ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΧΑΛΚΩΜΕΝΩΝ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗ ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ (ΤΙG / GTAW)

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ-ΠΙΝΕΪΡΟ ΦΙΛΙΠΠΟΣ

Επιβλέπων:

Π. Τσακιρίδης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΧΑΛΚΩΜΕΝΩΝ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗ ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ (ΤΙG / GTAW)

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ-ΠΙΝΕΪΡΟ ΦΙΛΙΠΠΟΣ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

| Π. Τσακιρίδης, Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π | (Υπογραφή) |
|--|------------|
| Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. | (Υπογραφή) |
| Σ. Παπαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π. | (Υπογραφή) |

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα Εργαστήρια Συγκολλήσεων και Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.

Σκοπό της εργασίας αποτελεί η μελέτη και ο χαρακτηρισμός ετερογενών συγκολλήσεων μεταξύ κράματος τιτανίου Ti-6Al-4V και επιχαλκωμένου υπερκράματος νικελίου Inconel® X-750. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν συγκολλήσεις με διαφορετικές παραμέτρους, προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση του ρεύματος συγκόλλησης, αλλά και το πάχος επιχάλκωσης ως προς τη μικροδομή και κατά συνέπεια στις μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου συγκόλλησης. Απώτερο σκοπό της εργασίας αποτελεί η μελέτη της συμβολής του χαλκού στη μικροδομή του μετάλλου συγκόλλησης, μέσω κατακρήμνισης ενώσεων (Ni,Cu)Ti, λιγότερο ψαθυρών συγκόλλησης.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Π. Τσακιρίδη, Επίκ. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλειλόγων – Μεταλλουργών, για την εμπιστοσύνη και την ανάθεση του θέματος και τη γενικότερη εκπαίδευση που έλαβα καθόλη τη φοιτητική μου παρουσία στη σχολή.

Ευχαριστώ τον κ. Γ. Φούρλαρη και τον κ. Σ. Παπαευθυμίου για την τιμή που μου έκαναν με την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή καθώς και για το διδακτικό έργο που μου πρόσφεραν κατά τη διάρκεια της φοίτησης μου στη σχολή.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας Δ. Ιωαννίδου για την υπομονή, την προθυμία, την ευγένεια, την καθοδήγηση, το χρόνο και τη βοήθεια που μου παραχώρησε απλόχερα σε όλα τα στάδια διεξαγωγής της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τους υπόλοιπους υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας Ν. Μακρή, Α. Καλδέλλη καθώς και το Σ. Δεληγιάννη, μέλος Ε.ΔΙ.Π., για τις συμβουλές και την τεχνική βοήθεια που μου παρείχαν κατά την παρουσία μου στο εργαστήριο. Ευχαριστώ από καρδιάς τους συμφοιτητές μου Α. Μπερή, Β. Πορτινού, Γ. Μπεσή, Κ. Βουγά, Κ. Μπισμπιρούλα, Λ. Αργύρη, Μ. Μαυρουδή, Ν. Μοιραλιώτη και Π. Ρούσσο για τη συμπαράσταση, βοήθεια και ψυχολογική υποστήριξη.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου, τον αδερφό μου και την Ι. Σοφιανοπούλου. Τους είμαι ευγνώμων.

ΣΥΝΟΨΗ

Η ετερογενής συγκόλληση μεταξύ κραμάτων τιτανίου και επιγαλκωμένων υπερκραμάτων νικελίου στογεύει στη δημιουργία ελαφρών δομών με αυξημένη απόδοση, ικανών να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να μειώσουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, ιδίως στον τομέα της αεροναυπηγικής βιομηχανίας. Παρ' όλα αυτά, οι διαφορετικές φυσικές και μεταλλουργικές ιδιότητες των ανωτέρων κραμάτων, καθώς και η πρόκληση της κατακρήμνισης ενδομεταλλικών ενώσεων $Ti_x Ni_y$ στο μέταλλο συγκόλλησης (MΣ), συνήθως επιδεινώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των παραπάνω συγκολλήσεων. Η παρούσα εργασία αποτελεί μια προσπάθεια συγκόλλησης κράματος τιτανίου και επιγαλκωμένου υπερκράματος νικελίου, καθώς επίσης διερεύνησης της συμβολής του πάχους επιγάλκωσης στη μικροδομή του ΜΣ, μέσω κατακρήμνισης ενδομεταλλικών ενώσεων Ti-Ni-Cu, οι οποίες, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, είναι λιγότερο ψαθυρές από τις ενώσεις Τi-Ni. Στα πλαίσια της Πτυχιακής Εργασίας συγκολλήθηκαν μέσω Συγκόλλησης Ηλεκτρικού Τόξου με μη Καταναλισκόμενο Ηλεκτρόδιο Βολφραμίου και χρήση προστατευτικού Αερίου (Gas Tungsten Arc Welding, GTAW) φύλλα Ti-6Al-4V και Inconel® X-750, με διαφορετικά πάγη επιγάλκωσης και εφαρμογή διαφορετικών τιμών έντασης ρεύματος. Τα συγκολλημένα δοκίμια δεν παρουσίασαν ρωγμές, ενώ εντοπίστηκαν ενώσεις Ti-Ni, Ti-Cu και Ti-Ni-Cu, καθώς επίσης καρβίδια του τιτανίου (TiC). Βασικό σκοπό της εργασίας αποτελεί η μελέτη της μικροδομής του μετάλλου συγκόλλησης (MS), αλλά και της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης (ΘΕΖ) και ο συσγετισμός της με το πάγος επικάλυψης χαλκού και την εφαρμογή των διαφορετικών τιμών έντασης ρεύματος. Ο γαρακτηρισμός της μικροδομής έγινε μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), σε συνδυασμό με Φασματόμετρο Ακτίνων Χ Διεσπαρμένης Ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometer) για στοιχειακή ανάλυση, ενώ η ταυτοποίηση των φάσεων έγινε μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction). Επίσης, μέσω Μικροσκληρομέτρου μετρήθηκε η σκληρότητα Vickers των δοκιμίων.

ABSTRACT

Dissimilar welding between titanium alloys and copper-plated nickel super alloys aims to create lightweight structures with increased performance, capable of withstanding high temperatures and reducing the environmental footprint, particularly in the aerospace sector. However, the different physical and metallurgical properties of the upper alloys, as well as the precipitation of Ti_xNi_y intermetallic compounds in the weld metal (WM), usually deteriorate the mechanical properties of the aforementioned alloys, as Ti_xNi_y compounds are characterized by high brittleness. The present work is an attempt to Weld titanium alloy and copper-plated nickel super alloy, as well as to investigate the contribution of plating thickness to the microstructure of the BM (Base Metal), through precipitation of intermetallic Ti-Ni-Cu compounds, which, according to previous studies are less brittle than Ti-Ni compounds. Within the scope of the Diploma Thesis, Ti-6Al-4V and Inconel® X-750, sheets were welded with the Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) method, with different plating thickness and application of different current intensities. The weld specimens showed no cracks, and Ti-Ni, Ti-Cu and Ti-Ni-Cu compounds were detected, as well as titanium carbides (TiC). The main purpose of this work is to study the microstructure of the WM, as well as the Heat Affected Zone (HAZ) and its correlation with the copper coating thickness and the application of different current intensity values. The microstructural characterization of the weldment was conducted by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), while phase identification was performed by X-Ray Diffraction (XRD). Additionally, the mechanical properties of the tested specimens were investigated through microhardness Vickers measurements.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ραγδαίες εξελίξεις στους βιομηχανικούς χώρους απαιτούν τη συνεχή ανάπτυξη καινοτόμων υλικών για την υποστήριξη των όλο και περισσότερο αυξανόμενων και πολύπλοκων απαιτήσεων.

Οι μεταλλικές συγκολλήσεις που συνδυάζουν υλικά με διαφορετική μικροδομή και φυσικές ιδιότητες αποτελούν ένα προηγμένο θέμα της επιστημονικής έρευνας. Αυτή η ανάγκη έχει προκύψει κυρίως λόγω της ανάγκης της βιομηχανίας για δομές που είναι ελαφρές, αλλά παρέχουν υψηλή απόδοση και έχουν χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τη δημιουργία δομών και εξαρτημάτων που συνδυάζουν επιθυμητές ιδιότητες για κάθε εφαρμογή. Αυτή η τάση έχει παρατηρηθεί σε βιομηχανίες όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροναυπηγική και η παραγωγή εμφυτευμάτων, καθώς και σε άλλους τομείς της βιομηχανίας που συνοδεύονται με διάφορα επιστημονικά πεδία.

Παρόλα αυτά, η διαφορετικότητα στις μηχανικές, θερμικές, μεταλλουργικές και φυσικές ιδιότητες των υλικών συχνά καθιστούν δύσκολη τη διαδικασία της συγκόλλησης, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση.

Στον τομέα της αεροναυπηγικής βιομηχανίας, ο σχεδιασμός δομών μικρού βάρους που μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Τα κράματα τιτανίου είναι ενδιαφέροντα λόγω των υψηλών τους μηχανικών ιδιοτήτων, της αντοχής τους σε εφελκυσμό και της αντοχής τους σε διάβρωση, που τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε αεροναυπηγικές εφαρμογές, όπως οι αεριωθούμενοι κινητήρες.

Επίσης, υπάρχουν τα υπερκράματα νικελίου, τα οποία είναι βασισμένα στο νικέλιο με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και αντίσταση σε οξείδωση και ερπυσμό. Αυτά τα κράματα λειτουργούν σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, φτάνοντας έως τους 704.44 °C και χρησιμοποιούνται εκτενώς σε τουρμπίνες αεροσκαφών.

Για τη συγκόλληση των προαναφερθέντων κραμάτων, έχει εξεταστεί η χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων (interlayers) που είναι κατασκευασμένα από διάφορα υλικά. Αυτά τα ενδιάμεσα στρώματα είτε περιορίζουν τη διάχυση των υλικών (όπως το Nb),

είτε συμμετέχουν στη δημιουργία των κατακρημνιζόμενων ενώσεων, καθιστώντας τις λιγότερο εύθραυστες, όπως συμβαίνει με τη χρήση του χαλκού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| ΠΡΟΛΟΓΟΣi | V |
|---|--------|
| ΣΥΝΟΨΗ | /i |
| ABSTRACTv | ii |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗνi | ii |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ | V |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ xxi | ii |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 1 |
| Νικέλιο και τα κράματα του | 1 |
| Υπερκράματα | 2 |
| Υπερκράματα Σιδήρου-Νικελίου (Fe-Ni Based) | 5 |
| Υπερκράματα Κοβαλτίου (Co – based) | 6 |
| Υπερκράματα Νικελίου (Ni – based) | 6 |
| Μικροδομή Υπερκραμάτων Νικελίου | 6 |
| Φάση γ΄ – (Ni, Co)3(Ti, Al, Ta, Nb) | 7 |
| Φάση γ΄΄ - Ni3 (Nb,Ta) | 9 |
| Καρβίδια | 9 |
| Φάσεις TCP (Topologically Close Packed Phases)1 | 1 |
| Συγκολλήσεις υπερκραμάτων νικελίου1 | 2 |
| Ρωγμάτωση κατά την στερεοποίηση (Solidification Cracking)1 | 2 |
| Ρωγμάτωση λόγω διαφορισμού κατά την θέρμανση (Grain Boundar Liquation Cracking)1 | y 3 |
| Ρωγμάτωση λόγω γήρανσης υπό τάση (Srain – Age Cracking)1 | 4 |
| Inconel® X-750 | 5 |
| Τιτάνιο1 | 8 |
| Διαγράμματα φάσεων Τιτανίου2 | 1 |
| Κράματα Τιτανίου | .5 |

| Κράματα α | 25 |
|---|---------------------|
| Κράματα παρόμοια με τα κράματα α | 26 |
| Κράματα α-β | 26 |
| Κράματα β | 26 |
| Κράμα Τi-6Al-4V | 27 |
| Συγκολλησιμότητα | |
| Κράματα α-Τί και παρόμοια με α | |
| Κράματα α+β | 31 |
| Κράματα β-Τι | 32 |
| Μεταλλουργία Συγκόλλησης | |
| Θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (Post Weld Hea PWHT) | t Treatment - 34 |
| Τεχνολογία Επιφανειών | |
| Μεταλλικές Επικαλύψεις | |
| Μικροκρυσταλλική Δομή | |
| Ηλεκτραπόθεση – Ηλεκτρολυτική Επικάλυψη | |
| Βασικές Αρχές Ηλεκτραπόθεσης | |
| Επιχάλκωση – Copper Plating | 43 |
| Διαγράμματα Φάσεων | 44 |
| Διμερές διάγραμμα φάσεων Cu-Ti | 44 |
| Διμερές Διάγραμμα Φάσεων Ni-Ti | 46 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 49 |
| Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας | 49 |
| Περιγραφή του υλικού | 49 |
| Προετοιμασία Δειγμάτων | 51 |
| Κοπή δοκιμίων | 51 |
| Επιχάλκωση | |

| Εγκιβωτισμός | 54 |
|---|-------------------|
| Λείανση | 54 |
| Στίλβωση | 55 |
| Χημική προσβολή | 56 |
| Μέθοδοι Εξέτασης Μικροδομής | 57 |
| Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Mi SEM) | croscopy – |
| Περιθλασιμετρία Ακτινών X (X – Ray Diffraction, XRD) | 60 |
| Δοκιμές μικροσκληρότητας Vickers | 63 |
| ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 66 |
| Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) – Μικροανάλυση με EDS | 66 |
| Μικρογραφίες Δοκιμίου 1: Επιχάλκωση 3h, συγκόλληση 50Α | 66 |
| Μικρογραφίες Δοκιμίου 2: Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A | 75 |
| Μικρογραφίες Δοκιμίου 3: Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50A | 81 |
| Μικρογραφίες Δοκιμίου 4: Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60Α | |
| Περίθλαση ακτίνων (X-Ray Diffraction, XRD) | 104 |
| Δοκιμές μικροσκληρότητας Vickers | 105 |
| Δοκίμιο 1 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 50A) | 106 |
| Δοκίμιο 2 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A) | 107 |
| Δοκίμιο 3 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50A) | |
| Δοκίμιο 4 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60A) | 109 |
| Σύγκριση Δοκιμίων | |
| ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ | |
| Ερμηνεία αποτελεσμάτων | 112 |
| Δοκίμιο 1 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 50A) | 112 |
| Δοκίμιο 2 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A) | 114 |
| Δοκίμιο 3 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50Α) | |

| Δοκίμιο 4 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60A) | 116 |
|---|-----|
| Γενικές Παρατηρήσεις | |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 119 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

| Εικόνα 1.1: Περιοδικός πίνακας στοιχείων, όπου διακρίνονται τα στοιχεία τα οποία |
|--|
| συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στα υπερκράματα, καθώς και ο ρόλος που |
| διαδραματίζουν τα κυριότερα εξ' αυτών [1]5 |
| Εικόνα 1.2 : Πανόραμα της μικροδομής υπερκραμάτων νικελίου (μεγέθυνση περίπου |
| x10000) [15]7 |
| Εικόνα 1.3 : Επίδραση κραματικών προσθηκών στη μορφολογία και τη μικροδομή των υπερκραμάτων νικελίου [26]10 |
| Εικόνα 1.4 : Inconel X-750 έπειτα από ανόπτηση για 2 ώρες στους 1150oC, θέρμανση |
| σε αέρα και στη συνέχεια γήρανση στους 815οC για 24 ώρες. Παρατηρείται |
| λεπτοκρυσταλλική μικροδομή με ομοιόμορφη κατανομή κατακρημνισμάτων γ΄ και |
| ευμεγέθη, ασυνεγή καρβίδια M23C6 στα όρια των κόκκων. Προσβολή με glycergia, |
| μεγέθυνση 15000x [26][69]15 |
| Εικόνα 1.5 : Κατανομή μετάλλων σύμφωνα με την πυκνότητα τους [65]18 |
| Εικόνα 1.6: Επίδραση των α-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία αλλοτροπικού |
| μετασχηματισμού [59]21 |
| Εικόνα 1.7: Επίδραση των ουδέτερων στοιχείων στη Αεριμοκρασία αλλοτροπικού |
| |
| |
| Εικόνα 1.8: Επίδραση των ισόμορφων β-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία |
| αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59]23 |
| Εικόνα 1.9: Επίδραση των ευτηκτικών β-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία |
| αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59]23 |
| Εικόνα 1.10: Μικροδομή κράματος Τi-6Al-4V. (a) Λαμελλική, (b) μαρτενσιτική, (c) |
| διφασική μικροδομή με κόκκους άλφα (λευκό) και μετασχηματισμένη μικροδομή σε |
| προγενέστερους β κόκκους, και (d) ισαξονικοί κόκκοι άλφα (λευκό) και |
| περικρυσταλλική β στο όριο των κόκκων άλφα [41] |

| Εικόνα 1.11: (a) Μικροδομή ΖΤ συγκολλημένου κράματος Τi-6Al-4V με συγκόλληση TIG[52], μικροδομή Ti-6Al-4V έπειτα από απόψυξη με ρυθμό. (b) 410 °C/s. (c) 275°C/s: παρατηρείται ο βαθμιαίος σχηματισμός α φάσης [52]31 |
|--|
| Εικόνα 1.12: Αναπαράσταση πίνακα προτεινόμενων συνθηκών συγκόλλησης GTAW τιτανίου [69][6]32 |
| Εικόνα 1.13: Αριστερά: μικροδομή μετάλλου συγκόλλησης όπου απεικονίζεται α φάση και μικρή ποσότητα διεσπαρμένης β φάσης, x250. Δεξιά: μικροδομή μετάλλου συγκόλλησης, κράματος Ti-6Al-4V, όπου υπάρχει παρουσία βελονοειδούς α και β φάσης σε δομή Widmanstäten πρωτογενών κόκκων β φάσης, x250 [6] |
| Εικόνα 1.14: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού |
| Εικόνα 1.15: Ηλεκτροχημική διάταξη επιχάλκωσης [19] |
| Εικόνα 1.16: Διμερές Διάγραμμα Φάσεων Τi-Cu43 |
| Εικόνα 1.17: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ni-Ti |
| Εικόνα 2.1: Δισκοτόμος τύπου Struers Discotom |
| Εικόνα 2.2: Αριστερά : Λειαντικό χειροκίνητο μηχάνημα Struers LaboPol-5. Δεξιά: Λειαντικό χαρτί καρβιδίου του πυριτίου, 800 grid |
| Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση διάταξης του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης |
| Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση των ατομικών ενεργειακών επιπέδων και της εκπομπής χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ |
| Εικόνα 2.5: Γεωμετρική συνθήκη για περίθλαση από επίπεδα πλέγματος [52]59 |
| Εικόνα 2.6: Απεικόνιση της διαδικασίας σκληρομέτρησης με τη μέθοδο Vickers60 |
| Εικόνα 2.7: Μικροσκληρόμετρο Vickers HV-1000Ζ που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων61 |
| Εικόνα 3.1: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ΖΤ του δοκιμίου 1. Παρουσιάζεται η γενικευμένη εικόνα του μετάλλου συγκόλλησης. Διακρίνονται εκ πρώτης όψεως τα όρια της ΘΕΖ, η ΖΤ, κατακρημνίσματα (σκουρόχρωμες 'κηλίδες') και ποικιλομορφία |
| φάσεων63 |

Εικόνα 3.2: Εικόνα 3.2: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT από τη μεριά του Ti-6Al-4V του δοκιμίου 1. Διακρίνεται στερεοποίηση φάσης κυρίως αποτελούμενης από Ni και Tι (NiTi), στη δομή της οποίας υπάρχ ουν και άτομα Cu, βάσει της στοιχειακής ανάλυσης. Επίσης, διακρίνονται νησίδες ευτηκτικής μικροδομής, αποτελούμενης από σκουρόχρωμα και ανοιχτόχρωμα στρώματα, πλουσιότερα σε Ti και Ni-Cu, αντίστοιχα.

Εικόνα 3.4: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT από τη μεριά του Inconel® X-750 του δοκιμίου 1. Παρατηρείται παρόμοια άποψη (επιβεβαιώνεται και από την στοιχειακή ανάλυση) με την προηγούμενη εικόνα από μεριάς φάσεων, με εμφανή διαφοροποίηση στη μορφολογία. Διακρίνονται: α) δενδριτική κυψελοειδής μορφολογία της ZT, β)επιμηκυμένα πλακίδια κυψελοειδούς μορφολογίας. Το μέταλλο συγκόλλησης φαίνεται να αποτελείται κυρίως από άτομα Ni, κάποια από τα οποία φαίνεται να έχουν αντικατασταθεί από άτομα Cu στην κρυσταλλογραφική του δομή (στερεό διάλυμα Ni-Cu), καθώς επίσης από Ti σε αρκετά μικρότερη περιεκτικότητα.

Εικόνα 3.11: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ΖΤ του δοκιμίου 2. Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας. Παρατηρούνται δύο φάσεις, εκ των οποίων η μία αναπτύσσεται

Εικόνα 3.13: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ΖΤ του δοκιμίου 2. Διακρίνονται, σχηματισμοί στερεού διαλύματος NiCu. Ξεχωρίζουν οι στρογγυλοί σχηματισμοί. ...79

Εικόνα 3.18: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Παρατηρείται

Εικόνα 3.26: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ΖΤ του δοκιμίου 4. Παρατηρείται μικροδομή με παρουσία φάσεων σφαιρικού σχήματος σε εναλλαγή με επιμηκυμένα πλακίδια. Η στοιχειακή ανάλυση παραπέμπει σε φάσεις NiTi. Σύμφωνα με την ανάλυση EDS φαίνεται πως πρόκειται για φάσεις NiCuTi και NiTi......91

Εικόνα 3.30: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Παρατηρείται δενδριτική κυψελλοειδής ανάπτυξη από πάνω προς τα κάτω έως ότου μετατρέπεται σε επίπεδη στην κεντρική περιοχή της μικρογραφίας για να καταλήξει σε επιμηκυμένη πλακοειδή στο κάτω μέρος της μικρογραφίας......95

Εικόνα 3.38: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), εικόνα πλησίον της ΘΕΖ στο Ti-6Al-4V του δοκιμίου 4.

| Εικόνα 3.41: Ανάλυση περίθλασης ακτινών Χ για τα συγκολλημένα δοκίμια στα 60Α |
|---|
| (Δοκίμια 2,4). Διακρίνονται φάσεις Cu-Ni-Ti καθώς επίσης Ni3Nb, Ni3(Ti,Al), |
| (Ti,Nb)C, και Ni-Ti: NiTi,Ni2Ti107 |
| Εικόνα 3.42: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του |
| μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 1. Φαίνεται η γραμμή τάσης με διακεκκομένη |
| γραμμή108 |
| Εικόνα 3.43: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 2. Φαίνεται η γραμμή τάσης με διακεκομμένη γραμμή. |
| Εικόνα 3.44: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του |
| μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 3. Φαίνεται η γραμμή τάσης με διακεκομμένη |
| γραμμή110 |
| Εικόνα 3.45: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του |
| μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 3. Φαίνεται η γραμμή τάσης με διακεκομμένη |
| γραμμή111 |
| Εικόνα 3.46: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας κατά Vickers κάθετα της |
| τομής των δοκιμίων συγκόλλησης διαφορετικών112 |
| Εικόνα 4.1: Μορφολογίες στερεοποίησης σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή βαθμίδα |
| (Temperature Gradient, G) και την ταχύτητα στερεοποίησης (R ή vs). [69]115 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες Νικελίου1 |
|---|
| Πίνακας 1.2: Συνηθέστερα κράματα Νικελίου2 |
| Πίνακας 1.3 : Ονομαστική χημική σύσταση Inconel® X-750 [50]16 |
| Πίνακας 1.4 : Inconel® X-750 physical properties [50]16 |
| Πίνακας 1.5: Φυσικές ιδιότητες Τιτανίου18 |
| Πίνακας 1.6: Σύγκριση Τιτανίου με Σίδηρο, Νικέλιο & Αλουμίνιο |
| Πίνακας 1.7: Επίδραση ορισμένων κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται στο |
| τιτάνιο [10][69]24 |
| Πίνακας 1.8: Φυσικές ιδιότητες κράματος Τi-6Al-4V26 |
| Πίνακας 1.9: Τυπική χημική σύσταση κράματος Τi-6Al-4V27 |
| Πίνακας 1.10: Μηχανικές Ιδιότητες κράματος Τi-6Al-4V [44]28 |
| Πίνακας 1.11: Ανόπτηση και αποτατική ανόπτηση για κράματα τιτανίου [6]34 |
| Πίνακας 1.12: Πρότυπα Δυναμικά Ηλεκτροδίων-Ηλεκτροχημική Σειρά [74]40 |
| Πίνακας 1.13: Υπάρχουσες φάσεις από το διμερές διάγραμμα Ti-Cu και οι περιεκτικότητες τους σε Cu κ.β. [56]44 |
| Πίνακας 1.14: Υπάρχουσες φάσεις από το διμερές διάγραμμα Ti-Ni και οι περιεκτικότητες τους σε Ni κ.β. [7][69]45 |
| Πίνακας 2.1: Τυπική χημική σύσταση (% κ.β.) των κραμάτων Ti-6Al-4V και Inconel® |
| X-750 |
| Πίνακας 2.2: Φυσικά Χαρακτηριστικά κράματος Inconel® X-750 που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο μετά από κοπή48 |
| Πίνακας 2.3: Κατάσταση δοκιμίων πριν και μετά την επιχάλκωση |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Νικέλιο και τα κράματα του

Το νικέλιο (Ni) είναι ο αριθμός 28 στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων και μαζί με το σίδηρο και το κοβάλτιο συνιστούν την ομάδα μετάπτωσης της τέταρτης σειράς του περιοδικού πίνακα. Το ατομικό βάρος του νικελίου είναι 58.6934amu, δομημένο από ένα μίγμα πέντε σταθερών ισοτόπων. Κρυσταλλώνεται, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών μέχρι το σημείο τήξης, στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (fcc). Η σταθερά πλέγματος της μορφής fcc είναι 0.35167 nm στους 20 °C [17].

Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες Νικελίου

| NI | | |
|--|------------------------|--|
| Πυκνότητα (25 °C) | 8.902g/cm ³ | |
| Σημείο Τήξης | 1453 °C | |
| Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής (0-100 ⁰ C) | 13.3μm/m·K | |
| Ειδική θερμότητα | 0.471 kJ/kg ·K | |
| Θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης | 370 °C | |
| Θερμική αγωγιμότητα (100°C) | 82,9 W/m·K | |

Τα κράματα του Νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ειδικών τους χρήσεων. Καθένα από αυτά βρίσκει ευρεία εφαρμογή λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζει. Πολλά απ' αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακος και θείου. Το όνομα των περισσότερων προέρχεται από τα στοιχεία που τα συγκροτούν. Μερικά από τα σημαντικότερα κράματα του Νικελίου παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 1.2.

| Крамата | Ιδιοτητές |
|----------------------|---|
| Χρωμονικέλιο (Ni+Cr) | |
| Inconel (Ni+Fe+Cr) | Ανθεκτικό στη θερμότητα και διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας. |
| Permalloy (Ni+Fe) | |
| Nichrome (Ni+Fe+Cr) | Διάφορο του Inconel. Χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων. |
| Hastelloy (Ni+Fe+Mo) | Ανθεκτικό στα οξέα. |
| Hipernik (Ni+Fe) | Διάφορο του Permalloy. |
| Constantan (Ni+Cu) | Εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες. |

Πίνακας 1.2: Συνηθέστερα κράματα Νικελίου

Υπερκράματα

Ένα υπερκράμα ή κράμα υψηλής απόδοσης, είναι ένα κράμα με δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλό κλάσμα του σημείου τήξης του. Τα υπερκράματα διακρίνονται κυρίως για την εξαιρετική μηχανική αντοχή, την αντοχή στη θερμική παραμόρφωση του ερπυσμού, τη σταθερότητα της επιφάνειας και την αντοχή τους στη διάβρωση ή την οξείδωση.

Η κρυσταλλική δομή είναι συνήθως ωστενιτική με επίκεντρο την όψη του κυβικού (FCC). Παραδείγματα τέτοιων κραμάτων είναι τα Hastelloy, Inconel, Waspaloy, Rene, Incoloy, MP98T, TMS κράματα και CMSX μονοκρυσταλλικά κράματα.

Η ανάπτυξη υπερκραμάτων βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό τόσο στις χημικές καινοτομίες όσο και στις καινοτομίες της διαδικασίας. Τα υπερκράματα οφείλουν τη διατήρηση των ιδιοτήτων τους σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω της ενίσχυσης του στερεού διαλύματος και της ενίσχυσης της κατακρήμνισης από κατακρημνίσματα δευτερογενών φάσεων, όπως γ΄ και καρβίδια. Η αντίσταση στην οξείδωση ή στη διάβρωση παρέχεται από στοιχεία όπως το αλουμίνιο και το χρώμιο. Τα υπερκράματα

συχνά χυτεύονται ως ένας κρύσταλλος λόγω του ότι ενώ τα όρια των κόκκων μπορεί να παρέχουν αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνουν την αντίσταση στο ερπυσμό.

Η κύρια εφαρμογή για τέτοια κράματα είναι στους κινητήρες αεροδιαστημικών και θαλάσσιων στροβίλων.

Τα υπερκράματα είναι τα υλικά που έχουν καταστήσει δυνατή την τεχνολογία μηχανικής σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Επειδή αυτά τα κράματα προορίζονται για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας (δηλ. διατηρούν το σχήμα τους σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης τους) η αντοχή τους σε ερπυσμό και στην οξείδωση έχουν πρωταρχική σημασία. Τα υπερκράματα με βάση το νικέλιο (Ni) έχουν αναδειχθεί ως το υλικό επιλογής για αυτές τις εφαρμογές λόγω των μοναδικών τους κατακρημνισμάτων γ΄.

Τα υπερκράματα κατηγοριοποιούνται σε τρεις ομάδες ανάλογα το κύριο κραματικό στοιχείο. Τα υπερκράματα με βάση το νικέλιο (Ni – based), τα υπερκράματα με βάση τον σίδηρο (Fe – based) και αυτά με βάση το κοβάλτιο (Co – based) συντελούν τις τρεις αυτές κατηγορίες αντίστοιχα. Επιπλέον, τα υπερκράματα νικελίου – σιδήρου αποτελούν μια μεγάλη υποκατηγορία, καθώς παρουσιάζουν παρόμοια μεταλλουργικά χαρακτηριστικά με τα υπερκράματα με βάση το νικέλιο αλλά περιέχουν σχετικά υψηλά ποσοστά σιδήρου [12][33][9].

Η ικανότητα τους να διατηρούν πολύ καλές μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στους τρεις ακόλουθους μηχανισμούς:

- Σκλήρωση της μεταλλικής μήτρας λόγω σχηματισμού στερεού διαλύματος αντικατάστασης με τη προσθήκη στοιχείων όπως Cr, Mo, W για υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή και Ta, Zr, Nb, B για χαμηλή ποσοστιαία συμμετοχή.
- Σκλήρωση με σχηματισμό καρβιδίων τα οποία είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο εσωτερικό και στα όρια των κόκκων του νικελίου. Συνήθως απαντώνται TiC, BC, ZrC, TaC, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Mo₆C και W₆C. Τα παραπάνω καρβίδια σχηματίζουν ένα δίκτυο, το οποίο παρεμποδίζει την κίνηση των διαταραχών και την ολίσθηση των ορίων των κόκκων, συμβάλλοντας θετικά στην αντοχή σε ερπυσμό.

Σκλήρωση με κατακρήμνιση λεπτομερών και ομοιόμορφα διεσπαρμένων ενδομεταλλικών ενώσεων, έπειτα από θερμική κατεργασία γήρανσης. Τα υπερκράματα Ni τα οποία περιέχουν Al και Ti, σχηματίζουν ενδομεταλλικές φάσεις γ΄ - Ni3(Ti, Al). Πρόκειται για κατακρημνίσματα που κρυσταλλώνονται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και εμφανίζουν κρυσταλλική συνάφεια με τη μήτρα. Έτσι, αυξάνεται η μηχανική αντοχή και η αντοχή σε έντονα διαβρωτικά και οξειδωτικά περιβάλλοντα. Επιπλέον, η φάση γ΄ μπορεί να μετασχηματιστεί σε άλλες φάσεις εάν συμβεί υπερκορεσμός με τιτάνιο, νιόβιο ή ταντάλιο, όπως η φάση η (Ni3Ti) εξαγωνικής δομής και η φάση δ (Ni3Nb) ορθορομβικής δομής. Εκτός από την γ΄, και η γ΄΄ φάση είναι συνεκτική με την μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας του κράματος. Τέλος, η φάση δ μειώνει την αντοχή του κράματος, καθώς είναι χονδομερής και επιμήκης [12][33][72].

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.1) διακρίνονται τα κραματικά στοιχεία τα οποία συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στα υπερκράματα.



Εικόνα 1.1: Περιοδικός πίνακας στοιχείων, όπου διακρίνονται τα στοιχεία τα οποία συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στα υπερκράματα, καθώς και ο ρόλος που διαδραματίζουν τα κυριότερα εξ' αυτών [1].

Υπερκράματα Σιδήρου-Νικελίου (Fe-Ni Based)

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κραμάτων εντός αυτής της συγκεκριμένης κατηγορίας, που περιέχουν τουλάχιστον 10% Fe, αλλά γενικά τα ποσοστά κυμαίνονται μεταξύ 18% και 55%. Επιπλέον, περιέχουν τουλάχιστον 25% Ni και 10 έως 25% Cr. Ως αποτέλεσμα, τα κράματα της συγκεκριμένης κατηγορίας παρουσιάζουν αντοχή στη διάβρωση, χάρη στην παθητικοποίηση με Cr₂O₃. Επιπλέον, μπορούν να περιέχουν έως 2% Mo, έως 4% Ti, έως 6% Nb και έως 1% Al. Έτσι, η σκλήρυνση πραγματοποιείται μέσω της κατακρήμνισης των φάσεων γ' Ni₃(Ti, Al), γ'' (Ni₃Nb) και η (Ni₃Ti). Τέλος, σε ορισμένα κράματα, η σκλήρυνση επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης καρβιδίων και στερεών διαλυμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα υπερκράματα νικελίου ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία υλικών, αφού παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε συνθήκες στατικής φόρτισης, ερπυσμού και κόπωσης, αλλά και υψηλές αντοχές σε διαβρωτικές

και οξειδωτικές συνθήκες σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών (άνω των 800°C. [33][46]

Υπερκράματα Κοβαλτίου (Co – based)

Χαρακτηρίζονται από εδροκεντρωμένη κυβική δομή με κύρια στοιχεία προσθήκης Cr (20-30%), W (5-15%) και Ni(έως 22%) [11]. Στα υπερκράματα κοβαλτίου η σκλήρωση επέρχεται μέσω στερεού διαλύματος αντικατάστασης και με σχηματισμό καρβιδίων. Τα καρβίδια κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων και εμποδίζουν την ολίσθησή τους. Σε σχέση με τα υπερκράματα νικελίου και νικελίου – σιδήρου, τα υπερκράματα κοβαλτίου δεν περιέχουν ενδομεταλλικές ενώσεις όπως γ΄ και γ΄΄. Τέλος, τα καρβίδια που σχηματίζονται είναι τα ίδια όπως και στα υπόλοιπα υπερκράματα [9].

Υπερκράματα Νικελίου (Ni – based)

Τα υπερκράματα με βάση το νικέλιο αποτελούνται από τις ακόλουθες τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο σκλήρωσής τους:

- Σκλήρωση με στερεό διάλυμα
- Σκλήρωση με κατακρήμνιση
- Σκλήρωση με διασπορά οξειδίων (Oxide Dispersion Strengthened ODS)

Τα κράματα που σκληραίνουν με στερεό διάλυμα, περιέχουν μικρές ή μηδενικές ποσότητες αλουμινίου, τιτανίου ή νιοβίου. Αντίστοιχα, τα κράματα σκλήρωσης με κατακρήμνιση περιέχουν υψηλά ποσοστά αλουμινίου και τιτανίου και σημαντικά ποσοστά νιοβίου. Τέλος, τα κράματα σκλήρωσης με διασπορά οξειδίων περιέχουν χαμηλά ποσοστά οξειδίων (0.5 έως 1% Y₂O₃) και παράγονται με μεθόδους κονιομεταλλουργίας [9].

Μικροδομή Υπερκραμάτων Νικελίου

Τα υπερκράματα νικελίου εμφανίζουν πολύπλοκη μικροδομή, καθώς αποτελούνται από μητρική φάση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής (FCC) η οποία περιέχει σημαντικό αριθμό ενδομεταλλικών ενώσεων και φάσεων οι οποίες είναι διεσπαρμένες κατάλληλα ώστε να προσδώσουν στο υλικό τις επιθυμητές ιδιότητες [33][46]. Παρακάτω θα γίνει

αναφορά στον ρόλο των κύριων συμμετεχουσών φάσεων και ενδομεταλλικών ενώσεων οι οποίες καθορίζουν τις ιδιότητες των υπερκραμάτων νικελίου.



Εικόνα 1.2 : Πανόραμα της μικροδομής υπερκραμάτων νικελίου (μεγέθυνση περίπου x10000)

[15]

Φάση γ' – (Ni, Co)3(Ti, Al, Ta, Nb)

Η μητρική φάση των υπερκραμάτων νικελίου αποτελείται από μία συνεχή ωστενιτική δομή η οποία έχει την δυνατότητα να διατηρεί τις πολύ καλές μηχανικές της ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με τις χωροκεντρωμένες κυβικές δομές (BCC). Είναι αξιοσημείωτη η ικανότητα μερικών υπερκραμάτων νικελίου να λειτουργούν αποτελεσματικά σε θερμοκρασίες της τάξης του 0.9Tm (θερμοκρασία τήξης) και για χρονική διάρκεια μέχρι 100.000 ώρες. Η γ φάση αποτελείται κυρίως από σίδηρο, χρώμιο, κοβάλτιο, τιτάνιο, αλουμίνιο, μολυβδαίνιο και βολφράμιο τα οποία σχηματίζουν στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Επιπλέον, ένα μέρος της αντοχής της μητρική φάσης ενδέχεται να προέρχεται από την μείωση της ενέργειας των σφαλμάτων στοίβαξης εξαιτίας των κραματικών προσθηκών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την

δυσκολία της κίνησης των διαταραχών και την αύξηση της αντοχής του κράματος [12] [33].

Η τυπική της σύσταση είναι $Ni_3(Al, Ti)$, αλλά υπάρχει δυνατότητα αντικατάστασης του Νί από μικρά ποσοστά Cr, Co, Mo και αντικατάσταση των Al και Ti από Ta και Nb. Έτσι, προκύπτει η φάση με στοιχειομετρική αναλογία (Ni, Co)₃(Ti, Al, Ta, Nb) που εκφράζει πλήθος ομάδων ισόμορφων ενώσεων [12][33][70]. Τα υπερκράματα νικελίου τελευταίας γενιάς περιέγουν την γ΄ φάση σε κλάσμα όγκου μέγρι 75%. Η μορφολογία της είναι συνήθως κυβική με μήκος ακμών 300 - 500nm και συνεκτική με την ωστενιτική μήτρα. Η πυκνή και λεπτομερής διασπορά των κατακρημνισμάτων παρεμποδίζει την κίνηση των διαταραχών, με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες [20]. Η μορφολογία της γ' εξαρτάται από τον βαθμό αναντιστοιγίας της με το μητρικό υλικό. Έτσι, για τιμές αναντιστοιγίας 0 -0,2% η μορφολογία είναι σφαιρική, για 0,5% - 1% κυβοειδής και για τιμές πάνω από 1,25% πλακοειδής. Για τις μικρές τιμές αναντιστοιχίας η επιφανειακή ενέργεια είναι η ελάγιστη δυνατή, ενώ όσο η αναντιστοιγία αυξάνεται και το πλέγμα παραμορφώνεται, η μορφολογία γίνεται κυβοειδής ώστε να ελαγιστοποιηθεί και πάλι η ενέργεια. Τέλος, αναφέρεται πως οι επιφάνειες γ/γ΄ με υψηλές τιμές αναντιστοιχίας, λειτουργούν ως φράγμα παρεμπόδισης της κίνησης των διαταραχών, με συνέπεια την αύξηση της αντοχής σε ερπυσμό [12][53][3].

Εάν συμβεί υπερκορεσμός σε Ti, η φάση γ΄ μπορεί να μετασχηματιστεί στην φάση η με εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (HCP) και σύσταση Ni₃Ti. Η φάση η δεν μπορεί να διαλυτοποιήσει άλλα στοιχεία και αναπτύσσεται ταχέως, παρόλο που ο ρυθμός κατακρήμνισής της είναι μικρός. Επιπρόσθετα, η φάση η εμφανίζεται με δύο μορφές. Στην πρώτη περίπτωση κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων του υλικού με κυτταροειδή μορφολογία και αποτελείται από εναλλασσόμενα πλακίδια γ και η. Στην δεύτερη περίπτωση αναπτύσσεται διακρυσταλλικά και παρουσιάζει δισκοειδή μορφολογία σε διάταξη Widmastatten. Η κυτταροειδής μορφολογία επηρεάζει αρνητικά την αντοχή στην θραύση και την ολκιμότητα (creep ductility), ενώ η Widmastätten μειώνει μόνο την αντοχή [9].

Φάση γ΄΄ - Ni3 (Nb,Ta)

Η φάση γ΄΄ κατακρημνίζεται σε κράματα με τουλάχιστον 4%Nb, στα σημεία συσσώρευσης σφαλμάτων ή περικρυσταλλικά. Πρόκειται για φάση χωροκεντρωμένης τετραγωνικής δομής (BCT) με δισκοειδή μορφολογία. Χάρη στην συνεκτικότητά της με την ωστενιτική μήτρα, αυξάνει την σκληρότητα του κράματος. Επειδή η γ΄΄ φάση είναι μετασταθής, μετασχηματίζεται σε φάση δ Ni₃Nb ορθορομβικής δομής για εκθέσεις σε θερμοκρασίες άνω των 650 °C. Η φάση δ παρουσιάζει χονδρομερή και επιμήκη δομή με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής του κράματος [33][71]. Πρόσφατα όμως ανακαλύφθηκε πως η φάση δ παρεμποδίζει την ολίσθηση των ορίων των κόκκων και ελέγχει το μέγεθος τους, αν και δεν αναφέρθηκε η διαδικασία σχηματισμού της [62].

Καρβίδια

Οι συνηθέστεροι τύποι καρβιδίων στα υπερκράματα νικελίου είναι οι MC, $M_{23}C_6$ και M_6C . Το MC συνήθως παρουσιάζει κυβοειδή και χονδρομερή μορφολογία, το $M_{23}C_6$ εμφανίζεται με ακανόνιστο σχήμα, αν και έχουν παρατηρηθεί πλακοειδείς δομές, ενώ το M_6C έχει ακανόνιστο σχήμα ή δομή μορφολογίας Widmanstätten [12][9][62].

Τα καρβίδια κατακρημνίζονται στο εσωτερικό των κόκκων ή/και σχηματίζουν ασυνεχείς αλυσίδες στα όρια τους με αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής του κράματος σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς παρεμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών στην πρώτη περίπτωση, ενώ δεν επιτρέπουν την ολίσθηση των ορίων στην δεύτερη. Στην περίπτωση όμως που επέλθει σχηματισμός συνεχών αλυσίδων στα όρια των κόκκων, υπάρχει ο κίνδυνος δημιουργίας περικρυσταλλικής αστοχίας, εξαιτίας της αποκραμάτωσης της μήτρας από στοιχεία τα οποία προστατεύουν από την διάβρωση. Για παράδειγμα, η δέσμευση του χρωμίου από τον άνθρακα μπορεί να προκαλέσει απογύμνωση της περιοχής, με αποτέλεσμα την δημιουργία γαλβανικών κελιών [12][71]. Τα καρβίδια MC, δομής FCC, σχηματίζονται συνήθως κατά την διάρκεια της στερεοποίησης και κατακρημνίζονται ετερογενώς είτε περικρυσταλλικά είτε διακρυσταλλικά. Τα καρβίδια του συγκεκριμένου τύπου περιέχουν υψηλά ποσοστά άνθρακα ο οποίος σχηματίζει ενώσεις με δραστικά ή πυρίμαχα μέταλλα, όπως TiC ή ΤαC. Η προτιμητέα σειρά σχηματισμού αυτών των καρβιδίων στα υπερκράματα είναι

HfC, TaC, NbC και TiC, με μειούμενη σταθερότητα. Επιπλέον, τα στοιχεία μπορούν να αντικαθιστούν το ένα το άλλο όπως στην περίπτωση του (Ti, Nb)C. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα Mo, W σχηματίζοντας καρβίδια όπως (Ti, Mo)C [12][9][64]. Όσον αφορά τα καρβίδια τύπου M₂₃C₆, εμφανίζονται σε κράματα με υψηλά ποσοστά σε χρώμιο. Σχηματίζονται κατά την θερμική κατεργασία ή στις λειτουργικές συνθήκες σε θερμοκρασίες 760 – 980 °C. Προέρχονται από τα καρβίδια ΜC και από την περίσσεια άνθρακα στο μητρικό υλικό. Συνήθως, σχηματίζονται στα όρια των κόκκων, στα όρια των διδυμιών σε μορφολογία "zipper" και στα σφάλματα στοίβαξης. Παρακάτω δίνεται η κυρίαρχη αντίδραση δημιουργίας των καρβιδίων M₂₃C₆:

$$MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$$

Τέλος, τα καρβίδια τύπου M_6C σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 815°C και 980°C. Είναι παρόμοια με τα καρβίδια τύπου $M_{23}C_6$ αλλά σχηματίζονται όταν το κράμα περιέχει υψηλά ποσοστά Mo και/ή W (άνω των 6-8%at). Τυπικές μορφές των καρβιδίων είναι (Ni, Co)₃Mo₃C και (Ni,Co)₂W₄₆ [12][62][13].



Εικόνα 1.3 : Επίδραση κραματικών προσθηκών στη μορφολογία και τη μικροδομή των υπερκραμάτων νικελίου [26]

Φάσεις TCP (Topologically Close Packed Phases)

Οι φάσεις TCP αποτελούνται από ομάδες ατόμων σε υψηλής πλήρωσης στρώματα οι οποίες είναι παράλληλες στο επίπεδο {111} της ωστενιτικής μήτρας. Δημιουργούνται σε κράματα των οποίων η γημική σύσταση δεν έγει ελεγγθεί προσεκτικά, κατά την διάρκεια θερμικών κατεργασιών ή της λειτουργίας του εξαρτήματος. Αποτελούν συνήθως επιβλαβείς φάσεις, οι οποίες κατακρημνίζονται στις διεπιφάνειες επαφής με καρβίδια στα όρια των κόκκων και έχουν επιμήκη πλακοειδή ή βελονοειδή μορφολογία. Τα υπερκράματα νικελίου είναι επιρρεπή στον σχηματισμό σ, μ και Laves φάσεων. Κράματα με υψηλά ποσοστά σε Ta, Nb, Cr, W και Mo είναι πιο επιδεκτικά στον σχηματισμός TCP φάσεων [12][9]. Γενικά, οι φάσεις σ και μ εμφανίζονται όταν συμβούν αλλαγές στην σύσταση του κράματος κατά την διάρκεια εκτενούς θερμικής κατεργασίας. Επομένως, δεν υπάργει ιδιαίτερη ανησυγία εμφάνισης των φάσεων στις συγκολλήσεις των υπερκραμάτων [49]. Η φάση σ περιγράφεται από τον τύπο (Fe, Mo)x (Ni, Co)y, όπου τα x, y μπορούν να λάβουν τιμές από 1 έως 7. Εξαιτίας της σκληρότητάς της αλλά και της πλακοειδούς μορφολογίας της, προκαλεί ψαθυρή θραύση σε χαμηλή θερμοκρασία, παρόμοια με την αντίστοιχη στους φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Επιπλέον, η φάση σ μειώνει το ποσοστό των πυρίμαχων μετάλλων από την ωστενιτική μήτρα, με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής της. Ακόμη, υπάρχει η πιθανότητα να υπάρξει αστοχία του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία όπου το προτιμητέο μονοπάτι διάδοσης της ρωγμής να είναι διαμέσου της φάσης σ [12][49].

Όσον αφορά την φάση μ, περιγράφεται από τον τύπο (Fe, Co)₇(Mo, W)₆ και έχει πλακοειδή μορφή. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σχέση μεταξύ των καρβιδίων $M_{23}C_6 - M_6C$ και των φάσεων σ και μ. Όταν το ποσοστό Mo και W αυξηθεί πάνω από 7%, η φάση σ μετασχηματίζεται σε φάση μ. Αξίζει να σημειωθεί πως η κρυσταλλική δομή του καρβιδίου $M_{23}C_6$ είναι πολύ κοινή με την αντίστοιχη της φάσης σ, ενώ η δομή του M_6C είναι παρόμοια με της φάσης μ [9]. Τέλος, η φάση Laves χαρακτηρίζεται από εξαγωνική δομή και κατακρημινίζεται σε μορφή επιμηκών πλακιδίων στα όρια των κόκκων. Η σύστασή της είναι A_2B με γενικό τύπο (Fe, Cr, Mn, Si)₂(Mo, Ti, Nb). Τυπικά παραδείγματα της φάσης Laves είναι Fe₂Ti, Fe₂Nb και Fe₂Mo. Όταν παρουσιάζεται σε υψηλά ποσοστά επηρεάζει αρνητικά την ολκιμότητα και την αντοχή σε ερπυσμό. Ο έλεγχος του σχηματισμού της είναι αρκετά δύσκολος, καθώς σύμφωνα με πρόσφατες

έρευνες η μορφολογία, η κατανομή και η σύσταση της εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον διαφορισμό των στοιχείων όπως το Nb και το Cr, ο οποίος ελέγχεται δύσκολα [9][62][31].

Συγκολλήσεις υπερκραμάτων νικελίου

Το νικέλιο και τα κράματά του μπορούν να συγκολληθούν με διαφορετικές τεχνικές συγκόλλησης. Τα όλκιμα κράματα που υφίστανται σκλήρυνση στερεού διαλύματος είναι τα περισσότερο επιδεκτικά σε συγκόλληση, ενώ δεν απαιτούν προθέρμανση ή θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση. Τα κράματα που σκληραίνουν με κατακρήμνιση είναι λιγότερο επιδεκτικά σε συγκόλληση, λόγω παρουσίας της φάσης γ΄, η οποία επιφέρει θερμή ρωγμάτωση και ρωγμάτωση κατά τη θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (strain age/delay cracking). Η ευκολία με την οποία εμφανίζεται θερμή ρωγμάτωση σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και τιτάνιο (γ΄ formers). Η θερμή ρωγμάτωση συμβαίνει στη ΘΕΖ (Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη) και ο βαθμός στον οποίο ρωγματώνεται το κράμα ποικίλλει ανάλογα με τη σύσταση και τις τάσεις στη συγκόλληση. Τα μέταλλα πλήρωσης που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι όλκιμα ωστενιτικά κράματα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα θερμής ρωγμάτωσης. Οι επιτυχείς συγκολλήσεις περιορίζονται σε κράματα με γαμηλότερο κλάσμα όγκου (Vf) της γ' (≤0,35), συνήθως διαμόρφωσης. Τα συγκεκριμένα κράματα συνήθως συγκολλούνται σε ανοπτημένη κατάσταση, ενώ υπόκεινται επίσης σε θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (PWHT), προκειμένου να γίνει κατακρήμνιση της φάσης γ΄. Συγκεκριμένα υπερκράματα είναι ιδιαίτερα επιδεκτικά στη συγκόλληση, όπως το Inconel 718, καθώς η φάση γ΄΄ κατακρημνίζεται με πιο αργούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα οι παραμορφώσεις που δημιουργούνται κατά τη συγκόλληση να ανακατανέμονται και να προσαρμόζονται ευκολότερα στο ΜΣ (Μέταλλο Συγκόλλησης) και τη ΘΕΖ [32].

