



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

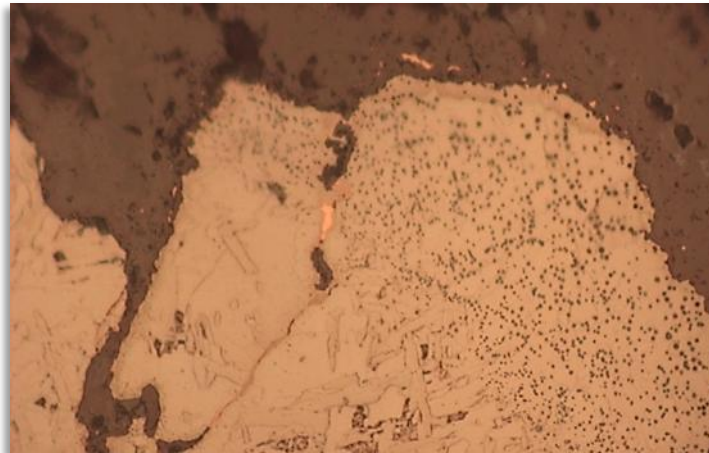
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ  
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΑΛΥΒΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ Α. ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΤΟΥ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Γ. ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2013



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ  
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΧΑΛΥΒΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ Α. ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΤΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Γ. ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

*Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 18/07/2013*

Γ. Φούρλαρης, Αν. Καθηγητής, .....(Υπογραφή)

Χ. Παναγόπουλος, Καθηγητής, .....(Υπογραφή)

Ε. Χριστοφόρου, Καθηγητής, .....(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

Copyright © Α. Αλεξανδράτου, Σπ. Παπαευθυμίου, ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. Α.Ε. 2013

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ευχαριστώ θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γ. Φούρλαρη για την υποστήριξη εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας στην ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. Α.Ε.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Χ. Παναγόπουλο για τη συμβολή του στην εκπόνηση της Πρακτικής μου Άσκησης στο ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ., γεγονός που αποτέλεσε αφορμή για την μετέπειτα συνεργασία μου με το ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. και τελικά, την εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας σε αυτό.

Ευχαριστώ θερμά τη διοίκηση της εταιρείας ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. Α.Ε. και συγκεκριμένα τους κ. Καθ. Δ. Κ. Παπαμαντέλλο, κ. S. Ping, κ. Αθ. Μηλιώκα, κ. Γ. Πανταζόπουλο που μου επέτρεψαν τη διενέργεια εργαστηριακών δοκιμών στα πλαίσια της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σπ. Παπαευθυμίου για την καθοριστική του συμβολή στην εκπόνηση της Διπλωματικής μου Εργασίας αλλά και στην έναρξη της επαγγελματικής μου συνεργασίας με την ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. Α.Ε. Τον ευχαριστώ, επίσης, για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση και αρωγή του κατά τη συγγραφή της Δ.Ε., την οποία και επέβλεψε με αμέριστο ενδιαφέρον, σε συνεργασία με τον Αν. Καθ. κ. Γ. Φούρλαρη.

Ευχαριστώ τον Δρ. Γ. Πανταζόπουλο και τον κ. Αθ. Βαζδιρβανίδη για την επιστημονική συνεργασία και την τεχνική εκπαίδευση, αντίστοιχα.

Τέλος, ευχαριστώ την κα. Β. Παντελεάκου και την κα. Ν. Σταυράτη, με τις οποίες έχω την ευχαρίστηση να συνεργάζομαι καθημερινά, τον κ. Κ. Γούλα για την επιστημονική συζήτηση και τον κ. Κ. Ασημακόπουλο για τη βοήθειά του.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	4
ΣΥΝΟΨΗ .....	7
ABSTRACT .....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	10
2.1. Κοινοί ή Ανθρακούχοι Χάλυβες .....	10
2.2. Επίδραση Μικροκραματικών Στοιχείων στους Χάλυβες .....	13
2.3. Παραγωγική Διαδικασία Προϊόντων Έλασης .....	17
2.3.1. Συνεχής Χύτευση και Στερεοποίηση .....	19
2.3.2. Αναθέρμανση .....	21
2.3.3. Έλαση .....	23
2.4. Διάχυση .....	26
2.4.1 Διάχυση Χαλκού στον Χάλυβα .....	32
2.5. Οξείδωση .....	39
2.6. Απανθράκωση .....	42
2.7. Τυπικές Ατέλειες Βιομηχανικών Προϊόντων Χάλυβα κατά την Παραγωγική Διαδικασία. ....	50
2.7.1. Συνεχής Χύτευση .....	50
2.7.2. Αναθέρμανση .....	56
2.7.3. Έλαση .....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	60
3.1. Περιγραφή Υλικού .....	60
3.2. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας .....	63
3.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων .....	63
3.2.2. Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy) .....	65
3.2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) .....	65

3.2.4. Μικροανάλυση Ακτίνων – X (Energy Dispersive X-Ray Analysis) .....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....	70
4.1. Μικροδομή Χυτών Ορθογωνικής Διατομής .....	70
4.1.1. Μεταλλογραφική Εξέταση .....	70
4.2. Μικροδομή Χονδρών Ελασμάτων .....	75
4.2.1. Μεταλλογραφική Εξέταση .....	75
4.2.2. Εξέταση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης .....	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	97

## ΣΥΝΟΨΗ

Η ανάπτυξη του παλαιοσιδήρου και κυρίως του προερχόμενου από την αυτοκινητοβιομηχανία, αποτελεί πρόκληση για τους χαλυβοπαραγωγούς εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε χαλκό. Ο χαλκός, όπως και άλλες υπολειμματικές ακαθαρσίες, συσσωρεύεται στον χάλυβα, δημιουργώντας προβλήματα κατά τη διαμόρφωσή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, ο χαλκός τείνει να συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου, λόγω της επιλεκτικής οξείδωσης του σιδήρου, και κατά τη διαμόρφωση του μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί ψαθυροποίηση της επιφάνειας του υλικού, καθώς όντας υγρός διαβρέχει τα όρια των κόκκων, τα οποία χάνουν τη συνοχή τους (Liquid Metal Embrittlement). Το φαινόμενο είναι γνωστό ως θερμή ρηγμάτωση.

Η εξέταση δειγμάτων προϊόντων χάλυβα με 0,1% w.t. C και 0,25-0,30% w.t. Cu, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, με χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, κατέδειξε την κατακρήμνιση μεταλλικού χαλκού στα όρια των κόκκων του φερρίτη, εντός του οξειδίου (scale) και στη διεπιφάνεια μετάλλου - οξειδίου.

Ο προσδιορισμός των φαινομένων που συμβαίνουν κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και στα οποία οφείλεται η διάχυση και κατακρήμνιση του χαλκού είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Έχει αποδειχθεί ότι η απανθράκωση και η οξείδωση του χάλυβα, φαινόμενα που συμβαίνουν παράλληλα, κατά την αναθέρμανση αυτού εντός κλιβάνου, δημιουργούν τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την κατακρήμνιση του χαλκού.

Μέσω της οξείδωσης επιτυγχάνεται μείωση του όγκου του ωστενίτη και αύξηση του ποσοστού του Cu (ίση ποσότητα σε μικρότερο όγκο), ενώ ταυτόχρονα λόγω της απανθράκωσης σχηματίζεται ένα στρώμα φερρίτη κοντά στην επιφάνεια του χάλυβα. Αποτέλεσμα είναι η κατακρήμνιση χαλκού στα όρια των κόκκων, λόγω της υπέρβασης του μέγιστου ορίου διαλυτότητάς του στον φερρίτη (~3% w.t.).

Ο έλεγχος των συνθηκών που επικρατούν εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης (θερμοκρασία, χρόνος έκθεσης και ατμόσφαιρα), όπως επίσης και η διαμόρφωση της επιθυμητής χημικής σύστασης του χάλυβα, μπορούν τελικά, να περιορίσουν την κατακρήμνιση του χαλκού.

## **ABSTRACT**

Re-melting of automobile scrap constitutes a challenge for steel producers due to its high copper content. Copper, like other residual elements, accumulates in steel, causing problems during steel's hot deformation. Specifically, copper enriches at the metal - scale interface due to the selective oxidation of iron, and during deformation at high temperatures, causes embrittlement (LME – Liquid Metal Embrittlement) of the material's surface, by wetting the grain boundaries. This phenomenon is known as surface hot shortness.

The LOM and SEM examination of specimens with 0,1% w.t. C and 0,25-0,30% w.t. Cu highlighted the precipitation of metallic copper along ferrite grain boundaries, inside the scale and at the metal - scale interface.

Determination of the phenomena occurring during the various stages of the production process and the resulting diffusion and precipitation of copper is of particular importance. It has been shown that decarburization and oxidation of steel, which occur simultaneously in the reheating furnace, favor the precipitation of copper.

Through oxidation the volume of austenite is reduced and the percentage of Cu is increased (an equal amount in a smaller volume), while at the same time due to decarburization a ferrite layer is formed near the surface of the steel. As a result copper precipitates at the grain boundaries, because it exceeds the maximum solubility in ferrite (~3% w.t.).

Control of conditions within the reheating furnace (temperature, exposure time and atmosphere), as well as the adjustment of the desired chemical composition of steel, may ultimately limit the precipitation of copper.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να προσδιοριστεί ο ρόλος που διαδραματίζει ο χαλκός στην εμφάνιση επιφανειακών ατελειών σε ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα χάλυβα.

Επιπρόσθετα, καταβάλλεται προσπάθεια επιστημονικής εξήγησης φαινομένων (διάχυση χαλκού, οξείδωση, απανθράκωση) που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας και συσχέτισης αυτών με τις παρατηρούμενες στα δείγματα ατέλειες.

Τέλος, βάσει του θεωρητικού υποβάθρου, της μελέτης των δειγμάτων και των υπολογισμών του βάθους απανθράκωσης προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με την παραγωγική διαδικασία και τις βελτιώσεις που επιδέχεται, ώστε να περιοριστεί η επίδραση του χαλκού στην ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Κοινοί ή Ανθρακούχοι Χάλυβες

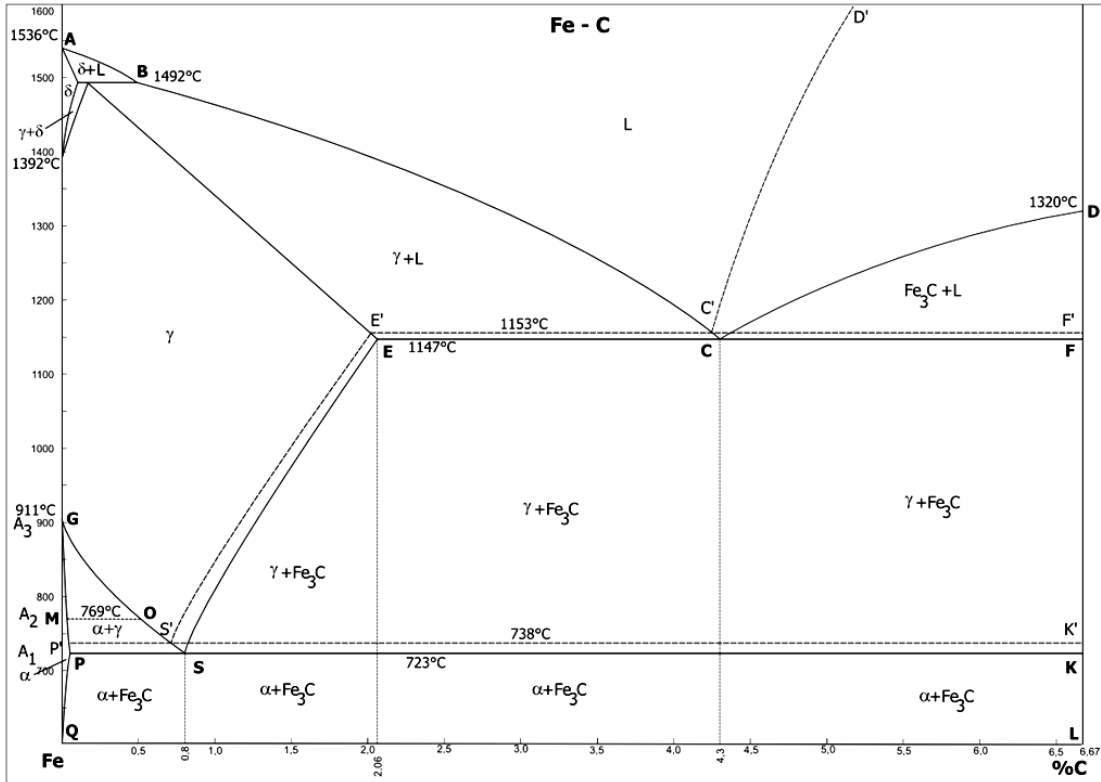
Ο χάλυβας αποτελεί το 80% των βιομηχανικών κραμάτων, όντας το πιο διαδεδομένο μεταλλικό υλικό με εφαρμογές στον κατασκευαστικό και βιομηχανικό τομέα. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αλλοτροπία του σιδήρου και τους μετασχηματισμούς φάσεων, που καθιστούν δυνατό το σχηματισμό μιας μεγάλης ποικιλίας μικροδομών, οι οποίες χαρακτηρίζονται αντίστοιχα από ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων.

Οι χάλυβες συνιστούν κράματα Fe-C, με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση με 2% κ.β. Ο άνθρακας σχηματίζει στερεό διάλυμα αντικατάστασης με το σίδηρο και είναι το σημαντικότερο στοιχείο παρεμβολής στο πλέγμα αυτού, καθώς επηρεάζει την κινητική των μετασχηματισμών και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Σε χάλυβες που χαρακτηρίζονται από υψηλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα και καλή συγκολλησιμότητα το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα είναι χαμηλό. Αντίθετα, όταν απαιτείται αυξημένη αντοχή, μεγάλη σκληρότητα και καλή αντίσταση στη φθορά και την κόπωση, το ποσοστό του άνθρακα είναι υψηλότερο [1].

Η πλειονότητα των χαλύβων βασίζεται στις δύο αλλοτροπικές μορφές που παρουσιάζει ο σίδηρος σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης του, τον  $\alpha$ -Fe και  $\gamma$ -Fe. Ο  $\alpha$ -Fe κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (body-centered cubic, bcc) και είναι σταθερός μέχρι τους 912°C, ενώ ο  $\gamma$ -Fe κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (face-centered cubic, fcc) και είναι σταθερός από τους 912°C έως 1394°C. Σε θερμοκρασίες μεταξύ των 1394°C και 1538°C ο σίδηρος επανέρχεται στο bcc σύστημα κρυστάλλωσης αλλά ονομάζεται  $\delta$ -Fe [2].

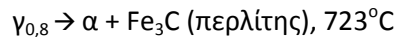
Στο μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe<sub>3</sub>C [Εικόνα 1] φαίνεται η διαφορά στερεάς διαλυτότητας του άνθρακα στον  $\alpha$ -Fe και  $\gamma$ -Fe. Αυτή αντανακλάται στη διαφορετική έκταση που καταλαμβάνουν οι φάσεις του φερρίτη (στερεό διάλυμα  $\alpha$ -Fe και C) και του ωστενίτη (στερεό διάλυμα  $\gamma$ -Fe και C) στο διάγραμμα. Η μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη είναι 0,022% κ.β. στους 723°C, ενώ στον ωστενίτη είναι 2% κ.β. στους 1147°C [3].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



**Εικόνα 1:** Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe - Fe<sub>3</sub>C (συνεχείς γραμμές) και ευσταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe<sub>3</sub>C (διακεκομμένες γραμμές).

Στο παραπάνω διάγραμμα και με βάση την ευτηκτοειδή αντίδραση, κατά την οποία πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός του ωστενίτη με 0,8% κ.β. C σε περλίτη:

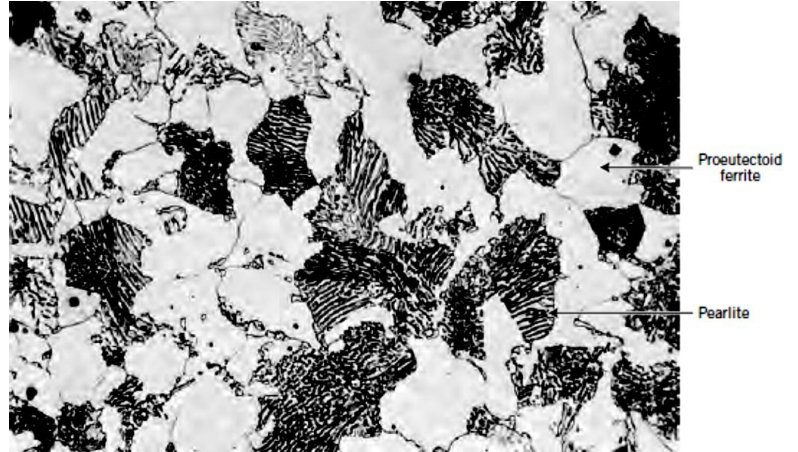


διακρίνονται τρεις περιοχές: η υποευτηκτοειδής, η ευτηκτοειδής και η υπereυτηκτοειδής. Στην υποευτηκτοειδή περιοχή, δηλαδή μεταξύ 0,022 και 0,8% κ.β. C, οι χάλυβες παρουσιάζουν μικροδομή, αποτελούμενη από προευτηκτοειδή φερρίτη και περλίτη. Στην ευτηκτοειδή περιοχή, δηλαδή για περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,8% κ.β., η μικροδομή είναι 100% περλιτική. Τέλος, στην υπereυτηκτοειδή περιοχή, για 0,8-2% κ.β. C, η μικροδομή των χαλύβων αποτελείται από προευτηκτοειδή σεμεντίτη και περλίτη [Εικόνα 2].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

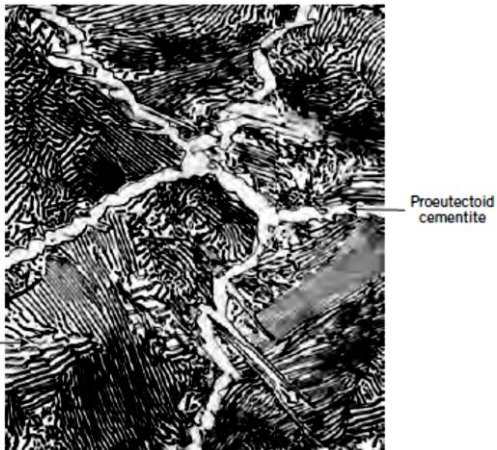


α)



β)

Εικόνα 2: Χαρακτηριστικές μικροδομές: α) ευτηκτοειδούς, β) υποευτηκτοειδούς και γ) υπερευτηκτοειδούς χάλυβα [3], [4].



γ)

Οι χάλυβες διακρίνονται βάσει της χημικής τους σύστασης σε κοινούς ή ανθρακούχους και κραματωμένους, βάσει του προορισμού τους σε χάλυβες διαμόρφωσης και χυτοχάλυβες και τέλος, βάσει των εφαρμογών τους σε εργαλειοχάλυβες, ανοξείδωτους χάλυβες, χάλυβες κατασκευών και ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών [5].

Ανθρακούχοι ονομάζονται οι χάλυβες του εμπορίου, οι οποίοι περιγράφονται ικανοποιητικά από το μετασταθές διάγραμμα Fe-Fe<sub>3</sub>C και δεν περιέχουν κραματικά στοιχεία σε ποσοστό άνω του 1-1,5% κ.β., με εξαίρεση τον άνθρακα. Σε αυτούς, συνήθως, απαντώνται χαμηλής περιεκτικότητας προσμίξεις (Mn, Si), που προστίθενται κατά τη δευτερογενή μεταλλουργία για την αποξείδωση του χάλυβα, επιβλαβείς ακαθαρσίες (S,P), προερχόμενες από την πρώτη ύλη και υπολειμματικές ακαθαρσίες (Cr, Ni, Cu, Sn κ.ά.) που οφείλονται στην ανακύκλωση του χάλυβα και τη χρήση παλαιοσιδήρου (scrap).

Οι ανθρακούχοι χάλυβες διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες, σύμφωνα με το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα:

- i. **Χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (Low-carbon or mild steels):** διακρίνονται σε δύο υποκατηγορίες, στους χάλυβες με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη από 0,15% κ.β. και σε εκείνους με 0,15-0,30% κ.β. άνθρακα. Γενικά, χαρακτηρίζονται από καλή εν ψυχρώ διαμορφωσιμότητα και συγκολλησιμότητα, μικρή αντοχή και σκληρότητα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ελασμάτων.
- ii. **Χάλυβες μετρίου άνθρακα (Medium-carbon steels):** περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0,30-0,60% κ.β. και χαρακτηρίζονται από καλό συνδυασμό ολκιμότητας και αντοχής, ενώ με θερμικές κατεργασίες δύναται να αυξηθεί η αντοχή τους. Βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία για την κατασκευή διάφορων τμημάτων (π.χ. αξόνων).
- iii. **Χάλυβες υψηλού άνθρακα (High-carbon steels):** περιέχουν 0,60-1% κ.β. άνθρακα και χρησιμοποιούνται όπου απαιτείται υψηλή αντοχή και καλή αντίσταση στη φθορά.
- iv. **Χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (Ultra high-carbon steels):** περιέχουν 1,25-2% κ.β. άνθρακα. Υποβάλλονται σε θερμομηχανική επεξεργασία, ώστε να παραχθούν μικροδομές που αποτελούνται από λεπτόκοκκο και ισαξονικό φερρίτη, σε συνδυασμό με λεπτοδιαμερισμένα και ομοιόμορφα διεσπαρμένα, σφαιρικά σωματίδια προευτηκτοειδούς σεμεντίτη. Χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή αντοχή και καλή ολκιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν υπερπλαστική συμπεριφορά [1], [6].

## 2.2. Επίδραση Μικροκραματικών Στοιχείων στους Χάλυβες

Οι κοινοί χάλυβες πολλές φορές παρουσιάζουν ανεπαρκείς ιδιότητες που τους καθιστούν ακατάλληλους για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες των χαλύβων, προστίθενται διάφορα κραματικά στοιχεία, τα οποία δρουν με τους παρακάτω τρόπους:

- Αυξάνουν την αντοχή σε εφελκυσμό χωρίς παράλληλα να ελαττώνεται η ολκιμότητα
- Βελτιώνουν τη δυσθραυστότητα
- Αυξάνουν την εμβαιπτότητα

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

- Επιδρούν στην ανάπτυξη των κόκκων και συνήθως συμβάλλουν στη δημιουργία λεπτόκοκκων μικροδομών
- Βελτιώνουν την αντίσταση στη διάβρωση και τη φθορά
- Προσδίδουν σκληρότητα στο χάλυβα με τη δημιουργία στερεού διαλύματος ή την κατακρήμνιση διάφορων ενώσεων (π.χ. καρβιδίων)
- Συμβάλλουν στη βελτίωση της κατεργασιμότητας [5], [6]

Τα συνήθη στοιχεία προσθήκης είναι τα εξής: Ni, Mn, Cr, Si, Mo (κύριες προσθήκες) και V, W, Nb, Cu, Ti, Al, B, Pb (δευτερεύουσες προσθήκες). Το ποσοστό του C στους κραματωμένους χάλυβες στην πράξη δεν υπερβαίνει το 1%. Οι κραματωμένοι χάλυβες διακρίνονται σε:

- *Ελαφρά κραματωμένους ή μικροκραματωμένους*, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μικρότερο από 2%.
- *Μετρίως κραματωμένους*, με ποσοστό στοιχείων προσθήκης από 2% έως 10%.
- *Ισχυρά κραματωμένους*, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μεγαλύτερο του 10%.

Οι ελαφρά κραματωμένοι ή μικροκραματωμένοι χάλυβες, συνήθως περιέχουν έως 1,5% Mn, και Nb, V ή Ti σε περιεκτικότητα έως 0,1%. Το όριο διαρροής τους κυμαίνεται μεταξύ 400 και 650MPa, η αντοχή σε εφελκυσμό μεταξύ 500 και 850MPa και η επιμήκυνσή τους μέχρι και τη θραύση είναι σημαντική, της τάξης του 14-27%. Χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης από την όλκιμη στη ψαθυρή θραύση, καθώς και από μικρή ικανότητα εν ψυχρώ μορφοποίησης. Εν γένει, οι μικροκραματωμένοι χάλυβες παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες από τους ανθρακούχους, παρ' όλ' αυτά η χρήση τους περιορίζεται λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους. Βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία για την κατασκευή τμημάτων, που απαιτούν υψηλή αντοχή και δυσθραυστότητα (π.χ. κιβώτια ταχυτήτων) [5].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται ως μικροκραματικές προσθήκες είναι το βανάδιο (V), το νιόβιο (Nb) και το τιτάνιο (Ti).

Το βανάδιο είναι α-φερρογόνο και ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο. Παρουσιάζει άνευ ορίου διαλυτότητα στον φερρίτη, ενώ στον ωστενίτη η διαλυτότητά του είναι μόλις 1%. Σχηματίζει V(C,N), τα οποία σε συνήθεις θερμοκρασίες έλασης παραμένουν σε διάλυση στον ωστενίτη, ενώ η κατακρήμνιση τους εξαρτάται από το ρυθμό απόψυξης. Η προσθήκη του V στον χάλυβα προκαλεί σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, καθώς σχηματίζονται μικρού μεγέθους VC και VN

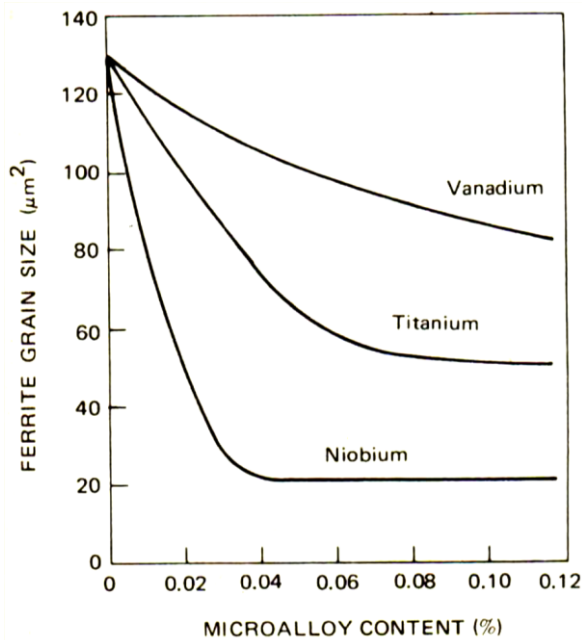
## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

εντός του φερρίτη, μετά την έλαση, κατά την απόψυξη. Η κατακρήμνιση σωματιδίων του βαναδίου επιφέρει αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής του χάλυβα, ενώ για ποσοστά περιεχόμενου βαναδίου έως 0,05% αυξάνεται και η εμβαπτότητα. Υψηλότερη περιεκτικότητα σε βανάδιο μειώνει την εμβαπτότητα, καθώς παρουσιάζεται δυσκολία διάλυσης αυτού στον ωστενίτη.

Το νιόβιο είναι και αυτό ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο. Η προσθήκη του ως μικροκραματικό στοιχείο στον χάλυβα προκαλεί σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης αλλά κυρίως μέσω εκλέπτυνσης κόκκου. Πιο συγκεκριμένα, τα σχηματιζόμενα Nb(C,N) μειώνουν σημαντικά το ρυθμό ανακρυστάλλωσης του ωστενίτη κατά τη θερμή έλαση, συμβάλλοντας έτσι στη δημιουργία λεπτόκοκκων μικροδομών, που χαρακτηρίζονται από υψηλό όριο διαρροής και σχετικά μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό. Επιπρόσθετα, τα NbC είναι ιδιαίτερα σταθερά σωματίδια, με μικρή διαλυτότητα στον ωστενίτη, η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ωστενιτοποίησης. Έτσι, κατά την απόψυξη τα καρβονιτρίδια κατακρημνίζονται στον φερρίτη, παρεμποδίζοντας τη μετακίνηση των διαταραχών και προσδίδοντας σκληρότητα στο χάλυβα. Η προσθήκη νιοβίου απαιτεί ειδικές θερμομηχανικές τεχνικές, μεταξύ των οποίων ελεγχόμενη έλαση με διατήρηση χαμηλών θερμοκρασιών κατά το τελευταίο πάσο και πολύ γρήγορη απόψυξη μετά το πέρας αυτής, ώστε να αποτραπεί η ανακρυστάλλωση του ωστενίτη και να διατηρηθεί το τελικό μέγεθος κόκκου του φερρίτη όσο το δυνατόν χαμηλότερο.

Το τιτάνιο, όντας α-φερρογόνο στοιχείο, παρουσιάζει 6% διαλυτότητα στον φερρίτη και μόλις 0,1% στον ωστενίτη. Η προσθήκη του στον χάλυβα αποτρέπει την αύξηση μεγέθους κόκκου σε υψηλές θερμοκρασίες της ωστενιτικής περιοχής, μέσω του σχηματισμού TiN, τα οποία παραμένουν αδιάλυτα εντός της μητρικής δομής. Επίσης, σχηματίζονται και καρβίδια του τιτανίου (TiC), τα οποία προκαλούν σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης κατά τη θερμή έλαση. Το τιτάνιο ως μικροκραματική προσθήκη βελτιώνει την αντοχή και τη δυσθραυστότητα του χάλυβα και αυξάνει τη σκληρότητά του. Σε συνδυασμό με το νιόβιο, το τιτάνιο αυξάνει την αποτελεσματικότητα του νιοβίου, καθώς ενώνεται με το άζωτο και σχηματίζει TiN, αποτρέποντας το σχηματισμό NbN [5], [6], [7], [8]. Έτσι, το νιόβιο αξιοποιείται αργότερα, όπου κατά την έλαση ενώνεται με τον άνθρακα και τα καρβίδιά του κατακρημνίζονται στα όρια κόκκου του ωστενίτη, παρεμποδίζοντας την κίνησή τους και οδηγώντας σε εκλέπτυνση την τελική μικροδομή.

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



**Εικόνα 3:** Η επίδραση των μικροκραματικών στοιχείων Nb, Ti, V στο μέγεθος κόκκου του φερρίτη, μετά από θερμή έλαση. Παρατηρείται ότι το Nb και το Ti είναι πιο αποτελεσματικά στην εκλέπτυνση κόκκου συγκριτικά με το V, καθώς τα NbC και TiN παρουσιάζουν τη μικρότερη διαλυτότητα στον ωστενίτη και συνεπώς είναι ιδιαίτερα σταθερά. Η διαλυτότητα των καρβιδίων και νιτριδίων των παραπάνω στοιχείων στον ωστενίτη αυξάνεται ως εξής: NbC < TiC < VC και TiN < NbN < VN [7].

**Πίνακας 1:** Ο ρόλος των μικροκραματικών στοιχείων (V, Nb, Ti) στο χάλυβα [8]

Μικροκραματικό στοιχείο	Σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης μετά από θερμή έλαση	Σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης μετά από ανόπτηση εξομάλυνσης	Επηρεάζει την ανακρυστάλλωση κατά τη θερμή έλαση	Εκλέπτυνση κόκκου κατά την ανόπτηση εξομάλυνσης	Εκλέπτυνση κόκκου κατά την ωστενιτοποίηση	Επηρεάζει τους μετασχηματισμούς μετά από θερμή έλαση
V	VC, VN	VC	-	VN	-	-
Nb	Nb(C,N)	-	Nb(C,N)	Nb, Nb(C,N)	-	Nb
Ti	TiC	-	-	TiC	TiN	-



### 2.3. Παραγωγική Διαδικασία Προϊόντων Έλασης

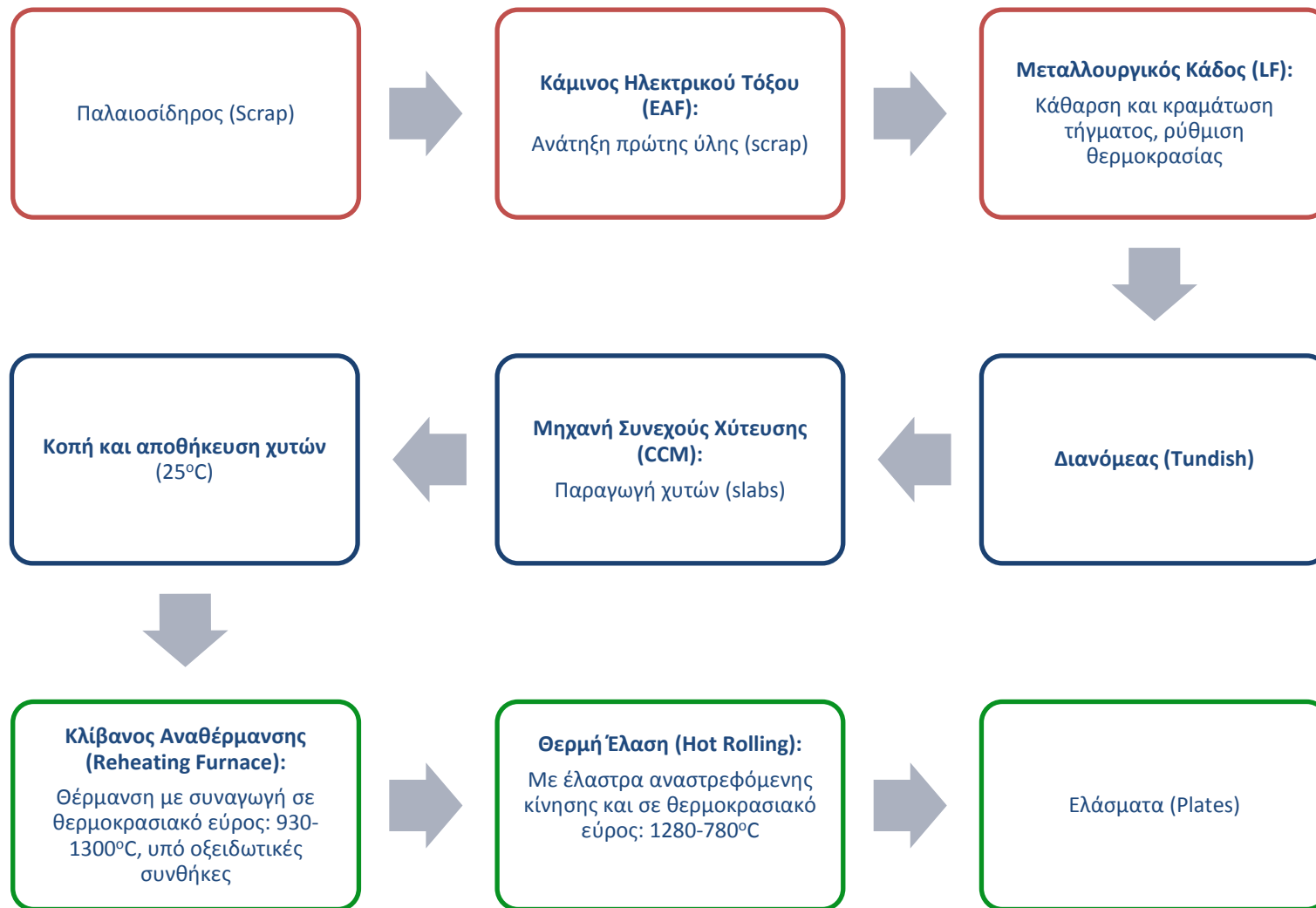
#### Ανασκόπηση παραγωγικής διαδικασίας

Η παραγωγική διαδικασία των προϊόντων έλασης που μελετώνται στην παρούσα εργασία, περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: ανάτηξη, χύτευση, αναθέρμανση και έλαση.

Αρχικά, πραγματοποιείται η ανάτηξη του παλαιοσιδήρου (scrap), που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην κάμινο ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF). Ακολουθεί η επεξεργασία του τήγματος στο μεταλλουργικό κάδο (Ladle Furnace - LF), όπου κύριος στόχος είναι η μεταλλουργική κάθαρση του τήγματος, μέσω χημικών ρυθμίσεων για τον άνθρακα, το θείο, το φώσφορο και το οξυγόνο. Επιπρόσθετα, στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η ρύθμιση της θερμοκρασίας, η απομάκρυνση των αερίων και η κραμάτωση (γενική και μικροκραμάτωση) του χάλυβα. Στη συνέχεια, ο ρευστός χάλυβας οδηγείται στο διανομέα (tundish) και από εκεί στη μηχανή συνεχούς χύτευσης (Continuous Casting Machine - CCM). Τα χυτά που παράγονται κόβονται στις επιθυμητές διαστάσεις και αποθηκεύονται. Η παραγωγή των ελασμάτων γίνεται με θερμομηχανική έλαση (Thermomechanical Rolling - TMR) σε έλαστρα αναστρεφόμενης κίνησης, αφού έχει προηγηθεί η αναθέρμανση των χυτών σε κλίβανο αναθέρμανσης (Reheating Furnace - RF), όπου η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται με συναγωγή.

Στη συνέχεια παρατίθεται η σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής διαδικασίας και αναλύονται τα βασικά στάδια αυτής, δηλαδή, η συνεχής χύτευση, η αναθέρμανση και η θερμή έλαση.

