



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

**Παραγωγή Επιστρώσεων Ανθεκτικών στη Διάβρωση και
στην Οξείδωση με Τεχνικές Ηλεκτρικού Τόξου**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αικατερίνη Ροκανοπούλου

Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής
Γ.Δ. Παπαδημητρίου

Αθήνα, Μάρτιος 2011



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

**Παραγωγή Επιστρώσεων Ανθεκτικών στη Διάβρωση και
στην Οξειδωση με Τεχνικές Ηλεκτρικού Τόξου**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αικατερίνη Ροκανοπούλου

Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Συμβουλευτική Επιτροπή : Γ.Δ. Παπαδημητρίου, Ομότιμος Καθηγητής ΜΜΜ Ε.Μ.Π.
Γ. Φούρλαρης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΜΜΜ Ε.Μ.Π.
Ε. Χριστοφόρου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΜΜΜ Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2011



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

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 21^η Μαρτίου 2011.

Γ. Φούρλαρης, Αναπληρωτής Καθηγητής MMM ΕΜΠ

Ε. Χριστοφόρου, Αναπληρωτής Καθηγητής MMM ΕΜΠ

Π. Βασιλείου, Καθηγήτρια ΧΜ ΕΜΠ

Γ. Μπατής, Καθηγητής ΧΜ ΕΜΠ

Χ. Παναγόπουλος, Καθηγητής MMM ΕΜΠ

Δ. Παντελής, Καθηγητής ΝΜΜ ΕΜΠ

Α. Τσετσέκου, Επίκουρη Καθηγήτρια MMM ΕΜΠ

Copyright © Αικατερίνη Ροκανοπούλου του Γεωργίου
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περιεχόμενα



Περίληψη	i
Abstract	iv
Ευχαριστίες	vi
<u>Κεφάλαιο 1. Μελέτη του υποστρώματος (διφασικός ανοξείδωτος χάλυβας 2205).</u>	
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Πειραματική διαδικασία	3
1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	6
1.3.1 Μικροδομή	6
1.3.2 Περίθλαση ακτίνων X	7
1.3.3 Τριβολογικές ιδιότητες	11
1.3.4 Αντοχή στη διάβρωση	17
1.3.4.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl	17
1.3.4.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H ₂ SO ₄	22
1.3.4.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα FeCl ₃ ·6H ₂ O	26
1.3.5 Αντοχή στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών	30
1.4 Συμπεράσματα 1 ^{ου} κεφαλαίου	36
<u>Κεφάλαιο 2. Προσθήκη TiC, TiN ή TiB₂ στην επιφάνεια του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205.</u>	
2.1 Εισαγωγή	39
2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	40
2.3 Πειραματική διαδικασία	42

2.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	45
2.4.1 Μικροδομή	45
2.4.2 Περίθλαση ακτίνων X	57
2.4.3 Τριβολογικές ιδιότητες	59
2.5 Συμπεράσματα 2 ^{ου} κεφαλαίου	70
<u>Κεφάλαιο 3. Προσθήκη Al₂O₃ ή Al₂O₃-TiS₂ στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού γάλυβα 2205.</u>	
3.1 Εισαγωγή	72
3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	73
3.3 Πειραματική διαδικασία	76
3.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	78
3.4.1 Μικροδομή	78
3.4.1.1 Σύνθετα επιστρώματα με Al ₂ O ₃	78
3.4.1.2 Σύνθετα επιστρώματα με Al ₂ O ₃ -TiS ₂	85
3.4.2 Περίθλαση ακτίνων X	90
3.4.3 Τριβολογικές ιδιότητες	93
3.4.3.1 Σύνθετα επιστρώματα με Al ₂ O ₃	93
3.4.3.2 Σύνθετα επιστρώματα με Al ₂ O ₃ -TiS ₂	96
3.5 Συμπεράσματα 3 ^{ου} κεφαλαίου	99
<u>Κεφάλαιο 4. Προσθήκη αζώτου στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού γάλυβα 2205.</u>	
4.1 Εισαγωγή	101

4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	101
4.3 Πειραματική διαδικασία	103
4.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	105
4.4.1 Μικροδομή	105
4.4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση της διαλυτότητας του αζώτου στον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205	111
4.4.2.1 Επίδραση της πίεσης	111
4.4.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας	111
4.4.2.3 Επίδραση των κραματικών στοιχείων	112
4.4.2.4 Ταυτόχρονη επίδραση πίεσης, θερμοκρασίας και κραματικών στοιχείων	114
4.4.2.5 Επίδραση του πλάσματος	115
4.4.3 Κινητική ανάλυση της διαλυτότητας του αζώτου στον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205	118
4.4.3.1 Περιγραφή του κινητικού μοντέλου	118
4.4.3.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου	121
4.4.3.3 Εφαρμογή των παραμέτρων στην κινητική ισορροπία	124
4.4.4 Περίθλαση ακτίνων X	127
4.4.5 Σκληρότητα	130
4.4.6 Τριβολογικές ιδιότητες	130
4.4.7 Αντοχή στη διάβρωση	133
4.4.7.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl	133
4.4.7.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H ₂ SO ₄	136
4.4.7.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα FeCl ₃ ·6H ₂ O	138
4.5 Συμπεράσματα 4 ^{ου} κεφαλαίου	139

<u>Κεφάλαιο 5. Ταυτόχρονη προσθήκη αζώτου και TiC στην επιφάνεια του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205.</u>	
5.1 Εισαγωγή	143
5.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	143
5.3 Πειραματική διαδικασία	146
5.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	148
5.4.1 Μικροδομή	148
5.4.2 Περίθλαση ακτίνων X	153
5.4.3 Φασματοσκοπία Raman	156
5.4.4 Τριβολογικές ιδιότητες	161
5.4.5 Αντοχή στη διάβρωση	164
5.4.5.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl	164
5.4.5.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H ₂ SO ₄	167
5.4.5.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα FeCl ₃ ·6H ₂ O	169
5.5 Συμπεράσματα 5 ^{ου} κεφαλαίου	170
<u>Κεφάλαιο 6. Προσθήκη Ni στην επιφάνεια του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205.</u>	
6.1 Εισαγωγή	172
6.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	174
6.2.1 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Cr	174
6.2.2 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Ni	175
6.2.3 Οξείδωση των κραμάτων Ni-Cr	175
6.2.4 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Ni-Cr	176

6.2.5	Νόμοι της οξείδωσης	182
6.2.6	Διάβρωση των κραμάτων Ni-Fe-Cr με υψηλή συγκέντρωση νικελίου	183
6.3	Πειραματική διαδικασία	184
6.4	Αποτελέσματα και συζήτηση	186
6.4.1	Μικροδομή	186
6.4.2	Περίθλαση ακτίνων X	188
6.4.3	Αντοχή στη διάβρωση	190
6.4.3.1	Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl	190
6.4.3.2	Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H ₂ SO ₄	191
6.4.3.3	Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα FeCl ₃ ·6H ₂ O	193
6.4.4	Αντοχή στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών	193
6.5	Συμπεράσματα 6 ^{ου} κεφαλαίου	196
	<u>Γενικά Συμπεράσματα</u>	199
	<u>Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</u>	200
	<u>Βιβλιογραφία</u>	201

Περίληψη



Ο διαφασικός ανοξειδωτός χάλυβας 2205 (UNS S31803) χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, στις οποίες απαιτείται συνδυασμός μηχανικής αντοχής και αντοχής στη διάβρωση. Στη διδακτορική αυτή διατριβή, πραγματοποιήθηκαν διάφορες επιφανειακές κατεργασίες του χάλυβα 2205, με την τεχνική μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (Plasma Transferred Arc-PTA) ώστε να διευρυνθεί το πεδίο εφαρμογής του χάλυβα αυτού και να βελτιωθούν οι επιδόσεις του στις τρέχουσες εφαρμογές.

Η σκληρότητα και η αντοχή στην τριβή του χάλυβα 2205 βελτιώθηκαν με την εισαγωγή σκληρών κεραμικών σωματιδίων, συγκεκριμένα TiC, TiB₂, TiN και Al₂O₃, στην επιφάνειά του, με τη χρήση της τεχνικής PTA, με σκοπό την παρασκευή ενός σύνθετου επιστρώματος μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composite-MMC coating). Η αναλογία όγκου του ωστενίτη προς το φερρίτη διαταράχθηκε ελαφρώς σε σχέση με την αναλογία του χάλυβα 2205. Το σύνθετο επίστρωμα μεταλλικής μήτρας που παρασκευάστηκε με την προσθήκη TiB₂ παρουσίασε περιοχές με πυκνή διασπορά των κεραμικών σωματιδίων ενίσχυσης. Ο συντελεστής τριβής έναντι ακίδας Al₂O₃ μετρήθηκε με την τεχνική ακίδας επί δίσκου (pin-on-disc) και βρέθηκε χαμηλότερος για τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με TiC και TiN ενώ ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά 1 έως 1½ τάξη μεγέθους, σε όλα τα επιστρώματα, ανάλογα με το επιβαλλόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του χάλυβα 2205.

Τα σύνθετα επιστρώματα μεταλλικής μήτρας που παρασκευάστηκαν με τη χρήση Al₂O₃ βελτιώθηκαν περαιτέρω με την ταυτόχρονη προσθήκη ενός στερεού λιπαντικού, του TiS₂. Η μικροδομή που προέκυψε αποτελείτο από ωστενιτοφερριτική μήτρα με σωματίδια Al₂O₃ περιτυλιγμένα από TiS και Ti₄S₂C₂ καθώς και από ευηκτικά σωματίδια TiS και Ti₄S₂C₂. Τα δύο αυτά μικροσυστατικά μείωσαν σημαντικά το συντελεστή τριβής του τριβοσυστήματος επίστρωμα/ακίδα Al₂O₃ ενώ ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά 2½ με 3 τάξεις μεγέθους, ανάλογα με το επιβαλλόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης.

Η αντοχή στη διάβρωση του χάλυβα 2205 βελτιώθηκε με την εισαγωγή σημαντικής ποσότητας αζώτου στην επιφάνειά του, με την τεχνική PTA. Το πλασμογόνο και το

προστατευτικό αέριο είχαν την ίδια σύσταση, συγκεκριμένα, Ar+5 % κ.ο. N₂ και Ar+10 % κ.ο. N₂. Η μεταλλογραφική εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και η περίθλαση ακτίνων X έδειξε απουσία νιτριδίων. Η μικροδομή συνίστατο κυρίως από ωστενίτη υψηλού αζώτου και περίπου 10 % κ.ο. φερρίτη. Ο συντελεστής τριβής έναντι ακίδας Al₂O₃ αυξήθηκε ελαφρώς, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του χάλυβα 2205 ενώ ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά 1 με 1½ τάξη μεγέθους, ανάλογα με το επιβαλλόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης. Η αντοχή στη διάβρωση σε υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl και 1 N H₂SO₄, καθώς και η αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς σε διάλυμα FeCl₃.6H₂O, βελτιώθηκαν σε σχέση με το χάλυβα 2205.

Η ταυτόχρονη προσθήκη κεραμικών σωματιδίων (TiC) και αζώτου στην επιφάνεια του χάλυβα 2205, με την τεχνική PTA, οδήγησε στην παρασκευή ενός σύνθετου επιστρώματος μεταλλικής μήτρας με καρβονιτρίδιο του τιτανίου (TiC_xN_y), ως σωματίδια ενίσχυσης και 0,65 % κ.β. άζωτο, βάσει φασματογράφου μάζας. Η χρήση περίθλασης ακτίνων X και φασματοσκοπίας Raman έδειξε ότι τα σύνθετα επιστρώματα που παρασκευάζονται στην επιφάνεια του χάλυβα 2205 με την προσθήκη TiC, με ή χωρίς ταυτόχρονη προσθήκη αζώτου, έχουν καρβονιτρίδιο του τιτανίου, ως σωματίδια ενίσχυσης. Στη δεύτερη περίπτωση, το άζωτο προέρχεται από την χημική σύσταση του χάλυβα 2205 (0,17 % κ.β. άζωτο). Και στις δύο περιπτώσεις, το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου ενσωματώθηκε στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiC. Όμως, ένα μέρος του αζώτου διαλύεται στην ωστενιτοφερριτική μήτρα και με τον τρόπο αυτό, το σύνθετο επίστρωμα μεταλλικής μήτρας που παρασκευάστηκε με ταυτόχρονη προσθήκη TiC και αζώτου είχε πιο ισορροπημένη αναλογία όγκου ωστενίτη/φερρίτη, σε σχέση με το επίστρωμα στο οποίο δεν έγινε προσθήκη αζώτου. Ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς έναντι ακίδας Al₂O₃ ήταν μειωμένοι σε σχέση με τις τιμές του μη ενισχυμένου χάλυβα 2205 και σε σχέση με τις τιμές του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με την προσθήκη TiC χωρίς άζωτο. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ήταν μειωμένες σε σχέση με εκείνες του χάλυβα 2205 αλλά βελτιωμένες σε σχέση με το επίστρωμα που παρασκευάστηκε χωρίς την προσθήκη αζώτου.

Σε μια προσπάθεια, να προσεγγιστεί η αντοχή στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας των εμπορικών κραμάτων Ni-Fe-Cr, τα οποία είναι ιδιαίτερα ακριβά σε σύγκριση με τον χάλυβα 2205, παρασκευάστηκε, με την τεχνική PTA, ένα παρόμοιο επίστρωμα

στην επιφάνεια του χάλυβα 2205, με την χρήση σκόνης Ni. Η παραχθείσα επιφάνεια αποτελείται από fcc-(Ni,Fe,Cr) με 43 % κ.β. Ni, 43 % κ.β. Fe και 13 % κ.β. Cr. Η αντοχή στη διάβρωση, σε υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl και 1 N H₂SO₄ καθώς και η αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς βελτιώθηκαν, σε σχέση με το χάλυβα 2205. Η αντοχή στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας μελετήθηκε σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, στους 1000 °C, για 1000 ώρες. Ο ρυθμός οξείδωσης του επιστρώματος Ni-Fe-Cr που παρασκευάστηκε ακολουθεί τον παραβολικό νόμο και είναι μειωμένος σε σχέση με τον ρυθμό οξείδωσης του χάλυβα 2205. Το οξείδιο αποτελείται από Fe₂O₃, Cr₂O₃ και μικτά οξείδια Ni-Fe και Ni-Cr.

Abstract



Duplex stainless steel 2205 (UNS S31803) is widely used in many engineering applications where a combination of mechanical strength and corrosion resistance is required. In this thesis, several surface treatments of DSS 2205 were performed using the Plasma Transferred Arc (PTA) technique in order to expand the field of applications of this steel and to improve its performance in current applications.

The hardness and the wear resistance of DSS 2205 was improved by introducing hard ceramic particles, namely TiC, TiB₂, TiN and Al₂O₃, on its surface and thus producing a metal matrix composite (MMC) coating. The austenite to ferrite volume ratio of the matrix was slightly disturbed compared to the ratio of the as received DSS 2205. The MMC coating produced with the addition of TiB₂ exhibited some areas with dense agglomerations of the ceramic reinforcement. The friction coefficient against an Al₂O₃ counterbody was measured using the pin-on-disc method and it was found lower for the coatings produced with TiC and TiN while the wear rate was reduced, by 1 to 1½ orders of magnitude, depending on the applied load and the sliding velocity, in all coatings, compared to the as received DSS 2205.

