



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

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ – ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟΝ**  
**ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΑΝΑΣΤΡΟΦΟΥ ΩΣΤΕΝΙΤΗ ΣΕ ΧΑΛΥΒΕΣ**  
**ΜΑΡΤΕΝΓΗΡΑΝΣΗΣ**

**Μαρία Γεωργίου**  
Διπλωματική Εργασία

**Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γ. Φούρλαρης**



ΑΘΗΝΑ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2010



# Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1	Χαρακτηριστικά χαλύβων μαρτενγήρανσης .....	5
1.1.1	Χάλυβας maraging 250 [6].....	5
1.1.2	Χάλυβας maraging 300 [6].....	6
1.1.3	Χάλυβας maraging 350 [6].....	6
2	ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	7
3	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
3.1	Χρήσεις του χάλυβα maraging 250 .....	8
3.2	Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στον χάλυβα maraging 250 .....	12
3.2.1	Νικέλιο.....	12
3.2.2	Κοβάλτιο.....	12
3.2.3	Μολυβδαίνιο.....	12
3.3	Φυσική μεταλλουργία του χάλυβα maraging .....	13
3.3.1	Η κατακρήμνιση κατά την γήρανση των χαλύβων maraging.....	15
3.4	Ο ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός .....	30
3.4.1	Ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός σε χάλυβα maraging με 19.5 % κ.β νικέλιο31	
3.4.2	Ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός σε χάλυβα maraging 350.....	36
3.4.3	Επίδραση του ωστενιτικού μετασχηματισμού στις μηχανικές ιδιότητες .....	37
3.4.4	Ανεπιθύμητα εγκλείσματα .....	42
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	47
4.1	Περιγραφή υλικού.....	47

4.2	Προετοιμασία Δοκιμίων .....	48
4.2.1	Κοπή δοκιμίων .....	48
4.2.2	Θερμικές κατεργασίες.....	48
4.2.3	Ψυχρή Έλαση.....	49
4.2.4	Εγκιβωτισμός.....	50
4.2.5	Λείανση.....	50
4.2.6	Στίλβωση.....	51
4.2.7	Χημική Προσβολή .....	51
4.2.8	Ονομασία Δοκιμίων .....	52
4.3	Μέθοδοι Εξέτασης της μικροδομής.....	52
4.3.1	Οπτικό Μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM) .....	52
4.3.2	Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD) .....	53
4.3.3	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) .....	53
4.3.4	Μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS, X Ray Microanalysis).....	54
4.3.5	Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD ( Electron Backscatter Diffraction).....	54
4.4	Μέθοδοι Μέτρησης των Μηχανικών Ιδιοτήτων.....	56
4.4.1	Δοκιμές Σκληρότητας.....	56
4.4.2	Δοκιμές Εφελκυσμού.....	58
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	59
5.1	Εξέταση της μικροδομής .....	59
5.1.1	Δοκίμιο αναφοράς μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή .....	59
5.1.2	Δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 485 ° C και βαφή σε νερό.....	61
5.1.3	Δοκίμια τα οποία υπέστησαν γήρανση στους 510 ° C και μετά βαφή σε νερό. ....	80
5.1.4	Δοκίμια τα οποία έχουν υποβληθεί σε γήρανση στους 535 °C .....	83
5.2	Μηχανικές ιδιότητες .....	89
5.2.1	Δοκίμια τα οποία υπέστησαν έλαση πριν την θερμική κατεργασία τους.....	89
5.2.2	Δοκίμια τα οποία δεν είχαν υποστεί έλαση πριν υποβληθούν σε θερμική κατεργασία	

6	Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	96
7	Συμπεράσματα .....	101
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	103

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος θερμά των επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Φούρλαρη ο οποίος με βοήθησε καθοριστικά με τις συμβουλές και τις υποδείξεις του και αφοσιώθηκε σημαντικά στην επίβλεψη της προόδου της παρούσας εργασίας. Στην αφοσίωση αυτή οφείλω να αποδώσω τόσο την ποιότητα της παρούσας διπλωματικής εργασίας όσο και την συντόμευση του χρόνου εκπόνησής της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδακτορικούς φοιτητές Ελίνα Παπαδοπούλου για τον χειρισμό του SEM και το ενδιαφέρον της για όποιο άλλο πρόβλημα ανέκυψε κατά καιρούς, τον Θ. Κουτσούκη, Π. Κοκκωνίδη και Βάλια Τζορμπατζίδη για την πολύτιμη αρωγή τους στα διάφορα κρίσιμα στάδια για την εκπόνηση της εργασίας.

Ευχαριστώ τον Π. Τσακιρίδη για τη βοήθειά του στην διεξαγωγή αποτελέσματος με την τεχνική του EBSD και στον χειρισμό της μηχανής εφέλκυσμού και για την γενικότερη βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα όποτε την χρειάστηκα.

Ευχαριστώ τον Κο Γ. Χαραλαμπίτα για την αδιάκοπη προθυμία του να βοηθήσει σε θέματα λειτουργίας του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας.

Ευχαριστώ όλους τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την κατά καιρούς βοήθειά τους και για την συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ όλους τους παραπάνω για την ανιδιοτελή τους προσφορά που υπερέβη τις τυπικές τους αρμοδιότητες.

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Σύγκριση των συνθέσεων των τριών κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης με 18% Ni [5].....	4
Πίνακας 2. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 250 (% κ.β) .....	5
Πίνακας 3. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 300 (% κ.β) .....	6
Πίνακας 4. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 350 (% κ.β) .....	6
Πίνακας 5. Σύσταση του χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 ( % κ.β).....	13
Πίνακας 6. Τιμές των n και K στους 440, 480, 510 και 560°C γήρανσης [19].....	19
Πίνακας 7. Χημική σύσταση κατά τον ανάστροφο ωστενιτικό μετασχηματισμό (κ.β %) [17]. ..	36
Πίνακας 8. Μηχανικές ιδιότητες χάλυβα maraging 350 σε διάφορες καταστάσεις γήρανσης. [18] .....	38
Πίνακας 9. Αποτελέσματα σημειακής μικροανάλυσης (EDS) που προέκυψαν κατά την εξέταση του δοκιμίου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. ....	87
Πίνακας 10. Σημειακή μικροανάλυση (EDS) στο σωματίδιο φάσης Fe <sub>2</sub> Mo που ανιχνεύθηκε στο SEM. ....	88
Πίνακας 11. Ονομαστικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων του maraging 250.....	89
Πίνακας 12. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων σε δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί έλαση πριν τη θερμική τους κατεργασία.....	89
Πίνακας 13. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων σκληρομετρήσεων σε δοκίμια τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση πριν τη θερμική τους κατεργασία.....	91
Πίνακας 14. Σύγκριση μέγιστων σκληρότητας ελασμένων και μη ελασμένων δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία. ....	93
Πίνακας 15. Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τα δοκίμια αναφοράς και για αυτά που είχαν υποστεί γήρανση στους 485 °C για χρόνους έκθεσης μέχρι και 200 h.....	94
Πίνακας 16. Οι σταθερές της εξίσωσης, που περιγράφει την κινητική της αντίδρασης κατακρήμνισης για τις τρεις θερμοκρασίες γήρανσης.....	98

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Εφαρμογή των χαλύβων maraging στην αεροναυπηγική τεχνολογία.....	2
Εικόνα 2. Εφαρμογή των χαλύβων maraging για στρατιωτικούς σκοπούς.....	3
Εικόνα 3. Εφαρμογή των χαλύβων maraging στην βιομηχανία.....	3
Εικόνα 4. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης στην αεροναυπηγική.....	9
Εικόνα 5. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης για στελέχη αθλητικών ειδών, όπως μεταλλικές κεφαλές μπαστουνιών του golf.....	9
Εικόνα 6. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης για στελέχη αθλητικών ειδών, όπως για λεπίδες ξιφών για το αγώνισμα της ξιφασκίας.....	10
Εικόνα 7. Χρήση των χαλύβων μαρτενσήρανσης στην αεροδιαστημική.....	10
Εικόνα 8. Κύρια στελέχη προσγείωσης. Η ανάληψη των ισχυρότατων δυνάμεων κατά την προσγείωση μπορεί να γίνει ιδανικά από τους χάλυβες μαρτενγήρανσης.....	11
Εικόνα 9. Συμμετοχή των χαλύβων μαρτενσήρανσης στην κατασκευή των κοίλων των αεροσκαφών.....	11
Εικόνα 10. Ο κύκλος θερμικής κατεργασίας που ακολουθείται στους χάλυβες σκλήρωσης από κατακρήμνιση.....	14
Εικόνα 11. Διαγράμματα σκλήρωσης για τέσσερις θερμοκρασίες γήρανσης [19]......	20
Εικόνα 12. Γραφική απεικόνιση των $\ln(\Delta H)$ και $\ln t$ για την εύρεση των σταθερών του μοντέλου κινητικής της αντίδρασης κατακρήμνισης [19]......	21
Εικόνα 13. Η απεικόνιση των $\ln(\Delta H)$ και $\ln t$ φαίνεται να αποδίδεται ικανοποιητικά από δύο ευθείες, στην θερμοκρασία των 440°C. Αυτό παρουσιάζει δύο διαφορετικά στάδια κατακρήμνισης, με ενδεχόμενη διαφορά στον μηχανισμό κατακρήμνισης[19].....	21
Εικόνα 14. Εμπειρικές καμπύλες TTT, που περιγράφουν τις κατακρημνισθείσες φάσεις σε χάλυβα maraging 350 [14]......	22
Εικόνα 15. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για μισή ώρα [13]......	25
Εικόνα 16. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για 3 h. Διακρίνονται τα κατακρημνίσματα $Ni_3Ti$ ραβδοειδούς μορφής [13]......	26
Εικόνα 17. Μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής δομής του $Ni_3Ti$ [13]......	26
Εικόνα 18. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες, όπου εκτός των κατακρημνισμάτων ραβδοειδούς μορφολογίας φαίνονται και εκείνα με σφαιρική μορφή, της φάσης $Fe_2Mo$ [13]......	27
Εικόνα 19. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 575°C για οκτώ ώρες. Φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης με τα σφαιρικά κατακρημνίσματα μέσα σε αυτόν (βέλος) [13]......	27



Εικόνα 20. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 575°C για οκτώ ώρες. Φαίνονται τα αναγνωρισθέντα κατακρημνίσματα των τύπων Ni <sub>3</sub> (Ti, Mo) και Fe <sub>2</sub> Mo με τις αντίστοιχες μορφολογίες τους [13].	28
Εικόνα 21. Μικροδομή δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 640°C για δύο ώρες. Διακρίνεται η μαρτενσιτική δομή και εντός αυτής μεγάλη πυκνότητα αλληλοεμπλεκόμενων διαταραχών[13].	28
Εικόνα 22. Η φάση του ωστενίτη στα όρια των κεραμιδίων του μαρτενσίτη, στο δοκίμιο υπεργήρανσης στους 640°C για δύο ώρες [13].	29
Εικόνα 23 α. Σχηματισμός του ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη [33].	32
Εικόνες 24 (b, c). Απεικονίζεται ο σχηματισμός lath-like ωστενίτη(b), ο σχηματισμός ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη (I), ανάστροφος ωστενίτης στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη (m) και lath-like ωστενίτης ο οποίος αναπτύσσεται από τον αρχικό ωστενίτη (c) [33].	33
Εικόνες 25 ( c, d). Μικρογραφίες από TEM. Παρουσιάζεται η μικροδομή του lath-like ωστενίτη και του υπολειπόμενου μαρτενσίτη στη θερμοκρασία γήρανσης 500 °C, χάλυβα maraging με 19.5 κ.β % νικέλιο [33].	34
Εικόνα 26. Μικρογραφία από TEM η οποία παρουσιάζει την μικροδομή χάλυβα maraging με 19.5 % νικέλιο, ο οποίος έχει υποστεί γήρανση στους 550 °C. Απεικονίζεται η δομή του lath-like ωστενίτη και του υπολειπόμενου μαρτενσίτη [33].	35
Εικόνα 27. Παρουσιάζεται η μικροδομή ύστερα από γήρανση στους 550 °C για 500 ώρες. Παρατηρούνται φερριτικά πλακίδια αλλά και σχηματισμός ορίων μαρτενσίτη στον ανακρυσταλλωμένο ωστενίτη [33].	35
Εικόνα 28 (α, β, γ). Παρατηρείται η μικροδομή του χάλυβα maraging 350 α) γήρανση στους 510 °C για 3 ώρες β) γήρανση στους 640 °C για 2 ώρες γ) γήρανση στους 640 °C για 8 ώρες [18].	39
Εικόνα 29 (α,β). Μικρογραφίες από TEM (Transmission electron micrographs). Στην πρώτη εικόνα απεικονίζεται η βασική μικροδομή και ο σχηματισμός ωστενίτη στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές απεικονίζουν τον ωστενίτη και οι σκουρόχρωμες τον μαρτενσίτη. Η θερμοκρασία γήρανσης είναι 640 °C και ο χρόνος 2 ώρες. Στην β εικόνα απεικονίζεται η ίδια περιοχή με σκούρο πεδίο [18].	40
Εικόνα 30 (α,β,γ). Μικροδομές που προέκυψαν από TEM σε θερμοκρασία γήρανσης 640 °C για 8 ώρες. Στην πρώτη εικόνα βλέπουμε ωστενίτη Widmanstätten μορφής. Στην δεύτερη εικόνα φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης ο οποίος έχει σχηματιστεί στο εσωτερικό των κόκκων του μαρτενσίτη. Στην τελευταία εικόνα παρατηρείται ωστενίτης ο οποίος έχει σφαιρική μορφή [18].	41
Εικόνα 31. Μικρογραφία SEM όπου φαίνεται το βλαβερό έγκλεισμα Ti (C, N) [35].	43

Εικόνα 32. Μικρογραφίες SEM όπου φαίνεται η θέση και η μορφολογία του εγκλείσματος $Ti_2S$ [35].....	44
Εικόνα 33. Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο [35]...	45
Εικόνα 34. Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο άνθρακα [35].....	45
Εικόνα 35. Αντοχή και ολκιμότητα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο, σε χάλυβα maraging [35].....	46
Εικόνα 36. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD.....	55
Εικόνα 37. Σκληρότητα κατά Vickers .....	57
Εικόνα 38. Σχηματική αναπαράσταση των προτύπων δοκιμίων εφελκυσμού κατά BS EN 2002 (όλες οι διαστάσεις σε mm) .....	58
Εικόνα 39. Το διάγραμμα XRD του δοκιμίου αναφοράς. Φαίνονται σαφώς οι κορυφές του μαρτενσίτη, που βρίσκονται κοντά σε αυτές του φερρίτη.....	59
Εικόνα 40. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής δοκιμίου μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή.....	60
Εικόνα 41. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής δοκιμίου μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή.....	60
Εικόνα 42. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των $485^{\circ}C$ τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη λόγω της αποκραμάτωσής του από στοιχεία αντικατάστασης. Φαίνεται επίσης και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη. ....	61
Εικόνα 43. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των $485^{\circ}C$ τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη λόγω της αποκραμάτωσής του από στοιχεία αντικατάστασης. Φαίνεται επίσης και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.....	62
Εικόνα 44. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους $485^{\circ}C$ για 1 ώρα.....	63
Εικόνα 45. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους $485^{\circ}C$ για 6 ώρες.....	63
Εικόνα 46. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους $485^{\circ}C$ για 24 ώρες.....	64
Εικόνα 47. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους $485^{\circ}C$ για 48 ώρες.....	64
Εικόνα 48. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους $485^{\circ}C$ για 100 ώρες.....	65

Εικόνα 49. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες.....	65
Εικόνα 50. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 1 ώρα.....	66
Εικόνα 51. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες.....	66
Εικόνα 52. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες.....	67
Εικόνα 53. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 100 ώρες.....	67
Εικόνα 54. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες.....	68
Εικόνα 55. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 7.31 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 92.7%. .....	69
Εικόνα 56. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες.....	70
Εικόνα 57. Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101).....	70
Εικόνα 58. Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 485 °C για 24 ώρες. ....	71
Εικόνα 59. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 6.72 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 93.3%.....	71
Εικόνα 60. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες.....	72
Εικόνα 61. Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101).....	72
Εικόνα 62. Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 485 °C για 24 ώρες. ....	73
<b>Εικόνα 63. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 1.63 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 98.4%. .....</b>	<b>73</b>
Εικόνα 64. Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101).....	74

Εικόνα 65. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες .....	74
Εικόνα 66. Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες. .....	75
Εικόνα 67. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανσης στους 485 °C για 100 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 10.2 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 89.8%. .....	75
Εικόνα 68. Απεικονίζονται τα επίπεδα κρυστάλλωσης του ωστενίτη (111) και του μαρτενσίτη(101)καθώς και ο προσανατολισμός των κόκκων.....	76
Εικόνα 69. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο γήρανσης στους 485 °C για 100 ώρες..	77
Εικόνα 70. Το δοκίμιο έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 11.9 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 88.1%. .....	77
Εικόνα 71. Απεικόνιση των επιπέδων κρυστάλλωσης του ωστενίτη (111) και του μαρτενσίτη(101)καθώς και ο προσανατολισμός των κόκκων.....	78
Εικόνα 72. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες.....	78
Εικόνα 73. Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες .....	79
Εικόνα 74. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 510°C τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.....	80
Εικόνα 75. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 1 ώρα.....	81
Εικόνα 76. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 6 ώρες.....	81
Εικόνα 77. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 48 ώρες.....	82
Εικόνα 78. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 48 ώρες.....	82
Εικόνα 79. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 200 ώρες.....	83

Εικόνα 80. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.....	84
Εικόνα 81. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη. ....	84
Εικόνα 82. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 24 ώρες.....	85
Εικόνα 83. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 100 ώρες.....	86
Εικόνα 84. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 200 ώρες.....	86
Εικόνα 85. Έγκλεισμα του νιτριδίου του τιτανίου που ανιχνεύθηκε στο SEM, για το δοκίμιο M535-1 hr. Τα εγκλείσματα αυτά είναι υπεύθυνα για θερμοψαθυρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και δέσμευση ποσότητας τιτανίου.....	87
Εικόνα 86. Σωματίδια φάσης Fe <sub>2</sub> Mo στο δοκίμιο X535-1hr. Αυτή η φάση είναι υπεύθυνη για την μέγιστη αντοχή και τη διατήρηση της αντοχής σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης . ....	88
Εικόνα 87. Διάγραμμα εξέλιξης σκληρότητας-χρόνου για δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί έλαση πριν από την κατεργασία γήρανσης σε διάφορες θερμοκρασίες.....	90
Εικόνα 88. Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας σε σχέση με τον χρόνο για δοκίμια τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση πριν από τη γήρανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες.....	92
Εικόνα 89. Η διαμόρφωση του ορίου θραύσης (Ultimate Tensile Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 485 °C (Δοκιμή Εφελκυσμού).....	95
Εικόνα 90. Το διάγραμμα lnτ-lnΔH, που δείχνει τον βαθμό συμφωνίας του μοντέλου Avrami με τα πειραματικά δεδομένα. Από τις εξισώσεις προκύπτουν οι τιμές των σταθερών της εξίσωσης του μοντέλου, για την παρούσα εφαρμογή.....	97

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή είχε ως αντικείμενο τη συσχέτιση της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 (maraging 250) με στόχο την μελέτη των επιπτώσεων του σχηματισμού ωστενίτη, σε διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης για ίδιους ανά θερμοκρασία χρόνους. Επιχειρήθηκε να αξιολογηθούν και να ερμηνευθούν τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, με βάση σύγχρονες ιδέες και θεωρίες γύρω από το φαινόμενο της γήρανσης για τους χάλυβες μαρτενγήρανσης.

Τα δοκίμια του χάλυβα υπέστησαν θερμικές κατεργασίες στις θερμοκρασίες των 485, 510 και 535 °C για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100 ή 200 ωρών. Αυτές οι συνθήκες είχαν ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μικροδομής αλλά και των μηχανικών ιδιοτήτων οι οποίες μετρήθηκαν με δοκιμές σκληρότητας και εφελκυσμού.

Ακόμη μελετήθηκε η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ (ψυχρή έλαση), πάνω στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα αλλά και στη μικροδομή του με σκοπό την επίδραση της κινητικής των μετασχηματισμών φάσεων.

Για τη μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) καθώς και ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD). Επίσης έγινε και χρήση της τεχνικής EBSD με στόχο την ποσοτικοποίηση των φάσεων που υπάρχουν στο υλικό. Οι σκληρομετρήσεις έγιναν σε σκληρόμετρο τύπου Vickers, σε φορτίο 294 N, σταθερά για όλα τα δοκίμια. Οι δοκιμές εφελκυσμού έγιναν σε επιλεγμένα δοκίμια τα οποία είχαν υποστεί γήρανση στους 485 °C.

Τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις που διεξήχθησαν είναι σε συμφωνία με υπάρχουσες μελέτες στην ευρύτερη περιοχή του δεδομένου θέματος. Η κατακρήμνιση των φάσεων οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας κατά τη γήρανση στις πρώτες ώρες της θερμικής κατεργασίας. Το φαινόμενο της κατακρήμνισης του «ανάστροφου» ωστενίτη (reverted austenite) θεωρείται υπεύθυνο για την πτώση της σκληρότητας στους 485 °C στα μη παραμορφωμένα δοκίμια. Τα παραμορφωμένα δοκίμια των 485 °C παρουσίαζαν συνεχή αύξηση της σκληρότητας με το πέρασμα του χρόνου και μετά από 100 ώρες θερμικής κατεργασίας παρατηρείται σημαντική μείωση της σκληρότητας.

Τα δοκίμια τα οποία υπέστησαν ψυχρή έλαση παρουσίασαν αυξημένες τιμές σκληρότητας σε μικρούς χρόνους γήρανσης σε σχέση με τα μη ελασμένα δοκίμια. Οι τιμές σκληρότητας των παραμορφωμένων δοκιμίων είναι υψηλότερες από των μη παραμορφωμένων και τούτο οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας των διαταραχών και κατακρήμνισης δευτερευουσών φάσεων.

Η μελέτη αυτή οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση και αξιολόγηση των επιπτώσεων στα μηχανικά χαρακτηριστικά του χάλυβα μαρτενγήρανσης, κατά τον σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη κατά τις αντιδράσεις γήρανσης των εν λόγω τύπων χαλύβων.





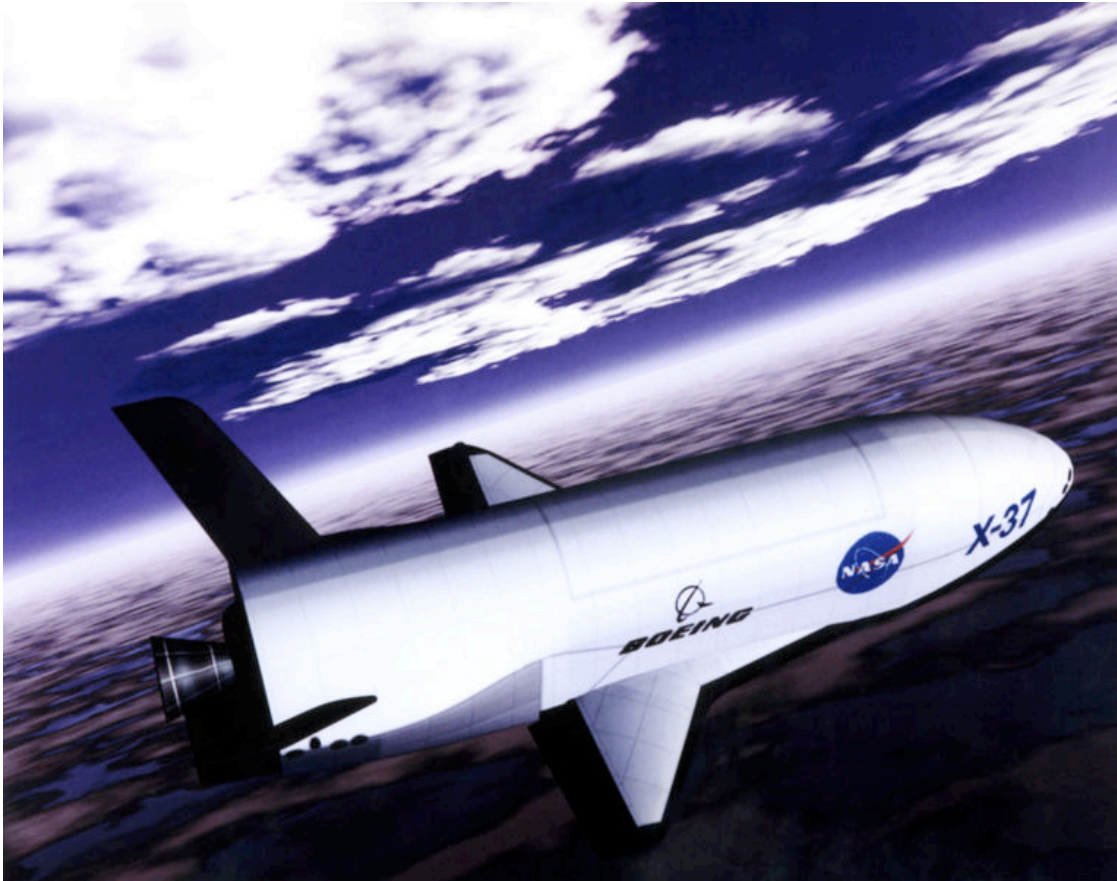
# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης (maraging) είναι σιδηρούχα κράματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και ως εκ τούτου διαφέρουν από τους άλλους τύπους μαρτενσιτικών ανθρακούχων χαλύβων. Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης αποτελούν μια κατηγορία υψηλής αντοχής χαλύβων που χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα αλλά και από άλλα κραματικά στοιχεία τα οποία συνεισφέρουν στην σκλήρυνση κατά τη γήρανση. Το όνομα maraging προήλθε από το συνδυασμό μαρτενσίτη και του χρόνου γήρανσης. Αρχικά αναπτύχθηκαν χάλυβες maraging με περιεκτικότητα σε νικέλιο 20-25% κ.β και με μικρές προσθήκες αλουμινίου, τιτανίου και νιοβίου. Το 1960 εμφανίστηκαν χάλυβες μαρτενγήρανσης βασισμένοι στο κοβάλτιο, το οποίο βελτιώνει την ολκιμότητα κατά την γήρανση, όταν το ποσοστό του κυμαίνονταν μεταξύ 7-12% κ.β [1]. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζουν εξαιρετικό συνδυασμό ιδιοτήτων, δηλαδή εξαιρετικά υψηλή αντοχή, που ξεπερνά τα 2000 MPa (έως 2500 MPa!) σε συνδυασμό με ικανοποιητική ολκιμότητα, της τάξης του 10% για τιμές της τάξης των 2000 MPa. Οι συνδυασμοί αντοχής σε θραύση και ολκιμότητας στους χάλυβες μαρτενγήρανσης παρουσιάζουν υψηλή δυσθραυστότητα (της τάξης των 49 J, κατά τη δοκιμή Charpy) [1,2]. Εκτός των παραπάνω, οι χάλυβες μαρτενγήρανσης παρουσιάζουν εξαιρετική συγκολλησιμότητα, λόγω της σχεδόν αμελητέας τους περιεκτικότητας σε άνθρακα. Γι' αυτό το λόγο ενδείκνυνται για μηχανουργική κατεργασιμότητα, καθώς το υλικό μπορεί να υποστεί έως και 80-90% ψυχρή παραμόρφωση πριν την θερμική κατεργασία, χωρίς να υποστεί θραύση ή ρωγμάτωση [3]. Σε αυτούς τους χάλυβες, ο εξαιρετικός συνδυασμός υψηλής αντοχής και καλής ολκιμότητας επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου που είναι γνωστό σαν “σκλήρωση με κατακρήμνιση”, αυτό το φαινόμενο επιτυγχάνεται μέσω της γήρανσης του υλικού (ή επαναφοράς), δηλαδή της παραμονής του σε κατάλληλη, σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, αφού πρώτα υποστεί ωστενιτοποίηση και βαφή [3].

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης έχουν μεγάλη αντοχή στην κρούση, στην κόπωση και θλίψη ενώ ακόμη παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό και θραύση. Μπορούν να διατηρήσουν την αντοχή τους έως και τους 350 °C [1]. Στα πλεονεκτήματα των χαλύβων μαρτενγήρανσης συγκαταλέγεται επίσης το γεγονός ότι η μεταβολή των διαστάσεών τους κατά την θερμική κατεργασία είναι ομοιογενής και προβλέψιμη [3].

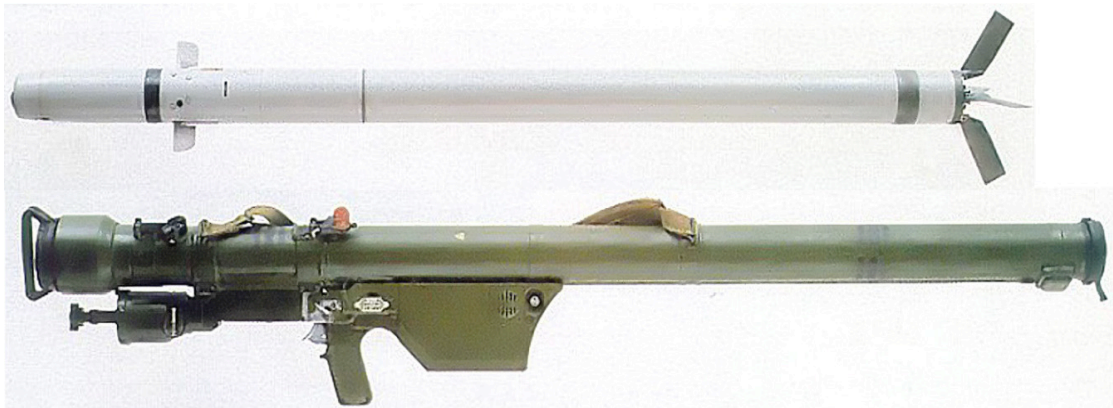
Η πυκνότητα του χάλυβα μαρτενγήρανσης ισοδυναμεί με 8gr /cm<sup>3</sup> και το σημείο τήξης είναι στους 1413 °C. Αυτά τα κράματα παράγονται με τη μέθοδο της τήξης υπό κενό και μπορούν να παραχθούν ως ράβδοι, πηνία ή σύρματα.

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης είναι υλικά αναντικατάστατα όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι χάλυβες μαρτενγήρανσης παρουσιάζουν σκληρότητες διπλάσιας τάξης μεγέθους από τους ανοξείδωτους και αντοχή κατά 35% μεγαλύτερη από εκείνη του ισχυρότερου κράματος τιτανίου [4]. Η υπεροχή αυτή των χαλύβων μαρτενγήρανσης τους καθιστά υλικά χωρίς ανταγωνιστή, για εφαρμογές πολύ υψηλών απαιτήσεων σε αντοχή. Οι περιπτώσεις στις οποίες εφαρμόζονται αυτοί οι χάλυβες είναι:



**Εικόνα 1. Εφαρμογή των χαλύβων maraging στην αεροναυπηγική τεχνολογία**

- Στην αεροναυπηγική, για τα τμήματα των αεροπλάνων αλλά και διαστημοπλοίων (Εικόνα 1) που αναμένεται να υποστούν τα υψηλότερα φορτία κατά την λειτουργία. Οι κρίσιμες περιοχές των αεροπλάνων όπου ξαφνικές θερμοκρασίες και πιέσεις συμβαίνουν κατά τη λειτουργία, είναι κατασκευασμένες από χάλυβα μαρτενγήρανσης. Έτσι, τα κρίσιμα μέρη των κελυφών αεροσκαφών και διαστημοπλοίων κατασκευάζονται από χάλυβες μαρτενγήρανσης μιας και αποτελούν το ιδανικό υλικό το οποίο προσφέρει υψηλές αποδόσεις [3].



**Εικόνα 2. Εφαρμογή των χαλύβων maraging για στρατιωτικούς σκοπούς.**

- Σε στρατιωτικές εφαρμογές. Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης είναι κατάλληλοι για εξαρτήματα οπλικών συστημάτων (Εικόνα 2), μιας και παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή για μεγάλες χρονικές περιόδους σε εντονές συνθήκες καταπόνησης. [3]



**Εικόνα 3. Εφαρμογή των χαλύβων maraging στην βιομηχανία**

- Στη βιομηχανία, για την κατασκευή εργαλείων υψηλών απαιτήσεων σε αντοχή και φθορά (Εικόνα 3), όπως οι κεφαλές μεγάλων τρυπανιών αλλά και για την κατασκευή τύπων πολύ μεγάλης ακρίβειας και διάρκειας ζωής [3].
- Στελέχη αθλητικών ειδών, όπως μεταλλικές κεφαλές μπαστουνιών του golf και λεπίδες ξιφών για το αγώνισμα της ξιφασκίας [3, 4].

Η διαδικασία παραγωγής χαλύβων μαρτενγήρανσης τους καθιστά να έχουν ένα ιδιαίτερο υψηλό κόστος. Τα κραματικά στοιχεία όπως νικέλιο, κοβάλτιο, τιτάνιο τα οποία προσφέρουν βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων αυξάνουν το κόστος παραγωγής αυτών των χαλύβων αυτών. Επίσης η διαδικασία παραγωγής της διπλής ανάτηξης με την οποία παράγονται οι χάλυβες μαρτενγήρανσης απαιτούν υψηλή καθαρότητα και έτσι εξασφαλίζεται η απουσία ανεπιθύμητων εγκλεισμάτων (όπως άζωτο, θείο, φώσφορος). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκλέπτυνση του κόκκου του τελικού προϊόντος.

Για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η κατηγορία maraging 250 η οποία είναι μια από τις τρεις μεγάλες κατηγορίες χαλύβων μαρτενγήρανσης, που έχουν περιεκτικότητα σε νικέλιο ίση με 18% κ.β και περιέχουν όλοι τα δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία μολυβδαίνιο, κοβάλτιο και τιτάνιο σε διάφορες περιεκτικότητες, ανάλογα με τον τύπο του χάλυβα (grade). Επίσης, έχουν την ίδια περίπου περιεκτικότητα σε αλουμίνιο. Οι άλλες δύο μεγάλες κατηγορίες της οικογένειας είναι οι 300 και 350. Σε αυτές τις κατηγορίες: 250, 300 και 350, αυξάνεται με τη σειρά αναφοράς τους η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο και τιτάνιο, ενώ η περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο είναι περίπου ίδια. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε κραματικά στοιχεία της κάθε οικογένειας.

**Πίνακας 1. Σύγκριση των συνθέσεων των τριών κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης με 18% Ni [5]**

Grade	C	Mo	Ni	Co	Ti	Al
250	max. 0.030	4.85	18.50	7.50	0.400	0.100
300	max. 0.030	4.90	18.50	8,75	0.650	0.100
350	max. 0.030	4.80	18.50	12.00	1.400	0.100

Η σκλήρωση του υλικού επιτυγχάνεται με κατακρήμνιση φάσεων σύμφωνα με τη διαδικασία της γήρανσης, όπου σημαντικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία. Υπάρχουν δυο θερμοκρασιακές περιοχές όπου μπορούμε να διακρίνουμε τη σκλήρωση με κατακρήμνιση, τη γήρανση κάτω από τους 450 °C (750 K) και τη γήρανση πάνω από τη θερμοκρασία αυτή. Οι μηχανικές ιδιότητες αλλά και οι φάσεις που κατακρημνίζονται είναι διαφορετικές σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή. Για την εκπόνηση αυτής της εργασίας το θερμοκρασιακό εύρος ήταν 485-535 °C. Αυτή η περιοχή παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον από άποψη κατακρημνισθήσεων φάσεων και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, μιας και παρουσιάζονται διαφοροποιημένες σε σχέση με τη θερμοκρασιακή ζώνη που βρίσκεται κάτω από τους 450 °C.

Όσον αφορά την συμπεριφορά των maraging 300 και 350 δημοσιεύσεις έχουν παρουσιάσει μοντέλα τα οποία ποσοτικοποιούν το φαινόμενο της σκλήρωσης με κατακρήμνιση, και παρουσιάζουν την μεταβολή της σκληρότητας του υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αυτή.

Έχοντας πραγματοποιήσει μια σειρά διαδικασιών, οι οποίες με συγκεκριμένες θερμικές κατεργασίες παρουσιάζουν σημαντικά στοιχεία όσον αφορά τις μικροδομές, τις μηχανικές ιδιότητες και τις αρχές κατακρήμνισης, γίνεται καλύτερη η κατανόηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των χαλύβων μαρτενγήρανσης με 18% κ.β Ni.

## 1.1 Χαρακτηριστικά χαλύβων μαρτενγήρανσης

### 1.1.1 Χάλυβας maraging 250 [6]

**Πίνακας 3. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 250 (% κ.β)**

C	Mn	Si	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cr	Cu
0.03 max	0.10 max	0.10 max	0.010 max	0.010 max	17.00 - 19.00	7.00- 8.50	4.60- 5.20	0.30- 0.50	0.05- 0.15	0.50 max	0.50 max

Ολκιμότητα: 50%

Όριο διαρροής: 1654.7 MPa

Σκληρότητα: 48 Rc

### 1.1.2 Χάλυβας maraging 300 [6]

Πίνακας 4. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 300 (% κ.β)

C	Mn	Si	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cr	Cu
0.03 max	0.10 max	0.10 max	0.010 max	0.010 max	18.00 - 19.00	8.50- 9.50	4.60- 5.20	0.50- 0.80	0.05- 0.15	0.50 max	0.50 max

Ολκιμότητα: 47%

Όριο διαρροής: 1930.5 MPa

Σκληρότητα: 52 Rc

### 1.1.3 Χάλυβας maraging 350 [6]

Πίνακας 5. Χημική σύσταση χάλυβα maraging 350 (% κ.β)

C	Mn	Si	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cr	Cu
0.03 max	0.10 max	0.10 max	0.010 max	0.010 max	18.00 - 19.00	11.50 - 12.50	4.60- 5.20	1.30- 1.60	0.05- 0.15	0.50 max	0.50 max

Ολκιμότητα: 25%

Όριο διαρροής: 2275.3 MPa

Σκληρότητα: 56 Rc

## 2 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κύριοι σκοποί της εργασίας είναι οι παρακάτω:

1. Μελέτη της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών στην μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα maraging 250, στις θερμοκρασίες 485, 510 και 535 °C για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100 και 200 ωρών σε κάθε θερμοκρασία αντίστοιχα.
2. Η βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων με επιλογή κατάλληλων χρόνων και θερμοκρασιών γήρανσης
3. Η μελέτη της επίδρασης της πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ και του βαθμού αυτής κατά το στάδιο μεταξύ βαφής και γήρανσης, στην ταχύτητα και ένταση του φαινομένου της γήρανσης
4. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των μικροδομών με τεχνικές οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, περίθλασης ακτίνων X και δομικού χαρακτηρισμού των φάσεων με την τεχνική EBSD με σκοπό την συσχέτιση της μικροδομής και των βέλτιστων μηχανικών ιδιοτήτων που ελήφθησαν καθώς και τον προσδιορισμό του ποσοστού του ωστενίτη.
5. Η μελέτη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της κατακρήμνισης στους χάλυβες μαρτενγήρανσης 18% κ.β Ni

### 3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Χρήσεις του χάλυβα maraging 250

Οι χάλυβες maraging 250 παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε θραύση, έχουν πολύ καλή ολκιμότητα, δυσθραυστότητα και διαμορφωσιμότητα. Οι κύριες απαιτήσεις για αντοχή, ικανοποιητική ολκιμότητα, αντοχή σε κρούση, κόπωση και η ικανοποιητική τους συγκολλησιμότητα κατέστησαν τους χάλυβες μαρτενγήρανσης απαραίτητους για απαιτητικές σε αντοχή εφαρμογές.

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπογώνιων των αεροσκαφών, υψηλής αντοχής συνδέσμους, υψηλής πίεσεως αντιδραστήρες, περιβλήματα κινητήρων πυραύλων, ελατήρια, σώματα βλημάτων αλλά και για κάθε άλλη εφαρμογή που αποσκοπεί στην ελάττωση βάρους όπου ο υψηλός λόγος αντοχής προς βάρος κρίνεται απαραίτητος (Εικόνα 4-9).

Η κινητήρια δύναμη για την τεχνολογική τους ανάπτυξη ήταν η αεροναυπηγική και αεροδιαστημική τεχνολογία ως απάντηση στην πρόκληση της ανάπτυξης κραμάτων υψηλής αντοχής βασισμένα στο αλουμίνιο, τα οποία δεν μπορούν να συναγωνιστούν τους χάλυβες σε χαρακτηριστικές ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας (200 GPa σε χάλυβες, 75 GPa στο αλουμίνιο), στην αντοχή στην κρούση και ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι χάλυβες αυτοί χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κελύφων των διαστημόπλοιων δίνοντας τη δυνατότητα περιορισμού του πάχους του κελύφους, εκμεταλλευόμενοι την πολύ μεγάλη αντοχή του υλικού.

Στην πολεμική βιομηχανία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εξαρτημάτων για όπλα. Επίσης, εφαρμόζονται για την κατασκευή των λεπίδων του αθλήματος της ξιφασκίας ώστε να αποδίδουν υψηλή αντοχή και για τη δημιουργία των μπαστουνιών του γκόλφ. Τέλος, οι χάλυβες μαρτενγήρανσης χρησιμοποιούνται στον κλάδο της ιατρικής για την κατασκευή χειρουργικών εξαρτημάτων [7].





**Εικόνα 4. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης στην αεροναυπηγική**



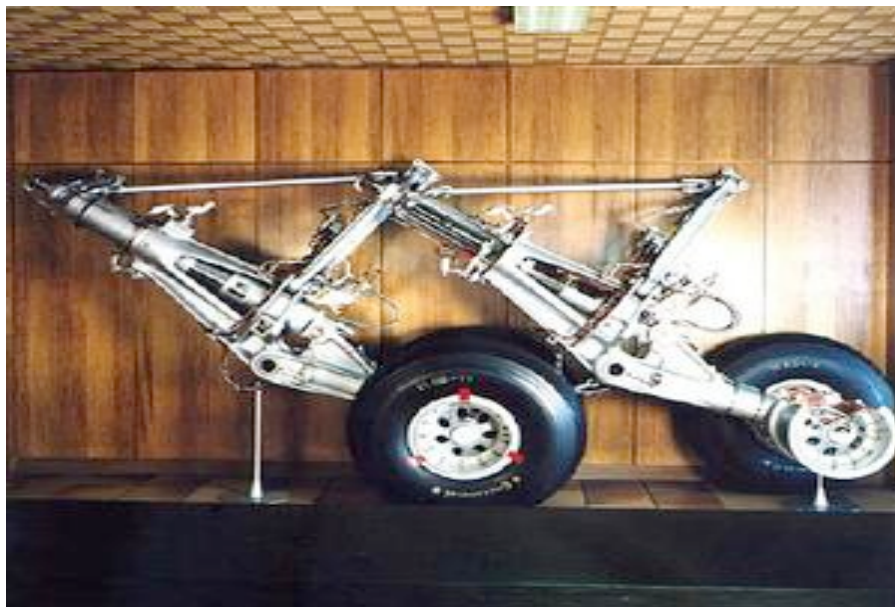
**Εικόνα 5. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης για στελέχη αθλητικών ειδών, όπως μεταλλικές κεφαλές μαστουριών του golf**



**Εικόνα 6. Χρήση του χάλυβα μαρτενγήρανσης για στελέχη αθλητικών ειδών, όπως για λεπίδες ξιφών για το αγώνισμα της ξιφασκίας**



**Εικόνα 7. Χρήση των χαλύβων μαρτενσήρανσης στην αεροδιαστημική**



**Εικόνα 8. Κύρια στελέχη προσγείωσης. Η ανάληψη των ισχυρότατων δυνάμεων κατά την προσγείωση μπορεί να γίνει ιδανικά από τους χάλυβες μαρτενγήρανσης**



**Εικόνα 9. Συμμετοχή των χάλυβων μαρτενγήρανσης στην κατασκευή των κοίλων των αεροσκαφών**

## 3.2 Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στον χάλυβα maraging 250

### 3.2.1 Νικέλιο

Το νικέλιο αποτελεί ένα ισχυρό  $\gamma$ -φερρογόνο στοιχείο και συνεπώς διαστέλλει τον βρόγχο του ωστενίτη. Δεν σχηματίζει δικά του καρβίδια, ούτε μετέχει στη σύνθεση άλλων καρβιδίων μέσα στον χάλυβα. Οι θερμοκρασίες  $A_{r1}$  έως  $A_{r4}$  κατέρχονται με την προσθήκη νικελίου.