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής διαδικασίας

### 2.3.1. Συνεχής Χύτευση και Στερεοποίηση

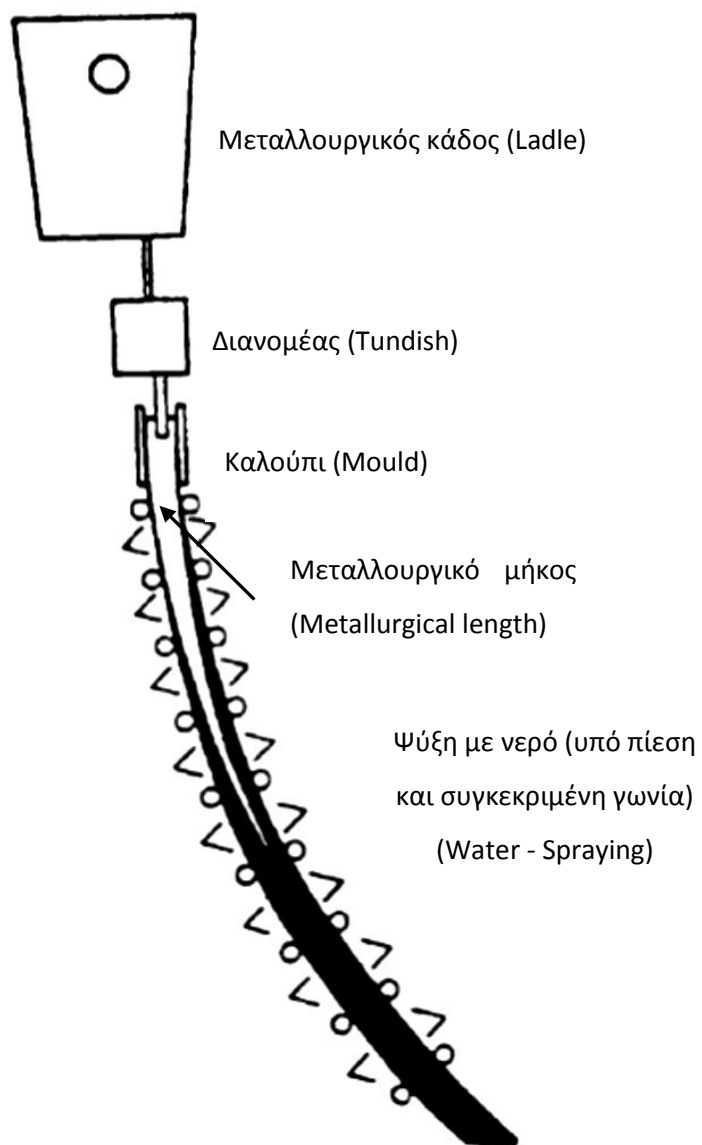
Η χύτευση, η οποία είναι από τις παλαιότερες μεθόδους μορφοποίησης μεταλλικών αντικειμένων, αποτελεί κατεργασία διατήρησης της μάζας, κατά την οποία το τηγμένο υλικό αποχύνεται μέσω αγωγών σε κατάλληλα προετοιμασμένο τύπο (καλούπι), όπου και στερεοποιείται. Καθίσταται, έτσι, δυνατή η κατασκευή αντικειμένων πολύπλοκων σχημάτων και διαφόρων διαστάσεων. Οι τεχνικές χύτευσης ποικίλλουν, ανάλογα με τον τρόπο τροφοδοσίας του τήγματος στον τύπο, με τον ρυθμό απόχυσης, με το υλικό του τύπου, με την εφαρμογή πίεσης ή φυγόκεντρου δύναμης [5].

Με τη μέθοδο της συνεχούς χύτευσης πραγματοποιείται η κατεργασία του μεγαλύτερου ποσοστού του παραγόμενου χάλυβα παγκοσμίως. Η συνεχής χύτευση αποσκοπεί στην παραγωγή χυτών που παρουσιάζουν καλά χαρακτηριστικά, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο εσωτερικό τους και μπορούν άμεσα, στη συνέχεια, να υποστούν την τελική επεξεργασία της έλασης.

Κατά τη συνεχή χύτευση το τηγμένο μέταλλο μεταφέρεται μέσω του διανομέα σε ένα δοχείο στη μηχανή χύτευσης και από εκεί αποχύνεται σε έναν ή περισσότερους υδρόψυκτους, χάλκινους τύπους. Με τη δύναμη της βαρύτητας, ως μέσο πίεσης, το τηγμένο μέταλλο ωθείται μέσα στον τύπο και λαμβάνει την επιθυμητή γεωμετρία. Η στερεοποίηση του τήγματος ξεκινά από την εξωτερική επιφάνεια. Προκειμένου να προληφθεί η επικόλληση τηγμένου μετάλλου στα τοιχώματα του τύπου, αυτός υποβάλλεται σε παλινδρομική κίνηση καθ' όλη τη διάρκεια της χύτευσης, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούνται και λιπαντικά μέσα. Περαιτέρω απόψυξη και στερεοποίηση του υγρού πυρήνα του χυτού επιτυγχάνεται με ψεκασμό νερού ανάμεσα στους κυλίνδρους κίνησης. Τέλος, πραγματοποιείται κοπή και αφαίρεση των τμημάτων του χυτού, τα οποία αποθηκεύονται και στη συνέχεια υποβάλλονται σε μεταλλοτεχνική κατεργασία.

Η συνεχής χύτευση χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικό επίπεδο και καθότι αυτοματοποιημένη, χαρακτηρίζεται από υψηλή παραγωγικότητα. Η χημική σύνθεση και οι μηχανικές ιδιότητες των χυτών που παράγονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζουν ομοιομορφία σε όλο τον όγκο τους και συγκριτικά με τα προϊόντα των συμβατικών μεθόδων χύτευσης έχουν καλύτερη ποιότητα [4], [9], [10].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



**Εικόνα 5:** Σχηματική απεικόνιση της μηχανής συνεχούς χύτευσης [2]

### 2.3.2. Αναθέρμανση

Η αναθέρμανση αποτελεί στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ της συνεχούς χύτευσης και της έλασης. Πραγματοποιείται εντός κλιβάνου και επιφέρει αύξηση της θερμοκρασίας των χυτών και συνεπώς, βελτίωση της πλαστικότητάς τους, ώστε κατά την έλαση να υποστούν ευκολότερα παραμόρφωση. Επίσης, ο κλιβανός αναθέρμανσης λειτουργεί και ως προσωρινός χώρος αποθήκευσης των χυτών, στην περίπτωση που η χύτευση και η έλαση εκτελούνται κατά συνεχή τρόπο, καθώς η ταχύτητα της χύτευσης είναι μικρότερη από εκείνη της έλασης. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατός ο έλεγχος στη διαφορά της ταχύτητας των δύο διεργασιών.

Η αναθέρμανση πρέπει να επιτυγχάνει ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας σε όλο τον όγκο του χυτού.

Τα χυτά εισέρχονται εντός του κλιβάνου κατά συνεχή τρόπο, με το ένα να σπρώχνει το άλλο (walking – beam / pusher type reheating furnace), με αρχική θερμοκρασία είτε 25°C (cold charging), είτε αρκετά υψηλότερη (hot charging) και διέρχονται από τις τρεις ζώνες, στις οποίες διαχωρίζεται ο κλιβανός: τη ζώνη προθέρμανσης (preheating zone), τη ζώνη θέρμανσης (heating zone) και τη ζώνη διατήρησης της θερμοκρασίας (soaking zone) [Εικόνα 6]. Εντός αυτής, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, ώστε να επιτευχθεί η θερμική και χημική ομοιογένεια του υλικού. Η θερμοκρασία των χυτών κατά την έξοδό τους από τον φούρνο αναθέρμανσης πρέπει να πλησιάζει εκείνη στην οποία ξεκινά η θερμή έλαση, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες ενέργειας και να μην προκληθούν φθορές στα έλαστρα.

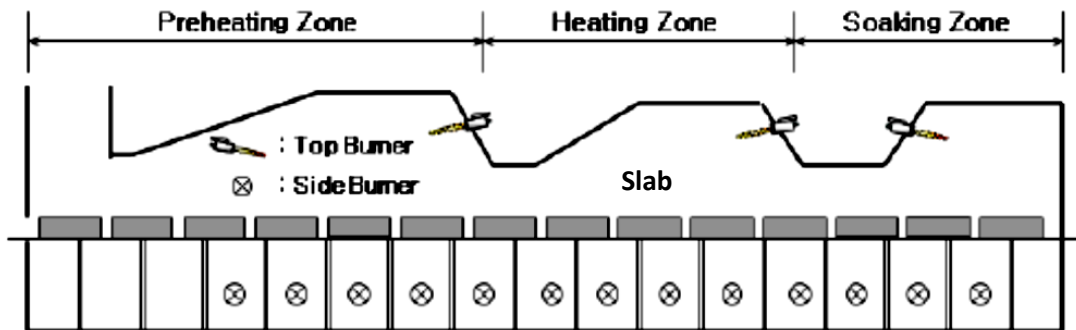
Οι θερμοκρασίες λειτουργίας του κλιβάνου και η κατανομή της συγκέντρωσης των αερίων εντός αυτού ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες καύσης. Συνήθως, ο κλιβανός αναθέρμανσης λειτουργεί μεταξύ των 930°C και 1300°C και υπό ελαφρά οξειδωτικές συνθήκες, με το αέριο καύσης να είναι μίγμα H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Η μεταφορά της θερμότητας στο μέταλλο δύναται να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους: με αγωγή, συναγωγή, ακτινοβολία ή και με συνδυασμό αυτών (π.χ. συναγωγή και ακτινοβολία). Η προθέρμανση των χυτών επιτυγχάνεται χάρη στη ροή των αερίων από την τελευταία ζώνη του κλιβάνου (soaking zone) στη ζώνη προθέρμανσης (preheating zone), εξαιτίας της διαφοράς πιέσεων.

Κατά τη διάρκεια της αναθέρμανσης των χυτών χάλυβα λαμβάνουν χώρα δύο φαινόμενα που οφείλονται κατά κύριο λόγο στις οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν εντός του κλιβάνου, η οξείδωση και η απανθράκωση του χάλυβα. Το μέταλλο αντιδρά με το αέριο καύσης, με

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

αποτέλεσμα να σχηματίζεται στην επιφάνεια αυτού ένα στρώμα οξειδίου (scale), το πάχος του οποίου εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής του χυτού εντός του κλιβάνου, τη θερμοκρασία και τη χημική σύσταση του αερίου καύσης. Παράλληλα με την οξείδωση συμβαίνει και η απανθράκωση, η οποία οδηγεί τελικά, σε μείωση της ποιότητας της επιφάνειας των χυτών και σε επιφανειακές ατέλειες κατά την έλαση. Τα δύο αυτά φαινόμενα αναλύονται διεξοδικά σε επόμενη παράγραφο.

Μετά την αναθέρμανση και πριν την έλαση, πραγματοποιείται ψεκασμός στην επιφάνεια των χυτών με νερό υπό πίεση, ώστε να απομακρυνθεί το στρώμα του οξειδίου που έχει σχηματιστεί [11], [12], [13].



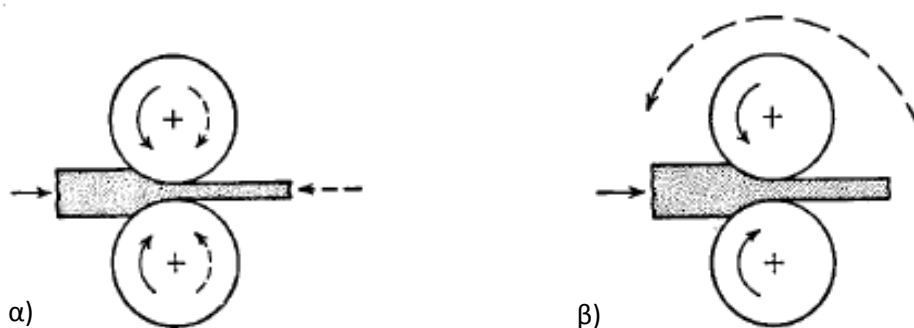
**Εικόνα 6:** Τομή κλιβάνου αναθέρμανσης. Παρατηρούνται οι τρεις ζώνες, στις οποίες διαχωρίζεται ο κλίβανος [13].

### 2.3.3. Έλαση

Συχνά είναι απαραίτητη η περαιτέρω μορφοποίηση των μετάλλων με την πρόσδοση μηχανικού έργου για να ληφθούν τελικά προϊόντα, όπως είναι τα ελάσματα, τα σύρματα κ.ά. Η μηχανική κατεργασία των μετάλλων όταν ξεκινά σε θερμοκρασία ίση με το 80% του σημείου τήξης ονομάζεται θερμή, ενώ όταν γίνεται σε χαμηλότερη από το 40% ψυχρή. Ο συνδυασμός θερμικής και μηχανικής κατεργασίας, ώστε το μέταλλο να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες, ονομάζεται θερμομηχανική κατεργασία.

Η έλαση αποτελεί μέθοδο μορφοποίησης συμπαγούς υλικού, η οποία πραγματοποιείται εν θερμώ ή εν ψυχρώ και οδηγεί στη μορφοποίηση μεταλλικών δοκών, πλακών ή/και ελασμάτων. Κατά την έλαση το μέταλλο υποχρεώνεται να περάσει μεταξύ δύο κυλίνδρων που απέχουν μεταξύ τους απόσταση μικρότερη από το αρχικό πάχος του μετάλλου. Οι κύλινδροι (ράουλα) δημιουργούν συνθλιπτικές τάσεις στο υλικό λόγω της συμπίεσης αυτού ανάμεσά τους, καθώς και διατμητικές τάσεις στην επιφάνειά του που οφείλονται στην αναπτυσσόμενη, μεταξύ του μετάλλου και του κυλίνδρου, τριβή. Η μείωση του πάχους του αρχικού υλικού γίνεται είτε προοδευτικά με διαδοχικά περάσματα (πάσα) από το ίδιο έλαστρο, του οποίου το διάκενο μεταξύ των κυλίνδρων συνεχώς μειώνεται, είτε με συνεχή τρόπο, χρησιμοποιώντας συστοιχία ελαστρων με συνεχώς μειούμενη διατομή ανά υποβιβασμό. Κατά τη διάρκεια της έλασης πραγματοποιείται επίσης μια διαπλάτυνση του μετάλλου, η οποία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του μετάλλου, το αρχικό πάχος του και ο υποβιβασμός αυτού σε κάθε πάσο, η διάμετρος του κυλίνδρου και η θερμοκρασία [5], [14].

Τα έλαστρα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον αριθμό, τη διάταξη και τη φορά περιστροφής των κυλίνδρων. Η συνηθέστερη μορφή ελαστρων είναι αυτά με τους δύο κυλίνδρους, αναστρεφόμενης ή μη κίνησης. Στα αντιστρεπτά έλαστρα (reversing mills) [Εικόνα 7α] οι κύλινδροι έχουν τη δυνατότητα να περιστρέφονται προς τη μία ή την άλλη φορά, αντιστρέφοντας έτσι και τη φορά της έλασης. Το μέταλλο διέρχεται μέσα από αυτά με διαδοχικά πάσα, μπρος – πίσω, πολλές φορές, μέχρι να φτάσει στο επιθυμητό πάχος. Βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή χονδρών ελασμάτων, δοκών κ.λπ. Στα αναντίστρεπτα έλαστρα [Εικόνα 7β] η έλαση πραγματοποιείται μόνο προς μία κατεύθυνση, ενώ η απόσταση μεταξύ των κυλίνδρων σταδιακά μειώνεται. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε συστοιχίες ελαστρων [14], [15].



**Εικόνα 7:** Σχηματική απεικόνιση ελάστρων με δύο κυλίνδρους αναστρεφόμενης (α) ή μη κίνησης (β) [14]

### Θερμή έλαση (Hot - Rolling)

Η θερμή έλαση αποτελεί συνηθισμένη μέθοδο μορφοποίησης προϊόντων χύτευσης, δηλαδή πλακών που έχουν υποστεί αναθέρμανση (reheated slabs) ή πλινθωμάτων (ingots). Χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και μεγάλες ταχύτητες. Οι θερμοκρασίες έλασης εξαρτώνται από την  $A_{c3}$ , η οποία και προσδιορίζεται από τη χημική σύσταση του χάλυβα. Συνήθως, η έλαση ξεκινά στους 1100-1300°C, ενώ το τελευταίο πάσο γίνεται στους 700-900°C. Ο σχηματισμός της χονδρόκοκκης μικροδομής, που οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες έλασης, δημιουργεί στη συνέχεια την ανάγκη για ανόπτηση εξομάλυνσης. Με αυτή τη θερμική κατεργασία θα παραχθεί τελικά, μια ομοιόμορφη και λεπτοκρυσταλλική μικροδομή, η οποία θα οδηγήσει σε ισχυροποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Η απόψυξη του παραγόμενου ελάσματος πραγματοποιείται στον αέρα [5], [14].

### Θερμομηχανική έλαση (Thermomechanical Rolling)

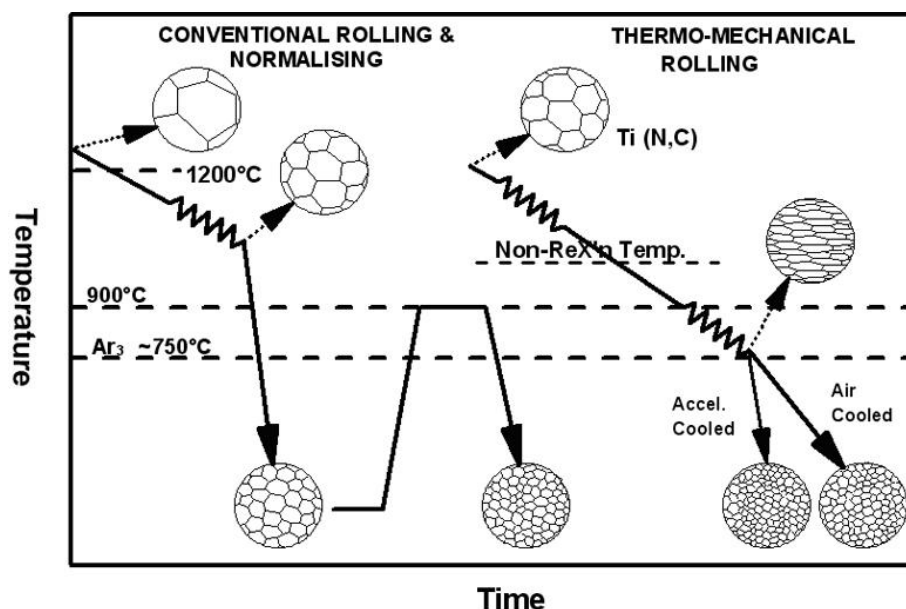
Ο υποβιβασμός του πάχους του προς επεξεργασία υλικού με την τεχνική της θερμομηχανικής έλασης βασίζεται στη μη ανακρυστάλλωση του ωστενίτη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της κατάλληλης επιλογής των θερμοκρασιών. Έτσι, η έλαση ξεκινά λίγο πάνω από την  $A_{c3}$  και ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία κατώτερη αυτής της ανακρυστάλλωσης του ωστενίτη, συγκεκριμένα εντός της διφασικής περιοχής α+γ και ορισμένες φορές κάτω από την  $A_{c1}$  (650-750°C). Επιπρόσθετα, οι δυνάμεις που ασκούνται από τα έλαστρα και που απαιτούνται για την παραμόρφωση του μη ανακρυσταλλωμένου ωστενίτη είναι μεγαλύτερες, συγκριτικά με εκείνες στη θερμή έλαση. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται η ανάπτυξη μιας λεπτόκοκκης



μικροδομής και κατά συνέπεια, το υλικό χαρακτηρίζεται από αυξημένη σκληρότητα, αντοχή και υψηλό όριο διαρροής. Επιπλέον, μέσω της μικροκραμάτωσης του χάλυβα π.χ. με Nb επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη εκλέπτυνση της μικροδομής, μιας και στην περιοχή μη ανακρυστάλλωσης του ωστενίτη η κατακρήμνιση λεπτοδιαμερισμένων Nb(C,N) παρεμποδίζει την κίνηση των ορίων των κόκκων.

Μεταξύ των πάσων (ανά δύο ή τρία πάσα) πραγματοποιείται ψεκασμός νερού υπό πίεση πάνω στην επιφάνεια του ελάσματος, με σκοπό την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου οξειδίου (descaling). Αυτό είναι εξόχως σημαντικό και συνεισφέρει στον περιορισμό της εμφάνισης επιφανειακών σφαλμάτων. Προφανώς λόγω της πτώσης της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του κατεργαζόμενου τεμαχίου θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα, ώστε να μην ρηγματωθεί η επιφάνεια λόγω ανομοιόμορφης κατακρήμνισης μικροκραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων κατά την επιβολή υψηλών φορτίων. Επομένως, ο χρόνος, η διάρκεια και η ένταση της ρίψης νερού πρέπει να συνυπολογίζονται στο σχέδιο της έλασης.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα υλικό που έχει μορφοποιηθεί με τη τεχνική της θερμομηχανικής έλασης είναι συγκρίσιμες με εκείνες που επιτυγχάνονται με τη θερμή έλαση ακολουθούμενη από ανόπτηση εξομάλυνσης. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, λοιπόν, είναι ότι η επιθυμητή μικροδομή προκύπτει απευθείας μετά την έλαση [16].



**Εικόνα 8:** Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου για θερμή και θερμομηχανική έλαση. Παρατηρούνται οι διαφορές στη μικροδομή που προκύπτει σε κάθε περίπτωση. Στη θερμομηχανική έλαση επιτυγχάνεται πιο λεπτόκοκκη μικροδομή.

## 2.4. Διάχυση

Διάχυση ονομάζεται ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας διαμέσου μάζας, ο οποίος εκδηλώνεται μέσω της μετακίνησης των ατόμων. Άτομα αερίων, υγρών και στερεών βρίσκονται σε συνεχή κίνηση. Στα αέρια η κίνηση των ατόμων είναι ταχεία, στα υγρά βραδύτερη, ενώ στα στερεά περιορίζεται από τους αναπτυσσόμενους δεσμούς γύρω από τις θέσεις ισορροπίας. Ωστόσο, θερμικές δονήσεις στα στερεά μπορούν να επιτρέψουν τη μετακίνηση των ατόμων.

Η διάχυση στα μέταλλα πραγματοποιείται είτε με τη μετακίνηση ατόμων από το ένα μέταλλο στο άλλο (interdiffusion or impurity diffusion), είτε, στα απολύτως καθαρά μέταλλα, με τη μετακίνηση ατόμων από τη μία πλεγματική θέση στην άλλη (αυτοδιάχυση - self-diffusion). Παραδείγματα διαχυσιακών φαινομένων σε μέταλλα στη στερεά κατάσταση είναι η κατακρήμνιση μιας δεύτερης φάσης από στερεό διάλυμα άλλης και η πυρηνοποίηση και ανάπτυξη νέων κόκκων, κατά την ανακρυστάλλωση ενδοτραχυμένου μετάλλου [4], [5].

Η ικανότητα των ατόμων να διαχέονται ονομάζεται διαχυτότητα και εκφράζεται μέσω του συντελεστή διάχυσης, ο οποίος αποτελεί ιδιότητα του υλικού και εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Δίνεται από τη σχέση Arrhenius και μετράται σε  $m^2/s$  (ή  $cm^2/s$ ).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_D}{R \cdot T}\right)$$

Όπου,  $D_0$ : σταθερά, ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και χαρακτηριστική για κάθε σύστημα διάχυσης [ $m^2/s$ ],  $Q_D$ : ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση [ $J/mol$ ],  $R$ : παγκόσμια σταθερά αερίων [ $J/mol \cdot K$ ],  $T$ : απόλυτη θερμοκρασία [ $K$ ].

Η ενέργεια ενεργοποίησης ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι ενδοατομικοί δεσμοί και να μπορέσουν τα άτομα να μετακινηθούν σε μια νέα θέση, εντός του πλέγματος. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η παρεχόμενη στα άτομα θερμική ενέργεια, τους επιτρέπει να υπερπηδήσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και να μετακινηθούν ευκολότερα σε νέες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα [5].

### Μηχανισμοί διάχυσης

Το φαινόμενο της διάχυσης σχετίζεται με τη σταδιακή μετάβαση των ατόμων από τη μία πλεγματική θέση στην άλλη. Τα άτομα στα στερεά βρίσκονται σε διαρκή κίνηση, μεταβάλλοντας γρήγορα τη θέση τους. Για να είναι εφικτό όμως αυτό, πρέπει να πληρούνται οι εξής προϋποθέσεις: α) να υπάρχει κενή θέση στη κοντινή περιοχή και β) το άτομο να έχει

αρκετή ενέργεια, ώστε να σπάσει τους δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα και να προκληθεί παραμόρφωση του πλέγματος κατά τη μετακίνησή του. Ο αριθμός των ατόμων που μπορούν να διαχυθούν αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί, οι οποίοι περιγράφουν τη μετακίνηση των ατόμων διαμέσου μάζας και από αυτούς δύο αφορούν στα κρυσταλλικά στερεά.

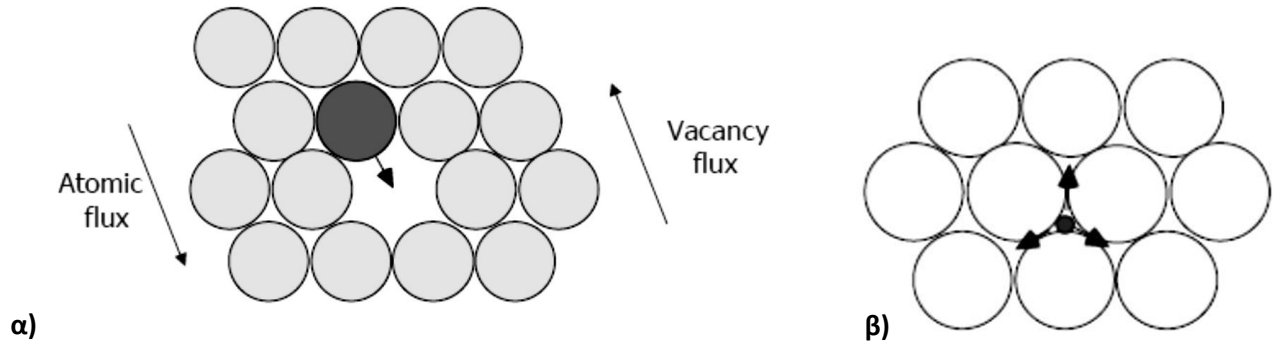
- *Μηχανισμός υποκατάστασης ατόμων και συμπλήρωσης κενών (Vacancy Diffusion)*

Περιγράφει τη μετακίνηση των ατόμων από μία πλεγματική θέση σε μία άλλη γειτονική πλεγματική ή κενή θέση (πλεγματικό κενό). Προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί η διάχυση με αυτό το μηχανισμό είναι η ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα και δη κενών, τα οποία αυξάνονται σε αριθμό στις υψηλές θερμοκρασίες. Η κίνηση των ατόμων που διαχέονται έχει αντίθετη φορά από την κίνηση των πλεγματικών κενών [Εικόνα 9].

Η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διάχυσης μέσω αυτού του μηχανισμού είναι μεγάλη, καθώς απαιτείται και ενέργεια για τη δημιουργία των κενών, εκτός από την ενέργεια για τη μετακίνηση των ατόμων. Με αυτό το μηχανισμό συμβαίνει η αυτοδιάχυση αλλά και η διάχυση ατόμων από το ένα μέταλλο στο άλλο. Στην τελευταία περίπτωση, τα άτομα του διαχεόμενου στοιχείου αντικαθιστούν τα άτομα της μητρικής δομής.

- *Μηχανισμός διάχυσης ατόμων σε διαπλεγματικές θέσεις (Interstitial Diffusion)*

Ο δεύτερος μηχανισμός διάχυσης ατόμων περιλαμβάνει τη μετακίνηση των ατόμων από μια διαπλεγματική σε μία κενή γειτονική θέση, η οποία είναι επίσης διαπλεγματική, χωρίς την πρόκληση μόνιμης μετακίνησης των ατόμων του μητρικού πλέγματος. Τα άτομα που διαχέονται με αυτό το μηχανισμό είναι άτομα στοιχείων παρεμβολής (π.χ. H, C, O, N, B), δηλαδή άτομα μικρότερου μεγέθους από αυτά της μητρικής δομής. Στα περισσότερα μεταλλικά υλικά, η διάχυση με αυτό το μηχανισμό είναι ταχύτερη από τη διάχυση κενών, καθώς τα άτομα παρεμβολής παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα και ταυτόχρονα, οι διαπλεγματικές θέσεις είναι περισσότερες από τις κενές [4], [5].



**Εικόνα 9:** Σχηματική απεικόνιση των δύο μηχανισμών διάχυσης στα κρυσταλλικά στερεά, α) Μηχανισμός υποκατάστασης ατόμων και συμπλήρωσης κενών (Vacancy Diffusion), β) Μηχανισμός διάχυσης ατόμων σε διαπλεγματικές θέσεις (Interstitial Diffusion).

### Κινητήρια δύναμη διάχυσης

Αναγκαία προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί διάχυση είναι η ύπαρξη βαθμίδας συγκέντρωσης (concentration gradient) του διαχεόμενου στοιχείου  $\left(\frac{\Delta C}{\Delta x}\right)$ . Ο όρος αυτός αφορά στη μεταβολή της συγκέντρωσης του στοιχείου ( $\Delta C$ ), η οποία συμβαίνει σε απόσταση  $\Delta x$ . Η διάχυση των ατόμων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι σταθερή, μόνο όταν και η βαθμίδα της συγκέντρωσης είναι σταθερή. Τις περισσότερες φορές, κατά την έναρξη του φαινομένου της διάχυσης, παρατηρούνται υψηλές ταχύτητες διάχυσης ατόμων, οι οποίες στη συνέχεια μειώνονται σταδιακά, λόγω μείωσης της βαθμίδας συγκέντρωσης [4], [5].

### Νόμοι διάχυσης

#### Πρώτος νόμος του Fick

Η ταχύτητα, με την οποία διαχέονται τα άτομα σε ένα υλικό, εκφράζεται μέσω του μεγέθους της ροής,  $J$  (diffusion flux). Η ροή ορίζεται ως τον αριθμό των ατόμων που διέρχονται κάθετα από ένα επίπεδο μοναδιαίου εμβαδού στη μονάδα του χρόνου και έχει μονάδες  $\text{atoms}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Η ροή εκφράζεται μαθηματικά από την παρακάτω σχέση:

$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

Όπου,  $A$ : εμβαδόν της επιφάνειας διαμέσου της οποίας γίνεται η διάχυση [ $\text{m}^2$ ],  $t$ : χρόνος της διάχυσης [s] και  $M$ : αριθμός των ατόμων.

Το φαινόμενο της διάχυσης περιγράφεται μαθηματικά από τους δύο νόμους του Fick. Ο πρώτος νόμος περιγράφει τη διάχυση που πραγματοποιείται υπό σταθερές χρονικά συνθήκες

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

συγκέντρωσης (Steady-state diffusion) και ο δεύτερος τη διάχυση που συμβαίνει υπό μεταβαλλόμενες χρονικά συνθήκες συγκέντρωσης (Nonsteady-state diffusion).

Ο πρώτος νόμος του Fick αφορά στη διάχυση ατόμων, μεταξύ δύο παράλληλων ατομικών επιπέδων, έστω 1 και 2, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $x$  και στα οποία οι συγκεντρώσεις των ατόμων είναι σταθερές για κάποιο χρονικό διάστημα και ίσες με  $C_1$  και  $C_2$ , αντίστοιχα. Η μαθηματική έκφραση του 1<sup>ου</sup> νόμου του Fick είναι η εξής:

$$J = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Όπου,  $J$ : ροή των ατόμων [ $\text{atoms}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $D$ : συντελεστής διάχυσης [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $\left(\frac{\Delta C}{\Delta x}\right)$ : βαθμίδα συγκέντρωσης [ $\text{atoms}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$ ].

Το αρνητικό πρόσημο στην πιο πάνω σχέση υποδηλώνει τη φορά της διάχυσης από τις περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης ατόμων του διαχεόμενου στοιχείου προς τις περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης [4], [5].

### *Δεύτερος νόμος του Fick*

Διάχυση υπό σταθερές συνθήκες συγκέντρωσης δε συναντάται συχνά σε βιομηχανικά υλικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συγκέντρωση των διαχεόμενων ατόμων σε κάθε σημείο του υλικού μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Η διάχυση που πραγματοποιείται υπό μεταβαλλόμενες χρονικά συνθήκες συγκέντρωσης περιγράφεται από το 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Αν ο συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος από τη σύσταση του υλικού, τότε η παραπάνω σχέση απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Όπου,  $C$ : συγκέντρωση διαχεόμενου στοιχείου,  $x$ : απόσταση,  $t$ : χρόνος και  $D$ : συντελεστής διάχυσης.

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

Για την επίλυση του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick οι οριακές συνθήκες που απαιτούνται, ώστε να αποδοθεί η φυσική έννοια της εξίσωσης, είναι οι εξής:

1. Πριν την έναρξη της διάχυσης ( $t = 0$ ) και για  $x > 0$ :  $C = C_0$
2. Στην επιφάνεια του μετάλλου ( $x = 0$ ) και για  $t > 0$ :  $C = C_s$
3. Για  $t > 0$  και για  $x > 0$ :  $C = C_x$

Όπου,  $C_0$ : αρχική ομοιόμορφη συγκέντρωση του διαχεόμενου στοιχείου στον όγκο του στερεού,  $C_s$ : συγκέντρωση του διαχεόμενου στοιχείου στην επιφάνεια του στερεού και  $C_x$ : συγκέντρωση του διαχεόμενου στοιχείου σε απόσταση  $x$  από την επιφάνεια και σε χρόνο  $t$ .

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω υποθέσεις, η εξίσωση του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick διαμορφώνεται, όπως φαίνεται στη συνέχεια:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, όπου  $x$ : απόσταση από την επιφάνεια,  $D$ : συντελεστής διάχυσης,  $t$ : χρόνος διάχυσης και  $\operatorname{erf}$ : συνάρτηση σφάλματος με ολοκλήρωση κατά Gauss (Gaussian Error Function), που υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-y^2} dy$$

Όπου,  $z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$

Χαρακτηριστικό παράδειγμα διάχυσης υπό μεταβαλλόμενες χρονικά συνθήκες συγκέντρωσης είναι η απανθράκωση και η ενανθράκωση του χάλυβα, οι οποίες αποτελούν φαινόμενα που πραγματοποιούνται κατά συνεχή τρόπο [4], [5].

Όταν οι ταχύτητες διάχυσης των ατόμων δύο μετάλλων που βρίσκονται σε επαφή είναι άνισες, παρατηρείται συνολική αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων στη μία πλευρά της διεπιφάνειας, συγκριτικά με την άλλη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η κίνηση της διεπιφάνειας επαφής των μετάλλων προς την πλευρά εκείνου, του οποίου τα άτομα διαχέονται γρηγορότερα. Η κίνηση αυτή οφείλεται στις άνισες ταχύτητες διάχυσης και ονομάζεται φαινόμενο Kirkendall. Το φαινόμενο συνοδεύεται από τη δημιουργία κενών στη διεπιφάνεια, όπου και παρατηρείται αποχρωματισμός των μετάλλων [4].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάχυση είναι οι ακόλουθοι:

- i. **Θερμοκρασία:** ο ρυθμός της διάχυσης ατόμων αυξάνεται ταχέως με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- ii. **Μηχανισμός διάχυσης:** η διάχυση ατόμων σε διαπλεγματικές θέσεις (Interstitial Diffusion) είναι πιο γρήγορη, συγκριτικά με τη διάχυση ατόμων και συμπλήρωσης κενών (Vacancy Diffusion), καθώς τα άτομα των στοιχείων παρεμβολής είναι μικρότερα.
- iii. **Σύστημα διάχυσης (ζεύγος διαχεόμενου στοιχείου – μέσου διάχυσης):** η ενέργεια ενεργοποίησης και η σταθερά  $D_0$  διαφέρουν ανάλογα με το σύστημα διάχυσης.
- iv. **Μικροδομή:** η διάχυση είναι ταχύτερη σε πολυκρυσταλλικά υλικά συγκριτικά με τα μονοκρυσταλλικά, καθώς πραγματοποιείται γρήγορα κατά μήκος των ορίων των κόκκων.

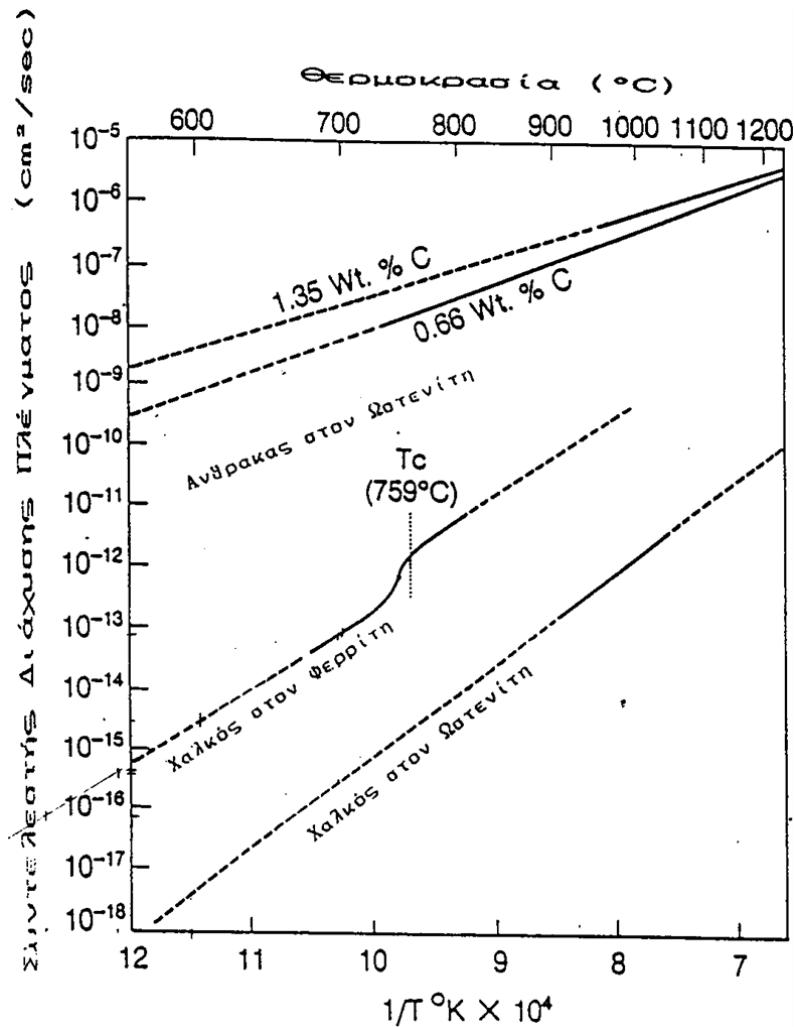
Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η διάχυση ατόμων διαμέσου της εξωτερικής επιφάνειας, των ορίων των κόκκων και των διαταραχών είναι ταχύτερη [4], [5].

