

**ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΛΑΣΗ
ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Σπύρος Ν. Σαμαράς



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 4855/1
Ημερ. Εισ.: 01-08-2006
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
669.967 22
ΣΑΜ

II

ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΛΑΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

170 σσ. (17x24)

© 2006 Σπύρος Ν. Σαμαράς

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Απαγορεύεται η ολική ή μερική ανατύπωση της εργασίας, καθώς και η αναπαραγωγή του με οποιοδήποτε άλλο μέσο χωρίς την άδεια του συγγραφέα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Διδακτορική Διατριβή

ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΛΑΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

υπό

Σπύρου Ν. Σαμαρά

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Α.Π.Θ. 1998

M.Sc., Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, 'Διεργασίες & Τεχνολογία

Προηγμένων Υλικών', Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης,

2000

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διδακτορικού Διπλώματος

ΒΟΛΟΣ 2006

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Γρηγόρης Χαϊδεμενόπουλος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Αράβας Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Πετρόπουλος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τέταρτος Εξεταστής	Δρ. Δημήτριος Τσιπιάς Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Πέμπτος Εξεταστής	Δρ. Σπύρος Παντελάκης Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών
Έκτος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Παπαδημητρίου Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Έβδομος Εξεταστής	Δρ. Αγγελική Λεκάτου Επίκουρος Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ευχαριστίες

Αυτή η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στα πλαίσια του Προγράμματος Ενίσχυσης Νέου Ερευνητικού Δυναμικού 'Ανάλυση & Σχεδιασμός Θερμικών Κατεργασιών και Κατεργασιών Διαμόρφωσης Σκληρών Κραμάτων Αλουμινίου'. Για την επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω :

- τον καθηγητή κ.Γ.Χαϊδεμενόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου αυτήν την εργασία, την άρτια επίβλεψη καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κατά την εκπόνηση της, χωρίς την οποία θα ήταν δύσκολη η πραγματοποίησή της.
- τον καθηγητή κ.Ν.Αράβα και τον Επίκουρο Καθηγητή κ.Γ.Πετρόπουλο, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής τόσο για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις τους όσο και για την διόρθωση του τελικού κειμένου της διατριβής.
- τον καθηγητή κ.Σ.Παντελάκη, τον καθηγητή κ.Δ.Τσιπά, τον καθηγητή κ.Γ.Παπαδημητρίου και την Επίκουρο Καθηγήτρια κ.Α.Λεκάτου, μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για τα χρήσιμα σχόλια τους.
- την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης για την οικονομική υποστήριξη αυτού του προγράμματος.
- την Ελληνική Βιομηχανία Διέλασης Αλουμινίου EXALCO A.E. για την τεχνική και υλική υποστήριξη αυτού του έργου. Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γενικό Διευθυντή κ.Β.Πανηγυριτζόγλου, το Διευθυντή Παραγωγής κ.Δ.Λούπα καθώς και τον Αναπληρωτή Διευθυντή Παραγωγής κ.Π.Επισκόπου για την τεχνική υποστήριξη και τις βιομηχανικές δοκιμές στις εγκαταστάσεις της εταιρείας.

VI

- την εταιρεία ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε. και ιδιαίτερος τον Δρ Π.Πολατίδη για την παραχώρηση του εξοπλισμού της για την διενέργεια των μετρήσεων μικροσκληρότητας.
- το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου υλικών, τον Δρ Ν.Χασιώτη, τον Δρ Α.Κατσαμά, τον Δρ Α.Βασιλάκο, την Δρ Α.Ζερβάκη, την Δρ Ε.Καμούτση και την Δρ Ε.Αμανατίδου, για το ενδιαφέρον τους και την πολύτιμη βοήθεια τους.
- την κ.Ε.Παππά και την κ.Ι. Χαραλάμπους-Μοϊσίδου για την βοήθεια τους στην διοικητική υποστήριξη του έργου.
- όλους τους συμφοιτητές μου στα μεταπτυχιακά μαθήματα του τμήματος και ιδιαίτερος τον Δρ Ι.Παπατριανταφύλλου, την Δρ Α.Σερίφη, τον Δρ Σ.Νάρη και τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ.Σ.Παπασπύρου για το ενδιαφέρον τους και για τις χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε.
- το διδακτικό και ερευνητικό προσωπικό του τμήματος για τις γνώσεις που μας μετέδωσαν κατά τις παραδόσεις των μαθημάτων και για την άρτια οργάνωση του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών.
- το τεχνικό, διοικητικό και επιστημονικό προσωπικό του τμήματος για την βοήθεια και το ενδιαφέρον του για αυτήν την εργασία.
- τέλος, ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή υποστήριξη τους και την κατανόηση που έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Βόλος, Ιούνιος 2006

ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΛΑΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

ΣΠΥΡΙΔΩΝ Ν. ΣΑΜΑΡΑΣ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, 2006

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γρηγόρης Χαϊδεμενόπουλος, Καθηγητής Φυσικής
Μεταλλουργίας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διέλαση κραμάτων αλουμινίου αποτελεί μια ταχέως αναπτυσσόμενη κατεργασία τις τελευταίες δεκαετίες σε βιομηχανική κλίμακα. Ο μεγαλύτερος όγκος της παραγωγής αναφέρεται σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια τα κράματα αλουμινίου ανταγωνίζονται το χάλυβα σε αεροναυπηγικές εφαρμογές και στην αυτοκινητοβιομηχανία, λόγω μικρότερου βάρους τους. Σήμερα, η διέλαση αποτελεί τη βάση μιας μεγάλης βιομηχανικής δραστηριότητας λόγω της υψηλής προσαρμοστικότητας και ευελιξίας που παρουσιάζει για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων με ιδιαίτερα πολύπλοκες γεωμετρίες και την επακόλουθη αντικατάσταση προϊόντων με ηλωτές ή συγκολλητές συνδέσεις.

Αποτέλεσμα αυτής της ανάπτυξης αποτελεί η συνεχής απαίτηση της βιομηχανίας για μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας με ταυτόχρονη βελτιστοποίηση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου απαιτείται η δημιουργία μιας κατάλληλης μικροδομής, η οποία να εκπληρώνει αυτές τις απαιτήσεις. Για την μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών συνθηκών στη μικροδομή πειραματικά απαιτείται η εκτέλεση ενός μεγάλου όγκου δοκιμών τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα, με τη διαδικασία αυτή να είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και επίπονη. Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη γενικών μαθηματικών μοντέλων για τη συσχέτιση μεταξύ

VIII

λειτουργικών παραμέτρων, μικροδομής και τελικών μηχανικών ιδιοτήτων ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των βέλτιστων λειτουργικών συνθηκών.

Έτσι, στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα γενικευμένο μοντέλο μετασχηματισμών φάσεων, που έχουν ως αποτέλεσμα την καθίζηση σωματιδίων σε μια μητρική φάση. Τέτοιοι μετασχηματισμοί λαμβάνουν χώρα με ταυτόχρονη πυρήνωση, ανάπτυξη και διεύρυνση σωματιδίων, οδηγώντας στην δημιουργία ενός πληθυσμού σωματιδίων, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από την κατανομή μεγέθους τους. Το παρουσιαζόμενο μοντέλο μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο σε ισόθερμες, όσο και σε μη ισόθερμες συνθήκες και υπολογίζει την κατανομή μεγέθους, το κατ' όγκον κλάσμα, το μέσο μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων. Το μοντέλο είναι γενικό και μπορεί να εφαρμοσθεί στις κατεργασίες ομογενοποίησης, διέλασης, διαλυτοποίησης και γήρανσης όπου λαμβάνουν χώρα τέτοιου είδους μετασχηματισμοί φάσεων. Στην συνέχεια, παρουσιάζεται ένα γενικευμένο μοντέλο πρόβλεψης του ορίου ροής και της μικροσκληρότητας κατά την θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου. Το συνολικό όριο ροής του υλικού υπολογίζεται κάνοντας την παραδοχή της αθροιστικής συνεισφοράς των επιμέρους μηχανισμών ισχυροποίησης. Οι μηχανισμοί ισχυροποίησης που λαμβάνουν χώρα είναι η πλεγματική αντίσταση, η εργοσκληύρυνση, η ισχυροποίηση από σύνορα κόκκων, η ισχυροποίηση στερεού διαλύματος και η ισχυροποίηση με καθίζηση. Η ισχυροποίηση με καθίζηση, η οποία είναι ο μηχανισμός που κυριαρχεί κατά την θερμική κατεργασία γήρανσης υπολογίζεται ως το άθροισμα των συνεισφορών από τα διατιμώμενα και μη σωματίδια. Η ισχυροποίηση με καθίζηση εξαρτάται ισχυρά από την ακτίνα και το κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων. Έχοντας υπολογίσει την πλήρη εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων μπορούμε να υπολογίσουμε σε κάθε χρονική στιγμή το όριο ροής του υλικού, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα το κινητικό μοντέλο με το μοντέλο των μηχανικών ιδιοτήτων. Τέλος, παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μοντέλου για την θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX και ελέγχεται η συμπεριφορά των μοντέλων, η οποία κρίνεται ικανοποιητική και σύμφωνη με τους φυσικούς μηχανισμούς του προβλήματος. Η ακρίβεια των προβλέψεων ελέγχθηκε σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από την ανοιχτή βιβλιογραφία και μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο είναι σχετικά ακριβές και ικανό για την περιγραφή της διεργασιών καθίζησης σωματιδίων σε κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX.

Έχοντας μοντελοποιήσει τους μηχανισμούς πυρήνωσης-ανάπτυξης και διεύρυνσης, απαιτείται η προσομοίωση της εξέλιξης της χυτής μικροδομής κατά την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Η παραγωγή του κράματος αλουμινίου έγινε με την ημισυνεχή μέθοδο απευθείας ψύξης σε βιομηχανική κλίμακα. Η μικροδομή του κράματος μελετήθηκε με συμβατικές τεχνικές οπτικής μικροσκοπίας, για την ταυτοποίηση της μορφολογίας των φάσεων, η οποία συνίσταται σε μια συνήθη δενδριτική μικροδομή με διαφορισμό των φάσεων. Κατά την ομογενοποίηση επιβεβαιώθηκε η διαλυτοποίηση της Mg_2Si και οι μετασχηματισμοί των φάσεων του σιδήρου. Τέλος, ο μικροδιαφορισμός του χυτού υλικού υπολογίστηκε με το λογισμικό *Thermo-Calc* και η εξέλιξη της μικροδομής κατά την χύτευση με το λογισμικό *Dictra*. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών ελέγχθηκαν ποιοτικά από τις μεταλλογραφίες και φαίνεται ότι αποδίδουν ικανοποιητικά την κινητική της ομογενοποίησης.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών διέλασης στις τελικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Από τα αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι ανάλογα με τις συνθήκες διέλασης τροποποιείται η μικροδομή του υλικού με μια επακόλουθη μεταβολή της κινητικής της θερμικής κατεργασίας γήρανσης. Τέλος, έγινε μια προσπάθεια προσομοίωσης των αποτελεσμάτων με το μοντέλο που αναπτύχθηκε προηγουμένως και μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι με τις κατάλληλες επεκτάσεις και τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές συνθήκες.

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι μέσω των υπολογιστικών τεχνικών που αναπτύχθηκαν μπορεί να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη της μικροδομής σε θερμικές κατεργασίες κατά τη διέλαση κραμάτων αλουμινίου και να εκτιμηθούν οι λειτουργικές συνθήκες για την επίτευξη των απαιτούμενων τελικών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1.	Εισαγωγή.	1
1.1	Το Τεχνολογικό Πρόβλημα στις Θερμομηχανικές Κατεργασίες Κραμάτων Αλουμινίου.	1
1.2	Περιεχόμενο της Διατριβής.	6
	Βιβλιογραφία.	8
2.	Προσομοίωση της Κατανομής Μεγέθους Σωματιδίων σε Μετασχηματισμούς Φάσεων Στερεάς Κατάστασης.	11
2.1	Εισαγωγή.	11
2.2	Η Εξίσωση του Πληθυσμιακού Ισοζυγίου.	15
2.2.1	Ρυθμός Πυρήνωσης.	17
2.2.2	Ρυθμός Ανάπτυξης.	20
2.3	Αριθμητική Επίλυση.	26
2.4	Αποτελέσματα.	32
2.4.1	Προσομοίωση της Κινητικής του Μετασχηματισμού.	33
2.4.2	Χρονική Εξέλιξη της ΚΜΣ.	37
2.4.3	Σύγκριση με την θεωρία LSW.	39
2.4.4	Ανάλυση της Επίδρασης του Υπερκορεσμού στην Κινητική του Μετασχηματισμού.	43
2.4.5	Ανάλυση της Επίδρασης της Θερμοκρασίας στην Κινητική του Μετασχηματισμού.	46
2.5	Επίλογος.	48
	Επεξήγηση Συμβόλων.	49
	Βιβλιογραφία.	50
	Παράρτημα 2.Α : Η Εξίσωση Πληθυσμιακού Ισοζυγίου.	57
	Παράρτημα 2.Β : Κινητική Θεωρία Πυρήνωσης.	61
	Παράρτημα 2.Γ : Αναλυτικές Λύσεις της Εξίσωσης Διάχυσης.	64

3.	Προσομοίωση Μηχανικών Ιδιοτήτων Θερμικά Κατεργαζομένων Κραμάτων Αλουμινίου.	69
3.1	Εισαγωγή.	70
3.2	Μηχανισμοί Ισχυροποίησης.	72
3.3	Εφαρμογή του Μοντέλου.	75
3.3.1	Θερμική Κατεργασία Γήρανσης Κραμάτων Al-Mg-Si.	80
3.3.2	Θερμική Κατεργασία Γήρανσης του Κράματος 6061.	84
3.3.3	Θερμική Κατεργασία Γήρανσης του Κράματος 6082.	85
3.4	Συζήτηση Αποτελεσμάτων.	87
3.5	Επίλογος.	89
	Επεξήγηση Συμβόλων.	89
	Βιβλιογραφία.	90
4.	Συνεχής Χύτευση - Θερμική Κατεργασία Ομογενοποίησης Κραμάτων Αλουμινίου.	95
4.1	Εισαγωγή.	95
4.2	Πειραματική Διαδικασία.	103
4.3	Αποτελέσματα.	105
4.3.1	Πορεία Στερεοποίησης - Μικροδιαφορισμός.	105
4.3.2	Μεταλλογραφική Μελέτη της Χρονικής Εξέλιξης της Μικροδομής κατά την Ομογενοποίηση.	110
4.3.3	Προσομοίωση της Χρονικής Εξέλιξης της Μικροδομής.	118
4.4	Επίλογος.	130
	Βιβλιογραφία.	131
5.	Προσομοίωση της Θερμική Κατεργασία Ισχυροποίησης σε Βιομηχανικές Συνθήκες	135
5.1	Εισαγωγή.	135
5.2	Πειραματική Διαδικασία.	139
5.3	Αποτελέσματα.	141
5.4	Επίλογος.	146

XII

	Βιβλιογραφία.....	146
6.	Επίλογος - Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	151

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1 :	Σχηματικό διάγραμμα της διέλασης [1].	2
1.2 :	Διάγραμμα Ροής για την Παραγωγή Προϊόντων Διέλασης [2].	3
1.3 :	Προφίλ Θερμοκρασίας-Χρόνου σε μια Παραγωγική Γραμμή Διέλασης [2].	6
1.4 :	Διάγραμμα Ροής της Παρούσας Διατριβής.	7
2.1 :	Πεδίο Διάχυσης γύρω από ένα σφαιρικό σωματίδιο.	22
2.2 :	Αδιάστατος υπερκορεσμός σε σχέση με την χαρακτηριστική μεταβλητή α – Σύγκριση των διαφόρων λύσεων της εξίσωσης διάχυσης.	22
2.3 :	Αδιάστατος υπερκορεσμός σε σχέση με την χαρακτηριστική μεταβλητή α για διάφορες τιμές της αδιάστατης ακτίνας του σωματιδίου.	25
2.4 :	Χαρακτηριστική μεταβλητή α σε σχέση με την αδιάστατη ακτίνα του σωματιδίου για διάφορες τιμές του αδιάστατου υπερκορεσμού.	25
2.5:	Διακριτοποίηση Διαμέτρων.	28
2.6 :	Σύγκριση αριθμητικής-αναλυτικής λύσης για την ΕΠΙ για $t=10000$ με ανάπτυξη μεγέθους με $G=0.001$ μιας αρχικής κατανομής με $N_0 = 10^{18}$, $a = 0.01$, $D_0 = 30$	30
2.7 :	Σύγκριση αριθμητικής-αναλυτικής λύσης για την ΕΠΙ για $t=5,8$ με πυρήνωση και ανάπτυξη μεγέθους για $G=1$, $J=1$ και αρχική κατανομή $n(D,0) = 0.0$	31
2.8 :	Χρονική εξέλιξη του ρυθμού πυρήνωσης και του αριθμού των σωματιδίων για γήρανση στους 200°C	34
2.9 :	Χρονική εξέλιξη της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων, της κρίσιμης ακτίνας πυρήνωσης και της μέσης συγκέντρωσης Mg στην μήτρα για γήρανση στους 200°C	35
2.10 :	Χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος, της μέσης διαμέτρου, του ρυθμού πυρήνωσης των σωματιδίων και της μέσης συγκέντρωσης Mg για γήρανση στους 200°C	36

XIV

2.11 :	Χρονική εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων για γήρανση στους 200°C, στο γράφημα σχεδιάζεται και η κανονικοποιημένη ταχύτητα αύξησης μεγέθους σαν συνάρτηση της διαμέτρου των σωματιδίων.	37
2.12 :	Εξέλιξη της τρίτης δύναμης του μέσου μεγέθους των σωματιδίων με το χρόνο.	40
2.13 :	Χρονική εξέλιξη του αντίστροφου αριθμού των σωματιδίων για γήρανση στους 200°C.	41
2.14 :	Χρονική εξέλιξη της κανονικοποιημένης ΚΜΣ.	42
2.15 :	Χρονική εξέλιξη του αδιάστατου ρυθμού ανάπτυξης.	43
2.16 :	Επίδραση του υπερκορεσμού στον ρυθμό πυρήνωσης (τιμή σταθερής κατάστασης) και στο μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης, γήρανση στους 200°C. . .	44
2.17 :	Επίδραση του υπερκορεσμού στην κινητική του μετασχηματισμού, γήρανση στους 200°C για συγκεντρώσεις 0.8-1.0-1.2%wt Mg, (α) χρονική εξέλιξη του αριθμού των σωματιδίων, (β) χρονική εξέλιξη της μέσης και κρίσιμης για πυρήνωσης διαμέτρου των σωματιδίων, (γ) χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος των σωματιδίων, (δ) Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μετά από γήρανση για 4 hr.	45
2.18 :	Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό πυρήνωσης (τιμή σταθερής κατάστασης) και στο μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης, γήρανση για, 1,0%wt Mg. .	46
2.19 :	Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική του μετασχηματισμού, γήρανση στους 180-220°C, 1,0%wt Mg, (α) χρονική εξέλιξη του αριθμού των σωματιδίων, (β) χρονική εξέλιξη της μέσης και κρίσιμης για πυρήνωσης διαμέτρου των σωματιδίων, (γ) χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος των σωματιδίων, (δ) Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μετά από γήρανση για 4 hr.	47
2.A.1 :	Μεταβολή στο χώρο των ιδιοτήτων ενός τυχαίου στοιχειώδους όγκου Ω. . .	58
3.1 :	Διάγραμμα TTT για την γήρανση του κράματος 6.	78
3.2 :	Διάγραμμα TTH για την γήρανση του κράματος 6.	79

3.3 :	Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για γήρανση του κράματος 6 στους 185°C. (α) Χρονική εξέλιξη του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, (β) Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας.	80
3.4 :	Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση του κράματος 6 σε διάφορες θερμοκρασίες για 30 s. (α) Μεταβολή του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων με την θερμοκρασία, (β) Μεταβολή της μικροσκληρότητας με την θερμοκρασία. . .	81
3.5 :	Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση του κράματος 6 στους 350°C. (α) Χρονική εξέλιξη του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, (β) Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας.	82
3.6 :	Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση των κραμάτων 3,4,5 σε διάφορες θερμοκρασίες. Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας (α) κράμα 3 (β) κράμα 4 (γ) κράμα 5.	83
3.7 :	Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6061 για 10 θερμοκρασίες.	84
3.8 :	Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6061 για επαναθέρμανση από την κατάσταση T6 για 10 θερμοκρασίες.	85
3.9 :	Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6082 για 8 θερμοκρασίες.	86
3.10 :	Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6082 για επαναθέρμανση από την κατάσταση T6 για 6 θερμοκρασίες.	87
4.1 :	Κάθετη Ημι-Συνεχής Χύτευση Άμεσης Ψύξης Κραμάτων Αλουμινίου [4] . .	97
4.2 :	Περιοχές – Όρια Συγκέντρωσης 6XXX Κραμάτων Αλουμινίου [1]	98
4.3 :	Πορεία Στερεοποίησης.	105
4.4 :	(α) Μεγέθυνση X50, Τυπική Δενδριτική Δομή, (β) Ψυχρή Ζώνη στην Άκρη της Κολώνας, (γ) X500 Κατανομή Φάσεων στα Άκρα των Δενδριτικών Κλάδων, (δ) X1000 Διαχωρισμός Mg ₂ Si (Μαύρο) AlFeSi (Γκριζο)	106
4.5 :	Μικροδιαφορισμός – Συγκέντρωση κατά βάρος των κραματικών στοιχείων.	107
4.6 :	Μικροδιαφορισμός - Καθίζηση, (α) X200, T=400°C, (β) X200, T=500°C, (γ) X500, T=400°C, (δ) X500, T=500°C.	109

4.7 :	Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής X1000 αντιδραστήριο 0.5% HF χρόνος προσβολής 5s, (α) χυτή δομή (β) 40min, (γ) 2hr, (δ) 4hr, (ε) 6hr, (στ) 8hr, (ζ) 10hr.	112- 113
4.8 :	Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής X500 αντιδραστήριο 0.5% HF χρόνος προσβολής 30s, φωτεινό πεδίο, (α) χυτή δομή, (β) 40min, (γ) 2hr, (δ) 4hr, (ε) 6hr, (στ) 8hr, (ζ) 10hr.	114- 115
4.9 :	Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής X1000 αντιδραστήριο 0.5% HF χρόνος προσβολής 30s, σκοτεινό πεδίο (α) χυτή δομή (β) 20min, (γ) 40min, (δ) 2hr, (ε) 4hr, (στ) 6hr, (ζ) 8hr, (η) 10hr.	116- 117
4.10 :	Μικροδομή μετά από 3 ημέρες θερμικής κατεργασίας X500 αντιδραστήριο Kellers, χρόνος προσβολής 30s, φωτεινό πεδίο.	118
4.11 :	Γεωμετρικό Μοντέλο.	121
4.12 :	Χρονική εξέλιξη των προφίλ συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων. ...	123
4.13 :	Χρονική εξέλιξη των προφίλ των δευτερευουσών φάσεων.	124
4.14 :	Μεταβολή του κατ' όγκο κλάσματος της Mg_2Si με το χρόνο.	125
4.15 :	Μεταβολή του δείκτη μικροδιαφορισμού με το χρόνο για $l=90 \mu m$ $T=580^\circ C$	126
4.16 :	Χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού για $l=90 \mu m$ σε διάφορες θερμοκρασίες.	128
4.17 :	Χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού για $T=580^\circ C$ για διάφορα μήκη των δενδριτικών κλάδων.	129
5.1 :	Το Ψευδο-διμερές Διάγραμμα Al-Mg ₂ Si [1]	138
5.2 :	Θερμικός Κύκλος Προθέρμανσης.	140
5.3 :	Προφίλ Διέλασης.	140
5.4 :	Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για διάφορες ταχύτητες διέλασης (διελασμένο υλικό, $T_{διέλασης} = 430^\circ C$)	142
5.5 :	Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για διάφορες ταχύτητες διέλασης (διαλυτοποιημένο υλικό, $T_{διέλασης} = 430^\circ C$)	143

5.6 :	Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για θερμοκρασίες διέλασης (διελασμένο υλικό, $u_{\text{διέλασης}} = 27 \text{ m/min}$)	144
5.7 :	Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για θερμοκρασίες διέλασης (διαλυτοποιημένο υλικό, $u_{\text{διέλασης}} = 27 \text{ m/min}$)	145

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1 :	Ανεξάρτητες και Εξαρτημένες Μεταβλητές στις διάφορες κατεργασίες κατά την διέλαση κραμάτων αλουμινίου.	5
2.1 :	Ορισμός Ροπών.	17
2.2 :	Χημική Σύσταση του Κράματος Αλουμινίου 6061 (%wt).	32
2.3 :	Τιμές Παραμέτρων για το μοντέλο μικροδομής.	33
2.B.1 :	Κινητικός Μηχανισμός για τον Ρυθμό Πυρήνωσης.	61
3.1 :	Χημικές Συστάσεις Κραμάτων (%wt).	76
3.2 :	Δεδομένα για το Κινητικό Μοντέλο.	77
3.3 :	Δεδομένα για το Μοντέλο Μηχανικών Ιδιοτήτων.	79
4.1 :	Αμετάβλητες Αντιδράσεις Στερεοποίησης.	99
4.2 :	Ενδομεταλλικές Φάσεις Σιδήρου.	101
4.3 :	Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων.	104
4.4 :	Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διαλυτοποίησης φάσεων στο 6061 κράμα αλουμινίου.	119
5.1 :	Μεταστασταθείς φάσεις κατά την γήρανση κραμάτων Al-Mg-Si [1,5,6,13]. . .	136
5.2 :	Συνθήκες Δοκιμών Διέλασης.	141
5.3 :	Δεδομένα για το Κινητικό Μοντέλο.	145

1

Εισαγωγή

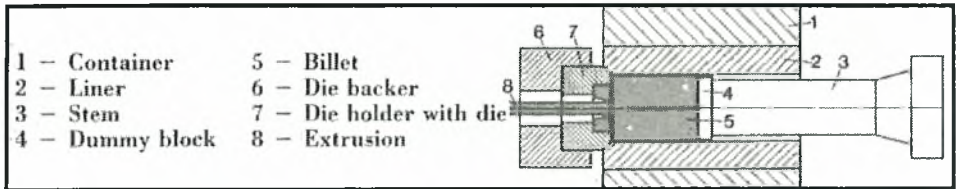
1.1 Το Τεχνολογικό Πρόβλημα στις Θερμομηχανικές Κατεργασίες Διέλασης Κραμάτων Αλουμινίου

Η διέλαση είναι μια κατεργασία διαμόρφωσης η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγάλου μήκους, ευθύγραμμων μεταλλικών προϊόντων. Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω κατηγορίες προϊόντων, αρχιτεκτονικές κατασκευές, σωλήνες, άξονες, δακτυλίδες, σκελετούς αυτοκινήτων. Το κοινό σημείο αυτών των προϊόντων είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν από αλουμίνιο με τη μέθοδο της διέλασης. Η αρχή είναι πολύ απλή, κάτω από υψηλό φορτίο μια μπιγιέτα πιέζεται ώστε να περάσει διαμέσου μιας μήτρας με σκοπό τη μείωση της διατομής. Η διέλαση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε σε υψηλότερη θερμοκρασία ανάλογα με το υλικό και την κατεργασία. Υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι διέλασης, (α) Πρόσθια ή άμεση, (β) Ανάστροφη ή έμμεση, (γ) Υδροστατική. Εδώ κυρίως αναφερόμαστε στην μέθοδο της πρόσθιας θερμής διέλασης και ένα τυπικό διάγραμμα φαίνεται στο σχήμα 1.1.

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία διελαζόμενων κραμάτων αλουμινίου είναι η σειρά 6XXX που βασίζεται στο τριμερές κραματικό σύστημα AlMgSi. Τα κράματα AlMgSi μπορούν να διελασθούν σε σχετικά υψηλές ταχύτητες, παρουσιάζοντας καλή επιφανειακή ποιότητα και ταυτόχρονα μηχανικές ιδιότητες κατάλληλες για πλήθος εφαρμογών. Άλλες κατηγορίες κραμάτων αλουμινίου όπως οι σειρές 2XXX (AlCu) και 7XXX (AlMgZn), αν και έχουν βελτιωμένες ιδιότητες, διελαύνονται σε αρκετά χαμηλές ταχύτητες και χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές, όπως η αεροναυπηγική.

Στο σχήμα 1.2, δίνεται το διάγραμμα ροής για την παραγωγή προϊόντων διέλασης

από κράματα αλουμινίου. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω :

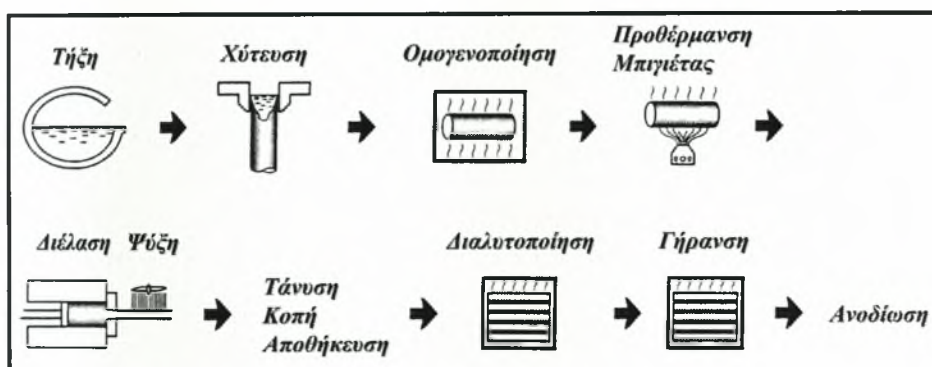


Σχήμα 1.1 : Σχηματικό διάγραμμα της διέλασης [1].

- *Τήξη*, συνήθως αναφερόμαστε σε επαγωγική τήξη συμπεριλαμβάνοντας και το στάδιο της κραματοποίησης.
- *Χύτευση*, συνήθως χρησιμοποιείται η κάθετη μέθοδος με απευθείας ψύξη.
- *Ομογενοποίηση*, διεργασία τριών σταδίων, θέρμανση, διατήρηση σε υψηλή θερμοκρασία και ψύξη.
- *Προθέρμανση προ της διέλασης*, επαγωγικά ή με αέριο θέρμανση της μπιγιέτας στη θερμοκρασία διέλασης.
- *Διέλαση*, συνηθέστερη η πρόσθια μέθοδος.
- *Ψύξη*, ψύξη του προφίλ συνήθως με ρεύμα αέρα, νερό ή και με εκνέφωμα αέρα νερού.
- *Κοπή, Τάνυση, Αποθήκευση*, κοπή των προφίλ, τάνυση για ευθυγράμμιση και αποθήκευση.
- *Διαλτοποίηση*, θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και ταχεία ψύξη (βαφή).
- *Γήρανση*, θέρμανση σε χαμηλή θερμοκρασία.
- *Ανοδίωση, Βαφή*, Προετοιμασία και βαφή με κάποιο χρώμα.

Η παραγωγικότητα της γραμμής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διελασιμότητα του υλικού, όπου με το όρο διελασιμότητα εννοούμε την μέγιστη δυνατή ταχύτητα διέλασης επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα, αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες, ικανοποιητική επιφανειακή ποιότητα (ρηγματώσεις, τοπικές τήξεις, εξογκώματα) και γεωμετρική ακρίβεια στο παραγόμενο προφίλ. Η διελασιμότητα είναι μια τεχνολογική ιδιότητα του υλικού, η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η χημική σύσταση, η θερμική προϊστορία του υλικού, η πίεση και η θερμοκρασία της πρέσας καθώς και η

γεωμετρία του παραγόμενου προφίλ. Για την βελτιστοποίηση της παραγωγικής γραμμής, με στόχο την αύξηση της παραγωγικότητας και την ταυτόχρονη διατήρηση των επιθυμητών ιδιοτήτων και της επιφανειακής ποιότητας του υλικού, θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην μικροδομή σε κάθε διεργασία ξεχωριστά και στη συνέχεια να μελετηθεί η επίδραση της κάθε διεργασίας στις επόμενες. Η παράμετρος που συνδέει τις διάφορες διεργασίες μεταξύ τους είναι προφανώς η μικροδομή του υλικού.



Σχήμα 1.2 : Διάγραμμα Ροής για την Παραγωγή Προϊόντων Διέλασης [2].

Στα κράματα της σειράς 6XXX που βασίζονται στο τριμερές κραματικό σύστημα Al-Mg-Si, τα κύρια χαρακτηριστικά της μικροδομής, που επηρεάζουν την παραγωγικότητα και τις ιδιότητες του υλικού είναι η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων Mg, Si και το ποσοστό της δευτερεύουσας φάσης Mg_2Si (β -φάση). Η μικροδομή μετά την χύτευση παρουσιάζει έντονο μικροδιαφορισμό, που περιορίζει την ταχύτητα διέλασης. Με τη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης περιορίζεται ο μικροδιαφορισμός στη μικροδομή του χυτού υλικού. Κατά τη ψύξη μετά την ομογενοποίηση και στο επόμενο στάδιο της επαναθέρμανσης του υλικού στη θερμοκρασία διέλασης, λαμβάνει χώρα καθίζηση και μερική επαναδιαλυτοποίηση της β -φάσης αντίστοιχα. Η προκύπτουσα διασπορά των σωματιδίων Mg_2Si στην αρχή της διέλασης είναι μείζονος σημασίας. Μεγάλου μεγέθους σωματίδια μπορεί να προκαλέσουν τοπικές τήξεις και επιφανειακές ατέλειες στο προφίλ, ενώ υψηλό ποσοστό διαλυμένων κραματικών στοιχείων οδηγεί σε αύξηση του ορίου ροής κατά την διέλαση με αποτέλεσμα την αύξηση του απαιτούμενου προς διέλαση φορτίου και

την μείωση της διαελασιμότητας. Η βέλτιστη μικροδομή σε αυτό το στάδιο συνίσταται στην ύπαρξη μικρών σωματιδίων Mg_2Si τα οποία διαλυτοποιούνται εν μέρει ή και εντελώς (σε κράματα με χαμηλή κραμάτωση π.χ. 6063) κατά την διάρκεια της διέλασης [4]. Η διαλυτοποίηση των σωματιδίων Mg_2Si κατά την διάρκεια της διέλασης, αυξάνει την ταχύτητα διέλασης και ταυτόχρονα μειώνει τον απαιτούμενο χρόνο διαλυτοποίησης (σε κράματα με χαμηλή κραμάτωση π.χ. 6063 μπορεί να εξαλειφθεί πλήρως η θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης). Τέλος, η θερμική κατεργασία γήρανσης είναι εκείνη που προσδίδει τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες στο παραγόμενο προφίλ. Η αντοχή του υλικού μεγιστοποιείται με τη δημιουργία μεγάλου πλήθους και μικρού μεγέθους σωματιδίων ισχυροποίησης της β-φάσης. Το παραπάνω επιτυγχάνεται μέσω μιας πλήρους διαλυτοποιημένης μικροδομής και ενός μεγάλου αριθμού σημείων πυρήνωσης κατά την έναρξη της γήρανσης. Μια τέτοια μικροδομή δημιουργείται σε υλικό το οποίο έχει διελασθεί σε υψηλές ταχύτητες για δημιουργία μεγάλης πυκνότητας αταξιών και ατελειών στη δομή που συνεισφέρουν ως σημεία πυρήνωσης και ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του χρόνου και της θερμοκρασίας διαλυτοποίησης προς αποφυγή αποκατάστασης και ανακρυστάλλωσης της μικροδομής μετά την διέλαση. Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι το κάθε στάδιο επηρεάζει όλα τα επόμενα και για την βελτιστοποίηση της παραγωγικότητας μιας γραμμής διέλασης το πρόβλημα πρέπει να αντιμετωπιστεί συνολικά και όχι για κάθε διεργασία ξεχωριστά.

Οι ανεξάρτητες (λειτουργικές παράμετροι) και οι εξαρτημένες μεταβλητές των διάφορων κατεργασιών σε μια παραγωγική γραμμή διέλασης δίνονται στον πίνακα 1.1. Γενικά, δύο είναι οι κύριες λειτουργικές παράμετροι που επιδρούν στη μικροδομή, οι επιβαλλόμενοι θερμικοί κύκλοι και η ταχύτητα διέλασης. Στο σχήμα 1.3 δίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Γενικά, υψηλές θερμοκρασίες ελαχιστοποιούν τους χρόνους κατεργασίας. Ωστόσο, υπερβολικά υψηλές τιμές όμως μπορούν να οδηγήσουν σε διάφορα ανεπιθύμητα αποτελέσματα, τα οποία μπορούν να συνοψιστούν στα εξής :

- Τοπικές τήξεις κατά την ομογενοποίηση λόγω διαφορισμού της μικροδομής.
- Επιφανειακές αστοχίες κατά τη διέλαση λόγω δημιουργίας μεγάλων ρυθμών παραμόρφωσης.

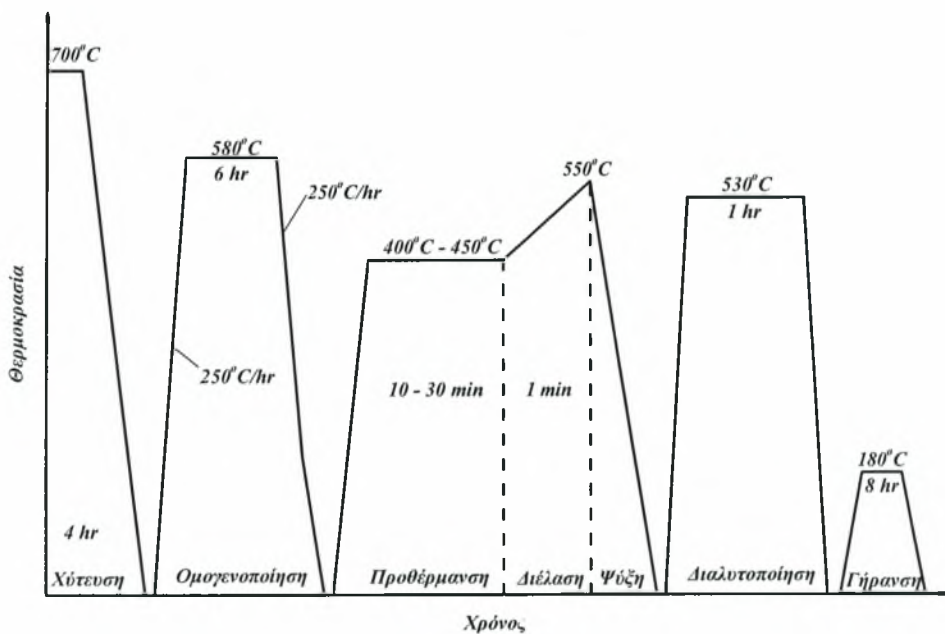
- Υψηλοί ρυθμοί αποκατάστασης και ανακρυστάλλωσης κατά την διαλυτοποίηση.
- Μείωση του ορίου ροής κατά την γήρανση λόγω μείωσης του υπερκορεσμού.

Πίνακας 1.1 : Ανεξάρτητες και Εξαρτημένες Μεταβλητές στις διάφορες κατεργασίες κατά την διέλαση κραμάτων αλουμινίου.

Ανεξάρτητες Μεταβλητές	Εξαρτημένες Μεταβλητές
Χημική Σύσταση	Μικροδομή του Υλικού
Ταχύτητα Χύτευσης	Μηχανικές Ιδιότητες
Ρυθμοί θέρμανσης	Παραμένουσες Τάσεις
Ρυθμοί Ψύξης	Τραχύτητα Επιφάνειας
Θερμοκρασία	Επιφανειακή Ποιότητα του προφίλ
Χρόνος	Ακρίβεια Διαστάσεων του προφίλ
Ταχύτητα ή Φορτίο διέλασης	

Για την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού των λειτουργικών συνθηκών απαιτείται η μελέτη της επίδρασης που έχουν στη μικροδομή, οι επιβαλλόμενοι θερμικοί κύκλοι σε κάθε διεργασία. Παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στην περιοχή, οι περισσότερες μελέτες έχουν εμπειρικό χαρακτήρα καθώς αναφέρονται στην επίδραση μεμονωμένων παραμέτρων στις τελικές μηχανικές ιδιότητες [5,6]. Για μια ανασκόπηση στην περιοχή μπορεί κανείς να ανατρέξει στους Sheppard [7], Saha [8] και Laue&Stenger [9]. Πρόσφατα, εργασίες όπως των Reiso [2], Grong [10] και Bratland et.al. [11] προσδιορίζουν τον παράγοντα μικροδομή και πως μπορεί να ελεγχθεί με κατάλληλες θερμικές κατεργασίες.

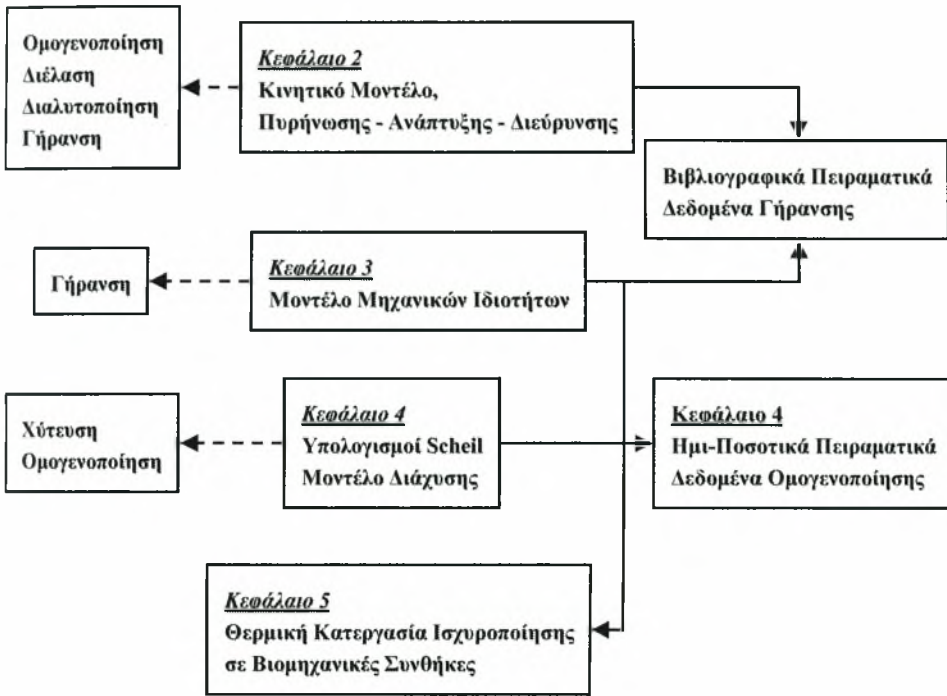
Πειραματικά, αυτό θα απαιτούσε ένα εξαιρετικά μεγάλο όγκο πειραμάτων καθώς και δοκιμές δοκιμής και σφάλματος τόσο σε πιλοτική όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Στην παρούσα εργασία προτείνεται μια μεθοδολογία μοντελοποίησης των μετασχηματισμών φάσεων που λαμβάνουν χώρα σε συνδυασμό με έναν ελάχιστο αριθμό πειραμάτων προς επαλήθευση των υπολογισμών με στόχο την προσομοίωση βιομηχανικών κατεργασιών.



Σχήμα 1.3 : Σχηματική Κατανομή Θερμοκρασίας-Χρόνου σε μια Παραγωγική Γραμμή Διέλασης [2].

1.2 Στοιχεία Προτοτυπίας - Περιεχόμενο της Διατριβής

Στα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX όπως προαναφέρθηκε, ο πληθυσμός των σωματιδίων της δευτερεύουσας φάσης Mg_2Si (Al_2Cu και $MgZn_2$ για τα κράματα 2XXX και 7XXX αντίστοιχα) ρυθμίζει την απόκριση του υλικού σε κάθε διεργασία. Ρυθμίζοντας το μέγεθος και το πλήθος των σωματιδίων Mg_2Si είναι δυνατή η βελτιστοποίηση της κάθε διεργασίας καθώς και όλης της παραγωγικής γραμμής. Οι κύριοι φυσικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τις θερμικές κατεργασίες διέλασης κραμάτων αλουμινίου είναι, διάχυση συστατικού στη μητρική φάση, πυρήνωση νέων σωματιδίων, ανάπτυξη μεγέθους και διεύρυνση των σωματιδίων. Για την προσομοίωση της απόκρισης του υλικού στις διάφορες κατεργασίες, απαιτείται η μοντελοποίηση των παραπάνω μηχανισμών σε σχέση με τις λειτουργικές συνθήκες κάθε κατεργασίας και τη συσχέτισή τους με τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.



Σχήμα 1.4 : Διάγραμμα Ροής της Παρούσας Διατριβής.

Η κύρια συνεισφορά της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνίσταται στην ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων για την προσομοίωση των διαφόρων θερμικών κατεργασιών προ και μετά την διέλασης με στόχο την συσχέτιση μεταξύ λειτουργικών παραμέτρων και μικροδομής του υλικού. Στόχος αποτελεί η ποσοτική περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής και του ορίου ροής καθώς και η συσχέτιση μεταξύ των διαφόρων κατεργασιών με συνδεδετικό στοιχείο την μικροδομή του υλικού. Η πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας είναι ότι προσδιορίζει τον παράγοντα μικροδομή του υλικού ως μια λειτουργική παράμετρος της κάθε κατεργασίας και τον ποσοτικοποιεί ως τον μικροδιαφορισμό του χυτού υλικού και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Mg_2Si , στα οποία οφείλονται οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού για την περίπτωση των κραμάτων $AlMgSi$. Στο διάγραμμα 1.4 δίνεται ένα διάγραμμα ροής των επιμέρους εργασιών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτήν τη διατριβή, σε ποιες κατεργασίες εφαρμόζονται (αριστερή στήλη) καθώς και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση των υπολογισμών.

- ✓ Στο κεφάλαιο 2 αναπτύσσεται ένα γενικό μοντέλο προσομοίωσης για την χρονική εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων λόγω της επίδρασης των φυσικών μηχανισμών πυρήνωσης, ανάπτυξης και διεύρυνσης τόσο σε ισόθερμες όσο και σε μη-ισόθερμες συνθήκες, το οποίο μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλες τις κατεργασίες όπου έχουμε καθίζηση/διαλυτοποίηση φάσεων.
- ✓ Στο κεφάλαιο 3 η χρονική εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων συσχετίζεται με τους διάφορους μηχανισμούς ισχυροποίησης με στόχο την ποσοτική πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξης του ορίου ροής του υλικού.
- ✓ Στο κεφάλαιο 4 αναπτύσσεται ένα μοντέλο για την χρονική εξέλιξη της καθίζησης/διαλυτοποίησης δευτερευουσών φάσεων σε συνδυασμό με την διάχυση συστατικού σε επίπεδο κόκκου. Το μοντέλο εφαρμόζεται για την προσομοίωση της χρονικής εξέλιξης του μικροδιαφορισμού και του κλάσματος όγκου των δευτερευουσών φάσεων κατά την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης.
- ✓ Στο κεφάλαιο 5 το μοντέλο που αναπτύχθηκε στα κεφάλαια 2,3 εφαρμόζεται σε πειραματικά δεδομένα γήρανσης του κράματος 6061 μετά από διέλαση σε διάφορες συνθήκες.
- ✓ Τέλος, στο κεφάλαιο 6 περιγράφονται τα κύρια συμπεράσματα από την παρούσα εργασία και δίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Βιβλιογραφία

1. Laue K., Stenger H., *'Extrusion: Process, Machinery, Tooling'*, American Society of Metals, (1976).
2. O.Reiso, *'The effect of microstructure on the extrudability of some aluminum alloys'*, Ph.D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, (1992).
3. Polmear I.J., *'Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals'*, Arnold, (1995).
4. Jorgen van de Langkruis, *'The effect of thermal treatments on the extrusion behavior of AlMgSi alloys'*, Ph.D. Thesis, TUDelft, (2000).
5. Zajac S., Bengtsson B., Jonsson C., *'Influence of cooling after homogenization and reheating to extrusion on extrudability and final properties of AA6063 and 6082'*

- alloys*', Materials Science Forum, **396-402**, 399-404, (2002).
6. Nowotnik G.M., Sieniawski J., '*Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of 6005 and 6082 aluminum alloys*', Journal of Materials Processing Technology, **162-163**, 367-372, (2005).
 7. Sheppard T., '*Extrusion of Aluminum Alloys*', Kluwer Academic Publishers, (1999).
 8. Saha P.K., '*Aluminum Extrusion Technology*', ASM International, (2000).
 9. Laue K., Stenger H., '*Extrusion: Process, Machinery, Tooling*', American Society of Metals, (1976).
 10. Grong O., Shercliff H.R., '*Microstructural modelling in metals processing*', Progress in Materials Science, **47**, 163-182, (2002).
 11. D. H. Bratland, O. Grong, H. Shercliff, O.R. Myhr, S. Tjøtta, '*Modelling of Precipitation Reactions in Industrial Processing*', Acta Materialia, **45**, 1-22, (1997).