Αυξάνει την δυσθραυστότητα και μάλιστα την διατηρεί υψηλή στις χαμηλές θερμοκρασίες, έτσι σταθεροποιεί τον ωστενίτη, ο οποίος παρουσιάζει πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μετάπτωσης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση, ως φάση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται το νικέλιο σε χάλυβες επιβελτίωσης (που προορίζονται για βαφή και επαναφορά) και χάλυβες που προορίζονται για χρήση σε κρυογενικές εφαρμογές [8].

### 3.2.2 Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο όπως το νικέλιο, δεν σχηματίζει καρβίδια. Είναι το μοναδικό κραματικό στοιχείο που μειώνει την εμβαπτότητα του χάλυβα (μετατοπίζει τις καμπύλες TTT προς τα αριστερά και αυξάνει τη θερμοκρασία  $M_s$ ). Ακόμη, εμποδίζει την μεγέθυνση κόκκων σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνει πολύ αποτελεσματικά την αντίσταση στην επαναφορά και βελτιώνει τη δυσθραυστότητα εν θερμώ. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιείται στους ταχυχάλυβες, τους χάλυβες που προορίζονται για εργασία εν θερμώ και για λειτουργία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Είναι και αυτό  $\gamma$ -φερρογόνο στοιχείο, συνεισφέρει επομένως στην διαστολή του ωστενιτικού βρόγχου [8].

### 3.2.3 Μολυβδαίνιο

Το μολυβδαίνιο χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα σε συνδυασμό με άλλα κραματικά στοιχεία, συνήθως σε χαμηλές αναλογίες. Η προσθήκη μολυβδαινίου έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της εμβαπτότητας, τη συγκολλησιμότητα και την εκλέπτυνση κόκκου. Επίσης, αυξάνει το όριο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό, αλλά μειώνει την σφυρηλασιμότητα εν θερμώ. Τέλος, είναι ισχυρό  $\alpha$ -φερρογόνο στοιχείο και συστέλλει έντονα τον βρόγχο του ωστενίτη.[8].

### 3.3 Φυσική μεταλλουργία του χάλυβα maraging

Η σύσταση του υλικού όπως πιστοποιείται από την εταιρεία παραλαβής δίνεται στον Πίνακα 6.

**Πίνακας 6. Σύσταση του χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 ( % κ.β)**

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Co	Ti
0,02	0,013	0,02	0,004	0,044	0,03	4,83	17,84	0,01	0,09	7,79	0,47

Έχοντας τις περιεκτικότητες των στοιχείων μπορούμε να προσδιορίσουμε τις θερμοκρασίες  $M_s$  και  $M_f$  χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό τύπο Jaffe and Hollomon.

$$M_s (^\circ\text{C}) = 550 - 350C - 40Mn - 20Cr - 17Ni - 11Mo - 35V - 10Cu - 5W + 15Co + 30Al$$

$$\Rightarrow M_s (^\circ\text{C}) = 311$$

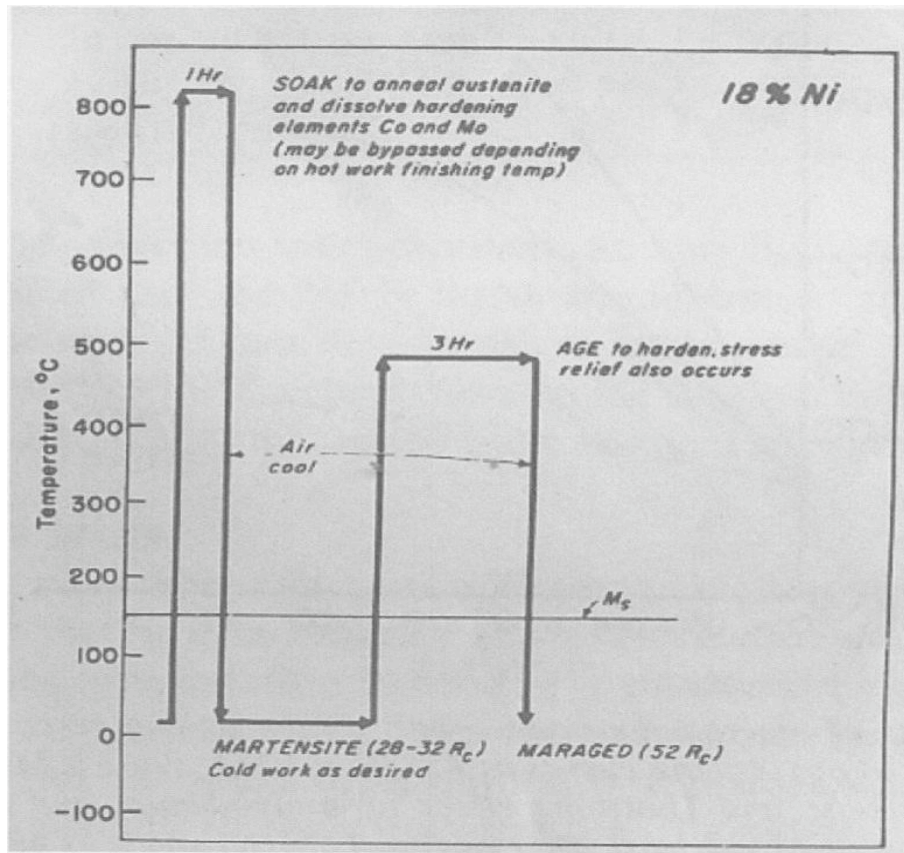
θεωρούμε την  $M_f$  περίπου  $215^\circ\text{C}$  κάτω από την  $M_s$  και έτσι έχουμε

$$M_f (^\circ\text{C}) = 96$$

που είναι αρκετά υψηλότερη από την θερμοκρασία δωματίου.

Επομένως, όταν πραγματοποιηθεί βαφή από τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης, αυτός ο χάλυβας θα έχει 100% μαρτενσίτη.

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται ο κύκλος θερμικών κατεργασιών των χαλύβων με 18% νικέλιο.



**Εικόνα 10. Ο κύκλος θερμικής κατεργασίας που ακολουθείται στους χάλυβες σκλήρωσης από κατακρήμνιση.**

Στους 820 °C και για χρόνο μιας ώρας περίπου, πραγματοποιείται ωστενιτοποίηση. Στη συνέχεια γίνεται βαφή από τους 820 °C στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υλικό υπόκειται σε επαναφορά και η θερμοκρασία στην οποία υποβάλλεται είναι εξαρτώμενη από την πειραματική παρατήρηση (Precipitation Heat Treating). Στους maraging με 18% Ni, η θερμοκρασία επαναφοράς βρίσκεται μεταξύ 460–510°C, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής επεξεργασίας εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες και δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλος (σχετικά με την θερμοκρασία επαναφοράς), έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα υπεργήρανση, που αναιρούν την θετική επίδραση της επαναφοράς.

Ο μαρτενσίτης που προκύπτει εξαιτίας του διατμησιακού μετασχηματισμού «παγώνει» τις ατέλειες που προϋπάρχουν στο πλέγμα. ο μετασχηματισμός είναι πλήρης χωρίς να υπάρχει υπολειπόμενος οστενίτης. Σε χάλυβα μαρτενγήρανσης 350 έχουν παρατηρηθεί πλακίδια μαρτενσίτη με μέσο μέγεθος 20 nm. Η σχέση προσανατολισμού μαρτενσίτη και μητρικού οστενίτη είναι η σχέση Kurdjumov-Sachs :

$$(111)\gamma // (101)\alpha$$

$$[110]\gamma // [111]\alpha$$

### 3.3.1 Η κατακρήμνιση κατά την γήρανση των χάλυβων maraging

Ενώ η φυσική μεταλλουργία των χάλυβων maraging έχει γίνει κατανοητή, υπάρχει ακόμα σημαντική διαφωνία όσον αφορά την φύση των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά τη γήρανση. Γενικά έχουν εντοπιστεί διαφορετικά αποτελέσματα, ακόμη και για το ίδιο υλικό και την ίδια θερμική κατεργασία. Ένας από τους κύριους λόγους αυτού του ελλιπούς προσδιορισμού των αντιδράσεων γήρανσης στους χάλυβες maraging είναι η πολύ λεπτομερής κατακρήμνιση φάσεων κατά τη γήρανση, που είναι της τάξης των 10 nm σε μέγεθος και  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  σε πυκνότητα [9]. Οι φάσεις οι οποίες κατακρημνίζονται στους χάλυβες maraging είναι εξαιρετικά δύσκολο να μελετηθούν ακόμα και με τεχνική TEM (Transmission Electron Microscopy) [10,11]. Το πολύ μικρό μέγεθος των κατακρημνιζόμενων αυτών φάσεων καθιστά τη μελέτη και την παρατήρησή τους ιδιαίτερα δύσκολη αλλά αυτό εξαρτάται και από υποκειμενικούς παράγοντες (πειραματικές συνθήκες, αυθαίρετες ερμηνείες ελλείψει ολοκληρωμένων στοιχείων κτλ.). Ένας άλλος λόγος δυσκολίας προσδιορισμού της φύσης των κατακρημνισμάτων στους χάλυβες αυτούς είναι η εμφάνιση άνω του ενός κατακρημνισμάτων, τα οποία έχουν παρόμοιες κρυσταλλικές δομές [12,13].

Από τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί στους χάλυβες maraging [12,13,14,15,16,17,18,19] προκύπτουν τα παρακάτω σημαντικά στοιχεία:

1. Η σκλήρωση που επέρχεται κατά τη γήρανση στους χάλυβες maraging οφείλεται στην κατακρήμνιση των φάσεων  $\omega$ , η και Laves με χημικούς τύπους  $(\text{Ni},\text{Co})_2\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$  και  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  αντίστοιχα. Η φάση  $\omega$  υφίσταται με δύο ελαφρώς διαφοροποιημένες δομές,

την εξαγωνική και την τρικλινή, που παρουσιάζουν συγγένεια μεταξύ τους. Η φάση η έχει εξαγωνική δομή όπως και η φάση Laves.

2. Η γήρανση των χαλύβων maraging διακρίνεται σε δυο θερμοκρασιακές περιοχές, μία κάτω από τους 450°C και μία πάνω από τη θερμοκρασία αυτή. Το είδος των κατακρημνισμάτων και ο μηχανισμός κατακρήμνισης στις δυο αυτές περιοχές διαφέρουν μεταξύ τους [14].
3. Κατά τη γήρανση σε θερμοκρασία πάνω από τους 450°C, η φάση Ni<sub>3</sub>Ti (eta phase, φάση η) είναι υπεύθυνη για την αρχική σκλήρωση, ενώ η μέγιστη αντοχή και η διατήρηση της υψηλής αντοχής σε προχωρημένα στάδια γήρανσης αποδίδονται στην παρουσία της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo (Laves phase), που βρίσκεται σε λεπτομερή διασπορά μέσα στην μαρτενσιτική μήτρα [12,13].
4. Η πτώση της σκληρότητας ως συνέπεια του φαινομένου της υπεργήρανσης, στους χάλυβες maraging, είναι αποτέλεσμα δύο φαινομένων, της μεγέθυνσης των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening) και της εμφάνισης “ανάστροφου” ωστενίτη (reverted austenite), με το τελευταίο να έχει μάλλον ισχυρότερη συνεισφορά στο ολικό φαινόμενο [19].
5. Η θερμοκρασία των 500 °C θεωρείται το όριο πάνω από το οποίο εμφανίζεται “ανάστροφος” ωστενίτης, ο οποίος συνεισφέρει στην απώλεια της σκληρότητας του υλικού, δηλαδή στο φαινόμενο της υπεργήρανσης [14,17,19]. Αυτό έχει διαπιστωθεί για τους χάλυβες maraging 300 και 350. Η εμφάνιση του ωστενίτη λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την διάλυση μέρους της φάσης η και τον σχηματισμό της φάσης Laves [17].
6. Ο “ανάστροφος” ωστενίτης συνεισφέρει στην αύξηση της δυσθραυστότητας μόνον κατά τα πρώτα στάδια της υπεργήρανσης, ενώ σε προχωρημένα στάδια αυτής, τα μεγεθυμένα κατακρημνίσματα συνιστούν σημεία εκκίνησης ρωγμών (cracking nucleation sites or fracture initiation sites) και η δυσθραυστότητα πέφτει απότομα [18].
7. Η κατακρήμνιση της φάσης Ni<sub>3</sub>Ti γίνεται με μηχανισμό διάχυσης. Η φύτευση της φάσης λαμβάνει χώρα επιλεκτικά στις διαταραχές της μαρτενσιτικής μήτρας, από τις οποίες υποβοηθάται ενεργειακά. Την ίδια συμβολή έχουν οι διαταραχές και στην εν συνεχεία ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων.



### 3.3.1.1 Ο μηχανισμός της σκλήρωσης με κατακρήμνιση στους χάλυβες maragin

Η επαναφορά είναι μια διαδικασία κατά την οποία έχουμε τη δυνατότητα να ρυθμίσουμε τις ιδιότητες του κράματος στα επιθυμητά επίπεδα. Πρόκειται για ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα είδη των χαλύβων αλλά και των μη σιδηρούχων κραμάτων. Ο κύριος σκοπός για τον οποίο υποβάλλονται τα μέταλλα σε συνθήκες επαναφοράς είναι η αύξηση της αντοχής του κράματος (δηλαδή αύξηση της σκληρότητας), μέσω της κατακρήμνισης ομοιογενούς διασποράς λεπτομερών σωματιδίων μέσα στη μητρική φάση, που αρχικά βρισκόταν σε κατάσταση υπερκορεσμού. Το φαινόμενο αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, αναφέρεται ως *σκλήρωση με κατακρήμνιση*.

Εκτός από την επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού χρόνου και θερμοκρασίας για την επίτευξη του βέλτιστου συνδυασμού σκληρότητας – ολκιμότητας θα πρέπει να δίνεται προσοχή στο φαινόμενο της υπεργήρανσης. Η υπεργήρανση είναι η κατάσταση που ακολουθεί χρονικά την σκλήρωση του υλικού κατά την επαναφορά και έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της σκληρότητάς του. Αυτό συμβαίνει στις συνήθεις περιπτώσεις των χαλύβων εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening), που λαμβάνουν χώρα κατά βάση στις υψηλότερες θερμοκρασίες επαναφοράς, δηλαδή σαν φυσική εξέλιξη της δευτερογενούς σκλήρωσης. Αυτό είναι απόλυτα λογικό, μιας και στις υψηλότερες θερμοκρασίες η διαχυσιμότητα των ατόμων είναι μεγαλύτερη και τα φαινόμενα της σύμφυσης και μεγέθυνσης επιταχύνονται, ώστε λαμβάνουν χώρα σε αισθητούς χρόνους. Η επίδραση αυτών των δυο φαινομένων είναι η αναίρεση της μεγάλης σκληρότητας από την δευτερογενή σκλήρωση, επειδή η λεπτομερής διασπορά της δευτερεύουσας φάσης, που αποτελεί το βασικό εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών, παύει να υφίσταται. Ο μηχανισμός των φαινομένων αυτών επιταχύνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η υπεργήρανση λαμβάνει χώρα σε μικρότερους χρόνους και μάλιστα τόσο μικρότερους όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία [26].

Το φαινόμενο της υπεργήρανσης σχετίζεται απόλυτα με τη δυνατότητα διάχυσης των στοιχείων. Γι' αυτό είναι απολύτως λογικό ότι οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν, λόγω μεγάλης διαχυσιμότητας, σε ταχείες ανακατατάξεις των ατόμων και γρήγορη ανάπτυξη των υπαρχόντων κατακρημνισμάτων, συνεπώς και στη μεγέθυνση αυτών.

Ένα ακόμη φαινόμενο όμως που συμβάλλει στην ραγδαία μείωση της σκληρότητας κατά την επαναφορά είναι η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη (reverted austenite). Αυτό συναντάται στους κραματομένους χάλυβες που περιέχουν σε μεγάλες αναλογίες κραματικά στοιχεία που

σταθεροποιούν τον ωστενίτη (π.χ. νικέλιο) και διαστέλλουν τον βρόγχο σταθερότητας του ωστενίτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εμφάνιση του ωστενίτη αποτελεί μια μαλακή φάση και προκαλεί δραστική μείωση της αντοχής του χάλυβα.

Τα κατακρημνίσματα αποτελούν ισχυρό εμπόδιο για την κίνηση των διαταραχών που ως γνωστόν αποτελούν την μικροσκοπική έκφραση της πλαστικής παραμόρφωσης στα στερεά κρυσταλλικής δομής.

Στα πρώτα στάδια γήρανσης, μέχρι και την κατάσταση μέγιστης αντοχής (510°C, τρεις ώρες), τα κατακρημνίσματα παραμένουν πολύ λεπτομερή και οι διαταραχές υποχρεούνται να τα διασχίσουν τέμνοντάς τα, καθώς δεν μπορούν να καμφθούν σε τόσο μικρή ακτίνα καμπυλότητας [27]. Έχει παρατηρηθεί ότι το μέτρο ελαστικότητας του κατακρημνίσματος του τύπου  $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{Mo}$  είναι 300 GPa [28]. Το αντίστοιχο μέτρο ελαστικότητας του φερρίτη (δίδεται για σύγκριση) είναι περίπου 200 GPa. Αποδεικνύεται λοιπόν πως η κλίση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης τάσεων-παραμορφώσεων είναι κατά 50% αυξημένη στην περίπτωση του κατακρημνίσματος σε σχέση με την αντίστοιχη κλίση στην περίπτωση του φερρίτη. Η διαφορά είναι πολύ μεγάλη και είναι σαφές πως η δυσκολία τμήσης των εν λόγω κατακρημνισμάτων από τις διαταραχές είναι πολύ μεγάλη. Υποστηρίζεται [13] πως ο κύριος τρόπος σκλήρωσης είναι η διάτμηση των κατακρημνισμάτων, σε συμφωνία με τα παραπάνω. Αυτό υποστηρίζεται στην μελέτη αυτή βάσει παρατηρήσεων ύπαρξης κατατετμημένων (segmented) διαταραχών, με ταυτόχρονη διαπίστωση σχετικής κίνησης μεταξύ των κατατετμημένων τεμαχίων. Επισημαίνεται ακόμη ότι σημαντικό ρόλο στην σκλήρωση του υλικού παίζει ο σχηματισμός διαφασικών διαταραχών στη διεπιφάνεια μεταξύ κατακρημνισμάτων και μήτρας, που έχει χαρακτήρα ημισυνεκτικό ακόμη και όταν τα κατακρημνίσματα είναι μικρά σε μέγεθος. Ενδεχομένως οι τάσεις που συγκεντρώνονται γύρω από ημισυνεκτικές διεπιφάνειες (coherency strains), έχουν σημαντική συμμετοχή στη σκλήρωση του υλικού, αφού οι τοπικές παραμορφώσεις και διαταραχές που ως γνωστόν προκαλούν, αποτελούν επιπλέον εμπόδιο για την κίνηση των διαταραχών [22,29].

### 3.3.1.2 Σκλήρωση με κατακρήμνιση κατά τη γήρανση σε χάλυβα maraging 350

Η σκλήρωση σε χαμηλή θερμοκρασία γήρανσης (<450 °C) προέρχεται από συνεκτικές φάσεις. Η γήρανση ανάμεσα στους 500 °C και στη θερμοκρασία As προκαλεί κατακρήμνιση του ωστενίτη με μια ελεγχόμενη διαχυσιακή αντίδραση. Σύμφωνα με τον Li και Yin[19], ο σχηματισμός ωστενίτη συμβαίνει κατά την διαχυσιακή αυτή αντίδραση, με συνέπεια τη μερική διάλυση Ni<sub>3</sub>(Ti, Mo) και την κατακρήμνιση Fe<sub>2</sub>Mo. Η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (Ms) παίζει σημαντικό ρόλο και καθορίζει το σχηματισμό του ωστενίτη ο οποίος μπορεί να μετασχηματιστεί μερικώς ή πλήρως σε μαρτενσίτη κατά τη μετάβαση στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η Ms μειώνεται με την περιεκτικότητα του νικελίου, το οποίο μειώνει τη θερμοκρασία γήρανσης. Συνεπώς, η Ms αυξάνεται όταν η θερμοκρασία γήρανσης είναι μεγαλύτερη των 500 °C. Το ποσοστό του ωστενίτη που παρατηρείται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος αυξάνεται με τη γήρανση μέχρι κάποια στιγμή και μετά μειώνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία Ms. Το μεγαλύτερο ποσοστό αναστροφου ωστενίτη έχει παρατηρηθεί στη θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από θερμοκρασία γήρανσης στους 620 °C και 670 °C. Κάνοντας γήρανση στις ακόλουθες θερμοκρασίες 440, 480, 510 και 560 °C, παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη σκληρότητα παρουσιάστηκε στους 480 °C για 10 και 24 ώρες γήρανσης. Στους 510 °C η σκληρότητα είχε τη μέγιστη τιμή για χρόνο γήρανσης 4 ωρών και ήταν ίση με 629 HV. Το μοντέλο κινητικής το οποίο παρουσιάζει και συσχετίζει την κατακρήμνιση κατά τη γήρανση είναι αυτό που προήλθε από τον Avrami [19].

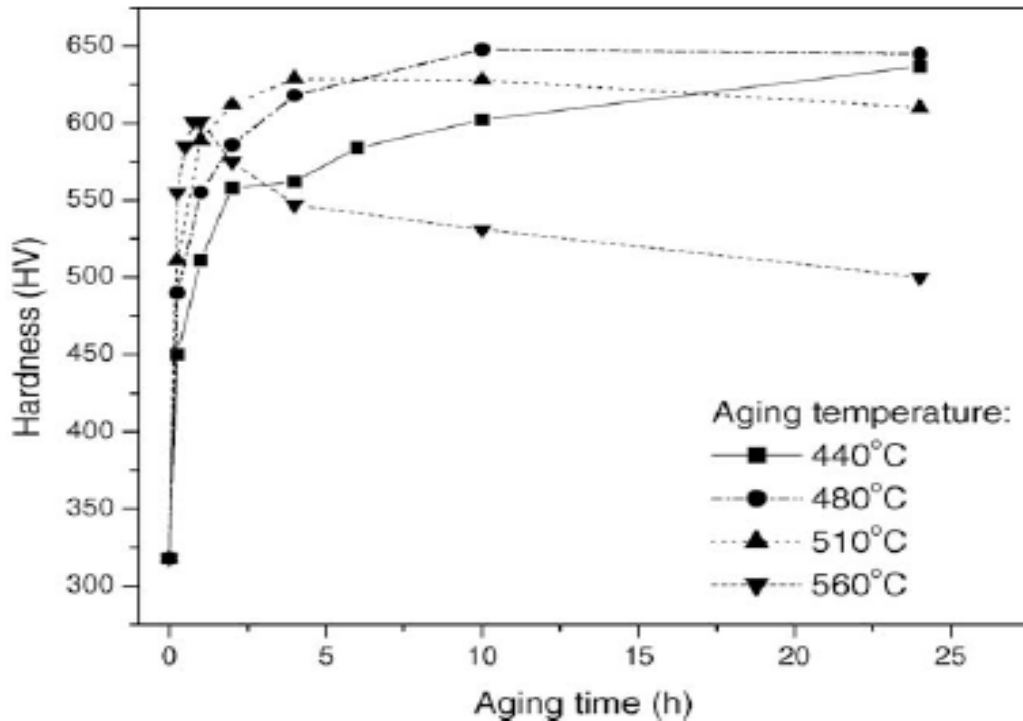
$$\Delta H = (Kt)^n$$

Όπου K είναι σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, n ο εκθέτης του χρόνου, που επίσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ΔH η μεταβολή της σκληρότητας και t ο χρόνος. (Πίνακας 8)

**Πίνακας 8. Τιμές των n και K στους 440, 480, 510 και 560°C γήρανσης [19]**

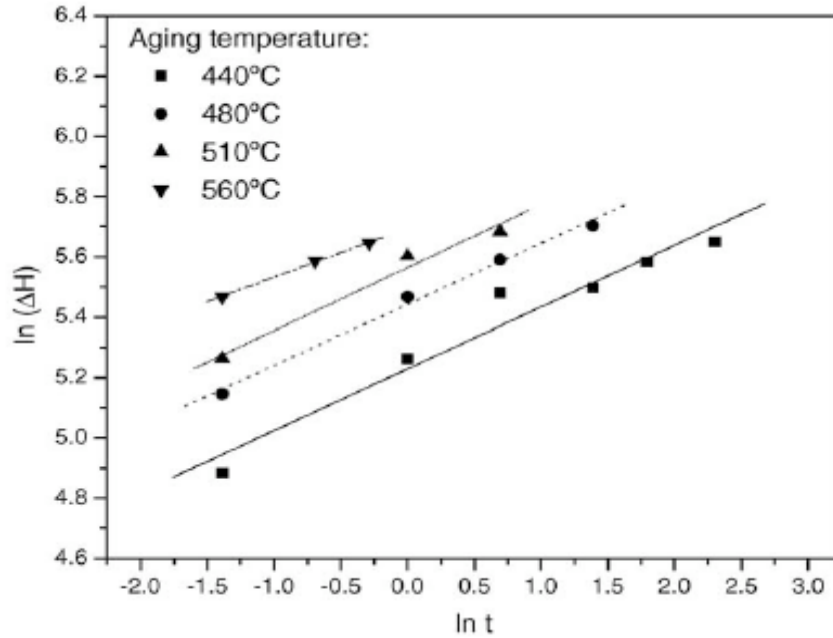
Temperature (°C)	Time range (h)	n	K (h <sup>-1</sup> )	R
440	0.25–10	0.20 ± 0.02	1.3 × 10 <sup>11</sup>	0.97
480	0.25–2.0	0.20 ± 0.01	5.0 × 10 <sup>11</sup>	0.99
510	0.25–2.0	0.21 ± 0.02	3.9 × 10 <sup>11</sup>	0.99
560	0.25–0.75	0.16 ± 0.01	1.7 × 10 <sup>15</sup>	0.99

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας σε σχέση με το χρόνο γήρανσης (Εικόνα 11).

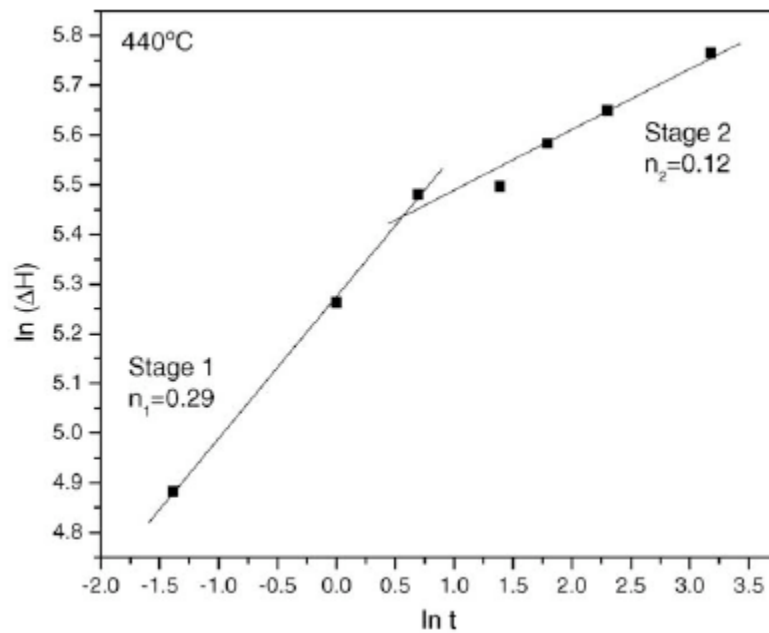


Εικόνα 11. Διαγράμματα σκλήρωσης για τέσσερις θερμοκρασίες γήρανσης [19].

Στο επόμενο διάγραμμα απεικονίζεται το  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$ , που δίδεται στις εικόνες 12 και 13, παρατηρήθηκε ότι τα σημεία που αφορούν την θερμοκρασία των 440 °C ταιριάζουν περισσότερο σε δυο διαφορετικές ευθείες. Έγινε η υπόθεση πως η κατακρήμνιση σε αυτή τη θερμοκρασία γίνεται σε δυο διαφορετικά στάδια, κατά τα οποία σχηματίζονται διαφορετικά κατακρημνίσματα (αυτό ενισχύει και την θεωρία της μετάβασης από την μετασταθή φάση S στην φάση ω, κάτι για το οποίο έγινε λόγος στην παράγραφο).



Εικόνα 12. Γραφική απεικόνιση των  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$  για την εύρεση των σταθερών του μοντέλου κινητικής της αντίδρασης κατακρήμνισης [19].

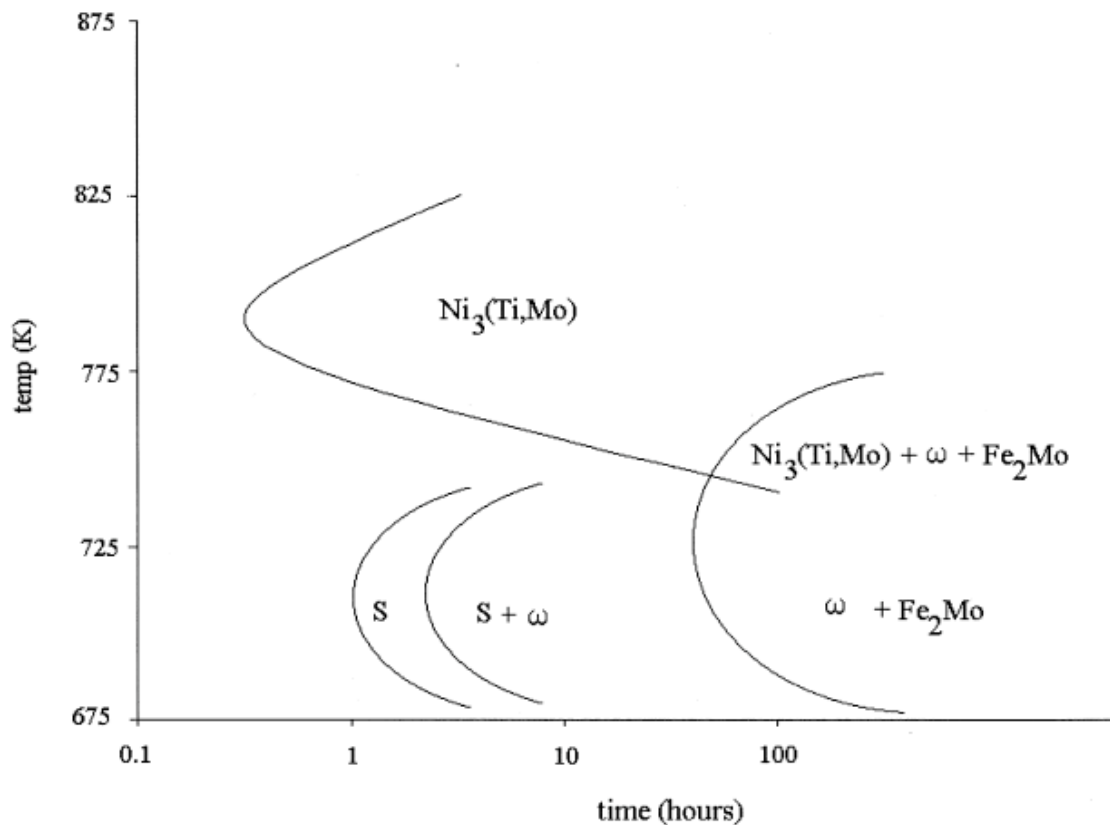


Εικόνα 13. Η απεικόνιση των  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$  φαίνεται να αποδίδεται ικανοποιητικά από δύο ευθείες, στην θερμοκρασία των 440°C. Αυτό παρουσιάζει δύο διαφορετικά στάδια κατακρήμνισης, με ενδεχόμενη διαφορά στον μηχανισμό κατακρήμνισης [19].

Ένα άλλο μοντέλο, που αφορά στην περιγραφή της υπεργήρανσης του υλικού έχει προταθεί από τους Wilson και Sha [20,21]. Το μοντέλο αυτό βασίζεται στον μηχανισμό Orowan και είναι το παρακάτω:

$$\left(\frac{1}{\Delta H}\right)^3 = M(t - t_0) + \left(\frac{1}{\Delta H_0}\right)^3$$

όπου  $\Delta H$  η διαφορά σκληρότητας μεταξύ του υλικού που έχει υποστεί υπεργήρανση και του υλικού από τη βαφή,  $M$  σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία,  $t_0$  ο χρόνος στον οποίο αποκτάται η μέγιστη σκληρότητα και  $\Delta H_0$  η διαφορά της μέγιστης σκληρότητας από εκείνη του υλικού της βαφής.



**Εικόνα 14. Εμπειρικές καμπύλες TTT, που περιγράφουν τις κατακρημνισθείσες φάσεις σε χάλυβα maraging 350 [14]**

Στην παραπάνω γραφική απεικόνιση (Εικόνα 14) παρουσιάζεται η κατακρήμνιση φάσεων πάνω και κάτω από τους 450 °C, στους χάλυβες maraging. Το διάγραμμα είναι τύπου TTT, το οποίο

συνίσταται σε δυο διακεκριμένες καμπύλες [14]. Μία για τον σχηματισμό της φάσης  $\omega$  και μία για την φύτευση και ανάπτυξη της φάσης  $\text{Ni}_3(\text{Ti Mo})$ . Επίσης στο διάγραμμα φαίνεται και η φάση S, που τονίζεται ότι είναι μετασταθής και μετασχηματίζεται στην φάση  $\omega$ .

Τα άτομα νικελίου της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα σιδήρου ή κοβαλτίου. Αντίστοιχα, τα άτομα τιτανίου της ίδιας ένωσης μπορούν αντικατασταθούν από άτομα μολυβδαινίου. Έτσι, ο γενικός τύπος συμβολισμού των εν λόγω κατακρημνισμάτων αποδόθηκε ως  $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ . Πάντως, η ακριβής στοιχειομετρία που προέκυψε από ποσοτική ανάλυση για την ένωση αυτή ήταν  $(\text{Ni,Fe,Co})_{3.8}(\text{Ti,Mo})$ . Η ποσοτική αυτή ανάλυση χρησίμευσε ως βασικό επιχείρημα για την ύπαρξη της ένωσης  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Το  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  έχει ορθορομβική δομή και το  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  εξαγωνική δομή [12].

Η εξαγωνική φάση  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Mo})$  έχει όπως είναι γνωστό [23, 24], την παρακάτω σχέση προσανατολισμού με το χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα της μήτρας:

$$(0001)_\eta // (011)_{\alpha'}$$

$$[1120]_\eta // [111]_{\alpha'}$$

Εκτός από την φάση  $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ , η άλλη φάση που καθορίζει την σκληρότητα του υλικού στην κατάσταση μέγιστης αντοχής (peak-aged condition) είναι η φάση  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , η οποία έχει εξαγωνική δομή. Η υπερισχύουσα σχέση προσανατολισμού από δύο υποψήφιες είναι η παρακάτω [23,24]:

$$(0001)_\eta // (011)_M$$

$$[1210]_\eta // [011]_M$$

Όπως στην περίπτωση του πλέγματος του  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , έτσι και στην περίπτωση του πλέγματος του  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  είναι δυνατή η αντικατάσταση στοιχείων αντικατάστασης. Τα άτομα του σιδήρου μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα κοβαλτίου ή άτομα νικελίου και τα άτομα του μολυβδαινίου μπορούν να αντικατασταθούν από εκείνα του τιτανίου. Έτσι, η φάση μπορεί να γραφεί καλύτερα ως  $(\text{Fe,Ni,Co})_2(\text{Ti,Mo})$ . Η φάση αυτή θεωρείται ως η υπεύθυνη για τη διατήρηση της υψηλής αντοχής ακόμη και σε πολύ παρατεταμένη γήρανση και βρέθηκε πως έχει σχήμα σφαιρικό. Ενώ ο σχηματισμός της διαπιστώθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες γήρανσης, δεν συνέβη το ίδιο και για τις υψηλότερες θερμοκρασίες [13].

Το κοβάλτιο αυξάνει τον βαθμό κορεσμού του μολυβδαινίου και άρα και της πλούσιας σε αυτό ενδομεταλλικής ένωσης  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , κι επομένως οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος κατακρήμνισης της

(κάτι που είναι γνωστό και από την βασική θεωρία φύτρωσης στερεού σε στερεό, κατά την οποία ο βαθμός κορεσμού του στερεού διαλύματος είναι ανάλογος της υπέρτηξης και αντιστρόφως ανάλογος της κρίσιμης ακτίνας φύτρωσης). Είναι ακόμη γνωστό ότι όσο λεπτομερέστερη είναι η φάση που προκαλεί την σκλήρωση, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η σκλήρωση, δεδομένου ότι οι διαταραχές δυσκολεύονται περισσότερο να παρακάμψουν τα κατακρήμνισματα. Επίσης, άλλη μια συνεισφορά του κοβαλτίου θεωρείται πως είναι η παρακάτω: η κατακρήμνιση της φάσης  $Fe_2Mo$  οδηγεί σε ελάττωση του περιεχόμενου σιδήρου της μήτρας κι έτσι αυξάνει τη σχετική αναλογία του νικελίου. Το νικέλιο όμως, ως ισχυρό γ-φερρογόνο είναι γνωστό πως αυξάνει το ποσοστό του “ανάστροφου” ωστενίτη, που είναι πολύ μαλακή φάση και επιφέρει πτώση της αντοχής σε θραύση του υλικού. Το κοβάλτιο θεωρείται όμως πως συνεισφέρει στην αύξηση της αντίστασης στην αναστροφή του ωστενίτη και επομένως και στην απώλεια σκληρότητας του υλικού [31].

**Σχετικά με την εξέλιξη της σκληρότητας του υλικού στις διάφορες καταστάσεις γήρανσης, επισημάνθηκαν τα παρακάτω [13]:**

- Η αύξηση της σκληρότητας ήταν ραγδαία, από τα πρώτα κιόλας λεπτά της γήρανσης, κι επομένως η απόκριση στη γήρανση ήταν τόσο γρήγορη, ώστε δεν ελήφθη καμία ένδειξη ύπαρξης χρόνου επώασης της αντίδρασης κατακρήμνισης. Η διαδικασία σκλήρωσης του υλικού ήταν τυπική διαδικασία σκλήρωσης με κατακρήμνιση, κατά την οποία η μέγιστη τιμή της σκληρότητας αποκτήθηκε προοδευτικά σε μικρότερους χρόνους, όσο η θερμοκρασία γήρανσης αυξανόταν.
- Στους  $400^{\circ}C$ , μετά από 56 h γήρανσης, κατά τις οποίες η σκληρότητα αυξανόταν συνεχώς, παρατηρήθηκε πλάτωμα της καμπύλης σκλήρωσης, ακόμα και μέχρι τις 500 h. Δεν παρατηρήθηκε δηλαδή το φαινόμενο της υπεργήρανσης ακόμα και μετά την πάροδο 500 h.
- Στους  $450^{\circ}C$ , δεν παρατηρήθηκε απώλεια σκλήρωσης, ακόμα και μετά την πάροδο 24 h.
- Στους  $500^{\circ}C$ , η μέγιστη τιμή σκληρότητας επιτεύχθηκε στις 3 h γήρανσης.
- Στους  $550^{\circ}C$ , η μέγιστη τιμή σκληρότητας επιτεύχθηκε στα 30 πρώτα λεπτά γήρανσης. Το υλικό επέδειξε, σε αυτή τη θερμοκρασία, εξαιρετική αντοχή στην υπεργήρανση μέχρι τις 3 h.