#### 2.4.1 Διάχυση Χαλκού στον Χάλυβα

Η παραγωγή χάλυβα στην κάμινο ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF) επιτυγχάνεται με την ανάτση παλαιοσιδήρου (scrap), ο οποίος τις περισσότερες φορές είναι αβέβαιης ποιότητας. Εντός του scrap συναντώνται υπολειμματικές ακαθαρσίες (π.χ. Cu, Ni, Sn, Sb, As, S και P), οι οποίες συσσωρεύονται στο χάλυβα, καθώς δεν οξειδώνονται ταυτόχρονα με το σίδηρο. Συγκεκριμένα, η παρουσία του χαλκού οφείλεται στη χρήση παλαιοσιδήρου από την αυτοκινητοβιομηχανία και τις οικιακές ηλεκτρικές συσκευές και προκαλεί την υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων χάλυβα, κατά τη διάρκεια των διεργασιών μορφοποίησής τους σε υψηλές θερμοκρασίες [17].

Η διάχυση χαλκού στο πλέγμα του σιδήρου πραγματοποιείται με το μηχανισμό διάχυσης με υποκατάσταση ατόμων, καθώς τα διαχεόμενα άτομα του χαλκού αντικαθιστούν τα άτομα του σιδήρου, σε αντίθεση με τον άνθρακα, ο οποίος όντας στοιχείο παρεμβολής, διαχέεται στις διαπλεγματικές θέσεις της μητρικής δομής. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι ατομικές ακτίνες των τριών στοιχείων: α) Fe: 126pm, β) Cu: 135pm, γ) C: 70pm. Η διάχυση ατόμων χαλκού είναι πιο αργή, συγκριτικά με τη διάχυση ατόμων άνθρακα, γεγονός που εξηγείται βάσει των διαφορετικών μηχανισμών διάχυσης και απεικονίζεται στη διαφορά των συντελεστών διάχυσης (D), η οποία φαίνεται ξεκάθαρα στο παρακάτω διάγραμμα [Εικόνα 10]. Η διάχυση του άνθρακα υπαγορεύεται από πολύ μεγαλύτερο D και γι' αυτό είναι πιο ταχεία σε σχέση με τη διάχυση του χαλκού.





Εικόνα 10: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών διάχυσης πλέγματος του άνθρακα και χαλκού στο σίδηρο [18].

### Ο μηχανισμός της θερμής ρηγματώσης στην επιφάνεια εξαιτίας της παρουσίας χαλκού

Η παρουσία χαλκού στο χάλυβα έχει επιβλαβή επίδραση στην ποιότητα της επιφάνειας του υλικού, καθώς προκαλεί τη θερμή ρηγματώσή της σε περίπτωση που σχηματιστούν οι φάσεις  $\text{CuS}$  ή  $\text{Cu}_2\text{S}$ , οι οποίες είναι υγρές σε θερμοκρασίες όπου ο στερεός χάλυβας διαμορφώνεται (1200 $^{\circ}\text{C}$  ως 800 $^{\circ}\text{C}$ ). Αυτό αποφεύγεται με την προσθήκη Mn σε ποσοστό 120:1 σε σχέση με το S.

Παρά το γεγονός ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των φάσεων  $\text{CuS}$  ή  $\text{Cu}_2\text{S}$  ο Cu του scrap παραμένει σε διάλυση μέσα στο χάλυβα. Κατά την αναθέρμανση υπάρχει πιθανότητα να προκληθούν προβλήματα λόγω της οξείδωσης, η οποία συνεπάγεται μείωση του όγκου του

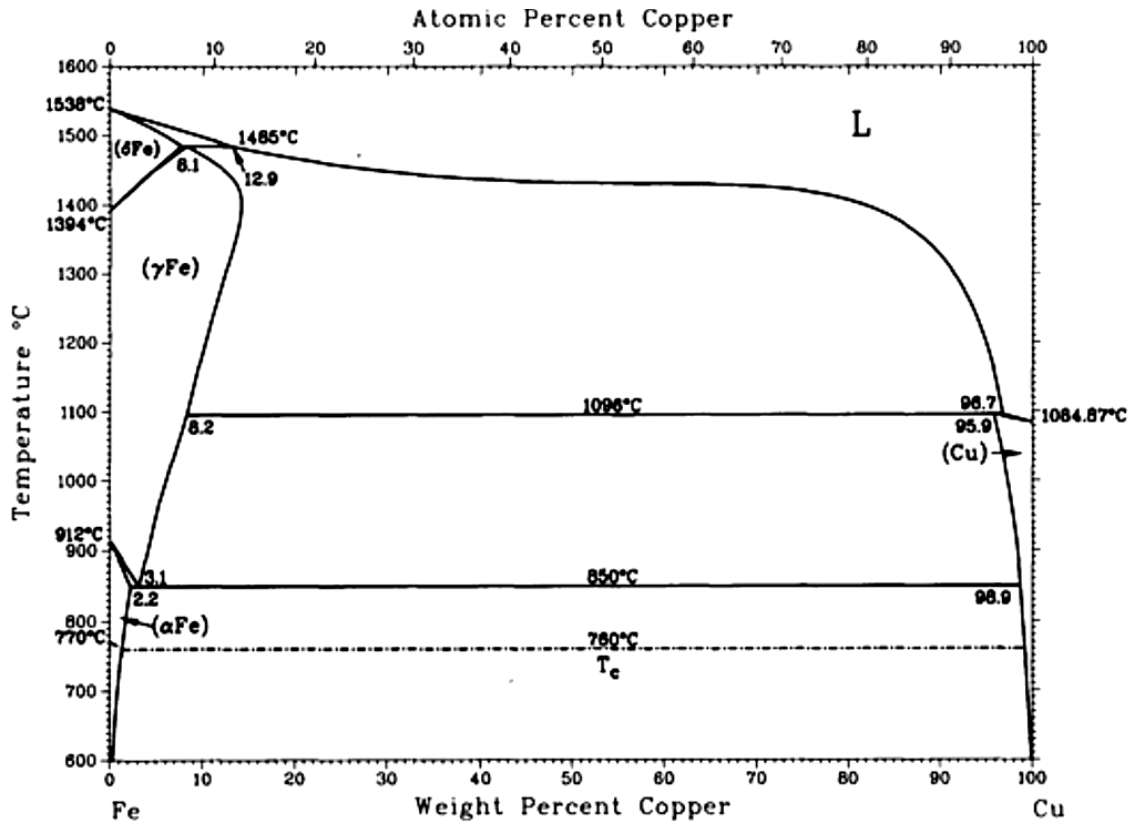
## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

ωστενίτη και αύξηση του ποσοστού του Cu (ίση ποσότητα σε μικρότερο όγκο) με συνέπεια την κατακρήμνιση Cu στα όρια των κόκκων. Ανάλογα με το στάδιο παραγωγής (και τη θερμοκρασία) που συμβαίνει αυτό είναι δυνατόν να προκληθεί θερμή ρηγμάτωση στο χάλυβα.

Συγκεκριμένα, το φαινόμενο αυτό προϋποθέτει την κατακρήμνιση μιας πλούσιας σε χαλκό φάσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου, γεγονός που εξαρτάται από την ποσότητα του περιεχόμενου στο χάλυβα χαλκού, από το ρυθμό οξείδωσης του σιδήρου και το ρυθμό διάχυσης του χαλκού από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του μετάλλου (back-diffusion). Καθώς η οξείδωση και η διάχυση του χαλκού προς το εσωτερικό του χάλυβα είναι διαχυσιακά φαινόμενα, σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου διαδραματίζει η θερμοκρασία.

Η επιλεκτική οξείδωση του σιδήρου προκαλεί τον εμπλουτισμό της διεπιφάνειας μετάλλου-σχηματιζόμενου οξειδίου σε χαλκό, όπως και σε άλλα υπολειμματικά στοιχεία, μέχρις ότου γίνει η υπέρβαση του ορίου διαλυτότητας του χαλκού στον ωστενίτη και η κατακρήμνιση μιας πλούσιας σε χαλκό φάσης στη διεπιφάνεια. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων Fe-Cu [Εικόνα 11], η μέγιστη διαλυτότητα του χαλκού στον γ είναι 8% w.t. στους 1096°C περίπου.

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



Εικόνα 11: Διάγραμμα φάσεων Fe-Cu [19].

Πιο αναλυτικά, στους 1000°C, η πλούσια σε χαλκό φάση είναι στερεή και βρίσκεται εγκλωβισμένη υπό τη μορφή διεσπαρμένων σφαιρικών σωματιδίων στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου. Καθώς η ταχύτητα δημιουργίας του οξειδίου είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης των ατόμων Cu, καθίσταται εύκολος ο εγκλωβισμός του χαλκού στο οξείδιο και στη διεπιφάνειά του με το μέταλλο. Όταν η συγκέντρωση του χαλκού στη διεπιφάνεια γίνει ίση με τη μέγιστη διαλυτότητα αυτού στον ωστενίτη (~8% w.t.), λαμβάνει χώρα η κατακρήμνιση μια πλούσιας σε χαλκό φάσης (η διαλυτότητα του Cu στο φερρίτη είναι σημαντικά μειωμένη: ~3% w.t.). Αυτό συμβαίνει στους 1096°C περίπου, σημείο τήξης της φάσης αυτής. Ταυτόχρονα, ο χαλκός, όπως και οι υπόλοιπες υπολειμματικές ακαθαρσίες, διαχέεται προς το εσωτερικό του μετάλλου (back diffusion), διαμέσου της μάζας του μετάλλου ή των ορίων των κόκκων, ώστε να εξισορροπηθεί η διαφορά στη συγκέντρωσή του, μεταξύ του εσωτερικού και της επιφάνειας του χάλυβα [17].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

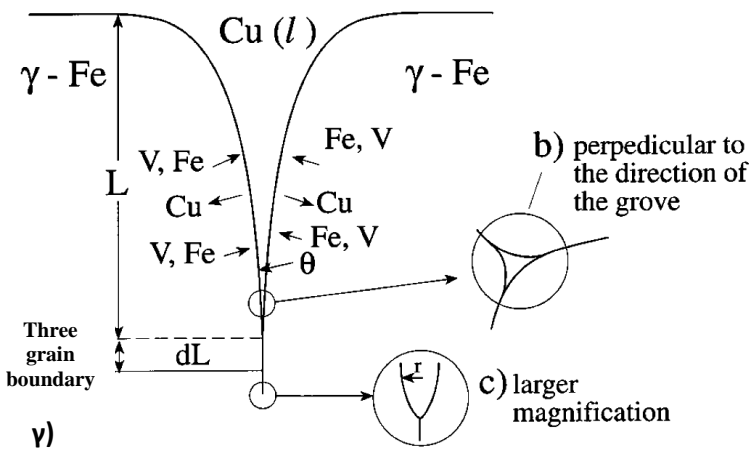
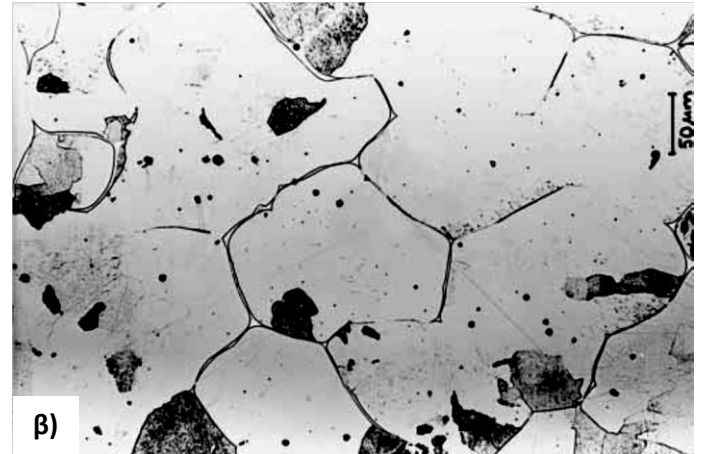
Η θερμή ρηγμάτωση της επιφάνειας (surface hot shortness) λαμβάνει χώρα στους 1100 - 1150°C, όταν δηλαδή σχηματίζεται η υγρή, πλούσια σε χαλκό, φάση, η οποία διεισδύει στα όρια των κόκκων του ωστενίτη και τα διαβρέχει [17]. Κατά τη διαβροχή των ορίων των κόκκων, οι δυνάμεις συνοχής ανάμεσά τους εξασθενούν και αυτά καθίστανται εύθραυστα.

Η ευθραυστοποίηση των ορίων των κόκκων μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

Κατά την επαφή του υγρού χαλκού με τη μητρική δομή, πραγματοποιείται διάχυση αυτού από την υγρή φάση προς το εσωτερικό των κόκκων του ωστενίτη, ώστε να ελαττωθεί η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας, και κατά συνέπεια συμβαίνει, ταυτόχρονα, αυτοδιάχυση των ατόμων σιδήρου από το εσωτερικό προς τα όρια των κόκκων [20].

Σύμφωνα με τους Fredriksson et al. [20], προκύπτει ότι στους 1100°C, όπου ο συντελεστής διάχυσης του χαλκού στον ωστενίτη είναι ίσος με  $1,04 \cdot 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$  και ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του σιδήρου στον ωστενίτη είναι  $5,96 \cdot 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ , ισχύει  $\frac{D_{\text{Cu}}}{D_{\text{Fe}}} = 1,74$  και άρα η διάχυση του χαλκού στο εσωτερικό της μητρικής δομής γίνεται ταχύτερα από την αυτοδιάχυση του σιδήρου. Αποτέλεσμα της παραπάνω παρατήρησης είναι η δημιουργία κενών στην περιοχή χαμηλότερης συγκέντρωσης σε χαλκό. Τα κενά μετακινούνται προς τις περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης σε χαλκό, δηλαδή προς τη διεπιφάνεια της υγρής φάσης χαλκού και των ορίων κόκκων, όπου και συνενώνονται, σχηματίζοντας πορώδες ή/και ρωγμή, που ακολούθως, πληρώνονται με υγρό χαλκό, λόγω της ανάγκης εξισορρόπησης των επιφανειακών τάσεων [20].

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1200°C, η διάχυση των ατόμων χαλκού προς το εσωτερικό του μετάλλου γίνεται με αρκετά γρήγορους ρυθμούς, ώστε η συγκέντρωση του χαλκού στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου να μην υπερβαίνει τη μέγιστη διαλυτότητα αυτού στον ωστενίτη και συνεπώς, να αποτρέπεται ο σχηματισμός της υγρής φάσης του χαλκού [17], [21].



**Εικόνα 12:** α) Διείσδυση χαλκού στα όρια των κόκκων σε δοκίμιο καθαρού σιδήρου (χημική προσβολή με 2% Nital), β) Διείσδυση χαλκού στα όρια των κόκκων και ταυτόχρονα διάχυση αυτού προς των εσωτερικό των κόκκων, γ) Σχηματική απεικόνιση της διαβροχής των ορίων κόκκων από την υγρή φάση χαλκού. Παρατηρείται ότι η διείσδυση του χαλκού γίνεται στα σημεία ένωσης τριών κόκκων. Επισημαίνεται και η διάχυση του χαλκού προς τους κόκκους της μητρικής δομής [20].

Η θερμή ρηγματώση στην επιφάνεια των προϊόντων χάλυβα συμβαίνει κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας και κυρίως κατά την απόψυξη μετά τη συνεχή χύτευση και κατά τη θερμή έλαση. Οι ατέλειες που σχηματίζονται στα προϊόντα είναι επιφανειακές, μεταξύ αυτών ρωγμές, fissures, flakes κ.ά., οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα της επιφάνειας και πολλές φορές καθιστούν τα προϊόντα ακατάλληλα, μετατρέποντάς τα σε παλαιοσίδηρο [17], [21].

Για την αποφυγή ή/και τον περιορισμό του φαινομένου της θερμής ρηγματώσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, πολλές από τις οποίες, ωστόσο, θεωρούνται αντικοινωνικές για να εφαρμοστούν σε βιομηχανικό επίπεδο. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εξής: προσθήκη σπογγώδους σιδήρου (DRI) στο scrap, ώστε να αραιωθεί η συγκέντρωση του χαλκού (χρησιμοποιείται βιομηχανικά με ελεγχόμενη αύξηση του κόστους χαλυβοπαραγωγής), έλεγχος των συνθηκών εντός του φούρνου αναθέρμανσης, ώστε να ελεγχθεί ο ρυθμός οξείδωσης του σιδήρου, προσθήκη Ni (εξαιρετικά ακριβή λύση, δεν χρησιμοποιείται βιομηχανικά), ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα του χαλκού στον ωστενίτη και το σημείο τήξης της πλούσιας σε χαλκό

φάσης, προσθήκη στοιχείων, όπως Al, Si, Cr, Mn, τα οποία οξειδώνονται ταυτόχρονα με το σίδηρο, μειώνοντας το ρυθμό οξείδωσης του και συνεπώς την ποσότητα του χαλκού που συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου [17].

Από όσα προαναφέρθηκαν μόνο η τελευταία μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία, καθώς οι υπόλοιπες θεωρούνται αντικοινωνικές και μειωμένης απόδοσης. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμο να γίνει αναφορά στην επίδραση της προσθήκης Si στον περιορισμό του φαινομένου της θερμής ρηγμάτωσης.

Η προσθήκη Si σε ποσότητα μέχρι 0,4% δύναται να περιορίσει τη θερμή ρηγμάτωση, μέσω του σχηματισμού σφαιρικών οξειδίων, όπως είναι ο φαυαλίτης ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  /  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) ή το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου. Αυτά τα οξείδια εμποδίζουν τη διάχυση του σιδήρου διαμέσου του οξειδίου και μειώνουν έτσι το ρυθμό οξείδωσης και συνεπώς την ποσότητα του χαλκού που εγκλωβίζεται στο οξείδιο. Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός της υγρής φάσης του φαυαλίτη στους  $1177^\circ\text{C}$ , μειώνει την ποσότητα του υγρού χαλκού στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου, λόγω της αυξημένης διαλυτότητας αυτού στον υγρό φαυαλίτη. Τέλος, τα εσωτερικά οξείδια ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ) που σχηματίζονται, προκαλούν την παγίδευση του Cu εντός του οξειδίου περιορίζοντας έτσι, τη συγκέντρωσή του στα όρια των κόκκων. Η προσθήκη Si, μέσω του σχηματισμού των  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  και της δημιουργίας τραχείας διεπιφάνειας μετάλλου-οξειδίου, καθιστά ευκολότερη την απομάκρυνση του οξειδίου (descaling) πριν τη έλαση [17], [22], [23].

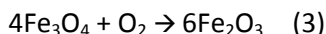
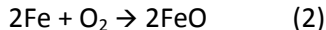
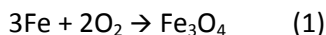
## 2.5. Οξείδωση

### Το φαινόμενο της οξείδωσης

Η έκθεση των μεταλλικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί αναπόφευκτα στη δημιουργία οξειδίου στην επιφάνεια τους, φαινόμενο, το οποίο είναι ανεπιθύμητο, καθώς περιλαμβάνει την απώλεια μετάλλου.

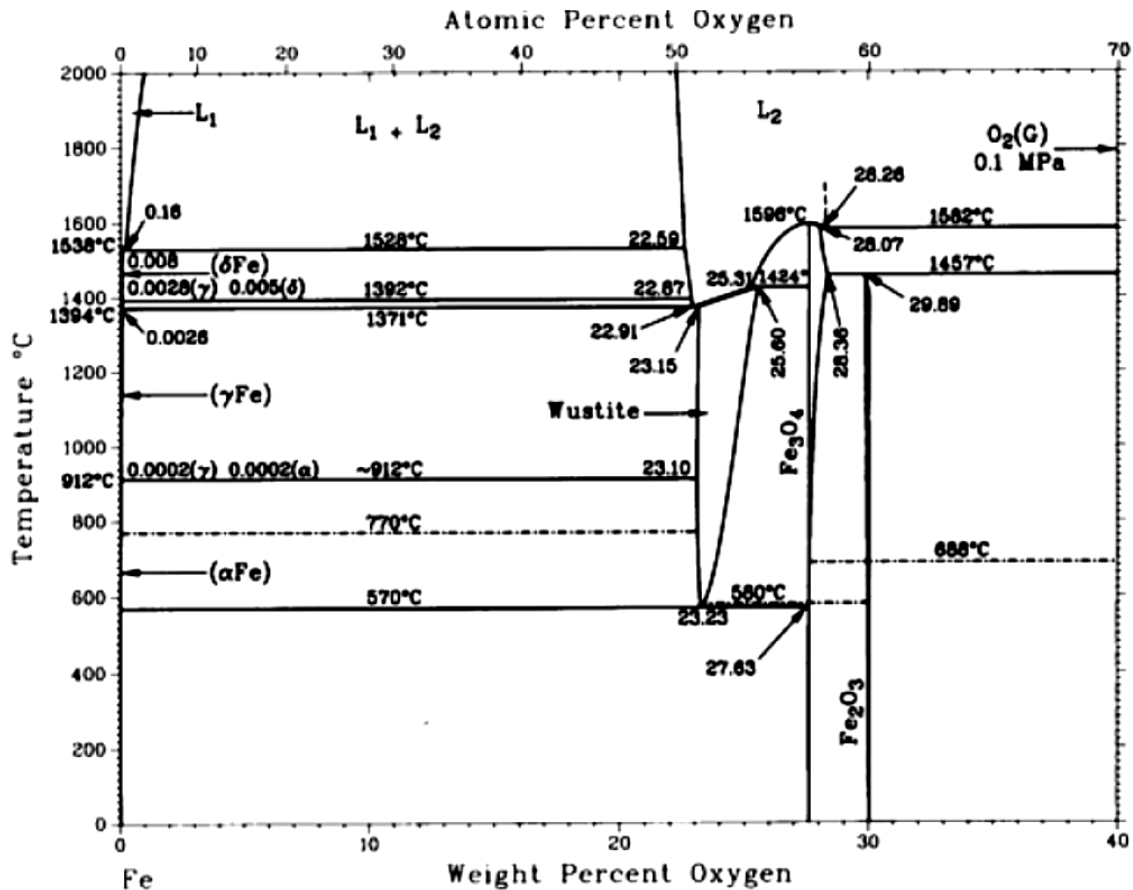
Για παράδειγμα, οξείδωση παρατηρείται κατά την αναθέρμανση προϊόντων χάλυβα. Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του χάλυβα είναι η θερμοκρασία, η ατμόσφαιρα του κλιβάνου αναθέρμανσης, ο χρόνος παραμονής του μετάλλου εντός αυτού και τέλος, η χημική σύσταση του χάλυβα [24].

Κατά την οξείδωση του σιδήρου λαμβάνει χώρα η διάχυση ιόντων σιδήρου προς την ατμόσφαιρα και ταυτόχρονα, η διάχυση του οξυγόνου προς το μέταλλο. Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας Fe-O [Εικόνα 13], σχηματίζονται τρία είδη οξειδίων του σιδήρου, σε θερμοκρασίες ανώτερες των 570°C, ο βουσίτης (FeO), ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) και ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Οι αντιδράσεις σχηματισμού των οξειδίων του σιδήρου είναι οι ακόλουθες:



Ο βουσίτης, το στρώμα του οξειδίου που βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου, είναι πλουσιότερος σε σίδηρο. Ο μαγνητίτης είναι το ενδιάμεσο στρώμα του οξειδίου και αποτελεί το βασικό συστατικό αυτού σε θερμοκρασία μικρότερη των 570°C, όπου είναι ιδιαίτερα ασταθής και αντιδρά με το οξυγόνο, σχηματίζοντας μαγνητίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:  $3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  [25]. Ο αιματίτης, το εξωτερικό στρώμα του οξειδίου, έχει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, περίπου 30% κατά βάρος και κρυσταλλώνεται σε δύο συστήματα. Ο α-αιματίτης (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό, ενώ ο γ-αιματίτης (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) στο κυβικό. Ο α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συναντάται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες [26].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



Εικόνα 13: Διάγραμμα φάσεων Fe – O [19].

Το πάχος των τριών στρωμάτων του σχηματιζόμενου οξειδίου εξαρτάται από τις οξειδωτικές συνθήκες (ατμόσφαιρα, θερμοκρασία κλιβάνου) και το υλικό. Για οξείδωση σε θερμοκρασίες 700-1250°C και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ο βουσιτίτης καταλαμβάνει το 95% του πάχους του οξειδίου (scale), ο μαγνητίτης το 4%, ενώ ο αιματίτης μόλις το 1%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι ο συντελεστής διάχυσης του σιδήρου στο βουσιτίτη είναι μεγαλύτερος από εκείνο στο μαγνητίτη, ενώ στον αιματίτη είναι εξαιρετικά μικρός. Το σχετικό πάχος του αιματίτη και του μαγνητίτη αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία κάτω από τους 650°C, ενώ σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 570°C, το οξείδιο αποτελείται από ένα παχύ στρώμα μαγνητίτη και ένα πολύ λεπτό στρώμα αιματίτη [25], [27].

Η οξείδωση του χάλυβα είναι πολυπλοκότερη από την οξείδωση του σιδήρου. Η πολυπλοκότητα αυτή προκύπτει από τη διαφορετική χημική συγγένεια που έχουν τα κραματικά στοιχεία του χάλυβα, με το οξυγόνο, τη διαφορετική κινητικότητα των μεταλλικών ιόντων στα



στρώματα του σχηματιζόμενου οξειδίου, τους διαφορετικούς συντελεστές διάχυσης των μετάλλων στο κράμα κ.ά. [24].

Από τα κραματικά στοιχεία του χάλυβα, κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στο πυρίτιο και στην επίδρασή του στο σχηματισμό του οξειδίου. Το πυρίτιο αντιδρά με το οξυγόνο, το οποίο διαχέεται στο χάλυβα, και σχηματίζει οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Το  $\text{SiO}_2$  ενώνεται με το βουσίτη προς σχηματισμό του φαυαλίτη ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου, γεγονός που μειώνει το ρυθμό οξείδωσης του σιδήρου. Η τήξη του φαυαλίτη στους  $1171^\circ\text{C}$  προκαλεί αύξηση του ρυθμού οξείδωσης, καθώς η διάχυση των ιόντων σιδήρου γίνεται πιο γρήγορα διαμέσου της υγρής φάσης [28].

### Η κινητική της οξείδωσης

Η κινητική της οξείδωσης εκφράζεται από το γενικό νόμο της μορφής:

$$\left(\frac{W}{A}\right)^n = k_x \cdot t$$

Όπου,  $\frac{W}{A}$ : αύξηση μάζας υλικού ανά μονάδα επιφάνειας [ $\text{g}/\text{cm}^2$ ],  $k_x$ : σταθερά ρυθμού οξείδωσης, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση του Arrhenius,  $k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ , και  $t$ : χρόνος οξείδωσης [s]. Ο εκθετικός όρος  $n$  αντιπροσωπεύει τον τύπο του μηχανισμού οξείδωσης, δηλαδή αν  $n = 1$ , η οξείδωση είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, ενώ αν  $n = 2$  είναι παραβολική. Για  $1 < n < 2$ , η οξείδωση περιγράφεται από έναν ενδιάμεσο μηχανισμό [24].

Στο αρχικό στάδιο του φαινομένου, η οξείδωση ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης των ατόμων οξυγόνου προς την επιφάνεια του μετάλλου, όπου πραγματοποιείται χημική αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου και του σιδήρου. Η γραμμική οξείδωση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\left(\frac{W}{A}\right) = k_l \cdot t$$

Όπου,  $k_l$ : σταθερά ρυθμού γραμμικής οξείδωσης [ $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ].

Αφότου το στρώμα του σχηματιζόμενου οξειδίου αποκτήσει ένα κρίσιμο πάχος (μεταξύ  $4\cdot 10^{-3}$  και  $0,1\text{mm}$ ), ο ρυθμός οξείδωσης είναι παραβολικός και εκφράζεται από την εξής σχέση:

$$\left(\frac{W}{A}\right)^2 = k_p \cdot t$$

Όπου,  $k_p$ : σταθερά ρυθμού παραβολικής οξείδωσης [ $\text{g}^2/\text{cm}^4\cdot\text{s}$ ] [24].

Σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 200°C και για οξείδωση του σιδήρου στον αέρα, η κινητική της οξείδωσης ακολουθεί το λογαριθμικό νόμο:

$$\left(\frac{W}{A}\right) = k \cdot \log(ct + b)$$

Όπου, k: σταθερά ρυθμού παραβολικής οξείδωσης, c, b: σταθερές [25].

Καθότι η οξείδωση του χάλυβα εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης είναι εκτεταμένη, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί παραβολική συνάρτηση του χρόνου [24]. Έχει παρατηρηθεί ότι σε θερμοκρασίες 250-1200°C, για όλα σχεδόν τα μέταλλα η οξείδωση είναι παραβολική [25].

## 2.6. Απανθράκωση

### Το φαινόμενο της απανθράκωσης

Η απανθράκωση αποτελεί φαινόμενο διάχυσης, το οποίο επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα της επιφάνειας του υλικού και παρατηρείται σε χάλυβες που έχουν θερμανθεί σε υψηλές θερμοκρασίες υπό οξειδωτικές συνθήκες. Κατά τη διάρκεια του φαινομένου, ο άνθρακας απομακρύνεται από τα επιφανειακά στρώματα του μετάλλου μέσω του μηχανισμού διάχυσης ατόμων σε διαπλεγματικές θέσεις (Interstitial Diffusion) και αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO και CO<sub>2</sub>). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του άνθρακα κοντά στην επιφάνεια να γίνεται μικρότερη από τη μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα στο φερρίτη και, επομένως, να μη σχηματίζεται περλίτης αλλά ένα στρώμα από φερρίτη, το πάχος του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης. Το υλικό χάνει, έτσι, την ομοιομορφία της μικροδομής του ενώ και οι μηχανικές του ιδιότητες υποβιβάζονται, επιφέροντας την αστοχία του τοπικά στην επιφάνεια (πρόκληση επιφανειακών σφαλμάτων) [29], [30].

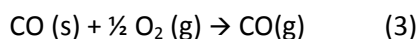
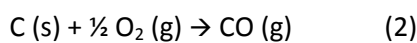
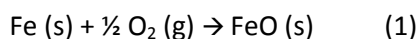
Με την εφαρμογή μιας μηχανουργικής κατεργασίας, η οποία χαρακτηρίζεται από πρόσθετο κόστος, είναι δυνατή η αφαίρεση του απανθρακωμένου στρώματος χάλυβα. Σε περιπτώσεις ειδικών χαλύβων, π.χ. για χρήση σε συστήματα αναρτήσεων, το ζήτημα της απανθράκωσης είναι καθοριστικής σημασίας και πρέπει να αποφεύγεται. Σε τέτοιες χρήσεις γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης και σταδίου ενανθράκωσης στην παραγωγική διαδικασία, εφόσον δεν είναι δυνατή η αποφυγή της απανθράκωσης κατά την αναθέρμανση. Κατά την ενανθράκωση, ο άνθρακας διαχέεται εκ νέου στα επιφανειακά στρώματα του χάλυβα, με σκοπό να αποκατασταθεί η διαφορά στην περιεκτικότητά του [31].

### Ο μηχανισμός της απανθράκωσης

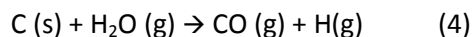
Η απανθράκωση συμβαίνει όταν ο χάλυβας θερμαίνεται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, εντός του βρόγχου του ωστενίτη ( $\gamma$ ) ή της διφασικής περιοχής ( $\alpha+\gamma$ ) του μετασταθούς διαγράμματος ισορροπίας Fe-Fe<sub>3</sub>C. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος συναντάται ο  $\gamma$ , ο οποίος λόγω της μεγάλης διαλυτότητας σε άνθρακα που παρουσιάζει είναι επιρρεπής στην απανθράκωση. Επιπρόσθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούνται τα φαινόμενα διάχυσης [32].

Η απανθράκωση λαμβάνει χώρα εντός κλιβάνου, όπου επικρατούν ελαφρά οξειδωτικές συνθήκες, λόγω της ύπαρξης CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και υδρατμών στην ατμόσφαιρα αυτού.

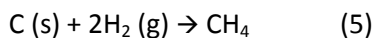
Εάν θεωρήσουμε ένα δοκίμιο χάλυβα, το οποίο εισάγεται εντός κλιβάνου, που λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και σε θερμοκρασία υψηλότερη των 700°C, τότε το οξυγόνο του αέρα θα αντιδράσει με τον σίδηρο προς σχηματισμό FeO, αλλά και με τον άνθρακα, προς σχηματισμό CO και CO<sub>2</sub>. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες [33]:



Ο άνθρακας αντιδρά, επίσης, με τους υδρατμούς που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα του κλιβάνου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το παραγόμενο από την αντίδραση (2) CO συμμετέχει στην αντίδραση (3) και το υδρογόνο αντιδρά περαιτέρω με τον άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση [34]:



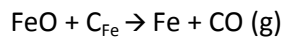
Ακόμα δεν έχει διευκρινιστεί αν η αντίδραση (5) κινείται προς τα δεξιά ή/και προς τα αριστερά. Αν κινείται από τα δεξιά προς τα αριστερά, τότε παράγεται υδρογόνο, το οποίο, στη συνέχεια, αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας του κλιβάνου προς σχηματισμό νερού (H<sub>2</sub>O). Οι παραγόμενοι υδρατμοί συμμετέχουν στην αντίδραση (4) [35]:

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

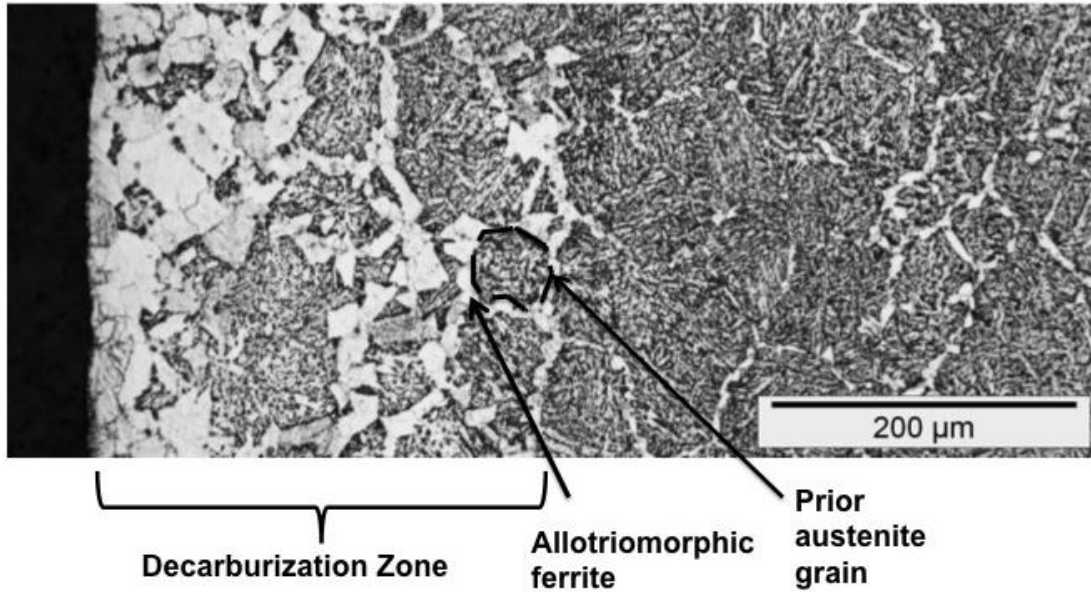
Είναι αξιοσημείωτο ότι το προϊόν της αντίδρασης του σιδήρου με το οξυγόνο είναι στερεό, ενώ τα προϊόντα των αντιδράσεων του άνθρακα με το οξυγόνο είναι αέρια. Ως εκ τούτου, τα οξείδια του σιδήρου συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του χάλυβα, σχηματίζοντας ένα στρώμα οξειδίου. Τα αέρια μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα διασκορπίζονται στην ατμόσφαιρα του κλιβάνου.

Θεωρητικά το σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίου (scale) θα μπορούσε να αναστείλει την απανθράκωση και την περαιτέρω οξείδωση του σιδήρου, αν η δομή του χαρακτηριζόταν από συνέχεια. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει, καθώς το οξείδιο που σχηματίζεται είναι αρκετά πορώδες και εύθραυστο, με αποτέλεσμα να χάνει εύκολα την επαφή του με τον υποκείμενο χάλυβα και το οξυγόνο να μπορεί να διέρχεται και να συνεχίζει την οξείδωση. Το οξείδιο αναπτύσσεται εις βάρος του μετάλλου, το οποίο καταναλώνεται. Ενδεχομένως, ο σχηματισμός του οξειδίου να επηρεάζει το ρυθμό της απανθράκωσης, καθιστώντας την απλά πιο αργή.

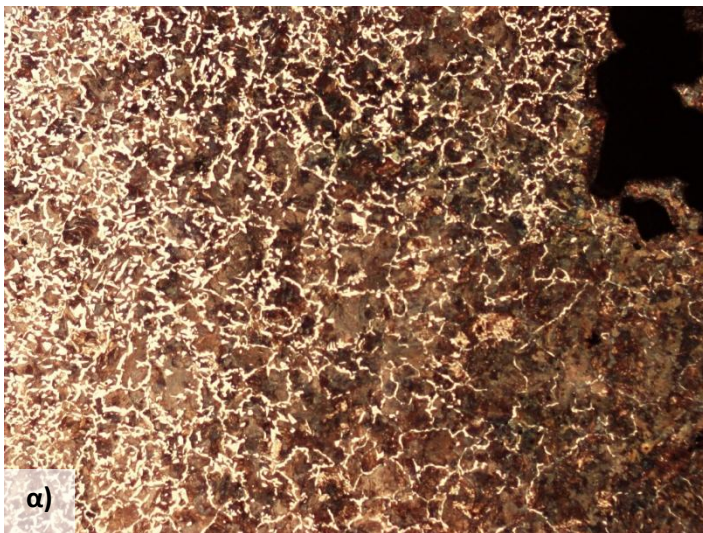
Το οξείδιο του σιδήρου αντιδρά με τον άνθρακα του χάλυβα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, η οποία συμβαίνει μόνο όταν το παραγόμενο στη διεπιφάνεια μετάλλου - οξειδίου CO μπορεί να διαφύγει διαμέσου του οξειδίου προς την ατμόσφαιρα [32].