2

Προσομοίωση της Κατανομής Μεγέθους Σωματιδίων σε Μετασχηματισμούς Φάσεων Στερεάς Κατάστασης

Περίληψη – Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζεται ένα γενικευμένο μοντέλο μετασχηματισμών φάσεων, που έχουν ως αποτέλεσμα την καθίζηση σωματιδίων σε μια μητρική φάση. Τέτοιοι μετασχηματισμοί λαμβάνουν χώρα με ταυτόχρονη πυρήνωση, ανάπτυξη και διεύρυνση σωματιδίων, οδηγώντας στην δημιουργία ενός πληθυσμού σωματιδίων, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από την κατανομή μεγέθους τους. Οι τελικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από το μέγεθος και το κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων και συνεπώς από τη μορφή της κατανομής. Το παρουσιαζόμενο μοντέλο μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο σε ισόθερμες, όσο και σε μη ισόθερμες συνθήκες και υπολογίζει την κατανομή μεγέθους, το κατ' όγκο κλάσμα, το μέσο μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων. Τέλος, παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μοντέλου για την θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX και ελέγχεται η συμπεριφορά του μοντέλου, η οποία κρίνεται ικανοποιητική και σύμφωνη με τους φυσικούς μηχανισμούς του προβλήματος.

Λέξεις-Κλειδιά: Μετασχηματισμοί Φάσεων; Μηχανισμοί Διάχυσης; Μαθηματική Προσομοίωση; Κράματα Αλουμινίου; Θερμικές Κατεργασίες

2.1 Εισαγωγή

Όταν ένα μονοφασικό σύστημα, βρίσκεται σε μια μετασταθή κατάσταση, όπου θερμοδυναμικά προβλέπονται δύο φάσεις, για παράδειγμα με ψύξη από μια υψηλή θερμοκρασία, τότε έχουμε καθίζηση μιας δευτερεύουσας φάσης. Στην παρούσα εργασία, μελετώνται εκείνοι οι μετασχηματισμοί οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας δευτερεύουσας φάσης υπό τη μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων, όπως για παράδειγμα η

καθίζηση σωματιδίων κατά την θερμική κατεργασία γήρανσης κραμάτων αλουμινίου. Τέτοιοι μετασχηματισμοί φάσεων εμπεριέχουν τις διεργασίες της πυρήνωσης, ανάπτυξης και διεύρυνσης, οι οποίες χρονικά δεν λαμβάνουν χώρα σε σειρά αλλά αλληλοεπικαλύπτονται. Η πυρήνωση της δευτερεύουσας φάσης λαμβάνει χώρα, καθώς ο σχηματισμός των σωματιδίων λόγω της κινούσας δύναμης για πυρήνωση μειώνει την συνολική ελεύθερη ενέργεια του μονοφασικού συστήματος. Το μέγεθος των σχηματιζόμενων πυρήνων εξαρτάται από την τιμή της ελεύθερης ενέργειας πυρήνωσης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον υπερκορεσμό του στερεού διαλύματος. Από την διεργασία της πυρήνωσης σχηματίζονται πυρήνες μεγέθους λίγων νανόμετρων οι οποίοι αναπτύσσονται σε μέγεθος με διάχυση συστατικού από την μητρική φάση στους πυρήνες. Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης το σύστημα ελαττώνει την χημική συνεισφορά στην συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs, με το ποσοστό της δευτερεύουσας φάσης να αυξάνεται προοδευτικά προς το προβλεπόμενο από το διάγραμμα φάσεων. Καθώς, η ανάπτυξη μεγέθους προχωρά με μια επακόλουθη προοδευτική μείωση του υπερκορεσμού, η διεύρυνση των σωματιδίων εμφανίζεται ως ο κυρίαρχος μηχανισμός στα τελευταία στάδια της διεργασίας. Κατά την διάρκεια της διεύρυνσης το σύστημα μειώνει την συνεισφορά της διεπιφανειακής ενέργειας σωματιδίων/μήτρας στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs ελαττώνοντας την συνολική εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων με αύξηση μεγέθους των μεγάλων σωματιδίων εις βάρος των μικρότερων. Το φαινόμενο αυτό, το οποίο αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως ανταγωνιστική αύξηση μεγέθους, πηγάζει από την εξάρτηση της διεπιφανειακής συγκεντρώσεως σωματιδίων/μήτρας με την ακτίνα για σφαιρικά σωματίδια ή γενικότερα με την καμπυλότητα της εξωτερικής επιφάνειας για μη σφαιρικά σωματίδια.

Οι προαναφερθέντες φυσικοί μηχανισμοί έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πληθυσμού σωματιδίων, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από την κατανομή μεγέθους τους (ΚΜΣ). Γενικά, η πυρήνωση είναι κυρίαρχη στα πρώτα στάδια του μηχανισμού και μειώνεται λόγω της σταδιακής εξάντλησης των κραματικών στοιχείων στη μήτρα από τα αναπτυσσόμενα σωματίδια. Στα τελευταία στάδια του μετασχηματισμού, η διεύρυνση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός επιβάλλοντας στο σύστημα μια αυτό-όμοια συμπεριφορά¹. Αυτή, η συμπεριφορά μπορεί να κατανοηθεί ως εξής, λαμβάνοντας μια τομή του υλικού

¹ self-similar behavior

και παρατηρώντας τη στο μικροσκόπιο σε διαφορετικούς χρόνους και μεγεθύνσεις, τότε μετρούμε πάντα την ίδια κανονικοποιημένη σε σχέση με την μεγέθυνση κατανομή μεγέθους σωματιδίων [1].

Από την βιβλιογραφία είναι προφανές, ότι από τις πρωτότυπες εργασίες των Lifshitz & Slyozov [2] και Wagner [3], λιγοστά από τα δημοσιευμένα μοντέλα καθίζησης είναι πλήρη στην περιγραφή μη-ισόθερμων μετασχηματισμών φάσεων, θεωρώντας την παράλληλη διεξαγωγή των προαναφερθέντων φυσικών μηχανισμών. Δύο κύριες εργασίες, έχουν εμφανιστεί σε αυτήν την ερευνητική περιοχή τις τελευταίες δεκαετίες. Οι Langer & Schwartz [4] μελέτησαν την πυρήνωση και ανάπτυξη μεγέθους σταγόνων σε ρευστά κοντά στις κρίσιμες συνθήκες, χρησιμοποιώντας θεωρία πυρήνωσης σταθερής κατάστασης για να υπολογίσουν τους χρόνους ολοκλήρωσης διαχωρισμού φάσεων σε δυαδικά μίγματα. Οι Kampmann & Wagner (μοντέλο KWN)[5,6] πρότειναν έναν αριθμητικό αλγόριθμο για τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους σωματιδίων σε μετασχηματισμούς στερεάς κατάστασης, θεωρώντας την ταυτόχρονη διεξαγωγή των φυσικών μηχανισμών. Η τελευταία προσέγγιση έχει επεκταθεί, τροποποιηθεί και εφαρμοσθεί σε διάφορα συστήματα από αρκετές εργασίες. Οι Myhr & Grong παρουσίασαν μια διατύπωση πεπερασμένων διαφορών του μοντέλου KWN [7] εφαρμόζοντας το στην γήρανση κραμάτων AlMgSi [8] και στην χρονική εξέλιξη της μικροδομής στην θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη συγκολλήσεων κραμάτων AlMgSi [9]. Οι Robson et.al. εφήρμοσαν το μοντέλο KWN στο σύστημα Cu-Co για να μελετήσουν (α) την χρονική εξέλιξη της μικροδομής [10], (β) την επίδραση του υπερκορεσμού, του συντελεστή διάχυσης και της διεπιφανειακής συγκέντρωσης στην κινητική του μετασχηματισμού επικεντρώνοντας την ανάλυση τους στην εύρεση των τιμών των τριών παραμέτρων που οδηγούν σε επικάλυψη των σταδίων πυρήνωσης και διεύρυνσης [11] και (γ) την εξάρτηση του μέγιστου αριθμού των σωματιδίων από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τον μετασχηματισμό [12]. Στη συνέχεια χρησιμοποίησαν το μοντέλο KWN για να μελετήσουν την καθίζηση σωματιδίων κατά την ομογενοποίηση κραμάτων Al-Zr alloys [13,14,15] και κραμάτων Al-Zr-Sc [16] και επέκτειναν το μοντέλο για να συμπεριλάβουν την ταυτόχρονη ετερογενή και ομογενή πυρήνωση [17]. Τέλος, οι Deschamps et.al. μελέτησαν την γήρανση [18,19] και μη ισόθερμες θερμικές κατεργασίες [20] κραμάτων Al-Zn-Mg.

Η παρούσα εργασία είναι μια προέκταση των εργασιών των Langer & Schwartz

[4] και Kampmann et.al. [5,6] και μια τροποποίηση της εργασίας των Myhr & Grong [7]. Η διατύπωση του προβλήματος είναι πιο θεμελιώδης, οριζόμενη στην βάση της εξίσωσης πληθυσμιακού ισοζυγίου (ΕΠΙ), η οποία μπορεί να περιγράψει την χρονική εξέλιξη της συνάρτησης κατανομής για κάθε ιδιότητα του πληθυσμού των σωματιδίων. Για την συγκεκριμένη περίπτωση, η ιδιότητα του πληθυσμού των σωματιδίων είναι το μέγεθος τους. Οι κύριες χαρακτηριστικές τιμές, όπως ο αριθμός των σωματιδίων, το μέσο μέγεθος και το κατ' όγκο κλάσμα, εξάγονται από τις ροπές της κατανομής. Η αριθμητική επίλυση του προβλήματος επιτεύχθηκε με την γνωστή μέθοδο των πεπερασμένων όγκων [21,22]. Η προτεινόμενη ανάλυση, εμπεριέχει την ταυτόχρονη επίδραση της πυρήνωσης, ανάπτυξης και διεύρυνσης των σωματιδίων, στην χρονική εξέλιξη της ΚΜΣ της δευτερεύουσας φάσης και την πλήρη εξάρτηση του ορίου ροής και της μικροσκληρότητας από τη μορφή της ΚΜΣ. Αναφορικά με το ρυθμό πυρήνωσης, η εξάρτηση του από την συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων και το χρόνο συμπεριλαμβάνεται μέσω της κλασικής θεωρίας των Bocker-Doring, όπου λαμβάνεται υπόψη ο χρόνος επώασης. Ο ρυθμός ανάπτυξης των σωματιδίων υπολογίστηκε επιλύοντας την μεταβατική εξίσωση διάχυσης για ισόθερμες συνθήκες και της εξίσωσης διάχυσης σε μόνιμη κατάσταση για μη-ισόθερμες συνθήκες. Στην λύση της εξίσωσης διάχυσης ενσωματώθηκε η εξίσωση Gibbs-Thomson για την εξάρτηση της διεπιφανειακής συγκέντρωσης σωματιδίου/μήτρας από την ακτίνα των σωματιδίων, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο ρυθμός διεύρυνσης του πληθυσμού. Τέλος, το μοντέλο εφαρμόστηκε στη θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX, όπου ελέγχθηκε η συμπεριφορά του μοντέλου, η οποία κρίνεται ικανοποιητική και σύμφωνη με τους φυσικούς μηχανισμούς του προβλήματος. Ωστόσο, επειδή η διατύπωση του προβλήματος είναι γενική, μπορούν να εφαρμοστούν και διαφορετικοί τύποι πυρήνωσης²-ανάπτυξης των σωματιδίων³, καθώς επίσης το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί και σε διάφορα κραματικά συστήματα⁴ και θερμικές κατεργασίες⁵.

Τέλος, οι κύριες παραδοχές-απλοποιήσεις που έγιναν κατά την διατύπωση του μοντέλου συνοψίζονται στον τρόπο υπολογισμού των ρυθμών ανάπτυξης και διεύρυνσης των σωματιδίων. Ο ρυθμός ανάπτυξης των σωματιδίων υπολογίστηκε σύμφωνα με την

² πυρήνωση μιας κατανομής σωματιδίων

³ μοντέλο ενός σωματιδίου άπειρης αραιότητας ή και αλληλεπίδραση σωματιδίων

⁴ AlCu, AlZnMg, AlMgSi

⁵ ομογενοποίηση, γήρανση, διαλυτοποίηση, θερμικές ζώνες επιρροής συγκολλήσεων, κατεργασίες μορφοποίησης

παραδοχή της άπειρης αραίωσης στο κράμα. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός ανάπτυξης υπολογίστηκε από το μοντέλο ενός σωματιδίου το οποίο περιβάλλεται από μια άπειρη μήτρα, το οποίο σημαίνει ότι τα διαχυτικά πεδία πέριξ των σωματιδίων δεν αλληλεπικαλύπτονται. Η παραδοχή αυτή είναι αποδεκτή για υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου ο ρυθμός πυρήνωσης είναι υψηλός με τη διασωματιδιακή απόσταση να είναι μικρή λόγω υψηλής πυκνότητας σωματιδίων, τα διαχυτικά πεδία μπορεί να επικαλύπτονται και η παραδοχή αυτή να μην είναι πολύ ακριβής. Η επικάλυψη των διαχυτικών πεδίων, οδηγεί σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω μεγαλύτερης εξάντλησης των συστατικών στις ενδο-σωματιδιακές περιοχές και σε αύξηση του ρυθμού διεύρυνσης λόγω αλληλεπίδρασης των σωματιδίων⁶. Επίσης, μεταβολές της πυκνότητας των σημείων πυρήνωσης, που δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν υπόψη, μπορεί να προκαλέσουν μείωση των διασωματιδιακών αποστάσεων και πιθανή 'σύγκρουση' των σωματιδίων⁷. Τέλος, η θερμοδυναμική του συστήματος θεωρήθηκε σχετικά απλή και μόνο για τις θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις⁸ αγνοώντας την αλληλουχία καθίζησης μετασταθών φάσεων [23].

2.2 Η Εξίσωση του Πληθυσμιακού Ισοζυγίου

Για την παρούσα διεργασία, όπου απαιτείται η προσομοίωση της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής⁹ κατά την διάρκεια μετασηματισμών φάσεων¹⁰ σε στερεά κατάσταση¹¹ η γενική ΕΠΙ (2.Α.8, Παράρτημα 2.Α), απλοποιείται στην παρακάτω μορφή :

⁶ ένα μικρό σωματίδιο διαλυτοποιείται ταχύτερα αν περιβάλλεται από άλλα μεγάλα σωματίδια από ότι σε μια άπειρη μήτρα.

⁷ η προκύπτουσα αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων ονομάζεται ισχυρή αλληλεπίδραση αφού μπορεί να οδηγήσει σε 'σύγκρουση' των σωματιδίων με επακόλουθη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης σε αντίθεση με την ασθενή αλληλεπίδραση που έχει το ίδιο αποτέλεσμα που οφείλεται όμως σε εξάντληση των κραματικών στοιχείων στην μήτρα. Στην αγγλική βιβλιογραφία οι αντίστοιχοι όροι είναι soft and hard impingement.

⁸ Mg₂Si για τα κράματα της σειράς 6XXX

⁹ η εσωτερική ανεξάρτητη συντεταγμένη ιδιότητα είναι η διάμετρος του σωματιδίου

¹⁰ έχουμε μόνο μηχανισμούς πυρήνωσης, ανάπτυξης

¹¹ χωρικές συντεταγμένες δεν έχουν φυσικό νόημα καθώς τα σωματίδια δεν μπορούν να κινηθούν στη στερεά φάση

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(v,t)n(v,t)]}{\partial v} = \delta(v-v^*)S(t) \quad (2.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί σε σχέση με την διάμετρο του σωματιδίου¹² [24],

$$n_v(v,t)\partial v = n_D(D,t)\partial D \Rightarrow n_D(D,t) = n_v(v,t)\frac{\partial v}{\partial D} \Rightarrow n_D(D,t) = \frac{\pi D^2}{2}n_v(v,t) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial n(D,t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(D,t)n(D,t)]}{\partial D} = \delta(D-D^*)S(t) \quad (2.3)$$

Η οποία επιλύεται βάση των παρακάτω αρχικών και συνοριακών συνθηκών,

$$\text{Αρχική Συνθήκη} \quad n(D,0) = 0$$

$$\text{Συνοριακή Συνθήκη} \quad n(0,t) = 0$$

$$n(D,t) = 0$$

όπου, $n(D,t)dD$ είναι ο αριθμός των σωματιδίων διαμέτρου D ανά μονάδα όγκου ($\#/m^3$), $G(D,t)$ ο ρυθμός ανάπτυξης/διαλυτοποίησης των σωματιδίων (m/s) και $S(t)$ ο ρυθμός πυρήνωσης νέων σωματιδίων ($\#/m^3s$).

Η επίλυση της εξίσωσης 2.3 είναι η κατανομή μεγέθους σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης και οι ροπές της κατανομής έχουν ένα ακριβές φυσικό νόημα όπως φαίνεται στον πίνακα 2.1, με τη γενική ροπή ν -τάξεως να ορίζεται ως εξής [25],

$$\mu_i = \int_0^\infty D^i \cdot n(D,t)dD \quad (2.4)$$

Από τους ορισμούς του πίνακα 2.1 έχουμε για τον αριθμό των σωματιδίων, το μέσο

¹² στην βιβλιογραφία η ΕΠ συνήθως γράφεται ως προς τον όγκο των σωματιδίων, με την τρίτη ροπή να συνδέεται άμεσα με τη μάζα τους, η οποία είναι μια διατηρήσιμη ποσότητα. Ωστόσο, επειδή αυτό που συνήθως μετράται είναι η διάμετρος τους κάνουμε αυτόν το μετασχηματισμό. Επίσης στην ακολουθούμενη παραπομπή αναφέρονται και άλλοι μετασχηματισμοί οι οποίοι βοηθούν στην μη γραμμική διακριτοποίηση του αλγεβρικού χώρου των εσωτερικών συντεταγμένων

μέγεθος και το κατά όγκο κλάσμα τις παρακάτω εξισώσεις,

Πίνακας 2.1 : Ορισμός Ροπών

Τάξη	Ορισμός	Φυσικό Νόημα
0-τάξη	$\mu_0 = \int_0^{\infty} n(D,t) dD$	Αριθμός των σωματιδίων
1 st - τάξη	$\mu_1 = \int_0^{\infty} D \cdot n(D,t) dD$	Άθροισμα των διαμέτρων των σωματιδίων
2 nd - τάξη	$\mu_2 = \int_0^{\infty} D^2 \cdot n(D,t) dD$	Άθροισμα των επιφανειών σωματιδίων
3 rd - τάξη	$\mu_3 = \int_0^{\infty} D^3 \cdot n(D,t) dD$	Κατά όγκο κλάσμα των σωματιδίων

$$N = \mu_0, \quad f = \mu_3, \quad \bar{D} = \frac{\mu_1}{\mu_0}, \quad \bar{D} = \left(\frac{\mu_3}{\mu_0} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

Σε πειραματικές μετρήσεις, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων μετράται¹³, ως η ακτίνα μιας ισοδύναμης σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν ενός μη-σφαιρικού σωματιδίου βασιζόμενο στην διατομή του σωματιδίου. Συνεπώς, για να γίνει μια δίκαιη σύγκριση μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών, χρησιμοποιείται η τελευταία σχέση 2.5 που βασίζεται στην ροπή τρίτης τάξεως.

2.2.1 Ρυθμός Πυρήνωσης

Πυρήνωση είναι εκείνη η διεργασία κατά την οποία σχηματίζεται το μικρότερο σταθερό σωματίδιο της νέας φάσης, που συνήθως ονομάζεται έμβρυο. Το έμβρυο αναπτύσσεται με στατιστικές διακυμάνσεις που εμπεριέχουν μεμονωμένες προσθέσεις ατόμων και εξελίσσουν βαθμιαία ένα μονομερές¹⁴ σε μια κρίσιμου μεγέθους διάταξη ατόμων, γνωστή ως κρίσιμη ακτίνα, που αυξάνεται σε μέγεθος οδηγώντας σε μείωση της

¹³ με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης

¹⁴ ένα άτομο ή ένα μόριο

ελεύθερης ενέργειας [26].

Μια ρεαλιστική προσέγγιση της πυρήνωσης πρέπει να συμπεριλαμβάνει το αρχικό χρόνο επώασης¹⁵, η οποία επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας την κινητική θεωρία η οποία εισήχθηκε αρχικά από τους Volmer και Becker-Doring [26]. Οι προαναφερθείσες εργασίες βασίζονται στην ύπαρξη ετερογενών διακυμάνσεων ατόμων (συστάδες ατόμων) σε ένα μετασταθές σύστημα σε αναλογία με μία διεργασία πολυμερισμού ή πολυσυμπύκνωσης [1]. Υπολογίζοντας για όλα τα μεγέθη των συστάδων των ατόμων την ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό τους ή τη διαλυτοποίησή τους φθάνουμε τελικά σε μία εξίσωση για τη συγκέντρωση αυτών των συστάδων καθώς αυτή εξαρτάται από το μέγεθος τους και το χρόνο. Μια προσεγγιστική λύση αυτής της εξίσωσης έχει δοθεί από τον Zeldovich [27] και ο ρυθμός πυρήνωσης δίνεται ως εξής,

$$J(t) = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (2.6)$$

όπου,

Z	παράγοντας Zeldovich (~0.01)
N ₀	αριθμός σημείων πυρήνωσης ενός συγκεκριμένου τύπου ανά μονάδα όγκου
k	σταθερά Boltzman
T	θερμοκρασία
t	χρόνος
ΔG*	η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τον σχηματισμό ενός κρίσιμου πυρήνα

$$\Delta G^* = \frac{\Delta G_0}{\ln^2\left(\frac{c}{c_{**}}\right)} \quad (2.7)$$

β* ο ρυθμός με το οποίο άτομα ή μόρια εισέρχονται σε έναν κρίσιμο πυρήνα,

¹⁵ χρονικά εξαρτώμενη πυρήνωση

$$\beta^* = \frac{4\pi R^2 DC_0}{\alpha^4} \quad (2.8)$$

και τ ο ρυθμός επώασης για την επίτευξη σταθερών συνθηκών πυρήνωσης,

$$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z^2} \quad (2.9)$$

Ο αριθμός των σημείων πυρήνωσης ανά μονάδα όγκου N_0 , είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην εξίσωση 2.6. Αρκετοί συγγραφείς [28] θεώρησαν ότι για ομογενή πυρήνωση είναι ίσος με τον συνολικό αριθμό ατόμων ανά μονάδα όγκου στο σύστημα, κάνοντας την παραδοχή ότι κάθε άτομο μπορεί να δρα σαν σημείο πυρήνωσης. Ωστόσο, αυτή η παραδοχή οδηγεί σε μη ρεαλιστικά αποτελέσματα¹⁶, καθώς αγνοεί το γεγονός ότι ο πληθυσμός των συστάδων ατόμων περιορίζεται από την διαθεσιμότητα των διαλυμένων ατόμων. Μεταγενέστερες προσεγγίσεις θεώρησαν ότι το N_0 είναι ίσο με τον αριθμό των διαλυμένων ατόμων [29]. Οι προαναφερθείσες παραδοχές αν και είναι λογικές για την ομογενή πυρήνωση, η πυρήνωση σε στερεά φάση λαμβάνει χώρα κυρίως ετερογενώς. Διάφορες ανομοιογένειες του υλικού, όπως οπές, αταξίες, σφάλματα στοιβάσματος, όρια κόκκων, διεπιφανειακά σύνορα¹⁷, μετασταθείς φάσεις¹⁸ μπορούν να δράσουν σαν πιθανά σημεία πυρήνωσης. Για όλες αυτές τις περιπτώσεις τα N_0 και ΔG^* έχουν διαφορετικές τιμές εξαρτώμενες από τον τύπο του σημείου πυρήνωσης και την προϊστορία κατεργασίας του κράματος.

Για να περιγράψουμε επακριβώς τον ρυθμό πυρήνωσης κατά την διάρκεια μετασηματισμών φάσεων, ο συνολικός ρυθμός πυρήνωσης πρέπει να υπολογιστεί σαν το άθροισμα όλων των ομογενών και ετερογενών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα. Ωστόσο, επειδή στην βιβλιογραφία υπάρχει έλλειψη προσεγγιστικών τιμών για αυτές τις παραμέτρους, οι N_0 και ΔG^* θεωρήθηκαν ως ρυθμιζόμενες μεταβλητές για κάθε κραματικό σύστημα.

¹⁶ υψηλές τιμές ρυθμού πυρήνωσης

¹⁷ μεταξύ συνεκτικών-μη συνεκτικών σωματιδίων και μήτρας

¹⁸ για παράδειγμα οι ζώνες GP στα κράματα αλουμινίου

$$J(t) = \sum N_{0i} Z_i \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau_i}{t}\right) \quad (2.10)$$

Τέλος, η κρίσιμη ακτίνα r_c για πυρήνωση μπορεί να υπολογιστεί από τις ακόλουθες εξισώσεις¹⁹ για δυαδικά και πολυμερή κραματικά συστήματα αντίστοιχα,

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT} \left(\ln\left(\frac{\bar{C}}{C_e}\right) \right)^{-1}, \quad r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT} \left(\ln\left(\frac{\bar{K}}{K_e}\right) \right)^{-1} \quad (2.11)$$

2.2.2 Ρυθμός Ανάπτυξης

Όταν ένα σφαιρικό σωματίδιο ακτίνας r και συγκέντρωσης συστατικού C_p , πυρηνώνεται σε ένα υπερκορεσμένο στερεό διάλυμα μέσης συγκέντρωσης \bar{C} , θα διαλυτοποιείται ή θα αναπτύσσεται ανάλογα με την τιμή της διεπιφανειακής συγκέντρωσης C_i . Για να υπολογιστεί ο ρυθμός μεταβολής της ακτίνας του σωματιδίου r , θα πρέπει να επιλυθεί το μοντέλο ενός μεμονωμένου σωματιδίου. Για την περίπτωση κραμάτων με άπειρη αραίωση, έχουμε ως συνέπεια ότι τα σωματίδια απέχουν αρκετά μεταξύ τους και τα διαχυτικά τους πεδία δεν επικαλύπτονται. Συνεπώς, ο 2^{ος} νόμος του Fick μπορεί να επιλυθεί για την περίπτωση του ημίαιρου μέσου σε μια διάσταση (ακτινική).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.12)$$

Αρχική Συνθήκη, $C(r, 0) = \bar{C}$

Συνοριακές Συνθήκες, $C(s, t) = C_i$ στην διεπιφάνεια σωματιδίου μήτρας

$C(\infty, t) = \bar{C}$ στην κύρια μάζα της μήτρας

Η ταχύτητα της διεπιφάνειας, υπολογίζεται από ένα ισοζύγιο μάζας επάνω στην διεπιφάνεια κατά την διάρκεια της ανάπτυξης/διαλυτοποίησης,

¹⁹ επίλυση της εξίσωσης Gibbs-Thomson για $C_i = \bar{C}$

$$(C_p - C_i) \frac{ds}{dt} = D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{s,t} \Rightarrow \frac{ds}{dt} = \frac{D_c^{Mg}}{C_p^{Mg} - C_i^{Mg}} \frac{\partial C^{Mg}}{\partial r} \Big|_{s,t} = \frac{D_c^{Si}}{C_p^{Si} - C_i^{Si}} \frac{\partial C^{Si}}{\partial r} \Big|_{s,t} \quad (2.13)$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι η διεπιφάνεια κινείται πολύ αργά σε σχέση με το ρυθμό διάχυσης στην μήτρα, η οποία είναι μια λογική προσέγγιση για την πλειονότητα των μετασχηματισμών φάσεων σε στερεά κατάσταση, καταλήγουμε σε δύο ασυμπτωτικές λύσεις.

Πρώτα, αν θεωρήσουμε ότι ισχύει η εξίσωση διάχυσης σε σταθερή κατάσταση, καταλήγουμε στην παρακάτω λύση [30], για τον ρυθμό ανάπτυξης :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \frac{D}{s} \quad (2.14)$$

Δεύτερον, αν ισχύει η μεταβατική εξίσωση διάχυσης, καταλήγουμε στην παρακάτω λύση²⁰, [31], για τον ρυθμό ανάπτυξης :

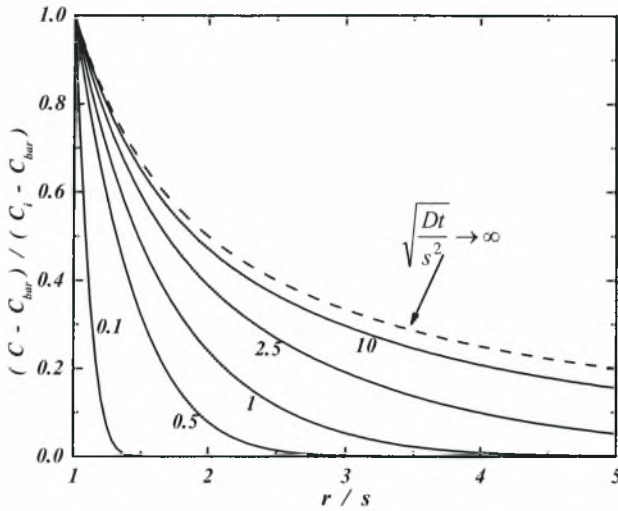
$$\frac{ds}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \left(\frac{D}{s} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \quad (2.15)$$

Στο διάγραμμα 2.1 σχεδιάζεται η αδιάστατη συγκέντρωση με το μήκος όπου παρατηρούμε ότι οι δύο λύσεις συμπίπτουν, για μεγάλους χρόνους.

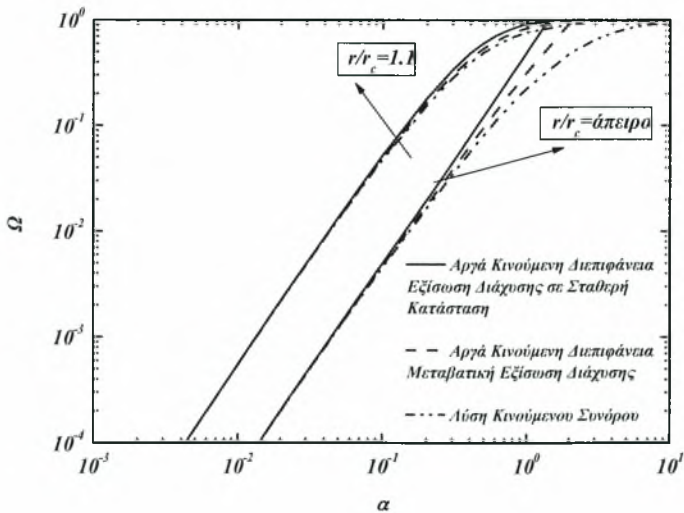
Αναιρώντας την παραδοχή της αργής κίνησης της διεπιφάνειας σε σχέση με το ρυθμό διάχυσης, λαμβάνουμε για την εξίσωση διάχυσης την λύση κινούμενου συνόρου. Εφαρμόζοντας ένα μετασχηματισμό ομοιότητας (similarity transformation), όπου η ακτίνα μεταβάλλεται παραβολικά με το χρόνο έχουμε [31,32]:

$$a = \frac{r}{\sqrt{Dt}} \quad (2.16)$$

²⁰ για μεγάλους χρόνους η λύση συμπίπτει με την λύση σε σταθερή κατάσταση



Σχήμα 2.1 : Πεδίο Διάχυσης γύρω από ένα σφαιρικό σωματίδιο



Σχήμα 2.2 : Αδιάστατος υπερκορεσμός σε σχέση με την χαρακτηριστική μεταβλητή α – Σύγκριση των διαφόρων λύσεων της εξίσωσης διάχυσης.

Η λύση της εξίσωσης διάχυσης σε συνδυασμό με την εξίσωση ισοζυγίου μάζας στην διεπιφάνεια 2.13 οδηγεί στην παρακάτω σχέση,

$$a^2 \left(1 - ae^{-\frac{a^2}{4}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc} \frac{a}{2} \right) = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.17)$$

Παρόμοιες εκφράσεις εξάγονται από τις λύσεις 2.14, 2.15 αντίστοιχα, με τη χρήση της μεταβλητής ομοιότητας,

$$a^2 = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.18)$$

$$\frac{a^2}{1 + \frac{a}{\sqrt{\pi}}} = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.19)$$

Στο διάγραμμα 2.2 έχει σχεδιαστεί ο υπερκορεσμός σε σχέση με την χαρακτηριστική σταθερά a , η οποία περιγράφει την μεταβολή της ακτίνας του σωματιδίου σε σχέση με το χρόνο. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο ρυθμός ανάπτυξης είναι μεγαλύτερος για τη λύση του κινούμενου συνόρου από ότι για τη λύση της αργά κινούμενης διεπιφάνειας. Ωστόσο, επειδή οι λύσεις συμπίπτουν για μικρές τιμές του υπερκορεσμού, κάτι το οποίο ισχύει για τα μελετώμενα κραματικά συστήματα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η παραδοχή της αργά κινούμενης διεπιφάνειας είναι αποδεκτή.

Μια συνήθης παραδοχή για διαχυτικούς μετασχηματισμούς φάσεων είναι ότι η διεπιφανειακή συγκέντρωση είναι ίση με την τιμή ισορροπίας, όπως αυτή υπολογίζεται από το διάγραμμα φάσεων (τοπική θερμοδυναμική ισορροπία). Για να λάβουμε υπόψη την επίδραση της καμπυλότητας (Ostwald ripening) στον ρυθμό ανάπτυξης πρέπει να εισαχθεί η εξάρτηση της διεπιφανειακής συγκέντρωσης από την ακτίνα. Αυτή η εξάρτηση δίνεται από την εξίσωση Gibbs-Thomson, η οποία μπορεί να γενικευθεί για πολυκραματικά συστήματα μέσω του γινομένου διαλυτότητας [20].

$$C_i = C_e \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right), \quad K = K_e \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (2.20)$$

Σωματίδια με ακτίνα $r < r_c$ θα έχουν αρνητικό ρυθμό ανάπτυξης, ενώ σωματίδια με ακτίνα $r > r_c$ θετικό ρυθμό ανάπτυξης και θα αναπτύσσονται ή θα συρρικνώνονται αντίστοιχα. Όταν το μέγεθος των συρρικνούμενων σωματιδίων τείνει στο μηδέν τότε αυτά απομακρύνονται από την κατανομή. Αναπτύσσοντας σε σειρά Taylor το εκθετικό $\exp(2\gamma V_m / rRT)$ για μικρές τιμές του όρου $2\gamma V_m / rRT \rightarrow 0$, η εξίσωση Gibbs-Thomson γράφεται ως εξής,

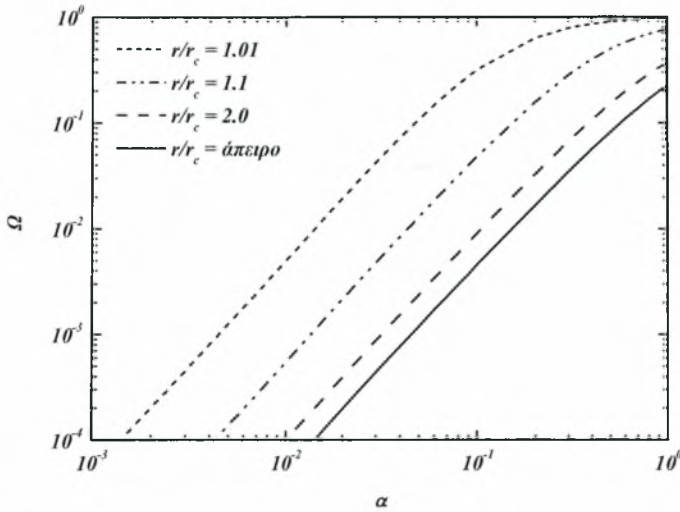
$$C_i = C_e \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right), \quad r_c = \frac{2\gamma V_m C_e}{(\bar{C} - C_e)RT} \quad (2.21)$$

Από την σχέση 2.21 και μετά από κάποιες πράξεις έχουμε,

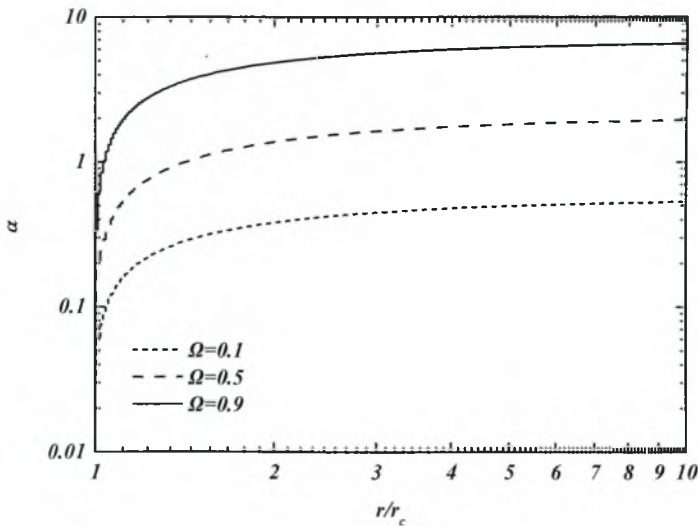
$$\frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} = \frac{\Omega \left(1 - \frac{r_c}{r}\right)}{1 - \Omega \frac{r_c}{r}} \quad (2.22)$$

Αντικαθιστώντας την παραπάνω σχέση στην εξίσωση 2.18, μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση της καμπυλότητας στον ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 2.3, 2.4. Τέλος, η μέση συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων \bar{C} στη μητρική φάση υπολογίζεται από ένα απλό ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό που συνυπάρχει και στις δύο φάσεις του συστήματος :

$$\bar{C} = \frac{C_0 - \frac{4}{3}\pi f C_p}{1 - \frac{4}{3}\pi f} \quad (2.23)$$



Σχήμα 2.3 : Αδιάστατος υπερκορεσμός σε σχέση με την χαρακτηριστική μεταβλητή α για διάφορες τιμές της αδιάστατης ακτίνας του σωματιδίου.



Σχήμα 2.4 : Χαρακτηριστική μεταβλητή α σε σχέση με την αδιάστατη ακτίνα του σωματιδίου για διάφορες τιμές του αδιάστατου υπερκορεσμού.

2.3 Αριθμητική Επίλυση

Εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις, η πολυπλοκότητα των πληθυσμιακών ισοζυγίων καθιστά αδύνατη την αναλυτική τους επίλυση. Συνεπώς, είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν αριθμητικές μέθοδοι για την επίλυση τους. Οι πιο κύριες προσεγγίσεις επίλυσης περιλαμβάνουν τις παρακάτω μεθόδους :

- Η Μέθοδος των Ροπών
- Σχήματα Πεπερασμένων Διαφορών
- Μέθοδοι Σταθμισμένων Υπολοίπων
- Μέθοδοι Διακριτοποίησης

Μια από τις παλαιότερες και ευρέως διαδεδομένες μεθόδους για την επίλυση της ΕΠΙ είναι η μέθοδος των ροπών [33,25,34], σύμφωνα με την οποία η ΕΠΙ μετασχηματίζεται σε ένα σύνολο συνήθων διαφορικών εξισώσεων, οι οποίες περιγράφουν την πλήρη λύση για τις ροπές αλλά όχι για την συνολική κατανομή. Ωστόσο, η χρήση των ροπών περιορίζεται σε εξειδικευμένες περιπτώσεις ανάλογα με την μορφή των εμπλεκόμενων φυσικών μηχανισμών με άμεση συνέπεια να μην είναι δυνατό όλες οι διατυπώσεις της ΕΠΙ να αναχθούν σε εξισώσεις για τις ροπές. Συνεπώς η χρήση των ροπών θα πρέπει να θεωρείται σαν μια ημιαναλυτική μέθοδος με τις αριθμητικές μεθόδους να αποτελούν τη μόνη επιλογή για τον υπολογισμό της συνολικής κατανομής.

Οι πεπερασμένες διαφορές είναι μια πολύ δημοφιλής προσέγγιση για την επίλυση μερικών διαφορικών εξισώσεων. Ανάλυση της αποδοτικότητας και σύγκριση μεταξύ διαφόρων σχημάτων για την ΕΠΙ έχει παρουσιασθεί από τους Wojcik & Jones [35] και Bennett & Rohani [36]. Το κύριο μειονέκτημα των πεπερασμένων διαφορών είναι ότι η διατήρηση του αριθμού (πρώτης τάξης ροπή) και της μάζας (τρίτης τάξης ροπή) των σωματιδίων επιτυγχάνεται με πολύ μεγάλη διακριτοποίηση του χωρίου επίλυσης [37], με δεδομένο ότι ο υπολογισμός των ροπών είναι κρίσιμος, αφού συνδέεται με άμεσα μετρήσιμες ποσότητες. Μια δεύτερη δυσκολία απορρέει από την υπερβολική μορφή της διαφορικής εξίσωσης ΕΠΙ, γεγονός που προκαλεί αριθμητική διάχυση στις προσομοιώσεις. Αυτά τα μειονεκτήματα σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη προσοχή που απαιτείται στην επιλογή του κατάλληλου σχήματος επίλυσης για την επίτευξη της επιθυμητής ακρίβειας, σταθερότητας και σύγκλισης μειώνουν την δυνατότητα χρήσης αυτών των μεθόδων.

Η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων είναι μια γενική τεχνική επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων, σύμφωνα με την οποία σχηματίζεται ένα σύστημα αλγεβρικών ή διαφορικών εξισώσεων με άγνωστους τους συντελεστές που σχηματίζουν την λύση υπό την μορφή ενός αναπτύγματος σε σειρά δεδομένων συναρτήσεων (συναρτήσεις βάσης). Πιθανές επιλογές συναρτήσεων βάρους αποτελούν οι συναρτήσεις Dirac που οδηγούν σε μεθόδους συντοπολογίας [38,39,40,41,42,43], η επιλογή ίδιων συναρτήσεων βάσης και βάρους που οδηγούν σε μεθόδους Galerkin [24,38,39,44,45,46,47].

Τέλος, οι τεχνικές διακριτοποίησης είναι μια εναλλακτική τεχνική, η οποία είναι ελκυστική λόγω της απλότητας κατά την εφαρμογή της [48,49,50,51,52,53,54,55]. Σύμφωνα με τις τεχνικές αυτές, το χωρίο επίλυσης χωρίζεται σε διαστήματα όπου η πυκνότητα των σωματιδίων ολοκληρώνεται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων σε κάθε κλάση. Η διατύπωση αυτή είναι παρόμοια με τις τεχνικές πεπερασμένων όγκων [56] που χρησιμοποιούνται στην ρευστοδυναμική και στην κινητική χημικών αντιδράσεων. Συνεπώς ο αριθμός των σωματιδίων (ροπή πρώτης τάξης) διατηρείται πάντα όταν έχουμε ανάπτυξη των σωματιδίων. Απότομες ασυνέχειες επιλύονται, επιτρέποντας τις κλάσεις να κινούνται με την ταχύτητα ανάπτυξης [55], γεγονός που οδηγεί στην διατήρηση ροπών μεγαλύτερης τάξης. Ωστόσο αν και ο υπολογισμός των ροπών είναι ακριβής, η σύγκλιση της συνολικής κατανομής δεν είναι πάντα ικανοποιητική [55]. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν σχετικά πλήρεις ανασκοπήσεις για την κατηγορία αυτή των μεθόδων [57,58,59,60], καθώς και εργασίες που συγκρίνουν την αποτελεσματικότητα των τεχνικών διακριτοποίησης με αυτή των μεθόδων σταθμισμένων υπολοίπων [39,40,41,47]. Μια σύγκριση μεταξύ μεθόδων πεπερασμένων στοιχείων και τεχνικών διακριτοποίησης αποδεικνύει για τις πρώτες :

- Είναι μια γενική και πολύ ευέλικτη κατηγορία αριθμητικών μεθόδων και σαν τέτοιες όταν εφαρμόζονται στην ΕΠΙ, μπορούν εύκολα να διαχειριστούν όλες τις πιθανές διατυπώσεις φυσικών μηχανισμών.
- Ανακτάται η πλήρη κατανομή με ικανοποιητική σύγκλιση
- Είναι διαθέσιμες τεχνικές αναπροσαρμογής του πλέγματος
- Είναι πιο δύσκολες στην εφαρμογή και πιο απαιτητικές υπολογιστικά
- Δεν διαχειρίζονται ικανοποιητικά ασυνέχειες στη λύση

- Η πρόβλεψη των ροπών υπόκειται σε σφάλματα

Από την άλλη πλευρά οι τεχνικές διακριτοποίησης είναι :

- Μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοστούν κάθε φορά σε ένα συγκεκριμένο πρόβλημα, αλλά στερούνται γενικότητας
- Είναι εύκολες στην εφαρμογή και ικανοποιητικές υπολογιστικά
- Μπορούν και προβλέπουν ικανοποιητικά τις ροπές, αλλά όχι πάντα και την πλήρη κατανομή

Για την επίλυση της ΕΠΙ εφαρμόζουμε μια τεχνική διακριτοποίησης (method of lines), σύμφωνα με την οποία διακριτοποιείται το χωρίο των συντεταγμένων ιδιότητας. Για την συγκεκριμένη ΕΠΙ 2.3, το χωρίο των διαμέτρων των σωματιδίων, πρέπει να διακριτοποιηθεί σε ένα πεπερασμένο αριθμό διαστημάτων. Ως αποτέλεσμα συνεπάγεται ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων, το οποίο περιγράφει την χρονική εξέλιξη της πυκνότητας του αριθμού των σωματιδίων σε κάθε διάστημα δίνοντας μια προσέγγιση της επιθυμητής λύσης της ΕΠΙ. Η λύση του συστήματος των συνήθων διαφορικών εξισώσεων υπολογίζεται με μια συνήθη μέθοδος επίλυσης διαφορικών εξισώσεων (Runge-Kutta, μέθοδοι πρόβλεψης-διόρθωσης Adams-Brasforth, Gear). Επίσης, είναι προφανές ότι αυξάνοντας τον πλήθος των διαστημάτων διακριτοποίησης, επιτυγχάνεται βελτίωση της προσέγγισης της κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Στην παρούσα εργασία, εφαρμόζεται ένα σύνθετο σχήμα, όπου σε κάθε διάστημα υποθέτουμε σταθερή τιμή της συνάρτησης κατανομής μεγέθους εξασφαλίζοντας έτσι διατήρηση της ροπής τρίτης τάξης ή οποία αντανακλά στην μάζα των σωματιδίων. Άλλες μέθοδοι από την βιβλιογραφία [49,50] δεν χρησιμοποιήθηκαν, καθώς είτε εμφανίζουν προβλήματα ταλάντωσης περί τη λύση είτε υπολογίζουν αρνητικές τιμές της συνάρτησης κατανομής [55], οι οποίες δεν έχουν φυσικό νόημα. Εν κατακλείδι, η ημι-διακριτοποίηση της ΕΠΙ, σχήμα 2.5, ως προς την διάμετρο των σωματιδίων, συνίσταται από N διαστήματα πλάτους h , αρχίζοντας από μια μικρή τιμή D_0 μέχρι μια τιμή D_i η οποία είναι μια μεγάλη τιμή όπου ο αριθμός των σωματιδίων είναι ίσος με μηδέν (μπορεί να επιλεγεί κατάλληλα από τις προσομοιώσεις).



Σχήμα 2.5: Διακριτοποίηση Διαμέτρων

Ορίζοντας τον αριθμό των σωματιδίων σε κάθε διάστημα (i-διάστημα) ως N_i :

$$N_i = \int_{d_i}^{d_{i+1}} n(D,t) dD \quad (2.24)$$

και εφαρμόζοντας αυτόν τον ορισμό στην εξίσωση 2.3, έχουμε μετά από ολοκλήρωση,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(D,t)}{\partial t} + \frac{\partial(G(D,t)n(D,t))}{\partial D} &= \delta(D-D^*)S(t) \Rightarrow \\ \int_{d_i}^{d_{i+1}} \frac{\partial n(D,t)}{\partial t} dD + \int_{d_i}^{d_{i+1}} \frac{\partial(n(D,t)G(D,t))}{\partial D} dD &= \int_{d_i}^{d_{i+1}} \delta(D-D^*)S(t) dD \Rightarrow \\ \frac{\partial N_i}{\partial t} &= -n(D,t)G(D,t)|_{d_{i+1}} + n(D,t)G(D,t)|_{d_i} + \delta_{ij}S(t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

τον μετασχηματισμό της αρχικής μερικής διαφορικής εξίσωσης σε ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων ως προς το χρόνο. Το δέλτα του Kronecker στην εξίσωση 2.25 ορίζει ότι η πυρήνωση λαμβάνει χώρα στο διάστημα j που είναι εκείνο όπου ανήκει το κρίσιμο μέγεθος πυρήνωσης D^* .