Ρωγμάτωση κατά την στερεοποίηση (Solidification Cracking)

Η ρωγμάτωση κατά την στερεοποίηση συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, στο τελικό στάδιο της στερεοποίησης και εμφανίζεται περικρυσταλλικά στα όρια των κόκκων του υλικού. Οφείλεται στις υψηλές εφελκυστικές τάσεις οι οποίες αναπτύσσονται στους γειτονικούς κόκκους και υπερβαίνουν την αντοχή του στερεοποιημένου μετάλλου. Το

μέταλλο που έχει στερεοποιηθεί τείνει να συστέλλεται εξαιτίας της μείωσης των διαστάσεων του και της θερμικής συστολής. Επίσης, επέρχεται συστολή και του μετάλλου βάσης αλλά σε αρκετά χαμηλότερο βαθμό καθώς δεν επηρεάζεται από την θερμότητα της ζώνης τήξης. Έτσι, η συστολή του στερεοποιημένου μετάλλου παρεμποδίζεται από το μέταλλο βάσης με αποτέλεσμα την ανάπτυξη εφελκυστικών τάσεων. Το μέγεθος των προκαλούμενων τάσεων εξαρτάται από τον βαθμό συστολής αλλά και το πάχος του υλικού [49][45]. Οι μεταλλουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν την επιδεκτικότητα σε ρωγμάτωση κατά την στερεοποίηση είναι οι ακόλουθοι:

- Το εύρος της θερμοκρασίας στερεοποίησης.
- Η ποσότητα και η κατανομή της υγρής φάσης στο τελικό στάδιο της στερεοποίησης.
- Η επιφανειακή εντατική κατάσταση του τήγματος στα όρια των κόκκων
 η οποία εξαρτάται από τις γωνίες που σχηματίζουν τα όρια.
- Η δομή των κόκκων, όπου οι λεπτοί ισοαξονικοί κόκκοι είναι λιγότερο
 επιρρεπείς σε ρωγμάτωση σε σχέση με τους χονδρούς βελονοειδείς.

Οι δύο πρώτοι παράγοντες επηρεάζονται από το μικροδιαφορισμό των στοιχείων κατά την στερεοποίηση, ο οποίος με την σειρά του επηρεάζεται από το ρυθμό απόψυξης. Στα υπερκράματα νικελίου αλλά και στους ανοξείδωτους χάλυβες η παρουσία ακαθαρσιών όπως S και P, προκαλούν σοβαρές ρωγματώσεις (θερμή ρωγμάτωση) κατά την στερεοποίηση καθώς διαφορίζονται στα όρια των κόκκων και δημιουργούν σύνθετες ενώσεις με χαμηλό σημείο τήξης. Έτσι, μειώνεται η συνοχή των κόκκων οι οποίοι ρωγματώνονται υπό την επίδραση εξωτερικών ή εσωτερικών τάσεων [49].

Ρωγμάτωση λόγω διαφορισμού κατά την θέρμανση (Grain Boundary Liquation Cracking)

Αυτού του είδους η ρωγμάτωση λαμβάνει χώρα στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη ως αποτέλεσμα τοπικής διάλυσης διαφόρων φάσεων στα όρια των κόκκων, όπως καρβίδια τύπου MC και M₆C και φάσεων Laves και σ. Αυτό συμβαίνει κατά την ταχεία θέρμανση του κράματος, καθώς οι φάσεις στα όρια των κόκκων δεν προλαβαίνουν να
διαλυτοποιηθούν πλήρως στην μήτρα του υλικού, με αποτέλεσμα η μερική διαλυτοποίηση να οδηγεί στον σχηματισμό ευτηκτικών ενώσεων χαμηλού σημείου τήξης [35]. Έτσι, επέρχεται ο σχηματισμός λεπτών υμενίων τήγματος στα όρια των κόκκων της θερμικά επηρεασμένης ζώνης ο οποίος μειώνει τις μηχανικές της ιδιότητες.

Στα υπερκράματα νικελίου με Nb, μπορεί να συμβούν δύο ευτηκτικές αντιδράσεις όπως $L \rightarrow \gamma + \text{NbC}$ και $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$, με τη δεύτερη να συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία [49].

Η επιδεκτικότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης σε ρωγμάτωση, εξαρτάται από την χημική σύσταση του κράματος, το μέγεθος των κόκκων και την ταχύτητα συγκόλλησης. Αυξάνοντας την ταχύτητα της συγκόλλησης, αυξάνεται και η επιδεκτικότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στην ρωγμάτωση καθώς επηρεάζεται η θερμοκρασιακή διαβάθμιση και η κατανομή των τάσεων [35]. Οι υπολειπόμενες τάσεις συσσωρεύονται στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη με αποτέλεσμα την ολίσθηση των ορίων των κόκκων με στόχο την αποτόνωσή τους. Επομένως, σε ένα κράμα με ευμεγέθεις κόκκους αυξάνεται η πιθανότητα ρωγμάτωσης αφού η αποτόνωση των τάσεων πραγματοποιείται με βραδύ ρυθμό, λόγω των λιγοστών ορίων.

Επιπρόσθετα, αυξάνεται η συσσώρευση τήγματος στα όρια των κόκκων κατά την διαλυτοποίηση διαφόρων κατακρημνισμάτων, λόγω της αντιστρόφως ανάλογης σχέσης μεγέθους κόκκων και επιφάνειας ορίων. Επομένως, απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος στερεοποίησης του τήγματος στην περίπτωση των χονδρόκοκκων υλικών, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση ρωγματώσεων [15].

Ρωγμάτωση λόγω γήρανσης υπό τάση (Srain – Age Cracking)

Η συγκεκριμένη αστοχία ενδέχεται να παρουσιαστεί στα υπερκράματα όπου η σκλήρωση επέρχεται μέσω της κατακρήμνισης γ΄ - Ni₃(Al, Ti) κατά την διάρκεια της ανόπτησης μετά από συγκόλληση (post – weld heat treatment) ή κατά την λειτουργία του υλικού λόγω παραμενουσών τάσεων. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των συγκεκριμένων ελαττωμάτων είναι η μικρορωγμάτωση περικρυσταλλικά των κόκκων στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη ή στην ζώνη τήξης. Το βασικό αίτιο της αστοχίας είναι η ύπαρξη των κατακρημνισμάτων και η διάδοση των τάσεων στα όρια των κόκκων, όπου τα καρβίδια δρουν ως πηγές έναρξης των ρωγμών [35]. Συχνά, έπειτα από την

συγκόλληση λαμβάνει χώρα κατεργασία αποτατικής ανόπτησης για την ανακούφιση των τάσεων. Όμως, συχνά η θερμοκρασία ανόπτησης είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία όπου έγινε η γήρανση, με αποτέλεσμα την πρόσκαιρη κατακρήμνιση φάσεων οι οποίες επιφέρουν υψηλότερη σκλήρωση και αυξάνεται η εντατική κατάσταση στα όρια των κόκκων. Ένας τρόπος για να αποφευχθεί το συγκεκριμένο φαινόμενο, είναι η υπεργήρανση του κράματος πριν από την συγκόλληση. Αυτό μπορεί να συνδυαστεί με την χρήση ενός πιο όλκιμου και αραιωμένου μετάλλου προσθήκης σε συνδυασμό με προσεκτικό έλεγχο της θέρμανσης και απόψυξης κατά την ανόπτηση [35].

Inconel® X-750

Το Inconel® X-750 αποτελεί ένα υπερκράμα νικελίου, το οποίο κατατάσσεται στην κατηγορία των κραμάτων που σκληραίνουν με κατακρήμνιση της γ΄ και δημιουργήθηκε για χρήση σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντίσταση σε οξείδωση και διάβρωση σε θερμοκρασίες άνω των 700°C, επί παραδείγματι στην αεροναυπηγική και την πυρηνική βιομηχανία. Το συγκεκριμένο κράμα είθισται, πριν την κατεργασία της γήρανσης να θερμαίνεται στους 1150°C για 2 έως 4 ώρες προκειμένου να διαλυτοποιηθεί και στη συνέχεια να ψύχεται σε αέρα. Η γήρανση μπορεί να περιλαμβάνει είτε θέρμανση στους 845°C, παραμονή για 24 ώρες, ψύξη σε αέρα και αναθέρμανση στους 705°C, παραμονή για 20 ώρες και ψύξη σε αέρα, ή θέρμανση στους 730°C, παραμονή για 8 ώρες, ψύξη σε φούρνο έως τους 620°C, παραμονή στον φούρνο έως ότου ο συνολικός χρόνος για τον θερμικό κύκλο της γήρανσης ισούται με 18 ώρες και ψύξη σε αέρα [26][69]. Η μικροδομή του Inconel X-750 αποτελείται από τη μητρική γ φάση, στην οποία επίσης συναντώνται κατακρημνίσματα της γ΄, αλλά και καρβίδια, όπως τα MC και $M_{23}C_6$, τα οποία συναντώνται ενδοκρυσταλλικά και περικρυσταλλικά των κόκκων και των διδυμιών.



Εικόνα 1.4 : Inconel X-750 έπειτα από ανόπτηση για 2 ώρες στους 1150°C, θέρμανση σε αέρα και στη συνέχεια γήρανση στους 815°C για 24 ώρες. Παρατηρείται λεπτοκρυσταλλική μικροδομή με ομοιόμορφη κατανομή κατακρημνισμάτων γ΄ και ευμεγέθη, ασυνεχή καρβίδια M₂₃C₆ στα όρια των κόκκων. Προσβολή με glycergia, μεγέθυνση 15000x [26][69]

Έχει παρατηρηθεί [54][27][69] πως το μέγεθος κόκκου της γ΄ εξαρτάται από τη θερμική κατεργασία (θερμοκρασία και χρόνος) στην οποία έχει υποβληθεί το κράμα, ενώ μπορεί να έχει σχήμα κύβου όταν τα κατακρημνίσματα είναι μεγάλα και σφαιρικό όταν είναι μικρότερου μεγέθους. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η διαλυτοποίηση επιδρά επίσης στο φαινόμενο εμφάνισης ζωνών εξαντλημένων σε γ΄ στα όρια των κόκκων, στις οποίες εκλείπουν κατακρημνίσματα (precipitate-free zone, PFZ): συγκεκριμένα, όταν η διαλυτοποίηση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχει παρατηρηθεί πως οι ζώνες αυτές είναι μικρότερες, ενώ προάγεται επίσης η κατακρήμνιση καρβιδίων MC, με αποτέλεσμα μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα στο στερεό διάλυμα. Αντιθέτως, όταν το ποσοστό άνθρακα είναι μεγαλύτερο πριν την κατεργασία της γήρανσης, η αναλογία των κατακρημνιζόμενων καρβιδίων M₂₃C₆ επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο κατά τον οποίο πραγματοποιείται η γήρανση [2], ενώ η παρουσία του συνδέεται με το φαινόμενο απουσίας χρωμίου σε ζώνες κοντά στα όρια των κόκκων, γεγονός που καθιστά το κράμα επιρρεπές σε περικρυσταλλική διάβρωση [69].

Πίνακας 1.3 : Ονομαστική χημική σύσταση Inconel® X-750 [50]

| Ni | Cr | Fe | Ti | Al | Nb | Cu | С |
|------|------|-----|-----|-----|-----|----------|------|
| 73.0 | 15.5 | 7.0 | 2.5 | 0.7 | 1.0 | 0.25 max | 0.04 |

Πίνακας 1.4 : Inconel® X-750 physical properties [50]

| Πυκνότητα | 8.28 g/cm ³ |
|-------------------|------------------------|
| Θερμοκρασία τήξης | 1393-1427°C |

Πριν τη συγκόλληση, το Inconel® X-750 πρέπει να βρίσκεται σε ανοπτημένη κατάσταση. Μπορεί να συγκολληθεί κατόπιν γήρανσης, ωστόσο δεν πρέπει στη συνέχεια η ΖΤ ή η ΘΕΖ να υποστούν κατεργασία κατακρήμνισης ή να εκτεθούν στο θερμοκρασιακό εύρος όπου γίνεται κατακρήμνιση λόγω κινδύνου ρωγμάτωσης του υλικού. Εάν το Inconel® X-750 έγει σκληρυνθεί με κατακρήμνιση και στη συνέγεια συγκολληθεί και αναμένεται να εκτεθεί σε θερμοκρασίες κατακρήμνισης κατά τη διάρκεια λειτουργίας του, η συγκόλληση θα πρέπει να υποστεί ανόπτηση ή να υποβληθεί σε κατεργασία διαλυτοποίησης (solution treatment) και εκ νέου θερμική κατεργασία κατακρήμνισης. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη συγκόλληση ώστε να ελαγιστοποιούνται οι υψηλές καταπονήσεις. Κατά την κατεργασία διαλυτοποίησης, η θέρμανση της συγκόλλησης πρέπει να γίνεται με ταχύ ρυθμό και ομοιόμορφα, ώστε ο χρόνος παραμονής στο θερμοκρασιακό εύρος της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση να είναι ελάχιστος. Ο πιο πρακτικός τρόπος να επιτευχθεί ταχύς ρυθμός θέρμανσης είναι να μπει το τεμάχιο σε προθερμασμένο φούρνο [23][70]. Η κατακρήμνιση της γ΄ απογυμνώνει τη μητρική φάση γ που την περιβάλλει από Al και Ti και έχει ως αποτέλεσμα μείωση της πλεγματικής παραμέτρου της μητρικής φάσης. Αυτή η μείωση προκαλεί την αποκαλούμενη συστολή κατά τη γήρανση (aging contraction), η οποία έχει παρατηρηθεί πως είναι της τάξης του 0.05%στο Inconel® X-750. Οι παραμορφώσεις που δημιουργούνται κατά τη συστολή αυτή εμποδίζουν την απομάκρυνση των παραμενουσών τάσεων στη ΘΕΖ και, συνεπώς,

αυξάνουν τις πιθανότητες για εμφάνιση ρωγμάτωσης κατά τη PWHT [47][69]. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, σε κράματα όπως το Inconel® X-750, έχει παρατηρηθεί πως οι περιοχές στα όρια των κόκκων απογυμνώνονται από τη γ΄, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη διάχυση του χρωμίου προκειμένου να δημιουργήσει καρβίδια στα όρια των κόκκων. Εφόσον οι περιοχές αυτές απογυμνώνονται από χρώμιο, η διαλυτότητά τους σε Ni και Al αυξάνεται, προκαλώντας εξάλειψη της γ΄ [69]. Η θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση κράματος Inconel® X-750 με διαφορετικά ηλεκτρόδια (ERNiCrCoMo-1 και ERNiCrMo-3), για παράδειγμα η γήρανση στους 705°C για 22 ώρες, με σκοπό την εκτόνωση των τάσεων και τη διαλυτοποίηση στοιχείων της μητρικής φάσης έχει παρατηρηθεί πως μπορεί να αυξήσει τη σκληρότητα και να βελτιώσει την αντοχή της συγκόλλησης. Αντίθετα, η γήρανση σε υψηλή θερμοκρασία, ή η παρατεταμένη έκθεση στη θερμοκρασία γήρανσης, έχει βρεθεί πως συνδέεται με περισσότερα και μεγαλύτερου μεγέθους κατακρημνίσματα της γ΄ και μικρότερη ποσότητα καρβιδίων M₂₃C₆ στα όρια των κόκκων, γεγονός που προκαλεί μείωση της σκληρότητας του κράματος [40][30][69].

Τιτάνιο

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1791 από τον Άγγλο πάστορα, William Gregor ως ένα μέταλλο με άσπρο-αργυροειδές χρώμα. Στον περιοδικό πίνακα συμβολίζεται με Ti και έχει ατομικό αριθμό 22 [61]. Αποτελεί το 0,6% κ.β. του στερεού φλοιού της γης ενώ είναι το ένατο πιο άφθονο στοιχείο και το τέταρτο πιο άφθονο μέταλλο στον πλανήτη μετά το αλουμίνιο, τον σίδηρο και το μαγνήσιο. Λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του, είναι ένα ελαφρύ μέταλλο ενώ ακόμα παρουσιάζει καλή αντοχή στη διάβρωση, σχετικά υψηλό σημείο τήξης και υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος, γεγονός που του επιτρέπει να χρησιμοποιείται σε συνθήκες υψηλής καταπόνησης και θερμοκρασίας. Ανήκει μαζί με το αλουμίνιο και το μαγνήσιο στα ελαφρά μέταλλα (Εικόνα 1.5) Δημιουργεί ανθεκτικά και ελαφριά κράματα με διάφορα άλλα μέταλλα, όπως το βανάδιο, τον κασσίτερο και το αλουμίνιο [57][21][36][65].



Εικόνα 1.5 : Κατανομή μετάλλων σύμφωνα με την πυκνότητα τους [65]

Πίνακας 1.5: Φυσικές ιδιότητες Τιτανίου

| Tı | |
|-----------------------------|--|
| Πυκνότητα (25 °C) | 4.506g/cm ³ |
| Σημείο Τήξης | 1668 °C |
| | .Εξαγωνικό (α-Τi), T<882 °C |
| Κρυσταλικκό σύστημα | Χωροκεντρωμένο Κυβικό (β-Τi), T>882 °C |
| Ειδική θερμότητα | 0.2506 kJ/mol·K |
| Θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης | 882 °C |
| Θερμική αγωγιμότητα (27°C) | 21,9 W/m·K |

Η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, είναι ένας λόγος που χρησιμοποιείται σε χημικές βιομηχανίες. Αυτό, το οφείλει, στη δημιουργία παθητικού στρώματος TiO₂, το οποίο παραμένει αναλλοίωτο έως τους 535 °C [67][8][69]. Το τιτάνιο έχει ένα σαφές πλεονέκτημα σε εφαρμογές σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C λόγω της σημαντικά υψηλότερης θερμοκρασίας τήξης του από το αλουμίνιο, το οποίο χρησιμεύει ως ο κύριος αντίπαλός του σε βιομηχανίες όπου χρησιμοποιούνται ελαφρά μέταλλα. Η χρήση του τιτανίου και των κραμάτων του περιορίζεται σε θερμοκρασίες γύρω στους 600 °C και υψηλότερες λόγω της ισχυρής αντιδραστικότητας του τιτανίου με το οξυγόνο. Πέρα από αυτό το θερμοκρασιακό φράγμα, το οξυγόνο διαχέεται εξαιρετικά

γρήγορα μέσω του στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου, με αποτέλεσμα το στρώμα οξειδίου να διαστέλλεται υπερβολικά και το γειτονικό πλούσιο σε οξυγόνο στρώμα του κράματος τιτανίου να γίνεται εύθραυστο [21]. Ακόμα, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του, κυρίως στην τετηγμένη φάση, καθίσταται ιδιαίτερα προκλητική η διαδικασία χύτευσής του. Οι μηχανικές ιδιότητες του καθαρού εμπορικού τιτανίου είναι συνάρτηση του επιπέδου οξυγόνου, η αύξηση του οποίου συνεπάγεται αύξηση αντοχής και μείωση ολκιμότητας [67][8].

Τα κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται ευρέως σε εξαρτήματα αεροναυπηγικής που λειτουργούν σε χαμηλές έως μέτρια αυξημένες θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων των εξαρτημάτων του αεροσκάφους και των κινητήρων, αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε εφαρμογές όπου απαιτείται ιδιαίτερα υψηλή αντοχή, στην πυρηνική και την πετροχημική βιομηχανία [10][69].

| | Ti | Fe | Ni | Al |
|---|-----------|---------|------|-----|
| Σημείο Τήξης (°C) | 1670 | 1538 | 1455 | 660 |
| Αλλοτροπικός Μετασχηματισμός (°C) | A→β (882) | | - | - |
| Κρυσταλλική δομή | bbc→hex | fcc→bcc | fcc | fcc |
| Μέτρο Ελαστικότητας | 115 | 215 | 200 | 72 |
| Τάση διαρροής | 1000 | 1000 | 1000 | 500 |
| Πυκνότητα | 4.5 | 7.9 | 8.9 | 2.7 |

Πίνακας 1.6: Σύγκριση Τιτανίου με Σίδηρο, Νικέλιο & Αλουμίνιο.

| Συγκριτική | Πολύ υψηλή | Χαμηλή | Μέτρια | Υψηλή |
|-----------------|------------|--------|--------|--------|
| αντίδραση με το | | | | |
| οξυγόνο | | | | |
| Συγκριτική τιμή | Πολύ υψηλή | Χαμηλή | Υψηλή | Μέτρια |
| Μετάλλου | | | | |

Λόγω του ότι το τιτάνιο είναι αρκετά διαμορφώσιμο σε θερμοκρασίες άνω των 760°C, θα πρέπει να επεξεργάζεται σε συνθήκες κενού ή υπό την προστασία αδρανών αερίων, δεδομένης της προαναφερθείσας σχέσης τού με το οξυγόνο.

Διαγράμματα φάσεων Τιτανίου

Το καθαρό τιτάνιο, υφίσταται έναν αλλοτροπικό μετασχηματισμό από τη δομή εξαγωνικής μέγιστης πυκνότητας (α-Ti) σε δομή χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος (β-Ti) εφόσον η θερμοκρασία υπερβεί τους 882.5 °C . Το τιτάνιο είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης και η εξωτερική στοιβάδα των ηλεκτρονίων του είναι μη συμπληρωμένη επομένως μπορεί να σχηματίσει στερεά διαλύματα με διάφορα στοιχεία. Αυτά τα στοιχεία κραμάτωσης μπορούν να μεταβάλλουν τη θερμοκρασία του αλλοτροπικού μετασχηματισμού από την α-φάση στη β-φάση. Τα στοιχεία κραμάτωσης διακρίνονται στους α-σταθεροποιητές, τους β σταθεροποιητές και τα ουδέτερα στοιχεία. Τα στοιχεία κραμάτωσης στα κράματα τιτανίου έχουν την τάση να σταθεροποιούν είτε την α-φάση, είτε την αλλοτροπική β-φάση, αλλάζοντας τη θερμοκρασία μετασχηματισμού, καθώς και το σχήμα και το μέγεθος του πεδίου α-β.

Στοιχεία που αυξάνουν τη θερμοκρασία μετασχηματισμού είναι οι α-σταθεροποιητές και συγκεκριμένα το αλουμίνιο (Al), το οξυγόνο (O), το άζωτο (N) και ο άνθρακας (C), με το αλουμίνιο να είναι ένα πολύ αποδοτικό α-ενισχυτικό στοιχείο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σε θερμοκρασίες που αυξάνονται πάνω από τους 550 °C. Το οξυγόνο, το άζωτο και ο άνθρακας θεωρούνται ακαθαρσίες σε εμπορικά κράματα. Ωστόσο, το οξυγόνο χρησιμοποιείται ως ενισχυτικός παράγοντας για να παρέχονται διάφορες ποιότητες εμπορικού καθαρού τιτανίου προσφέροντας διάφορους

συνδυασμούς αντοχής και κατεργασιμότητας. Η δράση των α-σταθεροποιητών φαίνεται στην Εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6: Επίδραση των α-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59].

Παράλληλα, ενώ η προσθήκη κασσιτέρου (Zn) ή ζιρκονίου (Zr) επίσης ενισχύει την αφάση, ωστόσο τα στοιχεία αυτά έχουν ελάχιστη επίδραση στη θερμοκρασία μετασχηματισμού και αυτό διότι εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα τόσο στην α-φάση όσο και στη β-φάση και είναι γνωστά ως «ουδέτερα στοιχεία». Γενικώς, τα ουδέτερα στοιχεία είναι στοιχεία κραμάτωσης που δεν επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία του αλλοτροπικού μετασχηματισμού. Η δράση τους φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.7).



Εικόνα 1.7: Επίδραση των ουδέτερων στοιχείων στη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59].

Οι β-σταθεροποιητές, οι οποίοι υπάρχουν σε δύο ποικιλίες -ευτηκτοειδείς και ισομορφικοί- είναι ουσίες που μειώνουν τη θερμοκρασία μετάπτωσης. Οι τρεις σημαντικότεροι ισομορφικοί β-σταθεροποιητές είναι το βανάδιο (V), το νιόβιο (Nb) και το μολυβδαίνιο (Mo). Τα στοιχεία αυτά μπορούν να συνδυαστούν με το β-τιτάνιο και είναι αμοιβαία διαλυτά, μειώνοντας τη μετάβαση από τη β-φάση στη α-φάση σε θερμοκρασία δωματίου με τη σταδιακή προσθήκη περισσότερης διαλυμένης ουσίας. Περιορισμένη διαλυτότητα στο β-τιτάνιο παρουσιάζουν οι ευτηκτικοί βσταθεροποιητές, οι οποίοι αποσυνθέτουν ευτηκτικά τη φάση-β για να παράγουν ενδομεταλλικές ενώσεις.

Ο χαλκός (Cu) και το πυρίτιο (Si) είναι τα δύο σημαντικότερα παραδείγματα τέτοιων στοιχείων που χρησιμοποιούνται σε εμπορικά κράματα. Στις εικόνες Εικόνα 1.8 και Εικόνα 1.9 απεικονίζεται η δραστηριότητα των β-σταθεροποιητών.



Εικόνα 1.8: Επίδραση των ισόμορφων β-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59].



Εικόνα 1.9: Επίδραση των ευτηκτικών β-σταθεροποιητών στη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού [59].

Σημειώνεται, ότι ο μετασχηματισμός β→α είναι μαρτενσιτικός και δε συνδέεται με μηχανισμό πυρηνοποίησης και ανάπτυξης. Εκτός από τις α και β φάσεις, οι οποίες είναι μεγίστης σημασίας για τα κράματα τιτανίου, υπάρχουν επίσης αρκετές ενδομεταλλικές ενώσεις, όπως οι α₂-Ti₃AI, β-TiAI, TiAl₂ και TiAI₃.

Παρατίθεται παρακάτω ο Πίνακας 1.7 με τις επιδράσεις ορισμένων κραματικών στοιχείων στο τιτάνιο.

| Κραματικό στοιχείο | % Σύσταση κ.β. | Επίδραση στη μικροδομή |
|--------------------|----------------|--------------------------------|
| Al | 2-7 | α σταθεροποιητής |
| Sn | 2-6 | α σταθεροποιητής |
| V | 2-20 | β σταθεροποιητής |
| Мо | 2-20 | β σταθεροποιητής |
| Cr | 2-12 | β σταθεροποιητής |
| Cu | 2-6 | β σταθεροποιητής |
| Zr | 2-8 | α και β σταθεροποιητής |
| Si | 0.05-1 | Βελτίωση αντίστασης σε ερπυσμό |

Πίνακας 1.7: Επίδραση ορισμένων κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται στο τιτάνιο [10][69].

Κράματα Τιτανίου

Ανάλογα με τις θεμελιώδεις μεταλλουργικές τους ιδιότητες, τα κράματα τιτανίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κύριες ομάδες: κράματα α, κράματα παρόμοια με τα κράματα α, κράματα α-β και κράματα β [59].