The coatings produced with the addition of Al₂O₃ were further improved with the simultaneous addition of a solid lubricant (TiS₂). The resulting microstructure consisted of an austenitic-ferritic matrix with Al₂O₃ particles enveloped by TiS and Ti₄S₂C₂ as well as of eutectic TiS and Ti₄S₂C₂. Both of these constituents diminished considerably the friction coefficient of the tribopair MMC coating/Al₂O₃ counterbody while the wear rate was reduced by 2½ to 3 orders of magnitude, depending on the applied load and the sliding velocity.

The corrosion resistance of DSS 2205 was improved by introducing a considerable amount of nitrogen in its surface, using the PTA technique. The plasma and the shielding gas had the same composition, namely Ar+5 % vol. N₂ and Ar+10 % vol. N₂. No nitrides were observed either by scanning electron metallographic observation or by X-ray diffraction. The microstructure consisted mainly of high nitrogen austenite and approximately 10 % vol. ferrite. The friction coefficient against an Al₂O₃ counterbody was slightly increased, compared to the as received DSS 2205, but the wear rate was reduced by 1 to 1½ orders of magnitude, depending on the applied

load and the sliding velocity. The corrosion properties in 3.5 % wt. NaCl and 1 N H₂SO₄ aqueous solutions were improved, compared to DSS 2205, as well as the pitting corrosion resistance in FeCl₃.6H₂O solution.

A combination of ceramic particles (TiC) and nitrogen introduced on the surface of DSS 2205, using the PTA technique, resulted in a MMC coating with titanium carbonitride (TiC_xN_y) as reinforcement and 0.65 % wt. nitrogen. X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy revealed that MMC coatings produced on the surface of DSS 2205 by adding TiC, with or without nitrogen addition, resulted in titanium carbonitride reinforcement. In the latter case, nitrogen was provided by nitrogen contained in the as received DSS 2205 (0.17 % wt. nitrogen). Most of the nitrogen was incorporated into the titanium carbide lattice in both cases; however, a limited amount was dissolved in the matrix, thus the MMC coating produced with TiC and nitrogen addition exhibited a more balanced volume fraction of the austenitic and the ferritic phases, compared to the MMC coating produced solely with TiC. The friction coefficient and the wear rate against an Al₂O₃ counterbody were improved compared to the values corresponding to the as received DSS 2205 and to those of the TiC-reinforced 2205 coatings without nitrogen addition. The corrosion properties were inferior compared to those of the DSS 2205 but improved relatively to the TiC-reinforced 2205 coatings without nitrogen addition.

In an attempt to simulate the high temperature performance of commercial Ni-Fe-Cr alloys, which are very expensive compared to DSS 2205, a similar surface was produced on the DSS 2205 substrate with the addition of Ni powder, using the PTA technique. The produced surface consisted of fcc-(Ni,Fe,Cr) with 43 % wt. Ni, 43 % wt. Fe and 13 % wt. Cr. The corrosion properties in 3.5 % wt. NaCl and 1 N H₂SO₄ aqueous solutions, as well as the pitting corrosion resistance in FeCl₃.6H₂O solution, were improved, compared to DSS 2205. The resistance to oxidation in air was studied at 1000 ° C for 1000 h. The oxidation rate followed the parabolic law and it was reduced compared to the rate corresponding to DSS 2205. The oxide consisted of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and complex Ni-Fe and Ni-Cr oxides.

Ευχαριστίες



Με την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η οποία αποτελεί καρπό μακροχρόνιας και εντατικής ερευνητικής προσπάθειας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, Ομότιμο Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., κ. Γεώργιο Παπαδημητρίου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, με την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας αλλά και για την καθοδήγησή του σε όλα τα στάδια της εκπόνησής της.

Θεωρώ υποχρέωση να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου σε όλους όσους με οποιονδήποτε τρόπο συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διδακτορικής διατριβής και ειδικότερα:

Στους Αναπληρωτές Καθηγητές της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., κ.κ. Γεώργιο Φούρλαρη και Ευάγγελο Χριστοφόρου, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τις πολύτιμες συζητήσεις και συμβουλές καθώς και για την κριτική ανάγνωση του τελικού κειμένου.

Στα υπόλοιπα πέντε μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής:

κ. Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., κ. Γεώργιο Μπατή, Καθηγητή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., κ. Χρήστο Παναγόπουλο, Καθηγητή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., κ. Δημήτριο Παντελή, Καθηγητή Ναυπηγών-Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π., κ. Αθηνά Τσετσέκου, Επίκουρη Καθηγήτρια Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., για το χρόνο που αφιέρωσαν και για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της πορείας αυτής.

Στον κ. Πέτρο Τσακιρίδη (Ι.Δ.Α.Χ.) και στην κ. Αικατερίνη Θωμά (Ε.Ε.ΔΙ.Π.) του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για την συμβολή τους στην εκμάθηση και χρήση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης Jeol JSM 6380LV και Jeol JSM 6100.

Στην κ. Μαρία Περράκη (Ε.Ε.ΔΙ.Π.) και στον κ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη (Επίκουρο Καθηγητή) του τομέα Γεωλογικών Επιστημών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για τη λήψη των φασμάτων Raman και για τις χρήσιμες συζητήσεις σχετικά με τη φασματοσκοπία Raman.

Στον κ. Ιωάννη Χαρλαμπίτα, Ε.Τ.Ε.Π. του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για τη συντήρηση των εργαστηρίων Μεταλλογνωσίας και Συγκολλήσεων ώστε να είναι

δυνατή η πραγματοποίηση της ερευνητικής δραστηριότητας μέσα σε αυτά.

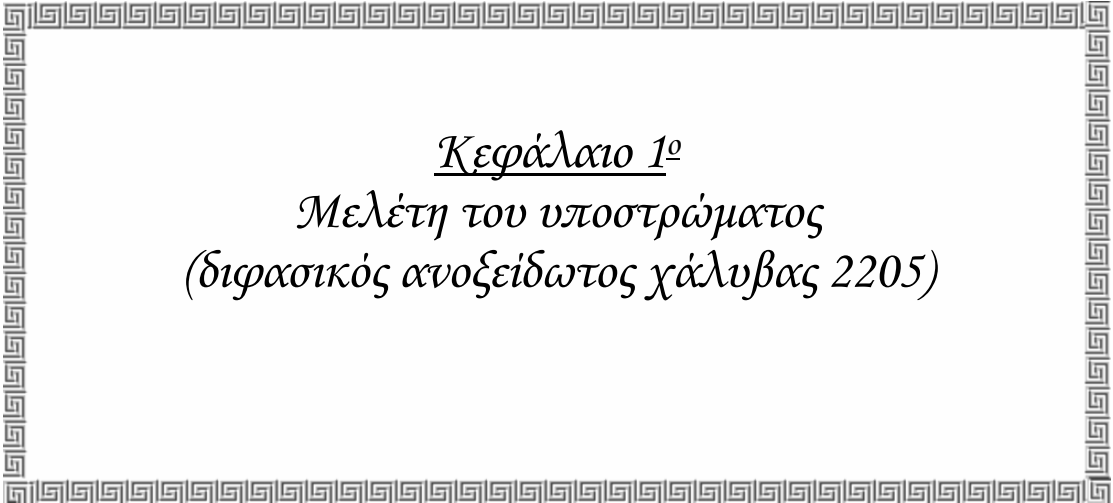
Στον κ. Βασίλη Στεργίου, Μηχανικό Συγκολλήσεων της Ε.Α.Β. για χρήσιμες συζητήσεις σχετικά με θέματα συγκολλήσεων.

Στον κ. Παναγιώτη Σκαρβέλη, Δρ. Μηχανικό Μεταλλείων-Μεταλλουργό Ε.Μ.Π., για την ανιδιοτελή συμβολή του στην υλοποίηση της παρούσας εργασίας και για τις πολύτιμες συζητήσεις που αποτέλεσαν ουσιαστική πηγή έμπνευσης κατά την διάρκεια της έρευνάς μου.

Στην οικογένειά μου, για την υποστήριξη της απόφασής μου να εκπονήσω την διδακτορική αυτή διατριβή.

Στο Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε στην ειδίκευση «Τεχνολογία Επιφανειών».

Τέλος, στους συναδέλφους Υ.Δ. του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για τις γόνιμες επιστημονικές συζητήσεις και για την ευγενή άμιλλα που αποτέλεσε το εφελτήριο για την βελτίωση όλων μας.



Κεφάλαιο 1^ο
Μελέτη του υποστρώματος
(διφασικός ανοξείδωτος χάλυβας 2205)

1.1 Εισαγωγή

Οι διφασικοί ανοξειδωτοί χάλυβες (duplex stainless steels) αποτελούνται από σχεδόν ίσα ποσοστά ωστενίτη γ και φερρίτη α (στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται, πιο συχνά, ως δ -φερρίτης). Η πρώτη αναφορά στην ωστενιτοφερριτική δομή πραγματοποιήθηκε το 1927, από τους E.C. Bain και W.E. Griffith [1], ενώ η παραγωγή ξεκίνησε από την εταιρεία Avesta της Σουηδίας, στις αρχές τις δεκαετίας του 1930, για χρήση στη βιομηχανία χάρτου. Οι πρώτοι διφασικοί ανοξειδωτοί χάλυβες παρασκευάστηκαν ως μια εναλλακτική λύση έναντι των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, οι οποίοι ήταν ιδιαίτερα ακριβοί λόγω της μεγάλης ποσότητας νικελίου που περιείχαν. Όμως, μέχρι τη δεκαετία του 1950 δεν γινόταν προσθήκη αζώτου στη σύσταση των διφασικών ανοξειδωτων χαλύβων, το οποίο σταθεροποιεί τη φάση του ωστενίτη, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά φερρίτη.

	Κρυσταλλικό πλέγμα	Παράμετροι πλέγματος (nm)	Θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού (°C)
Φερρίτης (α)	bcc	a=0,286-0,288	
Ωστενίτης (γ)	fcc	a=0,358-0,362	
Δευτερογενής ωστενίτης (γ_2)	fcc	a=0,358-0,362	
Σίγμα (σ)	Τετραγωνικό	a=0,879 c=0,454	600-1000
χ_1 (χ)	Κυβικό	a=0,892	700-900
Laves (R)	Ρομβοεδρικό	a=1,090 c=1,934	550-650
π -νιτρίδιο	Κυβικό	a=0,647	550-600
Cr_2N	Εξαγωνικό	a=0,480 c=0,447	700-950
M_{23}C_6	Κυβικό	a=1,056-1,065	650-950
M_7C_3	Εξαγωνικό	a=0,452 b=0,699 c=1,211	950-1050
Ταυ (T)	Ορθορομβικό	a=0,405 b=0,484 c=0,286	550-650

Πίνακας 1.1: Φάσεις και ενώσεις που απαντώνται στους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες [2].

Στον πίνακα 1.1, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των φάσεων και των ενώσεων που απαντώνται στους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες [2]. Ο διφασικός

ανοξειδωτος χάλυβας «2205» είναι ένας από τους πλέον χρησιμοποιούμενους χάλυβες αυτής της κατηγορίας. Στον πίνακα 1.2, παρουσιάζονται οι ονομασίες του χάλυβα αυτού, σύμφωνα με τα διάφορα πρότυπα.

Οι κύριες εφαρμογές των διφασικών οστενιτοφερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων είναι πολλές: στην πετροχημική βιομηχανία, στις ωκεάνιες εξέδρες άντλησης πετρελαίου, στην παραγωγή και επεξεργασία χάρτου, στην παραγωγή γεωθερμικής ενέργειας και στη ναυπηγική [3].

Στους πίνακες 1.3-1.5, συνοψίζονται οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 2205 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και οι φυσικές του ιδιότητες [4].

Πρότυπο	Ονομασία διφασικού ανοξειδωτου χάλυβα 2205
ASTM	S31803
EN	1.4462
DIN	X 2 CrNiMoN 22 5 3

Πίνακας 1.2: Πρότυπη ονοματολογία του διφασικού ανοξειδωτου χάλυβα που μελετήθηκε.

Όριο διαρροής R _{0.2} (MPa)	Όριο θραύσης (MPa)	Επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)	Σκληρότητα Vickers	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)
485	680-880	25	285	200

Πίνακας 1.3: Μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 2205 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [4].

Θερμοκρασία (°C)	Όριο διαρροής R _{0.2} (MPa)
100	360
150	335
200	310
250	295
300	280

Πίνακας 1.4: Μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 2205 σε υψηλή θερμοκρασία [4].

Η σύγχρονη έρευνα οδηγεί στην παρασκευή υλικών τα οποία έχουν καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τα προγενέστερα αλλά συχνά έχουν μεγαλύτερο κόστος. Είναι, λοιπόν, απαραίτητο να βελτιώνονται οι ιδιότητες των ήδη χρησιμοποιούμενων υλικών ώστε να μπορούν να είναι ανταγωνιστικά για περισσότερα χρόνια και να διευρύνεται το πεδίο των εφαρμογών τους. Μέσω του εκτεταμένου πειραματικού

μέρους της παρούσας διατριβής, το οποίο παρουσιάζεται στα επόμενα κεφάλαια, δίδεται αυτό το πλεονέκτημα στον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205, καθώς επιτυγχάνεται βελτίωση της αντοχής του στη φθορά, στη διάβρωση και στην οξείδωση, με οικονομικό τρόπο.

Θερμοκρασία liquidus (K)	1718	
Θερμοκρασία solidus (K)	1658	
Πυκνότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	7800	
Ειδική θερμοχωρητικότητα (specific heat capacity), $\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$	Θερμοκρασία, $^{\circ}\text{C}$	
	20	480
	100	500
	200	530
	300	550
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity), $\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$	400	590
	20	14
	100	16
	200	17
	300	19
Συντελεστής θερμικής διαστολής (thermal expansion), $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	400	20
	30-100	13
	30-200	13,5
	30-300	14
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (electrical resistivity), $\mu\Omega\cdot\text{m}$	30-400	14,5
	20	0,74
	100	0,85
	200	0,96
	300	1,00
	400	1,10

Πίνακας 1.5: Φυσικές ιδιότητες του χάλυβα 2205 [4].

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η μικροδομή του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, καθώς και ορισμένες ιδιότητές του (τριβή, διάβρωση, οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών), με σκοπό να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων που θα χρησιμοποιηθεί στα επόμενα κεφάλαια, ως τιμές αναφοράς και θα είναι άμεσα συγκρίσιμη με τις ιδιότητες των παρασκευασθέντων επιστρωμάτων.