Για τον υπολογισμό του δεξιού μέρους της εξίσωσης 2.25, απαιτούνται οι τιμές του (nG) στα άκρα κάθε διαστήματος και μπορούν να ληφθούν από την παραδοχή σταθερής κατανομής μεγέθους σε κάθε διάστημα. Ανάλογα με το πρόσημο του ρυθμού ανάπτυξης μεγέθους (θετικός/αρνητικός \rightarrow αύξηση/διαλυτοποίηση), το γινόμενο (nG) παίρνει τις ακόλουθες τιμές,

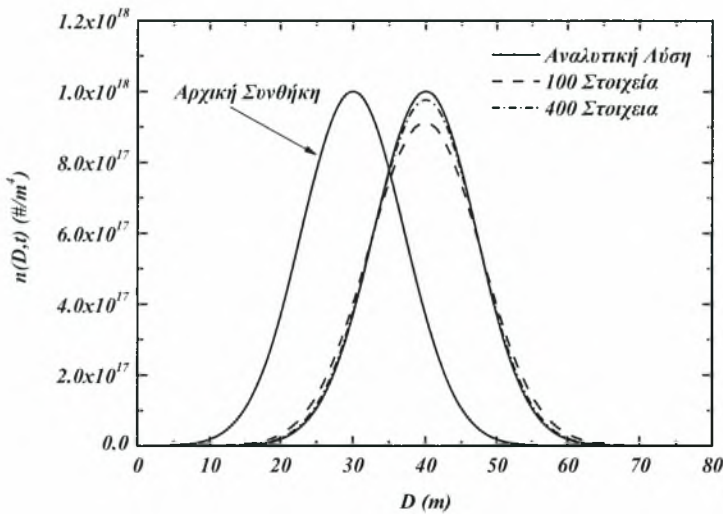
$$n(D,t)G(D,t)|_{d_i} = \frac{N_{i-1}}{h} G(D_i,t) \quad \text{όταν } G(D_i,t) > 0 \quad (2.26)$$

$$n(D,t)G(D,t)|_{d_i} = \frac{N_i}{h} G(D_i,t) \quad \text{όταν } G(D_i,t) < 0 \quad (2.27)$$

Η ακρίβεια, η σταθερότητα και η ικανότητα σύγκλισης της μεθόδου ελέγχονται

συγκρίνοντας τις προβλέψεις του μοντέλου με αναλυτικές λύσεις [50,55] της ΕΠΙ. Πρώτα, θεωρούμε την περίπτωση όπου έχουμε μόνο ανάπτυξη μεγέθους μιας αρχικής κατανομής. Θεωρώντας μια αρχική κανονική κατανομή που δίνεται από την σχέση,

$$n(D,0) = N_0 \exp[-a(D-D_0)^2] \quad (2.28)$$



Σχήμα 2.6 : Σύγκριση αριθμητικής-αναλυτικής λύσης για την ΕΠΙ για $t=10000$ με ανάπτυξη μεγέθους με $G=0.001$ μιας αρχικής κατανομής με $N_0 = 10^{18}$, $a = 0.01$, $D_0 = 30$.

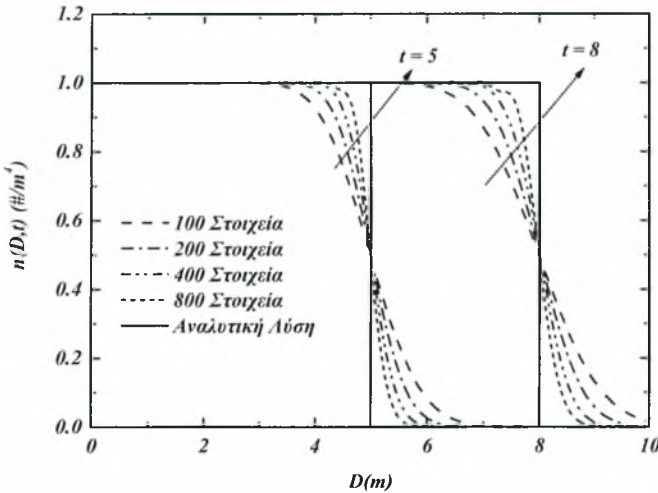
και αναπτύσσεται με ένα σταθερό ρυθμό αύξησης μεγέθους G , η λύση σε κάποια χρονική στιγμή t είναι,

$$n(D,t) = n(D + Gt, 0) \quad (2.29)$$

Μια δεύτερη περίπτωση είναι αυτή όπου έχουμε σταθερό ρυθμό πυρήνωσης S και ανάπτυξης G με μηδενική αρχική κατανομή. Η λύση τότε της ΕΠΙ σε κάποια χρονική στιγμή t είναι η εξής,

$$n(D,t) = \frac{S}{G} H\left(t - \frac{D}{G}\right) \quad (2.30)$$

όπου H η συνάρτηση Heavyside. Η σύγκριση μεταξύ αριθμητικών-αναλυτικών λύσεων δίνεται στα σχήματα 2.6 και 2.7 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.7 : Σύγκριση αριθμητικής-αναλυτικής λύσης για την ΕΠΙ για $t=5,8$ με πυρήνωση και ανάπτυξη μεγέθους για $G=1, J=1$ και αρχική κατανομή $n(D,0) = 0.0$.

Όπως φαίνεται και στα σχήματα 2.6 και 2.7 η αριθμητική μέθοδος παρουσιάζει αξιοσημείωτη σταθερότητα (δεν παράγει αρνητικές τιμές που δεν έχουν φυσικό νόημα) και μονοτονική σύγκλιση (αυξανομένης της διακριτοποίησης, βελτιώνεται η λύση). Ωστόσο, η ικανότητα σύγκλισης της μεθόδου είναι μειωμένη και για να επιτευχθεί ικανοποιητική ακρίβεια πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός στοιχείων (περίπου 1000 στοιχεία) και συνεπώς μέθοδοι σταθμισμένων υπολοίπων θα μπορούσαν να δώσουν καλύτερη ακρίβεια με λιγότερα στοιχεία και ταχύτερη σύγκλιση. Όμως, επειδή η διερεύνηση μεθόδων επίλυσης της ΕΠΙ δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας, η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμήθηκε λόγω της απλότητας της.

2.4 Αποτελέσματα

Χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε προηγουμένως, θα γίνει προσομοίωση της θερμικής κατεργασίας γήρανσης του κράματος αλουμινίου 6061 με χημική σύσταση που δίνεται στον πίνακα 2.2. Οι παραδοχές που έγιναν για την πρόβλεψη της μικροδομής είναι συνοπτικά οι εξής :

- όλα τα σωματίδια θεωρούνται σφαιρικά (ή ισοδύναμα το μοντέλο υπολογίζει την ακτίνα ενός σωματιδίου με ίδιο όγκο με ένα μη σφαιρικό σωματίδιο)
- τα σωματίδια έχουν στοιχειομετρική χημική σύσταση
- θεωρείται άπειρη αραίωση της σύστασης του κράματος (τα διαχυτικά πεδία των σωματιδίων δεν αλληλοεπικαλύπτονται)
- διαχυτικός μετασχηματισμός φάσεων
- η διάχυση ελέγχεται κυρίως από την διάχυση του μαγνησίου
- πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μαγνησίου και των άλλων ατόμων αγνοούνται (cross-diffusion coefficients)
- σταθεροί συντελεστές διάχυσης (αγνοείται η εξάρτηση από την συγκέντρωση).

Πίνακας 2.2 : Χημική Σύσταση του Κράματος Αλουμινίου 6061 (%wt).

Στοιχείο	Ποσοστό (%wt)
Mg	0.8-1.2
Si	0.4-0.8
Cu	0.15-0.4
Fe	0-0.7
Mn	0-0.15

Σε κράματα Al-Mg-Si η στερεά διαλυτότητα Mg ελέγχεται από την αμφίδρομη αντίδραση καθίζησης/διαλυτοποίησης, $2\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$. Μαθηματικά τα όρια διαλυτότητας για ένα τριμερές κράμα μπορούν να εκφραστούν μέσω του γνωστού γινομένου διαλυτότητας [61,62]. Η επίδραση του Fe και του Mn στην στερεά διαλυτότητα, λόγω του σχηματισμού διαμεταλλικών φάσεων λαμβάνεται υπόψη θεωρώντας μια ενεργή συγκέντρωση πυριτίου [8]:

Πίνακας 2.3 : Τιμές Παραμέτρων για το μοντέλο μικροδομής

Παράμετρος	Τιμή	Σχόλια
C_p (% wt)	63.4	υπολογίστηκε με το Thermocalc [63]
ΔH_0 (J/mol)	95900	Από αναφ. [61]
ΔS_0 (J/Kmol)	112	Από αναφ. [61]
A (m)	4.04×10^{-10}	σταθερά πλέγματος
Z	0.05	Από αναφ. [27]
K	1.38×10^{-23}	σταθερά Boltzman
R (J/mol K)	8.314	παγκόσμια σταθερά των αερίων
V_m (m ³ /mol)	3.84×10^{-5}	Από αναφ. [61]
γ (J/m ²)	0.5	Από αναφ. [61]
A_0 (J/mol K)	3.0×10^{19}	προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα
ΔG_0 (m ³ /mol)	4.04×10^{-19}	

$$C_{Si}^{eff} = C_{Si}^0 - 0.33 \cdot (C_{Fe}^0 + C_{Mn}^0) \tag{2.31}$$

όπου $C_{Si}^0, C_{Fe}^0, C_{Mn}^0$ είναι οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στο κράμα.

Ο συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκε από το λογισμικό DICTRA [63,64] σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης μαγνησίου και στις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε μια μέση τιμή [65] σύμφωνα με το παρακάτω :

$$\bar{D}_e = \frac{\int_{C_i}^{C_0} D_c dC}{C_0 - C_i} \tag{2.32}$$

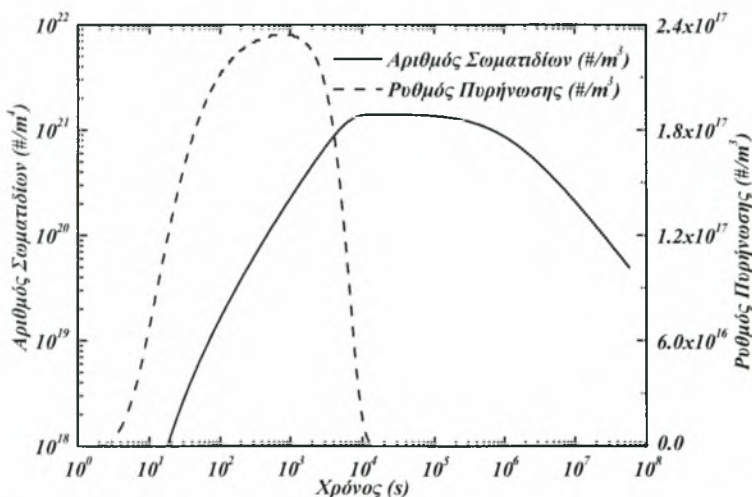
Οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων του μοντέλου συνοψίζονται στον πίνακα 2.3.

2.4.1 Προσομοίωση της Κινητικής του Μετασχηματισμού

Το μαθηματικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της

κινητικής του μετασχηματισμού κατά την γήρανση κραμάτων αλουμινίου. Στα σχήματα 2.8, 2.9, 2.10 φαίνεται η χρονική εξέλιξη των μεγεθών που χαρακτηρίζουν την κινητική του μετασχηματισμού. Συγκεκριμένα παρατίθεται η χρονική εξέλιξη του αριθμού των σωματιδίων, του ρυθμού πυρήνωσης, της μέσης διαμέτρου, της κρίσιμης διαμέτρου για πυρήνωση, του κατ' όγκο κλάσματος των σωματιδίων και της μέσης συγκέντρωσης Mg στη μήτρα. Οι προσομοιώσεις αναφέρονται στο κράμα 6061 για θερμοκρασία 200°C. Συνοπτικά, μπορούμε να χωρίσουμε το μετασχηματισμό σε διάφορα στάδια ανάλογα με τους φυσικούς μετασχηματισμούς που κυριαρχούν κάθε φορά.

Στάδιο A : Χρόνος Επώασης (1-20s) Στον αρχικό χρόνο επώασης, ο ρυθμός πυρήνωσης είναι μικρός, αυξανόμενος στη συνέχεια προς τη τιμή σταθερής κατάστασης. Αντίστοιχα, ο αριθμός των σωματιδίων έχει πολύ χαμηλή τιμή, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη χρονική υστέρηση σε σχέση με το ρυθμό πυρήνωσης.



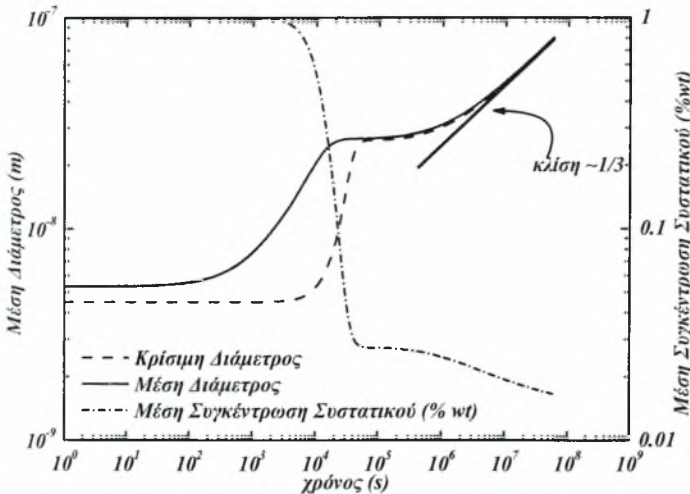
Σχήμα 2.8 : Χρονική εξέλιξη του ρυθμού πυρήνωσης και του αριθμού των σωματιδίων για γήρανση στους 200°C

Στάδιο B : Πυρήνωση (10-1000s) Μετά το στάδιο επώασης, ο αριθμός των σωματιδίων αυξάνεται απότομα προσεγγίζοντας μια σταθερή τιμή. Στην περιοχή αυτή η μέση διάμετρος των σωματιδίων έχει μια σταθερή τιμή, περίπου ίση με την κρίσιμη

διάμετρο πυρήνωσης, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο ρυθμός ανάπτυξης μεγέθους είναι πολύ μικρός. Αντίστοιχα, το κατ' όγκο κλάσμα είναι σχεδόν μηδέν και η μέση συγκέντρωση στη μήτρα είναι ίση με την ονομαστική σύσταση.

Στάδιο Γ : Πυρήνωση – Ανάπτυξη (10^3 - 10^4 s) Στο στάδιο αυτό, ο ρυθμός ανάπτυξης μεγέθους αυξάνεται (αύξηση μέσου μεγέθους των σωματιδίων), οδηγώντας σε μείωση του ρυθμού πυρήνωσης λόγω εξάντλησης των κραματικών στοιχείων στη μήτρα (μείωση υπερκορεσμού). Στο πέρας αυτού του σταδίου, το κατ' όγκο κλάσμα έχει το 50% της τελικής του τιμής και ο αριθμός των σωματιδίων έχει προσεγγίσει μια σταθερή τιμή, με τον ρυθμό πυρήνωσης να έχει μηδενιστεί.

Στάδιο Δ : Ανάπτυξη (10^4 - 10^5 s) Στο στάδιο αυτό έχουμε μόνο αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Ο αριθμός των σωματιδίων παραμένει σταθερός, αφού δεν δημιουργούνται (λόγω πυρήνωσης) ούτε εξαφανίζονται (λόγω διεύρυνσης) σωματίδια. Αντίστοιχα, ο υπερκορεσμός σχεδόν μηδενίζεται, το κατ' όγκο κλάσμα προσεγγίζει την τιμή ισορροπίας και το κρίσιμο μέγεθος πυρήνωσης γίνεται ίσο με το μέσο μέγεθος.



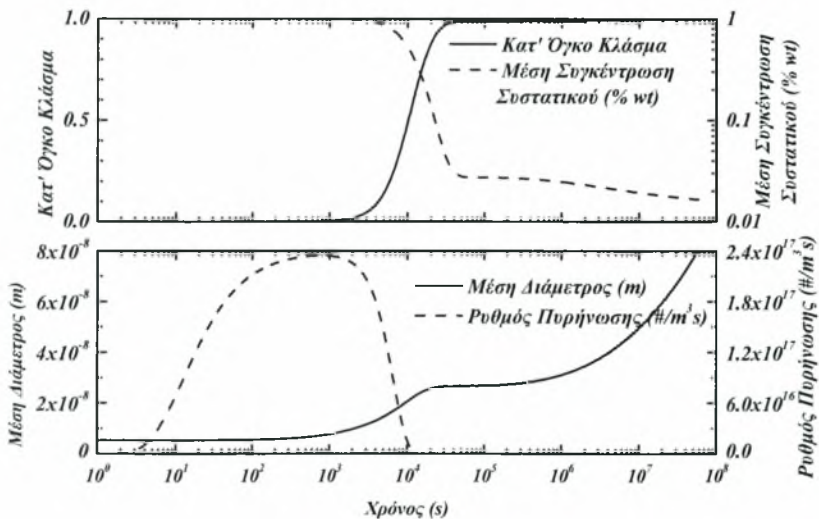
Σχήμα 2.9 : Χρονική εξέλιξη της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων, της κρίσιμης ακτίνας πυρήνωσης και της μέσης συγκέντρωσης Mg στην μήτρα για γήρανση στους 200°C.

Στάδιο Ε : Ανάπτυξη – Διεύρυνση (10^5 - 10^6 s) Προοδευτικά ο ρυθμός αύξησης μεγέθους μηδενίζεται, με αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού διεύρυνσης που έχει ως

επακόλουθο την μείωση του αριθμού των σωματιδίων.

Στάδιο ΣΤ : Διεύρυνση ($>10^6$ s) Τέλος, το σύστημα βρίσκεται στην περιοχή όπου κυριαρχεί ο μηχανισμός της διεύρυνσης. Υπό σταθερό κατ' όγκο κλάσμα, το μέσο μέγεθος αυξάνεται προσεγγίζοντας ασυμπτωτικά την χαρακτηριστική συμπεριφορά LSW, με αντίστοιχη μείωση του αριθμού των σωματιδίων.

Όστόσο, ανάλογα με τις τιμές του υπερκορεσμού, της διεπιφανειακής ενέργειας και του συντελεστή διάχυσης, το εύρος αυτών των περιοχών μπορεί να μεταβάλλεται ή να έχουμε αλληλοεπικάλυψη και ταυτόχρονη διεξαγωγή των μηχανισμών πυρήνωσης, ανάπτυξης και διεύρυνσης. Σύμφωνα με τον Robson [10,11] ο οποίος έκανε μια παραμετρική ανάλυση της απόκρισης του μοντέλου KWN για διάφορες τιμές των παραπάνω μεταβλητών, έχουμε τα εξής συμπεράσματα:



Σχήμα 2.10 : Χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος, της μέσης διαμέτρου, του ρυθμού πυρήνωσης των σωματιδίων και της μέσης συγκέντρωσης Mg για γήρανση στους 200°C.

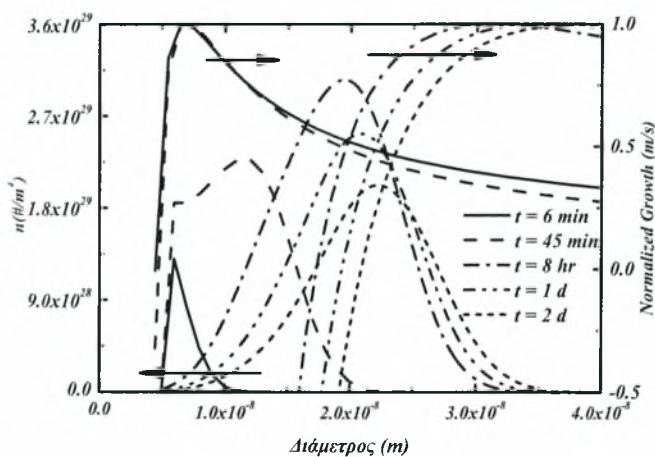
- Το εύρος της αλληλοεπικάλυψης εξαρτάται ισχυρά από την διεπιφανειακή ενέργεια. Όταν η διεπιφανειακή ενέργεια είναι μεγαλύτερη από μια χαρακτηριστική τιμή, η πυρήνωση ολοκληρώνεται προτού αρχίσει η διεύρυνση.

- Επίσης, το εύρος της αλληλοεπικάλυψης εξαρτάται και από τον υπερκορεσμό. Για χαμηλές τιμές δεν υπάρχει καθόλου αλληλοεπικάλυψη.
- Ο συντελεστής διάχυσης δεν επηρεάζει το εύρος της αλληλοεπικάλυψης καθώς επιδρά και στην πυρήνωση και στην ανάπτυξη. Συνεπώς μια αύξηση στην διαχυτότητα απλά επιταχύνει τον μετασχηματισμό.

Τέλος, σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ένας συνδυασμός των προαναφερθέντων μεταβλητών όπου παρατηρείται η αλληλοεπικάλυψη των φυσικών μηχανισμών.

2.4.2 Χρονική Εξέλιξη της ΚΜΣ

Το μοντέλο επιτρέπει την πλήρη μελέτη της χρονικής εξέλιξης της κατανομής μεγέθους σωματιδίων κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού. Στο διάγραμμα 2.11 δίδεται γραφικά η ΚΜΣ σε διάφορους χρόνους και μπορούμε να διακρίνουμε τα διάφορα στάδια που αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Επίσης, στο διάγραμμα παρατίθεται και ο ρυθμός ανάπτυξης σε σχέση με το μέγεθος, όπου διακρίνονται οι περιοχές που έχουν θετικό ή αρνητικό ρυθμό ανάπτυξης.



Σχήμα 2.11 : Χρονική εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων για γήρανση στους 200°C, στο γράφημα σχεδιάζεται και η κανονικοποιημένη ταχύτητα αύξησης μεγέθους σαν συνάρτηση της διαμέτρου των σωματιδίων.

Σε πολύ μικρούς χρόνους, η ΚΜΣ χαρακτηρίζεται από μια απότομη κορυφή που αντιστοιχεί σε μέγεθος λίγο μεγαλύτερο από την κρίσιμη ακτίνα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία είναι εκείνα που πυρηνώθηκαν πρώτα, έχουν μικρή συγκέντρωση καθώς την στιγμή που σχηματίστηκαν, ο ρυθμός πυρήνωσης ήταν πολύ μικρός, στο στάδιο της επώασης. Σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του κρίσιμου δεν υπάρχουν καθώς η διεύρυνση δεν υφίσταται στην αρχή.

Η πλέον ενδιαφέρουσα συμπεριφορά της ΚΜΣ παρατηρείται σε ενδιάμεσους χρόνους, όπου ο ρυθμός πυρήνωσης είναι λίγο μετά τη μέγιστη τιμή του, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα σημαντική αύξηση μεγέθους. Σε αυτούς τους χρόνους, παρουσιάζεται μια διπλή κορυφή στην ΚΜΣ γεγονός που έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές [7,10,11] και έχει μετρηθεί πειραματικά [66]. Σε αυτό το διάστημα, οι ρυθμός πυρήνωσης και ανάπτυξης είναι υψηλοί με την μέση ακτίνα να αυξάνεται απότομα. Από το διάγραμμα 2.11 είναι προφανές ότι η ΚΜΣ συμπίπτει με το μέγιστο του ρυθμού ανάπτυξης.

Η εξήγηση της διπλής κορυφής της ΚΜΣ, βασίζεται στην επίδραση του φαινομένου Gibbs-Thomson και στην ύπαρξη υψηλών ρυθμών πυρήνωσης. Στα πρώτα στάδια του μετασχηματισμού, οι νέοι πυρήνες έχουν μέγεθος λίγο μεγαλύτερο του κρίσιμου και αναπτύσσονται πολύ αργά, λόγω της επίδρασης Gibbs-Thomson. Συνεπώς, η συνισταμένη δράση υψηλών ρυθμών πυρήνωσης, μικρής ανάπτυξης μεγέθους και σταθερού υπερκορεσμού (σταθερός υπερκορεσμός έχει ως αποτέλεσμα το κρίσιμο μέγεθος να παραμένει περίπου σταθερό), οδηγεί στην δημιουργία μια απότομης κορυφής περίξ του κρίσιμου μεγέθους. Καθώς τα σωματίδια αναπτύσσονται σε μεγέθη μεγαλύτερα του κρίσιμου, η καμπυλότητα τους μειώνεται, έχοντας ως επακόλουθο την αύξηση της ταχύτητας ανάπτυξης οδηγώντας σε μια επέκταση της ΚΜΣ. Σε μεγαλύτερα μεγέθη, η ταχύτητα των σωματιδίων αρχίζει να μειώνεται λόγω μείωσης της κλίσης συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια σωματιδίου/μήτρας (η συμπεριφορά αυτή είναι που οδηγεί στην γνωστή παραβολική μορφή της αύξησης μεγέθους). Η ταυτόχρονη επιτάχυνση του ρυθμού ανάπτυξης σε μικρά μεγέθη και η αντίστοιχη επιβράδυνση σε μεγαλύτερα είναι αυτή που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία της δεύτερης κορυφής της ΚΜΣ, λόγω συσσώρευσης σωματιδίων σε μια περιοχή μεγεθών. Η πρώτη κορυφή στην ΚΜΣ διατηρείται όσο ο ρυθμός πυρήνωσης είναι αρκετά υψηλός τροφοδοτώντας έτσι την ΚΜΣ με νέα σωματίδια σταθερού μεγέθους. Καθώς, ο μετασχηματισμός προχωρά, η μέση συγκέντρωση

συστατικού μειώνεται, οδηγώντας σε μια ταυτόχρονη αύξηση του κρίσιμου μεγέθους και μείωση του ρυθμού πυρήνωσης. Επακόλουθο, των παραπάνω είναι η βαθμιαία εξαφάνιση της πρώτης κορυφής στην ΚΜΣ. Η δεύτερη κορυφή συνεχίζει να αναπτύσσεται σε μεγαλύτερα μεγέθη, με το κρίσιμο μέγεθος να τείνει προς το μέγεθος όπου παρουσιάζεται η δεύτερη κορυφή. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η ΚΜΣ τείνει ασυμπτωτικά προς την κατανομή LSW.

2.4.3 Σύγκριση με την θεωρία LSW

Η χρονική εξέλιξη της ΚΜΣ στα τελευταία στάδια του μετασχηματισμού περιγράφεται από την κλασική θεωρία LSW [2,3] για την διεύρυνση σωματιδίων ή κάποια από τις μεταγενέστερες τροποποιήσεις της [67,68]. Η θεωρία LSW προβλέπει γραμμική σχέση μεταξύ της τρίτης δύναμης της μέσης ακτίνας και του χρόνου.

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = K_{LSW} (t - t_0), \quad \bar{R} = R^* \quad (2.33)$$

όπου t_0 και \bar{R}_0 ο χρόνος και η μέση ακτίνα κατά την έναρξη του σταδίου της διεύρυνσης.

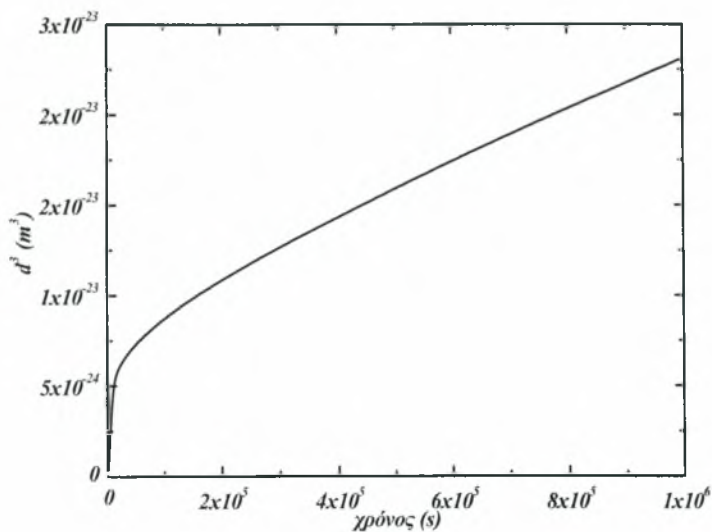
Η παράμετρος K_{LSW} που εκφράζει την κλίση της εξίσωσης (2.33) δίδεται από την παρακάτω σχέση,

$$K_{LSW} = \frac{8DC_{eq}\gamma V_m}{9RT(C_p - C_{eq})} \quad (2.34)$$

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε σε αυτό το κεφάλαιο προβλέπει την χρονική εξέλιξη του μέσου μεγέθους το οποίο όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.9 συγκλίνει σε μεγάλους χρόνους στην γραμμική συμπεριφορά της τρίτης δύναμης με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 2.12 δίνεται η χρονική εξέλιξη του κύβου της μέσης διαμέτρου, όπου φαίνεται η χαρακτηριστική γραμμική εξάρτηση σε μεγάλους χρόνους. Υπολογίζοντας την κλίση της ευθείας, μπορούμε πλέον να την συγκρίνουμε με την αντίστοιχη προβλεπόμενη από την θεωρία LSW. Η κλίση της καμπύλης για χρόνο ίσο με 24hr και

48hr είναι 2.98×10^{-29} και 2.76×10^{-29} αντίστοιχα. Η αντίστοιχη κλίση κατά LSW είναι 1.78×10^{-29} .

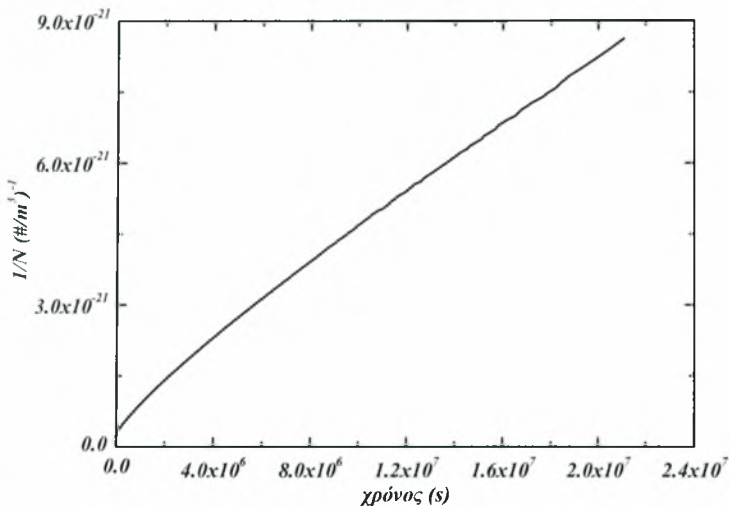


Σχήμα 2.12: Εξέλιξη της τρίτης δύναμης του μέσου μεγέθους των σωματιδίων με το χρόνο.

Στο διάγραμμα 2.13 δίνεται η χρονική εξέλιξη του αντίστροφου του αριθμού των σωματιδίων, όπου πάλι φαίνεται ότι σε μεγάλους χρόνους υπάρχει σύγκλιση με την θεωρία LSW που προβλέπει γραμμική σχέση, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση :

$$N(\tau) = \psi \left(\bar{r}_0^3 + \frac{4}{9} \tau \right)^{-1}, \quad \psi = \frac{1}{a \int_0^{r_{\max}} \rho^3 g(\rho) d\rho} \quad (2.35)$$

Η θεωρία LSW επιτυγχάνει τη λύση της εξίσωσης που περιγράφει την ΚΜΣ αδιαστατοποιώντας την ακτίνα και το χρόνο και επιβάλλοντας στη συνέχεια μια λύση χωριζόμενων μεταβλητών, όπως φαίνεται παρακάτω :



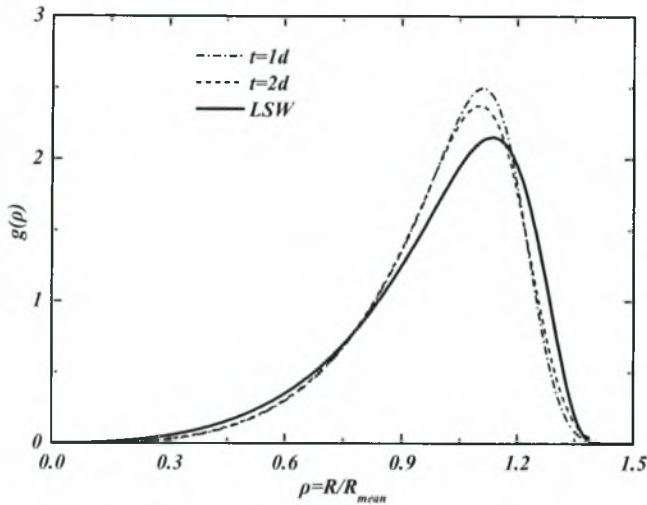
Σχήμα 2.13: Χρονική εξέλιξη του αντίστροφου αριθμού των σωματιδίων για γήρανση στους 200°C.

$$\rho = \frac{R}{R}, \quad \tau = \frac{t}{t_c}, \quad t_c = \frac{2DC_{eq}\gamma V_m}{RT(C_p - C_{eq})} \tag{2.36}$$

$$f(\rho, \tau) = g(\rho)h(\tau), \quad \frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \nu \frac{\rho - 1}{\rho^2} - \rho, \quad \nu = \frac{27}{4} \tag{2.37}$$

Εφαρμόζοντας τον περιορισμό του σταθερού κατ'όγκο κλάσματος λαμβάνουμε τελικά για τη λύση χωριζόμενων μεταβλητών τις παρακάτω σχέσεις :

$$g(\rho) = \begin{cases} \frac{4}{9} \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{3}{3-2\rho} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{2\rho}{3-2\rho} \right) & 0 \leq \rho \leq \frac{3}{2} \\ 0 & \rho > \frac{3}{2} \end{cases} \tag{2.38}$$



Σχήμα 2.14: Χρονική εξέλιξη της κανονικοποιημένης ΚΜΣ

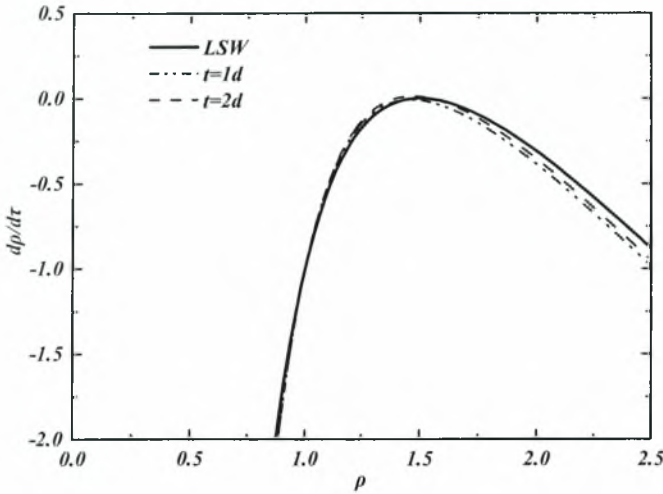
$$h(\tau) = \frac{c}{R^4}, \quad c = \frac{3V}{4\pi} \frac{1}{\int_0^{\rho_{max}} \rho^3 g(\rho) d\rho} \quad (2.39)$$

Από τις σχέσεις (2.38, 2.39) είναι προφανές ότι η ασυμπτωτική λύση LSW προβλέπει ότι η ΚΜΣ είναι ανεξάρτητη από τις ιδιότητες του υλικού, παρουσιάζοντας μια αυτο-όμοια συμπεριφορά όταν το μέγεθος των σωματιδίων κανονικοποιείται ως προς το μέσο μέγεθος. Μαθηματικά, αυτή η συμπεριφορά εκφράζεται ως εξής :

$$f(R, t) \propto \frac{g\left(\frac{R}{R}\right)}{R^4} \quad (2.40)$$

Στο διάγραμμα 2.14 δίνεται η χρονική εξέλιξη της ΚΜΣ κανονικοποιημένη σύμφωνα με τη σχέση 2.40 και στο διάγραμμα 2.15 ο αδιαστατοποιημένος ρυθμός

ανάπτυξης, όπου φαίνεται ότι το μοντέλο ασυμπτωτικά σε μεγάλους χρόνους συγκλίνει στη θεωρία LSW.



Σχήμα 2.15: Χρονική εξέλιξη του αδιάστατου ρυθμού ανάπτυξης.

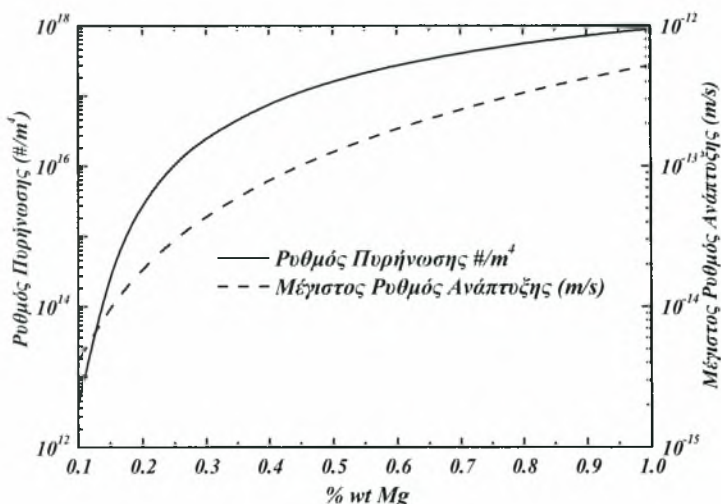
2.4.4 Ανάλυση της Επίδρασης του Υπερκορεσμού στην Κινητική του Μετασχηματισμού

Ο υπερκορεσμός επιδρά στην κινούσα δύναμη για καθίζηση και στο διαχυτικό πεδίο γύρω από τα σωματίδια, επιδρώντας έτσι στους ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης. Στο σχήμα 2.16 δίνεται η μεταβολή των ρυθμών των δύο φυσικών μηχανισμών σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του στερεού διαλύματος.

Όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός, μειώνεται ο χρόνος επώασης και αυξάνεται ο ρυθμός πυρήνωσης, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και ο ρυθμός ανάπτυξης οδηγώντας έτσι σε επιτάχυνση της κινητικής του μετασχηματισμού²¹. Η ταυτόχρονη αύξηση των δύο

²¹ στο σχήμα 2.17(c) παρατηρούμε ότι το συνολικό κατά όγκο κλάσμα πλησιάζει ταχύτερα στην τιμή ισορροπίας

μηχανισμών οδηγεί σε μια ταχύτερη μετάβαση του συστήματος στο στάδιο της διεύρυνσης²², καθώς επίσης και σε επικάλυψη των μηχανισμών πυρήνωσης διεύρυνσης²³ [11]. Στο σχήμα 2.17(b) παρατηρούμε το μέσο μέγεθος των σωματιδίων να αυξάνεται ταχύτερα για μεγαλύτερες τιμές του υπερκορεσμού. Στη συνέχεια ο ρυθμός αύξησης μειώνεται λόγω της ταχύτερης εξάντλησης συστατικού στη μήτρα με το σύστημα να εισέρχεται σταδιακά στην περιοχή της διεύρυνσης, ενώ αντίστοιχα για μικρότερες τιμές του υπερκορεσμού το μέσο μέγεθος συνεχίζει να αυξάνεται. Τα παραπάνω επαληθεύονται και από τη σύγκριση των κατανομών μεγέθους σωματιδίων (σχήμα 2.17(d)), όπου παρατηρούμε ότι για υψηλές τιμές υπερκορεσμού το σύστημα είναι ήδη στην περιοχή της διεύρυνσης, ενώ στην αντίθετη περίπτωση λαμβάνει χώρα ακόμα πυρήνωση νέων σωματιδίων²⁴.

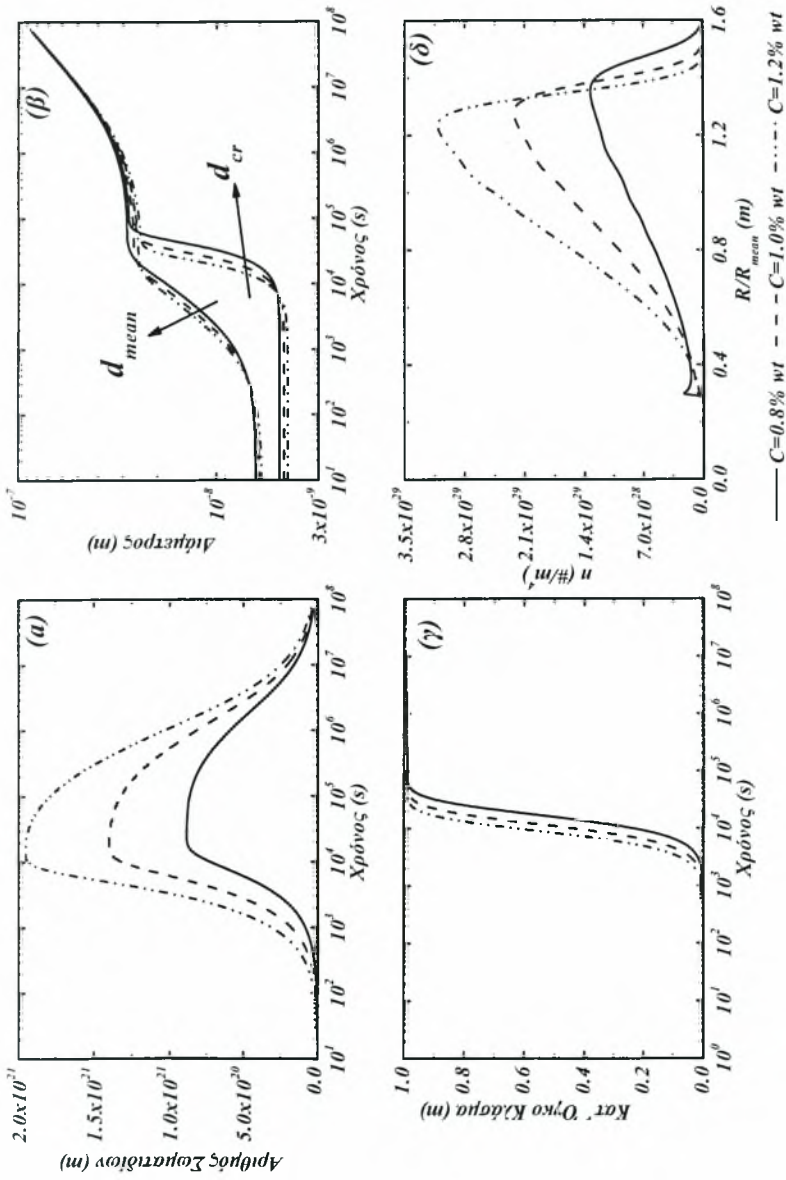


Σχήμα 2.16 : Επίδραση του υπερκορεσμού στον ρυθμό πυρήνωσης (τιμή σταθερής κατάστασης) και στο μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης, γήρανση στους 200°C

²² στο σχήμα 2.17(a) παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του υπερκορεσμού το πλάτος της περιοχής σταθερού αριθμού σωματιδίων μειώνεται

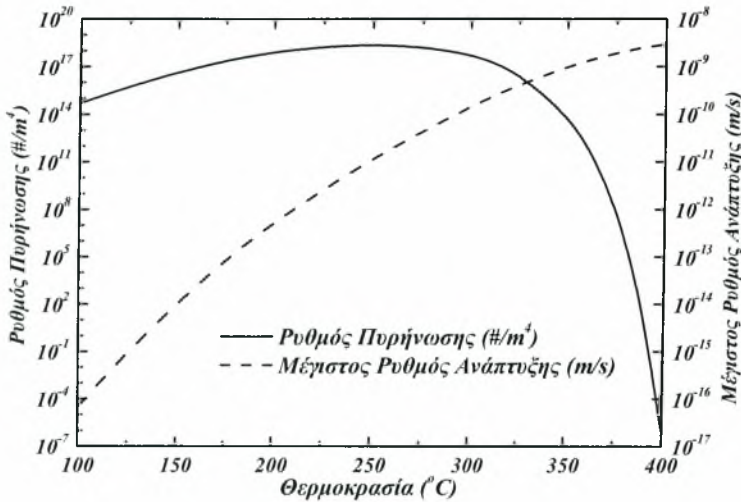
²³ η μείωση του πλάτους της περιοχής σταθερού αριθμού σωματιδίων στο σχήμα 2.17(a) υποδηλώνει αυτή τη συμπεριφορά σύμφωνα με την δηλούμενη αναφορά

²⁴ επιπλέον το εύρος των κατανομών για τις υψηλές τιμές υπερκορεσμού παρατηρούμε ότι προσεγγίζουν περισσότερο την τιμή 1.5 που είναι χαρακτηριστικό της θεωρίας LSW



Σχήμα 2.17 : Επίδραση του υπερκορεσμού στην κινητική του μετασχηματισμού, γήρανση στους 200°C για συγκεντρώσεις $0.8-1.0-1.2\% \text{ wt}$ Mg. (α) χρονική εξέλιξη του αριθμού των σωματιδίων, (β) χρονική εξέλιξη της μέσης και κρίσιμης για πρήνωσης διαμέτρου των σωματιδίων, (γ) χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος των σωματιδίων, (δ) Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μετά από 4 hr.

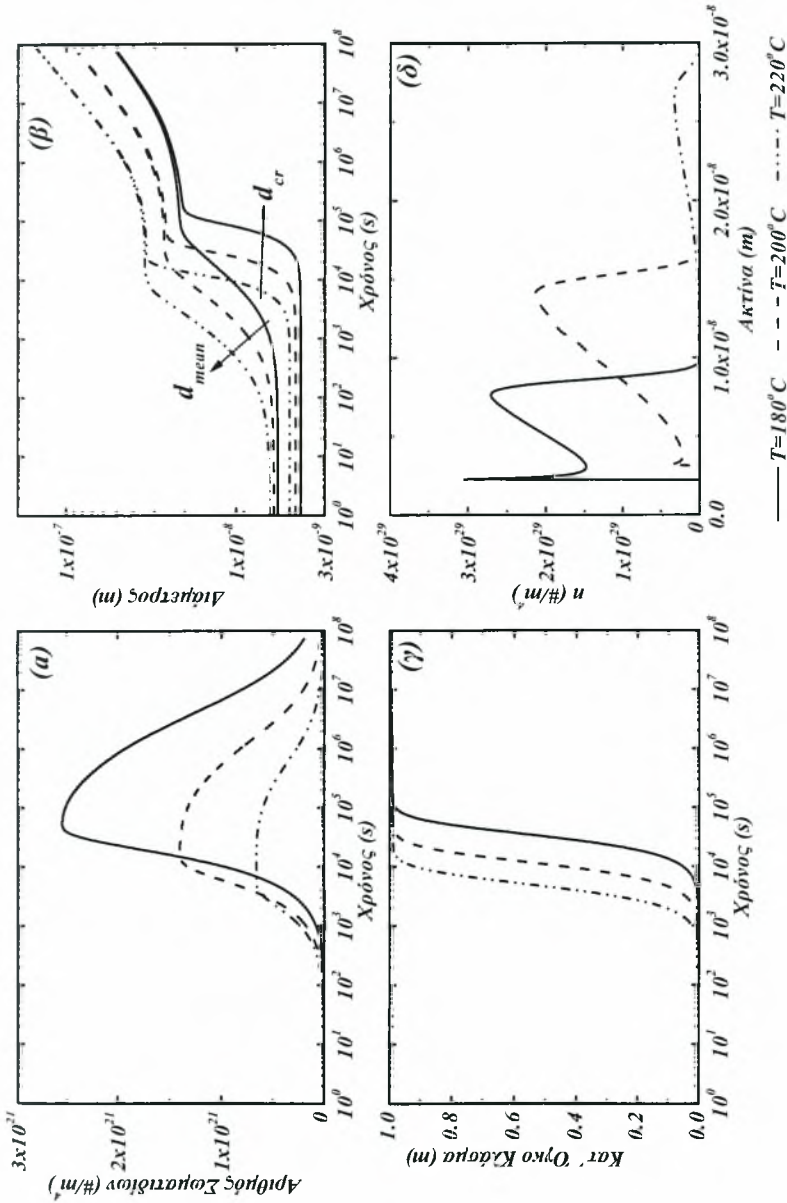
2.4.5 Ανάλυση της Επίδρασης της Θερμοκρασίας στην Κινητική του Μετασχηματισμού



Σχήμα 2.18 : Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό πυρήνωσης (τιμή σταθερής κατάστασης) και στο μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης, γήρανση για, 1,0%wt Mg

Η θερμοκρασία επηρεάζει τον συντελεστή διάχυσης και την κινούσα δύναμη για καθίζηση, επιδρώντας έτσι στους ρυθμούς ανάπτυξης και πυρήνωσης. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης. Ο ρυθμός πυρήνωσης αυξάνει με την θερμοκρασία, μέχρι κάποιο μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει την τιμή μέγιστης στερεάς διαλυτότητας λόγω της επακόλουθης μείωσης του υπερκορεσμού. Τα παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 2.18 όπου δίνονται οι ρυθμοί πυρήνωσης και ανάπτυξης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έτσι ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η κινητική του μετασχηματισμού επιταχύνεται (σχήμα 2.19 (c)) σε μεγαλύτερες επιβραδύνεται οδηγώντας σε μια συμπεριφορά ανάλογη των διαγραμμάτων TTT.

Τέλος, όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 2.19 αύξηση της θερμοκρασία οδηγεί σε επιτάχυνση του μετασχηματισμού και ταχύτερη μετάβαση στο στάδιο της διεύρυνσης κατά αντιστοιχία με την επίδραση που έχει η αύξηση του υπερκορεσμού.



Σχήμα 2.19 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική του μετασχηματισμού, γήρανση στους 180-220°C, 1.0%wt Mg. (α) χρονική εξέλιξη του αριθμού των σωματιδίων, (β) χρονική εξέλιξη της μέσης και κρίσιμης για πυρήνωσης διαμέτρου των σωματιδίων, (γ) χρονική εξέλιξη του κατ' όγκο κλάσματος των σωματιδίων, (δ) Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μετά από γήρανση για 4 hr.

