

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕ ΘΕΜΑ

“ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ  
2024 T3 ΜΕ ΔΙΑΣΤΟΛΟΜΕΤΡΙΑ”



Φοιτήτρια

Λιάντη Όλγα

Επιβλέπων καθηγητής

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος

ΒΟΛΟΣ 2003





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ**  
**ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 2432/1

Ημερ. Εισ.: 03-03-2004

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΜΜΒ

2003

ΛΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070539

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	3
Περίληψη .....	4
Εισαγωγή.....	5
1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	7
1.1 Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης.....	7
1.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία (DSC).....	7
1.1.2 Διαστολομετρία.....	8
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το μήκος .....	10
1.2.1 Ατέλειες στη δομή.....	10
1.2.2 Μετασχηματισμοί φάσεων.....	13
1.2.3 Καθίζηση σε κράματα αλουμινίου - χαλκού .....	15
1.3 Κράματα Al – Cu – Mg (σειρά 2xxx) .....	25
1.3.1 Το κράμα αλουμινίου 2024.....	26
2 Πειραματική διάταξη και διαδικασία μετρήσεων .....	27
2.1 Πειραματική διάταξη.....	27
2.1.1 Η βασική μονάδα του διαστολομέτρου.....	28
2.1.2 Ο φούρνος.....	29
2.2 Πειραματική διαδικασία .....	30
2.2.1 Μέτρηση αναφοράς.....	30
2.2.2 Μέτρηση δοκιμίου.....	30
2.2.3 Πίνακας πειραμάτων .....	32
3 Ανάλυση αποτελεσμάτων .....	33
3.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων – ισόθερμες μετρήσεις .....	33
3.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων – θέρμανση του 2024 με σταθερούς ρυθμούς.....	35
3.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων – θέρμανση του 2024 με σταθερό ρυθμό μετά από διαλυτοποιήσεις .....	36
4 Αποτελέσματα .....	38
5 Συμπεράσματα.....	50
6 Προτάσεις για μελλοντική εργασία .....	51
7Βιβλιογραφία.....	52

# *Ευχαριστίες*

Για να πραγματοποιηθεί η εργασία αυτή βοήθησαν πολλοί άνθρωποι, ο καθένας με τον τρόπο του και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω έναν έναν ξεχωριστά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλους τον καθηγητή μου κ. Γρηγόρη Ν. Χαϊδεμενόπουλο για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του, την μεταπτυχιακή φοιτήτρια κ. Ελένη Καμούτση για τη συνεχή βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, τον κ. Νίκο Χασιώτη γιατί μου παρείχε κάθε δυνατή υποστήριξη από μέρους του εργαστηρίου υλικών και την κ. Άννα Ζερβάκη για το ενδιαφέρον και τις χρήσιμες συμβουλές της.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συναδέλφους μου κ. Σούλα Λαλιώτη και κ. Ιωάννα Παλιανοπούλου για τη στήριξή τους σε διάφορα θέματα που αφορούσαν την ολοκλήρωση της εργασίας και κυρίως γιατί εκτός από συνάδελφοι στάθηκαν και πολύτιμες φίλες και αυτό είναι το πιο σημαντικό.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου γιατί ήταν το στήριγμά μου σε αυτήν την προσπάθεια, όπως και σε κάθε μου βήμα,. Τους γονείς μου, που μου μάθανε να θέτω στόχους στη ζωή μου και να αγωνίζομαι για να τους πετύχω, τα αδέρφια μου Σταυρούλα, Κώστα και τον παππού μου που με στηρίζουν σε κάθε μου απόφαση. Ξέρω ότι είναι πάντα δίπλα μου, σε ότι χρειαστώ και αυτό μου δίνει δύναμη και κουράγιο για να συνεχίσω.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γιάννη για την κατανόηση και την υπομονή του. Ήταν συνέχεια στο πλάι μου για να μοιράζεται τις καλές στιγμές και να με βοηθάει να ξεπερνάω τα δύσκολα.



# Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επιδιώκει να διερευνήσει τη συμπεριφορά του αεροπορικού κράματος 2024 – T3 κατά τη γήρανση, με τη μέθοδο της θερμικής διαστολομετρίας. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει ισόθερμη γήρανση του κράματος αφού πρώτα όμως έχει υποστεί θερμική διαλυτοποίηση. Οι επόμενες δυο πειραματικές σειρές περιλαμβάνουν γήρανση με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης του 2024 και του 2024 μετά από θερμική διαλυτοποίηση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η ανάλυση των αποτελεσμάτων της πρώτης πειραματικής σειράς κατά την οποία η συστολή και η διαστολή του δοκιμίου στις ισόθερμες διαστολομετρικές καμπύλες, αιτιολογείται με το σχηματισμό ή τη διάλυση ιζημάτων καθίζησης. Η σειρά καθίζησης για το συγκεκριμένο κράμα της σειράς 2xxx περιλαμβάνει το σχηματισμό των ζωνών Guinier – Preston, της φάσης συνοχής  $S''$ , της φάσης ημισυνοχής  $S'$  και της φάσης ισορροπίας S, μη συνοχής. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ισόθερμες διαστολομετρικές καμπύλες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ πριν για τη μελέτη του μετασχηματισμού των φάσεων του συγκεκριμένου κράματος αλουμινίου.

# *Εισαγωγή*

Η εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγινε με σκοπό να μελετηθούν οι μετασχηματισμοί των φάσεων που παρατηρούνται στο κράμα αλουμινίου 2024 – T3 με τη μέθοδο της θερμικής διαστολομετρίας. Η μέθοδος αυτή είναι ένας τρόπος έρευνας ο οποίος χρησιμοποιείται για να ακολουθήσει τις μεταβολές του μήκους του δοκιμίου κατά τη διάρκεια ενός θερμικού κύκλου, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η μεταβολή που παρατηρείται στο μήκος του δοκιμίου κατά τη διάρκεια ενός θερμικού κύκλου οφείλεται όχι μόνο στη θερμική διαστολή αλλά και στις μεταβολές που συμβαίνουν κατά την θέρμανση στη μικροδομή του. Πριν την λεπτομερή ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας και των αποτελεσμάτων λοιπόν, είναι απαραίτητο να προηγηθεί ένα κεφάλαιο με βιβλιογραφική ανασκόπηση το οποίο θα σταθεί αρωγός στην προσπάθεια κατανόησης αυτών των μεταβολών στη μικροδομή του αλουμινίου, όταν αυτό υφίσταται θερμική κατεργασία.

Στο ξεκίνημα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης γίνεται αναφορά σε δυο μεθόδους θερμικής ανάλυσης, στη διαφορική θερμιδομετρία και στη διαστολομετρία. Η διαστολομετρία είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και γι' αυτό αναλύεται με λεπτομέρεια. Η διαφορική θερμιδομετρία αναλύεται πιο συνοπτικά γιατί παρόλο που δεν χρησιμοποιείται, υπάρχουν στη βιβλιογραφία μελέτες για το κράμα 2024 – T3 με τη συγκεκριμένη μέθοδο, που μπορούν να βοηθήσουν στην επαλήθευση των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων αυτής της εργασίας .

Οι ατέλειες της δομής του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στη μελέτη πολλών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων, όπως π.χ. η αντοχή, αλλά και στη μελέτη των μετασχηματισμών των φάσεων. Γι' αυτό οι ατέλειες μηδενικής διαστάσεως ή σημειακές ατέλειες και πιο συγκεκριμένα οι οπές και οι μονοδιάστατες ή γραμμικές ατέλειες όπως είναι οι αταξίες ακμής είναι δύο κατηγορίες ατελειών που θα αναλυθούν στην δεύτερη υποενότητα του κεφαλαίου της βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

Στη συνέχεια του ίδιου κεφαλαίου θα γίνει αναφορά σε δυο υποκατηγορίες μετασχηματισμών φάσεων τη γήρανση με καθίζηση και το διαχωρισμό καμπής και αμέσως μετά θίγονται η καθίζηση σε κράματα Al – Cu και στα κράματα Al – Cu – Mg. Τα ιζήματα καθίζησης είναι η κυριότερη αιτία, μαζί με την θερμική διαστολή, αύξησης του μήκους του δοκιμίου κατά την θέρμανσή του και πάνω στο γεγονός αυτό θα εστιαστεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση τελειώνει με αναφορά στη θερμική

κατεργασία του κράματος 2024 – T3, στη χημική του σύσταση και με την αναφορά στη σειρά των κραμάτων αλουμινίου 2xxx στην οποία ανήκει.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται η πειραματική διάταξη, συγκεκριμένα το διαστοόμετρο Linseis L 70 / 2161 και η πειραματική διαδικασία. Το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 2.1.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων για κάθε μία πειραματική σειρά ξεχωριστά. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με τη μορφή διαγραμμάτων όπως ακριβώς αυτά αποδίδονται από το διαστολόμετρο και στο πέμπτο κεφάλαιο τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων αποδίδεται η αύξηση ή μείωση του μήκους του δοκιμίου στην καθίζηση και τη διάλυση αντίστοιχα, των φάσεων καθίζησης του κράματος 2024 και στο ίδιο κεφάλαιο υπάρχει η επεξήγηση του φαινομένου. Στο έκτο κεφάλαιο γίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντικές εργασίες που προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων ότι θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθούν.

# *1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση*

## *1.1 Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης*

Η χρήση ποικίλων πειραματικών τεχνικών όπως η διαστολομετρία, η διαφορική θερμιδομετρία, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, η οπτική μικροσκοπία, η ηλεκτρική αντίσταση και οι μικροσκληρομετρήσεις, δείχνει τη σπουδαιότητα και την συμπληρωματικότητά τους στη μελέτη των διαδικασιών γήρανσης κράματων αλουμινίου. Ειδικότερα η διαστολομετρία και η διαφορική θερμιδομετρία ανήκουν στην κατηγορία των μεθόδων θερμικής ανάλυσης και ο συνδυασμός τους είναι πολύ δυνατός, επιτρέποντας τον προσδιορισμό όλων των σταδίων που παρατηρούνται κατά τη γήρανση. Μετρώντας την μεταβολή του μήκους η μία και η άλλη το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τον μετασχηματισμό των φάσεων, δρουν συμπληρωματικά.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της διαστολομετρίας. Στη συνέχεια βέβαια γίνεται μια συνοπτική αναφορά στη διαφορική θερμιδομετρία γιατί υπάρχουν στη βιβλιογραφία μελέτες του κράματος 2024 με τη συγκεκριμένη μέθοδο και τα στοιχεία των μελετών αυτών θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην επαλήθευση των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων αυτής της εργασίας.

### *1.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία (DSC)*

Η διαφορική θερμιδομετρία (DSC) είναι μια από τις πιο χρήσιμες τεχνικές, εφαρμόσιμη στον υπολογισμό των μεταβολών της ενθαλπίας, που συνοδεύουν τους διάφορους μετασχηματισμούς φάσεων. Το DSC μετράει, για παράδειγμα, την εξώθερμη μεταβολή στο ρυθμό ροής της θερμότητας που παρατηρείται κατά την καθίζηση κάποιου ιζήματος. Οι μετρήσεις στο DSC μπορούν να γίνουν ισόθερμα σαν συνάρτηση του χρόνου ή δυναμικά σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Στο παρελθόν η διαφορική θερμιδομετρία έχει χρησιμοποιηθεί συχνά για τη μελέτη χαλύβων όπως είναι η μελέτη των διαδικασιών διάλυσης μαρτενσίτη [5] και η μελέτη καθίζησης καρβιδίων σε μαρτενσιτικούς χάλυβες [6]. Έχει όμως επίσης χρησιμοποιηθεί προκειμένου να ερευνηθεί η σειρά γήρανσης και η κινητική της καθίζησης σε κράματα αλουμινίου και σε σύνθετα υλικά βασισμένα στο αλουμίνιο. Για παράδειγμα έχουν γίνει πειράματα με DSC σε κράματα όπως τα Al – 4% Cu, Al – Zn, Al – 5% Zn – 1% Mg, Al – 2%



Cu - 1,3% Mg αφού πρώτα υποβλήθηκαν σε διαφορετικές θερμικές κατεργασίες έτσι ώστε να μελετηθεί η επιρροή των θερμικών αυτών κατεργασιών στην θερμοχωρητικότητα [7]. Πειράματα με DSC έγιναν και στο κράμα Al – 12% Mg για να ερευνηθεί η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης στο σχηματισμό και τη διάλυση των μεταβατικών φάσεων [8] και σε κράματα Al – Mg για τη μελέτη της κινητικής της ισοθερμικής καθίζησης της β' φάσης [9]. Ένα ακόμη κράμα που έχει μελετηθεί με την διαφορική θερμιδομετρία είναι το 2024 το οποίο μελετάται και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα έγινε προσπάθεια να ερευνηθεί η συμπεριφορά γήρανσης των Al – Cu – Mg κραμάτων με διαφορετικούς λόγους Cu : Mg [10].

### 1.1.2 Διαστολομετρία

Η διαστολομετρία είναι μια από τις ισχυρές μεθόδους στη μελέτη των μετασχηματισμών των φάσεων γιατί επιτρέπει την πραγματική καταγραφή της εξέλιξης του μετασχηματισμού, σε ότι αφορά τις διαστατικές αλλαγές που παρατηρούνται στο δοκίμιο με την εφαρμογή ενός θερμικού κύκλου. Είναι επίσης μία από τις κλασικές τεχνικές, μαζί με τη διαφορική θερμική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του μετασχηματισμού μιας φάσης κατά την θέρμανση ή την ψύξη. Η εφαρμοσιμότητα της διαστολομετρίας στην έρευνα των μετασχηματισμών των φάσεων έχει να κάνει με τη μεταβολή του όγκου του δοκιμίου κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού. Όταν το υλικό υφίσταται αλλαγή μιας φάσης, η δομή του πλέγματος αλλάζει κι αυτό συνοδεύεται κατά κανόνα με αλλαγή στον όγκο. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται και για τη μελέτη της συμπεριφοράς των κραμάτων στο μετασχηματισμό κατά τη διάρκεια συνεχόμενης θέρμανσης, ψύξης ή ισόθερμου κύκλου.

Γενικότερα εφαρμογές της διαστολομετρίας απαντώνται στην βιομηχανία κεραμικών και στη μεταλλουργία υλικών σε σκόνη. Στις διαδικασίες παραγωγής υψηλής τεχνολογίας κεραμικών ( $Al_2O_3$ ) για παράδειγμα, η προσομοίωση της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κι είναι κάτι που με κατάλληλο προγραμματισμό μπορεί να επιτευχθεί με το διαστολόμετρο. Άλλες εφαρμογές αφορούν στην βιομηχανία πορσελάνης και αδιαφανών σκληρών κεραμικών για τον έλεγχο ποιότητας και στη βιομηχανία μετάλλων και κραμάτων. Συγκεκριμένα στα μέταλλα και στα κράματά τους χρησιμοποιείται για το σχεδιασμό TTT διαγραμμάτων, μαρτενιτικούς μετασχηματισμούς και για καθίζηση σε χάλυβες ενώ στα κράματα αλουμινίου η χρήση της διαστολομετρίας είναι περιορισμένη. Έχει χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό και μετασχηματισμό φάσεων και στη μέτρηση οπών. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν έρευνες που αφορούν στην επίδραση της πλαστικής

παραμόρφωσης στο σχηματισμό και τη διάλυση των μεταβατικών φάσεων στο κράμα Al – 12% Mg [8, 11] και στην διευκρίνιση μερικών σημείων από τις solvus του κραματικού συστήματος AL – Mg – Si [12].

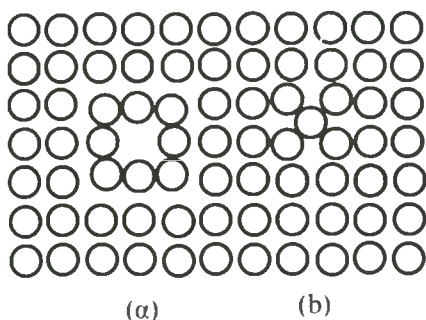
Για το κράμα αλουμινίου 2024 δεν έχουν γίνει στο παρελθόν μελέτες που να χρησιμοποιούν τη μέθοδο της διαστολομετρίας. Στην παρούσα διπλωματική λοιπόν θα ερευνηθούν για πρώτη φορά οι μεταβολές που συμβαίνουν στη μικροδομή του 2024 κατά την τεχνητή γήρανσή του, με διαστολομετρία. Για την τεχνητή γήρανση απαραίτητη προϋπόθεση είναι η θέρμανση του δοκιμίου. Η μεταβολή που παρατηρείται στο μήκος του υλικού κατά την θέρμανση οφείλεται όχι μόνο στη θερμική διαστολή αλλά και στις μεταβολές που συμβαίνουν στη μικροδομή του.

Τέτοιες μεταβολές στη μικροδομή είναι η αύξηση και η μείωση του αριθμού των οπών, η μεταβολή στην πυκνότητα των αταξιών, η καθίζηση, η διεύρυνση και η διάλυση των φάσεων. Η επίδραση των φαινομένων αυτών στη μεταβολή του μήκους θα μελετηθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.

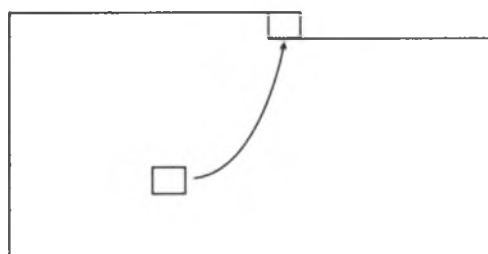
## 1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το μήκος

### 1.2.1 Ατέλειες στη δομή

Για τη μελέτη των μετασχηματισμών των φάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ατέλειες της δομής του μετάλλου. Οι ατέλειες μηδενικής διαστάσεως ή σημειακές ατέλειες όπως είναι οι οπές και τα άτομα παρεμβολής (Σχ.1.1) και οι μονοδιάστατες ή γραμμικές ατέλειες όπως είναι οι αταξίες ακμής είναι δύο κατηγορίες ατελειών που θα αναλυθούν παρακάτω.



**Σχ.1.1** Σημειακές ατέλειες σε απλή κυβική δομή ενός μετάλλου: (α) οπή και (β) άτομο παρεμβολής.



**Σχ.1.2** Διεργασία απομακρύνσεως ενός ατόμου από το κρυσταλλικό πλέγμα για την δημιουργία οπής.

#### Σημειακές ατέλειες - Οπές

Ένας από τους βασικούς μηχανισμούς, με τον οποίο πραγματοποιούνται οι μετασχηματισμοί φάσεων, η διάχυση, γίνεται με κίνηση οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σε κάθε θερμοκρασία υπάρχει συγκεκριμένη και πεπερασμένη συγκέντρωση οπών σε θερμοδυναμική ισορροπία στον κρύσταλλο. Για να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των οπών ας δούμε τη διεργασία σχηματισμού τους. Μπορούμε να φανταστούμε το σχηματισμό μιας οπής αν απομακρύνουμε ένα άτομο από το κρυσταλλικό πλέγμα και το τοποθετήσουμε στην επιφάνεια. Η διεργασία αυτή φαίνεται στο Σχ.1.2.

Ο αριθμός των οπών είναι εκθετική συνάρτηση της θερμοκρασίας (σχέση (1)). Το γεγονός αυτό είναι ένας καθοριστικός παράγοντας τόσο στις θερμικές κατεργασίες των μετάλλων (π.χ. ανόπτηση), όσο και στη μηχανική συμπεριφορά των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. ερπυσμός, οξειδωση), όπου οι οπές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στους μηχανισμούς των διεργασιών αυτών.



$$\frac{n_v^e}{N} = X_v^e = \exp \frac{\Delta S_{vib}}{k} \exp \left( -\frac{\Delta E_v}{kT} \right) \quad (1) \quad \text{όπου:}$$

$\Delta S_{vib}$ , η ταλαντωτική εντροπία

$\Delta E_v$ , η ενέργεια σχηματισμού μιας οπής

n, ο αριθμός των οπών

$X_v^e$ , το κλάσμα των πλεγματικών θέσεων που είναι κενές, δηλαδή των οπών.