1.2 Πειραματική διαδικασία

Η χημική σύσταση του χάλυβα UNS S31803 (2205) προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6. Για την μελέτη του υλικού στο οπτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM), προηγήθηκε κοπή δοκιμίου με δίσκο 40A24 της Struers

(Al₂O₃ με βακελίτη), εγκιβωτισμός σε ρητίνη, λείανση με χαρτιά SiC μέχρι 2000 grit, καθαρισμός σε συσκευή υπερήχων για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών, στίλβωση με διαμαντόπαστα 3μm και 1μm και τέλος ηλεκτρολυτική προσβολή σε διάλυμα 10 N KOH (56 g KOH-100 ml H₂O), εφαρμόζοντας τάση ίση με 6 V για 10 sec. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων του υλικού έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry-EDS) κατά τη διάρκεια της παρατήρησης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ο προσδιορισμός των φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συσκευής περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction-XRD) με ακτινοβολία Cu-K_α (λ=1,54053 Å).

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	Nb	P	C	S	Fe
22,37	5,74	3,20	1,52	0,40	0,17	0,17	0,05	0,02	0,02	0,001	66,58

Πίνακας 1.6: Χημική σύσταση του χάλυβα 2205 (% κ.β.).

Η σκληρότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση σκληρόμετρου Vickers. Η διείδυση της τετραγωνικής πυραμίδας έγινε με επιβαλλόμενο φορτίο 98 N. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις από τις οποίες προσδιορίστηκε η μέση τιμή της σκληρότητας καθώς και το τυπικό σφάλμα.

Οι τριβολογικές ιδιότητες μελετήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής ακίδας επί δίσκου (pin on disc) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95^A. Τα πειράματα ήταν ξηρής τριβής (χωρίς την προσθήκη λιπαντικού) και πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν πάνω σε ένα περιστρεφόμενο δίσκο ενώ το ανταγωνιστικό υλικό ήταν ακίδα Al₂O₃, διαμέτρου 6 mm. Το υλικό αυτό επιλέχθηκε γιατί έχει μεγάλη αντοχή στην εκτριβή, λόγω της σκληρότητάς του και επομένως η ακίδα διατηρεί τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής τριβής και, επίσης, είναι χημικά αδρανής στις συνθήκες του πειράματος, με αποτέλεσμα να μην συντελεί στην αλλαγή του τριβοσυστήματος. Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ήταν 0,15 m.s⁻¹, 0,30 m.s⁻¹, 0,45 m.s⁻¹, 0,60 m.s⁻¹ και 0,90 m.s⁻¹ ενώ τα εφαρμοζόμενα φορτία ήταν 4,9 N, 9,8 N και 19,6 N. Η διανυθείσα απόσταση ήταν 1000 m σε ένα κύκλο ακτίνας 1,6 cm (10.000 κύκλους). Με κατάλληλο λογισμικό μετρήθηκε ο συντελεστής τριβής ενώ ο ρυθμός φθοράς υπολογίστηκε από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της πίστας τριβής, τα οποία μετρήθηκαν με τη χρήση προφιλόμετρου. Οι πίστες τριβής μελετήθηκαν, κατόπιν,

στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τους κυριότερους μηχανισμούς φθοράς.

Η δοκιμή κυκλικής πόλωσης (cyclic polarization) έγινε κατά το πρότυπο ASTM G61-86 και είχε ως σκοπό τη μελέτη της αντοχής του υλικού στη γενική διάβρωση καθώς και τη συμπεριφορά στην διάβρωση με βελονισμούς. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς για τη μέτρηση του δυναμικού ήταν κορεσμένος καλομέλανας (Hg/Hg^{2+} σε κορεσμένο διάλυμα KCl), το οποίο αναφέρεται με το ακρωνύμιο SCE (Saturated Calomel Electrode) και το δυναμικό του, σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode-SHE) είναι ίσο με 0,242 V. Η μελέτη της διάβρωσης έγινε σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl , το pH του οποίου μετρήθηκε με ψηφιακό όργανο και βρέθηκε ίσο με 6,8. Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει το ουδέτερο περιβάλλον και παράλληλα την παρουσία χλωριόντων που προκαλούν διάβρωση με βελονισμούς. Επιπλέον, η διάβρωση μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα 1 N H_2SO_4 , με $\text{pH}=0,3$ το οποίο προσομοιάζει το όξινο περιβάλλον.

Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των επιστρωμάτων στη διάβρωση με βελονισμούς, που αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες αστοχίας στους ανοξειδωτους χάλυβες, χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο G48-80, Method C. Πιο συγκεκριμένα, το πρότυπο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας έναρξης των βελονισμών (Critical Pitting Temperature-CPT). Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, τα δοκίμια τοποθετούνται σε διάλυμα 5 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ επιφάνειας δοκιμίου, ξεκινώντας από μια χαμηλή θερμοκρασία (15 °C). Μετά το πέρας των 72 h σε αυτή τη θερμοκρασία, το δοκίμιο καθαρίζεται και γίνεται παρατήρηση των βελονισμών στο μικροσκόπιο. Αν οι βελονισμοί έχουν βάθος μικρότερο από 0,025 mm, τότε το πείραμα επαναλαμβάνεται με νέο δοκίμιο σε θερμοκρασία 10 °C μεγαλύτερη από την αρχική. Αν οι βελονισμοί είναι μεγαλύτεροι, τότε η διαδικασία επαναλαμβάνεται για θερμοκρασία 5 °C χαμηλότερη. Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών ορίζεται, στο πρότυπο αυτό, ως εκείνη στην οποία το μέσο βάθος των βελονισμών ισούται με 0,025 mm.

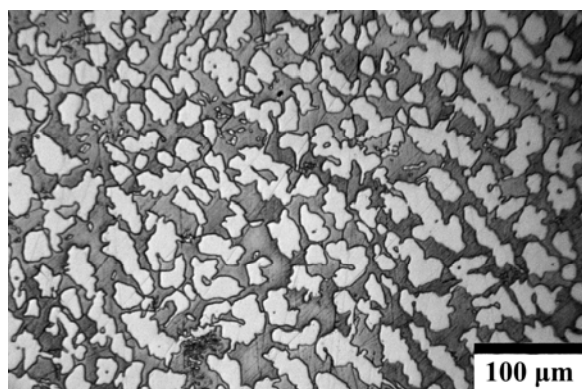
Η μελέτη της συμπεριφοράς στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας έγινε σε φούρνο ηλεκτρικών αντιστάσεων, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, στους 1000 °C. Η θερμοκρασία αυτή είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία δεν προκαλείται

εξάχνωση του Cr_2O_3 . Επίσης, έναυσμα για την επιλογή αυτής της θερμοκρασίας αποτέλεσε η μελέτη των W. Sherwood και S.R. Shatynski [5], σύμφωνα με την οποία η συνοχή των οξειδίων που σχηματίζονται στους 1000 °C, στην επιφάνεια χάλυβα 1018 (98-99 % κ.β. Fe, 0,18 % C, 0,6-0,9 % κ.β. Mn) είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οξειδίων που σχηματίζονται σε χαμηλότερες ή υψηλότερες θερμοκρασίες. Τριάντα δοκίμια ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας πριν την τοποθέτηση τους στο φούρνο και σε χρονικά διαστήματα 100 h, μέχρι τις 1000 h, τρία από αυτά εξέρχονταν και ζυγίζονταν ώστε να προσδιοριστεί ο μέσος όρος της μεταβολής του βάρους τους. Η χημική σύσταση του οξειδίου που σχηματίστηκε στις 1000 ώρες σε συνάρτηση με το πάχος του (composition vs depth) προσδιορίστηκε με τη χρήση EDS (Electron Dispersive X-ray Spectrometry). Παράλληλα, το οξείδιο αυτό αφαιρέθηκε από το δοκίμιο και λειοτριβήθηκε με σκοπό την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής του δομής με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων-X. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μετρήσεων βοήθησε στον τελικό προσδιορισμό της μορφολογίας του οξειδίου. Δεν επιχειρήθηκε να γίνει μελέτη της μεταβολής του οξειδίου σε συνάρτηση με το χρόνο αφού κάτι τέτοιο απαιτεί πιο λεπτομερείς τεχνικές.

1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

1.3.1 Μικροδομή

Η μικροδομή του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, αποτελείται από νησίδες ωστενίτη (ανοιχτόχρωμος) και φερρίτη (σκούρος).



Σχήμα 1.1: Οπτική μεταλλογραφία των δοκιμίων του χάλυβα 2205.

Τα ποσοστά ωστενίτη και φερρίτη μετρήθηκαν με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας σε διαφορετικά δοκίμια του υλικού και προέκυψε ότι ο ωστενίτης καταλαμβάνει το 46 ± 2

% κ.ο. ενώ ο φερρίτης καταλαμβάνει το 54 ± 2 % κ.ο. Η σκληρότητα Vickers του χάλυβα βρέθηκε ίση με 250 ± 12 kg/mm².

Μετά από αναλύσεις EDS στην περιοχή του ωστενίτη και του φερρίτη προσδιορίστηκαν ποσοτικά τα κύρια κραματικά στοιχεία στην κάθε φάση. Από τις τιμές αυτές, υπολογίστηκε ο συντελεστής κατανομής των στοιχείων (partition coefficient), ως ο λόγος της συγκέντρωσης του κραματικού στοιχείου στον φερρίτη προς τη συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στον ωστενίτη, $[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 1.7.

Στοιχείο	% κ.β στον α $[x]_{\alpha}$	% κ.β στον γ $[x]_{\gamma}$	Συντελεστής κατανομής $[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$
Cr	$22,33 \pm 0,12$	$21,07 \pm 0,11$	1,06
Ni	$4,88 \pm 0,07$	$5,14 \pm 0,05$	0,95
Mo	$4,01 \pm 0,06$	$3,52 \pm 0,03$	1,14

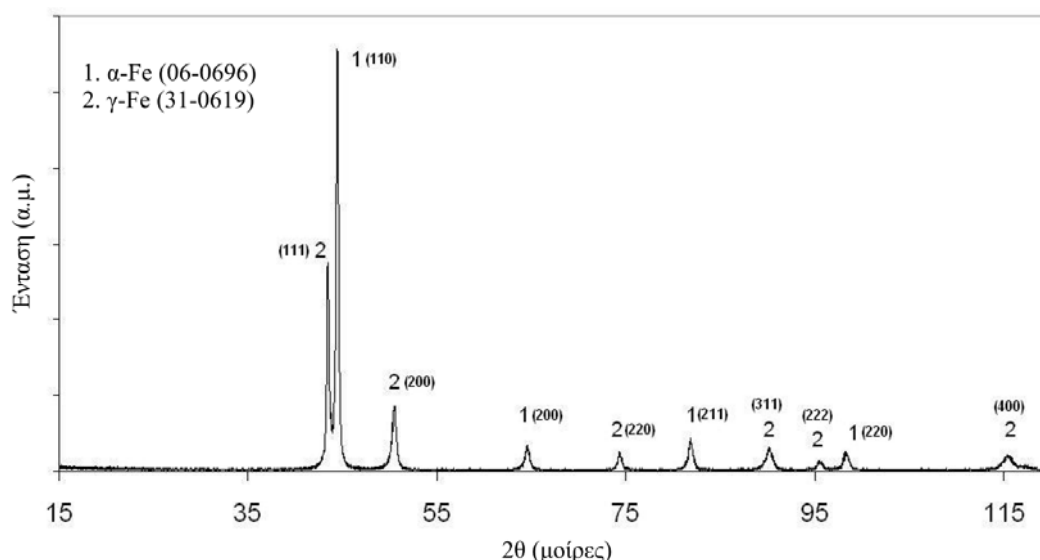
Πίνακας 1.7: Κατανομή των κυριότερων κραματικών στοιχείων στις δύο φάσεις του χάλυβα 2205.

Το Cr και το Mo είναι στοιχεία α-φερρογόνα ενώ το Ni και το N είναι γ-φερρογόνα. Τα α-φερρογόνα στοιχεία σταθεροποιούν τον bcc-Fe και εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε αυτόν ενώ το ίδιο συμβαίνει με τα γ-φερρογόνα στοιχεία και τον fcc-Fe. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό, όμως, στους ωστενιτοφερριτικούς χάλυβες να μην υπάρχει μεγάλη ανισοκατανομή των στοιχείων στις δύο φάσεις. Αυτό απαιτείται διότι η αντοχή τους στη διάβρωση εξαρτάται από τη συγκέντρωση των στοιχείων Cr, Mo και N στο υλικό και, κατά συνέπεια, αν μια φάση είναι φτωχή σε αυτά τα στοιχεία θα είναι και ευάλωτη στη διάβρωση με βελονισμούς [6,7]. Η θερμοδυναμική ανάλυση του διαφορισμού των κραματικών στοιχείων στις φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη [8], έδειξε ότι η υψηλή θερμική παροχή κατά τη συγκόλληση, όπως συμβαίνει στην τεχνική μεταφερόμενου τόξου πλάσματος, ευνοούν τον πιο ισορροπημένο καταμερισμό των κραματικών στοιχείων στις δύο φάσεις.

1.3.2 Περίθλαση ακτίνων X

Στο σχήμα 1.2 φαίνεται το φάσμα της περίθλασης ακτίνων X για τον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205. Οι φάσεις που υπάρχουν είναι ο ωστενίτης (fcc-Fe) και ο φερρίτης (bcc-Fe). Η ένταση μιας κορυφής στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το κρυσταλλικό σύστημα της ένωσης που μελετάται, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου, τα χαρακτηριστικά της

μικροδομής (μέγεθος κόκκου, προσανατολισμός των κόκκων) και τα χαρακτηριστικά του οργάνου μέτρησης [9]. Το εμβαδό μιας κορυφής ορίζεται ως η περιοχή κάτω από την κορυφή και πάνω από το «θόρυβο» (background) και είναι ανάλογο του κλάσματος όγκου (V) που καταλαμβάνει η φάση στο δοκίμιο, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E975-95.



Σχήμα 1.2: Περίθλαση ακτίνων X του διαφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205.

Το εμβαδό (I) μιας κορυφής περίθλασης ακτίνων X του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (hkl), που ανήκει στη φάση i , συνδέεται με τον όγκο (V) που καταλαμβάνει η φάση αυτή μέσα στο υλικό, μέσω του τύπου,

$$I_i^{hkl} = \frac{KR_i^{hkl}V_i}{2\mu},$$

όπου

$$K = \frac{I_o e^4 \lambda_A^3}{m^2 c^4 32\pi r}$$

$$R_i^{hkl} = \frac{|F|^2 p L_p e^{-2M}}{V^2}$$

I_i^{hkl} = εμβαδό της κορυφής (hkl) της φάσης i

I_o = ένταση της ακτινοβολίας

μ = γραμμικός συντελεστής απορρόφησης του δοκιμίου

e, m = φορτίο και μάζα του ηλεκτρονίου

r = ακτίνα του οργάνου περίθλασης ακτίνων X

c = ταχύτητα του φωτός

λ =μήκος κύματος της ακτινοβολίας

A = εμβαδό της κάθετης τομής της ακτίνας

v = όγκος της ατομικής κυψελίδας

$|F|^2$ = συντελεστής δομής επί τον συζυγή μιγαδικό του

p = συντελεστής πολλαπλότητας της (hkl) ανάκλασης

θ = γωνία Bragg

L_p = συντελεστής πόλωσης Lorentz

e^{-2M} = συντελεστής Debye-Waller

Για ένα υλικό που περιέχει δύο φάσεις, όπως είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας 2205, ισχύει ότι

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} = \frac{R_{\alpha}^{hkl}}{R_{\gamma}^{hkl}} \frac{V_{\alpha}}{V_{\gamma}} \text{ και επειδή } V_{\alpha} + V_{\gamma} = 1,$$

$$V_{\gamma} = \frac{\frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}}{\frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} + \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}}$$

Αν, για τον υπολογισμό, χρησιμοποιηθούν πολλές κορυφές του ωστενίτη και του φερρίτη, η σχέση αυτή παίρνει τη μορφή

$$V_{\gamma} = \frac{\frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}}}{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{I_{\alpha i}}{R_{\alpha i}} + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \frac{I_{\gamma j}}{R_{\gamma j}}}$$

h	k	l	d (Å)	2θ (deg)
Ωστενίτης (γ)				
1	1	1	2,08	43,47
2	0	0	1,80	50,67
2	2	0	1,27	74,67
Φερρίτης (α)				
1	1	0	2,03	44,57
2	0	0	1,43	55,02
2	1	1	1,17	82,33

Πίνακας 1.8: Οι κορυφές ωστενίτη και φερρίτη που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της σταθεράς K για την ποσοτική ανάλυση μέσω XRD.

Προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό του ωστενίτη και του φερρίτη στο δοκίμιο του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205, με την προαναφερθείσα μέθοδο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X, από $2\theta-5$ έως $2\theta+5$ μοίρες, όπου 2θ είναι οι γωνίες που αναφέρονται στον πίνακα 1.8. Τα φάσματα αυτά λήφθηκαν με βήμα $2\theta=0,01$ μοίρες και ο χρόνος για το κάθε βήμα ήταν 10 sec. Αυτό ήταν απαραίτητο ώστε οι κορυφές να έχουν μεγαλύτερο και συνεπώς πιο εύκολα μετρήσιμο εμβαδό, σε σχέση με τις κορυφές του σχήματος 1.2 και να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα μέτρησης. Το εμβαδό των κορυφών αυτών I^{hkl} μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας ενώ οι απαραίτητες τιμές για τον προσδιορισμό των R^{hkl} συνοψίζονται στον πίνακα 1.9.

Η τιμή του συντελεστή δομής επί τον συζυγή μιγαδικό του είναι, για το φερρίτη και για τον ωστενίτη, αντίστοιχα, ίση με

$|F|^2 = 4|f|^2$ και $|F|^2 = 16|f|^2$, όπου $|f|^2$ είναι ο συντελεστής διασποράς (scattering factor) επί τον συζυγή μιγαδικό του. Ο συντελεστής διασποράς μπορεί να εκφραστεί ως $f = f_0 + \Delta f + i\Delta f'$ και

$|f|^2 = (f_0 + \Delta f)^2 + (\Delta f')^2$, όπου Δf και $\Delta f'$ είναι διορθωτικοί συντελεστές και i είναι η φανταστική μονάδα. Οι τιμές των f_0 , Δf και $\Delta f'$ εξαρτώνται από τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου υλικού και μπορούν να υπολογιστούν μέσω των τύπων $f_0 = n_x f_x$, $\Delta f = n_x \Delta f_x$, $\Delta f' = n_x \Delta f'_x$, όπου n_x είναι το ατομικό κλάσμα των κύριων κραματικών στοιχείων x ($x = Fe, Cr, Ni$) (πίνακας 1.6) και f_x , Δf_x , $\Delta f'_x$ είναι οι συντελεστές διασποράς και διόρθωσης που αντιστοιχούν στα στοιχεία αυτά [10]. Οι τιμές τους, για την ακτινοβολία Cu-K $_{\alpha}$ φαίνονται στον πίνακα 1.9 [11]. Η τιμή του L_p είναι ίση με

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta}$$

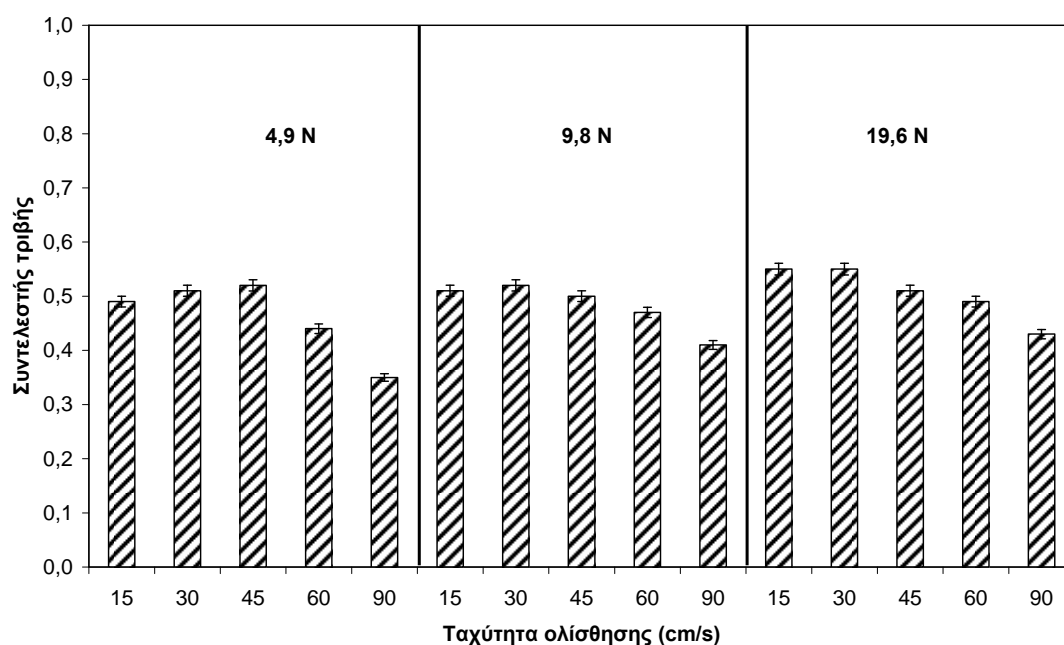
	hkl	$\sin\theta/\lambda$	f_0	Δf	$\Delta f'$	$ f ^2$	$ F ^2$	L_p	p	e^{-2M}	$1/v^2$	R
γ	111	0,2406	17,703	-0,9	2,8	289,98	4639,63	11,964	8	0,9597	0,0004594	195,8
	200	0,2778	16,625	-0,9	2,8	254,90	4078,36	8,469	6	0,9467	0,0004594	90,1
	220	0,3928	13,292	-0,9	2,8	161,16	2578,58	3,675	12	0,8962	0,0004594	46,8
α	110	0,2467	17,526	-0,9	2,8	284,04	1136,16	11,271	12	0,9577	0,0018044	265,6
	200	0,3489	14,565	-0,9	2,8	194,36	777,44	4,838	6	0,9172	0,0018044	37,3
	211	0,4273	12,294	-0,9	2,8	137,43	549,70	3,114	24	0,8784	0,0018044	65,1

Πίνακας 1.9: Τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των R^{hkl} για την ποσοτική ανάλυση μέσω XRD.

Μετά από τους απαραίτητους μαθηματικούς υπολογισμούς, προκύπτει ότι η ποσοστιαία αναλογία όγκου για τα συγκεκριμένα δοκίμια ανοξειδωτού χάλυβα 2205 είναι 54 % κ.ο. φερρίτης και 46 % κ.ο. ωστενίτης. Οι τιμές αυτές συμφωνούν με τις κατ' όγκο αναλογίες που βρέθηκαν με το πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας σε διάφορες μεταλλογραφίες του χάλυβα αυτού (§1.3.1). Επομένως, επαληθεύεται η ορθότητα των συντελεστών R^{hkl} του πίνακα 1.9, ώστε να χρησιμοποιηθούν στα κεφάλαια 2 και 3, στα οποία η δομή της μήτρας είναι τόσο λεπτόκοκκη ώστε να καθίσταται, πρακτικά, αδύνατο να προσδιοριστούν τα κλάσματα όγκου του φερρίτη και του ωστενίτη με τη χρήση ανάλυσης εικόνας.

1.3.3 Τριβολογικές ιδιότητες

Στο σχήμα 1.3, απεικονίζεται ο μέσος συντελεστής τριβής του τριβοςυστήματος 2205/ Al_2O_3 , για κάθε εφαρμοζόμενο φορτίο και ταχύτητα ολίσθησης. Οι τιμές του συντελεστή τριβής κυμαίνονται από 0,35 έως 0,55. Επίσης, παρατηρείται μια μικρή αύξηση του συντελεστή τριβής καθώς αυξάνεται το επιβαλλόμενο φορτίο και μείωση καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ολίσθησης.



Σχήμα 1.3: Συντελεστής τριβής του χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al_2O_3 , σε συνάρτηση με την ταχύτητα ολίσθησης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο.

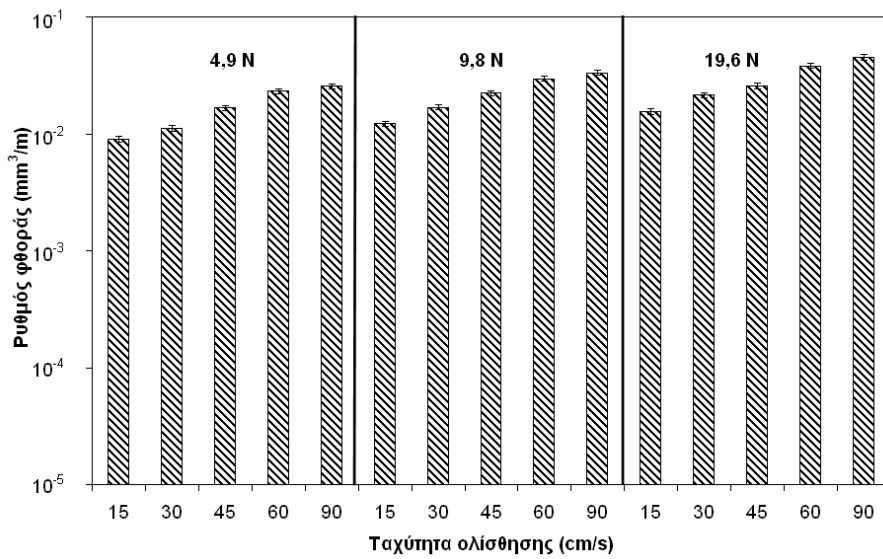
Ο συντελεστής τριβής είναι ένα μέγεθος που εξαρτάται από τη φύση των δύο υλικών που έρχονται σε επαφή και κατά συνέπεια, κάθε μεταβολή του αντικατοπτρίζει μια

αλλαγή του τριβοσυστήματος. Η μελέτη των πιστών τριβής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τις διάφορες παραμέτρους φορτίου και ταχύτητας ολίσθησης, που θα αναφερθεί παρακάτω, εξηγεί ικανοποιητικά αυτές τις διακυμάνσεις του συντελεστή τριβής.

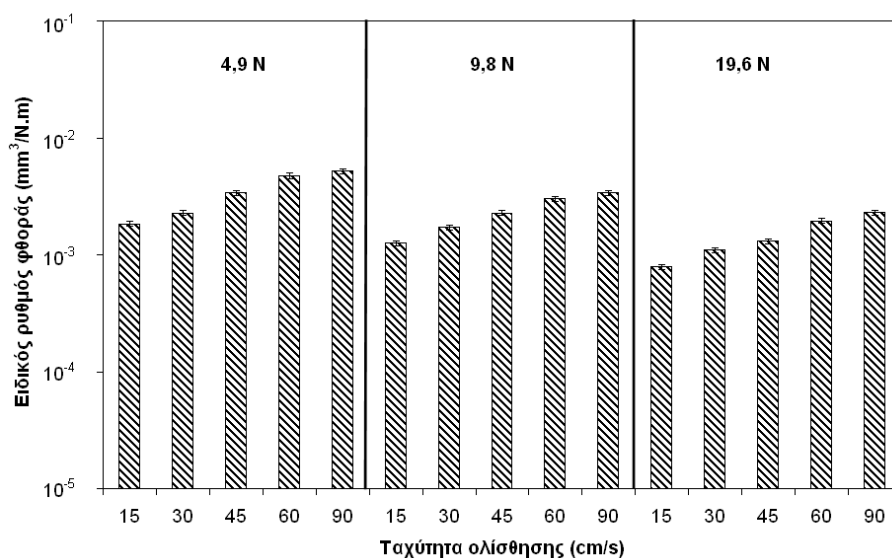
Ο ρυθμός φθοράς της επιφάνειας του ανοξειδώτου χάλυβα 2205, δηλαδή ο όγκος του υλικού της επιφάνειας που απομακρύνεται ανά μονάδα διανυθείσας απόστασης, σε συνάρτηση με την ταχύτητα ολίσθησης, για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, ο ρυθμός φθοράς αυξάνεται ταυτόχρονα με το επιβαλλόμενο φορτίο αλλά και με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κατακόρυφες τάσεις που αναπτύσσονται στα σημεία επαφής μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, είναι μεγαλύτερες όταν επιβάλλεται μεγαλύτερο φορτίο ενώ παράλληλα η μεγαλύτερη ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας πάνω στην επιφάνεια, προϋποθέτει την ύπαρξη μεγαλύτερης εφραπτομενικής, στην διεύθυνση της ολίσθησης, δύναμης με αποτέλεσμα την αύξηση των οριζόντιων τάσεων. Η αύξηση των τάσεων οδηγεί σε μεγαλύτερη πλαστική παραμόρφωση αλλά και σε θραύση μεγαλύτερου αριθμού προεξοχών (asperities) στα σημεία επαφής της επιφάνειας του χάλυβα με την ακίδα Al_2O_3 , με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φθοράς.

Ο συντελεστής τριβής είναι, πρακτικά, η αντίσταση στην ολίσθηση ενός σώματος πάνω σε ένα άλλο και επομένως οι αυξομειώσεις του επιδρούν στο ρυθμό φθοράς. Όταν ο συντελεστής τριβής αυξάνεται, τότε αυξάνεται και η τιμή της δύναμης που πρέπει να ασκηθεί, παράλληλα προς την κίνηση, ώστε να συνεχίσει η ακίδα να ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα με ταχύτητα v cm/s. Αυτός ο συλλογισμός γίνεται πιο κατανοητός παρατηρώντας τις τιμές του ειδικού ρυθμού φθοράς (σχήμα 1.5). Ο ειδικός ρυθμός φθοράς (specific wear rate), ο οποίος ορίζεται ως η απώλεια όγκου υλικού στην πίστα τριβής ανά μονάδα επιβαλλόμενου φορτίου και διανυθείσας απόστασης, δείχνει, πρακτικά, την μέση απώλεια όγκου (mm^3) που προκαλείται από 1 N επιβαλλόμενου φορτίου, σε κάθε μέτρο διανυθείσας απόστασης [12]. Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.5, για κάθε ταχύτητα v cm/s, ο ειδικός ρυθμός φθοράς μειώνεται με την αύξηση του φορτίου, άρα σύμφωνα με τον ορισμό του ειδικού ρυθμού φθοράς που προαναφέρθηκε, η φθορά που προκαλείται από 1 N επιβαλλόμενου φορτίου, σε κάθε μέτρο διανυθείσας απόστασης μειώνεται με την

αύξηση του φορτίου. Όμως, επειδή για κάθε ταχύτητα v cm/s, ο συντελεστής τριβής (επομένως και η αντίσταση στην ολίσθηση) αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου (σχήμα 1.3), το σώμα που ολισθαίνει χρειάζεται μεγαλύτερη κινητική ενέργεια για να υπερνικήσει την αντίσταση αυτή και να κινηθεί με ταχύτητα v cm/s. Για να ικανοποιηθεί αυτή η απαίτηση, ασκείται μεγαλύτερη δύναμη παράλληλα προς την ολίσθηση, η οποία προκαλεί θραύση των προεξοχών. Άρα, η αύξηση του ρυθμού φθοράς που παρατηρείται στο σχήμα 1.4, δεν οφείλεται στην αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου αλλά στην αύξηση του συντελεστή τριβής.