Κράματα α

Οι α-σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα κράματα, συχνά σε συνδυασμό με ουδέτερα στοιχεία, τους προσδίδουν τη χαρακτηριστική μικροδομή τους, δηλαδή την α-φάση. Το Ti 5-2^{1/2} (Ti-5Al-2^{1/2}Sn), ένα εμπορικά διαθέσιμο μονοφασικό α-κράμα, είναι το μοναδικό μέλος της κατηγορίας του που μπορεί να εναντιωθεί στο εμπορικά καθαρό τιτάνιο. Η αντοχή σε εφελκυσμό αυτού του κράματος είναι εξαιρετική και αντιστέκεται στον ερπυσμό τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε αυξημένες

θερμοκρασίες έως και 300° C. Τα κράματα α χρησιμοποιούνται κυρίως σε κρυογενικές εφαρμογές και σε εφαρμογές που χρειάζονται αντοχή στη διάβρωση [29][28].

Κράματα παρόμοια με τα κράματα α

Τα κράματα που είναι παρόμοια κράματα με α περιέχουν κυρίως α-σταθεροποιητές και πολύ μικρής σημασίας β-σταθεροποιητές. Έχουν μικροδομή που αποτελείται κυρίως από α φάση και πολύ λίγη β φάση. Τα κράματα αυτά περιλαμβάνουν το Ti 8-1-1 (Ti-8Al-1Mo-1V) και το IMI 685 (Ti-6AI-5Zr-0,5Mo-0.25Si). Συμπεριφέρονται κυρίως όπως τα κράματα α και μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 400 °C έως 520 °C [29].

Κράματα α-β

Οι μικροδομές των α-β κραμάτων, τα οποία περιλαμβάνουν προσθήκες τόσο ασταθεροποιητών όσο και β-σταθεροποιητών, αποτελούνται από συνδυασμό α-φάσεων και β-φάσεων. Τα δύο πιο γνωστά κράματα αυτής της ομάδας είναι το Ti 6-4 (Ti-6Al-4V, γνωστό και ως IMI 318) και το IMI 550 (Ti4Al-2Sn-4Mo-0.5Si). Χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, υψηλής αντοχής μεταξύ 350° C και 400° C, επειδή μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία για υψηλά επίπεδα αντοχής [29][28].

Κράματα β

Τέλος, τα κράματα β έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις β-σταθεροποιητών και χαρακτηρίζονται από υψηλή εμβαπτότητα και υψηλή κατεργασιμότητα, όπως επίσης από υψηλή πυκνότητα. Στην ουσία, τα κράματα αυτά έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες συγκρίσιμη με εκείνη των κραμάτων α-β, αλλά έχουν χειρότερες επιδόσεις από τα κράματα α-β σε αυτό το φάσμα θερμοκρασιών [29][28].

Σύμφωνα με ενδείξεις, τα κράματα της δεύτερης και της τρίτης κατηγορίας είναι τα σημαντικότερα για εφαρμογές αεριοστροβίλων. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κράμα τιτανίου, Ti-6Al-4V, αποτελεί περισσότερο από το 45% του συνόλου του παραγόμενου τιτανίου.

Είναι λοιπόν προφανές, σύμφωνα με τα παραπάνω, πως για την ποικιλία διαφόρων μικροδομών με τις οποίες εμφανίζεται το τιτάνιο καθίσταται υπεύθυνος ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός που παρουσιάζει.

Κράμα Τi-6Al-4V

Το κράμα Ti-6Al-4V είναι ένα διφασικό α+β κράμα με το αλουμίνιο να δρα ως ασταθεροποιητής και αντίστοιχα το βανάδιο ως β-σταθεροποιητής. Κατά συνέπεια, η μικροδομή του συγκεκριμένου κράματος σε ισορροπία, σε θερμοκρασία δωματίου, αποτελείται κυρίως από την α-φάση και μια μικρή ποσότητα της β-φάσης [60].

Τα κράματα α+β χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική βιομηχανία και την αυτοκινητοβιομηχανία λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων τους σε περιβάλλοντα με υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα το Ti-6Al-4V -το οποίο αναπτύχθηκε το 1954 και αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κράμα τιτανίου- λόγω των χαρακτηριστικών του βρίσκει εφαρμογές σε εξαρτήματα στροβιλοκινητήρων αεροσκαφών, δομικά εξαρτήματα αεροσκαφών, συνδετήρες αεροσκαφών, εξαρτήματα αυτοκινήτων υψηλών επιδόσεων, θαλάσσιες εφαρμογές, ιατρικές συσκευές και αθλητικό εξοπλισμό. Η χαμηλή πυκνότητα (3,9~4,1 g·cm⁻³), η υψηλή αντοχή σε διαρροή (όριο διαρροής/πυκνότητα), η υψηλή ακαμψία (μέτρο ελαστικότητας/πυκνότητα), η καλή αντοχή στην οξείδωση και οι καλές ιδιότητες ερπυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μερικά από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά. Τα κράματα αυτά έχουν ιδιαίτερα υψηλή αντοχή, η οποία είναι τουλάχιστον συγκρίσιμη, αν όχι υψηλότερη, σε σχέση με βαρύτερα κράματα νικελίου, ιδίως μεταξύ 600°C και 800°C [11][60].

| Πυκνότητα | 4.43 g/cm^3 |
|-------------------|-----------------------|
| Θερμοκρασία τήζης | 1674 ή 1655° C |
| Τβ | 995° C |
| Σκληρότητα | 300-400 HV |

Πίνακας 1.8: Φυσικές ιδιότητες κράματος Ti-6Al-4V

| Ti | Al | V | Fe | 0 | C | N | Н |
|---------|------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 87.6-91 | 5.5- | 3.5-4.5 | ≤0.40 | ≤0.20 | ≤0.080 | ≤0.050 | ≤0.015 |
| | 6.74 | | | | | | |

Πίνακας 1.9: Τυπική χημική σύσταση κράματος Ti-6Al-4V

Η αλλοτροπική θερμοκρασία του Ti-6Al-4V είναι περίπου 980° C. Αναλόγως τι θερμικές κατεργασίες που έχει υποστεί το κράμα, παρουσιάζει και αντίστοιχες μικροδομές.

Κατά την διάρκεια ταχέων ψύξεων, η β-φάση μετασχηματίζεται σε μαρτενσιτική α΄φάση. Με τη σειρά της αυτή μπορεί να μετασχηματιστεί στη διφασική α+β -μικροδομή, εφόσον το κράμα υποστεί ανόπτηση σε μέτριες προς υψηλές θερμοκρασίες. Σε ψύξεις από υψηλές θερμοκρασίες με εμφύσηση αέρα, η α-φάση σχηματίζει Windmanstätten {φυλλώδη (lamellar) πλακίδια} ή μαρτενσιτική βελονοειδή α-φάση. Η Windmanstätten α-φάση έχει διαφορετικές μορφολογίες αναλόγως το ρυθμό ψύξης, οι οποίες μπορεί να είναι από ευθυγραμμισμένα πλακίδια ως και βελονοειδή δομή (βλ. Εικόνα 1.10). Η τελευταία θεωρείται ότι είναι μια λεπτή μορφή της Windmanstätten μορφολογίας, όπου αποικίες α-πλακιδίων σχηματίζουν συγκεκριμένες κατευθύνσεις η μία με την άλλη [14].

Το μέγεθος των κόκκων μπορεί γενικά να αυξηθεί με θερμική κατεργασία. Η ολκιμότητα, η δυσθραυστότητα και η αντίσταση σε ερπυσμό του κράματος Ti-6Al-4V μπορούν να αυξηθούν μέσω μιας ποικιλίας θερμικών κατεργασιών, όπως η ανόπτηση σε θερμοκρασία περίπου 705-790 °C για μία έως τέσσερις ώρες, ακολουθούμενη από ψύξη σε φούρνο ή στον αέρα. Εναλλακτικά, πραγματοποιείται διαλυτοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (899-968°C) για 0,2 έως 2 ώρες στην περιοχή δύο φάσεων (α-β) προκειμένου να επιτευχθεί σκλήρυνση του κράματος. Ακολουθεί βαφή στον αέρα, στο νερό ή σε άλλο μέσο. Ανάλογα με τη σύνθεση, τη θερμοκρασία διαλυτοποίησης και το ρυθμό απόψυξης, η δεύτερη φάση που υπάρχει κατά την απόψυξη μπορεί να διατηρηθεί πλήρως ή να μετατραπεί μέρος της. Η γήρανση πραγματοποιείται στη συνέχεια στην περιοχή θερμοκρασιών 482 έως 649 °C. Στη διατηρούμενη ή μετασχηματισμένη β φάση

κατά τη γήρανση, κατακρημνίζονται λεπτά σωματίδια α φάσης. Σε σύγκριση με την ανόπτηση, αυτή η διφασική δομή είναι ισχυρότερη και ανθεκτικότερη.

Λόγω της υψηλής αντοχής, το κράμα Ti-6Al-4V μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κρυογενικές θερμοκρασίες μέχρι και σε θερμοκρασίες των 427° C, ενώ συνηθίζεται να χρησιμοποιείται στην ανοπτημένη του μορφή ή ύστερα από επεξεργασία στερεού διαλύματος και γήρανσης.

| | Density | Young's | Shear | Bulk | Poisson's | Yield | Ultimate | Hardness | Uniform |
|-----|-------------------|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | g/cm ³ | Modulus | Modulus, | Modulus, | Ratio | Stress, | Stress, | Rockwell | Elongation |
| | 0 | GPa | GPa | GPa | | MPa | MPa | С | , % |
| | | | | | | (Tensile) | (Tensile) | | |
| | | | | | | | | | |
| Min | 4.429 | 104 | 40 | 96.8 | 0.31 | 880 | 900 | 36 | 5 |
| | | | | | | | | (Typical) | |
| Max | 4.512 | 113 | 45 | 153 | 0.37 | 920 | 950 | - | 18 |

Πίνακας 1.10: Μηχανικές Ιδιότητες κράματος Ti-6Al-4V [44].



Εικόνα 1.10: Μικροδομή κράματος Ti-6Al-4V. (a) Λαμελλική, (b) μαρτενσιτική, (c) διφασική μικροδομή με κόκκους άλφα (λευκό) και μετασχηματισμένη μικροδομή σε προγενέστερους β κόκκους, και (d) ισαξονικοί κόκκοι άλφα (λευκό) και περικρυσταλλική β στο όριο των κόκκων άλφα [41].

Συγκολλησιμότητα

Κράματα α-Τί και παρόμοια με α

Τα κράματα α-φάσης και παρόμοια με α παρουσιάζουν καλή επιδεκτικότητα σε συγκόλληση λόγω της καλής ολκιμότητας τους. Οι διεργασίες συγκόλλησης επιδρούν ανεπαίσθητα στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, η αντοχή των κατεργασμένων εν ψυχρώ υλικών στη ΘΕΖ και στην περιοχή συγκόλλησης μειώνονται ως αποτέλεσμα φαινομενικής ανόπτησης. Ως εκ τούτου, τα κράματα αυτά συγκολλούνται συνήθως σε ανοπτημένη κατάσταση [6].

Τα κράματα παρόμοια με α-φάση παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι επιδεκτικά σε συγκόλληση, αλλά οι παραμένουσες τάσεις

συγκόλλησης μπορεί να είναι υψηλές. Επομένως, συνιστάται πάντα η απόταση από τις τάσεις των συγκολλήσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, απαιτούνται ειδικές διαδικασίες συγκόλλησης για την αποφυγή της ρωγμάτωσης των συγκολλήσεων σε βαριές διατομές. Όπως και με άλλα κράματα, η μόλυνση από σίδηρο υποβαθμίζει την αντοχή σε ερπυσμό και πρέπει να αποφεύγεται.

Κράματα α+β

Τα α+β κράματα (όπως το Ti-6Al-4V) αποκρίνονται σε θερμικές κατεργασίες αναλόγως τον τύπο και τη σύσταση του κράματος. Η συγκόλληση αυτού του τύπου κραμάτων μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά την αντοχή, την ολκιμότητα και χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας ως αποτέλεσμα του θερμικού κύκλου στον οποίο εκτίθεται το κράμα. Η χαμηλή ολκιμότητα της πλειονότητας των κραμάτων α+β προκαλείται από μετασχηματισμούς φάσεων στο MΣ ή στη ΘΕΖ ή και στα δυο. Τα κράματα α+β μπορούν να συγκολληθούν με καθαρό (μη κραματωμένο) τιτάνιο ή κράμα τιτανίου αφάσης ως μέταλλο πλήρωσης ώστε να παραχθεί συγκόλληση χαμηλής περιεκτικότητας σε β-Ti, που παρουσιάζει καλύτερη ολκιμότητα. Ωστόσο, στην περίπτωση υψηλής περιεκτικότητας β-σταθεροποιητών, η ολκιμότητα παραμένει χαμηλή στη ΘΕΖ [6].

Το **Ti-6Al-4V** παρουσιάζει την καλύτερη επιδεκτικότητα σε συγκόλληση στην κατηγορία του. Μπορεί να συγκολληθεί είτε σε ανοπτημένη κατάσταση είτε μετά από διαλυτοποίηση και μερική γήρανση, η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί ύστερα κατά τη διάρκεια διεργασίας αποτατικής ανόπτησης. Βελονοειδής μαρτενσιτική μικροδομή α' φάση (hcp) παρατηρείται στη ZT συγκόλλησης TIG κράματος Ti-6Al-4V αλλά και δευτερογενή α φάση στα όρια κόκκων β φάσης, ενώ και στη ΘΕΖ έχει παρατηρηθεί παρόμοια μικροδομή (Εικόνα 1.11). Η παρουσία α φάσης στα όρια κόκκων β φάσης συνδέεται με τον ρυθμό απόψυξης -συγκεκριμένα αναμένεται η παρουσία της φάσης αυτής όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πιο αργός- συνεπώς είναι πιθανότερο να εμφανιστεί σε συγκολλήσεις με χαμηλότερο ρυθμό απόψυξης, όπως η συγκόλληση TIG, και λιγότερο σε συγκολλήσεις με χρήση δεσμών υψηλής ενέργειας [53]. Η προαναφερθείσα μικροδομή βελονοειδούς μαρτενσιτικής α' φάσης έχει παρατηρηθεί επίσης σε συγκολλήσεις με χρήση δέσμης laser, ενώ κατά την αύξηση της πρόσδοσης

θερμότητας έχει βρεθεί πως το μέταλλο συγκόλλησης είναι περισσότερο λεπτοκρυσταλλικό [22].



Εικόνα 1.11: (a) Μικροδομή ΖΤ συγκολλημένου κράματος Τi-6Al-4V με συγκόλληση TIG[52], μικροδομή Ti-6Al-4V έπειτα από απόψυξη με ρυθμό. (b) 410 °C/s. (c) 275°C/s: παρατηρείται ο βαθμιαίος σχηματισμός α φάσης [52]

Γενικώς, τα κράματα α+β που είναι πλούσια σε β-σταθεροποιητές εμφανίζουν περιορισμένη επιδεκτικότητα σε συγκόλληση [6].

Κράματα β-Τι

Τα περισσότερα κράματα βήτα μπορούν να συγκολληθούν είτε σε κατάσταση ανόπτησης είτε σε κατάσταση θερμικής κατεργασίας.

Τα κράματα τιτανίου εντός της ίδιας ομάδας μπορούν να συγκολληθούν μεταξύ τους. Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο συγκολλείται με κράματα άλφα και με ορισμένα κράματα α+β, παρουσίας μετάλλου πλήρωσης καθαρού τιτανίου. Όμως, κατά τη συγκόλληση κραμάτων με μη-κραματωμένο μέταλλο πλήρωσης, πρέπει να λαμβάνονται προληπτικά μέτρα δεδομένου ότι υδρογόνο μπορεί να διαχυθεί από το MB στο MΣ, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υδριδίων στο MΣ και κατά συνέπεια αύξηση της ψαθυρότητας.

Η μέθοδος GTAW/TIG χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση κραμάτων τιτανίου, ιδιαίτερα για πάχη έως και ~3mm. Είναι προτιμότερο η συγκόλληση να γίνεται μετωπικά, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες του αδρανούς αερίου και να προστατεύεται επαρκώς, σε συνδυασμό με ορθή πολικότητα. Οι συνθήκες συγκόλλησης εξαρτώνται από το πάχος, τον σχεδιασμό, τον εξοπλισμό και τη μέθοδο συγκόλλησης. Έτσι, για δεδομένο πάχος και σχεδιασμό συγκόλλησης, διαφορετικοί συνδυασμοί ρεύματος, τάσης, ταχύτητας συγκόλλησης και μετάλλου πλήρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Εικόνα 1.12) [69].

| Sheet | Fille | rwine | | Arc | Welding | Ravel |
|-------------------|---------------|------------------|------------------|---------------|---------------|-------------------|
| thickness, in. | Diam., in. | Feed, in./min | Shielding gas | voltage, V | current, A | speed, in./min |
| 0.008 | none | | He | 14 | 10 | 16 |
| 0.030 | none | | Ar | 10 | 25-30 | 10 |
| 0.060 | none | | Ar | 10 | 90-100 | 10 |
| 0.060 | 0.062 | 22 | Ar | 10 | 120-130 | 12 |
| 0.090 | none | | Ar | 12 | 190-200 | 10 |
| 0.090 | 0.062 | 22 | Аг | 12 | 200-210 | 12 |
| 0.125 | 0.062 | 20 | Ar | 12 | 220-230 | 10 |

Εικόνα 1.12: Αναπαράσταση πίνακα προτεινόμενων συνθηκών συγκόλλησης GTAW τιτανίου [69][6].

Μεταλλουργία Συγκόλλησης

Κατά τις συγκολλήσεις τήξης κραμάτων τιτανίου, στερεοί κόκκοι β-Τi παρατηρούνται ακριβώς δίπλα από το τηγμένο μέταλλο. Στις ψυχρότερες περιοχές, μακριά από το ΜΣ, το στερεό τιτάνιο είναι με τη μορφή β φάσης, μιγμάτων α και β φάσης ή ως μονοφασική

α, αναλόγως της σύστασης του κράματος. Η στερεοποίηση του ΜΣ συνοδεύεται από ανάπτυξη στερεών κόκκων β φάσης με την κατεύθυνση της στερεοποίησης. Καθώς η απόψυξη συνεχίζεται συμβαίνουν διάφοροι μετασχηματισμοί στο ΜΣ και τη ΘΕΖ, με τα σημαντικότερα μεταλλουργικά φαινόμενα να συμβαίνουν στο ΜΣ και τη β-φάση της ΘΕΖ. Στο εμπορικά καθαρό τιτάνιο, τα α και τα α-β κράματα, οι μεγάλοι κόκκοι β φάσης που σχηματίστηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες μετασχηματίζονται σε α ή α-β μικροδομή όταν αποψυχθούν κάτω από την Τβ (980oC για το Ti-6Al-4V). Η μικροδομή στους πρωτογενείς κόκκους β φάσης είναι βελονοειδής (acicular) & Widmanstäten για τα α-β κράματα (Εικόνα 1.13). Οι κόκκοι β φάσης στο β ή σχεδόν β ΜΣ είτε παραμένουν σταθεροί κατά τον πλήρη κύκλο απόψυξης, ή σχηματίζονται μικρές ποσότητες λεπτοκρυσταλλικής φάσης α στους κόκκους β [6].



Εικόνα 1.13: Αριστερά: μικροδομή μετάλλου συγκόλλησης όπου απεικονίζεται α φάση και μικρή ποσότητα διεσπαρμένης β φάσης, x250. Δεξιά: μικροδομή μετάλλου συγκόλλησης, κράματος Ti-6Al-4V, όπου υπάρχει παρουσία βελονοειδούς α και β φάσης σε δομή Widmanstäten πρωτογενών κόκκων β φάσης, x250 [6]

Θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (Post Weld Heat Treatment - PWHT)

Δύναται μετά από πολύπλοκες συγκολλήσεις να συσσωρεύονται παραμένουσες τάσεις κυρίως στη ζώνη τήξης αλλά και στη ΘΕΖ εν μέρει. Η απαλοιφή αυτών συνιστάται για την αποτροπή ρωγμών ή άλλων ανεπιθύμητων επιπτώσεων. Οι παραμένουσες τάσεις

συγκόλλησης μπορεί να είναι αρκετά υψηλές ώστε να προάγουν τη διάβρωση λόγω τάσεων σε ευαίσθητα κράματα. Επίσης, οι εν λόγω τάσεις μπορούν να προκαλέσουν χαμηλά όρια αντοχής των συγκολλήσεων σε κόπωση υψηλών και χαμηλών κύκλων κόπωσης.

Όταν οι παραμένουσες τάσεις συγκόλλησης αναμένεται να αποτελέσουν πρόβλημα, η δομή πρέπει να θερμαίνεται στην κατάλληλη θερμοκρασία και να διατηρείται για αρκετό χρόνο ώστε να εξαλειφθούν (βλ. Πίνακα 1.11). Η θερμική κατεργασία ανόπτησης απαλείφει αυτόματα τις υπολειπόμενες τάσεις. Γενικά, η ελάχιστη θερμοκρασία απομάκρυνσης των τάσεων βρίσκεται στην περιοχή 537°C έως 704°C για πρακτικές εργασίες βραχείας διάρκειας. Είναι σημαντικό να προσδιοριστούν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες στη συγκόλληση πριν από την επιλογή της θερμοκρασίας και του χρόνου, επειδή μπορεί να λάβει χώρα γήρανση κατά τη διάρκεια της απαλλαγής από τις τάσεις των θερμικών κραμάτων. Πριν θερμανθεί η συγκόλληση, πρέπει να καθαριστεί για να αποφευχθεί η μόλυνση και η ρωγμάτωση από διάβρωση λόγω τάσης. Μετά τη θερμική κατεργασία, οποιοσδήποτε αποχρωματισμός της επιφάνειας μπορεί να αφαιρεθεί με χημικό καθαρισμό [6].

| Alloy | Anne | aling | | | Stress-relieving | |
|----------------------|-------------------------|-----------------|----------------|--|------------------|----------|
| | Temperature (°C) | <u>Time (h)</u> | Cooling medium | | Temperature (°C) | Time (h) |
| Commercially pure | 648-760 | 0.1-2 | .1-2 Air | | 482-593 | 0.5-1 |
| Alpha Alloys | | | | | | |
| Ti-8Al-1Mo-1V | 787 ^ь 787 | 1-8 0.25 | Fumace Air | | 579-607 | 2 |

| Ti-6Al-4Zr-2Mo- 2Sn | 898 ^b 787 | 0.5-1 0.25 | Air Air | 482-648 | 1-4 |
|------------------------|-------------------------|------------------|---------------|----------------------|------------------|
| | | | | | |
| Alpha-Beta alloys | | | | | |
| Ti-6Al-4V | 704-787 | <mark>1-4</mark> | Air or Fumace | <mark>537-593</mark> | <mark>2-4</mark> |
| Ti-6Al-6V-2Sn | 704-815 | 1-4 | Air or fumace | 482-648 | 1-4 |
| Beta alloys | | | | | |
| Ti-13V-11Cr-3Al | 704-787 | 0.2-1 | Air or water | 482-537 | 0.5-60 |
| Ti-RMo-BV-3Al- 2Fe | 773-787 | 0.1-0.25 | Air or water | 510-593 | 1-4 |

Τεχνολογία Επιφανειών

Η τεχνολογία των Επιφανειών (Surfing Engineering) είναι εκείνο το τμήμα της 'Επιστήμης των Υλικών' που ασχολείται με τις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών σωμάτων. Έχει εφαρμογές στη μεταλλουργία, τη μηχανική, τη χημεία, τη μηχανολογία και την ηλεκτρονική [74].

Ο κλάδος αυτός επικεντρώνεται

- Στην επίτευξη κατάλληλων/επιθυμητών επιφανειακών ιδιοτήτων (αντοχή, σκληρότητα, οπτικών, αγώγιμων, ημιαγώγιμων, μαγνητικών) διαφορετικών από το υπόστρωμα, μέσω δημιουργίας μικρού πάχους επιστρωμάτων.
- Στη βελτιστοποίηση εκείνων των επιφανειακών ιδιοτήτων ενός υλικού, σε σχέση με την αλληλεπίδραση του με το εξωτερικό περιβάλλον (αντιδιαβρωτικές ή αντιτριβικές ιδιότητες), μέσω επιφανειακής τροποποίησης.

Μεταλλικές Επικαλύψεις

Οι επικαλύψεις τροποποιούν τις ιδιότητες και τη λειτουργική συμπεριφορά της επιφάνειας ενός υποστρώματος, προσδίδοντας τα επιθυμητά εκείνα χαρακτηριστικά (χρώμα, εμφάνιση) αλλά και τις αντίστοιχες ιδιότητες (αντίσταση σε διάβρωση, τριβή, φθορά). Η επιφάνεια του μητρικού υλικού επικαλύπτεται με μία στρώση ενός υλικού, ίδιας ή διαφορετικής φύσης:

- Διαφορετικής χημικής σύστασης
- Καλύτερων ιδιοτήτων
- Μικρού σχετικά πάχους, συγκριτικά με το μέγεθος της διατομής του υποστρώματος

Τα παραγόμενα επιστρώματα στοχεύουν στην προστασία των υλικών από φαινόμενα όπως

- <u>Η διάβρωση</u>: Αύξηση της οξειδωτικής βαθμίδας, από την μεταλλική κατάσταση, μετά από έκθεση σε υγρό/υδατικό περιβάλλον-,
- <u>Η οξείδωση</u>: Αύξηση της οξειδωτικής βαθμίδας, από την μεταλλική κατάσταση, μετά από έκθεση σε ξηρό περιβάλλον (δραστικότητα οξειδωτικών αερίων) σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες- και
- <u>Η φθορά</u>: Πραγματοποιείται συνήθως μέσω της αναπτυσσόμενης τριβής που λαμβάνει χώρα μεταξύ δυο επιφανειών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση-.

Διακρίνεται μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων αλλά δεν υπάρχει ενιαίος τρόπος ταξινόμησής τους καθώς αρκετές από τις τεχνικές επιμετάλλωσης μπορούν να ταξινομηθούν σε παραπάνω από μία κατηγορίες. Μια ευρέως αποδεκτή ταξινόμηση είναι η εξής:

- Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό

Ειδικές κατηγορίες όπως επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική κατεργασία, επιμεταλλώσεις με επίχρισμα, επιμεταλλώσεις με εκτόξευση από πιστολέτο [73][66].

