe P.D., Zavadil R., Peters D.T.: *Detailed analysis of mechanical properties of SeBiLOYs I and II*, Transactions of the American Foundry Society, Vol. 182, 343-351, 1999.
27. Emieszek Z., Ciura L., Cwolek B.: *Structure and properties of copper ecological alloys designed for elements of fittings*, World of Metallurgy - ERZMETALL, Vol.63, Issue 6, 310-317, 2010.
28. Imai H., Kosaka Y., Kojima A., Li S., Kondoh K., Umeda J., Atsumi H.: *Development of Lead-Free Machinable Brass with Bismuth and Graphite Particles by Powder Metallurgy Process*, Materials Transactions, Vol. 51, No.05, 855-859, 2010.
29. Li S., Kondoh K., Imai H., Atsumi H.: *Fabrication and properties of lead-free machinable brass with Ti additive by powder metallurgy*, Powder Technology, Vol. 205, 242-249, 2011.
30. Sahoo M., Dion J. L., Kuyucak S., and Shehata M.: *A feasibility study of the production of free-machining brass without lead*, MTL 93-6 (TR-R), Metals Technology Laboratories, CANMET, Ottawa, Canada, Contract Report for ICA Project No. 471, 1993.
31. Rohatgi P. K., Ray S., Nath D. and Church N.: *Cast lead-free copper graphite composite alloys with improved machinability*, 96th AFS Casting Congress, Milwaukee, WI, 92-159, 3-7 May 1992.
32. Imai H., Kosaka Y., Kojima A., Li S., Kondoh K., Umeda J., Atsumi H.: *Characteristics and machinability of lead-free P/M Cu60-Zn40 brass alloys dispersed with graphite*, Powder Technology, Vol. 198, 417-421, 2010.
33. Kim J.K., Rohatgi P.K., Choi J.O. and Choi C.O.: *Wear Properties and Effect of Molds on Microstructure of Graphite Reinforced Copper Alloy Composites Made by Centrifugal Casting*, Metals And Materials International, Vol. 11, 333 - 340, 2005.
34. Nath D., Gupta A.K., Rohatgi P.K.: *Extrusion of lead-free cast copper alloy-graphite particle composite*, Journal of Materials Science Letters, Vol. 16, 1595-1596, 1997.
35. Hamatani D., Matsuda K., Kawabata T., Uetani Y., Ikeno S.: *HRTEM study of α -phase in Cu-Zn-Si Alloy*, Advanced Materials Research, Vol. 15-17, 667-671, 2007.

36. Sun Y.S., Lorimer G.W. and Ridley N.: *Microstructure of High-Tensile Strength Brasses Containing Silicon and Manganese*, Metallurgical Transactions A, Vol. 20A, 1199-1206, 1989.
37. Shafiei M., Roshanghias A., Abbaszadeh H. and Akbari G.H.: *An Investigation into the Effect of Alloying Elements on the Recrystallization Behavior of 70/30 Brass*, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 19, No. 4, 553-557, 2009.
38. Lei L., Biao M., Qiang L., Guojie H.: *Study on the Lead-Free Easy-Cutting Mg-Sb Brass*, Advanced Materials Research, Vol. 239-242, 1670-1673, 2011.
39. Zhu Q.L., Wu W.D., Liu K.Z., Chen G.C., Chen W.P.: *Study on microstructure and properties of brass containing Sb and Mg*, Science in China Series E: Technological Sciences, Vol. 52, No. 8, 2172-2174, 2009.
40. Xiao L.-R., Shu X.-P., Yi D.-Q., Zhang X.-M., Qin J.-L., Hu J.-R.: *Microstructure and properties of unleaded free-cutting brass containing stibium*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol.17, 1055-1059, 2007.
41. Li S., Imai H., Atsumi H., Kondoh K.: *Contribution of Ti addition to characteristics of extruded Cu40Zn brass alloy prepared by powder metallurgy*, Materials and Design, Vol. 32, 192-197, 2011.
42. Milovic R. and Wallbank J.: *The machining of low carbom free cutting steels with high speed steel tools*, in The Machinability of Engineering Materials, ASM Int., Materials Park. OH, 23-41, 1983.
43. http://www.wieland.de/commonmedia/content/media/en/prospekte_2/pressu/ndziehprodukte/ecobrass/SW1-deutsch-0706.pdf
44. ASTM B371/371M-15, B124/124M-14
45. <http://shreebhavaniextrusion.com/contact.html>
46. Miettinen J.: *Thermodynamic description of the Cu-Si-Zn system in the copper-rich corner*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 31, 422-427, 2007.
47. Wang J., Xu H., Shang S., Zhang L., Du Y., Zhang W., Liu S., Wang P., Liu Z.-K.: *Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu-Si-Zn system with the refined description for the Cu-Zn system*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. 35, 191-203, 2011.
48. Bochvar N., Dobatkina T. and Materials Science International Team MSIT®: *Cu-Si-Zn (Copper-Silicon-Zinc)*, Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Selected