Οι οπές προκαλούν αλλαγές στον όγκο του δοκιμίου. Ο σχηματισμός τους οδηγεί σε αύξηση του όγκου του δοκιμίου και σε θερμική διαστολή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός μιας οπής σημαίνει, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ότι ένα άτομο αφήνει τη θέση του στο πλέγμα και καταλαμβάνει μια θέση στην επιφάνεια του δοκιμίου. Έτσι η αύξηση του όγκου θα έπρεπε να είναι ίση με τον όγκο ενός ατόμου,  $\Omega$ . Εξαιτίας της χαλάρωσης των ατόμων γύρω από την οπή, ο όγκος σχηματισμού,  $V_F$ , γίνεται μικρότερος από τον όγκο ενός ατόμου. Μια πρώτη εκτίμηση δίνει ότι  $\gamma = V_F / \Omega = 0,5$ .

Σε ένα ισότροπο δοκίμιο, η σχετική γραμμική διαστολή κατά το σχηματισμό μιας οπής είναι τρεις φορές μικρότερη από την σχετική μεταβολή του όγκου:

$$\Delta l / l = \gamma c_v / 3 = (\gamma A / 3) \exp (-\Delta E_v / kT) \quad (2) \quad \text{όπου:}$$

$$A = \exp \frac{\Delta S_{vib}}{k}$$

Ο όρος της σχέσης (2) έχει μικρή μόνο συνεισφορά στη συνήθη θερμική διαστολή. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο πρώτος που απέδειξε ότι η χρήση της διαστολομετρίας σε συνδυασμό με μετρήσεις της παραμέτρου του πλέγματος οδηγεί στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των οπών στα μέταλλα, ήταν ο Balluffi. Ο Balluffi απέδειξε ότι ο λόγος των οπών στο πλέγμα,  $X_v^e$  δίνεται από τον τύπο:

$$X_v^e = 3 \left( \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

όπου l είναι το μήκος του δοκιμίου και a η παράμετρος του πλέγματος.

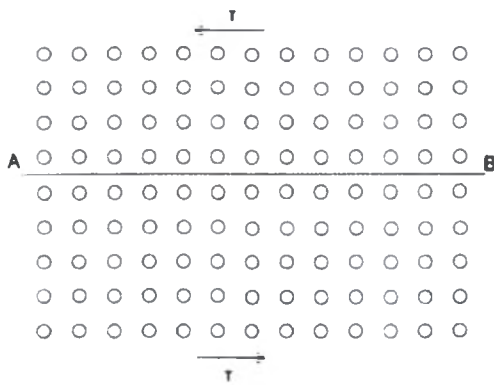
Με την διαλυτοποίηση ενός δοκιμίου έχουμε αύξηση της συγκέντρωσης των οπών λόγω της θερμικής κατεργασίας του δοκιμίου σε υψηλή θερμοκρασία. Με τη βαφή του δοκιμίου αμέσως μετά τη διαλυτοποίηση η αυξημένη αυτή συγκέντρωση των οπών παραμένει προκαλώντας μεταβολές στον όγκο και στην παράμετρο πλέγματος του δοκιμίου οι οποίες όμως μεταβολές εξαλείφονται κατά την ανόπτηση. Κατά την ανόπτηση, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενεργοποιείται κυρίως η διάχυση οπών, ο πληθυσμός των οποίων μειώνεται, αφού οι οπές απορροφώνται σε σύνορα κόκκων ή σε αταξίες. Αν αμέσως μετά την

βαφή και κατά τη διάρκεια της ανόπτησης γίνονται μετρήσεις στο μήκος του δοκιμίου και στην παράμετρο του πλέγματος, θα διαπιστωθεί ότι το μήκος μειώνεται ενώ η παράμετρος του πλέγματος αυξάνεται. Τελικά ο μακροσκοπικός όγκος του δοκιμίου και ο όγκος που προκύπτει από την παράμετρο του πλέγματος, εξισώνονται.

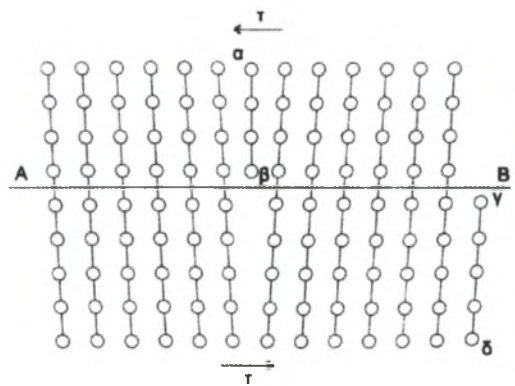
### Γραμμικές ατέλειες – Αταξίες

Η διαφορά μεταξύ πραγματικής και θεωρητικής αντοχής των μετάλλων οδήγησε το 1934 τρεις ερευνητές (G.I. Taylor, E. Orowan, M. Polanyi), που εργαζόταν ανεξάρτητα, να προτείνουν τα εξής:

- (α) ότι υπάρχουν δομικές ατέλειες (αταξίες) στην κρυσταλλική δομή
- (β) ότι η κίνηση των αταξιών παράγει πλαστική παραμόρφωση



**Σχ.1.3** Επίδραση διατμητικής τάσεως σε κυβικό κρύσταλλο. Το επίπεδο AB είναι ένα πιθανό επίπεδο ολίσθησεως

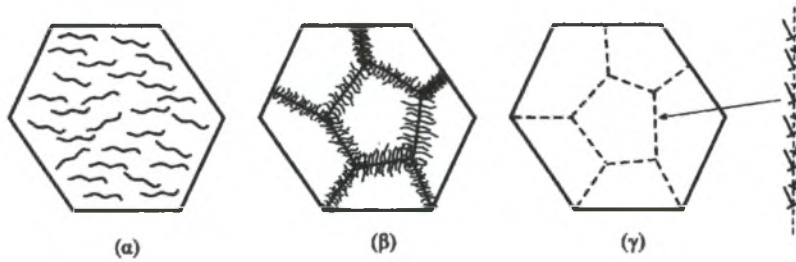


**Σχ.1.4** Δημιουργία επιπλέον ημιεπιπέδου αβ πάνω από το επίπεδο ολίσθησεως σε κυβικό κρύσταλλο.

Σε ανοπτημένα μέταλλα η πυκνότητα των αταξιών κυμαίνεται μεταξύ  $10^4$  και  $10^6 \text{mm}^{-2}$ . Με την πλαστική παραμόρφωση η πυκνότητα των αταξιών αυξάνεται ραγδαία και για μέταλλα που έχουν υποστεί ψυχρηλασία (π.χ. ψυχρή έλαση), κυμαίνεται μεταξύ  $10^9$  και  $10^{12} \text{mm}^{-2}$ . Κατά την ανόπτηση λαμβάνουν χώρα σημαντικές μεταβολές τόσο στην πυκνότητα όσο και στην κατανομή των αταξιών. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες κατά την ανόπτηση ενεργοποιείται η ολίσθηση των αταξιών. Οι αταξίες αναδιατάσσονται και σχηματίζουν κυψέλες. Το εσωτερικό των κυψελών είναι ελεύθερο από αταξίες, οι οποίες συγκεντρώνονται στα τοιχώματα των κυψελών (Σχ.1.5β). Η μείωση της πυκνότητας αταξιών οφείλεται σε αλληλεξουδετέρωση αταξιών με αντίθετο πρόσημο.

Ενώ λοιπόν το επιπλέον ημιεπίπεδο που δημιουργείται πάνω από το επίπεδο ολίσθησεως με τη δημιουργία μιας αταξίας θα μπορούσε να οδηγήσει στη σκέψη ότι αυτό

προκαλεί αύξηση του όγκου του δοκιμίου, εντούτοις αυτό δεν συμβαίνει. Η ύπαρξη θετικών και αρνητικών αταξιών οδηγεί, με την ενεργοποίηση της ολίσθησης κατά την ανόπτηση, στην μεταξύ τους εξουδετέρωση και τελικά δεν επηρεάζουν τον όγκο του δοκιμίου.



**Σχ.1.5** Μεταβολές της δομής των αταξιών κατά την αποκατάσταση. (α) Μεγάλη πυκνότητα ακινητοποιημένων αταξιών μετά την ψυχρηλασία, (β) σχηματισμός κυψελών σε χαμηλές θερμοκρασίες ανοπτήσεως και (γ) σχηματισμός συνόρων μικρής γωνίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες

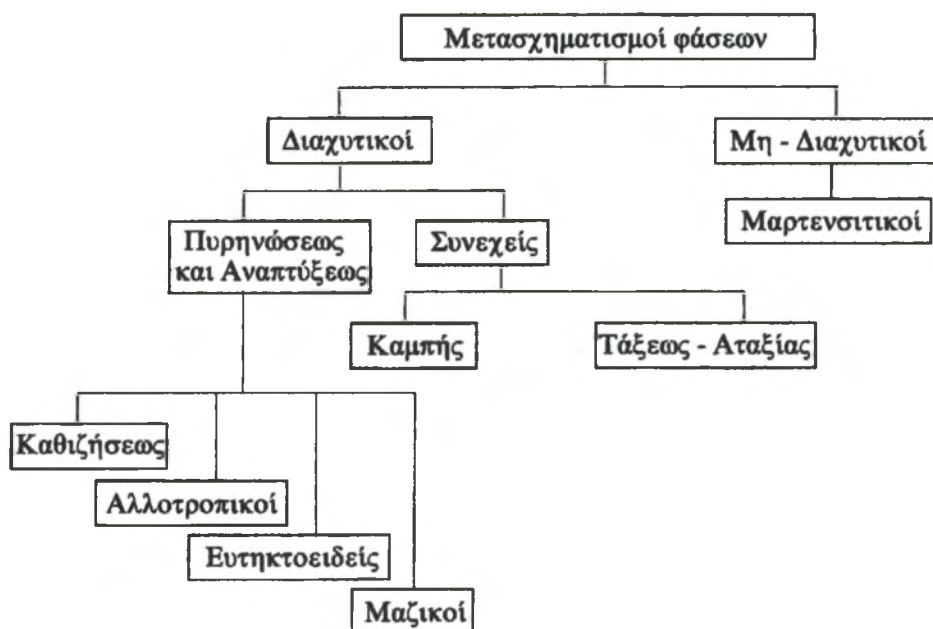
### 1.2.2 Μετασχηματισμοί φάσεων

Οι μετασχηματισμοί φάσεων παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στη Φυσική Μεταλλουργία, καθώς το σύνολο σχεδόν των βιομηχανικών κραμάτων υφίσταται θερμικές κατεργασίες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η θερμική κατεργασία επιφέρει μεταβολή της δομής των κραμάτων είτε μέσω της αποκαταστάσεως και ανακρυσταλλώσεως, είτε μέσω μετασχηματισμού των φάσεων. Μία απόπειρα ταξινομήσεώς τους φαίνεται στο Σχ.1.6. Η πλειονότητα των μετασχηματισμών φάσεων στερεάς καταστάσεως πραγματοποιείται με μετακίνηση ατόμων, η οποία ενεργοποιείται θερμικά, δηλαδή με διάχυση. Άλλοι μετασχηματισμοί δεν απαιτούν διαχυτική μετακίνηση ατόμων. Έτσι τους μετασχηματισμούς φάσεων τους διακρίνουμε κατ' αρχήν σε διαχυτικούς και μη διαχυτικούς. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα μη διαχυτικών μετασχηματισμών αποτελούν οι μαρτενσιτικοί μετασχηματισμοί. Όσον αφορά τους διαχυτικούς μετασχηματισμούς διακρίνουμε γενικά δύο κατηγορίες:

- a) Μετασχηματισμούς, που αρχίζουν με μία μεταβολή της συστάσεως με μεγάλη ένταση αλλά μικρή έκταση. Το σύστημα είναι μετασταθές ως προς το σχηματισμό μιας μικρής περιοχής της νέας φάσεως  $\beta$  και για να συμβεί ο μετασχηματισμός απαιτείται πρώτα πυρήνωση της νέας φάσεως, η οποία στη συνέχεια αναπτύσσεται. Τους μετασχηματισμούς αυτούς τους ονομάζουμε μετασχηματισμούς πυρήνώσεως και αναπτύξεως.
- b) Μετασχηματισμούς, που αρχίζουν με μία μεταβολή της συστάσεως με μικρή ένταση αλλά μεγάλη έκταση. Το σύστημα είναι θερμοδυναμικά ασταθές και αρχίζει να



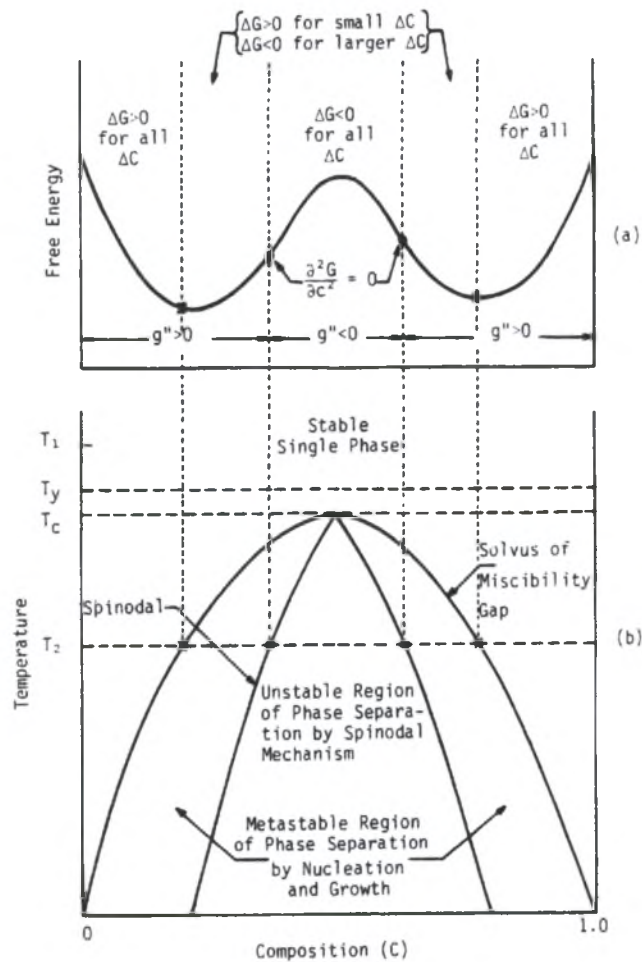
μετασχηματίζεται ταυτόχρονα σε όλη τη μάζα του υλικού. Σε ένα ασταθές σύστημα αρκεί μια μικρή διακύμανση της συστάσεως για να το οδηγήσει σε μετασχηματισμό. Τους μετασχηματισμούς αυτούς τους ονομάζουμε συνεχείς μετασχηματισμούς.



**Σχ.1.6** Ταξινόμηση των μετασχηματισμών φάσεων.

Στους μετασχηματισμούς πυρηνώσεως και αναπτύξεως εντάσσονται οι μετασχηματισμοί καθιζήσεως μιας νέας σταθερής ή μετασταθούς φάσεως  $\beta$  από ένα μετασταθές και υπέρκορο στερεό διάλυμα  $\alpha'$ . Η καθιζηση περιγράφεται με την αντίδραση  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ , όπου  $\alpha$  είναι στερεό διάλυμα με την ίδια κρυσταλλική δομή με το  $\alpha'$ , αλλά θερμοδυναμικά σταθερότερο.

Παράδειγμα συνεχούς μετασχηματισμού είναι ο διαχωρισμός καμπής ο οποίος παρατηρείται σε συστήματα που παρουσιάζουν χάσμα διαλυτότητας σε μια περιοχή που διαφορετικά θα ήταν μονοφασική. Το Σχ.1.7β είναι ένα υποθετικό διμερές διάγραμμα φάσεων με χάσμα διαλυτότητας. Η γραμμή διαχωρισμού καμπής αντιπροσωπεύει το σύστημα των εξισώσεων  $g'' = (\partial^2 G / \partial c^2)$  (Σχ.1.7α) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτή η γραμμή έχει επίσης περιγραφεί θερμοδυναμικά ως το όριο σταθερότητας και αντιπροσωπεύει το σύνορο ανάμεσα στις μετασταθείς και ασταθείς περιοχές στο διάγραμμα φάσεων. Η περιοχή αρνητικής καμπυλότητας στο διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας προσδιορίζει την περιοχή διαχωρισμού καμπής, εφόσον η περιοχή που βρίσκεται ανάμεσα στα σημεία που ικανοποιούν τις συνθήκες  $g'' = 0$  και  $g' = 0$ , στο ίδιο διάγραμμα, προσδιορίζει φυσιολογικά διαδικασίες πυρηνώσεως και αναπτύξεως.



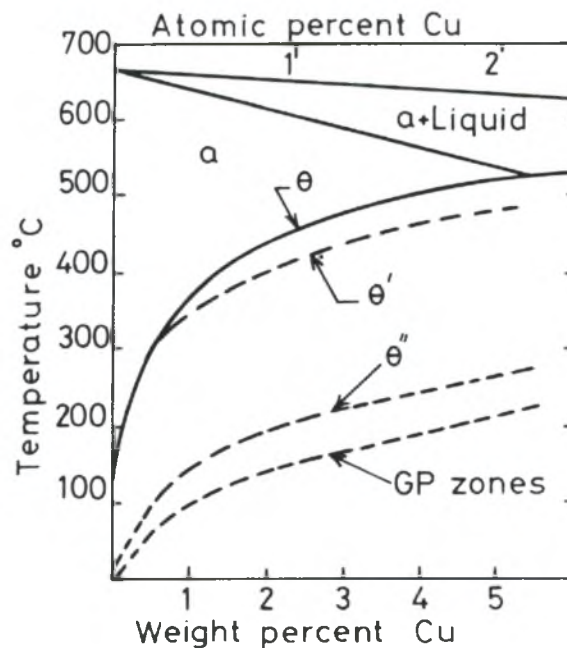
**Σχ.1.7** (α) Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας ως προς τη σύσταση, σε θερμοκρασία  $T_2$ , στο οποίο φαίνονται οι περιοχές σταθερότητας, (β) διάγραμμα φάσεων στο οποίο παρουσιάζονται το χάσμα διαλυτότητας σε ισορροπία και η περιοχή διαχωρισμού καμψής.

### 1.2.3 Καθίζηση σε κράματα αλουμινίου - χαλκού

#### GP Zones

Το Σχ.1.8 δείχνει το πλούσιο σε αλουμίνιο άκρο του διαγράμματος φάσης Al – Cu. Αν ένα κράμα με σύσταση Al – 4%κ.β Cu (1,7 % ατομικά) θερμαίνεται σε θερμοκρασία γύρω στους 540°C όλος ο χαλκός διαλύεται στην α φάση, και με τη βαφή, για παράδειγμα γρήγορη βύθιση μέσα σε νερό, δεν υπάρχει χρόνος να πραγματοποιηθεί κανένας μετασχηματισμός έτσι το στερεό διάλυμα παραμένει σε μεγάλο βαθμό αμετάβλητο σε θερμοκρασία δωματίου. Το στερεό διάλυμα είναι τώρα υπέρκορο σε Cu και υπάρχει μια κινούσα δύναμη για καθίζηση της φάσης ισορροπίας θ,  $\text{CuAl}_2$ . Εάν τώρα το κράμα έχει υποστεί γήρανση παραμένοντας για ένα χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου ή σε κάποια άλλη

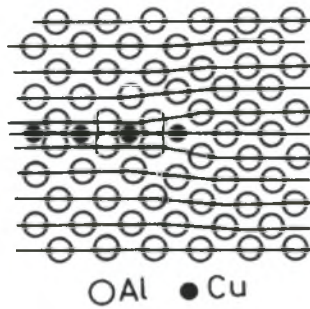
θερμοκρασία κάτω από 180 °C έχει βρεθεί ότι το πρώτο ίζημα που θα σχηματιστεί δεν είναι η φάση  $\theta$  αλλά οι ζώνες GP συνοχής πλούσιες σε Cu. (ζώνες συνοχής πλούσιες σε Cu σε κράματα Al – Cu ανιχνεύθηκαν ανεξάρτητα από τους Guinier και Preston το 1938 με ακτινοβολία X).