Μικροκρυσταλλική Δομή

Η μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων καθορίζεται εν μέρει από την τεχνική που επιλέγεται. Ωστόσο, κρίσιμο ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα συντελούν η μορφολογία της επιφάνειας του υποστρώματος, η θερμοκρασία του, το pH, η παρουσία προσμίζεων, η γωνία πρόσπτωσης των αποτιθέμενων ειδών και ο χρόνος. Επιφάνειες με μεγάλη τραχύτητα οδηγούν σε επικάλυψης δενδριτικής υφής επειδή ευνοείται η απόθεση σε ανυψωμένες περιοχές [73][66].

Στην περίπτωση των ηλετρολυτικών επιμεταλλώσεων, η εναπόθεση πραγματοποιείται κατά στρώματα, με τοποθέτηση των ατόμων σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του υποστρώματος ενώ επηρεάζεται συν των προαναφερθέντων και από την τάση του ρεύματος.

Ηλεκτραπόθεση – Ηλεκτρολυτική Επικάλυψη

Ηλεκτροχημική ή γαλβανική επιμετάλλωση καλείται η καθοδική αποβολή μετάλλου σε μεταλλικά, κυρίως, υλικά από ηλεκτρολυτικά λουτρά τα οποία περιέχουν το προς απόθεση μέταλλο. Ως επιμεταλλώσεις χρησιμοποιούνται, εκτός από ευγενή μέταλλα, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το χρώμιο, ο κασσίτερος καθώς και κράματά τους [66][38]. Είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και προσφέρει προστασία από διάφορες χημικές και μηχανικές δράσεις, όπως η τριβή και η οξείδωση, βελτίωση της εμφάνισης των μεταλλικών αντικειμένων και βοηθά στην απόκτηση συγκεκριμένων μηχανικών ιδιοτήτων όπως: σκληρότητα, τραχύτητα, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες [66][38].

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα που προσφέρουν οι επιμεταλλώσεις, εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από την προκατεργασία της επιφάνειας, τις συνθήκες απόθεσης, το είδος και το πάχος της επιμετάλλωσης. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται, λεπτομερώς για το κάθε είδος επιμετάλλωσης, πληροφορίες ως προς την πυκνότητα ρεύματος, τον εξοπλισμό, τις συνθέσεις λουτρών, τα πρόσθετα κλπ. [66][38].

Βασικές Αρχές Ηλεκτραπόθεσης

Οι βασικές αρχές της ηλεκτραπόθεσης στηρίζονται στην τεχνική της ηλεκτρόλυσης, όπου ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσον που άγει το ρεύμα και διασπάται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Οι βασικές ηλεκτροχημικές αρχές, που περιγράφουν τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, είναι δυο και καθορίστηκαν από το Faraday (Γνωστοί ως νόμοι Faraday) [66][38][5][37].

1°ς νόμος: Σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, στο οποίο επιβάλλεται μια διαφορά δυναμικού και διαρρέεται από ρεύμα, η μάζα του υλικού που εναποτίθεται στην κάθοδο, ή η αντίστοιχη που διαλύεται στην άνοδο, είναι ανάλογη της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται μέσα από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, για δεδομένο χρόνο. Συνεπώς, όσο υψηλότερη είναι η ένταση του ρεύματος, μέσω του οποίου τροφοδοτείται το ηλεκτρολυτικό κελί, ή όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος που πραγματο ποιείται η διαδικασία για δεδομένη ένταση ρεύματος, τόσο αυξάνεται η μάζα που αναμένεται να αποτεθεί (ή διαλυθεί) στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

2^{ος} **νόμος**: Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα. Από το νόμο αυτό προκύπτει η σχέση με βάση την οποία υπολογίζονται οι ποσότητες των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια. Η μάζα του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτραπόθεση είναι:

$$m = (A/n) \times (I \times t)/F$$

όπου:

Α: Ατομικό βάρος στοιχείου (g/mol)

n: Φορτίο του ιόντος του στοιχείου

Ι: Ενταση ρεύματος (Α)

t: Χρόνος ηλεκτρόλυσης (sec)

F: Σταθερά Faraday¹ (C/mol = A·sec/mol) \rightarrow F= 96.500 C [66][72][74]

Μια τυπική διάταξη ηλεκτραπόθεσης από υδατικό διάλυμα φαίνεται στην Εικόνα 1.14



Εικόνα 1.14: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού.

Στην Εικόνα 1.14 διακρίνονται:

<u>Ο Ηλεκτρολύτης</u> (Ιοντικός αγωγός - Φορείς ηλεκτρικού ρεύματος: Ιόντα).

Μπορεί να είναι διάλυμα αλάτων ή λουτρό τήγματος, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται αγωγή ιόντων. Ο συνδυασμός του ηλεκτρολύτη και του αντιδραστήρα υποδοχής ονομάζεται 'ηλεκτρολυτικό λουτρό'.

 Ηλεκτρόδια (Ηλεκτρονικός αγωγός - Φορείς Ηλεκτρικού Ρεύματος: Ηλεκτρόνια)

¹ Η σταθερά Faraday ισοδυναμεί με το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που θα πρέπει να διαπεράσει την ηλεκτρολυτική εγκατάσταση, ώστε η μάζα που θα αποτεθεί στα ηλεκτρόδια από κάθε στοιχείο να ισούται με το γραμμοϊσοδύναμο τού {(αριθμός Avogadro) x (φορτίο ηλεκτρονίου)}.

Η τιμή είναι σταθερή για οποιαδήποτε διαδικασία ηλεκτρόλυσης και ισούται με F=96.485 C/mol

Πρόκειται για ένα ζεύγος μεταλλικών αγωγών (ένα θετικό/άνοδος και ένα αρνητικό/κάθοδος), τα οποία είναι βυθισμένα μέσα στον ηλεκτρολύτη, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται αγωγή ηλεκτρονίων.

<u>Πηγή/Τροφοδοτικό</u>

Μια εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος.

Το ηλεκτρολυτικό κελί περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο είναι υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου που επρόκειτο να αποτεθεί. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής και αντίστοιχα της καθόδου με τον αρνητικό. Το άλας του μετάλλου διίσταται στο νερό και υπάρχει με τη μορφή κατιόντων και ανιόντων Aⁿ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$M^{n+} A^{n-} \rightarrow M^{n+} + A^n$

Τα θετικά ιόντα του διαλύματος (τα οποία παρουσιάζουν έλλειμμα ηλεκτρονίων), δηλαδή τα ιόντα του προς απόθεση μετάλλου, ωθούνται προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, την κάθοδο, όπου παρατηρείται περίσσεια ηλεκτρονίων. Τα ιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (e⁻) από το ηλεκτρόδιο της καθόδου και έτσι κατά συνέπεια μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου αφού χάνουν το θετικό τους φορτίο [68][74][76].

$M^{n+} + ne \rightarrow M^{o}$

Εν ακολουθία, τα άτομα αποτιθέμενα σχηματίζουν μεταλλικά στερεά διαλύματα στην προς απόθεση επιφάνεια.

Αντίστοιχα, τα ανιόντα ωθούνται προς την άνοδο λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και αποφορτίζονται σε ουδέτερα. Στην περίπτωση που οι μεταλλικές άνοδοι μπορούν να οξειδωθούν στο εφαρμοζόμενο δυναμικό, τότε μετασχηματίζονται σε ιοντική κατάσταση, με συνέπεια τη διαλυτοποίηση τους και άρα τη μετάβαση κατιόντων προς το ηλεκτρολυτικό λουτρό [72][74]. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης περιγράφεται από την εξίσωση:

$M^{o} \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Για τη δημιουργία επικάλυψης απαιτείται η εφαρμογή κατάλληλης ηλεκτρικής τάσης.

Πρότυπο Δυναμικό Ηλεκτροδίων

Κατά τη σύζευξη δύο ημιστοιχείων αναπτύσσεται μια αυθόρμητη διαφορά δυναμικού, η οποία καταγράφεται στην εξωτερική σύνδεση των δυο ηλεκτροδίων. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του μετρούμενου δυναμικού τόσο υψηλότερη είναι η τάση οξειδοαναγωγή. Ως σημείο αναφοράς λαμβάνεται το πρότυπο δυναμικό υδρογόνου (H₂) του οποίου η τιμή του ηλεκτροχημικού δυναμικού οξειδοαναγωγής έχει οριστεί αυθαίρετα '0.00V' σε δεδομένες συνθήκες. Πρόκειται για το Πρότυπο Δυναμικό Υδρογόνου, το οποίο κατασκευάζεται από ένα έλασμα επικαλυμμένο με πλατίνα (Pt), εμβαπτισμένο σε έναν ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης ιόντων ([H⁺]) 1M, στους 25 °C, πάνω στο οποίο παροχετεύεται αέριο H₂, πίεσης 1 Atm.

Στον Πίνακα 1.12 παρουσιάζονται τα πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων που αφορούν την παρούσα πτυχιακή εργασία.

| Ηλεκτρόδιο | Ανηγμένη Μορφή | Οξειδωμένη Μορφή | Οξειδωτική Δράση | Πρότυπο Δυναμικό Οξειδοαναγωγής Ε _ο (V) |
|---------------------|----------------|---------------------|---------------------------------------|--|
| Cu/Cu ²⁺ | Cu | Cu ²⁺ | $Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ | +0.3441 |
| H_2/H^+ | H ₂ | H^+ | $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ | 0.00 |
| Ni/Ni ²⁺ | Ni | Ni ²⁺ | $Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$ | -0.236 |

Επιχάλκωση – Copper Plating

Τα κύρια χαρακτηριστικά του χαλκού στην μεταλλική του κατάσταση είναι η υψηλή στιλπνότητα, η ολκιμότητα και η πολύ υψηλή ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα,

ενώ παρουσιάζει υψηλή αντίσταση σε φαινόμενα διάβρωσης. Ως μεταλλική επικάλυψη ο Cu χρησιμοποιείται για τους εξής κυρίως λόγους:

- Ως υπόστρωμα υποδοχής σε επιμεταλλώσεις (επινικέλωσης, επιχρωμίωσης)
- Αύξηση στιλπνότητας
- Αύξηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- Προστασία από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία [74]

Μετά την επιμετάλλωση νικελίου, η ηλεκτρολυτική επίστρωση χαλκού είναι μία από τις πιο δημοφιλείς μορφές ηλεκτρολυτικής επίστρωσης.

Αρχικά, το υλικό (που πρόκειται να επιμεταλλωθεί) καθαρίζεται σχολαστικά. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται η διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης χαλκού με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω διαλύματος ηλεκτρολύτη από άλας χαλκού. Επιπλέον, το μεταλλικό υπόστρωμα τοποθετείται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα ιόντα χαλκού εναποτίθενται στην επιφάνεια του εξαρτήματος, δημιουργώντας μια επίστρωση χαλκού. Καθώς το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει, ένα λεπτό στρώμα χαλκού εναποτίθεται στο μέταλλο με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Πολλά μέταλλα μπορούν να υποβληθούν σε επιχάλκωση. Για παράδειγμα, ο χρυσός, ο άργυρος, το αλουμίνιο, το νικέλιο ακόμη και το πλαστικό [1].

Στην Εικόνα 1.15 παρουσιάζεται η γενική διάταξη επιχάλκωσης.



Εικόνα 1.15: Ηλεκτροχημική διάταξη επιχάλκωσης [19].

Διαγράμματα Φάσεων

Διμερές διάγραμμα φάσεων Cu-Ti

Το διμερές διάγραμμα τιτανίου-χαλκού (Εικόνα 1.16) αποτυπώνει τα σημεία τήξης των δυο στοιχείων σχετικά 'συμπιεσμένα' ώστε η συνολική liquidus φάση να παρουσιάζει ελάχιστο κοντά στο κέντρο του διαγράμματος.

Για το εύρος περιεκτικότητας 50-67% Cu μια σειρά από στενά διατεταγμένες, δομικά συγγενικές ενώσεις διακρίνονται. Ενώσεις πλούσιες σε Ti και Cu είναι επίσης παρούσες [56].

Οι ισορροπίες μετασταθών φάσεων έχουν μελετηθεί εντατικά. Αυτό περιλαμβάνει τη διάσπαση υπερκορεσμένων στερεών διαλυμάτων hcp και fcc και το σχηματισμό μη κρυσταλλικών κραμάτων στην περιοχή σύστασης 35 έως 74 at.% Cu.



Εικόνα 1.16: Διμερές Διάγραμμα Φάσεων Τi-Cu

Από το διάγραμμα προκύπτει πως οι στερεές φάσεις ισορροπίας του συστήματος Ti-Cu είναι οι εξής ακόλουθες:

- Τα στερεά διαλύματα με βάση τα καθαρά συστατικά όπως το hcp (a-Ti), η σταθερή φάση του Ti κάτω από 882 °C, bcc (β-Ti), η σταθερή μορφή του Ti μεταξύ 882 °C και του τήγματος και ο fcc (Cu). Οι μέγιστες διαλυτότητες του Cu σε (aTi) και (βTi) είναι 1,6 και 13,5 % κ.β. σε 790 °C και 1005 °C αντίστοιχα ενώ η μέγιστη διαλυτότητα Ti στο Cu είναι 8% κ.β. στους 885 °C
- Η στοιχειομετρική ένωση Ti₂Cu .
- Η ισατομική ένωση TiCu. Το TiCu έχει εύρος σύνθεσης 48 έως 52 % κ.β. Cu και τήκεται συγκερασμένα στους 985 °C.
- Οι στοιχειομετρικές ενώσεις Ti₃Cu₄, Ti₂Cu₃ και Ti₂Cu με συγγενικές τετραγωνικές κρυσταλλικές δομές.
- Η ένωση TiCu₄ με εύρος σύνθεσης από 78 έως 80,9 κ.β.% Cu. Αρκετές μετασταθείς διατεταγμένες δομές μπορούν να σχηματιστούν σε αυτό το εύρος σύνθεσης πριν από την εμφάνιση της φάσης ισορροπίας TiCu4 [56].

Παρακάτω στον Πίνακα 1.13 παρατίθενται οι ενώσεις που συναντώνται στο διμερές διάγραμμα.

| Ένωση (φάση) | Περιεκτικότητα σε Cu κ.β. |
|---------------------------------|---------------------------|
| cph a-Ti | - |
| bcc β-Ti | - |
| fcc Cu | ~ 100 |
| Ti ₂ Cu | 39.9 |
| TiCu | 48-52 |
| Ti ₃ Cu ₄ | 63.9 |
| Ti ₂ Cu ₃ | 67 |
| Ti ₂ Cu | 6 |
| TiCu4 | 78-80.9 |

Πίνακας 1.13: Υπάρχουσες φάσεις από το διμερές διάγραμμα Ti-Cu και οι περιεκτικότητες τους σε Cu κ.β. [56].

Διμερές Διάγραμμα Φάσεων Ni-Ti

Στην Εικόνα 1.17 απεικονίζεται η ισορροπία Ni-Ti. Φαίνεται ότι, πέντε σταθερές φάσεις υπάρχουν στην στερεά κατάσταση, συμπεριλαμβανομένων των Ti, NiTi₂, NiTi, Ni₃Ti και στερεό διάλυμα Ni(Ti). Ο σχηματισμός NiTi από στοιχειακό Ni και Ti σε μια αυξημένη θερμοκρασία, όπως υποδεικνύεται από τα οριζόντια βέλη, είναι το τελευταίο γεγονός μετά το σχηματισμό των δύο σταθερών NiTi₂ και Ni₃Ti και των ενδομεταλλικών φάσεων.



Εικόνα 1.17: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Νi-Ti

Η κατακρήμνιση της Ni₃Ti από υπέρκορο Ni σε χαμηλή θερμοκρασία ακολουθείται από μια συνεκτική μετασταθή φάση γ΄TiNi₃. Η γ΄(για 86% κ.β. Ni) κατακρημνίζεται μέσω διαχωρισμού χωρίς πυρηνοποίηση αλλά συνεχούς ανακατανομής μεταξύ των στοιχείων [7][69].

Παρατίθενται οι ενώσεις που συναντώνται στο διμερές διάγραμμα στον Πίνακα 1.14.

| Πίνακας 1.14: Υπάρχουσες φάσεις από το διμερές διάγραμμα Τi-Ni και οι περιεκτικότητες | ; |
|---|---|
| τους σε Νί κ.β. [7][69]. | |

| Ένωση (φάση) | Περιεκτικότητα σε Νi κ.β. |
|--------------|---------------------------|
| cph a-Ti | _ |

| bcc β-Ti | - |
|-----------------------|---------|
| Ni | ~ 100 |
| NiTi ₂ | 38 |
| NiTi | 54.6-62 |
| ΝίΤί (μετασταθής) | ~54-58 |
| Ni ₃ Ti | 79 |
| γ΄Ni3Ti (μετασταθής) | ~86-90 |
| γ΄΄Νi3Τi (μετασταθής) | ~77 |

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η παρούσα εργασία μελετά την ετερογενή συγκόλληση μεταξύ κράματος τιτανίου Ti-6Al-4V και επιχαλκωμένου υπερκράματος νικελίου Inconel®X-750, με έμφαση στη συνεισφορά του χαλκού στην ποιότητα της συγκόλλησης εστιάζοντας στη τελική μικροδομή της συγκόλλησης και στις μηχανικές ιδιότητες αυτής.

Αρχικά, όλα τα δοκίμια κόπηκαν σε δίσκο για ελάττωση μεγέθους. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επιχάλκωση σε δύο ομάδες των τριών δοκιμίων κράματος Inconel®X-750 με διαφοροποίηση στο χρόνο παραμονής τους (3 και 6 ώρες) στο ηλεκτρολυτικό κελί δημιουργώντας έτσι δύο διαφορετικά πάχη επικάλυψης. Ακολούθησε, η προετοιμασία (εγκιβωτισμός, λείανση, στίλβωση, χημική προσβολή) των επιχαλκωμένων δοκιμίων για μικροσκοπική παρατήρηση ενώ στη συνέχεια οδηγήθηκαν με τα δοκίμα Τi-6Al-4V, σε διαφορετικές εντάσεις ρεύματος 50A και 60A. Μετέπειτα, τα συγκολλημένα δοκίμια προετοιμάστηκαν εκ νέου για οπτική παρατήρηση σε οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ενώ τέλος τελείται και περιθλασιμετρία ακτινών X.

Γίνεται εκτενής περιγραφή κάθε σταδίου στη συνέχεια.

Περιγραφή του υλικού

Οι πειραματικές ύλες (Cu, Ti-6Al-4V, Inconel® X-750) προμηθεύτηκαν υπό την μορφή ελασμάτων και συγκολλήθηκαν με τη μέθοδο Συγκόλλησης Ηλεκτρικού Τόξου με Χρήση μη Καταναλισκόμενου Ηλεκτροδίου Βολφραμίου σε Προστατευτική ατμόσφαιρα Αδρανούς Αερίου (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW/Tungsten Inert Gas-TIG) στο εργαστήριο συγκολλήσεων, ενώ το υπόλοιπο μέρος της Πειραματικής διαδικασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σ.Μ.Μ.Μ. . Στους πίνακες 2.1 και 2.2 δίνονται οι τυπικές χημικές συστάσεις των κραμάτων που
χρησιμοποιήθηκαν και τα φυσικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων κράματος Inconel® X-750 προτού υποστεί οποιαδήποτε επεξεργασία πλην της κοπής του.

Για όλη την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 δοκίμια Νικελίου, 12 δοκίμια Χαλκού ως άνοδοι στην επιχάλκωση των δοκιμίων νικελίου και 4 δοκίμια Τιτανίου.

| Πίνακας 2.1: | Τυπική χημική | σύσταση (% | % κ.β.) τ | ων κραμάτων | Ti-6Al-4V | και Inconel® X-75 | 0 |
|--------------|---------------|------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|---|
| | | | | | | | |

| Κράμα | Στοιχείο | | | | | |
|----------------|----------|-----------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Ti-6Al-4V | Ti | Al | V | Fe | | |
| | Balance | 5.50-6.75 | 3.50-4.50 | < 0.30 | | |
| Inconel® X-750 | Ni | Cr | Fe | Ti | Al | Nb (+Ta) |
| | <70.00 | 14.00- 17.00 | 5.00-9.00 | 2.25-2.75 | 0.4-1.00 | 0.70-1.20 |

Πίνακας 2.2: Φυσικά Χαρακτηριστικά κράματος Inconel® X-750 που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο μετά από κοπή.

| Κράμα Φυσικά Χαρ. | Inconel® X-750 | | | | | |
|----------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1° | 2° | 3° | 4° | 5° | 6° |
| | Δοκίμιο | Δοκίμιο | Δοκίμιο | Δοκίμιο | Δοκίμιο | Δοκίμιο |
| Μάζα (g) | 5.57 | 11.31 | 7.21 | 4.24 | 5.46 | 5.76 |
| Πάχος (mm) | 1.57 | 1.59 | 1.02 | 1.01 | 1.01 | 1.01 |
| Μήκος (cm) | 2.90 | 2.90 | 2.90 | 2.90 | 2.30 | 2.30 |
| Πλάτος (cm) | 1.40 | 2.90 | 2.90 | 1.45 | 2.92 | 2.90 |

Προετοιμασία Δειγμάτων

Η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων αποτελεί κομβικό στάδιο, μετά από το οποίο η επιφάνειά τους καθίσταται κατάλληλη για παρατήρηση μέσω οπτικής, ηλεκτρονικής ή άλλου είδους μικροσκοπίας. Η συνολική προετοιμασία των δοκιμίων έγινε στα στάδια της κοπής, της επιχάλκωσης, του εγκιβωτισμού, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής προσβολής.

Κοπή δοκιμίων

Για την κοπή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε δισκοτόμος τύπου Struers Discotom (Εικόνα 2.1). Κατά τη διάρκεια της κοπής, αραιωμένο ψυκτικό γαλάκτωμα διοχετεύεται στο σημείο της κοπής προκειμένου να αποφευχθεί η υπερθέρμανσή των δοκιμίων. Παράλληλα, δόθηκε προσοχή στην ασκούμενη δύναμη κοπής, προκειμένου να μην επηρεαστεί η τελική δομή των υλικών. Τα δοκίμια κόπηκαν εγκάρσια στη διεύθυνση συγκόλλησης, σε διαστάσεις τέτοιες ώστε να εμπεριέχονται σε κάθε δοκίμιο όλες οι ζώνες της συγκόλλησης (ζώνη τήξης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη, μέταλλο βάσης).



Εικόνα 2.1: Δισκοτόμος τύπου Struers Discotom

Επιχάλκωση

Στη συνέχεια, μετά την κοπή των δοκιμίων, τα δείγματα του υπερκράματος τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό λουτρό για την εναπόθεση επιστρώματος χαλκού, αφού όμως πρώτα υπέστησαν ορισμένη επιφανειακή προετοιμασία (λείανση, καθαρισμό) με απώτερο σκοπό την καλύτερη απόδοση της επιμετάλλωσης.

Αρχικά σε αυτό το στάδιο προετοιμασίας, τα δοκίμια βουτήχτηκαν σε παραφίνη σε βάθος 5mm για σχηματισμό οριοθέτησης του επιθυμητού άκρου επιχάλκωσης. Στη συνέχεια η παραφίνη αφαιρέθηκε και το δοκίμιο καθαρίστηκε με αιθανόλη για τυχόν περίσσεια παραφίνης.

Σε επόμενο βήμα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν ένα ένα κατά σειρά σε ηλεκτρολυτικό λουτρό με τις ακόλουθες συνθήκες όπου έλαβε χώρα συνεχής ανάδευση.

Σύσταση του λουτρού:

| CuSO ₄ | 210 g/l |
|-------------------|---------|
|-------------------|---------|

H₂SO₄ 52.5 g/l

Θερμοκρασία: 20-25°C

Από πειραματική παρατήρηση, έχει προκύψει πως η τοποθέτηση δύο ανόδων αποφέρει καλύτερα αποτελέσματα έναντι της μίας ανόδου. Αν και η μία άνοδος προσφέρει καλύτερο αποτέλεσμα ως προς το πάχος, παρουσιάζει ανομοιομορφία.

Αφού απομακρύνθηκαν τα δοκίμια από το ηλεκτρολυτικό κελί, καταγράφηκαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

| | Δοκίμιο 1 | Δοκίμιο 2 | Δοκίμιο 3 | Δοκίμιο4 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Μάζα _{πριν} (g) | 11,312 | 7,21 | 5,643 | 5,767 |
| Μάζα _{μετά} (g) | 12,592 | 8,639 | 8,467 | 8,193 |
| Πάχος _{πριν} (mm) | 1,59 | 1,02 | 1,015 | 1,015 |
| Πάχος _{μετά} (mm) | 2,32 | 2,015 | 2,17 | 2,5 |
| Επιφάνεια (mm²) | 352,01 | 329,78 | 329,39 | 329,585 |

Πίνακας 2.3: Κατάσταση δοκιμίων πριν και μετά την επιχάλκωση

| Χρόνος (sec) | 10800 | 10800 | 21600 | 21600 |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Τάση (V) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Ρεύμα (Α) | 0,3678 | 0,382 | 0,3821 | 0,3296 |
| Πάχος _{Faraday} (μm) | 414,6707278 | 459,7118561 | 912,5602464 | 793,773171 |
| Πάχος _{βάρος} (μm) | 405,8326265 | 483,615159 | 956,8553126 | 821,5147187 |
| Πάχος _{μέτρηση} (mm) | 0,365 | 0,4975 | 0,58 | 0,7425 |
| Παρατηρήσεις | ***2 άνοδοι | ***2 άνοδοι | ***2 άνοδοι | ***2 άνοδοι |

Όπου,

Μάζας_{πριν} \rightarrow Η μάζα του δοκιμίου προ επιχάλκωσης.

Μάζα_{μετά} \rightarrow Η μάζα του δοκιμίου μετά την επιχάλκωση.

Πάχος_{πριν} \rightarrow Το πάχος του δοκιμίου προ επιχάλκωσης.

Πάχοςμετά -> Το πάχος του δοκιμίου μετά την επιχάλκωση.

Ρεύμα → Ο μέσος όρος των τιμών ένδειξης έντασης του ρεύματος κατά την επιχάλκωση.

Επιφάνεια Α : Επιφάνεια που υπέστη επιχάλκωση.

Πάχος_{Faraday} \rightarrow Το θεωρητικά εκτιμώμενο πάχος της επιχάλκωσης σύμφωνα με το νόμο του Faraday (m_{Faraday}/ ρ_{Cu} · A).