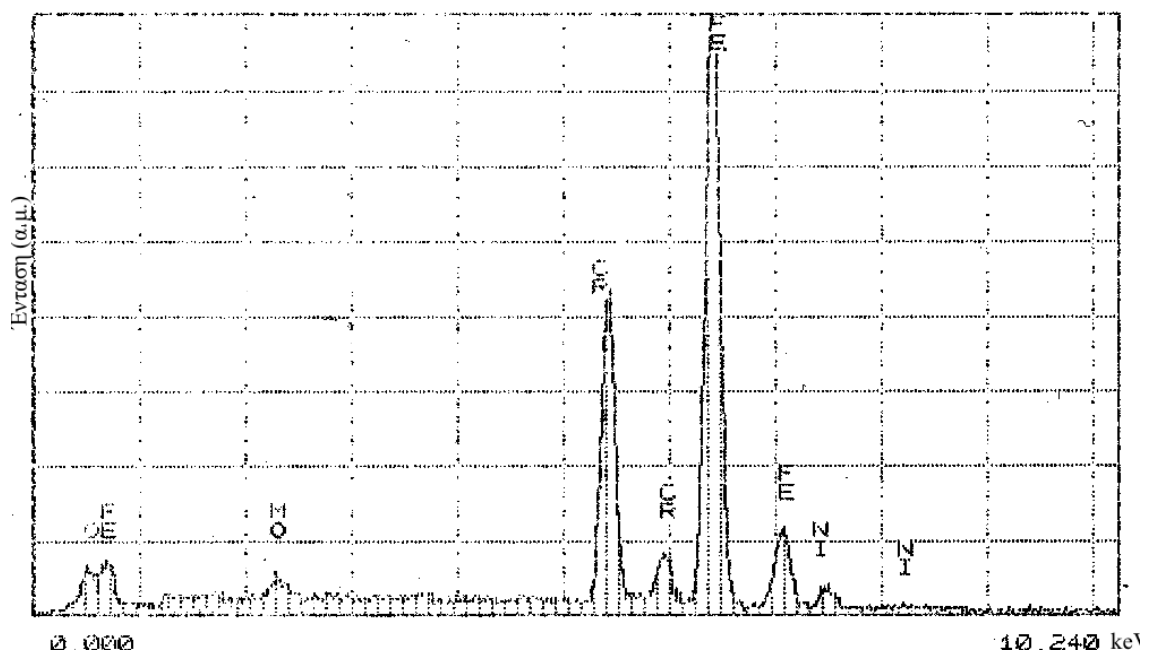
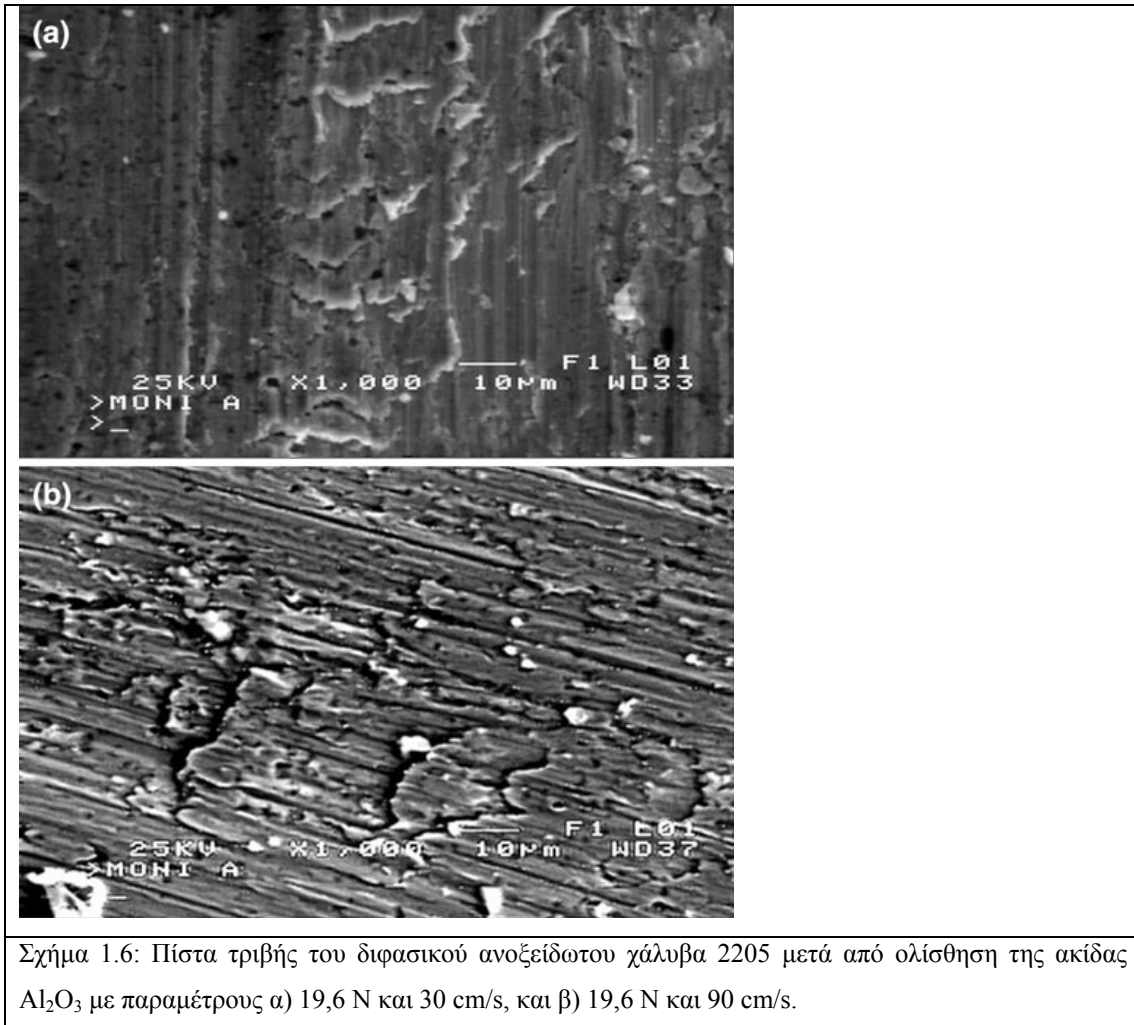
Σχήμα 1.4: Ρυθμός φθοράς του χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al_2O_3 , σε συνάρτηση με την ταχύτητα ολίσθησης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο.



Σχήμα 1.5: Ειδικός ρυθμός φθοράς του χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al_2O_3 , σε συνάρτηση με την ταχύτητα ολίσθησης για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο.

Για να εξακριβωθούν οι κυριότεροι μηχανισμοί που οδηγούν στα παραπάνω αποτελέσματα, οι πίστες τριβής μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και στο σχήμα 1.6 παρουσιάζονται ορισμένες χαρακτηριστικές μεταλλογραφίες. Όπως προαναφέρθηκε, καθώς η ακίδα Al_2O_3 ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με την επιβολή ενός συγκεκριμένου φορτίου, αναπτύσσονται ορισμένες τάσεις, στα σημεία επαφής των δύο σωμάτων, κατά τον κατακόρυφο άξονα και κατά τη διεύθυνση της ολίσθησης. Το μέτρο ελαστικότητας του Al_2O_3 , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι περίπου 350 GPa [13] ενώ του ανοξειδωτού χάλυβα 2205 είναι 200 GPa (πίνακας 1.3), με αποτέλεσμα η ακίδα να είναι σχεδόν απαραμόρφωτη (rigid), όπως, άλλωστε, παρατηρήθηκε μετά το τέλος του κάθε πειράματος. Αντίθετα, οι μικροσκοπικές προεξοχές στην επιφάνεια του χάλυβα, είτε παραμορφώνονται πλαστικά, είτε, αν ξεπεραστεί το όριο θραύσης τους, θραύονται. Πρακτικά, οι τιμές των τάσεων που οδηγούν σε πλαστική παραμόρφωση ή σε θραύση μιας προεξοχής δεν μπορούν να υπολογιστούν, αφού η κάθε προεξοχή έχει διαφορετικό σχήμα και διαστάσεις, τα οποία έχουν προσεγγιστεί θεωρητικά με διάφορους τρόπους, όπως, για παράδειγμα, στο μοντέλο των J.A. Greenwood και J.B.P. Williamson [14] όπου θεωρήθηκαν ημισφαιρικές, με διάφορες ακτίνες που ακολουθούσαν κανονική κατανομή ή στο μοντέλο των A.W. Bush et al. [15], όπου θεωρήθηκαν ελλειπτικές.

Οι προεξοχές που παραμορφώνονται πλαστικά οδηγούν στη δημιουργία πτυχώσεων στην επιφάνεια τις πίστες τριβής (σχήμα 1.6α) με αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας στην επιφάνεια. Αυτό σημαίνει πρακτικά τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού νέων προεξοχών, οι οποίες, με τον ίδιο τρόπο, είτε παραμορφώνονται πλαστικά είτε θραύονται. Από την άλλη πλευρά, οι προεξοχές που θραύονται οδηγούν στην δημιουργία παραπροϊόντων φθοράς (wear debris). Τα κυκλοφορούντα αυτά σωματίδια, προκαλούν φθορά της επιφάνειας και, ταυτόχρονα, καθώς βρίσκονται μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του χάλυβα, μεταβάλλουν το τριβοσύστημα από $Al_2O_3/2205$ χάλυβας σε σωματίδια/2205 χάλυβας. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο σημαντικό στην περίπτωση των μεγάλων ρυθμών φθοράς (δηλαδή στην ταχύτητα των 90 cm/s, όπως φαίνεται από το σχήμα 1.6β), όπου τα σωματίδια φθοράς έχουν τον μεγαλύτερο όγκο.



Στις υψηλότερες ταχύτητες, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται τοπικά στα σημεία επαφής της ακίδας και του δίσκου είναι αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει οξείδωση των κυκλοφορούντων αυτών σωματιδίων αλλά και της πίστας τριβής [16,17], όπως φαίνεται και από την ανάλυση EDS στην πίστα των 4,9 N και 90 cm/s (σχήμα 1.7).

Η σύσταση των παραπροϊόντων φθοράς που συλλέχθηκαν από την πίστα τριβής των 19,6 N και 90 cm/s, μελετήθηκε με ποιοτική ανάλυση EDS, η οποία έδειξε ότι τα σωματίδια είναι οξειδωμένα. Τα οξείδια αυτά προέρχονται, σαφώς, από την οξειδωμένη πίστα τριβής αλλά πρόκειται και για μεταλλικά σωματίδια που δημιουργήθηκαν λόγω της θραύσης των προεξοχών της πίστας και οξειδώθηκαν, στη συνέχεια, κατά την κυκλοφορία τους μέσα στην πίστα τριβής, αφού, λόγω του μικρού τους μεγέθους, έχουν πολύ μεγάλη ενεργή επιφάνεια και είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στην οξείδωση. Η παρουσία τους μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του χάλυβα έχει ευνοϊκή επίδραση στην τριβή, αφού δρουν ως λιπαντικά και μειώνουν το συντελεστή τριβής.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, οι μηχανισμοί που παρατηρήθηκαν στις πίστες τριβής του χάλυβα 2205 μετά από την ολίσθηση της ακίδας Al_2O_3 στην επιφάνειά τους, για σταθερή απόσταση, είναι η πλαστική παραμόρφωση και η θραύση των προεξοχών της επιφάνειας του χάλυβα, η δημιουργία κυκλοφορούντων σωματιδίων λόγω της θραύσης των προεξοχών, η οξείδωση των σωματιδίων λόγω της υψηλής ταχύτητας που αναπτύσσεται τοπικά λόγω της ολίσθησης και η οξείδωση της πίστας τριβής. Οι μηχανισμοί αυτοί συνυπάρχουν αλλά υπερισχύουν ο ένας έναντι του άλλου, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες τριβής.

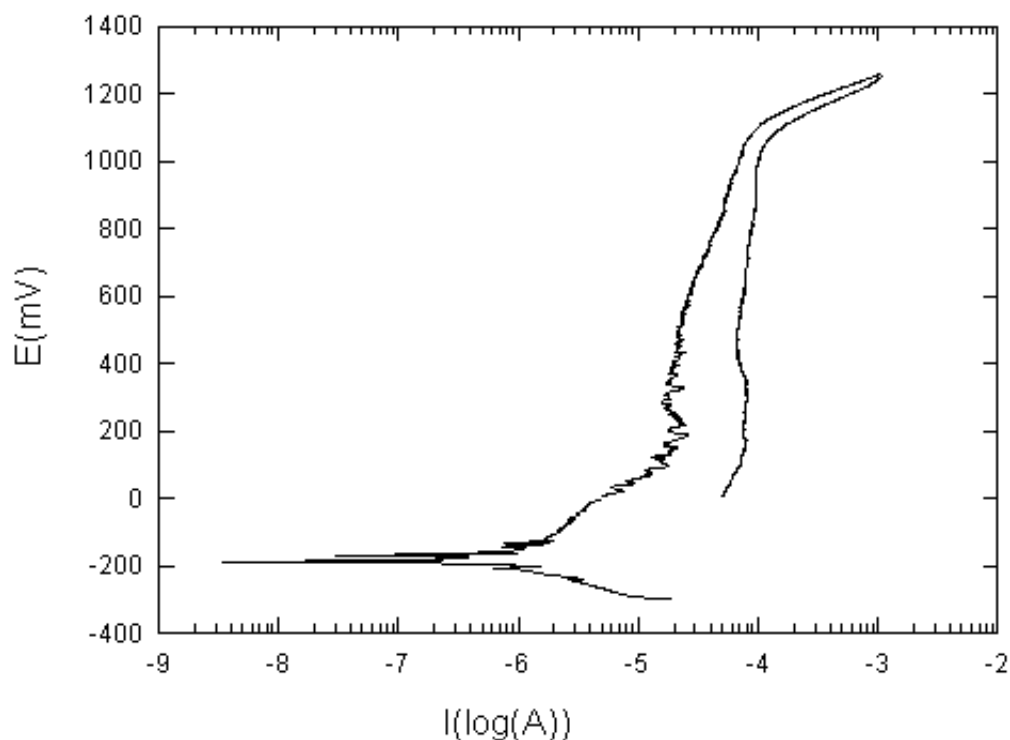
Η πλαστική παραμόρφωση των προεξοχών είναι πιο έντονη όσο αυξάνονται οι επιβαλλόμενες τάσεις, δηλαδή όσο αυξάνεται το φορτίο και η ταχύτητα. Όταν οι τάσεις ξεπεράσουν το όριο θραύσης των προεξοχών, τότε οι προεξοχές θραύονται. Αυτό οδηγεί, προφανώς σε αύξηση του όγκου υλικού που απομακρύνεται και κατά συνέπεια σε αύξηση του ρυθμού φθοράς. Ταυτόχρονα, η οξείδωση των σωματιδίων αλλά και της πίστας τριβής είναι εντονότερη όταν αυξάνεται η ταχύτητα ολίσθησης, επειδή τότε αναπτύσσεται μεγαλύτερη τοπική θερμοκρασία στα σημεία επαφής [18]. Το οξείδιο δρα ως λιπαντικό και γι' αυτό εμφανίζονται χαμηλότεροι συντελεστές τριβής όταν η ταχύτητα ολίσθησης αυξάνεται (σχήμα 1.3). Όμως, η αύξηση του

φορτίου οδηγεί σε ρηγμάτωση και αποφλοίωση του οξειδίου που καλύπτει και προστατεύει την πίστα τριβής, με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται νέα μεταλλική επιφάνεια, η οποία να υφίσταται την τριβή. Με τον τρόπο αυτό, η αύξηση του φορτίου οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή τριβής.