Τα δύο φαινόμενα οξείδωσης, του άνθρακα (απανθράκωση) και του σιδήρου, συμβαίνουν παράλληλα, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς [32]. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση οξείδωσης του άνθρακα είναι ταχύτερη, καθώς υπαγορεύεται από το μηχανισμό διάχυσης ατόμων σε διαπλεγματικές θέσεις (Interstitial Diffusion). Ο άνθρακας, στοιχείο παρεμβολής στο πλέγμα του σιδήρου, σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να διαχέεται εύκολα προς τη διεπιφάνεια μετάλλου – ατμόσφαιρας. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε άνθρακα του ωστενίτη και κατά την απόψυξη του μετάλλου, ο σχηματισμός ενός μαλακού φερριτικού στρώματος, το οποίο εκτείνεται από την επιφάνεια του χάλυβα και σε βάθος κάποιων μικρομέτρων (βάθος απανθράκωσης – decarburization depth).

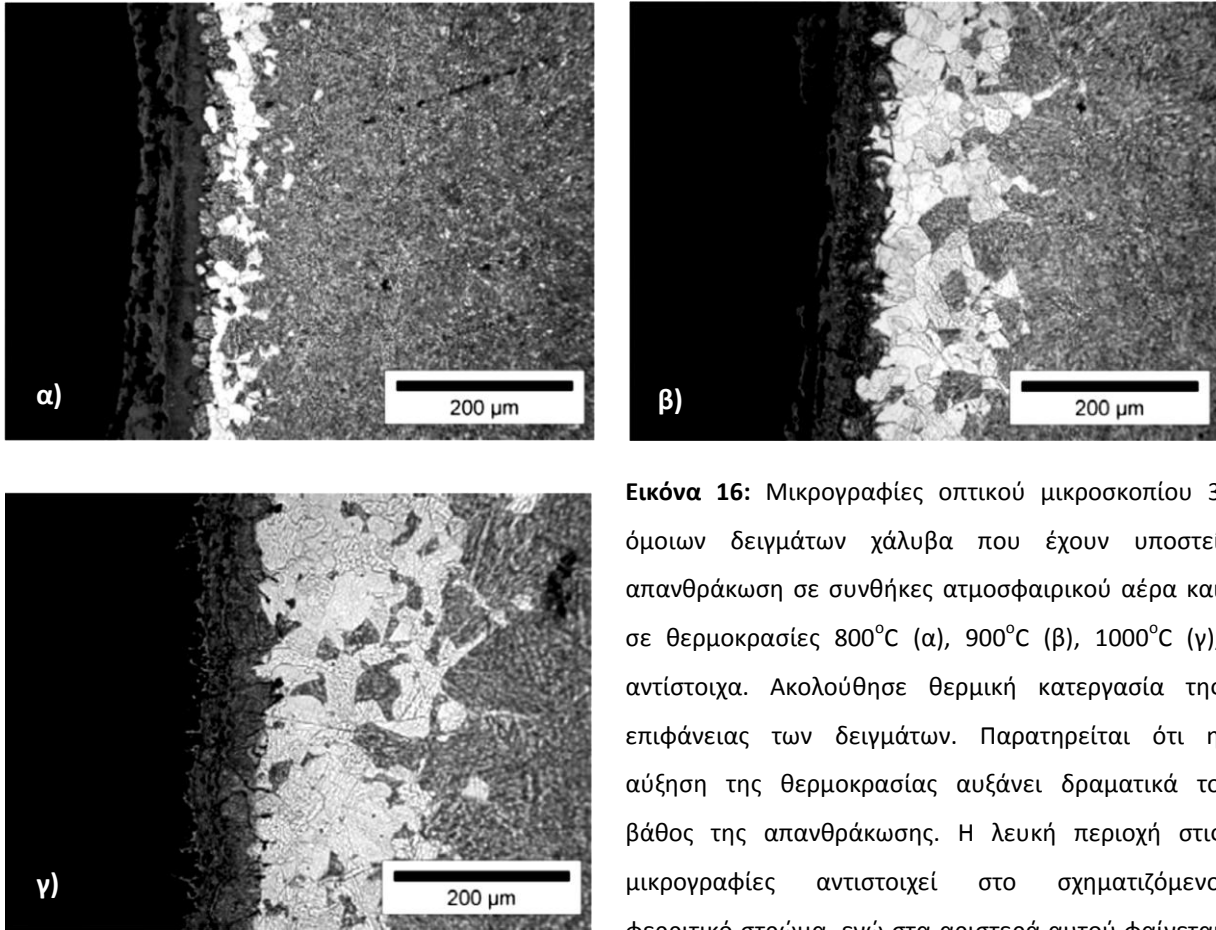


**Εικόνα 14:** Παράδειγμα μικρογραφίας οπτικού μικροσκοπίου ενός δείγματος που έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 1150°C για 30min και στο οποίο παρατηρείται η ζώνη απανθράκωσης. Η υποκείμενη μικροδομή αποτελείται από ανοπτημένο μαρτενσίτη και αλλοτριόμορφο φερρίτη. Διακρίνονται τα όρια κόκκων του πρότερου ωστενίτη.



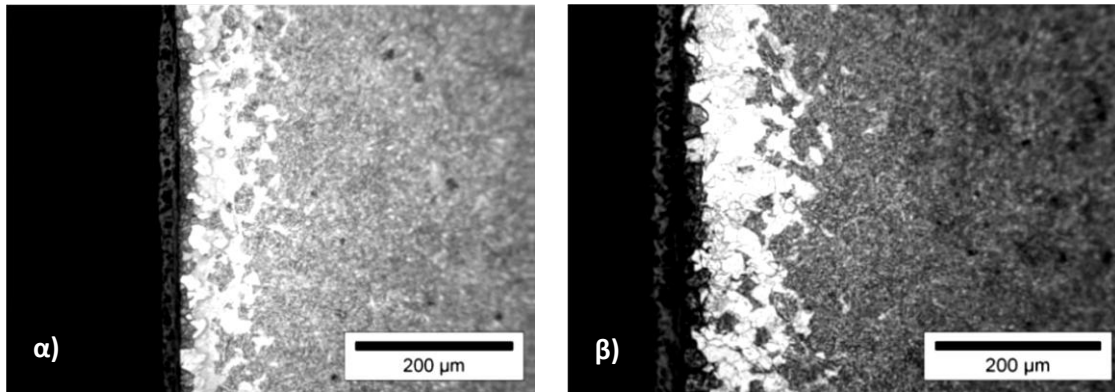
**Εικόνα 15:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίων χάλυβα φερριτοπερλικής δομής, στις οποίες παρατηρείται έντονα το φαινόμενο της απανθράκωσης. Στη φωτογραφία β) το βάθος της απανθράκωσης φαίνεται να είναι ίσο με το μήκος της ρωγμής που έχει σχηματιστεί εντός της ζώνης απανθράκωσης. (Πηγή: Δρ. Σπ. Παπαευθυμίου, ΕΛ.Κ.Ε.ΜΕ. Α.Ε.)

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



**Εικόνα 16:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου 3 όμοιων δειγμάτων χάλυβα που έχουν υποστεί απανθράκωση σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και σε θερμοκρασίες 800°C (α), 900°C (β), 1000°C (γ), αντίστοιχα. Ακολούθησε θερμική κατεργασία της επιφάνειας των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει δραματικά το βάθος της απανθράκωσης. Η λευκή περιοχή στις μικρογραφίες αντιστοιχεί στο σχηματιζόμενο φερριτικό στρώμα, ενώ στα αριστερά αυτού φαίνεται και το στρώμα οξειδίου που έχει σχηματιστεί [32].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

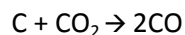


**Εικόνα 17:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου 2 όμοιων δειγμάτων χάλυβα που έχουν υποστεί απαυθράκωση σε συνθήκες 14% O<sub>2</sub> και 86% N<sub>2</sub> (α) και 7% O<sub>2</sub> και 93% N<sub>2</sub> (β), σε θερμοκρασία 900°C. Ακολούθησε θερμική κατεργασία της επιφάνειας των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι η μείωση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στον κλίβανο δεν επιφέρει μεγάλη αλλαγή στο βάθος της απαυθράκωσης, παρά μόνο μια μικρή αύξηση αυτού. Αυτό συμβαίνει διότι η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου επιβραδύνει το ρυθμό οξείδωσης του σιδήρου, χωρίς να επηρεάζει το ρυθμό διάχυσης του άνθρακα προς τη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου [32].

Σε όλες τις αντιδράσεις οξείδωσης, το κύριο οξειδοαναγωγικό μέσο είναι το οξυγόνο. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ορθό το ότι αν η μερική πίεση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα μειωνόταν, η ύπαρξη λιγότερου οξυγόνου θα οδηγούσε σε μείωση του βάθους απαυθράκωσης. Κάτι τέτοιο, ωστόσο, δε συμβαίνει, διότι η ύπαρξη λιγότερου οξυγόνου επιβραδύνει την οξείδωση του σιδήρου, ενώ ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα παραμένει υψηλός. Μάλιστα, ενδέχεται το βάθος της απαυθράκωσης να αυξηθεί [Εικόνα 17] [32].

Αξίζει να επισημανθεί ότι στην περίπτωση που περιγράφηκε ο σχηματισμός του οξειδίου επηρεάζει το βάθος της απαυθράκωσης και η εξέταση του φαινομένου πρέπει να πραγματοποιηθεί με μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη το σχηματισμό του οξειδίου για τον υπολογισμό του βάθους απαυθράκωσης [32].

Τέλος, κατά τη διάρκεια της απαυθράκωσης λαμβάνει χώρα και η ακόλουθη αντίδραση:



Το CO είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό στοιχείο από το CO<sub>2</sub>, όπως προκύπτει από το διάγραμμα του Ellingham, γεγονός που σημαίνει ότι η παραπάνω αντίδραση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Εφόσον ο C αποτελεί το ένα από τα δύο μέσα οξείδωσης, η αντίδραση

λαμβάνει χώρα, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, κάθε φορά που υπάρχει διαθέσιμος άνθρακας [32].

### Μοντέλα υπολογισμού βάθους απανθράκωσης

Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί και περιγράφουν με καλή ακρίβεια το φαινόμενο της απανθράκωσης, βασίζονται στο 2<sup>ο</sup> νόμο διάχυσης του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Όπου, C: συγκέντρωση διαχεόμενου στοιχείου και στην προκειμένη περίπτωση του άνθρακα, x: απόσταση (βάθος απανθράκωσης), t: χρόνος και D: συντελεστής διάχυσης.

Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από το σύστημα διαχεόμενου στοιχείου – μέσου διάχυσης, δηλαδή του άνθρακα και του στερεού διαλύματος Fe-C, και κυρίως από τη θερμοκρασία. Υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_D}{R \cdot T}\right)$$

Όπου, D<sub>0</sub>: σταθερά, ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και χαρακτηριστική για κάθε σύστημα διάχυσης [m<sup>2</sup>/s], Q<sub>D</sub>: ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση [J/mol], R: παγκόσμια σταθερά αερίων [J/mol·K], T: απόλυτη θερμοκρασία [K].

Οι τιμές των D<sub>0</sub> και Q<sub>D</sub>, που έχουν αναφερθεί από διάφορους επιστήμονες, για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα [Πίνακας 2]. Όπως φαίνεται, σε μερικές περιπτώσεις λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό των σταθερών η περιεκτικότητα σε άνθρακα [18], [36].



## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

**Πίνακας 2:** Τιμές των σταθερών  $D_0$  και  $Q_0$  για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης  $D$  (C: % w.t. περιεκτικότητα σε άνθρακα) [36]

Συγγραφέας	Φάση	$D_0$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$Q$ [kJ/mol]
Wells and Mehl	Ωστενίτης	$0,07 + 0,06 \cdot C$	133,9
Wells, Batz and Mehl	Ωστενίτης	0,246	146,1
Hillert and Sharp	Φερρίτης	$9,4 \cdot 10^{-3}$	153,6
Egichi, Iijima and Hirano	Ωστενίτης	0,234	147,8
Tibbets	Ωστενίτης	$0,44 \cdot \exp(-1,6 \cdot C)$	$156,5 - 27,6 \cdot C$
Hume – Rothery	Ωστενίτης	0,15	135,6

Λαμβάνοντας υπόψη τις οριακές συνθήκες που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, η εξίσωση του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

Όπου,  $C_0$ : αρχική ομοιόμορφη συγκέντρωση του διαχεόμενου άνθρακα στον όγκο του χάλυβα,  $C_s$ : η συγκέντρωση του άνθρακα στην επιφάνεια του χάλυβα και  $C_x$ : συγκέντρωση του άνθρακα σε απόσταση  $x$  από την επιφάνεια και σε χρόνο  $t$ . Το  $x$  αντιστοιχεί στο βάθος της απανθράκωσης.

Η συγκεκριμένη εξίσωση χρησιμοποιείται σε όλα τα μοντέλα υπολογισμού του βάθους απανθράκωσης, ενώ σε πιο σύνθετα μοντέλα λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς και ο σχηματισμός του οξειδίου, που συμβαίνει ταυτόχρονα με το φαινόμενο της απανθράκωσης. Έτσι, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια στην πρόβλεψη του βάθους απανθράκωσης. Η πρώτη ολοκληρωμένη προσέγγιση του φαινομένου με αυτό τον τρόπο περιγράφεται από τους Li et al. [37].

## **2.7. Τυπικές Ατέλειες Βιομηχανικών Προϊόντων Χάλυβα κατά την Παραγωγική Διαδικασία**

### **2.7.1. Συνεχής Χύτευση**

Οι τυπικές ατέλειες των χυτών αντικειμένων που προκύπτουν κατά την παραγωγική διαδικασία κατηγοριοποιούνται σε ατέλειες χημικής φύσεως, οι οποίες οφείλονται στο φαινόμενο του διαφορισμού, σε φυσικές ατέλειες, π.χ. υποχώρηση εκ συστολής κατά την πήξη, σε τυχαίες ατέλειες, π.χ. ρηγματώσεις, και σε εκείνες που προκύπτουν από σφάλματα κατά την εκτέλεση της χύτευσης.

Τα ελαττώματα που εμφανίζονται συχνότερα σε χυτά αντικείμενα αναλύονται στη συνέχεια.

- **Διαφορισμός (Segregation)**

Ως διαφορισμός ορίζεται το φαινόμενο της μη ομοιογενούς χημικής σύστασης σε ένα χυτό μεταλλικό αντικείμενο. Ανάλογα με την έκταση στην οποία συμβαίνει διακρίνεται σε μακροδιαφορισμό και μικροδιαφορισμό.

Μακροδιαφορισμός (macrosegregation) ονομάζεται η χημική ανομοιογένεια που εκτείνεται σε όλο τον όγκο ενός μεταλλικού χυτού και οφείλεται στη μη ταυτόχρονη στερεοποίηση του συνόλου του τήγματος, κατά την οποία το υγρό μέταλλο εμπλουτίζεται συνεχώς σε ακαθαρσίες. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συσσώρευση των ακαθαρσιών στο τμήμα του τήγματος που στερεοποιείται τελευταίο. Οι ακαθαρσίες αναφέρονται ως επίκτητα στοιχεία (π.χ. από τον παλαιοσίδηρο / scrap) και συναντώνται στο κέντρο του χυτού (centerline segregation), όπου και ολοκληρώνεται η στερεοποίηση. Τα χημικά στοιχεία που συσσωρεύονται στο κέντρο του χυτού σχηματίζουν εύτηκτες ενώσεις, οι οποίες σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν ρηγμάτωση (θερμή ρηγμάτωση) στο χυτό. Στοιχεία που παρουσιάζουν υψηλή τάση για διαφορισμό είναι ο άνθρακας, το θείο, το μαγγάνιο, ο φώσφορος κ.ά.

Ο μακροδιαφορισμός ευνοείται από τη συρρίκνωση, την οποία υφίσταται το χυτό κατά τη στερεοποίηση και από τη διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ υγρού και στερεού υλικού, ενώ επηρεάζει σε υψηλό βαθμό την ομοιογένεια του παραχθέντος χυτού όσον αφορά στις ιδιότητές του. Καθότι στην υγρή φάση η συγκέντρωση αερίων είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στη στερεή, σχηματίζονται εντός αυτής θύλακες αερίων που καθιστούν το σχηματιζόμενο στερεό εύθραυστο. Επίσης, είναι δυνατό σε ορισμένα μέταλλα ή κράματα να προκληθεί διαφορισμός

λόγω βαρύτητας, ο οποίος οφείλεται στη διαφορά του ειδικού βάρους μεταξύ της στερεάς και της υγρής κατάστασης.

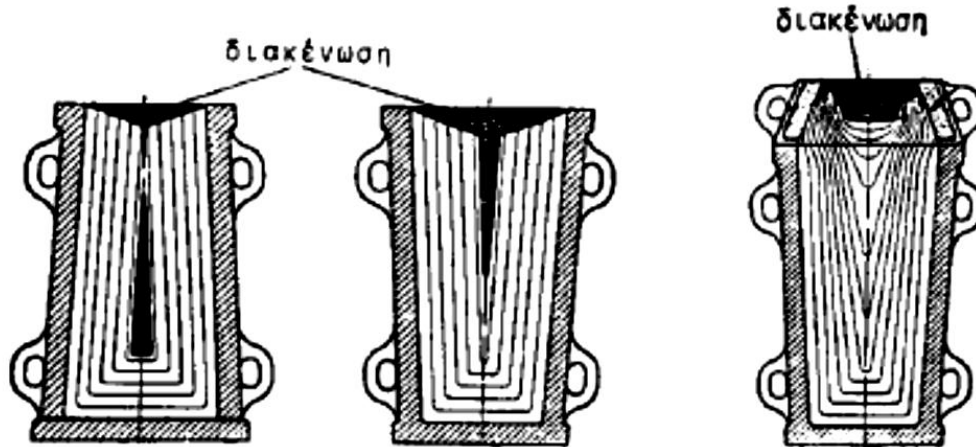
Ο μικροδιαφορισμός (microsegregation) σχετίζεται με τη χημική ανομοιογένεια που συναντάται σε μικροσκοπική κλίμακα, δηλαδή σε κλίμακα κόκκου, και οδηγεί στο σχηματισμό φάσεων εκτός ισορροπίας. Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος στον τύπο, οι σχηματιζόμενοι λόγω μικροδιαφορισμού δενδρίτες εμφανίζουν διαφορετική χημική σύσταση στο κέντρο και στην εξωτερική τους επιφάνεια. Επίσης, το υγρό που στερεοποιείται στο τέλος, μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, είναι πλουσιότερο σε διαλυόμενο στοιχείο, συγκριτικά με τις ζώνες που στερεοποιούνται αρχικά. Η παγίδευση αυτού, λοιπόν, μεταξύ των δενδριτικών κλάδων οδηγεί σε ενδοδενδριτικό διαφορισμό. Το φαινόμενο του μικροδιαφορισμού επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του χυτού και γι' αυτό συνήθως, εφαρμόζεται θερμική κατεργασία ανόπτησης, η οποία προκαλεί το σχηματισμό ομοιογενών κρυστάλλων και ταυτόχρονα επιφέρει επανακατανομή των στοιχείων αντικατάστασης [2], [5], [10].

- **Διακενώσεις (Voids)**

Η στερεοποίηση του συνολικού ρευστού μετάλλου δεν πραγματοποιείται ταυτόχρονα, αλλά προηγείται η στερεοποίηση αυτού στη διεπιφάνεια με τα τοιχώματα του τύπου και ακολουθεί η στερεοποίηση στο κέντρο του χυτού. Η διαδοχική αυτή στερεοποίηση οδηγεί σε κοίλωμα κωνικής μορφής στο κέντρο του χυτού, το οποίο ορίζεται ως διακένωση και είναι ένδειξη της συστολής του υλικού.

Κατά την εκ των άνω απόχυση του ρευστού μετάλλου εντός του τύπου, οι διακενώσεις δημιουργούνται επιφανειακά. Στην περίπτωση αυτή στις διακενώσεις συσσωρεύονται οι μικροακαθαρσίες του μετάλλου και προκαλείται η διάβρωση του αντικειμένου, μέσω της επιλεκτικής οξείδωσης των ακαθαρσιών από την ατμόσφαιρα [Εικόνα 18].

Οι μικροδιακενώσεις (micronoids) αποτελούν μικρά κενά στα όρια των στερεοποιημένων κόκκων και η δημιουργία τους οφείλεται στη δενδριτική ανάπτυξη της μικροδομής, εξαιτίας της ύπαρξης μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους. Μεταξύ των δενδριτικών κρυστάλλων συσσωρεύεται υγρή φάση, η οποία κατά τη στερεοποίηση συστέλλεται, δημιουργώντας γωνιώδη και ακανόνιστα διάκενα, στο εσωτερικό των οποίων, ωστόσο, δεν εγκλωβίζεται αέρας, με αποτέλεσμα να εξαλείφονται κατά το στάδιο της έλασης [5].



**Εικόνα 18:** Σχηματική απεικόνιση των διακενώσεων. Η θέση τους εξαρτάται από το σχήμα του τύπου χύτευσης, το οποίο καθορίζει τη μορφή της ζώνης στερεοποίησης [5].

- **Πόροι και αέρια εγκλείσματα (Porosity)**

Αποτελούν μικρές κοιλότητες στο εσωτερικό ή στην επιφάνεια του μεταλλικού χυτού, όπου έχουν εγκλωβιστεί αέρια. Εκλύονται από το τήγμα, λόγω της συστολής αυτού κατά τη στερεοποίηση ή προέρχονται από τη χημική αντίδραση των συστατικών του μετάλλου (π.χ. ο C στον χάλυβα) με την ατμόσφαιρα ή την υγρασία της χυτευτικής άμμου. Όταν τα αέρια εγκλωβίζονται στη μάζα του χυτού δημιουργούν σπηλαιώσεις, ενώ όταν εντοπίζονται στην επιφάνεια του χυτού φυσαλίδες. Συνήθως, εμφανίζονται στην ενδιάμεση ζώνη του χυτού, κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα του χυτού και μπορούν να αποτελέσουν αφορμή για την ανάπτυξη ρωγμών [2], [5], [10].

- **Μη μεταλλικά εγκλείσματα (Non-metallic inclusions)**

Πρόκειται για στερεά εγκλείσματα και συγκεκριμένα για αδιάλυτες ακαθαρσίες σκουριάς ή σωματιδίων που περιέχονται στο τήγμα. Παραδείγματα μη μεταλλικών εγκλεισμάτων είναι τα νιτρίδια, οξειδία, σουλφίδια, καρβίδια κ.λπ. Οι διαστάσεις τους διαφέρουν και κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, συγκεντρώνονται εντός των διακενώσεων και δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, παρεμποδίζοντας τη στερεοποίηση [6].

- **Ρηγματώσεις (Cracks)**

Αποτελούν ασυνέχειες στη δομή του μεταλλικού χυτού και εμφανίζονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό αυτού. Οι ρηγματώσεις σχηματίζονται είτε κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης (ψυχρή ρηγματώση – cold shortness), είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, κατώτερες όμως της θερμοκρασίας solidus (θερμή ρηγματώση – hot shortness). Η ψυχρή ρηγματώση οφείλεται σε ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων, λόγω της διαφορικής συστολής ή της παρεμπόδισης της ελεύθερης συστολής του χυτού. Η θερμή ρηγματώση ευνοείται από τις διάφορες ακαθαρσίες (π.χ. S, Cu, Sn, As κ.ά.) εντός του τήγματος, οι οποίες σχηματίζουν ενώσεις, κοντά στα όρια των κόκκων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλό σημείο τήξης. Αποτέλεσμα αυτού είναι με αύξηση της θερμοκρασίας να υγροποιούνται τα όρια των κόκκων και να προκαλείται περικρυσταλλική θραύση [5].

- **Μη ορθή εκτέλεση της χύτευσης**

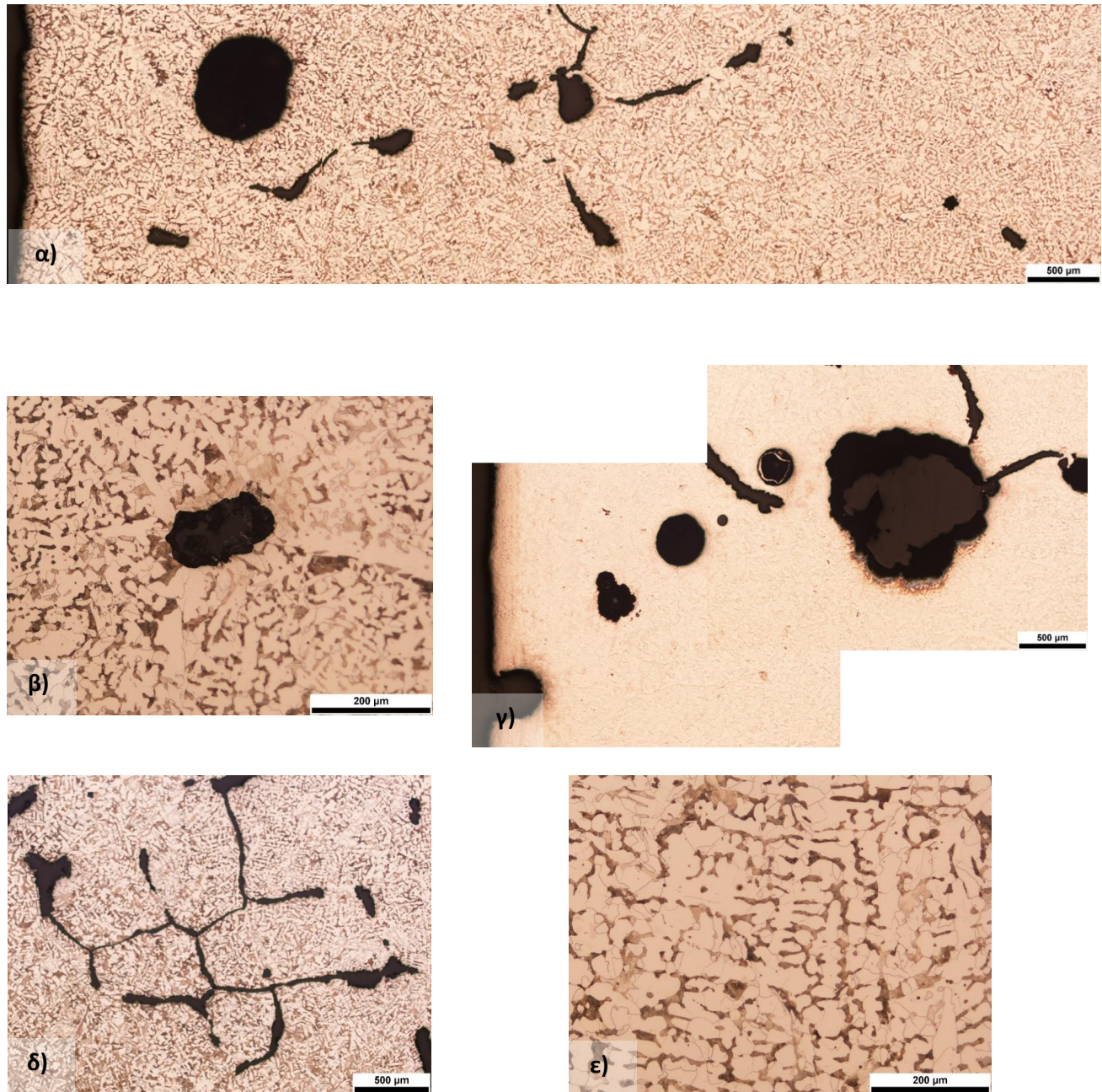
Προκαλεί τη δημιουργία γεωμετρικών παραμορφώσεων και εξογκωμάτων (shape defects) στο χυτό, τα οποία οφείλονται σε κακή τοποθέτηση του τύπου, σε γεωμετρική πολυπλοκότητα του χυτού ή σε κακή συμπίεση του αποτυπώματος. Επίσης, εξαιτίας της διακοπτόμενης απόχυσης του ρευστού εντός του τύπου δύναται να δημιουργηθούν ασυνέχειες εντός του χυτού [5].

- **Ατέλειες οφειλόμενες στην επαφή του χυτού με τον τύπο (Oscillation marks)**

- Bleeds:** είναι ατέλειες που εντοπίζονται στην επιφάνεια του χυτού και προκύπτουν από οπές στην στερεοποιημένη εξωτερική επιφάνεια αυτού (κέλυφος). Μέσω των οπών διαρρέει τήγμα, η στερεοποίηση του οποίου πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια με τον τύπο.
- Depressions:** πρόκειται για κοίλες παραμορφώσεις στην επιφάνεια του χυτού, οι οποίες συνήθως είναι επιμηκνυμένες και αναπτύσσονται είτε κατά τη φορά της χύτευσης, είτε κάθετα σε αυτή.
- Συνενωμένα Εγκλείσματα και στερεοποιημένη σκωρία κάτω από την επιφάνεια του χυτού (Subsurface Inclusion Clusters and Slag Spots):** εντοπίζονται με εξέταση του χυτού, το οποίο έχει πρώτα υποστεί επεξεργασία στην επιφάνειά του (scarfing). Το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 200-500μm και συνήθως εντοπίζονται λίγα χιλιοστά κάτω από την επιφάνεια του χυτού.
- Μεγάλες οπές (Big Holes):** οπές, διαμέτρου 5-10mm, οι οποίες είναι ολικά ή μερικά πληρωμένες με οξείδια.

- v. **Οπές προερχόμενες από αέρια (Gas Holes: pinholes, blowholes):** ο άνθρακας και το οξυγόνο εμπλουτίζονται στην υγρή φάση μεταξύ των κρυστάλλων δενδριτών, σχηματίζοντας μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:  $[C] + [O] = \{CO\}$  και  $[C] + 2[O] = \{CO_2\}$ . Οι φυσαλίδες CO και CO<sub>2</sub> που δημιουργούνται, αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Η εκτόνωση της πίεσης που δημιουργείται από τα αέρια CO και CO<sub>2</sub> προκαλεί το σχηματισμό οπών στον όγκο του μετάλλου [Εικόνα 19]. Οι συγκεκριμένες ατέλειες οφείλονται κυρίως στην ανεπαρκή αποξείδωση του χάλυβα κατά τη δευτερογενή μεταλλουργία, αλλά και στη μετέπειτα οξείδωσή του από τον αέρα, εντός του διανομέα ή κατά τη χύτευση.
- Επίσης, ο σχηματισμός τους οφείλεται στην εισροή αέρα εντός του καλουπιού και επομένως, στον εγκλωβισμό φυσαλίδων εντός του τήγματος.
- Οι οπές (pinholes) έχουν, συνήθως, διάμετρο 0,5-1mm. Ωστόσο, το μέγεθός τους ποικίλλει, καθώς έχουν βρεθεί και οπές μεγαλύτερης διαμέτρου, π.χ. 3-5mm. Συχνά, εντός των οπών και κατά τη διεύθυνση της στερεοποίησης υπάρχουν εγκλείσματα MnS.
- vi. **Blisters:** αποτελούν φυσαλίδες, οι οποίες συναντώνται είτε στην επιφάνεια του χυτού, είτε λίγο πιο κάτω από αυτή και περιέχουν οξείδια [38].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



**Εικόνα 19:** Μικρογραφίες οπτικής μικροσκοπίας από δείγματα χάλυβα που παρουσιάζουν ατέλειες από τη χύτευση: α) Οπές προερχόμενες από αέρια και διακενώσεις (blowholes and voids), β, γ) οπές προερχόμενες από αέρια (blowholes), δ) διάκενα στη μικροδομή, λόγω της εκτόνωσης πίεσης από το σχηματισμό του CO και CO<sub>2</sub>, τα οποία προέρχονται από την παγίδευση του άνθρακα και του οξυγόνου ανάμεσα στους δενδριτικούς κλάδους (ενδοδενδρικός διαφορισμός), ε) χαρακτηριστική δενδριτική μικροδομή. (Πηγή: Internal report ELKEME: V. Panteleakou, S. Papaefthymiou, T. Tzeveleku, “Evaluation of defects in 16MnCr5, 20MnV6 bars and S355 bloom”, April 2013)

### 2.7.2. Αναθέρμανση

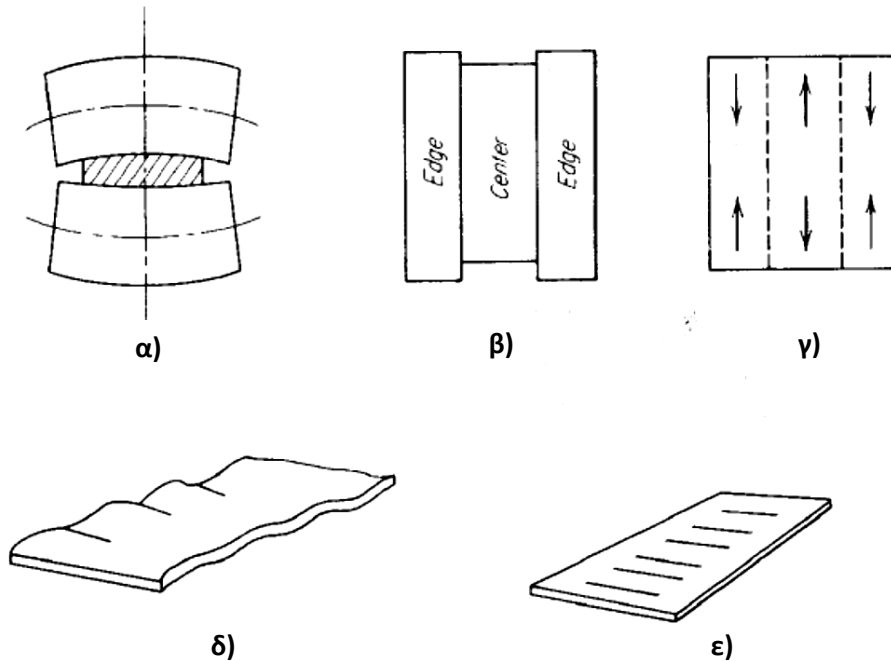
Κατά τη διάρκεια της αναθέρμανσης λαμβάνουν χώρα δύο φαινόμενα, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, η απανθράκωση και η οξειδωση. Η απανθράκωση οδηγεί στη δημιουργία ενός φερριτικού στρώματος στην επιφάνεια του υλικού, το οποίο εκτείνεται μέχρι ενός δεδομένου βάθους από αυτή (βάθος απανθράκωσης). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκληθεί υποβίβαση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού και, μάλιστα, μείωση της σκληρότητάς του (softening). Είναι, επομένως, ευνόητο ότι το γεγονός αυτό θα επηρεάσει και τη μεταγενέστερη διεργασία της έλασης οδηγώντας στην παραγωγή ενός τελικού προϊόντος με ανεπαρκείς μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης και εξαιτίας των οξειδωτικών συνθηκών που επικρατούν πραγματοποιείται οξειδωση και μεγέθυνση των ρωγμών που έχουν σχηματιστεί κατά το στάδιο της χύτευσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ρωγμές να μην διορθώνονται κατά την έλαση, μέσω του υποβιβασμού του πάχους του υλικού, καθώς το οξείδιο είναι κεραμικό υλικό και παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα. Η οξειδωση είναι εμφανής και μέσω των σχηματιζόμενων σφαιρικών οξειδίων Fe, Si (φαυαλίτης).

### 2.7.3. Έλαση

Ποικίλες είναι οι ατέλειες που μπορούν να εμφανιστούν στο υλικό κατά τη διάρκεια της έλασης και εξαρτώνται από την πλαστική παραμόρφωση αυτού σε συνδυασμό με την ελαστική παραμόρφωση των ελάστρων. Το βασικότερο πρόβλημα που ανακύπτει σχετίζεται με το σχήμα των ελασμάτων, τα οποία πρέπει να χαρακτηρίζονται από ομοιογενές πάχος κατά το πλάτος και το μήκος, καθώς και από καλή επιπεδότητα.

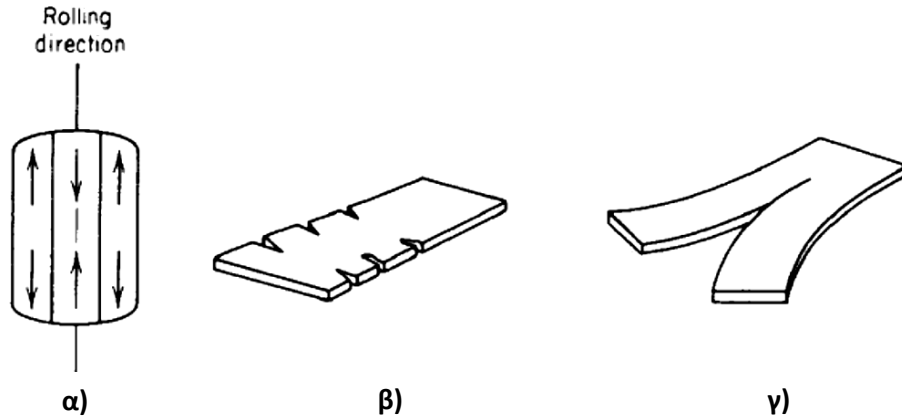
Στην Εικόνα 20 παρουσιάζεται ο τρόπος, με τον οποίο προκαλείται η κυματοειδής μορφή (waviness) της επιφάνειας των ελασμάτων. Όταν τα άκρα του ελάσματος μπορούν να επιμηκυνθούν στην οριζόντια διεύθυνση σε μεγαλύτερο βαθμό, σε σχέση με το κέντρο του και εάν μπορούν να κινηθούν και ελεύθερα σε σχέση με αυτό, τότε συμβαίνει αυτό που απεικονίζεται στην Εικόνα 20β. Η συνέχεια του ελάσματος δε διακόπτεται, ενώ τα παραπάνω οδηγούν στον εφελκυσμό του κεντρικού τμήματος αυτού και στη συμπίεση των άκρων του κατά τη διεύθυνση της έλασης [Εικόνα 20δ], προκαλώντας, έτσι, την απώλεια της επιπεδότητας της επιφάνειας. Σε άλλη περίπτωση η επιμήκυνση των άκρων του ελάσματος μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ρωγμών στο κέντρο αυτού [Εικόνα 20ε] [14].





