



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΚΙΝΟΥΣΑΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ  
ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΚΡΑΜΑΤΙΚΟ  
ΣΥΣΤΗΜΑ Al-Mg-Sc-Zr**

υπό

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ Σ. ΣΑΛΑΤΑ**

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού  
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, 2006

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

2008



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

Αριθ. Εισ.: 6877/1  
Ημερ. Εισ.: 04-02-2009  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ  
669.967 22  
ΣΑΛ

© 2008 Σαλάτα Αλεξάνδρα

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας 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).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Γρηγόριος Χαϊδεμενόπουλος  
(Επιβλέπων) Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Αράβας  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Σπύρος Καραμάνος  
Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Αλέξης Κερμανίδης  
Λέκτορας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου  
Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Γρηγόρη Χαϊδεμενόπουλο, για τη συνεργασία που είχα μαζί του, την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Αράβα, Σπύρο Καραμάνο, Αλέξη Κερμανίδη και Αθανάσιο Παπαθανασίου για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ελένη Καμούτση για την βοήθειά της και την κατανόηση που έδειξε καθ'όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ευχαριστώ την συνάδελφό μου και φίλη μου Πατρίτσια Π. για την βοήθεια και ηθική υποστήριξή της. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Στέργιο και Εύα Σαλάτα για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Αλεξάνδρα Σαλάτα



# ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΚΙΝΟΥΣΑΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΕΝΔΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΚΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Al-Mg-Sc-Zr

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ Σ. ΣΑΛΑΤΑ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, 2006

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γρηγόριος Χαϊδεμενόπουλος

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Περίληψη

Η πρόοδος και η ανάπτυξη που σημειώνεται τις τελευταίες δεκαετίες στον τομέα της βιομηχανίας και των σύγχρονων τεχνολογικών εφαρμογών καθιστά επιτακτική την ανάγκη για τον σχεδιασμό νέων κραμάτων με αυξημένη μηχανική αντοχή. Οι επιθυμητές ιδιότητες στα σύγχρονα κράματα προσδίδονται μέσω της πρόβλεψης και της διαμόρφωσης της μικροδομής των μεταλλικών υλικών. Η διαμόρφωση της μικροδομής επιτυγχάνεται μέσω διαφορετικών θερμικών, θερμομηχανικών ή θερμοχημικών κατεργασιών που εφαρμόζονται. Στις μέρες μας κρίνεται αναγκαία μία πιο επιστημονική προσέγγιση του σχεδιασμού κραμάτων, καθώς ο παραδοσιακός τρόπος σχεδιασμού με την μέθοδο δοκιμής και σφάλματος καθίσταται ασύμφορος οικονομικά αλλά και εξαιρετικά χρονοβόρος. Η πρόοδος που σημειώνεται σήμερα στον τομέα της φυσικής μεταλλουργίας με την ταυτόχρονη εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, επιτρέπουν την ανάπτυξη μιας σύγχρονης μεθόδου σχεδιασμού νέων υλικών. Ο σχεδιασμός βασίζεται στην αναγνώριση των υποσυστημάτων της μικροδομής, που ελέγχουν τον βέλτιστο συνδυασμό ιδιοτήτων και τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων, που καθορίζουν τις μεταβολές της μικροδομής κατά την κατεργασία των μετάλλων. Βασικό εργαλείο της μεθόδου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παρούσα μεταπτυχιακή

εργασία, αποτελεί η υπολογιστική θερμοδυναμική. Με τη βοήθεια του Thermocalc, ενός λογισμικού υπολογιστικής θερμοδυναμικής, υπολογίζεται η κινούσα δύναμη καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων στο κραματικό σύστημα Al-Mg-Sc-Zr. Η καθίζηση μιας δεύτερης φάσης από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους ισχυροποίησης των κραμμάτων αλουμινίου. Κατά συνέπεια η μεγιστοποίηση της κινούσας δύναμης για καθίζηση και η πρόβλεψη της βέλτιστης σύστασης του κραματικού συστήματος που μελετάται, μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της αντοχής του και στην βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Αντικείμενο και στόχοι της εργασίας.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	3
2.1 Εισαγωγή.....	3
2.2 Το αλουμίνιο και τα κράματά του.....	3
2.2.1 Ο ρόλος των στοιχείων κραμάτωσης .....	4
2.2.2 Πρόταση για προσθήκες στα νέα κράματα υψηλής αντοχής.....	8
2.3 Καθίζηση-Γενικά.....	10
2.3.1 Πυρήνωση και ανάπτυξη .....	10
2.3.2 Ομογενής πυρήνωση .....	11
2.3.3 Ανάπτυξη .....	13
2.3.4 Ισχυροποίηση με καθίζηση .....	13
2.3.5 Μηχανισμοί ισχυροποίησης με καθίζηση.....	18
2.4 Η χημική κινούσα δύναμη για καθίζηση.....	21
2.5 Ο ρόλος της κινούσας δύναμης καθίζησης.....	23
2.6 Χαρτογράφηση της κινούσας δύναμης καθίζησης.....	24
2.7 Εισαγωγή στην υπολογιστική θερμοδυναμική-Η μέθοδος CALPHAD.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Υπολογισμοί.....	33
3.1 Εισαγωγή.....	33
3.2 Το λογισμικό Thermo-Calc .....	33
3.3 Αναζήτηση και ενσωμάτωση θερμοδυναμικών δεδομένων για το στοιχείο Sc και το κραματικό σύστημα Al – Sc.....	34
3.4 Περιγραφή των φάσεων του συστήματος Al-Mg-Sc-Zr.....	39



3.4.1	Υπολογισμος της κινούσας δύναμης καθίζησης-Διαγράμματα DGM του συστήματος.....	41
3.4.2	Αποτελέσματα .....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Συμπεράσματα και προτασεις για μελλοντικές εργασίες .....		50
4.1	Συμπεράσματα.....	50
4.2	Προτασεις για μελλοντικές εργασίες.....	51
Παράρτημα ‘Α’: Αποτελέσματα προγράμματος thermocalc για υπολογισμό ισορροπίας φάσεων.....		52
Παράρτημα ‘Β’: Αποτελέσματα προγράμματος thermocalc για υπολογισμό κινούσας δύναμης καθίζησης της φάσης $Al_3Sc$ (μεταβαλλόμενη σύσταση σκανδίου).....		57

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ορίου διαρροής- περιεκτικότητας σε Mg για τα ελατά κράματα αλουμινίου της σειράς 5xxx. ....	6
Εικόνα 2.2: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας με την ακτίνα της νέας φάσης κατά την πυρήνωση .....	12
Εικόνα 2.3: Διάγραμμα κύκλων θερμικής επεξεργασίας των κραμάτων αλουμινίου κατά την σκλήρυνση με γήρανση.....	14
Εικόνα 2.4: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Αλουμίνιο-Χαλκός, τα τρία βήματα της ισχυροποίησης με καθίζηση και η μικροδομή που σχηματίζεται σε κάθε βήμα.....	15
Εικόνα 2.5: (a) Ένα σωματίδιο μη-συνοχής δεν έχει απολύτως καμία συνέχεια με την κρυσταλλική δομή της περιβάλλουσας μήτρας. (b) Ένα σωματίδιο συνοχής σχηματίζεται έτσι ώστε να υπάρχει εμφανής συνέχεια ανάμεσα στην κρυσταλλική δομή αυτού και της περιβάλλουσας μήτρας.....	17
Εικόνα 2.6: Δομή κράματος αλουμινίου (Al-Mg-Si) που περιέχει σωματίδια δεύτερης φάσης, όπως αυτή φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο.....	18
Εικόνα 2.7: Υπέρβαση μη-διαπερατών σωματιδίων από μια αταξία με το μηχανισμό Orowan.....	20
Εικόνα 2.8: Ισχυροποίηση από διαπερατά και μη-διαπερατά σωματίδια σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων (χρόνος γήρανσης).....	21
Εικόνα 2.9: Διάγραμμα ενέργειας Gibbs του συστήματος A-B.....	22
Εικόνα 2.10: Μεταβολή της κινούσας δύναμης καθίζησης $\Delta G$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	25
Εικόνα 2.11: Μεταβολή της κινούσας δύναμης καθίζησης $\Delta G$ για δύο κραματικά στοιχεία.....	25

Εικόνα 2.12: Τετράγωνο μεταβολής της σύστασης στο σύστημα $(A, B)_1(C, D)_1$ .....	29
Εικόνα 2.13: Η επιφάνεια $G^{ref}$ .....	30
Εικόνα 3.1: Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία T σε $^{\circ}C$ για την φάση $Al_3Sc$ .....	43
Εικόνα 3.2: Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία T σε $^{\circ}C$ για την φάση $Al_3Sc$ .....	44
Εικόνα 3.3: Διάγραμμα θερμοκρασίας T (σε $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του σκανδίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης της φάσης $Al_3Sc$ .....	45
Εικόνα 3.4: Διάγραμμα θερμοκρασίας T (σε $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του ζirkονίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης της φάσης $Al_3Sc$ .....	45
Εικόνα 3.5: Συνολικό διάγραμμα θερμοκρασίας T (σε $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με τις περιεκτικότητες του ζirkονίου και του σκανδίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης.....	46
Εικόνα 3.6: Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία T σε $^{\circ}C$ για την φάση $Al - Mg(\beta)$ .....	47
Εικόνα 3.7: Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία T σε $^{\circ}C$ για την φάση $Al_3Sc$ .....	48
Εικόνα 3.8: Διάγραμμα θερμοκρασίας T (σε $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του μαγνησίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης για την φάση $Al_3Sc$ και την φάση $Al - Mg(\beta)$ .....	49

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Τυπικές μηχανικές ιδιότητες ελατών κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5xxx..5	
Πίνακας 2.2: Τυπικές χημικές συστάσεις κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5xxx.....5	
Πίνακας 3.1: Βασικές θερμοδυναμικοί παράμετροι για το Sc .....35	

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ανάπτυξη και η εξέλιξη της τεχνολογίας των μεταλλικών υλικών και των κραμάτων τους στη σημερινή εποχή κρίνεται αναγκαία προκειμένου να καλυφθούν οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις της σύγχρονης βιομηχανίας. Η δημιουργία και ο σχεδιασμός νέων, βελτιωμένων σε μηχανικές ιδιότητες κραμάτων αποτελεί βασικό στόχο πολλών ερευνητών του τομέα της φυσικής μεταλλουργίας. Το αλουμίνιο αποτελεί ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά του μέλλοντος καθώς ο συνδυασμός υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους το καθιστούν αναντικατάστατο υλικό σε ποικίλες τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Συνεπώς η αυξανόμενη χρήση των κραμάτων αλουμινίου σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αντοχή και μικρό βάρος αποτελεί την κύρια αιτία για μια εντατική επιστημονική μελέτη του σχεδιασμού νέων κραμάτων αλουμινίου. Παρόλο που τα σύγχρονα μέσα που διατίθενται για τη διαμόρφωση νέων συστάσεων και τη δημιουργία νέων κραμάτων είναι πολλά και αποτελεσματικά, η διεξαγωγή τέτοιου είδους πειραματικών μετρήσεων είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και χρηματικά ασύμφορη. Για το σκοπό αυτό και προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος και το κόστος του μεγάλου αριθμού των πειραμάτων, η έρευνα στρέφεται στην υπολογιστική θερμοδυναμική.

Η έρευνα και η ανάπτυξη της τελευταίας δεκαετίας συνέδεσαν την επιστήμη των υλικών και την εφαρμοσμένη μηχανική με τους μαθηματικούς υπολογισμούς και τις προσομοιώσεις γεννώντας έτσι μία επαναστατική προσέγγιση του σχεδιασμού διαφόρων υλικών. Ο αποτελεσματικός συνδυασμός των θερμοδυναμικών και κινητικών μοντέλων καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό της βέλτιστης σύστασης, της δομής καθώς και των ιδιοτήτων των νέων υλικών και κραμάτων. Η σπουδαιότητα της δημιουργίας μαθηματικών μοντέλων στην ανάπτυξη νέων προϊόντων και στον έλεγχο των διαδικασιών, έχει αποδείξει την αυξημένη ανάγκη για θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και προσομοιώσεις κινητικής. Ο σύγχρονος ποσοτικός σχεδιασμός εξελιγμένων υλικών επωφελείται διαρκώς από την υπολογιστική θερμοδυναμική και κινητική. Η πληροφορία σχετικά με την ισορροπία ή την κατάσταση μερικής

ισορροπίας συγκεκριμένων υλικών (φάσεων) σε ένα σύστημα ετερογενούς αλληλεπίδρασης, καθώς και σχετικά με την κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων (όπως επίσης και της χημικής αλληλεπίδρασης, της επιφανειακής αλληλεπίδρασης, την πυρήνωση, την ανάπτυξη σωματιδίων κ.ά.) σε μία συγκεκριμένη επεξεργασία υλικών, μπορεί να την παρέχει ένα σύστημα λογισμικού. Η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για την επίλυση πολλών πραγματικών προβλημάτων που προκύπτουν από τον σχεδιασμό υλικών και την ανάπτυξη διαδικασιών σε χημικές, μεταλλουργικές, αυτοκινητιστικές, αεροδιαστημικές και ηλεκτρονικές βιομηχανίες. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα μιας θερμοχημικής/κινητικής βάσης δεδομένων έναντι της πειραματικής διαδικασίας, είναι ότι παρέχει έναν εύκολο τρόπο, ώστε να ερευνηθεί πώς η ισορροπία ή η μερική ισορροπία και η δυναμική διεργασία μπορούν να επηρεαστούν από τους διάφορους εξωτερικούς και εσωτερικούς παράγοντες. Επιπλέον, μια αυτοματοποιημένη θερμοχημική/κινητική βάση δεδομένων έχει το μεγάλο πλεονέκτημα, έναντι των εγχειριδίων, στο γεγονός ότι παρέχει συνέπεια και αξιοπιστία.

Με βάση τα παραπάνω, η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία επιδιώκει να μελετήσει ένα νέο κραματικό σύστημα, το Al-Mg-Sc-Zr. Δεδομένου ότι τα περισσότερα ελατά κράματα αλουμινίου οφείλουν τις ιδιότητές τους στην ισχυροποίηση με καθίζηση που υφίστανται, επιχειρείται ο υπολογισμός και κατ'επέκταση η χαρτογράφηση της κινούσας δύναμης καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων στο κραματικό σύστημα του Al-Mg-Sc-Zr, με τη βοήθεια του Thermo-Calc, ενός λογισμικού υπολογιστικής θερμοδυναμικής. Παράλληλα παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του προγράμματος και της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των υπολογισμών και την συγκέντρωση πληροφοριών που αφορούν στο προς μελέτη σύστημα. Τέλος συνοψίζονται τα αποτελέσματα που απορρέουν από τους υπολογισμούς και προτείνονται εργασίες που θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για μελλοντική έρευνα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

#### 2.1 Εισαγωγή

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που ακολουθεί, αποσκοπεί σε μια σύντομη περιγραφή της υπολογιστικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της σύστασης και κατ'επέκταση τον σχεδιασμό νέων, βελτιωμένων σε ιδιότητες κραμάτων αλουμινίου. Αρχικά περιγράφονται οι ιδιότητες και η χρησιμότητα των κραμάτων αλουμινίου στη σύγχρονη εποχή. Στη συνέχεια, και καθώς τα κράματα αλουμινίου ισχυροποιούνται κυρίως μέσω της καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων σε μία πολυσυστατική μήτρα, περιγράφεται ο μηχανισμός ισχυροποίησης με καθίζηση, ο οποίος περιλαμβάνει την πυρήνωση και την επακόλουθη ανάπτυξη των διασπορών μέσα στη μήτρα. Τέλος παρουσιάζεται η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων που καθορίζουν τις μεταβολές της μικροδομής των κραμάτων και η οποία αποτελεί τη βάση για μία πιο επιστημονική προσέγγιση του σχεδιασμού νέων υλικών.

#### 2.2 Το αλουμίνιο και τα κράματά του

Η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση σε μεταλλικά υλικά απαιτεί τη δημιουργία και ανάπτυξη νέων, βελτιωμένων σε ιδιότητες κραμάτων. Βασικό κίνητρο για την επέκταση της ερευνητικής δραστηριότητας με στόχο την βελτίωση της ποιότητας των παραγομένων υλικών αποτελούν οι διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες της βιομηχανίας σε κράματα υψηλής αντοχής και μειωμένου βάρους. Το αλουμίνιο είναι ένα από τα ελαφρά κράματα που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία και τις κατασκευές. Χαρακτηριστικές εφαρμογές των κραμάτων αλουμινίου συναντώνται στη ναυπηγική, την αεροναυπηγική και τις σιδηροδρομικές μεταφορές. Για παράδειγμα, το κράμα 2024 T3, εξαιτίας του υψηλού λόγου αντοχής προς πυκνότητα που διαθέτει καθώς και της ιδιαίτερα καλής αντίστασής του σε διάβρωση

χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των αεροσκαφών σε πολλαπλές εφαρμογές όπως στην κατασκευή των ατράκτων και των πτερυγίων. Τα κράματα αλουμινίου ανταγωνίζονται σε αντοχή πολλούς χάλυβες, καθώς αυτή πλησιάζει τα 700MPa. Πρόσφατα, το αλουμίνιο τείνει να γίνει ανταγωνιστικό ως προς τον χάλυβα και στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε τμήματα του κινητήρα, των αναρτήσεων και των πλαισίων των οχημάτων.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύγχρονη βιομηχανία ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνται δραστηριότητες με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας και των ιδιοτήτων τους. Το κράμα 2024 που αναφέρθηκε προηγουμένως, ανήκει στη σειρά 2xxx των ελατών κραμάτων αλουμινίου, και τα οποία περιγράφονται συνήθως ως αεροπορικά κράματα. Το κύριο κραματικό στοιχείο της σειράς αυτής είναι ο χαλκός, ο οποίος προσδίδει υψηλή αντοχή αλλά μειώνει την αντίσταση σε διάβρωση. Τα κράματα αυτά ήταν ανάμεσα στα πρώτα κράματα αλουμινίου που αναπτύχθηκαν και συνήθως αναφέρονται ως ντουραλουμίνιο. Τα κράματα αλουμινίου-μαγνησίου (Al-Mg) τα οποία αποτελούν μια από τις σημαντικότερες σειρές κραμάτων αλουμινίου (η σειρά 5xxx), διαθέτουν υψηλή αντοχή, καλή αντίσταση σε διάβρωση και συγκολλησιμότητα ενώ παράλληλα βρίσκουν σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές. Τα κράματα αυτής της ομάδας δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία, αλλά η αντοχή τους προέρχεται από την εργοσκληρυνση κατά τη διάρκεια της ψυχρής έλασης. Παρόλ'αυτά διάφορες εφαρμογές απαιτούν υψηλής αντοχής συγκολλητά κράματα με πάχος ελάσματος μεγαλύτερο από 12mm γεγονός που επιβάλλει τον περιορισμό τα κράματα αυτά να ισχυροποιούνται μόνο με θερμή έλαση. Παράλληλα ερευνώνται οι προσθήκες άλλων κραματικών στοιχείων, όπως το σκάνδιο (Sc) και το ζirkόνιο (Zr) ως πιθανά στοιχεία ανάμιξης στη σειρά 5xxx. Οι σημαντικότερες επιδράσεις των στοιχείων θεωρούνται πως είναι η εκλέπτυνση των κόκκων της χυτής δομής, η παρεμπόδιση της ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της θερμής έλασης και η καθίζηση ενδομεταλλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ανόπτησης.

### 2.2.1 Ο ρόλος των στοιχείων κραμάτωσης

Τυπικές μηχανικές ιδιότητες και χημικές συστάσεις διαφόρων κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5xxx δίδονται στους Πίνακες 1 και 2.