**Σχ.1.8** Διάγραμμα φάσεων του Al-Cu που δείχνει τις θερμοκρασίες solvus των σχεδόν ασταθών ζώνες GP,  $\theta''$  και  $\theta'$

Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι οι ζώνες GP έχουν πλήρη συνοχή με τη μήτρα και γι' αυτό έχουν πολύ χαμηλή διεπιφανειακή ενέργεια, ενώ αντιθέτως η  $\theta$  φάση έχει μια σύνθετη τετραγωνική κρυσταλλική δομή που μπορεί να σχηματιστεί μόνο με υψηλής ενέργειας διεπιφάνειες μη συνοχής. Επιπρόσθετα οι ζώνες GP ελαχιστοποιούν την τασική τους ενέργεια επιλέγοντας ένα δισκοειδές σχήμα κάθετα στην ελαστική διεύθυνση  $\langle 100 \rangle$  της fcc μήτρας, Σχ.1.9. Γι' αυτό παρόλο το γεγονός ότι η κινούσα δύναμη για την καθίζηση των ζωνών GP είναι μικρότερη από αυτήν για την φάση ισορροπίας, η ενέργεια ενεργοποίησεως εξακολουθεί να είναι μικρότερη και οι ζώνες GP σχηματίζονται πιο γρήγορα. Η μικροδομή ενός κράματος Al – Cu το οποίο έχει υποστεί γήρανση ώστε να σχηματίσει ζώνες GP φαίνεται στο Σχ.1.13. Οι ζώνες αυτές έχουν πάχος δύο ατομικά επίπεδα περίπου και διάμετρο 10nm, με μεταξύ τους απόσταση γύρω στα 10nm. Οι ζώνες από μόνες τους δεν είναι ξεκαθαρισμένες. Η αντίθεση στην εικόνα είναι κατά μήκος των παραμορφώσεων συνοχής κάθετα στις ζώνες. Αυτό παραμορφώνει το πλέγμα προκαλώντας τοπική εκτροπή στην ηλεκτρονική δέσμη κι αυτό φτάνει σαν παραλλαγή στην ένταση της εικόνας.





**Σχ.1.9** Τμήμα κατά μήκος μιας GP ζώνης παράλληλης στο (200) επίπεδο.

Οι ζώνες GP σχηματίζονται σαν το πρώτο ίζημα κατά τη διάρκεια γήρανσης σε χαμηλή θερμοκρασία πολλών τεχνολογικά σημαντικών κραμάτων, τα οποία βασίζονται στο αλουμίνιο ( Πιν.1.1)

Κράμα	Σειρά καθιζήσεως			
Al-Ag	GP (σφαίρες)	→	γ' (πλακίδια)	→ γ (Ag <sub>2</sub> Al)
Al-Cu	GP (δίσκοι)	→	θ'' (δίσκοι)	→ θ' (πλακίδια) → θ (Al <sub>2</sub> Cu)
Al-Mg-Si	GP (ράβδοι)	→	β' (ράβδοι)	→ β (Mg <sub>2</sub> Si) (πλακίδια)
Al-Cu-Mg	GP (ράβδοι)	→	S' (λωρίδες)	→ S (CuMgAl <sub>2</sub> ) (λωρίδες)
Al-Zn-Mg	GP (σφαίρες)	→	η' (πλακίδια)	→ η (MgZn <sub>2</sub> ) (πλακίδια/ράβδοι)
Cu-Be	GP (δίσκοι)	→	γ'	→ γ (CuBe)
Cu-Co	GP (σφαίρες)	→	β (Co)(πλακίδια)	
Fe-C	ε-καρβίδια(δίσκοι)	→	Fe <sub>3</sub> C (πλακίδια)	
Fe-N	α'' (δίσκοι)	→	Fe <sub>4</sub> N	
Ni-Cr-Ti-Al	γ' (Ni <sub>3</sub> Ti ή Ni <sub>3</sub> Al)		(κύβοι ή σφαίρες)	

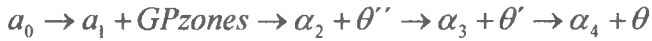
Πηγή: J. W. Martin, *Precipitation Hardening*, Pergamon Press, Oxford, 1968.

**Πιν.1.1** Σειρές καθιζήσεως σε διάφορα συστήματα.

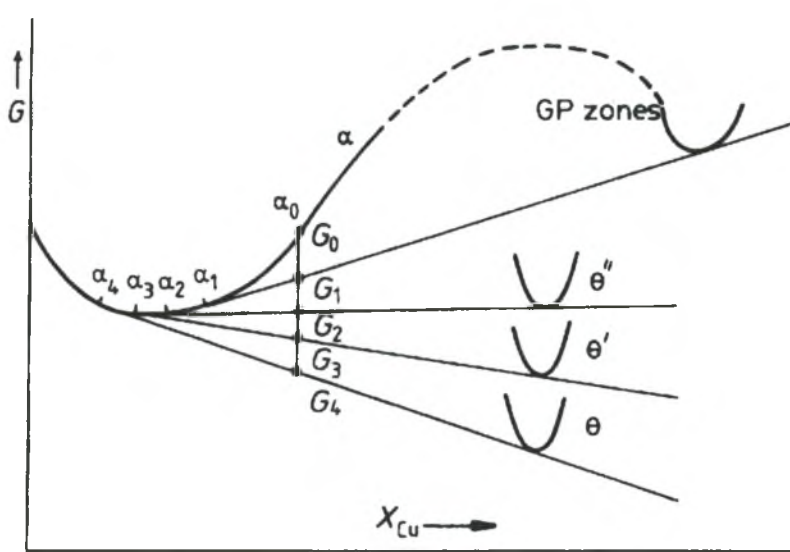
Ο διαχωρισμός καμπής που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο δεν περιορίζεται μόνο σε συστήματα με σταθερό χάσμα διαλυτότητας. Όλα τα συστήματα στα οποία σχηματίζονται οι ζώνες GP, για παράδειγμα, περιέχουν ένα μετασταθές χάσμα διαλυτότητας. Έτσι είναι πολύ πιθανό οι ζώνες GP να σχηματίζονται με διαχωρισμό καμπής. Άλλωστε ο μηχανισμός αυτός μπορεί να παρατηρηθεί σε κάθε κραματική σύσταση όπου η καμπύλη ελεύθερης ενέργειας παρουσιάζει αρνητική καμπυλότητα. Όπως φαίνεται στο Σχ.1.10 οι ζώνες GP βρίσκονται στην ίδια καμπύλη ελεύθερης ενέργειας με τη μήτρα α<sub>0</sub> και παρουσιάζουν αρνητική καμπυλότητα.

## Μεταβατικές Φάσεις

Ο σχηματισμός των ζωνών GP ακολουθείται συνήθως από την καθίζηση των ονομαζόμενων μεταβατικών φάσεων. Στην περίπτωση των κραμάτων Al – Cu της φάσης ισορροπίας  $\theta$  προηγούνται οι  $\theta''$  και  $\theta'$ . Η ολική διαδικασία καθίζησης μπορεί να γραφεί



όπου  $\alpha_0$  είναι το αρχικό υπέρκορο διάλυμα,  $\alpha_1$  είναι η σύνθεση της μήτρας σε ισορροπία με τις ζώνες GP,  $\alpha_2$  είναι η σύνθεση της μήτρας σε ισορροπία με τη φάση  $\theta''$  κτλ.



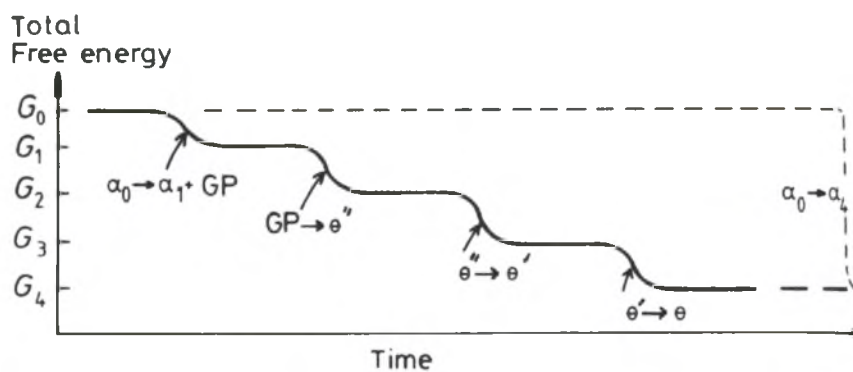
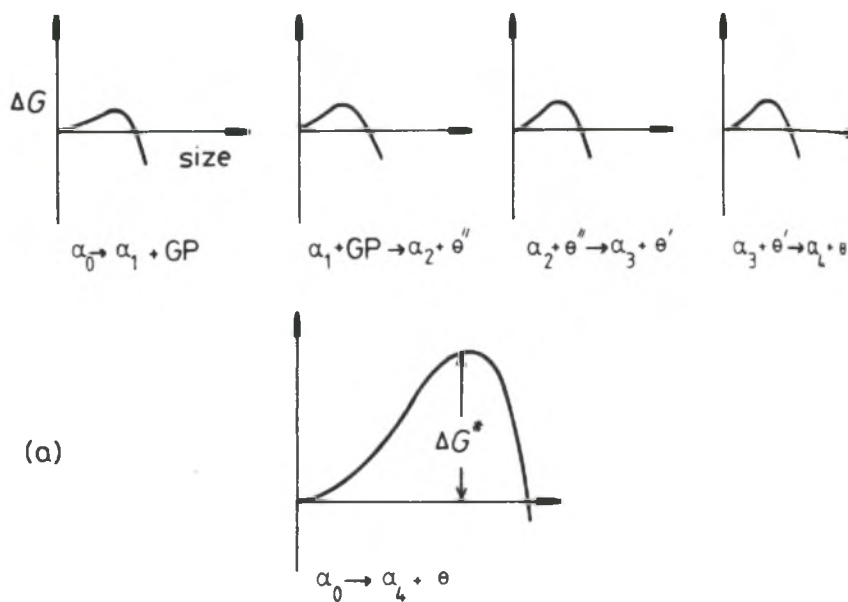
**Σχ.1.10** Ένα σχηματικό διάγραμμα της μοριακής ελεύθερης ενέργειας ενός Al-Cu συστήματος

Το Σχ.1.10 δείχνει ένα σχηματικό διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας για τις παραπάνω φάσεις. Αφού οι GP ζώνες και η μήτρα έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή βρίσκονται στην ίδια καμπύλη ελεύθερης ενέργειας. Οι μεταβατικές φάσεις  $\theta''$  και  $\theta'$  είναι λιγότερο σταθερές από τη φάση ισορροπίας  $\theta$  και συνεπώς έχουν υψηλότερες ελεύθερες ενέργειες όπως φαίνεται. Η σύνθεση της μήτρας σε ισορροπία με την κάθε φάση –  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  – δίνεται από την κοινή εφαπτόμενη κατασκευή. Αυτές οι συνθέσεις ανταποκρίνονται στα σημεία των γραμμών solvus των GP ζωνών και των φάσεων  $\theta''$ ,  $\theta'$ , και  $\theta$  όπως φαίνεται στο Σχ.1.8. Η ελεύθερη ενέργεια του κράματος ακολουθώντας την παραπάνω σειρά καθίζησης μειώνεται όπως φαίνεται στο Σχ.1.10.



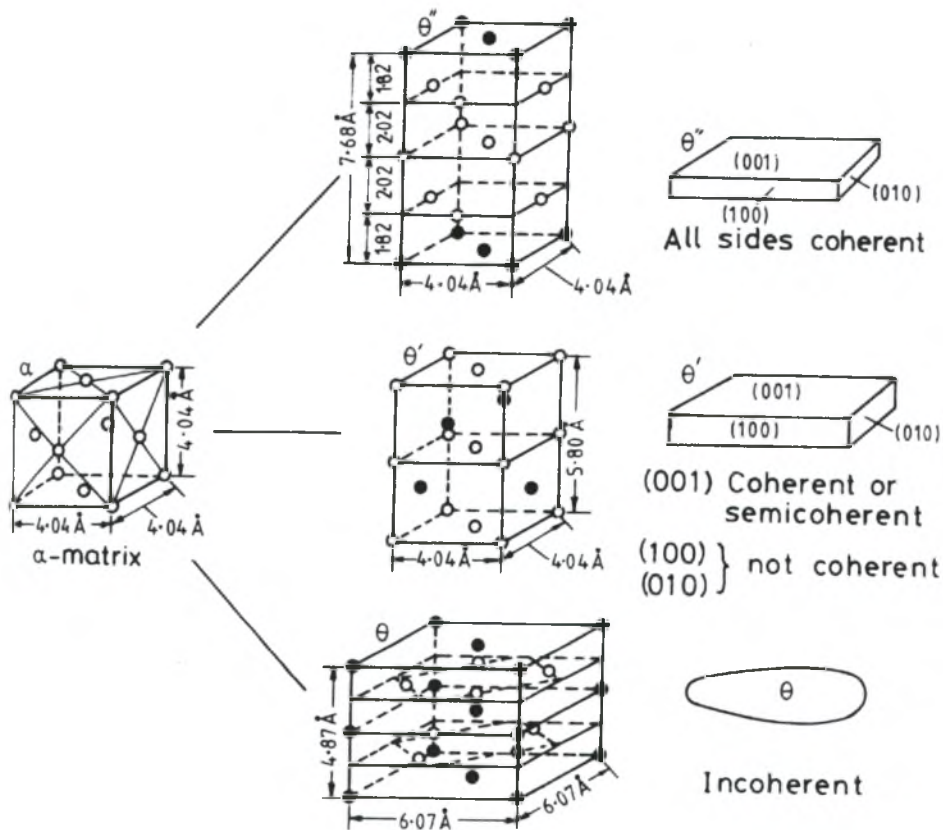
Ο μετασχηματισμός σταματάει όταν η ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια της κατάστασης ισορροπίας  $G_4$  επιτευχθεί.

Οι μεταβατικές φάσεις σχηματίζονται επειδή, όπως και οι ζώνες GP, έχουν χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης για πυρήνωση από ότι έχει η φάση ισορροπίας, Σχ.1.11α. Γι' αυτό η ελεύθερη ενέργεια του κράματος μειώνεται πιο γρήγορα διαμέσου των μεταβατικών φάσεων παρά με απευθείας σχηματισμό της φάσης ισορροπίας, Σχ.1.11β. Η χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης επιτυγχάνεται γιατί η κρυσταλλικές δομές των μεταβατικών φάσεων είναι ενδιάμεσες της μήτρας και της φάσης ισορροπίας. Με αυτόν τον τρόπο οι μεταβατικές φάσεις μπορούν να επιτύχουν υψηλό βαθμό συνοχής και έτσι χαμηλή διεπιφανειακή ενέργεια συμβάλλει στην ενέργεια ενεργοποίησης. Η φάση ισορροπίας από την άλλη μεριά έχει συνήθως σύνθετη κρυσταλλική δομή που είναι ασύμβατη με τη μήτρα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα υψηλή διεπιφανειακή ενέργεια.



**Σχ.1.11** α) Η ενέργεια ενεργοποίησης που είναι απαραίτητη για το σχηματισμό της κάθε μεταβατικής φάσης είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με αυτή που απαιτείται για την απευθείας καθίζηση της φάσεως ισορροπίας, (β) Σχηματικό διάγραμμα της ολικής ελεύθερης ενέργειας του κράματος συναρτήσει του χρόνου.

Οι κρυσταλλικές δομές των  $\theta''$ ,  $\theta'$  και  $\theta$  φαίνονται στην Σχ.1.12 κατά μήκος με αυτή της fcc μήτρας για σύγκριση. Η  $\theta''$  έχει μία τετραγωνική κυψελίδα που είναι μία αισθητά παραμορφωμένη δομή fcc στην οποία τα άτομα αλουμινίου και χαλκού είναι διατεταγμένα στα επίπεδα (001) όπως φαίνεται. Σημειώνεται ότι η ατομική δομή των επιπέδων (001) είναι πανομοιότυπη με αυτή της μήτρας και τα επίπεδα (010) και (100) είναι πολύ όμοια, ανεξάρτητα από μια παραμόρφωση στην διεύθυνση [001]. Η  $\theta''$  σχηματίζεται σαν ένα ιζήμα σε μορφή πλακιδίου πλήρους συνοχής. Ένα υψηλής μεγέθυνσης ηλεκτρονικό μικροαντίγραφο ενός κράματος που έχει υποστεί γήρανση ώστε να σχηματίσει ιζήματα  $\theta''$  φαίνεται στο Σχ.1.13. Όπως και οι GP ζώνες τα ιζήματα  $\theta''$  είναι ορατά σαν αποτέλεσμα των συνοχικών πεδίων τάσεων που έχουν προκληθεί από την παραμόρφωση κάθετα στα πλακίδια. Τα ιζήματα  $\theta''$  είναι μεγαλύτερα από τις GP ζώνες έχοντας πάχος έως 10nm και διάμετρο 100nm.



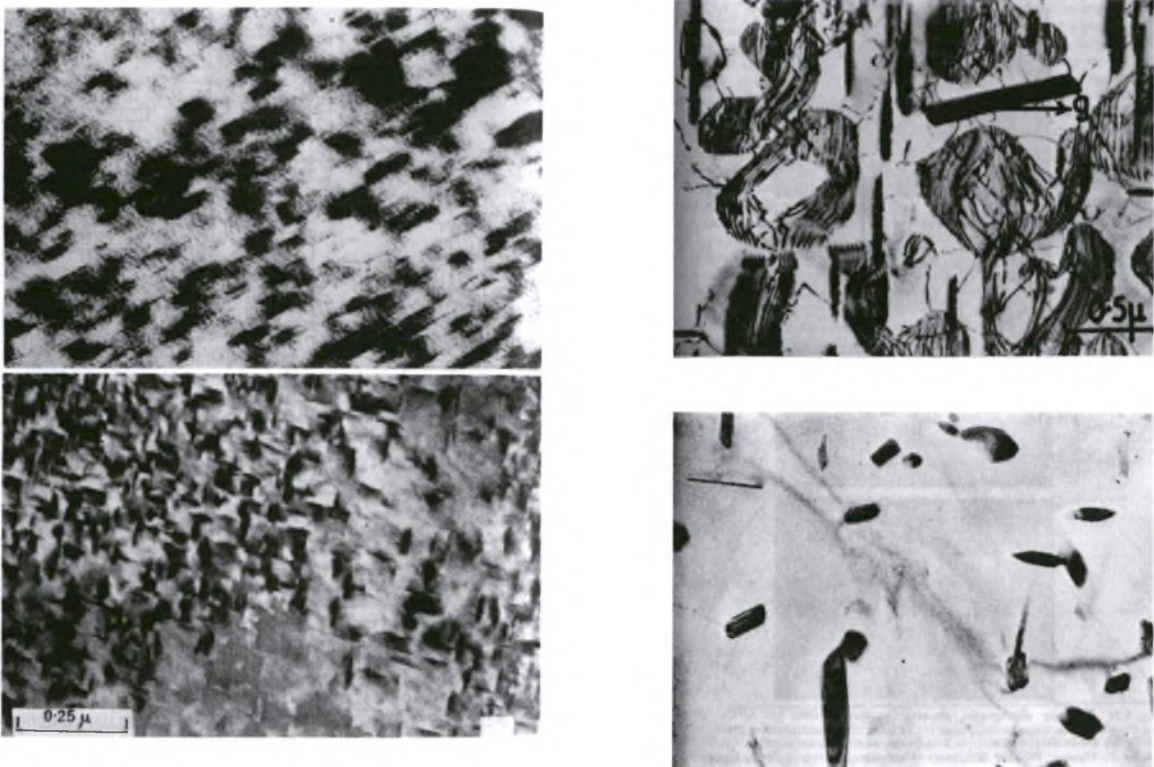
**Σχ.1.12** Δομή και μορφολογία της  $\theta''$ ,  $\theta'$  και  $\theta$  στο Al-Cu (  $\circ$  Al,  $\bullet$  Cu)

Η  $\theta'$  είναι επίσης τετραγωνική με προσεγγιστική σύσταση  $\text{CuAl}_2$  και έχει πάλι (001) επίπεδα πανομοιότυπα με τα  $\{001\}_\alpha$ . Οι πλατιές πλευρές των πλακιδίων έχουν αρχικά πλήρη συνοχή αλλά χάνουν τη συνοχή τους καθώς τα πλακίδια μεγαλώνουν, καθώς οι ακμές των



πλακιδίων έχουν δομή μη συνοχής ή περίπλοκη δομή ημισυνοχής. Ένα υψηλής μεγέθυνσης ηλεκτρονικό μικροαντίγραφο των θ' πλακιδίων διαμέτρου 1 μm περίπου φαίνεται στο Σχ.1.13γ. Σημειώνεται η παρουσία αταξιών παραμόρφωσης στις πλατιές πλευρές των ιζημάτων. Σημειώνεται επίσης ότι αφού οι ακμές των πλακιδίων είναι μη συνοχής δεν υπάρχουν μακριάς έκτασης τασικά πεδία συνοχής.