**Εικόνα 20:** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου δημιουργίας της κυμάτωσης της επιφάνειας και της ανάπτυξης ρωγμών στο κέντρο του ελάσματος. Οφείλονται στο λυγισμό που υφίστανται οι κύλινδροι λόγω ελαστικής παραμόρφωσης, κατά την άσκηση υψηλών δυνάμεων στο δοκίμιο [14].

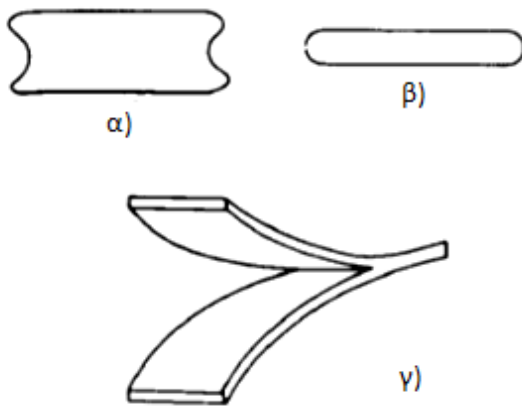
Επίσης, λόγω της ανομοιόμορφης παραμόρφωσης του υλικού κατά τη διεύθυνση της έλασης προκαλείται ρηγμάτωση αυτού (*cracking*). Καθώς το δοκίμιο διέρχεται ανάμεσα στους κύλινδρους παρατηρείται μια τάση για πλευρική ροή του υλικού (*lateral spread*), η οποία είναι αντίθετης φοράς από τις δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται μεταξύ του δοκιμίου και των κύλινδρων. Το υλικό στο κέντρο του ελάσματος παρουσιάζει μικρότερη τάση για πλευρική ροή, συγκριτικά με τα άκρα αυτού, με αποτέλεσμα να μειώνεται το πάχος στο κέντρο του ελάσματος και να αυξάνεται στα άκρα, όπου και παρατηρείται «στρογγύλεμα» (*rounding*) των άκρων. Η συσσώρευση τάσεων στα άκρα, εξαιτίας της συνέχειας του υλικού, προκαλεί ρηγμάτωση (*edge cracking*) [Εικόνα 21β]. Υπό περισσότερο δυσμενείς συνθήκες ενδέχεται το έλασμα στο κεντρικό σημείο του να χωριστεί σε δύο μέρη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 21γ [14].



**Εικόνα 21:** Σχηματική απεικόνιση του τρόπου ανάπτυξης ατελειών κατά την πλευρική ροή του υλικού [14].

Ρηγματώση ενδέχεται να προκληθεί και κατά το πάχος του ελάσματος, σε περίπτωση που οι συνθήκες της έλασης δεν έχουν επιλεγεί ορθά. Όταν η δύναμη που ασκούν οι κύλινδροι στο δοκίμιο επαρκεί μόνο για την παραμόρφωση της επιφάνειας αυτού (μικρός βαθμός υποβιβασμού πάχους σε χυτά), τότε το έλασμα παραμορφώνεται όπως φαίνεται στην Εικόνα 22α. Το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο όταν το υλικό παρουσιάζει επιφανειακά μικρή σκληρότητα. Αν η δύναμη που ασκείται από τα ράουλα στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη, παρατηρείται ροή υλικού κατά τη διεύθυνση του πάχους του ελάσματος [Εικόνα 22β]. Έτσι, στα άκρα συσσωρεύονται τάσεις και αν στο κέντρο του χυτού υπάρχει διαφορισμός στοιχείων (centerline segregation), το υλικό καθίσταται ευάλωτο σε μηχανικές φορτίσεις και προκαλείται θραύση («κροκοδειλισμός», alligatoring type of fracture) [Εικόνα 22γ].

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος



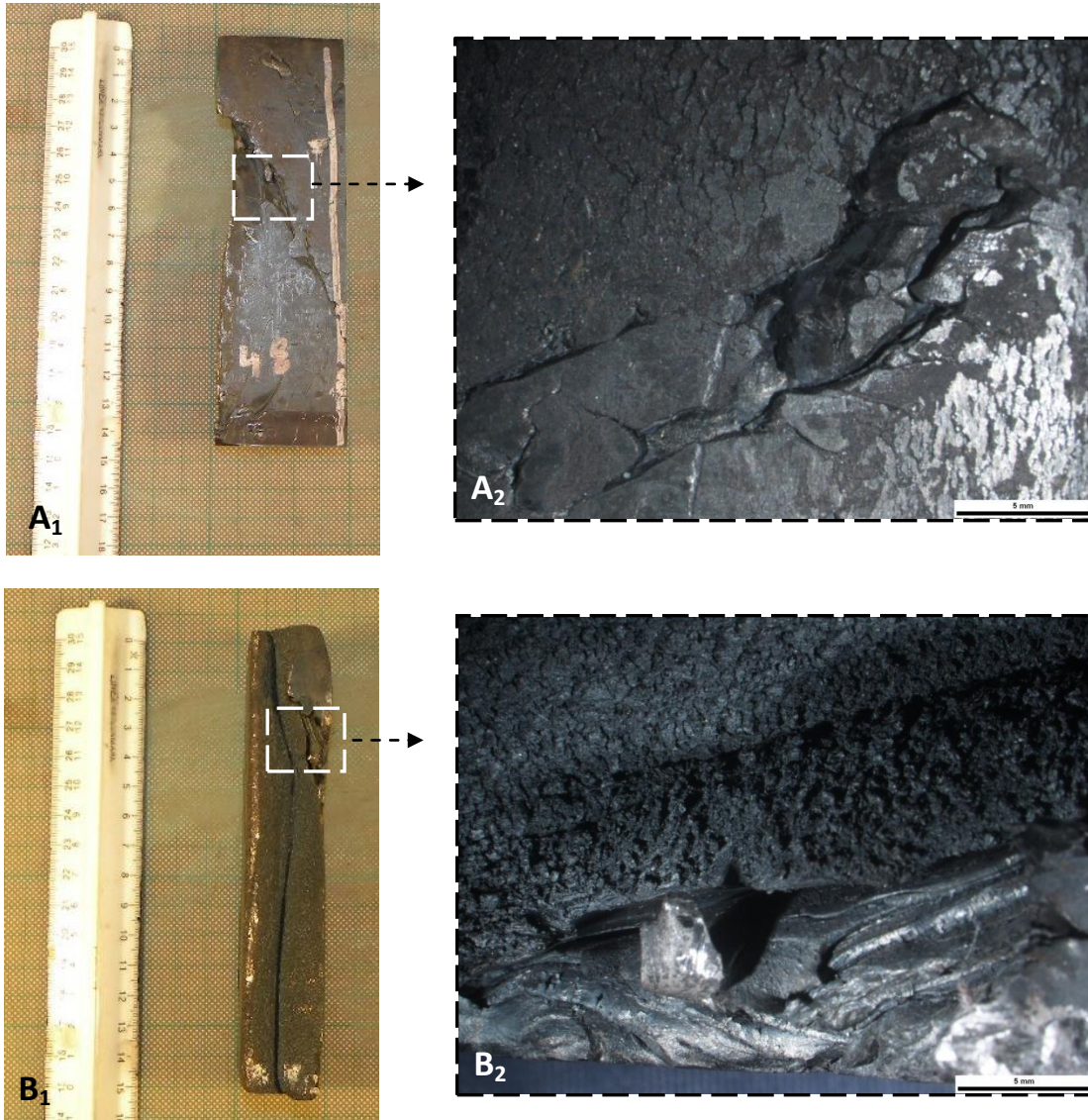
**Εικόνα 22:** Παραμόρφωση των άκρων του ελάσματος: α) ανεπαρκής υποβιβασμός του πάχους (light reduction), β) υπερβολικός υποβιβασμός του πάχους (heavy reduction), γ) θραύση στο κέντρο του ελάσματος (alligatoring) [14].

Ατέλειες, διαφορετικές από όσες αναφέρθηκαν μέχρι στιγμής, που ενδέχεται να παρουσιαστούν στο έλασμα, μπορούν να οφείλονται στην ποιότητα του χυτού και να δημιουργήθηκαν κατά τη χύτευση. Για παράδειγμα, μη μεταλλικά εγκλείσματα, όπως MnS, καθώς και η διάταξη του περλίτη σε λωρίδες (pearlite banding), που οφείλονται στη στερεοποίηση του χυτού, προκαλούν ανομοιογένεια στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και τελικά την αστοχία του κατά την έλαση. Ιδιαίτερη σημασία δίδεται στην ποιότητα της επιφάνειας του χυτού, καθώς αποτελεί το σημείο επαφής με τα ράουλα, όπου ασκείται η δύναμη, γι' αυτό η επιφάνεια πρέπει να είναι απαλλαγμένη από ελαττώματα [14].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1. Περιγραφή Υλικού

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν δοκίμια από προϊόντα υποευτηκτοειδούς χάλυβα, τα οποία κατά την παραγωγική διαδικασία αστόχησαν εμφανίζοντας επιφανειακές ρωγμές, ορατές με γυμνό μάτι [Εικόνα 23].



**Εικόνα 23:** Μακροσκοπικές και στερεοσκοπικές φωτογραφίες του δοκιμίου 3, από την επάνω (A1, A2) και την πλαινή (B1, B2) επιφάνειά του. Οι διαστάσεις του συγκεκριμένου δοκιμίου, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες, είναι οι εξής: ~3cm (πάχος), ~5cm (πλάτος), ~15cm (μήκος). Οι επιφανειακές αστοχίες είναι ορατές με γυμνό μάτι, ενώ πιο λεπτομερώς παρατηρούνται στις φωτογραφίες του στερεοσκοπίου. Η ρωγμή στη φωτογραφία B<sub>1</sub> είναι κάθετη στη διεύθυνση της έλασης.

### Κεφάλαιο 3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο χυτά και δύο ελάσματα, διαφορετικής χημικής σύστασης το καθένα. Το ένα χυτό ήταν μικροκραματωμένο με Nb και Ti, ενώ το άλλο με V και Ti. Τα ελάσματα ήταν παρόμοιας χημικής σύστασης και περιείχαν κυρίως V, ως μικροκραματικό στοιχείο. Πιο αναλυτικά η χημική σύσταση των υπό μελέτη υλικών παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα [Πίνακας 3]. Όπως φαίνεται, όλα χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, περίπου 0.1% w.t.

**Πίνακας 3:** Χημική σύσταση δοκιμών 1 – 4.

		% w.t.												
	α/α δοκιμίου	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Ti	Nb	Sn
Χυτά	1	0.089	1.35	0.25	0.011	0.009	0.06	0.09	0.28	0.017	0.007	0.035	0.027	0.017
	2	0.099	1.35	0.25	0.011	0.011	0.04	0.09	0.25	0.013	0.036	0.029	0.004	0.015
Ελάσματα	3	0.109	1.34	0.22	0.013	0.014	0.06	0.09	0.23	0.013	0.036	0.006	0.001	0.023
	4	0.098	1.34	0.22	0.011	0.013	0.05	0.09	0.25	0.012	0.036	0.005	0.001	0.025

Τα δοκίμια 1 και 2 προέκυψαν από χυτά διαστάσεων: 220mm (πάχος), 1200mm (πλάτος), 1200mm (μήκος) και τα δοκίμια 3 και 4 από χονδρά ελάσματα, κυμαινόμενων διαστάσεων: 8-60mm (πάχος), 1,40-2,10m (πλάτος), 12-20m (μήκος).

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα χυτά που μελετήθηκαν, είχαν παραχθεί με τη μέθοδο της συνεχούς χύτευσης, είχαν υποστεί αναθέρμανση και βρίσκονταν ένα στάδιο πριν την τελική επεξεργασία, δηλαδή την έλαση. Τα ελάσματα είχαν παραχθεί με θερμομηχανική έλαση σε έλαστρα αναστρεφόμενης κίνησης (reversing rolling mills).

Τέλος, παρατίθενται ενδεικτικά οι μηχανικές ιδιότητες δύο ελασμάτων, εκ των οποίων το ένα (έλασμα 1) έχει παραχθεί από το χυτό 1 (Nb – Ti) και το άλλο, (έλασμα 2) από το χυτό 2 (V – Ti). Το έλασμα 2 έχει υποστεί ανόπτηση εξομάλυνσης (normalizing) μετά την έλαση, ώστε να απομακρυνθούν οι παραμένουσες τάσεις, να μειωθούν οι ανισοτροπίες των ιδιοτήτων του υλικού και να δημιουργηθεί μια ομοιόμορφη μικροδομή.

### Κεφάλαιο 3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

**Πίνακας 4:** Μηχανικές ιδιότητες ενός (Nb,Ti) - μικροκραματωμένου και ενός (V,Ti) - μικροκραματωμένου ελάσματος. Παρατηρείται ότι το έλασμα 2 (V,Ti) παρουσιάζει μεγαλύτερη ολκιμότητα (A%), κατά 17%, αλλά χαμηλότερο όριο διαρροής ( $R_e$ ), κατά 13%, συγκριτικά με το έλασμα 1 (Nb, Ti). Η προσθήκη Nb στο χάλυβα προκαλεί εκλέπτυνση των κόκκων καθώς και σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, οδηγώντας στο σχηματισμό λεπτόκοκκων μικροδομών που χαρακτηρίζονται από υψηλότερο όριο διαρροής και μικρότερη ολκιμότητα. Το V, ως μικροκραματική προσθήκη, προκαλεί μόνο σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης. Επίσης, μέσω της ανόπτησης εξομάλυνσης επιτυγχάνεται μια πιο ομοιόμορφη μικροδομή, αποτελούμενη από μεγαλύτερους κόκκους. Αποτέλεσμα αυτών είναι η αύξηση της ολκιμότητας και η μείωση του ορίου διαρροής.

	Έλασμα 1 (Nb) (16mm)	Έλασμα 1 (Nb) (16mm)	Έλασμα 1 (Nb) (20mm)	Έλασμα 2 (V) (8mm)	Έλασμα 2 (V) (8mm)	Έλασμα 2 (V) (14mm)	Έλασμα 2 (V) (30mm)
$R_e$ [Mpa]	420	430	449	389	368	370	379
$R_m$ [Mpa]	524	537	564	514	494	486	480
A%	21	26	24	32	31	28	23

## 3.2. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

### 3.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων

Στα χυτά ορθογωνικής διατομής και ελάσματα, που παρελήφθησαν, πραγματοποιήθηκε αρχικά, ταυτοποίηση της χημικής τους σύστασης. Ακολούθως, έγινε λήψη μακροσκοπικών φωτογραφιών και με χρήση στερεοσκοπίου τύπου Nikon SMZ 1500 (μεγέθυνσης έως x100) παρατηρήθηκαν λεπτομερέστερα τα επιφανειακά σφάλματα. Πραγματοποιώντας τομές παράλληλα στη διεύθυνση της χύτευσης και της έλασης, προέκυψαν δύο δείγματα από κάθε χυτό και έλασμα, αντίστοιχα. Σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν τομές και κάθετα στη διεύθυνση της έλασης. Τα δείγματα από τα χυτά κόπηκαν με οξυγονοκοπή και χρήση πριονοκορδέλας, ενώ εκείνα από τα ελάσματα κόπηκαν με δισκοτόμο τύπου Struers Discotom. Τέλος, όλα τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν εν θερμώ.

Η μελέτη του μικρογραφικού ιστού και της μικροδομής των δειγμάτων, μέσω οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, προϋποθέτει την κατάλληλη προετοιμασία τους, η οποία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: λείανση, στίλβωση και χημική προσβολή.

#### Λείανση

Η λείανση αποσκοπεί στην εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών της εξεταζόμενης επιφάνειας, καθώς και στην απομάκρυνση των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού, που ενδεχομένως να έχουν παραμορφωθεί ή αλλοιωθεί κατά τη διαδικασία της κοπής. Στην πραγματικότητα, μέσω της λείανσης, μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται η δομή του, έπειτα από στίλβωση και κατάλληλη χημική ή ηλεκτροχημική προσβολή. Μπορεί να πραγματοποιηθεί μηχανικά ή ηλεκτροχημικά, αυτοματοποιημένα ή μη. Χρησιμοποιώντας λειαντικά χαρτιά με ολοένα και μικρότερους κόκκους, η λείανση γίνεται πιο λεπτομερής και οι επιφανειακές ατέλειες που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο του μέσου μεγέθους των λειαντικών κόκκων εξαλείφονται [5], [39].

Το εργαστήριο διαθέτει μηχάνημα ημιαυτόματης λείανσης, αποτελούμενο από έναν περιστρεφόμενο δίσκο, όπου τοποθετούνται διαδοχικά τα λειαντικά χαρτιά και ένα περιστρεφόμενο βραχίονα συγκράτησης των δειγμάτων. Τα προς λείανση δείγματα τοποθετούνται σε ένα δειγματοφορέα και αυτός στον περιστρεφόμενο βραχίονα. Η λείανση διεξάγεται σε 4 στάδια, με τη χρήση των ακόλουθων χαρτιών από κόκκους καρβιδίου του πυριτίου, τύπου Smirdex: 80 mesh, 220 mesh, 500 mesh, 1200 mesh.

Το SiC είναι ιδιαίτερα σκληρό, αδρανές, παρουσιάζει υψηλή αντοχή κι επομένως, αποτελεί πολύ καλό λειαντικό μέσο. Κατά τη διάρκεια της λείανσης στον περιστρεφόμενο δίσκο, υπάρχει κατάλληλη τροφοδοσία νερού, ώστε να αποφεύγεται αύξηση της θερμοκρασίας λόγω φαινομένων τριβής αλλά και να απομακρύνονται τα ρινίσματα που δημιουργούνται.

#### **Στίλβωση**

Το επόμενο στάδιο είναι η στίλβωση, μέσω της οποίας βελτιώνεται η ποιότητα της επιφάνειας του υλικού με την απομάκρυνση ατελειών και γραμμών που έχουν δημιουργηθεί κατά τη λείανση. Ολοκληρώνεται σε δύο φάσεις. Αρχικά, τα δείγματα στίλβώνονται σε ειδικό βελούδινο ύφασμα, το οποίο διαβρέχεται με αιώρημα διαμαντιού, μεγέθους κόκκων ίσο με 3μm. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται ύφασμα, μικρότερου πάχους, σε συνδυασμό με διάλυμα OP-S (colloidal silica suspension) της Struers, οπότε τα δείγματα αποκτούν επιφάνεια τραχύτητας 1μm. Μετά το πέρας της στίλβωσης, η επιφάνεια των δειγμάτων ομοιάζει με κάτοπτρο και είναι έτοιμη για παρατήρηση στο μικροσκόπιο.

#### **Χημική προσβολή**

Η χημική προσβολή αποτελεί το τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας των δειγμάτων, πριν την εξέτασή τους στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Σκοπό έχει την αποκάλυψη της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού, μέσω της δημιουργίας τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου. Κατά την εμβάπτιση των δειγμάτων σε ειδικό χημικό αντιδραστήριο, η οποία διαρκεί από μερικά δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά, τα όρια των κόκκων διαβρώνονται εκλεκτικά από αυτό. Επίσης, οι διαφορετικές φάσεις διαλύονται με διαφορετικούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αντίθεσης στην επιφάνεια των δειγμάτων και την απεικόνιση των μικροδομικών χαρακτηριστικών τους κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση. Η επιλογή του χημικού αντιδραστήριου εξαρτάται από το προς μελέτη υλικό και γίνεται βάσει συγκεκριμένου προτύπου της ASTM. Σε υλικά, τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στη διάβρωση, πραγματοποιείται ηλεκτρολυτική προσβολή, κατά την οποία το δείγμα εμβαπτίζεται σε ειδικό διάλυμα, ενώ ταυτόχρονα εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού [5].

Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή των δειγμάτων με διάλυμα Nital 2% (98% Αιθανόλη και 2% Νιτρικό οξύ). Το Nital είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο διάλυμα για την αποκάλυψη της μικροδομής ανθρακούχων και κραματωμένων χαλύβων. Στους ανθρακούχους χάλυβες δημιουργεί τη μέγιστη αντίθεση μεταξύ του περλίτη και του φερρίτη, αποκαλύπτει τα όρια του φερρίτη και διαφοροποιεί τον φερρίτη από τον μαρτενσίτη [39].



### 3.2.2. Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy)

Το οπτικό (μεταλλογραφικό) μικροσκόπιο καθιστά δυνατή την παρατήρηση της μικροδομής μετάλλων και κραμάτων, αφού έχει προηγηθεί η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων.

Τα κύρια μέρη ενός οπτικού μικροσκοπίου είναι: (α) οι φακοί που κατευθύνουν τη φωτεινή δέσμη, (β) οι μεγεθυντικοί φακοί, (γ) η τράπεζα, πάνω στην οποία τοποθετείται το προς παρατήρηση υλικό και (δ) οι διατάξεις που ρυθμίζουν την ένταση και τη συγκέντρωση του φωτός.

Κάθε μικροσκόπιο διαθέτει δύο τύπους μεγεθυντικών φακών, τους αντικειμενικούς και τους προσοφθάλμιους. Οι πρώτοι συγκεντρώνουν το ανακλώμενο από το μεταλλικό δοκίμιο φως και συνθέτουν την εικόνα. Οι προσοφθάλμιοι βρίσκονται στο σημείο του μικροσκοπίου, απ' όπου παρατηρεί ο χρήστης και μεγεθύνουν την παραγόμενη από τον αντικειμενικό φακό εικόνα, δίνοντας τελικά την εικόνα που βλέπει ο χρήστης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται το λευκό φως. Η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου είναι περίπου 200nm και το βάθος πεδίου της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους. Η μεγεθυντική του ικανότητα είναι x1000 [5].

Η μεταλλογραφική εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο με ανάστροφο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Nikon Epihot 300 (x1000). Επίσης, μέσω του λογισμικού Image Analysis κατέστη δυνατός ο πλήρης χαρακτηρισμός της μικροδομής (π.χ. μέτρηση μεγέθους κόκκων).

### 3.2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

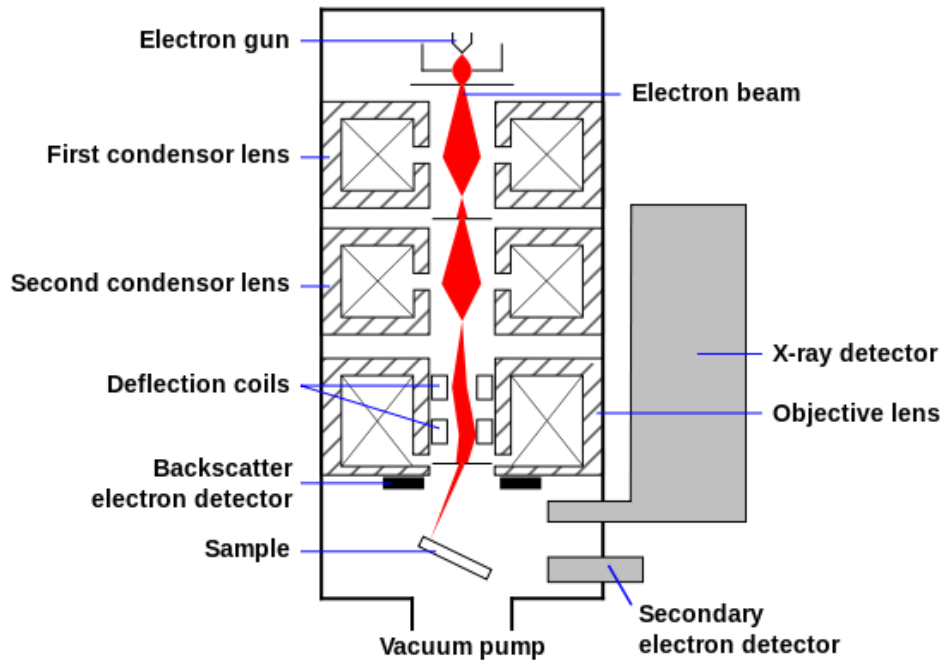
Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την τοπική στοιχειακή ανάλυση της υπό παρατήρησης εικόνας. Η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα βασικά μέρη, από τα οποία αποτελείται ένα SEM είναι τα ακόλουθα: (α) στήλη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, (β) σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, (γ) θάλαμος, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα, (δ) αντλία κενού, (ε) σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης. Τα ηλεκτρόνια παράγονται εντός της στήλης παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία λειτουργεί υπό κενό ( $<10^{-3}$  Pa), από ένα σύρμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται δυναμικό 0-30kV. Η στήλη λειτουργεί υπό κενό για δύο κυρίως λόγους, πρώτον, διότι το νήμα W υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες θα καιγόταν και

### Κεφάλαιο 3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

δεύτερον, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα συγκρούονταν τα ηλεκτρόνια με τα μόρια του αέρα και η δέσμη θα παρουσίαζε σκέδαση.

Η παραγόμενη δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), διερχόμενη μέσα από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, περνώντας μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα, σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα πηνία είναι τοποθετημένα σε ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνησή της στην κατεύθυνση  $x$  και το άλλο στην κατεύθυνση  $y$ . Τα πηνία ελέγχονται μέσω της γεννήτριας σάρωσης, η οποία συνδέεται με την οθόνη και τον έλεγχο μεγέθυνσης.



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας SEM

### Κεφάλαιο 3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού και μπορεί να είναι:

*Ηλεκτρόνια Auger:* είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων, σε βάθος έως και 1nm. Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

*Δευτερογενή Ηλεκτρόνια:* τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων, σε βάθος 1-10nm. Έχουν ενέργεια 50eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δείγματος.

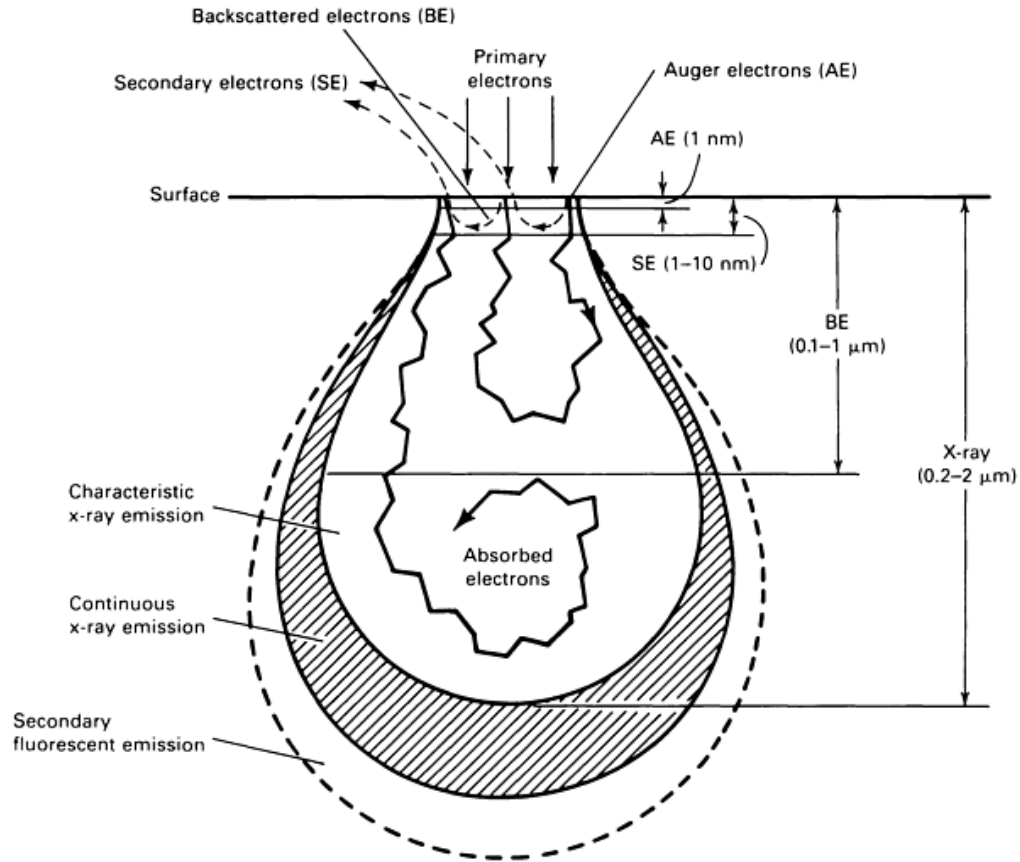
*Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια:* είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων, βάθους 0,1-1μm. Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5keV έως 50keV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, οι φωτεινές περιοχές της εικόνας που λαμβάνεται αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, οι σκοτεινές σε ελαφριά στοιχεία και οι απόλυτα μαύρες περιοχές απεικονίζουν οπές. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αφορούν τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.

*Ακτίνες X:* παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος σε βάθος έως 2μm. Όταν ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο προερχόμενο από ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα καλύπτει το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία (ακτίνες - X). Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.

Το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα του SEM είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα στο οπτικό μικροσκόπιο. Το SEM μπορεί να φτάσει σε μεγεθύνσεις της τάξης x10.000-30.000, ενώ λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου τα δοκίμια απαιτούν μικρότερη προετοιμασία. Ωστόσο, η χημική προσβολή είναι απαραίτητη, ώστε να είναι πιο έντονη η τοπογραφία της επιφάνειας

### Κεφάλαιο 3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

και η ένταση του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να είναι αυξημένη. Μη αγώγιμα υλικά, όπως τα πολυμερή (π.χ. ρητίνη), επικαλύπτονται με λεπτά επιστρώματα Au, Cu ή γραφίτη για την επίτευξη αγωγιμότητας στην επιφάνεια [5], [39].



**Εικόνα 25:** Είδος ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας, εκπεμπόμενων από το SEM, και το αντίστοιχο βάθος της αναλυόμενης περιοχής του δείγματος [39].

#### **3.2.4. Μικροανάλυση Ακτίνων – Χ (Energy Dispersive X-Ray Analysis)**

Οι εκπεμπόμενες από το δοκίμιο ακτίνες – Χ εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας, μέσω ενός παραθύρου από Βεκαί συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, ο οποίος είναι συνήθως ημιαγωγός Si με πρόσμιξη Li. Ο ανιχνευτής διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια των ακτίνων – Χ, δημιουργώντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα. Με κατάλληλη διάταξη το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται. Έπειτα από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV).

Το EDX παρέχει ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος, υπό την προϋπόθεση ο ατομικός αριθμός των στοιχείων να είναι μεγαλύτερος του 11 [5].

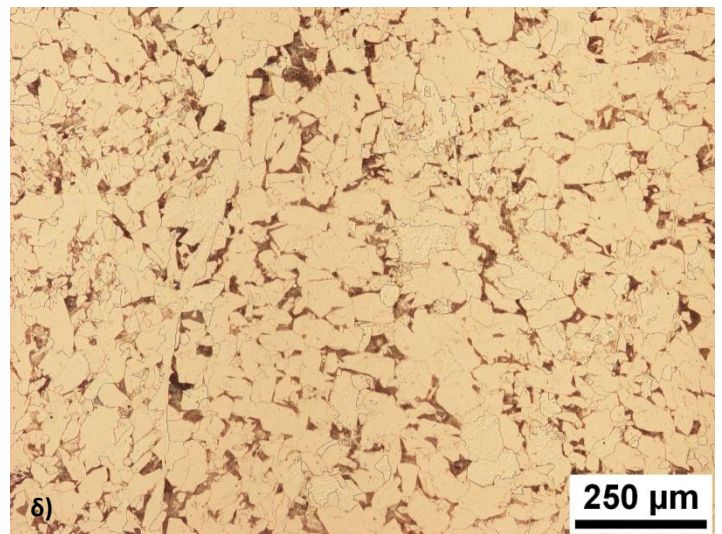
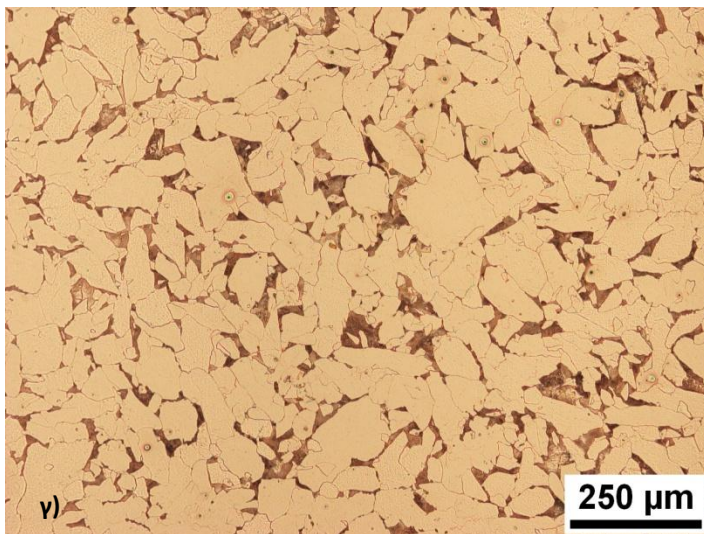
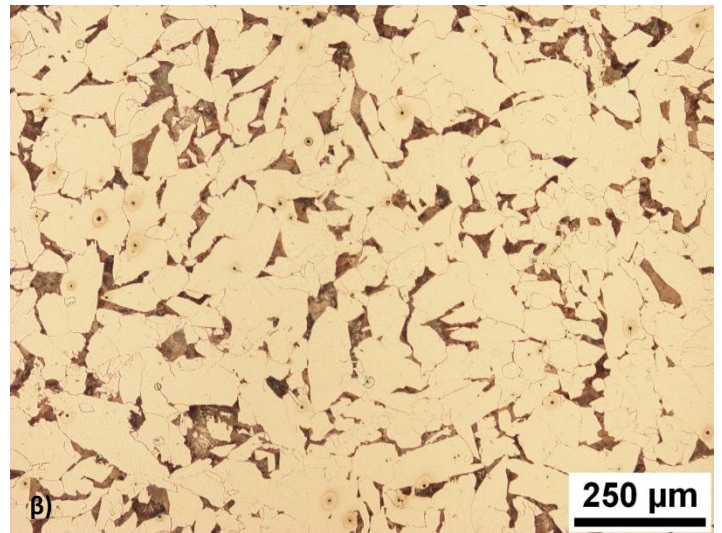
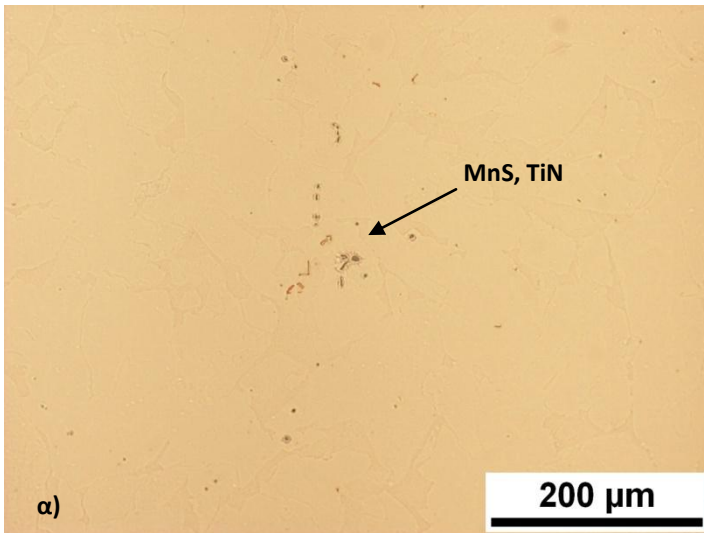
Για την παρατήρηση της μικροδομής και τον προσδιορισμό των αιτιών που οδήγησαν στην αστοχία του υπό μελέτη υλικού χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με σύστημα ανάλυσης EDX.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