2.5 Επίλογος

Γενικά, το παρόν μοντέλο αποτελεί μια πιο αυστηρή διατύπωση και μια τροποποίηση των εργασιών των Langer & Schwartz [4], Kampmann & Wagner [5,6] και Myhr & Grong [7]. Μερικά σημαντικά σημεία της παρούσας εργασίας είναι τα παρακάτω :

- I. Ο υπολογισμός της ΚΜΣ επιτυγχάνεται μέσω της επίλυσης της ΕΠΙ. Στην παρούσα εργασία, η άγνωστη συνάρτηση είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του αριθμού των σωματιδίων, η οποία είναι μια συνεχής συνάρτηση στον χώρο των εσωτερικών συντεταγμένων σε αντίθεση με τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου. Ο αριθμός των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου N είναι μια διακριτή μεταβλητή και η παραγωγός της δεν μπορεί να οριστεί.
- II. Για την επίλυση της ΕΠΙ, μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες τεχνικές, όπως πεπερασμένες διαφορές και σταθμισμένων υπολοίπων (πεπερασμένα στοιχεία, συντοπολογία). Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε μια τεχνική διακριτοποίησης και για μια εκτεταμένη ανάλυση κάποιος μπορεί να ανατρέξει στην βιβλιογραφία [55,69]. Η μέθοδος βασίζεται στην διακριτοποίηση του πεδίου των διαμέτρων, οδηγώντας στον μετασχηματισμό της ΕΠΙ σε ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων που μας δίνει την λύση. Η μέθοδος είναι ανάλογη των τεχνικών πεπερασμένων όγκων στην υπολογιστική ρευστοδυναμική με τα σχήματα που προτείνονται από τους Muhr & Grong και Kampmann & Wagner να αποτελούν μια εφαρμογή αυτών. Ωστόσο, λόγω της μειωμένης ικανότητας σύγκλισης της μεθόδου, πρέπει να εφαρμοστούν μέθοδοι σταθμισμένων υπολοίπων. Τα κύρια πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η σταθερότητα, η απλότητα και το μικρό υπολογιστικό κόστος που απαιτείται για την επίλυση.
- III. Η ασυμπτωτική συμπεριφορά της λύσης συμπίπτει με τη θεωρία LSW για άπειρο χρόνο και άπειρη αραιώση του στερεού διαλύματος. Αυτή αποτελεί και την κύρια διαφορά από την προσέγγιση των Langer&Schwartz, οι οποίοι εξανάγκασαν την ασυμπτωτική λύση τους προς την συμπεριφορά LSW, ενώ εδώ απορρέει από την λύση.
- IV. Η διατύπωση του προβλήματος είναι γενική και μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι ρυθμοί ανάπτυξης (αλληλεπίδραση των σωματιδίων) και πυρήνωσης

(κατανομή μεγέθους των πυρήνων).

V. Η ροπές της κατανομής έχουν ένα ακριβές φυσικό νόημα.

Στη συνέχεια, της εργασίας το κινητικό μοντέλο θα συζητηθεί με ένα μοντέλο πρόβλεψης των μηχανικών ιδιοτήτων θερμικά κατεργαζομένων κραμάτων αλουμινίου και θα εφαρμοσθεί στις διάφορες θερμικές κατεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μια παραγωγική γραμμή διέλασης κραμάτων αλουμινίου.

Επεξήγηση Συμβόλων

Λατινικά σύμβολα

$B(D,t)$: Όρος γένεσης στην ΕΠΙ ($\#/m^4s$)
\bar{C}	: Μέση συγκέντρωση συστατικού στην μητρική φάση (%wt)
C_{eq}	: Συγκέντρωση συστατικού σε ισορροπία (%wt)
C_0	: Ονομαστική συγκέντρωση συστατικού (%wt)
C_p	: Συγκέντρωση συστατικού στα σωματίδια (%wt)
C_i	: Συγκέντρωση συστατικού στη διεπιφάνεια σωματιδίου/μήτρας (%wt)
C_{Si}^{eff}	: Δραστική συγκέντρωση πυριτίου (%wt)
C_{Si}^0	: Ονομαστική συγκέντρωση πυριτίου (%wt)
C_{Fe}^0	: Ονομαστική συγκέντρωση σιδήρου (%wt)
C_{Mn}^0	: Ονομαστική συγκέντρωση μαγγανίου (%wt)
D	: Διάμετρος σωματιδίου (m)
D^*	: Κρίσιμη διάμετρος σωματιδίου κατά την πυρήνωση (m)
\bar{D}	: Μέση διάμετρος σωματιδίου (m)
D_c	: Συντελεστής διάχυσης (m^2/s)
\bar{D}_c	: Μέσος συντελεστής διάχυσης (m^2/s)
$D(D,t)$: Όρος κατανάλωσης στην ΕΠΙ ($\#/m^4s$)
f	: Κατ'όγκο κλάσμα των σωματιδίων
$G(D,t)$: Ρυθμός ανάπτυξης στην ΕΠΙ (m/s)

$J(t)$:	Ρυθμός πυρήνωσης ($\#/m^3$)
k	:	Σταθερά Boltzman
K_e	:	Γινόμενο διαλυτότητας
N	:	Πλήθος σωματιδίων ανά μονάδα όγκου ($\#/m^3$)
N_0	:	Πλήθος σημείων πυρήνωσης ανά μονάδα όγκου ($\#/m^3$)
N_i	:	Πλήθος σωματιδίων μεγέθους i ανά μονάδα όγκου ($\#/m^3$)
$n(D,t)$:	Συνάρτηση κατανομής μεγέθους ($\#/m^4$)
r^*	:	Κρίσιμη ακτίνα σωματιδίου κατά την πυρήνωση (m)
r_i	:	Ακτίνα σωματιδίου που ανήκει στην κλάση i (m)
\bar{r}	:	Μέση ακτίνα σωματιδίων (m)
R_g	:	Παγκόσμια σταθερά αερίων (J/K mol)
s	:	Θέση της διεπιφάνειας σωματιδίου/μήτρας
T	:	Θερμοκρασία (K)
t	:	Χρόνος (s)
u	:	Όρος συναγωγής στην ΕΠΙ (m/s)
V_m	:	Μοριακός όγκος δευτερεύουσας φάσης (m^3/mol)
Z	:	Παράγοντας Zeldovich

Ελληνικά Σύμβολα

α	:	Παράμετρος πλέγματος (m)
β^*	:	Ρυθμός προσρόφησης ατόμων σε ένα πυρήνα ($\#/s$)
γ	:	Διεπιφανειακή ενέργεια (J/m^2)
ΔG^*	:	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τον σχηματισμό ενός πυρήνα (J/K)
μ_i	:	i -της τάξης ροπή
τ	:	Χρόνος Επώασης (s)

Βιβλιογραφία

1. Ratke L., Voorhees P.W., *Growth and Coarsening - Ripening in Material Processing*, Springer Verlag, (2002).

2. Lifshitz I.M., Slyozov V.V., 'The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions', J.Physics and Chemistry of Solids, **19**, 35-50, (1961).
3. Wagner, C., 'Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen - Ostwald Reifung', Zeitschrift fur Elektrochemie, **65**, 581-591, (1961).
4. Langer J. S., Schwartz A., 'Kinetics of Nucleation in near-critical Fluids', Physical Review A, **21**, 948-958, (1980).
5. Wagner R., Kampmann R., In: Materials Science and Technology, Germany: VCH; Weinheim, **5**, 21, (1991).
6. Kampmann R., Eckerlebe H., Wagner R., 'Precipitation kinetics in metastable solid solutions-theoretical considerations and application to Cu-Ti alloys', Mater. Res. Soc. Symp. Proc., MRS, **57**, 525-542, (1987).
7. Myhr O.R., Grong O., 'Modelling of Non-Isothermal Transformations in Alloys Containing a Particle Distribution', Acta Materialia, **48**, 1605-1615, (2000).
8. Myhr O.R., Grong O., Andersen S.J., 'Modelling of the Age Hardening Behavior of Al-Mg-Si Alloys', Acta Materialia, **49**, 65-75, (2001).
9. Myhr O.R., Grong O., Fjaer H.G., Marioara C.D., 'Modelling of the microstructure and strength evolution in Al-Mg-Si alloys during multistage thermal processing', Acta Materialia, **52**, 4997-5008, (2004).
10. Robson J.D., 'Modelling the evolution of particle size distribution during nucleation, growth and coarsening', Materials Science and Technology, **20**, 441-448, (2004).
11. Robson J.D., 'Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation', Acta Materialia, **52**, 4669-4676, (2004).
12. Robson J.D., 'The maximum precipitate density', Philosophical Magazine, **84**, 3101-3115, (2004).
13. Robson J.D., Prangnell P.B., 'Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys', Acta Materialia, **49**, 599-613, (2001).
14. Robson J.D., Prangnell P.B., 'Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminum alloys', Materials Science and Engineering A, **352**, 240-250, (2003).
15. Robson J.D., 'Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial

- aluminum alloys using a novel process model*, Materials Science and Engineering A, **338**, 219-229, (2002).
16. Robson J.D., 'A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminum alloys containing zirconium and scandium', Acta Materialia, **52**, 1409-1421, (2004).
 17. Robson J.D., Jones M.J., Prangnell P.B., 'Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys', Acta Materialia, **51**, 1453-1468, (2003).
 18. Deschamps A., Livet F., Bréchet Y., 'Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy-I. Microstructure evolution and mechanical properties', Acta Materialia, **47**, 281-292, (1999).
 19. Deschamps A., Brechet Y., 'Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress', Acta Materialia, **47**, 293-305, (1999).
 20. Nicolas M., Deschamps A., 'Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments', Acta Materialia, **51**, 6077-6094, (2003).
 21. Ferziger J.H., Peric M., 'Computational Methods for Fluid Dynamics', 2nd Edition, Springer Verlag.
 22. Versteeg H.K., Malalasekera W., 'An Introduction to Computational Fluid Dynamics – The Finite Volume Method', Longman Scientific & Technical, (1996).
 23. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J., 'The Precipitation Sequence In Al-Mg-Si Alloys', Acta materialia, **46**, 3893-3904, (1998).
 24. Gelbard, F., Seinfeld J.H., 'Numerical Solution of the Dynamic Equation for Particulate Systems', Journal of Computational Physics, **28**, 357-375, (1978).
 25. Randolph A. D., Larson M.A., 'Theory of Particulate Processes', 2nd ed., Academic Press, San Diego (1988).
 26. Christian J.W., 'The Theory of Transformations in-Metals and Alloys', Pergamon, Oxford, 1965.
 27. Russell K.C., 'Nucleation in Solids: The Induction and Steady State Effects', Advances in Colloid and Interface Science, **13**, 205-318, (1980).
 28. Russell K.C., in 'Phase transformations', ed. H. I. Aaronson, p.219, Metals Park, OH,

- American Society of Metals, (1970).
29. Stowell M.J., '*Precipitate nucleation: does capillarity theory work?*', Materials Science and Technology, **18**, 139-144, (2002).
 30. Crank J., '*Mathematics of Diffusion*', Oxford University Press; 2nd edition (1979).
 31. Glicksman M.E., '*Diffusion in Solids*', John Wiley & Sons, (2000).
 32. Rivera Diaz del Castillo P.E.J., '*Kinetics of Precipitation Reactions*', Ph.D. Thesis, University of Cambridge, (2002).
 33. Hulburt, H.M., Katz S., '*Some Problems in Particle Technology - A Statistical Mechanical Formulation*', Chemical Engineering Science, **19**, 555-574, (1964).
 34. Diemer R.B., Olson J.H., '*A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2-moment models and distribution reconstruction*', Chemical Engineering Science **57**, 2211-2228, (2002).
 35. Wójcik J.A., Jones A.G., '*Dynamics and stability of continuous MSMPR agglomerative precipitation: Numerical analysis of the dual particle coordinate model*', Computers & Chemical Engineering, **22**, 535-545, (1998).
 36. Bennett M.K., Rohani S., '*Solution of population balance equations with a new combined Lax-Wendroff/Crank-Nicholson method*', Chemical Engineering Science **56**, 6623-6633, (2001).
 37. Patankar S.V., '*Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*', Hemisphere, Washington, DC, 1980.
 38. Nicmanis M., Hounslow M.J., '*A finite element analysis of the steady state population balance equation for particulate systems: Aggregation and growth*', Computers & Chemical Engineering, **20**, 261-266, (1996).
 39. Nicmanis, M., Hounslow M.J., '*Finite-Element Methods for Steady-State Population Balance Equations*', AIChE Journal, **44**, 2258-2272, (1998).
 40. Alexopoulos A.H., Kiparissides C., '*Part II: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes undergoing simultaneous particle nucleation, growth and aggregation*', Chemical Engineering Science **60**, 4157-4169, (2005).
 41. Alexopoulos A.H., Roussos A.I., Kiparissides C., '*Part I: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes undergoing combined particle growth and aggregation*', Chemical Engineering Science **59**, 5751-5769, (2004).

42. Steemson M.L., White E.T., 'Numerical Modelling of Steady State Continuous Crystallization Processes Using Piecewise Cubic Spline Functions', Computers & Chemical Engineering, **12**, 81-89 (1988).
43. Eyre, D., Wright C.J., Reuter G., 'Spline-Collocation with Adaptive Mesh Grading for Solving the Stochastic Collection Equation', Journal of Computational Physics, **78**, 288-304, (1988).
44. Mahoney A.W., Ramkrishna D., 'Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements', Chemical Engineering Science **57**, 1107-1119, (2002).
45. Rigopoulos S., Jones A.G., 'Finite-Element Scheme for Solution of the Dynamic Population Balance Equation', AIChE Journal, **49**, 1127-1139, (2003)
46. Roussos A.I., Alexopoulos A.H., Kiparissides C., 'Part III: Dynamic evolution of the particle size distribution in batch and continuous particulate processes: A Galerkin on finite elements approach', Chemical Engineering Science **60**, 6998-7010, (2005).
47. Roussos A.I., Alexopoulos A.H., Kiparissides C., 'Dynamic evolution of PSD in continuous flow processes: A comparative study of fixed and moving grid numerical techniques', Chemical Engineering Science, **61**, 124-134, (2006).
48. Gelbard F., Tambour Y., Seinfeld J.H., 'Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics', Journal of Colloid and Interface Science, **76**, 541-556, (1980).
49. Marchal P., David R., Klein J.P., Villermaux J., 'Crystallization and Precipitation Engineering - I. An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration', Chemical Engineering Science, **43**, 59-67, (1988).
50. Hounslow M.J., Ryall R.L., Marshall V.R., 'A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation', AIChE Journal, **34**, 1821-1832, (1988).
51. Hounslow M.J., 'A Discretized Population Balance for Continuous Systems at Steady State', AIChE Journal, **36**, 106-116, (1990).
52. Litster J., Smit D.J., Hounslow M.J., 'Adjustable Discretised Population Balance for Growth and Aggregation', AIChE Journal, **41**, 591-603, (1995).
53. Kumar S., Ramkrishna D., 'On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - I. A Fixed Pivot Technique', Chemical Engineering Science, **51**, 1311-1332, (1996).

54. Kumar S., Ramkrishna D., 'On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - II. A Moving Pivot Technique', Chemical Engineering Science, 51, 1333-1342, (1996).
55. Kumar S., Ramkrishna D., 'On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - III. Nucleation, Growth and Aggregation of Particles', Chemical Engineering Science, 52, 4659-4679, (1997).
56. Motz S., Mitrovi A., Gilles E.-D., 'Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed phase systems', Chemical Engineering Science, 57, 4329-4344, (2002).
57. Ramkrishna, D., 'The Status of Population Balances', Reviews in Chemical Engineering, 3, 49-95, (1985).
58. Kostoglou, M., Karabelas A.J., 'Evaluation of Zero Order Methods for Simulating Particle Coagulation', Journal of Colloid and Interface Science, 163, 420-431 (1994).
59. Vanni, M., 'Approximate Population Balance Equations for Aggregation-Breakage Processes', Journal of Colloid and Interface Science, 221, 143-160, (2000).
60. Lee M.H., 'A Survey of Numerical Solutions to the Coagulation Equation', Journal of Physics A: Mathematical and General, 34, 10219-10241, (2001).
61. Grong, O., 'Metallurgical Modelling of Welding of Aluminum Alloys', 2nd Edition. The Institute of Materials, London, (1997).
62. Bratland D.H, Grong O., Shercliff H., Myhr O.R., Tjotta S., 'Modelling of Precipitation Reactions in Industrial Processing', Acta Materialia, 45, 1-22, (1997).
63. Andersson J.O., Helander T., Hdghmd L., Shi P., Sundman B., 'THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science', Calphad, 26, 273-312, (2002).
64. Borgenstam A., Engström A., Hoglund L., Ågren J., 'DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys', Journal of phase equilibria, 21, 269-280, (2000).
65. Trivedi R., 'Volume Diffusion - Controlled Growth Kinetics and Mechanisms in Binary Alloys', In: Proceedings of an International Conference on Solid-Solid State Transformations, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 477-502, (1981).
66. Xiao S.Q., Haasen P., 'HREM investigation of homogeneous decomposition in a Ni-12

- at. % Alloy*’, *Acta Metallurgica et Materialia*, **39**, 651-659, (1991).
67. Baldan A., ‘*Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories*’, *Journal of Materials Science*, **37**, 2171-2202, (2002).
68. Kahlweit M., ‘*Ostwald Ripening of Precipitates*’, *Advances in Colloid and Interface Science*, **5**, 1-35, (1975).
69. Ramkrishna D., Fredrickson A.G., ‘*Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*’, Academic Press; 1st edition, (2000).

Παράρτημα 2.Α : Η Εξίσωση Πληθυσμιακού Ισοζυγίου

Σε πολλά προβλήματα μηχανικής, απαιτείται να περιγραφούν πολυφασικά συστήματα με διεσπαρμένες φάσεις υπό την μορφή σωματιδίων. Για την περιγραφή τέτοιων συστημάτων, απαιτούνται περισσότερες εξισώσεις από τις κλασσικές εξισώσεις διατήρησης μάζας, ορμής και ενέργειας. Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η εξίσωση του πληθυσμιακού ισοζυγίου (ΕΠΙ) έχει καθιερωθεί ως μια ισχυρή μέθοδος για την προσομοίωση διεσπαρμένων πολυφασικών συστημάτων, όπως πληθυσμοί κυττάρων, ροών φυσαλίδων και σταγόνων, συσσωματούμενων αεροζόλ, στερεών υπό κοκκώδη μορφή, διεργασιών κρυστάλλωσης, διασπορών αερίου-υγρού, υγρού-υγρού, στερεού-υγρού, καταλυτικών αντιδραστήρων με ρευστοστερεές κλίνες, διεργασιών πολυμερισμού και συμπύκνωσης. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, ο στόχος είναι η πρόβλεψη της κατανομής μίας ή περισσότερων ιδιοτήτων, οι οποίες χαρακτηρίζουν τις διεσπαρμένες ποσότητες και η εξίσωση του πληθυσμιακού ισοζυγίου είναι στην ουσία η αρχή διατήρησης του αριθμού των διεσπαρμένων ποσοτήτων²⁵, στον αλγεβρικό χώρο των ιδιοτήτων αυτών περιγράφοντας την χρονική εξέλιξη τους [33].

Ο αλγεβρικός χώρος των ιδιοτήτων των διεσπαρμένων σωματιδίων συνίστανται στον ελάχιστο εκείνο αριθμό ανεξαρτήτων συντεταγμένων που συνδέονται με την κατανομή των σωματιδίων, επιτρέποντας την πλήρη περιγραφή των ιδιοτήτων της κατανομής και μπορούν κατάλληλα να διαιρεθούν σε δύο υποχώρους οι οποίοι ορίζονται από τις εσωτερικές και εξωτερικές συντεταγμένες ιδιοτήτων. Οι εξωτερικές συντεταγμένες αναφέρονται απλά στην κατανομή στον γεωμετρικό χώρο, των σωματιδίων. Οι εσωτερικές συντεταγμένες αναφέρονται σε εκείνες τις ιδιότητες, που συνδέονται με το κάθε σωματίδιο και περιγράφουν ποσοτικά την κατάσταση του, ανεξάρτητα από την θέση του. Το κύριο παράδειγμα μιας εσωτερικής συντεταγμένης είναι το μέγεθος του, ενώ άλλα παραδείγματα θα μπορούσαν να είναι η χημική ενεργότητα καταλυτικών σωματιδίων, η ηλικία του σωματιδίου²⁶, η χημική σύσταση²⁷ καθώς και το ενεργειακό περιεχόμενο. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η εξίσωση πληθυσμιακού ισοζυγίου μπορεί να οριστεί σαν μια εξίσωση διατήρησης του αριθμού των σωματιδίων σε έναν πληθυσμό.

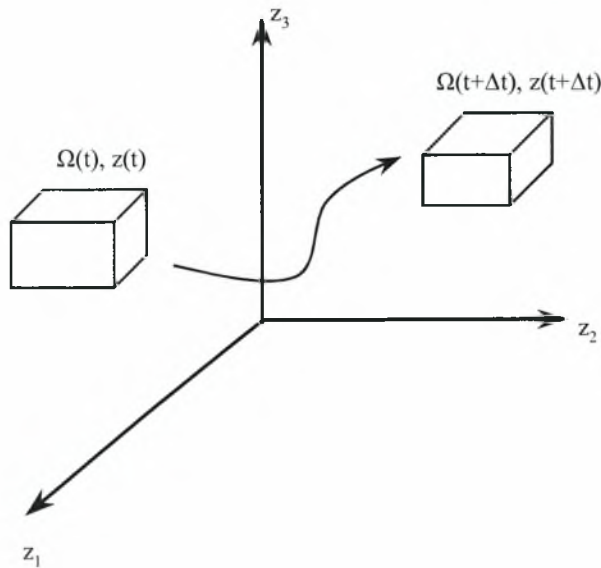
²⁵ μια εξίσωση συνέχειας

²⁶ από τη στιγμή της γέννησης του ή από την στιγμή της εισόδου του σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον

²⁷ για ένα σωματίδιο ή μια σταγόνα η οποία υπόκειται σε μεταφορά μάζας

Θεωρώντας έναν πληθυσμό διεσπαρμένων σωματιδίων σε ένα συνεχές μέσο, ορίζουμε ως $f(\mathbf{z}, t)$ τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του αλγεβρικού χώρου των ιδιοτήτων των σωματιδίων \mathbf{z} στον οποίο περιγράφεται η μεταβολή της πυκνότητας των σωματιδίων με το χρόνο, τις χωρικές συντεταγμένες \mathbf{x} και το σύνολο των χαρακτηριστικών συντεταγμένων \mathbf{y} . Οι \mathbf{y} και \mathbf{x} είναι οι εσωτερικές και εξωτερικές συντεταγμένες αντίστοιχα.

$$\mathbf{z} = \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix} \quad (2.A.1)$$



Σχήμα 2.A.1 : Μεταβολή στο χώρο των ιδιοτήτων ενός τυχαίου στοιχειώδους όγκου Ω .

Έστω Ω μία τυχαία υπο-περιοχή του αλγεβρικού χώρου των εσωτερικών και εξωτερικών συντεταγμένων και $d\Omega$ ένας στοιχειώδης όγκος μέσα σε αυτήν την υπο-περιοχή. Τότε, ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων στην υπο-περιοχή Ω είναι ίσος με:

$$\int_{\Omega} f(\mathbf{z}, t) d\Omega \quad (2.A.2)$$

Η χρονική παράγωγος του αριθμού των σωματιδίων εξαρτάται από τους ρυθμούς γέννησης B και κατανάλωσης D των σωματιδίων στο Ω .

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} f(\mathbf{z}, t) d\Omega = \int_{\Omega} (B - D) d\Omega \quad (2.A.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} f(\mathbf{z}, t) d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\partial f(\mathbf{z}, t)}{\partial t} d\Omega + \int_S f(\mathbf{z}, t) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.A.4)$$

όπου S είναι η εξωτερική επιφάνεια της υπο-περιοχής Ω , \mathbf{u} μια ταχύτητα των σωματιδίων τύπου συναγωγής που αντιστοιχεί στις εσωτερικές και εξωτερικές συντεταγμένες και \mathbf{n} είναι το κάθετο προς τα έξω μοναδιαίο διάνυσμα στην επιφάνεια S . Χρησιμοποιώντας το θεώρημα της απόκλισης, μπορούμε να μετατρέψουμε το επιφανειακό ολοκλήρωμα σε ένα ολοκλήρωμα όγκου.

$$\int_S f(\mathbf{z}, t) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_{\Omega} \nabla \cdot (\mathbf{u} f(\mathbf{z}, t)) d\Omega \quad (2.A.5)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 2.A.5 και 2.A.4 στην 2.A.3 έχουμε,

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial f(\mathbf{z}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (f(\mathbf{z}, t) \mathbf{u}) - (B - D) \right] d\Omega = 0 \quad (2.A.6)$$

Καθώς το Ω είναι τυχαίο, για να μηδενίζεται το ολοκλήρωμα θα πρέπει η συνάρτηση εντός του ολοκληρώματος να είναι μηδέν, οπότε λαμβάνουμε την γενική διαφορική εξίσωση του πληθυσμιακού ισοζυγίου [25,69],

$$\frac{\partial f(\mathbf{z}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (f(\mathbf{z}, t) \mathbf{u}) = B - D \quad (2.A.7)$$

Η κατάσταση ενός ομογενούς χημικά και χωρικά διεσπαρμένου συστήματος²⁸, το οποίο υφίσταται πυρήνωση, ανάπτυξη, συσσωμάτωση και διάσπαση σωματιδίων, περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση πληθυσμιακού ισοζυγίου [69]:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \frac{\partial n(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(v,t)n(v,t)]}{\partial v} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta_a(v-v',v') n(v-v',t) n(v',t) dv' - \\ & n(v,t) \int_0^\infty \beta_a(v,v') n(v',t) dv' + \\ & \int_{v'}^\infty u(v') \beta_b(v') P(v'/v) n(v',t) dv' - \\ & \beta_b(v) n(v,t) + S(n(v,t),v,t) \end{aligned} \quad (2.A.8)$$

όπου

$G(v,t) = \frac{\partial v}{\partial t}$	ο ρυθμός μεταβολής του όγκου ενός σωματιδίου όγκου v με μεταφορά μάζας μεταξύ του σωματιδίου και της συνεχούς φάσης.
$\beta_a(v, v')$	συντελεστής συσσωμάτωσης για σωματίδια όγκου v, v'
$\beta_b(v)$	συχνότητα διάσπασης σωματιδίων όγκου v
$u(v)$	μέσος αριθμός σωματιδίων που διασπώνται προς σωματίδια όγκου v
$P(v'/v)$	συνάρτηση κατανομής των σωματιδίων που διασπάστηκαν από ένα σωματίδιο όγκου v'
$S(n(v,t), v, t)$	συνάρτηση κατανομής των σωματιδίων που πυρηνώνονται

Ανάλογα, με τους φυσικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κάποιοι όροι στην γενική εξίσωση 2.A.8 εξαλείφονται.

²⁸ οι μεταβολές ως προς τις εξωτερικές χωρικές συντεταγμένες μηδενίζονται

Παράρτημα 2.B : Κινητική Θεωρία Πυρήνωσης

Η συνολική αλληλουχία των συστάδων ατόμων, τα οποία είναι δυνατόν να υπάρχουν σε ένα υπερκορεσμένο σύστημα δίνεται στον πίνακα 2.B.1 θεωρώντας τις αντιδράσεις σε πλήρη αναλογία με βασικές χημικές αντιδράσεις [1].

Πίνακας 2.B.1 : Κινητικός Μηχανισμός για τον Ρυθμό Πυρήνωσης

a_1	μονομερές
$a_1 + a_1 \leftrightarrow a_2$	διμερές
$a_2 + a_1 \leftrightarrow a_3$	τριμερές
⋮	
$a_{l-1} + a_1 \leftrightarrow a_l$	l-μερές
$a_l + a_1 \leftrightarrow a_{l+1}$	l+1-μερές
⋮	
$a_{x-1} + a_1 \leftrightarrow a_x$	x-μερές
$a_x + a_1 \leftrightarrow a_{x+1}$	σταθερός πυρήνας

Έστω $n_i^{cluster}(t)$ ο αριθμός των συστάδων ατόμων με πλήθος ατόμων I σε χρόνο t ανά μονάδα όγκου σε ένα μετασταθές σύστημα. Η χρονική εξέλιξη του $n_i^{cluster}(t)$ ορίζεται ως εξής :

$$\frac{dn_i^{cluster}(t)}{dt} = I_i - I_{i+1} \tag{2.B.1}$$

με $I(i)$ τον ρυθμό με τον οποίο οι συστάδες αλλάζουν το μέγεθος τους από l-1 σε l :

$$I_l = a_l n_{l-1}^{cluster}(t) - b_l n_l^{cluster}(t) \tag{2.B.2}$$

όπου a_l , b_l είναι οι ρυθμοί απορρόφησης και εκρόφησης ατόμων αντίστοιχα. Σε κατάσταση ισορροπίας θα έχουμε :

$$I_l = 0 \Rightarrow a_l \bar{n}_{l-1}^{cluster}(t) = b_l \bar{n}_l^{cluster}(t) \Rightarrow \frac{a_l}{b_l} = \frac{\bar{n}_l^{cluster}(t)}{\bar{n}_{l-1}^{cluster}(t)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_{l-1}}{kT}\right) \quad (2.B.3)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 2.B.3 στην 2.B.2,

$$I_l = a_l \left(n_{l-1}^{cluster}(t) - \exp\left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_{l-1}}{kT}\right) n_l^{cluster}(t) \right) \quad (2.B.4)$$

Αναπτύσσοντας την ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού μεγέθους l σε σειρά Taylor,

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{l-1} + \frac{d\varepsilon}{dl} [l - (l-1)] + \dots = \varepsilon_{l-1} + \frac{d\varepsilon}{dl} + \dots \Rightarrow \varepsilon_l - \varepsilon_{l-1} \cong \frac{d\varepsilon}{dl} \Big|_{l-1} \quad (2.B.5)$$

και το εκθετικό στην εξίσωση 2.B.4 αντίστοιχα έχουμε,

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_{l-1}}{kT}\right) \cong 1 + \frac{1}{kT} \frac{d\varepsilon}{dl} \quad (2.B.6)$$

Θεωρώντας, συνεχή εξάρτηση του $n_l^{cluster}$ με το l έχουμε,

$$n_l^{cluster} = n_{l-1}^{cluster} + \frac{\partial n_l^{cluster}}{\partial l} \quad (2.B.7)$$

και με αντικατάσταση της 2.B.6 στην 2.B.4,

$$I_l = a_l \left(-\frac{\partial n_l^{cluster}(t)}{\partial t} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} n_l^{cluster}(t) \right) \quad (2.B.8)$$

$$I_{l+1} - I_l = \frac{\partial I}{\partial l} \tag{2.B.9}$$

Τέλος, αντικαθιστώντας στην εξίσωση 2.B.1, λαμβάνουμε την παρακάτω εξίσωση η οποία περιγράφει την συγκέντρωση των συστάδων ατόμων στο σύστημα πριν αυτά αυξηθούν μέχρι το κρίσιμο μέγεθος.

$$\frac{\partial n_l^{cluster}}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l} \left(a_l \frac{\partial n_l^{cluster}}{\partial l} + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial l} \left(a_l n_l^{cluster} \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} \right) \right) \tag{2.B.10}$$

Αρχική Συνθήκη $n_l^{cluster}(0) = 0 \quad (n \geq 2)$

Συνοριακές Συνθήκες $n_0^{cluster}(t) = N, n_s^{cluster}(t) = 0$

Όπου έχει γίνει η παραδοχή ότι τα έμβρυα μεγέθους s μεγαλώνουν ταχύτατα και συνεπώς αφαιρούνται από την κατανομή των συστάδων.

Η εξίσωση 2.B.10 είναι ισοδύναμη με την εξίσωση διάχυσης για ένα σύνολο σωματιδίων τα οποία είναι κατανεμημένα κατά μήκος ενός άξονα μήκους n και κινούνται υπό την επίδραση ενός πεδίου δυνάμεων που καθορίζεται από το δυναμικό ΔG_n [26]. Επίσης, μερικές φορές αποκαλείται ως εξίσωση Fokker-Plank και έχει μελετηθεί σε σχέση με την θεωρία της κίνησης Brown. Μια προσεγγιστική λύση της παραπάνω εξίσωσης έχει δοθεί από τον Zeldovich και ο ρυθμός πυρήνωσης δίνεται ως εξής,

$$J(t) = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \tag{2.B.11}$$

Παράρτημα 2.Γ : Αναλυτικές Λύσεις της Εξίσωσης Διάχυσης

Ο 2^{ος} νόμος του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες για ένα ημιάπειρο μέσο στην ακτινική διάσταση ορίζεται ως εξής,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.Γ.1)$$

Αρχική Συνθήκη, $C(r, 0) = \bar{C}$

Συνοριακές Συνθήκες, $C(s, t) = C_i$ στην διεπιφάνεια σωματιδίου μήτρας

$C(\infty, t) = \bar{C}$ στην κύρια μάζα της μήτρας

Η ταχύτητα της διεπιφάνειας, υπολογίζεται από ένα ισοζύγιο μάζας επάνω στην διεπιφάνεια κατά την διάρκεια της ανάπτυξης/διαλυτοποίησης,

$$(C_p - C_i) \frac{ds}{dt} = D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{s,t} \Rightarrow \frac{ds}{dt} = \frac{D_c^{Mg}}{C_p^{Mg} - C_i^{Mg}} \frac{\partial C^{Mg}}{\partial r} \Big|_{s,t} = \frac{D_c^{Si}}{C_p^{Si} - C_i^{Si}} \frac{\partial C^{Si}}{\partial r} \Big|_{s,t} \quad (2.Γ.2)$$

Κάνοντας την παραδοχή ότι η διεπιφάνεια κινείται πολύ αργά σε σχέση με το ρυθμό διάχυσης στην μήτρα, η οποία είναι μια λογική προσέγγιση για την πλειονότητα των μετασηματισμών φάσεων σε στερεά κατάσταση, καταλήγουμε σε δύο ασυμπτωτικές λύσεις.

Πρώτα, αν θεωρήσουμε ότι ισχύει η εξίσωση διάχυσης σε σταθερή κατάσταση, καταλήγουμε στην παρακάτω λύση [30],

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = a \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{a}{r^2} \Rightarrow C = -\frac{a}{r} + b \quad (2.Γ.3)$$

Και εφαρμόζοντας τις συνοριακές συνθήκες, έχουμε τελικά,

$$C = (C_i - \bar{C}) \frac{s}{r} + \bar{C} \quad (2.Γ.4)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 2.Γ.4 στην 2.Γ.2, έχουμε για τον ρυθμό ανάπτυξης την παρακάτω γνωστή σχέση :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \frac{D}{s} \quad (2.Γ.5)$$

Δεύτερον, αν ισχύει η μεταβατική εξίσωση διάχυσης, εισάγεται μια νέα μεταβλητή για την λύση του πεδίου διάχυσης $C(r,t)$ γύρω από ένα σωματίδιο [31]. Η νέα μεταβλητή ορίζεται ως εξής :

$$u = Cr \quad (2.Γ.6)$$

Ο μετασχηματισμός μέσω της μεταβλητής u που ορίζεται στην εξίσωση 2.Γ.6 απλοποιεί την εξίσωση διάχυσης σε μια μορφή που είναι παρόμοια με την εξίσωση διάχυσης σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Εισάγοντας την νέα μεταβλητή στο 2^ο νόμο του Fick και μετά από απλές πράξεις λαμβάνουμε,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \quad (2.Γ.7)$$

$$\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r^3} \quad (2.Γ.8)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r^3} \quad (2.Γ.9)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 2.Γ.7, 2.Γ.8 και 2.Γ.9 λαμβάνουμε την μετασχηματισμένη εξίσωση διάχυσης σε σφαιρικές συντεταγμένες,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (2.Γ.10)$$

Οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες μετασχηματίζονται ως προς τη νέα εξαρτημένη μεταβλητή ως εξής,

$$\begin{aligned} u &= r\bar{C} & (r \geq s, t = 0) \\ u &= sC_i & (r = s, t \geq 0) \end{aligned} \quad (2.Γ.11)$$

Επιλύοντας την εξίσωση 2.Γ.10 και αντιστρέφοντας τον μετασχηματισμό, έχουμε την παρακάτω λύση,

$$\frac{C - \bar{C}}{C_i - \bar{C}} = \frac{s}{r} \operatorname{erfc} \frac{r-s}{2\sqrt{Dt}} \quad (2.Γ.12)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 2.Γ.12 στην 2.Γ.2 έχουμε τελικά για τον ρυθμό ανάπτυξης την παρακάτω σχέση²⁹,

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \left(\frac{D}{s} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \quad (2.Γ.13)$$

Αναιρώντας την παραδοχή της αργής κίνησης της διεπιφάνειας σε σχέση με το ρυθμό διάχυσης, λαμβάνουμε για την εξίσωση διάχυσης την λύση κινούμενου συνόρου. Εφαρμόζοντας ένα μετασχηματισμό ομοιότητας (similarity transformation), όπου η ακτίνα μεταβάλλεται παραβολικά με το χρόνο έχουμε [31,32]:

$$a = \frac{r}{\sqrt{Dt}} \quad (2.Γ.14)$$

²⁹ για μεγάλους χρόνους η λύση συμπίπτει με την λύση σε σταθερή κατάσταση

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial t} \frac{\partial C}{\partial a} = -\frac{a}{2t} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (2.Γ.15)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial a}{\partial r} \frac{\partial C}{\partial a} = \frac{1}{\sqrt{Dt}} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (2.Γ.16)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{\partial a}{\partial r} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial a}{\partial r} \frac{\partial C}{\partial a} \right) = \frac{\partial a}{\partial r} \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{1}{\sqrt{Dt}} \frac{\partial C}{\partial a} \right) = \frac{1}{Dt} \frac{\partial^2 C}{\partial a^2} \quad (2.Γ.17)$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων 2.Γ.14-2.Γ.17 στην εξίσωση 2.Γ.1 λαμβάνουμε την παρακάτω μετασχηματισμένη μορφή :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial a^2} = -\left(\frac{a}{2} - \frac{2}{a} \right) \frac{\partial C}{\partial a} \quad (2.Γ.18)$$

Επιλύοντας την εξίσωση 2.Γ.18 και αντιστρέφοντας τον μετασχηματισμό έχουμε,

$$\frac{C - \bar{C}}{C_i - \bar{C}} = \frac{\exp(-r^2/4Dt) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc} \frac{r}{2\sqrt{Dt}}}{\exp(-s^2/4Dt) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc} \frac{s}{2\sqrt{Dt}}} \quad (2.Γ.19)$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων 2.Γ.14, 2.Γ.19 στην εξίσωση ισοζυγίου μάζας στην διεπιφάνεια 2.Γ.2 οδηγεί στην παρακάτω σχέση,

$$a^2 \left(1 - ae^{-\frac{a^2}{4}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc} \frac{a}{2} \right) = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.Γ.20)$$

Παρόμοιες εκφράσεις, εξάγονται και από τις λύσεις 2.Γ.5, 2.Γ.13 αντίστοιχα με τη χρήση της μεταβλητής ομοιότητας,

$$a^2 = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.Γ.21)$$

$$\frac{a^2}{1 + \frac{a}{\sqrt{\pi}}} = 2 \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \quad (2.Γ.22)$$

3

Προσομοίωση Μηχανικών Ιδιοτήτων Θερμικά Κατεργαζομένων Κραμάτων Αλουμινίου

Περίληψη – Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζεται ένα γενικευμένο μοντέλο πρόβλεψης του ορίου ροής και της μικροσκληρότητας κατά την θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου. Το συνολικό όριο ροής του υλικού υπολογίζεται κάνοντας την παραδοχή της αθροιστικής συνεισφοράς των επιμέρους μηχανισμών ισχυροποίησης. Οι μηχανισμοί ισχυροποίησης που λαμβάνουν χώρα είναι η πλεγματική αντίσταση, η εργοσκληύρυνση, η ισχυροποίηση από σύνορα κόκκων, η ισχυροποίηση στερεού διαλύματος και η ισχυροποίηση με καθίζηση. Η ισχυροποίηση με καθίζηση, η οποία είναι ο μηχανισμός που κυριαρχεί κατά την θερμική κατεργασία γήρανσης υπολογίζεται ως το άθροισμα των συνεισφορών από τα διατομόμενα και μη σωματίδια. Η ισχυροποίηση με καθίζηση εξαρτάται ισχυρά από την ακτίνα και το κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων. Έχοντας υπολογίσει την πλήρη εξέλιξη της κατανομής μεγέθους σωματιδίων μπορούμε να υπολογίσουμε σε κάθε χρονική στιγμή το όριο ροής του υλικού, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μαζί με το μοντέλο των μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζεται στη συνέχεια. Τέλος, παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μοντέλου για την θερμική κατεργασία ισχυροποίησης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX και ελέγχεται η ακρίβεια του μοντέλου, σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα από την βιβλιογραφία. Ανακεφαλαιώνοντας, καταλήγουμε ότι το μοντέλο είναι σχετικά ακριβές και ικανό για την περιγραφή της απόκρισης σε γήρανση κραμάτων αλουμινίου.

Λέξεις - Κλειδιά : Κράματα Αλουμινίου; Μαθηματική Προσομοίωση; Γήρανση; Όριο Ροής; Μικροσκληρότητα

3.1 Εισαγωγή

Οι μηχανικές ιδιότητες, καθώς και η απόκριση ενός κράματος σε πλαστική παραμόρφωση εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση των αταξιών με την μικροδομή του υλικού. Η μικροδομή του υλικού χαρακτηρίζεται από διάφορα εμπόδια που μειώνουν την κινητικότητα των αταξιών οδηγώντας σε αύξηση της αντοχής. Οποιαδήποτε ανομοιογένεια ή ατέλεια της δομής μπορεί να λειτουργήσει σαν εμπόδιο στην ολίσθηση των αταξιών. Εμπόδια στην ολίσθηση αποτελούν, το ίδιο το κρυσταλλικό πλέγμα, άλλες αταξίες, ξένα άτομα παρεμβολής ή αντικαταστάσεως, τα σύνορα των κόκκων καθώς και σωματίδια άλλων φάσεων. Σε αντιστοιχία με τα εμπόδια αυτά οι βασικότεροι μηχανισμοί ισχυροποιήσεως είναι οι εξής [1]:

- Η *πλεγματική αντίσταση*, η οποία οφείλεται στην αντίσταση, που προβάλλει το κρυσταλλικό πλέγμα στην ολίσθηση αταξιών μέσα από αυτό. Οδηγεί στην εξάρτηση του ορίου διαρροής από την πυκνότητα του επιπέδου και της διεύθυνσης ολισθήσεως.
- Η *εργοσκλήρυνση*, η οποία οφείλεται στην πυκνότητα των αταξιών και στην αντίσταση που προβάλλεται λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των. Οδηγεί στην εξάρτηση του ορίου διαρροής από την παραμόρφωση.
- Η *ισχυροποίηση λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος*, η οποία οφείλεται στην αλληλεπίδραση των αταξιών με άτομα παρεμβολής ή αντικαταστάσεως. Οδηγεί στην εξάρτηση της τάσεως διαρροής από την συγκέντρωση των συστατικών του κράματος.
- Η *ισχυροποίηση από τα σύνορα των κόκκων*, η οποία οφείλεται στην αντίσταση που προβάλλουν τα σύνορα των κόκκων στην ολίσθηση των αταξιών. Οδηγεί στην εξάρτηση της τάσεως διαρροής από το μέγεθος των κόκκων.
- Η *ισχυροποίηση από καθίζηση και διασπορά φάσεων*, η οποία οφείλεται στην αντίσταση, που προβάλλουν τα σωματίδια άλλων φάσεων, τα οποία σχηματίζονται είτε από καθίζηση είτε από διασπορά. Οδηγεί στην εξάρτηση της τάσεως διαρροής από το κλάσμα όγκου και το μέγεθος των σωματιδίων.

Οι προαναφερθέντες μηχανισμοί ισχυροποίησης συνεισφέρουν στην συνολική αντοχή του υλικού, με αποτέλεσμα αυτή να εξαρτάται ισχυρά από τη μικροδομή του

υλικού και από την κατεργασία από την οποία αυτή έχει προέλθει. Μοντέλα προσομοίωσης μηχανικών ιδιοτήτων σε κατεργασίες θερμικά κατεργαζόμενων κραμάτων αλουμινίου έχουν παρουσιασθεί αρχικά στην βιβλιογραφία από τους Shercliff & Ashby [2,3] και τους Myhr & Grong [4,5] για την γήρανση και την θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη συγκολλήσεων κραμάτων αλουμινίου, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ένα μοντέλο προσομοίωσης της αντοχής κραμάτων αλουμινίου, με κύριο στόχο την πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξης της σκληρότητας και του όριου ροής κατά την διάρκεια μετασχηματισμών φάσεων πυρήνωσης και ανάπτυξης. Η βασική αρχή του μοντέλου έχει εισαχθεί αρχικά από τους Shercliff & Ashby [2,3] και βασίζεται στην ιδέα της αθροιστικής συνεισφοράς των παραπάνω μηχανισμών. Η συνεισφορά της ισχυροποίησης με καθίζηση διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους συνεισφορές από διατμόμενα και μη σφαιρικά σωματίδια. Ο διαχωρισμός των σωματιδίων σε διατμόμενα και μη βασίζεται στο μέγεθος τους. Ορίζεται ένα χαρακτηριστικό μέγεθος στο οποίο υποθέτουμε ότι γίνεται ακαριαία η μετάβαση από την μια κατάσταση στην άλλη. Το αρχικό μοντέλο των Shercliff & Ashby εφαρμόστηκε από τους συγγραφείς σε θερμικά κατεργαζόμενα κράματα αλουμινίου της σειράς 6XXX [2,3], καθώς και σε χυτά κράματα από τους Rometsch & Schaffer [6]. Το αρχικό μοντέλο επεκτάθηκε, τροποποιήθηκε και εφαρμόστηκε σε διάφορα κράματα αλουμινίου από αρκετές εργασίες. Οι Deschamps & Brechet [7] χρησιμοποίησαν την αθροιστική συνεισφορά των μηχανισμών για την προσομοίωση της τεχνητής γήρανσης κραμάτων AlZnMg. Η συνεισφορά του όρου της ισχυροποίησης με καθίζηση στο συνολικό όριο ροής υπολογίστηκε σαν συνάρτηση της μέσης αντίστασης των σωματιδίων στην ολίσθηση των αταξιών. Η αντίσταση του κάθε σωματιδίου θεωρήθηκε γραμμική συνάρτηση του μεγέθους τους για τα διατμόμενα σωματίδια και ως μια σταθερή τιμή για τα μη διατμόμενα. Η τροποποίηση των Deschamps & Brechet χρησιμοποιήθηκε από τους Myhr & Grong για την προσομοίωση της τεχνητής γήρανσης κραμάτων Al-Mg-Si [8] και κατά την θερμική κατεργασία μετά από συγκόλληση τεχνητά γηρασμένου κράματος 6005 [9], καθώς και από τους Gandin et.al. [10] για την πρόβλεψη του ορίου ροής χυτών κραμάτων. Οι Weakley-Bollin et.al. [11] χρησιμοποιώντας πειραματικές μετρήσεις εξέλιξης της μικροδομής εφήρμοσαν το μοντέλο των Shercliff & Ashby σε χυτά κράματα Al-Si-Cu, τροποιώντας τον όρο της ισχυροποίησης με καθίζηση. Οι Esmaeili et.al. χρησιμοποίησαν την αθροιστική συνεισφορά για την προσομοίωση της φυσικής [12] και

τεχνητής [13] γήρανσης του κράματος αλουμινίου 6111, θεωρώντας ότι η μετάβαση από διατμώμενα σε μη σωματίδια γίνεται βαθμιαία. Οι Liu et.al. [14] χρησιμοποίησαν την αθροιστική συνεισφορά των μηχανισμών, θεωρώντας τα σωματίδια ως πλακίδια/δίσκους ή κυλίνδρους/βελόνες. Οι δύο τελευταίες προσεγγίσεις αν και εισάγουν κάποιες σημαντικές επεκτάσεις που ανταποκρίνονται στην φυσική του προβλήματος, χρησιμοποιούν αρκετές ρυθμιζόμενες παραμέτρους, όπως και το αρχικό μοντέλο των Shercliff & Ashby.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται το μοντέλο των Deschamps & Brechet [7], το οποίο μπορεί να συνδυαστεί με το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συγκεκριμένα, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων χωρίζεται σε δύο περιοχές, σύμφωνα με το χαρακτηριστικό μέγεθος μετάβασης από την κατάσταση διάτμησης των σωματιδίων κατά την ολίσθηση των αταξιών, στην κατάσταση παράκαμψης. Υπολογίζεται η αντίσταση της κάθε κλάσης σωματιδίων και υπολογίζεται η μέση αντίσταση των σωματιδίων στην ολίσθηση των αταξιών, από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η συνεισφορά της ισχυροποίησης με καθίζηση. Στη συνέχεια, αθροίζονται και οι υπόλοιποι μηχανισμοί και λαμβάνεται το συνολικό όριο ροής. Οι προβλέψεις του μοντέλου ελέγχονται με δεδομένα από την ανοιχτή βιβλιογραφία [2,3,8,15]. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και συγκρίσεις με δεδομένα μικροδομής χάριν πληρότητας της σύγκρισης. Τέλος, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα, ότι κάτω από τις παραδοχές που έγιναν οι προβλέψεις του μοντέλου είναι ικανοποιητικές και το ενοποιημένο μοντέλο κινητικής και μηχανικών ιδιοτήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής και του ορίου ροής κατά την διάρκεια θερμικών κατεργασιών κραμάτων αλουμινίου.