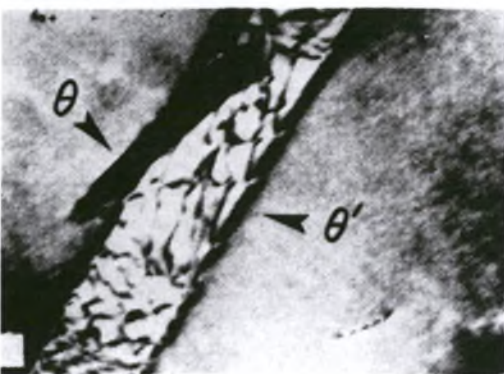
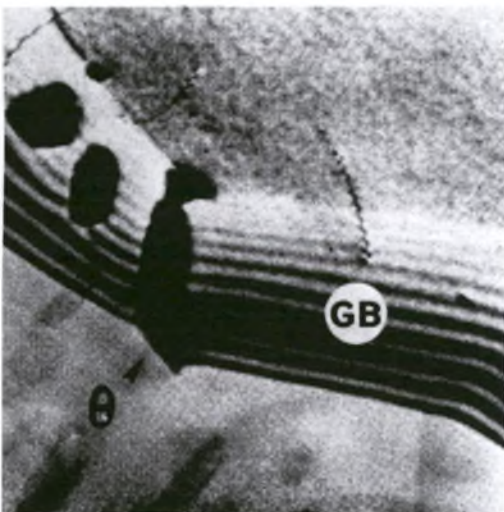
Η φάση ισορροπίας θ έχει την προσεγγιστική σύσταση  $\text{CuAl}_2$  και μία σύνθετη χωροκεντρομένη τετραγωνική δομή όπως δείχνει το Σχ.1.12. Δεν υπάρχουν επίπεδα καλού ταιριάσματος με τη μήτρα και μόνο διεπιφάνειες μη συνοχής ή καλύτερες σύνθετες διεπιφάνειες ημισυνοχής είναι πιθανές. Η δομή στο τελευταίο στάδιο γήρανσης φαίνεται στο Σχ.1.13δ. Σημειώνεται το μεγάλο μέγεθος και η διεύρυνση της διανομής των ιζημάτων.



**Σχ.1.13** Η μικροδομή σε διάφορα στάδια κατά τη διάρκεια γήρανσης κραμάτων Al-Cu (α) GP ζώνες x 720.000 (β) θ' x 63.000 (γ) θ' x 18.000 (δ) θ x 8000.

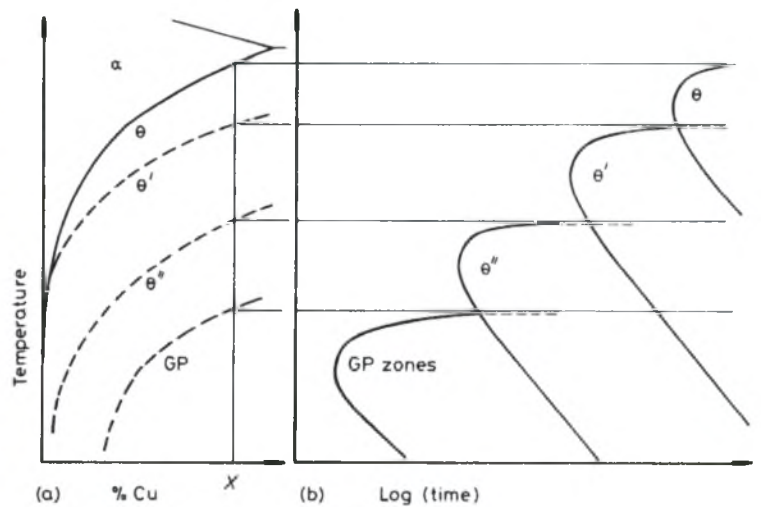
Στο μετασχηματισμό από τις GP ζώνες στη φάση θ'', η θ'' χρησιμοποιεί σαν θέσεις πυρήνωσης τις ζώνες GP οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν πολύ ισχυρές θέσεις πυρήνωσης για τη θ''. Μετά από μεγάλους χρόνους γήρανσης η θ' φάση πυρηνώνεται στις αταξίες της μήτρας με δύο προσανατολισμούς των πλακιδίων θ' η καθεμία σε μια αταξία  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ . Αυτό γιατί το πεδίο τάσης μιας τέτοιας αταξίας είναι ικανό να μειώσει την παραμόρφωση σε δυο

διευθύνσεις της μήτρας  $\langle 100 \rangle$ . Το Σχ.1.14α δείχνει πλακίδια που έχουν πυρηνωθεί σε αταξίες. Σημειώνεται ότι καθώς η  $\theta''$  αυξάνεται λιγότερο σταθερές  $\theta''$  μπορεί να διαλυθούν. Μετά από ακόμη μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης η φάση ισορροπίας  $\theta$  πυρηνώνεται είτε στα σύνορα των κόκκων, Σχ.1.14β, είτε στις  $\theta'$  διεπιφάνειες της μήτρας, Σχ.1.14c. Η επιλογή αυτών των θέσεων πυρήνωσης κατευθύνεται από την ανάγκη της μείωσης της μεγάλης διεπιφανειακής ενέργειας γι' αυτή τη φάση.

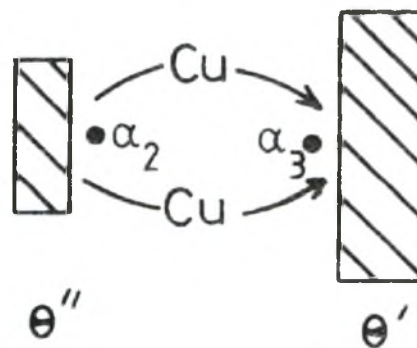


**Σχ.1.14** Σημεία πυρήνωσης σε κράματα Al-Cu (α)  $\theta'' \rightarrow \theta'$ . Η  $\theta'$  πυρηνώνεται σε

αταξία (x 70.000). (β) Η  $\theta$  πυρηνώνεται σε όριο κόκκου (GP) (x 56.000).  $\theta'' \rightarrow \theta$ . (γ) Η  $\theta$  πυρηνώνεται σε διεπιφάνεια  $\theta' /$  μήτρα (x 70.000)



**Σχ.1.15** (α) Ασταθείς γραμμές solvus (β) Χρόνος για την αρχή καθίζησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες για κράμα X στο (α)



**Σχ.1.16** Η μήτρα σε ισορροπία με τη  $\theta''$  ( $\alpha_2$ ) περιέχει περισσότερο χαλκό από ότι η μήτρα σε ισορροπία με τη  $\theta'$  ( $\alpha_3$ ). Ο Cu διαχέεται προκαλώντας τη συρρίκνωση της  $\theta''$  και την ανάπτυξη της  $\theta$ .

Η πλήρης σειρά των ζωνών GP και των μεταβατικών φάσεων είναι πιθανή μόνο όταν το κράμα υφίσταται γήρανση σε θερμοκρασία κάτω από τη solvus των ζωνών GP. Για παράδειγμα, εάν η γήρανση εκτελείται σε μια θερμοκρασία πάνω από τη solvus της  $\theta''$  αλλά κάτω από τη solvus της  $\theta'$ , Σχ.1.8, το πρώτο ίζημα θα είναι η  $\theta'$ , ομογενώς πυρηνωμένη στις αταξίες. Εάν η γήρανση εκτελείται σε μια θερμοκρασία πάνω από τη solvus της  $\theta''$ , το μόνο ίζημα που είναι πιθανό είναι η  $\theta$  η οποία πυρηνώνεται και μεγαλώνει στα σύνορα των κόκκων. Επίσης εάν ένα κράμα που περιέχει GP ζώνες θερμοκρασθεί πάνω από τη solvus των GP ζωνών οι ζώνες θα διαλυτοποιηθούν.

Η επιρροή της θερμοκρασίας γήρανσης στην ακολουθία των ιζημάτων εικονίζεται στα TTT διαγράμματα στο Σχ.1.15. Οι πιο γρήγοροι ρυθμοί μετασχηματισμού συνδέονται με τους υψηλότερους ρυθμούς πυρήνωσης και συνεπώς με την καλύτερη διανομή των ιζημάτων. Υπάρχει συμπερασματικά μια αυξανόμενη διεύρυνση της μικροδομής διαμέσου της ακολουθίας των ιζημάτων όπως φαίνεται στο Σχ.1.13.

Ο μηχανισμός δια του οποίου ένα πιο σταθερό ίζημα μεγαλώνει σε βάρος ενός πιο ασταθούς ιζήματος εικονίζεται στο Σχ.1.16 για την περίπτωση  $\theta'' / \theta'$ . Το Σχ.1.10 δείχνει ότι η συγκέντρωση του Cu στη μήτρα κοντά στα ιζήματα  $\theta''$  ( $a_2$ ) θα είναι υψηλότερη από αυτήν κοντά στα  $\theta'$  ( $a_3$ ). Γι' αυτό ο Cu θα τείνει να διαχυθεί μέσα στη μήτρα μακριά από  $\theta''$ , το οποίο με αυτόν τον τρόπο διαλύεται, και προς τη  $\theta'$ , η οποία μεγαλώνει.

Κράμα	Ιζήματα	Σχόλια
Al-Cu	GP ζώνες σαν λεπτά πλακίδια στα $\{100\}_a$ $\theta''$ (άλλοτε GP ζώνες)	Πιθανόν μονά επίπεδα ατόμων χαλκού στα $\{100\}_a$ . Συνοχής, πιθανόν δύο επίπεδα ατόμων χαλκού διαχωρισμένα από τρία επίπεδα ατόμων αλουμινίου. Ίσως πυρηνωμένα στις GP ζώνες.
	$\theta'$ τετραγωνικό $Al_2Cu$ $a = 0,404$ nm $c = 0,580$ nm $\theta$ τετραγωνικό χωροκεντρομένο $Al_2Cu$ . $a = 0,607$ nm $c = 0,487$ nm	Πλακίδια ημισυνοχής πυρηνωμένα σε αταξίες. Σχηματισμένα στα $\{100\}_a$  Φάση ισορροπίας ημισυνοχής. Ίσως πυρηνωμένη στην επιφάνεια της $\theta'$
Al-Cu-Mg	GP(Cu, Mg) ζώνες σαν ράβδοι κατά μήκος του $\langle 100 \rangle_a$	GP ζώνες σχηματισμένες πολύ γρήγορα στις περισσότερες συνθέσεις, γηρασμένο σε υπερψωμένες θερμοκρασίες.
	$S'$ ορθορομβικό $Al_2CuMg$ $a = 0,404$ nm $b = 0,925$ nm $c = 0,718$ nm	Ημισυνοχής και πυρηνωμένη σε αταξίες Σχηματισμένη σαν λωρίδες στα $\{210\}_a$ κατά μήκος του $\langle 001 \rangle_a$
	$S$ ορθορομβικό $Al_2CuMg$ $a = 0,400$ nm $b = 0,923$ nm $c = 0,714$ nm	Φάση ισορροπίας ημισυνοχής. Πιθανόν μετασχηματισμένη από την $S'$ . Σημειώνεται ότι ιζήματα από το σύστημα Al-Cu μπορούν επίσης να σχηματιστούν σε συνθέσεις με υψηλά κλάσματα Cu:Mg
Al-Mg-Si	Ομάδες ατόμων Mg και Si GP ζώνες;	Η solvus των GP ζωνών παρατηρείται σε θερμοκρασίες που είναι φυσιολογικά υψηλότερες από τις θερμοκρασίες γήρανσης.
	$\beta''$ μονοκλινικό $a = 1,534$ nm $b = 0,405$ nm $c = 0,683$ nm $\beta = 106^\circ$	Βελόνες ημισυνοχής κατά μήκος του $\langle 100 \rangle_a$ $(010)_\beta // (001)_a; [001]_\beta // [310]_a$
	$\beta'$ εξαγωνικό $Mg_2Si$ $a = 0,705$ nm $c = 0,405$ nm	Ράβδοι ημισυνοχής κατά μήκος των $\langle 100 \rangle_a$ . $(001)_\beta // (100)_a; [100]_\beta // [011]_a$
	$B'$ εξαγωνικό $a = 1,04$ nm $c = 0,405$ nm	Ίσως σχηματίστηκαν από τη $\beta''$ . Λωρίδες ημισυνοχής, κατά μήκος των $\langle 100 \rangle_a$ . $(0001)_\beta // (001)_a; (1010)_\beta // [510]_a$
	$\beta$ κυβικό εδροκεντρομένο $Mg_2Si$ $a = 0,639$ nm	Σχηματίζεται μαζί με τη $\beta'$ . Προτιμούν υψηλά κλάσματα Si:Mg Πλακίδια στο $\{100\}_a$ . Ίσως μετασχηματισμένα απευθείας από τη $\beta$ $(100)_\beta // (100)_a; [110]_\beta // [100]_a$

**Πιν.1.2** Πιθανή διαδικασία καθίζησης σε κράματα αλουμινίου που παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον.

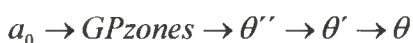


### 1.3 Κράματα Al – Cu – Mg (σειρά 2xxx)

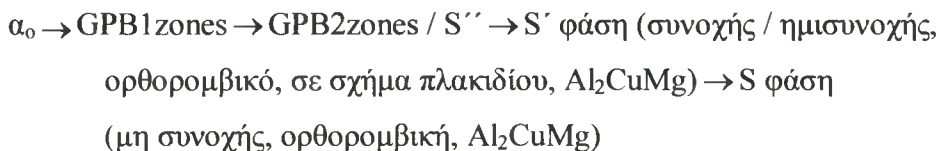
Το μεγαλύτερο ποσοστό του αλουμινίου, γύρω στο 85%, χρησιμοποιείται για προϊόντα ψυχρής έλασης, δηλαδή ελάσματα πάχους μεγαλύτερου από 6 mm, ελάσματα πάχους 0,15 - 6 mm, ελάσματα πάχους μικρότερου από 0,15 mm, σωλήνες, βέργες, ράβδους και σύρματα. Τα σφυρήλατα μέταλλα που αντιδρούν θετικά στην ισχυροποίηση με θερμική κατεργασία καλύπτονται από τις εξής τρεις σειρές: τη 2xxx (Al – Cu, Al – Cu – Mg), την 6xxx (Al – Mg – Si) και την 7xxx (Al – Zn – Mg, Al – Zn – Mg – Cu). Όλα βασίζονται στη σκλήρυνση με γήρανση για να αναπτύξουν έντονες ιδιότητες ισχυροποίησης και μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο ομάδες: σε εκείνα που παρουσιάζουν μέτρια αντοχή και συγκολλούνται εύκολα (Al – Mg – Si και Al – Zn – Mg), και στα υψηλής αντοχής κράματα τα οποία έχουν κυρίως αναπτυχθεί για την κατασκευή αεροσκαφών (Al – Cu, Al – Cu – Mg και Al – Zn – Mg – Cu), τα περισσότερα από τα οποία έχουν πολύ περιορισμένη συγκολλησιμότητα.

Τα κράματα της σειράς 2xxx χρονολογούνται από την τυχαία ανακάλυψη του φαινομένου της σκλήρυνσης με γήρανση από τον Alfred Wilm, ο οποίος εργαζόταν στο Βερολίνο το 1906 και επιζητούσε την ανάπτυξη ενός πιο ισχυρού αλουμινίου για να αντικαταστήσει τον ορείχαλκο στην κατασκευή θηκών για φυσίγγια. Η δουλειά του οδήγησε στην παραγωγή ενός κράματος γνωστού ως Ντουραλουμίνιο (Al- 3,5Cu – 0,5Mg – 0,5Mn) το οποίο γρήγορα χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τμημάτων του αερόπλοιου Zeppelin και αργότερα για κατασκευή αεροσκαφών.

Μερικά από τα κράματα Al – Cu – Mg, κυρίως τα 2014, 2024, 2025, 2114, 2219 2618, έχουν αναπτυχθεί για αεροπορικές κατασκευές. Για υψηλό λόγο Cu / Mg (=8), προτιμάται η θ φάση και η σειρά καθίζησης συνοψίζεται ως εξής:



Για κράματα με χαμηλό λόγο Cu / Mg ( 1,5 < Cu / Mg <4), η σειρά καθίζησης μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Τα GPB1 και GPB2 αντιπροσωπεύουν GP1 και GP2 ζώνες πλούσιες σε Mg- και Cu- (Bagaryatski) (ή Cu- Mg μαζί σε μια ζώνη) και σχηματίζονται σαν λεπτοί ράβδοι στα {110} επίπεδα του πλέγματος και η S'' παίζει ρόλο κλειδί στην σκλήρυνση με γήρανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η φάση ισορροπίας S σχηματίζεται είτε με την απώλεια συνοχής της S' ή με ετερογενή πυρήνωση.



### 1.3.1 Το κράμα αλουμινίου 2024

Το υλικό που μελετάται στην παρούσα διπλωματική είναι το αεροπορικό κράμα της σειράς 2xxx, 2024 T3, στο οποίο το περιεχόμενο μαγνήσιο έχει αυξηθεί σε 1,5% και το περιεχόμενο πυρίτιο έχει μειωθεί σε επίπεδο ακαθαρσιών, υφίσταται σημαντική ισχυροποίηση με φυσική γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιείται συχνά σε θερμική κατεργασία T3 ή T4. Έχει επίσης μεγάλη ανταπόκριση στην τεχνητή γήρανση, ειδικά εάν ψυξηλατηθεί πριν τη γήρανση στους 175°C, 0,2% έλεγχος τάσεως 490 MPa και ελαστική τάση 520 MPa στην θερμική κατεργασία T86. Το 2024 χρησιμοποιείται τώρα με τη μορφή ελασμάτων πάχους 0,15 - 6 mm, ελάσματα πάχους μεγαλύτερου από 6 mm και σφυρήλατα σε πολλά μοντέρνα αεροσκάφη.