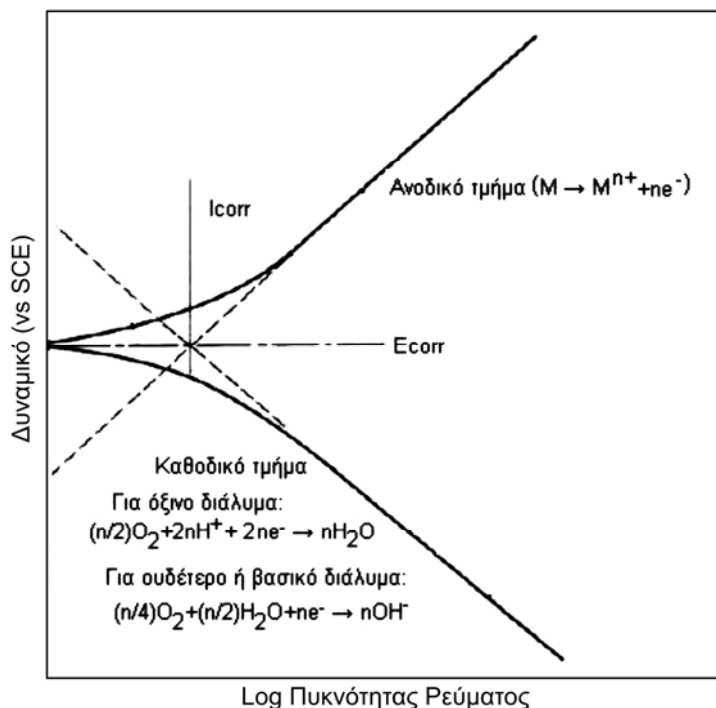
1.3.4 Αντοχή στη διάβρωση

1.3.4.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl

Στο Σχήμα 1.8, παρουσιάζεται η καμπύλη κυκλικής πόλωσης για το διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205, σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl. Το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , είναι το ηλεκτρικό δυναμικό που μετράται μεταξύ του δοκιμίου και του ηλεκτροδίου SCE, χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση στο ηλεκτρικό κύκλωμα και στη συγκεκριμένη περίπτωση βρέθηκε ίσο με -183,3 mV. Η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} , είναι ίση με $1,251 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ο προσδιορισμός των τιμών E_{corr} και I_{corr} από την καμπύλη της κυκλικής πόλωσης φαίνεται στο σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.8: Κυκλική πόλωση του χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl.



Σχήμα 1.9: Προσδιορισμός των τιμών E_{corr} και I_{corr} από την καμπύλη κυκλικής πόλωσης.

Οι J. A. Platt et al. [19] μελέτησαν τη συμπεριφορά στη διάβρωση των χαλύβων 2205 και 316L, χρησιμοποιώντας διάλυμα 0,9 % κ.β. NaCl στους 37 °C. Το δυναμικό διάβρωσης (vs SCE) βρέθηκε ίσο με -200 mV περίπου για τον χάλυβα 2205 και -400 mV για τον 316L. Αντίστοιχα, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης βρέθηκε ίση με 0,8-1 και 1,3-1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Οι C.T. Kwok et al. [20] μελέτησαν τη διάβρωση του ωστενιτικών χαλύβων διφασικού χάλυβα S31803 (22,5 % κ.β. Cr, 5,6 % κ.β. Ni, 2,9 % κ.β. Mo, 60 % κ.ο. φερρίτη και 40 % κ.ο. ωστενίτη). Ο χάλυβας αυτός είχε δυναμικό διάβρωσης ίσο με -301 mV vs SCE και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ίση με 0,405 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Οι K. Ravindranath και S.N. Malhotra [21] μελέτησαν τη διάβρωση του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl και, αν και δεν αναφέρουν την ακριβή τιμή του δυναμικού διάβρωσης, φαίνεται από το σχήμα της κυκλικής πόλωσης που παρουσιάζουν στην εν λόγω εργασία ότι το δυναμικό διάβρωσης είναι ίσο με περίπου -270 mV vs SCE.

Οι M.A. Ameer et al. [22] μελέτησαν τη διάβρωση του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, σε διαλύματα NaCl, στους 25° C, των οποίων η συγκέντρωση κυμάνθηκε από 0,001 M έως 1 M, και βρήκαν ότι το δυναμικό διάβρωσης μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος. Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης που μετρήθηκε για το διάλυμα με συγκέντρωση 0,5 M, η οποία είναι η κοντινότερη στο 3,5 % κ.β. (0,6 M) ήταν -425 mV vs SCE ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ήταν 2,72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Οι A. Kocijan et al. [23] μελέτησαν τη διάβρωση του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 σε διαλύματα 0,9 % κ.β., 2 % κ.β. και 3,5 % κ.β. NaCl, στους 25 °C και βρήκαν ότι το δυναμικό διάβρωσης ήταν ίσο με -300 mV vs SCE και στις τρεις περιπτώσεις. Η μελέτη αυτή έρχεται σε αντίθεση με την προαναφερθείσα των M.A. Ameer et al. [22] σύμφωνα με την οποία το δυναμικό διάβρωσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος διάβρωσης.

Οι J.H. Potgieter et al. [24] μελέτησαν τη διάβρωση χάλυβα με 22 % κ.β. Cr, 5 % κ.β. Ni, 2,73 % κ.β. Mo, 0,002 % κ.β. N και κ.ο α: % κ.ο. $\gamma=85:15$, σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl και βρήκαν δυναμικό ίσο με -391 mV vs Ag/AgCl/3M KCl (-354 mV vs SCE) ενώ το ρεύμα διάβρωσης ήταν ίσο με 2,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Οι L.A. Dobrzanski et al. [25] παρασκεύασαν ωστενιτοφερριτικούς χάλυβες με τη μέθοδο του sintering, χρησιμοποιώντας σκόνες ανοξειδωτών χαλύβων κατάλληλης χημικής σύστασης. Η αντοχή στην διάβρωση των παραχθέντων χαλύβων μελετήθηκε σε διάλυμα 1 M NaCl. Το δυναμικό διάβρωσης κυμάνθηκε από -99,8 έως -273,5 mV vs SCE και η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης από 0,06 έως 1,35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ο διφασικός ανοξειδωτός χάλυβας που είχε σχεδόν ίσα ποσοστά ωστενίτη και φερρίτη, περιείχε 22,72 % κ.β. Cr και 8,10 % κ.β. Ni και είχε δυναμικό διάβρωσης ίσο με 188,85 mV και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ίση με 0,06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

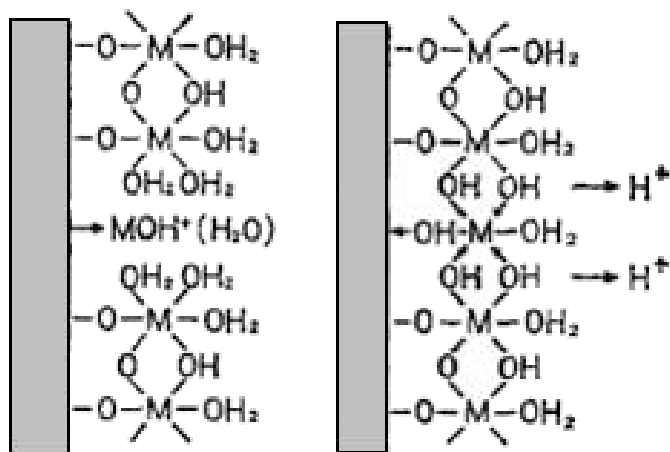
Η παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση δείχνει ότι οι μετρήσεις του E_{corr} των K. Ravindranath και S.N. Malhotra [21] και των A. Kocijan et al. [23], οι οποίες έγιναν σε χάλυβα με χημική σύσταση και ποσοστό όγκου ωστενίτη και φερρίτη παρόμοιο με της παρούσας εργασίας, σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, ήταν ίσες με -285 ± 21 mV. Στη μελέτη των J. A. Platt et al. [19], το διάλυμα NaCl ήταν πιο αραιό και η θερμοκρασία

ήταν ελαφρώς αυξημένη αλλά η τιμή του δυναμικού διάβρωσης είναι παρόμοια (-200 mV). Στη μελέτη των L.A. Dobrzanski et al. [27], όπου το διάλυμα NaCl ήταν πιο πυκνό, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμάνθηκαν στα -175 ± 64 mV. Οι παραπάνω τιμές είναι πολύ κοντά στην τιμή του δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης που βρέθηκαν στην παρούσα εργασία (-183,3 mV vs SCE), επομένως επαληθεύεται ότι δεν υπήρξε κάποιο σημαντικό σφάλμα κατά την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος. Η τιμή που αναφέρουν οι M.A. Ameer et al. [22] είναι αρκετά μικρότερη (-425 mV vs SCE) σε σχέση με τις προαναφερθείσες και αυτό οφείλεται μάλλον στο γεγονός ότι οι εν λόγω ερευνητές άφησαν το δοκίμιο βυθισμένο στο διάλυμα διάβρωσης για 3 h πριν την πραγματοποίηση της δοκιμής πόλωσης. Αυτό το χρονικό διάστημα είναι αρκετά μεγάλο και πιθανότατα οδήγησε σε αλλοίωση του αποτελέσματος. Η τιμή που μετρήθηκε από τους C.T. Kwok et al. [20] (-301 mV vs SCE) και τους J.H. Potgieter et al. [24] (-354 mV vs SCE) αποκλίνει, επίσης, από τις υπόλοιπες μελέτες, πιθανότατα λόγω του μικρότερου ποσοστού Mo και N που περιείχαν οι υπό μελέτη χάλυβες. Οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης κυμαίνονται σε όλες τις μελέτες από $0,06$ - $2,72$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Στο εύρος αυτό περιλαμβάνεται και η τιμή που βρέθηκε στην παρούσα μελέτη ($1,251$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Η καμπύλη της κυκλικής πόλωσης αποτελείται από τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται η ανοδική διαλυτοποίηση (anodic dissolution) της επιφάνειας. Στο στάδιο αυτό, το οποίο εκτείνεται μέχρι την τιμή των 200 mV περίπου, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται, καθώς αυξάνεται το επιβαλλόμενο δυναμικό. Αυτό, πρακτικά, σημαίνει ότι στην επιφάνεια του δοκιμίου δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές, όπου στις μεν πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου, $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, ενώ στις καθοδικές περιοχές πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. Ο συνδυασμός αυτών των ημιαντιδράσεων οξείδωσης δίνει τη συνολική αντίδραση $4M + 2n\text{H}_2\text{O} + n\text{O}_2 \rightarrow 4 M(\text{OH})_n$. Καθώς ο χάλυβας 2205 είναι ένα πολυστοιχειακό κράμα με κύρια μεταλλικά στοιχεία τα Fe, Cr, Ni και Mo, τίθεται το ερώτημα κατά πόσο, το καθένα από αυτά, συμμετέχει στην ανοδική αντίδραση. Οι G. Hultquist et al. [26] μελέτησαν το ρυθμό διαλυτοποίησης του κάθε στοιχείου, μετρώντας την συγκέντρωσή του στο διάλυμα, μετά από παραμονή φερριτικών χάλυβων σε ουδέτερο διάλυμα NaCl, χωρίς την επιβολή δυναμικού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο σίδηρος συμμετέχει στην ανοδική αντίδραση σε μεγαλύτερο βαθμό, σε σχέση με το

χρώμιο και το μολυβδαίνιο, τα οποία είχαν παρόμοιους ρυθμούς διαλυτοποίησης. Για το νικέλιο δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.

Μετά το σημείο των 200 mV, εμφανίζεται μια περιοχή στην οποία το ρεύμα διάβρωσης διατηρείται σχεδόν σταθερό και αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη παθητικού προστατευτικού στρώματος. Αφού έχουν ήδη σχηματιστεί τα υδροξείδια των μετάλλων, αυτά ενώνονται με το H₂O του διαλύματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός άμορφου στρώματος τύπου gel [27]. Οι γέφυρες του στρώματος αυτού μετατρέπονται σταδιακά από H₂O-M-H₂O σε HO-M-HO και τέλος σε O-M-O (σχήμα 1.10). Η ανάπτυξη του παθητικού στρώματος γίνεται μέσω της διάχυσης των κατιόντων Fe και Ni προς τα έξω, αφού ο συντελεστής διάχυσης των κατιόντων αυτών είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των κατιόντων Cr. Οι T. Yamamoto et al. [28] μελέτησαν το παθητικό στρώμα που αναπτύχθηκε στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες 312L, 304 και 316L μετά από πόλωση σε υδατικό διάλυμα NaCl με pH=5, με τη μέθοδο GDOES (glow discharge optical emission spectroscopy) και βρήκαν ότι το παθητικό στρώμα είναι ένα σύνθετο οξείδιο σιδήρου χρωμίου και αποτελείται από δύο επιμέρους στρώματα εκ των οποίων το εξωτερικό είναι πλούσιο σε σίδηρο και το εσωτερικό είναι πλούσιο σε χρώμιο. Το νικέλιο δεν ανιχνεύτηκε στο παθητικό στρώμα αλλά η διεπιφάνεια χάλυβα-οξειδίου βρέθηκε εμπλουτισμένη στο στοιχείο αυτό, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της οξείδωσης του σιδήρου και του χρωμίου. Το Mo ανιχνεύτηκε στο εξωτερικό στρώμα του οξειδίου. Παλιότερες μελέτες των A. Di Paola et al. [29] οι οποίοι είχαν μελετήσει το παθητικό στρώμα που αναπτύχθηκε στην επιφάνεια του ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα AISI 304 μετά από πόλωση σε ουδέτερο διάλυμα NaClO₄, χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτροχημική φασματοσκοπία (photocurrent spectroscopy), είχαν δείξει, επίσης, την συνύπαρξη σιδήρου και χρωμίου στο οξείδιο που αναπτύχθηκε πάνω στην επιφάνεια.