Πάχος_{βάρος} → Το εκτιμώμενο πάχος της επιχάλκωσης σύμφωνα με τη διαφορά πάχους του δοκιμίου πριν και μετά. Υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης : $m = \rho \cdot V = \rho \cdot A \cdot h$ ↔ $h = m / \rho \cdot A$, Mε $m = (Mάζα_{πριν} - Mάζα_{μετά})$ και $\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3$

Πάχοςμέτρηση -> Το πάχος που μετρήθηκε δια χειρός μέσω μικρόμετρου.

Εγκιβωτισμός

Ακολούθησε ο εγκυβωτισμός, όπου τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε καλούπια διαμέτρου περίπου τριών εκατοστών στα οποία χύθηκε ρευστή παραφίνη. Για κάθε δοκίμιο χρησιμοποιήθηκαν 15ml παραφίνης και 2.1ml σκληρυντή (πολυμερές), προκειμένου να στερεοποιηθεί.

Ο συνολικός χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης υπολογίζεται στις 8 ώρες. Σκοπός του εγκιβωτισμού είναι η δημιουργία μιας εύκολα διαχειρίσιμης βάσης του δοκιμίου για τη διευκόλυνση των επόμενων σταδίων προετοιμασίας.

Λείανση

Τα στάδια της λείανσης και της στίλβωσης αποσκοπούσαν στην μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων, με σκοπό να είναι εφικτή η αποκάλυψη της μικροδομής τους, μετά την προσβολή τους με κατάλληλο αντιδραστήριο, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Επίσης, κατά τη διαδικασία της λείανσης απομακρύνονται οξείδια που είγαν σγηματιστεί στην επιφάνεια των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στο εργαστήριο, η λείανση πραγματοποιήθηκε σε οριζόντιο, υδρόψυκτο, περιστρεφόμενο τροχό, κατά την διάρκεια της οποίας, η επιφάνεια του δοκιμίου εφάπτονταν στον τροχό. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε συνδυαστικά σε ειδικό μηχάνημα με αυτοματοποιημένο τρόπο και δια χειρός. Σαν μέσω λείανσης χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά από καρβίδιο του πυριτίου (SiC), τοποθετημένα πάνω στην επιφάνεια του τροχού. Τα λειαντικά χαρτιά χαρακτηρίζονται από έναν αριθμό, ο οποίος αντιπροσωπεύει το μέγεθος κόκκου του λειαντικού μέσου (grid). Παραδείγματος γάριν, ο αριθμός 220grid υποδηλώνει πως σε κάθε τετραγωνική ίντσα του λειαντικού γαρτιού υπάργουν 220 καρβίδια του πυριτίου. Τα γαρτιά που γρησιμοποιήθηκαν διαδογικά ήταν 400, 800, 1200, 2000 και 3000grit. Κατά την ολοκλήρωση του κάθε επιπέδου λείανσης, και με την αλλαγή του λειαντικού χαρτιού, άλλαζε και ο προσανατολισμός των δοκιμίων κατά 90 μοίρες, με σκοπό να απαλείφονται οι γραμμές από το προηγούμενο στάδιο. Μετά το πέρας της λείανσης σε κάθε στάδιο, τα δοκίμια πλένονταν με νερό αρχικά και στη συνέχεια με αιθανόλη και στεγνώνονταν με ρεύμα θερμού αέρα με σκοπό να καθαριστούν από υπολειπόμενα καρβίδια από το χαρτί λείανσης καθώς και από προϊόντα οξείδωσης του υλικού.



Εικόνα 2.2: Αριστερά : Λειαντικό μηχάνημα Struers LaboPol-5. Δεξιά: Λειαντικό χαρτί καρβιδίου του πυριτίου, 800 grid.

Στίλβωση

Κατά το επόμενο στάδιο προετοιμασίας, πραγματοποιήθηκε στίλβωση των δοκιμίων. Σκοπός της στίλβωσης είναι η επιφάνεια των δοκιμίων να γίνει λεία και στιλπνή απαλείφοντας ατέλειες της λείανσης. Η στίλβωση επετεύχθη αρχικά με αδαμαντόπαστα μεγέθους κόκκου διαμαντιού 3μm και 1 μm και τελικά με την χρήση διαλύματος κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου (colloidal silica), με μέγεθος σωματιδίων 0.05μm. Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα πλέον σε βελούδινο πανί και όχι σε λειαντικό χαρτί όπου κατά την διάρκεια της διαβρέχεται με διάλυμα αλκοόλης στην περίπτωση της αδαμαντόπαστας ενώ στην περίπτωση της Colloidal Silica χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό προς αποφυγή δημιουργίας κρυστάλλων που θα χάρασσαν την επιφάνεια του δοκιμίου.. Η διάταξη ήταν οριζόντιος, μονοαξονικά περιστρεφόμενος τροχός, χωρίς ψύξη. Μετά από την προετοιμασία, τα δείγματα καθαρίστηκαν με βαμβάκι και νερό, στη συνέχεια με αιθανόλη και στεγνώθηκαν με ρεύμα θερμού αέρα.

Χημική προσβολή

Στο τελικό στάδιο της μεταλλογραφικής προετοιμασίας, έγινε γημική προσβολή των δοκιμίων με κατάλληλα αντιδραστήρια, με σκοπό την εμφάνιση της μικροδομής τους. Η προσβολή βασίζεται στην εκλεκτική διάλυση από το αντιδραστήριο, ορισμένων μικρογραφικών συστατικών, αφήνοντας ορισμένα άλλα σχεδόν ανέπαφα. Η εκλεκτική αυτή προσβολή εξαρτάται από τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του κάθε μικρογραφικού συστατικού. Για κάθε μέταλλο ή κράμα υπάργει πληθώρα αντιδραστηρίων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσβολή τους. Η επιλογή του αντιδραστηρίου εξαρτάται από το ίδιο το υλικό που προορίζεται για προσβολή αλλά και από τις επιθυμητές παρατηρήσεις. Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι, διαδοχικά, δύναται να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά αντιδραστήρια για την σταδιακή αποκάλυψη της μικροδομής (μητρική φάση, ενδομεταλλικές φάσεις κατακρήμνισης, δευτερεύουσες φάσεις) με ιδιαίτερη προσοχή ώστε στο τέλος της διαδικασίας με την άθροιση των επιμέρους αποτελεσμάτων να ληφθεί η ολότητα της μικροδομής. Στο εργαστήριο, η προσβολή έγινε με δύο διαφορετικά αντιδραστήρια, λόγω παρουσίας διαφορετικών κραμάτων στα συγκολλημένα δοκίμια. Κάθε δείγμα προσβλήθηκε κατά το ήμισυ, στην πλευρά που περιλάμβανε το μέταλλο βάσης Ti-6Al-4V και τη ζώνη τήξης με διάλυμα 5% HF + 15% HNO3 + 80% H2O, ενώ το υπόλοιπο δοκίμιο (Inconel® X-750) προσβλήθηκε με το αντιδραστήριο Kalling's No.2 (2g CuCl2 + 40ml HCl + 40-80ml αιθανόλη), το οποίο ενδείκνυται για την προσβολή υπερκραμάτων νικελίου.

Μέθοδοι Εξέτασης Μικροδομής

Για την εξέταση της μικροδομής και των φάσεων χρησιμοποιήθηκαν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και η περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ.

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Συνδυαστικά, χρησιμοποιούνται και κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Energy Dispersive

Spectroscopy - EDS). Πρόκειται για μέθοδο υψηλής διακριτικής ικανότητας, μεγάλου βάθους πεδίου και δυνατότητας επίτευξης μεγεθύνσεων έως και 30,000x. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην χρήσης μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία όταν προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου, διεγείρει μια μικρή μάζα γύρω από εκείνο το σημείο και προκαλεί τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Ανάλογα με την ένταση της δέσμης που προσπίπτει στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα, σχηματίζεται πάνω στη φθορίζουσα οθόνη ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού και μπορεί να είναι ηλεκτρόνια Auger, δευτερογενή ή οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες Χ.

Τα SEM έχουν πολύ ευρεία εφαρμογή σε πολλούς κλάδους. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε όλα τα πεδία που παρουσιάζει ενδιαφέρον η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φίλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λαμβάνονται ποιοτικέςημιποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και δίνεται η δυνατότητα εντοπισμού φάσεων.

Οι λειτουργίες του SEM είναι δύο, η BES και η SEI. Η BES (Backscattered Electrons) είναι η λειτουργία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, από την οποία μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τις φάσεις και το ατομικό τους βάρος. Όσο πιο ανοιχτό είναι το χρώμα των φάσεων, τόσο πιο μεγάλο είναι το ατομικό βάρος. Η SEI (Secondary Electron In-Lens) είναι η λειτουργία που αποτυπώνει την τοπογραφία της επιφάνειας. Αυτές οι λειτουργίες συνδυάζονται για την καλύτερη εξέταση των δειγμάτων και την δημιουργία συμπερασμάτων για αυτά.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση διάταξης του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Περιθλασιμετρία Ακτινών X (X – Ray Diffraction, XRD)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλής ενέργειας με μήκος κύματος μεταξύ 103 και 101 nm [51]. Η παραγωγή ακτίνων-X επιτυγχάνεται γενικά με τη χρήση σφραγισμένων σωλήνων, περιστρεφόμενων ανόδων ή πηγών ακτινοβολίας σύγχροτρον. Οι σφραγισμένοι σωλήνες και οι περιστρεφόμενες άνοδοι, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακό εξοπλισμό, παράγουν αμφότεροι ακτίνες-X με την ίδια αρχή. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου στο κενό επιταχύνονται μέσω ενός πεδίου υψηλού δυναμικού και στη συνέχεια κατευθύνονται σε έναν στόχο, ο οποίος στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες X.

Τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια προκαλούν δύο φαινόμενα που οδηγούν στην παραγωγή ακτίνων Χ: το πρώτο είναι η επιβράδυνση των ηλεκτρονίων που οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων ακτίνων-Χ με ευρύ φάσμα. συνεχή κατανομή του μήκους κύματος, που ονομάζεται επίσης Bremsstrahlung [48]. Η δεύτερη είναι ο ιονισμός των προσκρουόμενων ατόμων με την διοχέτευση ηλεκτρονίων από τα εσωτερικά κελύφη. Προκειμένου να αποκτήσουν μια πιο σταθερή κατάσταση, τα ηλεκτρόνια από τα εξωτερικά κελύφη "πηδούν" σε αυτά τα κενά. Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών των ηλεκτρονίων του εσωτερικού κελύφους και των εισερχόμενου ηλεκτρονίου εκπέμπεται με τη μορφή φωτονίων, με χαρακτηριστική ενέργεια που εξαρτάται από την αρχική και την τελική θέση του κελύφους των ηλεκτρονίων και από το υλικό, όπως φαίνεται ενδεικτικά στην εικόνα 2.2 [48]. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία απαιτεί ελάχιστο δυναμικό διέγερσης των ηλεκτρονίων για να εκπεμφθεί, το οποίο εξαρτάται από το υλικό-στόχο.



Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση των ατομικών ενεργειακών επιπέδων και της εκπομπής χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ

Όταν τα φωτόνια ακτίνων Χ φτάνουν στην ύλη, μπορούν να λάβουν χώρα διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε διαφορετικά φαινόμενα απορρόφησης και σκέδασης, τα οποία δεν θα εξεταστούν εδώ. Μια ελαστική (συνεκτική) σκέδαση, που ονομάζεται επίσης σκέδαση Rayleigh, λαμβάνει χώρα μεταξύ των φωτονίων και των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τους ατομικούς πυρήνες. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια του σκεδαζόμενου κύματος παραμένει αμετάβλητη και διατηρεί τη σχέση φάσης με το προσπίπτον κύμα [18]. Κατά συνέπεια, τα φωτόνια ακτίνων Χ που προσπίπτουν σε όλα τα άτομα ενός ακτινοβολούμενου όγκου σκεδάζονται προς όλες τις κατευθύνσεις [39]. Ωστόσο, λόγω της περιοδικής φύσης μιας κρυσταλλικής δομής, θα προκύψει εποικοδομητική ή καταστροφική σκεδαζόμενη ακτινοβολία, που οδηγεί σε χαρακτηριστικά φαινόμενα περίθλασης τα οποία μπορούν να μπορούν να μελετηθούν για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής των υλικών.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ από περιοδικές ατομικές επίπεδα και την ανίχνευση του διαθλώμενου σήματος με ανάλυση γωνίας ή ενέργειας. Η γεωμετρική ερμηνεία του φαινομένου XRD (εποικοδομητικές παρεμβολές) έχει δοθεί από τον W.L. Bragg. Στην Εικόνα 2.5 δίνονται οι λεπτομέρειες σχετικά με τη γεωμετρική συνθήκη για την περίθλαση και τον προσδιορισμό του νόμου του Bragg. Ο νόμος του Bragg δίνεται από την εξίσωση :

 $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \eta\mu\theta$ (Εξίσωση 2.1)



Εικόνα 2.5: Γεωμετρική συνθήκη για περίθλαση από επίπεδα πλέγματος [52].

Όπου, n είναι η τάξη περίθλασης, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης σε nm, d_{hkl} η απόσταση πλέγματος σε nm και θ η γωνία της διαθλώμενης δέσμης σε μοίρες. Μια τυπική διάταξη περίθλασης ακτίνων-Χ αποτελείται από πηγή ακτίνων-Χ με συγκεκριμένο μήκος κύματος, γωνιόμετρο και ανιχνευτή των ακτίνων (απαριθμητής). Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνίας 2θ, οπότε από την εξίσωση του Bragg υπολογίζονται οι πλεγματικές αποστάσεις (hkl)

Συνήθως, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πρότυπα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης και έτσι πραγματοποιείται ταυτοποίηση των συμμετεχουσών φάσεων του εκάστοτε υλικού. Με αυτόν τον τρόπο έγινε δομικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων.

Δοκιμές μικροσκληρότητας Vickers

Η μέτρηση της μικροσκληρότητας των δοκιμίων έγινε σε αυτόματο μικροσκληρόμετρο Vickers HV-1000Z (εικόνα 2.5) με δυνατότητα εφαρμογής βάρους 10-1000g (0.098-9.807N). Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής α=136°. Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-15 δευτερόλεπτα. Μετά την αφαίρεση της δύναμης, μετρούνται οι δυο διαγώνιες αποτυπώσεις και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers σύμφωνα με τη σχέση:

HV=
$$[2000 \cdot P \cdot sin(a/2)]/d^2 = (1854.4 \cdot P)/d^2$$
 (Εξίσωση 2.2)

Όπου:

- d: μέσος όρος διαγωνίων σε μm
- α: γωνία κορυφής = 136°

P: δύναμη σε g



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση της διαδικασίας σκληρομέτρησης με τη μέθοδο Vickers



Εικόνα 2.7: Μικροσκληρόμετρο Vickers HV-1000Z που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων.

Κατά τη χρήση του σκληρόμετρου ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα.

- Τοποθέτηση του δείγματος στην τράπεζα του οργάνου προσανατολισμένο ώστε η άνω επιφάνεια να είναι παράλληλη με την κάτω, προκειμένου το δοκίμιο να εφάπτεται καλά στην τράπεζα του οργάνου αλλά και ο διεισδυτής να πιέζει κάθετα την επιφάνεια του υλικού.
- Εστίαση στο δοκίμιο κατά τη χρήση του φακού 10x και στη συνέχεια εστίαση στη χρήση του φακού 40x, ώστε να διακριθεί η μικροδομή του δοκιμίου.
- Επιλογή σημείου σε περιοχή που ήταν επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικατάσταση του φακού του μικροσκοπίου από τον διεισδυτή πυραμίδας.
- Επιλογή του πλήκτρου εκκίνησης για να διεισδύσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου δημιουργώντας ένα αποτύπωμα.
- 5) Επαναφορά στο μικροσκόπιο και υπολογισμός των διαγωνίων του αποτυπώματος της πυραμίδας που είχε σχηματιστεί
- Εν συνεχεία, ο υπολογισμός της τιμής σκληρότητας σε HVN (Hardness Vickers Number) πραγματοποιείται αυτόματα από το μηχάνημα σύμφωνα με την Εξίσωση 2.2

Οι επιλεγμένες ρυθμίσεις για τη διαδικασία της σκληρομέτρησης ήταν οι εξής:

(Φορτίο \rightarrow 1.96N), (Χρόνος διείσδυσης \rightarrow 15s). Για κάθε δοκίμιο οι μετρήσεις έγιναν με βήμα 0.5mm.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) – Μικροανάλυση με EDS

Στην εξής ενότητα παρουσιάζονται μικρογραφίες δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, οι οποίες λήφθηκαν για κάθε δοκίμιο μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Οι μικρογραφίες συνοδεύονται από στοιχειακές ποιοτικές – ημιποσοτικές αναλύσεις, με σκοπό το χαρακτηρισμό της Ζώνης Τήξης και της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης.



Μικρογραφίες Δοκιμίου 1: Επιχάλκωση 3h, συγκόλληση 50Α

Εικόνα 3.1: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 1. Παρουσιάζεται η γενικευμένη εικόνα του μετάλλου συγκόλλησης. Διακρίνονται εκ πρώτης όψεως τα όρια της ΘΕΖ, η ZT, κατακρημνίσματα (σκουρόχρωμες 'κηλίδες') και ποικιλομορφία φάσεων.



Εικόνα 3.2: Εικόνα 3.2: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT από τη μεριά του Ti-6Al-4V του δοκιμίου 1. Διακρίνεται στερεοποίηση φάσης κυρίως αποτελούμενης από Ni και Tι (NiTi), στη δομή της οποίας υπάρχ ουν και άτομα Cu, βάσει της στοιχειακής ανάλυσης. Επίσης, διακρίνονται νησίδες ευτηκτικής μικροδομής, αποτελούμενης από σκουρόχρωμα και ανοιχτόχρωμα στρώματα, πλουσιότερα σε Ti και Ni-Cu, αντίστοιχα.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % | Spectrum 1 |
|---|---------|----------|----------|---|
| | Al | 0.16 | 0.30 | Cr V |
| | Ti | 3.37 | 3.71 | j j |
| | V | 3.52 | 3.65 | |
| | Cr | 76.05 | 77.17 | V |
| | Fe | 7.08 | 6.69 | ricu V Cr |
| | Ni | 4.63 | 4.16 | Fe Al Fe Ni Ni |
| | Cu | 5.20 | 4.32 |) 1 2 3 4 5 6 7 8 Full Scale 725 cts Cursor: 0.000 keV |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % | Spectrum 5 |
| | Al | 0.95 | 2.01 | |
| | Ti | 19.26 | 23.00 | |
| | Cr | 2.96 | 3.26 | |
| | Fe | 2.71 | 2.78 | Cu Ti |
| | Ni | 29.76 | 29.01 | |
| | Cu | 44.36 | 39.95 | and Al Ti Cr Cr Fe Fe /// |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % | 0 1 2 3 4 5 6 7 8 Full Scale 406 cts Cursor: 0.000 keV |
| | Al | 1.90 | 3.80 | Spectrum 3 |
| | Ti | 32.35 | 36.51 | |
| | V | 0.89 | 0.95 | |
| | Cr | 3.79 | 3.94 | т |
| | Fe | 3.96 | 3.83 | Ni A |
| | Ni | 33.83 | 31.15 | V Cu {\Tiv Ni |
| | Cu | 23.28 | 19.81 | "A Al A A A A A A A A A A A A A A A A A |
| | | | | 0 1 2 3 4 5 6 7 8 Full Scale 406 cts Curson: 0.000 ke∀ |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 3.3: Εικόνα 3.3: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT/ZMT από τη μεριά του Inconel® X-750 του δοκιμίου 1. Παρατηρείται επίπεδη και κυψελοειδής μορφολογία, η οποία αποτελείται κυρίως από Ni και Cu και ορισμένα κραματικά στοιχεία. Η μητρική φάση αποτελείται από στερεό διάλυμα Cu-Ni. Εντοπίζονται επίσης, μαύρες κουκκίδες με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό (52% κ.άτ.). Ακόμα τα όρια κόκκων εμφανίζονται μερικώς διαλυτοποιημένα. Τέλος, παρατηρούνται κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων.:

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 1.92 | 2.37 |
| | Cr | 10.28 | 11.69 |
| | Fe | 5.61 | 5.94 |
| | Ni | 45.95 | 46.27 |
| | Cu | 36.25 | 33.73 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 0.51 | 0.66 |
| | Cr | 2.89 | 3.46 |
| | Ni | 13.84 | 14.69 |
| | Cu | 82.77 | 81.19 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Al | 8.35 | 17.01 |
| | Ti | 11.99 | 13.76 |
| | Cr | 2.57 | 2.71 |
| | Fe | 1.02 | 1.00 |
| | Ni | 11.75 | 11.01 |
| | Cu | 60.12 | 52.02 |
| | Nb | 4.20 | 2.49 |



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 3.4: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT από τη μεριά του Inconel® X-750 του δοκιμίου 1. Παρατηρείται παρόμοια άποψη (επιβεβαιώνεται και από την στοιχειακή ανάλυση) με την προηγούμενη εικόνα από μεριάς φάσεων, με εμφανή διαφοροποίηση στη μορφολογία. Διακρίνονται: α) δενδριτική κυψελοειδής μορφολογία της ZT, β)επιμηκυμένα πλακίδια κυψελοειδούς μορφολογίας. Το μέταλλο συγκόλλησης φαίνεται να αποτελείται κυρίως από άτομα Ni, κάποια από τα οποία φαίνεται να έχουν αντικατασταθεί από άτομα Cu στην κρυσταλλογραφική του δομή (στερεό διάλυμα Ni-Cu), καθώς επίσης από Ti σε αρκετά μικρότερη περιεκτικότητα.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 5.23 | 6.39 |
| Cr | 11.43 | 12.87 |
| Fe | 5.64 | 5.92 |
| Ni | 42.28 | 42.18 |
| Cu | 35.42 | 32.64 |





Εικόνα 3.5: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 1. Διακρίνονται τρεις φάσεεις, εκ των οποίων η μία πλούσια σε τιτάνιο. Παρατηρείται πως, στην περίπτωση 2, που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρ ος, η αναλογία

Cu – Ni είναι σχεδόν 1:1 συνεπώς πιθανόν πρόκειται για στερεό διάλυμα Cu-Ni με παρουσία κραματικών στοιχείων. Στην τρίτη περίπτωση, το μέταλλο συγκόλλησης αποτελείται κυρίως από άτομα νικελίου, με παραπλήσιες περιεκτικότητες σε τιτάνιο και χαλκό.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 68.89 | 73.42 |
| | Cr | 3.24 | 3.18 |
| | Ni | 15.13 | 13.16 |
| | Cu | 12.74 | 10.24 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 10.72 | 13.07 |
| | Cr | 7.23 | 8.12 |
| | Fe | 4.18 | 4.37 |
| | Ni | 38.08 | 37.87 |
| | Cu | 39.79 | 36.57 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 14.66 | 17.35 |
| | Cr | 9.84 | 10.73 |
| | Fe | 5.82 | 5.90 |
| | Ni | 52.77 | 50.94 |
| | Cu | 16.91 | 15.08 |
| | | | |





Εικόνα 3.6: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 1 . Διακρίνεται κυψελοειδής μορφολογία στη μορφολογία της ZT. Το μέταλλο συγκόλλησης φαίνεται να αποτελείται κυρίως από άτομα Ni, κάποια από τα οποία φαίνεται να έχουν αντικατασταθεί από άτομα Cu στην κρυσταλλογραφική του δομή (στερεό διάλυμα Ni-Cu), καθώς επίσης από Ti σε μικρότερη περιεκτικότητα.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 7.47 | 9.09 |
| Cr | 10.29 | 11.52 |
| Fe | 5.00 | 5.22 |
| Ni | 44.88 | 44.52 |
| Cu | 32.36 | 29.66 |



Εικόνα 3.7: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 1. Παρατηρείται ποικιλομορφία φάσεων με αυτήν των ανοιχτόχρωμων πλακιδίων-νησίδων να ξεχωρίζει αποτελούμενη κυρίως από Cu. Επίσης ξεχωρίζει, η ευτηκτική μικροδομή εναλλασσόμενων πλακιδίων, ενώ ακόμα, μεγάλο μέρος καταλαμβάνεται από σκουρόχρωμες ενώσεις υψηλής περιεκτικότητας σε Cr. Εστιάζοντας στη μεγεθυμένη εικόνα και με γνώμονα τη στοιχειακή ανάλυση, εντοπίζονται φάσεις TiNiCu. Παρατηρείται επίσης παρουσία σκουρότερης φάσης αποτελούμενη από Ni και Ti (NiTi), σε αναλογία ~1:0.75 κ.άτ. και συγκέντρωση κραματικών στοιχείων.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Al | 1.32 | 2.99 |
| | Ti | 3.84 | 4.92 |
| | Ni | 7.08 | 7.39 |
| | Cu | 87.77 | 84.70 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Al | 1.08 | 2.09 |
| | Ti | 3.37 | 3.69 |
| | V | 2.87 | 2.95 |
| | Cr | 76.05 | 76.53 |
| | Fe | 5.72 | 5.36 |
| | Ni | 5.97 | 5.32 |
| | Cu | 4.94 | 4.07 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 21.76 | 26.33 |
| | Ni | 30.44 | 30.06 |
| | Cu | 47.80 | 43.61 |

| 4 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 12.76 | 15.97 |
| | Cr | 4.25 | 4.90 |
| | Fe | 3.05 | 3.27 |
| | Ni | 15.76 | 16.09 |
| | Cu | 60.12 | 56.72 |
| | Br | 4.06 | 3.05 |
| 5 | Element | Weight % | Atomic % |
| | 0 | 6.24 | 18.13 |
| | Al | 6.55 | 11.29 |
| | Ti | 20.71 | 20.10 |
| F | C | 2 44 | 2 19 |
| | Cr | 2.44 | 2.10 |
| - | Fe | 2.44 | 2.18 |



Εικόνα 3.8: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZMT του δοκιμίου 1. Παρατηρείται επίπεδη ανάπτυξη στο ανώτερο τμήμα της εικόνας ενώ κατά την κάθοδο, σε αυτήν, μετατρέπεται σε δενδριτική κιονοειδής. Παρατηρείται κυρίως παρουσία Τί στο μεγαλύτερο μέρος του MΣ, ενώ Ni και Cu βρίσκονται ισοποσοτικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|--|---|
| Al | 3.10 | 5.91 |
| Ti | 47.67 | 51.25 |
| V | 2.84 | 2.87 |
| Cr | 4.57 | 4.53 |
| Fe | 2.88 | 2.66 |
| Ni | 18.48 | 16.21 |
| Cu | 20.46 | 16.58 |
| | Element Al Ti V Cr Fe Ni Cu | ElementWeight %Al3.10Ti47.67V2.84Cr4.57Fe2.88Ni18.48Cu20.46 |

| | V Ni Ti Cu Fe Cr | | €1870-188 ⁴ 20 ⁴ 404 | h-a-ch-dorder | | or ∕_or | Fe Fe | Ni | ۵ ۲ |
|-----|---------------------------|----------|--|---------------|---|------------|-------|----|--------|
| o | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | 8 |
| Ful | l Scale 314 | cts Curs | or: 1.860 i | (5 cts) | | | | k | œν |
| | | | | | | | | | |

| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Al | 4.72 | 8.56 |
| | Ti | 62.65 | 64.06 |
| | V | 5.64 | 5.42 |
| | Cr | 2.86 | 2.69 |
| | Ni | 10.39 | 8.66 |
| | Cu | 13.75 | 10.60 |





Εικόνα 3.9: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 1 από την μεριά του Ti-6Al-4V. Υποδεικνύονται: όριο κόκκου πρωτογενούς β φάσης (prior β GBs) και αποικία πρωτογενούς α΄φάσης . Παρατηρούνται αποικίες πρωτογενούς μαρτενσιτικής φάσης α΄(hcp) με μορφή παράλληλων πλακιδίων, καθώς επίσης μικρότερου μεγέθους πλακίδια δευτερογενούς α΄.