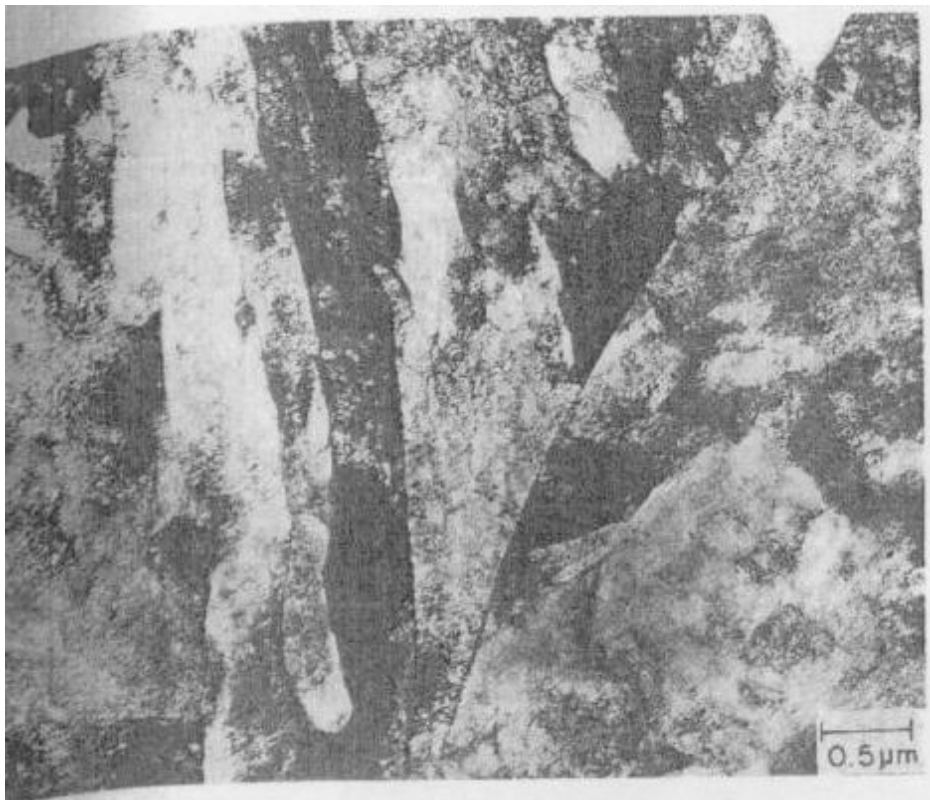
Τα αποτελέσματα από τις ισοθερμοκρασιακές καμπύλες σκλήρωσης, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίδραση κατακρήμνισης (ή αλλιώς το ενεργειακό φράγμα). Ο λογάριθμος του χρόνου ( $\ln(t)$ ), που απαιτήθηκε σε κάθε θερμοκρασία



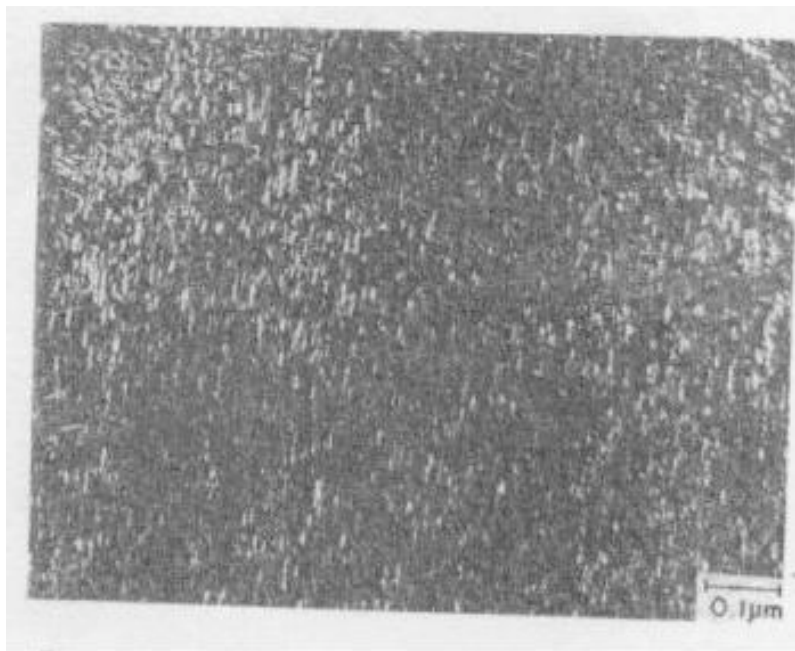
γήρανσης, για την επίτευξη της μέγιστης σκληρότητας, αντιστοιχήθηκε γραφικά με τον λόγο  $1000/T$ , όπου  $T$  η αντίστοιχη θερμοκρασία ( $^{\circ}K$ ), και η κλίση της καμπύλης που προέκυψε (η οποία προσομοιάστηκε ικανοποιητικά με ευθεία), έδωσε μια ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 164 kJ/mol (με σφάλμα  $\pm 4$  kJ/mol). Η τιμή αυτή ικανοποιεί την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln(t) = Q/RT + \text{constant} \quad (3.2)[19]$$

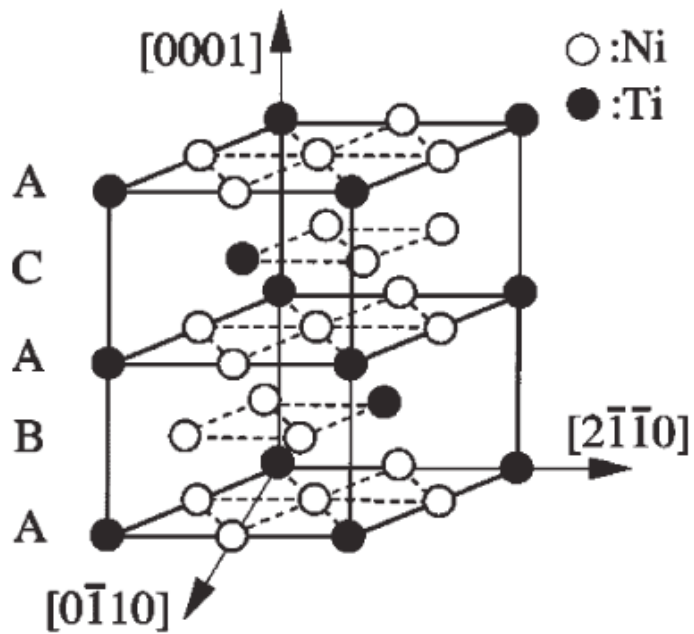
Όπου  $t$  ο προαναφερθείς χρόνος και  $T$  η αντίστοιχη θερμοκρασία



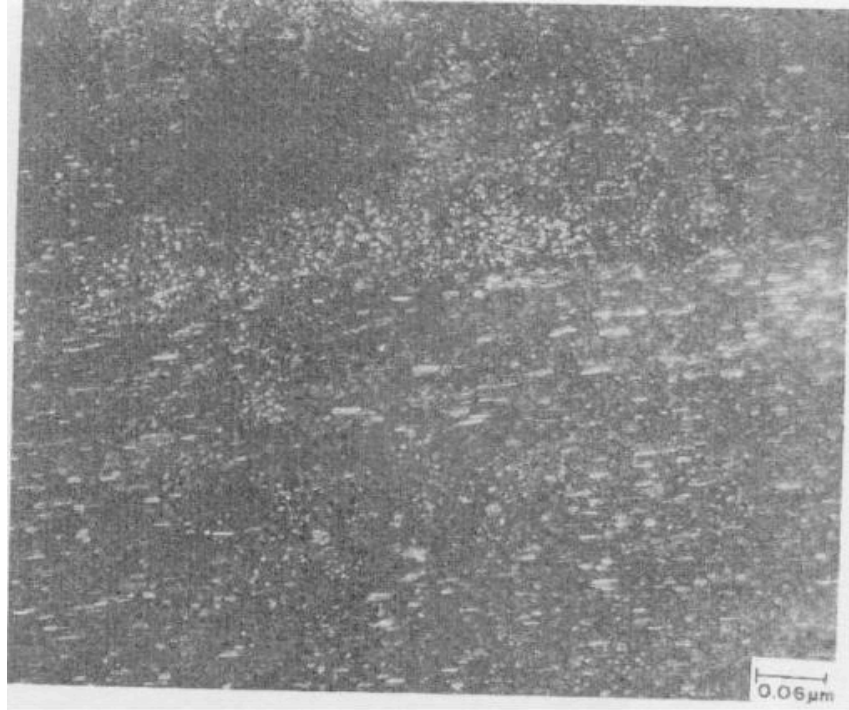
**Εικόνα 15. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για μισή ώρα [13].**



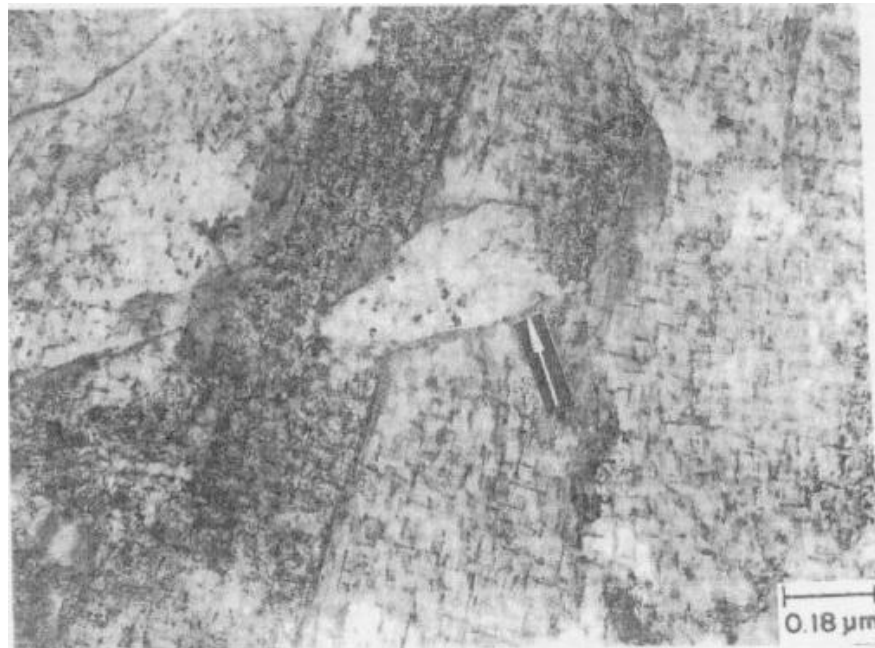
Εικόνα 16. Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για 3 h. Διακρίνονται τα κατακρημνίσματα Ni<sub>3</sub>Ti ραβδοειδούς μορφής [13].



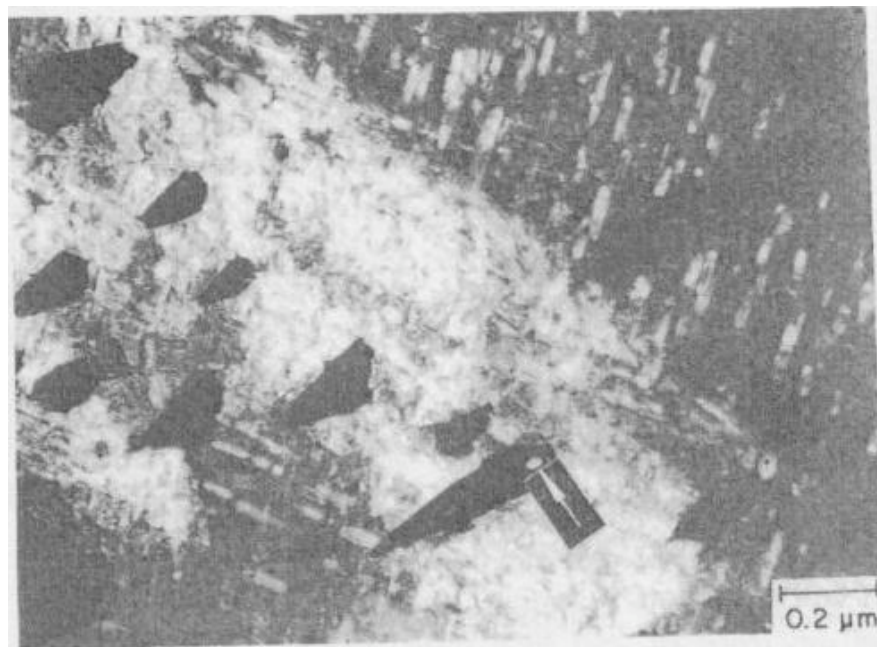
Εικόνα 17. Μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής δομής του Ni<sub>3</sub>Ti [13].



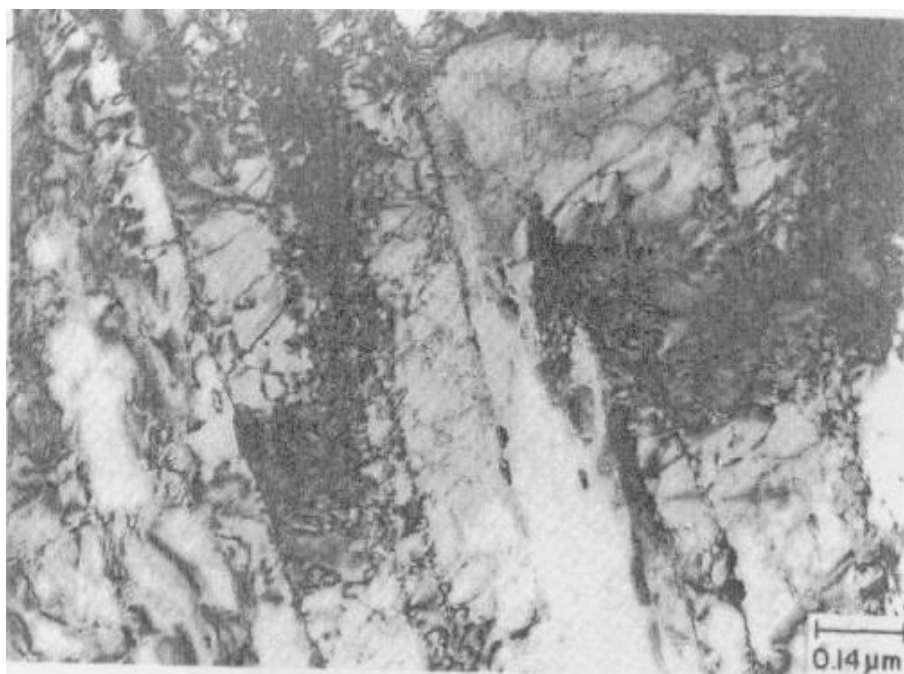
**Εικόνα 18.** Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες, όπου εκτός των κατακρημνισμάτων ραβδοειδούς μορφολογίας φαίνονται και εκείνα με σφαιρική μορφή, της φάσης  $Fe_2Mo$  [13].



**Εικόνα 19.** Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 575°C για οκτώ ώρες. Φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης με τα σφαιρικά κατακρημνίσματα μέσα σε αυτόν (βέλος) [13].



**Εικόνα 20.** Μικροδομή του δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 575°C για οκτώ ώρες. Φαίνονται τα αναγνωρισθέντα κατακρημνίσματα των τύπων  $Ni_3(Ti, Mo)$  και  $Fe_2Mo$  με τις αντίστοιχες μορφολογίες τους [13].

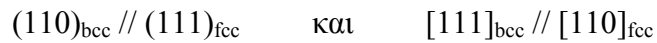


**Εικόνα 21.** Μικροδομή δοκιμίου που υπέστη υπεργήρανση στους 640°C για δύο ώρες. Διακρίνεται η μαρτενσιτική δομή και εντός αυτής μεγάλη πυκνότητα αλληλοεμπλεκόμενων διαταραχών[13].



**Εικόνα 22. Η φάση του ωστενίτη στα όρια των κεραμιδίων του μαρτενσίτη, στο δοκίμιο υπεργήρανσης στους 640°C για δύο ώρες [13].**

Η μορφή των μαρτενσιτικών πλακιδίων έμοιαζε σε μεγάλο βαθμό με εκείνην του υλικού από βαφή, με την βασική διαφορά να έγκειται στην παρουσία δεύτερης φάσης στα όρια των πλακιδίων του μαρτενσίτη. Η φάση αυτή αναγνωρίσθηκε σαν ωστενίτης και η σχέση προσανατολισμού μεταξύ των δυο φάσεων ήταν η γνωστή σχέση Kurdjumov-Sachs (K-S):



### 3.4 Ο ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός

Ο ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός είναι το φαινόμενο το οποίο παρατηρείται συχνά στους χάλυβες μαρτενγήρανσης υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασιακής. Στους χάλυβες maraging 300 και 350 παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 500 °C. Κάτω από τους 500 °C ο ανάστροφος ωστενίτης εμφανίζεται σε αρκετά μεγάλους χρόνους γήρανσης και όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τόσο οι χρόνοι αυτοί γίνονται μικρότεροι, γιατί η τάση για αναστροφή είναι πιο μεγάλη. Ο ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός παρουσιάζεται διαφοροποιημένος ανάλογα με τη θερμοκρασία γήρανσης. Αυτή, έχει δειχθεί πως μεταβάλλει την κινητική της αντίδρασης, τη μορφολογία του σχηματιζόμενου ωστενίτη αλλά και τον μηχανισμό σχηματισμού του. Η εμφάνιση του ωστενίτη στην μαρτενσιτική μήτρα επηρεάζει σημαντικά της μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Σύμφωνα με τον Viswanathan [13] αρχικά σχηματίζεται ο μητρικός ωστενίτης (matrix austenite), ακολουθεί ο σχηματισμός ωστενίτη λεπτών πλακιδίων (lath-like austenite) και τέλος σχηματίζεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης (recrystallized austenite) ο οποίος έχει πλακοειδή μορφή. Ο μητρικός ωστενίτης σχηματίζεται κατά μήκος των αρχικών ορίων των κόκκων του αρχικού ωστενίτη (prior austenite) ή αναπτύσσεται από τον υπολειπόμενο ωστενίτη [32]. Ο πλακοειδής ωστενίτης φυτρώνει ανεξάρτητα μέσα στα πλακίδια του μαρτενσίτη και στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης αναπτύσσεται στα πακέτα του μαρτενσίτη. Επίσης έχει παρατηρηθεί και ωστενίτης τύπου Widmanstätten ο οποίος υπακούει στη σχέση προσανατολισμού Kurdjumov-Sachs με τον μαρτενσίτη.

Μαζί με τον ανάστροφο ωστενίτη έχουν παρατηρηθεί κατακρημνίσματα  $Ni_3(Ti, Mo)$ . Η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η αναστροφή του ωστενίτη περιγράφεται από ένα φαινόμενο που αναφέρεται από τον Karoor [47] ως ανακατανομή στοιχείων. Κατά την γήρανση η αναστροφή του ωστενίτη λαμβάνει χώρα εξαιτίας της απομόνωσης του νικελίου σε περιοχές μέσα στην μαρτενσιτική μήτρα. Σύμφωνα με τον Li [17] μελετώντας την περιεκτικότητα του ανάστροφου ωστενίτη σε νικέλιο βρέθηκε να είναι αρκετά εμπλουτισμένος. Το νικέλιο απομονώνεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και του αρχικού ωστενίτη και έτσι αναπτύσσεται εκεί ο lath-like ωστενίτης. Κατά τον σχηματισμό του ανάστροφου ωστενίτη λαμβάνει χώρα και κατακρήμνιση φάσεων, όπου το μολυβδαίνιο προωθεί το σχηματισμός  $Fe_2Mo$ .

Η τάση μετασχηματισμού του μαρτενσίτη σε ωστενίτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπώς το νικέλιο μειώνεται έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός αυτός. Σε υψηλές θερμοκρασίες (570 °C) ο ωστενίτης έχει παρατηρηθεί να έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες (500 °C).

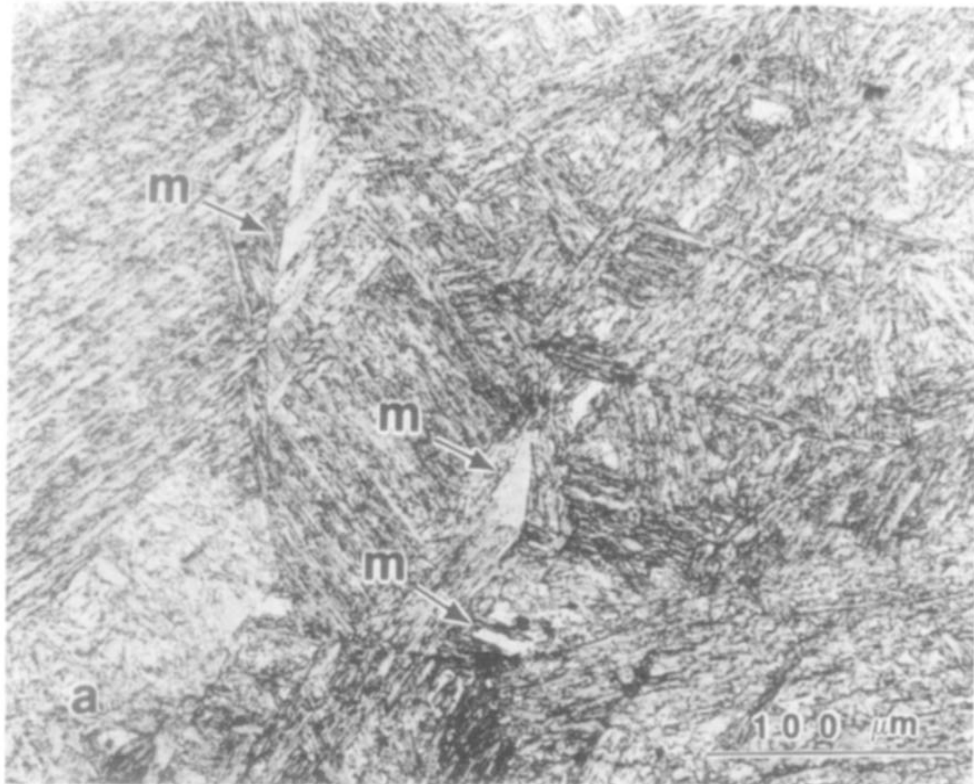
Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ο ωστενίτης αυξάνεται με τη θερμοκρασία γήρανσης εξαιτίας της αύξησης του ποσού του ανάστροφου ωστενίτη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία γήρανσης. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία γιατί ο ωστενίτης πέραν αυτής της θερμοκρασίας παύει να είναι σταθερός.

### **3.4.1 Ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός σε χάλυβα maraging με 19.5 % κ.β νικέλιο**

Σε αυτούς τους χάλυβες ο ανάστροφος ωστενίτης εμφανίζεται σε δυο διαφορετικές μορφολογίες: πλακοειδής και κοκκώδης (granular) [33]. Ο πλακοειδής σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και μερικές φορές μέσα στον κόκκο αυτό και ορισμένες φορές αυτό οδηγεί σε μια δομή από εναλλασσόμενα πλακίδια ωστενίτη και μαρτενσίτη. Ο κοκκώδης ωστενίτης αναπτύσσεται κυρίως από τον αρχικό ωστενίτη στα όρια των κόκκων του ή προκύπτει από την ανάπτυξη του lath-like ωστενίτη. Ο ανάστροφος ωστενίτης ο οποίος έχει τη μορφή κόκκου είναι προϊόν διαχυσιακού μετασχηματισμού. Η σχέση προσανατολισμού ανάμεσα στον πλακοειδή ωστενίτη και τον υπολειπόμενο ωστενίτη υπακούει στη σχέση K-S. Το σύνηθες επίπεδο είναι το  $\{111\}_f$ . Όσον αφορά τη μαγνητική συμπεριφορά, ο πλακοειδής ωστενίτης έχει αποδειχθεί ότι είναι φερρομαγνητικός και θερμικά σταθερός στη θερμοκρασία δωματίου εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας σε νικέλιο. Η αλλαγή στη χημική σύσταση, δείχνει ότι η ανάπτυξη του πλακοειδούς ωστενίτη περιλαμβάνει την έννοια της διάχυσης. Στην αρχή της γήρανσης ο χάλυβας maraging με 19.5% νικέλιο παρατηρείται να σχηματίζεται ωστενίτης τύπου Widmanstätten στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Όταν ο χρόνος και η θερμοκρασία γήρανσης αυξάνονται, εμφανίζεται σταδιακά ανάστροφος ωστενίτης και στη συνέχεια της γήρανσης γίνεται κυρίαρχη φάση. Επίσης παρατηρήθηκε και η ανάπτυξη μητρικού ωστενίτη, ο οποίος αναπτύσσεται από τον υπολειπόμενο ωστενίτη ή εμπεριέχεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη (Εικόνες 23-27).

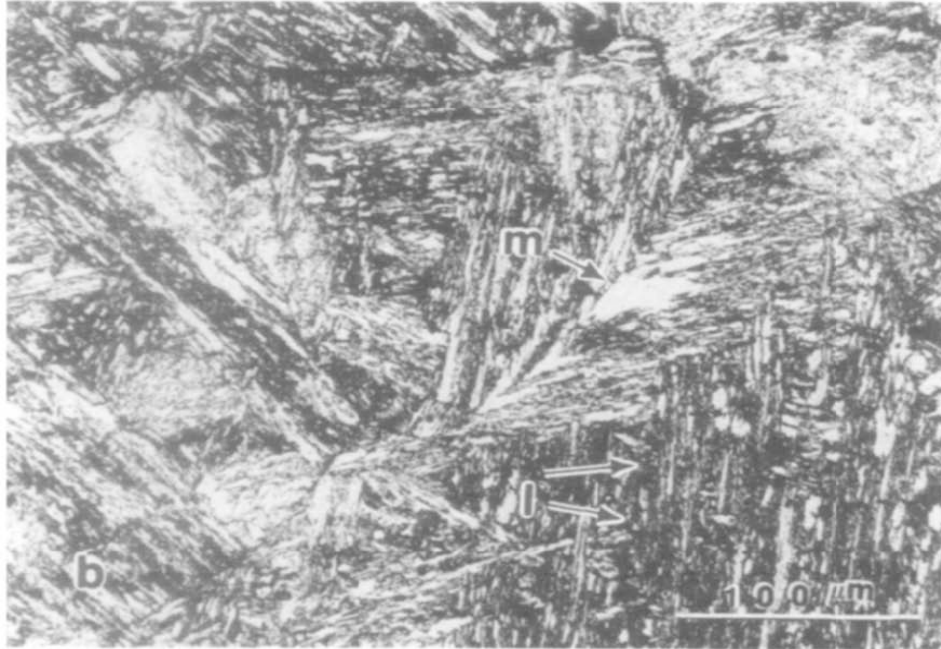
Πραγματοποιώντας γήρανση στους 300 °C για 1000 ώρες, δεν παρατηρήθηκε ανάστροφος ωστενίτης. Στους 400 °C παρατηρήθηκε μητρικός ωστενίτης ύστερα από 100 ώρες γήρανσης. Στους 500 °C ο μητρικός ωστενίτης εμφανίζεται γρήγορα και στη συνέχεια σχηματίζεται πλακοειδής ωστενίτης. Σε μεγαλύτερο χρόνο γήρανσης δεν παρουσιάζεται ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης. Στους 550 °C ο μητρικός ωστενίτης εμφανίζεται στα πρώτα δύο λεπτά, ακολουθεί ο σχηματισμός πλακοειδή ωστενίτη (1 ώρα γήρανση) και τέλος σχηματίζεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης. Εξαιτίας της εμφάνισης του ανακρυσταλλωμένου ωστενίτη, έχει δειχθεί ότι ο μετασχηματισμός εισάγει παραμόρφωση η οποία πραγματοποιείται κατά τον σχηματισμό του μητρικού και πλακοειδούς ωστενίτη και η αποθηκευμένη εσωτερική ενέργεια

λειτουργεί ως δύναμη ανακρυστάλλωσης. Έχοντας σχηματιστεί ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης σε περαιτέρω γήρανση σχηματίζονται φερριτικά πλακίδια μεγέθους 0.1-0.5 μm με χωροκεντρωμένη κρυσταλλογραφική δομή και να βρίσκονται στο εσωτερικό ή στα όρια των κόκκων του ανακρυσταλλωμένου ωστενίτη. Έτσι ο ανακρυσταλλωμένος όταν αποψύχεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη. Το επίπεδο του σχηματιζόμενου μαρτενσίτη είναι το  $\{111\}_f$  και η μορφολογία του είναι ίδια με αυτή του αρχικού μαρτενσίτη.

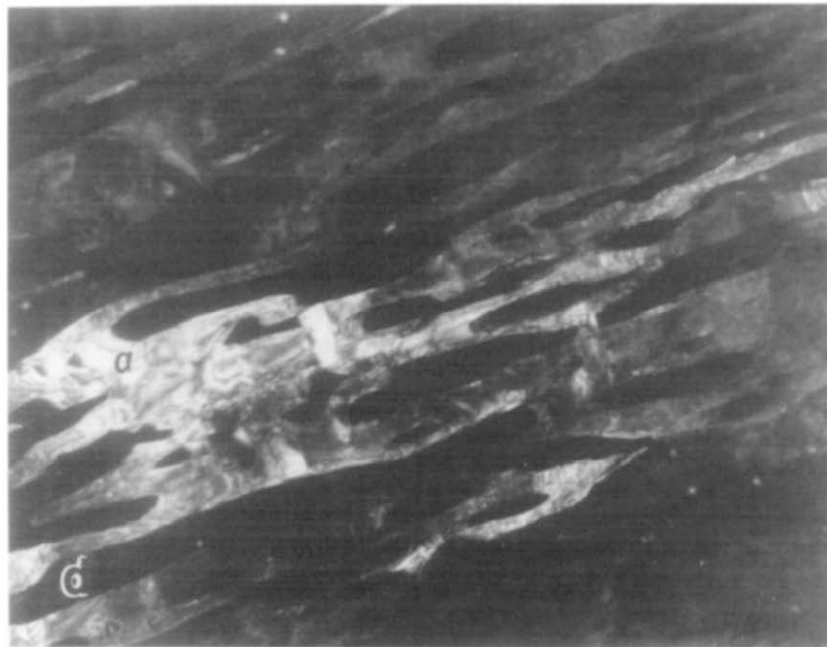
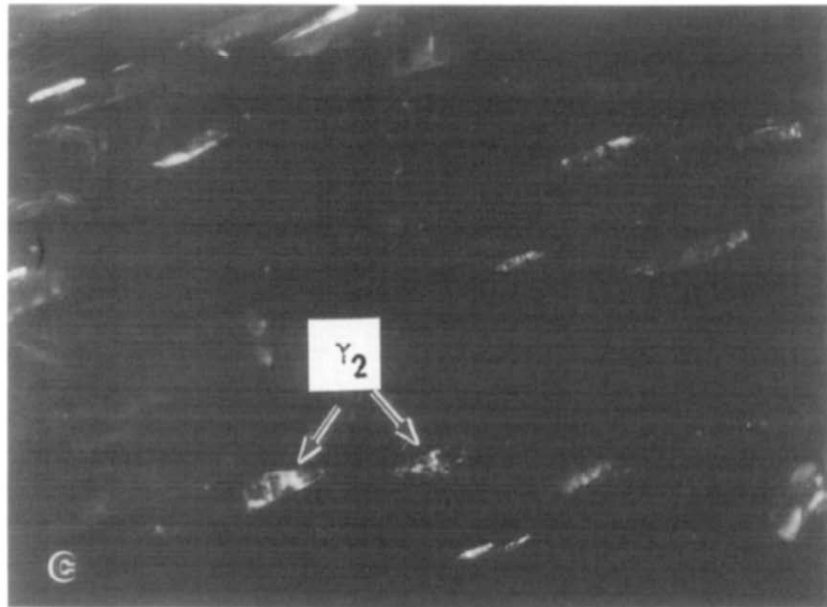


**Εικόνα 23 α. Σχηματισμός του ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη [33].**

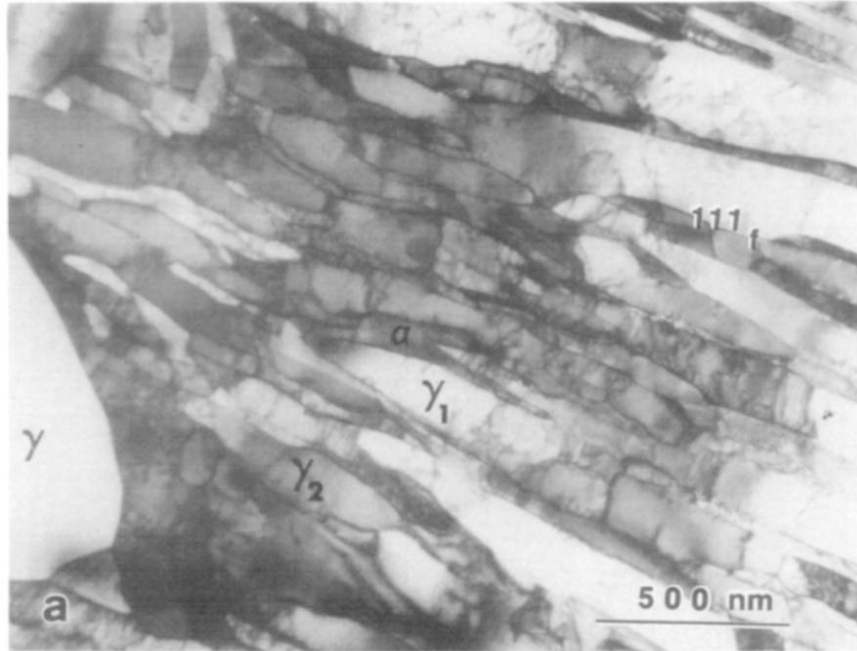




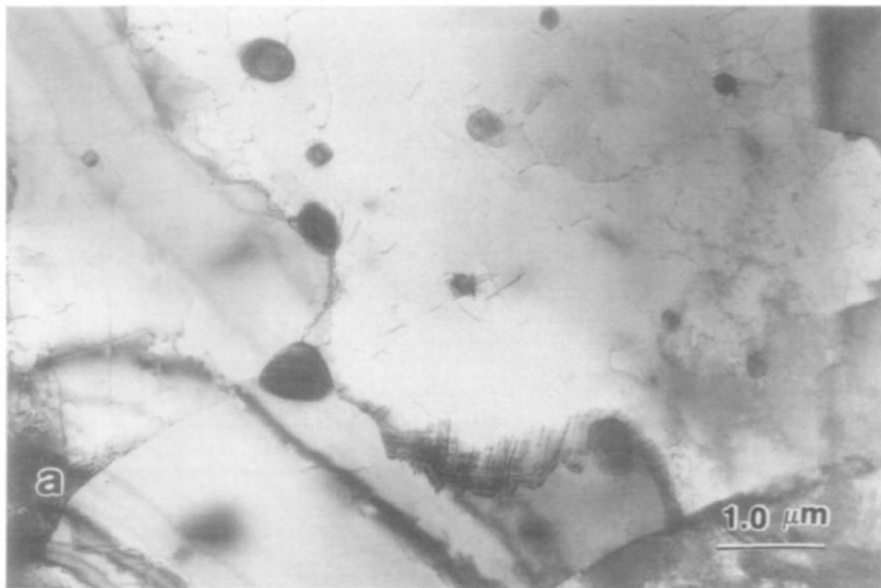
**Εικόνες 24 (b, c). Απεικονίζεται ο σχηματισμός lath-like ωστενίτη(b), ο σχηματισμός ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη (l), ανάστροφος ωστενίτης στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη (m) και lath-like ωστενίτης ο οποίος αναπτύσσεται από τον αρχικό ωστενίτη (c) [33].**



**Εικόνες 25 ( c, d). Μικρογραφίες από TEM. Παρουσιάζεται η μικροδομή του lath-like ωστενίτη και του υπολειπόμενου μαρτενσίτη στη θερμοκρασία γήρανσης 500 °C, χάλυβα maraging με 19.5 κ.β % νικέλιο [33].**



**Εικόνα 26.** Μικρογραφία από TEM η οποία παρουσιάζει την μικροδομή χάλυβα maraging με 19.5 % νικέλιο, ο οποίος έχει υποστεί γήρανση στους 550 °C. Απεικονίζεται η δομή του lath-like ωστενίτη και του υπολειπόμενου μαρτενσίτη [33].



**Εικόνα 27.** Παρουσιάζεται η μικροδομή ύστερα από γήρανση στους 550 °C για 500 ώρες. Παρατηρούνται φερριτικά πλακίδια αλλά και σχηματισμός ορίων μαρτενσίτη στον ανακρυσταλλωμένο ωστενίτη [33].

### 3.4.2 Ανάστροφος ωστενιτικός μετασχηματισμός σε χάλυβα maraging 350

Ο ανάστροφος ωστενίτης εμφανίζεται κατά τη διαδικασία της μαρτενγήρανσης και της ωστενιτοποίησης. Εξαιτίας της σημαντικής του επίδρασης στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων, αυτό το θέμα απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή.

Πραγματοποιώντας μια σειρά θερμικών κατεργασιών γήρανσης σε χάλυβα maraging 350 παρατηρήθηκαν τα παρακάτω:

Αρχικά στους 430 ° C για 64 ώρες δεν εντοπίστηκε αναστροφή του ωστενίτη. Στους 500 ° C για οκτώ ώρες παρατηρήθηκε πλακοειδής ωστενίτης (lath-like) στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Η σχέση προσανατολισμού ανάμεσα στον μαρτενσίτη και τον ωστενίτη δίνεται από τη σχέση του Kurdjumov-Sachw (K-S) Αυξάνοντας το χρόνο γήρανσης, ο πλακοειδής ωστενίτης αναπτύσσεται γρήγορα και αρχίζει να περιβάλλει τους κόκκους του μαρτενσίτη. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη του ωστενίτη σε αυτή τη θερμοκρασία ευνοείται από τη συγκέντρωση ατόμων νικελίου στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Από τη στιγμή που ο ωστενίτης εμπλουτίζεται σε νικέλιο είναι θερμικά σταθερός και δεν μετασχηματίζεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν η γήρανση συνεχίστηκε μέχρι τις 64 ώρες δεν παρατηρήθηκε αναστροφή του ωστενίτη στους μαρτενσιτικούς κόκκους [17] (Πίνακας 9).

**Πίνακας 9. Χημική σύσταση κατά τον ανάστροφο ωστενιτικό μετασχηματισμό (κ.β %)** [17].

Aging temperature (°C)	Fe	Co	Ni	Mo	Ti
500	51.18	3.32	39.24	3.66	2.60
570	57.74	5.12	32.16	3.02	1.82
640	62.70	9.23	24.21	2.42	1.44

Στους 570 ° C γήρανσης σχηματίζεται πρώτα πλακοειδής ωστενίτης στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ο σχηματισμός του ωστενίτη συμβαίνει με διαχυσιακό τρόπο

Μετά από γήρανση τεσσάρων ωρών στους 570 ° C εμφανίζονται plate-like ωστενίτης μέσα στους κόκκους του μαρτενσίτη. Ο πλακοειδής ωστενίτης που είναι πιο χονδρόκοκκος (plate-like) έχει παρόμοια σύσταση με τον πλακοειδή (lath-like) ωστενίτη και αυτό υποδηλώνει ότι ο plate-like ωστενίτης σχηματίζεται με διαχυσιακό τρόπο. Η σχέση προσανατολισμού ανάμεσα

στον μαρτενσίτη και τον plate-like ωστενίτη περιγράφεται από τη σχέση K-S. Ο lath-like και plate-like ωστενίτης είναι εμπλουτισμένοι σε νικέλιο αλλά αυτό είναι λιγότερο σε σχέση με τον ωστενίτη που σχηματίστηκε στους 500 ° C. Αυτό συμβαίνει γιατί η τάση που ωθεί τον μετασχηματισμό του μαρτενσίτη σε ωστενίτη αυξάνεται με την πάροδο της γήρανσης.

Κατά τη θέρμανση στους 640 ° C σχηματίζεται ωστενίτης στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη, στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη αλλά και μέσα στον κόκκο του μαρτενσίτη. Ο ωστενίτης που σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη και στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη έχει lath-like μορφολογία ενώ ο ωστενίτης ο οποίος σχηματίζεται μέσα στον κόκκο του μαρτενσίτη έχει plate-like μορφολογία. Επίσης το ποσοστό του lath-like είναι περισσότερο από αυτό του plate-like. Έχει βρεθεί όμως και τα δύο αυτά είδη ωστενίτη να έχουν αναπτυχθεί ο ένας δίπλα στον άλλο οδηγώντας έτσι σε μια διατμησιακή συμπεριφορά. Η θερμοκρασία στην οποία αυτή οι δύο τύποι ωστενίτη σχηματίζονται είναι πολύ κοντά στην As του κράματος. Εξαιτίας της συγκέντρωσης κραματικών στοιχείων σε προτιμητέες περιοχές κατά τη θέρμανση, η θερμοκρασία As του μαρτενσίτη μπορεί σε αυτές τις περιοχές να είναι ίδια με τη θερμοκρασία γήρανσης, με αποτέλεσμα ο μαρτενσίτης να υποβληθεί σε έναν διατμησιακό ωστενιτικό μετασχηματισμό.

Η αύξηση του χρόνου γήρανσης οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους και του ποσοστού του ωστενίτη και μέσα στους κόκκους του μαρτενσίτη σχηματίζεται ωστενίτης μορφής Widmanstätten ο οποίος είναι του ίδιου τύπου ωστενίτης με τον plate-like. Ο lath-like και ο Widmanstätten υπακούουν στη σχέση K-S με τον μαρτενσίτη και οι σύστασή τους είναι παρόμοια. Και αυτοί οι δύο τύποι ωστενίτη είναι εμπλουτισμένοι σε νικέλιο και ο σχηματισμός του ωστενίτη μπορεί να είναι μπαινιτικός εξαιτίας του διατμησιακού σχηματισμού (λόγω της κατανομής των κραματικών στοιχείων) [13,17,38].

### **3.4.3 Επίδραση του ωστενιτικού μετασχηματισμού στις μηχανικές ιδιότητες**

Η αλλαγή της μικροδομής κατά την διαδικασία της θερμικής κατεργασίας επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα maraging. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την γήρανση δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερές κατά την εξέλιξή της και συνεισφέρουν στο σχηματισμό ωστενίτη και φερρίτη. Ο μετασχηματισμός ανάστροφου ωστενίτη σχετίζεται αρκετά με τη χημική σύσταση του χάλυβα maraging. Αυτό συμβαίνει γιατί το νικέλιο το οποίο υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό είναι στοιχείο το οποίο σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Σε χάλυβα maraging με 18% κ.β Ni παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ωστενίτη δεν είχε αρνητικές επιδράσεις στις

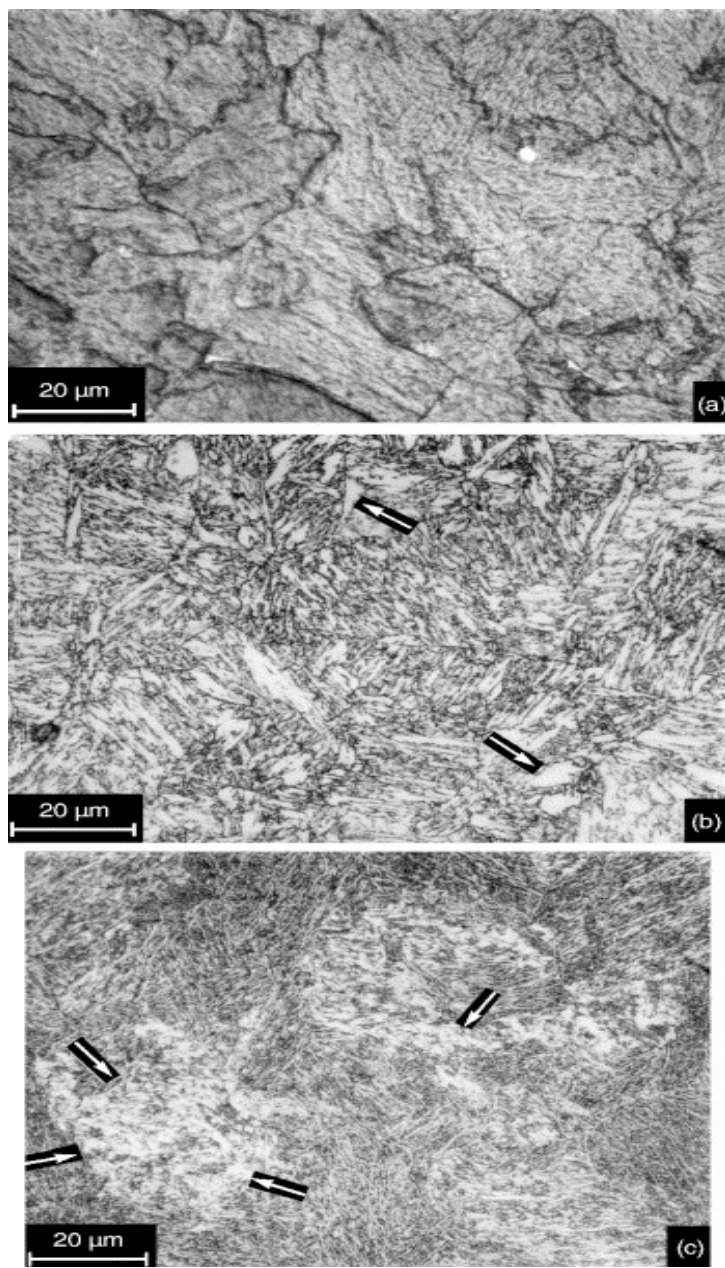
μηχανικές ιδιότητες, ιδιαίτερα όταν αυτός αναπτύσσεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Όταν όμως ο ανάστροφος ωστενίτης αναπτύσσεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη επηρεάζει την αντοχή των χαλύβων μαρτενγήρανσης.