Συγκεκριμένα το 2024 που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα έχει υποστεί ψυχρή έλαση και στη συνέχεια φυσική γήρανση (θερμική κατεργασία T3). Το υλικό είχε την μορφή φύλλου, το οποίο δεν είχε υποστεί την κατεργασία της ανοδίωσης και η μοναδική του επιφανειακή προστασία προέρχεται από το λεπτό προστατευτικό φιλμ οξειδίου, το οποίο δημιουργείται με την έκθεση του υλικού στην ατμόσφαιρα. Η χημική σύσταση του υλικού (% κ.β.) φαίνεται στον παρακάτω πίνακα

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
2024	0,50%	0,50%	4,35%	0,64%	1,5%	0,10%	0,25%	0,15%	92,01%

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται η θερμική κατεργασία στην οποία έχει υποβληθεί το κράμα

Υλικό	Θερμοκρασία Διαλυτοποίησης	Ψύξη	Ψυχρή έλαση	Θερμοκρασία καθίζησης	Θερμική κατεργασία
2024 Bare	495 °C	0°C	Ναι	25°C (2 μέρες)	T3

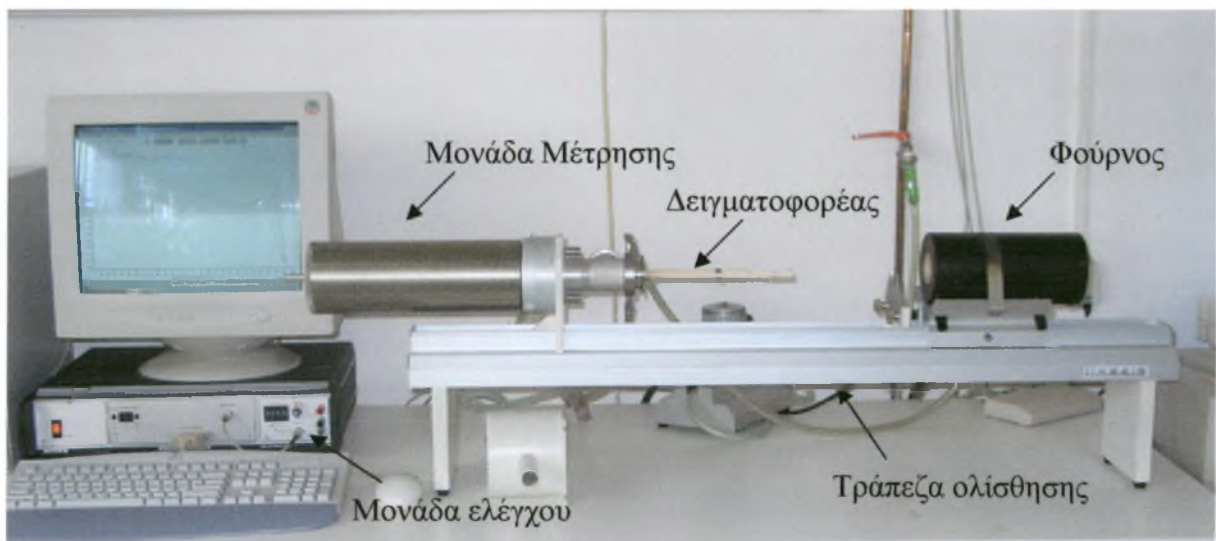
Η προμήθεια του υλικού έγινε από την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία (EAB).

## 2 Πειραματική διάταξη και διαδικασία μετρήσεων

### 2.1 Πειραματική διάταξη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι το διαστολόμετρο. Το διαστολόμετρο μετρά την διαστολή ή τη συστολή στερεών με μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής του μήκους του δοκιμίου κατά την διάρκεια μιας μεταβολής της θερμοκρασίας. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται θερμαίνοντας ή ψύχοντας κατά τη διάρκεια ενός προγραμματισμένου θερμικού κύκλου.

Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το διαστολόμετρο LINSEIS L 70/2161 και είναι αυτό που απεικονίζεται στην Εικ.2.1.



**Εικ.2.1** Το διαστολόμετρο LINSEIS L 70 / 2161.

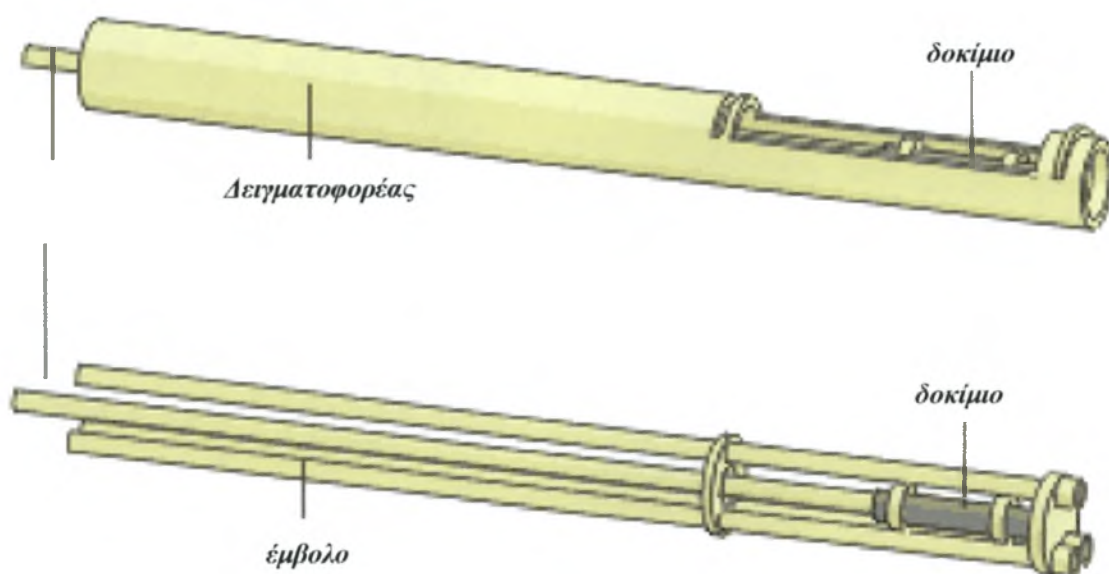
Το διαστολόμετρο LINSEIS L 70 / 2161 αποτελείται από:

1. τη βασική μονάδα του διαστολομέτρου
2. την τράπεζα ολίσθησης πάνω στην οποία γλιστράει ο φούρνος
3. το φούρνο
4. μονάδα ελέγχου

### 2.1.1 Η βασική μονάδα του διαστολομέτρου

Η βασική μονάδα του διαστολομέτρου αποτελείται από:

- τη μονάδα μέτρησης
- το δειγματοφορέα
- το έμβολο
- τον προστατευτικό σωλήνα

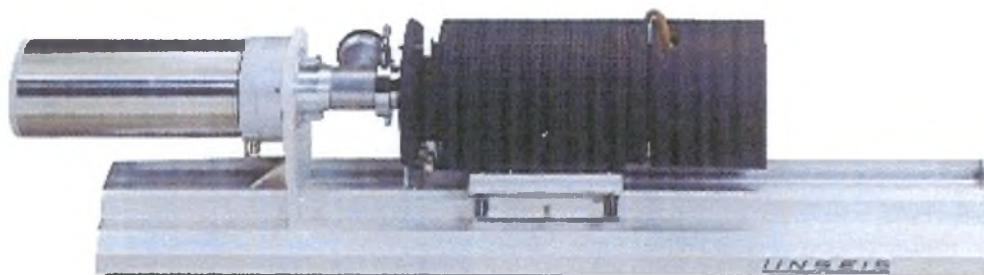


Το έμβολο, ο δειγματοφορέας και ο προστατευτικός σωλήνας είναι κατασκευασμένα από το υλικό αλουμίνα  $Al_2O_3$ , το οποίο είναι κεραμικό, για να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Το δοκίμιο συγκρατείται από το έμβολο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετακινείται ηλεκτρονικά με τη βοήθεια ενός διακόπτη και το δεξί άκρο του δειγματοφορέα. Η μέγιστη διάμετρος που μπορεί να έχει το δοκίμιο είναι 5mm και το μέγιστο μήκος είναι 25mm με βέλτιστο τα 20mm. Ο προστατευτικός σωλήνας τοποθετείται έτσι ώστε να



εσωκλείει το δειγματοφορέα και τα δυο του άκρα είναι κλειστά προστατεύοντας το σύστημα δειγματοφορέα – έμβολο – δοκίμιο και διατηρώντας το σε κανονική ατμόσφαιρα. Το έμβολο ακολουθεί την κίνηση του δοκιμίου κατά τη διάρκεια της συστολής ή της διαστολής του και μεταφέρει την κίνηση αυτή έξω από τη ζώνη θέρμανσης στο λογισμικό. Πρόκειται για ένα μονό διαστολόμετρο και γι'αυτό μετρά την διαστολή του δοκιμίου σε σύγκριση με τον δειγματοφορέα. Υπάρχουν και τα διπλά διαστολόμετρα, με δύο έμβολα, που μετράνε είτε δύο δοκίμια είτε τη διαφορά ανάμεσα στο δοκίμιο και στο υλικό αναφοράς.

### 2.1.2 Ο φούρνος



Το διαστολόμετρο LINSEIS L 70/2161 είναι ένα οριζόντιο διαστολόμετρο γι'αυτό και ο φούρνος βρίσκεται σε οριζόντια θέση. Κυκλοφορούν και κάθετα διαστολόμετρα, αλλά τα οικονομικά μοντέλα είναι διαθέσιμα μόνο σε οριζόντια έκδοση. Είναι κυλινδρικός και στο κέντρο, σε όλη την έκταση του μήκους του, υπάρχει μια οπή. Κατά τη διάρκεια τοποθέτησης του δοκιμίου στο δειγματοφορέα, ο φούρνος έχει μετακινηθεί και κλειδωθεί στο δεξί άκρο του καναλιού. Μετά την τοποθέτηση του δοκιμίου, ο δειγματοφορέας καλύπτεται με τον προστατευτικό σωλήνα και στη συνέχεια ο φούρνος μετακινείται αριστερά και κλειδώνεται στη θέση όπου ο προστατευτικός σωλήνας έχει εισέλθει στην οπή στο κέντρο του φούρνου. Με τον τρόπο αυτό το σύστημα δειγματοφορέας – έμβολο – δοκίμιο είναι καλυμμένα από τον προστατευτικό σωλήνα και βρίσκονται στο εσωτερικό του φούρνου. Κάποιες επιπρόσθετες πληροφορίες για το φούρνο αφορούν:

- Στο εύρος θερμοκρασιών του που είναι 20 – 1300°C
- Στη θερμοκρασιακή απόκλιση του που είναι +/- 1,5°C
- Στο ψυκτικό υγρό που είναι το νερό.

## 2.2 Πειραματική διαδικασία

### Διαστολομετρία

Με το συγκεκριμένο, μονό διαστολόμετρο, μπορούμε να κάνουμε δύο είδη μετρήσεων:

Μέτρηση δοκιμίου

Μέτρηση αναφοράς (χωρίς δοκίμιο)

#### 2.2.1 Μέτρηση αναφοράς

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το μετρητικό σύστημα περιλαμβάνει ένα πιστόνι και ένα δειγματοφορέα κατασκευασμένα από  $Al_2O_3$ . Έτσι λοιπόν κατά τη διάρκεια του θερμικού κύκλου συστέλλονται και διαστέλλονται εκτός από το δοκίμιο και το πιστόνι και ο δειγματοφορέας. Για την διόρθωση του σφάλματος που προκύπτει στα αποτελέσματα εξαιτίας αυτού του γεγονότος πριν από κάθε μέτρηση δοκιμίου, είναι απαραίτητο να γίνει μια μέτρηση χωρίς δοκίμιο με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες η οποία ονομάζεται μέτρηση αναφοράς. Η καμπύλη που προκύπτει από τη μέτρηση αναφοράς αφαιρεί τη διαφορά στη διαστολή ανάμεσα στο έμβολο και το δειγματοφορέα από την τελική καμπύλη των αποτελεσμάτων.

#### 2.2.2 Μέτρηση δοκιμίου

Κατά τον προγραμματισμό μιας μέτρησης δοκιμίου δηλώνονται:

1. Το προφίλ της θέρμανσης
- 1.2 Ο ρυθμός θέρμανσης
- 1.2 Ενδιάμεσες θερμοκρασίες στις οποίες πιθανόν να πρέπει να παραμείνει το δοκίμιο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και το χρονικό διάστημα.
2. Η συνθήκη λήξης του πειράματος. Συγκεκριμένα δηλώνεται η χρονική διάρκεια μετά την οποία είναι επιθυμητό να τερματιστεί το πείραμα ή η τελική θερμοκρασία του δοκιμίου, μετά την οποία το πείραμα τερματίζεται.
3. Το μήκος του δοκιμίου
4. Η αντίστοιχη μέτρηση αναφοράς.

Το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα έχει σχήμα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο, διαστάσεων 2,4mm×20mm×2,4mm. Όπως προαναφέρθηκε το δοκίμιο κατά την τοποθέτησή του στο δειγματοφορέα, στο ένα του άκρο στηρίζεται στον δειγματοφορέα, στο άλλο άκρο στο πιστόνι, πιεσμένο από ελατήριο με δύναμη η οποία ρυθμίζεται αυτόματα από το μηχάνημα. Το πιστόνι ακολουθεί την κίνηση του δοκιμίου, το οποίο κινείται παράλληλα στην διεύθυνση μέτρησης, ενώ ένας συνδεδεμένος καταγραφέας καταγράφει τη συστολή ή τη διαστολή σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του δοκιμίου μετριέται συνεχώς από ένα θερμοστοιχείο.

Η μεταβολή του μήκους του δοκιμίου σχεδιάζεται απευθείας από τον καταγραφέα. Ο συντελεστής διαστολής υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{L_T - L_0}{T} \quad (1/^\circ C)$$

$L_0$  το μήκος σε mm στους 0°C

$L_T$  το μήκος σε mm στους T°C

T η θερμοκρασία σε °C

### 2.2.3 Πίνακας πειραμάτων

Το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ</b>	
<b>1η</b>	Πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες μετρήσεις στο διαστολόμετρο, διάρκειας 24h για θερμοκρασίες 100°C, 120°C, 150°C, 180°C και 210°C. Το υλικό πριν τη διαστολομετρία έχει υποστεί διαλυτοποίηση στους 510°C για 10min και στη συνέχεια βαφή.
<b>2η</b>	Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο διαστολόμετρο του 2024 με ρυθμούς θέρμανσης 2, 5, 10 και 20°C/min.
<b>3η</b>	Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο διαστολόμετρο του 2024 με ρυθμό θέρμανσης 2°C/min. Το υλικό πριν τη διαστολομετρία έχει υποστεί διαλυτοποίηση στους 510°C και στους 495°C για 10min, 30min, 4h και 1d και στη συνέχεια βαφή.

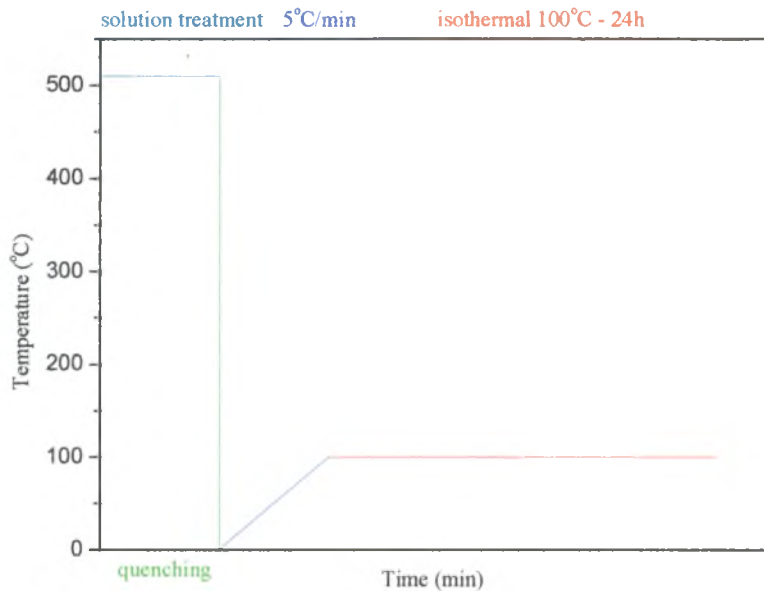
**Πιν.2.1** Το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν.



# 3 Ανάλυση αποτελεσμάτων

## 3.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων – ισόθερμες μετρήσεις

Η πρώτη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει, όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικ.3.1(για τους 100°C), ισόθερμες καμπύλες διάρκειας 24h για θερμοκρασίες 100°C, 120°C, 150°C, 180°C και 210°C. Το υλικό πριν τη διαστολομετρία έχει υποστεί διαλυτοποίηση στους 510°C για 10min και στη συνέχεια βαφή. Το κράμα μετά τη βαφή αποτελείται από υπέρκορο στερεό διάλυμα Al – Cu – Mg. Αυτή η πειραματική σειρά εκτελέστηκε με σκοπό να παρατηρηθούν οι μεταβολές που παρατηρούνται στη μικροδομή κατά τη γήρανση.



**Εικ.3.1** Ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης πριν και κατά τη διάρκεια του πειράματος της θερμικής διαστολομετρίας.

Στην Εικ.4.1 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη μεταβολής του μήκους σε συνάρτηση με το χρόνο. Η καμπύλη παρουσιάζεται όπως καταγράφεται από το διαστολόμετρο, με αρκετό θόρυβο (μαύρη γραμμή). Η καμπύλη επεξεργάζεται στη συνέχεια μαθηματικά και ομαλοποιείται (κυλιόμενος μέσος όρος). Όπως παρατηρείται από το αποτέλεσμα (κόκκινη γραμμή) εξαλείφεται ο θόρυβος χωρίς να χάνεται η ακρίβεια της μέτρησης. Έτσι οι επόμενες καμπύλες που θα παρουσιαστούν για τα ισόθερμα πειράματα είναι ομαλοποιημένες.

Στην Εικ.4.3 παρουσιάζεται η ισόθερμη στους 100°C για 24h. Όπως φαίνεται από την καμπύλη μεταβολής του μήκους ως προς το χρόνο, από τα 200min έως τα 1000min περίπου το  $\Delta L$  αυξάνεται, πράγμα που σημαίνει διαστολή του δοκιμίου. Η διαστολή αυτή συσχετίζεται με τον σχηματισμό των GPB1 ζωνών. Από τα 1000min έως τα 1500min που είναι και το τέλος του πειράματος το  $\Delta L$  παρουσιάζει απότομη μείωση, η οποία αποδίδεται με τη διάλυση των GPB1 ζωνών. Η θερμοκρασία της κατεργασίας είναι κάτω από την GPB1 solvus (180°C). Με την θέρμανση στους 100°C απομακρύνουμε άτομα χαλκού και μαγνησίου από το υπέρκορο πλέγμα για να σχηματίσουν GPB1 ζώνες με διαχωρισμό καμπής. Το άτομο του χαλκού είναι μικρότερο από το άτομο του αλουμινίου (11,81 Å<sup>3</sup> έναντι 16,60 Å<sup>3</sup>), επομένως έξοδος ατόμων Cu από το στερεό διάλυμα Al - Cu - Mg (π.χ. για σχηματισμό ιζήματος) πρέπει να προκαλεί διόγκωση. Το άτομο του μαγνησίου είναι μεγαλύτερο από το άτομο του αλουμινίου (23,23 Å<sup>3</sup> έναντι 16,60 Å<sup>3</sup>) και έξοδός του από το στερεό διάλυμα επιφέρει συμπίεση. Ωστόσο το ποσοστό του χαλκού είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του μαγνησίου (4,35%κ.β. έναντι 1,5%κ.β.) και η επίδρασή του στον όγκο του πλέγματος τελικά υπερिशχύει. Στην περίπτωση της διάλυσης των GPB1 ζωνών, τα άτομα του χαλκού επιστρέφουν στο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο συστέλλεται και αυτό προκαλεί συμπίεση (μείωση όγκου). Οι ζώνες GPB1 είναι 'ράβδοι' ατόμων χαλκού και μαγνησίου. Φυσιολογικά αφού έχουν πλήρη συνοχή με τη μήτρα πρέπει να προκαλούν συμπίεση. Όμως η απομάκρυνση ατόμων χαλκού από το πλέγμα για τον σχηματισμό τους (πιθανώς μέσω του μηχανισμού Διαχωρισμού Καμπής) επιφέρει μεγαλύτερη διόγκωση στο πλέγμα. Έτσι ο σχηματισμός GPB1 ζωνών συνοδεύεται από διόγκωση ενώ η διαλυτοποίηση των GPB1 ζωνών συνοδεύεται από συμπίεση.