Μικρογραφίες Δοκιμίου 2: Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A



Εικόνα 3.10: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 2.



Εικόνα 3.11: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 2. Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας. Παρατηρούνται δύο φάσεις, εκ των οποίων η μία αναπτύσσεται σε μορφή δενδριτικής κυψελοειδούς ανάπτυξης στο MΣ ενώ η δεύτερη εντοπίζεται ενδιάμεσα της πρώτης.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 5.95 | 7.19 |
| Cr | 14.07 | 15.66 |
| Fe | 15.09 | 15.65 |
| Ni | 37.72 | 37.19 |
| Cu | 25.75 | 23.46 |
| Mo | 1.41 | 0.85 |
| Element | Weight % | Atomic % |
| Ti | 10.23 | 12.87 |
| Cr | 12.52 | 14.51 |
| Fe | 12.83 | 13.85 |
| Ni | 30.68 | 31.50 |
| Cu | 18.25 | 17.31 |
| Nb | 10.99 | 7.13 |
| | 1.50 | 2.02 |





Εικόνα 3.12: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 2. Σχηματισμός δύο φάσεων. Εντοπισμός επίπεδης και δενδριτικής ανάπτυξης. Διακρίνονται 2 φάσεις εκ των οποίων η πρώτη εκτιμάται ως στερεό διάλυμα NiCu ελαφρώς κραματωμένο, ενώ η δεύτερη αποτελείται κυρίως από Cu. Επίσης, συναντώνται σκουρόχρωμες περιοχές ενδοκρυσταλλικά, στις οποίες εντοπίστηκε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ti, η οποία πιθανώς υποδηλώνει παρουσία καρβιδίων του Ti.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 3.72 | 4.63 |
| | Cr | 13.00 | 14.93 |
| | Fe | 13.79 | 14.74 |
| | Ni | 38.47 | 39.11 |
| | Cu | 22.64 | 21.27 |
| | Nb | 5.55 | 3.57 |
| | Мо | 2.83 | 1.76 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | 0 | 6.26 | 18.50 |
| | Ti | 35.31 | 34.84 |
| | Cr | 9.54 | 8.67 |
| | Fe | 9.81 | 8.30 |
| | Ni | 22.44 | 18.06 |
| | Cu | 13.47 | 10.02 |
| | Nb | 3.16 | 1.61 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |

| Ti | 1.13 | 1.47 |
|----|-------|-------|
| Cr | 2.22 | 2.68 |
| Ni | 7.30 | 7.79 |
| Cu | 89.35 | 88.06 |



Εικόνα 3.13: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 2. Διακρίνονται, σχηματισμοί στερεού διαλύματος NiCu. Ξεχωρίζουν οι στρογγυλοί σχηματισμοί.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % | |
|---|---------|----------|----------|--|
| | Ti | 4.72 | 5.84 | Ni Cu |
| | Cr | 8.37 | 9.55 | |
| | Fe | 9.58 | 10.17 | |
| | Ni | 30.22 | 30.50 | 0 1 2 3 4 5 6 |
| | Cu | 47.11 | 43.95 | Full Scale 204 cts Cursor: 1.623 (4 cts) |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % | |
| | Ti | 6.38 | 7.64 | |
| | Cr | 15.43 | 17.01 | |
| | Fe | 16.62 | 17.06 | Ni Cr Cu K |
| | Ni | 36.93 | 36.06 | |
| | Cu | 24.64 | 22.23 | Till forman man man and him a burn |
| | | • | • | 10 1 2 3 4 5 6 |

Spectrum 67

Spectrum 66



Εικόνα 3.14: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 2.



Εικόνα 3.15: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 2. Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας.



Εικόνα 3.16: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 2. Παρατηρείται σχηματισμός δενδριτικής ανάπτυξης πλακιδίων. Η μικροδομή του MΣ αποτελείται από κόκκους αποτελούμενοι από Ti και Ni (TiNi) σε αναλογία 1:2 κ.άτ., με σημαντική περιεκτικότητα σε Cr και Fe και από σκουρόχρωμες ενώσεις υψηλής συγκέντρωσης σε Cr (~70% κ.άτ.).

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 5.27 | 5.93 |
| | V | 3.44 | 3.65 |
| | Cr | 66.91 | 69.42 |
| | Fe | 12.84 | 12.41 |
| | Ni | 5.90 | 5.43 |
| | Мо | 5.64 | 3.17 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | S | 2.36 | 4.10 |
| | Ti | 16.051 | 8.66 |
| | V | 1.57 | 1.72 |
| | Cr | 23.31 | 24.96 |
| | Fe | 26.07 | 25.99 |
| | Ni | 17.77 | 16.86 |
| - | Nb | 12.87 | 7.71 |





Μικρογραφίες Δοκιμίου 3: Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50A

Εικόνα 3.17: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Παρατηρείται σχηματισμός δενδριτικής ανάπτυξης σε στήλες (columnar dendritic). Η μικροδομή του ΜΣ αποτελείται κυρίως από κόκκους αποτελούμενους από Cu και Ni, ενώ σε μικρότερη συγκέντρωση από Ti (~NiCuTi0.5). Διακρίνονται σκουρόχρωμες ενώσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr και Ti.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 34.68 | 37.18 |
| | V | 4.76 | 4.80 |
| | Cr | 46.18 | 45.61 |
| | Fe | 3.91 | 3.59 |
| | Ni | 5.42 | 4.74 |
| | Cu | 5.05 | 4.08 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 14.82 | 18.07 |
| | Cr | 3.45 | 3.88 |
| | Fe | 2.34 | 2.45 |
| | Ni | 34.47 | 34.30 |
| | Cu | 44.93 | 41.31 |





Εικόνα 3.18: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Παρατηρείται σχηματισμός δενδριτικής σε στήλες (columnar) ανάπτυξης. Η μικροδομή του MΣ αποτελείται κυρίως από κόκκους αποτελούμενους από Cu, ενώ σε μικρότερη συγκέντρωση από Ni.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 3.13 | 4.07 |
| Cr | 1.30 | 1.56 |
| Ni | 10.29 | 10.90 |
| Cu | 85.27 | 83.47 |





Εικόνα 3.19: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Διακρίνεται, το όριο αλλαγής σχηματισμού της μικροδομής όπου αριστερά της εικόνας εμφανίζεται ως δενδριτική ανάπτυξη σε στήλες ενώ κάτω δεξιά της εικόνας ως κυψελλοειδής δενδριτική σε πλακίδια. Στην πρώτη περίπτωση η μικροδομή του ΜΣ αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από κόκκους αποτελούμενους από Cu. Στη δεύτερη περίπτωση, η μικροδομή του ΜΣ αποτελείται κυρίως από κόκκους αποτελούμενους από Cu ενώ σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις από Ti και Ni.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 2.91 | 3.80 |
| | Ni | 6.81 | 7.26 |
| | Cu | 90.28 | 88.94 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 28.61 | 33.96 |
| | Ni | 29.06 | 28.15 |
| | Cu | 42.33 | 37.89 |



Εικόνα 3.20: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Παρατηρούνται παρουσίες φάσεων NiCuTi.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Al | 1.80 | 3.61 |
| | Ti | 36.34 | 41.02 |
| | Cr | 2.70 | 2.81 |
| | Fe | 4.27 | 4.14 |
| | Ni | 24.60 | 22.65 |
| | Cu | 30.29 | 25.78 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 27.22 | 32.76 |
| | Ni | 16.04 | 15.75 |
| | Cu | 56.75 | 51.49 |





Εικόνα 3.21: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 3. Διακρίνεται δενδριτική σε στήλες ανάπτυξη με έντονη συγκέντρωση σκουρόχρωμων ενώσεων, οι οποίες είναι πλούσιες σε Cr. Εντοπίζονται επίσης, φάσεις υψηλής περιεκτικότητας σε χαλκό (~85% κ.άτ.) ενώ ακόμα φάση αποτελούμενη από NiCuTi.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 2.47 | 3.21 |
| | Cr | 1.56 | 1.87 |
| | Ni | 10.24 | 10.87 |
| | Cu | 85.73 | 84.05 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 18.97 | 22.66 |
| | Cr | 3.21 | 3.53 |
| | Fe | 4.54 | 4.65 |
| | Ni | 42.41 | 41.35 |
| | Cu | 30.87 | 27.81 |

| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 3.88 | 4.32 |
| | V | 5.61 | 5.87 |
| | Cr | 68.26 | 69.91 |
| | Fe | 6.40 | 6.11 |
| | Ni | 7.52 | 6.82 |
| | Cu | 8.33 | 6.98 |


Εικόνα 3.22: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 3. Διακρίνονται τα όρια κόκκων (στις λευκές γραμμές), της πρωτογενούς φάσης β.



Μικρογραφίες Δοκιμίου 4: Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60A

Εικόνα 3.23: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Διακρίνεται δενδριτική κυψελλοειδής ανάπτυξη πλούσια σε Cu και Ni κατά προσέγγιση σε αναλογία 1:1 (NiCu). Επίσης φαίνονται ορισμένες λευκές περιοχές που χαρακτηρίζονται από μικροδιαφορισμό βαρύτερων κραματικών στοιχείων, επίσης πλούσιες σε Cu και Ni.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 8.66 | 10.63 |
| | Cr | 6.92 | 7.83 |
| | Fe | 4.20 | 4.43 |
| | Ni | 37.11 | 37.19 |
| | Cu | 43.12 | 39.93 |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 9.42 | 11.57 |
| | Cr | 6.63 | 7.51 |
| | Fe | 3.66 | 3.86 |
| | Ni | 35.57 | 35.66 |
| | Cu | 44.71 | 41.40 |





Εικόνα 3.24: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Διακρίνεται δενδριτική ανάπτυξη.



Εικόνα 3.25: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Παρατηρείται ως επί των πλείστων δενδριτική ανάπτυξη σε συνδυασμό με επιμηκυμένη πλακοειδή ανάπτυξη.



Εικόνα 3.26: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Παρατηρείται μικροδομή με παρουσία φάσεων σφαιρικού σχήματος σε εναλλαγή με επιμηκυμένα πλακίδια. Η στοιχειακή ανάλυση παραπέμπει σε φάσεις NiTi. Σύμφωνα με την ανάλυση EDS φαίνεται πως πρόκειται για φάσεις NiCuTi και NiTi.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Al | 3.94 | 7.81 |
| | Ti | 27.69 | 30.89 |
| | Cr | 4.06 | 4.17 |
| | Fe | 3.51 | 3.35 |
| | Ni | 38.28 | 34.84 |
| | Cu | 22.52 | 18.94 |

| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 28.75 | 33.98 |
| | Ni | 34.62 | 33.38 |
| | Cu | 36.64 | 32.64 |





Εικόνα 3.27: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Διακρίνονται μαύρα στίγματα. Εκτιμάται πως πρόκειται για κατακρημνίσματα καρβιδίων Ti.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Al | 3.12 | 5.62 |
| Ti | 79.67 | 80.78 |
| Cr | 3.46 | 3.23 |
| Ni | 10.42 | 8.62 |
| Nb | 3.33 | 1.74 |





Εικόνα 3.28: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Περιοχή φάσης NiCu.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 3.65 | 4.41 |
| Cr | 13.31 | 14.80 |
| Fe | 6.33 | 6.56 |
| Ni | 58.97 | 58.09 |
| Cu | 17.73 | 16.14 |





Εικόνα 3.29: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Περιοχή φάσης NiCuTi.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 10.36 | 12.62 |
| Cr | 7.68 | 8.61 |
| Fe | 3.41 | 3.56 |
| Ni | 41.02 | 40.75 |
| Cu | 37.53 | 34.45 |





Εικόνα 3.30: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Παρατηρείται δενδριτική κυψελοειδής ανάπτυξη από πάνω προς τα κάτω έως ότου μετατρέπεται σε επίπεδη στην κεντρική περιοχή της μικρογραφίας για να καταλήξει σε επιμηκυμένη πλακοειδή στο κάτω μέρος της μικρογραφίας.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 5.18 | 6.30 |
| | Cr | 10.45 | 11.71 |
| | Fe | 6.12 | 6.39 |
| | Ni | 50.53 | 50.17 |
| | Cu | 27.73 | 25.43 |
| 3 | Element | Weight % | Atomic % |
| | Ti | 1.76 | 2.29 |
| | Cr | 2.22 | 2.65 |
| | Ni | 12.46 | 13.21 |
| | Cu | 83.57 | 81.85 |

| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 3.91 | 4.77 |
| | Cr | 11.61 | 13.05 |
| | Fe | 6.00 | 6.28 |
| | Ni | 48.68 | 48.48 |
| | Cu | 29.80 | 27.42 |



Εικόνα 3.31: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Παρατηρείται δενδριτική πλακοειδής ανάπτυξη. Το ΜΣ αποτελείται κυρίως από Ni, Cu ενώ περιέχεται και μικρή ποσότητα τιτανίου σε αναλογία με το Ni 1:4.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------------------------------|---|---|
| | Ti | 6.72 | 8.18 |
| | Cr | 10.00 | 11.22 |
| | Fe | 4.88 | 5.10 |
| | Ni | 45.93 | 45.66 |
| | Cu | 32.47 | 29.83 |
| | | | |
| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
| 2 | Element Ti | Weight % 7.80 | Atomic % 9.55 |
| 2 | Element Ti Cr | Weight % 7.80 8.24 | Atomic % 9.55 9.30 |
| 2 | Element Ti Cr Fe | Weight % 7.80 8.24 3.46 | Atomic % 9.55 9.30 3.64 |
| 2 | Element Ti Cr Fe Ni | Weight % 7.80 8.24 3.46 42.26 | Atomic % 9.55 9.30 3.64 42.22 |



Εικόνα 3.32: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Φαίνεται σκουρόχρωμη περιοχή πλούσια σε Cr (76% κ.άτ.) που παραπέμπει σε κατακρήμνισμα καρβιδίου Cr.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Ti | 6.00 | 6.55 |
| V | 5.25 | 5.39 |
| Cr | 76.06 | 76.45 |
| Fe | 7.09 | 6.63 |
| Ni | 5.60 | 4.98 |





Εικόνα 3.33: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Διακρίνονται στρογγυλοί σχηματισμοί προσεγγιστικής σύστασης Ni5Cu3Ti4. Επίσης, διακρίνονται πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές συντελούμενες από φάση NiCuTi.

| 1 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Al | 4.33 | 8.61 |
| | Ti | 25.14 | 28.16 |
| | V | 0.52 | 0.54 |
| | Cr | 2.10 | 2.17 |
| | Fe | 2.81 | 2.70 |
| | Ni | 40.62 | 37.13 |
| | Cu | 24.49 | 20.69 |

| 2 | Element | Weight % | Atomic % |
|---|---------|----------|----------|
| | Ti | 19.72 | 23.67 |
| | Cr | 4.28 | 4.73 |
| | Fe | 4.18 | 4.31 |
| | Ni | 30.99 | 30.35 |
| | Cu | 40.83 | 36.94 |





Εικόνα 3.34: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), της ZT του δοκιμίου 4. Βάσει στοιχειακής ανάλυσης εντοπίζεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ti.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| Al | 2.68 | 5.16 |
| Ti | 47.82 | 51.76 |
| V | 3.09 | 3.15 |
| Cr | 3.35 | 3.34 |
| Fe | 2.75 | 2.56 |
| Ni | 17.21 | 15.20 |
| Cu | 23.09 | 18.84 |





Εικόνα 3.35: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 4. Παρατηρείται μαρτενσιτική μικροδομή, πιθανώς αποτελούμενη από βελονοειδή (acicular) α'φάση (hcp). Διακρίνονται τα όρια κόκκων πρωτογενούς β φάσης.



Εικόνα 3.36: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 4. Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας.



Εικόνα 3.37: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), της ΘΕΖ του δοκιμίου 4. Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας: Παρατηρούνται αποικίες πρωτογενούς μαρτενσιτικής φάσης α΄, με μορφή παράλληλων πλακιδίων, καθώς επίσης μικρότερου μεγέθους πλακίδια δευτερογενούς α΄. Επίσης, φαίνονται τα όρια κόκκων πρωτογενούς β φάσης (prior β GBs).



Εικόνα 3.38: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), εικόνα πλησίον της ΘΕΖ στο Ti-6Al-4V του δοκιμίου 4.



Εικόνα 3.39: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), προφίλ συγκέντρωσης στοιχείων στη ZT του δοκιμίου 4. (Άνθρακας C, Χαλκός Cu, Αλουμίνιο Al, Τιτάνιο Ti, Βανάδιο V, Χρώμιο Cr, Σίδηρος Fe, Νικέλιο Ni).

Περίθλαση ακτίνων (X-Ray Diffraction, XRD)

Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά διαγράμματα XRD των συγκολλημένων δοκιμίων διαφορετικών συνθηκών.



Εικόνα 3.40: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ για τα συγκολλημένα δοκίμια στα 50Α (Δοκίμια 1,3). Διακρίνονται φάσεις Cu-Ni-Ti καθώς επίσης Ni3Nb, Ni3(Ti,Al), NiTi και (Ti,Nb)C.



Εικόνα 3.41: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ για τα συγκολλημένα δοκίμια στα 60Α (Δοκίμια 2,4). Διακρίνονται φάσεις Cu-Ni-Ti καθώς επίσης Ni3Nb, Ni3(Ti,Al), (Ti,Nb)C, και Ni-Ti: NiTi,Ni2Ti.

Δοκιμές μικροσκληρότητας Vickers

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μικροσκληρομετρήσεων Vickers σε μορφή διαγραμμάτων, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν κάθετα στην τομή των δοκιμίων μετάλλων συγκόλλησης.

Δοκίμιο 1 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 50A)



Εικόνα 3.42: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 1.



Δοκίμιο 2 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A)

Εικόνα 3.43: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 2.



Δοκίμιο 3 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50A)

Εικόνα 3.44:Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 3.

Δοκίμιο 4 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60A)



Εικόνα 3.45: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας Vickers κάθετα της τομής του μετάλλου συγκόλλησης του δοκιμίου 3.



Σύγκριση Δοκιμίων

Εικόνα 3.46: Διάγραμμα κατανομής μικροσκληρότητας κατά Vickers κάθετα της τομής των δοκιμίων συγκόλλησης διαφορετικών

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 3.46) μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση της διάρκειας της επιχάλκωσης αλλά και της έντασης του ρεύματος στη μικροσκληρότητα του μετάλλου συγκόλλησης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως:

- Η συγκόλληση επικάλυψης 3 ωρών σε συνδυασμό με ένταση ρεύματος 50Α φαίνεται να παρουσιάζει μια ομοιόμορφη κατανομή σκληρότητας καθώς και τις υψηλότερες τιμές αυτής στη ZT.
- Η αύξηση τιμής της έντασης ρεύματος αλλά και η μεγαλύτερη διάρκεια επιχάλκωσης φαίνεται να επίφεραν μικρότερες τιμές μικροσκληρότητας ανά περίπτωση. Αυτό, μπορεί να αποδοθεί στο ότι αυτές οι συνθήκες ευνόησαν τη διάχυση χαλκού σε μεγαλύτερο βαθμό συντελώντας στην παρουσία και τη συμμετοχή τού σε

ενδομεταλλικές ενώσεις (π.χ. ενώσεις Ti-Ni-Cu, Cu-Ti), οι οποίες έχουν μειωμένη

σκληρότητα και δυσθραυστότητα, γεγονός που επιβεβαιώνει και το πρώτο πόρισμα.

$\boldsymbol{\Sigma} \boldsymbol{Y} \boldsymbol{Z} \boldsymbol{H} \boldsymbol{T} \boldsymbol{H} \boldsymbol{\Sigma} \boldsymbol{H} \boldsymbol{A} \boldsymbol{\Pi} \boldsymbol{O} \boldsymbol{T} \boldsymbol{E} \boldsymbol{\Lambda} \boldsymbol{E} \boldsymbol{\Sigma} \boldsymbol{M} \boldsymbol{A} \boldsymbol{T} \boldsymbol{\Omega} \boldsymbol{N}$

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκε η συγκόλληση των κραμάτων . Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο TIG/GTAW, ενώ πραγματοποιήθηκε εκ των προτέρων επιχάλκωση των δοκιμίων. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπήρξε η μελέτη της μικροδομής, που προκύπτει μετά τη συγκόλληση, και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων της συγκόλλησης μέσω μέτρησης της σκληρότητας με τη μέθοδο της μικροσκληρομέτρησης.

Σύμφωνα με τις μικροσκληρομετρήσεις διαπιστώθηκε ως επί των πλείστων ανομοιογένεια ως προς την σκληρότητα. Από την ανάλυση μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, διαπιστώθηκε βάσιμη διαφοροποίηση μεταξύ των κορυφών των μελετούμενων δοκιμίων, που σημαίνει ότι αναπτύχθηκαν εσωτερικές τάσεις στο εσωτερικό της ζώνης συγκόλλησης οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν.

Στο κεφάλαιο αυτό ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων του Κεφαλαίου 3 για κάθε συγκολλημένο δοκίμιο, αλλά και σύγκριση μεταξύ αυτών, αναφορικά με τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες, όπως προέκυψαν.

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Δοκίμιο 1 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 50A)

Για το πρώτο δοκίμιο παρατηρείται ποικιλομορφία μορφολογιών και φάσεων ανάλογα με τη θέση εντοπισμού αυτών. Πιο συγκεκριμένα, στη ζώνη τήξης διακρίνεται κυρίως δενδριτική κυψελοειδής ανάπτυξη (εικόνα 3.4) η οποία ευνοείται από τη σχετικά υψηλή ταχύτητα στερεοποίησης και την υψηλή θερμοκρασιακή βαθμίδα (GL) όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.1 . Στο φαινόμενο αυτό συντελεί και η υψηλή συγκέντρωση του διαλυόμενου χαλκού που όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης εντοπίζεται σε παραπλήσια ποσότητα κ.άτ. με το κύριο κραματικό στοιχείο του υπερκράματος, το Ni [17]. Παράλληλα, εντοπίζονται περιοχές (Εικόνα 3.4), όπου έγινε διάκριση επίπεδης και κυψελοειδούς μορφολογίας, η οποία αποτελείται κυρίως από Ni και Cu και ορισμένα κραματικά στοιχεία. Η μικροδομή της ζώνης τήξης βρέθηκε να αποτελείται από στερεό διάλυμα Cu-Ni. Εντοπίζονται επίσης, μαύρες κουκκίδες με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό (52% κ.άτ.). Ακόμα, τα όρια κόκκων εμφανίζονται μερικώς διαλυτοποιημένα., γεγονός που παραπέμπει στο

χαρακτηρισμό της περιοχής αυτής ως ZMT/ΘΕΖ. Τέλος, παρατηρούνται κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων.



Εικόνα 4.1: Μορφολογίες στερεοποίησης σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή βαθμίδα (Temperature Gradient, G) και την ταχύτητα στερεοποίησης (R ή vs). [69]

Στο ΜΣ σε κοντινή απόσταση από το Inconel® X-750, η μικροδομή βάσει στοιχειακής ανάλυσης (Εικόνα 3.3), αποτελείται κυρίως από στερεό διάλυμα Cu-Ni, όπου συναντώνται μικρότερες ποσότητες άλλων κραματικών στοιχείων (Ti, Cr, Fe). Κοντά στο κράμα τιτανίου παρατηρείται διαφοροποίηση της μικροδομής, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2 και την Εικόνα 3.5. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 3.2 παρατηρείται μικροδομή αποτελούμενη κυρίως από Cu, και σχεδόν ίσα ποσοστά Ti και Ni, ευνοώντας έτσι το σχηματισμό ενώσεων όπως NiTi και Ti₂Ni (επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα XRD) οι οποίες είναι γνωστό πως ψαθυροποιούν το MΣ. Επίσης διακρίνονται σκουρόχρωμες ενώσεις στα όρια κόκκων, οι οποίες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Cr (76.53%). Επιπρόσθετα, η μικροδομή φαίνεται να αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα φάσεων πλουσιότερων σε Cu (ανοιχτόχρωμες περιοχές) ή Ti (σκουρόχρωμες περιοχές), χαρακτηριστικό ευτηκτικής μικροδομής. Η ευτηκτική αυτή μικροδομή προκύπτει κατά την ανακατανομή, μέσω ατομικής διάχυσης των Cu και Ti, με αποτέλεσμα τον ταυτόχρονο σχηματισμό στρωμάτων [16]. Μεταξύ των στρωμάτων αυτών, εντοπίστηκαν, στο ίδιο δοκίμιο, ανοιχτόχρωμες περιοχές πρωτογενούς φάσης, πλούσιας σε Cu.