**Πίνακας 10. Μηχανικές ιδιότητες χάλυβα maraging 350 σε διάφορες καταστάσεις γήρανσης. [18]**

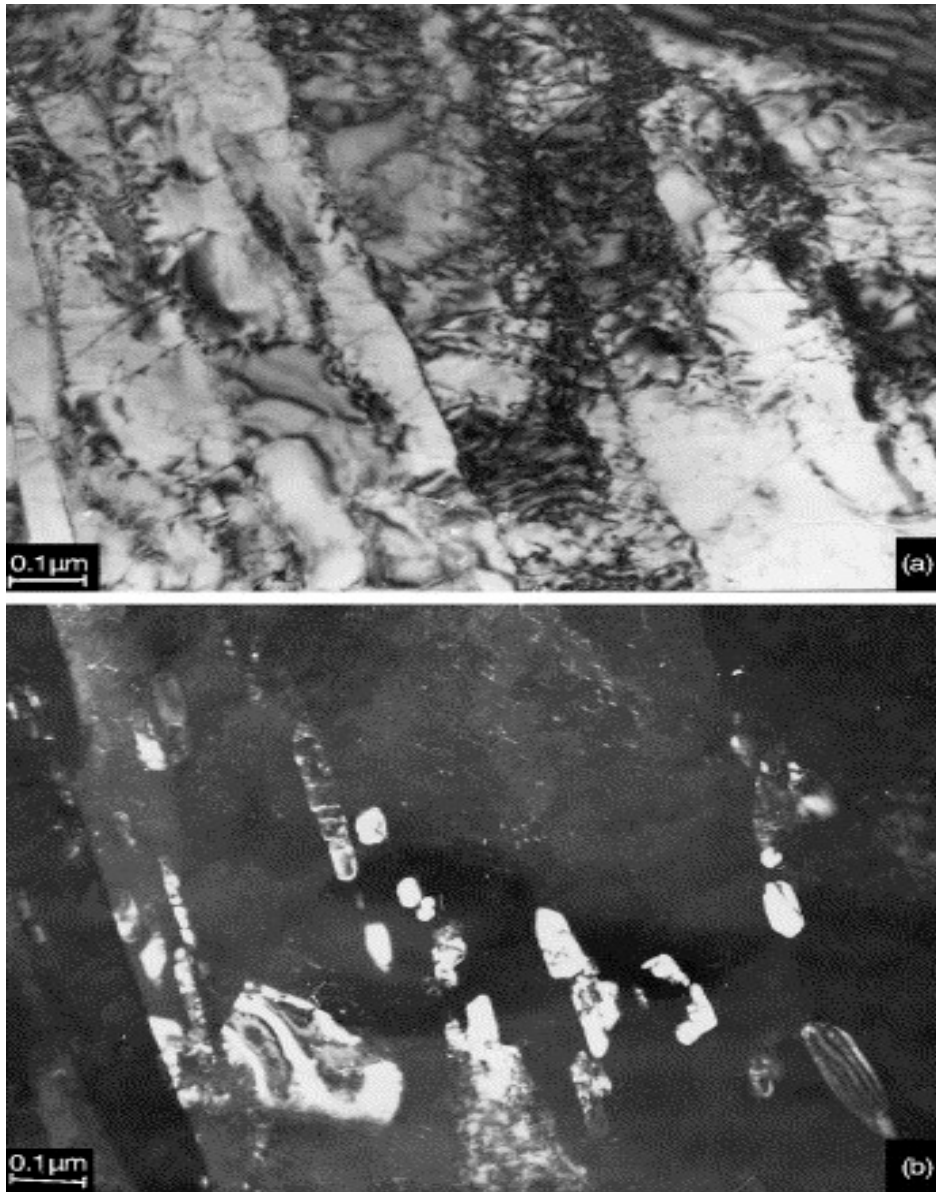
Θερμοκρασία/χρόνος γήρανσης	Ποσοστό ωστενίτη (%)	Όριο θραύσης (MPa)	0.2% όριο διαρροής (MPa)	Ολική επιμήκυνση (%)	Δυσθραυστότητα (J)
510 °C–3 h (peak-aged)	Nil	2227	2195	5.3	12
640 °C–1 h	8	1715	1504	10.7	20
640 °C–2 h	13	1615	1414	11.3	49
640 °C–4 h	22	1534	1308	12.2	21
640 °C–6 h	23	1474	1211	12.2	20
640 °C–8 h	24	1458	1203	13.1	12

Κατά τη γήρανση στους 640 °C παρουσίασε διάφορες μορφολογίες με την πάροδο του χρόνου. Μετά από δύο ώρες γήρανσης η μικροδομή αποτελούνταν από πακέτα μαρτενσίτη και κόκκους αρχικού ωστενίτη. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που κατακρημνίστηκαν ήταν  $Ni_3(Ti,Mo)$ . Έχοντας γίνει αναστροφή σε περίπου 13% του ωστενίτη το όριο θραύσης μειώνεται περίπου 36%. Μετά από τέσσερις ώρες γήρανσης, το όριο θραύσης (UTS) και το όριο διαρροής (YS) μειώνονται (Πίνακας 10) .

Η αντοχή του υλικού μειώνεται δραστικά μετά από οκτώ ώρες γήρανσης και παρατηρείται μείωση της ολκιμότητας πράγμα το οποίο συνδέεται με την αλλαγή της μορφολογίας του ωστενίτη. Στα αρχικά στάδια της γήρανσης το υλικό παρουσίασε πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, και αυτό οφείλεται στην απουσία ενδομεταλλικών ενώσεων και ανάπτυξης ωστενίτη στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Η απώλεια αντοχής του υλικού συνδέεται με τον σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που παρουσιάστηκαν όπως  $Ni_3(Ti,Mo)$  και  $Fe_2Mo$  σε περαιτέρω γήρανση ή όταν η γήρανση ακολουθείται από υψηλές θερμοκρασίες, διαλυτοποιούνται με αποτέλεσμα τον τοπικό εμπλουτισμό νικελίου σε προτιμητέες περιοχές. Στον χάλυβα maraging 350, η αναστροφή του ωστενίτη και ο σχηματισμός  $Fe_2Mo$  πραγματοποιούνται στον ίδιο χρόνο. Γενικά ο ανάστροφος ωστενίτης προκαλεί μείωση του ορίου θραύσης (YS) και του ορίου διαρροής (UTS) και αύξηση της ολκιμότητας.

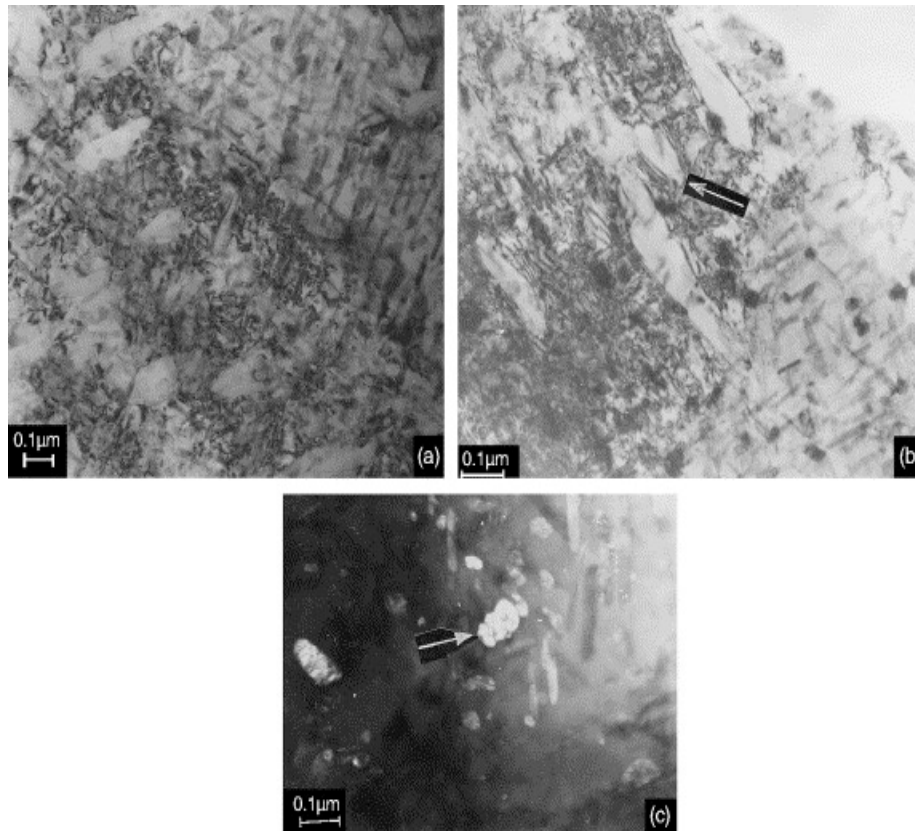


Εικόνα 28 (α, β, γ). Παρατηρείται η μικροδομή του χάλυβα maraging 350 α) γήρανση στους 510 °C για 3 ώρες β) γήρανση στους 640 °C για 2 ώρες γ) γήρανση στους 640 °C για 8 ώρες [18].



Εικόνα 29 (α,β). Μικρογραφίες από TEM (Transmission electron micrographs). Στην πρώτη εικόνα απεικονίζεται η βασική μικροδομή και ο σχηματισμός ωστενίτη στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές απεικονίζουν τον ωστενίτη και οι σκουρόχρωμες τον μαρτενσίτη. Η θερμοκρασία γήρανσης είναι 640 °C και ο χρόνος 2 ώρες. Στην β εικόνα απεικονίζεται η ίδια περιοχή με σκούρο πεδίο [18].





**Εικόνα 30 (α,β,γ).** Μικροδομές που προέκυψαν από TEM σε θερμοκρασία γήρανσης 640 °C για 8 ώρες. Στην πρώτη εικόνα βλέπουμε ωστενίτη Widmanstätten μορφής. Στην δεύτερη εικόνα φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης ο οποίος έχει σχηματιστεί στο εσωτερικό των κόκκων του μαρτενσίτη. Στην τελευταία εικόνα παρατηρείται ωστενίτης ο οποίος έχει σφαιρική μορφή [18].

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης έχουν υψηλή αντοχή σε σχέση με τους κοινούς χάλυβες. Η προσθήκη Mo, Ti, Co βελτιώνει την μηχανική αντοχή τους. Το νικέλιο είναι απαραίτητο στοιχείο για την αντοχή των χαλύβων μαρτενγήρανσης. Η προσπάθεια αντικατάστασής του με Mn δεν ήταν τόσο επιτυχής. Η γήρανση μπορεί να προκαλέσει αύξηση της αντοχής με δραστηκή μείωση της ολκιμότητας. Η ολκιμότητα όμως μπορεί να επανέλθει σταδιακά με μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης έτσι ώστε να επιτευχθεί η σκλήρωση με κατακρήμνιση και σχηματισμός αναστροφου ωστενίτη. Η μορφολογία του lath-like ωστενίτη προσφέρει καλύτερη αντοχή σε σχέση με τη μορφολογία που αποτελείται από κόκκους ωστενίτη. Η βελονοειδής μορφολογία, είτε του μαρτενσίτη είτε του lath-like ωστενίτη αποτελεί μειονέκτημα για την ολκιμότητα του υλικού (elongation). Ο μητρικός και ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης βελτιώνουν της μηχανικές ιδιότητες (όπως elongation και ολκιμότητα). Ο μητρικός ωστενίτης, γενικά επηρεάζει σημαντικά την ολκιμότητα [36]. Η βελονοειδής μορφολογία έχει ως αποτέλεσμα το υλικό να

έχει μεγαλύτερη τάση για παραμόρφωση και έτσι οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού να επιδεινώνονται.

Από την άλλη πλευρά η αύξηση της ολκιμότητας μπορεί να αποδίδεται στις εναλλασσόμενες φάσεις της «ελασματώδους» (lamellar) δομής. Ο λεπτομερής υπολειπόμενος ωστενίτης που υπάρχει στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη συνεισφέρει στην εμπόδιση της διάδοσης των διαταραχών. Το μικρό ποσοστό υπολειπόμενου ωστενίτη δεν βελτιώνει σημαντικά την αντοχή του υλικού και συγκεκριμένα την ολκιμότητα. Σύμφωνα με τον Wayman [36] αν και κατά τη γήρανση παρατηρείται βελτίωση της αντοχής η ολκιμότητα δεν βελτιώνεται αποτελεσματικά.

Γενικά, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων μαρτενγήρανσης, αυτές δεν καθορίζονται μόνο από το ποσοστό του ανάστροφου ωστενίτη αλλά και από το είδος του, είτε αυτός είναι μητρικός, πλακοειδής και ανακρυσταλλωμένος. Η αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη μειώνει το όριο θραύσης (UTS) και το όριο διαρροής (YS) του υλικού. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί ότι η ολκιμότητα αυξάνεται παρόλο που η αντοχή μειώνεται. Η δυσθραυστότητα στα αρχικά στάδια της γήρανσης είναι αυξημένη και με την πάροδο του χρόνου μειώνεται. Η μείωση της δυσθραυστότητας οφείλεται στην μεταβολή της μορφής του ωστενίτη και στην μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων. Ο σχηματισμός του ανάστροφου ωστενίτη στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη βελτιώνει την ολκιμότητα του χάλυβα. Ο σχηματισμός ανάστροφου ωστενίτη σε προχωρημένα στάδια γήρανσης στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη μειώνει τη δυσθραυστότητα.

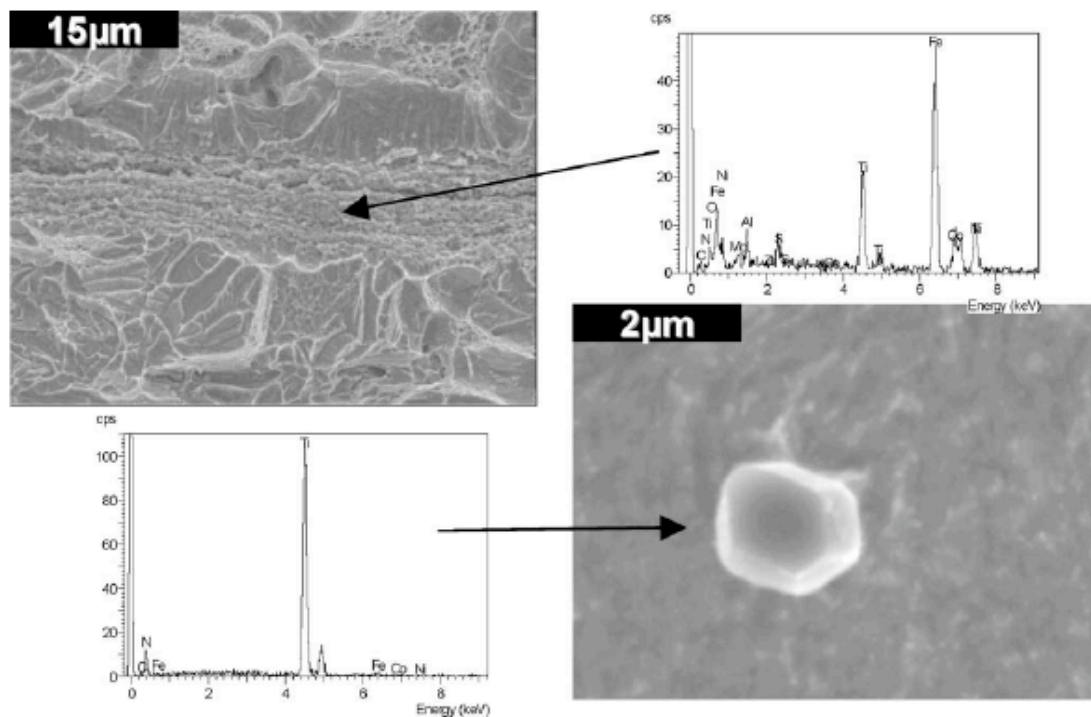
Τα κατακρημνίσματα (αλλά και η παρουσία νιτριδίων και σουλφιδίων του τιτανίου) μειώνουν την δυσθραυστότητα και δεν αποτελούν εμπόδιο στη διάδοση των ρωγμών αλλά ευνοούν την εκκίνηση τους.

#### **3.4.4 Ανεπιθύμητα εγκλείσματα**

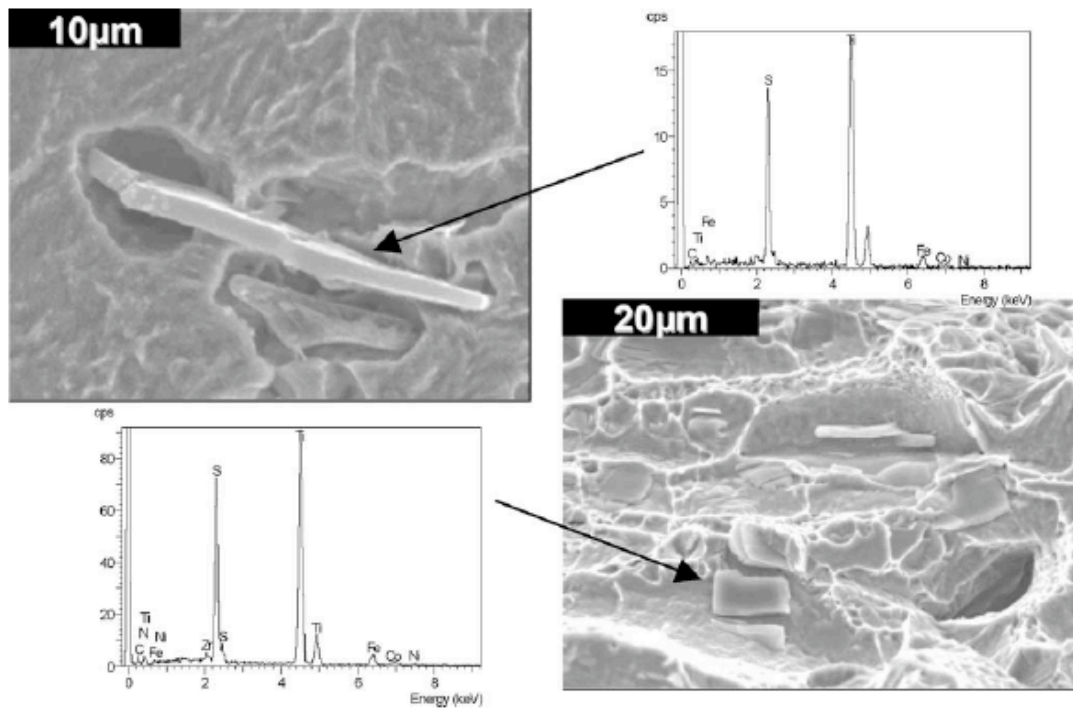
Όλοι οι τύποι χαλύβων έχουν ανεπιθύμητα εγκλείσματα τα οποία παρουσιάζονται όταν το μέταλλο είναι υπό μορφή τήγματος. Βλαβερά στοιχεία όπως N, S, C, P, O, κατά τη στερεοποίηση ελαττώνεται η διαλυτότητά τους και εκλύονται ως αέρια ή σχηματίζουν ενώσεις με τα κραματικά στοιχεία. Για να ελεγχθεί η παρουσία αυτών των προσμίξεων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως αποξείδωση, αποθείωση έτσι ώστε να παραχθεί κατάλληλης χημικής σύνθεσης χάλυβας, αν και αυτό αυξάνει το κόστος.

Το άζωτο και το θείο είναι δυο σημαντικά στοιχεία, τα οποία στην περίπτωση των χαλύβων μαρτενγήρανσης σχηματίζουν ενώσεις  $Ti(C,N)$  και  $Ti_2S$  και ευνοούν τη θερμοψαθυρότητα. Οι ενώσεις αυτές ευνοούνται από υψηλές θερμοκρασίες όπου το μέγεθος του κόκκου του ωστενίτη είναι αυξημένο και έτσι η ψαθυρότητα του υλικού είναι και αυτή αυξημένη. Η αύξηση του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη μειώνει τη συνολική διακρυσταλλική επιφάνεια και αυξάνει το ποσοστό της [59]. Εκτός από τις υψηλές θερμοκρασίες, τα κατακρημνίσματα  $Ti(C,N)$  εμφανίζονται και σε χαμηλές θερμοκρασίες επηρεάζοντας αρνητικά τη δυσθραυστότητα του χάλυβα.

Στις παρακάτω εικόνες ( Εικόνες 31-32 ) παρουσιάζονται εγκλείσματα τα οποία παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Στην πρώτη εικόνα το νιτρίδιο του τιτανίου παρουσιάζεται να έχει σφαιροειδή μορφή. Γενικά η μορφολογία των εγκλεισμάτων εξαρτάται από το βαθμό κατεργασίας κατά τη διαμόρφωση εν θερμώ. Σε προϊόντα σφυρηλασίας παρατηρούνται σφαιρικά εγκλείσματα ενώ σε προϊόντα έλασης παρατηρούνται επιμηκυμένα εγκλείσματα. Το σουλφίδιο του τιτανίου παρατηρείται να έχει επιμηκυμένο σχήμα στη δεύτερη εικόνα.

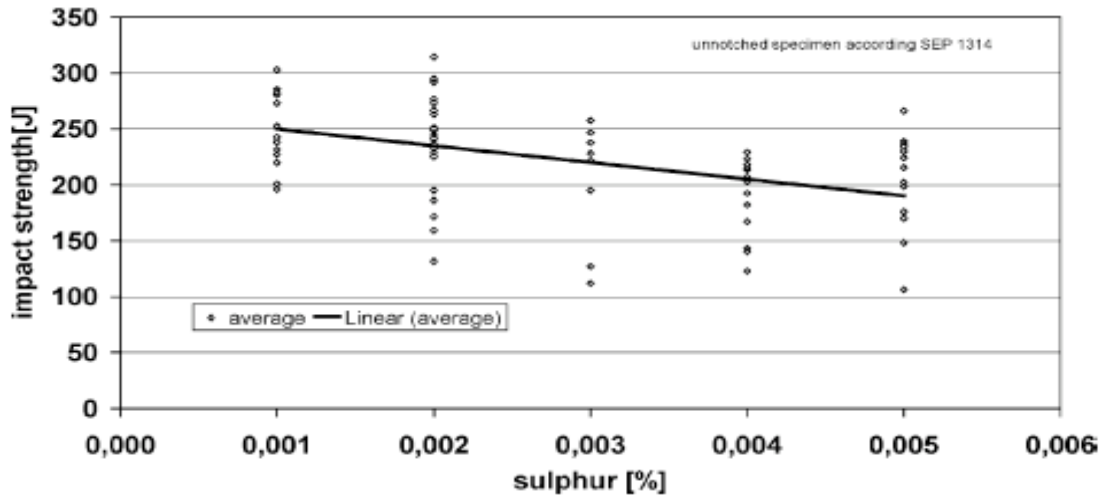


**Εικόνα 31. Μικρογραφία SEM όπου φαίνεται το βλαβερό έγκλεισμα  $Ti(C,N)$  [35]**

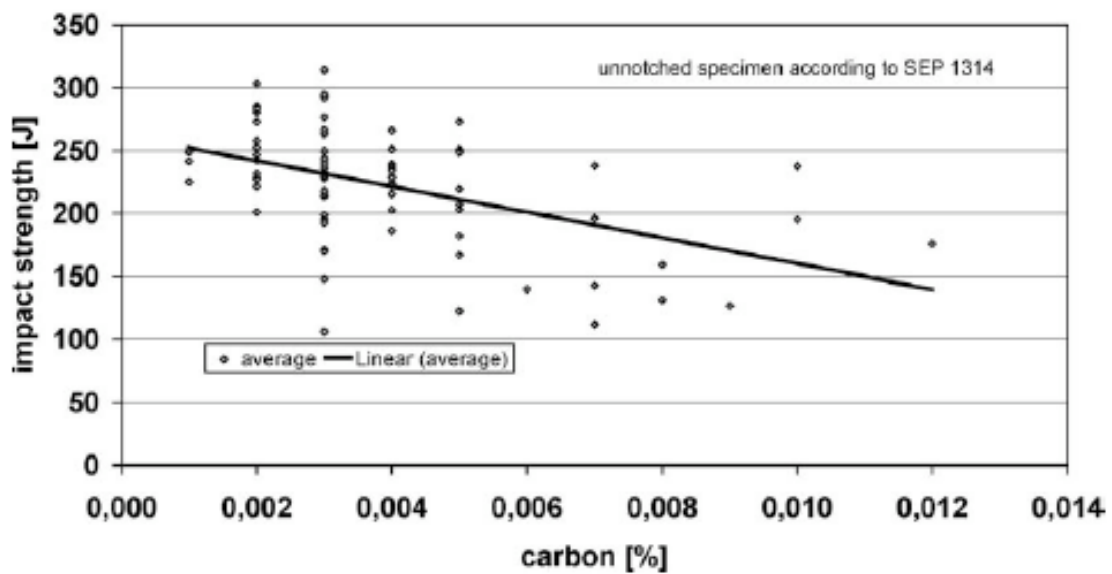


**Εικόνα 32. Μικρογραφίες SEM όπου φαίνεται η θέση και η μορφολογία του εγκλείσματος  $Ti_2S$  [35]**

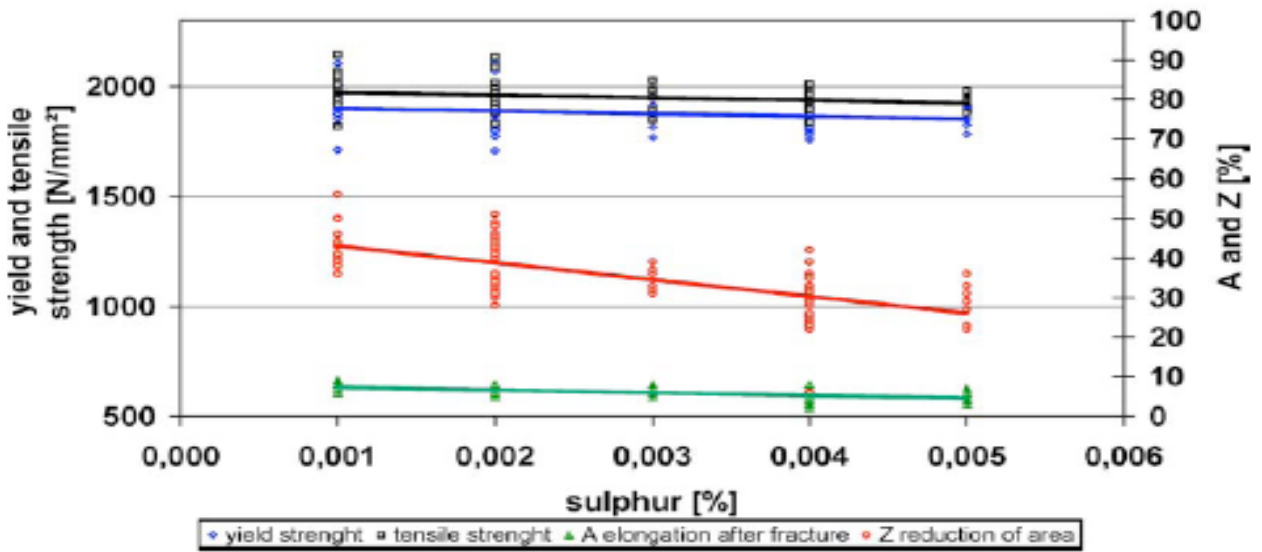
Τέλος, η παρουσία του θείου στον χάλυβα μαρτενγήρανσης μειώνει τη δυσθραυστότητα και την ολκιμότητα ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα προκαλεί μείωση της δυσθραυστότητας. [35]



Εικόνα 33. Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο [35]



Εικόνα 34. Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο άνθρακα [35]



Εικόνα 35. Αντοχή και ολκιμότητα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείου, σε χάλυβα maraging [35].

## 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 Περιγραφή υλικού

Το υλικό που υποβλήθηκε στις πειραματικές συνθήκες και μελετήθηκε ήταν ένας εμπορικός χάλυβας τύπου maraging 250 της βρετανικής εταιρείας Corus Engineering Steels, με έδρα το Sheffield. Η ονομαστική χημική σύσταση του υλικού έχει δοθεί στον πίνακα 2 (σελ. 21). Το υλικό παρελήφθη σε μορφή ράβδου με διάμετρο διατομής 25 mm. Τα δοκίμια που υπέστησαν θερμικές κατεργασίες και εξετάσθηκαν ως προς την σκληρότητα και την μικροδομή τους ήταν κυκλικής διατομής με την προαναφερθείσα διάμετρο και πάχος 4 mm περίπου το καθένα.

Για την λήψη των δοκιμίων εφελκυσμού της ενδεικνυόμενης μορφής, οι αρχικές ράβδοι υπέστησαν μηχανουργική κατεργασία για την κατασκευή προτύπων κυλινδρικών δοκιμίων εφελκυσμού κατά BS EN 2002 (Εικόνα 38).

## 4.2 Προετοιμασία Δοκιμίων

### 4.2.1 Κοπή δοκιμίων

Τα δοκίμια προέκυψαν από τις κοπές ράβδου διαμέτρου 2.5 mm σε τεμάχια πάχους 4 mm. Οι κοπές έγιναν με χρήση δισκοτόμου, τύπου Struers Discotom. Η μικροδομή είναι πολύ ευαίσθητη κατά τη διαδικασία κοπής γιατί μπορεί να επέλθει σημαντική αλλαγή. Η αλλαγή στη μικροδομή μπορεί να επέλθει από υπερβολική θερμότητα, μηχανική παραμόρφωση ή και τα δύο. Οι λεγόμενες «τεχνητές μικροδομές» που προκύπτουν σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανόν να μην επιτρέψουν την αποκάλυψη της πραγματικής δομής. Κατά την κοπή, για να αποφευχθεί η θέρμανση του υλικού και οι μεταβολές στην μικροδομή του γίνεται ψύξη με ροή αραιωμένου γαλακτώματος. Τα γρέζια που προέκυψαν κατά την κοπή απομακρύνθηκαν με τη βοήθεια κατακόρυφου τροχού, και κατ' αυτόν τον τρόπο εξομαλύνθηκε η επιφάνεια των δοκιμίων.

Με την ίδια μέθοδο κόπηκαν και τα δοκίμια τα οποία δεν υπέστησαν ψυχρή έλαση. Το πάχος αυτών των δοκιμίων ήταν 4mm και η διάμετρος 2.5 mm.

### 4.2.2 Θερμικές κατεργασίες

Μετά τη διαδικασία της κοπή, τα δοκίμια υπέστησαν θερμικές κατεργασίες. Οι κατεργασίες αυτές μπορούν να ομαδοποιηθούν σε κατηγορίες, ανάλογα με τις παραμέτρους χρόνου, θερμοκρασίας και κατάστασης παραμόρφωσης πριν την πραγματοποίηση των θερμικών κατεργασιών.

α. Δεκαοκτώ δοκίμια που αρχικά είχαν αποβληθεί σε ψυχρή έλαση 50 % ελάττωσης του αρχικού τους πάχους υπέστησαν θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 820 °C και για χρόνο μισής ώρας, για πλήρη ωστενιτοποίηση. Στην συνέχεια υπέστησαν βαφή στο νερό, μέχρι την θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Ακολούθως, χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες των έξι δοκιμίων. Τα δοκίμια της πρώτης ομάδας υποβλήθηκαν σε θερμικές κατεργασίες για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100 και 200 ώρες στους 485°C (στο καθένα αντιστοιχεί ένας χρόνος γήρανσης), τα δοκίμια της δεύτερης ομάδας για τους ίδιους χρόνους στους 510 °C και εκείνα της τρίτης ομάδας, ομοίως για τους προαναφερθέντες χρόνους, στην θερμοκρασία των 535°C. Μετά την επαναφορά, τα δοκίμια υπέστησαν βαφή σε νερό.



β . Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν δεκαοκτώ το δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί τις ίδιες θερμικές κατεργασίες στους ίδιους χρόνους με τη μόνη διαφορά ότι τα δοκίμια αυτά πριν υποβληθούν στις θερμικές κατεργασίες πριν δεν έχουν υποστεί ψυχρή έλαση όπως τα δοκίμια της πρώτης περίπτωσης.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια που υπέστησαν ωστενιτοποίηση και βαφή ελήφθησαν ως δοκίμια αναφοράς. Η θερμική κατεργασία στους 820°C είχε σκοπό την πλήρη ωστενιτοποίηση των δοκιμίων και η βαφή την λήψη μαρτενσιτικής δομής. Στην συνέχεια, η θερμική κατεργασία επαναφοράς στόχευε στην κατακρήμνιση λεπτομερών φάσεων μέσα στην μετασταθή μαρτενσιτική φάση, που θα οδηγούσε σε αύξηση της αντοχής. Η βαφή μετά την επαναφορά είχε σκοπό το «πάγωμα» της διαδικασίας κατακρήμνισης και την εξασφάλιση λήψης των μικροδομών που αντιστοιχούν στους εκάστοτε χρόνους γήρανσης, με εξάλειψη της πιθανότητας μεταβολής της μικροδομής που θα μπορούσε να προκαλέσει μια αργή απόψυξη από την σχετικά υψηλή θερμοκρασία γήρανσης.

#### **4.2.3 Ψυχρή Έλαση**

Η ψυχρή έλαση πραγματοποιήθηκε σε έλαστρο τύπου Laminoir/Mod. M. 100/55 και έγινε 50% μείωση του αρχικού πάχους. Κατά τη διάρκεια της έλασης ελήφθη φροντίδα και η έλαση πραγματοποιήθηκε σε δύο άξονες, κάθετους μεταξύ τους και ελήφθη πεπλατυσμένο αλλά όχι επίμηκες προϊόν έλασης.

Η εξέταση της πυκνότητας των διαταραχών που προέκυψαν στην πλαστικά παραμορφωμένη δομή έγινε έμμεσα, με την παρατήρηση της κινητικής της αντίδρασης κατακρήμνισης και των μέγιστων τιμών σκληρότητας κατά την επαναφορά. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι διαταραχές δρουν ως προτιμητέες περιοχές ετερογενούς κατακρήμνισης και καταλύουν τις αντιδράσεις κατακρήμνισης.

Όλα τα δοκίμια έφτασαν στο τελικό τους πάχος με έλαση πολλαπλών πάσσων. Κάθε πάσσο επέφερε ελάττωση πάχους κατά μέσο όρο περίπου 2,5%. Το δοκίμιο με 50% παραμόρφωση χρειάστηκε 25 πάσσα.

#### 4.2.4 Εγκιβωτισμός

Η διαδικασία του εγκιβωτισμού που επιδέχονται τα δοκίμια γίνεται έτσι ώστε να προετοιμαστούν για μεταλλογραφική κατεργασία. Για τον εγκιβωτισμό επιλέγουμε ένα υλικό που μπορεί να χυτευθεί έτσι ώστε να μην επηρεαστεί η επιφάνεια των δοκιμίων από πίεση και θερμότητα. Κατά τον εγκιβωτισμό τοποθετούμε το κάθε δοκίμιο σε ένα καλούπι όγκου 22-25cm<sup>3</sup> έτσι ώστε να μπορούμε να επεξεργαστούμε την επιφάνειά του. Έπειτα προσθέτουμε στο καλούπι το μίγμα που έχουμε παρασκευάσει και το οποίο αποτελείται από 80 ml ρητίνης και από 48 σταγόνες καταλύτη ο οποίος βοηθάει στην στερεοποίηση της ρητίνης. Παρασκευάζοντας τη ρητίνη ανακατεύουμε έτσι ώστε να αναμειχθούν καλά ρητίνη και σκληρυντής και να μην δημιουργηθούν φυσσαλίδες. Στα τοιχώματα του καλουπιού έχουμε κάνει μια επικάλυψη με βαζελίνη έτσι ώστε να είναι εύκολη η εξαγωγή του υλικού μας από το καλούπι. Ο χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης είναι 40-45min.

#### 4.2.5 Λείανση

Η λείανση των δοκιμίων ήταν το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας της επιφάνειάς των για παρατήρηση σε οπτικό ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), για δοκιμή σκληρομέτρησης ή ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Πραγματοποιήθηκε σε οριζόντιο, υδρόψυκτο περιστρεφόμενο τροχό, κατά την οποία, η επιφάνεια του δοκιμίου εφαιπτόταν σε αυτόν χειρωνακτικά. Ο τροχός καλυπτόταν με χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου, που ήταν ουσιαστικά και το μέσο λείανσης. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για προετοιμασία επιφανειών για μεταλλογραφία (πλήρης σειρά) και XRD ήταν ονομαστικής πυκνότητας κόκκων: 220-, 400-, 800-, 1200- και 2000-grit. Όσον αφορά στην προετοιμασία για δοκιμή σκληρομέτρησης, η λείανση περιοριζόταν μέχρι το χαρτί ονομαστικής πυκνότητας 800-, έτσι ώστε να είναι ορατές οι γραμμές λείανσης στο μικροσκόπιο του σκληρομέτρου για ορθή εστίαση. Σε κάθε νέο χαρτί, το δοκίμιο περιστρεφόταν κατά 90° για τον έλεγχο απαλοιφής των γραμμών της προηγούμενης κάθε φορά κοκκομετρίας.

#### 4.2.6 Στίλβωση

Το επόμενο στάδιο προετοιμασίας των επιφανειών των δοκιμίων για μεταλλογραφία ή XRD ήταν η στίλβωση. Η στίλβωση είναι μια διαδικασία όπου γίνεται προσπάθεια στο μέτρο του δυνατού να ελαττωθεί το μέγεθος των γραμμών λείανσης και να δημιουργηθεί μια ομοιόμορφη επίπεδη επιφάνεια απαλλαγμένη από σφάλματα λείανσης. Πραγματοποιείται σε δυο πάνινους τροχούς από τους οποίους ο ένας περιέχει κόκκους διαμαντιού σε διασπορά διαμέτρου 6μm και ο δεύτερος κόκκους διαμαντιού με διάμετρο 1μm. Για σιδηρούχα υλικά το γυάλισμα απαιτεί μικρό χρόνο, με σχετικά μεγάλη ασκούμενη δύναμη και μικρή περιστροφική ταχύτητα.. Σαν λιπαντικό μέσο χρησιμοποιούνταν υγρό της BÜHLER τύπου METADI diamond suspension υδατικού διαλύματος. Κατά τη διαδικασία της στίλβωσης, η επιφάνεια του δοκιμίου ελεγχόταν οπτικά μετά από ξέπλυμα με αιθανόλη. Όταν το δοκίμιο κρινόταν τελικώς έτοιμο, καθαριζόταν με νερό και αιθανόλη και στέγνωσε με ρεύμα κρύου αέρα.

Η λείανση και η στίλβωση είναι δυο σημαντικές εργασίες οι οποίες επηρεάζουν την παρατήρηση και την εξαγωγή συμπερασμάτων στο SEM και XRD.

#### 4.2.7 Χημική Προσβολή

Η χημική προσβολή ήταν το τελευταίο στάδιο πριν την εξέταση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Για την χημική προσβολή χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Nital, 2% δηλαδή διάλυμα νιτρικού οξέως σε αιθανόλη (οινόπνευμα). Οι χρόνοι παραμονής των επιφανειών των δοκιμίων στο διάλυμα ποίκιλαν και κυμάνθηκαν σε εύρος 30 sec – 6 min. Τα δοκίμια προσβάλλονταν, ξεπλένονταν με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη και στεγνώνονταν με ρεύμα ψυχρού αέρα. Στη συνέχεια εξεταζόταν στο οπτικό μικροσκόπιο η ορθότητα του βαθμού προσβολής και γινόταν περαιτέρω προσβολή, όταν κρινόταν απαραίτητο. Σημειώνεται ότι στις επιφάνειες των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε επαναφορά σχηματιζόταν κατά την προσβολή σκούρο επίστρωμα, που απομακρυνόταν με ελαφρά τριβή με βαμβάκι και νερό.

Τα δοκίμια τα οποία εξετάστηκαν με τη μέθοδο EBSD υπέστησαν ελαφρά προσβολή που κυμαίνονταν σε εύρος 30 sec- 2 min.

#### **4.2.8 Ονομασία Δοκιμίων**

Για χάριν ευκολίας, η ονομασία των δοκιμίων περιέλαβε μόνον τις δύο παραμέτρους της θερμικής κατεργασίας, δηλαδή την θερμοκρασία επαναφοράς και τον χρόνο επαναφοράς. Το υλικό ήταν ένα και μοναδικό και γι' αυτό δεν χρειάστηκε να συμπεριληφθεί κάποια σχετική με αυτό διευκρίνηση στο όνομα των δοκιμίων. Τα δοκίμια τα οποία είχαν υποστεί έλαση πριν την θερμική κατεργασία χαρακτηρίζονται από αρχικό κεφαλαίο γράμμα Μ και αυτά τα δοκίμια τα οποία δεν είχαν υποστεί έλαση χαρακτηρίζονται από το αρχικό κεφαλαίο γράμμα Χ. Για παράδειγμα, ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί ψυχρή έλαση πριν τη θερμική κατεργασία των 535 °C για 100 ώρες συμβολίζεται ως εξής M<sub>535100</sub> ενώ εκείνο το δοκίμιο το οποίο δεν έχει υποστεί ψυχρή έλαση στους ίδιους βαθμούς θερμοκρασίας και για το ίδιο χρονικό διάστημα συμβολίζεται ως Χ<sub>535100</sub>.

### **4.3 Μέθοδοι Εξέτασης της μικροδομής**

#### **4.3.1 Οπτικό Μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM)**

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παρατήρηση των μεταβολών της μικροδομής των δοκιμίων, που αναμένονταν να προκύψουν από τις θερμικές κατεργασίες επαναφοράς. Κρίθηκε όμως ανεπαρκής, ειδικά όσον αφορούσε την παρατήρηση των μικροδομών που προέκυψαν από την γήρανση, διότι οι δομές αυτές ήταν εξαιρετικά λεπτομερείς. Ακόμη έγινε χρήση του οπτικού μικροσκοπίου με σκοπό την παρατήρηση και τον έλεγχο των δοκιμίων όταν υπέστησαν χημική προσβολή έτσι ώστε να παρατηρηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Olympus BX41M.

### 4.3.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X είναι μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων X κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ . Η σχέση μεταξύ της γωνίας  $\theta$ , του μήκους κύματος  $\lambda$ , των ακτίνων X αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης  $d$  δίνεται από τη γνωστή εξίσωση Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Όπου  $n$  η τάξη της περίθλασης,

Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία  $2\theta$  από  $30-100^\circ$  με βήμα  $0.02^\circ/\text{sec}$ . Το μήκος κύματος ήταν  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , η εφαρμοζόμενη τάση  $40 \text{ kV}$  και η ένταση  $30 \text{ mA}$ . Το XRD έφερε λάμπα χαλκού (CuK $\alpha$ ). Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι μια βασική τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων κυρίως σε μεταλλικά υλικά, η ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού και ο προσδιορισμός τάσεων πραγματοποιούνται με την χρήση ακτίνων X.

Όλα τα δοκίμια όλων των θερμοκρασιών και όλων των χρόνων γήρανσης, ελασμένα και μη ελασμένα εξετάστηκαν με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X.