3.2 Μηχανισμοί Ισχυροποίησης

Η συνολική αντοχή κραμάτων αλουμινίου αποτελείται από την συνεισφορά διαφόρων μηχανισμών ισχυροποίησης, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Το όριο ροής κραμάτων αλουμινίου μπορεί να υπολογιστεί σαν το άθροισμα των συνεισφορών της πλεγματικής αντίστασης σ_i , εργοσκλήρυνσης σ_{WH} , ισχυροποίησης από

σύνορα κόκκων σ_{GB} , ισχυροποίησης στερεού διαλύματος σ_{ss} και ισχυροποίησης με καθίζηση σ_p [2,7].

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{WH} + \sigma_{GB} + \sigma_{ss} + \sigma_p \tag{3.1}$$

Ο όρος της εργοσκήρυνσης εξαρτάται από την πυκνότητα των αταξιών στη δομή του υλικού και κατά συνέπεια από την παραμόρφωση [1,7].

$$\sigma_{WH} = \alpha \mu b \sqrt{\rho} \tag{3.2}$$

Ο όρος της ισχυροποίησης από σύνορα κόκκων εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων σύμφωνα με τη γνωστή σχέση Hall-Petch [1,16,17].

$$\sigma_{GB} = k_{gb} D^{-1/2} \tag{3.3}$$

Ο όρος της ισχυροποίησης λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος εξαρτάται από την συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων στο υλικό [1,2,18].

$$\sigma_{ss} = \sum k_j C_j^{1/2} \tag{3.4}$$

Ο όρος της ισχυροποίησης με καθίζηση σ_p εξαρτάται από την μέση αντιστάση των εμποδίων \bar{F} σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση [7,19,20] :

$$\sigma_p = \frac{M\bar{F}}{bl} \tag{3.5}$$

όπου M ο παράγοντας Taylor, b το μέτρο του διανύσματος Burgers και l η μέση δραστηκή απόσταση των σωματιδίων επάνω στο επίπεδο ολίσθησης κατά μήκος της

καμπτόμενης αταξίας. Επιπλέον, αν το l εκφραστεί σαν συνάρτηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων και του κατ' όγκο κλάσματος, σύμφωνα με τον φορμαλισμό του Friedel [19,20,21],

$$l_F = \left(\frac{4\pi \bar{r}^2 \beta G b^2}{3f b\tau} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.6)$$

όπου f το κατ' όγκο κλάσμα των σωματιδίων, \bar{r} το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, β μια σταθερά $\sim 1/2$ και G το μέτρο διάτμησης. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 3.5 έχουμε,

$$\sigma_p = \frac{M}{b\bar{r}} (2\beta G b^2)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{3f}{2\pi} \bar{F}^{\frac{1}{2}}} \quad (3.7)$$

Γενικά, ο πληθυσμός των σωματιδίων αποτελείται από διατμόμενα και μη σωματίδια, οπότε η μέση αντίσταση τους ορίζεται ως εξής [7]:

$$\bar{F} = \frac{\int_0^\infty n(D,t) F(D) dD}{\int_0^\infty n(D,t) dD} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i F_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3.8)$$

όπου N_i είναι η πυκνότητα σωματιδίων μεγέθους r_i , και F_i η αντίστοιχη αντίσταση στην ολίσθηση των αταξιών, η οποία είναι συνάρτηση του μεγέθους τους. Για τα διατμόμενα σωματίδια θεωρούμε ότι το F_i είναι ανάλογο της ακτίνας τους, όσο αυτή είναι μικρότερη της κρίσιμης ακτίνας r_c [7,22]:

$$\bar{F} = 2\beta G b^2 \frac{r_i}{r_c} \quad (3.9)$$

Ανάλογα, για τα μη διατμόμενα σωματίδια των οποίων το μέγεθος είναι μεγαλύτερο του

κρίσιμου το F_i είναι ανεξάρτητο του μεγέθους [7,22]:

$$\bar{F} = 2\beta Gb^2 \tag{3.10}$$

Εισάγοντας τις εξισώσεις (3.9), (3.10) στην (3.8) οι διάφορες παράμετροι συνοψίζονται σε μια παράμετρο την οποία ορίζουμε ως εξής :

$$k_{ppi} = 2\beta GbM \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \tag{3.11}$$

$$\sigma_p = \begin{cases} k_{ppi} \frac{\sqrt{f}}{\bar{r}} \left(\sum_{i=1}^n N_i \frac{r_i}{r_c} / \sum_{i=1}^n N_i \right)^{1/2} & r_i < r_c \\ k_{ppi} \frac{\sqrt{f}}{\bar{r}} & r_i > r_c \end{cases} \tag{3.12}$$

Στην οριακή περίπτωση όπου το υλικό περιέχει μια μονοδιάσπαρτη κατανομή είτε διατμόμενων είτε μη διατμόμενων σωματιδίων, η εξίσωση (3.12) αποδίδει τις γνωστές εξισώσεις για σκλήρυνση σωματιδίων συνοχής εξίσωση (3.13) και τον μηχανισμό παράκαμψης σωματιδίων Orowan εξίσωση (3.14), αντίστοιχα [1,19,20]:

$$\sigma_p = cf^{0.5} r^{0.5} \tag{3.13}$$

$$\sigma_p = cf^{0.5} r^{-1} \tag{3.14}$$

Το παραπάνω αποδεικνύει ότι οι παραδοχές που έγιναν κατά την εξαγωγή του μοντέλου είναι συμβατές με την φυσική του προβλήματος και αποδεκτές για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης του ορίου ροής [8].

3.3 Εφαρμογή του Μοντέλου

Για τον έλεγχο του μοντέλου, οι προβλέψεις του συγκρίνονται με πειραματικά

δεδομένα σκληρότητας από την ανοιχτή βιβλιογραφία. Στο παρόν κεφάλαιο δίνονται για λόγους πληρότητας και οι συγκρίσεις με πειραματικά δεδομένα μικροδομής ώστε να γίνει ένας μεθοδικός έλεγχος συνδυάζοντας το κινητικό μοντέλο, με το μοντέλο μηχανικών ιδιοτήτων. Τα δεδομένα αφορούν γήρανση κραμάτων AlMgSi και ειδικότερα τα εμπορικά κράματα 6082 [2,3], 6061 [15] καθώς και ορισμένα πειραματικά κράματα [8]. Οι χημικές συστάσεις των μελετώμενων κραμάτων δίνονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 : Χημικές Συστάσεις Κραμάτων (%wt).

<i>AA</i>	<i>Κράμα</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Αναφορά</i>
<i>1</i>	<i>6061</i>	0.8-1.2	0.4-0.8	0.15-0.4	0.7	0.15	15
<i>2</i>	<i>6082</i>	0.6-1.2	0.7-1.3	0.1	0.5	0.4-1.0	2,3
<i>3</i>	<i>AlMgSi-A</i>	0.54	0.56	-	0.20	0.0062	8
<i>4</i>	<i>AlMgSi-B</i>	0.35	0.56	-	0.21	0.0064	8
<i>5</i>	<i>AlMgSi-C</i>	0.74	0.58	-	0.21	0.0061	8
<i>6</i>	<i>AlMgSi-D</i>	0.55	0.82	0.016	0.20	0.5	8

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις προσομοιώσεις δίνονται για το κινητικό μοντέλο στον πίνακα 3.2 και για το μοντέλο μηχανικών ιδιοτήτων στον πίνακα 3.3. Γενικά, στην βιβλιογραφία παρατηρείται έλλειψη τιμών για παραμέτρους που αφορούν την μικροδομή (διεπιφανειακή ενέργεια σωματιδίων/μήτρας, θερμοδυναμικά δεδομένα μετασταθών φάσεων, πυκνότητα θέσεων πυρήνωσης, κινούσα δύναμη για πυρήνωση) και την αλληλεπίδραση αταξιών με την μικροδομή. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν προσεγγιστικές τιμές από την βιβλιογραφία, ενώ τα θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα υπολογίστηκαν από τα υπολογιστικά πακέτα Thermo-Calc [23] και Dictra [24]. Ωστόσο, η μη ακριβής γνώση των παραμέτρων και η ανάγκη εισαγωγής παραδοχών στους μαθηματικούς υπολογισμούς, λόγω της πολυπλοκότητας των φυσικών φαινομένων καθιστούν αδύνατη την ποσοτική πρόβλεψη της εξέλιξης της μικροδομής και του ορίου ροής κατά την διάρκεια μετασχηματισμών φάσεων. Το παραπάνω γεγονός οδήγησε αρκετούς ερευνητές σε διάφορες τακτικές για την ποσοτική πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων σε βιομηχανικές κατεργασίες.

- Χρήση πειραματικών δεδομένων και την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης

συγκριτικά με αυτά τα δεδομένα. Οι Myhr & Grong χρησιμοποίησαν πειραματικές τιμές της μικροσκληρότητας για να περιγράψουν την μείωση της σε συγκολλήσεις κραμάτων αλουμινίου [4,5,25,26].

- Μέτρηση της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής, προσαρμογή γνωστών εξισώσεων όπως η εξίσωση Jonshon-Mehl-Avrami για το κατ'όγκο κλάσμα και στη συνέχεια προσαρμογή μοντέλων μηχανικών ιδιοτήτων στα πειραματικά δεδομένα [11,12,13].
- Ενοποίηση των διαφόρων παραμέτρων και προσαρμογή σε δεδομένα μηχανικών ιδιοτήτων με στόχο την προσομοίωση βιομηχανικών κατεργασιών [2,3,6].

Πίνακας 3.2 : Δεδομένα για το Κινητικό Μοντέλο

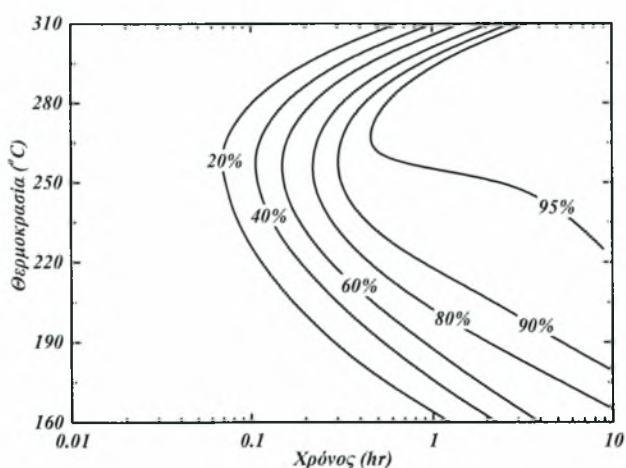
Παράμετρος	Τιμή	Σχόλια
C_p (% wt)	63.4	Συγκέντρωση συστατικού στα σωματίδια [23]
ΔH_0 (J/mol)	95900	Ενθαλπία της αντίδρασης καθίζησης [33,34]
ΔS_0 (J/Kmol)	112	Εντροπία της αντίδρασης καθίζησης [33,34]
A (m)	4.04×10^{-10}	Σταθερά Πλέγματος
Z	0.05	Παράγοντας zeldovich [35]
k	1.38×10^{-23}	Σταθερά Boltzman
R (J/mol K)	8.314	Σταθερά Αερίων
V_m (m ³ /mol)	3.84×10^{-5}	Γραμμομοριακός Όγκος της Mg ₂ Si [33,34]
γ (J/m ²)	0.5	Διεπιφανειακή τάση [33,34]
A_0 (J/mol K)	1.0×10^{-23}	AlMgSi, Προσαρμογή στα Πειραματικά Δεδομένα
ΔG_0 (m ³ /mol)	8.96×10^{-19}	
A_0 (J/mol K)	3.0×10^{19}	6061, Προσαρμογή στα Πειραματικά Δεδομένα
ΔG_0 (m ³ /mol)	4.04×10^{-19}	
A_0 (J/mol K)	2.0×10^{20}	6082, Προσαρμογή στα Πειραματικά Δεδομένα
ΔG_0 (m ³ /mol)	1.01×10^{-19}	

- Θεώρηση των παραμέτρων για τις οποίες υπάρχει άγνοια της τιμής τους ως ρυθμιζόμενων με σκοπό την καλύτερη περιγραφή των πειραματικών δεδομένων. Έτσι, στην βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιζόμενες οι παράμετροι

πυρήνωσης [7,8,9,14,27,28], θερμοδυναμικά δεδομένα [27,29,30,31,32], η διεπιφανειακή ενέργεια [27,28,29,30,32] και παράμετροι στην περιγραφική μηχανικών ιδιοτήτων [7,8,9,14].

Στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε η τελευταία τακτική, ώστε να διατηρείται η συμβατότητα του μοντέλου με τους φυσικούς μηχανισμούς (ενοποίηση παραμέτρων οδηγεί σε εμπειρικά μοντέλα) και ταυτόχρονα να είναι δυνατή η πρόβλεψη βιομηχανικών κατεργασιών. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν ως ρυθμιζόμενες παράμετροι το πλήθος των θέσεων πυρήνωσης, η κινούσα δύναμη πυρήνωσης και η παράμετρος της σκλήρυνσης με καθίζηση.

Το αποτέλεσμα του μοντέλου είναι τελικά, η χρονική εξέλιξη του ορίου ροής και της μικροσκληρότητας κατά την διάρκεια μετασχηματισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης. Η πιο βασική εφαρμογή του μοντέλου είναι η πρόβλεψη των καμπυλών γήρανσης για τα κράματα αλουμινίου. Για την καλύτερη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων έχει προταθεί [3] η κατασκευή διαγραμμάτων σε αντιστοιχία με τα διαγράμματα TTT σε χάλυβες. Έτσι μπορούν να κατασκευαστούν διαγράμματα με άξονες τον χρόνο και την θερμοκρασία γήρανσης, με τις ισούψεις να αποτελούν καμπύλες σταθερού ορίου ροής ή σκληρότητας (ονομάζοντας τα αντίστοιχα T-t-H, temperature-time-hardness).

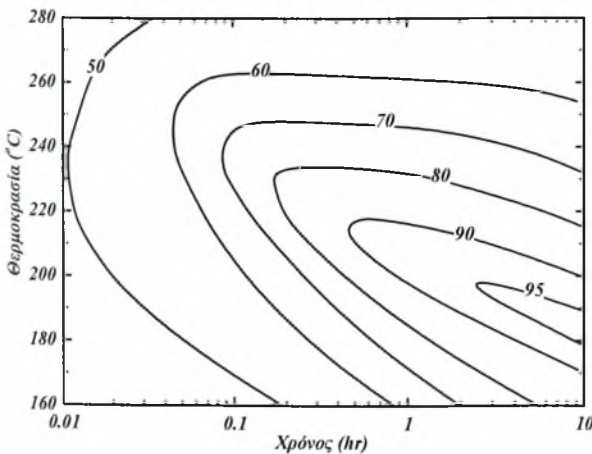


Σχήμα 3.1 : Διάγραμμα TTT για την γήρανση του κράματος 6.

Πίνακας 3.3 : Δεδομένα για το Μοντέλο Μηχανικών Ιδιοτήτων

Παράμετρος	Τιμή	Σχόλια
τ_c	5×10^{-9}	[36,37]
σ_0 (Mpa), AlMgSi	10	[2,3]
σ_0 (Mpa), 6061	53	[2,3]
σ_0 (Mpa), 6082	10	[2,3]
k_{Si}	66.3	[8]
k_{Mg}	29.0	[8]
k_{Cu}	46.4	[8]
k_{ppt} , AlMgSi	7.4×10^{-6}	Προσαρμογή στα Πειραματικά Δεδομένα
k_{ppt} , 6061	9.0×10^{-6}	
k_{ppt} , 6082	7.4×10^{-6}	

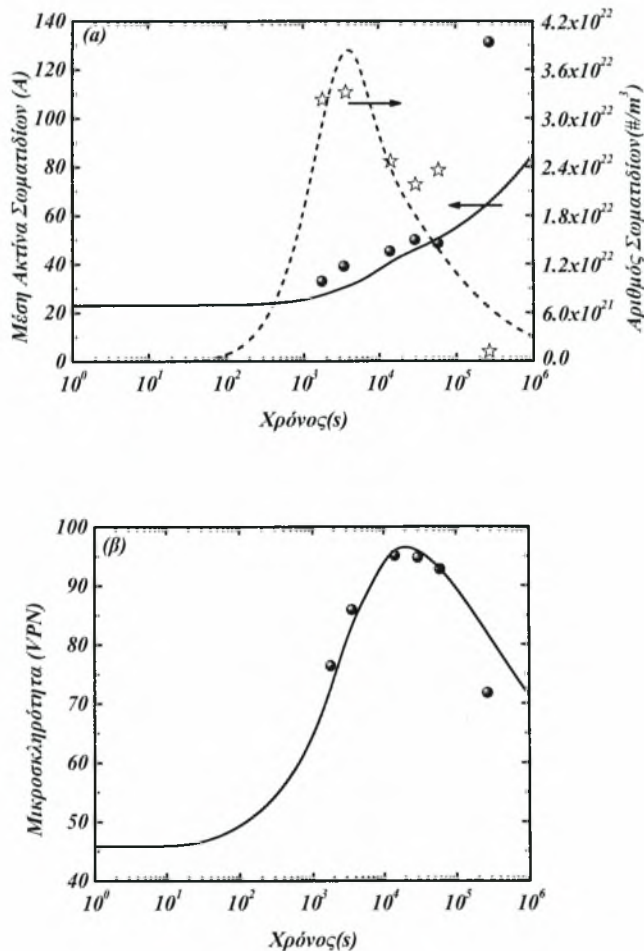
Τα διαγράμματα ΤΤΗ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών γήρανσης με στόχο την επίτευξη της επιθυμητής σκληρότητας. Με το κινητικό μοντέλο που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορούμε να κατασκευάσουμε διαγράμματα ΤΤΤ (σχήμα 3.1) και με το μοντέλο μηχανικών ιδιοτήτων του παρόντος κεφαλαίου τα διαγράμματα ΤΤΗ (σχήμα 3.2).



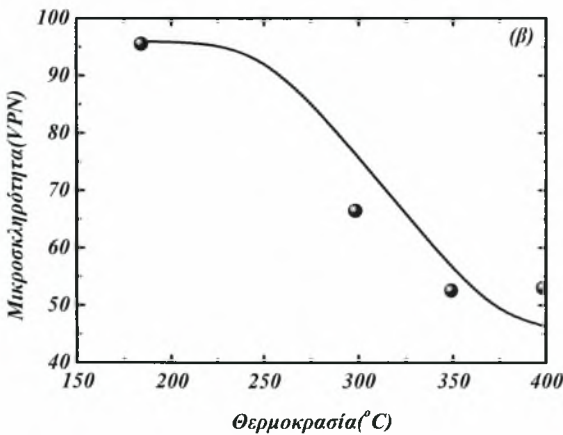
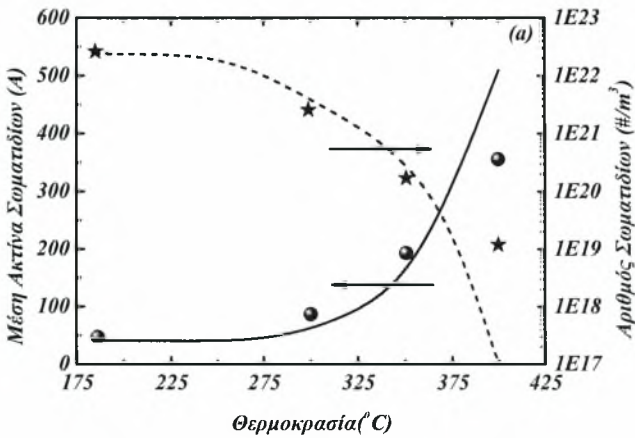
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ΤΤΗ για την γήρανση του κράματος 6, καμπύλες σταθερής μικροσκληρότητας.

3.3.1 Θερμική Κατεργασία Γήρανσης Κραμάτων Al-Mg-Si

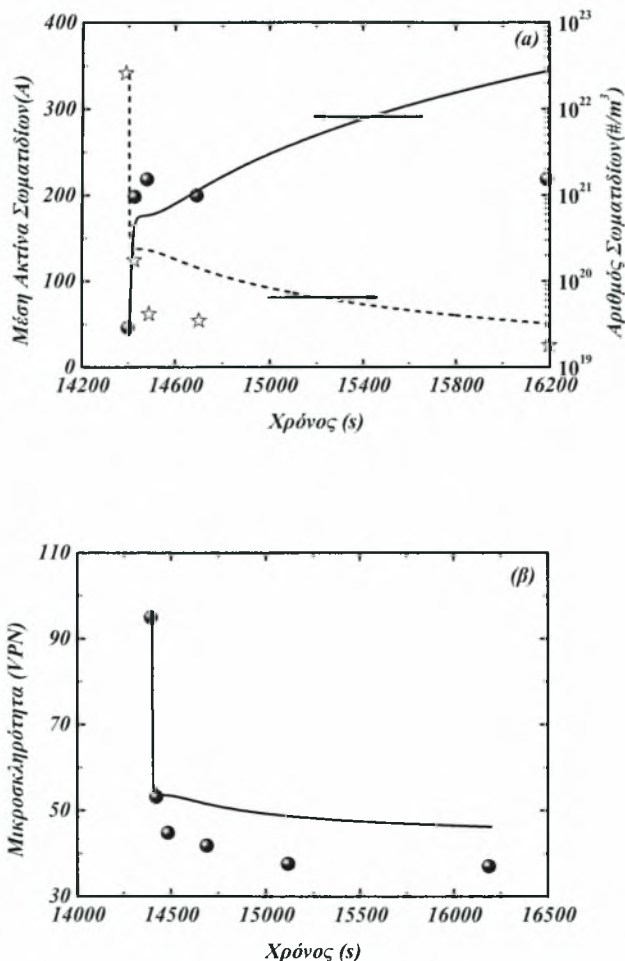
Για την επαλήθευση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο δεδομένων μικροδομής και σκληρότητας από την βιβλιογραφία [8]. Τα μελετώμενα κράματα έχουν ομογενοποιηθεί και διελασθεί και οι χημικές τους συστάσεις οι οποίες δίνονται στον πίνακα 3.1 είναι ανάλογες των εμπορικών κραμάτων 6005, 6060 και 6063.



Σχήμα 3.3 : Σύγκριση πειραματικών τιμών [8] και προβλέψεων του μοντέλου για γήρανση του κράματος 6 στους 185°C. (α) Χρονική εξέλιξη του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. (β) Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας.



Σχήμα 3.4 : Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση του κράματος 6 σε διάφορες θερμοκρασίες για 30 s. (α) Μεταβολή του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων με την θερμοκρασία, (β) Μεταβολή της μικροσκληρότητας με την θερμοκρασία.

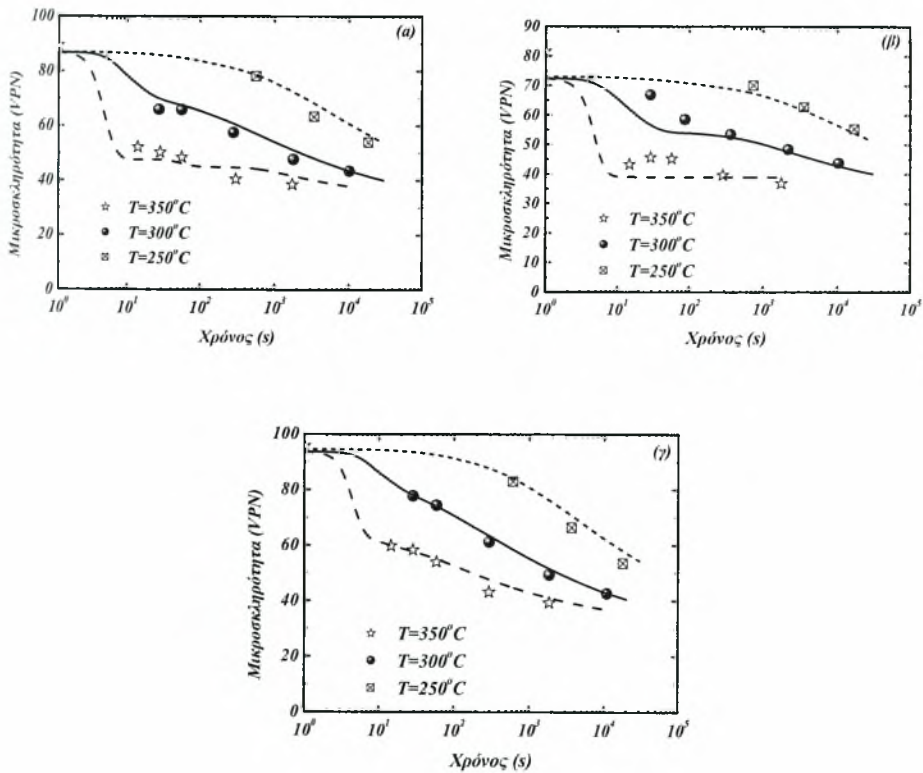


Σχήμα 3.5 : Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση του κράματος 6 στους 350°C. (α) Χρονική εξέλιξη του αριθμού και του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. (β) Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας.

Τα δοκίμια αρχικά διαλυτοποιήθηκαν στους 530°C για 30 min και ψύχθηκαν σε νερό. Μετά από 5 min, πραγματοποιήθηκε τεχνητή γήρανση του κράματος 6 σε φούρνους υγρών αλάτων στους 185°C σε διάφορους χρόνους, ώστε να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη της μικροδομής και της μικροσκληρότητας (σχήμα 3.3). Μερικά δοκίμια από την

κατάσταση T6 (γήρανση στους 185°C για 4 h για να έχουν την μέγιστη σκληρότητα) κατεργάσθηκαν σε φούρνους υγρών αλάτων σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 400°C για 4h ώστε να μελετηθεί η αντίστροφη κινητική κατά την διάρκεια επαναθέρμανσης (σχήματα 3.4, 3.5).

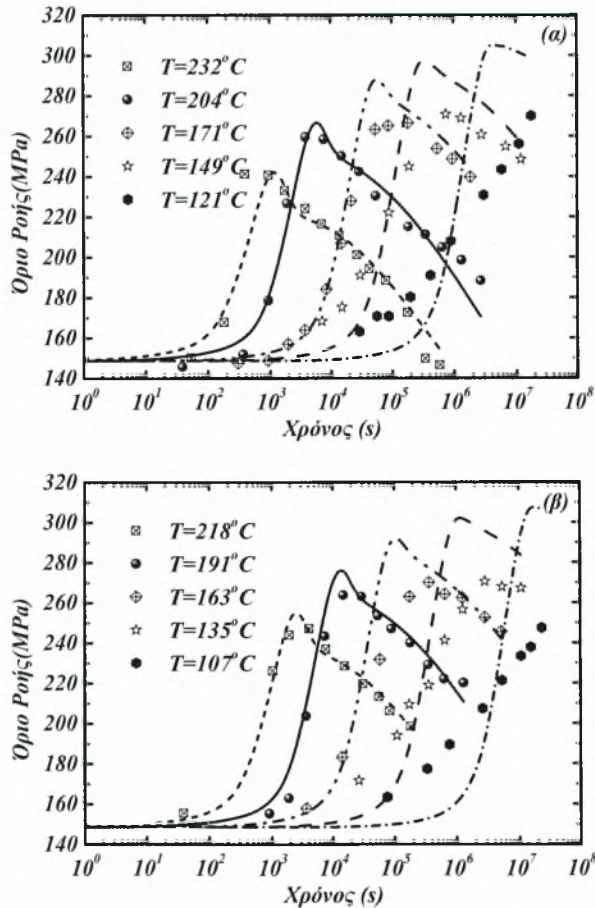
Σε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων μετρήθηκε η μικροσκληρότητα των κραμάτων 3,4,5 κατά την επαναθέρμανση τους από την κατάσταση T6 (γήρανση στους 195°C για 3 h) σε θερμοκρασίες μεταξύ 250 και 350°C για διάφορους χρόνους (σχήμα 3.6).



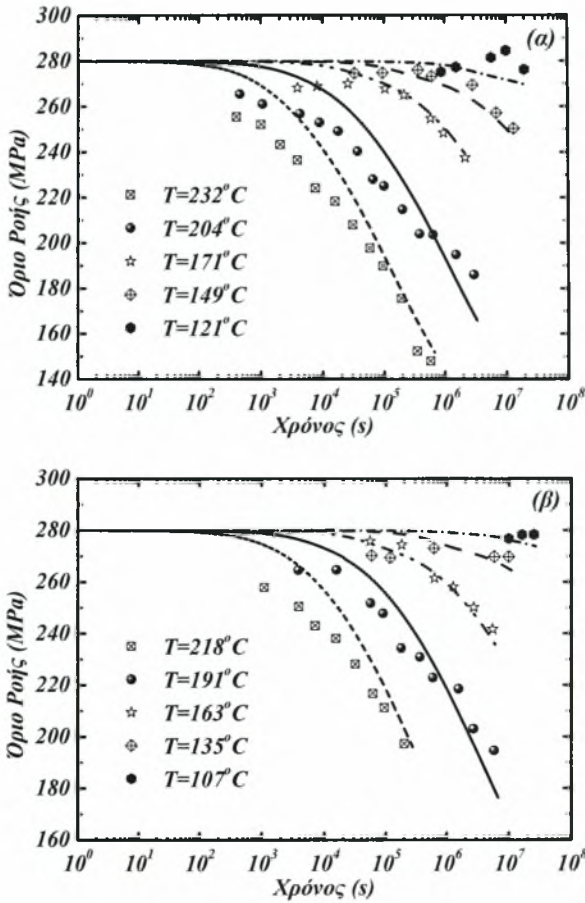
Σχήμα 3.6 : Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του μοντέλου για επαναθέρμανση των κραμάτων 3,4,5 σε διάφορες θερμοκρασίες. Χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας (α) κράμα 3 (β) κράμα 4 (γ) κράμα 5.

3.3.2 Θερμική Κατεργασία Γήρανσης του Κράματος 6061

Η πιο πλήρης πειραματική μελέτη για το κράμα 6061 είναι αυτή του Anderson [15], η οποία αναφέρεται σε γήρανση του υλικού για δέκα θερμοκρασίες μεταξύ 107 και 232°C (σχήμα 3.7). Η χημική σύσταση του κράματος δίνεται στον πίνακα 3.1. Δεδομένα επαναθέρμανσης είναι επίσης διαθέσιμα για το υλικό το οποίο αρχικά κατεργάστηκε στους 175°C για 17.6 hr ώστε να έχει μέγιστη σκληρότητα 273 MPa (σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.7 : Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6061 για 10 θερμοκρασίες.

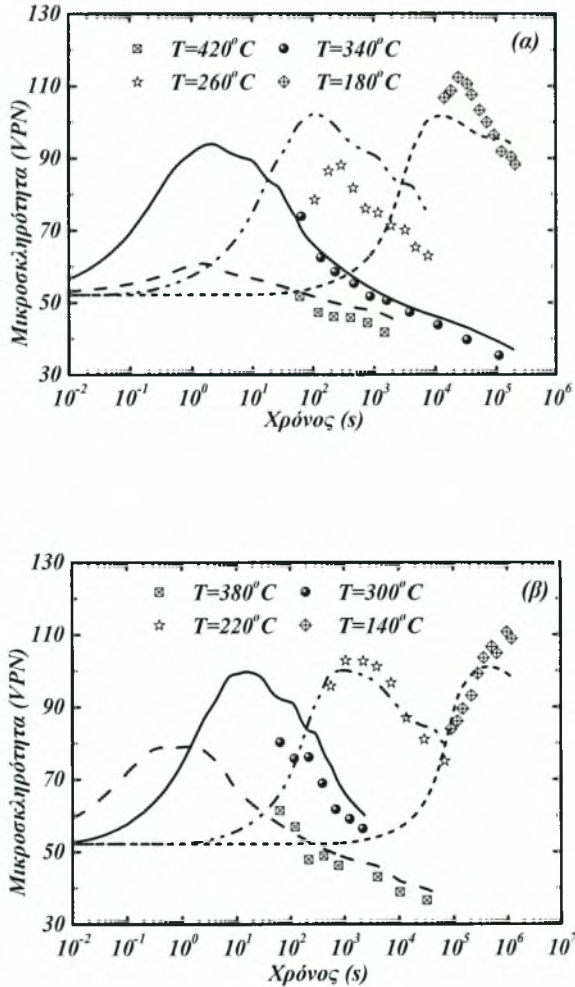


Σχήμα 3.8 : Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6061 για επαναθέρμανση από την κατάσταση T6 για 10 θερμοκρασίες.

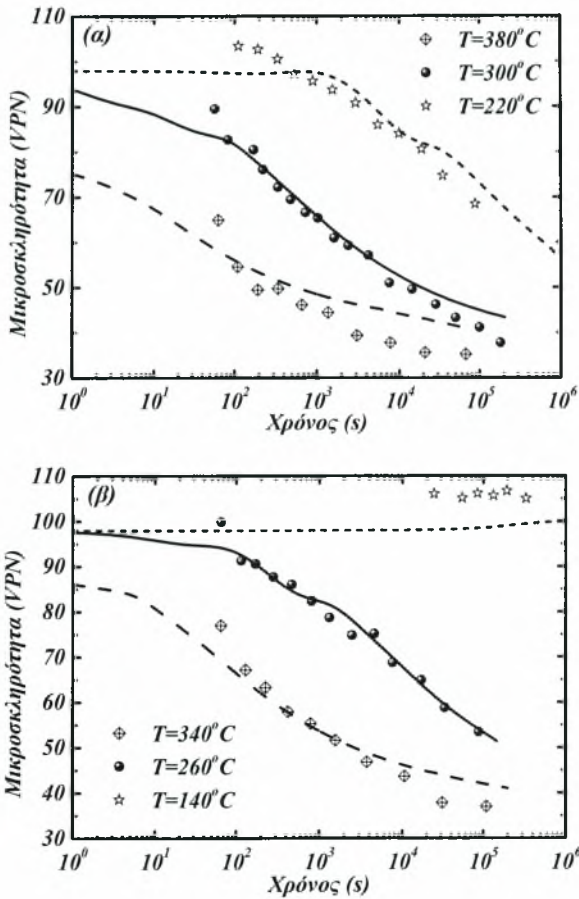
3.3.3 Θερμική Κατεργασία Γήρανσης του Κράματος 6082

Χρησιμοποιήθηκαν πειραματικές καμπύλες γήρανσης από δεδομένα των Shercliff & Ashby [3] για το κράμα 6082 με μέση σύσταση 1.0% Si, 0.9% Mg, 0.05% Cu 0.7% Mn and 0.25% Fe. Τα δοκίμια έχουν υποστεί θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης στους 570°C για 30min, βαφή σε νερό και γήρανση σε ρευστοστερεές κλίνες ή ατμοσφαιρικούς φούρνους, ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο γήρανσης σε διαστήματα των 40°C από 140°C έως 460°C (σχήμα 3.9). Δεδομένα επαναθέρμανσης είναι επίσης διαθέσιμα για

το υλικό το οποίο αρχικά κατεργάστηκε στους 175°C για 5.1 hr ώστε να έχει μέγιστη σκληρότητα 106 VPN (σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.9 : Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6082 για 8 θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.10 : Δεδομένα γήρανσης του κράματος 6082 για επαναθέρμανση από την κατάσταση T6 για 6 θερμοκρασίες.

3.4 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα που παρατέθηκαν, είναι προφανές ότι οι προβλέψεις του μοντέλου είναι ικανοποιητικές σε σχέση με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο, δύο κύριες ασυμφωνίες διαπιστώθηκαν :

- Το μοντέλο υποεκτιμά το ρυθμό διεύρυνσης κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό στο διάγραμμα 3.3 (υποεκτίμηση του μέσου μεγέθους και υπερεκτίμηση του

αριθμού των σωματιδίων σε μεγάλους χρόνους) και 3.7 (υπερεκτίμηση της μικροσκληρότητας στην περιοχή της διεύρυνσης).

- Οι προβλέψεις του μοντέλου είναι καλύτερες για θερμοκρασίες άνω των 180-190°C (διάγραμμα 3.7).

Διάφοροι λόγοι οι οποίοι απορρέουν από τις παραδοχές και απλοποιήσεις του μοντέλου μπορούν να εξηγήσουν τις παραπάνω αποκλίσεις.

- Οι ρυθμοί διαλυτοποίησης υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του άπειρα αραιού κράματος. Έτσι, οι ρυθμοί ανάπτυξης υπολογίστηκαν θεωρώντας ένα σωματίδιο το οποίο περιβάλλεται από μια άπειρη μήτρα, που σημαίνει ότι τα διαχυτικά πεδία γύρω από τα σωματίδια δεν επικαλύπτονται. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου ο ρυθμός πυρήνωσης είναι υψηλός, η ενδοσωματιδιακή απόσταση είναι μικρή, λόγω της υψηλής πυκνότητας των σωματιδίων, με αποτέλεσμα τα διαχυτικά πεδία να αλληλοεπικαλύπτονται και η παραπάνω προσέγγιση να μην είναι ακριβής.
- Η επικάλυψη των διαχυτικών πεδίων, οδηγεί σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης λόγω μεγαλύτερης εξάντλησης συστατικού στις ενδοσωματιδιακές περιοχές και σε αύξηση του ρυθμού διεύρυνσης λόγω αλληλεπίδρασης των σωματιδίων¹.
- Οι προσομοιώσεις είναι αρκετά ευαίσθητες στην τιμή της διεπιφανειακής ενέργειας. Εδώ, χρησιμοποιήθηκε μια σταθερή τιμή από την βιβλιογραφία σε όλη την χρονική εξέλιξη των σωματιδίων. Στην πραγματικότητα κατά την εξέλιξη μια διασποράς, τα σωματίδια μεταβαίνουν προοδευτικά από μια κατάσταση συνοχής σε μια κατάσταση ημι-συνοχής και τελικά μη-συνοχής με την μήτρα με μια αντίστοιχη μετάβαση της διεπιφανειακής ενέργειας.
- Η θερμοδυναμική του συστήματος θεωρήθηκε σχετικά απλή, λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία μόνο της θερμοδυναμικά σταθερής φάσης Mg_2Si αγνοώντας την αλληλουχία καθίζησης μετασταθών φάσεων στα κράματα αλουμινίου [38].
- Χωρικές διακυμάνσεις της πυκνότητας των σημείων πυρήνωσης δεν λήφθηκαν υπόψη.

¹ Ένα μικρό σωματίδιο διαλυτοποιείται ταχύτερα αν περιβάλλεται από μεγαλύτερα σωματίδια από ότι σε μια άπειρη μήτρα

3.5 Επίλογος

Στο παρόν κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο πρόβλεψης των μηχανικών ιδιοτήτων θερμικά κατεργαζόμενων κραμάτων αλουμινίου, το οποίο συζεύχθηκε με το κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η συνεισφορά των σωματιδίων καθίζησης υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη πλήρως την μορφή της ΚΜΣ. Οι προβλέψεις του μοντέλου, ωστόσο πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας κάποιες ρυθμιζόμενες παραμέτρους, οι οποίες ήταν αυτές για τις οποίες δεν υπήρχαν τιμές στην βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, η κινούσα δύναμη και η πυκνότητα των σημείων πυρήνωσης προσαρμόστηκαν στα κινητικά δεδομένα. Επίσης, οι διάφορες παράμετροι που σχετίζονται με την ολίσθηση των αταξιών τυποποιήθηκαν σε μια παράμετρο η οποία προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα μικροσκληρότητας. Από τα αποτελέσματα που παρατέθηκαν, παρατηρούμε ότι οι προβλέψεις του μοντέλου είναι ποιοτικά σύμφωνες με τους φυσικούς μηχανισμούς και ικανοποιητικές ποσοτικά για μια ευρεία περιοχή συστάσεων και θερμοκρασιών. Ωστόσο, για να γίνει ένας ισχυρός έλεγχος του μοντέλου, απαιτείται ένας συνδυασμός δεδομένων μικροδομής και του ορίου ροής. Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να καταλήξουμε ότι η μέθοδος είναι γενική και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορα κραματικά συστήματα ($AlCu$, $AlZnMg$, $AlMgSi$) και κατεργασίες (ομογενοποίηση, γήρανση, διαλυτοποίηση, θερμικά επηρεασμένες ζώνες σε συγκολλήσεις κλπ), κάτι το οποίο επιτελείται στη συνέχεια, όπου το μοντέλο θα εφάρμοστεί στις διάφορες θερμικές κατεργασίες διελασης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX.

Επεξήγηση Συμβόλων

Λατινικά σύμβολα

- b : Διάνυσμα burgers (m)
- C_j : Συγκέντρωση του συστατικού j στη μητρική φάση (%wt)
- f : Κατ'όγκο κλάσμα των σωματιδίων
- $\bar{F}(r)$: Μέση αντίσταση των εμποδίων στην ολίσθηση των αταξιών (N)
- $F_i(r_i)$: Αντίσταση σωματιδίων συγκεκριμένου μεγέθους στην ολίσθηση των

	αταξιών (N)
G	: Μέτρο διάτμησης (N/m^2)
k	: Σταθερά Boltzman
k_j	: Σταθερά στο μοντέλο ισχυροποίησης στερεού διαλύματος $\left(\frac{Pa}{\%w^{2/3}} \right)$
k_{ppt}	: Σταθερά στο μοντέλο ισχυροποίησης με καθίζηση (Pa)
l	: Μέση απόσταση σωματιδίων κατά μήκος μιας καμπτόμενης αταξίας (m)
M	: Παράγοντας Taylor
N_i	: Πλήθος σωματιδίων μεγέθους i ανά μονάδα όγκου ($\#/m^3$)
r_i	: Ακτίνα σωματιδίου που ανήκει στην κλάση i (m)
r_c	: Κρίσιμη ακτίνα μετάβασης από διάτμηση σε παράκαμψη σωματιδίων από αταξίες (m)
\bar{r}	: Μέση ακτίνα σωματιδίων (m)

Ελληνικά Σύμβολα

α	: Παράμετρος πλέγματος (m)
σ	: Όριο Ροής (Pa)
σ_i	: Πλεγματική Αντίσταση (Pa)
σ_{WH}	: Συνεισφορά της εργοσκληύρυνσης στο συνολικό όριο ροής (Pa)
σ_{GB}	: Συνεισφορά της ισχυροποίησης από σύνορα κόκκων στο συνολικό όριο ροής (Pa)
σ_{SS}	: Συνεισφορά της ισχυροποίησης στερεού διαλύματος στο συνολικό όριο ροής (Pa)
σ_P	: Συνεισφορά της ισχυροποίησης με καθίζηση στο συνολικό όριο ροής (Pa)

Βιβλιογραφία

1. Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., `Φυσική Μεταλλουργία`, 1^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, (2000).

2. Shercliff H.R., Ashby M.F., 'A Process Model for Age Hardening of Aluminum Alloys - I. The Model', Acta Metallurgica & Materialia, **38**, 1789-1802, (1990).
3. Shercliff H.R., Ashby M.F., 'A Process Model for Age Hardening of Aluminum Alloys - II. Applications of the Model', Acta Metallurgica & Materialia, **38**, 1803-1812, (1990).
4. Myhr O.R., Grong O., 'Process Modeling Applied to 6082-T6 Aluminium Weldments - Reaction Kinetics', Acta Metallurgica & Materialia, **39**, 2693-2702, (1991).
5. Myhr O.R., Grong O., 'Process Modeling Applied to 6082-T6 Aluminium Weldments - Applications of Model', Acta Metallurgica & Materialia, **39**, 2703-2708, (1991).
6. Rometsch P.A., Schaffer G.B., 'An age hardening model for Al-7Si-Mg casting alloys', Materials Science and Engineering A, **325**, 424-434, (2002).
7. Deschamps A. Brechet Y., 'Influence of predeformation and aging of an Al-Zn-Mg alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress', Acta Materialia, **47**, 293-305, (1998).
8. Myhr O.R., Grong O., Andersen S.J., 'Modelling of the Age Hardening Behavior of Al-Mg-Si Alloys', Acta Materialia, **49**, 65-75, (2001).
9. Myhr O.R., Grong O., Fjaer H.G., Marioara C.D., 'Modelling of the microstructure and strength evolution in Al-Mg-Si alloys during multistage thermal processing', Acta Materialia **52**, 4997-5008, (2004).
10. Gandin Ch.A., Bréchet Y., Rappaz M., Canova G., Ashby M. Shercliff H., 'Modelling of solidification and heat treatment for the prediction of yield stress of cast alloys', Acta Materialia, **50**, 901-927, (2002).
11. Weakley-Bollin S.C., Donlon W., Wolverton C., Jones J.W., Allison J.E., 'Modeling the Age Hardening Behavior of Al-Si-Cu Alloys', Metallurgical and Materials Transactions A, **25A**, 2407-2418, (2004).
12. Esmaili S., Lloyd D.J., Poole W.J., 'Modelling of precipitation hardening for the naturally aged Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111', Acta Materialia, **51**, 3467-3481, (2003).
13. Esmaili S., Lloyd D.J., Poole W.J., 'A yield strength model for the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111', Acta Materialia, **51**, 2243-2257, (2003).
14. Liu G., Zhang G.J., Ding X.D., Sun J., Chen K.H., 'Modeling the strengthening response to aging process of heat treatable aluminum alloys containing plate/disc or

- rod/needle-shaped precipitates*', Materials Science and Engineering A, **344**, 113-124, (2003).
15. Anderson W.A., '*Precipitation from Solid Solution*', American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1959.
 16. Hall E.O., Proc.Roy.Soc. (London), B64, p.474, (1951).
 17. Petch N.J., J. Iron Steel Inst., 174, p.25, (1953).
 18. Kocks, U.F., Argon A.S., Ashby M.F., '*Thermodynamics and kinetics of slip*', Progress in Materials Science, **19**, 1-278, (1975).
 19. Martin J.W., '*Precipitation Hardening*', Butterworth-Heinemann, Oxford, 2nd Edition, (1998).
 20. Nembach Eckhard, '*Particle Strengthening of Metals and Alloys*', John Wiley & Sons, (1997).
 21. Friedel, J., '*Dislocations*', Pergamon Press, Oxford, (1964).
 22. Gerold, V., '*Dislocations in Solids*', Vol. 4. North-Holland, Amsterdam, p. 219, (1979).
 23. Andersson J.O., Helander T., Hdghmd L., Shi P., Sundman B., '*THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science*', Calphad, **26**, 273-312, (2002).
 24. Borgenstam A., Engström A., Höglund L., Ågren J., '*DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys*', Journal of phase equilibria, **21**, 269-280, (2000).
 25. Midling O.T., Grong O., '*A Process Model for Friction Welding of Al-Mg-Si Alloys and Al-SiC Metal Matrix Composites - I. Haz Temperature And Strain Rate Distribution*', Acta metallurgica & Materialia **42**, 1595-1609, (1994).
 26. Midling O.T., Grong O., '*A Process Model for Friction Welding of Al-Mg-Si Alloys and Al-SiC Metal Matrix Composites - II. Haz Microstructure And Strength Evolution*', Acta metallurgica & Materialia, **42**, 1611-1622, (1994).
 27. Robson J.D., Prangnell P.B., '*Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys*', Materials Science and Engineering A, **352**, 240-250, (2003).
 28. Robson J.D., Jones M.J., Prangnell P.B., '*Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys*', Acta

- Materialia, **51**, 1453-1468, (2003).
29. Robson J.D., Prangnell P.B., '*Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys*', Acta Materialia, **49**, 599-613, (2001).
 30. Robson J.D., '*Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model*', Materials Science and Engineering A, **338**, 219-229, (2002).
 31. Robson J.D., '*A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium*', Acta Materialia, **52**, 1409-1421, (2004).
 32. Nicolas M., Deschamps A., '*Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments*', Acta Materialia, **51**, 6077-6094, (2003).
 33. Grong, O., '*Metallurgical Modelling of Welding of Aluminum Alloys*', 2nd Edition. The Institute of Materials, London, (1997).
 34. Bratland D.H, Grong O., Shercliff H., Myhr O.R., Tjøtta S., '*Modelling of Precipitation Reactions in Industrial Processing*', Acta Materialia, **45**, 1-22, (1997).
 35. Russell K.C., '*Nucleation in Solids: The Induction and Steady State Effects*', Advances in Colloid and Interface Science, **13**, 205-318, (1980).
 36. Hornbogen E., Starke E.A.JR, '*Theory Assisted Design of High Strength Low Alloy Aluminum*', Acta Metallurgica et Materialia, **41**, 1-16, (1993).
 37. Hornbogen E., '*Hundred years of precipitation hardening*', Journal of Light Metals, **1**, 127-132, (2001).
 38. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J., '*The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys*', Acta materialia, **46**, 3893-3904, (1998).

4

Συνεχής Χύτευση - Θερμική Κατεργασία Ομογενοποίησης Κραμάτων Αλουμινίου

Περίληψη – Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται η μελέτη της μικροδομής χυτού υλικού και η μεταβολή της κατά την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Η παραγωγή του κράματος αλουμινίου έγινε με την ημισυνεχή μέθοδο απευθείας ψύξης σε βιομηχανική κλίμακα. Η μικροδομή του κράματος μελετήθηκε με συμβατικές τεχνικές οπτικής μικροσκοπίας, για την ταυτοποίηση της μορφολογίας των κόκκων, η οποία συνίσταται σε μια συνήθη δενδριτική μικροδομή με διαφορισμό των φάσεων. Κατά την ομογενοποίηση επιβεβαιώθηκε η διαλυτοποίηση της Mg_2Si και οι μετασχηματισμοί των φάσεων του σιδήρου. Τέλος, ο μικροδιαφορισμός του χυτού υλικού υπολογίστηκε με το λογισμικό *Thermo-Calc* και η εξέλιξη της μικροδομής κατά την χύτευση με το λογισμικό *Dictra*. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών ελέγχθηκαν ποιοτικά από τις μεταλλογραφίες και φαίνεται ότι αποδίδουν ικανοποιητικά την κινητική της ομογενοποίησης.