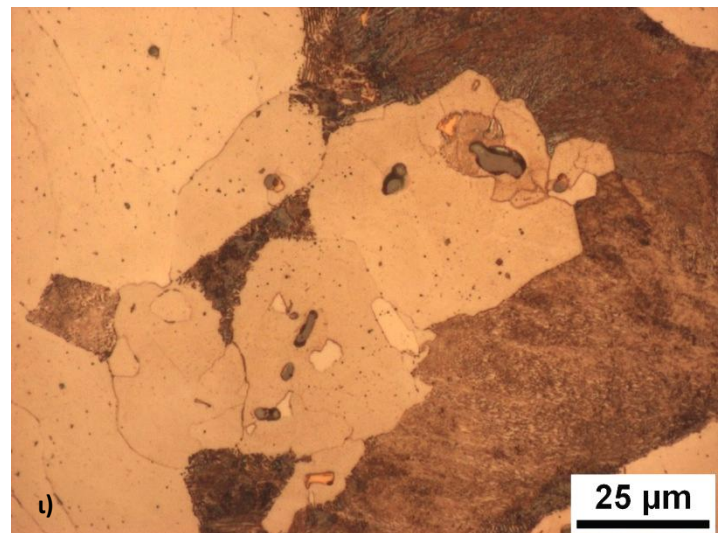
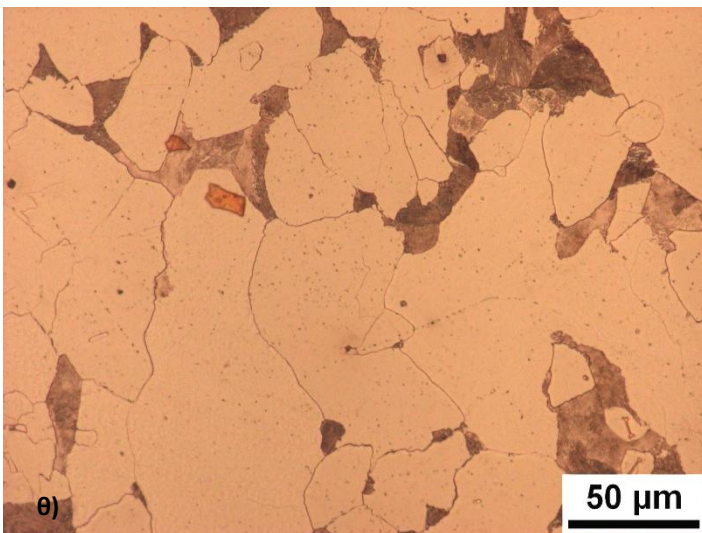
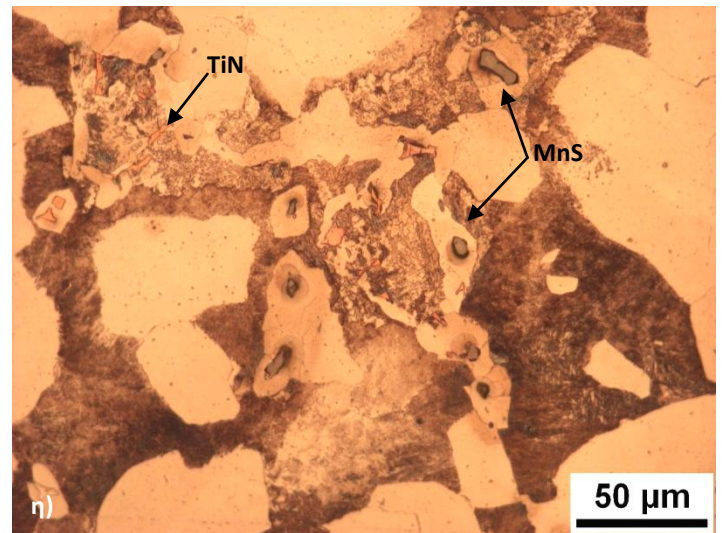
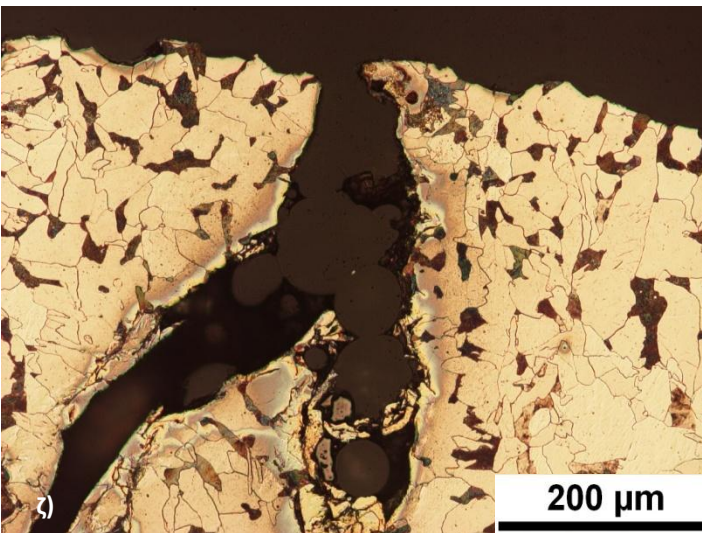
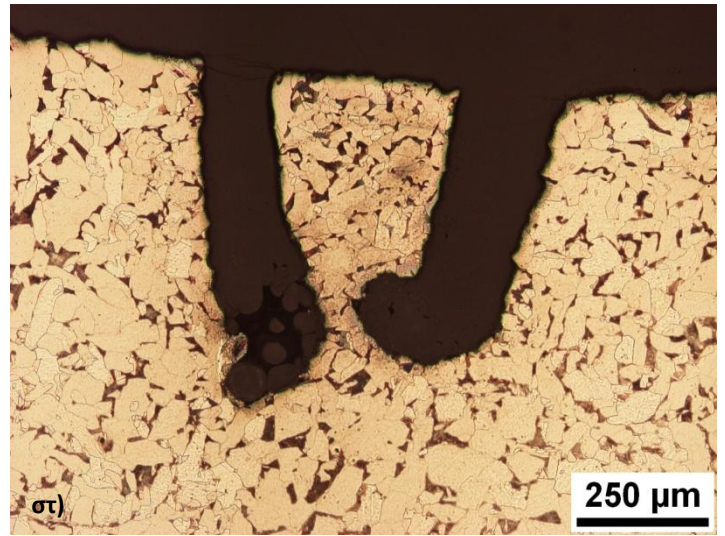
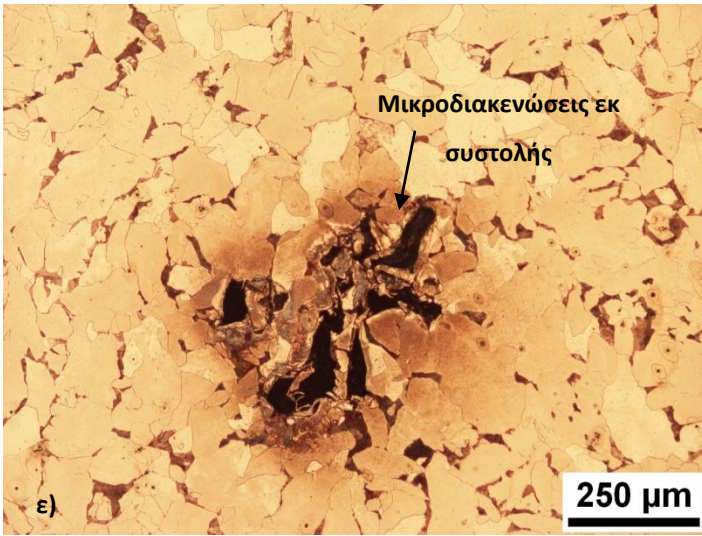
### 4.1. Μικροδομή Χυτών Ορθογωνικής Διατομής

#### 4.1.1. Μεταλλογραφική Εξέταση

Δοκίμιο 1 (χυτό, Nb – Ti)



Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

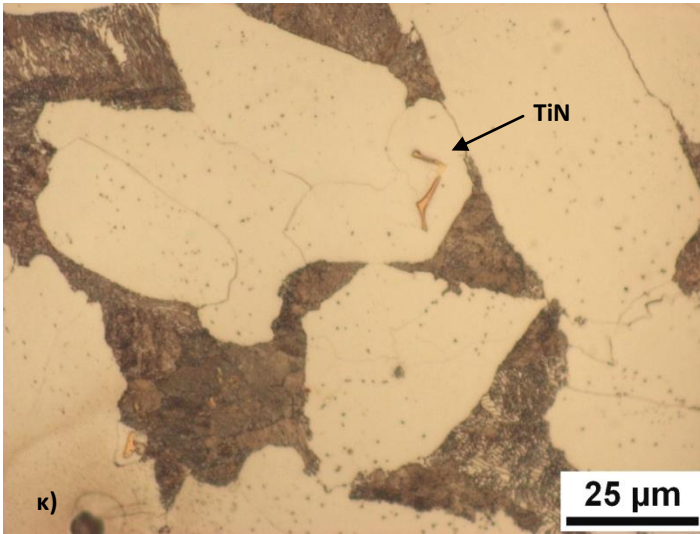
**Εικόνα 26:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων που προέκυψαν από το δοκίμιο 1 (Nb – Ti μικροκραματωμένο χυτό): α) Εγκλείσματα MnS, TiN στο κέντρο του χυτού, β) ισαξονική ζώνη, γ) βασαλτική ζώνη, δ) μικροκρυσταλλική ζώνη, ε) μικροδιακενώσεις στο κέντρο του χυτού, στ), ζ) επιφανειακές ατέλειες, η), ι) εγκλείσματα MnS και TiN στην ισαξονική (κεντρική) ζώνη, θ) TiN στη βασαλτική ζώνη, κ) TiN στην ισαξονική ζώνη.

Η μικροδομή του χυτού είναι φερριτοπερλιτική, με το μέσο μέγεθος κόκκων του φερρίτη να είναι ίσο με 16μm. Παρατηρούνται εκτενώς MnS και TiN στο εσωτερικό του χυτού (ισαξονική και βασαλτική ζώνη), καθώς και ατέλειες οφειλόμενες στη συστολή του υλικού κατά την πήξη. Συγκεκριμένα, διακενώσεις στο εσωτερικό και ρωγμές στην επιφάνεια του χυτού.

Στις φωτογραφίες (β) – (κ) το δείγμα έχει υποστεί χημική προσβολή με Nital 2%.

CD: casting direction (διεύθυνση χύτευσης)

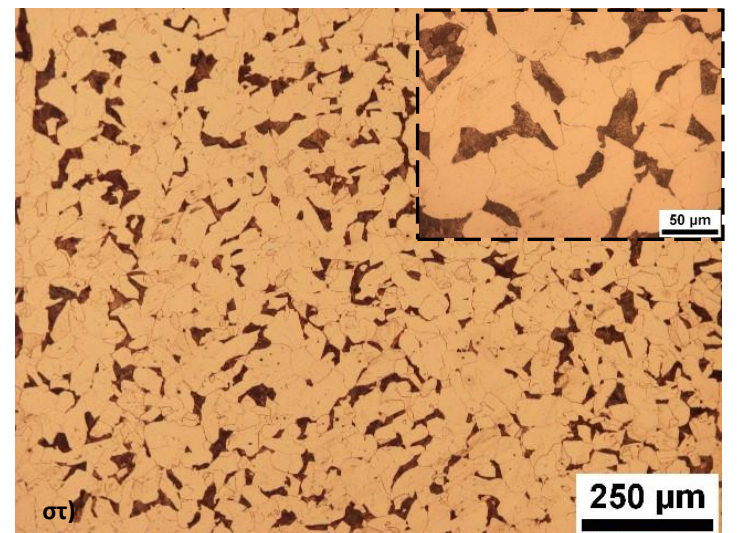
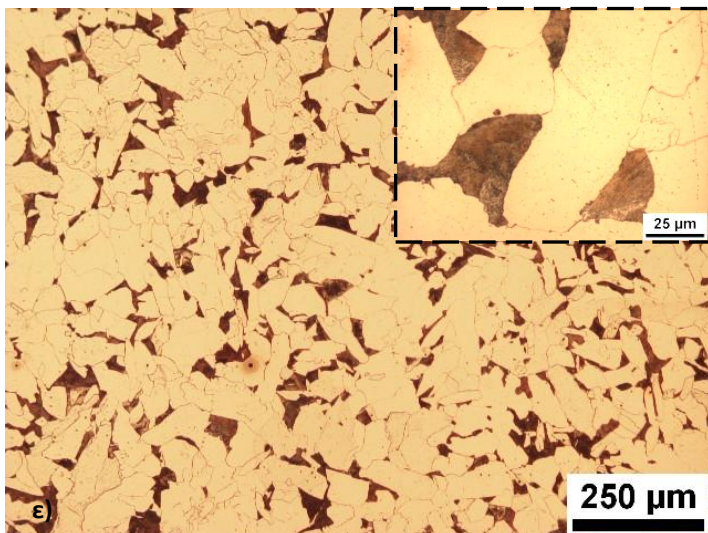
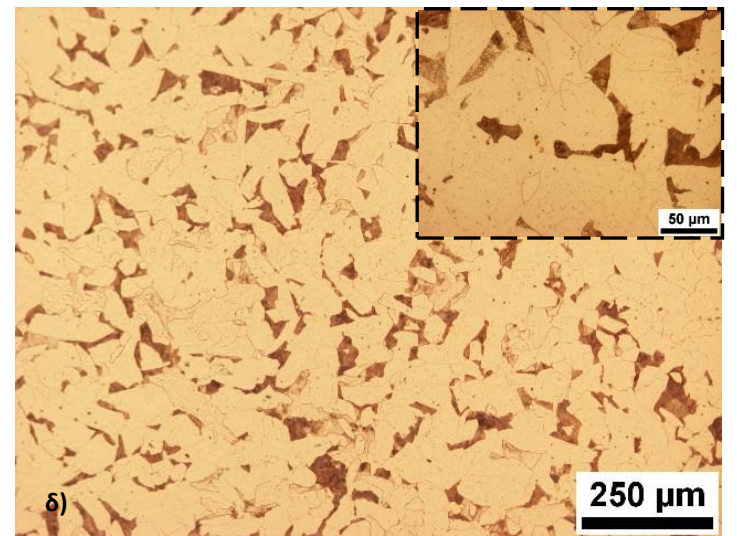
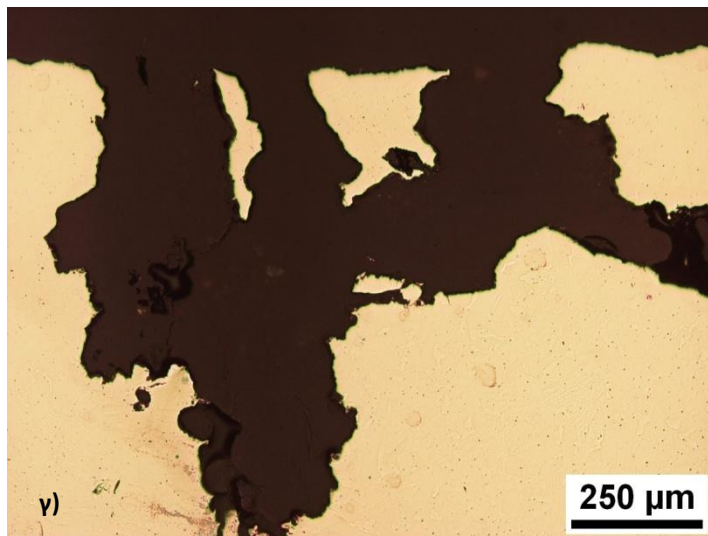
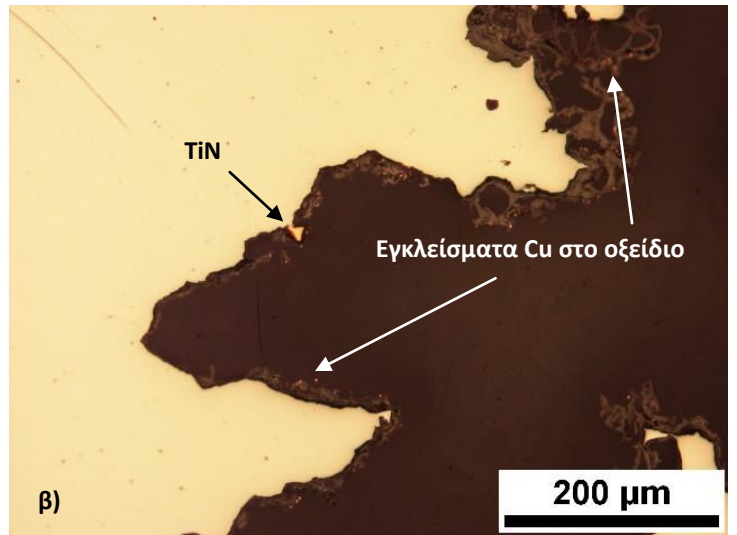
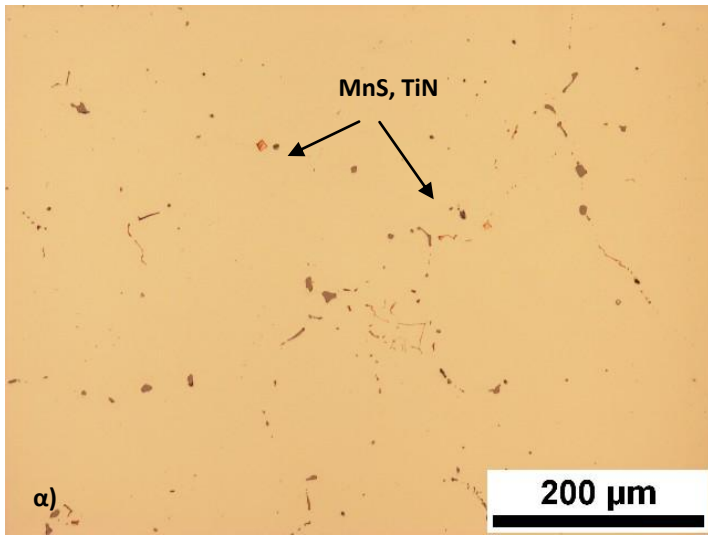
**CD**  
→



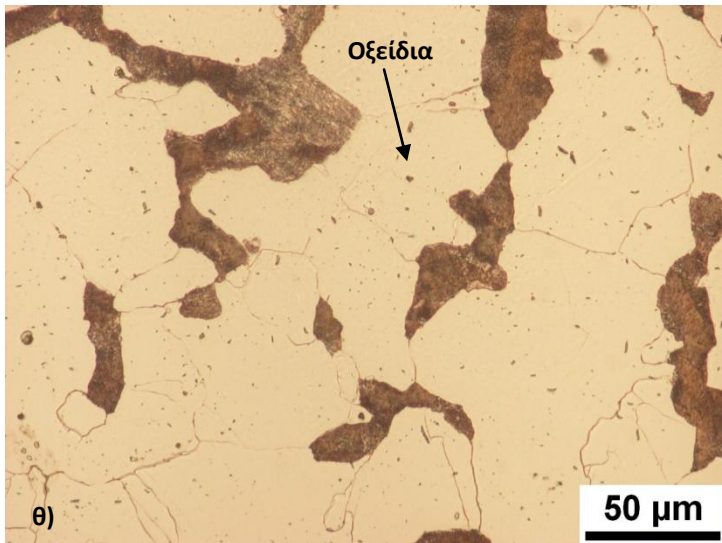
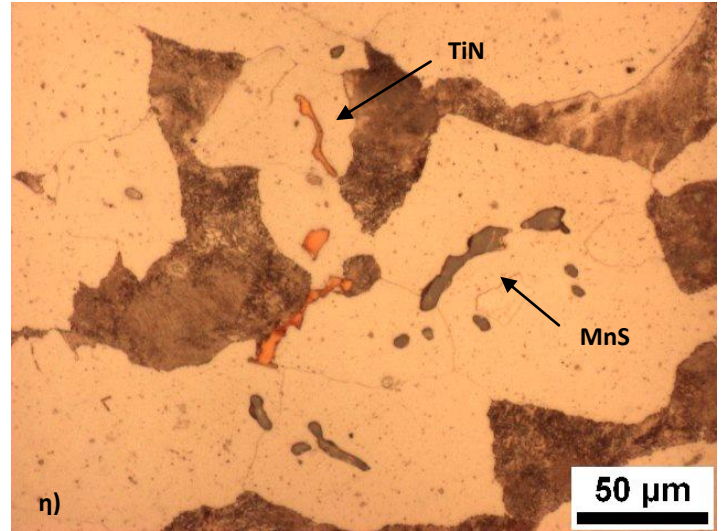
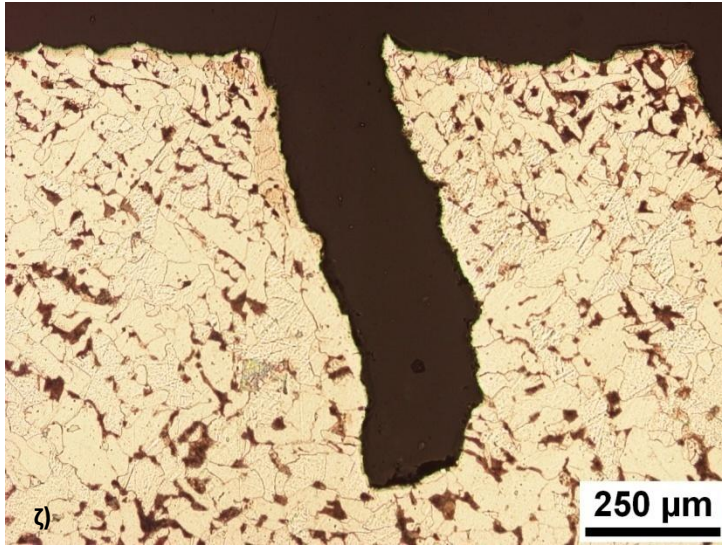


Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

Δοκίμιο 2 (χυτό, V – Ti)



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



**Εικόνα 27:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων που προέκυψαν από το δοκίμιο 2 (V – Ti μικροκραματωμένο χυτό): α), η) Εγκλείσματα MnS και TiN στο κέντρο του χυτού, β) διακένωση στην κεντρική ζώνη του χυτού, γ), η) επιφανειακές ατέλειες, δ), ε), στ) μικροδομή και λεπτομέρεια αυτής στην ισαξονική, στη βασαλτική και στη μικροκρυσταλλική ζώνη, αντίστοιχα, θ) οξείδια στην εξωτερική επιφάνεια του χυτού.

Η μικροδομή του χυτού είναι φερριτοπερλιτική με το μέσο μέγεθος κόκκων του φερρίτη να είναι 50μm, δηλαδή 3 φορές μεγαλύτερο από εκείνο του δοκιμίου 1. Παρατηρούνται ατέλειες (εγκλείσματα MnS, TiN, οξείδια, διακενώσεις, ρωγμές), οι οποίες οφείλονται σε σφάλματα κατά τη χύτευση.

Στις φωτογραφίες (δ) – (θ) το δείγμα έχει υποστεί χημική προσβολή με Nital 2%.

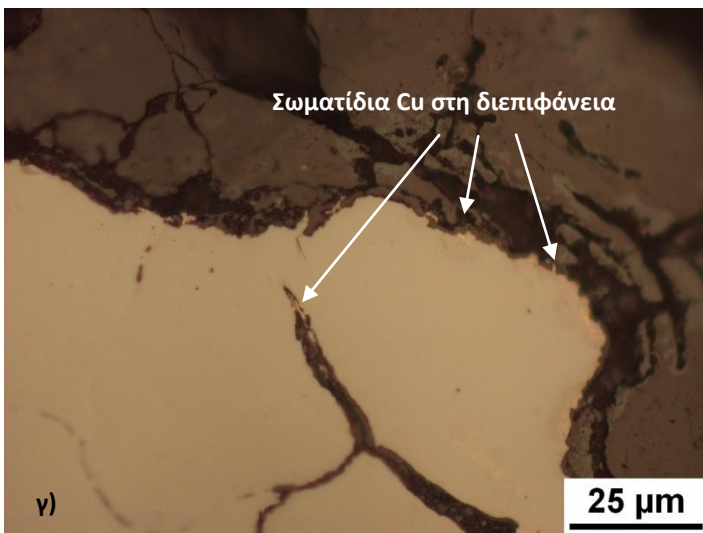
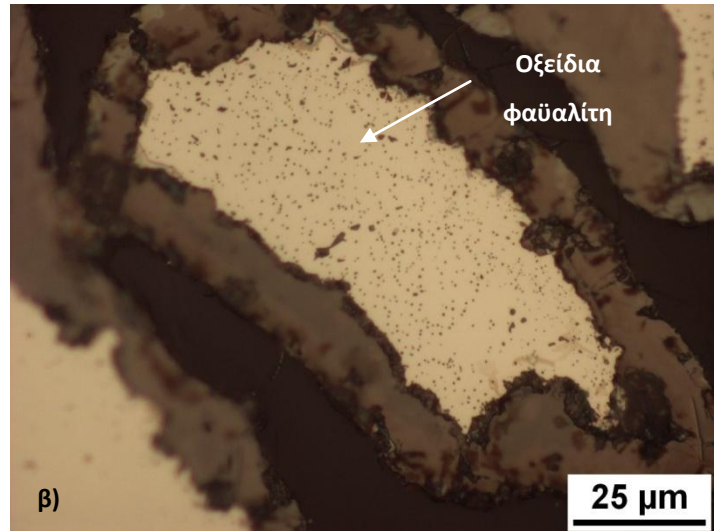
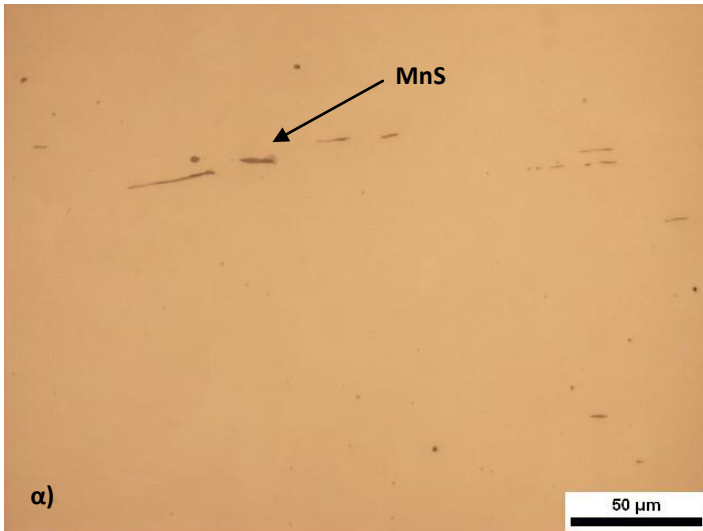
CD: casting direction (διεύθυνση χύτευσης)



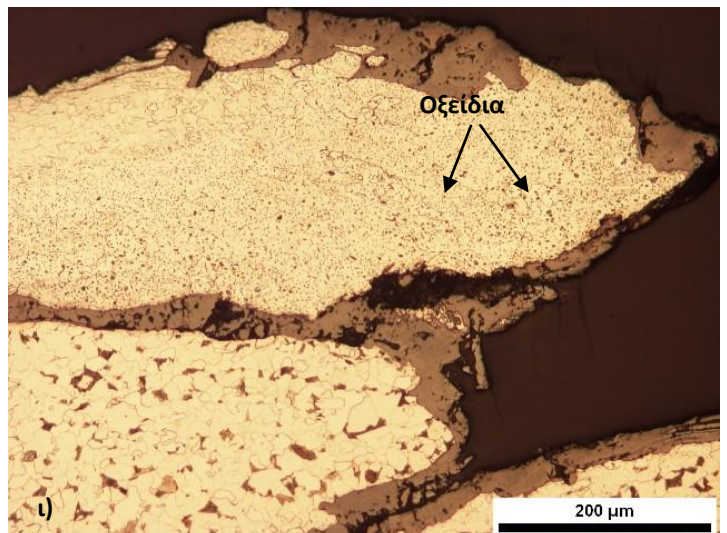
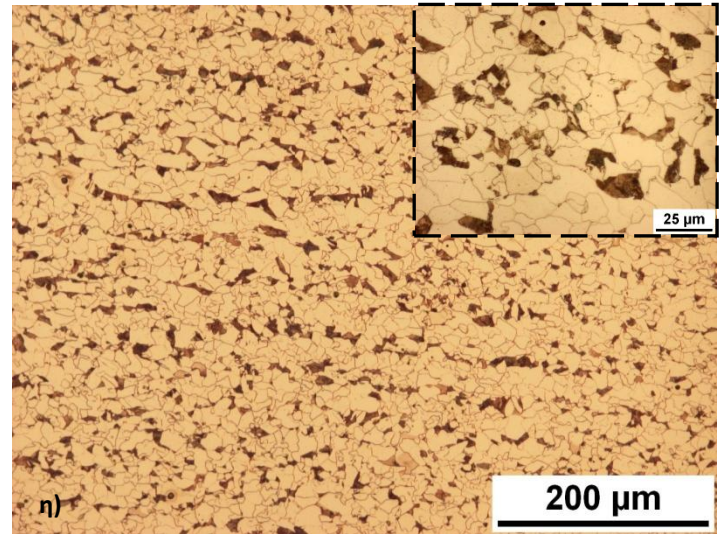
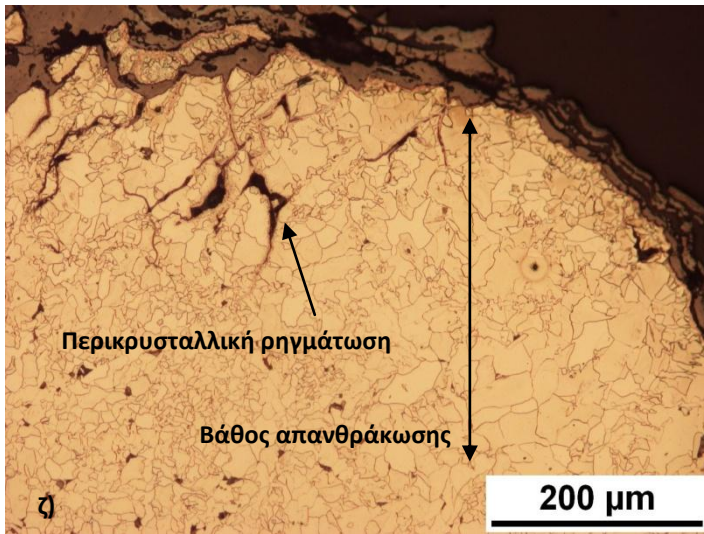
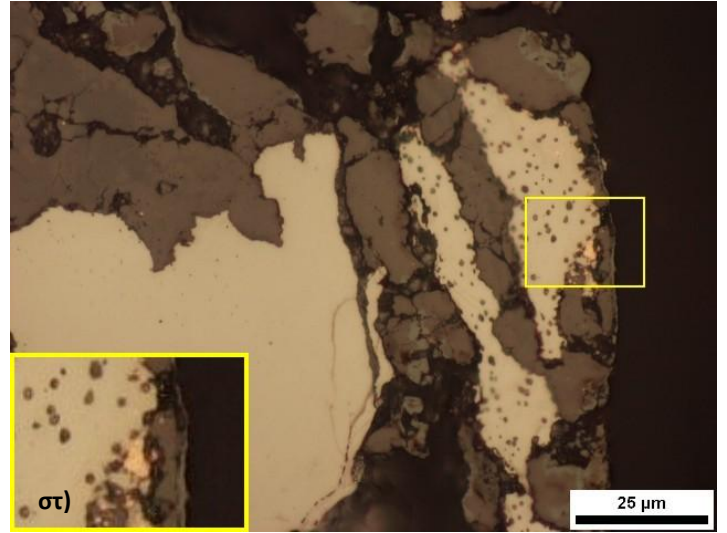
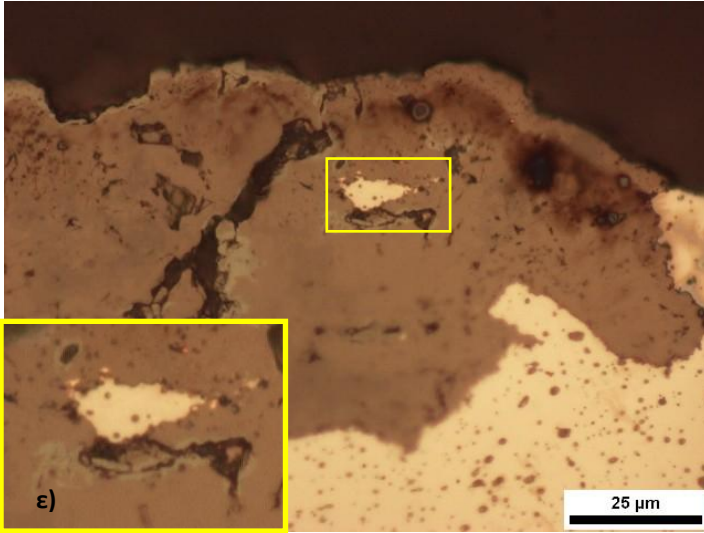
## 4.2. Μικροδομή Χονδρών Ελασμάτων

### 4.2.1. Μεταλλογραφική Εξέταση

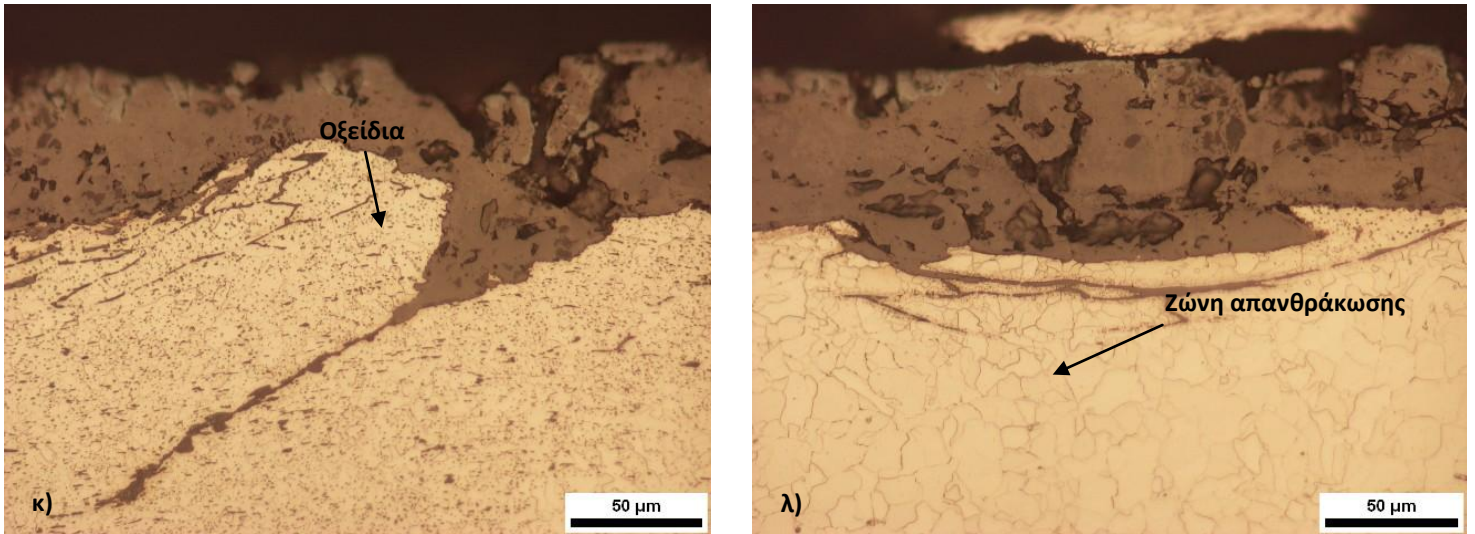
Δοκίμιο 3 (έλασμα, V)



Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



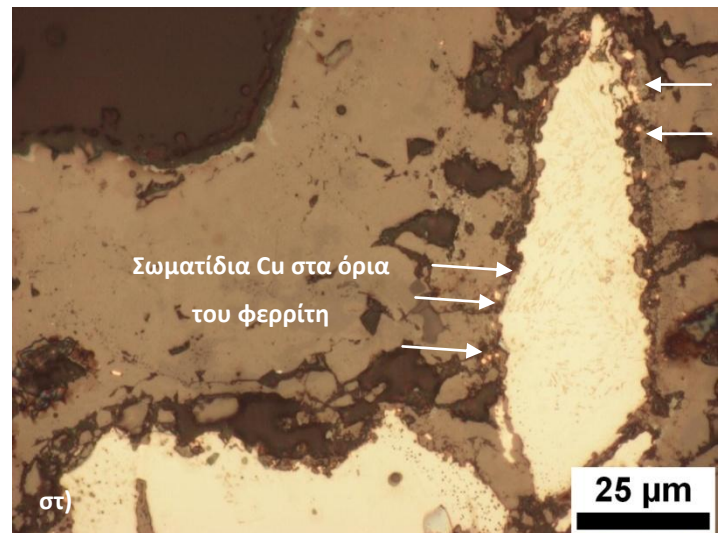
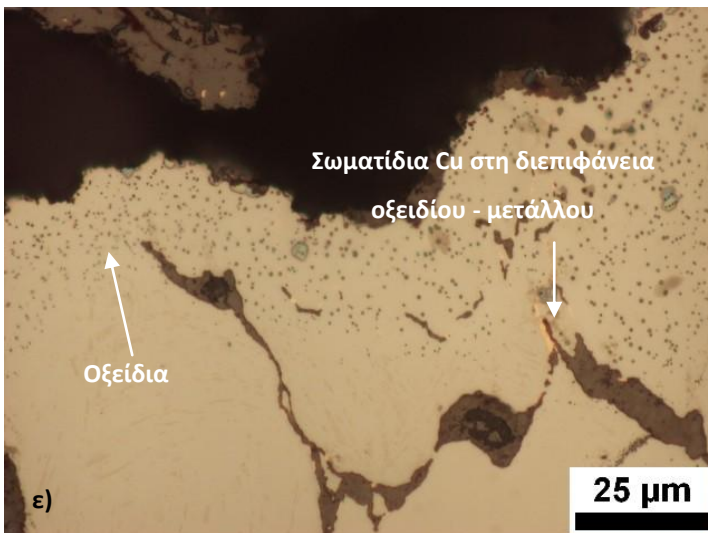
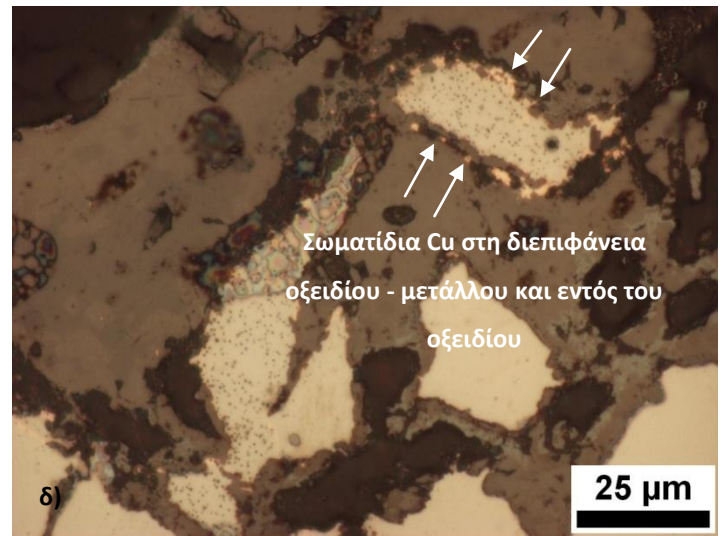
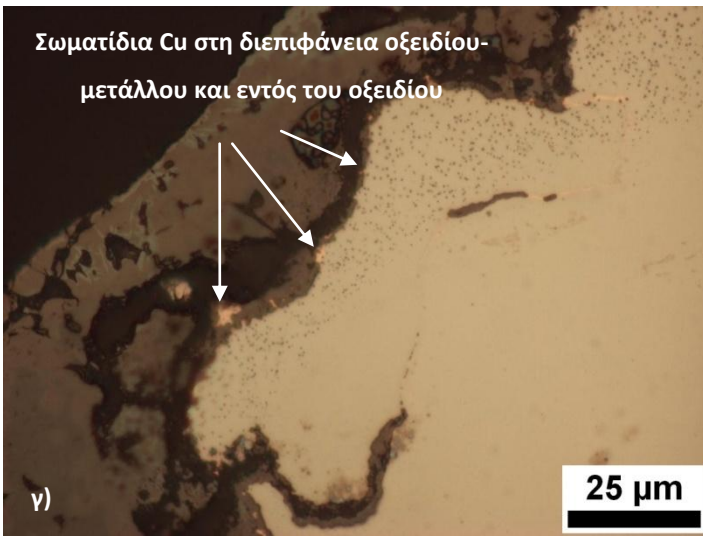
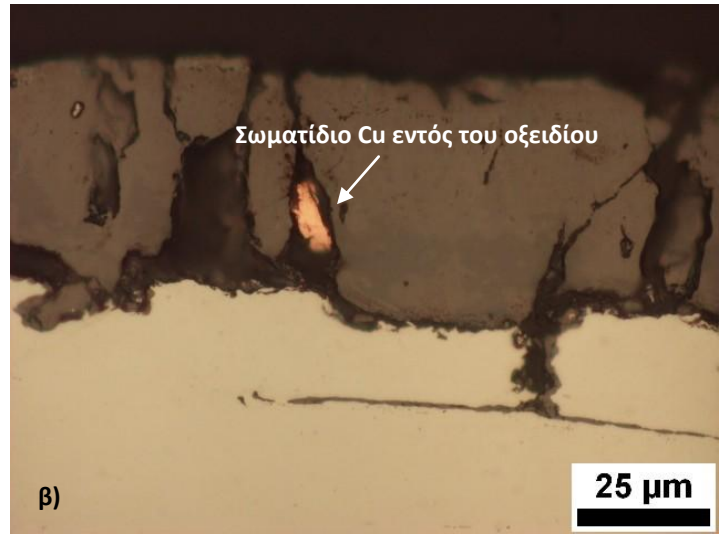
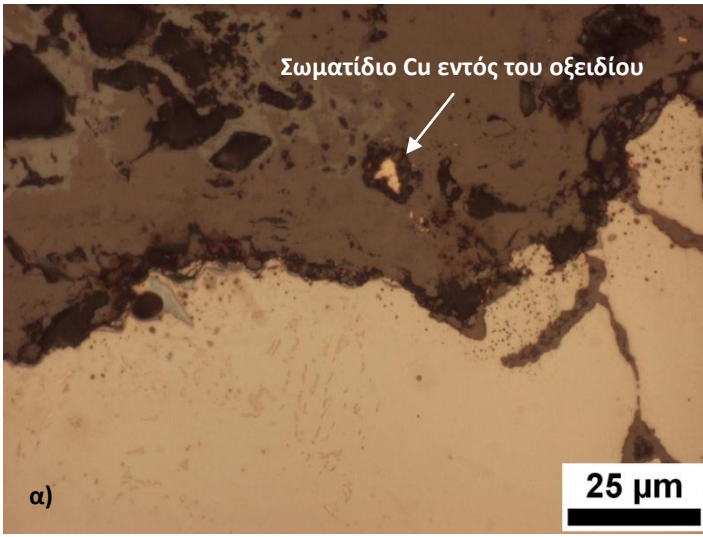
**Εικόνα 28:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων που προέκυψαν από το δοκίμιο 3 (έλασμα): α) Εγκλείσματα MnS στο κέντρο του ελάσματος, β) σφαιρικά οξείδια Fe, Si, ενδεικτικά των οξειδωτικών συνθηκών εντός του φούρνου αναθέρμανσης, γ) εγκλείσματα Cu στη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου, δ) μεταλλικός χαλκός εγκλωβισμένος εντός του οξειδίου και σφαιρικά οξείδια Fe, Si κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου, ε), στ) λεπτομέρεια από χαλκό εντός του οξειδίου και στη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου, αντίστοιχα, ζ) περικρυσταλλική ρηγμάτωση στην ανώτερη επιφάνεια του ελάσματος, εντός της ζώνης απανθράκωσης - το βάθος της απανθράκωσης, που μετρήθηκε είναι περίπου 400μm, η) φερριτοπερλιτική μικροδομή στο κέντρο του ελάσματος, δεν παρατηρείται διαφορισμός χημικών στοιχείων (centreline segregation), θ) αλληλοεπικάλυψη της ανώτερης επιφάνειας του ελάσματος και δημιουργία ρωγμών, κατά την έλαση, εξαιτίας της εκτεταμένης απανθράκωσης (το μετρηθέν βάθος της απανθράκωσης είναι 250 - 300μm), ι) λεπτομέρεια της φωτογραφίας (θ), παρατηρούνται οξείδια κοντά στη ρωγμή και εντός της απανθρακωμένης περιοχής, κ) παρουσία οξειδίων στην ανώτερη επιφάνεια του ελάσματος, λ) απανθρακωση στην επιφάνεια του ελάσματος.