### 4.3.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Λόγω της αδυναμίας του οπτικού μικροσκοπίου να αποκαλύψει την μικροδομή των δοκιμίων που είχαν υποστεί γήρανση, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση μικροαναλύσεων σε περιοχές όγκου  $0.8-1.2 \mu\text{m}^3$  και την λήψη μικροδομών μεπισοσκεδαζόμενα (Backscattered Electron, BSE) και δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE). Έγινε λήψη φωτογραφιών σε μεγεθύνσεις X500, X1000, X2000 και X3000. Σε μερικές περιπτώσεις οι μικροδομές των δοκιμίων που υπέστησαν γήρανση, ακόμη και στην μεγαλύτερη ανάλυση, παρουσιάζονταν δυσδιάκριτες λόγω του εξαιρετικά λεπτοκρυσταλλικού χαρακτήρα τους.

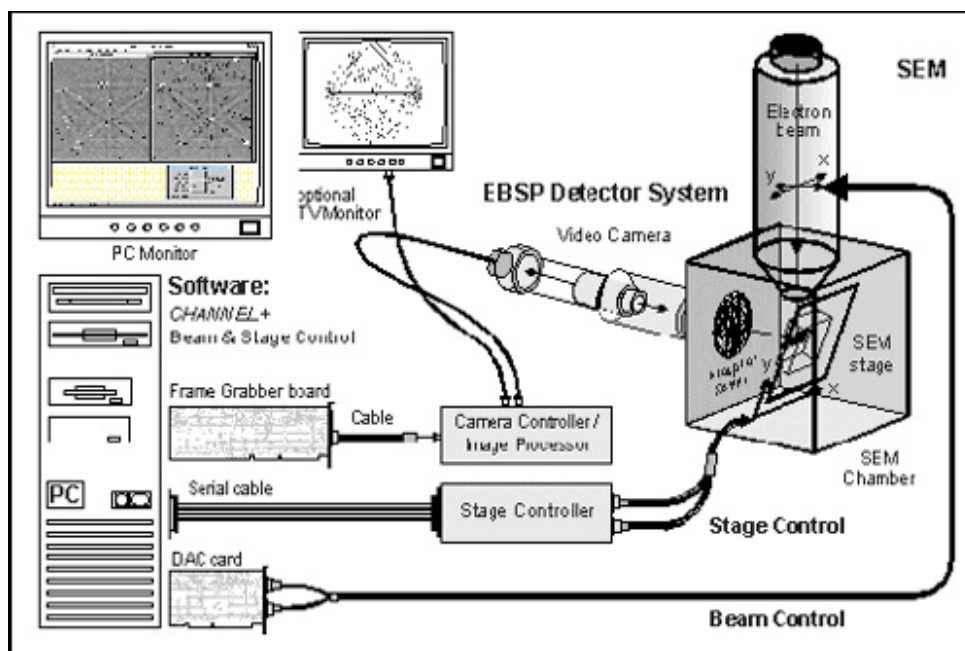
#### **4.3.4 Μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS, X Ray Microanalysis)**

Κατά την εξέταση της μικροδομής, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές αναλύσεις από κατάλληλο προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση συμμετοχής κυρίαρχων χημικών στοιχείων.

#### **4.3.5 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD ( Electron Backscatter Diffraction)**

Η τεχνική αφορά στον προσδιορισμό προτιμητέων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών για οποιοδήποτε μονοκρυσταλλικό και πολυκρυσταλλικό υλικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό του ιστού μετά από κάθε μεταλλοτεχνική κατεργασία, για τη μελέτη ελαττωμάτων της μικροδομής, για την ταυτοποίηση φάσεων και το δομικό χαρακτηρισμό σε επίπεδο μικροκλίμακας, για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των ορίων των κόκκων και την ποσοτικοποίηση μικροπαραμορφώσεων και υπολειπόμενων τάσεων. Τα αποτελέσματα από τη μελέτη EBSD μελετώνται σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), διαφορετικής ανακατανοής νετρονίων (SANS) και μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (HRTEM).

Η μελέτη EBSD πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) εξοπλισμένο με κάμερα πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Η περίθλαση ανιχνεύεται από κάμερα φωσφορούχου οθόνης, η οποία εισάγεται στο θάλαμο με γωνία ίση ή μεγαλύτερη των  $90^\circ$  ως προς το δείγμα. Επίσης υπάρχει και μια κάμερα CCD για την καταγραφή της εικόνας στην οθόνη. Τα δείγματα τα οποία έχουν υποστεί κατάλληλη προετοιμασία τοποθετούνται στην υποδοχή του θαλάμου με κλίση  $70^\circ$  ως προς την κάμερα. Όταν τα ηλεκτρόνια αρχίσουν να αλληλεπιδρούν με το κρυσταλλικό πλέγμα και πληρούνται οι προϋποθέσεις του Bragg, τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια θα κατευθυνθούν προς την φωσφορούχο οθόνη της κάμερας και θα εντοπιστούν λόγω φθορισμού από τη CCD κάμερα.



Εικόνα 36. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD.

Όταν η επιφάνεια του υλικού είναι κατάλληλα κρυσταλλική (20-100 nm) λαμβάνονται από την περίθλαση ηλεκτρονίων τα Electron Backscatter Patterns (EBSP), τα οποία αναφέρονται και ως Kikuchi bands. Τα Kikuchi bands προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για το βαθμό παραμόρφωσης ενός υλικού, καθώς κατά τη παραμόρφωση η αναπτυσσόμενη πυκνότητα διαταραχών στον όγκο του κρυστάλλου δύναται να μεταβάλλει τις συνθήκες περίθλασης.

#### 4.3.5.1 Χαρτογραφικός Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός (Crystal Orientation Mapping)

Κατά την κρυσταλλογραφική χαρτογράφηση (mapping) η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται από ένα σύνολο σημείων του δείγματος, ενώ από κάθε σημείο λαμβάνεται και ένα φάσμα (pattern) το οποίο αποδίδει δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ο χρωματισμός που αποδίδεται σε κάθε περιοχή κατά την διαδικασία mapping φέρει πλήρη αντιστοιχία με τον χρωματισμό των αντίστροφων στερεογραφικών προβολών (inverted pole figures).

#### 4.3.5.2 Αναπαράσταση κόκκων και ορίων των κόκκων

Η κρυσταλλογραφική ανάπτυξη προτιμητέων προσανατολισμών μπορεί να αποδώσει τη τοπολογία όλων των κόκκων και των ορίων σε μια μικροδομή. Ένας κόκκος καθορίζεται από τη

συλλογή γειτονικών pixels, τα οποία χαρακτηρίζονται από αντιστοιχία γωνίας μεγαλύτερη ενός καθορισμένου ορίου. Μπορεί εύκολα να αποδοθεί η κατανομή μεγέθους των κόκκων, η κατανομή γωνίας αντιστοιχίας μεταξύ ορίων κόκκων, η τοπολογία διφασικών ορίων και ορίων υψηλής γωνίας.

#### **4.3.5.3 Ταυτοποίηση φάσεων**

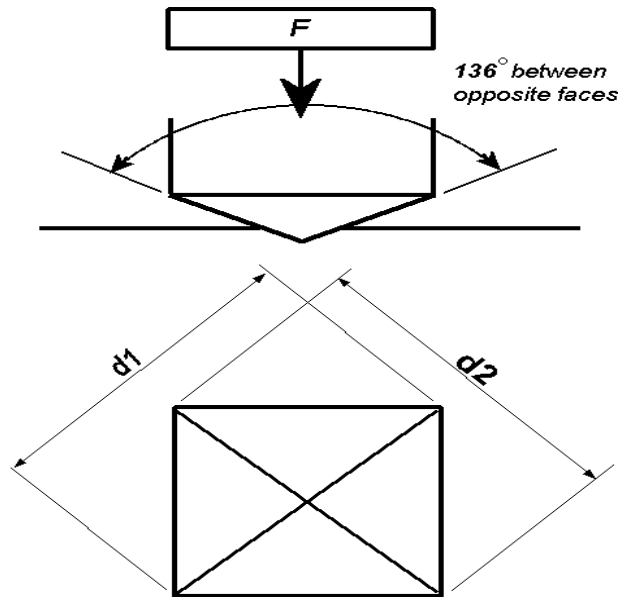
Με τη τεχνική του EBSD μπορούμε να προσδιορίσουμε διάφορες κρυσταλλογραφικές φάσεις με τον υπολογισμό των γωνιών μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι περιοχές φύτρωσης και ανάπτυξης των φάσεων, η ποσοστιαία συμμετοχή τους και ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός ανάπτυξης αυτών.

### **4.4 Μέθοδοι Μέτρησης των Μηχανικών Ιδιοτήτων**

#### **4.4.1 Δοκιμές Σκληρότητας**

Όλα τα δοκίμια των τριών κατηγοριών θερμικών κατεργασιών υποβλήθηκαν σε δοκιμή σκληρότητας, σε σκληρόμετρο τύπου Vickers. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 294 N. Κατά την τεχνική αυτή ο διεισδυτής είναι ένα πολύ μικρό διαμάντι πυρομοειδούς γεωμετρίας και με γωνία κορυφής  $\alpha=136^\circ$  το οποίο πιέζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου με δύναμη P. Τα εφαρμοζόμενα φορτία είναι μικρότερα από αυτά των δοκιμών Rockwell και Brinell και κυμαίνονται μεταξύ 1 και 1000g. Το αποτύπωμα που προκύπτει παρατηρείται μέσω μικροσκοπίου και μετράται. Στη συνέχεια η μέτρηση μετατρέπεται σε αριθμό σκληρότητας. Είναι καλύτερο να προηγείται προσεκτική προετοιμασία της επιφάνειας του δοκιμίου έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλά ορισμένη αποτύπωση που να μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια





**Εικόνα 37. Σκληρότητα κατά Vickers**

Οι αριθμοί σκληρότητας Vickers συμβολίζονται HV. Η σκληρότητα Vickers προκύπτει από την παρακάτω σχέση

$$HV=0.1891 F/d^2$$

Όπου F η εφαρμοζόμενη δύναμη και d η μέση τιμή των δυο διαγωνίων του αποτυπώματος.

Η σκληρότητα Vickers είναι σταθερή μέσα σε μια μεγάλη περιοχή μεταβολής του φορτίου P, από 1 ως 120 Kp, με την προϋπόθεση ότι η γωνία κορυφής α είναι 136°. Η δοκιμή Vickers είναι η μόνη που χρησιμοποιείται στα πολύ σκληρά υλικά, αφού η πυραμίδα της είναι διαμαντένια και δεν παραμορφώνεται εύκολα.

Η προετοιμασία των επιφανειών των δοκιμίων για σκληρομέτρηση έχει ήδη αναφερθεί και συνίσταται στη λείανση του δοκιμίου μέχρι χαρτί ονομαστικής πυκνότητας κόκκου 800 grit, έτσι ώστε να συνδυάζεται σωστή διείσδυση της διαμαντένιας πυραμίδας με ευδιάκριτο αποτύπωμα και διακριτές γραμμές λείανσης για σωστή εστίαση του μικροσκοπίου του σκληρομέτρου στην επιφάνεια του δοκιμίου.

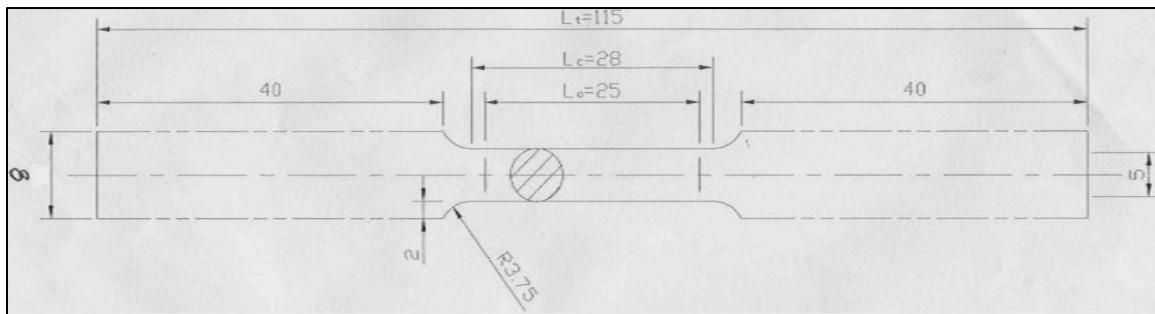
Συνολικά 36 δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή σκληρότητας. Σε κάθε σκληρομέτρηση ελήφθησαν 12 μετρήσεις για μείωση της πιθανότητας σφάλματος. Για κάθε δωδεκάδα

μετρήσεων υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση, που δίνει τα περιθώρια σφάλματος γύρω από τον μέσο όρο. Σε καμία από τις μετρήσεις αυτές δεν προέκυψε σημαντική απόκλιση.

#### 4.4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού αποτελεί μια συνηθέστερη μηχανική δοκιμή η οποία συνίσταται στην υποβολή ενός δοκιμίου σε εφελκυστική καταπόνηση κατά τη διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση  $\Delta l$ . Έτσι η δοκιμή εφελκυσμού μπορεί να μας βοηθήσει στην διεξαγωγή συμπερασμάτων για την μηχανική συμπεριφορά των υλικών.

Έντεκα πρότυπα δοκίμια, ειδικά διαμορφωμένα μέσω μηχανουργικής κατεργασίας (εικ.38), υπέστησαν την θερμική κατεργασία στους 485 °C για χρόνο 1, 6, 24, 48, 100 και 200 ωρών και στη συνέχεια υπέστησαν τη δοκιμή εφελκυσμού.



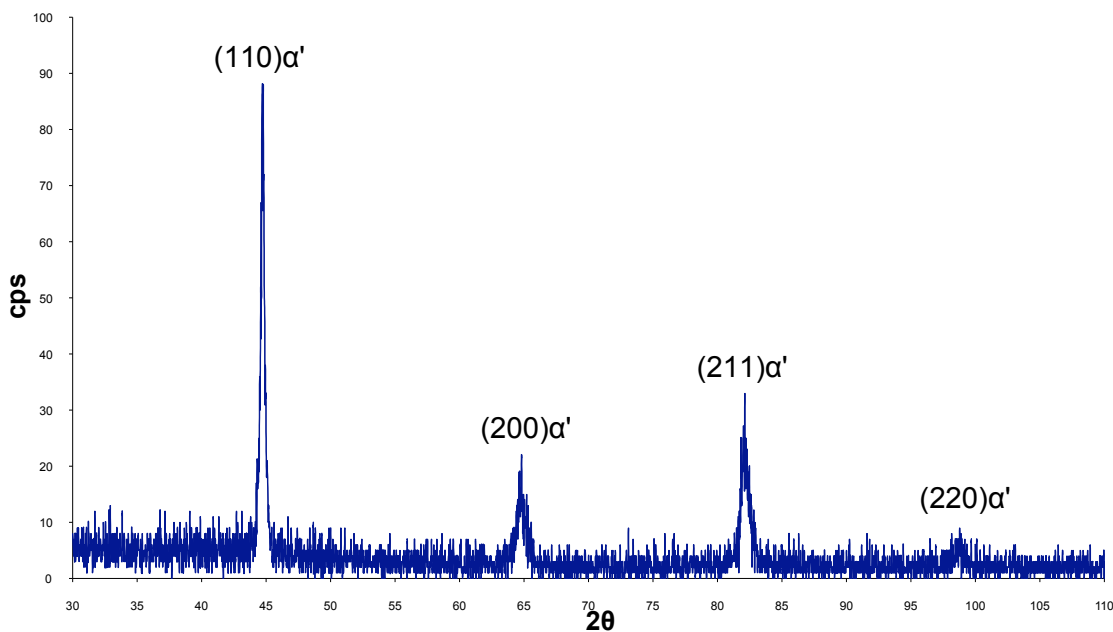
**Εικόνα 38. Σχηματική αναπαράσταση των προτύπων δοκιμίων εφελκυσμού κατά BS EN 2002 (όλες οι διαστάσεις σε mm)**

## 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

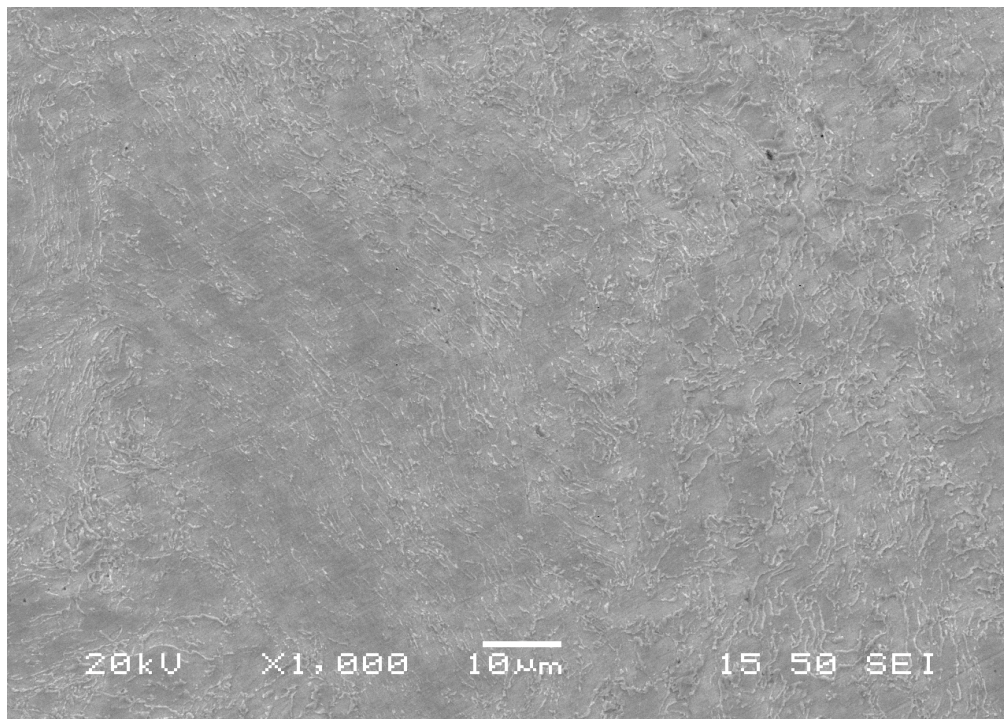
### 5.1 Εξέταση της μικροδομής

#### 5.1.1 Δοκίμιο αναφοράς μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή

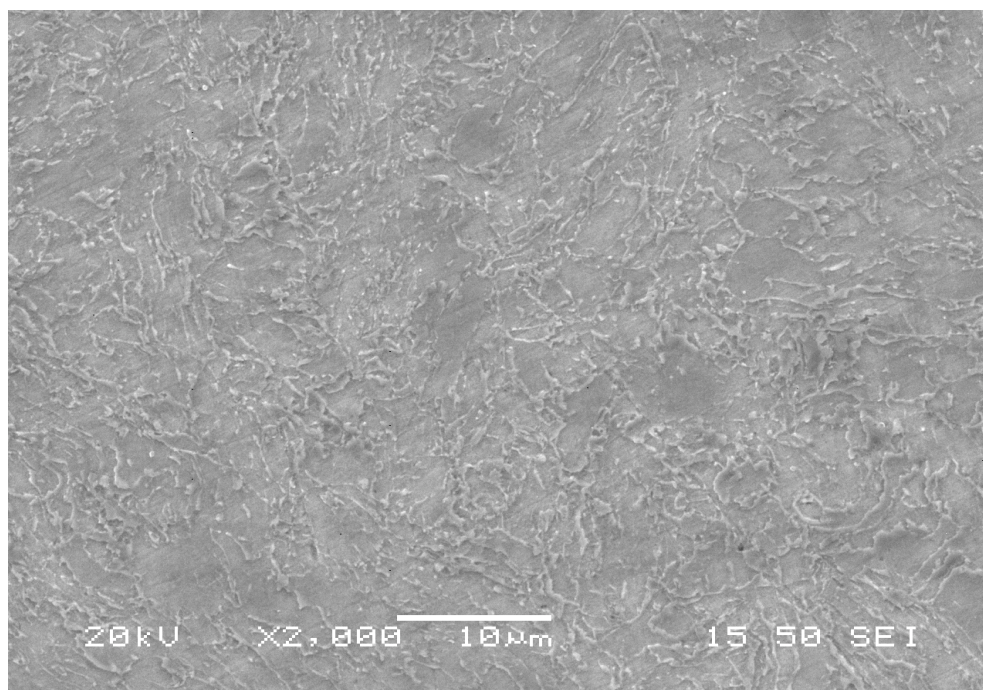
Το δοκίμιο αναφοράς έχει υποστεί ωστενιτοποίηση στους 820 °C για μια ώρα και στη συνέχεια βαφή σε νερό. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η μικροδομή του, όπου απεικονίζεται η χαρακτηριστική μαρτενσιτική δομή κερμοιδοειδούς μορφής (lath-like martensite). Οι εικόνες προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και παρουσιάζονται οι μικροδομές που προέκυψαν σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις. Σε όλες τις εικόνες είναι εμφανής ο τύπος της δομής. Παρατηρώντας τη γραφική απεικόνιση που προέκυψε από την εξέταση του δοκιμίου με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και κάνοντας ταυτοποίηση των φάσεων με περίθλαση ακτίνων X καταλήγουμε στα ακόλουθα. Στο διάγραμμα φαίνεται η αλληλουχία τεσσάρων κορυφών της φάσης  $\alpha'$ . Η πρώτη κορυφή παρουσιάζει την μεγαλύτερη ένταση (435 cps) και στη συνέχεια η δεύτερη κορυφή είναι η δεύτερη μεγαλύτερη σε ένταση (25 cps). Διακρίνουμε τις κορυφές του μαρτενσίτη (οι οποίες είναι πολύ κοντά σε εκείνες του φερρίτη) που επιβεβαιώνουν την μαρτενσιτική δομή που παρατηρούμε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



**Εικόνα 39. Το διάγραμμα XRD του δοκιμίου αναφοράς. Φαίνονται σαφώς οι κορυφές του μαρτενσίτη, που βρίσκονται κοντά σε αυτές του φερρίτη**



**Εικόνα 40. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής δοκιμίου μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή**

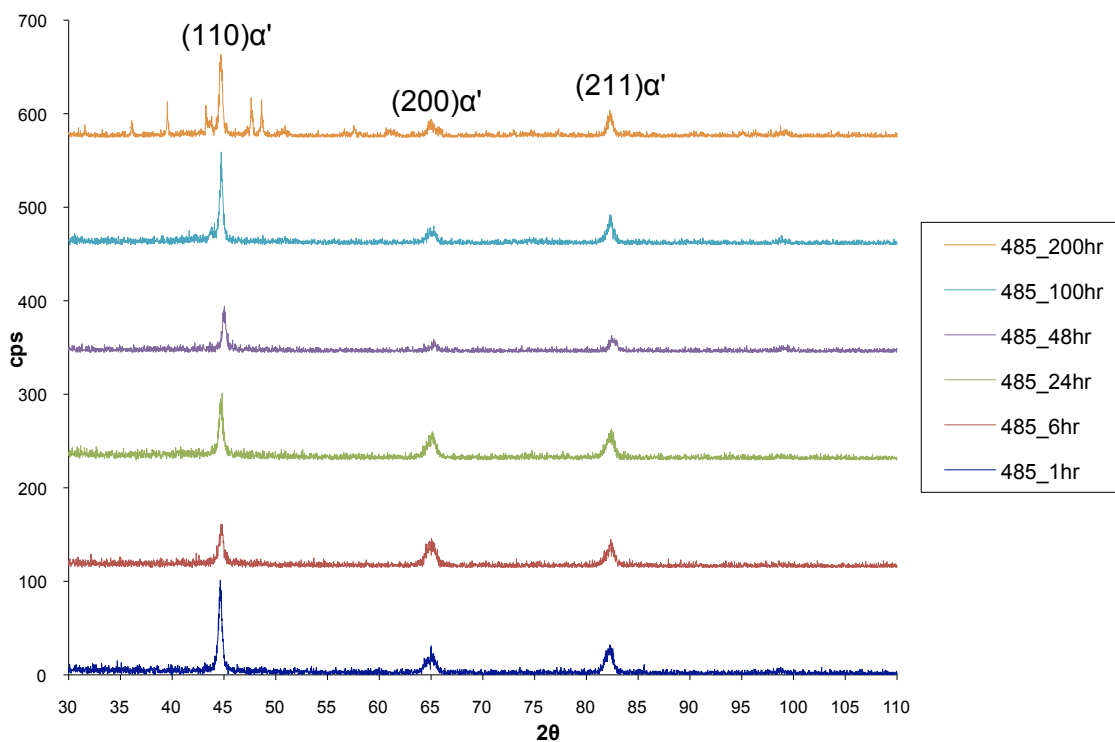


**Εικόνα 41. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής δοκιμίου μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή**

### 5.1.2 Δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 485 ° C και βαφή σε νερό.

Τα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν στη θερμική κατεργασία των 485 ° C εξετάστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αλλά και με την τεχνική του EBSD.

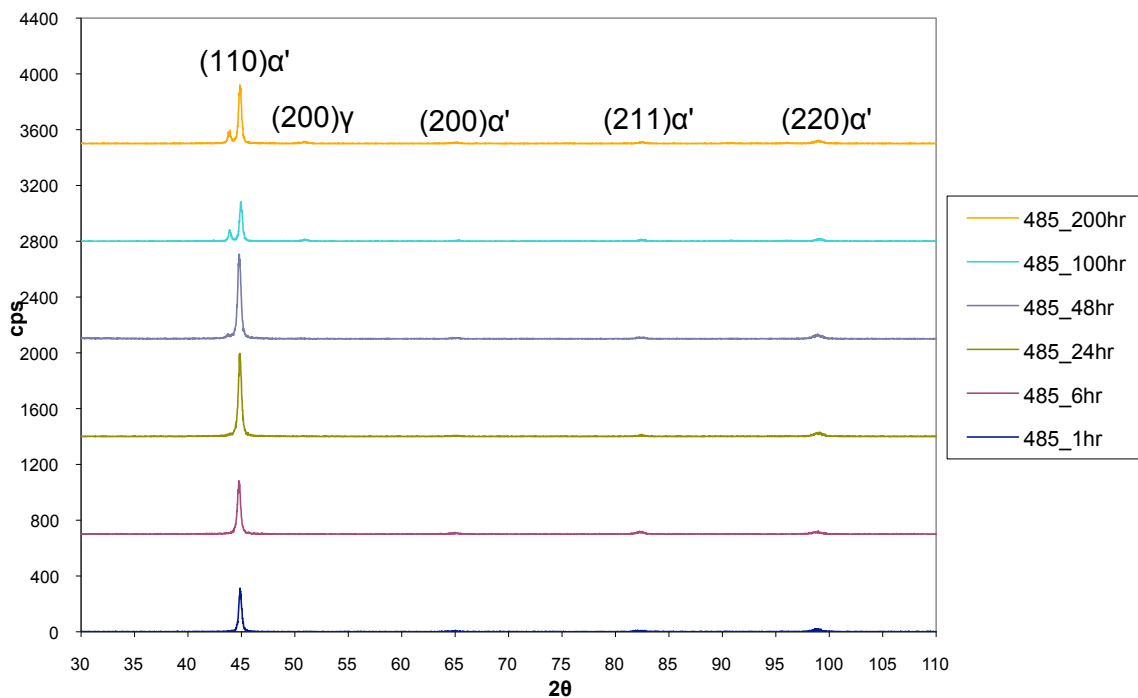
Η τεχνική XRD, η οποία εφαρμόστηκε στα δοκίμια αυτά έδειξε ότι η κύρια φάση, σε όλους τους χρόνους γήρανσης, παραμένει ο μαρτενσίτης. Αξίζει ακόμη να επισημανθεί ότι οι κορυφές του μαρτενσίτη είναι ελαφρώς μετατοπισμένες σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Αυτό αποτελεί σημαντική ένδειξη της μεταβολής της τετραγωνικότητας της μαρτενσιτικής μήτρας που προκαλείται από την αποκραμάτωσή της από στοιχεία αντικατάστασης, πράγμα που υποδηλώνει την κατακρήμνιση, χάρη στα στοιχεία αυτά.



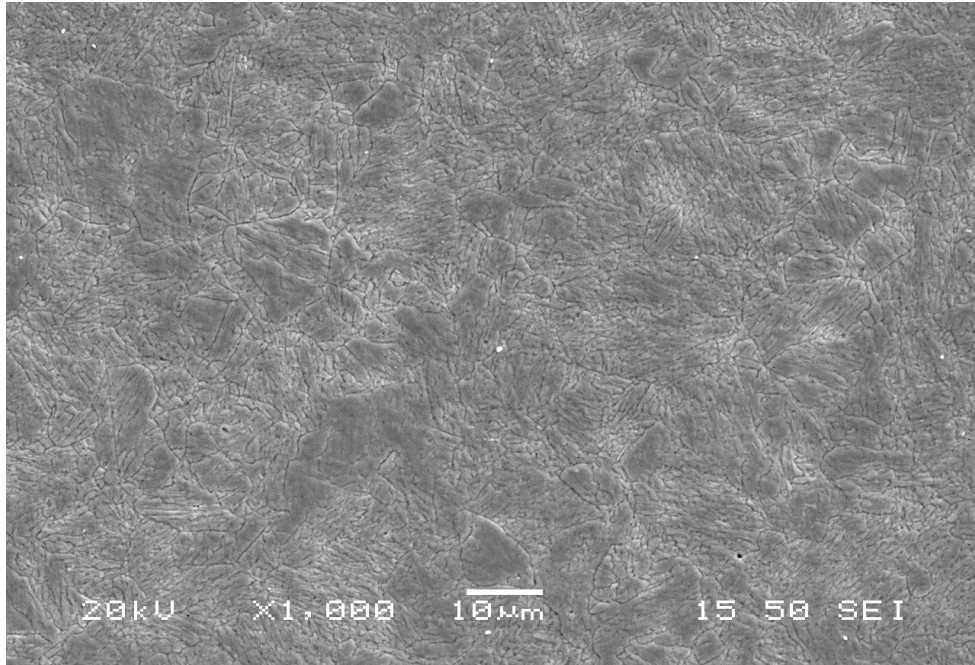
**Εικόνα 42. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 485°C τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη λόγω της αποκραμάτωσής του από στοιχεία αντικατάστασης. Φαίνεται επίσης και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.**

Κάνοντας ταυτοποίηση των κορυφών με πρότυπα αρχειοθετημένα γραφήματα XRD, η κορυφή του μαρτενσίτη που αντιστοιχεί στην διεύθυνση (101) του μαρτενσίτη τείνει σε μεγαλύτερες γωνίες (2θ) όσο η τετραγωνικότητα του μαρτενσιτικού πλέγματος μειώνεται, δηλαδή όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία. Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται η μετατόπιση των κορυφών του μαρτενσίτη αν και αναφέρεται ως φερρίτης.

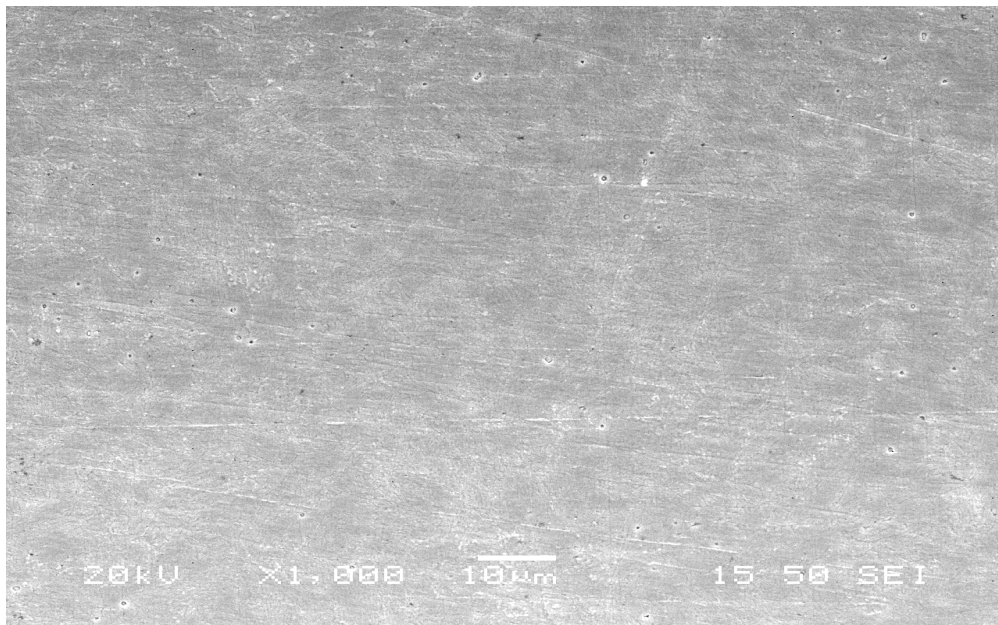
Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD που προέκυψαν από την εξέταση των δοκιμίων τα οποία δεν είχαν υποστεί έλαση πριν τη θερμική τους κατεργασία.



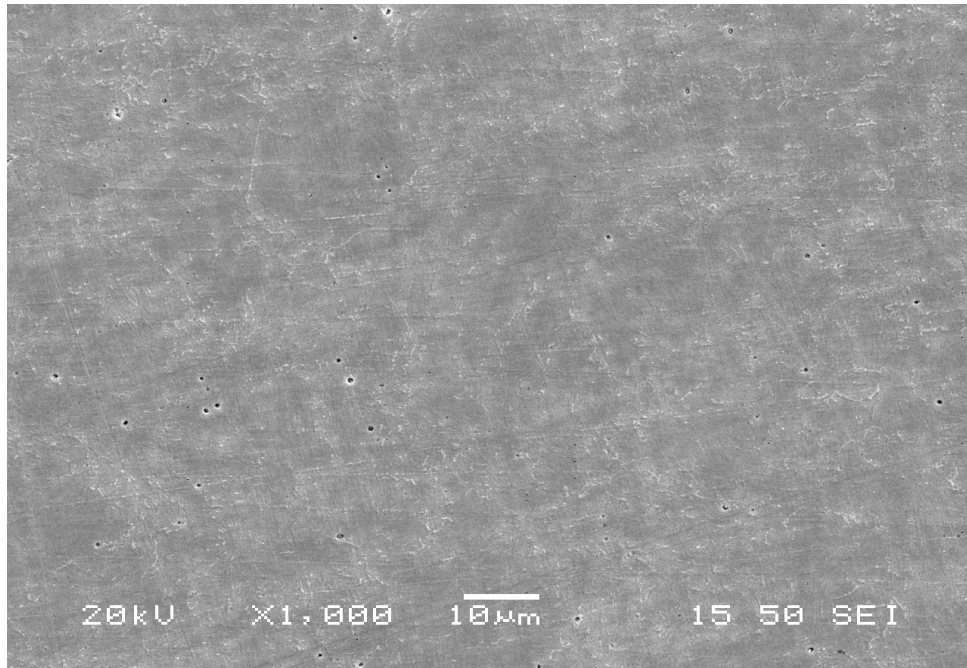
**Εικόνα 43. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 485°C τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη λόγω της αποκραμάτωσής του από στοιχεία αντικατάστασης. Φαίνεται επίσης και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη**



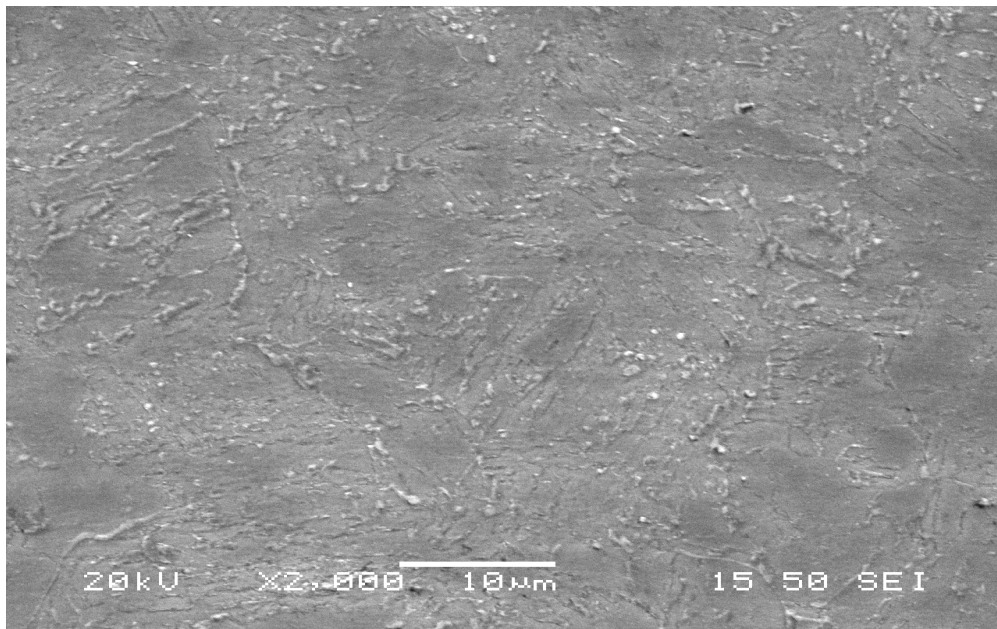
**Εικόνα 44. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485°C για 1 ώρα**



**Εικόνα 45. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες**

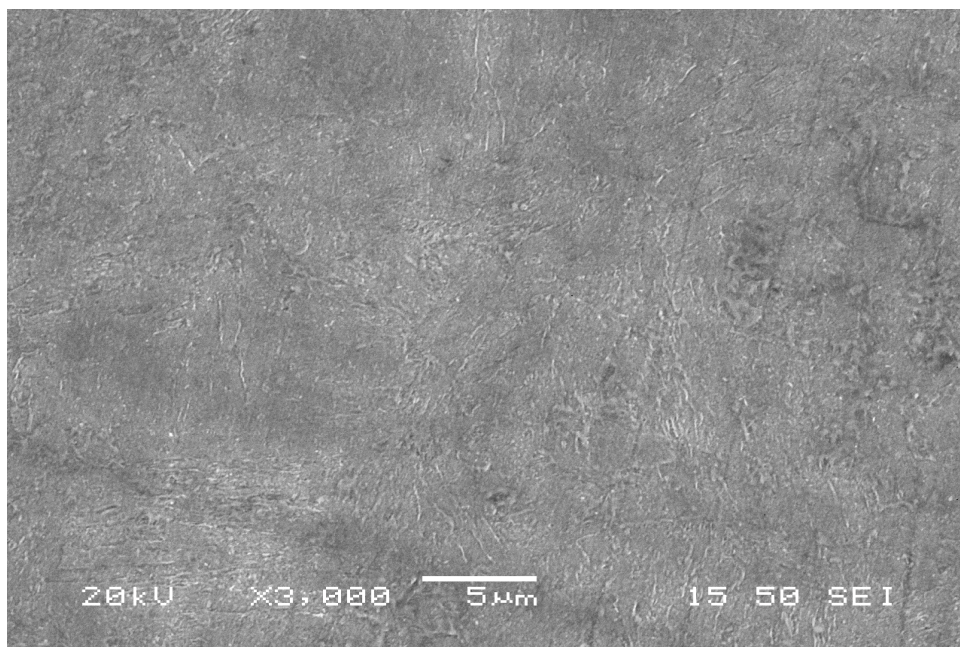


**Εικόνα 46. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες**



**Εικόνα 47. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες**

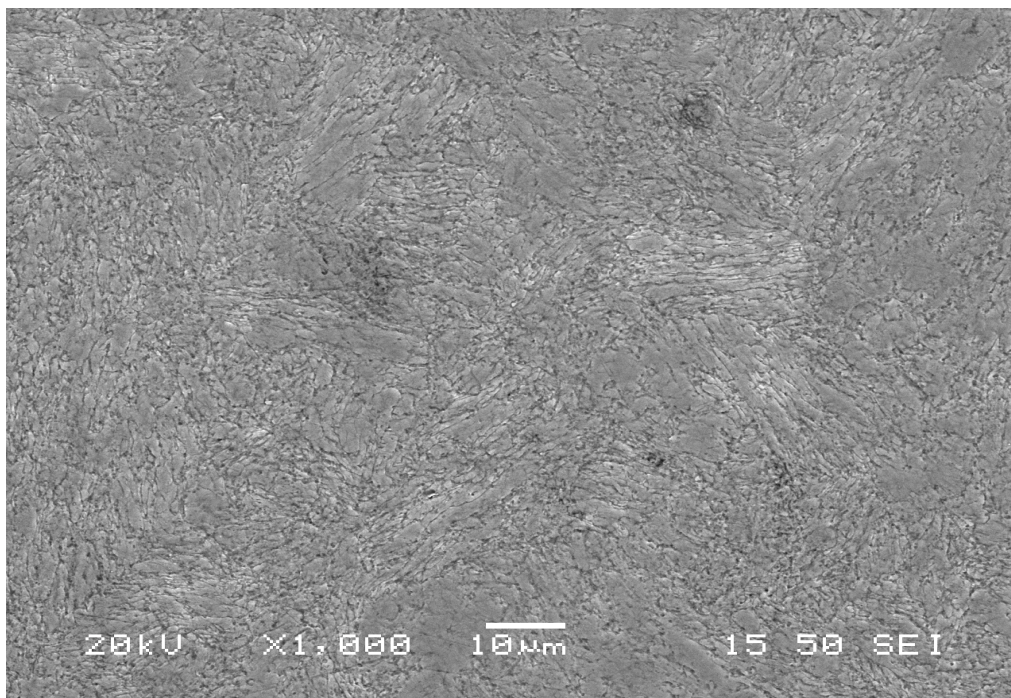




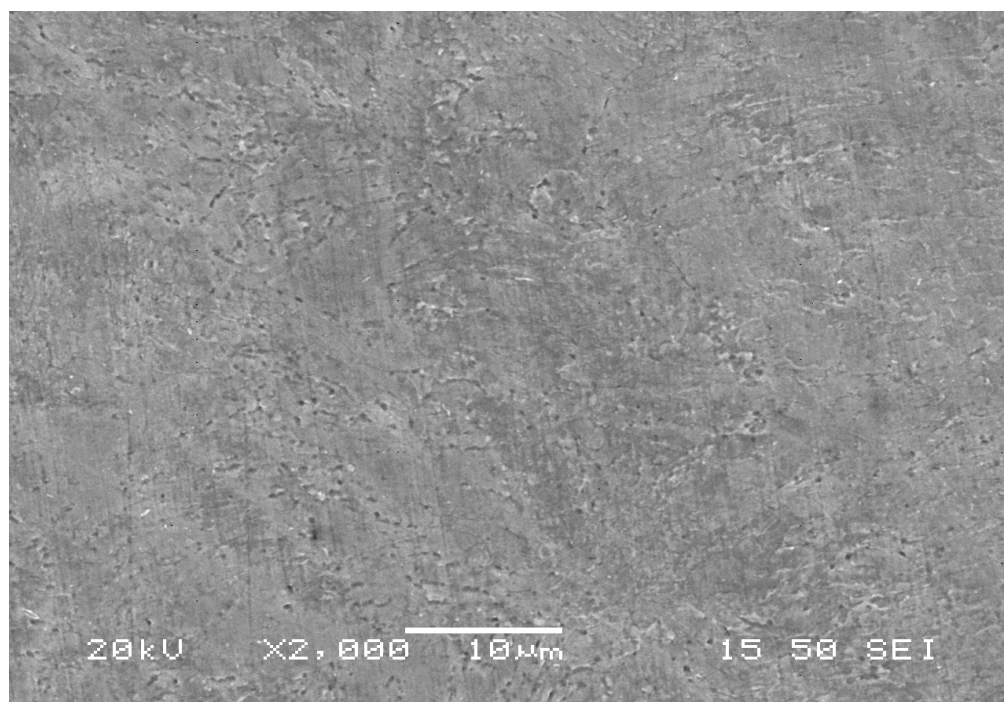
**Εικόνα 48.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 100 ώρες