Λέξεις-Κλειδιά: Συνεχής Χύτευση; Ενδομεταλλικές Φάσεις; Μικροδιαφορισμός; Ομογενοποίηση; Προσομοίωση

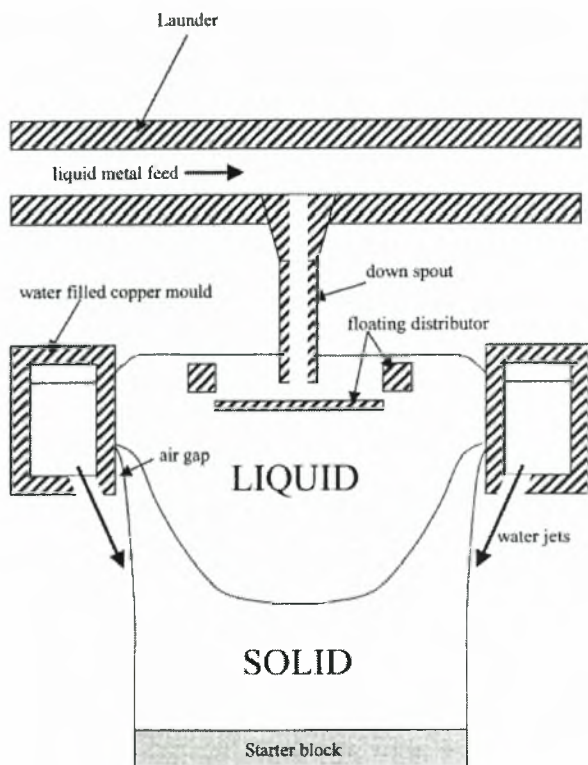
4.1 Εισαγωγή

Μεγάλου μήκους πλινθώματα, κατάλληλα για κατεργασίες μορφοποίησης, όπως διέλαση, έλαση, σφυρηλάτηση, παράγονται κυρίως με την μέθοδο της ημι-συνεχούς χύτευσης. Γενικά, υπάρχουν δύο διατάξεις ημι-συνεχούς χύτευσης [1], η οριζόντια και η κάθετη μέθοδος με πιο συνήθη την δεύτερη. Η αρχή της μεθόδου είναι απλή (Σχήμα 4.1), το υγρό μέταλλο τροφοδοτείται συνεχώς σε ένα καλούπι από μέταλλο υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, το οποίο ψύχεται με νερό. Το υγρό μέταλλο στερεοποιείται αρχικά περιμετρικά καθώς βρίσκεται εντός του καλουπιού, και η βάση όπου στηρίζεται το υλικό

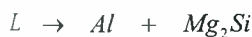
κινείται προς τα κάτω δημιουργώντας έτσι μια κολόνα στερεού μετάλλου. Το κέντρο είναι το τελευταίο σημείο που στερεοποιείται ως αποτέλεσμα της ψύξης του μετάλλου. Ανάλογα με τις επόμενες κατεργασίες διαμόρφωσης τα παραγχθέντα πλινθώματα μπορεί να είναι είτε τετραγωνικής διατομής (προς έλαση ή σφυρηλάτηση), είτε κυκλικής διατομής (προς διέλαση).

Τα κράματα με βασικό κραματικό σύστημα το τριμερές Al-Mg-Si που αντιστοιχούν στα θερμικά κατεργαζόμενα κράματα της σειράς 6XXX περιέχουν συνολικά 1.5% Mg και Si με λόγο συστάσεων 1.73:1 ώστε να σχηματίσουν τη φάση Mg_2Si . Η μέγιστη διαλυτότητα της Mg_2Si ανέρχεται σε 1.85%, η οποία ελαττώνεται φυσικά με τη θερμοκρασία. Τα κράματα Al-Mg-Si μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες [2,3]. Στην πρώτη κατηγορία, το συνολικό ποσό Mg και Si δεν υπερβαίνει το 1.5% με τις συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων να έχουν λόγο 1.73/1 ή το πυρίτιο να βρίσκεται σε μικρή περίσσεια. Τυπικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το εύκολα διελαζόμενο κράμα 6063 για αρχιτεκτονικές εφαρμογές το οποίο περιέχει περίπου 1.1% Mg_2Si . Η δεύτερη κατηγορία, περιέχει Mg και Si άνω του 1.5% καθώς και 0.3%Cu για βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Στοιχεία, όπως τα Mn Zn Cr χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων. Κράματα αυτής της κατηγορίας όπως το 6061 επιτυγχάνουν περίπου 70MPa επιπλέον αντοχή από τα αντίστοιχα της πρώτης κατηγορίας στην κατάσταση T6. Τέλος, στην τρίτη κατηγορία η ποσότητα Mg_2Si βρίσκεται περίπου μεταξύ των τιμών στις δύο πρώτες με τη διαφορά ότι το πυρίτιο βρίσκεται σε περίσσεια. Η περίσσεια πυριτίου έχει ως στόχο την αύξηση της αντοχής (μια περίσσεια 0.2% Si αυξάνει την αντοχή ενός κράματος που περιέχει 0.8% Mg_2Si κατά 70MPa). Υψηλότερη περίσσεια Si είναι λιγότερο ωφέλιμη, ενώ περίσσεια Mg είναι χρήσιμη μόνο σε χαμηλές τιμές Mg_2Si καθώς το Mg μειώνει την διαλυτότητα της Mg_2Si . Τυπικές τιμές αντοχής που μπορούν να επιτευχθούν ανάλογα με την χημική σύσταση των κραμάτων της σειράς 6XXX δίνονται στο διάγραμμα 4.2.

Στην περίπτωση του απλού τριμερούς συστήματος Al-Mg-Si, το σύστημα γίνεται ψευδο-διμερές για λόγους συγκεντρώσεων Mg:Si περίπου 1.73:1. Η ψευδο-διμερής ευτηκτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 595°C με σύσταση ευτηκτικού υγρού 8.15 wt% Mg και 4.75 wt% Si σε ισορροπία με στερεό διάλυμα αλουμινίου με σύσταση 1.13 wt% Mg και 0.67 wt% Si (~1.85 wt% Mg_2Si) [2].



Σχήμα 4.1 : Κάθετη Ημι-Συνεχής Χύτευση Άμεσης Ψύξης Κραμάτων Αλουμινίου [4]



Ο Fe οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό της φάσης $Al_{13}Fe_4$ (ή Al_3Fe) σύμφωνα με την παρακάτω ευτηκτική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα στους $655.1^\circ C$ σε συγκέντρωση 1.8%wt Fe [4].

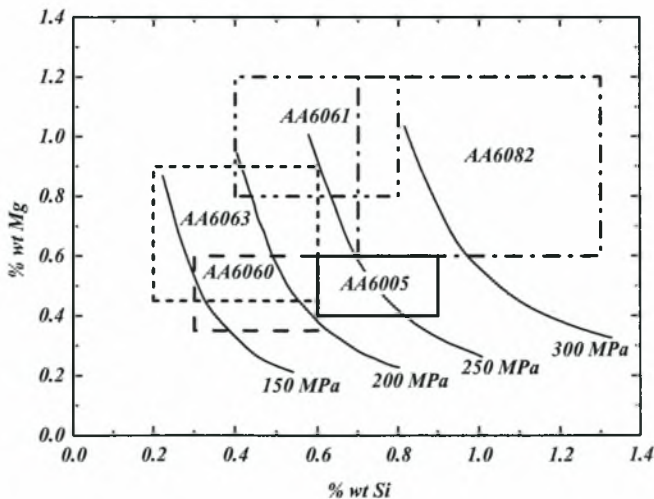


Κατά την διάρκεια στερεοποίησης εκτός ισορροπίας η δημιουργία της παραπάνω φάσης παρεμποδίζεται από το σχηματισμό των μετασταθών φάσεων Al_xFe , Al_9Fe_2 [5].

Ο Fe σε συνδυασμό με το Si (δηλαδή το τριμερές Al-Fe-Si) έχει ως αποτέλεσμα

την πιθανή δημιουργία διαφόρων φάσεων, όπως οι Al_3Fe_4 , $\alpha-AlFeSi$, $\beta-AlFeSi$, ενώ η παρουσία Cr, Mn σε συνδυασμό με τα παραπάνω μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία φάσεων, όπως οι $\alpha-Al(MnCrFe)Si$ [6]. Οι πιθανές αντιδράσεις και οι παρουσιαζόμενες φάσεις κατά την στερεοποίηση εμπορικών κραμάτων αλουμινίου που περιέχουν Al-Mg-Si-Fe-Mn-Cu είναι αρκετά περίπλοκες με δυαδικές, τριαδικές ή ακόμα και τετραδικές ευτηκτικές αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα [7,8,9]. Για την στερεοποίηση κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX έχουν προταθεί διάφορες αμετάβλητες αντιδράσεις, οι οποίες δίνονται στον πίνακα 4.1 [10,11,12,13,14,15]. Οι αντιδράσεις είναι αυτές που αναφέρονται στα τριμερή Al-Fe-Si και Al-Mg-Si καθώς και κάποιες που έχουν παρατηρηθεί κατά την στερεοποίηση κραμάτων 6XXX.

Κατά την στερεοποίηση των κραμάτων της σειράς 6XXX ο σχηματισμός της Al_3Fe_4 , η οποία είναι η φάση ισορροπίας παρεμποδίζεται [11,16], με αποτέλεσμα οι κύριες φάσεις που παρατηρούνται είναι οι $Al_x(Fe,Mn)_ySi$ και η δομή τους δίνεται στον πίνακα 4.2 [15].



Σχήμα 4.2 : Περιοχές – Όρια Συγκέντρωσης 6XXX Κραμάτων Αλουμινίου [1]

Η κατάσταση του υλικού μετά την χύτευση χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλασιμότητα, λόγω των παρακάτω ανομοιογενειών στη μικροδομή :

- Διαφορισμός δευτερευουσών φάσεων στα όρια των κόκκων από ευτηκτικές αντιδράσεις, που προσδίδει ψαθυρότητα στο υλικό καθώς και μείωση του σημείου τήξης.
- Μικροδιαφορισμός της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων, που οδηγεί σε περιοχές αυξημένου υπερκορεσμού όπου μπορούν να σχηματιστούν λεπτές διασπορές σωματιδίων που αυξάνουν το όριο ροής του υλικού με επακόλουθη μείωση της κατεργασιμότητας (π.χ. Mg_2Si).

Πίνακας 4.1 : Αμετάβλητες Αντιδράσεις Στερεοποίησης

Αμετάβλητη Αντίδραση	Θερμοκρασία (°C)	Αναφορά
$L \rightarrow \alpha - Al$	650	[17,18]
$L \rightarrow Al + Mg_2Si$	587	[19]
$L \rightarrow Al + Si + Mg_2Si$	555	[14]
$L \rightarrow Al_{13}Fe_4 + \alpha - Al$	655	[4]
$L + Al_{13}Fe_4 \rightarrow \alpha - AlFeSi + \alpha - Al$	638	[12]
$L \rightarrow \alpha - AlFeSi + \alpha - Al$	580-610	[13]
$L + \alpha - AlFeSi \rightarrow \beta - AlFeSi + \alpha - Al$	612	[12,16]
$L \rightarrow \beta - AlFeSi + \alpha - Al$	611	[4]
$L \rightarrow \beta - AlFeSi + \alpha - Al + Si$	575	[14, 15,19]
$L \rightarrow \beta - AlFeSi + Mg_2Si + \alpha - Al$	585	[12,19]
$L + \alpha - AlFeSi \rightarrow \alpha - Al + \beta - AlFeSi + Mg_2Si$	576	[15,19]
$L \rightarrow \alpha - Al(FeMn)Si + Mg_2Si + \alpha - Al + Si$	550°C	[14]

Οι παραπάνω ανομοιογένειες μπορούν να εξαλειφθούν μερικά ή ολικά μέσω της θερμικής κατεργασίας ομογενοποίησης. Τα κύρια οφέλη αυτής της κατεργασίας είναι τα παρακάτω :

- Εξομάλυνση του μικροδιαφορισμού.

Απομάκρυνση ευτηκτικών περιοχών χαμηλού σημείου τήξεως, όπως σωματίδια και κλίσεις συγκέντρωσης τα οποία σχηματίστηκαν λόγω στερεοποίησης εκτός ισορροπίας, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν αστοχία του υλικού λόγω επανάτηξης σε επόμενες θερμομηχανικές κατεργασίες.

- Σφαιροποίηση σκληρών σωματιδίων με οξείες ακμές, όπως οι ενδομεταλλικές φάσεις σιδήρου, που έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλή ολκιμότητα και ρωγμές κυρίως σε λεπτόπαχα προϊόντα.
- Σχηματισμός κατάλληλης διασποράς σωματιδίων για έλεγχο του μεγέθους των κόκκων και παρεμπόδιση της ανακρυστάλλωσης κατά την διέλαση.

Η θερμική κατεργασία ομογενοποίησης κραμάτων αλουμινίου είναι μια διεργασία τριών σταδίων, θέρμανση, διατήρηση σε υψηλή θερμοκρασία και ψύξη [20]. Όταν το υλικό θερμαίνεται από θερμοκρασία περιβάλλοντος, το στερεό διάλυμα είναι ισχυρά υπερκορεσμένο με το υπερκορεσμό να αυξάνεται από το κέντρο προς τα άκρα των δενδριτικών κλάδων λόγω του μικροδιαφορισμού. Ο πρώτος μετασχηματισμός που λαμβάνει χώρα είναι η πυρήνωση και ανάπτυξη σωματιδίων φάσεων του Fe, Mn και η Mg_2Si , τα οποία στη συνέχεια επαναδιαλυτοποιούνται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Στο διάστημα διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας έχουμε εξομάλυνση των κλίσεων συγκέντρωσης στους δενδριτικούς κλάδους. Η εξομάλυνση αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης σε περιοχές με υψηλό κατά όγκο κλάσμα σωματιδίων (τα άκρα των δενδριτών) με επακόλουθη διαλυτοποίηση σωματιδίων τα οποία είχαν σχηματιστεί στο προηγούμενο στάδιο της προθέρμανσης. Άλλοι μετασχηματισμοί, που λαμβάνουν χώρα είναι, η διεύρυνση σωματιδίων, η σφαιροποίηση μη-διαλυτοποιήσιμων σωματιδίων και ο μετασχηματισμός $\beta-AlFeSi \rightarrow \alpha-AlFeSi$. Ο μετασχηματισμός φάσεων του σιδήρου είναι σημαντικός καθώς η φάση $\alpha-AlFeSi$ παρουσιάζει πολύ καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με την $\beta-AlFeSi$ φάση, η οποία προκαλεί μείωση της ολκιμότητας του υλικού [15,21]. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης, επιλέγεται στην υψηλότερη δυνατή τιμή, ώστε να έχουμε μείωση του χρόνου κατεργασίας, η οποία ωστόσο δεν πρέπει να υπερβαίνει το μικρότερο σημείο τήξης του κράματος για την αποφυγή τοπικής τήξης του υλικού. Τοπικές τήξεις, προκαλούν βλάβη στη μικροδομή του υλικού, η οποία δεν μπορεί να διορθωθεί στη συνέχεια, δημιουργώντας πορώδες, ρωγμές και εξογκώματα στο υλικό κατά την διέλαση [22]. Το σημείο τήξης του υλικού δεν είναι

αυτό που προβλέπεται από το διάγραμμα φάσεων καθώς η μικροδομή του χυτού υλικού είναι εκτός ισορροπίας. Περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις κραματικών στοιχείων λόγω του μικροδιαφορισμού τήκονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της γραμμής liquidus. Συνεπώς η μέγιστη δυνατή τιμή για τη θερμοκρασία ομογενοποίησης αποτελεί η ευτηκτική θερμοκρασία για την αντίδραση σχηματισμού Mg_2Si .

Πίνακας 4.2 : Ενδομεταλλικές Φάσεις Σιδήρου [15]

Σύμβολο	Στοιχειομετρία	Πλέγμα Bravais	Παράμετρος Πλέγματος	Πυκνότητα (kg/m^3)
β	$Al_{4,5}FeSi$ Al_5FeSi	Μονοκλινές	$a=6.12 \text{ \AA}$ $b=6.12 \text{ \AA}$ $c=41.5 \text{ \AA}$ $\beta=91^\circ$	3300-3350
$\alpha_n (\alpha')$	Al_8Fe_2Si	Εξαγωνικό	$a=b=12.3 \text{ \AA}$ $c=26.2 \text{ \AA}$	3580
α_c	(περιέχει Fe) $Al_{12}Fe_3Si$ $Al_{12-13}Fe_3Si_{1-2}$	Κυβικό	$a=12.56 \text{ \AA}$	3630
	(περιέχει Fe, Mn) $Al_{12}(Fe, Mn)_3Si$ $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$	Κυβικό	$a=12.56-12.68 \text{ \AA}$	3630-3640
	(περιέχει Mn) $Al_{12}Mn_3Si$ $Al_{15}Mn_3Si_2$ Al_9Mn_2Si	Κυβικό	$a=12.68 \text{ \AA}$	3640

Στο στάδιο ψύξης του υλικού από την θερμοκρασία ομογενοποίησης, λαμβάνει χώρα επανακαθίζηση σωματιδίων Mg_2Si καθώς και φάσεων Fe, Mn, Cr. Το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων Mn, Cr είναι σημαντικό καθώς παρεμποδίζει την

ανακρυστάλλωση του υλικού [21], γεγονός που δρα ευεργετικά στις τελικές μηχανικές ιδιότητες [23]. Αντίστοιχα, το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων Mg_2Si πρέπει να είναι τέτοιο ώστε στην αρχή της διέλασης η συγκέντρωση κραματικών στοιχείων στη μήτρα να είναι μικρή και κατ' επέκταση η ισχυροποίηση στερεού διαλύματος να είναι η ελάχιστη δυνατή μειώνοντας έτσι το όριο ροής του υλικού και αυξάνοντας την διαμορφωσιμότητα¹ [24]. Επιπλέον, το μέγεθος τους πρέπει να είναι σχετικά μικρό, ώστε να διαλυτοποιούνται κατά τη διάρκεια της διέλασης, μειώνοντας έτσι τον απαιτούμενο χρόνο διαλυτοποίησης [21, 25].

Από την βιβλιογραφία είναι προφανές, ότι τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια έντονη ερευνητική δραστηριότητα στην περιοχή των θερμικών κατεργασιών διέλασης κραμάτων αλουμινίου. Κοινός τόπος των ερευνητικών εργασιών αποτελεί η μελέτη της συσχέτισης μεταξύ της μικροδομής του υλικού και της διέλασιμότητας με στόχο την μεγιστοποίηση της ταχύτητας διέλασης. Αρκετές εργασίες έχουν ως αντικείμενο τη μελέτη της διασποράς των σωματιδίων Mg_2Si που προκύπτει κατά την ψύξη από την θερμοκρασία ομογενοποίησης. Οι Zajac et.al. [26] και Nowotnik et.al.[27] μελέτησαν την επίδραση του ρυθμού ψύξης στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων 6063, 6082 και 6005. Οι Usta et.al. [28] μελέτησαν την κινητική διαλυτοποίησης/διεύρυνσης των σωματιδίων Mg_2Si κατά την επαναθέρμανση ομογενοποιημένου υλικού. Οι Reiso et.al. [29] συσχέτισαν το ρυθμό ψύξης του υλικού με τη μέγιστη ταχύτητα διέλασης για διάφορες χημικές συστάσεις κραμάτων $AlMgSi$. Τέλος, οι Biful et.al., [25] μελέτησαν με τεχνικές μεταλλογραφίας την μικροδομή του κράματος 6063 κατά την θέρμανση και ψύξη του υλικού.

Ωστόσο, παρατηρείται στη βιβλιογραφία ένα κενό στην ανάπτυξη προσομοίωσης της κατεργασίας. Οι Vermolen et.al. [30,31] ανέπτυξαν μοντέλα για την διαλυτοποίηση σωματιδίων τα οποία εφαρμόστηκαν από τον Langkruis [24] στη μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής του υλικού (μέσο μέγεθος σωματιδίων Mg_2Si), κατά την επαναθέρμανση προ της διέλασης. Μια συνολική αντιμετώπιση έγινε από τους Dons [20] οι οποίοι ανέπτυξαν ένα γενικό μοντέλο για την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης κραμάτων αλουμινίου, θεωρώντας τόσο την διάχυση κατά μήκος των δενδριτικών κλάδων όσο και τον

¹ η ισχυροποίηση με καθίζηση σωματιδίων εδώ δεν είναι σημαντική καθώς τα σωματίδια Mg_2Si είναι μεγάλου μεγέθους

σηματισμό δευτερευουσών ενδομεταλλικών φάσεων. Τέλος, οι Cai et. al.[32] μελέτησαν την ομογενοποίηση των κραμάτων 6061, 6069 μέσω τοπικών χημικών αναλύσεων για την εκτίμηση του μικροδιαφορισμού και μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας για την συνολική κινητική των διαφόρων μετασηματισμών, συγκρίνοντας τις μετρήσεις τόσο με υπολογισμούς Scheil όσο και διάχυσης.

Όπως προαναφέρθηκε σκοπός της κατεργασίας ομογενοποίησης είναι η δημιουργία της κατάλληλης μικροδομής του υλικού με στόχο την καλύτερη απόκριση του σε επόμενες θερμομηχανικές κατεργασίες. Για δεδομένη χημική σύσταση του υλικού αυτό μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη επιλογή του θερμικού κύκλου, ο οποίος είναι η κύρια λειτουργική παράμετρος. Μολαταύτα, ο προσδιορισμός του βέλτιστου θερμικού κύκλου δεν είναι ένα τετριμένο πρόβλημα εάν ακολουθηθούν τεχνικές δοκιμής και σφάλματος. Συνεπώς, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης μαθηματικών μοντέλων τα οποία να περιγραφούν την χρονική εξέλιξη της μικροδομής. Στην παρούσα εργασία μελετάται η χρονική εξέλιξη της μικροδομής του κράματος 6061 κατά την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Η ταυτοποίηση καθώς και η μεταβολή της μικροδομής του υλικού πραγματοποιήθηκε μέσω συμβατικών τεχνικών μεταλλογραφίας. Από την παρατήρηση της μικροδομής του χυτού υλικού καταστρώθηκε ένα γεωμετρικό μοντέλο πάνω στο οποίο επιλύθηκε το πρόβλημα διάχυσης που προσομοιώνει την εξέλιξη της μικροδομής. Αποτέλεσμα των υπολογισμών είναι η εξέλιξη του κατ'όγκο κλάσματος των διαφόρων φάσεων καθώς και το ποσοστό εξομάλυνσης του μικροδιαφορισμού. Από τα αποτελέσματα (όπως θα φανεί στη συνέχεια), μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα πως με μια τέτοια διαδικασία ταυτόχρονης χρήσης πειραματικών τεχνικών και υπολογιστικών εργαλείων μπορούμε να εκτιμήσουμε την επίδραση του θερμικού κύκλου στην μικροδομή του κράματος.

4.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την παρούσα εργασία, το υλικό χυτεύθηκε σε βιομηχανική κλίμακα με επαγωγική τήξη στις εγκαταστάσεις της εταιρείας EXALCO, με τη κάθετη μέθοδο. Συνολικά, παράχθηκαν 22 κολόνες, μήκους 4m και διαμέτρου 20cm σε δύο χυτεύσεις των

5tn. Η θερμοκρασία υγρού μετάλλου μέσα στο καλούπι κατά την αρχή της χύτευσης ήταν 680-695°C, ενώ η ταχύτητα χύτευσης 90mm/min.

Η χημική σύσταση του υλικού ακολουθεί την προδιαγραφή του εμπορικού κράματος 6061 ως προς το Si, Fe, Mn, Mg, ενώ αποκλίνει στα στοιχεία Cu, Cr, Zn και δίνεται στον πίνακα 4.3. Κατά την κραμάτωση του υλικού έγιναν διάφορες λήψεις υγρού μετάλλου από τον επαγωγικό φούρνο και η τελική σύσταση πριν αρχίσει η χύτευση είναι αυτή που δίνεται. Αντίστοιχα έγιναν λήψεις υλικού από τα κανάλια τροφοδοσίας κατά την χύτευση και μετρήθηκε η χημική τους σύσταση.

Πίνακας 4.3 : Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
Φούρνος	0.73	0.329	0.037	0.116	1.01	0.0024	0.032
1^η χύτευση	0.719	0.31	0.043	0.112	0.98	0.0021	0.036
2^η χύτευση	0.727	0.306	0.034	0.113	1	0.0021	0.033
ASTM B209	0.4-0.8	0-0.7	0.15-0.4	0-0.15	0.8-1.2	0.04-0.35	0-0.25

Λήφθηκαν δοκίμια από το υλικό και μελετήθηκε η μικροδομή του μετά από χημική προσβολή με διάλυμα 0.5% κατ' όγκο HF. Ο χρόνος προσβολής αποτελεί σημαντική παράμετρο καθώς για χρόνους 4-5 sec, η φάση Mg₂Si χρωματίζεται μαύρη ενώ αντίστοιχα οι φάσεις του σιδήρου γκριζες [10,15]. Σε μεγαλύτερους χρόνους, όλες φάσεις χρωματίζονται μαύρες με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους. Ωστόσο, σε σκοτεινό πεδίο επιτυγχάνεται μια αξιοσημείωτη αντίθεση [25] μεταξύ των διαφόρων φάσεων και της μήτρας με αποτέλεσμα να είναι παρατηρήσιμες και λεπτές διασπορές ενδομεταλλικών φάσεων οι οποίες δεν είναι ευδιάκριτες σε φωτεινό πεδίο. Δοκίμια του υλικού κατεργάστηκαν σε θερμοκρασία 580°C, η οποία αποτελεί μια τυπική τιμή στη βιομηχανική πρακτική, αφού είναι η μέγιστη τιμή σε σχέση με την ευτηκτική θερμοκρασία. Παρατηρώντας, την μικροδομή του υλικού σε διάφορες στιγμές της θερμικής κατεργασίας ελέγχθηκαν ποιοτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

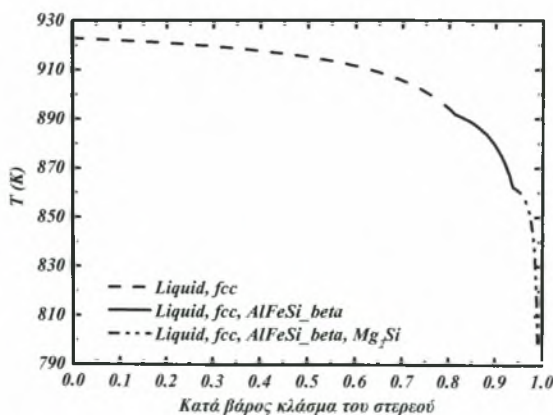
4.3 Αποτελέσματα

4.3.1 Πορεία Στερεοποίησης - Μικροδιαφορισμός

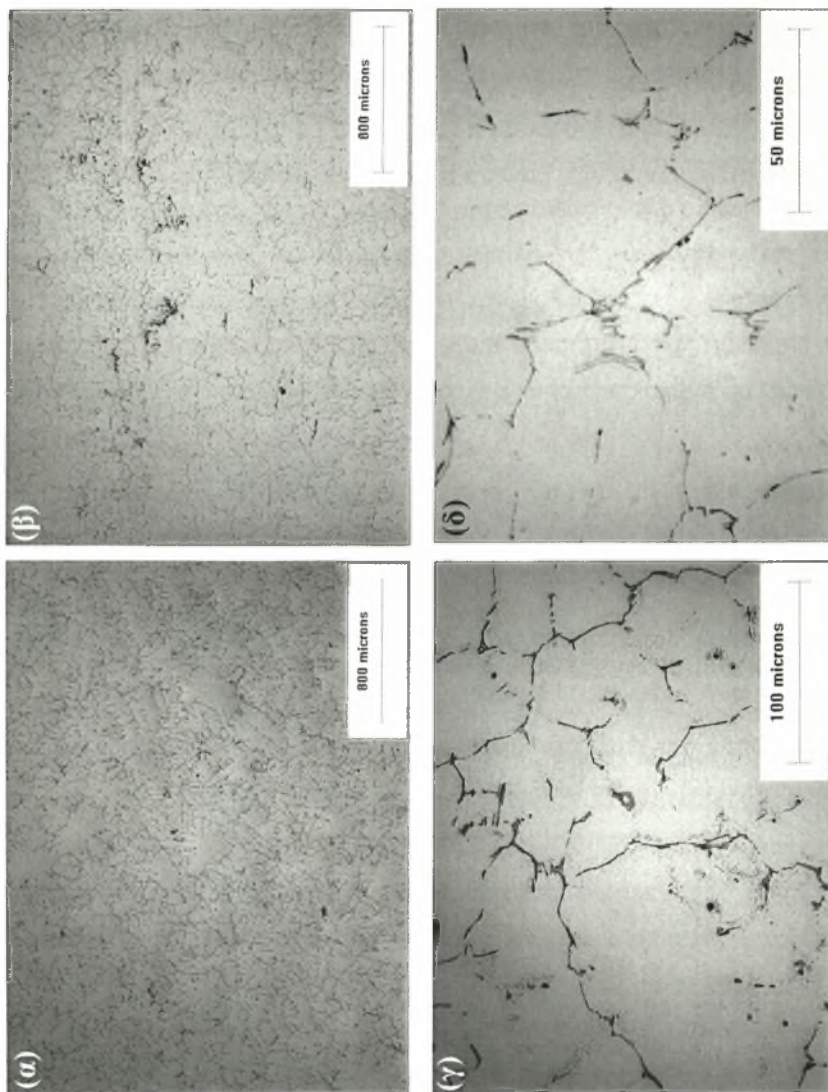
Τα περισσότερα κραματικά στοιχεία που προστίθενται στο αλουμίνιο είναι λιγότερο διαλυτά στο στερεό σε σχέση με το υγρό με άμεσο αποτέλεσμα την ύπαρξη μικροδιαφορισμού των κραματικών στοιχείων κατά την στερεοποίηση. Για τα περισσότερα συστατικά, το αλουμίνιο παρουσιάζει σχετικά χαμηλή στερεά διαλυτότητα με αποτέλεσμα να παρατηρούνται διαμεταλλικές ενώσεις στην δομή του υλικού μετά την χύτευση. Το μέγεθος και η κατανομή αυτών των φάσεων εξαρτώνται από την συγκέντρωση των στοιχείων, την απόσταση μεταξύ των δενδριτικών κλάδων και το μέγεθος των κόκκων. Η κατανομή συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων, θεωρώντας μηδενική διάχυση στο στερεό κατά την στερεοποίηση, μπορεί να περιγραφεί με ικανοποιητική ακρίβεια από την εξίσωση Scheil.

$$C_s = C_0 \cdot K \cdot (1 - f_s)^{K-1} \quad (4.1)$$

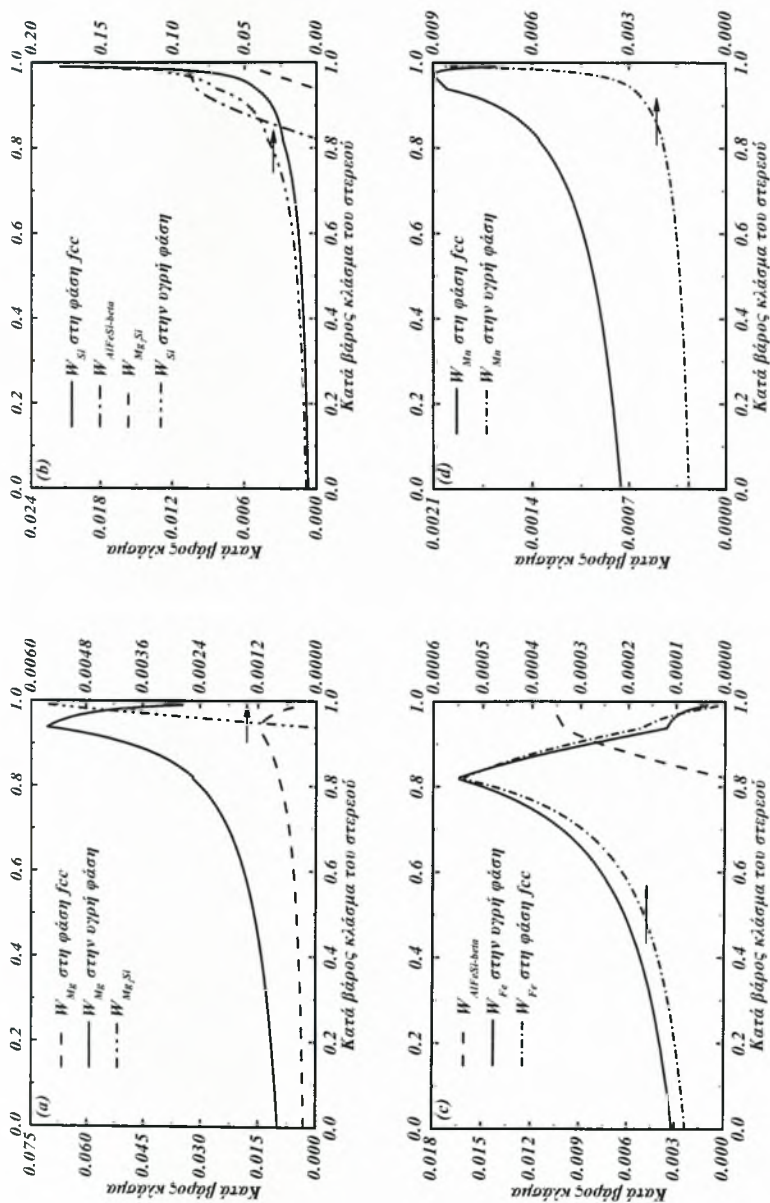
όπου, C_0 η ονομαστική συγκέντρωση του στοιχείου στο κράμα, K ο συντελεστής κατανομής και C_s η συγκέντρωση του στοιχείου για κατά βάρος κλάσμα του στερεού f_s . Οι υπολογισμοί Scheil για ένα πολυκραματικό σύστημα γίνονται με την μέθοδο CALPHAD και συγκεκριμένα με το λογισμικό THERMOCALC [17, 18].



Σχήμα 4.3 : Πορεία Στερεοποίησης



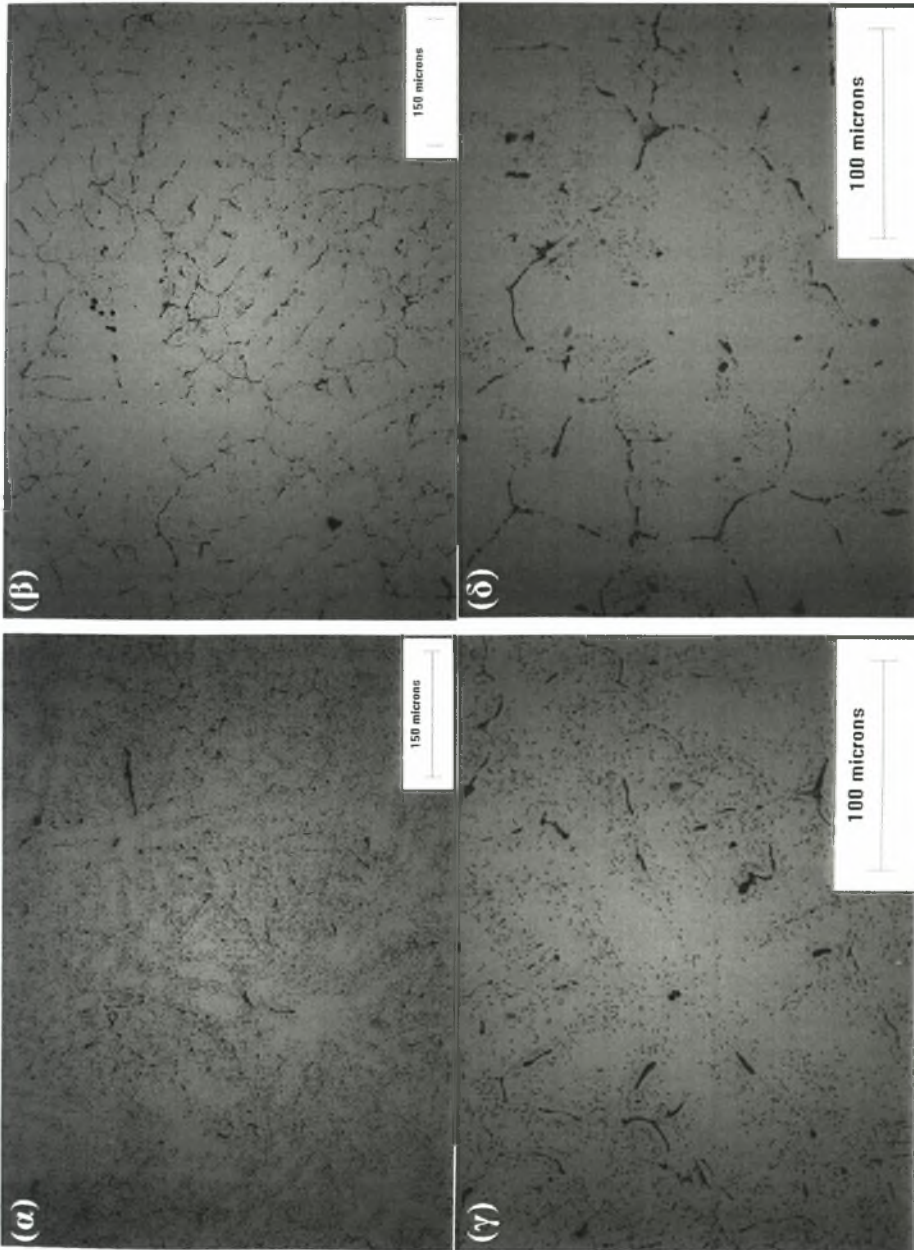
Σχήμα 4.4 : (α) Μεγέθυνση X50, Γυψική Δενδριτική Δομή, (β) Ψυχρή Ζώνη στην Άκρη της Κολώνας, (γ) X500 Κατανομή Φάσεων στα Άκρα των Δενδριτικών Κλάδων, (δ) X1000 Διαχωρισμός Mg_2Si (Μαύρο) $AlFeSi$ (Πορτοκί)



Σχήμα 4.5 : Μικροδιαφορισμός - Συγκέντρωση κατά βάρος των κραματικών στοιχείων.

Στο σχήμα 4.3 δίνεται η πορεία στερεοποίησης του μελετώμενου κράματος, υπολογισμένη κατά Scheil. Η βασική παραδοχή της μηδενικής διάχυσης στο στερεό, θεωρείται ικανοποιητική καθώς σε βιομηχανικές συνθήκες χύτευσης με άμεση ψύξη, έχουμε μικρό τοπικό χρόνο στερεοποίησης και ταχεία ψύξη του υλικού, με άμεση συνέπεια ο ρυθμός διάχυσης στη στερεά φάση να είναι αμελητέος. Οι φάσεις που συμπεριελήφθησαν στους υπολογισμούς Scheil ήταν οι Mg_2Si και $\beta-AlFeSi$. Σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, προβλέπεται και η ύπαρξη των φάσεων $\alpha-AlFeSi$ και $Al_{13}Fe_4$. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, η $\beta-AlFeSi$ είναι κυρίαρχη στη μικροδομή κραμάτων Al της σειράς 6XXX [33], σε συνθήκες ταχείας στερεοποίησης με ταχύτητες άνω των 30mm/min [10,12] καθώς και ότι η χρήση προσθέτων εκλέπτυνσης κόκκων AlTiB ενθαρρύνει το σχηματισμό της $\beta-AlFeSi$ [11].

Στο σχήμα 4.4 παρατίθενται φωτογραφίες της μικροδομής του χυτού υλικού. Στη φωτογραφία 4.4(α) φαίνεται μια κλασσική δενδριτική δομή στο υλικό. Η αντίστοιχη φωτογραφία στην άκρη της μπιγιέτας, δείχνει καθαρά την ύπαρξη της ψυχρής ζώνης καθώς και την εκλέπτυνση των κόκκων λόγω των πολύ μεγάλων θερμοκρασιακών κλίσεων κατά την χύτευση. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, στο σχήμα 4.4(δ) μετά από προσβολή με 0.5% HF για 4-5sec φαίνεται η κατανομή της $\beta-AlFeSi$ (γκρίζες - βελονοειδείς περιοχές) και της Mg_2Si (μαύρες περιοχές) στα όρια των κόκκων. Για μεγαλύτερους χρόνους χημικής προσβολής (~30 sec), ο διαχωρισμός των φάσεων δεν είναι πλέον εφικτός, ωστόσο παρατηρείται μια λεπτή διασπορά σωματιδίων Mg_2Si κοντά στα όρια των κόκκων. Στο σχήμα 4.5 δίδεται η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων σε σχέση με το ποσοστό του στερεού κατά τους υπολογισμούς Scheil, όπου φαίνεται χαρακτηριστικά η προοδευτική αύξηση της συγκέντρωσης κατά την στερεοποίηση και τον επακόλουθο εμπλουτισμό της υγρής φάσης. Η μείωση της συγκέντρωσης Fe και Mg που παρατηρείται προς το τέλος της στερεοποίησης οφείλεται στην κατανάλωση κραματικών στοιχείων κατά τον σχηματισμό των ενδομεταλλικών φάσεων Mg_2Si και $\beta-AlFeSi$, οι οποίες έχουν πολύ μεγαλύτερη σύσταση σε Mg και Fe αντίστοιχα σε σχέση με το υγρό και την μητρική φάση.



Σχήμα 4.6 : Μικροδιαφορισμός - Καθίζηση, (α) X200, T=400°C, (β) X200, T=500°C, (γ) X500, T=400°C, (δ) X500, T=500°C.

Τα υπολογισθέντα προφίλ συγκέντρωσης μπορούν να αποτυπωθούν πάνω σε μια γεωμετρική διάσταση σε επίπεδο κόκκου. Συνήθης πρακτική στην βιβλιογραφία αποτελεί να αποτυπώνονται είτε κατά μήκος του πλάτους των δενδριτών [34,35] είτε κατά μήκος της διαμέτρου των κόκκων [32]. Ωστόσο, επειδή η αύξηση μεγέθους των κόκκων/δενδριτών κατά την στερεοποίηση δεν είναι μονοδιάστατη, τα προφίλ κατανέμονται σε μια δισδιάστατη περιοχή που αντιστοιχεί σε ένα δενδριτικό κλάδο. Για να παρατηρηθεί η κατανομή του μικροδιαφορισμού στους κόκκους του κράματος, δοκίμια του χυτού υλικού κατεργάστηκαν θερμικά σε δύο θερμοκρασίες 400°C και 500°C για 15min. Κατά την θέρμανση του υλικού, στις περιοχές που είναι υπερκορεσμένες σε κραματικά στοιχεία λαμβάνει χώρα καθίζηση δευτερευουσών φάσεων. Η επιλογή των θερμοκρασιών έγινε έτσι ώστε αφενός μεν το μέγεθος της προκύπτουσας διασποράς να είναι παρατηρήσιμο και αφετέρου δε να μην είναι σε κατάσταση υπερκορεσμού, όλες οι περιοχές του υλικού. Οι δύο αυτές συνθήκες ικανοποιούνται για θερμοκρασίες άνω των 300°C. Στο σχήμα 4.6 παρατίθενται φωτογραφίες από το θερμικά κατεργασμένο υλικό. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται μια διασπορά δευτερευουσών φάσεων περιμετρικά στους δενδριτικούς κλάδους, γεγονός που επιβεβαιώνει την δισδιάστατη κατανομή του μικροδιαφορισμού και αναδεικνύει τις περιοχές υψηλού υπερκορεσμού στα όρια των κλάδων, οι οποίες είναι και αυτές που στερεοποιήθηκαν τελευταίες λόγω ευτηκτικών αντιδράσεων. Η διαφορά του πλάτους των περιοχών καθίζησης συσχετίζεται με τη διαφορά συγκέντρωσης που έχουν, καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η μέγιστη στερεά διαλυτότητα με επακόλουθη μείωση των περιοχών καθίζησης. Συνεπώς, από τις φωτογραφίες του σχήματος 4.6 μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την δισδιάστατη κατανομή των προφίλ συγκέντρωσης που υπολογίστηκαν στο σχήμα 4.5, στους δενδριτικούς κλάδους.

4.3.2 Μεταλλογραφική Μελέτη της Χρονικής Εξέλιξης της Μικροδομής κατά την Ομογενοποίηση

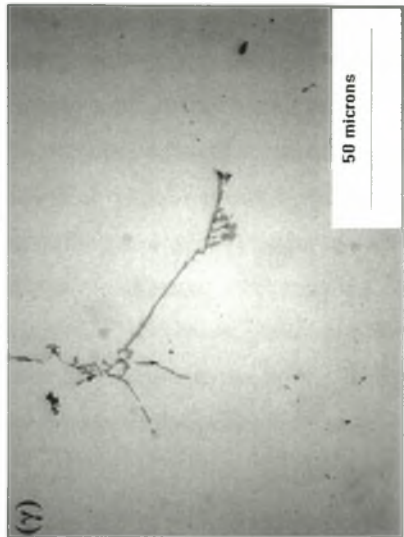
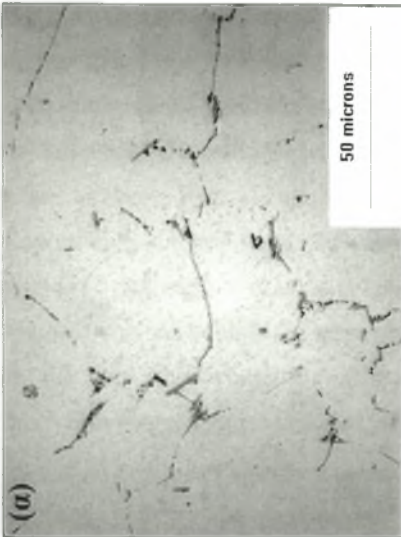
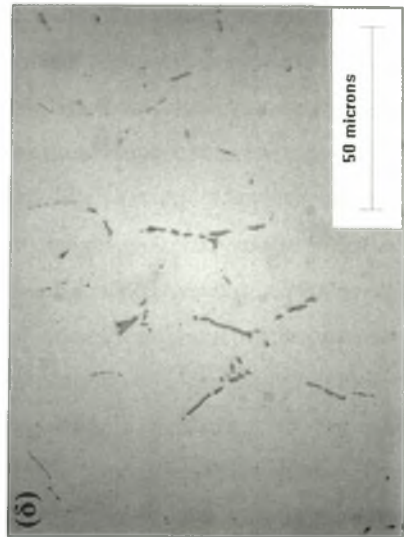
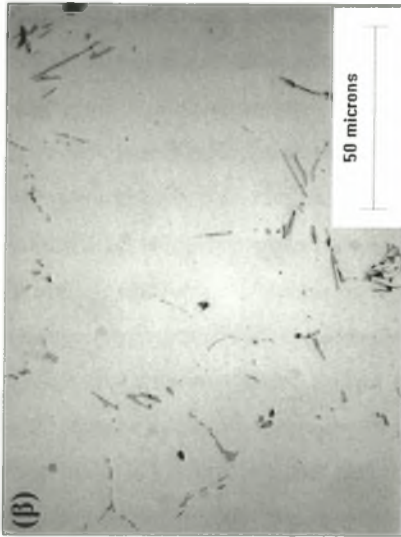
Η χρονική εξέλιξη της μικροδομής του χυτού υλικού κατά την ομογενοποίηση, μελετήθηκε με συμβατικές τεχνικές οπτικής μικροσκοπίας. Λήφθηκαν δοκίμια του υλικού από το μέσο της ακτίνας της μπιγιάτας, τα οποία κατεργάστηκαν θερμικά στους 580°C για διάφορους χρόνους. Οι ληφθείσες φωτογραφίες δίνονται στα σχήματα 4.7 και 4.8-4.9 μετά

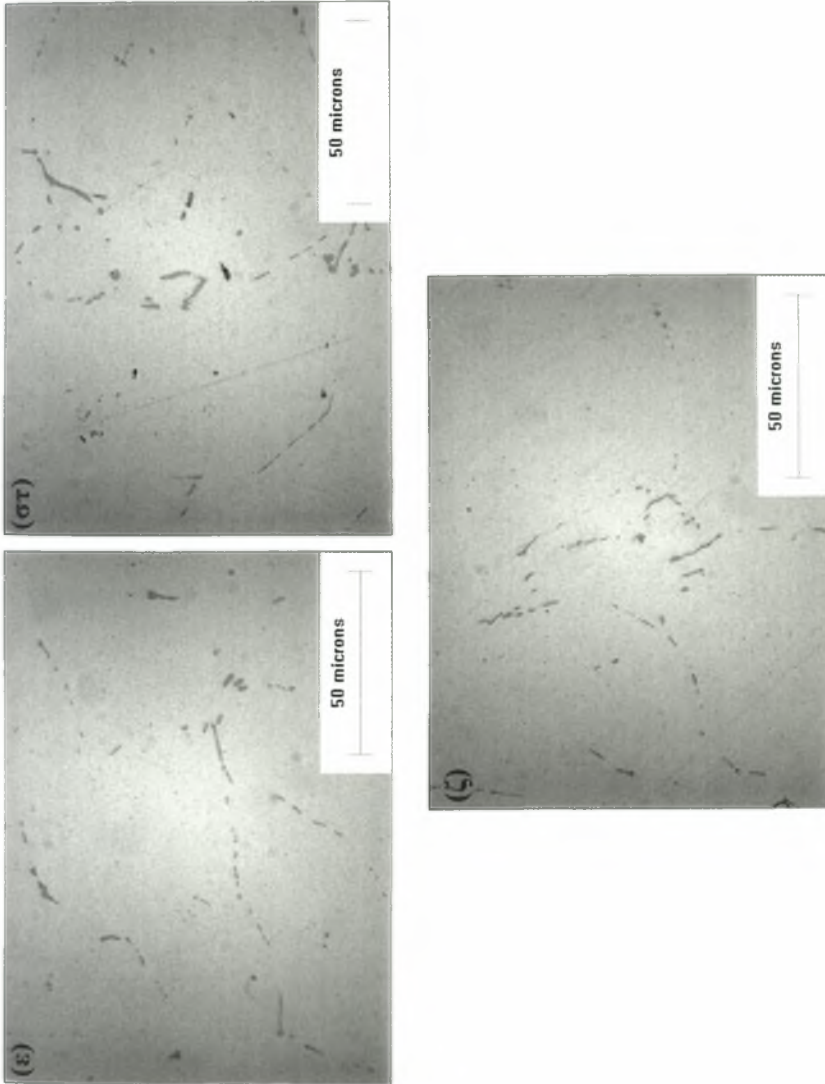
από χημική προσβολή με 0.5 % κ.β. HF, για χρόνο προσβολής 5sec και 30sec σε φωτεινό και σκοτεινό πεδίο αντίστοιχα.