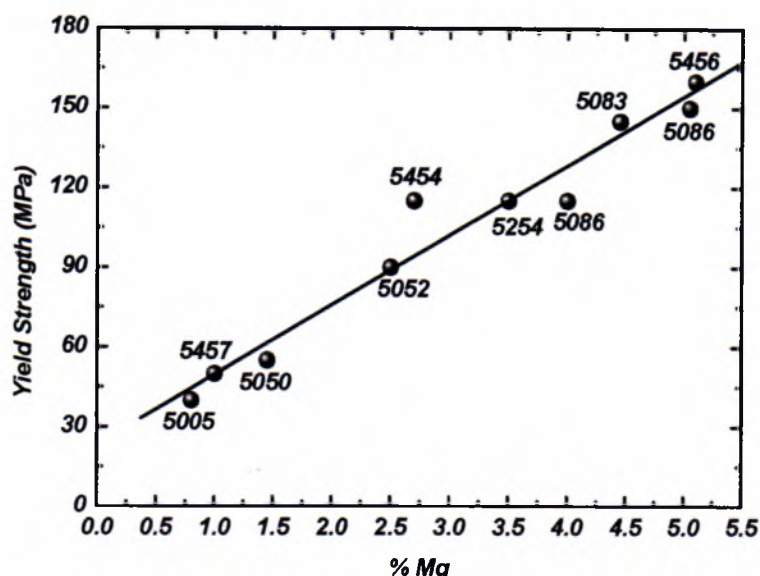
**Πίνακας 2.1 :** Τυπικές μηχανικές ιδιότητες ελατών κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5xxx.

Κράμα	YS (MPa)	UTS (MPa)	EI (%)
5005	40	125	25
5050	55	145	24
5052	90	195	25
5056	150	290	35
5652	90	195	25
5083	145	290	22
5086	115	260	22
5154	115	240	27
5254	115	240	27
5454	115	250	22
5456	160	310	24
5457	50	130	22

**Πίνακας 2.2 :** Τυπικές χημικές συστάσεις κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5xxx.

Κράμα	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
5005	0.3	0.7	0.2	0.2	0.5-1.1	0.1
5050	0.4	0.7	0.2	0.1	1.1-1.8	0.1
5052	0.25	0.4	0.1	0.1	2.2-2.8	0.15-0.35
5056	0.3	0.4	0.1	0.05-0.2	4.5-5.6	0.05-0.2
5652	0.4		0.04	0.01	2.2-2.8	0.15-0.35
5083	0.4-0.7	0.4	0.1	0.4-1.0	4.0-4.9	0.05-0.25
5086	0.4	0.5	0.1	0.2-0.7	3.5-4.5	0.05-0.25
5154	0.25	0.4	0.1	0.1	3.1-3.9	0.15-0.35
5254	0.45		0.05	0.01	3.1-3.9	0.15-0.35
5454	0.25	0.4	0.1	0.5-1.0	2.4-3.0	0.05-0.2
5456	0.25	0.4	0.1	0.5-1.0	4.7-5.5	0.05-0.2
5457	0.08	0.1	0.2	0.15-0.45	0.8-1.2	-

Στην Εικόνα 2.1 δίνεται το όριο διαρροής σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Mg για τα ελατά κράματα αλουμινίου της σειράς 5xxx



**Εικόνα 2.1:** Διάγραμμα ορίου διαρροής- περιεκτικότητας σε Mg για τα ελατά κράματα αλουμινίου της σειράς 5xxx.

Το μαγνήσιο [1,2] είναι το σημαντικότερο στοιχείο κραμάτωσης στη σειρά 5xxx. Η μέγιστη στερεά διαλυτότητά του στο αλουμίνιο είναι 17.4 wt.%, αλλά η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο στα περισσότερα από τα υπάρχοντα ελατά κράματα δεν υπερβαίνει το 5.5 wt.%. Η προσθήκη Mg αυξάνει το όριο διαρροής των αλουμινίου χωρίς ιδιαίτερη μείωση της ολκιμότητας. Η αντοχή σε διάβρωση και η συγκολλησιμότητα στα κράματα της σειράς αυτής είναι καλές. Μεγαλύτερες περιεκτικότητες μαγνησίου οδηγούν σε επιλεκτική καθίζηση σωματιδίων στα όρια των κόκκων, τα οποία ως ανοδικές φάσεις ( $Mg_5Al_3$  ή  $Mg_5Al_8$ ) αυξάνουν την ευαισθησία σε περικρυσταλλική ρηγμάτωση και την εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking). Ελατά κράματα που περιέχουν μέχρι 5 wt.% Mg είναι σταθερά σε συνήθεις χρήσεις.

Αυξημένες ποσότητες είτε μαγνησίου Mg είτε μαγγανίου Mn [1,2] δυσκολεύουν την επεξεργασία και αυξάνουν την τάση για ρηγμάτωση κατά τη διάρκεια της θερμής ελάσης. Τα δύο κύρια πλεονεκτήματα της προσθήκης μαγγανίου είναι ότι η καθίζηση της φάσης του μαγνησίου Mg είναι πιο ομοιογενής σε όλη τη μικροδομή και ότι για μια δεδομένη αύξηση στο όριο διαρροής, το Mn επιτρέπει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Mg και έτσι εξασφαλίζει μεγαλύτερο βαθμό

σταθερότητας στο κράμα.

Το μαγγάνιο [1,2] αυξάνει το όριο διαρροής είτε μέσω ισχυροποίησης στερεού διαλύματος, είτε με τη μορφή μιας λεπτά κατακρημνισμένης διαμεταλλικής φάσης. Δεν έχει καμία δυσμενή επίπτωση στην αντοχή σε διάβρωση. Σαν προσθήκη χρησιμοποιείται για να αυξήσει το όριο διαρροής και να ελέγξει τη δομή των κόκκων. Το μαγγάνιο δεν αντιδρά με το σκάνδιο και δεν σχηματίζει τις διαμεταλλικές ενώσεις με αυτό. Για το λόγο αυτό πρέπει να προστίθεται από 0.20-50 wt% Mn στα κράματα αλουμινίου που περιέχουν σκάνδιο (Sc). Η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων Mn είναι ανεπιθύμητη, επειδή επιφέρει μείωση της διαλυτότητας του σκανδίου (Sc).

Το τιτάνιο [1,2], όπως και το ζirkόνιο, έχει την ικανότητα να διαλύεται στην φάση  $Al_3Sc$  αντικαθιστώντας τα άτομα του σκανδίου (Sc). Παρόλ'αυτά σε αντίθεση με το ζirkόνιο Zr, η διαλυτότητα του τιτανίου Ti στη φάση  $Al_3Sc$  είναι σημαντικά χαμηλότερη.

Το χρώμιο [1,2] είναι μια συνήθης προσθήκη σε πολλά κράματα και προστίθεται σε ποσότητες που δεν υπερβαίνουν γενικά το 0.35 wt%. Παραπάνω από αυτό το όριο, τείνει να διαμορφώσει πολύ μεγάλα σωματίδια με άλλα στοιχεία όπως το μαγγάνιο Mn, ο σίδηρος Fe και το τιτάνιο Ti.

Προσθήκες ζirkονίου 0.10-0.30 wt.% [1,2] χρησιμοποιούνται για να διαμορφώσουν ένα λεπτό ίζημα διαμεταλλικών φάσεων, που εμποδίζουν την αποκατάσταση και την ανακρυστάλλωση. Τα πιο υψηλά επίπεδα ζirkονίου (Zr) 0.30-0.40 wt.% χρησιμοποιούνται σε μερικά υπερπλαστικά κράματα για να διατηρήσουν το απαραίτητο μικρό μέγεθος κόκκου κατά τη διάρκεια της διαμόρφωσης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το σκάνδιο [1,2] παρουσιάζει τροποποιητική επίδραση σε ποσότητες πάνω από 0.60 wt.% αλλά όταν προστίθεται σε συνδυασμό με το ζirkόνιο ή/και το τιτάνιο, η τροποποιητική του δράση εμφανίζεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το σκάνδιο τείνει να διαμορφώσει υπέρκορα στερεά διαλύματα στους χαμηλούς ρυθμούς ψύξης που επικρατούν κατά τη χύτευση πλινθωμάτων. Κατά την αναθέρμανση, το στερεό διάλυμα του σκανδίου στο αλουμίνιο αποσυντίθεται και καθιζάνει με διασπορά σωματιδίων της φάσης  $Al_3Sc$ , τα οποία οδηγούν στην ισχυροποίηση του κράματος. Η υψηλή πυκνότητα της διασποράς τους στη μήτρα προκαλεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης των ελατών κραμάτων Al-Mg-Sc.



## 2.2.2 Πρόταση για προσθήκες στα νέα κράματα υψηλής αντοχής

Από τις παραπάνω επιδράσεις των στοιχείων κραμάτωσης καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το σκάνδιο Sc και το ζirkόνιο Zr αποτελούν τα πλέον υποσχόμενα κραματικά στοιχεία, με σκοπό την ανάπτυξη ενός νέου ελατού κράματος υψηλής αντοχής της σειράς 5xxx. Η περιεκτικότητα των νέων κραμάτων σε σκάνδιο πρέπει να επιλεγεί έτσι, ώστε κατά την στερεοποίηση να διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο σκάνδιο με τη μορφή υπέρκορου στερεού διαλύματος στη μήτρα αλουμινίου. Κατά τη διάρκεια της αναθέρμανσης του χυτού, από το υπέρκορο στερεό διάλυμα θα καθιζάνουν σωματίδια των διαμεταλλικών φάσεων  $Al_3Sc$  και  $Al_3Zr$ . Τα σωματίδια αυτά πρέπει να εξασφαλίζουν, καταρχήν, την ανάπτυξη μιας δομής κόκκων (πολυγωνισμένων) με υψηλή αντίσταση στην ανακρυστάλλωση. Δευτερευόντως, τα σωματίδια αυτά θα συμβάλλουν στην ισχυροποίηση της μήτρας αλουμινίου.

Η μέγιστη διαλυτότητα του σκανδίου στο αλουμίνιο στην ευτηκτική θερμοκρασία είναι ~0.40%wt. Μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος στερεοποίησης, για ρυθμούς ψύξης τυπικούς στη μέθοδο συνεχούς χυτεύσεως, μπορεί να διαμορφωθεί υπέρκορο στερεό διάλυμα αλουμινίου με συγκεντρώσεις 0.50-0.60% Sc. Εντούτοις, σε συνθήκες βιομηχανικής χύτευσης παράγονται συνήθως, μεγάλα πλινθώματα. Επομένως, για την αποτελεσματική αναθέρμανση των πλινθωμάτων αυτών εφαρμόζεται παρατεταμένη και σε υψηλές θερμοκρασίες θέρμανση, με αποτέλεσμα τα σωματίδια που καθιζάνουν από το υπέρκορο στερεό διάλυμα να υφίστανται εκτεταμένη διεύρυνση και έτσι η επίδραση της προσθήκης 0.60% σκανδίου στο κράμα να χάνεται. Για να περιοριστεί ο βαθμός διεύρυνσης των σωματιδίων, και άρα με αυτόν τον τρόπο να μην χάνεται η θετική επίδραση που επιφέρει η προσθήκη σκανδίου στο κράμα, θα πρέπει η περιεκτικότητα σε σκάνδιο να μην υπερβαίνει το 0.35-0.40%. Σε αυτήν την περίπτωση, ο βαθμός διεύρυνσης των σωματιδίων και, αντίστοιχα, της απώλειας σε μηχανική αντοχή, είναι περιορισμένος και έτσι η ενισχυτική επίδραση του σκανδίου μπορεί να γίνει εφικτή στα πλαίσια, των χρονικών και θερμοκρασιακών παραμέτρων που ακολουθούνται σε βιομηχανική κλίμακα.

Στα κράματα αλουμινίου που περιέχουν σκάνδιο μπορούν να αναμιχθούν πρόσθετα μέταλλα μετάβασης, όπως τα χρώμιο, ζirkόνιο, τιτάνιο, βανάδιο, κ.ά. Ωστόσο, το ζirkόνιο είναι η αποτελεσματικότερη προσθήκη. Το ζirkόνιο, όπως ήδη



αναφέρθηκε, σχηματίζει σε συνδυασμό με το σκάνδιο την φάση  $Al_3(Sc_{1-x},Zr_x)$ . Στην περίπτωση προσθήκης σκανδίου και ζirkονίου στο κράμα, είναι σημαντικό να διατηρηθεί η περιεκτικότητα σε σκάνδιο και ζirkόνιο μέσα στο εύρος 0.07-0.30% και 0.07-0.15%, αντίστοιχα. Πάνω από τα όρια αυτά σχηματίζονται μεγάλα πρωτεύοντα σωματίδια της  $Al_3(Sc_{1-x},Zr_x)$  στο κράμα. Η εμπειρία με τα εμπορικά κράματα αλουμινίου που περιέχουν σκανδιο δείχνει ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε σκάνδιο, που εγγυάται τη διατήρηση μιας μη ανακρυσταλλωμένης δομής μετά από τη θερμική επεξεργασία των ελατών προϊόντων, εξαρτάται από το βασικό κραματικό σύστημα. Για τα κράματα Al-Mg, που είναι ευαίσθητα σε ανακρυστάλλωση, η περιεκτικότητα σε σκάνδιο πρέπει να είναι μάλλον υψηλή, περίπου 0.25-0.30%. Το τιτάνιο και το βανάδιο, ακριβώς όπως το ζirkόνιο, είναι ικανά να διαλυθούν στη φάση  $Al_3Sc$ , αντικαθιστώντας άτομα σκανδίου. Επίσης, το τιτάνιο και το βανάδιο, ακριβώς όπως το ζirkόνιο, μειώνουν την μέγιστη περιεκτικότητα σε σκάνδιο που απαιτείται για να επιτευχθεί η τροποποιητική επίδραση κατά την στερεοποίηση. Το πυρίτιο, που είναι ένα παραδοσιακό στοιχείο ανάμιξης των κραμάτων αλουμινίου, αντιδρά με το σκάνδιο και σχηματίζει μία φάση αποτελούμενη από Al, Si και Sc. Η επίδραση σκανδίου εξουδετερώνεται σχεδόν εντελώς για περιεκτικότητες σε πυρίτιο περίπου 0.40%. Πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι η περιεκτικότητα σε πυρίτιο των κραμάτων αλουμινίου που περιέχουν σκάνδιο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.15%. Τέλος, ο σίδηρος, που είναι μια αναπόφευκτη ακαθαρσία στα κράματα αλουμινίου, δεν αντιδρά με το σκάνδιο όταν είναι η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι κάτω από 0.80%, και, ως εκ τούτου, δεν μειώνει την επίδραση του Sc στην παρεμπόδιση της ανακρυστάλλωσης.

Η ανάπτυξης ενός νέου κράματος αλουμινίου υψηλής αντοχής της σειράς 5xxx θα πρέπει να εστιασθεί στις προσθήκες των στοιχείων σκανδίου και ζirkονίου. Ο συνδυασμός των δύο αυτών στοιχείων όπως διαπιστώνεται δίνει περιθώρια αύξησης της μηχανικής αντοχής των κραμάτων αλουμινίου θερμής ελάσεως, μη επιδεχόμενων θερμική κατεργασία, της σειράς 5xxx.

## 2.3 Καθίζηση-Γενικά

Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των κραμάτων θα πρέπει να ελέγχονται προκειμένου να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ισχυροποίηση αυτών. Τα σύγχρονα υψηλής αντοχής βιομηχανικά κράματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως μία σειρά από ευδιάκριτες διασπορές σωματιδίων μέσα σε μία μήτρα πολλών συστατικών. Η εξέλιξη της μικροδομής των κραμάτων υψηλής αντοχής πραγματοποιείται, τις περισσότερες περιπτώσεις, μέσω της καθίζησης μιας δεύτερης φάσεως από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα. Η καθίζηση είναι ένας διαχυτικός μετασχηματισμός και εντάσσεται στους μετασχηματισμούς με πυρήνωση και ανάπτυξη. Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά σχεδόν όλων των σύγχρονων κραματικών συστημάτων εξαρτώνται από τη θερμοδυναμική και την κινητική των διεργασιών της καθίζησης.

### 2.3.1 Πυρήνωση και ανάπτυξη

Οι μετασχηματισμοί των φάσεων διαμορφώνουν τη δομή των μεταλλικών κραμάτων καθώς σχεδόν στο σύνολό τους τα κράματα υφίστανται θερμικές κατεργασίες με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η πλειονότητα των μετασχηματισμών των φάσεων σε στερεά κατάσταση πραγματοποιείται με μετακίνηση ατόμων, δηλαδή με διάχυση, η οποία ενεργοποιείται θερμικά. Στους διαχυτικούς μετασχηματισμούς ανήκουν οι μετασχηματισμοί με πυρήνωση και ανάπτυξη. Οι μετασχηματισμοί αυτοί, αρχίζουν με μια τοπική αλλά μεγάλη σε ένταση μεταβολή της σύστασης. Το σύστημα είναι μετασταθές ως προς το σχηματισμό μιας μικρής περιοχής της νέας φάσεως  $\beta$  και για να συμβεί ο μετασχηματισμός απαιτείται πρώτα πυρήνωση της νέας φάσεως η οποία στη συνέχεια αναπτύσσεται. Η πυρήνωση περιλαμβάνει αρχικά τον σχηματισμό μικρών σωματιδίων, τα οποία έχουν τη σύσταση της νέας φάσεως. Οι πυρήνες στη συνέχεια μεγαλώνουν σε μέγεθος, μέχρις ότου το κλάσμα όγκου της νέας φάσεως να φτάσει την τιμή που προβλέπει ο κανόνας του μοχλού στο διάγραμμα των φάσεων για την συγκεκριμένη σύσταση του κράματος. Η διαδικασία αποτελεί την ανάπτυξη.

### 2.3.2 Ομογενής πυρήνωση

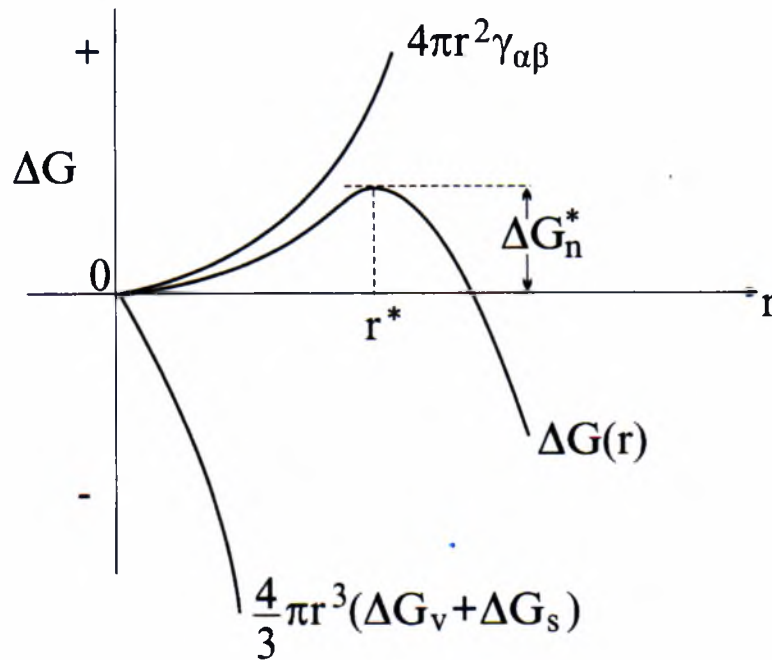
Η ομογενής πυρήνωση περιλαμβάνει τον σχηματισμό πυρήνων της φάσης β χωρίς τη βοήθεια δομικών ατελειών όπως για παράδειγμα οπών, αταξιών ή συνόρων. Για την πυρήνωση της φάσης β απαιτείται διάχυση των ατόμων μέσα στη φάση α για τη δημιουργία μικρών περιοχών με τη χημική σύσταση της φάσης β. Η διεργασία αυτή συνοδεύεται από μία μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, η οποία αποτελείται από τρεις όρους. Ο πρώτος από αυτούς είναι ο όρος  $V_{\beta}\Delta G_V$ , ο οποίος εκφράζει τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας που επιφέρει η δημιουργία ενός όγκου  $V_{\beta}$  της φάσεως β. Το  $\Delta G_V$  είναι η χημική κινούσα δύναμη ανά μονάδα όγκου της νέας φάσης. Η πυρήνωση της νέας φάσεως συνεπάγεται τη δημιουργία της διεπιφάνειας μεταξύ των φάσεων α και β και οδηγεί σε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας που δίνεται από τον όρο  $A_{\beta}\gamma_{\alpha\beta}$  (όπου  $A_{\beta}$  το εμβαδό της διεπιφάνειας και  $\gamma_{\alpha\beta}$  η διεπιφανειακή ενέργεια του διαφασικού ορίου  $\alpha/\beta$ ). Τέλος η πυρήνωση της νέας φάσεως συνοδεύεται από παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος η οποία επιφέρει αύξηση της ελεύθερης ενέργειας κατά τον όρο  $V_{\beta}\Delta G_S$  ( $\Delta G_S$  είναι η ενέργεια παραμόρφωσης ανά μονάδα όγκου).