- Soldering and Brazing Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Vol. 11C3: Non-Ferrous Metal Systems. Part 3, 393-408, 2007.
49. http://www.ecobrass.com/html_e/kakousei-e.html
50. Pugacheva N.B., Pankratov A.A., Frolova N.Yu. and Kotlyarov I.V.: *Structural and Phase Transformations in $\alpha + \beta$ brasses*, Russian Metallurgy (Metally) Vol. 2006, No. 3, 239-248, 2006.
51. Borggren U. and Selleby M.: *A thermodynamic Database for Special Brass*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 24, No. 2, 110-121, 2003.
52. Randle V.: *Recent Developments in Electron Backscatter Diffraction*, Advances in Imaging and Electron Physics, Vol. 151, 363-416, 2008.
53. Rohrer G.S.: *Measuring and Interpreting the Structure of Grain-Boundary Networks*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 94, No. 3, 633-646, 2011.
54. *Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams*, ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, Vol. 3, 780, 1992.
55. Herting G., Goidanich S., Wallinder I.O. and Leygraf C.: *Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure metals. A 2-year field study*, Vol. 144, 455-461, 2008.
56. *Copper and Copper Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASM International, 264-270, 2001.
57. Massalski T.B.: *The mode and morphology of massive transformations in Cu-Ga, Cu-Zn, Cu-Zn-Ga, and Cu-Ga-Ge alloys*, Acta Metalurgica, 6, 243-253, 1958.
58. Steen H., Backerud L. and Franzen T.: *A study of some α/β dezincification-resistant brasses*, Swedish Institute for Metals research, Stockholm, Internal Report IM-1281, 1978.
59. You S.J., Choi Y.S. and Kim J.G.: J. Kor. Inst. Met. Mater., vol. 40, 678-684, 2002.
60. Price W.B. and Bailey R.W.: Transactions AIME, vol. 147, 136-141, 1942.
61. Peters, D.: *New bismuth/selenium red brass alloys solve lead concerns*, Modern Casting, Vol. 87, 57 – 59, 1997.
62. Hofmann U., El-Magd E.: *Behaviour of Cu-Zn alloys in high speed shear tests and in chip formation processes*, Materials Science and Engineering A, Vol. 395, 129-140, 2005.