Σχήμα 1.10: Δημιουργία του παθητικού στρώματος στους ανοξειδωτους χάλυβες [26].

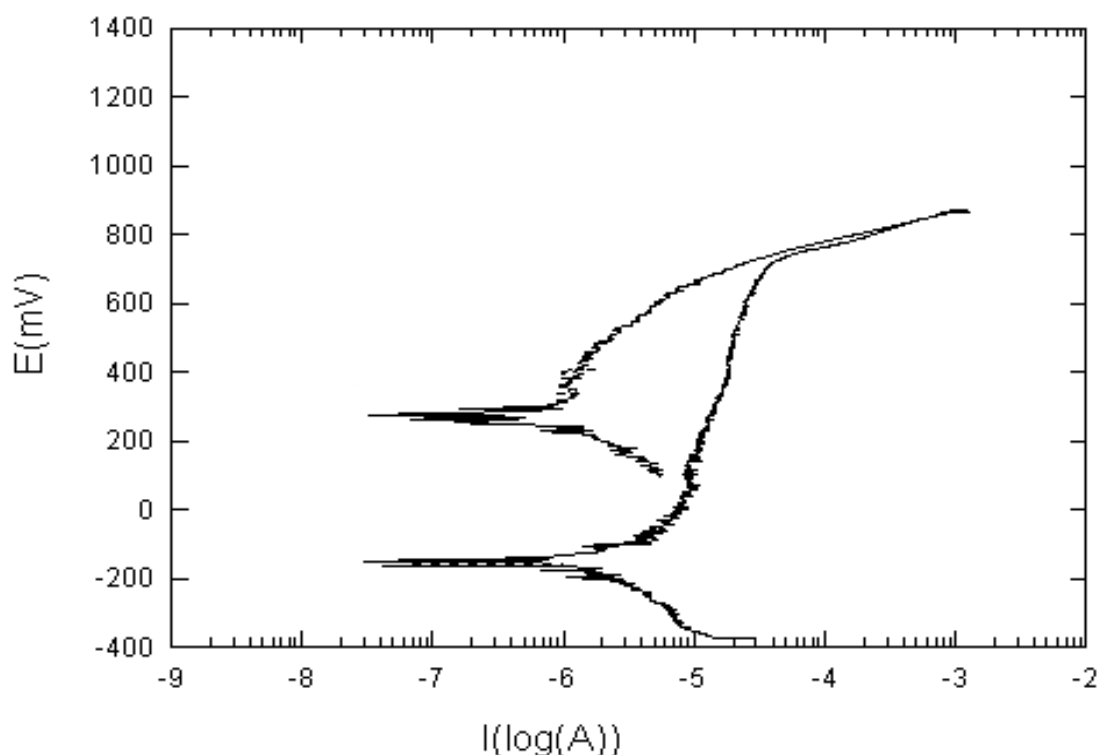
Η παθητική περιοχή εκτείνεται μέχρι τα 1100 mV περίπου, όπου πραγματοποιείται η κατάρρευση του παθητικού στρώματος, οπότε η τιμή αυτή της τάσης αποτελεί το δυναμικό έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς (pitting potential). Μετά το σημείο αυτό, το ρεύμα αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό λόγω της έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς. Η διαδικασία αυτή αναλύεται διεξοδικά στην §1.3.4.3.

1.3.4.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄

Στο σχήμα 1.11, παρουσιάζεται η καμπύλη κυκλικής πόλωσης για τον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205, σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄. Το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι ίσο με -182,7 mV και το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} είναι ίσο με 2,836 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Σχετικά με τη διάβρωση του χάλυβα 2205 σε διάλυμα H₂SO₄ υπάρχει στη βιβλιογραφία μόνο η μελέτη των J.S. Ku et al. [30], οι οποίοι, όμως, πραγματοποίησαν τη δοκιμή της πόλωσης αφού απομάκρυναν ηλεκτρολυτικά το λεπτό στρώμα οξειδίου του χρωμίου που υπάρχει πάντα στην επιφάνεια των ανοξειδωτων χαλύβων σε συνθήκες περιβάλλοντος. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματά τους δεν είναι συγκρίσιμα με αυτά της παρούσας μελέτης όπου ο χάλυβας 2205 δεν υπέστη τέτοιου είδους προεργασία πριν από τη δοκιμή κυκλικής πόλωσης.

Μέχρι το σημείο των 100 mV περίπου, πραγματοποιείται η ανοδική διαλυτοποίηση της επιφάνειας και για το λόγο αυτό, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται καθώς αυξάνεται το επιβαλλόμενο δυναμικό. Όπως και στην περίπτωση του ουδέτερου

διαλύματος, η ανοδική αντίδραση είναι η οξειδωση του μετάλλου $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, ενώ οι αντιδράσεις αναγωγής είναι οι $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ και $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Η τελευταία αντίδραση γίνεται λόγω του ότι το διάλυμα είναι όξινο και επομένως υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου H^+ . Ο ρυθμός διαλυτοποίησης των Fe, Cr και Mo μελετήθηκε από τους G. Hultquist et al. [26] σε φερριτικούς χάλυβες μετά από παραμονή σε διάλυμα 1 M (0,5 N) H_2SO_4 και βρέθηκε ότι ο σίδηρος διαλυτοποιείται περισσότερο από το χρώμιο και το χρώμιο περισσότερο από το μολυβδαίνιο.

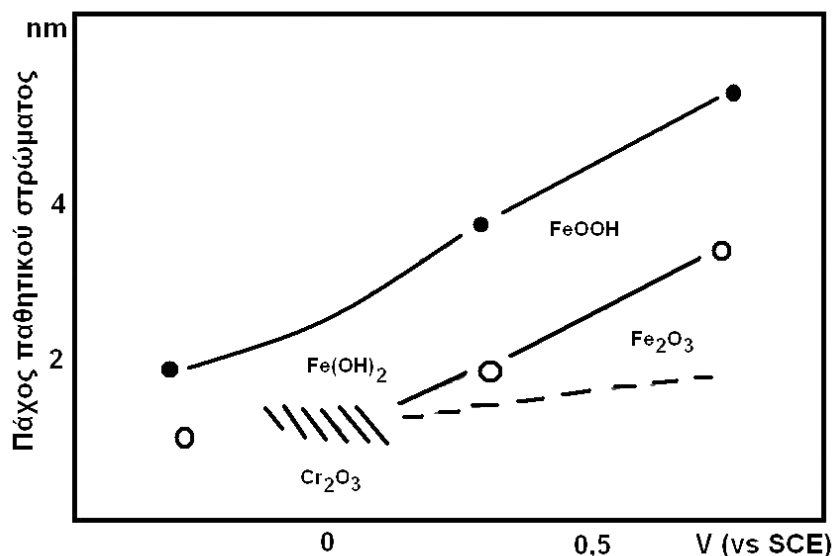


Σχήμα 1.11: Κυκλική πόλωση του χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 1 N H_2SO_4 .

Η παθητική περιοχή εμφανίζεται μετά το σημείο των 100 mV μέχρι τα 700 mV. Ο μηχανισμός δημιουργίας του παθητικού στρώματος είναι όμοιος με αυτόν που περιγράφηκε στην §1.3.4.1. Οι ενώσεις του Fe που σχηματίζονται σε όξινο περιβάλλον, στην επιφάνεια του παθητικού στρώματος εξαρτώνται από το επιβαλλόμενο δυναμικό και τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12 [31].

Το Mo στο εξωτερικό μέρος του παθητικού στρώματος είναι σε εξασθενή κατάσταση και πιο συγκεκριμένα $(MoO_4)^{2-}$, το οποίο αυξάνει το ρυθμό της αποβολής H^+ του σχήματος 1.10, οδηγώντας πιο γρήγορα στη δημιουργία του σταθερού και

προστατευτικού O-Cr-O [32]. Στο εσωτερικό του στρώματος το Mo είναι μοιόμορφα κατανομημένο και έχει τετρασθενή μορφή [33].

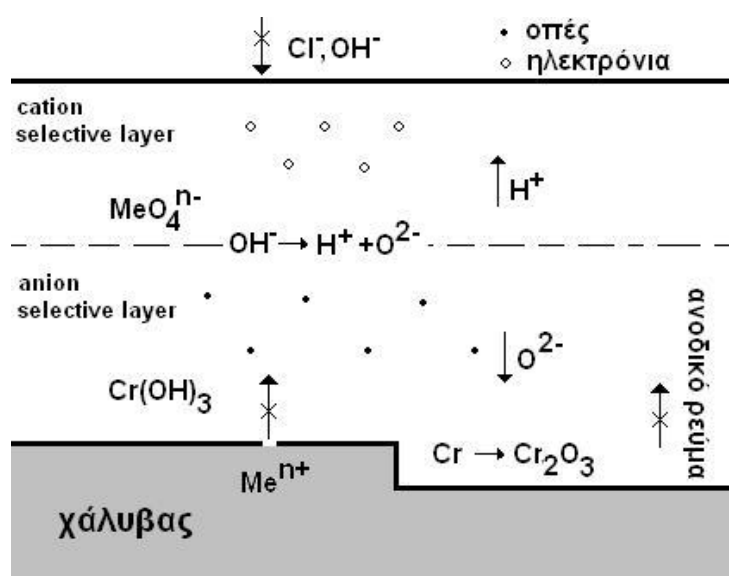


Σχήμα 1.12: Αναμενόμενα οξειδία σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο δυναμικό [31].

Οι M. Sakashita και N. Sato [34] διατύπωσαν ένα μοντέλο που περιγράφει το παθητικό στρώμα που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των ανοξειδωτών χαλύβων, το οποίο είναι ευρέως αποδεκτό και παρουσιάζεται γραφικά στο σχήμα 1.13. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το παθητικό στρώμα αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα, στο οποίο υπάρχει περίσσεια ιόντων μετάλλου (κατιόντα) και είναι, κατά συνέπεια, θετικά φορτισμένο και ένα εξωτερικό στρώμα στο οποίο υπάρχει περίσσεια ιόντων οξυγόνου (ανιόντα) και είναι αρνητικά φορτισμένο. Το εξωτερικό στρώμα δεν επιτρέπει τη διόδο ανιόντων που θα συντηρούσαν τη διάβρωση, όπως το OH⁻ αλλά και το Cl⁻ που είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό και δημιουργεί τη διάβρωση με βελονισμούς. Παράλληλα, το εσωτερικό στρώμα δεν επιτρέπει τη διόδο κατιόντων μετάλλου προς το εξωτερικό. Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται από ένα σύνθετο οξείδιο XCr₂O₃.YCrO₃, πάνω από το οποίο υπάρχει το Cr(OH)₃.

Στα 700 mV περίπου, το παθητικό στρώμα έχει αποκτήσει ένα τέτοιο πάχος ώστε να πραγματοποιείται η κατάρρευσή του, και το ρεύμα αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό. Καθώς στο διάλυμα αυτό δεν υπάρχουν επιθετικά ανιόντα, όπως το Cl⁻, τα οποία θα μπορούσαν να προσροφηθούν στο παθητικό στρώμα και να το καταστρέψουν τοπικά, ο μηχανισμός αυτός (βλ. §1.3.4.3 για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την

καταστροφή του παθητικού στρώματος όταν στο διάλυμα διάβρωσης υπάρχει παρουσία Cl^-) δεν ισχύει σε αυτή την περίπτωση. Αντίθετα, είναι πιθανό η κατάρρευση να πραγματοποιήθηκε λόγω τάσεων που υπάρχουν στο παθητικό στρώμα. Ο N. Sato [35] αναφέρει πέντε διαφορετικές αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη τέτοιου είδους τάσεων στο προστατευτικό οξείδιο ενός υλικού: α) διεπιφανειακές τάσεις (interfacial tension) μεταξύ του παθητικού στρώματος και του ηλεκτρολύτη ή του μετάλλου, β) τάσεις λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο είναι της τάξεως των 10^6 – 10^7 V/cm, γ) εσωτερικές τάσεις λόγω της διαφοράς όγκου οξειδίου μετάλλου, δ) εσωτερικές τάσεις λόγω της προσρόφησης ή αποβολής νερού και ε) τοπικές τάσεις λόγω της παρουσίας ακαθαρσιών. Επειδή, όμως, το παθητικό στρώμα αποτελείται από διάφορα οξείδια και υδροξείδια (σχ. 1.13) δεν είναι δυνατό να υπολογιστούν θεωρητικά οι παραπάνω τάσεις ενώ δεν υπάρχει στη βιβλιογραφία ο πειραματικός προσδιορισμός τους.



Σχήμα 1.13: Γραφική απεικόνιση του διπολικού μοντέλου ανάπτυξης του παθητικού στρώματος στους ανοξειδωτους χάλυβες [33].

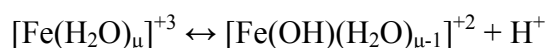
Κατά την αντίστροφη σάρωση (reverse scan), το ρεύμα διάβρωσης λαμβάνει μικρότερες τιμές από εκείνης της ορθής σάρωσης (forward scan) που σημαίνει ότι η επιφάνεια επαναπαθητικοποιείται. Επίσης, η τιμή του δυναμικού κατά την οποία η επιφάνεια γίνεται κάθοδος (anodic to cathodic transition) είναι περίπου στα 300 mV. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την τιμή του E_{COR} , άρα το στρώμα που έχει δημιουργηθεί έχει μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση στο όξινο περιβάλλον.

Έχει παρατηρηθεί ότι η διάβρωση των διφασικών ανοξειδωτων χαλύβων σε όξινο περιβάλλον δεν γίνεται ομοιόμορφα και στις δύο φάσεις. Ο E. Symniotis [36] μελέτησε την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με το δυναμικό, σε δοκίμια ωστενιτικού, φερριτικού και διφασικού ανοξειδωτου χάλυβα. Οι χημικές συστάσεις των δύο πρώτων υλικών ήταν ίδιες με αυτές των αντίστοιχων φάσεων α-Fe και γ-Fe του διφασικού χάλυβα. Ο ωστενιτικός και ο φερριτικός χάλυβας είχαν παραπλήσιο μέγιστο ρυθμό διάβρωσης αλλά σε διαφορετική τιμή του δυναμικού (100 mV μεγαλύτερο για τον ωστενιτικό). Σε ό,τι αφορά τον διφασικό χάλυβα, ο μέγιστος ρυθμός διάβρωσής του ήταν μεγαλύτερος από των δύο άλλων δοκιμίων και παρουσιάστηκε σε δυναμικό κοντά σε εκείνο του φερριτικού χάλυβα. Το αποτέλεσμα αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες μελέτες [37,38]. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην διαφορετική χημική σύσταση των δύο φάσεων η οποία οδηγεί στην εμφάνιση φαινομένων γαλβανισμού. Για να αποφευχθούν τέτοια φαινόμενα είναι απαραίτητο να έχουν οι δύο φάσεις παρόμοια χημική σύσταση (§1.3.1).