Στη ΘΕΖ από τη μεριά του κράματος τιτανίου του συγκεκριμένου δοκιμίου παρατηρήθηκε μαρτενσιτική μικροδομή, αποτελούμενη από αποικίες παράλληλων πλακιδίων βελονοειδούς α΄ φάσης σε πρωτογενείς κόκκους β φάσης, καθώς επίσης μικρότερου μεγέθους πλακίδια δευτερογενούς α΄ (Εικόνα 3.9) [65][34]. Σημειώνεται πως στην περίπτωση των κραμάτων τιτανίου, η μαρτενσιτική α΄ (hcp) αποτελεί υπέρκορο στερεό διάλυμα αντικατάστασης (substitutional solid solution) και συναντάται σε βελονοειδή μορφολογία, σε κράματα όπως το Ti-6Al-4V [34]. Μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης του ΜΣ, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η τήξη ήταν ατελής στην πλευρά όπου συναντάται το κράμα τιτανίου, το οποίο ήταν διακριτό ως MB.

Δοκίμιο 2 (Επιχάλκωση 3h, Συγκόλληση 60A)

Στην περίπτωση του δεύτερου δοκιμίου, στο ΜΣ σε κοντινή απόσταση από το Inconel® X-750, η μικροδομή βάσει στοιχειακής ανάλυσης (Εικόνα 3.10, Εικόνα 3.11, Εικόνα 3.12), αποτελείται κυρίως από στερεό διάλυμα Cu-Ni, όπου συναντώνται μικρότερες ποσότητες άλλων κραματικών στοιχείων (Ti, Cr, Fe). Η ανάπτυξη είναι κυρίως δενδριτικής μορφής, αν και εντοπίζονται περιοχές επίπεδης ανάπτυξης στις οποίες βρίσκονται ενδοκρυσταλλικά ενώσεις πλούσιες σε τιτάνιο, πιθανότατα καρβίδια, γεγονός που δείχνει ότι με την αύξηση της έντασης του ρεύματος η διάχυση του τιτανίου ευνοήθηκε στο ΜΣ σε κοντινή απόσταση από το Inconel® X-750 σε αντίθεση με το πρώτο δοκίμιο. Η ΘΕΖ του συγκεκριμένου δοκιμίου στην πλευρά του κράματος τιτανίου παρουσιάζει όμοια, βελονοειδή μορφολογία με του δοκιμίου 1. Παρατηρήθηκε ωστόσο πιο λεπτοκρυσταλλική μικροδομή και συγκεκριμένα μικρότερου μήκους πλακίδια φάσης α΄, προερχόμενης από κόκκους β φάσης, γεγονός που αποδίδεται στον μεγαλύτερο ρυθμό εισαγωγής θερμότητας λόγω της αυξημένης έντασης ρεύματος.

Τα αποτελέσματα της σκληρομέτρησης δείχνουν πως σε σχέση με το δοκίμιο 1 παρατηρείται πτώση των τιμών αυτής, γεγονός που δικαιολογείται στην πολύ πιο έντονη παρουσία του διαχυμένου χαλκού στο ζώνη τήξης ευνοόντας το σχηματισμό φάσεων NiCuTi (πολύ μικρές ποσότητες τιτανίου) έναντι των φάσεων NiTi που

χαρακτηρίζονται ως πιο ψαθυρές. Τα αποτελέσματα του XRD επιβεβαιώνουν τα παραπάνω.

Δοκίμιο 3 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 50A)

Η μικροδομή του ΜΣ από τη μεριά του υπερκράματος αποτελείται κυρίως από κόκκους αποτελούμενους από Cu και Ni ενώ σε μικρότερη συγκέντρωση από Ti (Eικόνα 3.17). Παρατηρείται σχηματισμός δενδριτικής ανάπτυξης σε στήλες (columnar dendritic). Διακρίνονται σκουρόχρωμές ενώσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr και Ti, πιθανώς καρβίδια. Πλησιάζοντας πιο κεντρικά στη ZT (Εικόνα 3.19) διαπιστώνεται αντίστοιχη μορφή δενδριτικής ανάπτυξης, ωστόσο πιο λεπτοκρυσταλλική, κάτι που δείχνει πως η ταχύτητα απόψυξης ήταν μεγαλύτερη σε αυτήν την περιοχή σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1 . Επαληθεύεται και από τις σκληρομετρήσεις καθώς διαπιστώνεται πως σε εκείνη την περιοχή υπάρχει αύξηση της σκληρότητας, κάτι που συνδέεται με πιο λεπτοκρυσταλλικές μορφολογίες αλλά και με κατακρήμνιση ψαθυρών φάσεων.

Στην ίδια εικόνα διακρίνεται, το όριο αλλαγής σχηματισμού της μικροδομής όπου αριστερά της εικόνας εμφανίζεται ως δενδριτική ανάπτυξη σε στήλες ενώ κάτω δεξιά της εικόνας ως κυψελλοειδής δενδριτική σε πλακίδια. Στην πρώτη περίπτωση η μικροδομή του ΜΣ αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από κόκκους αποτελούμενους από Cu. Στη δεύτερη περίπτωση, η μικροδομή του ΜΣ αποτελείται κυρίως από κόκκους αποτελούμενους από Cu ενώ σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις από Ti και Ni (Ni₂Cu₃Ti₂). περικρυσταλλικά φαίνεται να έχουν κατακρημνιστεί φάσεις πλούσιες σε Cr. Συνεπώς, φαίνεται πάλι η υπεροχή του χαλκού, εδώ λόγω της μεγαλύτερης αρχικής παραπάνω περιεκτικότητας από την μεγαλύτερη ηλεκτραπόθεση που πραγματοποιήθηκε.

Πλησιέστερα στη περιοχή του κράματος τιτανίου στη ZT (Εικόνα 3.19) της συγκόλλησης παρατηρούνται παρουσίες φάσεων NiCuTi σε δενδροειδή μορφή ανάπτυξης, όπου εντοπίζονται λευκές φάσεις αποτελούμενες κυρίως από χαλκό και τιτάνιο.

Η ΘΕΖ του συγκεκριμένου δοκιμίου στην πλευρά του κράματος τιτανίου έχει τη συνήθη μαρτενσιτική μικροδομή που συναντάται στα προηγούμενα δοκίμια, ωστόσο υπολογίζεται μια διαφοροποίηση στο μέγεθος των κόκκων, με αυτούς σε αυτό το

δοκίμιο να φαίνονται ελαφρώς μεγαλύτεροι. Αυτό δείχνει ότι η θερμοκρασία απόψυξης ήταν βραδύτερη σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες αυτής της συγκόλλησης, φαίνεται πως σε σχέση με το δοκίμιο 2 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας συνεπώς ο σχηματισμός Ni-Cu-Ti φάσεων δεν ευνοήθηκε ιδιαίτερα στην περίπτωση της παραπάνω ποσότητας χαλκού σε σχέση με την τιμή έντασης του ρεύματος.

Δοκίμιο 4 (Επιχάλκωση 6h, Συγκόλληση 60Α)

Στο ΜΣ πλησίον του υπερκράματος (Εικόνα 3.23, Εικόνα 3.24, Εικόνα 3.25) η μικροδομή φαίνεται κυρίως να αποτελείται από στερεό διάλυμα Ni-Cu, στο οποίο υπάρχει μικρή ποσότητα Ti (Ni-Cu-Ti) και άλλων κραματικών στοιχείων, με μορφή ανάπτυξης, αυτή της δενδριτικής κυψελοειδούς. Εντοπίζονται μαύρα στίγματατα, υψηλής περιεκτικότητας σε τιτάνιο (80.78% κ.άτ.), τα οποία ίσως υποδεικνύουν την παρουσία καρβιδίων του Ti (Εικόνα 3.30).

Πλησιέστερα προς το κέντρο της ΖΤ παρατηρείται λεπτόκοκκη πλακοειδής μορφή σφαιρικού σχήματος σε εναλλαγή με επιμηκυμένα πλακίδια. Σύμφωνα με τη ανάλυση EDS φαίνεται πως πρόκειται για φάσεις NiCuTi {~(NiTi)₂Cu, NiTiCu,} και NiTi (Εικόνα 3.26).

Όσον αφορά τη ΘΕΖ του υπερκράματος διακρίνονται σχηματισμοί φάσεων Ni-Cu-Ti, Ni-Cu που δικαιολογούν τις χαμηλότερες ενδείξεις σκληρομέτρησης σε ορισμένη απόσταση από τη ΖΤ συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια. Διακρίνονται δενδριτικοί σχηματισμοί ανάπτυξης, ωστόσο φαίνεται να μην έχει προσβληθεί χημικά επαρκώς η περιοχή, με συνέπεια την αδυναμία ακέραιου προσδιορισμού της μικροδομής.

Κοντά στην επικάλυψη παρατηρείται δενδριτική κυψελλοειδής ανάπτυξη από πάνω προς τα κάτω έως ότου μετατρέπεται σε επίπεδη στην κεντρική περιοχή της μικρογραφίας για να καταλήξει σε ευτηκτική εναλλασσόμενων πλακιδίων στο κάτω μέρος της μικρογραφίας όπου συναντώνται κατακρημνίσματα στα όρια κόκκων. Αντίστοιχα οι φάσεις είναι CuNi₂, φάση ~ CuNi₂ και φάση με κυριάρχο στοιχείο το Cu (82% κ.άτ.).

Στη ΖΤ διακρίνονται στρογγυλοί σχηματισμοί προσεγγιστικής σύστασης Ni₅Cu₃Ti₄ σε συνδυασμό αραιής φάσης βελονοειδούς μορφολογίας. Επίσης, διακρίνονται πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αποτελούμενες από φάση NiCuTi.

Στη ΖΤ πλησίον του τιτανίου βάσει στοιχειακής ανάλυσης εντοπίζεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Τi

Συλλογικά, φαίνεται πως στην πλειονότητα της ΖΤ διακρίνονται ενώσεις Ni-Cu-Ti που όπως προαναφέρθηκε μάλλον σχετίζονται με την πτώση των τιμών της σκληρότητας όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 3.7 . Αυτό, προφανώς αποδίδεται στη μεγαλύτερου πάχους επιχάλκωση και άρα περισσότερη ποσότητα διαθέσιμου χαλκού να διαχυθεί αλλά και στην αύξηση έντασης ρεύματος, αφού όπως δείχθηκε παραπάνω, η ένταση ρεύματος επηρέασε σε μεγαλύτερο βαθμό το σχηματισμό αυτών των ενώσεων.

Στη ΘΕΖ του κράματος τιτανίου παρουσιάζεται όμοια, βελονοειδής μορφολογία με των προηγούμενων δοκιμίων, παρατηρήθηκε ωστόσο πιο λεπτοκρυσταλλική μικροδομή και συγκεκριμένα μικρότερου μήκους πλακίδια φάσης α΄, προερχόμενης από κόκκους β φάσης, γεγονός που αποδίδεται στο μεγαλύτερο ρυθμό εισαγωγής θερμότητας και συνεπώς στη μεγαλύτερη ταχύτητα απόψυξης.

Αναφορικά με τις τιμές σκληρότητας φαίνεται πως το συγκεκριμένο δοκίμιο παρουσίασε τη μεγαλύτερη ανομοιομορφία στη ζώνη τήξης. Αυτό οφείλεται στην ποικιλομορφία των μικροδομών και φάσεων.

Γενικές Παρατηρήσεις

Παρατηρήθηκε σε όλα τα υπό εξέταση δοκίμια, πως η σύνδεση που επιτυγχάνεται στη διεπιφάνεια Ti-6Al-4V δεν είναι μέσω τήξης, αλλά παρόμοια με εκείνη που λαμβάνει χώρα κατά τις συγκολλήσεις μέσης θερμοκρασίας (brazing), μέσω φαινομένων διάχυσης [24].

Ακόμα, συμπεραίνεται πως η εφαρμογή διαφορετικών τιμών έντασης ρεύματος, αλλά και η απόθεση διαφορετικού πάχους επικάλυψης χαλκού, αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την τελική μικροδομή του ΜΣ, χωρίς όμως να εντοπίζονται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δοκιμίων, πλην της περίπτωσης του 4^{ου} όπου υπήρξε μεγαλύτερη ποικιλομορφία φάσεων και δομών.

Η μικροδομή των δοκιμίων αποτελούνταν κυρίως από στερεό διάλυμα (Ni, Cu) κοντά στο υπερκράμα και ενώσεις Ti-Ni-Cu στην υπόλοιπη έκτασή τους. Ανάλογα με την περιοχή του MΣ και τον ρυθμό απόψυξης και στερεοποίησης που λαμβάνει χώρα σε

αυτήν, εμφανίστηκαν επίσης διαφορετικές μορφολογίες όπως δενδριτική κυψελοειδής ή κιονοειδής, καθώς επίσης ευτηκτικές μικροδομές,

Η μικροδομή της ΘΕΖ παρατηρήθηκε πως, κοντά στο κράμα τιτανίου, αποτελούνταν από βελονοειδή α΄ φάση, εντός κόκκων β φάσης, το μέγεθος των οποίων μειώθηκε με την αύξηση της έντασης του ρεύματος.

Επίσης, στα δοκίμια παρουσιάστηκαν ενώσεις πλούσιες σε Cr, αλλά και καρβίδια του τιτανίου (TiC). Η αύξηση του ρεύματος, συνεπώς και του ρυθμού εισαγωγής θερμότητας (heat input), είχε ως αποτέλεσμα μικροδομές περισσότερο λεπτοκρυσταλλικές, λόγω του υψηλότερου ρυθμού στερεοποίησης και απόψυξης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η επιχάλκωση προώθησε την κατακρήμνιση ενώσεων (Ni, Cu)_xTi_y, έναντι των ψαθυρότερων Ti-Ni. Για μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης, υπήρξε σε μεγαλύτερο βαθμό κατακρήμνιση των ενώσεων (Ni, Cu)_xTi_y.
- Η αύξηση έντασης του ρεύματος ευνόησε τη διάχυση του χαλκού, ενισχύοντας
 στο φαινόμενο του πρώτου συμπεράσματος. Επίσης, συντέλεσε, στη
 διαμόρφωση μεγέθους των κόκκων το ΜΣ. Συγκεκριμένα, λόγω αύξησης του
 ρυθμού στερεοποίησης και απόψυξης το μέγεθος μειώθηκε.
- Η αύξηση του ρεύματος φάνηκε πως είχε μεγαλύτερη επιρροή στην κατακρήμνιση ενώσεων χαλκού από ότι η αύξηση του πάχους της επικάλυψης.
- Η μεταλλουργική σύνδεση επιτεύχθηκε διαφορετικά για τα δυο ΜΣ. Στην περίπτωση του υπερκράματος επιτεύχθηκε μέσω τήξης, ενώ κοντά στο Ti-6Al-4V έγινε σύνδεση παρόμοια με εκείνη των συγκολλήσεων μέσης θερμοκρασίας (Brazing).
- Στον συνδυασμό αύξησης έντασης ρεύματος και αύξησης του πάχους
 επικάλυψης το προφίλ μικροσκληρομέτρησης απεδείχθη μη ευνοϊκό αφού
 παρουσίασε μεγάλη ανομοιομορφία κατά μήκος της ZT.
- Οι κατακρημνίσεις καρβιδίων περιορίστηκαν σημαντικά σε σχέση με την εμφάνιση τους στο 1° δοκίμιο.
- Η συγκόλληση του 2^{ου} δοκιμίου παρουσίασε το πιο ομοιόμορφο προφίλ αναφορικά με τις μικροσκληρομετρήσεις, γεγονός που αποδίδεται στο συνδυασμό μορφολογιών που επιτεύχθηκαν και των ενώσεων που κατακρημνίστηκαν.
- Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες, τα δοκίμια ταξινομούνται ως εξής με αύξουσα σειρά:

Δοκίμιο 4, Δοκίμιο 3, Δοκίμιο1, Δοκίμιο2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) A Guide To The Copper Electroplating Process | EC Williams
- A. K. Sinha και J. J. Moore, «Precipitation of M23C6 carbides in an aged Inconel X-750,» Metallography, τόμ. 19, αρ. 1, pp. 87-98, 1986
- A. Plati, (2003), Dissertation: Modelling of γ' Precipitation in Superalloys, University of Cambridge
- A.R. Machado, J. Wallbank (1990). 'Machining of titanium and its alloys a review'. Eng. Manuf. 204, pp. 53-60
- Abner Brenner, 'Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice', Vol. II, New York and London 1963
- American Welding Society, Welding Handbook: Metals and Their Weldability, 7th επιμ., τόμ. 4, W. H. Kearns, Επιμ., Miami: American Welding Society, 1982
- ASM International, ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, τόμ. 3, Materials Park, OH: ASM International, 1992
- ASM International, Metals Handbook Desk Edition, 2η Έκδοση επιμ., OH, 1998
- 9) ASM Specialty Handbook, Heat Resistant Materials, ASM International
- 10) ASM, ASM Metals Handbook, Vol 02 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, 1990
- C. Leyens και M. Peters, Επιμ., Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, 2003
- 12) C. Sims, N. Stoloff, W. Hagel, (1987, Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Ppower, New Jersey: Jonh Wiley & Sons
- 13) Cleiton Carvalho Silva, Helio Cordeiro de Miranda et al, New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay, Journal of Materials Research and Technology, pp.228-237, 2013
- 14) Corinne Charles: Modelling microstructure evolution of weld deposited Ti-6Al-4V, Sweden 2008
ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗ ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ (TIG /GTAW)

- 15) D. Devoll, (2014), Διπλωματική Εργασία: Συγκόλληση Ανόμοιων Υπερκραμάτων Νικελίου και Κοβαλτίου – Μελέτη Μικροδομής και Μηχανικών Ιδιοτήτων, Αθήνα: Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ
- 16) D. W. Callister και G. D. Rethwisch, Materials Science and Engineering, 9η
 Έκδοση επιμ., Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα, 2016
- 17) Davis and Asm International. Handbook Committee
- 18) Dinnebier και Billinge, 2008
- 19) Electro Plating vs Electroless Plating Mid Atlantic Finishing Corp. Metal Finishing Service Company (maf.com
- 20) F. Pyczak, B. Devrient, F.C Neuner, H. Mughrabi, The influence of different alloying elements on the development of the γ/γ' microstructure of nickel base superalloys during high temperature annealing deformation, Acta Materialia, Vol. 53, pp. 3879 3891, Aug. 2005
- 21) Gerd Lutjering James C. Williams, Titanium , Springer 2nd edition , 2002
- 22) H. Wang, X. Yuan, T. Li, K. Wu, Y. Sun και C. Xu, «TIG welding-brazing of Ti6Al4V and Al5052 in overlap configuration with assistance of zinc foil,» Journal of Materials Processing Technology, τόμ. 251, pp. 26-36, 2018
- 23) J. C. Lippold, J. N. DuPont και S. D. Kiser, Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009
- 24) J. Liu, H. Liu, X.-L. Gao και H. Yu, «Microstructure and mechanical properties of laser welding of Ti6Al4V to Inconel 718 using Nb/Cu interlayer,» Journal of Materials Processing Technology, τόμ. 277, 2020
- 25) J. M. Wells, «Evaluation of Inconel X750 Weldments for Cryogenic Applications,» Advances in Cryogenic Engineering, τόμ. 22, pp. 80-90, 1977
- 26) J. R. Davis, ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, Materials Park, OH: ASM International, 2000
- 27) J. W. Ha, B. S. Seong, H. W. Jeong, Y. S. Choi και N. Kang, «Effects of the aging temperature and stress relaxation conditions on γ' precipitation in Inconel X-750,» Journal of Nuclear Materials, τόμ. 457, pp. 362-368, 2015

28) J.B. Borradile, R.H. Jeal (1981). 'Titanium and titanium alloys'. Vols. 1-3

- 29) J.F. Kahles, M. Field, D. Eylon, F.H. Froes, J. Met (1985). 'Machining of titanium alloys'. Jom 37, pp. 27-35
- 30) K. D. Ramkumar, S. R. Krishnan, R. Ramanand, S. Logesh, T. Satyandas, A. Ameer και N. Arivazhagan, «Structure–property relationships of PCGTA welds of Inconel X750 in as-welded and post-weld heat treated conditions—A comparative study,» Journal of Manufacturing Processes, τόμ. 20, pp. 1-14, 2015
- 31) K. Devendranath Ramkumar, P. Prabaharan et al, Influence of filler metals and welding techniques on the structure – property relationships of Inconel 718 and -AISI 316L dissimilar weldments, Materials and Design, Vol.62, pp. 175-188, 2014
- 32) L. Bonavigo, M. De Salve, (2011), Issues for Nuclear Power Plants Steam Generators, Italy: Politecnico di Torino
- 33) M. Durand Charre, (1997), The Microstructures of Superalloys, Florida: CRC Press
- 34) M. Motyka, «Martensite Formation and Decomposition during Traditional and AM Processing of Two-Phase Titanium Alloys—An Overview,» Metals, τόμ.
 11, αρ. 3, 2021
- 35) M.B.Henderson, D.Arrel et Al, Nickel based superalloy welding practices for industrial gas turbine application, Science and Technology of Welding & Joining, Vol.9, pp.13-21, 2004
- 36) Metallurgy Fundamentals Ferrous and Nonferrous D.A. Brandt and J.C. Warner, 2005
- 37) Milan Paunovic-Mordechay Schlesinger, 'Modern Electroplating', Fifth Edition
- 38) Nasser Kanani, 'Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice', Elsevier 2004
- 39) Noyan and Cohen, 1987

ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗ ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ (TIG /GTAW)

- 40) P. Peasura και B. Poopat, «Investigation into the influence of post-weld heat treatment on the microstructure and hardness of Inconel X-750,» Advances in Mechanical Engineering, τόμ. 7, αρ. 4, 2015
- 41) Passive Layers and Corrosion Resistance of Bion Ti-6Al-4V and b-Ti Alloys, Patrizia Bocchetta
- 42) Phase diagram of the Ti-Ni system
- 43) Phase formation of Ni–Ti via solid state reaction. Physica Scripta, T129, 250– 254 | 10.1088/0031-8949/2007/t129/056
- 44) Pilchak, Adam L.; Hutson, Alisha; Porter, W. John; Buchanan, Dennis; John, Reji (2016). "On the Cyclic Fatigue and Dwell Fatigue Crack Growth Response of Ti-6Al-4V". Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. pp. 993–998. doi:10.1002/9781119296126.ch169. ISBN 9781119296126
- 45) R.G. Thompson et al, (1993), ASM Handbook: Welding, Brazing, and Soldering, ASM International
- 46) Reed, R. (2006), The Superalloys Fundamentals and Applications, New York: Cambridge University Press
- 47) S. Kou, Welding Metallurgy, 2nd επιμ., John Wiley & Sons, Inc, 2003, pp. 375-390
- 48) Schwartz και Cohen, 1987
- 49) Sindo Kou, (2003), Welding Metallurgy, New Jersey: John Wiley & Sons
- 50) Special Metals Corporation, «Inconel X-750,» 2004
- 51) Spieß et al., 2009
- 52) T. Ahmed και H. Rack, «Phase transformations during cooling in α+β titanium alloys,» Materials Science and Engineering: A, τόμ. 243, αρ. 1-2, pp. 206-211, 1998
- 53) T. Grosdidier, A. Hazotte, A. Simon, Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystan nickel based superalloys, Materials Science and Engineering, Vol. 256, pp. 183-196, Nov. 1998

- 54) T. Kekkonen και H. Hänninen, «The effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of inconel X-750 alloy,» Corrosion Science, τόμ. 25, αρ. 8-9, pp. 789-803, 1985
- 55) The Cu- Ti (copper-titanium) system JL Murray Bulletin of alloy phase diagrams, 1983 Springer
- 56) Ti Cu binary phase diagram .
- 57) Vydehi Arun Joshi, TITANIUM ALLOYS An Atlas of Structures and Fracture Feature, Taylor & Francis Group, LLC, 2006],[3Gerd Lutjering James C. Williams, Titanium, Springer 2nd edition, 2002
- 58) www.aerospacemetals.com
- 59) www.azom.com
- 60) www.cartech.com
- 61) www.rsc.org
- 62) X. Xing, X. Di, B. Wang, The effect of post-weld heat treatment temperature on the microstructure of Inconel 625 deposited metal, Journal of Alloys and Compounds, Vol.593, pp. 110-116, 2014
- 63) Y. Fu, N. Guo, L. Zhou, Q. Cheng και J. Feng, «Underwater wire-feed laser deposition of the Ti–6Al–4V titanium alloy,» Materials & Design, τόμ. 186, 2020
- 64) YU Zhu huan, LIU L in et al, Effect of solidification rate on MC-type carbide morphology in single crystal Ni-base superalloy AM3, Science Direct, Vol.20, pp.1835 – 1840, 2010
- 65) Α. Μανδηλαράς, (2016), Διπλωματική Εργασία: Διατμησιακοί Μετασχηματισμοί και Συνακόλουθες Μηχανικές ιδιότητες σε Υπερκράματα Τιτανίου, Αθήνα: Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ
- 66) Αλέξανδρος Σώκος, 'Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Ηλεκτρολυτικών
 Επικαλύψεων Κασσίτερου για Ηλεκτρομηχανολογικές Εφαρμογές',
 Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011)
- 67) Γ. Δ. Χρυσουλάκης και Δ. Ι. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, 2η Έκδοση επιμ., Αθήνα: Παπασωτηρίου, 2007-2008

- 68) Δ. Ι. Παντελής, Β. Ι. Παπάζογλου και Γ. Ν. Χαϊδεμενόπουλος, Επιστήμη και Τεχνολογία των Συγκολλήσεων, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα, 2017
- 69) Ιωαννίδου, Δ. (2022), Μεταπτυχιακή εργασία: Ανομοιογενής Συγκόλληση Κραμάτων Τιτανίου και Υπερκραμάτων Νικελίου Μέσω Ηλεκτρικού Τόξου με Χρήση Μη Καταναλισκόμενου Ηλεκτροδίου Βολφραμίου σε Προστατευτική Ατμόσφαιρα Αδρανούς Αερίου (TIG/GTAW), Αθήνα: Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ
- 70) Κυριακοπούλου Ε., (2009), Διπλωματική Εργασία: Σχέσεις μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων σε υπερκράματα νικελίου, Αθήνα: Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ
- 71) Λεκάτου, Α. (2005), Βιομηχανικά Κράματα, Αθήνα: Παπασωτηρίου
- 72) Μ. Καλύβα, (2016), Διπλωματική εργασία: Μελέτη Ηλεκτραπόθεσης Κράματος Zn-Ni σε εργαλειοχάλυβα O-6 με Προσθήκη Σωματιδίων ZrO2 και Εκτίμηση Επίδρασης στη Βελτίωση των Μηχανικών Ιδιοτήτων και Αντοχής σε Διάβρωση, Αθήνα: Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ
- 73) Νικόλαος Σπυρέλλης, 'Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων', εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
- 74) Π. Τσακιρίδης, "ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΝΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ Επιφανειακές Κατεργασίες", Εκδόσεις Τζιόλα