63. Ozgowicz W., Kalinowska-Ozgowicz E., Grzegorzczak B.: *The microstructure and mechanical properties of the alloy CuZn30 after recrystallization annealing*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol.40, Issue 1, 15-24, 2010.
64. Spielfeld J.: *Marforming and martempering of a Cu-Zn-Al shape memory alloy*, Materials Science and Engineering A273-275, 639-643, 1999.
65. Imai H., Li S., Atsumi H., Kosaka Y., Kojima A., Umeda J., Kondoh K.: *Mechanical Properties and Machinability of Extruded Cu-40%Zn Brass Alloys with Bismuth*, Transactions of JWRI, Vol. 38, No. 1, 2009.
66. Espiritu R. DV., Amorsolo A. V.: *DSC analysis of Cu-Zn-Sn shape memory alloy fabricated via electrodeposition route*, Journal Therm Anal Calorim, 2011.
67. Das K. and Bandyopadhyay T.K.: *Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) Kinetic Methods to Determine The Kinetic Parameters of a Precipitation in a 60/40*, Scripta materialia, Vol. 44, 2597-2603, 2001.
68. Rusu I., Sutiman D., Lisa G., Mareci D., Puica N.M.: *Correlation between thermal analysis results and corrosion behaviour of some metallic religious artefacts*, J Therm Anal Calorim, Vol. 104, 423-430, 2011.
69. Chen Y., Liu L., Wang Y.-H., Liu J.-H., Zhang R.-J.: *Microstructure evolution and thermal expansion of Cu-Zn alloy after high pressure heat treatment*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 21, 2205-2209, 2011.
70. Pops H.: *Martensite in Ternary Cu-Zn-Based Beta-Phase Alloys*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, 1532-1535, 1966.
71. Gillam E. and Wield D.V.: *Premartensitic Instability in beta-Cu-Zn-Si alloys*, Scripta Metallurgica, Vol. 10, 965-970, 1976.
72. Wield D.V. and Gillam E.: *Shape Memory Effect and Pseudoelasticity in Cu-Zn-Si*, Scripta Metallurgica, Vol. 6, 1157-1160, 1972.
73. Dutkiewicz J., Chandrasekaran M. and Cesari E.: *Stabilisation of Martensite in Cu-Zn-Si*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 29, 19-24, 1993.

74. El-Sherif R.M., Ismail K.M., Badawy W.A.: *Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions*, Electrochimica Acta 49, 5139–5150, 2004.
75. Badawy W.A., El-Egamy S.S., El-Azab A.S.: *The electrochemical behavior of leaded brass in neutral Cl⁻ and SO₄⁻ media*, Corrosion Science, Vol. 37, No 12, 1969-1979, 1995.
76. Mohammadnejad M., Ehteshamzadeh M., Soroushian S.: *Effect of annealing on microstructure and corrosion performance of ADB and ALB alloys*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, Vol. 11, No 2, 2014.
77. Rohatgi P.K., Nath D., Kim J.K., Agrawal A.N.: *Corrosion and dealloying of cast lead-free copper alloy-graphite composites*, Corrosion Science 42, 1553-1571, 2000.
78. Kear G., Barker B.D., Walsh F.C.: *Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review*, Corrosion Science 46, 109–135, 2004.
79. Gonzalez B., Murr L.E., Valerio O.L., Esquivel E.V., Lopez H.: *Microbands and microtwins associated with impact craters in copper and brass targets: the role of stacking fault energy*, Materials Characterization 49, 359– 366, 2003.
80. Paul H., Maurice C., Driver J.H.: *Microstructure and microtexture evolution during strain path changes of an initially stable Cu single crystal*, Acta Materialia 58, 2799–2813, 2010.
81. Franciosi P, Stout MG, O'Rourke J, Erskine B, Kocks UF. Acta Metall 1987;35:2115
82. Korbel A, Martin P. Acta Metall 1988;36:2575
83. Perkins J: *Substructure of Cu-Zn-Al Martensite*, Metallography Vol. 7, 345-356, 1974.
84. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1995.

85. Nan Z. et al.: Effect of additional element on machinability of silicon bronze, *Journal of the Japanese Research Inst. For copper based materials* 41, Vol.1, 81-86, 2002.
86. Jacobsson D., Dacker C.-A., Sundberg R., Rod O.: *A General Guide for Failure Analysis of Brass*, Swerea-Kimab, 2010.
87. Klassert A.: *Drinking water regulations in Europe - Challenges for manufacturing*, Copper Alliance, Bangkok 2016.
88. Nobel C., Klocke F., Lung D., Wolf S.: *Machinability Enhancement of Lead-Free Brass Alloys*, *Procedia CIRP* 14, 95-100, 2014.
89. *Tool-life testing with single-point turning tools*, ISO3685-1993.
90. Taha M.A., El-Mahallawy N. A., Hammouda R.M., Moussa T.M., Gheith M.H.: *Machinability characteristics of lead free-silicon brass alloys as correlated with microstructure and mechanical properties*, *Ain Shams Engineering Journal* 3, 383-392, 2012.
91. *Cost-effective manufacturing – machining brass, copper and its alloys*, Publication TN44. UK: Copper Development Association, 1992.
92. Toulfatzis A., Pantazopoulos G., Paipetis A.: *Fracture Behavior and Characterization of Lead-Free Brass Alloys for Machining Applications*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23(9), 3193-3206, 2014.
93. Schneider G.: *Cutting Tool Applications – Machinability of metals*, ASM International, 2002.
94. Oishi K.: *Development of human and environment friendly copper alloy 'Ecobrass' for machining, forging and casting*, *Japanese Brass and Copper Research Ass.* 39, 8-15, 2000.
95. Matsumoto T.: *Drilling of lead free brass alloy (Ecobrass)*, *Journal of the JRI Cu* 41, 76-80, 2002.
96. Kanaka T.: Effect of tool with restricted tool-chip control length on machinability of copper and copper alloys, *Journal of the JRI Cu* 48, 272-279, 2009.