Σύμφωνα με τις παραπάνω συνεισφορές, η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta G = V_{\beta} \cdot \Delta G_V + A_{\beta} \cdot \gamma_{\alpha\beta} + V_{\beta} \cdot \Delta G_S \quad (2.1)$$

Θεωρώντας ότι τα σωματίδια της νέας φάσης β είναι σφαιρικά με ακτίνα  $r$  τότε η παραπάνω σχέση της ελεύθερης ενέργειας γίνεται:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_S \quad (2.2)$$



**Εικόνα 2.2:** Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας με την ακτίνα της νέας φάσης κατά την πυρήνωση.  $\Delta G^*$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ενώ  $r^*$  είναι η κρίσιμη ακτίνα πυρήνωσης.

Στην Εικόνα 2.2 παριστάνεται γραφικά η εξίσωση (2.2). Σύμφωνα με το διάγραμμα ο σχηματισμός σωματιδίων με ακτίνα μικρότερη της  $r^*$  αυξάνει την ελεύθερη ενέργεια ενώ ο σχηματισμός σωματιδίων με  $r > r^*$  οδηγεί σε μείωση αυτής. Τα σωματίδια με  $r > r^*$ , τα οποία ονομάζονται πυρήνες, είναι θερμοδυναμικά σταθεροί και η ανάπτυξή τους μειώνει περαιτέρω την ελεύθερη ενέργεια. Για  $r > r^*$  η μείωση της  $\Delta G$  υπερκαλύπτει τις θετικές συνεισφορές της επιφανειακής ενέργειας και της ενέργειας παραμόρφωσης. Η κρίσιμη ακτίνα πυρήνωσης όπως ονομάζεται το  $r^*$  προκύπτει από τη σχέση:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v + \Delta G_e} \quad (2.3)$$

Παρόλ' αυτά η πυρήνωση είναι τις περισσότερες φορές ετερογενής. Και στην περίπτωση αυτή όμως ισχύει:

$$r^*_{het} = r^*_{hom} = -\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

### 2.3.3 Ανάπτυξη

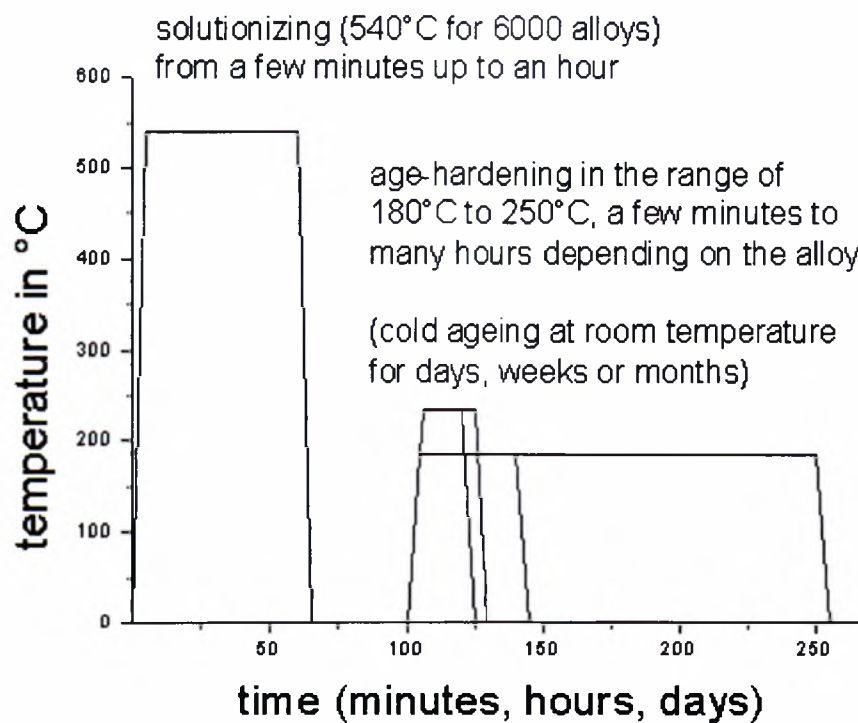
Η ανάπτυξη είναι μια διεργασία, η οποία ακολουθεί την πυρήνωση της νέας φάσης, έως ότου η νέα αυτή φάση αποκτήσει το ποσοστό το οποίο δύναται να έχει σε κατάσταση ισορροπίας και το οποίο καθορίζεται από το διάγραμμα των φάσεων. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυτής η ελεύθερη ενέργεια εξακολουθεί να μειώνεται μέχρις ότου φτάσει την ελάχιστη τιμή της στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για την περιγραφή της ανάπτυξης θεωρούμε, όπως και στη διεργασία της πυρήνωσης το σχηματισμό μιας νέας φάσης β από τη φάση α. Έτσι λοιπόν η ανάπτυξη της φάσης β γίνεται με μετακίνηση του διαφασικού ορίου α/β μέσα στη μητρική φάση α με μεταφορά ατόμων από τη φάση α προς τη φάση β. Η διεργασίες της ανάπτυξης μπορούν να πραγματοποιηθούν με μετακίνηση είτε ολισθήσιμων είτε μη ολισθήσιμων επιφανειών. Η μετακίνηση των ολισθήσιμων επιφανειών γίνεται με ολίσθηση των αταξιών που την απαρτίζουν χωρίς να απαιτείται θερμική ενεργοποίηση. Η θυγατρική φάση παράγεται με διάτμηση της μητρικής φάσης χωρίς διάχυση και κατά συνέπεια δίχως μεταβολή της σύστασης. Τα άτομα διασχίζουν την διεπιφάνεια α/β με συνεργατική κίνηση.

Αντίθετα η μετακίνηση των μη ολισθήσιμων επιφανειών ενεργοποιείται θερμικά και πραγματοποιείται μέσω τυχαίων ατομικών αλμάτων από τη μία φάση στην άλλη. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα ανάπτυξη με μεταβολή της σύστασης ή ανάπτυξη της φάσης β με διαφορετική σύσταση από τη μητρική φάση α.

### 2.3.4 Ισχυροποίηση με καθίζηση

Η καθίζηση μιας δεύτερης φάσης από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους ισχυροποίησης των κραμμάτων αλουμινίου. Αποτελείται κυρίως από τρία στάδια, τη διαλυτοποίηση (solution treatment), τη βαφή (quench) και τη γήρανση (aging). Η διαλυτοποίηση περιλαμβάνει τη θέρμανση του κράματος πάνω από τη θερμοκρασία solvus. Μετά από αυτήν, δημιουργείται ένα ομογενές στερεό διάλυμα μίας φάσης καθώς όλες οι ενδιάμεσες φάσεις έχουν διαλυθεί μέσα στο διάλυμα. Η βαφή αναφέρεται στην ψύξη του διαλύματος σε μία μέση θερμοκρασία, διαδικασία που καθιστά το διάλυμα υπέρκορο.

Γήρανση είναι η διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια των δευτερευουσών φάσεων διαμορφώνονται σε συμπλέγματα, τα οποία παραμορφώνουν και ισχυροποιούν το υλικό. Η ισχυροποίηση με καθίζηση επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων αλουμινίου όπως είναι η βελτίωση της σκληρότητας και της αντοχής τους. Οι αλλαγές που σημειώνονται είναι αποτέλεσμα της διαμόρφωσης στο κράμα μιας λεπτής διασποράς σωματιδίων μιας δεύτερης φάσης. Τα σωματίδια αυτά, προκαλούν την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος της μήτρας αλουμινίου που περιορίζει την ολίσθηση των αταξιών. Τότε το υλικό θερμαίνεται ξανά σε μία θερμοκρασία κάτω από την καμπύλη solvus και διατηρείται σε αυτήν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στην Εικόνα 2.3 παριστάνεται το διάγραμμα της θερμικής επεξεργασίας των κραμάτων αλουμινίου που ισχυροποιούνται με καθίζηση.



**Εικόνα 2.3:** Διάγραμμα κύκλων θερμικής επεξεργασίας των κραμάτων αλουμινίου κατά την σκλήρυνση με γήρανση.

Παρακάτω περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά της καθίζησης στο κράμα αλουμίνιο – χαλκός. Η θερμική κατεργασία που εφαρμόζεται για την καθίζηση

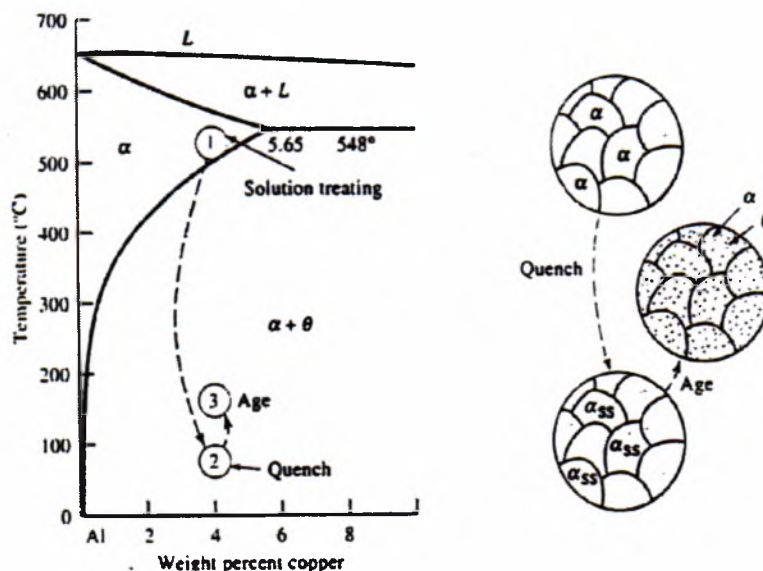


της φάσης  $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$  αποτελείται από τα τρία βήματα που αναφέρθηκαν στην αρχή της παραγράφου και είναι:

Α) Θέρμανση πάνω από την καμπύλη solvus για την διάλυση της φάσης  $\theta$  και τον σχηματισμό ομογενούς στερεού διαλύματος  $\text{Al} - \text{Cu}$  (Φάση  $\alpha$ ). Η κατεργασία αυτή είναι η διαλυτοποίηση.

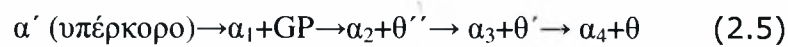
Β) Απότομη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Λόγω της απουσίας διάχυσης, το στερεό διάλυμα της φάσης  $\alpha$  παραμένει ως έχει με την διαφορά ότι καθίσταται υπέρκορο στην θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, αναπτύσσεται μια μεγάλη κινούσα δύναμη για την καθίζηση της φάσης  $\theta$ . Η απότομη ψύξη αποτελεί την βαφή.

Γ) Θέρμανση σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες ( $100-200^\circ$ ). Η ενεργοποίηση της διάχυσης σε συνδυασμό με την μεγάλη κινούσα δύναμη προκαλεί την καθίζηση της φάσης  $\theta$ . Η κατεργασία αυτή είναι η γήρανση. Η γήρανση διακρίνεται σε τεχνητή γήρανση αν το κράμα θερμαίνεται πάνω από την θερμοκρασία δωματίου και σε φυσική γήρανση αν η καθίζηση πραγματοποιείται αυθόρμητα σε θερμοκρασία δωματίου. Πολλές φορές η ισχυροποίηση με καθίζηση ονομάζεται και σκλήρυνση με γήρανση. Στην Εικόνα 2.4 φαίνεται το σχετικό τμήμα του διαγράμματος φάσεων στο σύστημα αλουμίνιο-χαλκός καθώς και τα τρία στάδια για την καθίζηση της φάσης  $\theta$  δηλαδή η διαλυτοποίηση, η βαφή και η γήρανση.

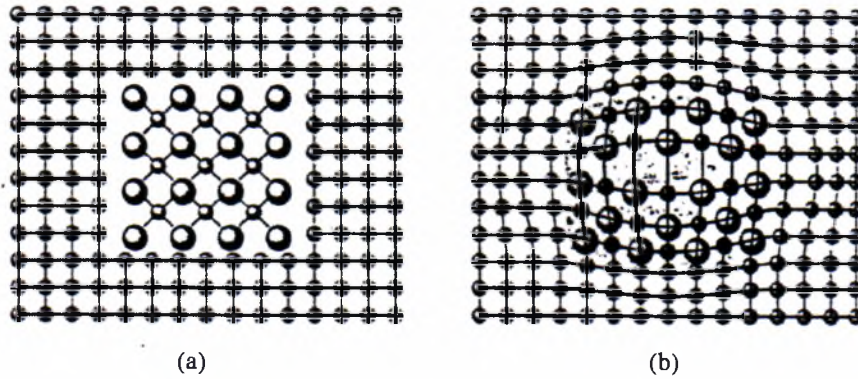


**Εικόνα 2.4:** Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Αλουμίνιο-Χαλκός, τα τρία βήματα της ισχυροποίησης με καθίζηση και η μικροδομή που σχηματίζεται σε κάθε βήμα.

Κατά την γήρανση δεν σχηματίζεται αμέσως η φάση ισορροπίας  $\theta$  αλλά προηγείται ο σχηματισμός μεταβατικών ή μετασταθών φάσεων. Η σειρά της καθίζησης είναι:

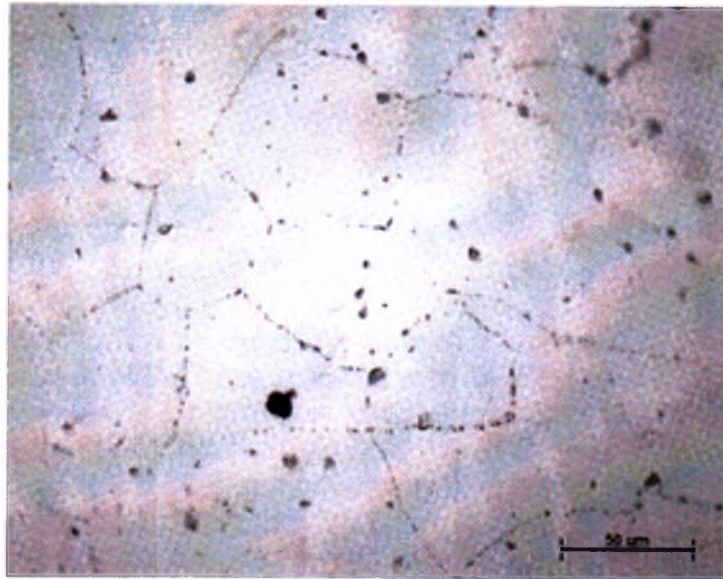


Το υπέρκορο στερεό διάλυμα  $\alpha'$  προκύπτει μετά την βαφή. Στην συνέχεια, κατά την γήρανση, σχηματίζονται πρώτα οι ζώνες GP. Πρόκειται για ζώνες πλούσιες σε χαλκό που διατηρούν πλήρη συνοχή με την μήτρα ( $\alpha_1$ ). Ο λόγος που σχηματίζονται οι ζώνες GP αντί της φάσης ισορροπίας  $\theta$  είναι η μικρή ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πυρήνωσή τους. Αυτό οφείλεται στην πολύ μικρή τιμή της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ GP και της μήτρας  $\alpha_1$  αφού ήδη η επιφάνεια παρουσιάζει πλήρη συνοχή. Παράλληλα οι ζώνες GP σχηματίζονται με την μορφή δίσκων ελαχιστοποιώντας την ενέργεια παραμόρφωσης. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η κινούσα δύναμη για τον σχηματισμό της φάσης  $\theta$  είναι μεγαλύτερη από εκείνη που διατίθεται για τον σχηματισμό ζωνών GP, η μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης των τελευταίων οδηγεί τελικά στον σχηματισμό τους. Την καθίζηση των ζωνών GP ακολουθεί ο σχηματισμός μεταβατικών φάσεων, των  $\theta''$  και  $\theta'$ . Όπως και οι ζώνες GP, η  $\theta''$  και η  $\theta'$  έχουν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για πυρήνωση από την φάση ισορροπίας  $\theta$ . Διαθέτοντας μια κρυσταλλική δομή μεταξύ της μητρικής φάσης  $\alpha'$  και της φάσης  $\theta$  επιτυγχάνουν έναν σχετικά υψηλό βαθμό συνοχής με την μήτρα ελαχιστοποιώντας έτσι την διεπιφανειακή ενέργεια. Αντίθετα, η φάση  $\theta$  έχει μια πολύ σύνθετη κρυσταλλική δομή και σχηματίζει διεπιφάνεια μη-συνοχής με τη μήτρα. Έτσι, η διεπιφανειακή ενέργεια της  $\theta$  είναι μεγάλη. Από τις δύο μεταβατικές φάσεις, η  $\theta''$  έχει πλήρη συνοχή με την μήτρα, ενώ η  $\theta'$  περιβάλλεται από διεπιφάνειες ημισυνοχής. Έτσι, κατά την καθίζηση, καθώς τα σωματίδια αναπτύσσονται η συνοχή μειώνεται. Από πλήρης που είναι στην αρχή της καθίζησης μειώνεται σε ημισυνοχή και καταλήγει σε πλήρη απώλεια συνοχής (Εικόνα 2.5).



**Εικόνα 2.5:** (a) Ένα σωματίδιο μη-συνοχής δεν έχει απολύτως καμία συνέχεια με την κρυσταλλική δομή της περιβάλλουσας μήτρας. (b) Ένα σωματίδιο συνοχής σχηματίζεται έτσι ώστε να υπάρχει εμφανής συνέχεια ανάμεσα στην κρυσταλλική δομή αυτού και της περιβάλλουσας μήτρας.

Όπως είναι γνωστό, η απώλεια συνοχής κατά την καθίζηση οφείλεται στην ενέργεια παραμόρφωσης που συνοδεύει τον σχηματισμό σωματιδίων μιας φάσης με πλήρη συνοχή. Η ενέργεια παραμόρφωσης αυξάνεται με το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι, το σύστημα προτιμά να μη διατηρήσει την συνοχή μεταξύ σωματιδίων και μήτρας για να ελαχιστοποιήσει την συνολική ελεύθερη ενέργεια. Ολόκληρη η σειρά καθίζησης παρατηρείται μόνο όταν το κράμα υποστεί γήρανση σε μια θερμοκρασία κάτω από την καμπύλη solvus των ζωνών GP. Εάν η γήρανση πραγματοποιηθεί πάνω από την solvus των ζωνών GP και κάτω από την solvus της  $\theta''$  τότε η καθίζηση θα ξεκινήσει με απευθείας σχηματισμό της φάσης  $\theta''$ . Η πυρήνωση των ζωνών gp, των μεταβατικών φάσεων  $\theta''$  και  $\theta'$  καθώς και της φάσης ισορροπίας  $\theta$  είναι ετερογενής. Οι θέσεις για την πυρήνωση των ζωνών GP είναι ομάδες οπών (vacancy clusters), οι οποίες σχηματίζονται κατά την διαλυτοποίηση και διατηρούνται μετά την βαφή στην θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια οι ζώνες GP ενεργούν ως θέσεις πυρήνωσης για την  $\theta''$  και γενικά η προηγούμενη φάση στην σειρά καθίζησης αποτελεί την βασική θέση ετερογενούς πυρήνωσης για την επόμενη. Η σειρά  $GP \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$  είναι χαρακτηριστική των κραμάτων Al-Cu. Στην Εικόνα 2.6 φαίνεται η διασπορά των σωματιδίων της δεύτερης φάσης σε ένα σύστημα Αλουμινίου-Μαγνησίου-Πυριτίου (Al-Mg-Si). Οι διαφορετικές ενδιάμεσες φάσεις που σχηματίζονται κατά την καθίζηση παρουσιάζουν διαφορετική ειδική αντίσταση στην παρεμπόδιση της ολίσθησης των αταξιών. Έτσι, η αντοχή ή η σκληρότητα του κράματος εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον χρόνο γήρανσης.



**Εικόνα 2.6:** Δομή κράματος αλουμινίου (Al-Mg-Si) που περιέχει σωματίδια δεύτερης φάσης, όπως αυτή φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο.