Στο σχήμα 4.7(α) παρατηρούμε την κατανομή των φάσεων Mg_2Si (μαύρο χρώμα) και της $\beta-AlFeSi$ σε επίπεδο κόκκου. Η φάση $\beta-AlFeSi$ βρίσκεται στα όρια των δενδριτικών κλάδων υπό την μορφή πλακιδίων. Η φάση Mg_2Si παρατηρείται υπό την μορφή σχεδόν σφαιρικών σωματιδίων ή και πλακιδίων προσκολλημένων στην $\beta-AlFeSi$. Σε επόμενους χρόνους παρατηρούμε την διαλυτοποίηση της Mg_2Si και την ετερογενή πυρήνωση και ανάπτυξη της $\alpha-AlFeSi$ πάνω στην $\beta-AlFeSi$ [15]. Η διαλυτοποίηση της Mg_2Si ολοκληρώνεται σε χρόνο περίπου 2 ωρών. Αντίστοιχα, ο μετασχηματισμός $\beta \rightarrow \alpha$ ολοκληρώνεται σε χρόνους 6-8 ωρών. Οι χρόνοι που αναφέρονται βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μετρήσεις στην βιβλιογραφία [15,32]. Ο διαχωρισμός της της $\alpha-AlFeSi$ από την $\beta-AlFeSi$ γίνεται με βάση το σχήμα τους, η πρώτη παρουσιάζει πιο καμπύλες ακμές σε αντίθεση με την δεύτερη που παρουσιάζει πιο οξείες ακμές.

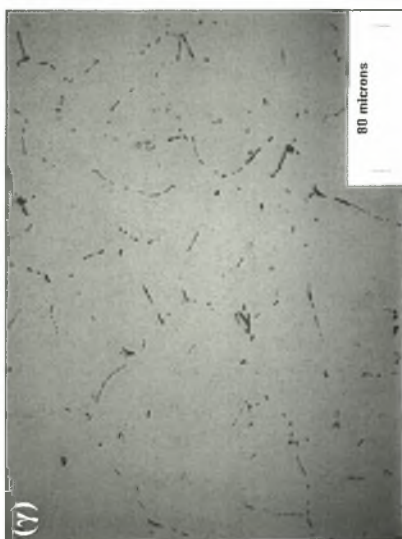
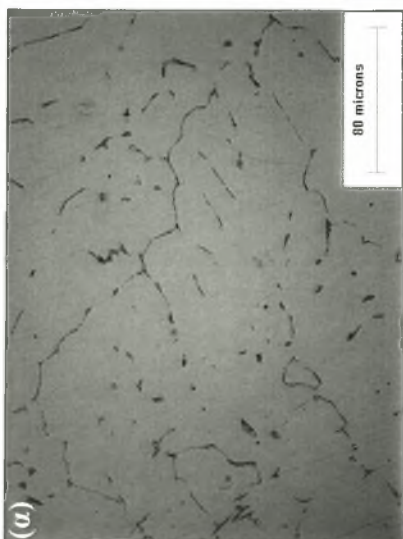
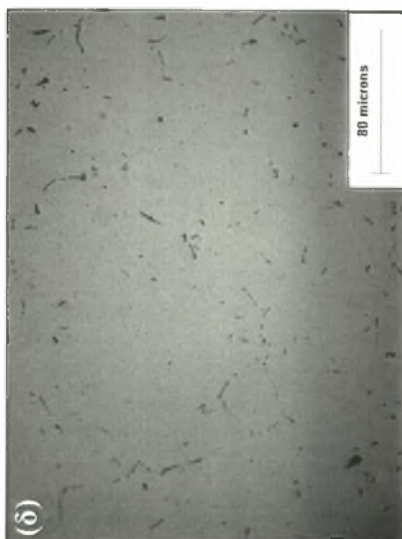
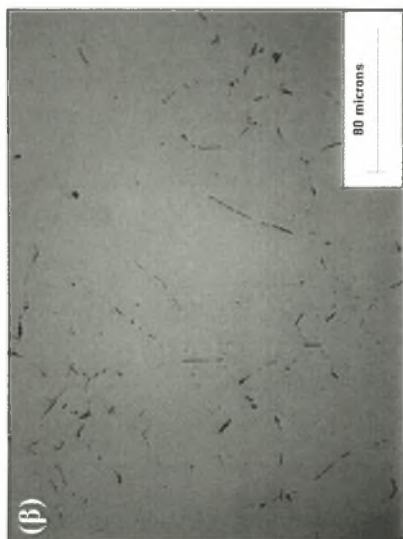
Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι προφανείς και στο σχήμα 4.8, όπου πλέον δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός των φάσεων με βάση το χρώμα τους. Η επιπλέον πληροφορία που λαμβάνεται εδώ είναι η παρουσία μια λεπτής διασποράς σωματιδίων κοντά στα όρια των δενδριτικών κλάδων, η οποία είναι πιο ευδιάκριτη σε σκοτεινό πεδίο στο σχήμα 4.9. Η διασπορά αυτή αποτελείται από σωματίδια Mg_2Si και $\alpha-AlFeSi$ [15,25] που καθιζάνουν σε περιοχές υψηλού υπερκορεσμού, οι οποίες λόγω του μικροδιαφορισμού είναι τα όρια των δενδριτικών κλάδων.

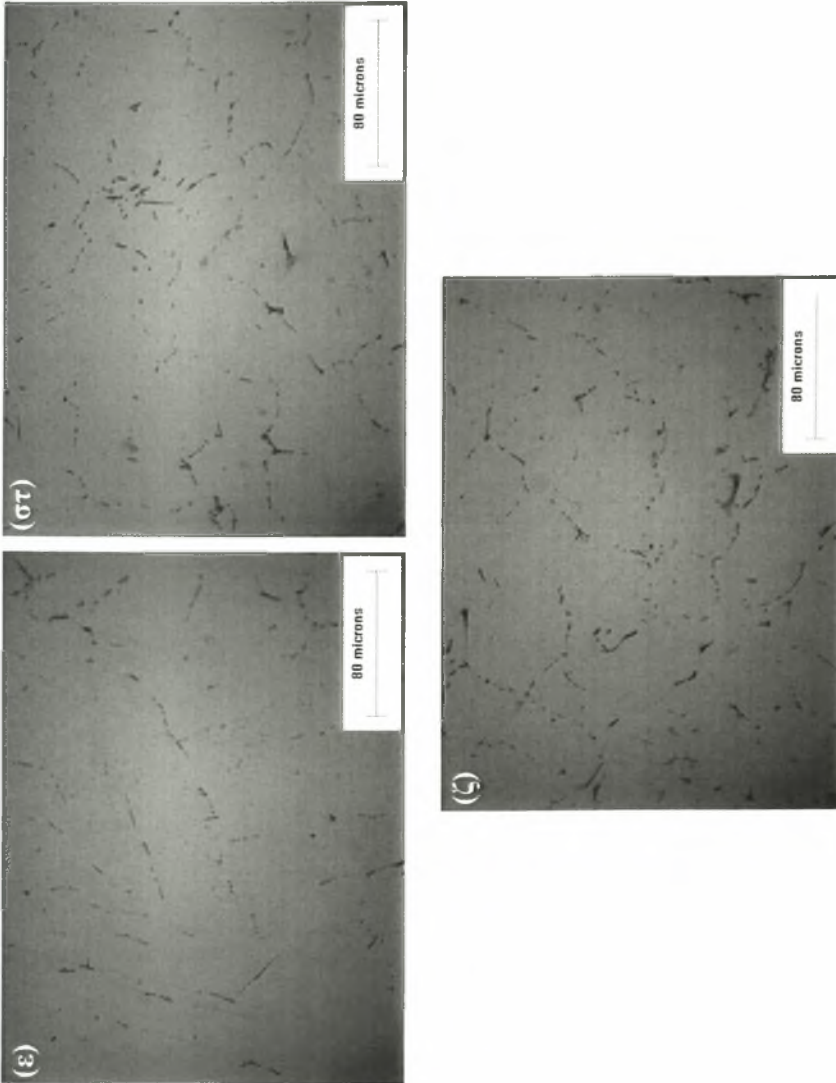
Σε μεγαλύτερους χρόνους λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση της διασποράς Mg_2Si λόγω εξομάλυνσης του μικροδιαφορισμού καθώς και διαλυτοποίηση και διεύρυνση των σωματιδίων $\alpha-AlFeSi$. Αυτό διαπιστώνεται από το σχήμα 4.10 όπου παρατηρούμε ότι μετά από μεγάλο χρόνο κατεργασίας 3 ημερών όλες οι φάσεις στα όρια των δενδριτικών κλάδων έχουν σφαιροποιηθεί και η διασπορά στο εσωτερικό των κόκκων έχει διευρυνθεί σε μεγάλο βαθμό.



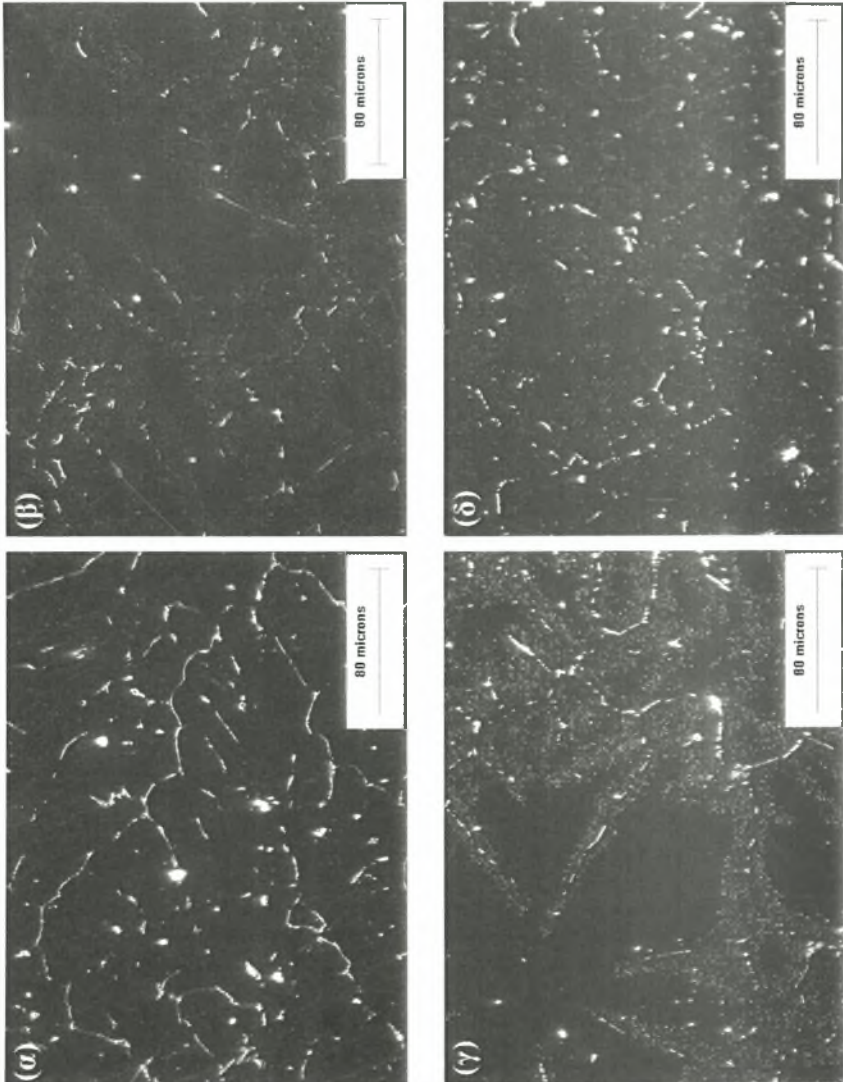


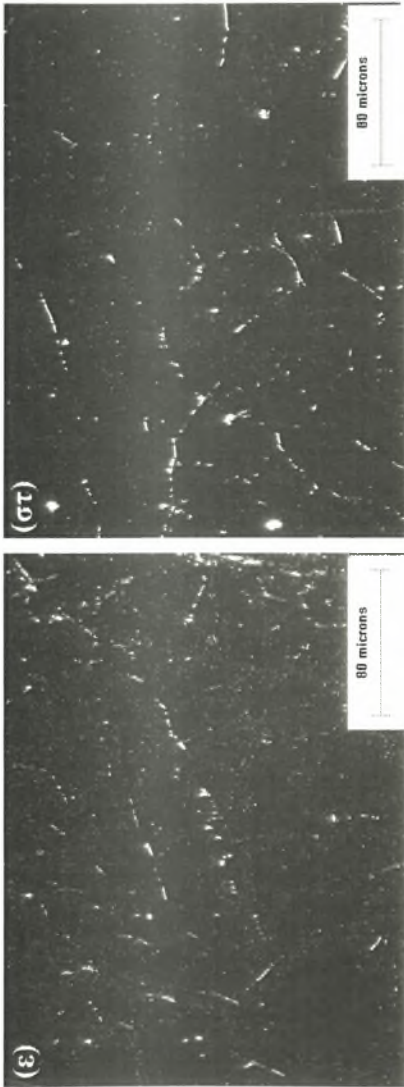
Σχήμα 4.7 : Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής, X1000, αντιδραστήριο 0.5% HF, χρόνος προσβολής 5s. (α) χυτή δομή (β) 40min. (γ) 2hr, (d) 4hr, (e) 6hr, (st) 8hr, (ζ) 10hr.



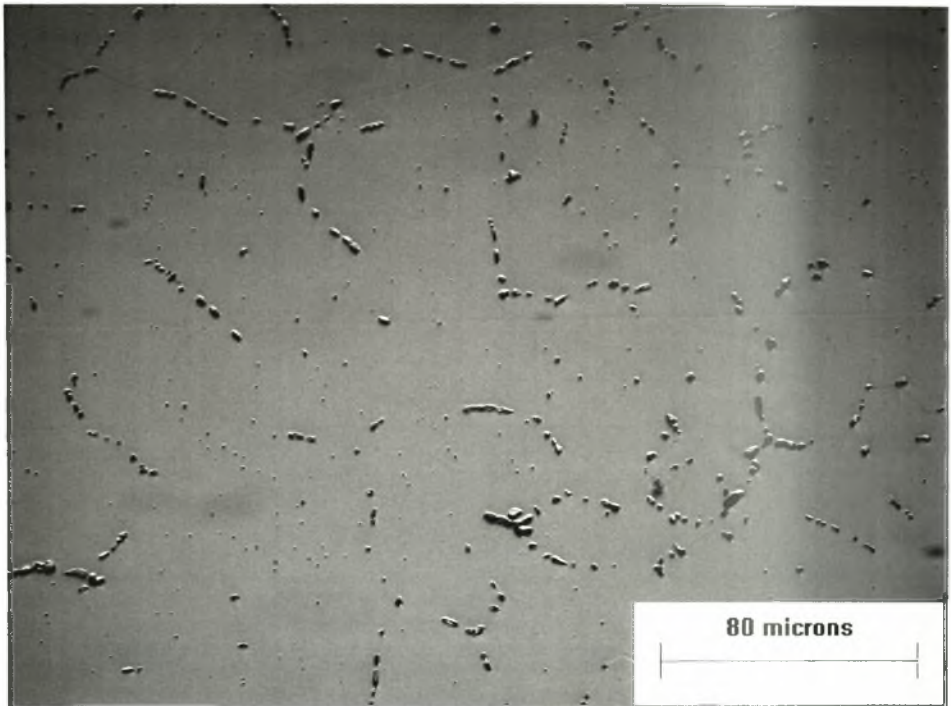


Σχήμα 4.8 : Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής, X500, αντιδραστήριο 0.5% HF, χρόνος προβολής 30s, φωτεινό πεδίο. (α) χυτή δομή, (β) 40min, (γ) 2hr, (δ) 4hr, (ε) 6hr, (στ) 8hr, (ζ) 10hr.





Σχήμα 4.9 : Χρονική Εξέλιξη της Μικροδομής, X1000, αντιδραστήριο 0.5% HF, χρόνος προσβολής 30s, σκοτεινό πεδίο (α) χυτή δομή (β) 40min. (γ) 2hr, (d) 4hr, (e) 6hr, (st) 8hr, (ζ) 10hr.



Σχήμα 4.10 : Μικροδομή μετά από 3 ημέρες θερμικής κατεργασίας. X500, αντιδραστήριο Kellers, χρόνος προσβολής 30s, φωτεινό πεδίο.

4.3.3 Προσομοίωση της Χρονικής Εξέλιξης της Μικροδομής

Η κατεργασία θα μπορούσε να προσομοιωθεί σαν μια διεργασία διάχυσης και καθίζησης φάσεων όπου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα τα εξής φαινόμενα, (α) Καθίζηση φάσεων στα όρια των δενδριτικών κλάδων, (β) Εξομάλυνση του μικροδιαφορισμού των κραματικών στοιχείων (γ) Καθίζηση φάσεων στο εσωτερικό των κόκκων (δ) Επαναδιαλυτοποίηση φάσεων. Ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας κάποια διεργασία από της προαναφερθείσες κυριαρχεί ή καλύτερα λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο βαθμό. Για τον πλήρη ορισμό του μοντέλου προσομοίωσης της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής απαιτούνται οι εξής πληροφορίες :

- Τα αρχικά προφίλ συγκεντρώσεων των κραματικών στοιχείων

- Τα ποσοστά κατά όγκο των δευτερευουσών φάσεων.
- Η μορφολογία των διαφόρων φάσεων σε επίπεδο κόκκου.
- Ο θερμικός κύκλος στον οποίο υποβάλλεται το υλικό.
- Το γεωμετρικό μοντέλο επάνω στο οποίο θα λυθούν οι εξισώσεις διάχυσης.

Τα αρχικά προφίλ συγκεντρώσεων και τα κατά όγκο ποσοστά των δευτερευουσών φάσεων είναι τα αποτελέσματα των υπολογισμών Scheil για τον μικροδιαφορισμό όπως αυτά δίνονται στα διαγράμματα 4.5. Ο θερμικός κύκλος στον οποίο υποβάλλεται το υλικό είναι μια λειτουργική παράμετρος της κατεργασίας, από την οποία μπορεί να υπολογιστεί η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας σε κάθε σημείο του υλικού. Ο προφανής περιορισμός που τίθεται εδώ είναι οι θερμοκρασίες να κυμαίνονται μεταξύ της solvus και του σημείου τήξης. Στο πίνακα 4.4 δίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διαλυτοποίησης των διαφόρων φάσεων.

Το γεωμετρικό μοντέλο της κατεργασίας μπορεί να προέλθει από την μορφολογία των φάσεων. Εδώ σύμφωνα με τις εικόνες στις φωτογραφίες 4.7-4.8-4.9 μπορούμε να υποθέσουμε ότι η διάχυση λαμβάνει χώρα κατά μήκος των δενδριτικών κλάδων και οι δευτερεύουσες φάσεις $\beta\text{-AlFeSi}$, και Mg_2Si αρχικά είναι στα όρια των κόκκων. Τελικά μπορούμε να καταλήξουμε στο γεωμετρικό μοντέλο του σχήματος 4.11.

Πίνακας 4.4 : Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες διαλυτοποίησης φάσεων στο 6061 κράμα αλουμινίου

Φάση	Θερμοκρασία(K)	
$\alpha\text{-AlFeSi}$	901.74	
$\beta\text{-AlFeSi}$	873.19	
Mg_2Si	833.94	
FCC	922.97	liquidus
Υγρό	870.84	solidus

Στο μοντέλο του σχήματος 4.11 θεωρούμε μια μητρική FCC φάση όπου οι δευτερεύουσες φάσεις βρίσκονται σε διασπορά. Το πρόβλημα διάχυσης επιλύθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού υπολογιστικής κινητικής κραμάτων DICTRA [18,36]. Το μοντέλο διάχυσης σε διεσπαρμένες φάσεις του DICTRA πραγματεύεται προβλήματα διάχυσης σε μικροδομές που περιέχουν διεσπαρμένα σωματίδια δευτερευουσών φάσεων σε μια συνεχή

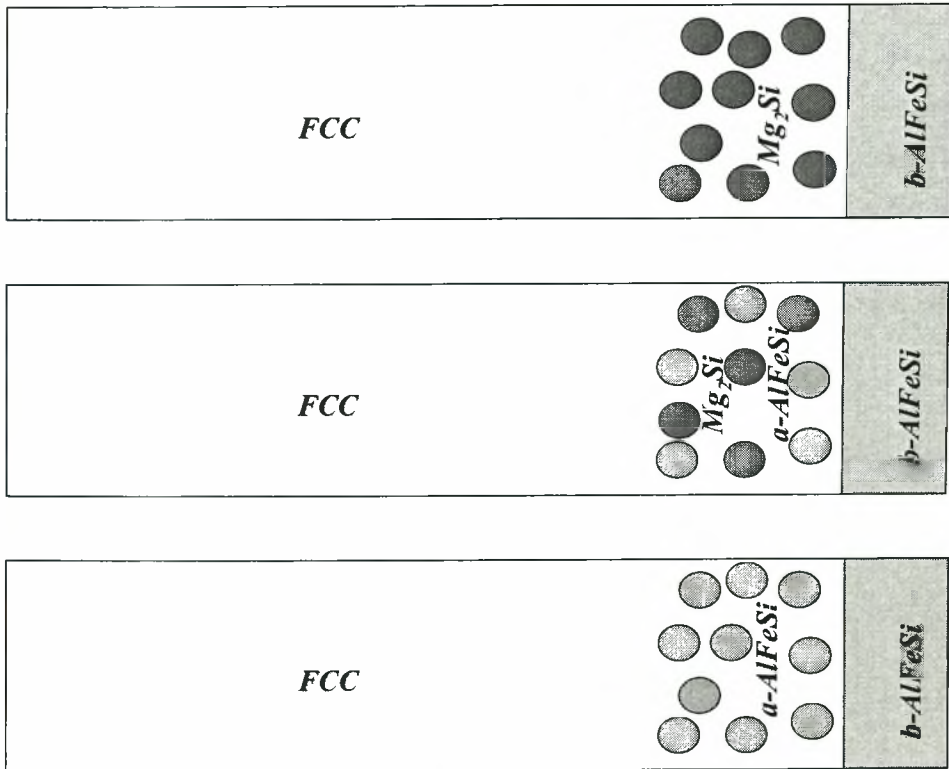
μητρική φάση. Η διάχυση θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα μόνο στη μητρική φάση. Οι διεσπαρμένες φάσεις δρουν σαν σημειακές πηγές κατανάλωσης ή παραγωγής συστατικού με το κατά όγκο κλάσμα και τη σύσταση τους να υπολογίζεται από την τοπική μέση σύσταση θεωρώντας θερμοδυναμική ισορροπία σε κάθε σημείο. Το υπολογιστικό σχήμα αποτελείται από δύο βήματα. Το πρώτο βήμα συνίσταται στην επίλυση του προβλήματος διάχυσης. Λόγω της προκύπτουσας αλλαγής των προφίλ συγκέντρωσης στο δεύτερο βήμα εκτελώντας θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σε κάθε σημείο υπολογίζονται τα νέα προφίλ συγκέντρωσης και οι υπολογισμοί συνεχίζονται με τον ίδιο τρόπο. Το μοντέλο είναι κατάλληλο για υπολογισμούς διάχυσης μεγάλης έκτασης σε σχέση με την διασωματιδιακή απόσταση. Βασική παραδοχή του μοντέλου είναι ότι οι ρυθμοί ανάπτυξης-διαλυτοποίησης είναι πολύ υψηλοί σε σχέση με τους ρυθμούς διάχυσης στη μητρική φάση, οι οποίοι είναι αυτοί που ρυθμίζουν την συνολική κινητική της διεργασίας. Η παραδοχή αυτή είναι ανεκτή για τις υψηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης που εφαρμόζονται, καθώς αν επιλυθεί το μοντέλο κινούμενου συνόρου που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, οι χρόνοι ολοκλήρωσης που υπολογίζονται είναι της τάξης ολίγων λεπτών σε σχέση με το χρόνο κατεργασίας που είναι της τάξης ωρών. Σε διαφορετική περίπτωση, όπου είτε η θερμοκρασία της κατεργασίας είναι χαμηλή, είτε οι συντελεστές διάχυσης είναι πολύ μικροί, θα πρέπει να επιλυθεί το μοντέλο καθίζησης που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 2 σε συνδυασμό με το μοντέλο διάχυσης στην μητρική φάση [37].

Η γεωμετρία της μικροδομής αν και είναι δισδιάστατη, όπως αναφέρθηκε στη προηγούμενη παράγραφο, ο 2^{95} νόμος του Fick επιλύεται σε μια διάσταση² με τις ροές μάζας J_k να υπολογίζονται από το νόμο Onsager-Fick, που ισχύει για διάχυση σε πολυκραματικά συστήματα λαμβάνοντας υπόψη την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία και την χημική σύσταση.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (4.2)$$

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (4.3)$$

² το μήκος των δενδριτικών κλάδων, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το πλάτος τους



Σχήμα 4.11 : Γεωμετρικό Μοντέλο

Η ροή μάζας μέσω μιας επιφάνειας στην FCC μήτρα σύμφωνα με το μοντέλο μας, διαφοροποιείται λόγω της ύπαρξης των σωματιδίων. Αυτό μπορεί να εκφρασθεί αντικαθιστώντας τους συντελεστές διάχυσης στην μητρική φάση με αντίστοιχους φαινομενολογικούς, οι οποίοι είναι συνάρτηση των πραγματικών συντελεστών διάχυσης και του κατά όγκο κλάσματος των σωματιδίων [38],

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{\frac{2}{D_s} + \frac{1}{D} - 2\phi_s \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D} \right)}{\frac{2}{D_s} + \frac{1}{D} + \phi_s \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D} \right)} \quad (4.4)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης στην μήτρα, D_s ο συντελεστής διάχυσης στα σωματίδια και ϕ_s το κατά όγκο κλάσμα των σωματιδίων. Σύμφωνα με την σχέση (4.4) η διάχυση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων αλλά μόνο από το κατά όγκο κλάσμα τους. Η εξίσωση (4.4) παρουσιάζει δύο οριακές περιπτώσεις, όταν η διάχυση στα σωματίδια είναι κατά πολύ μικρότερη ή κατά πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τη διάχυση στη μητρική φάση. Αντίστοιχα, έχουμε $D_s \rightarrow 0$, $D_s \rightarrow \infty$ και τις παρακάτω σχέσεις, με την πρώτη να είναι αυτή που προσεγγίζει το μελετώμενο σύστημα.

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1-\phi_s)}{2+\phi_s} \quad (4.5)$$

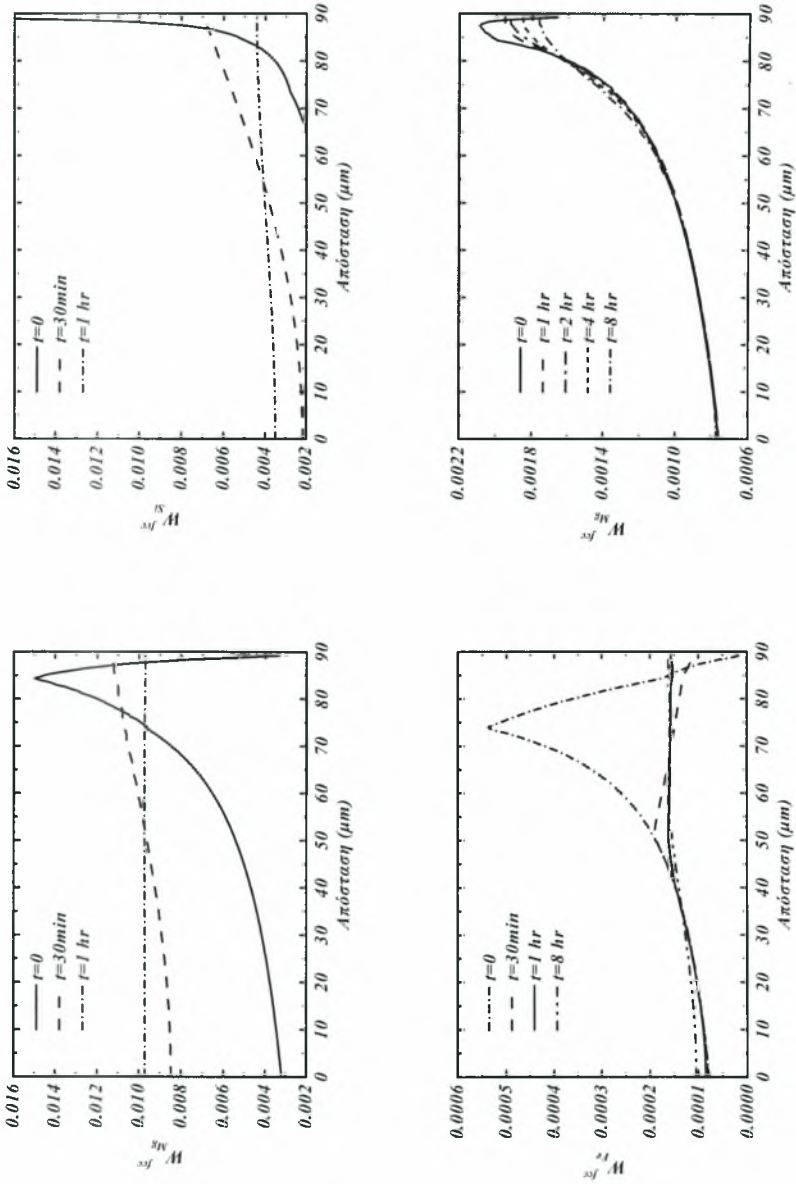
$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{1+2\phi_s}{1-\phi_s} \quad (4.6)$$

Ορίζοντας ότι δεν έχουμε ροή μάζας εκτός των κόκκων, οι συνοριακές συνθήκες σύμφωνα με τις οποίες επιλύεται η εξίσωση διάχυσης είναι οι εξής :

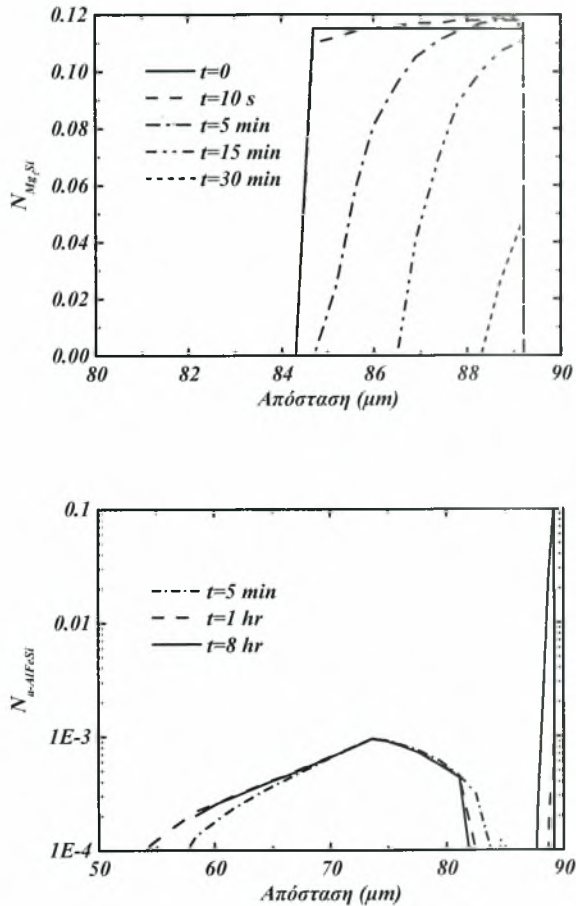
$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad i = Mg, Mn \quad \text{και} \quad c_i(L, t) = c_i^e \quad i = Fe, Si \quad (4.8)$$

Από την επίλυση του παραπάνω μοντέλου μπορούν να υπολογιστούν, η χρονική εξέλιξη των προφίλ των κραματικών στοιχείων και των διεσπαρμένων φάσεων όσο και η μεταβολή του κατά όγκο κλάσματος των διεσπαρμένων φάσεων με το χρόνο.



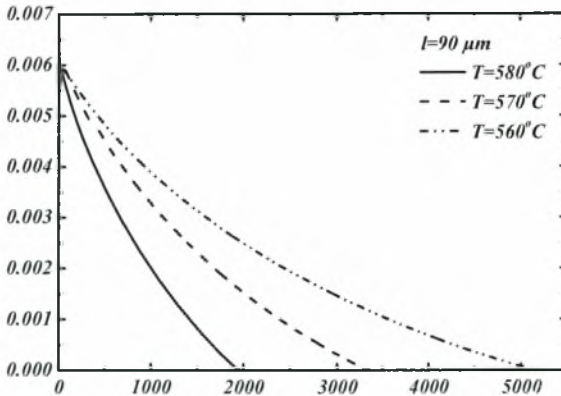
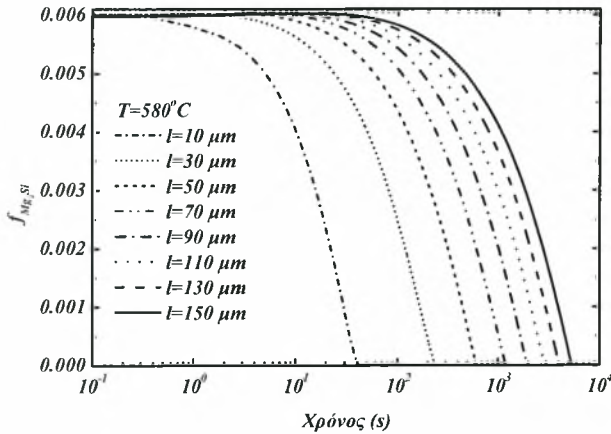
Σχήμα 4.12 : Χρονική εξέλιξη των προφίλ συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων.



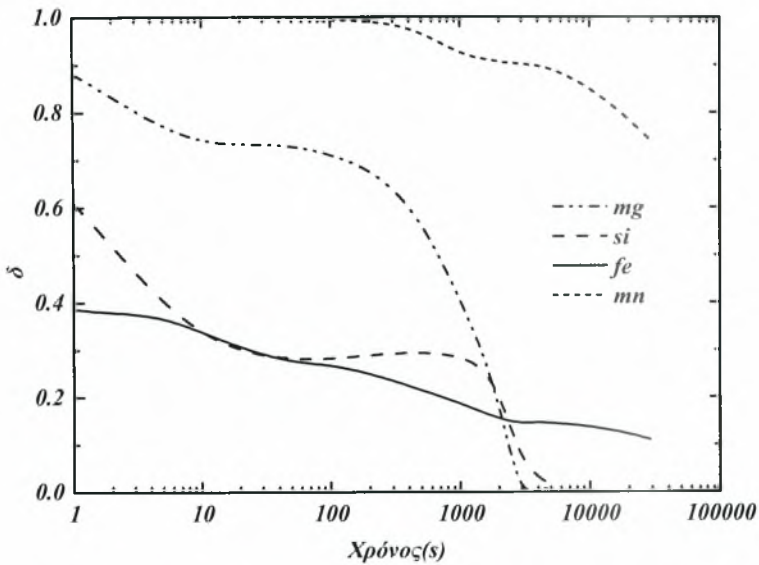
Σχήμα 4.13 : Χρονική εξέλιξη των προφίλ των δευτερευουσών φάσεων.

Στο σχήμα 4.12 δίνεται η χρονική εξέλιξη των προφίλ συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων. Σε μικρούς χρόνους, λαμβάνει χώρα καθίζηση φάσεων στα όρια των δενδριτικών κλάδων, λόγω του υψηλού υπερκορεσμού στις περιοχές αυτές. Το ποιοτικό αυτό αποτέλεσμα είναι προφανές και στις φωτογραφίες του σχήματος 4.9. Η μείωση της συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων, δεν οφείλεται σε εξομάλυνση των προφίλ λόγω διάχυσης αλλά σε καθίζηση δευτερευουσών φάσεων. Λόγω, μείωσης των

κλίσεων συγκέντρωσης στη μητρική φάση οι ρυθμοί διάχυσης επιβραδύνονται σημαντικά με αποτέλεσμα η κινητική της διεργασίας να εξαρτάται από την διάχυση στη μητρική φάση. Ωστόσο, επειδή οι συντελεστές διάχυσης του Mg και του Si είναι υψηλοί η εξομάλυνση των προφίλ γίνεται σχετικά γρήγορα, με επακόλουθο τη διαλυτοποίηση της Mg_2Si λόγω εξάντλησης συστατικού στις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης.



Σχήμα 4.14 : Μεταβολή του κατ' όγκο κλάσματος της Mg_2Si με το χρόνο.



Σχήμα 4.15 : Μεταβολή του δείκτη μικροδιαφορισμού με το χρόνο για $l=90 \mu\text{m}$ $T=580^\circ\text{C}$.

Αντίστροφα, επειδή οι συντελεστές διάχυσης του Fe και του Mn είναι χαμηλοί η εξομάλυνση των προφίλ τους γίνεται με αργό ρυθμό. Έτσι, τα σωματίδια $\alpha\text{-AlFeSi}$ παραμένουν μερικώς αδιάλυτα (όπως προβλέπεται από το διάγραμμα φάσεων) στα όρια των κόκκων με τη διασπορά τους να διευρύνεται βαθμιαία όπως φαίνεται στο σχήμα 4.9 και στο σχήμα 4.10, όπου παρατηρούμε μια πλήρως διευρυμένη διασπορά³. Αντίστοιχα, σωματίδια που περιέχουν Mn παραμένουν στα όρια των κόκκων λόγω της μηδενικής εξομάλυνσης του μικροδιαφορισμού του Mn. Η χρονική εξέλιξη των προφίλ των δευτερευουσών φάσεων φαίνεται στο σχήμα 4.13 όπου φαίνεται η αρχική καθίζηση λόγω υπερκορεσμού και η επακόλουθη πλήρης διαλυτοποίηση της Mg_2Si και η μερική διαλυτοποίηση της $\alpha\text{-AlFeSi}$.

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης της Mg_2Si δίνεται στο σχήμα 4.14 όπου φαίνεται η επιτάχυνση του μετασχηματισμού σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρό μέγεθος κόκκου. Για την ποσοτικοποίηση της χρονικής εξέλιξης χρησιμοποιείται ο δείκτης μικροδιαφορισμού.

³ ο μετασχηματισμός $\beta \rightarrow \alpha$ των φάσεων του σιδήρου δεν μελετάται στο παρόν μοντέλο

$$\delta_i = \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} \quad (4.9)$$

όπου:

C_M = η μέγιστη συγκέντρωση του συστατικού i σε χρόνο t

C_m = η ελάχιστη συγκέντρωση του συστατικού i σε χρόνο t

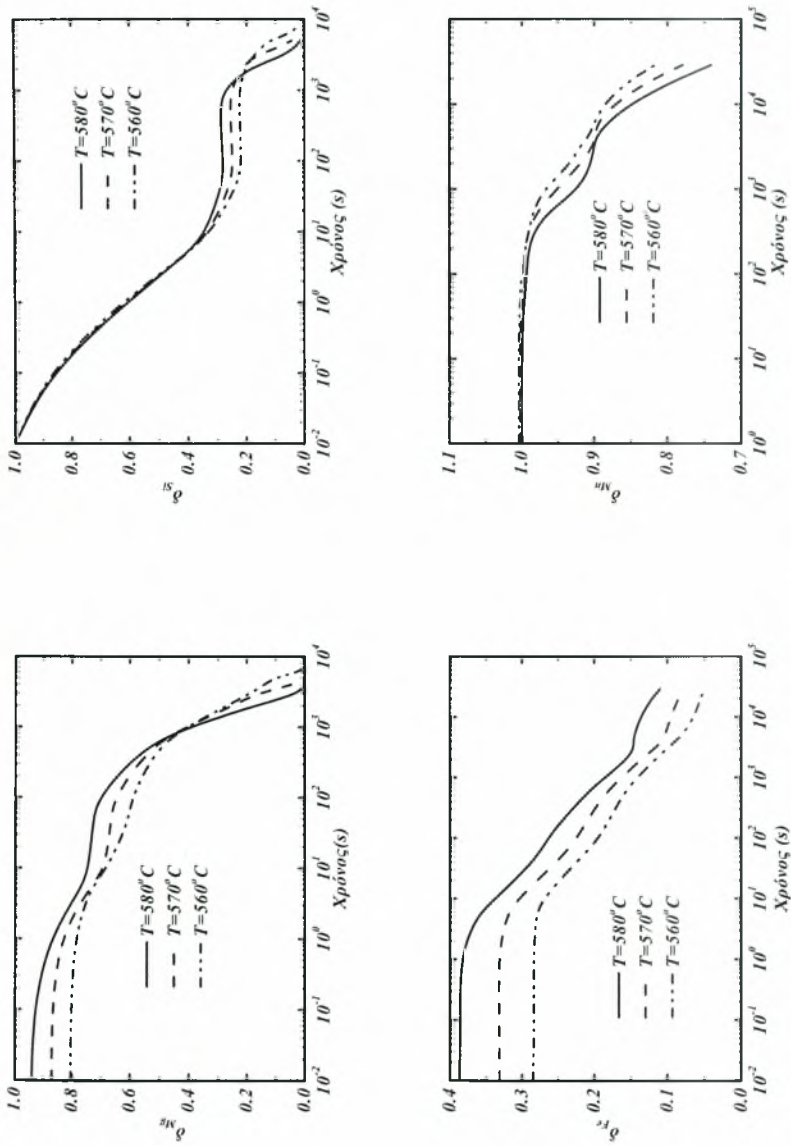
C_M^0 = η μέγιστη αρχική συγκέντρωση του συστατικού i

C_m^0 = η ελάχιστη αρχική συγκέντρωση του συστατικού i

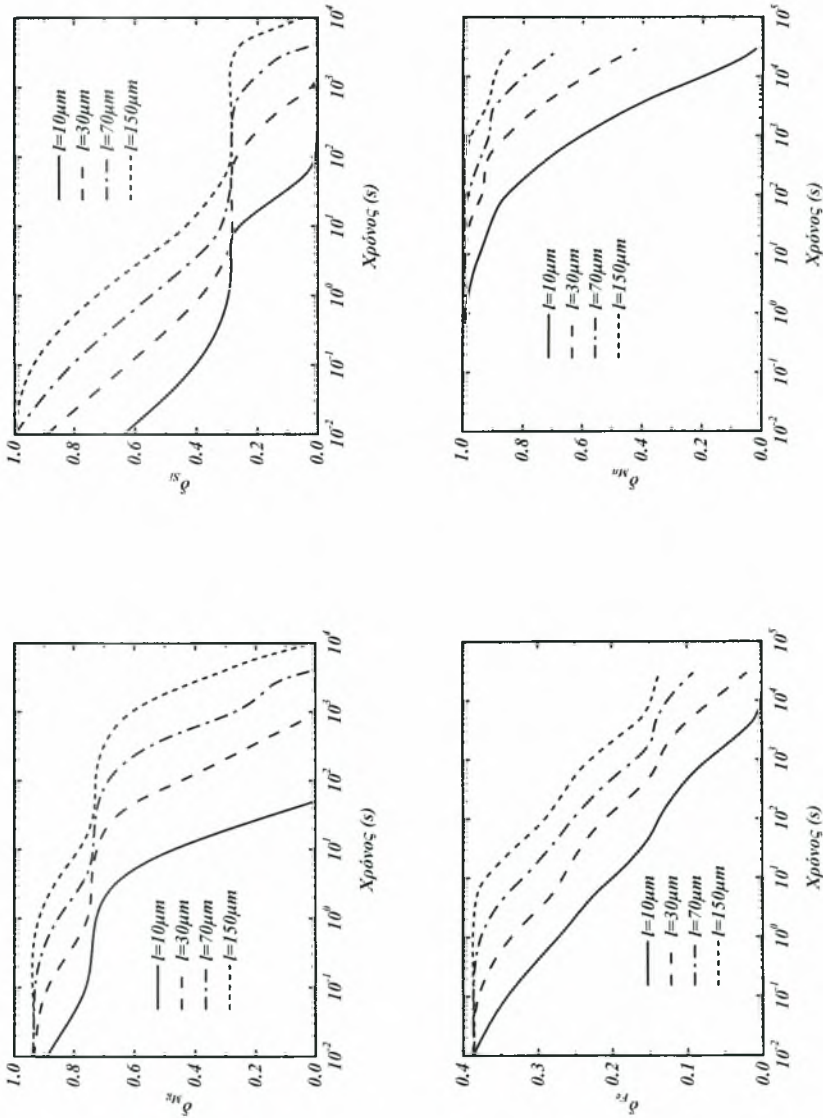
δ_i = δείκτης μικροδιαφορισμού του συστατικού i

i = Mg, Si, Fe, Mn

Στην αρχική στιγμή $t=0$, ο δείκτης δ είναι ίσος με ένα ενώ στο τέλος μετά από πλήρη ομογενοποίηση δ ίσος με μηδέν. Στο σχήμα 4.15 δίνεται η χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού για τα κραματικά στοιχεία του μελετώμενου κράματος, όπου φαίνεται ότι για το Mg και το Si η ομογενοποίηση τους είναι ταχύτερη λόγω των υψηλών συντελεστών διάχυσης [15,32]. Αντίστοιχα, η ομογενοποίηση του Fe είναι μικρότερη, ενώ για το Mn ελάχιστη. Η αρχική τιμή του δείκτη μικροδιαφορισμού για το Mg, Si και το Fe δεν είναι ίση με ένα διότι θεωρούμε ότι λαμβάνει χώρα καθίζηση δευτερευουσών φάσεων, η οποία μειώνει την μέγιστη συγκέντρωση συστατικού στις υπερκορεσμένες περιοχές. Στα σχήματα 4.16, 4.17 δίνεται η χρονική εξέλιξη των ρυθμών ομογενοποίησης για διάφορες θερμοκρασίες και μεγέθη κόκκων. Η χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού δεν ακολουθεί μια εκθετική μείωση σε σχέση με την αδιάστατη ποσότητα Dt/l^2 [35], αλλά παρουσιάζει κάποιο πλατώ, το οποίο οφείλεται στην διαλυτοποίηση δευτερευουσών φάσεων (τροφοδοτώντας έτσι με συστατικό την μητρική φάση) και στη συνέχεια μειώνεται εκθετικά.



Σχήμα 4.16 · Χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού για $l=90$ μm σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.17 : Χρονική εξέλιξη του δείκτη μικροδιαφορισμού για $T=580^\circ\text{C}$ για διάφορα μήκη τωvδενδριτικών κλάδων.

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής συμπεράσματα,

- Το μοντέλο συμφωνεί ποιοτικά με την χρονική εξέλιξη της μικροδομής που παρατηρούμε στις μεταλλογραφίες.
- Η παραδοχή ότι το μήκος των δενδριτικών κλάδων είναι αυτό που ελέγχει την διάχυση, προσεγγίζει ικανοποιητικά την δισδιάστατη κατανομή του μικροδιαφορισμού.
- Η εκτίμηση του χρόνου διαλυτοποίησης της Mg_2Si υπολογιστικά (~2hr για μέγεθος κόκκου 300μm σχήμα 4.14), συμφωνεί προσεγγιστικά με τις μεταλλογραφίες (2hr για διαλυτοποίηση Mg_2Si σχήμα 4.7).
- Τα αποτελέσματα των υπολογισμών επαληθεύουν ποιοτικά, ανάλογες αναφορές από την βιβλιογραφία. Ο Kuijpers [15] ανέφερε 30min χρόνο διαλυτοποίησης της Mg_2Si και 4hr χρόνο για τον μετασχηματισμό $\beta \rightarrow \alpha$ transformation για θερμοκρασία ομογενοποίησης 580°C. Οι Cai et.al. [32] ανέφεραν 1hr χρόνο διαλυτοποίησης της Mg_2Si για θερμοκρασία ομογενοποίησης 580°C.