97. Leyssens K., Adriaens A., Pantos E. and Degriigny C.: *Study of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilization processes of archaeological copper artefacts*, National Museum of Australia Canberra ACT, Proceedings of Metal, 2004.
98. G.D. Bengough, R. May, Journal of the Institute of Metals 32, 81–269, 1924.
99. Kim J.-G., Jung S.-B., Kwon O.-H.: Dealloying Behavior of Unleaded Brasses Containing Bismuth in Potable Water, Corrosion Vol. 57 (Issue 4), 291, 2001.
100. Dong A., Li B., Lu Y., Zhu G., Xing H., Shu D., Sun B., Wang J.: *Effect of Mg on the Microstructure and Corrosion Resistance of the Continuously Hot-Dip Galvanizing Zn-Mg Coating*, Materials 10, 980, 2017.
101. Santana J.J., Fernandez-Perez B.M., Morales J., Vasconcelos H.C., Souto R.M., Gonzalez S.: *Characterization of the Corrosion Products Formed on Zinc in Archipelagic Subtropical Environments*, Int. J. Electrochem. Sci. 7, 12730-12741, 2012.
102. Zheng L., Cao F., Liu W., Jia B., Zhang J.: *Corrosion behavior of pure zinc and its alloy under thin electrolyte layer*, Acta Metallurgica Sinca (Engl. Lett.), 23(6), 416, 2012.
103. Paul H, Driver JH, Jasienski Z.: *Shear banding and recrystallization nucleation in a Cu–2%Al alloy single crystal*, Acta Materialia 50, 815-830, 2002.
104. Viatkina E.M., Brekelmans W.A.M. and Geers M.G.D.: *The role of plastic slip anisotropy in the modelling of strain path change effects*, J. Mat. Proc. Tech. 209, 186, 2009.
105. Yapici GG, Beyerlein IJ, Karaman I, Tome CN.: *Tension–compression asymmetry in severely deformed pure copper*, Acta Materialia 55, 4603-4613, 2007.
106. El-Danaf E, Kalidindi SR, Doherty RD, Necker C.: *Deformation texture transition in brass: critical role of micro-scale shear bands*, Acta Materialia 48, 2665, 2000.

107. Driver JH, Jensen DJuul, Hansen N.: *Large strain deformation structures in aluminium crystals with rolling texture orientations*, Acta Metallurgica et Materialia 42, 3105, 1994.
108. Thuillier S, Rauch EF: *Development of microbands in mild steel during cross loading*, Acta Metallurgica et Materialia 42, 1973-1983, 1994.
109. Paul H, Driver JH, Maurice C, Piatkowski A.: *Recrystallization mechanisms of low stacking fault energy metals as characterized on model silver single crystals*, Acta Materialia 55, 833-847, 2007.
110. Wagner P, Engler O, Lucke K.: *Formation of Cu-type shear bands and their influence on deformation and texture of rolled f.c.c. {112} <111> single crystals*, Acta Metallurgica et Materialia 43, 3799-3812, 1995.
111. Canfield R.L., Jusko T.A.: *Lead Poisoning*, Encyclopedia of Infant and Early Childhood Development, 200-213, 2008.
112. *Copper and Copper Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASM International, 377, 2001.
113. Cardarelli F.: *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 1220, 2008.
114. *Copper and Copper Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASM International, 35-45, 2001.
115. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Specialty Handbook, Volume 13A, 2003.
116. Harwood J.J.: *Corrosion* 6, 249-259, 1950.