Στην Εικ.4.4 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη στους 120°C για 24h. Στην καμπύλη αυτή παρατηρείται πτωτική τάση με τρεις κορυφές. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται από τα 220min έως τα 710min, η δεύτερη από τα 710min έως τα 900min και η τρίτη από τα 900min έως τα 1500min. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στο σχηματισμό και τη διάλυση των GPB1 ζωνών, η δεύτερη στο σχηματισμό και τη διάλυση της S'' (GPB2) και η τρίτη στο σχηματισμό και τη διάλυση της S'. Το γεγονός ότι οι κορυφές είναι συνεχόμενες η μία με την άλλη είναι μια ένδειξη ότι η S' για παράδειγμα, σχηματίζεται εκεί όπου προϋπήρχε η S''. Παρατηρείται εκτός από τις GPB1 ζώνες που σχηματίστηκαν στους 100°C, σχηματισμός και των φάσεων S'' και S' στη θερμοκρασία αυτή. Η S'' (ή GPB2) είναι τετραγωνικό ίζημα σε πλήρη συνοχή με τη μήτρα, με ιδιαίτερα μεγάλη παραμόρφωση συνοχής. Ο σχηματισμός της προκαλεί διόγκωση. Η S' προέρχεται από την S'', έχει τη μορφή πλακιδίων και έχει ημισυνοχή με τη μήτρα. Προκαλεί διόγκωση του πλέγματος γιατί δεσμεύει χαλκό. Λόγω

αύξησης της θερμοκρασίας η διάχυση γίνεται πιο γρήγορα και οι φάσεις δημιουργούνται νωρίτερα από ότι στους 100°C. Αν το πείραμα στους 100°C γινόταν για περισσότερο χρόνο θα παρατηρούνταν και σ' εκείνη τη θερμοκρασία σχηματισμός των φάσεων S'' και S'.

Στην Εικ.4.5 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη για τους 150°C, για 24h. Εμφανίζονται πάλι οι φάσεις GPB1, S'' και S' μόνο που τώρα εμφανίζεται και η S. Επίσης οι GPB1 ζώνες σχηματίζονται και διαλύονται πάρα πολύ γρήγορα.

Στην Εικ.4.6 παρουσιάζεται η ισόθερμη στους 180°C για 24h. Οι 180°C είναι πάνω από τη solvus των GPB1 ζωνών (οριακά) και γι' αυτό δεν σχηματίζονται οι GPB1 ζώνες. Οι φάσεις S'', S' και S σχηματίζονται πολύ πιο γρήγορα από ότι στους 150°C. Συγκεκριμένα η S'' σχηματίζεται στα 350min ενώ στους 150°C, στα 590min. Η S' σχηματίζεται στα 550min, ενώ στους 150°C στα 950min. Η S σχηματίζεται στα 1120min, ενώ στους 150°C στα 1310min.

Στην Εικ.4.7 παρουσιάζεται η ισόθερμη για τους 210°C για 24h. Στην θερμοκρασία αυτή παρατηρούνται μόνο δύο κορυφές που αποδίδονται στο σχηματισμό και τη διάλυση της S' και της S φάσης αντίστοιχα. Οι 210°C είναι πάνω από τη θερμοκρασία solvus των GPB1 ζωνών και της S'' και για το λόγο αυτό οι συγκεκριμένες φάσεις δεν σχηματίζονται καθόλου. Ο σχηματισμός της S φάσης είναι πιο έντονος και καταλαμβάνει μεγαλύτερη έκταση, ενώ η S' σχηματίζεται και διαλυτοποιείται γρήγορα.

### ***3.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων – θέρμανση του 2024 με σταθερούς ρυθμούς***

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με σκοπό να επιλεγεί ο βέλτιστος ρυθμός θέρμανσης, καθώς επόμενος στόχος ήταν η μελέτη του μετασχηματισμού των φάσεων κατά τη διάρκεια αύξησης της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Έτσι εκτελέστηκαν πειράματα διαστολομετρίας του 2024-T3 με ρυθμούς θέρμανσης 2, 5, 10 και 20°C /min.

Η χημική σύσταση του 2024-T3, καθώς επίσης και η θερμική και μηχανική κατεργασία στις οποίες έχει υποβληθεί έχουν αναφερθεί παραπάνω. Είναι δηλαδή γνωστό ότι το κράμα έχει υποστεί φυσική γήρανση και γι' αυτό στη δομή του εμπεριέχονται όλων των ειδών τα ιζήματα: GPB1 ζώνες, S'', S' και S. Επίσης έχει υποβληθεί σε ψυχρή έλαση που είναι μια έντονη μηχανική κατεργασία και γι' αυτό ο αριθμός των γραμμοαταξιών που περιέχει είναι πολύ μεγάλος. Εφόσον το κράμα δεν υποβλήθηκε σε καμιά θερμική

κατεργασία πριν τη διαστολομετρία, όλες οι παραπάνω φάσεις και ατέλειες εμπεριέχονται στη δομή του τη στιγμή που τοποθετείται στο όργανο.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της δεύτερης σειράς των πειραμάτων, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στις Εικ.4.8 και 4.9, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός θέρμανσης με τόση μεγαλύτερη ακρίβεια περιγράφεται το φαινόμενο. Γι' αυτό στα πειράματα διαστολομετρίας που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί ρυθμός θέρμανσης  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Επίσης η μελέτη των αποτελεσμάτων στις επόμενες σειρές των πειραμάτων θα εστιαστεί στις πρώτες παραγωγούς ως προς τη θερμοκρασία, των καμπυλών που προκύπτουν από τη διαστολομετρία. Αποδείχθηκε πως η πρώτη παράγωγος είναι πιο ευαίσθητη στις αλλαγές και παρακολουθεί τις μεταβολές στο ρυθμό αύξησης του μήκους με μεγαλύτερη ακρίβεια.

### ***3.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων – θέρμανση του 2024 με σταθερό ρυθμό μετά από διαλυτοποιήσεις***

Η τρίτη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τη διαστολομετρία του 2024-T3 με ρυθμό θέρμανσης  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , αφού όμως πρώτα έχει υποστεί διαλυτοποίηση και στη συνέχεια βαφή. Το κράμα μετά τη βαφή αποτελείται από υπέρκορο στερεό διάλυμα Al – Cu – Mg. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για θερμική διαλυτοποίηση στους  $510^{\circ}\text{C}$  (Εικ.4.10) και στους  $495^{\circ}\text{C}$  (Εικ.4.11) για 10 και 30min, 4h και 1d.

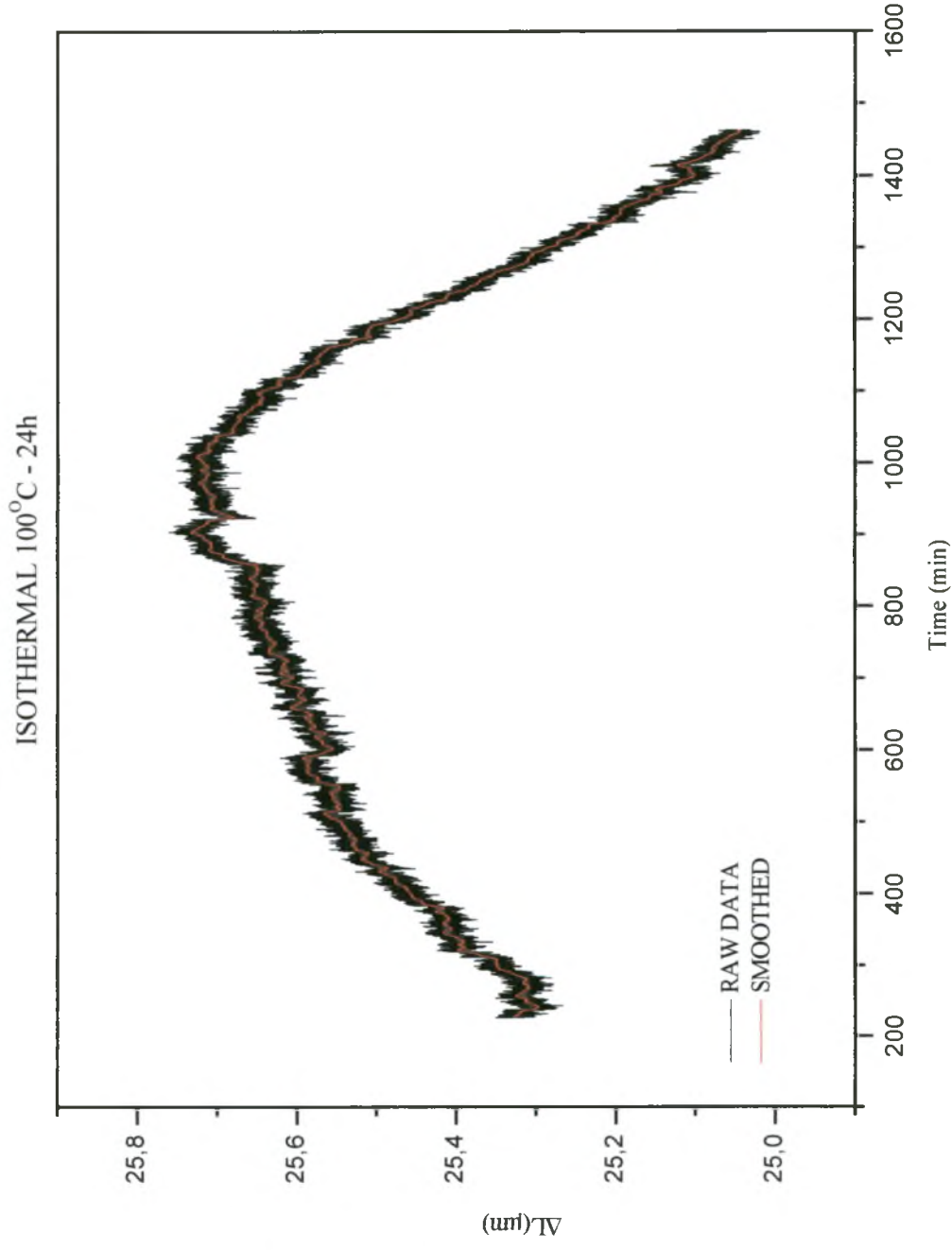
Στην Εικ.4.10 παρουσιάζονται πειράματα διαλυτοποίησης στους  $495^{\circ}\text{C}$ . Από την έναρξη του πειράματος εμφανίζονται τρεις έντονες κορυφές. Η πρώτη εμφανίζεται από τους  $25^{\circ}\text{C}$  έως τους  $100^{\circ}\text{C}$  και συνδέεται με την καθίζηση και την διάλυση των ζωνών GPB1, η δεύτερη από τους  $100^{\circ}\text{C}$  έως τους  $140^{\circ}\text{C}$  και σχετίζεται με την καθίζηση και την διάλυση της φάσης  $S''$  και τέλος η τρίτη κορυφή εμφανίζεται από τους  $140^{\circ}\text{C}$  έως τους  $200^{\circ}\text{C}$  και σχετίζεται με την καθίζηση και τη διάλυση της φάσης  $S'$ . Από τους  $200^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται μία σταθεροποίηση του ρυθμού, η οποία διαρκεί έως τους  $420^{\circ}\text{C}$ . Μέσα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος αναμένεται ο σχηματισμός της S φάσης, κάτι όμως το οποίο δεν διακρίνεται εύκολα. Από τους  $420^{\circ}\text{C}$  και πάνω παρατηρείται έντονη μείωση, η οποία συνδέεται με την διάλυση των φάσεων που έχουν απομείνει στο υλικό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το δοκίμιο το οποίο έχει διαλυτοποιηθεί στους  $495^{\circ}\text{C}$  για 4 ώρες. Μέχρι τους  $300^{\circ}\text{C}$  παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, από τους  $300^{\circ}\text{C}$  όμως παρουσιάζει απότομη μείωση για να σταθεροποιηθεί σε πλατώ στους  $350^{\circ}\text{C}$  και μέχρι



τους 420°C. Πρέπει να σημειωθεί ότι για την συμπεριφορά αυτή δεν υπήρξε ικανοποιητική εξήγηση και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

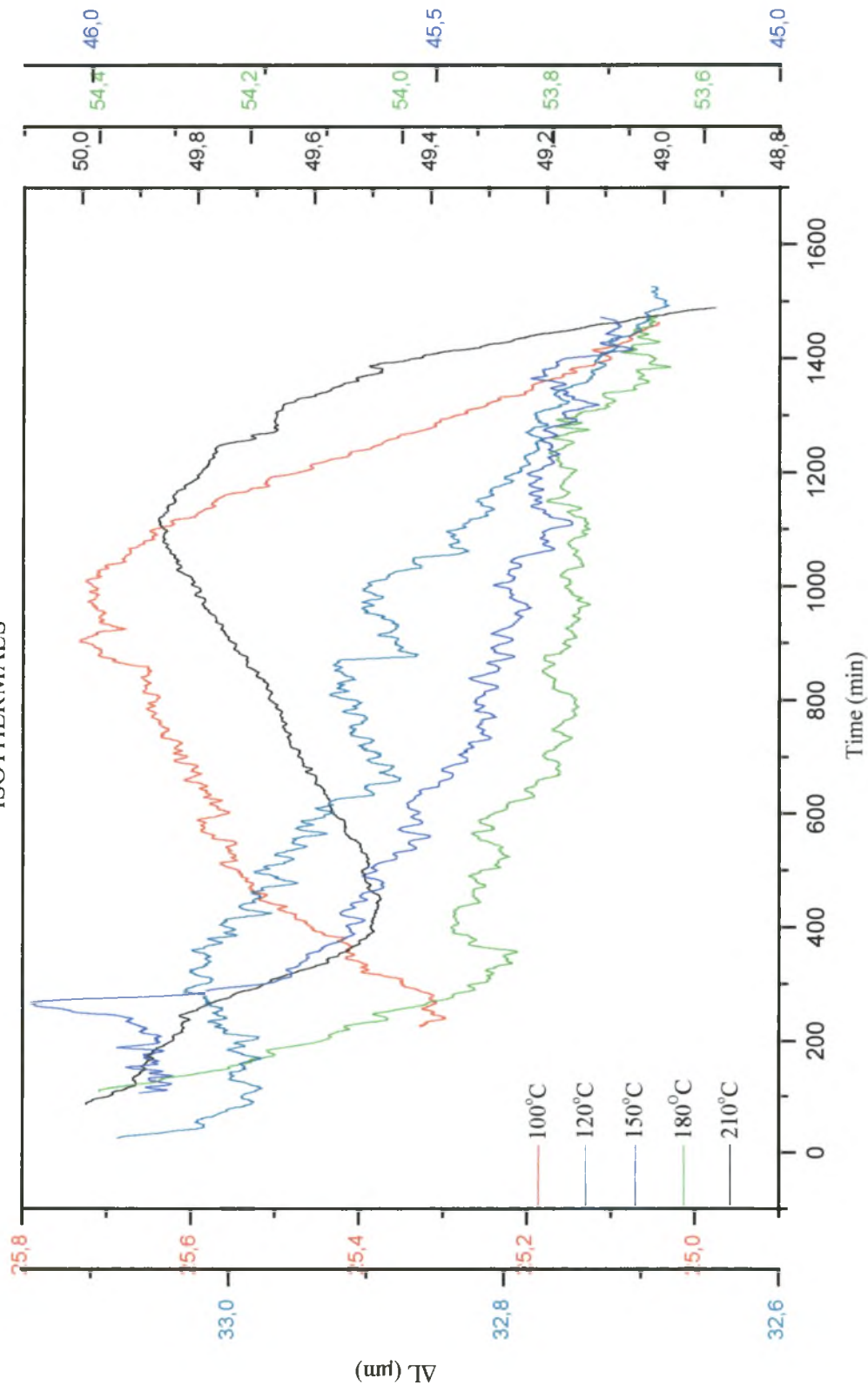
Στην Εικ.4.11 παρουσιάζονται πειράματα διαλυτοποίησης για τους 510°C. Από την έναρξη του πειράματος εμφανίζονται τρεις έντονες κορυφές ακριβώς όπως εμφανίστηκαν στο προηγούμενο διάγραμμα. Η πρώτη εμφανίζεται από τους 25°C έως τους 100°C και συνδέεται με την καθίζηση και την διάλυση των ζωνών GPB1, η δεύτερη από τους 100°C έως τους 140°C και σχετίζεται με την καθίζηση και την διάλυση της φάσης S'' και τέλος η τρίτη κορυφή εμφανίζεται από τους 140°C έως τους 200°C και σχετίζεται με την καθίζηση και τη διάλυση της φάσης S'. Από τους 200°C παρατηρείται μία αύξηση του ρυθμού, η οποία οφείλεται μάλλον σε καθίζηση της S φάσης. Η S καθώς και ότι έχει απομείνει από τις προηγούμενες φάσεις διαλυτοποιούνται από τους 250°C μέχρι και τους 350°C. Πρέπει να σημειωθεί ότι για την συμπεριφορά των φάσεων από τους 250°C μέχρι και τους 350°C δεν υπήρξε ικανοποιητική εξήγηση και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