### 2.3.5 Μηχανισμοί ισχυροποίησης με καθίζηση

Η συμπεριφορά της σκληρότητας με τον χρόνο γήρανσης εξηγείται εάν εξετάσει κανείς τους μηχανισμούς ισχυροποίησης, δηλαδή την αλληλεπίδραση των αταξιών με τις διαφορετικές φάσεις που σχηματίζονται κατά την γήρανση. Οι ζώνες GP και τα σωματίδια της φάσης θ' διατηρούν πλήρη συνοχή με το κρυσταλλικό πλέγμα της μήτρας. Έτσι, μια αταξία που ολισθαίνει σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο της μήτρας μπορεί να διεισδύει και να συνεχίσει την ολίσθησή της μέσα στο σωματίδιο. Τα σωματίδια αυτά είναι τα διαπερατά από τις αταξίες. Αντίθετα, τα σωματίδια των φάσεων θ' και θ δεν παρουσιάζουν πλήρη συνοχή με την μήτρα με αποτέλεσμα οι αταξίες να μην μπορούν να διεισδύσουν σ' αυτά. Τα σωματίδια αυτά είναι τα μη-διαπερατά από τις αταξίες. Είναι φυσικό ο μηχανισμός ισχυροποίησης να εξαρτάται από το είδος των σωματιδίων. Λόγω των παραμορφώσεων συνοχής, τα διαπερατά σωματίδια αναπτύσσουν γύρω του τασικά πεδία τα οποία αλληλεπιδρούν με τα αντίστοιχα τασικά πεδία των αταξιών και έτσι παρεμποδίζουν την ολίσθησή τους. Η ισχυροποίηση που προκύπτει είναι η ισχυροποίηση συνοχής. Η αύξηση της αντοχής που προκύπτει δίνεται από την σχέση:



$$\Delta\tau = k_1 f^{1/2} r^{1/2} \quad (2.6)$$

όπου  $k_1$  μία σταθερά,  $f$  το κλάσμα όγκου και  $r$  το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Η ισχυροποίηση συνοχής είναι μια αλληλεπίδραση μεγάλης εμβέλειας και επομένως η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ορίου διαρροής προέρχεται κυρίως από την πλεγματική αντίσταση.

Στις ειδικές περιπτώσεις που η δομή των διαπερατών σωματιδίων είναι τακτική τότε ενεργοποιείται και μια αλληλεπίδραση μικρής εμβέλειας. Καθώς η αταξία διεισδύει στο σωματίδιο δημιουργεί ένα αντιφασικό σύνολο APB (Anti Phase Boundary) στο επίπεδο ολίσθησης. Η ενέργεια του συνόρου  $\gamma_{APB}$  είναι υψηλή με αποτέλεσμα η ισχυροποίηση που προκύπτει να είναι σημαντική. Η αύξηση της αντοχής στην περίπτωση αυτή είναι:

$$\Delta\tau = k_2 \gamma_{APB}^{3/2} f^{1/3} r^{1/2} \quad (2.7)$$

όπου  $f$  το κλάσμα όγκου και  $r$  το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Όπως αναφέρθηκε, η αλληλεπίδραση αυτή έχει μικρή εμβέλεια και επομένως η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ορίου διαρροής είναι ισχυρότερη. Στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι μη διαπερατά από τις αταξίες, η αταξία καμπυλώνεται ανάμεσα από τα σωματίδια. Ένα παράδειγμα δίνεται στην Εικόνα 2.7 με τις αταξίες να καμπυλώνουν ανάμεσα από τα σωματίδια της φάσης θ'σε κράμα αλουμινίου-χαλκού. Έτσι, ένα ζεύγος σωματιδίων λειτουργεί σαν μια πηγή Frank-Reed. Η μέγιστη τάση για να περάσει η αταξία ανάμεσα από τα σωματίδια είναι:

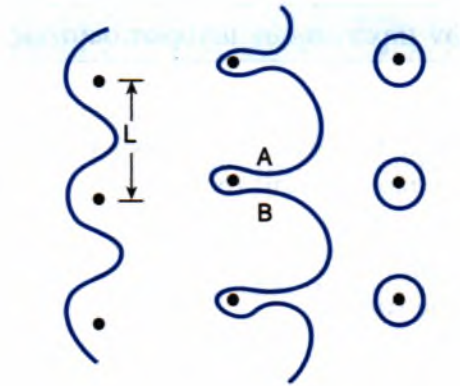
$$\tau_{\max} = \frac{\mu b}{L} \quad (2.8)$$

όπου  $L$  η μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων (Εικόνα 2.8). Καθώς η αταξία περνά από μια σειρά σωματιδίων καμπυλώνεται αρκετά με αποτέλεσμα στα σημεία A και B τα τμήματα της αταξίας να αλληλοεξουδετερώνονται, γιατί έχουν αντίθετο πρόσημο. Έτσι, σχηματίζονται βρόχοι αταξιών γύρω από τα σωματίδια. Αυτός ο μηχανισμός για την υπέρβαση των σωματιδίων είναι ο μηχανισμός Orowan.

Ο σχηματισμός των βρόχων μειώνει την ελεύθερη απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και έτσι η απαιτούμενη τάση αυξάνεται, γεγονός που οδηγεί σε εργοσκλήρυνση. Η ισχυροποίηση που προκύπτει ονομάζεται ισχυροποίηση Orowan και είναι:

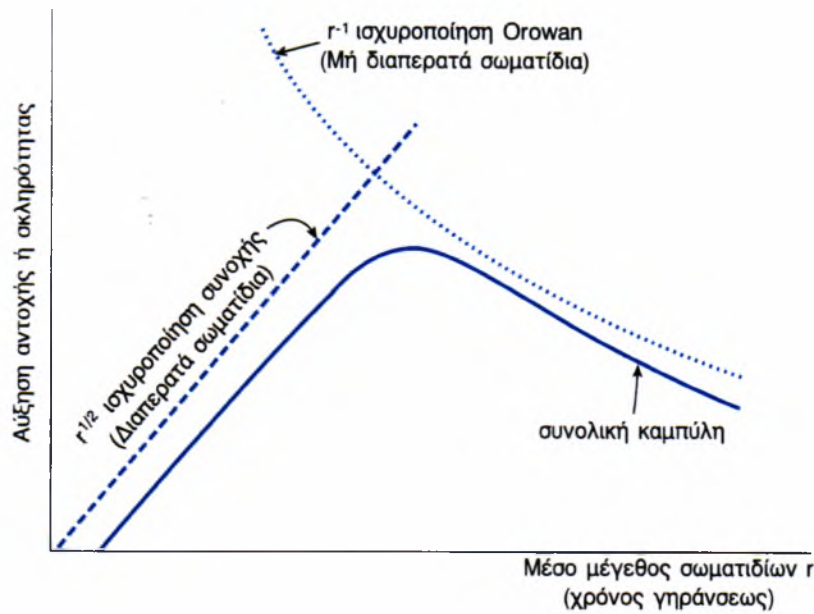
$$\Delta\tau = k_3 f^{1/2} r^{-1} \quad (2.9)$$

όπου  $k_3$  μία σταθερά,  $f$  το κλάσμα όγκου και  $r$  το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Και εδώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ορίου διαρροής οφείλεται κυρίως στην πλεγματική αντίσταση. Συνοψίζοντας την εξάρτηση της ισχυροποίησης από το μέγεθος των σωματιδίων βλέπουμε ότι για τα διαπερατά σωματίδια η αύξηση της αντοχής είναι ανάλογη του  $r^{1/2}$  ενώ για τα μη διαπερατά η αύξηση της αντοχής είναι ανάλογη του  $r^{-1}$ . Οι σχέσεις αυτές φαίνονται στην Εικόνα 2.8. Ας σημειωθεί ότι η ανάπτυξη και η διεύρυνση κατά την καθίζηση αυξάνουν το μέγεθος των σωματιδίων κατά την γήρανση. Η Εικόνα 2.8 δείχνει την ισχυροποίηση που προκύπτει τόσο από τις ζώνες GP και τα σωματίδια  $\theta''$  (διαπερατά) όσο και από τα σωματίδια  $\theta'$  και  $\theta$  (μη-διαπερατά). Η συνολική καμπύλη εμφανίζει μέγιστο στο σημείο αλλαγής μηχανισμού ισχυροποίησης.



**Εικόνα 2.7:** Υπέρβαση μη-διαπερατών σωματιδίων από μια αταξία με το μηχανισμό Orowan.

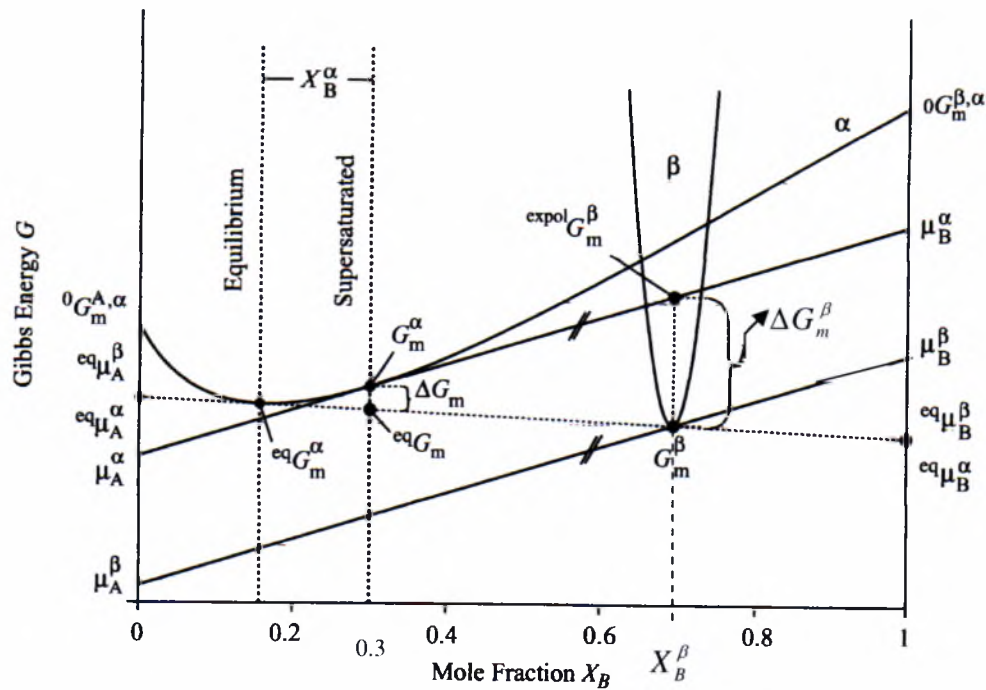




**Εικόνα 2.8:** Ισχυροποίηση από διαπερατά και μη-διαπερατά σωματίδια σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων (χρόνος γήρανσης).

## 2.4 Η χημική κινούσα δύναμη για καθίζηση

Για την περιγραφή της χημικής κινούσας δύναμης καθίζησης εξετάζουμε ένα διμερές κράμα A –B με δύο φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$ . Η  $\alpha$  φάση αποτελεί την κύρια φάση του στερεού διαλύματος και η  $\beta$  είναι η φάση του ιζήματος με περιορισμένη περιοχή συστάσεων, δηλαδή η  $\alpha$  φάση είναι σταθερή σε όλο το εύρος συστάσεων του διαλύματος ενώ η φάση  $\beta$  υπάρχει μόνο σε μια περιορισμένη περιοχή. Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ενέργειας Gibbs αυτού του συστήματος. Υποθέτουμε ότι η αρχική σύσταση του διαλύματος είναι  $X_B = 0,3$  και ότι αρχικά το σύστημα αποτελείται από υπέρκορο στερεό διάλυμα της φάσεως  $\alpha$ . Η γενική σύσταση παριστάνεται από μια διακεκομμένη γραμμή. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αυτού του σχήματος δίνεται από τον όρο  $G_m^a$  και τα χημικά δυναμικά των A και B από τους όρους  $\mu_A^a$  και  $\mu_B^a$ .



Εικόνα 2.9: Διάγραμμα ενέργειας Gibbs του συστήματος A-B.

Από το Εικόνα 2.9 είναι εμφανές ότι η συνολική ενέργεια Gibbs του συστήματος (η οποία είναι  $G_m^a$  στην αρχική κατάσταση) μπορεί να μειωθεί κατά  $\Delta G_m$  εάν σχηματιστεί ένα ορισμένο ποσό της φάσης  $\beta$  τέτοιο ώστε η τελική κατάσταση (κατάσταση ισορροπίας) να καθορίζεται από μια κοινή εφαπτομένη στις καμπύλες της ενεργειας Gibbs των δύο φάσεων  $\alpha$  και  $\beta$ . Η μείωση δίνεται από τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας Gibbs της αρχικής κατάστασης  $G_m^a$  και της τελικής κατάστασης  $^{eq}G_m$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta G_m = ^{eq}G_m - G_a \quad (2.10)$$

Θεωρούμε ξανά την αρχική κατάσταση κατά την οποία το σύστημα αποτελείται από υπέρκορο στερεό διάλυμα της  $\alpha$  φάσης. Θεωρούμε επίσης ότι αφαιρούνται από το σύστημα άτομα A και B προκειμένου να σχηματιστεί μικρή ποσότητα της νέας φάσης  $\beta$ , και ότι σε όλη αυτή τη διεργασία η σύσταση της φάσης  $\alpha$  παραμένει αμετάβλητη. Η αλλαγή στην ενέργεια Gibbs  $\Delta G_m^\beta$  υπολογισμένη ανά ένα mole ατόμων δίνεται ως η διαφορά μεταξύ της ενέργειας Gibbs των ατόμων που

λαμβάνονται από το διάλυμα  $X_A^\beta \mu_A^\alpha + X_B^\beta \mu_B^\alpha$  και της ενέργειας  $G_m^\beta$  ύστερα από το σχηματισμό της β φάσης συμφωνά με τη σχέση:

$$\Delta G_m^\beta = -(X_A^\beta \mu_A^\alpha + X_B^\beta \mu_B^\alpha - G_m^\beta) \quad (2.11)$$

Γραφικά, μπορεί να προσδιοριστεί η  $\Delta G_m^\beta$  ως η διαφορά μεταξύ της προβεβλημένης ενέργειας Gibbs της α φάσης από τη σύσταση της β φάσης  $^{expol} \Delta G_m^\beta$  και της ελεύθερης ενέργεια Gibbs  $G_m^\beta$  της β φάσης.

## 2.5 Ο ρόλος της κινούσας δύναμης καθίζησης

Όπως ήδη έχει αναφερθεί για μία δεδομένη ποσότητα της φάσης που καθιζάνει, η μεγαλύτερη δυνατή αντοχή αντιστοιχεί στην λεπτότερη διασπορά με την ελαχιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων και του διαστήματος μεταξύ τους, καθώς σύμφωνα με τον μηχανισμό Orowan, η αντοχή ενός κράματος συνδέεται άμεσα με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων. Για την καθίζηση από τα υπέρκορα στερεά διαλύματα, το τελικό μέγεθος του ιζήματος μεταβάλλεται ανάλογα με το αρχικό μέγεθος των πυρήνων. Σε αυτή την περίπτωση, η εκλέπτυνση της διασποράς των σωματιδίων απαιτεί την ελαχιστοποίηση της κρίσιμης ακτίνας για πυρήνωση  $r^*$ . Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.4, ο όρος  $\Delta G_m^\beta$  αντιστοιχεί στην χημική κινούσα δύναμη για την πυρήνωση της φάσης β. Η κινούσα δύναμη για πυρήνωση ανά μονάδα όγκου  $\Delta G_v$  σε  $J/m^3$  προκύπτει από την  $\Delta G_m^\beta$  από τη σχέση:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_m^\beta}{V_m^\beta} \quad (2.12)$$

όπου  $V_m^\beta$  ο μοριακός όγκος ( $m^3/mol$ ) της β φάσης. Συνεπώς η εκλέπτυνση της διασποράς απαιτεί την μεγιστοποίηση της θερμοδυναμικής κινούσας δύναμης για καθίζηση  $\Delta G_m^\beta$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_m^\beta} V_m^\beta \quad (2.13)$$

Παράλληλα ο ρυθμός πυρήνωσης συνδέεται με την κινούσα δύναμη για πυρήνωση μέσα από τις σχέσεις:

$$I = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \quad (2.14)$$

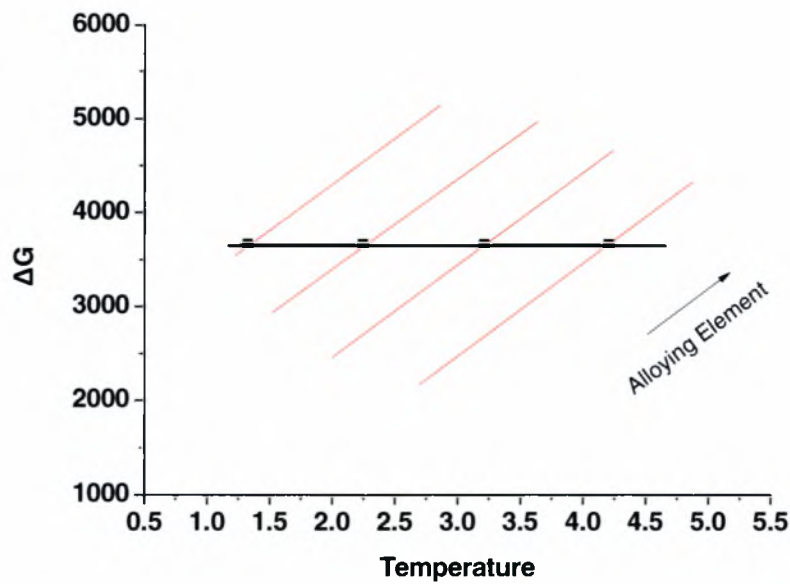
όπου  $\Delta G^*$  η ενέργεια ενεργοποίησης η οποία ισούται με:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \quad (2.15)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις εξάγεται το συμπέρασμα ότι η μεγιστοποίηση του ρυθμού πυρήνωσης απαιτεί και πάλι την μεγιστοποίηση του  $\Delta G_m^\beta$ . Η κινούσα δύναμη  $\Delta G_m^\beta$  εξαρτάται από τη σύσταση των κραμάτων και τη θερμοκρασία. Έτσι το πρόβλημα που προκύπτει είναι ο υπολογισμός της σύστασης των κραμάτων που μεγιστοποιούν την κινούσα δύναμη για καθίζηση ούτως ώστε να βελτιστοποιηθεί η διασπορά και να αυξηθεί ο ρυθμός πυρήνωσης.

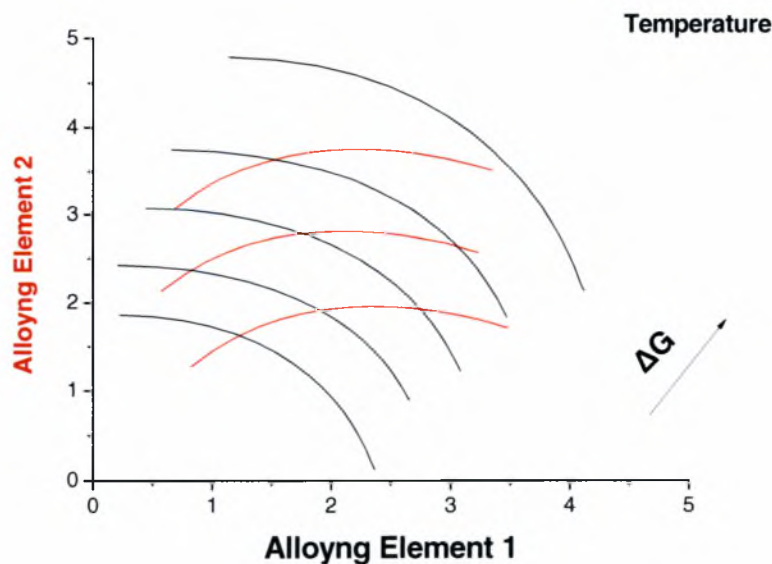
## 2.6 Χαρτογράφηση της κινούσας δύναμης καθίζησης

Η συγκέντρωση των αποτελεσμάτων της κινούσας δύναμης καθίζησης των δευτερευουσών φάσεων και των ενδομεταλλικών ενώσεων στα διάφορα κραματικά συστήματα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης  $\Delta G_m = (T, X)$ , μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα αποτελέσματα όσον αφορά την πρόβλεψη της βέλτιστης σύστασης για τον σχεδιασμό νέων κραμάτων. Το διάγραμμα που θα προκύψει από τους υπολογισμούς της κινούσας δύναμης καθίζησης για συγκεκριμένο κραματικό σύστημα αναμένεται να έχει την παρακάτω μορφή (Εικόνα 2.10):



**Εικόνα 2.10:** Μεταβολή της κινούσας δύναμης καθίζησης  $\Delta G$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία..

Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την κινούσα δύναμη καθίζησης όλων των κραματικών στοιχείων σε ένα κοινό διάγραμμα προκύπτει ο χάρτης της κινούσας δύναμης καθίζησης για συγκεκριμένα ιζήματα. Η μορφή την οποία αναμένεται να έχει ένας τέτοιος χάρτης φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2.11), όπου οι καμπύλες αντιστοιχούν στις ισοϋψείς ελεύθερης ενέργειας καθίζησης διαφορετικών φάσεων.



**Εικόνα 2.11:** Μεταβολή της κινούσας δύναμης καθίζησης  $\Delta G$  για δύο κραματικά στοιχεία.

Συνεπώς η χαρτογράφηση της κινούσας δύναμης καθίζησης, όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα μπορεί να οδηγήσει σε γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα για την επιλογή της σύστασης ενός κραματικού συστήματος με στόχο την δημιουργία ενός νέου υψηλής αντοχής κράματος. Για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής κινούσας δύναμης για καθίζηση  $\Delta G_m^\beta$  σε συνάρτηση με τη σύσταση και την θερμοκρασία απαιτείται η εφαρμογή της υπολογιστικής θερμοδυναμικής. Μία εισαγωγή παρουσιάζεται παρακάτω.

## 2.7 Εισαγωγή στην υπολογιστική θερμοδυναμική-Η μέθοδος CALPHAD

Ο σχεδιασμός κραμάτων βασίζεται στην αναγνώριση των υποσυστημάτων της μικροδομής, που ελέγχουν το βέλτιστο συνδυασμό ιδιοτήτων και τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων, που καθορίζουν τις μεταβολές της μικροδομής κατά την κατεργασία των μετάλλων. Η πρόοδος στον τομέα της φυσικής μεταλλουργίας σε συνδυασμό με την εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των υπολογιστικών μεθόδων επιτρέπουν την ανάπτυξη μιας επιστημονικής μεθοδολογίας για την περιγραφή της θερμοδυναμικής ισορροπίας στα κραματικά συστήματα. Βασικό εργαλείο της μεθόδου αποτελεί η υπολογιστική θερμοδυναμική. Η υπολογιστική θερμοδυναμική βασίζεται στη μέθοδο CALPHAD. Η CALPHAD είναι το ακρωνύμιο της φράσεως CALculation of PHase Diagrams (υπολογισμός διαγραμμάτων φάσεων). Η μέθοδος αυτή έχει την προέλευσή της στην πρωτοποριακή εργασία του Kaufman [3] και στοχεύει στο να μοντελοποιήσει την ενέργεια Gibbs κάθε κραματικής φάσης. Με την μέθοδο CALPHAD είναι δυνατόν να προβλέψουμε τη θερμοδυναμική ισορροπία σε πολυσυστατικά κράματα εφαρμόζοντας μία προεκβολή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τα διμερή και τριμερή συστήματα. Επιπλέον είναι δυνατός ο συνδυασμός της μεθόδου με κινητικά μοντέλα, με στόχο την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών σε συνθήκες που απέχουν από τη θερμοδυναμική ισορροπία, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο αρκετά χρήσιμη. Το κεντρικό σημείο της μεθόδου είναι η ανάπτυξη των μοντέλων για την περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs τόσο των καθαρών μετάλλων, όσο και των φάσεων (στερεών διαλυμάτων) και των διαμεταλλικών ενώσεων. Στη συνέχεια περιγράφεται



η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τα καθαρά μέταλλα, τις στοιχειομετρικές ενώσεις και τα διαλύματα (στερεά και υγρά).

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός καθαρού μετάλλου περιγράφεται από τη σχέση:

$$G = H - TS \quad (2.16)$$

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα τηρούνται σε βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων. Από αυτές η πιο διαδεδομένη είναι αυτή της SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), όπου η ελεύθερη ενέργεια Gibbs εμφανίζεται με την πολυωνυμική μορφή:

$$\begin{aligned} GHSER_i = G_i(T) - H_i(298.15K) = \\ a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Στην παραπάνω ισότητα ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια Gibbs σε σχέση με την κατάσταση αναφοράς SER (Stable Element Reference), την ενθαλπία του μετάλλου στους 298.15K (25°C) ενώ τα  $a, b, c, \dots, h$  είναι συντελεστές. Η πρώτη και η δεύτερη παράγωγοι της ποσότητας  $GHSER_i$  σε σχέση με τη θερμοκρασία αντιστοιχούν στην εντροπία  $S$  και την ειδική θερμότητα του μετάλλου στην ίδια θερμοκρασία. Για τον προσδιορισμό των συντελεστών  $a, b, c, \dots, h$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν πειραματικές μετρήσεις της ειδικής θερμότητας. Στα μέταλλα όπου εμφανίζεται μαγνητική τάξη, όπως είναι ο σίδηρος Fe, το χρώμιο Cr, το νικέλιο Ni, και το μαγγάνιο Mn, ο όρος  $GHSER$  αναφέρεται στην παραμαγνητική κατάσταση. Η μαγνητική συμπεριφορά λαμβάνεται υπόψη με την προσθήκη ενός επιπλέον όρου. Για μέταλλα αλλά και διαλύματα ο όρος αυτός είναι :

$$G_{mag} = RT \ln(\beta - 1) f(\tau) \quad (2.18)$$

Όπου  $\tau = T/T_c$ ,  $T_c$  είναι η κρίσιμη θερμοκρασία του μαγνητικού μετασχηματισμού (π.χ η θερμοκρασία Curie) και  $\beta$  είναι η μέση μαγνητική ροπή σε Bohr magnetons. Η συνάρτηση  $f(\tau)$  είναι για  $\tau < 1$ :

$$f(\tau) = 1 - [79\tau^{-1}/140p + (474/497)(1/p - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600)]/A \quad (2.19)$$

Και για  $\tau > 1$

$$f(\tau) = -(\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500)/A \quad (2.20)$$

Όπου

$$A = 518/1125 + (11692/15975)(1/p - 1)$$

Οι παραπάνω συναρτήσεις αναπτύχθηκαν από τους Hillert et al [4] από μια σχέση για τη μαγνητική ειδική θερμότητα  $C_p^{mag}$ , που πρότεινε ο Inden [5]. Η παράμετρος  $p$  στις παραπάνω σχέσεις εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή ( $p=0.28$  για FCC, HCP και  $p=0.40$  για BCC).

### Στοιχειομετρικές ενώσεις

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού της ένωσης  $A_aB_b$  είναι:

$$G_{A_aB_b} - aH_A(298.15K) - bH_B(298.15K) = f(T) \quad (2.21)$$

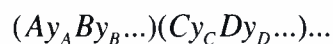
Όπου η  $f(T)$  είναι η ίδια θερμοκρασιακή συνάρτηση της σχέσης 2.17. Εφαρμόζοντας τη σχέση 2.21 σε κάθε συστατικό, η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται στην:

$$\begin{aligned} f(T) &= G_{A_aB_b}^T - aG_A - bG_B + aGHSE_{R_A} + bGHSE_{R_B} \\ &= \Delta_f G_{A_aB_b}^T + aGHSE_{R_A} + bGHSE_{R_B} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Ο όρος  $\Delta_f G_{A_aB_b}^T$  είναι η ενέργεια Gibbs σχηματισμού της ένωσης σε σχέση με τα σταθερά συστατικά στη θερμοκρασία  $T$ .

### Στερεά διαλύματα

Η βασικότερη μέθοδος περιγραφής των στερεών διαλυμάτων είναι αυτή των υποπλεγμάτων (sublattice model). Σύμφωνα με την μέθοδο των υποπλεγμάτων μια φάση θεωρείται ότι αποτελείται από δύο υποπλέγματα που διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο. Η μέθοδος των υποπλεγμάτων αναπτύχθηκε αρχικά από τους Hillert και Staffansson [7] και εξελίχθηκε από τους Sundman και Agren [8]. Μια μη στοιχειομετρική φάση σχηματίζεται με συνδυασμό υποπλεγμάτων



όπου τα συστατικά  $A, B, C, D$ , μπορεί να είναι άτομα, οπές ή ιόντα. Για κάθε υπόπλεγμα  $s$  ορίζεται το κλάσμα θέσεων του συστατικού  $i$ :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{\sum_j n_j^s} = \frac{n_i^s}{n^s} \quad (2.23)$$

με

$$\sum_{\kappa} y_{\kappa}^s = 1, \quad \sum_{\kappa} n_{\kappa}^s = n \quad (2.24)$$

όπου  $n_j^s$  είναι ο αριθμός των συστατικών  $j$  στο υπόπλεγμα  $s$ ,  $n^s$  είναι ο αριθμός των θέσεων στο υπόπλεγμα  $s$  και  $n$  είναι ο συνολικός αριθμός θέσεων. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μιας φάσης ή στερεού διαλύματος είναι:

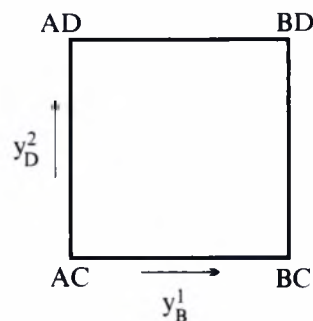
$$G_m = G^{ref} + G^{id} + G^{ex} \quad (2.25)$$

Όπου  $G^{ref}$  είναι η συνεισφορά των καθαρών συστατικών,  $G^{id}$  ο λεγόμενος ιδανικός όρος που εκφράζει την συνεισφορά του ιδανικού διαλύματος και  $G^{ex}$  πρόσθετος όρος που εκφράζει την απόκλιση του πραγματικού διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά.

Ας θεωρήσουμε μια φάση που αποτελείται από δύο υποπλέγματα με δύο συστατικά σε κάθε υπόπλεγμα. Η φάση έχει τύπο

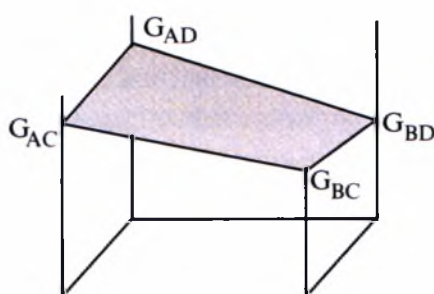
$$(A, B)_1(C, D)_1 \quad (2.26)$$

Ο όρος  $G^{ref}$  είναι δυνατό να προσδιοριστεί αν θεωρήσουμε τα τέσσερα σημεία όπου υπάρχει πλήρης κατάληψη θέσεων  $y_i^s = 1$  στα δύο υποπλέγματα. Τα σημεία αυτά αντιστοιχούν στις κορυφές του τετραγώνου του Εικόνας 2.12.



**Εικόνα 2.12:** Τετράγωνο μεταβολής της σύστασης στο σύστημα  $(A, B)_1(C, D)_1$

Για παράδειγμα το σημείο AC περιγράφει την κατάσταση όπου το A καταλαμβάνει όλες τις θέσεις στο υπόπλεγμα 1 ( $y_A^1 = 1, y_B^1 = 0$ ) ενώ το C καταλαμβάνει όλες τις θέσεις στο υπόπλεγμα 2 ( $y_C^2 = 1, y_D^2 = 0$ ). Αντίστοιχα ισχύουν και για τα άλλα τρία σημεία BC, AD και BD. Έτσι, ο χώρος μεταβολής της σύστασης περιβάλλεται από τις τέσσερις ενώσεις που αποκαλούνται οριακά μέλη. Τότε η ελεύθερη ενέργεια  $G$  αντιπροσωπεύεται από την επιφάνεια του Εικόνας 2.13 και περιγράφεται από την παρακάτω σχέση



Εικόνα 2.13: Η επιφάνεια  $G^{ref}$

$$G^{ref} = y_A y_C G_{AC} + y_B y_C G_{BC} + y_A y_D G_{AD} + y_B y_D G_{BD} \quad (2.27)$$

Ο όρος  $G^{id} = -TS^{id}$  δίνεται από τη σχέση

$$G^{id} = RT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C + y_D \ln y_D) \quad (2.28)$$

Για την περιγραφή του πρόσθετου όρου  $G^{ex}$  πρέπει να θεωρήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών. Οι αλληλεπιδράσεις A-C-A-D, B-C και B-D ορίζονται από την ενέργεια Gibbs των ενώσεων AC, BC, AD και BD. Η ανάμιξη των συστατικών μέσα σε κάθε υπόπλεγμα καθορίζει τις αλληλεπιδράσεις A-B και C-D και είναι αυτές που διαμορφώνουν τον πρόσθετο όρο  $G^{ex}$ . Ο όρος αυτός μπορεί να έχει την παρακάτω μορφή

$$G^{ex} = y_A^1 y_B^1 L_{A,B,*} + y_C^2 y_D^2 L_{*,C,D} \quad (2.29)$$

Όπου τα  $L_{A,B,*}$  και  $L_{*,C,D}$  είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για την ανάμιξη των συστατικών αντίστοιχα στα υποπλέγματα 1 και 2 ανεξάρτητα από την κατάληψη θέσεων στο άλλο υπόπλεγμα. Εάν θεωρήσουμε ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης εξαρτώνται από την σύσταση δηλαδή την κατάληψη θέσεων στο άλλο υπόπλεγμα τότε ο όρος  $G^{ex}$  γίνεται

$$G^{ex} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B,C} + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B,D} + y_C^2 y_D^2 y_A^1 L_{A,C,D} + y_C^2 y_D^2 y_B^1 L_{B,C,D} \quad (2.30)$$

όπου τα  $L$  είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης και εξαρτώνται από τα κλάσματα θέσεων  $y_i^s$  με τις παρακάτω σχέσεις:

$$L_{A,B,C} = \sum_{\kappa=0}^2 L_{A,B,C}^{\kappa} (y_A^1 - y_B^1)^{\kappa} \quad (2.31\alpha)$$

$$L_{A,B,D} = \sum_{\kappa=0}^2 L_{A,B,D}^{\kappa} (y_A^1 - y_B^1)^{\kappa} \quad (2.31\beta)$$

$$L_{A,C,D} = \sum_{\kappa=0}^2 L_{A,C,D}^{\kappa} (y_C^2 - y_D^2)^{\kappa} \quad (2.31\gamma)$$

$$L_{B,C,D} = \sum_{\kappa=0}^2 L_{B,C,D}^{\kappa} (y_C^2 - y_D^2)^{\kappa} \quad (2.31\delta)$$

Στις παραπάνω σχέσεις τα  $L^0$ ,  $L^1$  και  $L^2$  είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης αντίστοιχα. Οι σχέσεις 2.31α και 2.31δ ακολουθούν την λεγόμενη τυποποίηση Redlich-Kister [6]

Οι μαγνητικοί όροι  $T_c$  και  $\beta$  περιγράφονται με σχέσεις αντίστοιχες των παραπάνω.

Ένα παράδειγμα περιγραφής της ελεύθερης ενέργειας μιας φάσης με το μοντέλο των υποπλεγμάτων είναι η περιγραφή της ωστενιτικής φάσης στο σύστημα  $Fe-Cr-C$ . Η ωστενιτική φάση μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο υποπλέγματα με τύπο  $(Cr, Fe)_1(C, Va)_1$ . Το πρώτο υπόπλεγμα καταλαμβάνεται από τα άτομα αντικατάστασης  $Cr$  και  $Fe$  ενώ το δεύτερο υπόπλεγμα καταλαμβάνεται

από τον άνθρακα και τις κενές θέσεις παρεμβολής  $Va$ . Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (2.29), (2.30), (2.32) και (2.33), η ελεύθερη ενέργεια της ωστενιτικής φάσης είναι

$$\begin{aligned}
 G_m = & y_{Cr} y_{Va} G_{Cr:Va} + y_{Fe} y_{Va} G_{Fe:Va} + y_{Cr} y_C G_{Cr:C} + y_{Fe} y_C G_{Fe:C} \\
 & + RT[1 \cdot (y_{Cr} \ln y_{Cr} + y_{Fe} \ln y_{Fe}) + 1 \cdot (y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va})] \\
 & + y_{Cr} y_{Fe} y_{Va} \left[ \sum_K L_{Cr:Fe:Va}^K (y_{Cr} - y_{Fe})^K \right] \\
 & + y_{Cr} y_{Fe} y_C \left[ \sum_K L_{Cr:Fe:C}^K (y_{Cr} - y_{Fe})^K \right] \\
 & + y_{Cr} y_C y_{Va} \left[ \sum_K L_{Cr:C:Va}^K (y_C - y_{Va})^K \right] \\
 & + y_{Fe} y_C y_{Va} \left[ \sum_K L_{Fe:C:Va}^K (y_C - y_{Va})^K \right]
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

. Οι πρώτοι δύο όροι εκπροσωπούν την ενέργεια Gibbs των καθαρών συστατικών, διότι το δεύτερο υπόπλεγμα αποτελείται αποκλειστικά από κενές θέσεις παρεμβολής. Οι επόμενοι δύο όροι εκπροσωπούν την ενέργεια Gibbs των ενώσεων  $CrC$  και  $FeC$  που σχηματίζονται όταν όλες οι θέσεις παρεμβολής καταλαμβάνονται από άνθρακα. Ο όρος  $RT[...]$  εκπροσωπεί τον ιδανικό όρο  $G^{id}$  και οι τέσσερις τελευταίοι όροι αφορούν τον πρόσθετο όρο  $G^{ex}$ . Οι παράμετροι  $G_{Cr:Va}$ ,  $G_{Fe:Va}$ ,  $G_{Cr:C}$ ,  $G_{Fe:C}$  καθώς και οι παράμετροι αλληλεπίδρασης  $L^K$  είναι αποθηκευμένοι ως θερμοκρασιακές συναρτήσεις στη βάση  $SGTE$

Η βάση θερμοχημικών  $SGTE$  χρησιμοποιείται από διάφορα λογισμικά υπολογιστικής θερμοδυναμικής για τους υπολογισμούς θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα λογισμικά αυτά υπολογίζουν την ελεύθερη ενέργεια της κάθε φάσης ως συνάρτηση της σύστασης και της θερμοκρασίας και προσδιορίζουν της θερμοδυναμική ισορροπία με την ελαχιστοποίηση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε μια εφαρμογή του προγράμματος ThermoCalc [9].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε με στόχο τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων στο κραματικό σύστημα Αλουμίνιο-Μαγνήσιο-Σκάνδιο-Ζιρκόνιο Al-Mg-Sc-Zr. Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε μία βάση θερμοχημικών δεδομένων η οποία τροποποιήθηκε με την προσθήκη των θερμοχημικών ιδιοτήτων του σκανδίου το οποίο δεν συμπεριλαμβανόταν στη βάση δεδομένων. Η τροποποιημένη αυτή βάση περιγράφεται στη συνέχεια του κεφαλαίου και παρουσιάζονται αναλυτικά οι υπολογισμοί και τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτούς. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα τοποθετούνται σε κοινά διαγράμματα, οπότε και προκύπτουν οι συγκεντρωτικοί χάρτες από τους οποίους εξάγονται συμπεράσματα για τις ιδιότητες του κραματικού συστήματος και τη βελτιστοποίηση αυτών.