Στις φωτογραφίες (ζ) – (λ) το δείγμα έχει υποστεί χημική προσβολή με Nital 2%.

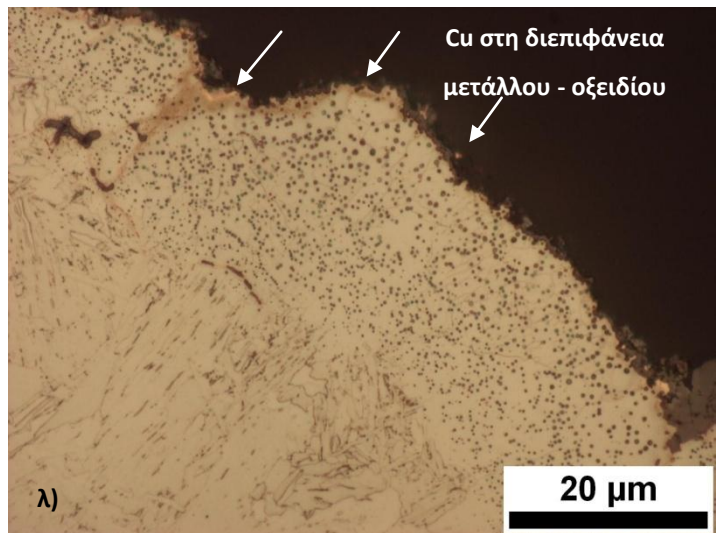
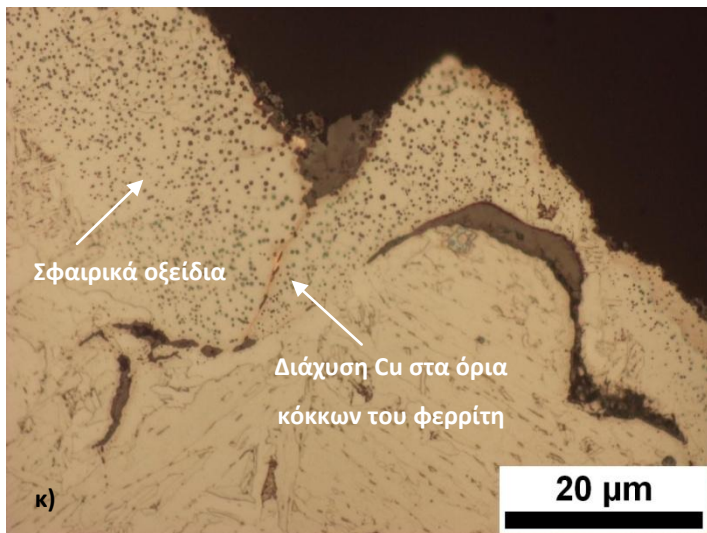
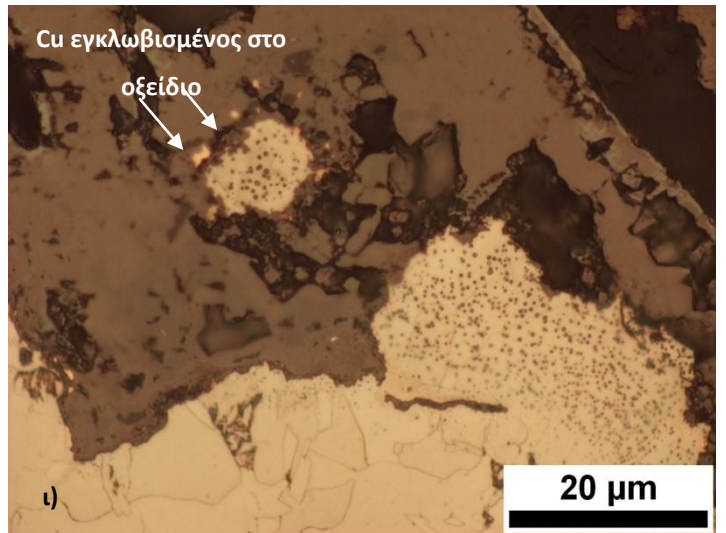
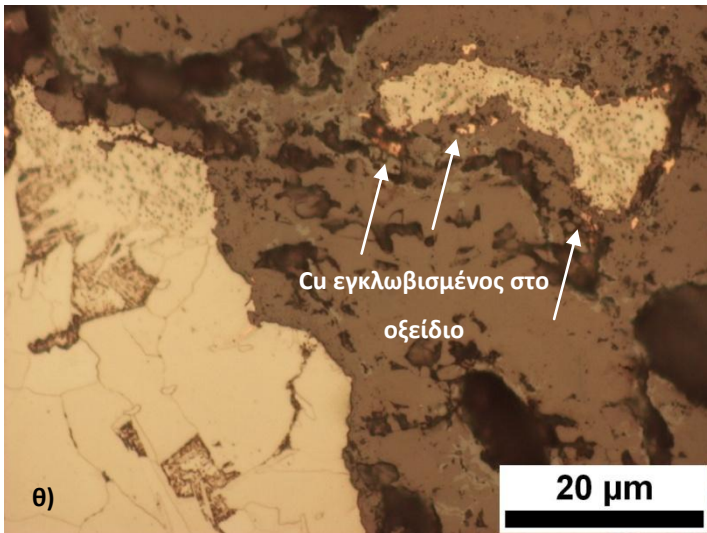
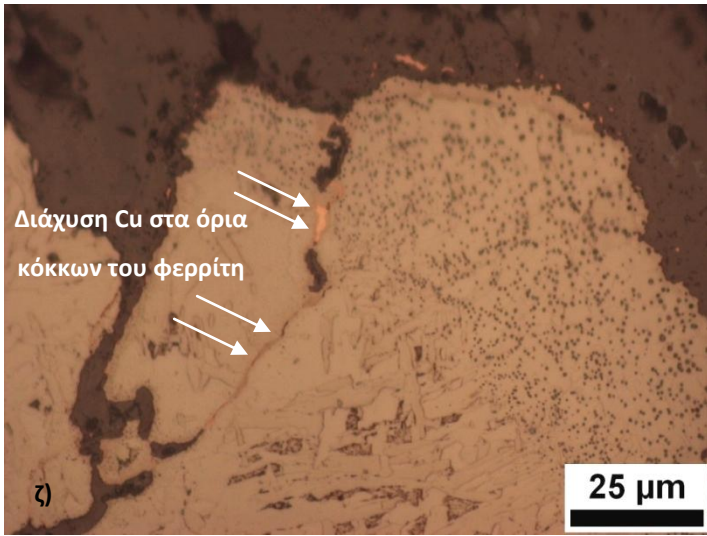
RD: rolling direction (διεύθυνση έλασης)

RD  
→

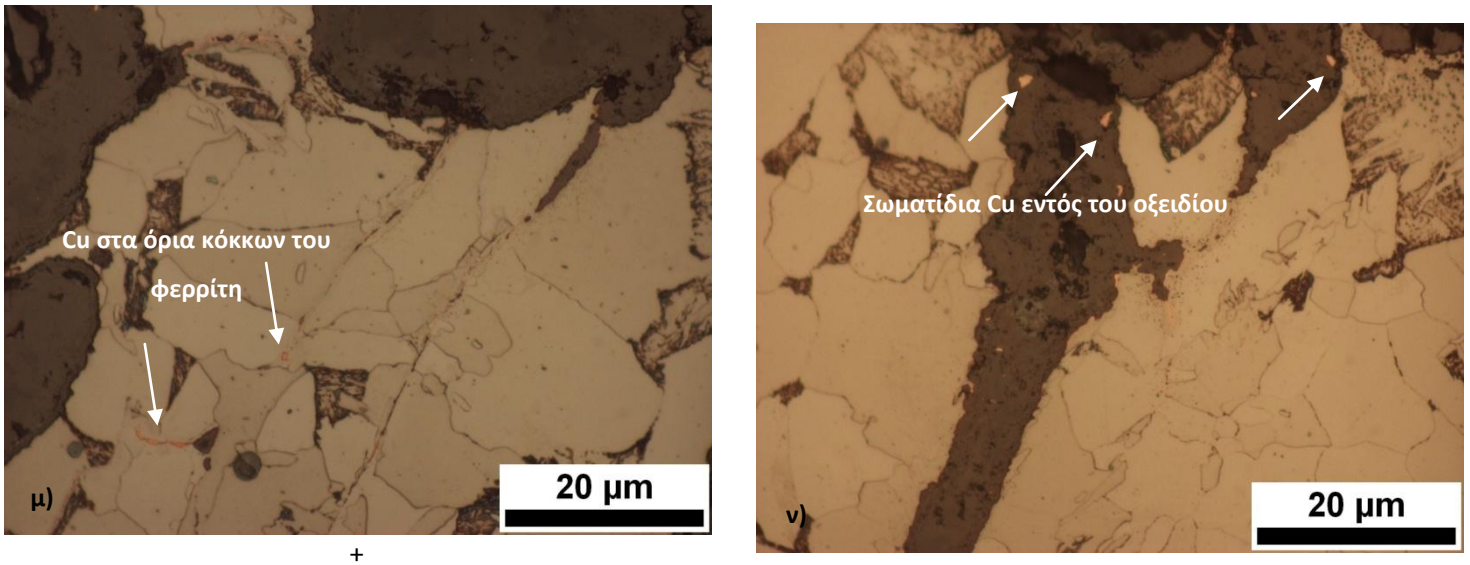
Δοκίμιο 4 (έλασμα, V)



Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



**Εικόνα 29:** Μικρογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων που προέκυψαν από το δοκίμιο 4 (έλασμα). Παρατηρούνται οι θέσεις κατακρήμνισης μεταλλικού χαλκού (εντός του οξειδίου, στη διεπιφάνεια μετάλλου – χαλκού, στα όρια κόκκων του φερρίτη). Στις φωτογραφίες (ζ) – (ν) είναι ορατή η ζώνη απανθράκωσης. Σφαιρικά οξείδια Fe, Si υπάρχουν στην ανώτερη επιφάνεια του ελάσματος (ζ, ι, κ, λ). Σε ορισμένες φωτογραφίες φαίνεται να έχει προκληθεί ρηγμάτωση στην απανθρακωμένη περιοχή. Φωτογραφίες α), στ), ζ), η), θ), κ) [40].

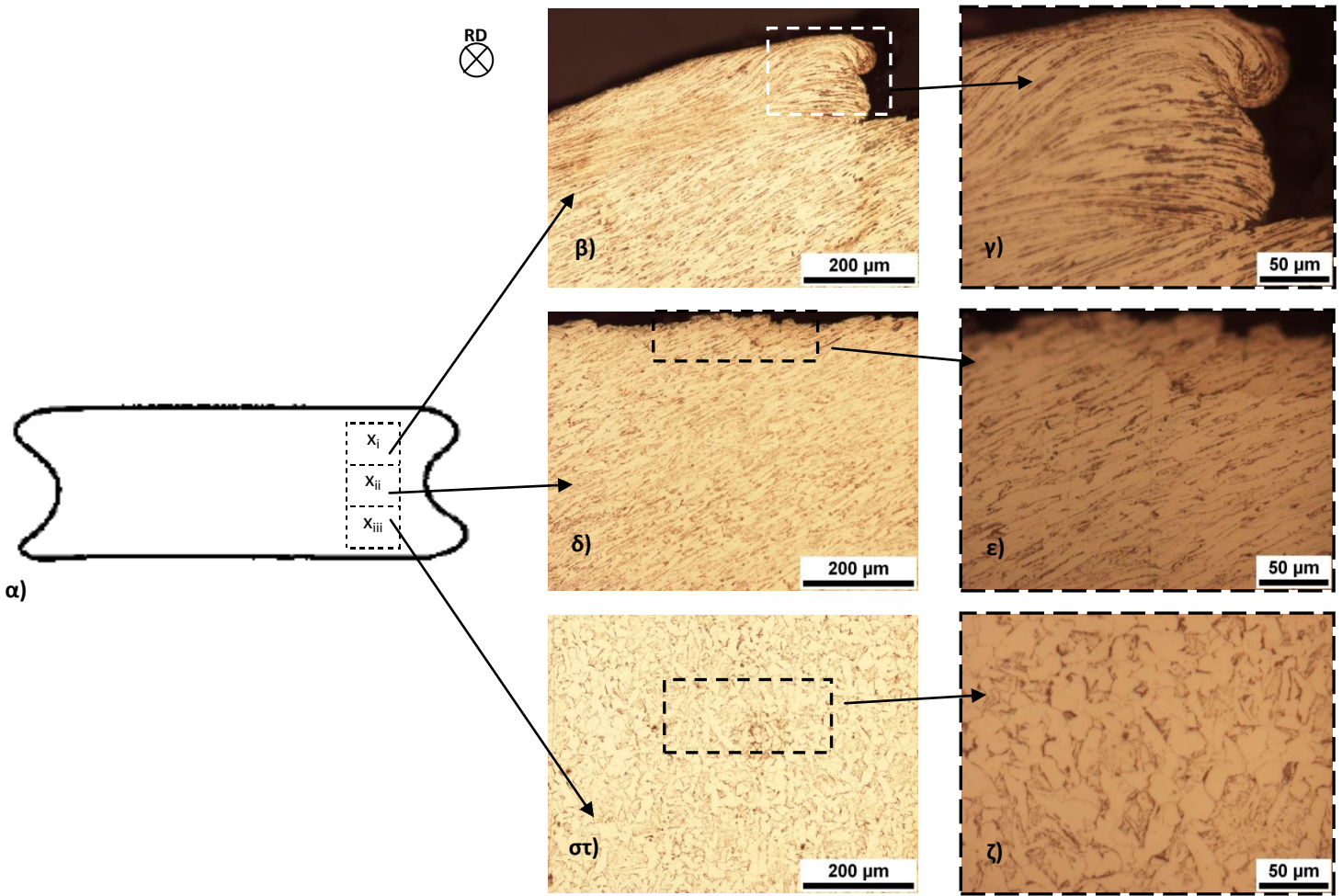
Στις φωτογραφίες (ζ) – (ν) το δείγμα έχει υποστεί χημική προσβολή με Nital 2%.

RD: rolling direction (διεύθυνση έλασης)



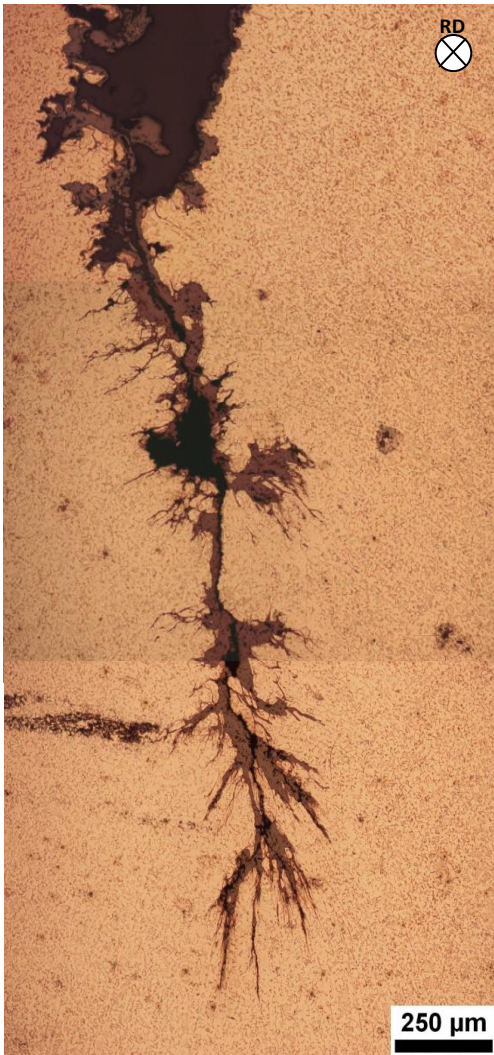


#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



**Εικόνα 30:** α) Σχηματική αναπαράσταση του δοκιμίου 4 (έλασμα), έπειτα από ασθενή υποβιβασμό του πάχους του. Στις μικρογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου διακρίνεται η μικροδομή του ελάσματος σε τρία διαφορετικά σημεία: στην επιφάνεια του, σε περιοχή πιο κοντά στο κέντρο και τέλος, στο κέντρο του ελάσματος. β) Μικροδομή στην ανώτερη επιφάνεια του ελάσματος και γ) λεπτομέρεια αυτής σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Ο βαθμός παραμόρφωσης του υλικού είναι μεγάλος. δ) Μικροδομή σε περιοχή πιο κοντά στο κέντρο του ελάσματος και ε) λεπτομέρεια αυτής, όπου είναι εμφανείς η ροή του υλικού και η παραμόρφωση των κόκκων. στ) Μικροδομή στο κέντρο του ελάσματος και ζ) μέρος αυτής σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Δεν παρατηρούνται ίχνη μικροδιαφορισμού και παραμόρφωση των κόκκων.

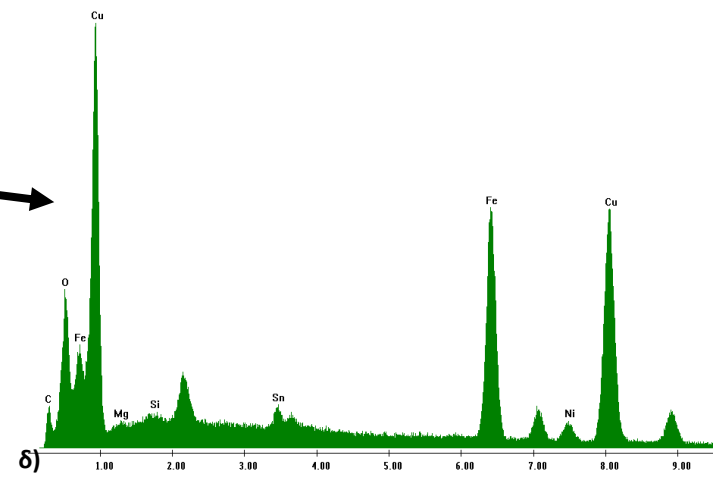
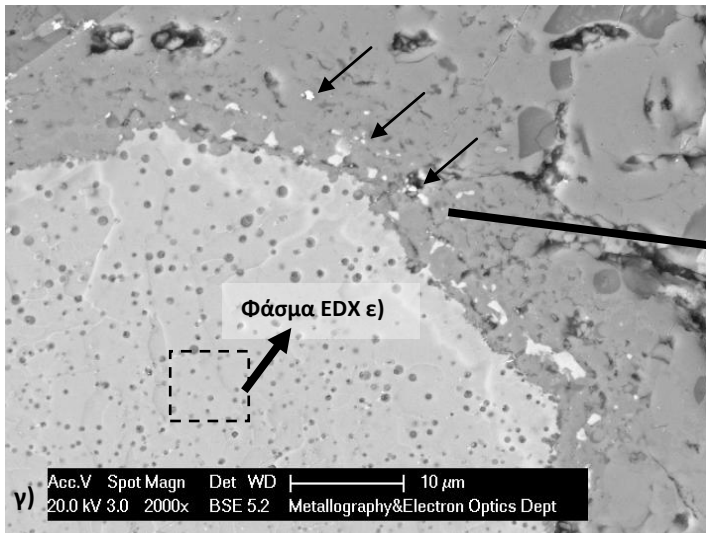
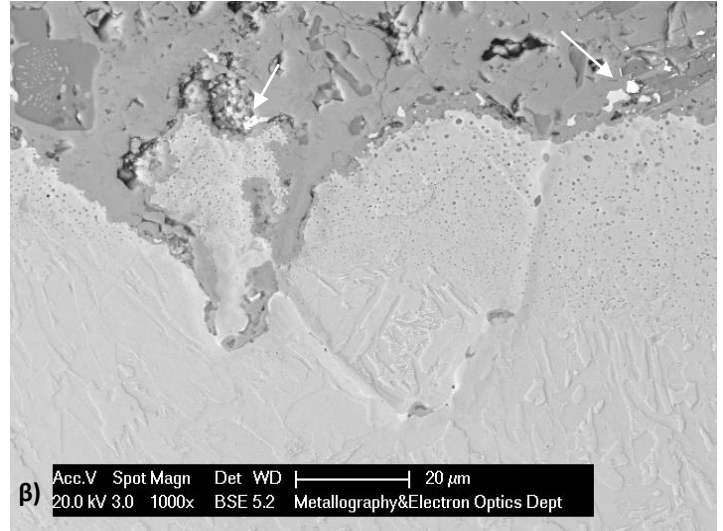
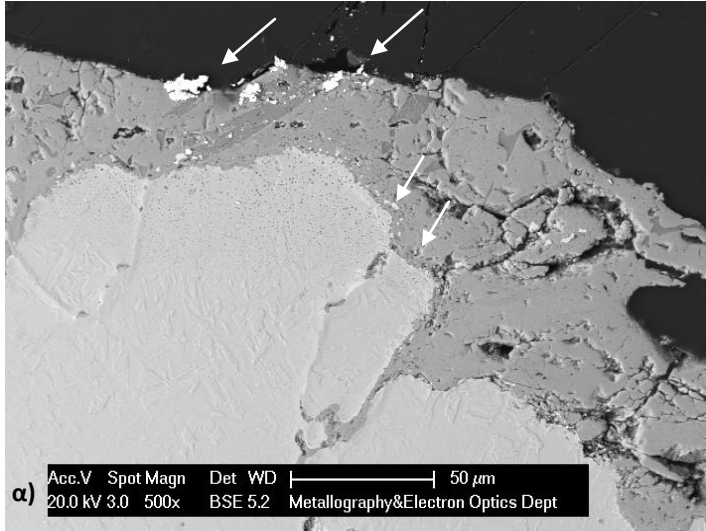
#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



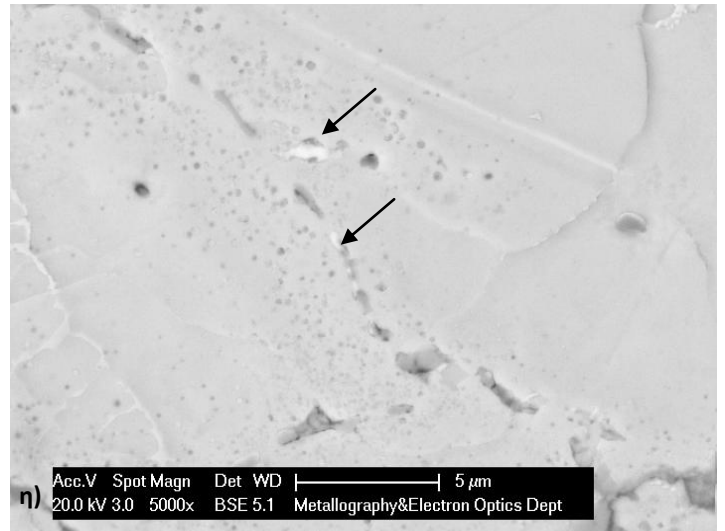
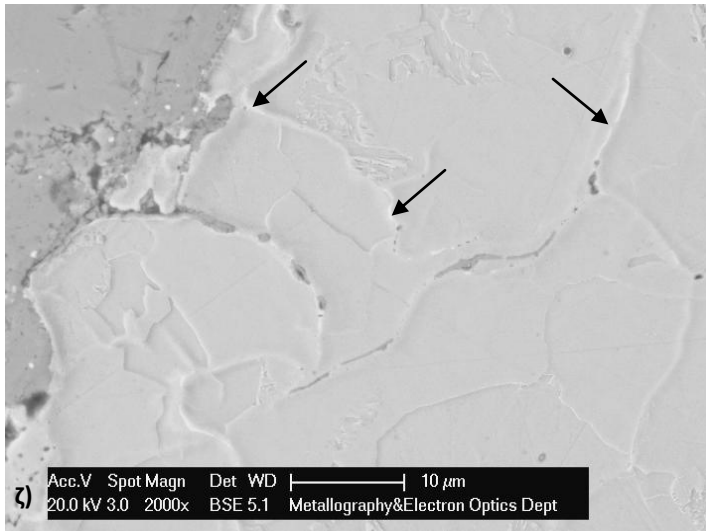
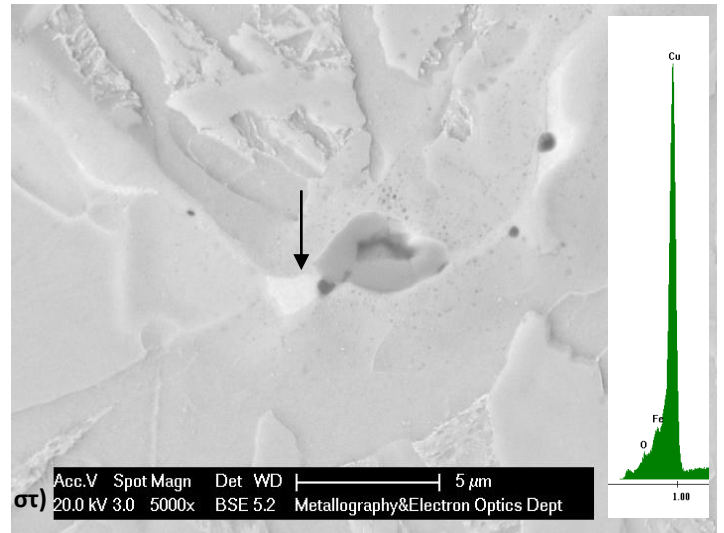
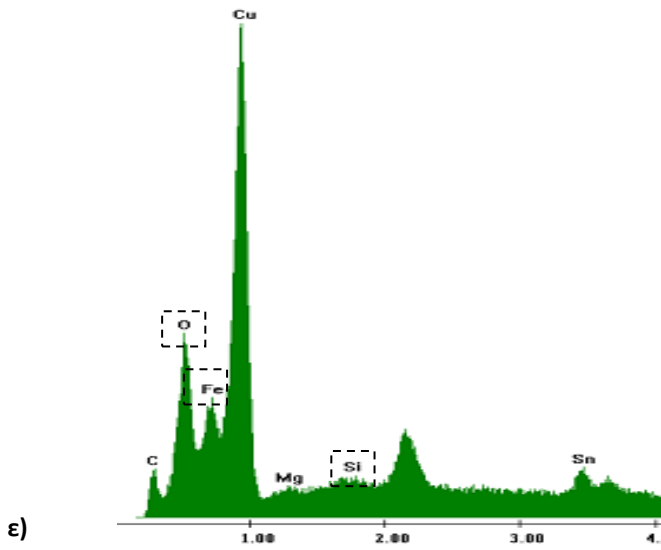
**Εικόνα 31:** Η εξέλιξη της ρωγμής που αναπτύχθηκε στην πλαϊνή επιφάνεια του ελάσματος. Το σημείο έναρξης της ρωγμής βρίσκεται στην επιφάνεια, ενώ η διάδοσή της έχει γίνει κάθετα στη διεύθυνση της έλασης. Η ρωγμή παρουσιάζει “δενδριτική” μορφολογία.

4.2.2. Εξέταση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

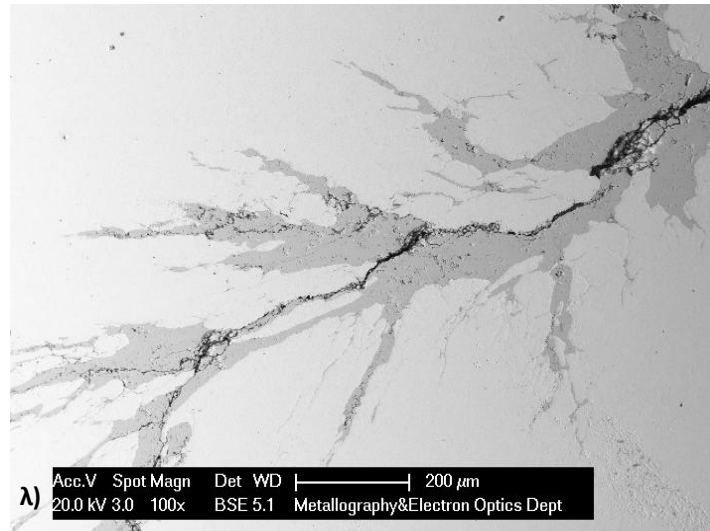
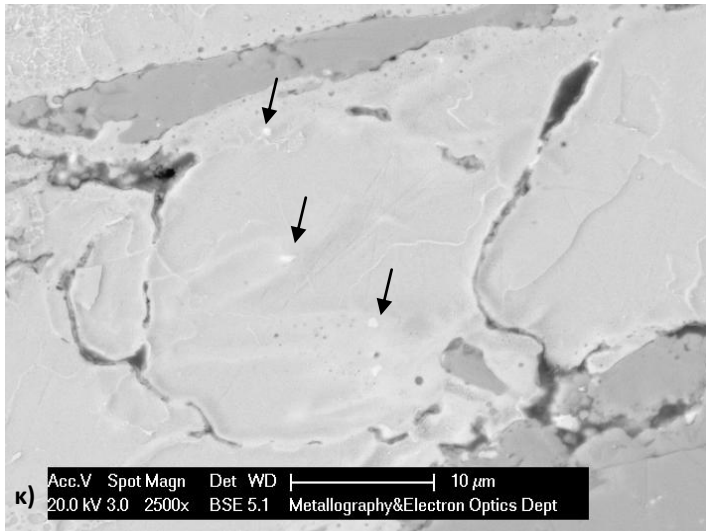
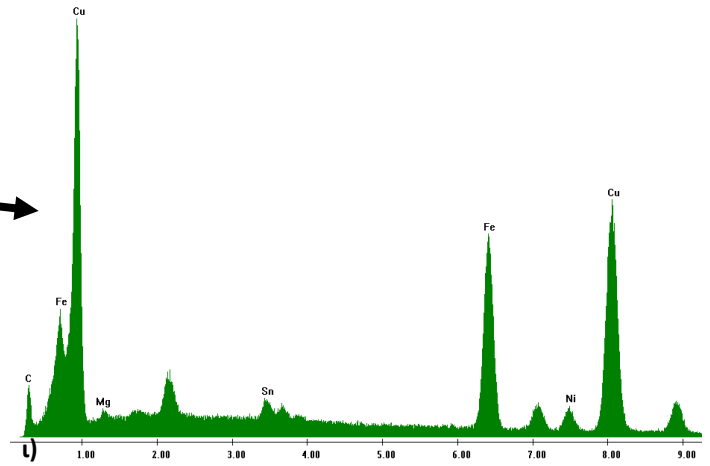
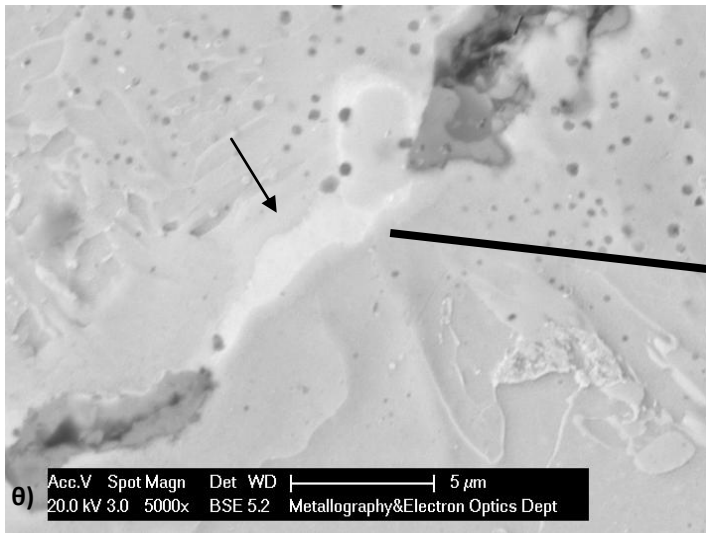
Δοκίμιο 4 (έλασμα, V)



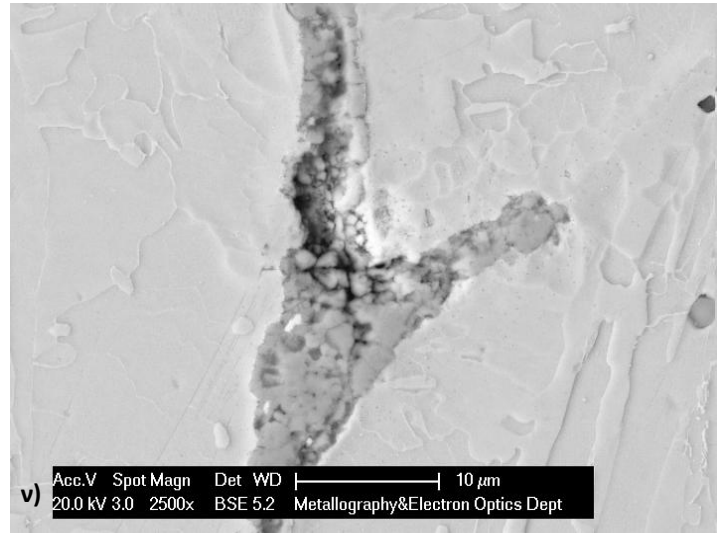
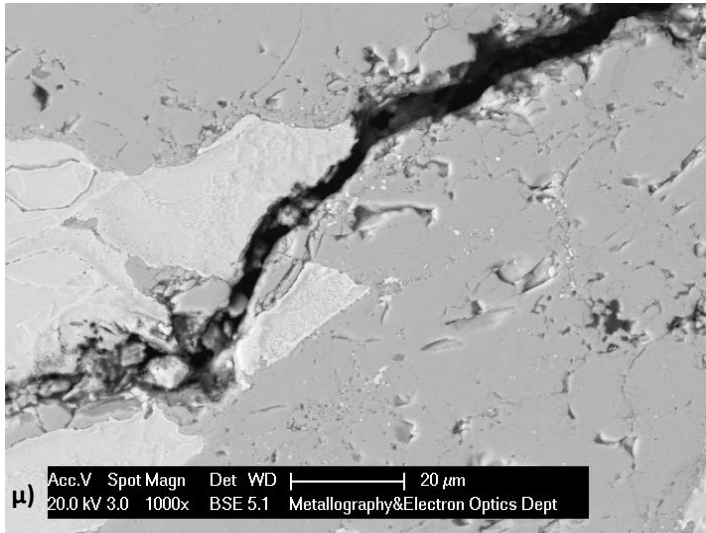
#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



#### Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας



**Εικόνα 32:** Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των δειγμάτων που προέκυψαν από το δοκίμιο 4. Οι εικόνες είναι από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE Detector). α), β) Κατακρήμνιση Cu στη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου και εντός του οξειδίου, γ) εγκλείσματα Cu στο οξύδιο: (δ): αντίστοιχο φάσμα EDX και παρουσία οξειδίων Fe, Si (φαύαλιτης) κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου: (ε): φάσμα EDX, επισημαίνονται οι περιεκτικότητες σε Fe, Si, O, στ) σωματίδιο Cu κοντά σε οξύδιο, ζ) κατακρήμνιση Cu στα όρια κόκκων του φερρίτη, η) σωματίδια Cu, θ) Cu κατά μήκος της ρωγμής και ι) το αντίστοιχο φάσμα EDX, κ) κατακρήμνιση Cu εντός του φερρίτη, λ), μ) μορφολογία της ρωγμής και λεπτομέρεια αυτής, ν) παρουσία οξειδίων εντός της ρωγμής.