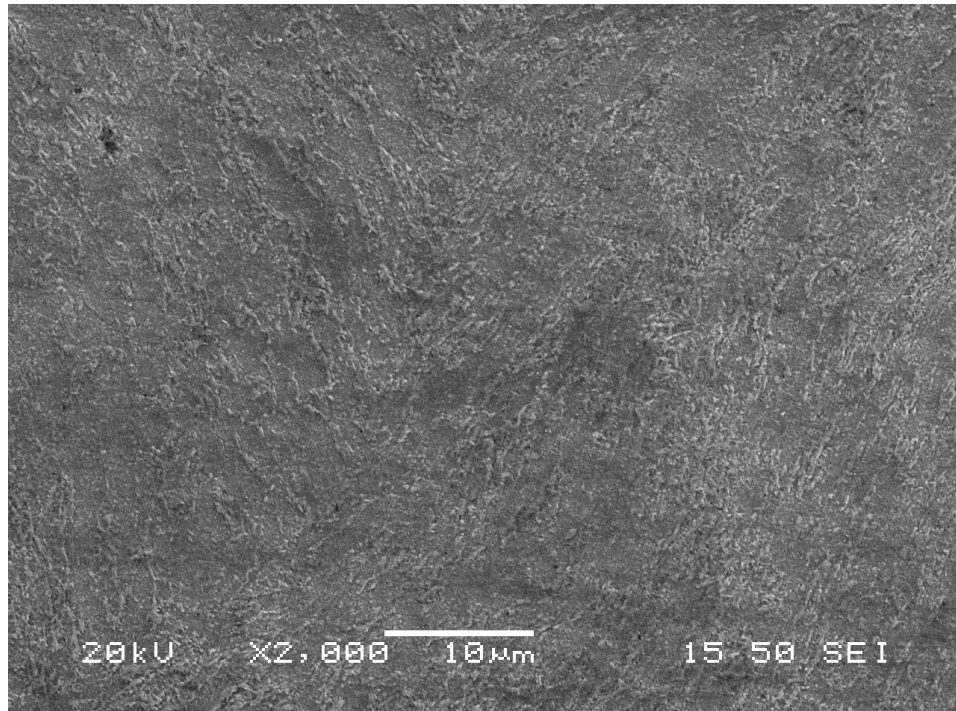
**Εικόνα 49.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες



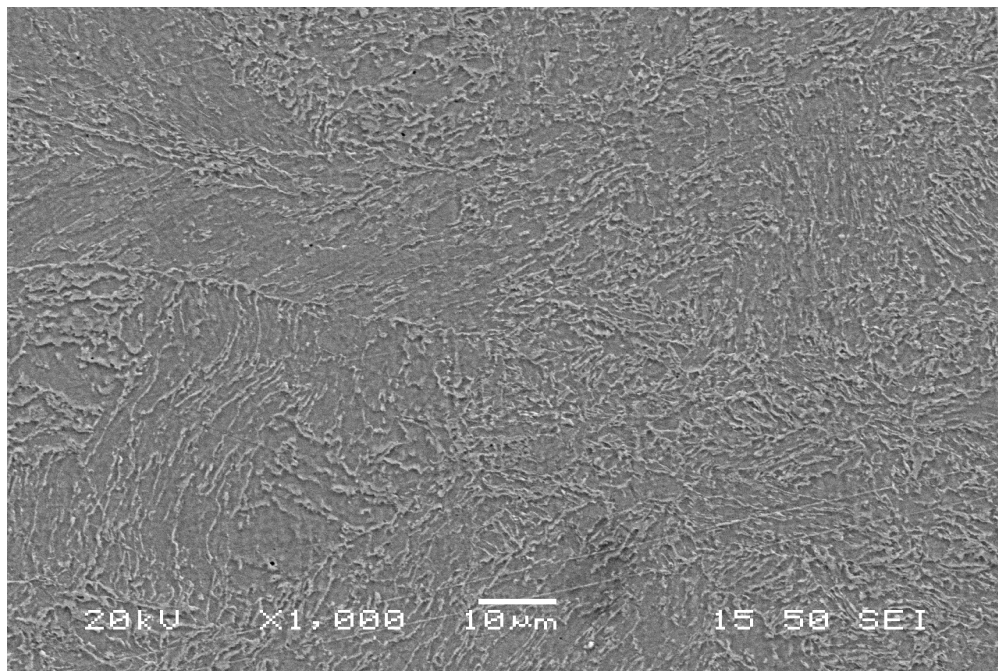
**Εικόνα 50. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 1 ώρα**



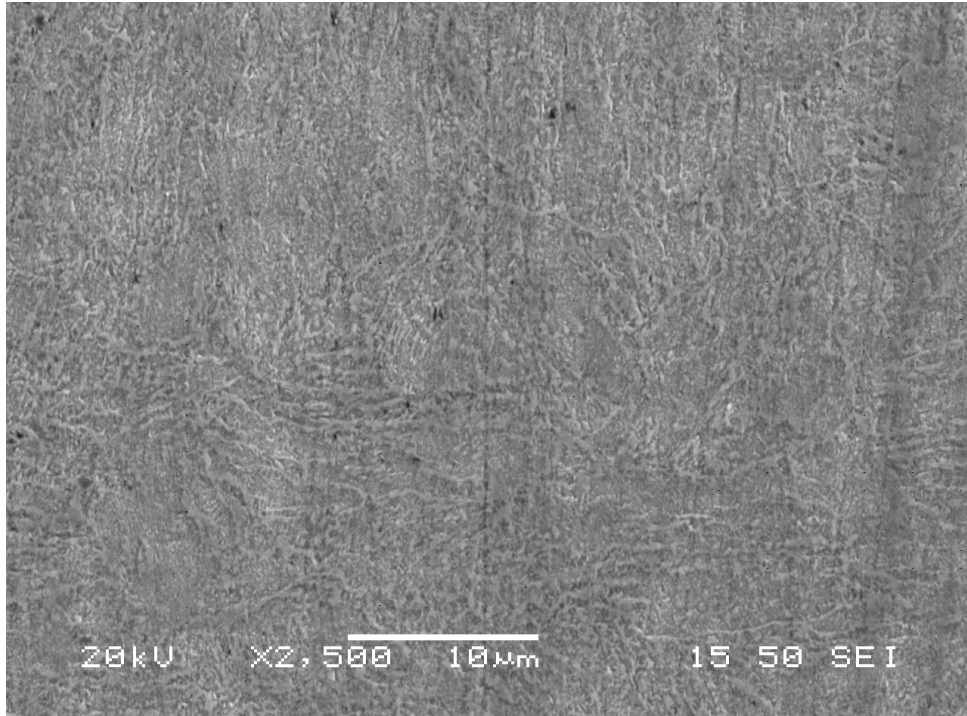
**Εικόνα 51. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες**



**Εικόνα 52.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες

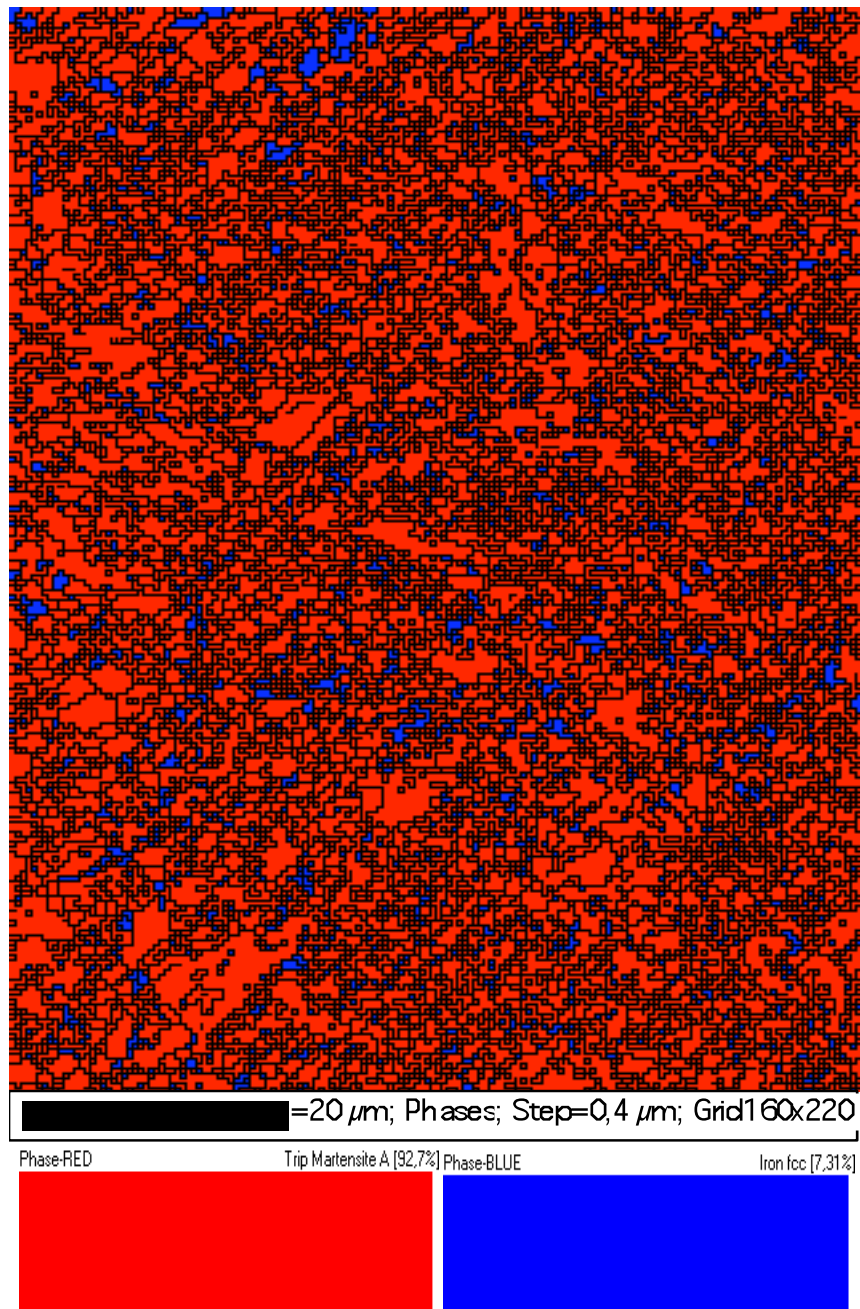


**Εικόνα 53.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 100 ώρες

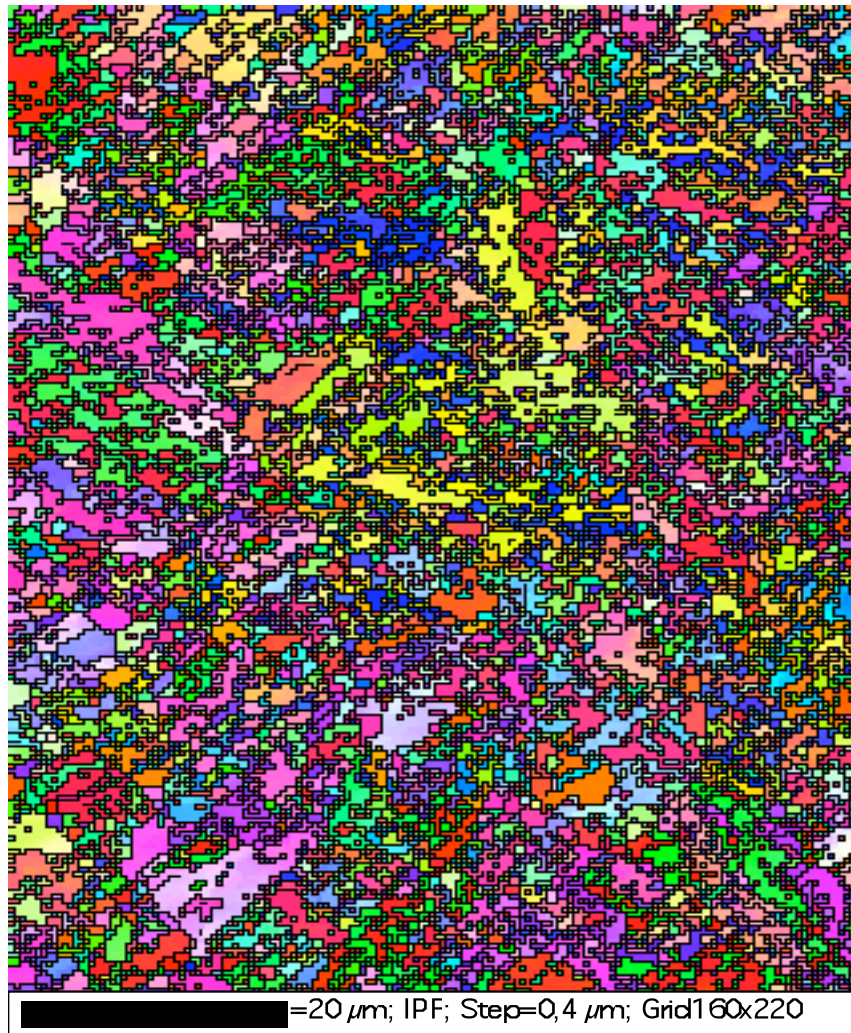


**Εικόνα 54. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες**

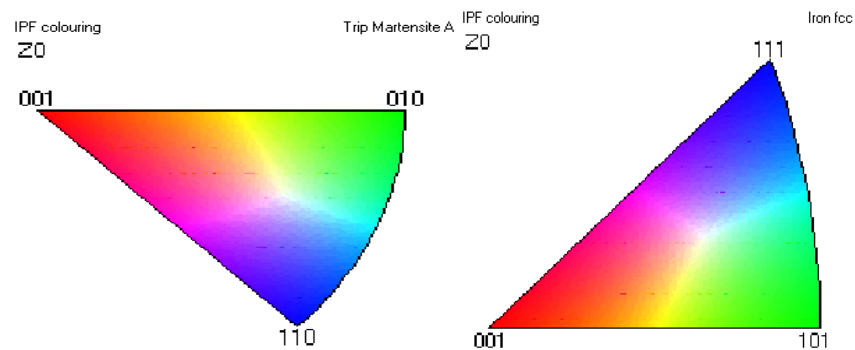
5.1.2.1 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD ( Electron Backscatter Diffraction) των μη παραμορφωμένων δοκιμίων από γήρανση στους 485 °C



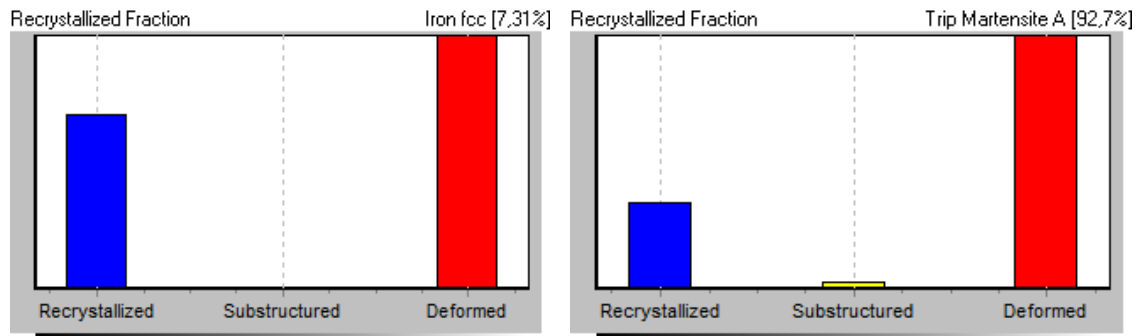
Εικόνα 55. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 7.31 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 92.7%.



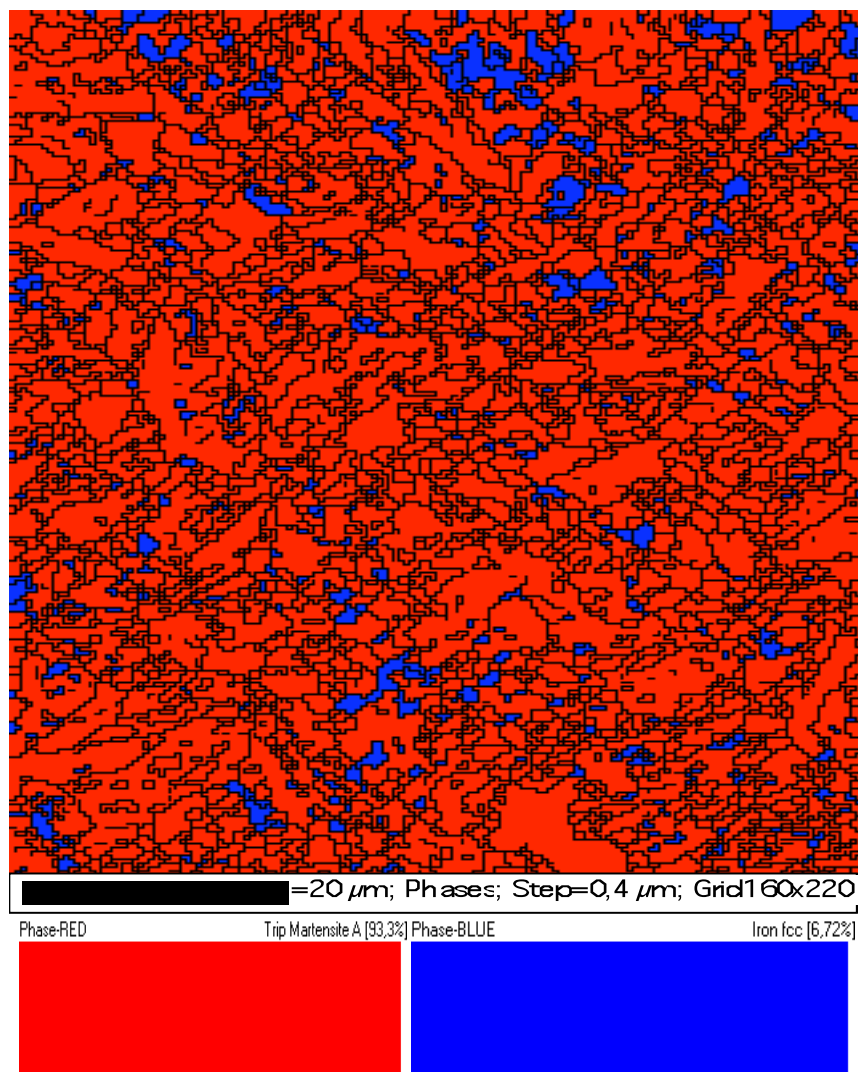
**Εικόνα 56.** Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 6 ώρες.



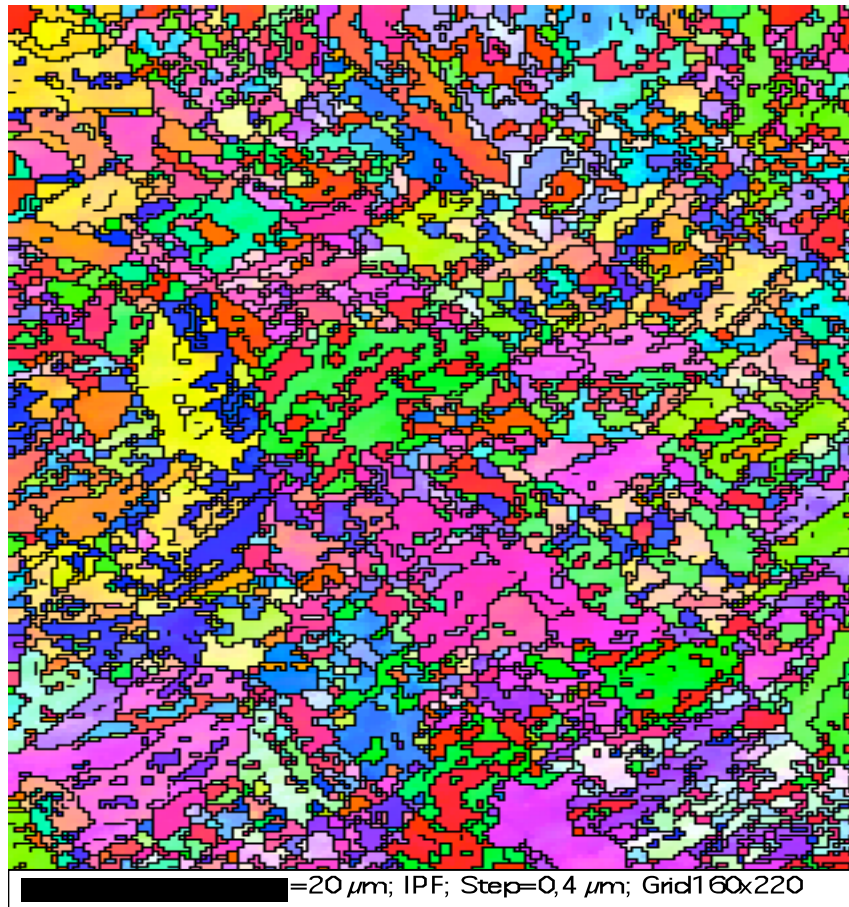
**Εικόνα 57.** Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101)



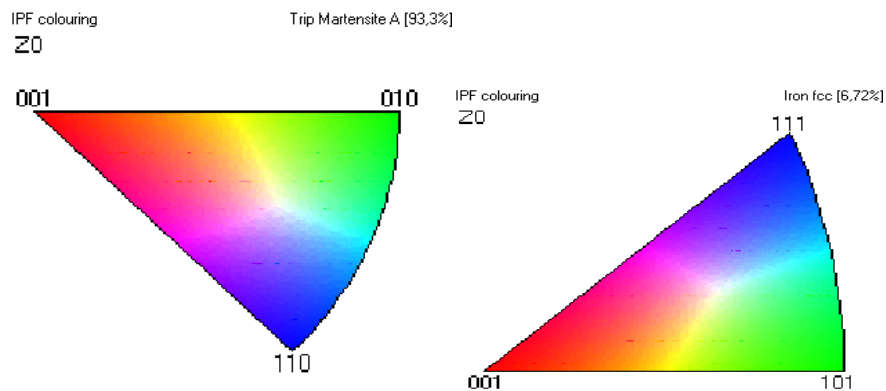
Εικόνα 58. Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 485 °C για 24 ώρες.



Εικόνα 59. Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες. Το ποσοστό του οστενίτη είναι 6.72 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 93.3%

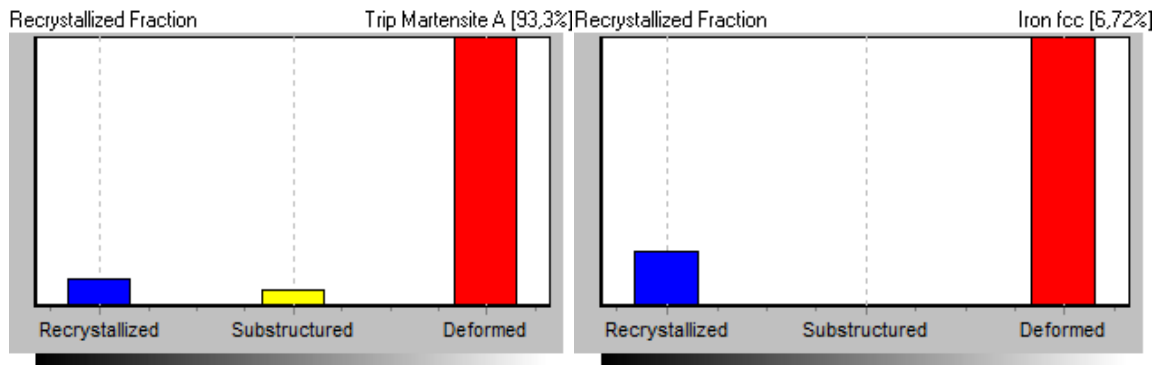


Εικόνα 60. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 24 ώρες.

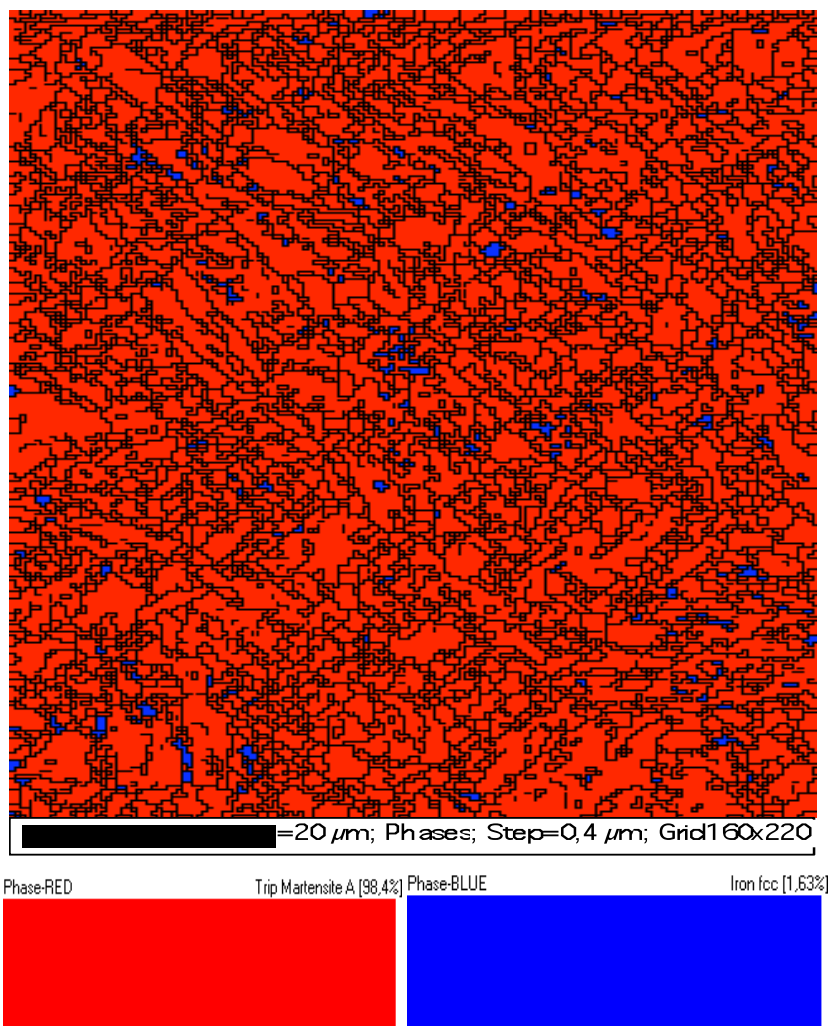


Εικόνα 61. Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101)

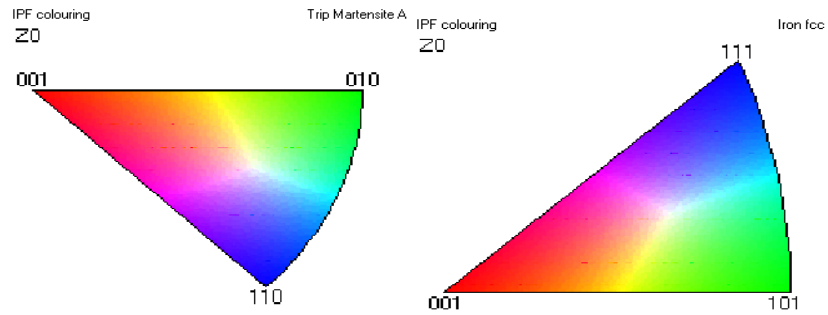




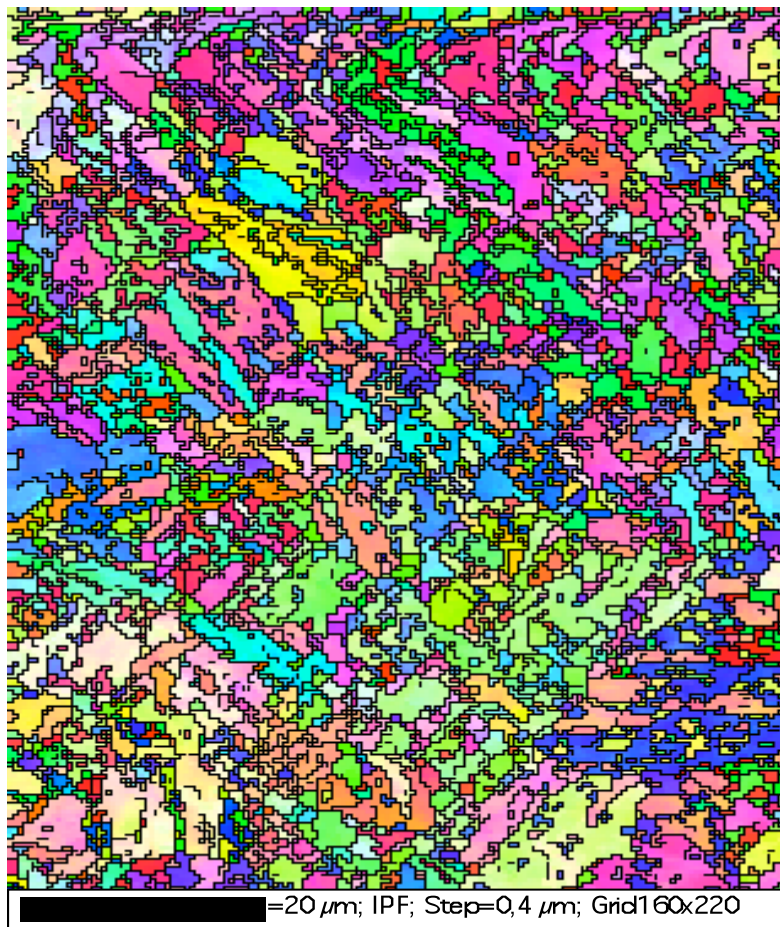
**Εικόνα 62.** Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 485 °C για 24 ώρες.



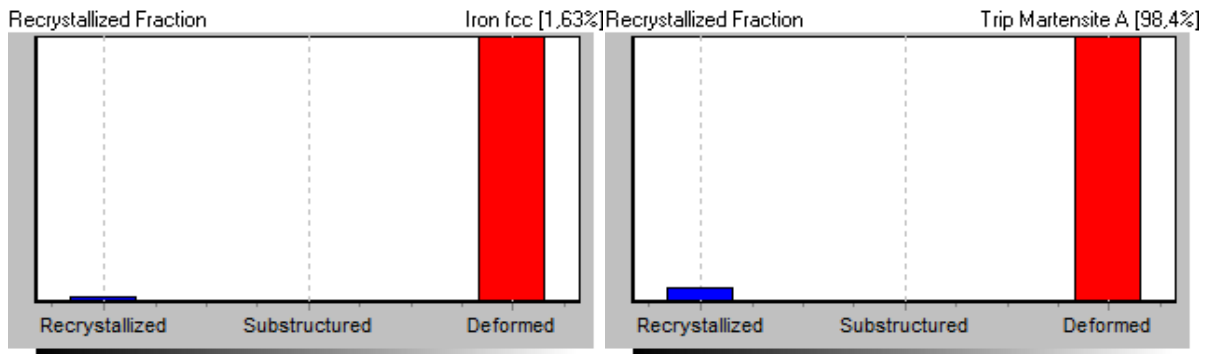
**Εικόνα 63.** Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 1.63 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 98.4%.



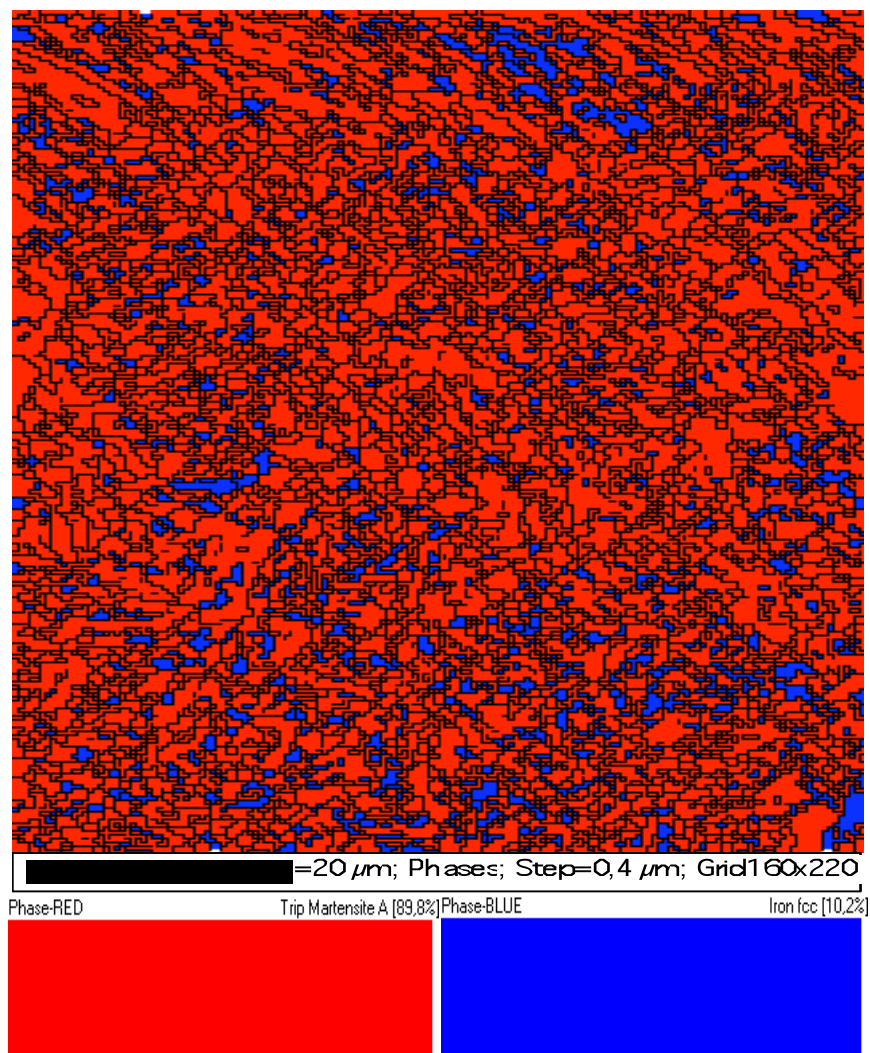
**Εικόνα 64. Απεικόνιση των επιπέδων της φάσης του ωστενίτη (111) και της φάσης του μαρτενσίτη (101)**



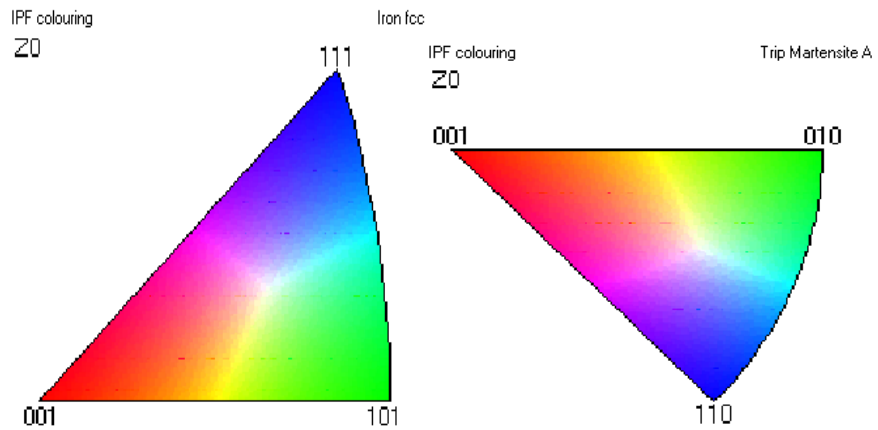
**Εικόνα 65. Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες**



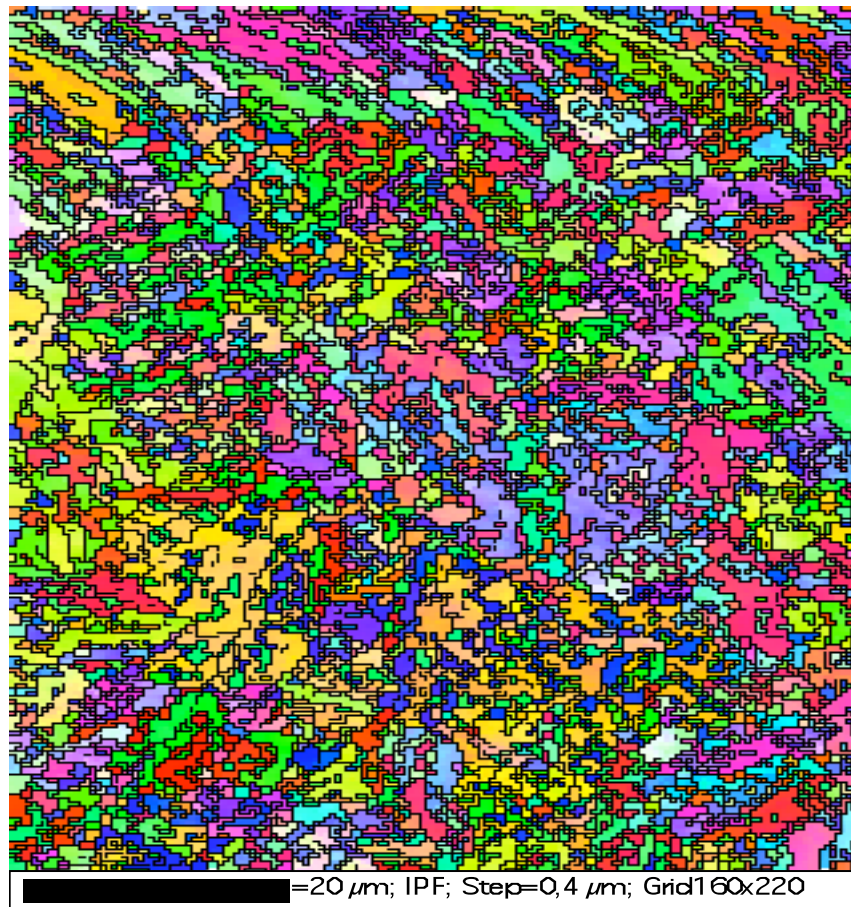
**Εικόνα 66.** Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο το οποίο έχει γήρανση στους 485 °C για 48 ώρες.



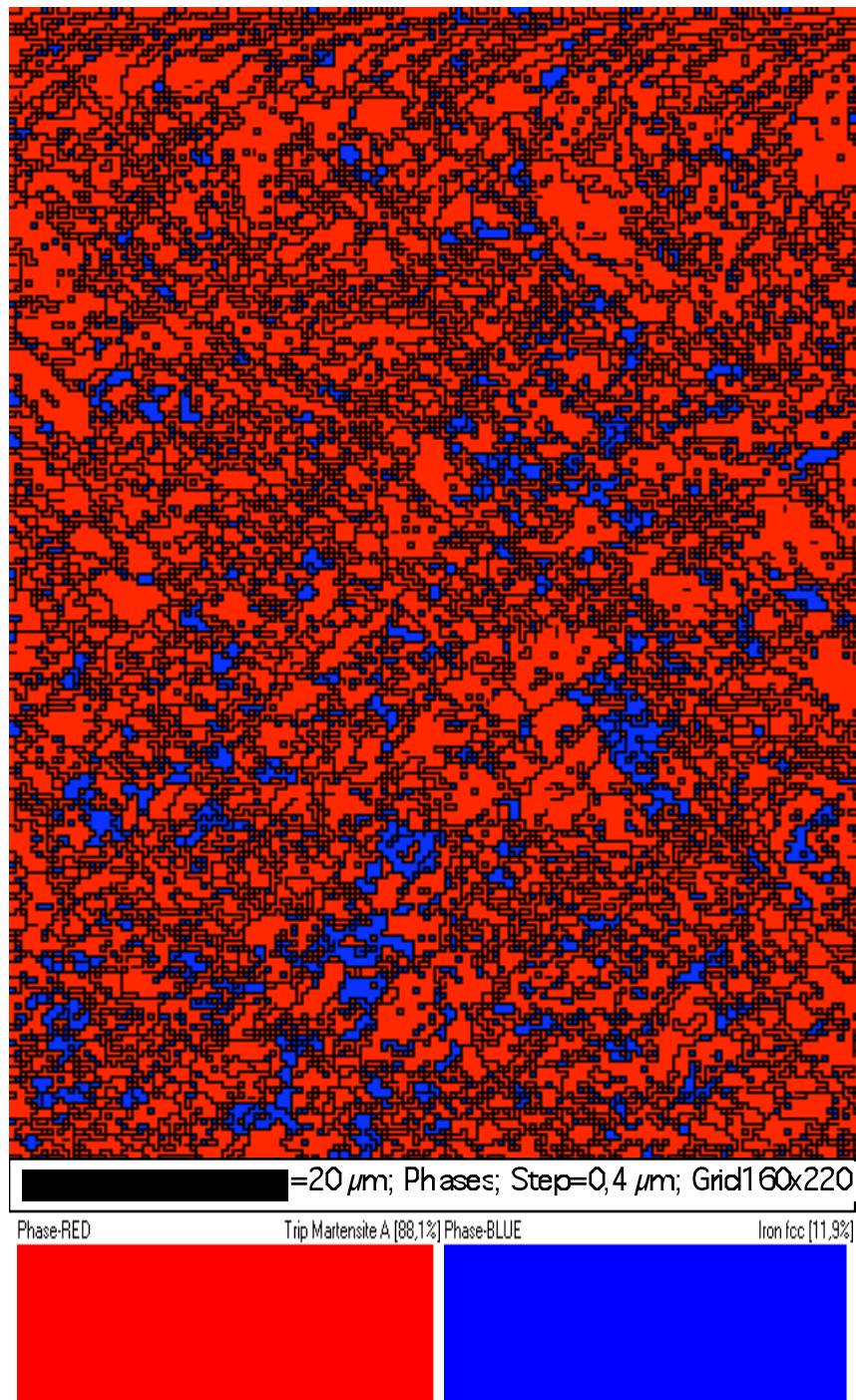
**Εικόνα 67.** Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανσης στους 485 °C για 100 ώρες. Το ποσοστό του οστενίτη είναι 10.2 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 89.8%.



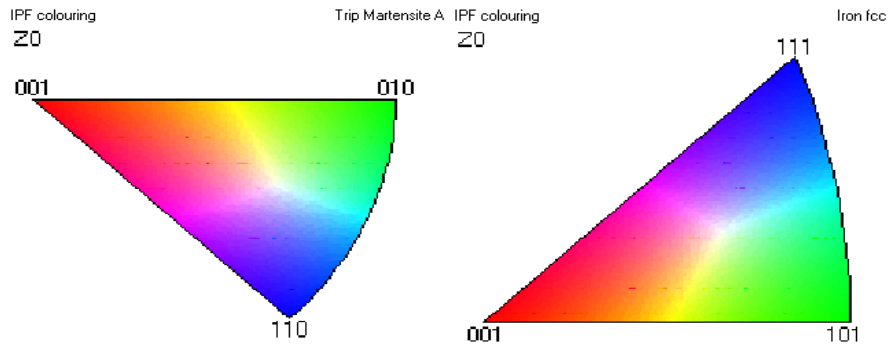
**Εικόνα 68.** Απεικονίζονται τα επίπεδα κρυστάλλωσης του ωστενίτη (111) και του μαρτενσίτη(101)καθώς και ο προσανατολισμός των κόκκων.