## 4 Αποτελέσματα

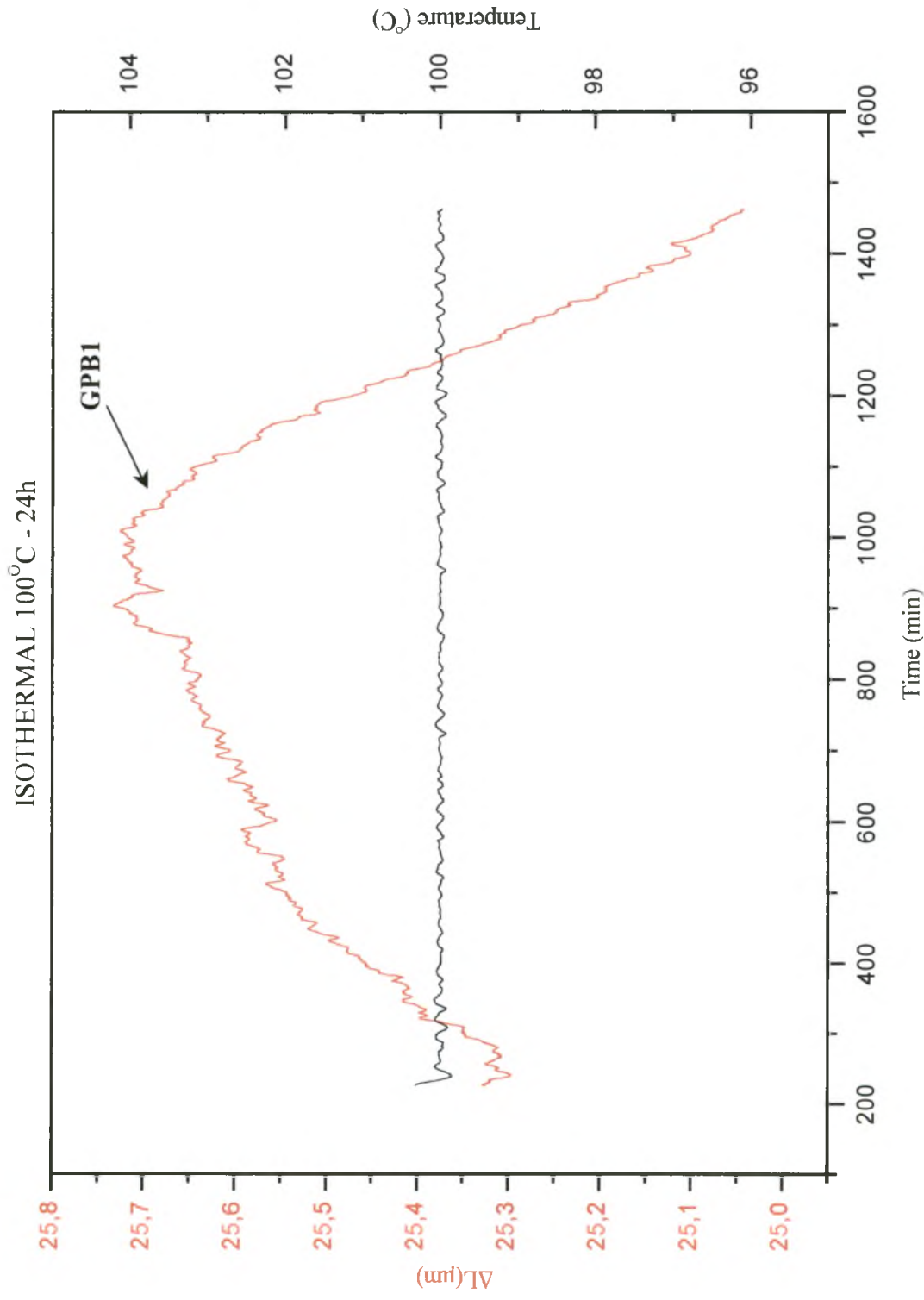


**Εικ.4.1** Η διαστολομετρική ισόθερμη καμπύλη στους 100°C για 24h.

# ISOTHERMALS



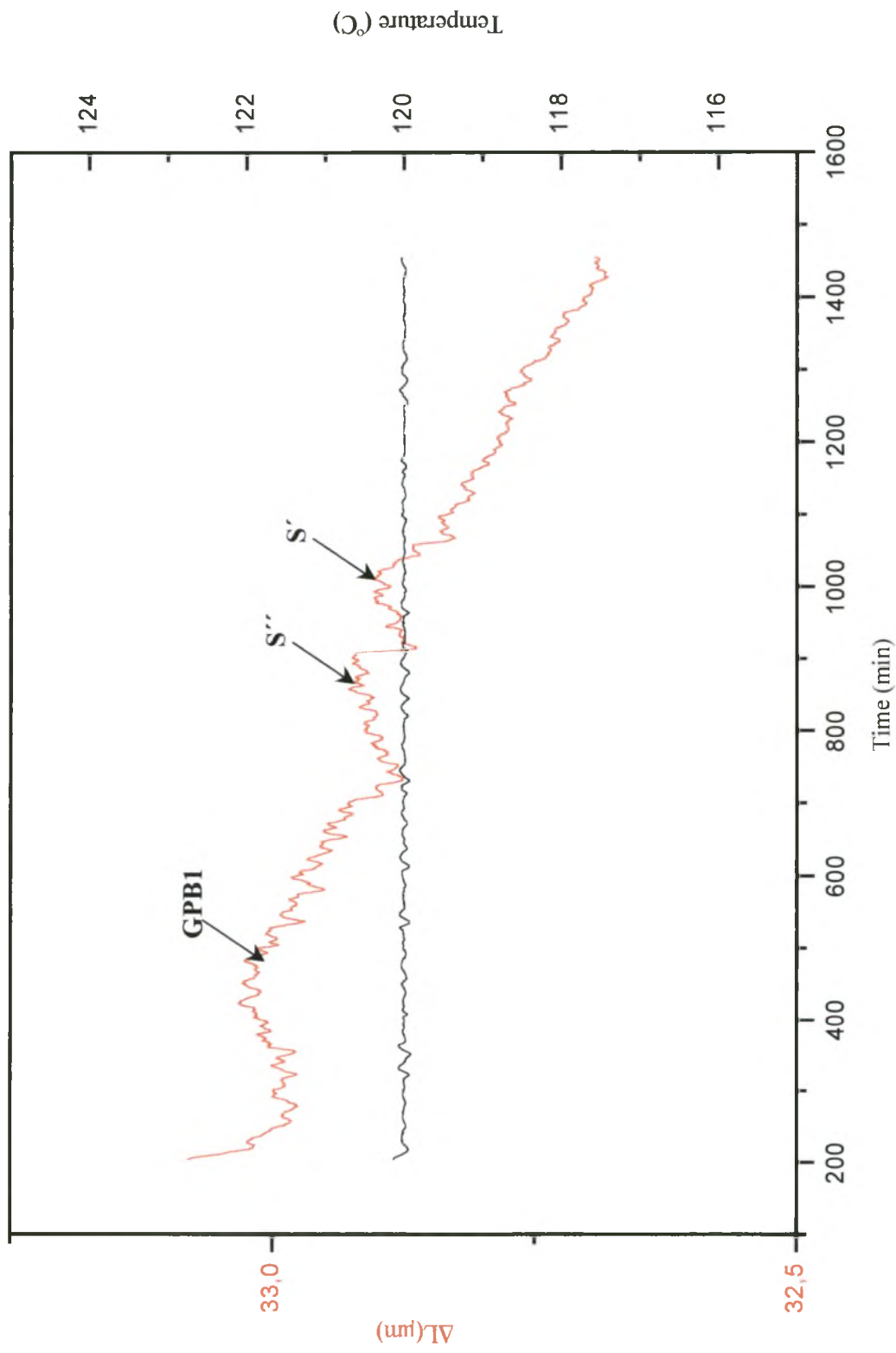
**Εικ.4.2** Οι διαστολογμετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της μεταβολής του μήκους για 24h σε διάφορες θερμοκρασίες.



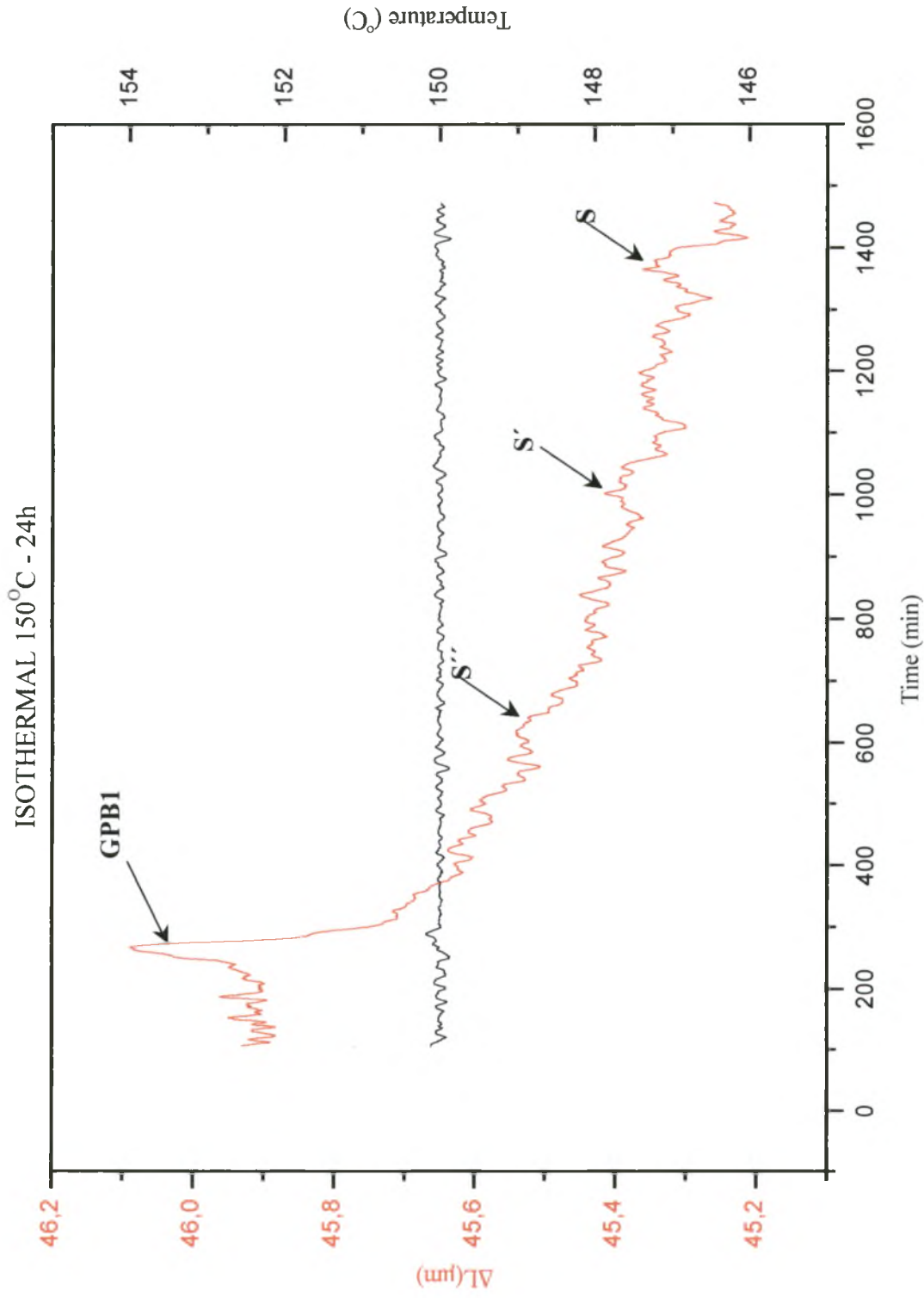
**Εικ.4.3** Οι διαστολογετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους, στους 100°C για 24h.



ISOTHERMAL 120°C - 24h

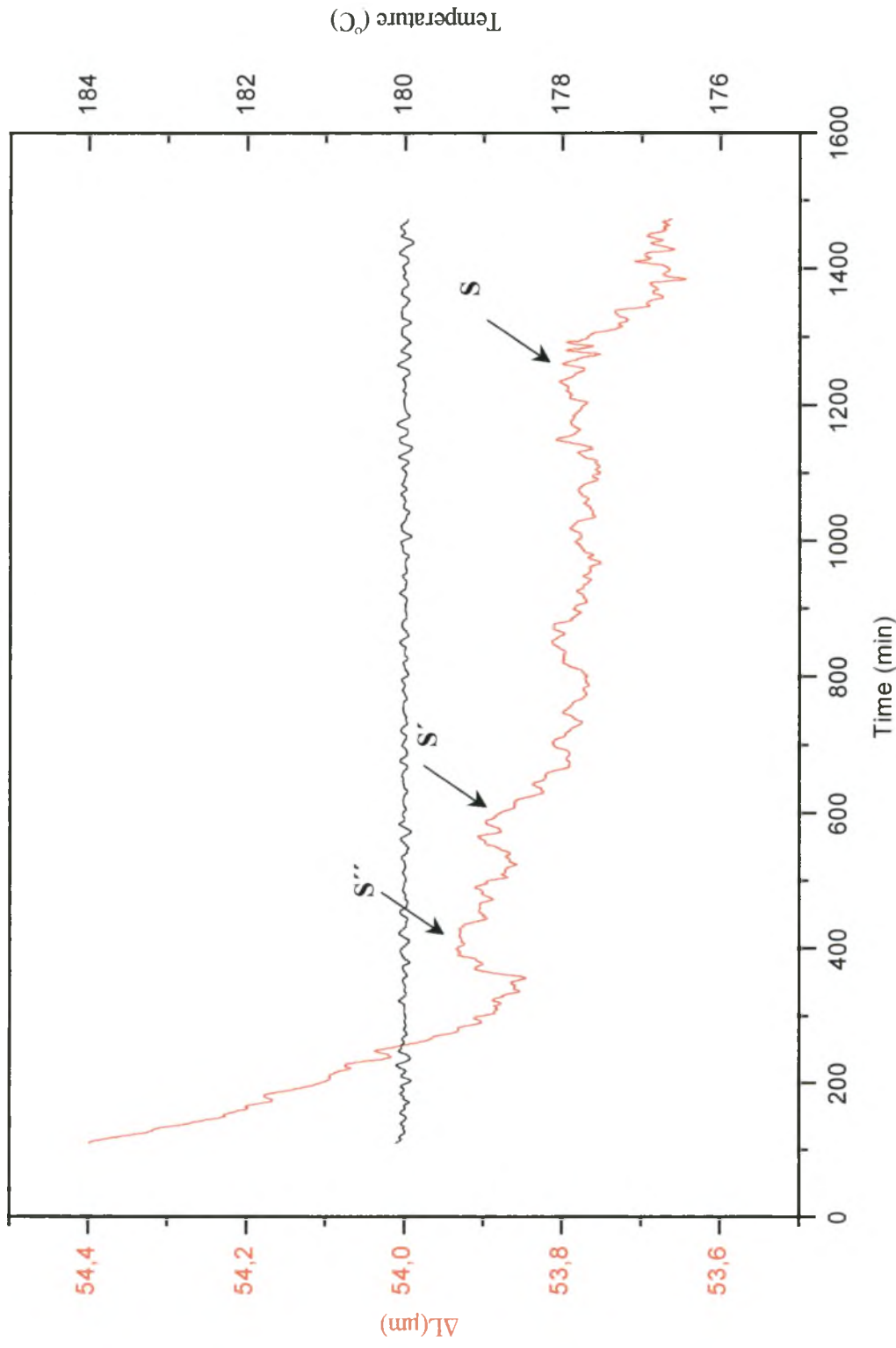


**Εικ.4.4** Οι διαστολογμετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους, στους 120°C για 24h.



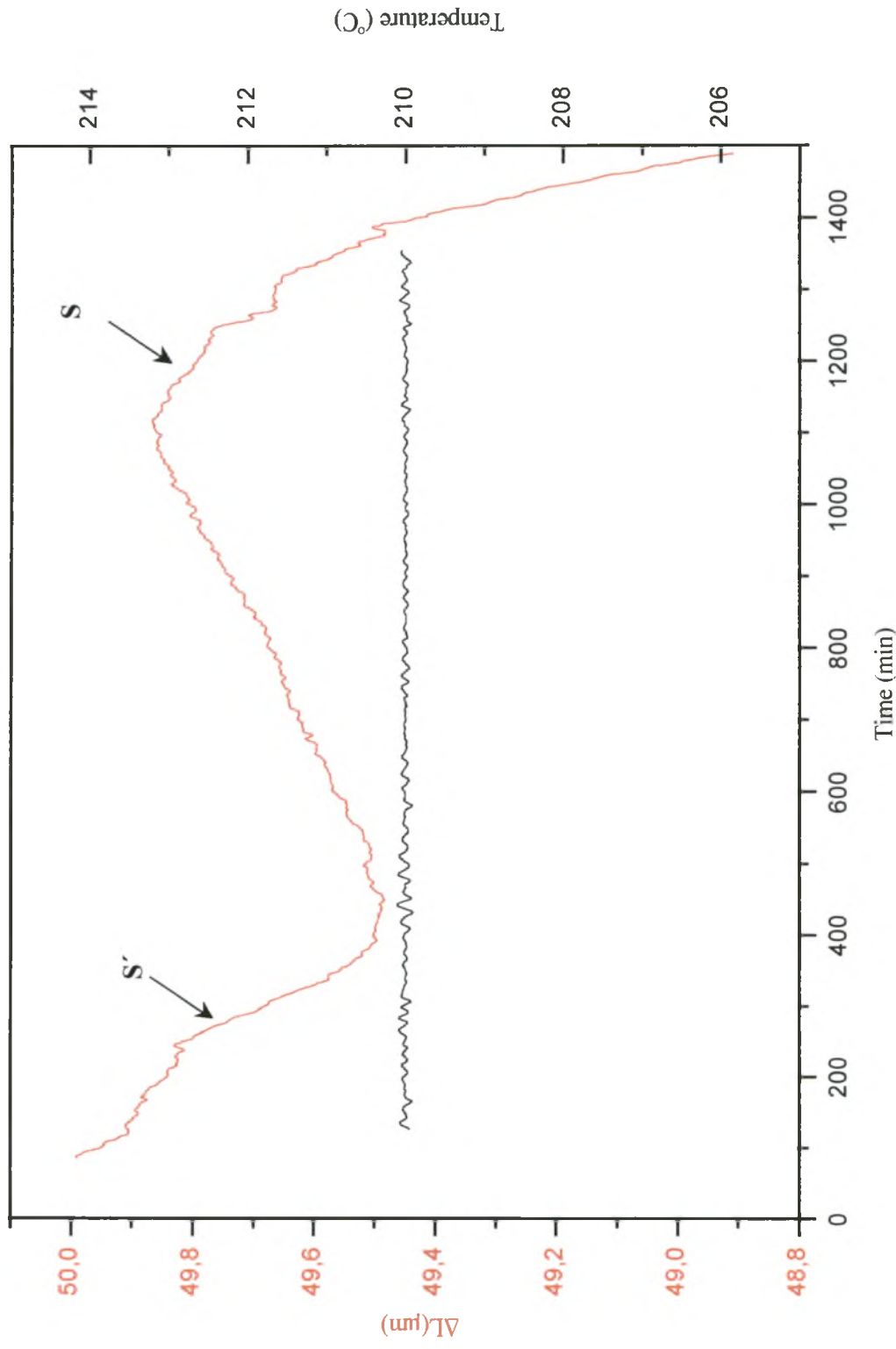
**Εικ.4.5** Οι διαστολογμετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους, στους 150°C για 24h.

### ISOTHERMAL 180°C - 24h



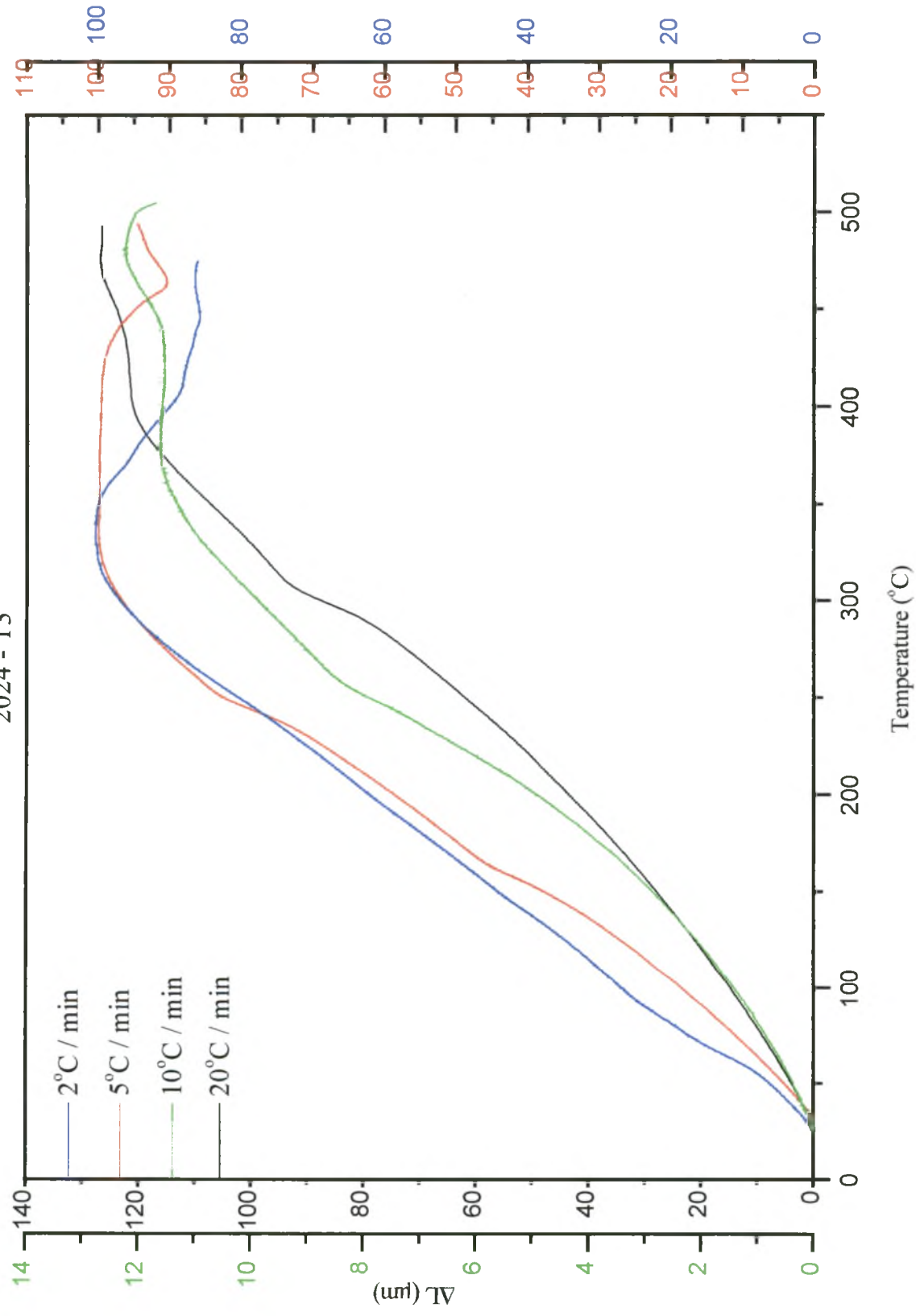
**Εικ.4.6** Οι διαστολογμετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους, στους 180°C για 24h.