Ο χαλκός ως βαρύτερο στοιχείο από τον σίδηρο στις μικρογραφίες του SEM εμφανίζεται πιο λευκός. Η περιεκτικότητα του δοκιμίου σε χαλκό, όπως απεικονίζεται και στα φάσματα EDX, είναι υψηλή.

Φωτογραφίες α), γ), κ) [40].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν με τη χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δείγματα προϊόντων χάλυβα, τα οποία παρουσίαζαν εκτεταμένες επιφανειακές ατέλειες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συγκεκριμένα δείγματα προέρχονταν από δοκιμές της βιομηχανίας για την παραγωγή τελικών προϊόντων (ελασμάτων) από χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (περίπου 0,1% w.t. C) και μικροκραματωμένου με Nb, V, Ti.

Καταβλήθηκε προσπάθεια επιστημονικής εξήγησης των φαινομένων (διάχυση χαλκού, οξειδωση, απανθράκωση) που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας και σύνδεσης αυτών με τις παρατηρούμενες στα δείγματα ατέλειες. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στο ρόλο που διαδραματίζει ο χαλκός στην εμφάνιση αυτών. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί του βάθους της απανθράκωσης, οι οποίοι συσχετίστηκαν με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Το ποσοστό του περιεχόμενου χαλκού στα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν 0,25-0,30% w.t., δηλαδή πολύ λιγότερο από τη μέγιστη διαλυτότητά του στον ωστενίτη (8% w.t.) και στο φερρίτη (3% w.t.). Θα ανέμενε, λοιπόν, κανείς ο χαλκός να βρίσκεται σε στερεή διάλυση εντός της μητρικής δομής. Παρ' όλ' αυτά, κάτι τέτοιο δε συνέβη, καθώς κατά τη μελέτη των δοκιμίων βρέθηκαν εγκλείσματα μεταλλικού χαλκού στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου, εντός του οξειδίου, στα όρια των κόκκων του φερρίτη και τέλος, κατά μήκος των ρωγμών [Εικόνα 32]. Μάλιστα, όπως αποδεικνύεται και από τη θεωρητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε, η κατακρήμνιση του χαλκού ευθύνεται για την έναρξη και διάδοση των ρωγμών (hot shortness). Αποτέλεσμα, αυτών ήταν η υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων (μείωση της αξίας τους, πώληση όχι ως first choice, αλλά ως second choice material).

Για την εξήγηση της παραπάνω παρατήρησης πρέπει να ληφθούν υπόψη τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και να προσδιοριστούν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη του μεταλλικού χαλκού εντός του μετάλλου εξηγείται βάσει: α) της διάχυσης του άνθρακα σε διαπλεγματικές θέσεις (απανθράκωση) και β) της διάχυσης υποκατάστασης του χαλκού. Προϋπόθεση, ωστόσο, για την κατακρήμνιση του χαλκού είναι η οξειδωση του σιδήρου. Η απανθράκωση και η οξειδωση του σιδήρου είναι φαινόμενα, τα

οποία, όπως έχει προαναφερθεί, λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης.

Η κατακρήμιση του χαλκού συμβαίνει μετά την αναθέρμανση, κατά την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου στην επιφάνεια του χάλυβα οξειδίου (descaling). Σε αυτό το στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας και λόγω της απόψυξης των χυτών με ρίψη νερού υπό πίεση, λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φερρίτη. Κατά συνέπεια, μειώνεται και η μέγιστη διαλυτότητα του χαλκού από 8% w.t. σε 3% w.t., ποσοστό που σύμφωνα και με το διάγραμμα Fe-Cu [Εικόνα 11] αντιστοιχεί στη μέγιστη διαλυτότητα του χαλκού στον φερρίτη. Προαπαιτήση για την κατακρήμιση χαλκού στο φερρίτη είναι η υπέρβαση της μέγιστης διαλυτότητάς του (3% w.t.), η οποία είναι 10 σχεδόν φορές υψηλότερη από την περιεκτικότητα του χαλκού στη συγκεκριμένη κατηγορία χαλύβων (0,3% w.t.). Κατά την αναθέρμανση του χάλυβα εντός κλιβάνου υπό οξειδωτικές συνθήκες, η περιεκτικότητα του χαλκού όντως αυξάνεται στο 3% w.t., καθόσον μειώνεται ο όγκος του μετάλλου κατά την οξείδωσή του. Αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η κατακρήμιση του χαλκού στα όρια των κόκκων.

Η επίδραση της οξείδωσης του σιδήρου στην κατακρήμιση του χαλκού απεικονίζεται στους υπολογισμούς που ακολουθούν. Κατά την οξείδωση του ωστενίτη, η συνολική μάζα του σιδήρου η οποία καταναλώνεται για τη δημιουργία του οξειδίου στην επιφάνεια του χάλυβα μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

Θεωρούμε θερμοκρασία και χρόνο αναθέρμανσης, εντός του κλιβάνου:  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  και  $t = 3\text{hrs}$ . Έστω ότι το αρχικό στερεό διάλυμα Fe-Cu ζυγίζει συνολικά 100g και περιέχει 0,3% w.t. Cu. Αυτό σημαίνει ότι στα 100g στερεού διαλύματος τα 0,3g αντιστοιχούν στο Cu και τα 99,7g στον Fe. Μετά την οξείδωση η ποσότητα του Cu θα παραμένει ίδια και ίση με 0,3g, ωστόσο αυτή η ποσότητα θα αποτελεί το 3% w.t. της συνολικής μάζας του τελικού στερεού διαλύματος.

Έστω  $x$  η μάζα του τελικού διαλύματος μετά την οξείδωση του σιδήρου:

$$3\% \cdot x = 0,3\text{g} \leftrightarrow x = 10\text{g}$$

Από τα 10g του τελικού στερεού διαλύματος τα 0,3g είναι ο Cu και τα 9,7g ο Fe.

Ο Fe που καταναλώνεται κατά την οξείδωση ισούται με:  $99,7\text{g} - 9,7\text{g} = 90\text{g}$ . Επομένως, συμπεραίνεται ότι προκειμένου να πραγματοποιηθεί κατακρήμιση χαλκού στο φερρίτη πρέπει η περιεκτικότητα του χαλκού να είναι 3% w.t., συνθήκη που ικανοποιείται όταν οξειδωθεί το 90,2% του Fe.



Κατά την οξείδωση του σιδήρου, μέρος του χαλκού εγκλωβίζεται και εντός του οξειδίου, χωρίς ωστόσο να προκαλεί προβλήματα στο μέταλλο, καθώς κατά την απομάκρυνση του οξειδίου (descaling) απομακρύνεται και αυτός μαζί του.

Η απανθράκωση περιλαμβάνει τη διάχυση ατόμων άνθρακα, η οποία είναι πιο ταχεία από τη διάχυση των ατόμων σιδήρου, κατά την οξείδωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, στις υψηλές θερμοκρασίες, εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης, ο ωστενίτης να έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, σε ένα βάθος κάποιων μικρομέτρων κάτω από την επιφάνεια. Κατά την απόψυξη, συνεπώς, σχηματίζεται ένα πλήρως φερριτικό στρώμα κάτω από την επιφάνεια (ζώνη απανθράκωσης). Η ύπαρξη του φερριτίτη είναι σημαντική για την κατακρήμνιση του χαλκού, καθώς μειώνει τη διαλυτότητα αυτού από 8% w.t. σε 3% w.t.

Διάχυση χαλκού πραγματοποιείται και κατά τη θερμή έλαση, όπου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, σχηματίζεται μια υγρή, πλούσια σε χαλκό, φάση, η οποία διεισδύει μεταξύ των ορίων των κόκκων και τα διαβρέχει. Κατά τη διαμόρφωση του υλικού, υπό την επίδραση φορτίων, προκαλείται περικρυσταλλική θραύση (inter-granular fracture / LME: liquid metal embrittlement, δηλαδή ψαθυροποίηση λόγω υγροποίησης των ορίων των κόκκων).

Επιπρόσθετα, η απανθράκωση προκαλεί μείωση της επιφανειακής σκληρότητας του υλικού, εξαιτίας της απουσίας περλίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαλμάτων κατά την έλαση, ειδικά όταν δεν έχει υπολογιστεί ο βαθμός υποβιβασμού που απαιτείται για την ορθή διαμόρφωση του ελάσματος. Παράδειγμα της επίδρασης της απανθράκωσης στη διαμόρφωση του υλικού φαίνεται στην Εικόνα 28θ, όπου παρατηρείται η αλληλοεπικάλυψη της επιφάνειας του υλικού (overlapping), η οποία οφείλεται και στο μικρό υποβιβασμό του πάχους.

### Υπολογισμοί βάθους απανθράκωσης

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί του βάθους της απανθράκωσης, πραγματοποιήθηκαν για τα δύο δοκίμια χυτών, 1 και 2, με περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,089% w.t. και 0,099% w.t., αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε ο 2<sup>ος</sup> νόμος του Fick και τρία διαφορετικά μοντέλα, βάσει των οποίων προσδιορίστηκε ο συντελεστής διάχυσης D του άνθρακα. Τα μοντέλα αυτά επιλέχτηκαν έτσι, ώστε στην 1<sup>η</sup> περίπτωση το D<sub>0</sub> και το Q να είναι ανεξάρτητα από την % w.t. περιεκτικότητα σε άνθρακα (C), στη 2<sup>η</sup> να εξαρτάται μόνο το D<sub>0</sub> από αυτή και στην 3<sup>η</sup> να εξαρτώνται και τα δύο από την % w.t. περιεκτικότητα σε άνθρακα, όπως φαίνεται στη συνέχεια:

α/α	Συγγραφέας	Φάση	D <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	Q [kJ/mol]
1	Egichi, Iijima and Hirano [41]	Ωστενίτης	0,234	147,8
2	Wells and Mehl [42]	Ωστενίτης	0,07 + 0,06 · C	133,9
3	Tibbets [43]	Ωστενίτης	0,44 · exp (-1,6 · C)	156,5 – 27,6 · C

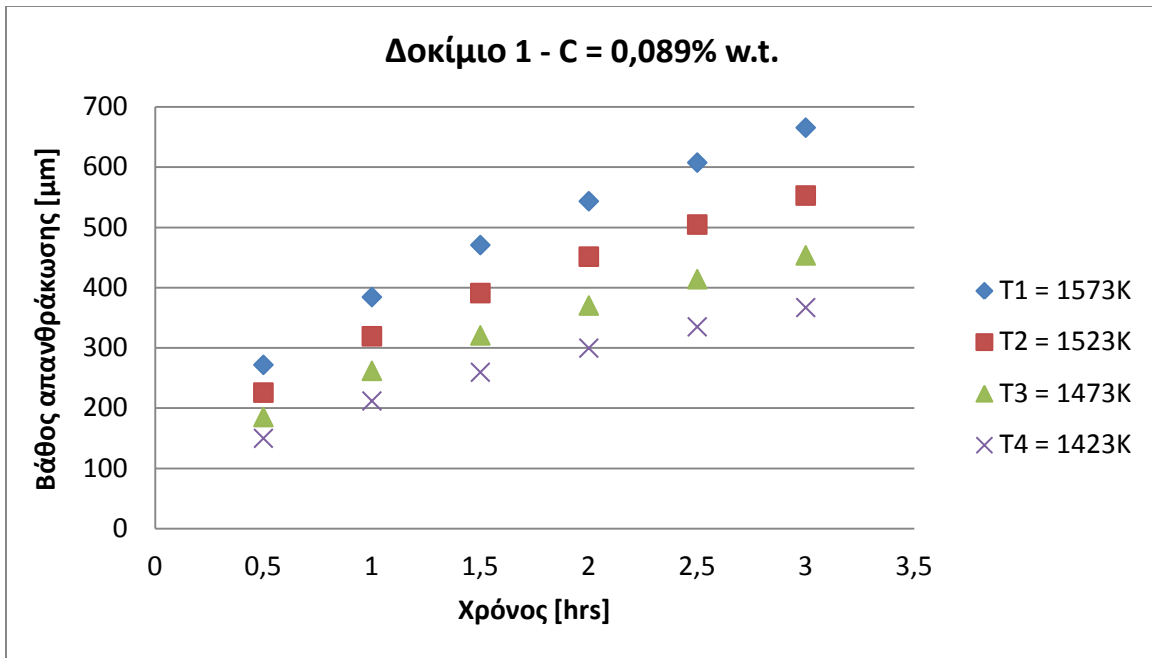
Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις εξής συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου:

T [K]		t [hrs]	
T <sub>1</sub>	1573	t <sub>1</sub>	0,50
T <sub>2</sub>	1523	t <sub>2</sub>	1,00
T <sub>3</sub>	1473	t <sub>3</sub>	1,50
T <sub>4</sub>	1423	t <sub>4</sub>	2,00
		t <sub>5</sub>	2,50
		t <sub>6</sub>	3,00

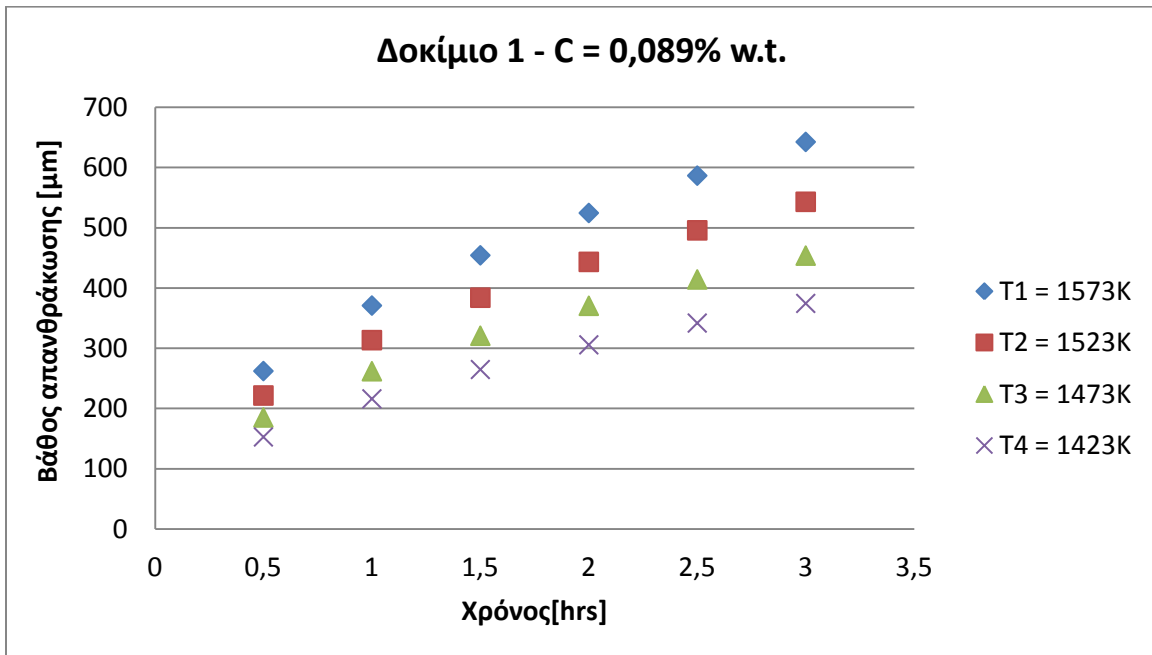
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς του βάθους απανθράκωσης στα δοκίμια 1 και 2, για τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν.

- **Δοκίμιο 1 (C = 0,089% w.t.)**

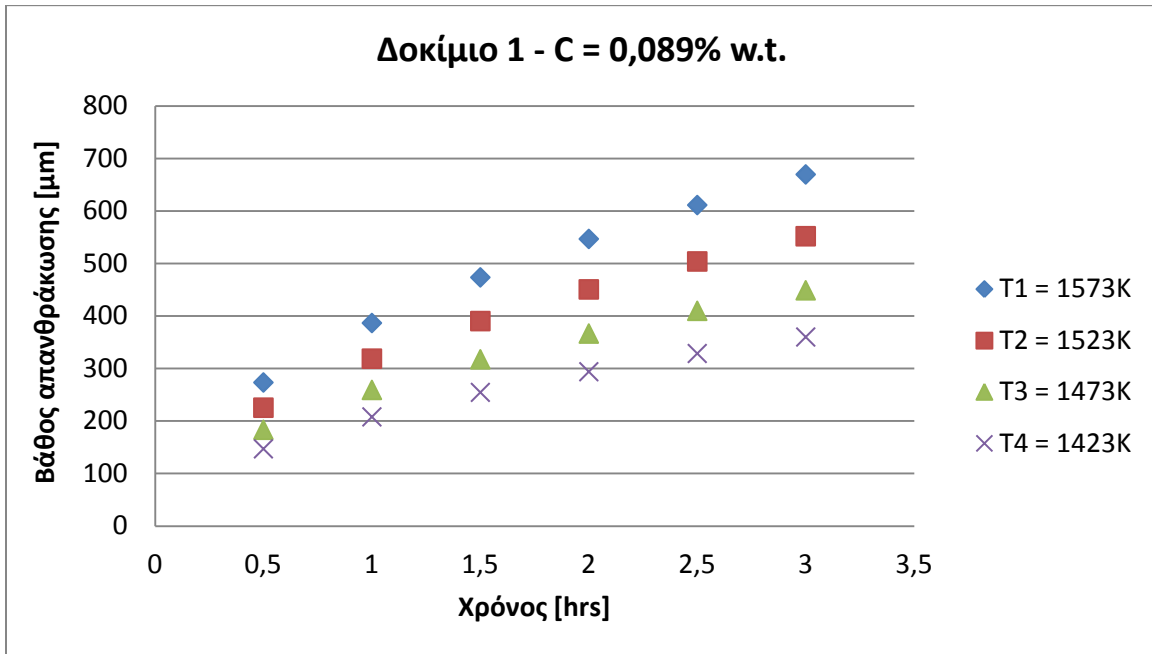
1. **Egichi, Iijima and Hirano:**



2. **Wells and Mehl:**

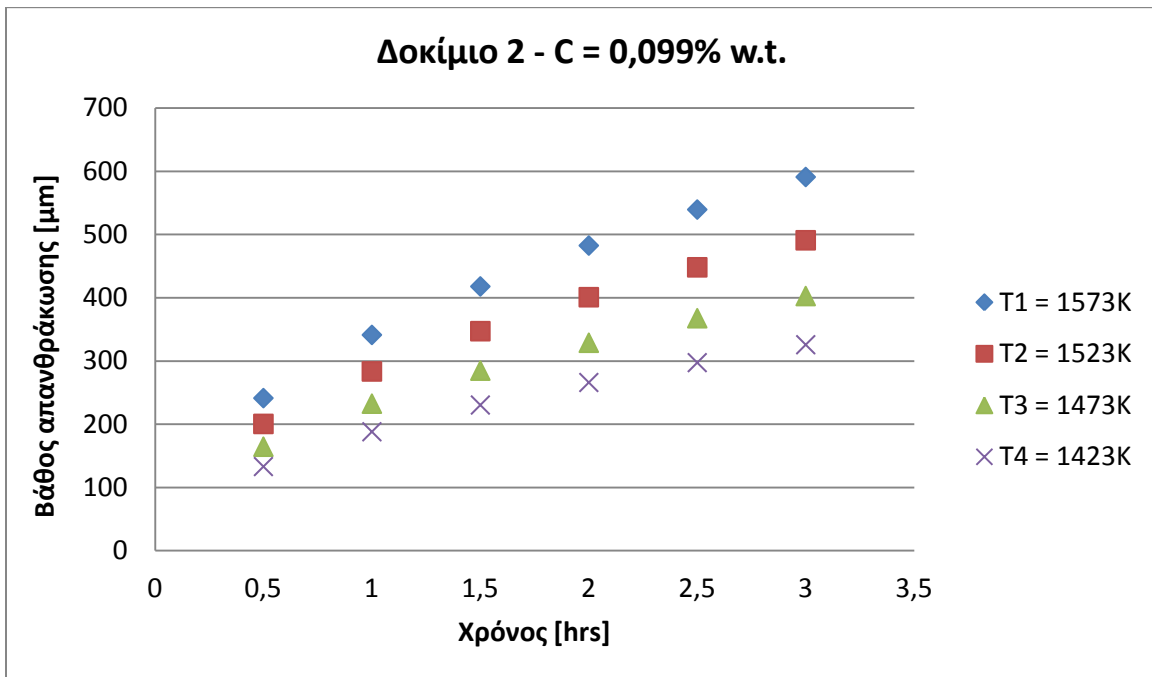


3. Tibbets:

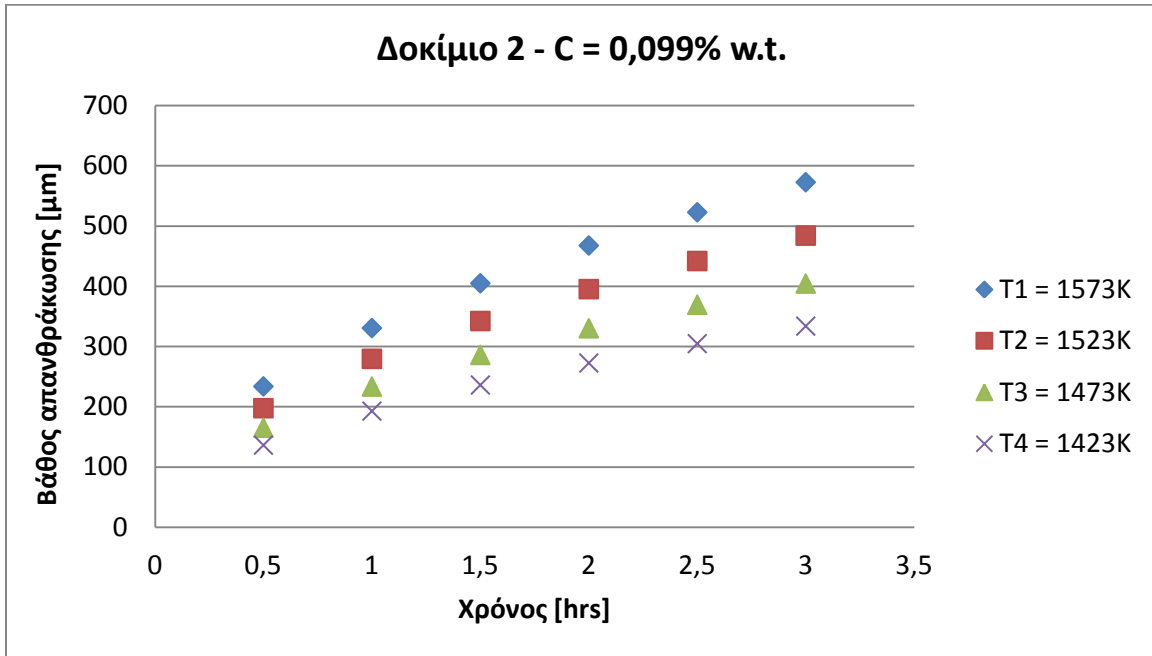


• Δοκίμιο 2 (C = 0,099% w.t.)

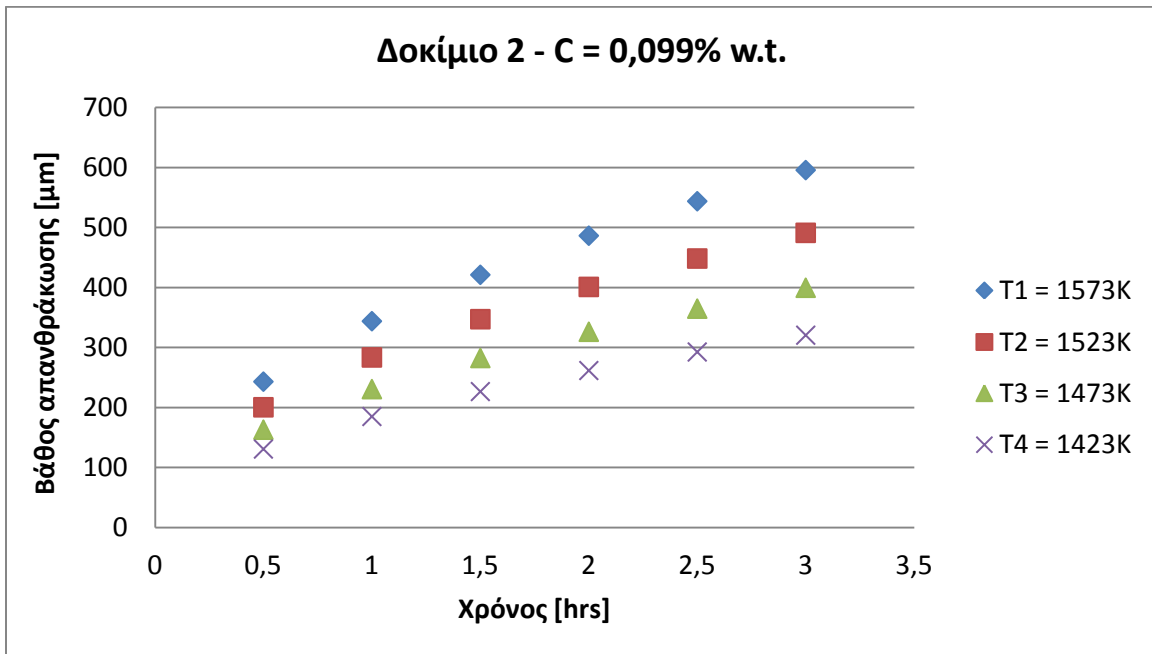
1. Egichi, Iijima and Hirano:



2. Wells and Mehl:



3. Tibbets:



Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς του βάθους απανθράκωσης είναι τα ακόλουθα:

α) Για το ίδιο ποσοστό άνθρακα και για δεδομένο χρόνο παραμονής των χυτών εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του βάθους απανθράκωσης.

β) Για το ίδιο περιεχόμενο σε άνθρακα και σε δεδομένη θερμοκρασία αναθέρμανσης, αύξηση του χρόνου παραμονής του δοκιμίου στον κλίβανο αναθέρμανσης οδηγεί σε αύξηση του βάθους απανθράκωσης.

γ) Αύξηση στην περιεκτικότητα του άνθρακα, προκαλεί μείωση του βάθους της απανθράκωσης, για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Για παράδειγμα, σε συνθήκες  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  και  $t = 3\text{hrs}$ , στο δοκίμιο 1 (0,089% w.t. C) το βάθος της απανθράκωσης που υπολογίστηκε είναι περίπου 640-670 $\mu\text{m}$ , ενώ για το δοκίμιο 2 (0,099% w.t. C) είναι 570-590 $\mu\text{m}$ . Αυτό, ενδεχομένως, οφείλεται στο γεγονός ότι το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται χωρίς ωστόσο να μεταβάλλεται ο ρυθμός διάχυσης του άνθρακα, καθώς αυτός αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, η αύξηση της περιεκτικότητας του άνθρακα και κατά συνέπεια, η αύξηση του ποσοστού του περλίτη στη μικροδομή, φαίνεται να μειώνει το βάθος της απανθράκωσης.

Τα τρία μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς της απανθράκωσης στους  $1300^{\circ}\text{C}$  και για χρόνο παραμονής εντός του κλιβάνου ίσο με 3 ώρες, το μέσο υπολογιζόμενο βάθος απανθράκωσης είναι 500-600 $\mu\text{m}$ . Το βάθος της απανθράκωσης που μετρήθηκε στα υπό μελέτη δοκίμια ήταν ίσο με 250-400 $\mu\text{m}$  [Εικόνα 28ζ, Εικόνα 28θ].

Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι στη μονάδα παραγωγής γίνεται προσπάθεια ελέγχου των οξειδωτικών συνθηκών εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης, με αποτέλεσμα να περιορίζεται το βάθος της απανθράκωσης κατά 50% περίπου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση παλαιοσιδήρου ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χάλυβα σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου καθιστά αναπόφευκτη την παρουσία χαλκού εντός του χάλυβα.

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε προκύπτει ότι ακόμα κι αν η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι μικρότερη από τη μέγιστη επιτρεπόμενη (0,4% w.t.), κατά την παραγωγική διαδικασία δημιουργούνται οι απαιτούμενες συνθήκες για την κατακρήμνισή του.

Η απανθράκωση διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διάχυση του χαλκού στα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας, εντός των ορίων των κόκκων ή και στο εσωτερικό αυτών, καθώς συμβάλλει στο σχηματισμό ενός φερριτικού στρώματος, κατά την απόψυξη του μετάλλου, μετά την αναθέρμανση και πριν την έλαση. Κατά το μετασχηματισμό του ωστενίτη σε φερρίτη μειώνεται η μέγιστη διαλυτότητα του χαλκού από 8% w.t. σε 3% w.t., αντίστοιχα.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, ότι κατακρήμνιση χαλκού παρατηρήθηκε σε εκτενή βαθμό σε προϊόντα χάλυβα, τα οποία προέρχονταν από δοκιμές της βιομηχανίας για παραγωγή χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (0,1% w.t.). Σε αντίστοιχα δείγματα προϊόντων χάλυβα με περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,2% w.t., δεν ήταν τόσο έντονο το φαινόμενο της διάχυσης χαλκού και της συνεπακόλουθης θερμής ρηγμάτωσης των προϊόντων.

Η επιλεκτική οξείδωση του σιδήρου, η οποία λαμβάνει χώρα παράλληλα με την απανθράκωση, εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης συμβάλλει, επίσης καθοριστικά, στον εγκλωβισμό του χαλκού στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου και στη μεταγενέστερη κατακρήμνιση αυτού στα όρια των κόκκων.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι για τον περιορισμό του φαινομένου της διάχυσης και κατακρήμνισης του χαλκού απαιτείται ο έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας εντός του κλιβάνου αναθέρμανσης, δηλαδή οι οξειδωτικές συνθήκες, η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής των χυτών εντός αυτού. Οι οξειδωτικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό οξείδωσης του σιδήρου, ενώ η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής εντός του κλιβάνου επιδρούν στο ρυθμό διάχυσης του άνθρακα, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διάχυσης του χαλκού. Αυτό πρακτικά, σημαίνει ότι το βάθος της απανθρακωμένης ζώνης είναι μεγαλύτερο από το βάθος στο οποίο διαχέεται ο χαλκός εντός του μετάλλου, υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου.

Τέλος, είναι σημαντικό να επιλέγεται ορθά η χημική σύσταση του παραγόμενου χάλυβα. Προσθήκες χημικών στοιχείων, όπως είναι το πυρίτιο (έως 0,4% w.t.), περιορίζουν την κατακρήμνιση του χαλκού και κατά συνέπεια, περιορίζουν το φαινόμενο της θερμής ρηγμάτωσης. Το πυρίτιο δημιουργεί τις συνθήκες εγκλωβισμού του χαλκού εντός του οξειδίου (scale), έτσι ώστε να απομακρύνεται κατά τη διεργασία απομάκρυνσης του οξειδίου (descaling).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] *ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys*. ASM International, 1990.
- [2] R. W. Cahn, P. Haasen (editors). *Physical Metallurgy Vol. 1, 2, 3*. Elsevier Science B.V. 4<sup>th</sup> edition, 1996.
- [3] H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe. *Steels – Microstructure and Properties*. Elsevier Ltd. 3<sup>rd</sup> edition, 2006.
- [4] W. D. Callister Jr. *Materials Science and Engineering – An Introduction*. John Willey and Sons, Inc. 7<sup>th</sup> edition, 2007.
- [5] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής. *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*. Εκδ. Παπασωτηρίου. 2<sup>η</sup> έκδοση, ΑΘΗΝΑ 2008.
- [6] J. R. Davis. *Alloying – Understanding the basics*. ASM International, 2001
- [7] M. Maalekian. *The Effects of Alloying Elements on Steels (I)*. TU Graz. October 2007
- [8] W. B. Morrison. *Overview of Microalloying in Steel*.
- [9] *ASM Handbook, Volume 15, Casting*. ASM International, 1998.
- [10] Χ. Ν. Παναγόπουλος. *Στερεοποίηση και Χύτευση*. ΕΜΠ, Αθήνα 1997.
- [11] J. H. Jang, D. E. Lee, M. Y. Kim, H. G. Kim. “Investigation of the slab heating characteristics in a reheating furnace with the formation and growth of scale on the slab surface”. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53 (2010), pp. 4326-4332.
- [12] Y. J. Jang, S. W. Kim. “An Estimation of a Billet Temperature during Reheating Furnace Operation”. *International Journal of Control, Automation, and Systems*, vol. 5, no. 1, pp. 43-50, February 2007.
- [13] Dong-Eun Lee. “Evaluation of Optimal Residence Time in a Hot Rolled Reheating Furnace”. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 59 (2011)
- [14] G. E. Dieter. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Books, 1988.

- [15] Γ. Δ. Παπαδημητρίου. *Μεταλλοτεχνία*. ΕΜΠ.
- [16] S. Imai. "General Properties of TMCP Steels". *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Offshore and Pollar Engineering Conference* (2002).
- [17] E. E. Sampson, S. Seetharman. "Effect of Si on Hot Shortness". *Iron and Steel Technology*. January 2013.
- [18] Γ. Φούρλαρης. *Επίδραση της παρουσίας του χαλκού στον περλιτικό και μπαινιτικό μετασχηματισμό των χαλύβων*. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ 1991.
- [19] *ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992.
- [20] H. Fredriksson, K. Hansson and A. Olsson. "On the mechanism of liquid copper penetration into iron grain boundaries". *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2001; 30: 41-50.
- [21] L. G. Garza, C. J. Van Tyne. "Surface hot-shortness of 1045 forging steel with residual copper". *Journal of Materials Processing Technology* 159 (2005) 169-180.
- [22] K. Shibata et. al. "Suppression of Surface Hot Shortness due to Cu in Recycled Steels". *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 3 (2002) pp. 292-300.
- [23] S.-J. Seo, K. Asakura, K. Shibata. "Effects of 0.4% Si and 0.02% P Additions on Surface Hot Shortness on 0.1% C – 0.5% Mn Steels Containing 0.5% Cu". *ISIJ International*, Vol. 37 (1997), No. 3 pp. 240-249.
- [24] H. T. Abuluwefa. "Kinetics of High Temperature Oxidation of High Carbon Steels in Multi-component Gases Approximating Industrial Steel Reheat Furnace Atmospheres". *In proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists. 2012 Vol. II*, March 14-16, 2012, Hong Kong.
- [25] W. Sun et al. "Oxide scales growth of low-carbon steel at high temperatures". *Journal of Materials Processing Technology* 155-156 (2004), pp.1300-1306.
- [26] J. Ramirez-Cuellar et al. "Mechanics of Formation and Removal of the Primary Oxide in a Tunnel Furnace by the Descaling on a Compact Plant for Flat Products". *ISIJ International*, Vol. 51 (2011), No. 3, pp. 409-415.

- [27] M. Krzyzanowski, J. H. Beynon, D. C. J. Farrugia. *Oxide Scale Behavior in High Temperature Metal Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010
- [28] H. T. Abuluwefa. *Scale formation in a Walking Beam Steel Reheat Furnace*. McGill University, 1992.
- [29] Y. Prawoto, M. Ikeda, S.K. Manville, A. Nishikawa, *Engineering Failure Analysis*, 15 (2008) 1155-1174.
- [30] S. Choi, S. van der Zwaag, "Prediction of Decarburized Ferrite Depth Of Hypoeutectoid Steel with Simultaneous Oxidation". *ISIJ International*, Vol. 52 (2012), No. 4, pp. 549-558.
- [31] Y. Prawoto, N. Sato, I. Otani, M. Ikeda, *JMEP*, 13 (2004) 627-636.
- [32] S. W. Mayott. *Analysis of the Effects of Reduced Oxygen Atmospheres on the Decarburization Depths of 300M Alloy Steel*. Master Thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 2010.
- [33] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, New York, 2006.
- [34] G. Parrish. *Carburizing: Microstructure and properties*. ASM International, Ohio, USA, 1999.
- [35] *ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating*, ASM International, 1981.
- [36] P. Zambrano et al. "Modelling oxidation and decarburization for steel stock reheating". *International Heat Treatment and Surface Engineering*, Vol. 1, (2007), No. 4, pp. 171-175.
- [37] D. Li, D. Anghelina, D. Burzic, W. Krieger, E. Kozeschnik, *Steel Research International*, 80 (2009) 304-310.
- [38] Continuous Casting Course, Stahl-Akademia, 27-30 September 2010.
- [39] *ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructure*. ASM International, 1998.

- [40] S. Papaefthymiou et al. "Study on the evolution mechanism of oxidation and Copper diffusion and precipitation phenomena and their effect on the surface quality of steel plates". 3<sup>rd</sup> International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF III) 26-28 June 2013, Kos, Greece
- [41] T. Egichi, Y. Iijima and K. Hirano: *Trans. Jpn Inst. Met.*, 1978, 19, 663
- [42] C. Wells and R. Mehl: *AIMME Techn. Publ.*, 1940, 1180.
- [43] G. L. Tibbets: *J. Appl. Phys.*, 1980, 51, 4813.