Οι κύριες αδυναμίες της προσέγγισης που αναπτύχθηκε σε αυτό το κεφάλαιο είναι οι παρακάτω,

- Τα αποτελέσματα των υπολογισμών δεν επαληθεύονται ποσοτικά.
- Για τον ποσοτικό έλεγχο του μοντέλου απαιτούνται τοπικές χημικές αναλύσεις για την μέτρηση των προφίλ συγκέντρωσης των κραματικών στοιχείων και την ταυτοποίηση των δευτερευουσών φάσεων.
- Στους υπολογισμούς δεν αναφέρεται, η κατανομή μεγέθους των διεσπαρμένων φάσεων.
- Τέλος, δεν γίνονται δισδιάστατοι υπολογισμοί διάχυσης, οι οποίοι αποτυπώνουν καλύτερα τη γεωμετρία των δενδριτικών κλάδων.

4.4 Επίλογος

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη της μικροδομής κατά την θερμική κατεργασία ομογενοποίησης κραμάτων αλουμινίου της σειράς 6XXX. Οι

διεργασίες που μελετήθηκαν, είναι η εξομάλυνση του μικροδιαφορισμού, η καθίζηση και η διαλυτοποίηση των δευτερευουσών φάσεων στη μητρική φάση. Ο μετασχηματισμός των ενδομεταλλικών φάσεων $\beta \rightarrow \alpha$ του σιδήρου δεν αποτέλεσε αντικείμενο αυτής της μελέτης. Η κατεργασία μοντελοποιήθηκε ως μια διεργασία διάχυσης λαμβάνοντας υπόψη την ταυτόχρονη διεξαγωγή των παραπάνω φυσικών μηχανισμών και τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν ποιοτικά με συμβατικές τεχνικές μεταλλογραφίας.

Εν κατακλείδι, μπορούμε να καταλήξουμε ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι ικανοποιητικά αποδίδοντας τους φυσικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα. Τέλος, είναι δυνατό μέσω των υπολογιστικών τεχνικών που αναπτύχθηκαν να εκτιμηθούν οι χρόνοι που απαιτούνται για την ολοκλήρωση της κατεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

Βιβλιογραφία

1. Polmear I.J., '*Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals*', Arnold, (1995).
2. Hatch J.E., '*Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*', ASM, (1993).
3. ASM Specialty Handbook, '*Aluminum and Aluminum Alloys*', ASM International, (1998).
4. Allen C.M., O'Reilly K.A.Q., Cantor B., Evans P.V., '*Intermetallic phase selection in 1XXX Al alloys*', Progress in Materials Science, **43**, 89-170, (1998).
5. Griger A., Stefaniay V., '*Equilibrium and non-equilibrium intermetallic phases in Al-Fe and Al-Fe-Si Alloys*', Journal of Materials Science, **31**, 6645-6652, (1996).
6. Lodgaard L., Ryum N., '*Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al-Mg-Si alloys*', Materials Science and Engineering A, **283**, 144-152, (2000).
7. Liu Y.L., Kang S.B., '*The solidification process of Al-Mg-Si alloys*', Journal of Materials Science, **32**, 1443-1447, (1997).
8. Liu Y.L., Kang S.B., Kim H.W., '*The complex microstructures in an as-cast Al-Mg-Si alloy*', Materials Letters, **41**, 267-272, (1999).
9. Wang Q.G., Davidson C.J., '*Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys*', Journal of Materials Science, **36**, 739-750, (2001).
10. Tanihata H., Sugawara T., Matsuda K., Ikeno S., '*Effect of casting and homogenizing*

- treatment conditions on the formation of Al-Fe-Si intermetallic compounds in 6063 Al-Mg-Si alloys*, Journal of Materials Science, **34**, 1205-1210, (1999).
11. Sha G., O'Reilly K.A.Q., Cantor B., Titchmarsh J.M., Hamerton R.G., '*Quasi-peritectic solidification reactions in 6xxx series wrought Al alloys*', Acta Materialia, **51**, 1883-1897, (2003).
 12. Sha G., O'Reilly K., Cantor B., Worth J., Hamerton R., '*Growth related metastable phase selection in a 6xxx series wrought Al alloy*', Materials Science and Engineering A, **304-306**, 612-616, (2001).
 13. Hsu C., O'Reilly K.A.Q., Cantor B., Hamerton R., '*Non-equilibrium reactions in 6xxx series Al alloys*', Materials Science and Engineering A, **304-306**, 119-124, (2001).
 14. Chanda T., Zhou J., Duszczek J., '*A Comparative study on iso-speed extrusion and iso-thermal extrusion of 6061 Al Alloy using 3D FEM Simulation*', Journal of Materials Processing Technology, **114**, 145-153, (2001).
 15. Niels Cees Willem Kuijpers, '*Kinetics of the b-AlFeSi to a-Al(FeMn)Si transformation in Al-Mg-Si alloys*', Ph.D.Thesis, TUDelft, (2004).
 16. Mulazimoglu M.H., Zaluska A., Gruzleski J.E., Paray F., '*Electron microscope study of Al-Fe-Si intermetallics in 6201 aluminum alloy*, Metallurgical and Material Transactions A, **27**, 929-936, (1996).
 17. B.Sundman, B.Jonsson J.O.Andersson, '*The Thermo-Calc Databank System*', CALPHAD, **9**, 153-190, (1985).
 18. Andersson J.O., Helander T., Høglud L., Shi P., Sundman B., '*THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science*', Calphad, **26**, 273-312, (2002).
 19. Mondolfo L.F., '*Aluminium alloys: structure and properties*', Published by ButterWorths & Co Ltd, London-Boston (1976).
 20. Dons A.L., '*The Alstruc homogenization model for industrial aluminum alloys*', Journal of Light Metals, **1**, 133-149, (2001).
 21. Sheppard T., '*Extrusion of Aluminium Alloys*', Kluwer Academic Publishers, (1999).
 22. Saha P.K., '*Aluminum Extrusion Technology*', ASM International, (2000).
 23. Laue K., Stenger H., '*Extrusion: Process, Machinery, Tooling*', American Society of Metals, (1976).
 24. Jorgen van de Langkruis, '*The effect of thermal treatments on the extrusion behaviour*

- of *AlMgSi alloys*', Ph.D. Thesis, TUDelft, (2000).
25. Birol Y., 'The effect of homogenization practice on the microstructure of AA6063 billets', *Journal of Materials Processing Technology* **148**, 250-258, (2004).
 26. Zajac S., Bengtsson B., Jonsson C., 'Influence of cooling after homogenization and reheating to extrusion on extrudability and final properties of AA6063 and 6082 alloys', *Materials Science Forum*, **396-402**, 399-404, (2002).
 27. Nowotnik G.M., Sieniawski J., 'Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of 6005 and 6082 aluminium alloys', *Journal of Materials Processing Technology*, **162-163**, 367-372, (2005).
 28. Usta M., Glicksman M.E., Wright R.N., 'The effect of Heat Treatment on Mg₂Si Coarsening in Aluminum 6105 Alloy', *Metallurgical & Materials Transactions A*, **35**, 435-438, (2004).
 29. Reiso O., 'The effect of microstructure on the extrudability of some aluminium alloys', Norwegian Institute of Technology, (1992).
 30. Vermolen F., Vuik K., Van der Zwaag S., 'A mathematical model for the dissolution kinetics of Mg₂Si-phases in Al-Mg-Si alloys during homogenisation under industrial conditions', *Materials Science and Engineering A*, **254**, 13-32, (1998).
 31. Vermolen F., 'Mathematical Models for Particle Dissolution in Extrudable Aluminium Alloys', Ph.D. Thesis, TUDelft, (1998).
 32. Cai M., Robson J.D., Lorimer G.W., Parson N.C., 'Simulation of the Casting and Homogenization of two 6xxx Series Alloys', *Materials Science Forum*, **396-402**, 209-214, (2002).
 33. Onurlu S., Tekin A., 'Effect Of Heat Treatment on the Insoluble Intermetallic Phases Present in an AA6063 Alloy', *Journal of Materials Science* **29**, 1652-1655, (1994).
 34. Lippard H.E., Cambell C.E., Bjorklind T., Borggren U., Kellgren P., Dravid V.P., Olson G.B., 'Microsegregation Behavior during Solidification and Homogenization of AerMet100 Steel', *Metallurgical and Materials Transactions B*, **29**, 205-210, (1998).
 35. Flemings M.C., 'Solidification Processing', McGraw-Hill, (1974).
 36. Borgenstam A., Engstrom A., Hoglund L., Agren J., 'DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys', *Journal of phase equilibria*, **21**, 269-280, (2000).

37. Robson J.D., Prangnell P.B., '*Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys*', Materials Science and Engineering A, **352**, 240-250, (2003).
38. Cussler E.L., '*Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*', 2nd edition, Cambridge University Press, (1997).

5

Προσομοίωση της Θερμικής Κατεργασίας Ισχυροποίησης σε Βιομηχανικές Συνθήκες

Περίληψη – Στη παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών διέλασης στις τελικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Από τα αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι ανάλογα με τις συνθήκες διέλασης τροποποιείται η μικροδομή του υλικού με μια επακόλουθη μεταβολή της κινητικής της θερμικής κατεργασίας γήρανσης. Τέλος, έγινε μια προσπάθεια προσομοίωσης των αποτελεσμάτων με το μοντέλο που αναπτύχθηκε στα κεφάλαια 2,3 και μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι με τις κατάλληλες επεκτάσεις και τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές συνθήκες.

Λέξεις – Κλειδιά : Διέλαση; Γήρανση; Κράματα Αλουμινίου; Μηχανικές Ιδιότητες;

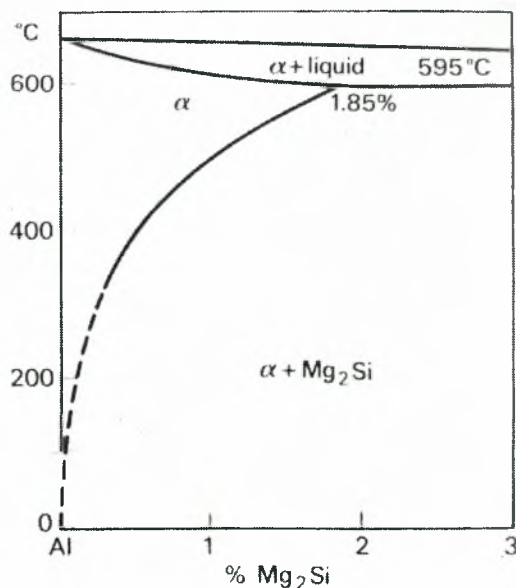
Προσομοίωση

5.1 Εισαγωγή

Βασικό χαρακτηριστικό των θερμικά κατεργαζόμενων κραμάτων αλουμινίου είναι ότι οι τελικές μηχανικές τους ιδιότητες, οφείλονται σε καθίζηση δευτερευουσών φάσεων. Μολονότι τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να κραματωθούν με το αλουμίνιο, λιγιστά είναι εκείνα τα οποία παρουσιάζουν ικανοποιητική στερεά διαλυτότητα ώστε να αποτελέσουν κύρια κραματικά στοιχεία. Τα κυριότερα κραματικά στοιχεία στο αλουμίνιο είναι ο χαλκός, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος. Η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει την μέγιστη στερεά διαλυτότητα έτσι ώστε κατά τη θέρμανσή τους να σχηματίζεται μια διασπορά σωματιδίων, η οποία συνεισφέρει στην τελική αντοχή του υλικού.

Στα μελετώμενα από την παρούσα εργασία κράματα της σειράς 6XXX τα κύρια κραματικά στοιχεία είναι το μαγνήσιο και το πυρίτιο, τα οποία σχηματίζουν την φάση ισχυροποίησης Mg_2Si . Η κατεργασία στην οποία υποβάλλεται το υλικό, γνωστή ως θερμική κατεργασία ισχυροποίησης είναι μια διαδικασία τριών σταδίων [1],

- I. *Θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης*, με θέρμανση του υλικού πάνω από την καμπύλη μέγιστης στερεάς διαλυτότητας σχηματίζεται ένα ομογενές στερεό διάλυμα ως προς τα κύρια κραματικά στοιχεία.
- II. *Βαφή*, ταχεία ψύξη του υλικού με στόχο την δημιουργία υπέρκορου στερεού διαλύματος, τη δημιουργία υψηλής κινούσας δύναμης για καθίζηση και την αποφυγή καθίζησης μεγάλου μεγέθους μη-συνεκτικών σωματιδίων.
- III. *Σκλήρυνση με καθίζηση*, καθίζηση των διαλυμένων ατόμων είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (φυσική γήρανση), είτε σε υψηλή θερμοκρασία (τεχνητή γήρανση).



Σχήμα 5.1 : Το Ψευδο-διμερές Διάγραμμα Al- Mg_2Si [1]

Η διαδικασία καθίζησης σωματιδίων από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα είναι μια σύνθετη διεργασία, η οποία συμπεριλαμβάνει διάφορα στάδια. Συνήθως,

σχηματίζονται οι ζώνες Guiner-Preston καθώς και διάφορες μετασταθείς φάσεις. Οι κυριότερες ακολουθίες καθίζησης που έχουν προταθεί είναι οι εξής :

SSS → Ζώνες GP → β'' (βελόνες) → β' (κύλινδροι) → β (πλακίδια) [2]

SSS → Συστάδες ατόμων Si → Ζώνες GP-I → Ζώνες GP-I/β'' → β' → β [3]

SSS → Συστάδες ατόμων Mg & Συστάδες ατόμων Si → Διαλυτοποίηση των συστάδων Mg → Σχηματισμός συστάδων Mg/Si → Μικρά σωματίδια άγνωστης δομής → β'' → β' και B' → β [4]

SSS → Συστάδες ατόμων [4] → Ζώνες GP → β'' → β'/B'/U1/U2 → β [5,6]

Η φάση στην οποία οφείλεται σε μεγάλο βαθμό η αντοχή του κράματος είναι η β'' [7,8,9] με δομή Mg₅Si₆ [10]. Η φάση β' δεν συνεισφέρει ιδιαίτερα στην αντοχή του κράματος και στη δομή της μπορεί να περιέχει και άτομα Al [5,6]. Η στοιχειομετρία των μετασταθών φάσεων εξαρτάται από την σύσταση του κράματος και την περίσσεια του πυριτίου [11]. Γενικά, έχει αναφερθεί ότι η στοιχειομετρία των μετασταθών φάσεων μεταβάλλεται βαθμιαία από τις αρχικές συστάδες ατόμων με λόγο Mg/Si=1:1 προς τη φάση ισορροπίας β με λόγο Mg/Si=2:1 που παρατηρείται μετά από μεγάλους χρόνους γήρανσης [12]. Καθώς η αλληλουχία των μετασταθών φάσεων είναι μια δυναμική κατάσταση η πιο πιθανή στοιχειομετρία είναι παρόμοια με το λόγο Mg/Si που αντιστοιχεί στην ονομαστική σύσταση του κράματος [6]. Προσθέτοντας χαλκό στο τριμερές κραματικό σύστημα Al-Mg-Si, είναι δυνατός ο σχηματισμός των τετραμερών μετασταθών φάσεων AlCuMgSi Q,Q', οι οποίες διαφέρουν στο βαθμό συνεκτικότητας τους με την μήτρα [13,14]. Συνοπτικά, οι διάφορες φάσεις που παρατηρούνται κατά την γήρανση κραμάτων της σειράς 6XXX δίνονται στον πίνακα 5.1.

Η αύξηση της αντοχής που επιτυγχάνεται κατά την θερμική κατεργασία γήρανσης κραμάτων αλουμινίου, οφείλεται στην πυρήνωση και ανάπτυξη σωματιδίων δευτερευουσών φάσεων στην μητρική φάση. Η τιμή του ορίου ροής εξαρτάται από το μέγεθος και το πλήθος των σωματιδίων ισχυροποίησης [Κεφάλαιο 3]. Η διεργασία αυτή

συνίσταται στην ταυτόχρονη πυρήνωση, ανάπτυξη, και διεύρυνση των σωματιδίων ισχυροποίησης και μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 2. Οι παράγοντες που επιδρούν στην κατανομή μεγέθους των σωματιδίων ισχυροποίησης είναι η θερμοκρασία, ο υπερκορεσμός του στερεού διαλύματος και η αρχική μικροδομή του υλικού. Η θερμοκρασία αποτελεί λειτουργική παράμετρο της κατεργασίας, ενώ ο υπερκορεσμός σχετίζεται με την ονομαστική σύσταση του υλικού και το κατά πόσο έχει επιτευχθεί πλήρη διαλυτοποίηση του Mg και Si κατά την θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης. Η επίδραση και των δύο αυτών παραμέτρων έχει μελετηθεί αναλυτικά στα κεφάλαια 2,3. Τέλος, η μικροδομή του υλικού σχετίζεται με την προϊστορία του υλικού δηλαδή τις προηγούμενες θερμικές ή θερμομηχανικές κατεργασίες.

Πίνακας 5.1 : Μεταστασταθείς φάσεις κατά την γήρανση κραμάτων Al-Mg-Si [1,5,6,13].

Φάση	Σχήμα	Στοιχειομετρία	Πλέγμα	Παράμετροι Πλέγματος
Ζώνες GP	βελόνες	Mg ₄ AlSi ₆	Μονοκλινές	a=1.48, b=0.405, c=0.648, β=105.3°
β''	βελόνες	Mg ₅ Si ₆	Μονοκλινές	a=1.516, b=0.405, c=0.674, β=105.3°
β'	βελόνες	Mg _{1.8} Si	HCP	a=b=0.715, c=0.405, γ=120°
U1	βελόνες	MgAl ₂ Si ₂	HCP	a=b=0.405, c=0.674, γ=120°
U2	βελόνες	MgAlSi	Ορθορομβικό	a=0.675, b=0.405, c=0.794
B'	πλακίδια (laths)	Mg ₉ Al ₃ Si ₇	HCP	a=b=1.04, c=0.405, γ=120°
Q,Q'	ελλειψοειδές	Al ₄ Cu ₂ Mg ₈ Si ₇ , Al ₄ CuMg ₅ Si ₄ , Al ₃ Cu ₂ Mg ₉ Si ₇ ,	HCP	a=b=1.04, c=0.405, γ=120°
β	φύλλα (plates)	Mg ₂ Si	FCC	a=0.6354

Θερμομηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης προ της γήρανσης επιδρούν είτε στην πυκνότητα των αταξιών μέσω διεργασιών αποκατάστασης είτε στο μέγεθος των κόκκων με ανακρυστάλλωση της μικροδομής. Η ανακρυστάλλωση του υλικού μειώνει δραστικά την πυκνότητα των αταξιών, είναι όμως επιθυμητή όταν ζητούμενο είναι η αύξηση της συνεισφοράς από σύνορα κόκκων στο συνολικό όριο ροής του υλικού. Αρκετές εργασίες

τα τελευταία χρόνια έχουν επικεντρωθεί στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων κραμάτων αλουμινίου με πίεση μπιγιετών σε κανάλια σταθερής διατομής με κάθετη αλλαγή της ροής¹, ώστε να επιτευχθεί πολύ μικρό μέγεθος κόκκων με ελεγχόμενη ανακρυστάλλωση της μικροδομής [15-21]. Αντίστοιχα, αύξηση της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας των αταξιών και των ατελειών στην μικροδομή, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού πυρήνωσης λόγω αύξησης των σημείων και της κινούσας δύναμης πυρήνωσης [22-31]. Επίσης, ο ρυθμός αύξησης μεγέθους και διεύρυνσης των σωματιδίων αυξάνεται με την πυκνότητα των αταξιών λόγω αύξησης του συντελεστή διάχυσης² [23,26].

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η επίδραση των συνθηκών διέλασης στην θερμική κατεργασία γήρανσης κραμάτων AlMgSi και συγκεκριμένα στο όριο ροής του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε βιομηχανική κλίμακα με στόχο την παραγωγή υλικού σε διάφορες ταχύτητες και θερμοκρασίες διέλασης. Μετρήθηκε η μικροσκληρότητα του υλικού για διάφορους χρόνους κατεργασίας και λήφθηκαν οι συνήθειες καμπύλες γήρανσης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι συμβατά με προηγούμενες αναφορές στην βιβλιογραφία. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο που αναπτύχθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, με τις προσομοιώσεις να προσεγγίζουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.

5.2 Πειραματική Διαδικασία

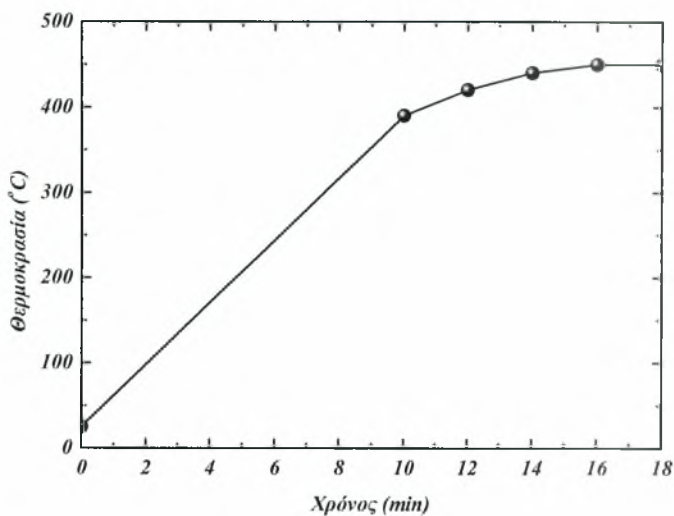
Για την παρούσα εργασία, το υλικό χυτεύθηκε σε βιομηχανική κλίμακα στις εγκαταστάσεις της εταιρείας EXALCO και οι συνθήκες χύτευσης και η χημική του σύσταση δίνονται στην παράγραφο 4.2 και στον πίνακα 4.3.

Η θερμική κατεργασία ομογενοποίησης έγινε στους 580°C για 6hr [32] και στη συνέχεια το υλικό ψύχθηκε στους 200°C με ρυθμό 250°C/hr. Οι μπιγιέτες του υλικού προθερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και διελάσθηκαν με διαφορετικές ταχύτητες προς ένα προφίλ τετραγωνικής διατομής με διαστάσεις που δίνονται στο σχήμα 5.3. Ο

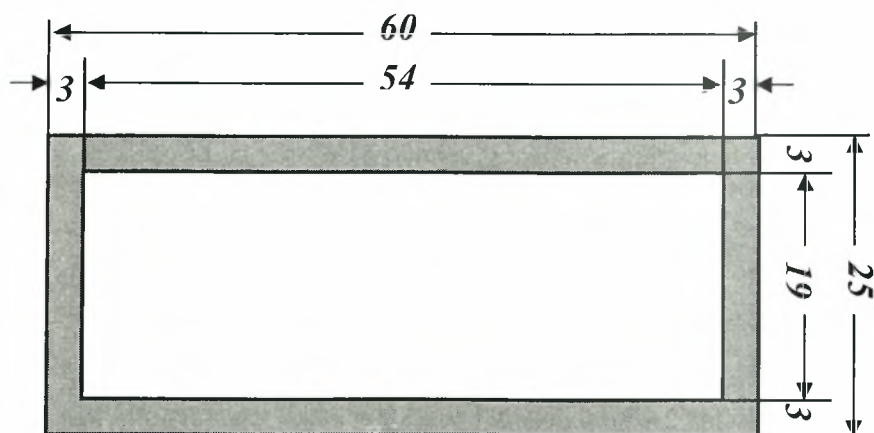
¹ ECAP Equal Channel angular pressing

² Οι αταξίες όπως και τα σύνορα κόκκων αποτελούν περιοχές γρήγορης διάχυσης σε σχέση με την διάχυση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για το λόγο αυτό ο συντελεστής διάχυσης μέσω των αταξιών είναι μεγαλύτερος από ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα και στην αγγλική βιβλιογραφία αποδίδεται με τον όρο pipe diffusivity

θερμικός κύκλος προθέρμανσης του υλικού είναι αυτός που δίνεται στο σχήμα 5.2, ενώ οι συνθήκες διέλασης δίνονται στον πίνακα 5.2.



Σχήμα 5.2 : Θερμικός Κύκλος Προθέρμανσης



Σχήμα 5.3 : Προφίλ Διέλασης

Το διελασμένο υλικό υποβλήθηκε στη θερμική κατεργασία ισχυροποίησης, για να διερευνηθεί η επίδραση των συνθηκών διέλασης στις τελικές μηχανικές ιδιότητες. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη αναφέρεται σε γήρανση του υλικού στους 180°C [32] και η δεύτερη σε γήρανση του υλικού στους 180°C μετά από διαλυτοποίηση στους 530°C για 1hr [33]. Λήφθηκαν δοκίμια από το κέντρο των ακμών του προφίλ για να αποφευχθούν ανομοιογένειες που είναι πιθανό να δημιουργούνται στα άκρα. Τα δοκίμια κατεργάστηκαν θερμικά σε διάφορους χρόνους και έγιναν μετρήσεις της μικροσκληρότητας ώστε να παραχθούν οι καμπύλες γήρανσης του υλικού.

Πίνακας 5.2 : Συνθήκες Δοκιμών Διέλασης

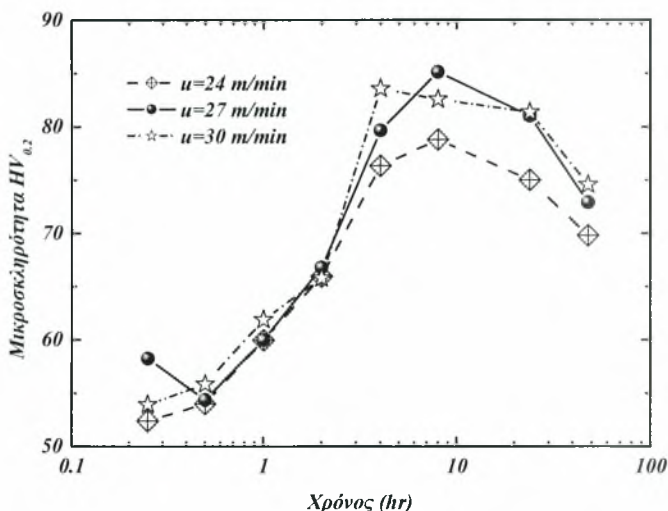
Θερμοκρασία Προθέρμανσης (°C)	Ταχύτητα Διέλασης (m/min)
450	u=24,27,30
430	u=24,27,30
410	u=24,27,30

5.3 Αποτελέσματα

Οι διαφορετικές συνθήκες διέλασης, επιδρούν στη χρονική εξέλιξη της μικροδομής κατά την θερμική κατεργασία γήρανσης και κατ' επέκταση στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όπου χρησιμοποιείται η μικροσκληρότητα σαν ένα μέτρο σύγκρισης με το όριο ροής του υλικού. Οι καμπύλες γήρανσης στους 180°C ακολουθούν την τυπική συμπεριφορά αύξησης της μικροσκληρότητας μέχρι ενός μεγίστου σε περίπου 8hr και στη συνέχεια μείωση σε μεγαλύτερους χρόνους.

Θεωρούμε πρώτα την περίπτωση όπου το υλικό διελάζεται σε διάφορες ταχύτητες. Τα αποτελέσματα δίνονται στα σχήματα 5.4-5.5 για δύο διαφορετικές καταστάσεις του υλικού, αμέσως μετά τη διέλαση και μετά από διαλυτοποίηση αντίστοιχα. Η επίδραση της ταχύτητας διέλασης στην αντοχή του υλικού είναι αρκετά περίπλοκη. Σε αρχικούς χρόνους η διαφορά στην μετρούμενη μικροσκληρότητα είναι αμελητέα, αυξάνεται σταδιακά καθώς

το υλικό προσεγγίζει την κατάσταση μέγιστης αντοχής και στη συνέχεια μειώνεται σε μεγαλύτερους χρόνους. Τα μη διαλυτοποιημένα δοκίμια παρουσιάζουν μικρότερες τιμές σκληρότητας καθώς ένα μέρος των κραματικών στοιχείων παραμένει υπό την μορφή μεγάλων σωματιδίων τα οποία δεν διαλυτοποιήθηκαν κατά την διάλαση.

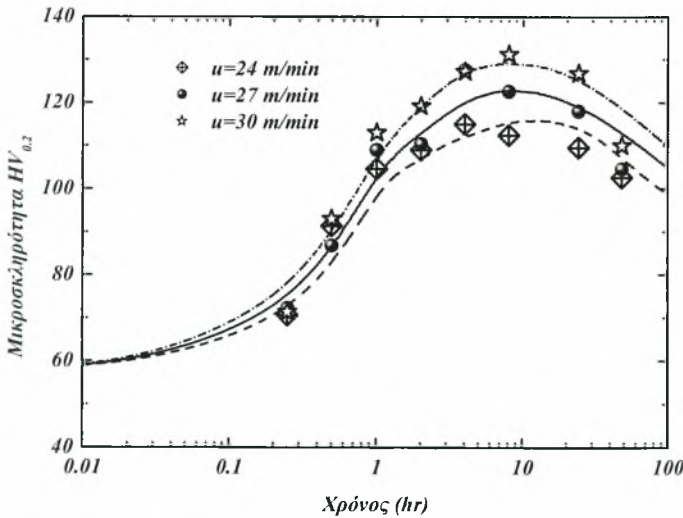


Σχήμα 5.4 : Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για διάφορες ταχύτητες διάλασης (διαλασμένο υλικό, $T_{\text{διάλασης}} = 430^{\circ}\text{C}$)

Στη βιβλιογραφία σε αρκετές εργασίες αναφέρεται η επίδραση της παραμόρφωσης στην κινητική της γήρανσης. Γενικά, αύξηση της παραμόρφωσης οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας των αταξιών και των ατελειών στην δομή [22,24,26], η οποία σε συνδυασμό με την υψηλότερη κινούσα δύναμη πυρήνωσης στις αταξίες³ [23,34], έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού πυρήνωσης νέων σωματιδίων [26]. Ταυτόχρονα, ο ρυθμός ανάπτυξης μεγέθους των σωματιδίων αυξάνεται λόγω του υψηλότερου συντελεστή διάχυσης διαμέσου των αταξιών. Ωστόσο, η διαφορετική πυκνότητα αταξιών οδηγεί σε διαφοροποίηση του ορίου ροής λόγω της συνεισφοράς του όρου της εργοσκληρυνσης, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στα πειραματικά μας δεδομένα. Η διαφορετική ταχύτητα διάλασης, μεταβάλλει

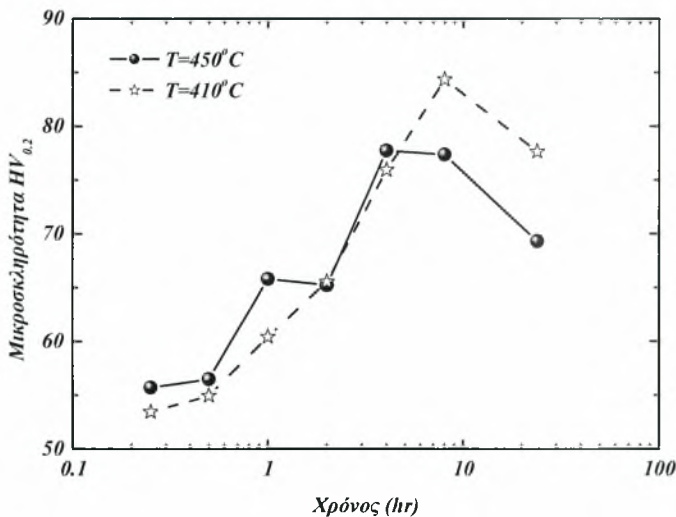
³ Η κινούσα δύναμη πυρήνωσης στις αταξίες είναι υψηλότερη σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα λόγω μείωσης της συνεισφοράς της ενέργειας παραμόρφωσης στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

τον ρυθμό παραμόρφωσης κατά την διέλαση, ενώ η συνολική μέση παραμόρφωση που επιδρά στην πυκνότητα των αταξιών, παραμένει σταθερή αφού η τελική γεωμετρία του παραγόμενου προφίλ διατηρείται σταθερή σε όλες τις δοκιμές. Η συμπεριφορά που παρατηρείται στα αποτελέσματα εξηγείται από την δημιουργία ενός πληθυσμού σωματιδίων ο οποίος διευρύνεται ταχύτερα λόγω της δημιουργίας μιας κατάλληλης κατανομής αταξιών στη μικροδομή [30]. Η ταχύτερη διεύρυνση των σωματιδίων έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία από το μεγαλύτερο εύρος της προκύπτουσας κατανομής μεγέθους των σωματιδίων [30,31]. Η παρουσία αταξιών στην μικροδομή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή διάχυσης, του ρυθμού πυρήνωσης και τη διατήρηση πυρήνωσης και σε μικρότερες τιμές υπερκορεσμού λόγω μείωσης του ενεργειακού φράγματος για πυρήνωση. Τα παραπάνω οδηγούν στην επιτάχυνση του μετασχηματισμού στα αρχικά στάδια με επακόλουθο μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας και στη συνέχεια ταχύτερη διεύρυνση της μικροδομής και μείωση της μικροσκληρότητας. Η συμπεριφορά αυτή έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ως επιταχυνόμενη γήρανση λόγω αταξιών [23,26,35].



Σχήμα 5.5 : Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για διάφορες ταχύτητες διέλασης (διαλυτοποιημένο υλικό, $T_{\text{διέλασης}} = 430^{\circ}\text{C}$)

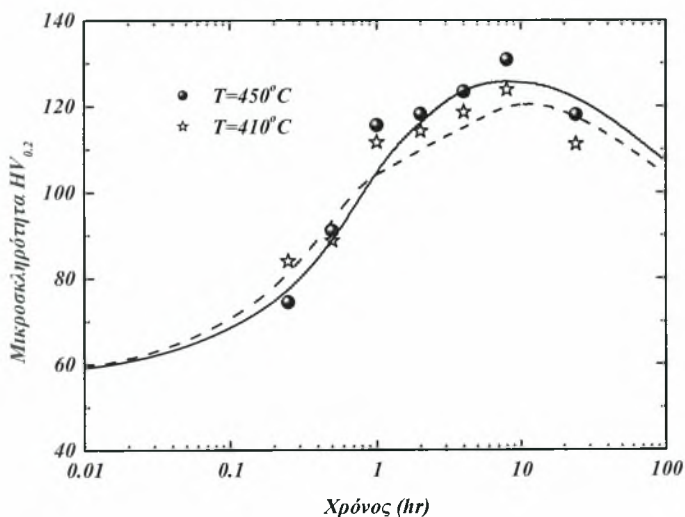
Θεωρούμε τη δεύτερη περίπτωση, όπου το υλικό διελάζεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες με σταθερή ταχύτητα. Η υψηλότερη θερμοκρασία διέλασης, έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο ρυθμό αποκατάστασης, μικρότερη πυκνότητα αταξιών και συνεπώς μειωμένη απόκριση σε γήρανση, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5. Στο σχήμα 5.6 δίνονται οι αντίστοιχες καμπύλες γήρανσης για το διαλυτοποιημένο υλικό, όπου βλέπουμε ότι το υλικό που μορφοποιήθηκε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία παρουσιάζει υψηλότερη απόκριση σε γήρανση σε αντίθεση με το σχήμα 5.5 κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί μόνο σε πιθανή αποκατάσταση ή και ανακρυστάλλωση κατά την θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης.



Σχήμα 5.6 : Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για θερμοκρασίες διέλασης (διελασμένο υλικό, $u_{\text{διέλασης}} = 27 \text{ m/min}$)

Στα σχήματα 5.5, 5.7 οι καμπύλες αναφέρονται σε αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου που αναπτύχθηκε στα κεφάλαια 2,3. Οι ρυθμιζόμενες παράμετροι που αντιστοιχούν στις παραπάνω καμπύλες δίνονται στον πίνακα 5.3. Στο παρόν μοντέλο, θεωρείται η βασική παραδοχή ότι όλα τα σωματίδια έχουν τους ίδιους ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης. Ωστόσο, σωματίδια τα οποία πυρηνώνονται σε αταξίες, σύνορα κόκκων ή πάνω σε άλλες μετασταθείς έχουν διαφορετικούς ρυθμούς πυρήνωσης και ανάπτυξης με αποτέλεσμα να απαιτείται τροποποίηση και επέκταση του μοντέλου. Επίσης, η παραγωγή

του υλικού έγινε σε βιομηχανικές συνθήκες όπου δεν υπήρχε απόλυτος και ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας και της ταχύτητας διέλασης, γεγονός το οποίο μπορεί να αποτελεί πηγή σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις μικροσκληρότητας. Συνεπώς, οι παραπάνω προβλέψεις θα πρέπει να θεωρηθούν σαν μια πρώτη προσέγγιση του προβλήματος, που έχει στόχο να δείξει ότι το μοντέλο είναι ικανό να προσεγγίσει βιομηχανικές θερμοκές κατεργασίες κρμάτων αλουμινίου.



Σχήμα 5.7 : Καμπύλες Γήρανσης για το κράμα 6061 για θερμοκρασίες διέλασης (διαλυτοποιημένο υλικό, $u_{\text{διέλασης}} = 27 \text{ m/min}$)

Πίνακας 5.3 : Δεδομένα για το Κινητικό Μοντέλο

Πειραματικές Συνθήκες		N_0	ΔG^*	k_{pp}
$u \text{ (m/min)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$			
27	410	10^{22}	5×10^{-19}	8.3344×10^{-6}
27	450	10^{23}	9×10^{-19}	8.6826×10^{-6}
24	430	10^{21}	3×10^{-19}	7.8261×10^{-6}
27	430	10^{22}	6×10^{-19}	8.4252×10^{-6}
30	430	10^{23}	9×10^{-19}	9.0148×10^{-6}

5.4 Επίλογος

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε, η επίδραση των συνθηκών διάλυσης στη θερμική κατεργασία γήρανσης κραμάτων αλουμινίου. Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα είναι ότι οι συνθήκες διάλυσης επιδρούν στην κατανομή αταξιών, ατελειών στη δομή οι οποίες με τη σειρά τους μεταβάλλουν την κινητική της γήρανσης. Τέλος, έγινε μια προσπάθεια προσομοίωσης των αποτελεσμάτων, από την οποία φαίνεται ότι το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάτω από τις κατάλληλες επεκτάσεις και τροποποιήσεις για την περιγραφή θερμικών κατεργασιών σε βιομηχανικές συνθήκες.

Βιβλιογραφία

1. Polmear I.J., *'Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals'*, Arnold, (1995).
2. Lynch J.P., Brown L.M., Jacobs M.H., *'Microanalysis of Age-Hardening Precipitates in Aluminium Alloys'*, Acta Metallurgica, **30**, 1389-1395, (1982).
3. Dutta I., Allen S.M., *'A calorimetric study of precipitation in commercial aluminium alloy 6061'*, Journal of Materials Science Letters **10**, 323-326, (1991).
4. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J., *'The Precipitation Sequence in Al-Mg-Si Alloys'*, Acta materialia, **46**, 3893-3904, (1998).
5. Matsuda K., Sakaguchi Y., Miyata Y., Uetani Y., Sato T., Kamio A., Ikeno S., *'Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-1.0mass%Mg2Si-0.4mass% Si alloy'*, Journal of Materials Science **35**, 179-189, (2000).
6. Marioara C.D., Nordmark H., Andersen S.J., Holmestad R., *'Post-β'' phases and their influence on microstructure and hardness in 6xxx Al-Mg-Si alloys'*, Journal of Material Science, **41**, 471-478, (2006).
7. Fukui K., Takeda M., Endo T., *'The metastable phase responsible for peak hardness in the ageing temperature range 403–483 K for an Al-Mg-Si ternary alloy'*, Journal of Materials Science Letters, **40**, 3317-3320, (2005).
8. Gupta A.K., Lloyd D.J., Court S.A., *'Precipitation hardening processes in an Al-0.4%Mg-1.3%Si-0.25%Fe aluminum alloy'*, Materials Science and Engineering A,

- 301, 140-146, (2001).
9. Takeda M., Ohkubo F., Shirai T., Fukui K., 'Stability of metastable phases and microstructures in the ageing process of Al-Mg-Si ternary alloys', *Journal of Materials Science*, **33**, 2385-2390, (1998).
 10. Zandbergen H.W., Andersen S.J., Jansen J., 'Structure Determination of Mg₅Si₆ Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies', *Science*, **227**, 1221-1225, (1997).
 11. Gupta A.K., Lloyd D.J., Court S.A., 'Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si', *Materials Science and Engineering A*, **316**, 11-17, (2001).
 12. Murayama M., Hono K., Saga M., Kikuchi M., 'Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys', *Materials Science and Engineering A*, **250**, 127-132, (1998).
 13. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., 'Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions', *Progress in Materials Science*, **49**, 389-410, (2004).
 14. Yassar R.S., Field D.P., Weiland H., 'The effect of predeformation on the β'' and β' precipitates and the role of Q' phase in an Al-Mg-Si alloy; AA6022', *Scripta Materialia* **53**, 299-303, (2005).
 15. Moon B.S., Kim H.S., Hong S.I., 'Plastic flow and deformation homogeneity of 6061 Al during equal channel angular pressing', *Scripta Materialia*, **46**, 131-136, (2002).
 16. Kim J.K., Jeong H.G., Hong S.I., Kim Y.S., Kim W.J., 'Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure of a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing', *Scripta Materialia*, **45**, 901-907, (2001).
 17. Cai M., Field D.P., Lorimer G.W., 'A systematic comparison of static and dynamic ageing of two Al-Mg-Si alloys', *Materials Science and Engineering A*, **373**, 65-71, (2004).
 18. Werenskiold J.C., Roven H.J., 'Microstructure and texture evolution during ECAP of an AlMgSi alloy: Observations, mechanisms and modeling', *Materials Science and Engineering: A*, **410-411**, 174-177, (2005).
 19. Kim J.K., Kim H.K., Park J.W., Kim W.J., 'Large enhancement in mechanical properties of the 6061 Al alloys after a single pressing by ECAP', *Scripta Materialia*, **53**, 1207-1211, (2005).

20. Xu C., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G., 'The evolution of homogeneity and grain refinement during equal-channel angular pressing: A model for grain refinement in ECAP', *Materials Science and Engineering A*, **398**, 66-76, (2005).
21. Zhu Y.T., Lowe T.C., 'Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process', *Materials Science and Engineering A*, **291**, 46-53, (2000).
22. Cerri E., Leo P., 'Influence of severe plastic deformation on aging of Al-Mg-Si alloys', *Materials Science and Engineering A*, **410-411**, 226-229, (2005).
23. Rack H.J., 'The Influence of Prior Strain upon Precipitation in a High-Purity 6061 Aluminum Alloy', *Materials Science and Engineering*, **29**, 179-188, (1977).
24. Dutkiewicz J., Litynska L., 'The effect of plastic deformation on structure and properties of chosen 6000 series aluminium alloys', *Materials Science and Engineering A*, **324**, 239-243, (2002).
25. Pattanaik S., Srinivasan V., Bhatia M.L., 'Thermomechanical Treatment of 2024 Aluminium Alloy', *Scripta Metallurgica*, **6**, 191-196, (1972).
26. Ismail Z.H., 'Microstructure and Mechanical Properties Developed by Thermomechanical Treatment in an AlMgSi Alloy', *Scripta Metallurgica & Materialia*, **32**, 457-462, (1995).
27. Rack H.J., 'Elevated Temperature Behavior of Thermomechanically Treated 6061 Aluminum', *Scripta Metallurgica*, **12**, 777-779, (1978).
28. Rack H.J., Krenzer R.W., 'Thermomechanical Treatment of High Purity 6061 Aluminum', *Metallurgical & Materials Transactions A*, **8A**, 335-346, (1977).
29. Ceresara S., Fiorini P., 'Resistometric Investigation of the Ageing Process after Quenching and Cold-work in Al-Zn-Mg Alloys', *Materials Science and Engineering* **10**, 205-210, (1972).
30. Deschamps A., Livet F., Bréchet Y., 'Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy-I. Microstructure evolution and mechanical properties', *Acta Materialia*, **47**, 281-292, (1999).
31. Deschamps A., Brechet Y., 'Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress', *Acta Materialia*, **47**, 293-305, (1999).
32. Saha P.K., 'Aluminum Extrusion Technology', ASM International, (2000).

33. ASM SPECIALTY HANDBOOK, 'Aluminum and Aluminum Alloys', ASM International.
34. Robson J.D., Jones M.J., Prangnell P.B., 'Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys', Acta Materialia, **51**, 1453-1468, (2003).
35. Borrego A., Ibanez J., Lopez V., Lieblich M., Gonzalez-Doncel G., 'Influence of Extrusion Temperature on the Aging Behavior of 6061Al-15vol%SiCw Composites', Scripta Materialia, **34**, 471-478, (1996).

6

Επίλογος - Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάστηκε μια πρώτη προσέγγιση για ολοκληρωμένη προσομοίωση (Integrated Simulation) της γραμμής διέλασης. Ειδικότερα, αναπτύχθηκε μια γενική μεθοδολογία για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής σε θερμικές κατεργασίες κατά τη διέλαση κραμάτων αλουμινίου. Για το σκοπό αυτό παρουσιάζεται ένα γενικό μαθηματικό μοντέλο το οποίο έχει την ικανότητα να περιγράφει την κινητική διεργασιών καθίζησης, όπου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα πυρήνωση, ανάπτυξη και διεύρυνση δευτερευουσών φάσεων. Το μοντέλο είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε διάφορες θερμικές κατεργασίες για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της μικροδομής, όπως η ομογενοποίηση, η διαλυτοποίηση και η γήρανση και τα αποτελέσματα συμφωνούν με πειραματικά δεδομένα γήρανσης από την ανοικτή βιβλιογραφία. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μικρομηχανικό μοντέλο για τον υπολογισμό του ορίου διαρροής των κραμάτων αλουμινίου, με δεδομένο την κατανομή μεγέθους της διασποράς των δευτερευουσών φάσεων. Στο μοντέλο αντοχής λήφθηκαν υπόψη οι συνεισφορές από διάφορους μηχανισμούς ισχυροποίησης (πλεγματική αντίσταση, ισχυροποίηση στερεού διαλύματος, ισχυροποίηση με καθίζηση) και τα αποτελέσματα συμφωνούν με πειραματικές καμπύλες γήρανσης από την ανοικτή βιβλιογραφία.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική μετασχηματισμών φάσεων για την περίπτωση όπου υφίσταται διαφορές συγκέντρωσης (π.χ. μικροδιαφορισμός χυτών) στο επίπεδο των κόκκων του υλικού. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού υπολογιστικής κινητικής DICTRA μπορεί να εφαρμοστεί στην θερμική κατεργασία ομογενοποίησης που υφίσταται προ της διέλασης. Πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του μικροδιαφορισμού (κραματικών στοιχείων και δευτερευουσών φάσεων)

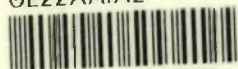
που προκύπτει από την στερεοποίηση του μετάλλου (με μεθόδους υπολογιστικής θερμοδυναμικής) και μελετήθηκε η μικροδομή του χυτού υλικού με συμβατικές μεθόδους οπτικής μικροσκοπίας. Οι μεταλλογραφικές παρατηρήσεις συμφωνούν ημι-ποσοτικά με τα αποτελέσματα των υπολογισμών και με δεδομένο τη μικροδομή του χυτού υλικού έγινε προσομοίωση της θερμικής κατεργασίας ομογενοποίησης. Ο χρόνος διαλυτοποίησης της Mg_2Si που προβλέπεται υπολογιστικά συμφωνεί με τις μεταλλογραφίες και αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές/βιομηχανικές δοκιμές διέλασης και θερμικών κατεργασιών μεταβάλλοντας την ταχύτητα διέλασης και την θερμοκρασία προθέρμανσης της μπιγιέτας και μετρήθηκε η χρονική εξέλιξη της μικροσκληρότητας. Οι πειραματικές καμπύλες γήρανσης που μετρήθηκαν, είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τις προβλέψεις του κινητικού και του μικρομηχανικού μοντέλου.

Με την χρήση των παραπάνω υπολογιστικών τεχνικών είναι δυνατή, η εκτίμηση της επίδρασης των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, κυρίως της θερμοκρασίας, στην μικροδομή του υλικού και η εύρεση των βέλτιστων τιμών για την επίτευξη των απαιτούμενων τελικών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Η παραπάνω διαδικασία είναι γενική και μπορεί να επεκταθεί και σε άλλα κραματικά συστήματα πέρα από το σύστημα Al-Mg-Si που μελετήθηκε εδώ. Τυπικά συστήματα αποτελούν τα κράματα Al-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Sc-Zr και τα υπερκράματα Ni. Επίσης μπορεί να εφαρμοστεί και σε θερμικές κατεργασίες προ και μετά της έλασης ή ακόμα και σε θερμικές κατεργασίες χαλύβων, όπου έχουμε καθίζηση καρβιδίων ή άλλων φάσεων. Τα παραπάνω μαζί με πληρέστερες πειραματικές μετρήσεις, όπως η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για την μέτρηση των κατανομών μεγέθους σωματιδίων αποτελούν προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο πεδίο των μετασχηματισμών φάσεων με δισπαρμένες φάσεις. Τέλος, η παραπάνω διαδικασία εάν συζευχθεί μαζί με υπολογισμούς πεπερασμένων στοιχείων για την προσομοίωση των κατεργασιών διαμόρφωσης (Διέλαση/Ελαση) μπορεί να αποτελέσει ένα εργαλείο για ολοκληρωμένη προσομοίωση παραγωγικών γραμμών.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091238