#### 3.2 Το λογισμικό Thermo-Calc

Όπως αναφέρθηκε ο σχεδιασμός νέων κραμάτων βασίζεται κυρίως στον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων που καθορίζουν τις μεταβολές της μικροδομής κατά την κατεργασία των μετάλλων. Βασικό εργαλείο της επιστημονικής μεθόδου σχεδιασμού κραμάτων αποτελεί η υπολογιστική θερμοδυναμική. Το Thermo-Calc αποτελεί ένα γενικό και χρήσιμο σύστημα λογισμικού που παρέχει την δυνατότητα για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων, χημικής κινούσας δύναμης καθώς και διαγράμματα φάσεων πολυσυστατικών συστημάτων και υλικών. Το Thermo-Calc [9] βασίζεται σε ένα σύστημα ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (Gibbs Energy Minimizer) και μπορεί να χρησιμοποιήσει πολλές διαφορετικές βάσεις δεδομένων, με κυριότερες αυτές που αναπτύχθηκαν από τον οργανισμό SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) έναν οργανισμό διεθνούς ερευνητικής κοινοπραξίας που έχει στόχο τη δημιουργία και εξέλιξη θερμοδυναμικών βάσεων δεδομένων. Βασίζεται επίσης στη

μέθοδο CALPHAD, βάση της οποίας, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.7, υπολογίζονται τα διαγράμματα φάσεων. Στη συνέχεια της εργασίας παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθείται για τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης και περιγράφονται βασικές εντολές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό.

### 3.3 Αναζήτηση και ενσωμάτωση θερμοδυναμικών δεδομένων για το στοιχείο Sc και το κραματικό σύστημα Al - Sc

Η πραγματοποίηση υπολογισμών θερμοδυναμικής ισορροπίας και προσομοίωσης της στερεοποίησης κραμάτων με τη μέθοδο υπολογιστικής θερμοδυναμικής CALPHAD, προϋποθέτει την ύπαρξη βασικών θερμοδυναμικών δεδομένων για τα εμπλεκόμενα στο κράμα χημικά στοιχεία, καθώς και την μαθηματική περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των φάσεων (στερεών διαλυμάτων ή διαμεταλλικών) που εμφανίζονται στη μικροδομή του κράματος. Δεδομένα αυτής της μορφής περιέχονται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στις βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων (thermodynamic databases) που δημοσιεύονται από διεθνείς ερευνητικές κοινοπραξίες όπως για παράδειγμα η SGTE.

Η σημαντικότερη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων που χρησιμοποιείται στα κράματα αλουμινίου είναι η βάση COST 507 [10]. Η συγκεκριμένη βάση δεδομένων αναπτύχθηκε στα πλαίσια τον ευρωπαϊκού προγράμματος COST 507-Round II, το οποίο στόχευε στην εξέλιξη της ανάπτυξης νέων ελαφρών κραμάτων και στο οποίο συμμετείχαν συνολικά 28 ερευνητικοί φορείς από 14 χώρες της Ε.Ε. (Αυστρία, Βέλγιο, Φινλανδία, Γαλλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ολλανδία, Νορβηγία, Πορτογαλία, Ισπανία, Σουηδία και Ηνωμένο Βασίλειο), καθώς και από την Ελβετία και τη Ρωσία. Η βάση δεδομένων COST 507 συγκεντρώνει δεδομένα κυρίως από διμερή ελαφρά κράματα και από ορισμένα τριμερή. Στην βάση αυτή περιέχονται δεδομένα για 19 στοιχεία (Al, B, C, Ce, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, N, Nd, Ni, Si, Sn, V, Y, Zn, Zr).

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η βάση COST 507 περιλαμβάνει τα απαραίτητα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα περισσότερα από τα στοιχεία που ενδιαφέρουν την παρούσα έρευνα, δηλαδή για τα Al, Mg, Mn, Si, Fe και Zr. Ωστόσο, για να γίνει εφικτή η χρήση της στους απαιτούμενους υπολογισμούς, στην βάση δεδομένων έπρεπε να ενσωματωθούν και δεδομένα σχετικά με το στοιχείο

σκάνδιο (Sc). Η ανεύρεση των δεδομένων αυτών στη βιβλιογραφία, καθώς και η ενσωμάτωσή τους στη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων COST 507 αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας και τελικά πραγματοποιήθηκε με επιτυχία από το Εργαστήριο Υλικών Πανεπιστημίου Θεσσαλίας [11]. Για την ενσωμάτωση του Sc απαιτείται αρχικά η εισαγωγή βασικών θερμοδυναμικών παραμέτρων τον καθαρού συστατικού, όπως είναι η σταθερή του κρυσταλλική δομή, η ατομική μάζα, η ενθαλπία και η εντροπία. Οι παράμετροι αυτές για το Sc λαμβάνουν τις παρακάτω τιμές [12] (Πίνακας 3.1):

**Πίνακας 3.1 :** Βασικές θερμοδυναμικοί παράμετροι για το Sc

Κρυσταλλική Δομή	Ατομική Μάζα	$H_{298.15}^{\circ} - H_0^{\circ}$ (J/mol)	$S^{\circ}$ (J/mol·K)
HCP	44.9559	5220	34.60

Στη συνέχεια, απαιτείται η ενσωμάτωση στη βάση δεδομένων της μαθηματικής περιγραφής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των φάσεων που σχηματίζουν το Al και το Sc, τόσο των στερεών διαλυμάτων όσο και των διαμεταλλικών φάσεων. Στο διμερές σύστημα Al-Sc μπορούν να σχηματιστούν τέσσερις διαμεταλλικές φάσεις, οι  $Al_3Sc$ ,  $Al_2Sc$ ,  $AlSc$  και  $AlSc_2$ . Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των διαμεταλλικών φάσεων περιγράφεται από τη σχέση:

$$G^{Al_1Sc_{12}} = x_1 \cdot G_{Al}^{o, fcc}(T) + x_2 \cdot G_{Sc}^{o, hcp}(T) + \Delta G_f \quad (3.1)$$

Στην Εξ. (1) τα  $x_1$  και  $x_2$  είναι τα γραμμοατομικά κλάσματα των Al και Sc, αντίστοιχα, τα  $G_{Al}^{o, fcc}(T)$  και  $G_{Sc}^{o, hcp}(T)$  αντιπροσωπεύουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs των καθαρών συστατικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το  $\Delta G_f$  συμβολίζει την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού της εκάστοτε ενδομεταλλικής φάσης. Οι αντίστοιχες σχέσεις για τις τέσσερις διαμεταλλικές φάσεις του συστήματος Al-Sc σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [13] παίρνουν τις τιμές:

$$G^{Al_3Sc} = 0.75 \cdot G_{Al}^{o, fcc} + 0.25 \cdot G_{Sc}^{o, hcp} - 42000.0 + 7.1932 \cdot T \quad (3.2)$$

$$G^{Al_2Sc} = 0.667 \cdot G_{Al}^{o, fcc} + 0.333 \cdot G_{Sc}^{o, hcp} - 48000.0 + 7.50 \cdot T \quad (3.3)$$

$$G^{AlSc} = 0.50 \cdot G_{Al}^{o, fcc} + 0.50 \cdot G_{Sc}^{o, hcp} - 46000.0 + 6.9371 \cdot T \quad (3.4)$$

$$G^{AlSc_2} = 0.333 \cdot G_{Al}^{o, fcc} + 0.667 \cdot G_{Sc}^{o, hcp} - 37000.0 + 3.7333 \cdot T \quad (3.5)$$

Οι εκφράσεις για τα  $G_{Al}^{o, fcc}$  και  $G_{Sc}^{o, hcp}$  σαν συναρτήσεις της απόλυτης θερμοκρασίας ( $T$ ) έχουν ως εξής:

$$G_{Al}^{o, fcc} = -7976.15 + 137.093038 \cdot T - 24.3671976 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.001884662 \cdot T^2 - 8.77664 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 74092 \cdot T^{-1} \quad (298K \leq T \leq 700K)$$

$$G_{Al}^{o, fcc} = -11276.24 + 223.048446 \cdot T - 38.5844296 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.018531982 \cdot T^2 - 5.764227 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 74092 \cdot T^{-1} \quad (700K \leq T \leq 933K)$$

$$G_{Al}^{o, fcc} = -11278.378 + 188.684153 \cdot T - 31.748192 \cdot T \cdot \ln(T) - 1.230524 \times 10^{28} \cdot T^{-9} \quad (700K \leq T \leq 933K)$$

$$G_{Sc}^{o, hcp} = -8689.547 + 153.48097 \cdot T - 28.1882 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.00321892 \cdot T^2 - 1.64531 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 72177 \cdot T^{-1} \quad (700K \leq T \leq 933K)$$

$$G_{Sc}^{o, hcp} = -7511.295 + 132.759582 \cdot T - 24.9132 \cdot T \cdot \ln(T) - 5.73295 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 8.59345 \times 10^{-7} \cdot T^3 \quad (700K \leq T \leq 933K)$$

$$G_{Sc}^{o,hcp} = +261143.04 - 1817.92245 \cdot T + 241.441051 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.117529396 \cdot T^2 + 8.7398 \times 10^{-6} \cdot T^3 - 50607159 \cdot T^{-1} \quad (700K \leq T \leq 933K)$$

Για την μαθηματική περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των στερεων διαλυμάτων, στη μέθοδο CALPHAD ακολουθείται όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.7 η τυποποίηση Redlich-Kister [14]. Σύμφωνα με την τυποποίηση αυτή, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μίας μη στοιχειομετρικής φάσης φ περιγράφεται από μία σχέση της μορφής :

$$G^\phi = \sum_i x_i \cdot G_i^{o,\phi} + R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i + \sum_i \sum_{i>j} x_i x_j \cdot \sum_u L_{i,j}^{u,\phi} \cdot (x_i - x_j)^u \quad (3.6)$$

Στην σχέση 3.6, τα  $x_i$  και  $x_j$  συμβολίζουν τα γραμμοατομικά κλάσματα των συστατικών  $i$  και  $j$ , αντιστοίχως, το  $G_i^{o,\phi}$  συμβολίζει την ελεύθερη ενέργεια του καθαρού συστατικού  $i$  όταν βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή της φάσης φ (π.χ.  $G_{Al}^{o,fcc}$ ,  $G_{Sc}^{o,hcp}$ , κ.τ.λ.), ενώ τα  $L_{i,j}^{u,\phi}$  ονομάζονται παράμετροι αλληλεπίδρασης (interaction parameters) τάξης  $u$ , και μέσω αυτών λαμβάνεται υπόψη ο όρος πρόσθετης ενέργειας (excess energy term), που απορρέει από το γεγονός ότι το στερεό διάλυμα φ δεν είναι ιδανικό. Στην πράξη η τιμή του  $u$ , δηλαδή η τάξη των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, δεν υπερβαίνει το 2. Συνήθως, στην σχέση 3.6 λαμβάνονται υπόψη οι παράγοντες αλληλεπίδρασης μηδενικής και πρώτης τάξης, δηλαδή για τιμές  $u=0$  και  $u=1$ . Οι διαθέσιμες παράμετροι αλληλεπίδρασης για το διμερές σύστημα Al-Sc έχουν ως εξής:

$$L_{Al,Sc}^{0,fcc} = -107664.4 + 8.3 \cdot T$$

$$L_{Al,Sc}^{1,fcc} = 0.0$$

$$L_{Al,Sc}^{0,bcc} = -106506.3 - 2.7746 \cdot T$$

$$L_{Al,Sc}^{1,bcc} = -19908.5$$

$$L_{Al,Sc}^{0,hcp} = -106375.1 + 15.3157 \cdot T$$

$$L_{Al,Sc}^{1,hcp} = 0.0$$

$$L_{Al,Sc}^{0,liquid} = -126270.4 + 17.6241 \cdot T$$

$$L_{Al.Sc}^{liquid} = 0.0$$

Τέλος οι όροι  $G_i^{o,\phi}$  της σχέσης 3.6 φαίνονται παρακάτω:

$$G_{Al}^{o,bcc} = 10083 - 4.813 \cdot T + G_{Al}^{o,fcc}$$

$$G_{Al}^{o,hcp} = 5481 - 1.8 \cdot T + G_{Al}^{o,fcc}$$

$$G_{Al}^{o,liquid} = 11005.029 - 11.841867 \cdot T + 7.934 \times 10^{-20} \cdot T^7 + G_{Al}^{o,fcc}$$

$$G_{Al}^{o,liquid} = 10482.382 - 11.253974 \cdot T + 1.231 \times 10^{-28} \cdot T^{-9} + G_{Al}^{o,fcc}$$

$$G_{Sc}^{o,fcc} = 5000 + G_{Sc}^{o,hcp}$$

$$G_{Sc}^{o,bcc} = 1979.728 - 1.024135 \cdot T + G_{Sc}^{o,hcp}$$

$$G_{Sc}^{o,bcc} = 230161.408 - 2004.05469 \cdot T + 276.76664 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.167120107 \cdot T^2 + 1.5637371 \times 10^{-5} \cdot T^3 - 33783257 \cdot T^{-1}$$

$$G_{Sc}^{o,bcc} = -25928.011 - 283.642312 \cdot T - 44.2249 \cdot T \cdot \ln(T)$$

$$G_{Sc}^{o,liquid} = 6478.66 + 45.427539 \cdot T - 10.7967803 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.020636524 \cdot T^2 + 2.13106 \times 10^{-6} \cdot T^3 - 158106 \cdot T^{-1}$$

$$G_{Sc}^{o,liquid} = -11832.111 + 275.871695 \cdot T - 44.2249 \cdot T \cdot \ln(T)$$



Ακολούθησε η ενσωμάτωση των παραπάνω θερμοδυναμικών δεδομένων στη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων COST 507. Στη συνέχεια του κεφαλαίου χρησιμοποιείται η νέα τροποποιημένη βάση COST 507 στο σύστημα που μελετάται.

### 3.4 Περιγραφή των φάσεων του συστήματος Al-Mg-Sc-Zr

Η βάση θερμοδυναμικών δεδομένων COST 507 η οποία παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.3.2 και η οποία εμπεριέχει το στοιχείο σκάνδιο (Sc) χρησιμοποιήθηκε για την μαθηματική περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των φάσεων που σχηματίζουν το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το σκάνδιο και το ζirkόνιο στο προς μελέτη σύστημα Al-Mg-Zr-Sc. Αρχικά ορίστηκε στο Thermo-Calc το σύστημα Al-Mg-Zr-Sc και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η ενέργεια των τεσσάρων φάσεων: FCC, AlMg\_beta, Al<sub>3</sub>Zr, Al<sub>3</sub>Sc. Τα αποτελέσματα του προγράμματος φαίνονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Για την φάση FCC (α-φάση), το σύστημα περιγράφεται από ένα μοντέλο δύο-υποπλεγμάτων. Τα άτομα του αλουμινίου, του μαγνησίου, του σκανδίου και του ζirkονίου θεωρείται ότι κατέλαβαν το πρώτο υπόπλεγμα, ενώ οι κενές θέσεις (Va), θεωρείται ότι κατέλαβαν το δεύτερο υπόπλεγμα. Κατά συνέπεια η ενέργεια Gibbs του παραπάνω συστήματος περιγράφεται από τον ακόλουθο γενικό τύπο, ο οποίος προέκυψε εφαρμόζοντας το μοντέλο των Sundman και Agren [8] για τις φάσεις με πολλά υποπλέγματα:

$$G_m^a = x_{Al}^1 x_{Va}^2 G_{Al:Va}^{o,a} + x_{Mg}^1 x_{Va}^2 G_{Mg:Va}^{o,a} + x_{Sc}^1 x_{Va}^2 G_{Sc:Va}^{o,a} + x_{Zr}^1 x_{Va}^2 G_{Zr:Va}^{o,a} + RT(x_{Mg}^1 \ln x_{Mg}^1 + x_{Al}^1 \ln x_{Al}^1 + x_{Sc}^1 \ln x_{Sc}^1 + x_{Zr}^1 \ln x_{Zr}^1) + RT(x_{Va}^2 \ln x_{Va}^2) + {}^E G_m^a + \Delta G_m^{mg,a} \quad (3.7)$$

Η μεταβλητή  $x_i^j$  (όπου  $i = Al, Mg, Zr, Sc, Va$  και  $j = 1, 2$ ) είναι το γραμμοατομικό κλάσμα του συστατικού  $i$  στο υπόπλεγμα  $j$ . Η παράμετρος  $G_{i:Va}^{o,a}$  είναι η ενέργεια Gibbs του καθαρού συστατικού  $i$  σε μία υποθετική μη μαγνητική κατάσταση με δομή  $a$ . Όλοι οι όροι  $G_{i:Va}^{o,a}$  αναφέρονται σε μία ειδική τυποποιημένη, η οποία δηλώνεται από το ακρωνύμιο SER (Stable Element Reference), ορίζεται ως η

σταθερή κατάσταση στους 298.15K και στα 0,1 MPa. Ο όρος  ${}^E G_m^a$  αντιπροσωπεύει τον πρόσθετο όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εκφράζεται από τη σχέση:

$${}^E G_m^a = x_{Al}^1 x_{Mg}^1 x_{Sc}^1 x_{Zr}^1 (x_{Va}^2 L_{Al,Mg:Va}^a + x_{Va}^2 L_{Al,Sc:Va}^a + x_{Va}^2 L_{Al,Zr:Va}^a + x_{Va}^2 L_{Mg,Zr:Va}^a) \quad (3.8)$$

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για το συγκεκριμένο σύστημα δίνονται από τα αποτελέσματα του προγράμματος και είναι:

$$L_{Al,Mg:Va}^0 = 4971 - 3.5 \cdot T$$

$$L_{Al,Mg:Va}^1 = 900 + 423 \cdot T$$

$$L_{Al,Mg:Va}^2 = 950$$

$$L_{Al,Sc:Va}^0 = -107664.4 + 8.3 \cdot T \quad (298.15 < T < 3200.00)$$

$$L_{Al,Zr:Va}^0 = -120000 + 30 \cdot T$$

$$L_{Al,Zr:Va}^1 = -10000$$

$$L_{Al,Zr:Va}^2 = 15000$$

$$L_{Mg,Zr:Va}^0 = 42063.55 + 1.01789 \cdot T$$

$$L_{Mg,Zr:Va}^1 = -2885.9$$

Σύμφωνα με την τυποποίηση κατά Redlich-Kister θα ισχύει για τους όρους αλληλεπίδρασης :

$$L_{i,j:l}^a = \sum_{k=0}^m {}^{(k)} L_{i,j:l}^a (x_i^1 - x_j^1)^k \quad (3.9)$$

Από την παραπάνω σχέση για το σύστημα Al-Mg-Zr-Sc θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$L_{Al,Mg:Va}^{fcc} = L_{Al,Mg:Va}^0 + L_{Al,Mg:Va}^1 (x_{Al}^1 - x_{Mg}^1) + L_{Al,Mg:Va}^2 (x_{Al}^1 - x_{Mg}^1)^2$$

$$L_{Al,Sc:Va}^{fcc} = L_{Al,Sc:Va}^0$$

$$L_{Al,Zr:Va}^{fcc} = L_{Al,Zr:Va}^0 + L_{Al,Zr:Va}^1 (x_{Al}^1 - x_{Zr}^1) + L_{Al,Zr:Va}^2 (x_{Al}^1 - x_{Zr}^1)^2$$

$$L_{Mg,Zr:Va}^{fcc} = L_{Mg,Zr:Va}^0 + L_{Mg,Zr:Va}^1 (x_{Mg}^1 - x_{Zr}^1) + L_{Mg,Zr:Va}^2 (x_{Mg}^1 - x_{Zr}^1)^2$$

Για τις ενδομεταλλικές ενώσεις θα ισχύουν:

### AlMg\_beta:

$$G_m^{o,AlMg\_beta} = G_{Mg:V_a}^{o,hcp} + 89 * G_{Al:V_a}^{o,fcc} + \Delta G_m^{Mg,Al} =$$

$$89 * GHSERMG + GHSERAL - 246175 - 675.55 * T$$

### AL<sub>3</sub>ZR:

$$G_m^{o,Al_3Zr} = G_{Al:V_a}^{o,fcc} + 3G_{Zr:V_o}^{o,hcp} + \Delta G_m^{Al,Zr} =$$

$$3 * GHSERAL + 3 * GHSERZR - 162500 + 28.92 * T$$

### AL<sub>3</sub>SC:

$$G_m^{o,Al_3Sc} = G_{Al:V_a}^{o,fcc} + 3G_{Sc:V_a}^{o,hcp} + \Delta G_m^{Al,Sc} =$$

$$0.75 * GHSERAL + 3.25 * GHSERSC - 42000 + 6.97 * T$$

## 3.4.1 Υπολογισμος της κινούσας δύναμης καθίζησης-Διαγράμματα DGM του συστήματος

Αφού ορίσουμε το σύστημα και τις φάσεις αυτού στο Thermo-Calc χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων COST 507, περνάμε στον υπολογισμό της κατάστασης ισορροπίας. Αυτό είναι εφικτό με τη βοήθεια του 'module' POLY-3. Η γνώση της θερμοδυναμικής ισορροπίας βοηθάει στην κατανόηση των ιδιοτήτων του συστήματος και των θερμοδυναμικών διεργασιών. Έτσι καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη της κινούσας δύναμης για τον μετασχηματισμό των φάσεων του κραματικού συστήματος καθώς και άλλων διεργασιών που συντελούνται σε αυτό. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται μέσω των πολλαπλών εντολών που περιέχονται στο POLY-3.