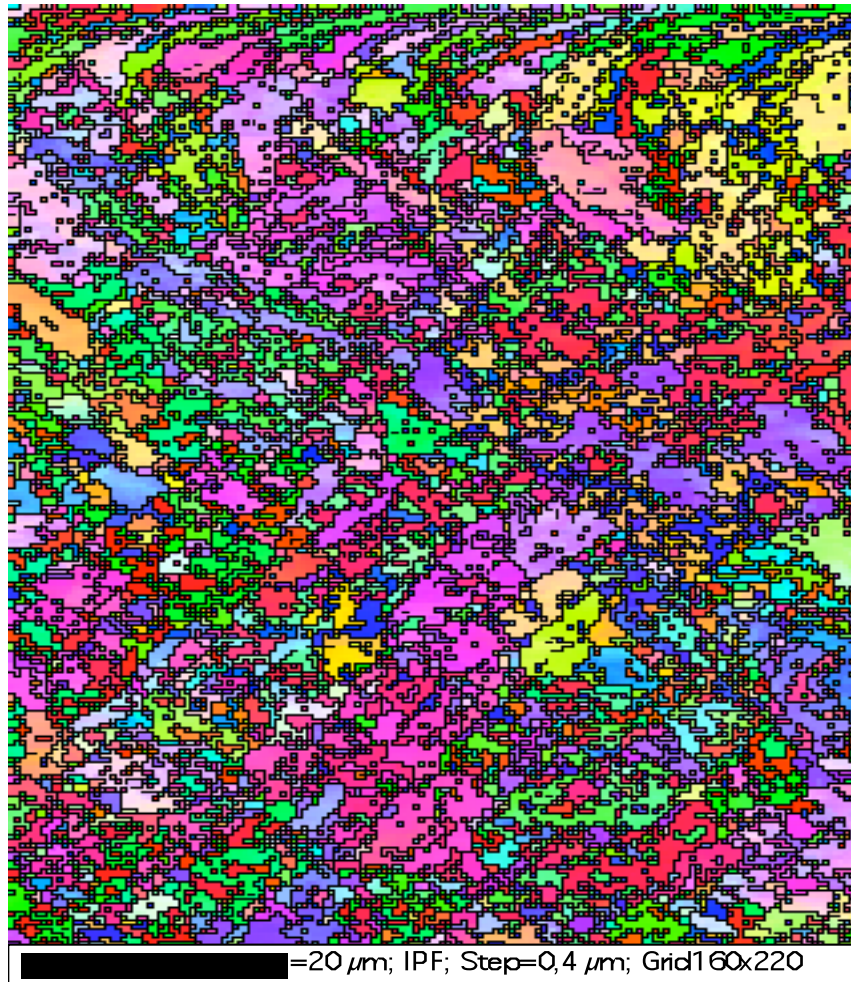
**Εικόνα 69.** Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο γήρανσης στους 485 °C για 100 ώρες.



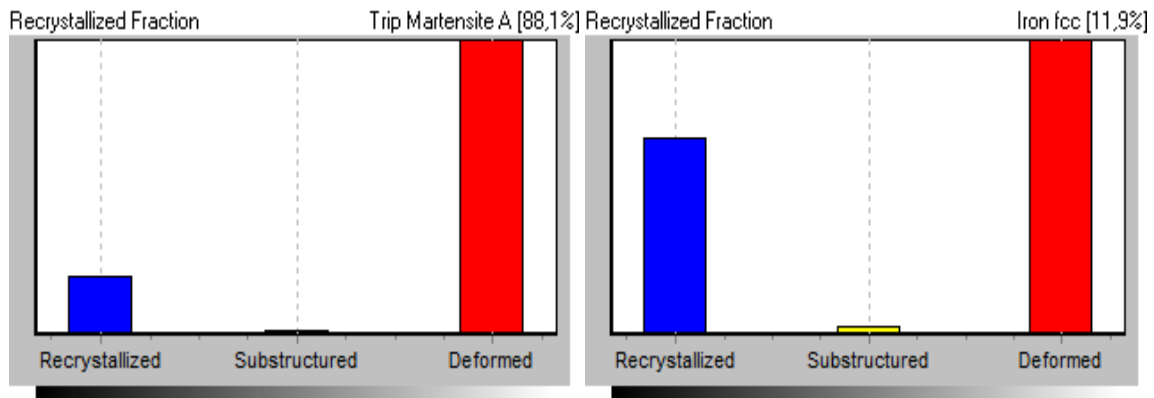
**Εικόνα 70.** Το δοκίμιο έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες. Το ποσοστό του οστενίτη είναι 11.9 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 88.1%.



**Εικόνα 71.** Απεικόνιση των επιπέδων κρυστάλλωσης του ωστενίτη (111) και του μαρτενσίτη(101)καθώς και ο προσανατολισμός των κόκκων.



**Εικόνα 72.** Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες

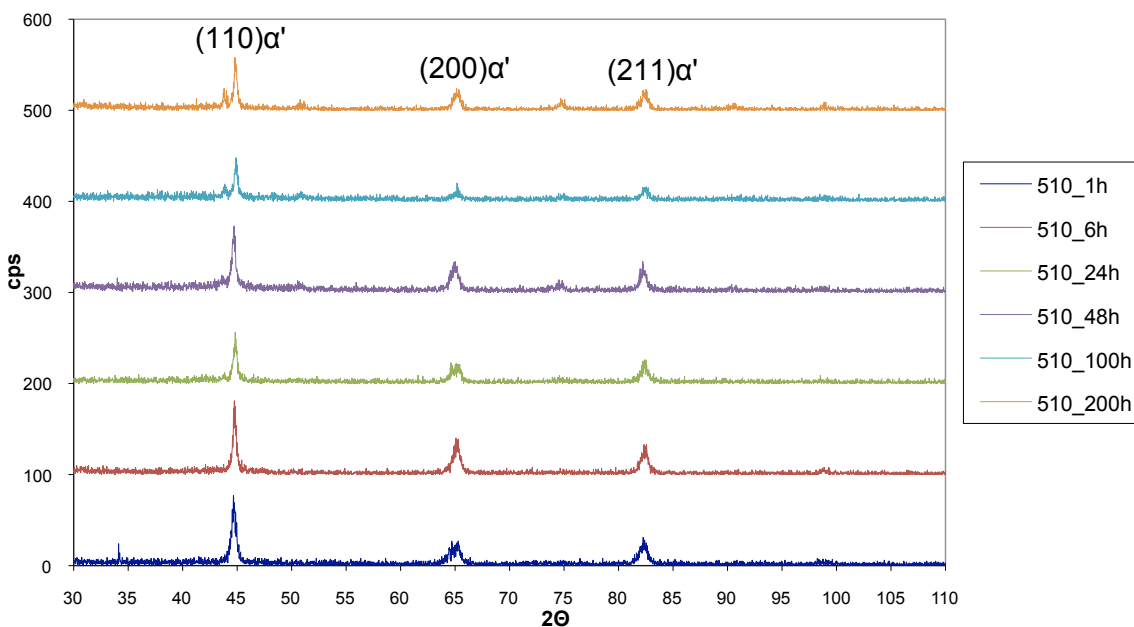


**Εικόνα 73.** Απεικονίζεται η ποσοστιαία συμμετοχή περιοχών ανακρυστάλλωσης και παραμόρφωσης της κάθε φάσης για το δοκίμιο έχει υποστεί γήρανση στους 485 °C για 200 ώρες

Παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση ο ωστενίτης παρουσιάζεται ανακρυσταλλωμένος. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν από την εξέταση των δοκιμίων με αυτή την τεχνική, διαπιστώνουμε ότι το ποσοστό του ωστενίτη αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

### 5.1.3 Δοκίμια τα οποία υπέστησαν γήρανση στους 510 °C και μετά βαφή σε νερό.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εξέταση με περίθλαση ακτίνων Χ είναι παρόμοια με αυτά των 485 °C όπου και εδώ κυρίαρχη φάση είναι ο μαρτενσίτης.

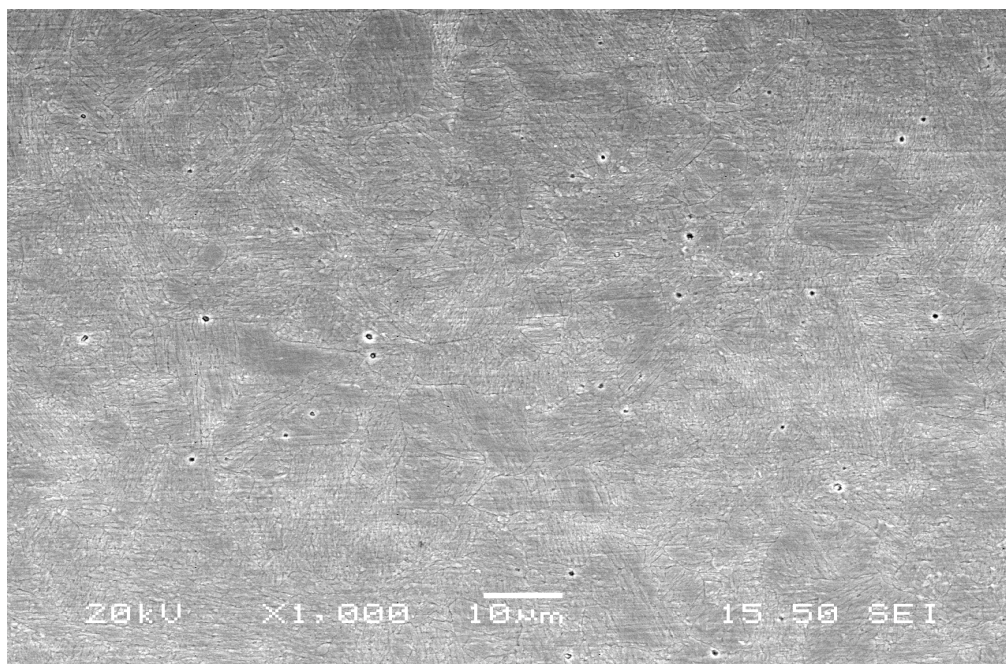


**Εικόνα 74. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 510°C τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.**

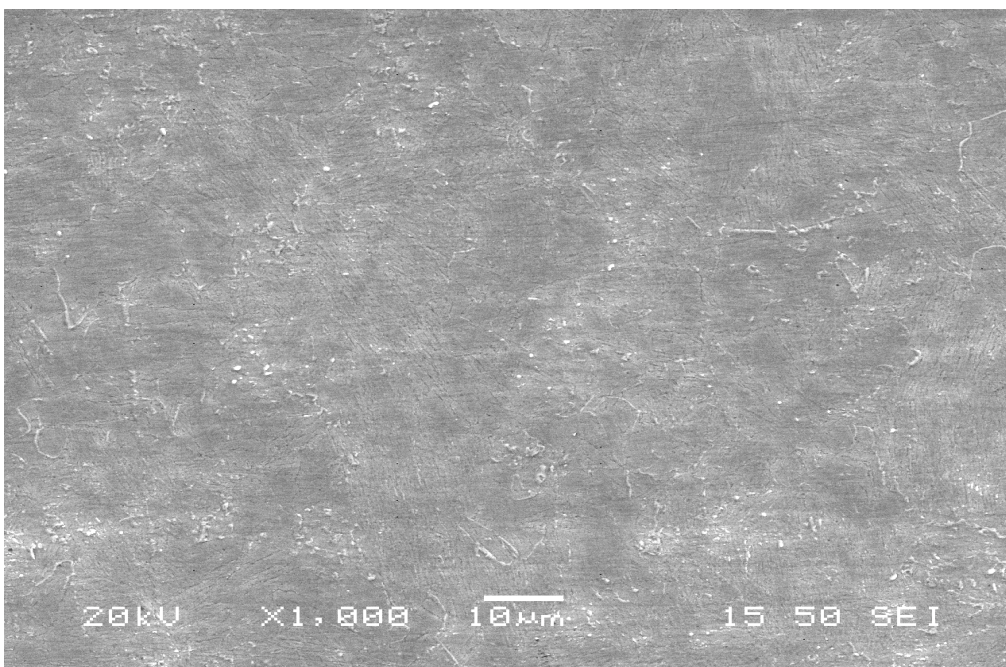
Τα γραφήματα είναι παρόμοια με εκείνα των 485 °C καθώς παρατηρείται κ εδώ πως κύρια φάση είναι ο μαρτενσίτης. Οι κορυφές του μαρτενσίτη μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης σε σχέση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης (μικρές μεταβολές γωνίας περίθλασης). Αυτό αποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση ενδομεταλλικών ενώσεων με αποτέλεσμα το πλέγμα του μαρτενσίτη να αποεμπλουτίζεται σε κραματικά στοιχεία και να μειώνεται η τετραγωνικότητά του. Επίσης παρατηρείται και η φάση του ωστενίτη μιας και παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση αυτή.

Συγκρίνοντας τις μικροδομές που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκε πιο λεπτομερής δομή σε σχέση με τη δομή του δοκιμίου αναφοράς και αυτό οφείλεται στη διαφορά της θερμοκρασίας από την οποία βάφονται τα υλικά.

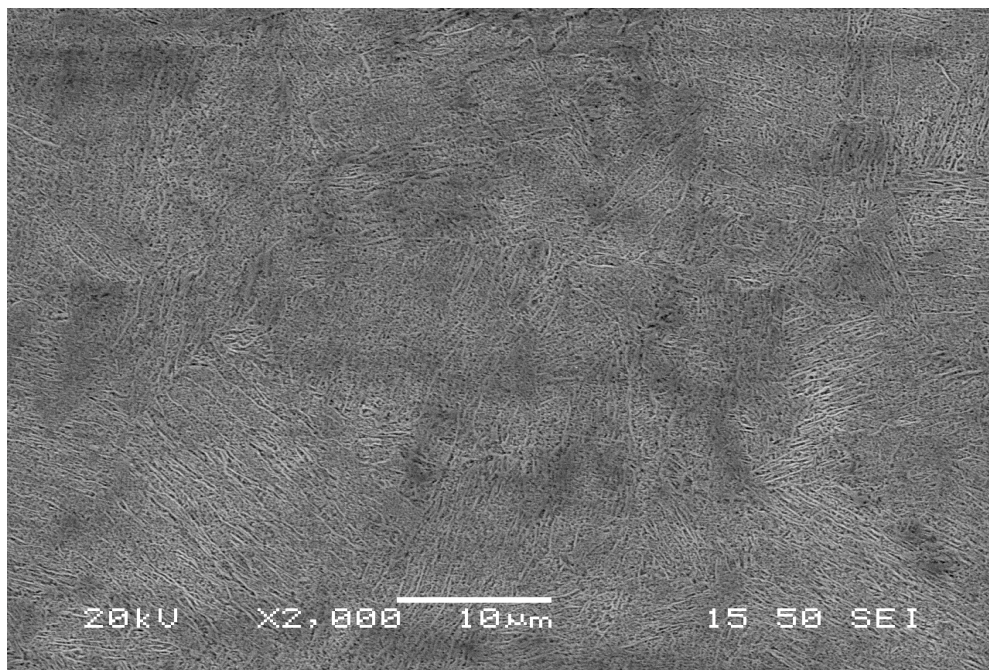




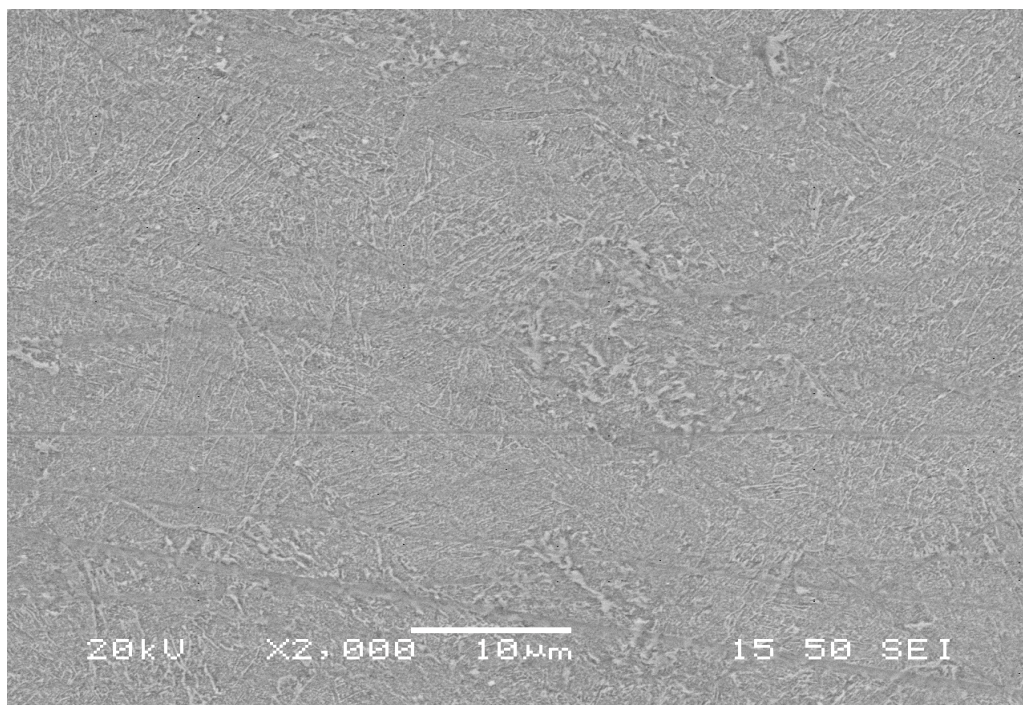
**Εικόνα 75. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 1 ώρα**



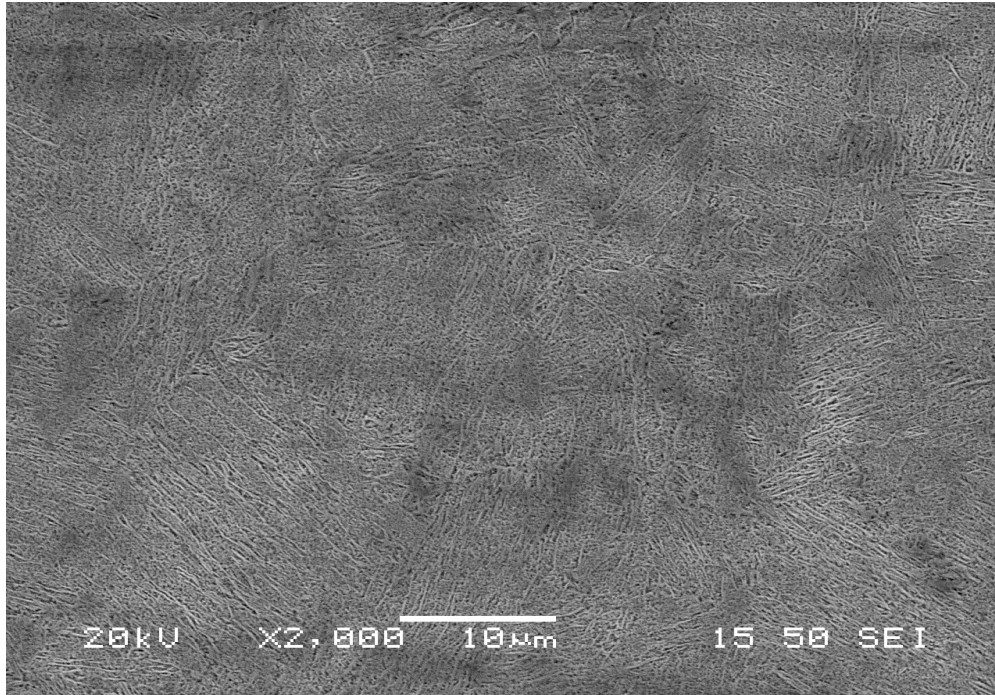
**Εικόνα 76. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 6 ώρες**



**Εικόνα 77.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 48 ώρες



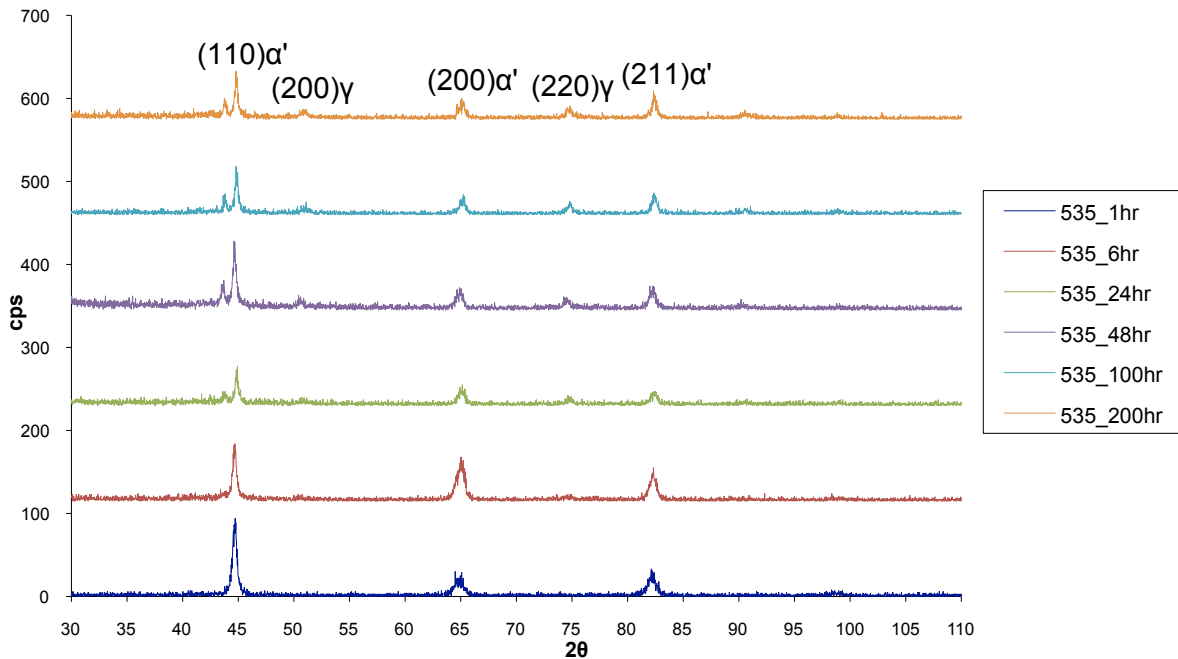
**Εικόνα 78.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 48 ώρες



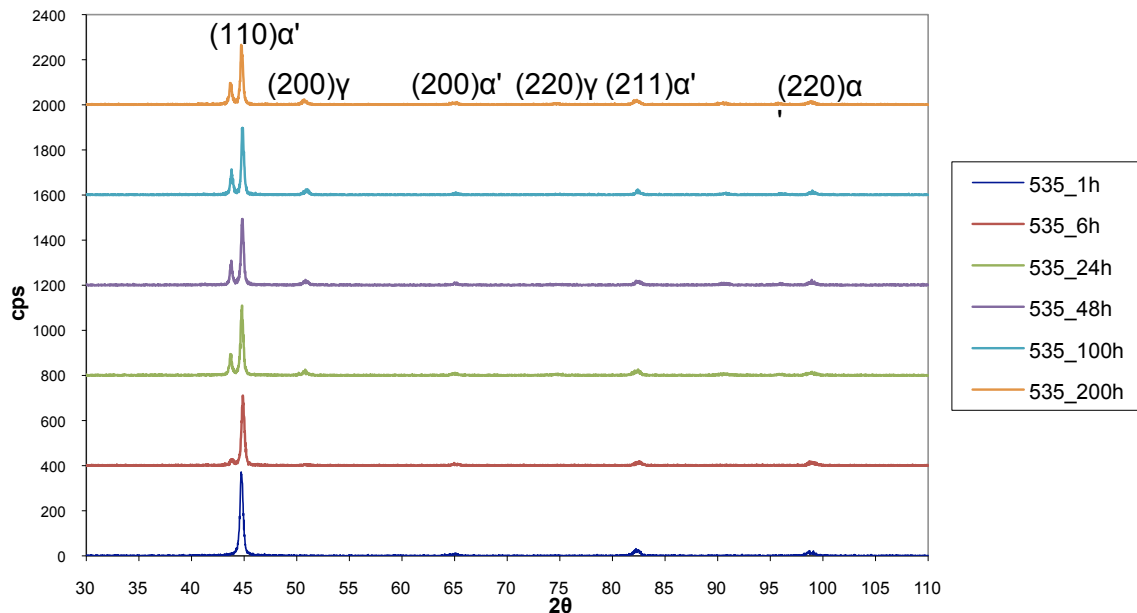
**Εικόνα 79. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 510 °C για 200 ώρες.**

#### **5.1.4 Δοκίμια τα οποία έχουν υποβληθεί σε γήρανση στους 535 °C**

Τα δοκίμια τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 535 °C εξετάστηκαν με την τεχνική του XRD και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παρατηρώντας στην παρακάτω εικόνα τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εξέταση με περίθλαση ακτίνων X παρατηρείται ότι σε όλη υπάρχει μια πολύ μικρή μείωση στην μετατόπιση των κορυφών του μαρτενσίτη σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης σε σχέση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Επίσης απ' ότι φαίνεται στα γραφήματα η εξέλιξη των σχετικών υψών των κορυφών ωστενίτη-μαρτενσίτη φαίνεται να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Τα σχετικά ύψη όμως είναι απόλυτη συνάρτηση του προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού τις εξεταζόμενης επιφάνειας, της ομοιογενούς ή μη ομοιογενούς διασποράς, του κλάσματος όγκου συμμετεχουσών φάσεων και του μεγέθους των σωματιδίων σε διασπορά και έτσι δεν μπορεί να εκφραστεί με σιγουριά η εξέλιξη του ποσοστού του ωστενίτη.



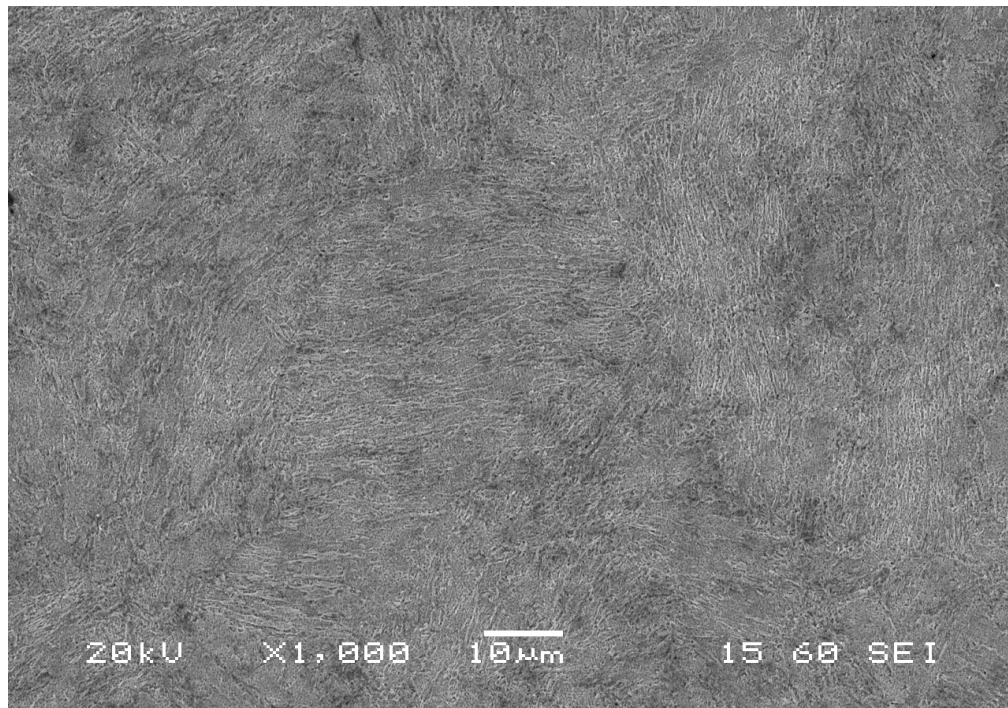
**Εικόνα 80. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C τα οποία έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.**



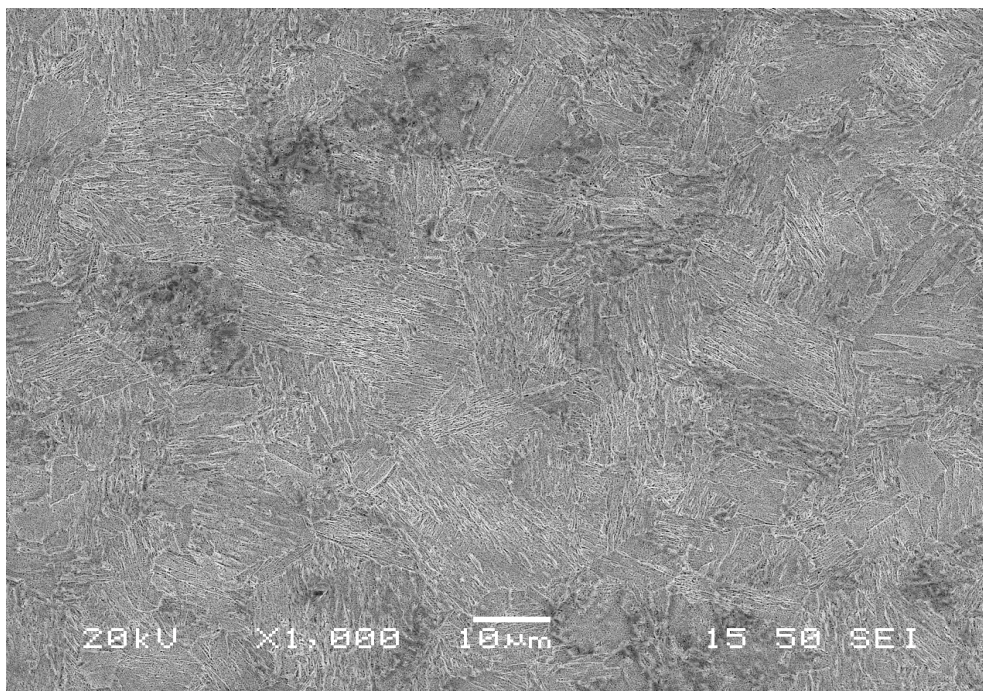
**Εικόνα 81. Συγκριτικά διαγράμματα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.**

Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι η ένταση των κορυφών του ωστενίτη αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου και επίσης αυξάνεται και η γωνία περίθλασης ( $2\theta$ ). Επίσης η κορυφή του μαρτενσίτη σημειώνεται για μεγαλύτερες εντάσεις σε σχέση με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X που προέκυψαν από την εξέταση των δοκιμίων τα οποία είχαν υποστεί έλαση πριν υποβληθούν σε θερμική κατεργασία.

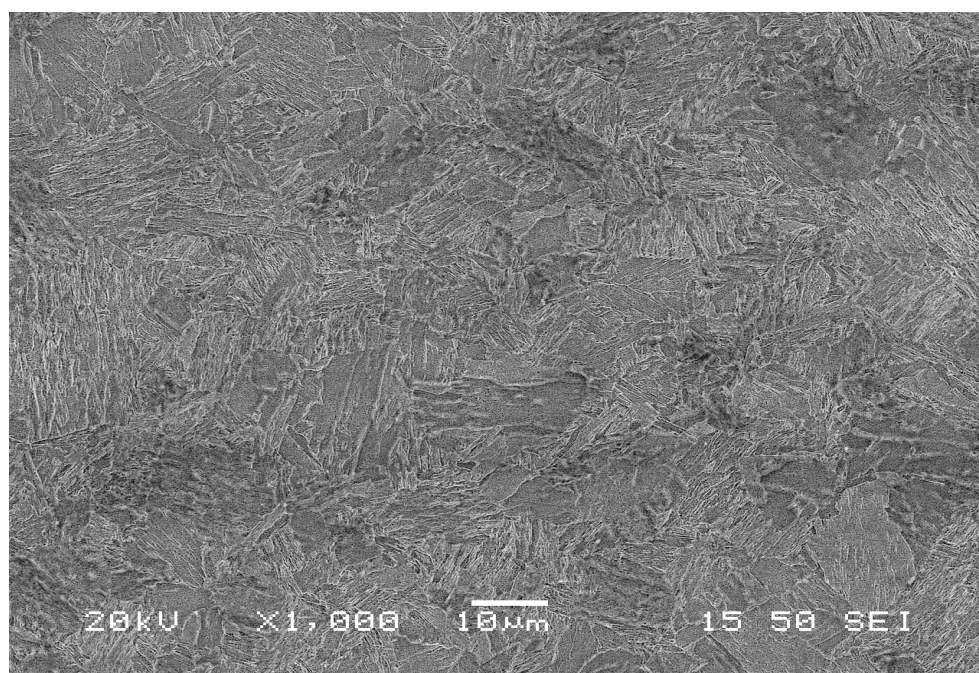
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένες εικόνες που προέκυψαν από την εξέταση των δοκιμίων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



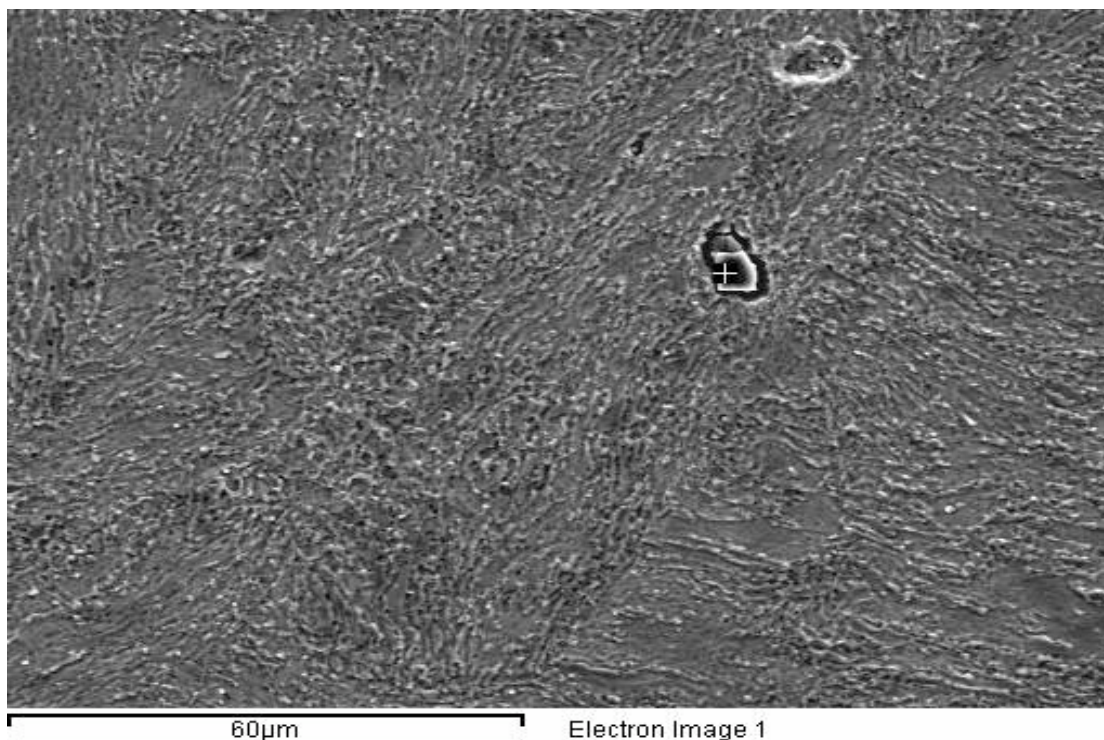
**Εικόνα 82. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 24 ώρες**



**Εικόνα 83.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 100 ώρες



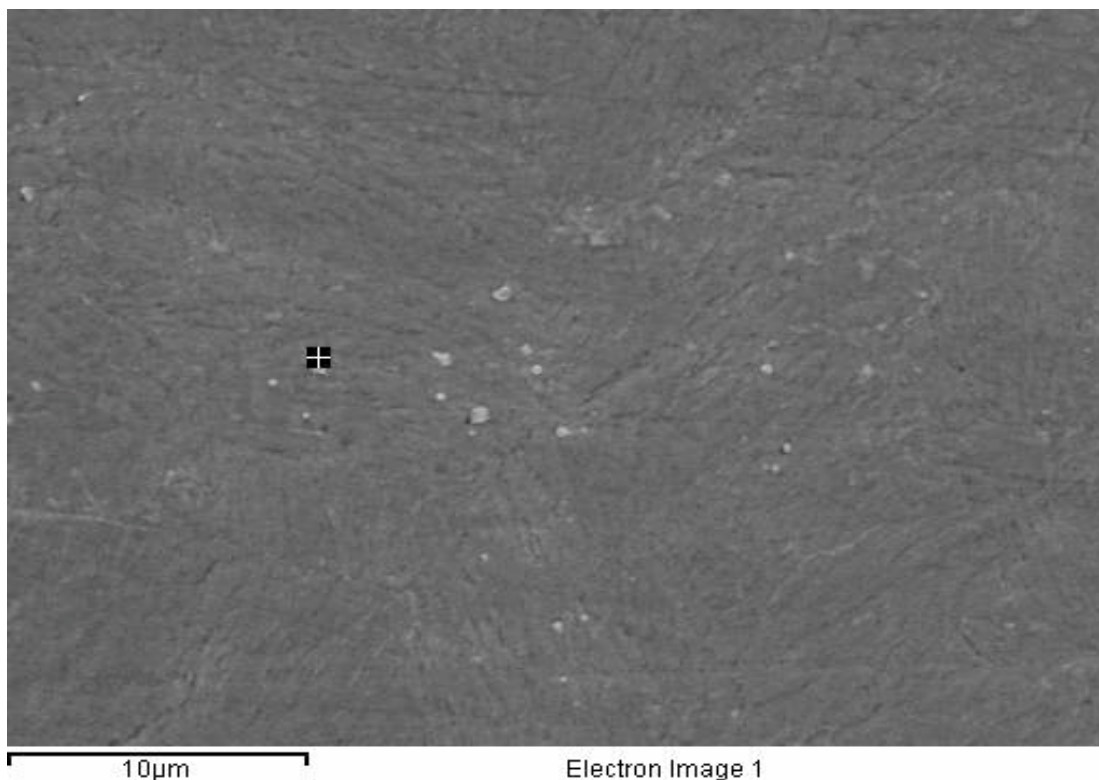
**Εικόνα 84.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) της μικροδομής μη ελασμένου δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 200 ώρες



**Εικόνα 85. Έγκλεισμα του νιτριδίου του τιτανίου που ανιχνεύθηκε στο SEM, για το δοκίμιο M535-1 hr. Τα εγκλείσματα αυτά είναι υπεύθυνα για θερμοψαθυρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και δέσμευση ποσότητας τιτανίου.**

**Πίνακας 11. Αποτελέσματα σημειακής μικροανάλυσης (EDS) που προέκυψαν κατά την εξέταση του δοκιμίου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.**

Στοιχείο	Κατά βάρος ποσοστό%	Ατομικό ποσοστό%
Ti	97.22	97.67
Fe	2.02	1.74
Co	0.21	0.17
Ni	0.59	0.48
<b>Totals</b>	100.00	



**Εικόνα 86. Σωματίδια φάσης  $Fe_2Mo$  στο δοκίμιο X535-1hr. Αυτή η φάση είναι υπεύθυνη για την μέγιστη αντοχή και τη διατήρηση της αντοχής σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης .**

**Πίνακας 12. Σημειακή μικροανάλυση (EDS) στο σωματίδιο φάσης  $Fe_2Mo$  που ανιχνεύθηκε στο SEM.**

Στοιχείο	Κατά βάρος ποσοστό%	Ατομικό ποσοστό%
<b>Ti K</b>	3.56	5.01
<b>Fe K</b>	43.20	52.07
<b>Co K</b>	4.15	4.74
<b>Ni K</b>	8.39	9.62
<b>Mo L</b>	40.70	28.56
<b>Totals</b>	100.00	



## 5.2 Μηχανικές ιδιότητες

Το δοκίμιο αναφοράς, δηλαδή το δοκίμιο από την εργοστασιακή παραλαβή, είχε υποστεί θερμική κατεργασία στους 820 °C για 1 ώρα και βαφή στον αέρα. Στον πίνακα παρακάτω δίδονται ονομαστικές τιμές μηχανικών τιμών του υλικού, που το συνοδεύουν από το εργοστάσιο παραλαβής του και αφορούν σε θερμική κατεργασία γήρανσης στους 485 °C για 6 ώρες, που είναι και η συνιστώμενη θερμική κατεργασία.

**Πίνακας 13. Ονομαστικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων του maraging 250**

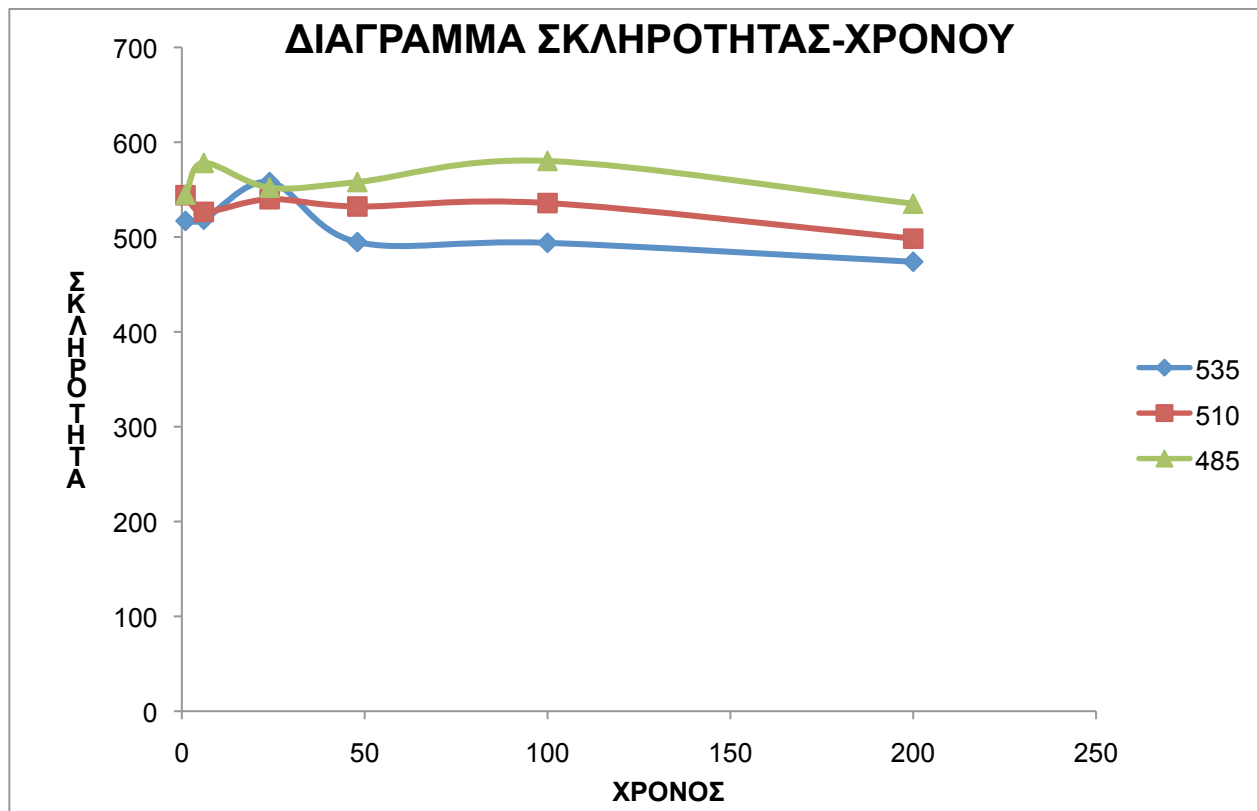
0.2% Όριο Διαρροής (σ <sub>0,2%</sub> ), MPa	Όριο Θραύσης MPa	Επιμήκυνση %	Reduction of Area %	HV Σκληρότητα
1825	1895	7	49,1	591

### 5.2.1 Δοκίμια τα οποία υπέστησαν έλαση πριν την θερμική κατεργασία τους

Τα δοκίμια τα οποία υπέστησαν έλαση, μετά θερμική κατεργασία στις τρεις επιλεχθείσες θερμοκρασίες και βαφή στο νερό, υποβλήθηκαν σε δοκιμές σκληρότητας Vickers. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις σκληρομετρήσεις.