ISOTHERMAL 210°C - 24h

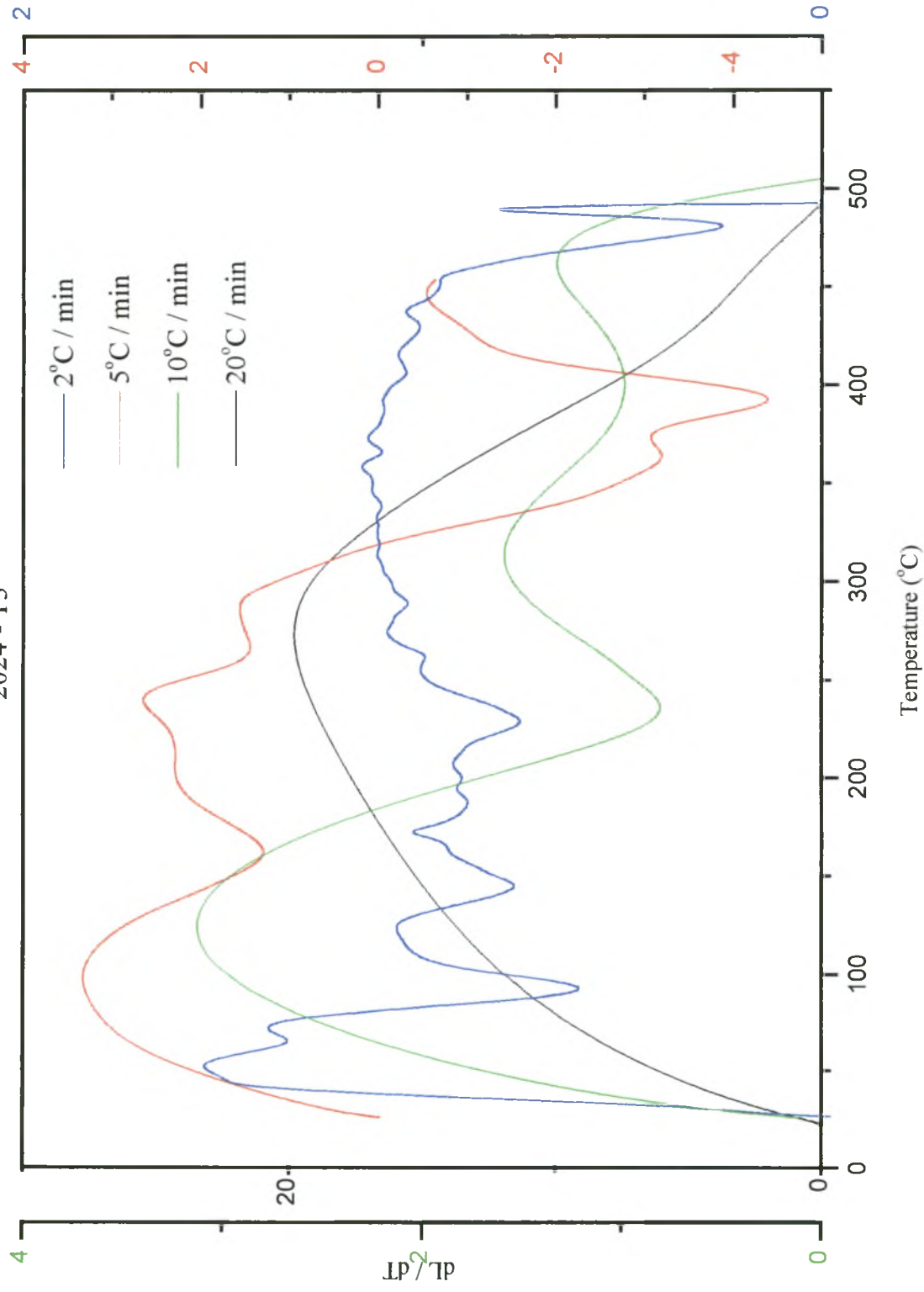


**Εικ.4.7** Οι διαστολομετρικές ισόθερμες καμπύλες του χρόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μεταβολής του μήκους, στους 210°C για 2



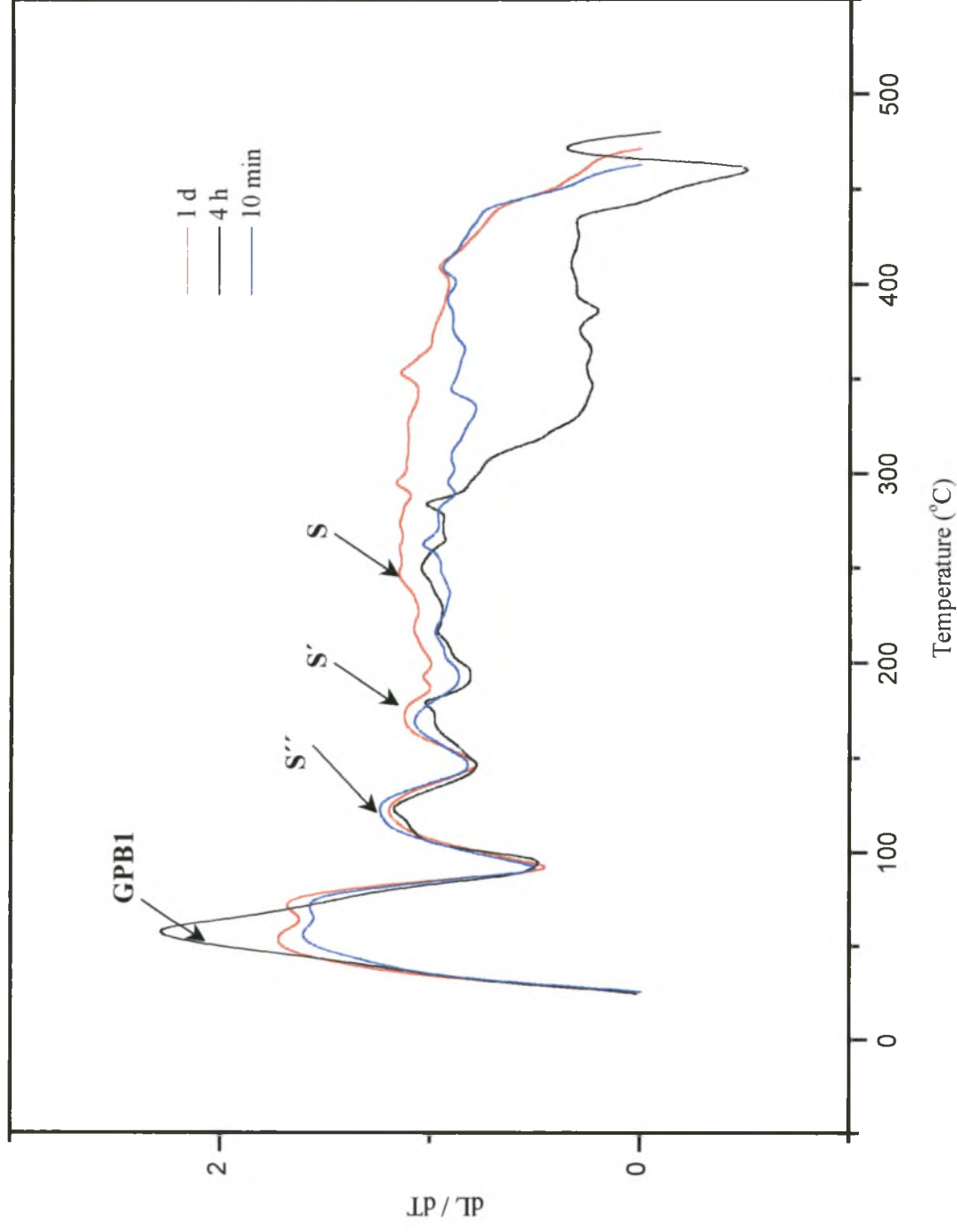


**Εικ.4.8** Οι διαστολομετρικές καμπύλες διαφόρων ρυθμών θέρμανσης του κράματος 2024 – T3.



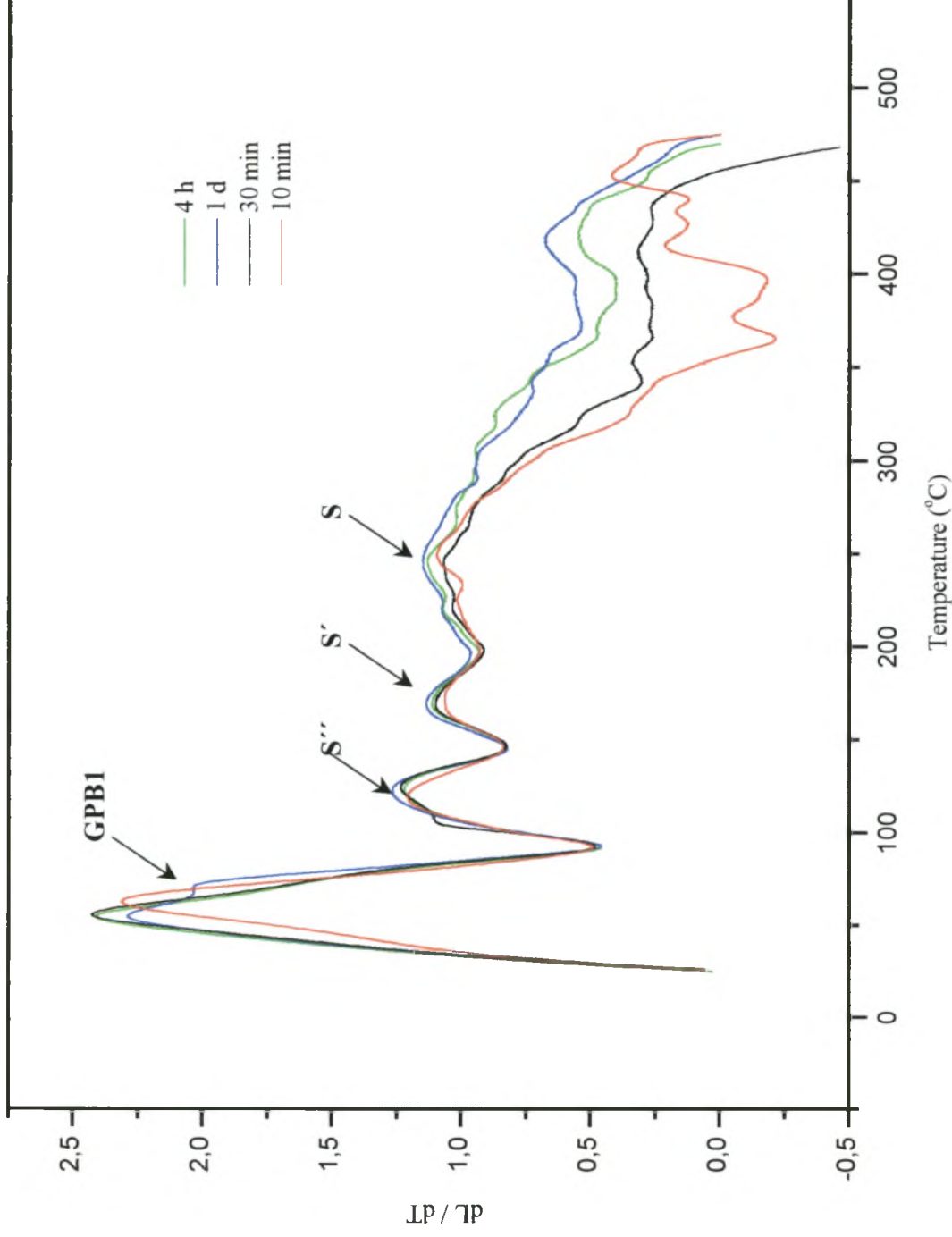
**Εικ.4.9** Οι παράγωγες καμπύλες διαφόρων ρυθμών θέρμανσης του κράματος 2024 – T3

Solution Treatments at 495 °C



**Εικ.4.10** Οι παράγωγες καμπύλες ρυθμού θέρμανσης 2°C / min του κράματος 2024 – T3 μετά από θερμική διαλυτοποίηση στους 495°C για διάφορους χρόνους.

### Solution Treatments at 510 °C



**Εικ.4.11** Οι παράγωγες καμπύλες ρυθμού θέρμανσης 2 °C / min του κράματος 2024 – T3 μετά από θερμική διαλυτοποίηση στους 510 °C για διάφορους χρόνους



## 5 Συμπεράσματα

- ☑ Στις ισόθερμες καμπύλες κατά το σχηματισμό μιας φάσης παρατηρείται αύξηση του  $\Delta L$  ενώ μείωση του  $\Delta L$  παρατηρείται κατά τη διαλυτοποίηση μιας φάσης.
- ☑ Στα ισόθερμα πειράματα όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία της γήρανσης τόσο πιο γρήγορα παρατηρείται ο σχηματισμός των φάσεων.
- ☑ Στα ισόθερμα πειράματα για 24h, στους 100 °C σχηματίζονται μόνο GPB1 ζώνες, στους 120 °C σχηματίζονται οι GPB1 ζώνες, η S'' και η S', στους 150 °C οι GPB1 ζώνες, η S'', S' και η S, στους 180 °C δεν σχηματίζονται GPB1 ζώνες και στους 210°C σχηματίζονται μόνο η S' και η S.
- ☑ Στα πειράματα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός θέρμανσης με τόση μεγαλύτερη ακρίβεια περιγράφεται το φαινόμενο.
- ☑ Στα πειράματα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης οι πρώτες παράγωγοι ως προς τη θερμοκρασία είναι πιο ευαίσθητες στις αλλαγές και δίνουν περισσότερες λεπτομέρειες.
- ☑ Στις καμπύλες με σταθερό ρυθμό θέρμανσης κατά το σχηματισμό μιας φάσης παρατηρείται αύξηση του  $\Delta L$  ενώ μείωση του  $\Delta L$  παρατηρείται κατά τη διαλυτοποίηση μιας φάσης.
- ☑ Οι ισόθερμες καμπύλες παρουσίασαν αποτελέσματα με μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τις καμπύλες με σταθερό ρυθμό θέρμανσης.
- ☑ Αποδείχτηκε ότι η διαστολομετρία είναι μία μέθοδος εξαιρετικά χρήσιμη για τη μελέτη των μετασχηματισμών των φάσεων στα κράματα αλουμινίου.

## 6 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

- ❖ Να γίνουν πειράματα με DSC σε αντίστοιχες θερμοκρασίες και με τους ίδιους ρυθμούς θέρμανσης για σύγκριση αποτελεσμάτων. Η διαφορική θερμιδομετρία μετρώντας τις μεταβολές της ενθαλπίας μπορεί να δείξει αν έχουμε καθίζηση ή διάλυση φάσης κατά την γήρανση.
- ❖ Να γίνουν μικροσκληρομετρήσεις στα σημεία που παρουσιάζονται οι κορυφές στις ισόθερμες καμπύλες. Η μικροσκληρότητα του κράματος δίνει σημαντικές πληροφορίες για το είδος των ιζημάτων που μπορεί να περιέχει.
- ❖ Να γίνει ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM σε αντιστοιχία με τις μικροσκληρομετρήσεις ώστε οι φάσεις που ανιχνεύτηκαν με τη διαστολομετρία να επαληθευτούν και οπτικά.
- ❖ Να γίνουν πειράματα διαστολομετρίας με καθαρό αλουμίνιο ή με ένα κράμα της σειράς 1xxx, π.χ. το κράμα 1050, το οποίο δεν θα έχει φάσεις ισχυροποίησης από καθίζηση. Έτσι θα αποδειχθεί αν υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το μήκος εκτός των ιζημάτων και σε ποιο βαθμό το επηρεάζουν.
- ❖ Να γίνουν επιπλέον ισόθερμα πειράματα διαστολομετρίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι και πάνω από την solvus της S φάσης ώστε να συμπληρωθεί η σειρά των πειραμάτων. Έτσι θα υπάρχουν προς ανάλυση αποτελέσματα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που καθορίζουν οι θερμοκρασίες solvus του κράματος.

# 7Βιβλιογραφία

1. Χαϊδεμενόπουλος, Γ.Ν. *Φυσική μεταλλουργία*. 1η ed. 2000, Βόλος: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας.
2. Polmear, I.J., *Light Alloys : Metallurgy of the Light Metals*. 3rd ed. 1995: John Wiley & Sons.
3. Porter, D.A. and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2nd ed, ed. C. Hall. 1992, London, UK.
4. Sinha, A.K., *Physical metallurgy handbook*. 1 ed. 2003, N. York: Mc Graw-Hill.
5. Morra, P.V., A.J. Bottger, and E.J. Mittemeijer, *Decomposition of Iron-based Martensite. A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001. **64**(3): p. 905-914.
6. Gingell, A.D.B., et al., *Carbide precipitation in some secondary hardened steels*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**: p. 4815-4820.
7. Zahra, A.-M. and C.Y. Zahra, *Heat capacity studies of aluminium based alloys*. 1996, Centre de thermodynamique et de microcalorimetie. p. 1-8.
8. Hamana, D., M. Boucheur, and A. Derafa, *Effect of plastic deformation on the formation and dissolution of transition phases in Al-12wt.% Mg alloy*. *Materials Chemistry and Physics*, 1998. **57**(2): p. 99-110.
9. Starink, M.J. and A.-M. Zahra, *The kinetics of isothermal  $\beta'$  precipitation in Al-Mg alloys*. *Journal of Materials Science*, 1999. **34**: p. 1117-1127.
10. Badini, C., F. Marino, and E.U.-h.w.s.c.s.a.B.T.-Y.V.M.-X.f.a.c.a.f.b.f. Verne, *Calorimetric study on precipitation path in 2024 alloy and its SiC composite*. *Materials Science and Engineering A*, 1995. **191**(1-2): p. 185-191.
11. Hamana, D., et al., *Comperative study of formation and transformation of transitio phases in Al-12wt%Mg alloy*. *Journal of alloys and compounds*, 2001. **320**: p. 93-102.
12. Feufel, H., et al., *Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. **247**: p. 31-42.