Για τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης του κραματικού συστήματος που μας ενδιαφέρει (Al-Mg-Zr-Sc) ορίζουμε αρχικά τις συνθήκες του συστήματος, την πίεση την θερμοκρασία και το γραμμοατομικό κλάσμα του στοιχείου του οποίου η σύσταση μεταβάλλεται. Στη συνέχεια το πρόγραμμα υπολογίζει την ισορροπία. Για τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης καθίζησης  $\Delta G_m^\beta$  μιας φάσης  $\beta$ , όπως είναι για

παράδειγμα η  $Al_3Sc$ , αλλάζουμε την κατάσταση της φάσης στο ThermoCalc από 'normal' σε 'dormant'. Με τον τρόπο αυτό, η φάση β δεν συμμετέχει στην ισορροπία, δηλαδή δεν συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, το πρόγραμμα όμως υπολογίζει την κινούσα δύναμη για την καθίζησή της σύμφωνα με τον τύπο:

$$\Delta G_m^\beta = (X_A^\beta \mu_A^\alpha + X_B^\beta \mu_B^\alpha - G_m^\beta) \quad (3.9)$$

όπως είδαμε στην παράγραφο 2.4.

Ύστερα από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν μέσω του 'module' POLY-3, τα αποτελέσματα μορφοποιούνται μέσα από το 'module' POST. Η βάση εντολών POST περιέχει τα εργαλεία για την γραφική απεικόνιση των τιμών και των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν στη προηγούμενη ενότητα. Μέσω του POST μπορεί κανείς να προσδιορίσει τον τύπο των διαγραμμάτων, τις μεταβλητές των αξόνων, καθώς και να εισάγει κείμενο και σύμβολα στα διαγράμματα.

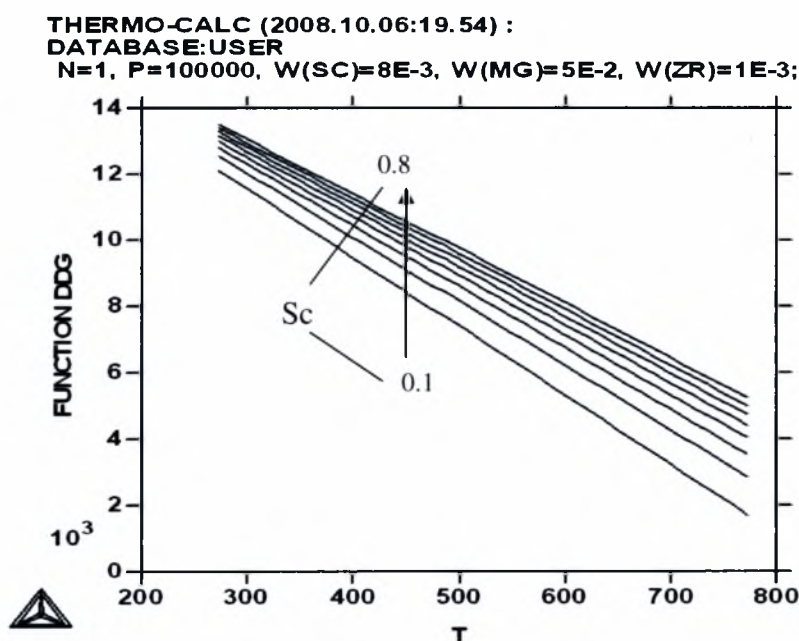
Στην περίπτωση του συστήματος Al-Mg-Zr-Sc προσδιορίστηκαν τα διαγράμματα της κινούσας δύναμης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Ο οριζόντιος άξονας  $x$  ορίστηκε ως ο άξονας των θερμοκρασιών  $T$  ενώ ο κατακόρυφος άξονας  $y$  ορίστηκε ως ο άξονας της κινούσας δύναμης  $DGM$ . Παρόλ'αυτά, προκειμένου να λάβει η κινούσα δύναμη καθίζησης μονάδες  $J/mole$  έπρεπε οι τιμές που εξήχθησαν να πολλαπλασιαστούν με το γινόμενο  $R \cdot T$ . Επομένως ορίστηκε μία νέα μεταβλητή η οποία δίνεται παρακάτω και η οποία αποτέλεσε τον άξονα  $y$ :

$$DDG = DGM * R * T$$

όπου  $DGM$  είναι η  $\Delta G_m^\beta$ . Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης καθίζησης των ενδομεταλλικών ενώσεων του συστήματος Al-Mg-Zr-Sc. Ένα παράδειγμα υπολογισμού τέτοιων διαγραμμάτων δίνεται στο Παράρτημα Β.

### 3.4.2 Αποτελέσματα

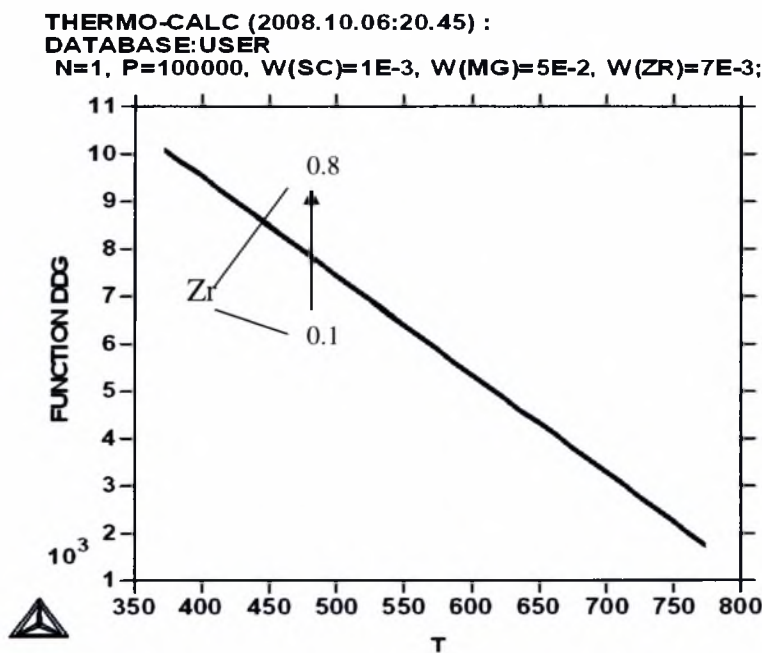
Στην παρούσα παράγραφο παρατίθενται τα διαγράμματα που προκύπτουν από την εκτέλεση των προγραμμάτων που αναπτύχθηκαν με στόχο τον υπολογισμό της κινούσας δύναμης καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων στο σύστημα Al-Mg-Sc-Zr. Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κινούσας δύναμης καθίζησης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της φάσης  $Al_3Sc$ .



**Εικόνα 3.1:** Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία T σε °C για την φάση  $Al_3Sc$ .

Για τον υπολογισμό των διαγραμμάτων αυτών ορίστηκαν αρχικά οι συνθήκες του συστήματος που μελετάται (Al-Mg-Zr-Sc), δηλαδή η πίεση, η θερμοκρασία καθώς και οι συστάσεις των στοιχείων που το αποτελούν. Στην πρώτη περίπτωση (Εικόνα 3.1), οι συστάσεις του μαγνησίου και του ζirkονίου παραμένουν σταθερές και ίσες με:  $W(Mg) = 0.05$  και  $W(Zr) = 0.001$ . Αντίθετα η σύσταση του σκανδίου, για αυτήν την πρώτη περίπτωση, μεταβάλλεται και κυμαίνεται από  $W(Sc) = 0.001$  έως  $W(Sc) = 0.008$ . Από αυτό συμπεραίνει κανείς ότι η κινούσα δύναμη για καθίζηση της φάσης  $Al_3Sc$  στο σύστημα Al-Mg-Zr-Sc αυξάνεται με την αύξηση του

σκανδίου, ενώ μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 3.2) οι αρχικές συνθήκες του συστήματος παραμένουν οι ίδιες με την διαφορά ότι εδώ μεταβάλλεται η σύσταση του ζirkονίου από την τιμή  $W(Zr)=0.001$  έως  $W(Zr)=0.008$  ενώ το σκάνδιο διατηρείται σταθερό και ίσο με  $W(Sc)=0.001$ . Στην περίπτωση αυτή το συμπέρασμα είναι ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την κινούσα δύναμη για καθίζηση της  $Al_3Sc$  ενώ η αύξηση της σύστασης του ζirkονίου την αυξάνει ελάχιστα. Έτσι η αύξηση που προκαλεί η αύξηση της σύστασης του ζirkονίου είναι σημαντικά μικρότερη από αυτήν που προκαλεί η αύξηση της σύστασης του σκανδίου, γεγονός που είναι αναμενόμενο αφού το ζirkόνιο δεν συμμετέχει στην ένωση  $Al_3Sc$ .

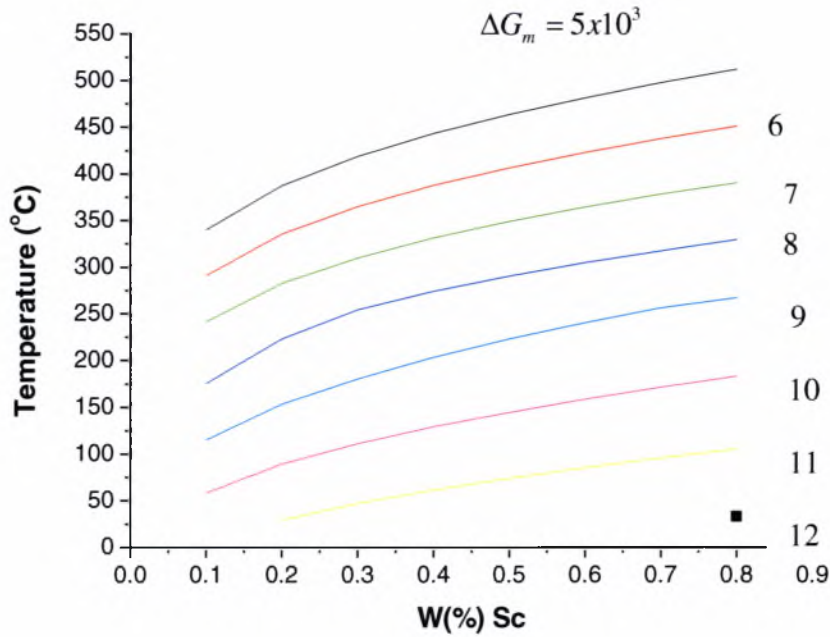


**Εικόνα 3.2:** Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία  $T$  σε  $^{\circ}C$  για την φάση  $Al_3Sc$ .

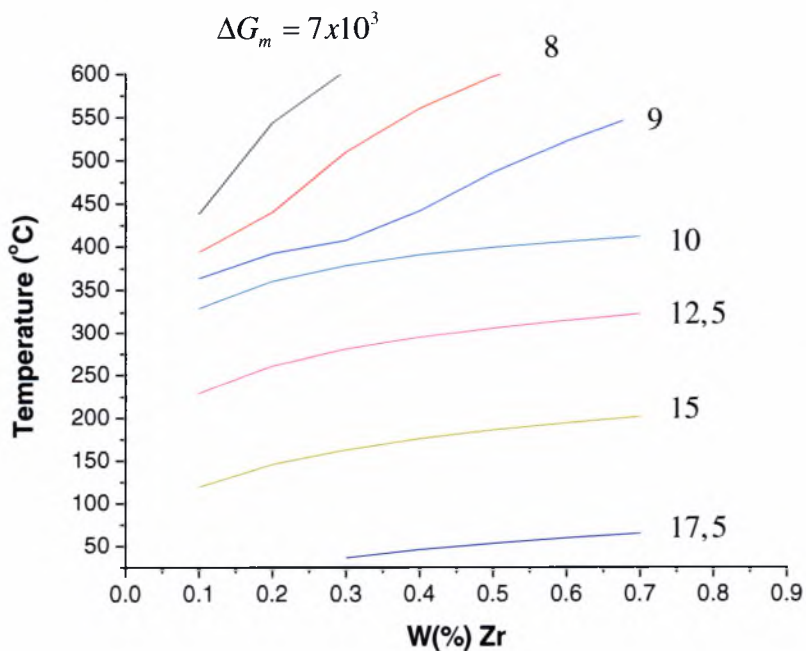
Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ως βάση τα διαγράμματα της κινούσας δύναμης καθίζησης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  και χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Εικόνα 2.10, κατασκευάζουμε τους χάρτες της κινούσας δύναμης καθίζησης, δηλαδή τις ισοϋψείς καμπύλες  $\Delta G_m$  σε διάγραμμα



θερμοκρασίας-σύστασης. Έτσι λοιπόν προκύπτουν τα αποτελέσματα που φαίνονται στις Εικόνες 3.3 και 3.4.

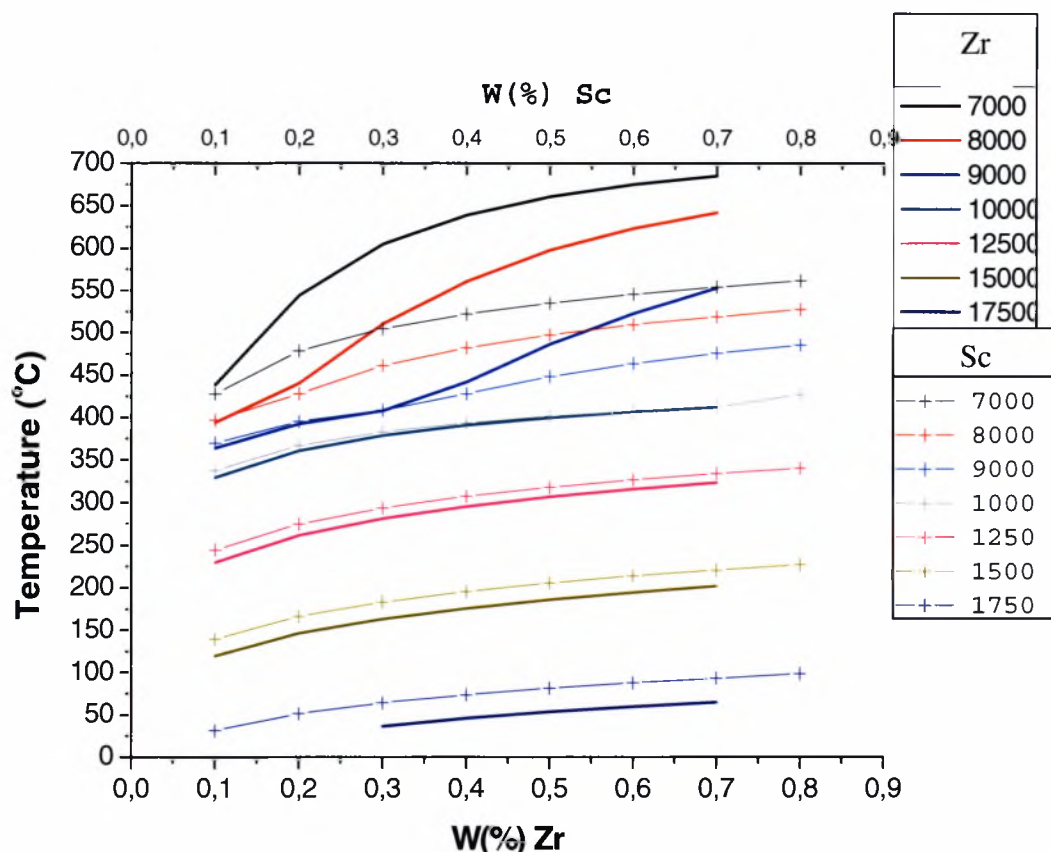


**Εικόνα 3.3:** Διάγραμμα θερμοκρασίας  $T$  (σε  $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του σκανδίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης της φάσης  $Al_3Sc$ .



**Εικόνα 3.4:** Διάγραμμα θερμοκρασίας  $T$  (σε  $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του ζirkονίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης της φάσης  $Al_3Sc$ .

Η περιεκτικότητα του σκανδίου στο διάγραμμα της Εικόνα 3.4 είναι σταθερή και ίση με  $W(\text{Sc}) = 0.004$ . Εάν επιχειρήσουμε να συνενώσουμε τα παραπάνω διαγράμματα σε ένα τότε προκύπτει το διάγραμμα της Εικόνας 3.5:



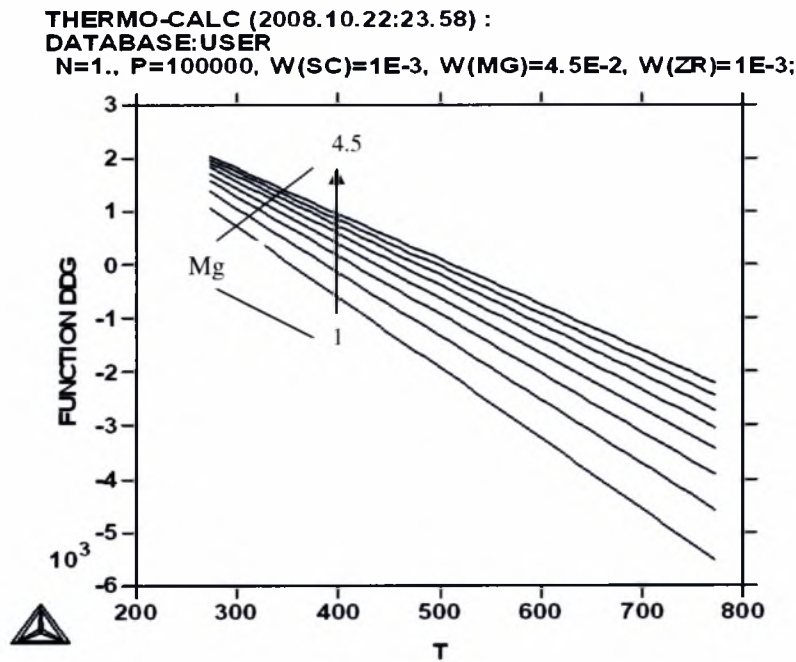
**Εικόνα 3.5:** Συνολικό διάγραμμα θερμοκρασίας  $T$  (σε  $^{\circ}\text{C}$ ) σε συνάρτηση με τις περιεκτικότητες του ζιρκονίου και του σκανδίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης.

Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι στην θερμοκρασιακή περιοχή των  $400-500^{\circ}\text{C}$ , όπου αναμένεται να πραγματοποιηθεί η ανόπτηση των κραμάτων, η κινούσα δύναμη καθίζησης της  $\text{Al}_3\text{Sc}$  είναι πιο ευαίσθητη στην προσθήκη ζιρκονίου απ' ό,τι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι για περιεκτικότητα σε σκάνδιο περί το 0,4%, απαιτείται μικρή μόνο προσθήκη ζιρκονίου, π.χ 0,1% για να διατηρηθεί μια τιμή της κινούσας δύναμης στην περιοχή των 7-8 KJ/mol.