**Πίνακας 14. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων σε δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί έλαση πριν τη θερμική τους κατεργασία.**

Δοκίμιο Αναφοράς	336.9					
	± 12.5					
Χρόνος Γήρανσης(ώρες)	1	6	24	48	100	200
485 °C	544,8	578,1	552,1	558	580,2	535,2
	± 21.9	±18,5	±49.4	±18,0	±23.0	±20,5
510 °C	544,1	526,5	539,9	532,2	535,8	498,3
	±22.4	±14,1	±14.5	±10,2	±31.9	±9,8
535 °C	516,9	518,2	557,9	494,7	493,9	473,9
	±29.8	±23,3	±41.7	±8,6	±16.8	±16,3



**Εικόνα 87. Διάγραμμα εξέλιξης σκληρότητας-χρόνου για δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί έλαση πριν από την κατεργασία γήρανσης σε διάφορες θερμοκρασίες.**

Από τα παραπάνω στοιχεία εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η ανταπόκριση της σκληρότητας στην γήρανση είναι άμεση, καθώς παρατηρούμε ότι από την πρώτη κιόλας ώρα ότι η αύξηση της σκληρότητας είναι ραγδαία
- Η αύξηση της σκληρότητας μετά την πρώτη ώρα γήρανσης συνεχίζει να λαμβάνει χώρα και μετά τις 48 ώρες έχει σχεδόν σταθεροποιηθεί.
- Η γενική μορφή των καμπυλών συνίσταται στην συνεχή αύξηση της σκληρότητας μέχρι ενός μεγίστου σημείου (peak). Στην χαμηλή θερμοκρασία των 485 °C η εξέλιξη της σκληρότητας είναι αργή και η μέγιστη τιμή λαμβάνεται στις 100 h. Η μέγιστη τιμή λαμβάνεται και πριν τις 100 h, καθώς στην μέτρηση που προηγείται χρονικά των 100 h η τιμή της σκληρότητας που λαμβάνεται είναι πολύ κοντά στην μέγιστη, ώστε μπορεί να θεωρηθεί ότι η μέγιστη τιμή έχει ήδη ληφθεί. Στους 510°C η μέγιστη τιμή επιτυγχάνεται στη 1 h και στη συνέχεια η σκληρότητα μειώνεται και στις 24 h παρατηρείται μια αύξηση και στη συνέχεια

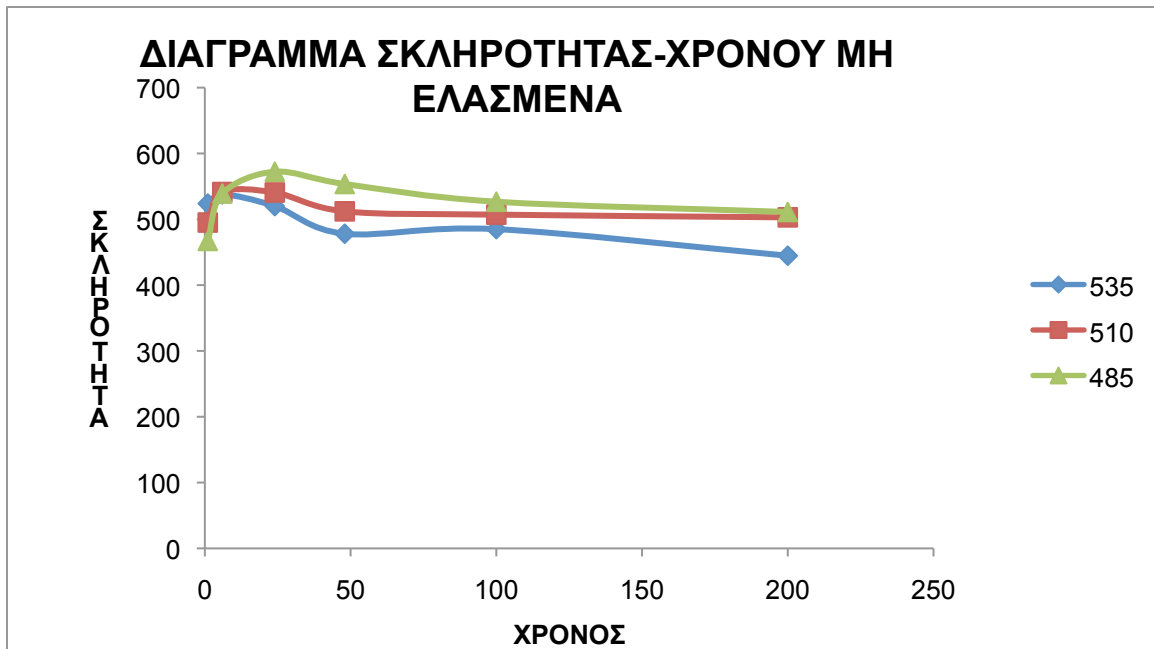
πέραν αυτών των θερμοκρασιών μειώνεται. . Στους 535°C η σκληρότητα λαμβάνει την μέγιστη τιμή της στις 24 h γήρανσης και στη συνέχεια ακολουθεί συνεχή πτωτική πορεία, μέχρι και τον ακραίο πειραματικό χρόνο των 200 h

- Οι καμπύλες των θερμοκρασιών 510 και 535 °C ακολουθούν παράλληλες πορείες και οι τιμές μεγίστων σκληρότητας βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, αν λάβουμε υπόψη μας και τα σφάλματα.
- Η μέγιστη τιμή που προέκυψε κατά τη γήρανση στους 485°C είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την ονομαστική τιμή για την ίδια θερμική κατεργασία. Η διαφορά είναι πολύ μικρής τάξης (2%), κάτι που σημαίνει ότι μπορεί να οφείλεται και σε απλό σφάλμα μέτρησης

## 5.2.2 Δοκίμια τα οποία δεν είχαν υποστεί έλαση πριν υποβληθούν σε θερμική κατεργασία

**Πίνακας 15. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων σκληρομετρήσεων σε δοκίμια τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση πριν τη θερμική τους κατεργασία.**

Δοκίμιο Αναφοράς	336.8					
	± 12.5					
Χρόνος Γήρανσης(ώρες)	1	6	24	48	100	200
485 °C	467,1	539,1	572,2	553,6	526,6	511,1
	±17,4	±6,4	±26,4	±19,5	±13,6	±11,6
510 °C	495,0	541,3	540,6	512,0	507,0	502,9
	±10,6	±17,7	±24,6	±15,6	±15,6	±10,8
535 °C	523,8	537,9	520	478	485	444,6
	± 12,9053	±19,8	±17,2	±17,2	±15,7	±9,4



**Εικόνα 88. Διάγραμμα μεταβολής της σκληρότητας σε σχέση με τον χρόνο για δοκίμια τα οποία δεν έχουν υποστεί έλαση πριν από τη γήρανσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες.**

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων των μη ελασμένων δοκιμίων διακρίνουμε ότι και στις τρεις θερμοκρασίες μετά τις 48 ώρες γήρανσης δεν παρουσιάζεται κάποια σημαντική μεταβολή της σκληρότητας. Οι καμπύλες έχουν την ίδια μορφή. Στους 485 °C η μέγιστη σκληρότητα λαμβάνεται στις 24 ώρες (572,291 HV), ενώ στους 510 °C η μέγιστη σκληρότητα λαμβάνεται στις 6 ώρες (541,375 HV) έχοντας πολύ μικρή διαφορά με τη σκληρότητα εκείνου του δοκιμίου το οποίο έχει υποστεί γήρανση για 24 (540,666 HV) ώρες. Όσον αφορά τη σκληρότητα των δοκιμίων στους 535 °C, αυτή λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στις 6 ώρες (537,9167 HV) έχοντας μικρή διαφορά από τη σκληρότητα του δοκιμίου το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία για 1 ώρα (523,875 HV). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες τιμές σκληρότητας των μη ελασμένων δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία χωριστά είναι πολύ κοντά στις τιμές αυτές των σκληροτήτων των δοκιμίων που έχουν υποστεί έλαση στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Από το διάγραμμα καθίσταται σαφές πως η μορφή της καμπύλης παραμένει η ίδια, σε σχέση με τις καμπύλες σκλήρωσης των δοκιμίων που υπέστησαν γήρανση έχοντας προηγουμένως υποβληθεί σε πλαστική παραμόρφωση. Διαπιστώνουμε την μετατόπιση των επιμέρους φαινομένων προς μικρότερους χρόνους, σε σχέση με τα παραμορφωμένα δοκίμια της ίδιας θερμοκρασίας γήρανσης. Την μετατόπιση αυτή ακολουθεί και το φαινόμενο της πτώσης της

σκληρότητας, που είναι το επόμενο στάδιο της λήψης των μέγιστων τιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες τιμές σκληρότητας των μη ελασμένων δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία χωριστά είναι πολύ κοντά στις τιμές αυτές των σκληροτήτων των δοκιμίων που έχουν υποστεί έλαση στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 16. Σύγκριση μέγιστων σκληρότητας ελασμένων και μη ελασμένων δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία.**

<b>Θερμοκρασία</b>	<b>485 °C</b>	<b>510 °C</b>	<b>535 °C</b>
	<b>Σκληρότητα</b>		
<b>Ελασμένα</b>	580,2	544,1	557,9
<b>Μη Ελασμένα</b>	572,3	541,4	537,9

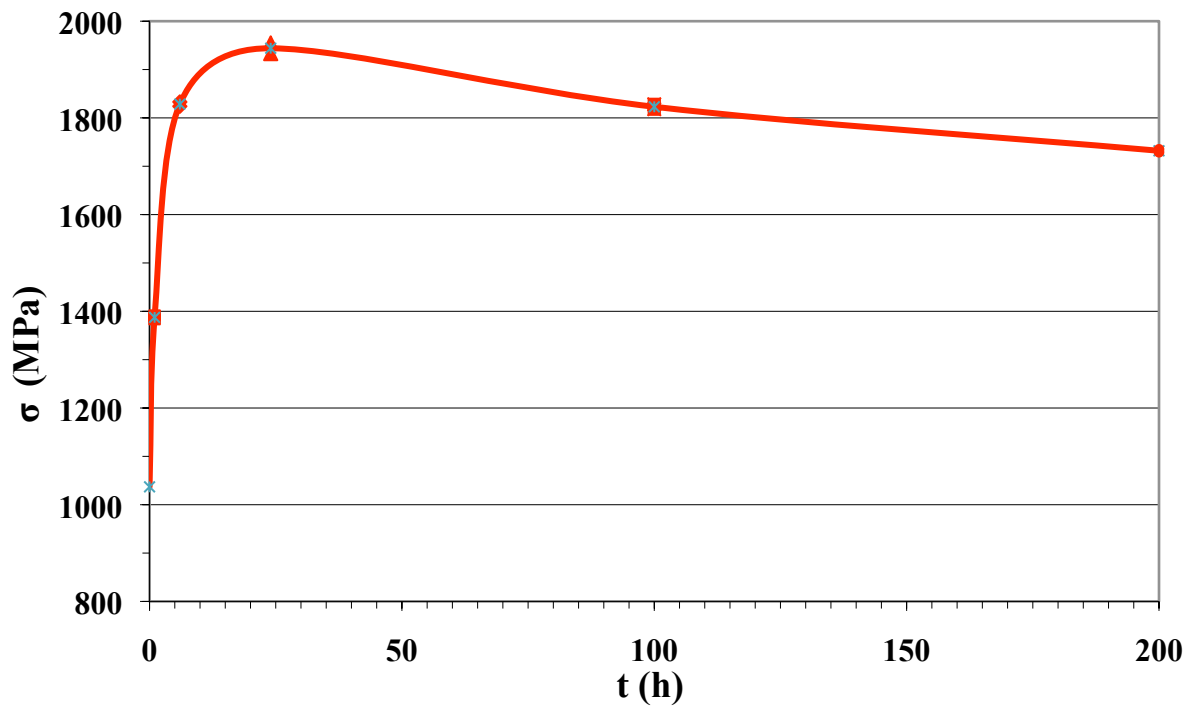
Στον πίνακα 15 δίδονται τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού για τα δοκίμια αναφοράς, 485-1h, 485-6h, 485-24h, 485-100h, 485-200h.

**Πίνακας 17. Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τα δοκίμια αναφοράς και για αυτά που είχαν υποστεί γήρανση στους 485 °C για χρόνους έκθεσης μέχρι και 200 h.**

	0.2% Όριο Διαρροής, ( $\sigma_{0,2\%}$ ), MPa	Αντοχή σε θραύση MPa	Επιμήκυνση %
Αναφοράς	950	1037	16,73
485-1h	1376	1387,5	16,94
485-6h	1822,5	1828,5	15,84
485-24h	1933	1944	15,98
485-100h	1752	1823	18,25
485-200h	1625	1732	19,17

Στην εικόνα δίδεται γραφική παράσταση που απεικονίζει την εξέλιξη του ορίου θραύσης (Tensile Strength) σε συνάρτηση με τον χρόνο γήρανσης.

Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τις καμπύλες σκλήρωσης-χρόνου (εικόνα 84) με αυτή την καμπύλη της εικόνας 85 (ορίου θραύσης-χρόνου), διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν την εξέλιξη του φαινομένου με πλήρη συμφωνία. Όπως και στην περίπτωση της σκληρότητας, έτσι και σε εκείνη της αντοχής σε θραύση, λαμβάνει χώρα μια ραγδαία αύξηση σε χρόνους παραπλήσιους σε χρόνο γήρανση 1 h. Μετά τις 24 h ο ρυθμός αύξησης του ορίου θραύσης μειώνεται. Η τιμή του ορίου θραύσης συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι τη μέγιστη τιμή του, που, όπως και στην περίπτωση της σκληρότητας, λαμβάνεται κατά προσέγγιση στις 24 h γήρανσης. Μετά τη λήψη της μέγιστης τιμής λαμβάνει χώρα πτώση του ορίου θραύσης, σε συμφωνία με την πορεία της σκληρότητας.



**Εικόνα 89.** Η διαμόρφωση του ορίου θραύσης (Ultimate Tensile Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 485 °C (Δοκιμή Εφελκυσμού)

## 6 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η κύρια δομή των δοκιμίων του χάλυβα maraging 250 είναι μαρτενσιτική. Αυτή η δομή παρατηρείται τόσο στο δοκίμιο αναφοράς όσο και στα δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία γήρανσης λόγω των ομοιοτήτων στη μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες.

Από τις σκληρομετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι και στις τρεις διαδικασίες γήρανσης, τόσο για τα ελασμένα όσο και για τα μη ελασμένα δοκίμια η απόκριση της διαδικασίας γήρανσης ήταν άμεση. Αυτό παρατηρείται και από τις μετατοπίσεις των κορυφών του XRD.

Η σκλήρωση επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας σκλήρωσης με κατακρήμνιση, κατά την οποία η μέγιστη τιμή της σκληρότητας επιτυγχάνεται σε σχετικά μικρότερους χρόνους όσο η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 485 °C έως τους 510 °C, τόσο για τα ελασμένα όσο και για τα μη ελασμένα δοκίμια.

Σύμφωνα με υπάρχουσες μελέτες [12,13,19] τα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν στη θερμική κατεργασία των 485 °C δεν παρουσιάζουν φαινόμενα υπεργήρανσης έως τις 24 ώρες. Ο ρυθμός σκλήρωσης στην αρχή είναι πολύ υψηλός και στη συνέχεια μειώνεται.

Στην παρούσα έρευνα η εμφάνιση ανάστροφου ωστενίτη ανιχνεύθηκε μετά από 24 ώρες γήρανσης στους 485 °C αν και έρευνες έχουν δείξει ότι σε θερμοκρασίες κατώτερες των 500 °C είναι πολύ δύσκολο να εμφανιστεί ωστενίτης ακόμη και για παρατεταμένους χρόνους γήρανσης. Η τάση αναστροφής του ωστενίτη ευνοείται από την αύξηση του νικελίου και του μολυβδαινίου σε σχέση με την αύξηση του κοβαλτίου και του τιτανίου που προκαλούν την μείωσή του.

Στους 485 °C παρατηρήθηκε ωστενίτης μετά από τις 24 ώρες γήρανσης. Η πτώση της σκληρότητας μετά τις 24 ώρες αποδίδεται αφενός στην αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη και αφετέρου στο φαινόμενο αύξησης του μεγέθους των κατακρημνισμάτων.

Η πλαστική παραμόρφωση εν ψυχρώ αυξάνει την πυκνότητα διαταραχών. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της σκληρότητας του υλικού με ταυτόσημη αύξηση του ορίου ελαστικότητας. Η σκληρότητα των ελασμένων δοκιμίων είναι αυξημένη σε σχέση με τα μη παραμορφωμένα δοκίμια. Η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης είναι πιο έντονη όσο ο βαθμός παραμόρφωσης είναι μεγαλύτερος.

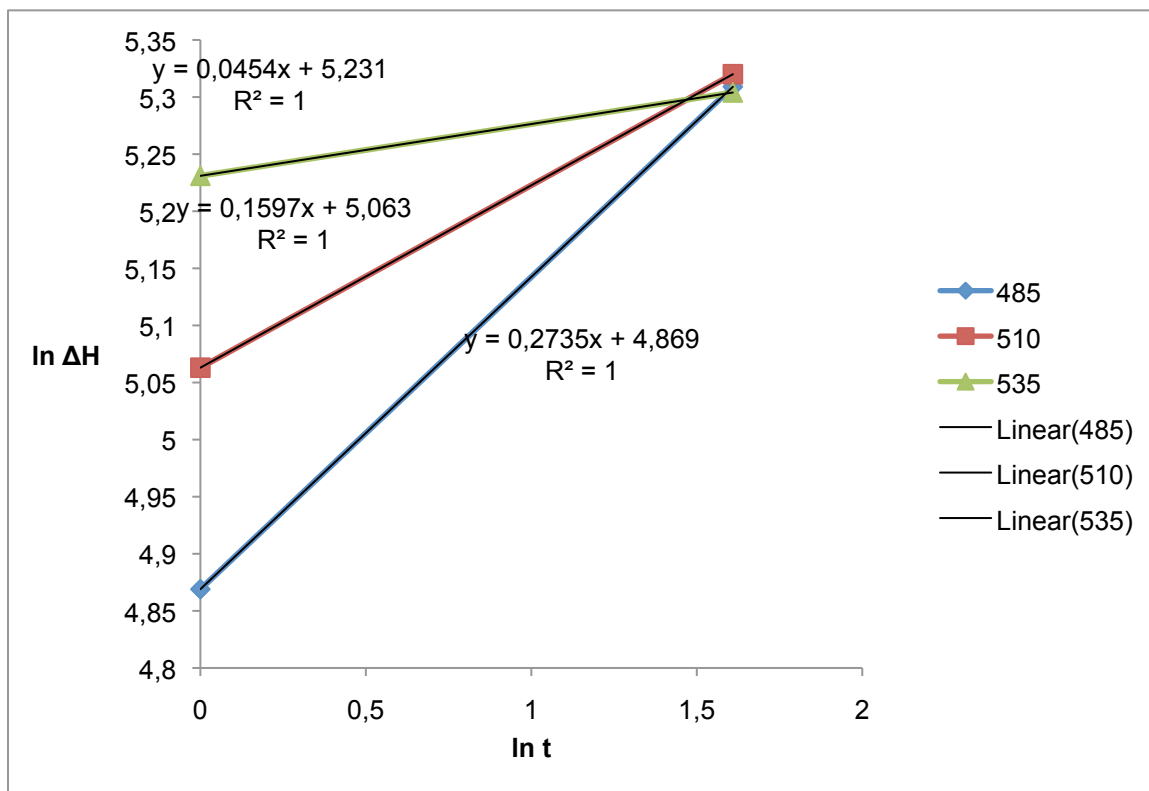
Η αύξηση της πυκνότητας διαταραχών κατά την παραμόρφωση πρέπει να ευθύνεται για την αύξηση των απολύτων μεγίστων τιμών της σκληρότητας. Η πυκνότερη διασπορά των διαταραχών προκαλεί κατά την κατακρήμνιση πυκνότερη διασπορά λεπτομερέστερων δοκιμίων και έτσι εμποδίζεται η κίνηση των διαταραχών σε μια νέα πλαστική παραμόρφωση.

Η αύξηση της σκληρότητας λόγω της ενδοτράχυνσης και της αύξησης της πυκνότητας διαταραχών προκαλεί μείωση της ολκιμότητας. Λόγω της μερικής εξάλειψης των διαταραχών



κατά την κατακρήμνιση αναμένεται μερική αποκατάσταση της ολκιμότητας σε σχέση με την κατάσταση ακριβώς μετά την έλαση.

Επιχειρήθηκε να διερευνηθεί το κατά πόσον η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης μπορούν να περιγραφούν με το μοντέλο Avrami:  $\Delta H = (Kt)^n$ . Για τον σκοπό αυτό σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση  $\ln t - \ln(\Delta H)$ , όπου  $t$  ο χρόνος γήρανσης και  $\Delta H$  η μεταβολή της σκληρότητας σε σχέση με την κατάσταση αναφοράς. Το αποτέλεσμα δίδεται στην εικόνα 85. Μαζί δίδονται και οι εξισώσεις των ευθειών που θεωρήθηκαν ότι συμπίπτουν στο μέγιστο βαθμό με τα σημεία που προέκυψαν.



**Εικόνα 90.** Το διάγραμμα  $\ln t - \ln \Delta H$ , που δείχνει τον βαθμό συμφωνίας του μοντέλου Avrami με τα πειραματικά δεδομένα. Από τις εξισώσεις προκύπτουν οι τιμές των σταθερών της εξίσωσης του μοντέλου, για την παρούσα εφαρμογή

**Πίνακας 18. Οι σταθερές της εξίσωσης, που περιγράφει την κινητική της αντίδρασης κατακρήμνισης για τις τρεις θερμοκρασίες γήρανσης**

Θερμοκρασία Γήρανσης	n	K (h <sup>-1</sup> )
485 °C	0.27	2.1*10 <sup>8</sup>
510 °C	0.15	4,5*10 <sup>14</sup>
535 °C	0.05	2.73*10 <sup>45</sup>

Συγκρίνοντας τις τιμές των n και K που προέκυψαν με αυτές τιμές που δίνονται στον πίνακα 6 βλέπουμε ότι υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις όσον αφορά τις τιμές για τον παράγοντα K, ενώ οι τιμές του n είναι παραπλήσιες για κάθε θερμοκρασία. Το ταίριασμα είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση των θερμοκρασιών 485 και 510 °C.

Η σκληρότητα δίνει μια εικόνα της αντοχής του υλικού. Τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού επιβεβαίωσαν και τεκμηρίωσαν με ακρίβεια την σχέση αυτή. Η καμπύλη της εικόνας 85, που απεικονίζει την μεταβολή του ορίου θραύσης με τον χρόνο γήρανσης είναι εμφανώς όμοια με την καμπύλη σκλήρωσης του υλικού, στην ίδια θερμοκρασία αναφοράς των 485°C. Στην καμπύλη είναι εμφανής η ίδια ταχύτερη απόκριση στην θερμοκρασία γήρανσης και η απόλυτη ταύτιση στον χρόνο λήψης της μέγιστης τιμής (24 h). Η μείωση του ρυθμού μεταβολής της αντοχής σε θραύση, μετά τις 24 ώρες γήρανσης, είναι επίσης εμφανής στην καμπύλη αυτή. Η μέγιστη αντοχή που επιτεύχθηκε είναι πολύ κοντά στην ενδεικτική μέγιστη τιμή όπως ορίζεται από την εταιρεία παρασκευής του υλικού. Η διαφορά έγκειται στην ολκιμότητα, που στην παρούσα μελέτη προέκυψε αυξημένη σε σχέση με την ονομαστική, που αντιστοιχεί στην μέγιστη αντοχή. Εκτός από τις παραμέτρους των μετρήσεων και το σφάλμα κατά την εύρεση της επιμήκυνσης, υπεύθυνη για την διαφορά αυτή θα μπορούσε, σε κάποιο βαθμό, να θεωρηθεί η εμφάνιση της φάσης του ωστενίτη στις 24 h γήρανσης, που είναι ως γνωστόν μαλακή φάση και αυξάνει την ολκιμότητα.

Εξαιτίας της αδυναμίας να μελετήσουμε την μικροδομή του υλικού στην κλίμακα των εξαιρετικά λεπτομερών του κατακρημνισμάτων, δεχόμαστε ως φάσεις σκλήρωσης τις φάσεις Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) (φάση η) και Fe<sub>2</sub>Mo (φάση Laves). Η φάση η θεωρείται υπεύθυνη για την αρχική σκλήρωση των κατηγοριών 250, 300 και 350 και η κατακρήμνισή της λαμβάνει χώρα με καθαρό

μηχανισμό διάχυσης, που υποβοηθάται από τις διαταραχές της μαρτενσιτικής μήτρας. Η φάση Laves είναι όμως εκείνη στην οποία αποδίδεται βασικώς η μέγιστη αντοχή καθώς και η παρατεταμένη αντοχή στην υπεργήρανση των χαλύβων αυτών. Το μέγεθος των κατακρημνισμάτων αυτών έχει βρεθεί να υφίσταται διακυμάνσεις με την θερμοκρασία και τον χρόνο γήρανσης, καθώς λαμβάνει χώρα μεγέθυνσή τους. Το σχήμα των κατακρημνισμάτων του τύπου  $Ni_3(Ti,Mo)$  έχει διαπιστωθεί μακρόστενο, ραβδοειδές με μέσο μήκος που κυμαίνεται από 40–130 nm. Τα κατακρημνίσματα της φάσης Laves είναι σφαιρικής μορφολογίας [13]. Η συνεκτικότητα των κατακρημνισμάτων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου γήρανσης εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους των και την κατά συνέπεια αύξηση του συντελεστή αναντιστοιχίας με την μήτρα.

Σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης, και ιδιαιτέρως σε θερμοκρασίες άνω των  $500^{\circ}C$ , η φάση  $Ni_3(Ti,Mo)$  καθίσταται ασταθής και μέρος της διαλύεται. Η αύξηση της περιεκτικότητας του νικελίου σε κάποιες περιοχές, που είναι αποτέλεσμα της διάλυσης αυτής, αλλά και η υψηλή θερμοκρασία γήρανσης αποτελούν σημαντικές προϋποθέσεις της αναστροφής του ωστενίτη. Η αναστροφή του ωστενίτη θεωρείται πως λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την διάλυση της φάσης-η αλλά και την κατακρήμνιση της φάσης Laves. Η αλληλουχία των φαινομένων αυτών δεν φαίνεται να είναι πάντως αυστηρή. Και τούτο γιατί το φαινόμενο της αναστροφής του ωστενίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χημική σύσταση του χάλυβα, όπως αναφέραμε και παραπάνω. Έτσι, ανάλογα με την τάση αναστροφής, είναι δυνατόν στην κατάσταση μέγιστης αντοχής (peak-aged) να συνυπάρχουν οι δύο φάσεις σκλήρωσης με τον ωστενίτη ή να μην συνυπάρχουν με αυτόν (αναλόγως, αν η τάση αναστροφής είναι μεγάλη ή μικρή αντίστοιχα). Φαίνεται πάντως πως η παρακάτω αρχή είναι अपαράβατη: Στην κατάσταση μέγιστης αντοχής, τουλάχιστον όσον αφορά στις συνήθεις θερμοκρασίες γήρανσης ( $450-550^{\circ}C$ ), συνυπάρχουν οι δύο φάσεις σκλήρωσης.

Όσον αφορά το δοκίμια τα οποία δεν υπέστησαν έλαση πριν τη γήρανση αξίζει να αναφερθεί ότι είναι γνωστό πως η πλαστική παραμόρφωση εν ψυχρώ ενός μετάλλου ενεργοποιεί τις πηγές Frank-Read και αυξάνει την πυκνότητα των διαταραχών. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής περιγράφεται και ως ενδοτράχυνση, δηλαδή αύξηση της σκληρότητας του υλικού, με ταυτόσημη αύξηση των ορίων ελαστικότητας και διαρροής του. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πρόδηλο στα στον πίνακα 14 όπου φαίνεται πως η σκληρότητα των ελασμένων δοκιμίων είναι σαφώς

αυξημένη σε σχέση με τα μη παραμορφωμένα δοκίμια. Η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης είναι τόσο πιο έντονη, όσο ο βαθμός παραμόρφωσης είναι μεγαλύτερος. Η πλαστική παραμόρφωση έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής ενέργειας που σχετίζεται με το δίκτυο των διαταραχών. Είναι άλλωστε η ενέργεια αυτή, που προσφέρεται ως θετική συνεισφορά στην διαμόρφωση του ενεργειακού φράγματος για την κατακρήμνιση. Η αύξηση της πυκνότητας των διαταραχών κατά την παραμόρφωση πρέπει να ευθύνεται και για την αύξηση των απόλυτων μέγιστων τιμών της σκληρότητας. Η πυκνότερη διασπορά των διαταραχών προκαλεί κατά την κατακρήμνιση πυκνότερη διασπορά λεπτομερέστερων σωματιδίων, που συνιστούν αποτελεσματικότερο εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών, σε μια νέα πλαστική παραμόρφωση. Πάντως, επειδή το συνολικό φαινόμενο υφίσταται επιτάχυνση, φαίνεται να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα υπεργήρανσης, με μείωση της σκληρότητας, σε αντίθεση με τα μη παραμορφωμένα δοκίμια που επέδειξαν αντίσταση στην υπεργήρανση για χρόνους μέχρι και 24h. Σε αυτό το σημείο, η παραμόρφωση φαίνεται να έχει παρόμοια επίδραση με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης, που επιταχύνει το φαινόμενο και οδηγεί σε μείωση της σκληρότητας σε διαδοχικά μικρότερους χρόνους. Μαζί με την αύξηση της σκληρότητας, λόγω της ενδοτράχυνσης και της αύξησης της πυκνότητας των διαταραχών, θα πρέπει να αναμένουμε και σημαντική μείωση της ολκιμότητας, που συνοδεύει συνήθως το φαινόμενο της ενδοτράχυνσης.

## 7 Συμπεράσματα

- Διερευνήθηκε η διαδικασία κατακρήμνισης κατά την γήρανση στις θερμοκρασίες 485, 510 και 535°C, στον χάλυβα maraging 250. Από την διερεύνηση αυτή προέκυψε σαφής αύξηση της σκληρότητας του υλικού όπου μέχρι τις πρώτες 48 ώρες γήρανσης παρατηρείται σημαντική και μετά από αυτές τις ώρες γήρανσης ακολουθεί η πτώση της σκληρότητας. Η διαδικασία αυτή είναι τυπική διαδικασία σκλήρωσης με κατακρήμνιση, κατά την οποία η μέγιστη τιμή της σκληρότητας επιτυγχάνεται σε διαδοχικά μικρότερους χρόνους, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία γήρανσης. Το συνολικό φαινόμενο φαίνεται μάλιστα να μετατοπίζεται προς μικρότερους χρόνους, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, συμπεριλαμβανομένου και του φαινομένου της υπεργήρανσης σε μεγάλους σχετικά χρόνους γήρανσης. Τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 485°C δεν επέδειξαν υπεργήρανση μέχρι τις 24 h θερμική κατεργασίας αντίστοιχα, σε αντίθεση με τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 510 και 535°C, που επέδειξαν πτώση σκληρότητας αμέσως μετά την λήψη της μέγιστης τιμής στις 6 h γήρανσης τόσο για τα ελασμένα όσο και για τα μη ελασμένα δοκίμια.
- Η πρόοδος της αντοχής του υλικού επιβεβαιώθηκε με αρκετή αντιστοιχία και από τις τιμές του ορίου θραύσης. Το υλικό επέδειξε αξιοσημείωτα ικανοποιητική ολκιμότητα, ακόμα και στην μέγιστη αντοχή του που προσεγγίζει τα 2 GPa, κάτι που οδήγησε σε πολύ μεγάλη τιμή δυσθραυστότητας
- Η αναστροφή του ωστενίτη παρατηρήθηκε σε μικρή έκταση σε παρατεταμένη γήρανση στους 485°C, κάτω από το παραδεδεγμένο όριο των 500°C. Αυτό θεωρήθηκε λογικό εξαιτίας της αυξημένης τάσης αναστροφής του maraging 250, σε σχέση με τους τύπους 300 και 350, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε μολυβδαίνιο, εν συγκρίσει με αυτά τα υλικά. Ο ανεστραμμένος ωστενίτης εμφανίζεται σε μικρότερους χρόνους στην θερμοκρασία των 510°C. Το φαινόμενο της απώλειας της αντοχής σε αυτή την θερμοκρασία, από τις 6 h γήρανσης και μετά, αποδίδεται στον συνδυασμό της μεγέθυνσης των κατακρημνισθέντων σωματιδίων και της αύξησης του ποσού του ωστενίτη, ιδίως μετά τις 6 h γήρανσης.

- Ως φάσεις σκλήρωσης στον εν λόγω χάλυβα θεωρούνται οι φάσεις  $Ni_3(Ti,Mo)$  και  $Fe_2Mo$ , με την πρώτη να ευθύνεται για την ταχύτερη απόκριση της σκληρότητας στην επιβολή της θερμοκρασίας γήρανσης και την δεύτερη για την λήψη της μέγιστης σκληρότητας και την αντοχή στην υπεργήρανση. Οι δύο φάσεις συνυπάρχουν στην κατάσταση μέγιστης αντοχής. Στην κατάσταση αυτή συνυπάρχει στον τύπο 250 και ο ωστενίτης, που φαίνεται να έχει ευεργετική επίδραση στην ολκιμότητα του υλικού. Η κατακρήμνιση των φάσεων σκλήρωσης γίνεται με διαχυσιακό μηχανισμό και ευνοείται από την παρουσία μεγάλης πυκνότητας διαταραχών, που προδίδεται από την ιδιαίτερα χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης
- Η πλαστική παραμόρφωση πριν την γήρανση οδήγησε σε μικρότερες μέγιστες απόλυτες τιμές σκληρότητας, που σχετίζονται με πυκνότερο δίκτυο διαταραχών.

## 8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Ηλεκτρονική διεύθυνση: [www.matweb.com](http://www.matweb.com)
2. Viswanathan, U.K.; Kishore, R; Asundi, M.K.: “Effect of Thermal Cycling on the Mechanical Properties of 350-Grade Maraging Steel” , Metallurgical and Material Transactions A, Vol.27A, Μάρτιος 1996, σελ. 757-761
3. Ηλεκτρονική διεύθυνση: [www.maraging.com/maraging.html](http://www.maraging.com/maraging.html)
4. Ηλεκτρονική διεύθυνση: <http://clubmaker-online.com/mw.html>
5. Ηλεκτρονική διεύθυνση: [www.espi-metals.com/technicaldata.htm](http://www.espi-metals.com/technicaldata.htm)
6. Ηλεκτρονική διεύθυνση: <http://dynamicmetals.net/MARAGING.htm>
7. Ηλεκτρονική διεύθυνση: <http://www.steelguru.com/article/NTg=maragingsteel.html>
8. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: “Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα”, εκδόσεις Ε.Μ.Π.
9. K. Ogowa, M. Fukamachi and Y. Kawabe, J. Japan. Inst. Met. 47 (1983) 863
10. H. Kuwano, K. Iioka and Y. Hamaguchi, J Japan. Inst. Met. 51 (1987) 496
11. W. Sha, A. Cerezo and G.D.W. Smith: “Some Aspects of the Measurement of Precipitate Size in the Field-ion Microscope”, Surface Science, τόμος 246 (σελ. 457-461) 1991
12. Vijay K. Vasudevan, Sung J. Kim and C. Marvin Wayman: “Precipitation Reactions and Strengthening Behavior in 18 Wt Pct Nickel Maraging Steels”, Metallurgical Transactions A, τόμος 21A (σελ. 2655-2668) 1990
13. U.K. Viswanathan, G.K. Dey and M.K. Asundi: “Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel”, Metallurgical Transactions A, τόμος 24A (σελ. 2429-2442) 1993
14. R. Tewari, S. Mazumder, I. S. Batra, G. K. Dey and S. Banerjee: “Precipitation in 18 wt% Ni Maraging Steel of Grade 350”, Acta Materialia, τόμος 48 (σελ. 1187-1200), 1999
15. C. Servant and N. Bouzid: “Influence of the Increasing Content of Mo on the Precipitation Phenomena occurring during Tempering in the Maraging Alloy Fe-12Mn-9Co-5Mo”, Acta Metallurgica, τόμος 36 (σελ. 2771-2778) 1988
16. W. Sha, G. D. W. Smith and A. Cerezo: “Atom Probe Field-Ion Microscopy Study of Ageing Behaviour of a Model Fe-Ni-Co-Mo Maraging Steel”, Surface Science, τόμος 266 (σελ. 378-384) 1992
17. Xiaodong Li and Zhongda Yin: “Reverted Austenite during Aging in 18Ni(350) Maraging Steel”, Materials Letters, τόμος 24 (σελ. 239-242) 1995

18. U. K. Viswanathan, G. K. Dey, V. Sethumadhavan: "Effects of Austenite Reversion during Overaging on the Mechanical Properties of 18 Ni (350) Maraging Steel", *Materials Science and Engineering A*, τόμος 398 (σελ. 367-372) 2005
19. J. M. Pardal, S.S.M. Tavares, V. F. Terra, M. R. Da Silva, D. R. Dos Santos: "Modeling of Precipitation Hardening during the Aging and Overaging of 18Ni-Co-Mo-Ti Maraging 300 Steel", *Journal of Alloys and Compounds*, τόμος 393 (σελ. 109-113) 2005
20. E. A. Wilson: *Scripta Materialia*, τόμος 36 (σελ. 1179) 1997
21. W. Sha: *Scripta Materialia*, τόμος 42 (σελ. 549) 2000
22. Robert E. Reed-Hill: "Physical Metallurgy Principles"
23. J. Higgins and P. Wilkes: *Phil. Mag.*, τόμος 25 (σελ. 599-623) 1972
24. J. P. Michel: *Mem. Sci. Rev. Met.*, τόμος 58 (σελ. 785-792) 1971
25. D. T. Peters: *Trans. Q. ASM*, τόμος 61 (σελ. 62-67) 1968
26. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: "Μεταλλογνωσία 2", εκδόσεις Ε.Μ.Π.
27. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: "Μεταλλογνωσία 1", εκδόσεις Ε.Μ.Π.
28. K. Shimizu, and H. Okamoto: *Trans. JIM*, τόμος 12 (σελ. 273) 1971
29. Γ. Φούρλαρης: "Μετασχηματισμοί Φάσεων", εκδόσεις Ε.Μ.Π.
30. G. P. Miller and W. I. Mitchell: *J. Iron Steel Inst.*, τόμος 20 (σελ. 899-904) 1965
31. L. T. Shiang and C. M. Wayman: *Metallography*, τόμος 21 (σελ. 390-415) 1988
32. L. T. Shiang and C. M. Wayman: "Maraging Behavior of an Fe-19.5Ni-5Mn Alloy II: Evolution of Reverse transformed Austenite During Overaging " 425-451(1988)
33. Gunvant N. Maniar and Hughston M. James: "Microstructure of Thermally Embrittled 18 Ni (250 KSI) Marage Steel", *Metallography*, τόμος 7 (σελ. 505-511) 1974
34. P. Würzinger, R. Rabitsch, W. Meyer: "Production of maraging steel grades and the influence of specified and nonspecified elements for special applications", *Journal of Materials Science*, τόμος 39 (σελ. 7295-7302) 2004
35. L. T. Shiang and C. M. Wayman: "Maraging Behavior of an Fe-19.5Ni-5Mn Alloy III: Mechanical Properties " 22 τόμος: 15-36 (1989)
36. U. K. Viswanathan, P. K. K. Nayar and R. Krishnan: *Materials Science and Technology*, τόμος 5 (σελ. 346-349) 1989
37. Xiaodong Li, Zhongda Yin: "Mössbauer Study of the early stages of Aging in !8Ni(350) Maraging Steel", *Materials Chemistry and Physics*, τόμος 33 (σελ. 277-280) 1993
38. Rajeev Kapoor, I. S. Batra: "On the  $\alpha'$  to  $\gamma$  transformation in maraging (grade 350), PH 13-8 Mo and 17-4 PH steels", *Materials Science and Engineering A*, τόμος 371 (σελ. 324-334) 2004



39. J. M. Pardal, S. S. M. Tavares, M. P. Cindra Fonseca, H. G. F. Abreu and J. J. M. Silva: “Study of the Austenite Quantification by X-Ray Diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti Maraging 300 steel
40. Ηλεκτρονική Διεύθυνση: <http://cst-www.nrl.navy.mil./lattice/struk/c32.html>
41. Ηλεκτρονική Διεύθυνση <http://cst-www.nrl.navy.mil./lattice/struk/omega.html>
42. Ηλεκτρονική Διεύθυνση: <http://www.finanzxl.de/lexikon/Laves Phase.html>
43. R. Gomez-Ramirez and G. M. Pound: Metallurgical Transactions, τόμος 4 (σελ. 1563-1570) 1973
44. W. A. Spitzig, J. M. Chilton and C. J. Barton: Trans. ASM, τόμος 61 (σελ. 299-303) 1968
45. H. J. Rack and D. Kalish: Metallurgical Transactions, τόμος 2 (σελ. 3011-3020) 1971
46. C. A. Pampillio, H. W. Paxton, Metallurgical Transactions A, τόμος 31 (σελ. 2895-2903) 1972
47. D. T. Peters: “Elements of X-Ray Diffraction”, Trans. ASM, τόμος 61 (σελ. 514) 1968
48. S. V. Gladkovskii, Yu. V. Kaletina, A. M. Filippov, A. Yu. Kaletin, V. M. Schastlivtsev, E. A. Ishina and I. N. Veselov: The Phys. Met. Metall, τόμος 87, 1999
49. S. S. M. Tavares, M. R. Da Silva, J. M. Neto, J. M. Pardal, M. P. Cindra Fonseca and H. G. F. Abreu: Journal of Alloys and Compounds, τόμος 373, 2004