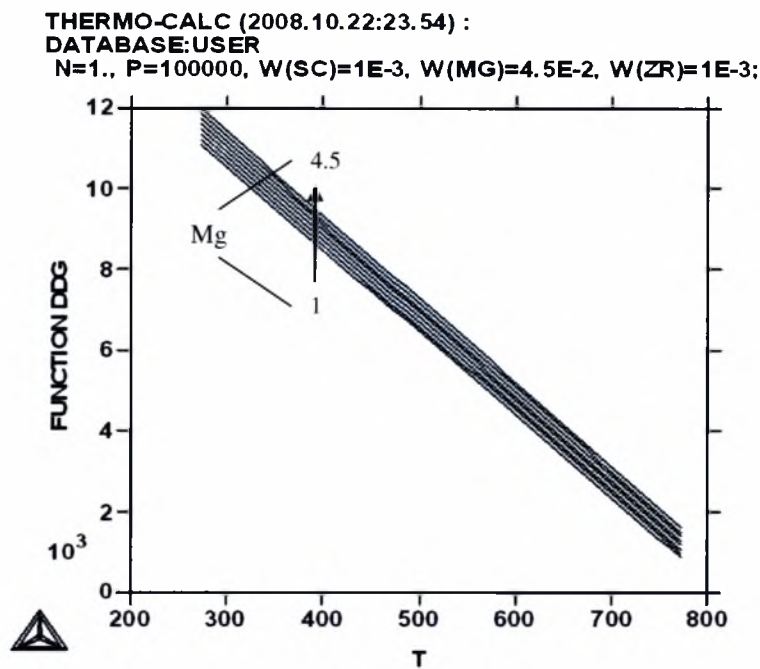
Πέρα από τον σχηματισμό της φάσης  $\text{Al}_3\text{Sc}$  που είναι επιθυμητός, μπορούμε να μελετήσουμε τον σχηματισμό της φάσης  $\text{Al}-\text{Mg}(\beta)$ . Η φάση αυτή είναι ανεπιθύμητη διότι μειώνει την αντοχή του κράματος σε διάβρωση. Στην περίπτωση

αυτή αναζητάμε την περιοχή συστάσεων μαγνησίου που ελαχιστοποιούν την κινούσα δύναμη για καθίζηση της  $Al-Mg(\beta)$ , ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν τον σχηματισμό της  $Al_3Sc$ .

Στις Εικόνες 3.6 και 3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της κινούσας δύναμης καθίζησης για την φάση  $Al-Mg(\beta)$  και για την φάση  $Al_3Sc$  σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

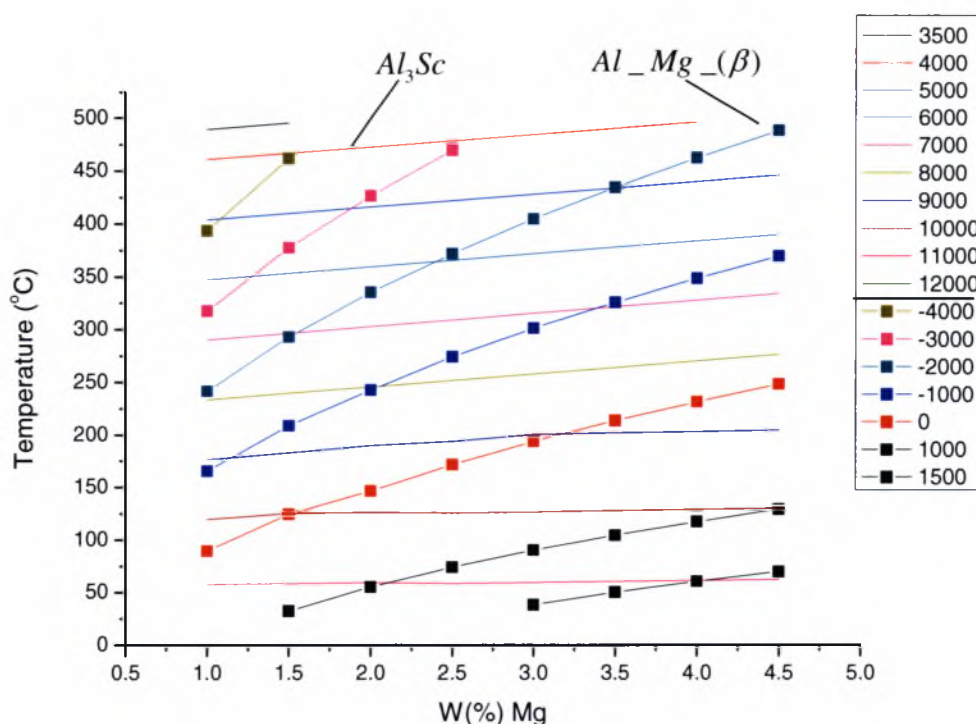


**Εικόνα 3.6:** Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία  $T$  σε  $^{\circ}C$  για την φάση  $Al-Mg(\beta)$ .



**Εικόνα 3.7:** Διάγραμμα κινούσας δύναμης καθίζησης ως προς την θερμοκρασία  $T$  σε  $^{\circ}C$  για την φάση  $Al_3Sc$ .

Στις παραπάνω περιπτώσεις (Εικόνες 3.6 και 3.7), οι συστάσεις του σκανδίου και του ζirkονίου παραμένουν σταθερές και ίσες με:  $W(Mg) = 0.001$  και  $W(Zr) = 0.001$  ενώ το μαγνήσιο μεταβάλλεται από  $W(Mg) = 0.01$  έως  $W(Mg) = 0.045$ . Παρατηρώντας τα δύο διαγράμματα διαπιστώνει κανείς ότι η αύξηση της σύστασης του μαγνησίου αυξάνει την κινούσα δύναμη καθίζησης για τις δύο φάσεις,  $Al - Mg(\beta)$  και  $Al_3Sc$ . Φέρνοντας τις ισοϋψείς και συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα σε κοινό διάγραμμα προκύπτει η Εικόνα 3.8.



**Εικόνα 3.8:** Διάγραμμα θερμοκρασίας  $T$  (σε  $^{\circ}C$ ) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του μαγνησίου για διάφορες τιμές της δύναμης καθίζησης για την φάση  $Al_3Sc$  και την φάση  $Al-Mg(\beta)$ .

Όσον αφορά στη φάση  $Al-Mg(\beta)$ , η ισοϋψής  $\Delta G_m = 0$  χωρίζει τον χάρτη σε δύο περιοχές. Κάτω από την καμπύλη  $\Delta G_m = 0$  η κινούσα δύναμη καθίζησης είναι θετική και επομένως η καθίζηση της  $Al-Mg(\beta)$  είναι θερμοδυναμικά εφικτή. Επομένως για την αντιμετώπιση της διάβρωσης πρέπει να αποφεύγονται συνδυασμοί θερμοκρασίας και σύστασης σε Mg που είναι στην περιοχή κάτω από την καμπύλη  $\Delta G_m = 0$ . Πάνω από την καμπύλη αυτή δεν είναι θερμοδυναμικά εφικτός ο σχηματισμός της  $\beta$ -φάσης. Επομένως για την περιοχή των θερμοκρασιών ανόπτωσης ( $400-500^{\circ}C$ ) μπορούμε να κινηθούμε σε μεγάλες τιμές της σύστασης σε Mg (π.χ  $4,5\% Mg$ ) για να πάρουμε όσο μεγαλύτερη τιμή στην κινούσα δύναμη καθίζησης της  $Al_3Sc$ . Έτσι επιλέγουμε την σύσταση του Mg για την αποφυγή διάβρωσης, ενώ αυξάνουμε την κινούσα δύναμη για την καθίζηση της επιθυμητής φάσης  $Al_3Sc$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

#### 4.1 Συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και τους υπολογισμούς της κινούσας δύναμης καθίζησης ενδομεταλλικών ενώσεων στο κραματικό σύστημα Al-Mg-Sc-Zr καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η βιβλιογραφική ανασκόπηση κατέδειξε ότι η ισχυροποίηση του κραματικού συστήματος Al-Mg-Sc-Zr (και κατά προέκταση των κραμάτων αλουμινίου) μπορεί να επιτευχθεί κυρίως μέσω της καθίζησης των ενδομεταλλικών ενώσεων από το υπέρκορο στερεό διάλυμα και της εκλέπτυνσης της μικροδομής. Αυτό το τελευταίο συνεπάγεται την μεγιστοποίηση της κινούσας δύναμης για καθίζηση της φάσης  $Al_3Sc$ .
- Για την φάση  $Al_3Sc$  η αύξηση της σύστασης του σκανδίου μπορεί να επιφέρει αύξηση της κινούσας δύναμης για καθίζηση. Παράλληλα η αύξηση της σύστασης του ζirkονίου μπορεί να επιφέρει και αυτή αύξηση της κινούσας δύναμης καθίζησης της φάσης  $Al_3Sc$  με την διαφορά ότι αυτή η αύξηση είναι σημαντικά μικρότερη από αυτήν που επιφέρει το σκάνδιο.
- Η χαρτογράφηση της κινούσας δύναμης καθίζησης μπορεί να βοηθήσει στον σχεδιασμό του κράματος. Παράδειγμα αποτελεί η επιλογή συστάσεων για την μεγιστοποίηση της κινούσας δύναμης καθίζησης της φάσης  $Al_3Sc$  με ταυτόχρονο περιορισμό της β-φάσης που προκαλεί προβλήματα διάβρωσης στο σύστημα Al-Mg-Zr-Sc.



## 4.2 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

Οι υπολογισμοί και τα διαγράμματα που εξήχθησαν με τη βοήθεια του ThermoCalc για το κραματικό σύστημα Al-Mg-Sc-Zr θα μπορούσαν να επεκταθούν. Προς αυτήν την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της σύστασης του συγκεκριμένου κραματικού συστήματος θα μπορούσε να συμβάλει η συγκέντρωση των αποτελεσμάτων της κινούσας δύναμης καθίζησης των ενδομεταλλικών ενώσεων σε κοινό χάρτη. Παράλληλα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη στερεοποίησης του συγκεκριμένου κράματος, προκειμένου να μελετηθεί η τροποποιητική δράση του σκανδίου, δηλαδή η ικανότητά του να προκαλέσει εκλέπτυνση των κόκκων του κράματος.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Α'

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ THERMOCALC ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

Thermo-Calc version P on WinNT

SYS:go d

THERMODYNAMIC DATABASE module running on PC/WINDOWS NT

Current database: SGTE solution database 1992

VA DEFINED

B2\_BCC            L12\_FCC            AL5FE4:

GAS:G REJECTED

TDB\_SSOL:sw

Use one of these databases

SSOL = SGTE solution database 1992

FEDAT = FEDAT TCS\TT Steel database

TTAL = Thermo-Tech Al-alloy database

TTMG = Thermo-Tech Mg-alloy database

TTNI = Thermo-Tech Ni-alloy database

TTTI = Thermo-Tech Ti-alloy database

PKP = Kaufman Binary Alloys Database

PAQ2 = TCS Public Aqueous database

PCHAT = Chatenay-Malabry binary database

PG35 = III-V Binary Semi-Conductors Database

PGEO = Saxena Geochemical Database

PBIN = TCS public binary database

PION = TCS public ionic database

PSUB = TCS public ionic database

PTERN = TCS public ternary database

PURE4 = SGTE pure element database v.4

PFRIB = Fridberg dilute Fe-Alloy diffusion db  
MOB2 = MOB2 mobility database v.2  
OIKA = OIKAWA dilute Fe-Alloy diffusion db.  
BISH = BISHOP Al-alloy diffusion database  
COST = COST 507 round 1 database 1994  
COST2 = COST 507 round 2 database 1999  
USER = User defined Database

DATABASE NAME /SSOL/: user

Current database: User defined Database

VA DEFINED

GAS:G AL5FE4 REJECTED

TDB\_USER:def-sys

ELEMENTS:al mg sc zr

AL MG SC

ZR DEFINED

TDB\_USER:rej ph/all

LIQUID:L ALCE\_AMORPHOUS ALCU\_THETA

ALCUZN\_T ALLI AL12MG17

ALMG\_BETA ALMG\_EPS ALMG\_GAMMA

ALMO ALND\_AMORPHOUS ALSC

AL2SC AL3SC ALSC2

ALTI ALM\_D019 AL3ZR

AL2ZR AL3ZR2 ALZR

AL4ZR5 AL2ZR3 AL3ZR5

ALZR2 ALZR3 BCC\_A2

BCC\_B2 CBCC\_A12 BCT\_A5

CUB\_A13 DHCP FCC\_A1

DIAMOND\_A4 HCP\_A3 HCP\_ZN

LAVES\_C14 LAVES\_C15 LAVES\_C36

MG24Y5 MGY\_GAMMA MG2Y

MGZN MG2ZN3 MG2ZN11

MN2ZR OMEGA PHI

TAU REJECTED

TDB\_USER:res ph fcc almg-beta al3zr al3sc

FCC\_A1            ALMG\_BETA            AL3ZR

AL3SC RESTORED

TDB\_USER:get

ELEMENTS .....

SPECIES .....

PHASES .....

PARAMETERS ...

FUNCTIONS ....

-OK-

TDB\_USER:go g-e-s

GIBBS ENERGY SYSTEM version 5.2

GES:l-ph-dat

Phase name:fcc

FCC\_A1

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER\_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.860338755\*TAO\*\*(-1)-.17449124\*TAO\*\*3-.00775516624\*TAO\*\*9

-.0017449124\*TAO\*\*15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0426902268\*TAO\*\*(-5)-.0013552453\*TAO\*\*(-15)

-2.84601512E-04\*TAO\*\*(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: AL,MG,SC,ZR : VA

G(FCC\_A1,AL:VA;0)-H298(FCC\_A1,AL;0) = +GHSERAL

G(FCC\_A1,MG:VA;0)-H298(HCP\_A3,MG;0) = +2600-

.9\*T+GHSERMG

G(FCC\_A1,SC:VA;0)-H298(HCP\_A3,SC;0) =

298.15<T< 800.00: -3689.547+153.48097\*T-28.1882\*T\*LN(T)

$+0.00321892 \cdot T^2 - 1.64531 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 72177 \cdot T^{-1}$   
 $800.00 < T < 1608.00: -2511.295 + 132.759582 \cdot T - 24.9132 \cdot T \cdot \ln(T)$   
 $-5.73295 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 8.59345 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$   
 $1608.00 < T < 2000.00: +266143.04 -$   
 $1817.92245 \cdot T + 241.441051 \cdot T \cdot \ln(T)$   
 $-0.117529396 \cdot T^2 + 8.7398 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 50607159 \cdot T^{-1}$   
 $2000.00 < T < 3200.00: -25515.246 + 286.474338 \cdot T - 44.2249 \cdot T \cdot \ln(T)$   
 $G(\text{FCC\_A1}, \text{ZR}; \text{VA}; 0) - \text{H298}(\text{HCP\_A3}, \text{ZR}; 0) = +7600.9 \cdot T + \text{GHSERZR}$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{MG}; \text{VA}; 0) = +4971 - 3.5 \cdot T$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{MG}; \text{VA}; 1) = +900 + 0.423 \cdot T$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{MG}; \text{VA}; 2) = 950$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{SC}; \text{VA}; 0) = 298.15 < T < 3200.00: -107664.4 + 8.3 \cdot T$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{ZR}; \text{VA}; 0) = -120000 + 30 \cdot T$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{ZR}; \text{VA}; 1) = -10000$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{AL}, \text{ZR}; \text{VA}; 2) = 15000$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{MG}, \text{ZR}; \text{VA}; 0) = +42063.55 + 1.01789 \cdot T$   
 $L(\text{FCC\_A1}, \text{MG}, \text{ZR}; \text{VA}; 1) = -2885.9$

GES:l-ph-dat

Phase name:almg\_beta

ALMG\_BETA

2 SUBLATTICES, SITES 89: 140

CONSTITUENTS: MG : AL

$G(\text{ALMG\_BETA}, \text{MG}; \text{AL}; 0) - 140 \quad \text{H298}(\text{FCC\_A1}, \text{AL}; 0) - 89$   
 $\text{H298}(\text{HCP\_A3}, \text{MG}; 0) =$   
 $-246175 - 675.55 \cdot T + 89 \cdot \text{GHSERMG} + 140 \cdot \text{GHSERAL}$

GES:al3zr

NO SUCH COMMAND, USE HELP

GES:l-ph-dat

Phase name:al3zr

AL3ZR

2 SUBLATTICES, SITES 3: 1

CONSTITUENTS: AL : ZR

G(AL3ZR,AL:ZR;0)- 3 H298(FCC\_A1,AL;0)-H298(HCP\_A3,ZR;0) = -  
162500

+28.92\*T+3\*GHSERAL+GHSERZR

GES:l-ph-dat

Phase name:al3sc

AL3SC

2 SUBLATTICES, SITES .75: .25

CONSTITUENTS: AL : SC

G(AL3SC,AL:SC;0)-0.75 H298(FCC\_A1,AL;0)-0.25  
H298(HCP\_A3,SC;0) =  
298.15<T< 3200.00: -  
42000+6.97\*T+.75\*GHSERAL+.25\*GHSERSC



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 'Β'

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ THERMOCALC ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ  
ΚΙΝΟΥΣΑΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ  $Al_3Sc$   
(Μεταβαλλόμενη σύσταση σκανδίου)

LOGFILE GENERATED ON PC/WINDOWS NT DATE 2008- 6- 2

```
go d
sw
u
def-sys
al mg sc zr
l-s
ph
rej ph/all
rest ph fcc al3sc almg_beta al3zr
l-s
ph
get
go p-3
s-c
n=1 p=1e5 w(sc)=0.001 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373
l-c
c-e
l-e
SCREEN
VWCS
c-s
ph
al3sc
dor
c-s
ph
almg-beta
sus
c-s
ph
al3zr
sus
c-e
l-e
SCREEN
VWCS
s-a-s-v
```

N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t  
  
ev  
ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(001)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.002 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS

c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t  
  
ev  
ddg  
post

s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(0015)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.003 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x

t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t

ev  
ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(002)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.004 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS

s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t

ev  
ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(0025)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.005 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN



VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t  
  
ev  
ddg

post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(003)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.006 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post

s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t

ev  
ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(0035)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.007 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN

VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t

ev  
ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(004)  
back  
@?  
s-c  
n=1 p=1e5 w(sc)=0.008 w(mg)=0.05 w(zr)=0.001 t=373  
l-c  
c-e  
l-e

SCREEN  
VWCS  
c-s  
ph  
al3sc  
dor  
c-s  
ph  
almg-beta  
sus  
c-s  
ph  
al3zr  
sus  
c-e  
l-e  
SCREEN  
VWCS  
s-a-s-v  
N  
Y  
\*  
f  
s-a-s-v  
f  
s-a-v  
l  
t  
273  
773  
12.5  
step  
NORMAL  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
dgm(al3sc)  
plot  
SCREEN  
back  
ent  
c  
r  
8.315472  
ent  
f  
ddg=dgm(al3sc)\*r\*t  
  
ev

ddg  
post  
s-d-a x  
t  
s-d-a y  
ddg  
plot  
SCREEN  
ma  
dgm\_sc(004)  
back  
s-int  
@?



## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

---

1. ASM Specialty Handbook, 'Aluminum and Aluminum Alloys', ASM International, (1993).
2. V. I. Elagin, V.V. Zakharov, A.Manukhina, E. Rozhicyna, P. Popel, V. Manov, 'Disperse structure forming in rapidly quenched Al-Hf alloy', Mat. Sci. Eng. A, 304-306 (2001), p. 544-547.
3. L. Kaufman and H. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, NY, 1970
4. M. Hillert, M.Jarl, CALPHAD, 2 (1978) 227
5. G. Inden, Physica, 1038 (1981) 82
6. O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 345
7. M. Hillert, L.I. Staffanson, Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3618
8. B. Sundman, J. Ågren, J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 297
9. B. Sundman, B.Jansson, J.O.-Anderson, CALPHAD, 9 (1985) 153
10. COST (1998) COST 507: Definition of Thermochemical and Thermophysical properties to Provide a Database for the Development of New Alloys. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research, European Commission. Vol 1. Proceedings of the Final Workshop of COST 507, Vaals, the Netherlands, 1997. Vol 2. Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Eds. Ansara i., Dinsdale A.T., and Rand M.H.). Vol 3. Critical Evaluation of Ternary Systems (Ed. Effenberg G.).

11. Ανάπτυξη νέων κραμάτων Al-Mg υψηλής μηχανικής αντοχής, Τελική έκθεση προγράμματος ΠΑΒΕ, σε συνεργασία με την ΕΛΒΑΛ, Εργαστήριο Υλικών ΠΘ, 2007.

12. <http://www.webelements/elements/text/Sc/thdyn.html>.

13. G. Cacciamani, P. Riani, G. Borzone, N. Parodi, A. Saccone, R. Ferro, A. Pisch and R. Schmid-Fetzer, 'Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system', *Intermetallics*, 7 (1999), p. 101-108

14. N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams*, 1998, Pergamon

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

♦ Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, «Φυσική Μεταλλουργία», Εκδόσεις Τζιόλα, 2007.

♦ Janssens, *Computational Materials Engineering* (Elsevier, 2007)(ISBN 012369468X)

♦ Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, «Φυσική Μεταλλουργία», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος, 1999.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091734