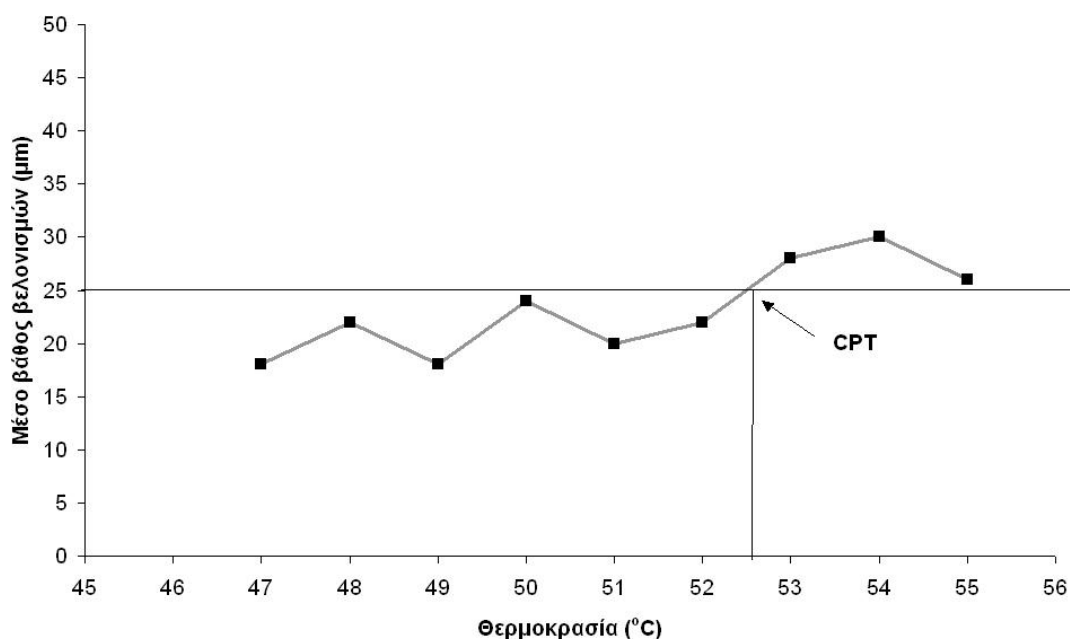
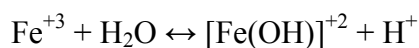
1.3.4.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Στο σχήμα 1.14, απεικονίζεται το μέσο βάθος των βελονισμών μετά από παραμονή στο διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ για 72 h. Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς είναι η θερμοκρασία στην οποία το μέσο βάθος των βελονισμών ξεπερνάει τα 25 μm και, όπως φαίνεται στο σχήμα είναι περίπου 52-53 $^{\circ}C$ για τον χάλυβα 2205.

Κατά τη διάλυση ενός άλατος, όπως το $FeCl_3$, στο νερό, το άλας δίσταται στα ιόντα του. Η αντίδραση διάστασης για το $FeCl_3$ είναι $FeCl_3 \rightarrow Fe^{+3} + 3Cl^-$. Στο διάλυμα που προκύπτει, τα ιόντα του άλατος περιβάλλονται από τα δίπολα μόρια του νερού. Τα πολικά μόρια του νερού που περιβάλλουν τα ιόντα, πολώνονται ακόμη περισσότερο κάτω από την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου του ιόντος, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση για διάσταση. Με τον τρόπο αυτό, γίνονται οι αντιδράσεις:



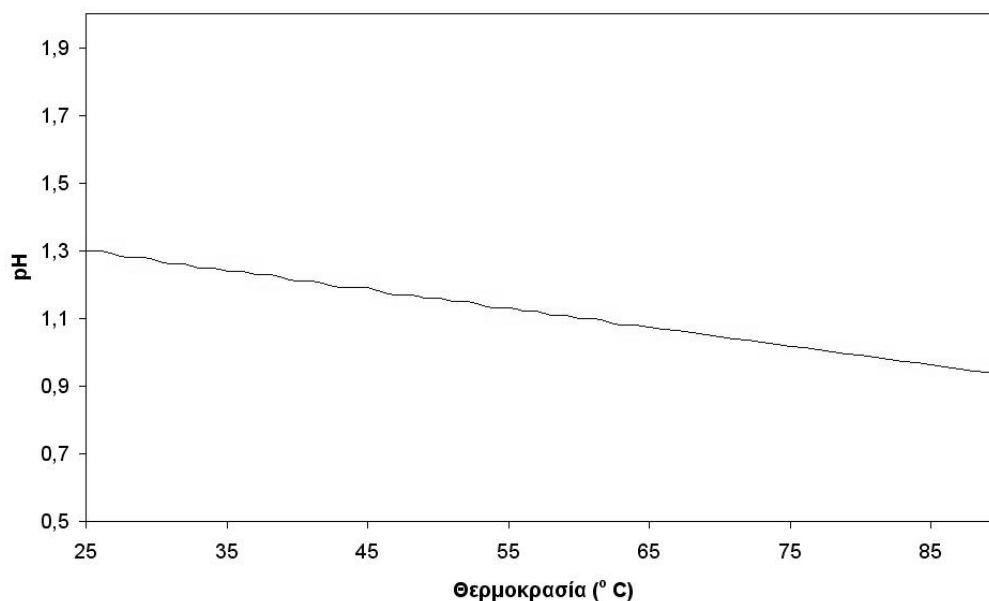
Αν παραλειφθούν τα μόρια του νερού που δεν δίστανται, οι παραπάνω αντιδράσεις γίνονται:



Σχήμα 1.14: Προσδιορισμός κρίσιμης θερμοκρασίας έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς (CPT).

Στη δεύτερη αντίδραση, το HCl που προκύπτει είναι ισχυρό οξύ, δηλαδή δίσταται πλήρως. Δεν είναι, λοιπόν, δυνατόν να βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα του, οπότε η αντίδραση αυτή είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Άρα, μόνο η πρώτη αντίδραση είναι δυνατή. Η αντίδραση του νερού με ένα τουλάχιστον από τα ιόντα του άλατος ονομάζεται υδρόλυση και έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του pH του διαλύματος. Το pH αυτό μετρήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 1.15. Στο διάλυμα NaCl, που μελετήθηκε προηγουμένως, το διάλυμα διατηρεί το ουδέτερο pH, αφού κανένα από τα ιόντα δεν υδρολύεται.

Όταν το δοκίμιο βυθίζεται στο διάλυμα, πραγματοποιείται η ανοδική αντίδραση διαλυτοποίησης του μετάλλου από την επιφάνεια του κράματος $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$. Η καθοδική αντίδραση που πραγματοποιείται ταυτόχρονα είναι $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ αλλά και η αντίδραση της αναγωγής των ιόντων Fe^{+3} που υπάρχουν στο διάλυμα, $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$.



Σχήμα 1.15: Μεταβολή του pH του υδατικού διαλύματος FeCl_3 , σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Η διάβρωση με βελονισμούς αποτελείται από δύο στάδια [39]. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται η έναρξη του βελονισμού (pit initiation). Ο βελονισμός δημιουργείται σε σημεία όπου το παθητικό στρώμα καταστρέφεται τοπικά. Τρεις μηχανισμοί έχουν αναφερθεί [39] για την καταστροφή του παθητικού στρώματος, λόγω της παρουσίας Cl^- :

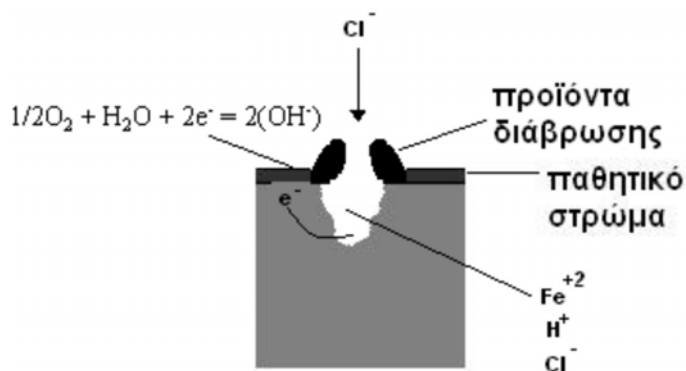
α) ο μηχανισμός διείσδυσης (penetration mechanism), σύμφωνα με τον οποίο τα ιόντα Cl^- διεισδύουν μέσα στο παθητικό στρώμα και φτάνουν μέχρι την διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου. Ο μηχανισμός αυτός έρχεται σε αντίφαση με το διπολικό μοντέλο των M. Sakashita και N. Sato (σχήμα 1.14), σύμφωνα με το οποίο το εξωτερικό στρώμα του οξειδίου είναι αρνητικά φορτισμένο και επομένως δεν επιτρέπει την διείσδυση ανιόντων, όπως είναι τα Cl^- .

β) ο μηχανισμός θραύσης του παθητικού στρώματος (film breaking mechanism), σύμφωνα με τον οποίο το παθητικό στρώμα θραύεται λόγω τάσεων που αναπτύσσονται σε αυτό και με τον τρόπο αυτό δημιουργείται η κατάλληλη δίοδος για την επαφή των Cl^- με τη μεταλλική επιφάνεια.

γ) ο μηχανισμός προσρόφησης των ανιόντων (adsorption mechanism), ο οποίος είναι ο πιο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός. Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό, διάφορα ανιόντα, όπως το SO_4^{2-} και το Cl^- , προσροφώνται στην επιφάνεια του παθητικού στρώματος με αποτέλεσμα να προκαλείται μια επιτάχυνση της διαλυτοποίησης των κατιόντων.

Ένας μεγάλος αριθμός βελονισμών δεν προχωράει στο δεύτερο στάδιο, στο οποίο γίνεται η ανάπτυξη του βελονισμού. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά το δεύτερο στάδιο είναι οι εξής (σχήμα 1.16): μέσα στο βελονισμό γίνεται η ανοδική διαλυτοποίηση (anodic dissolution) του σιδήρου μέσω της αντίδρασης $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνεται από αυτή την αντίδραση μεταναστεύουν στην καθοδική περιοχή, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH}^-)$. Το εσωτερικό του βελονισμού είναι με αυτόν τον τρόπο θετικά φορτισμένο με αποτέλεσμα να έλκει τα χλωριόντα Cl^- και να γίνεται η αντίδραση $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$. Η παρουσία HCl μέσα στο βελονισμό μειώνει το pH, οδηγώντας στην αυτοκαταλυτική πορεία του μηχανισμού της διάβρωσης με βελονισμούς.

Ένας πολύ συνηθισμένος τρόπος για να εκτιμηθεί θεωρητικά η αντίσταση ενός ανοξειδωτού χάλυβα στη διάβρωση με βελονισμούς είναι το PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) [41]. Ο αριθμός αυτός δίνεται από τον τύπο $\text{PREN} = \% \text{ κ.β. Cr} + 3.3 \% \text{ κ.β. Mo} + 16 \% \text{ κ.β. N}$ και όσο υψηλότερη είναι η τιμή του, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση του υλικού στη διάβρωση με βελονισμούς. Για τον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη το PREN ισούται με 35,65. Δεδομένου ότι η αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς εξαρτάται από τη συγκέντρωση των εν λόγω κραματικών στοιχείων, είναι αναγκαίο να μην υπάρχει χημικός διαφορισμός μεταξύ των δύο φάσεων ώστε να έχουν και οι δύο εξίσου μεγάλη αντοχή στη διάβρωση. Όπως φαίνεται από τον τύπο PREN, είναι ιδιαίτερα σημαντική η επίδραση του μολυβδαινίου και του αζώτου στην αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς. Η παρουσία ιόντων MoO_4^{2-} , στο εξωτερικό μέρος του παθητικού στρώματος, συμμετέχει στη δημιουργία του διπολικού στρώματος (σχήμα 1.14) [32], το οποίο εμποδίζει την είσοδο των ιόντων Cl^- και κατά συνέπεια, καθυστερεί το φαινόμενο των βελονισμών. Η επίδραση του N αναλύεται διεξοδικά στην §4.4.5.3, που αφορά τη συμπεριφορά στη διάβρωση με βελονισμούς εναζωτωμένων επιφανειών του χάλυβα 2205.

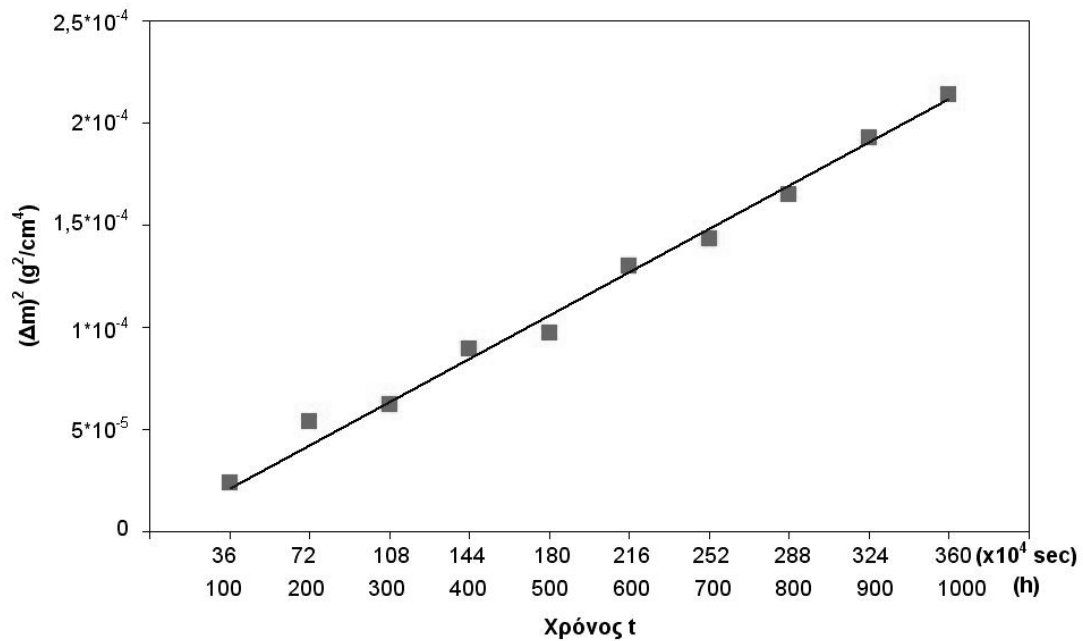


Σχήμα 1.16: Γραφική απεικόνιση της διάβρωσης με βελονισμούς.

1.3.5 Αντοχή στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών

Στο σχήμα 1.17 φαίνεται η μεταβολή του βάρους ανά μονάδα επιφάνειας του δοκιμίου διασφαικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στους 1000 °C, σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η κινητική της οξείδωσης ακολουθεί τον παραβολικό νόμο, δηλαδή $\Delta m^2 = k_p t$, όπου Δm είναι η μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας του δοκιμίου, k_p είναι μια σταθερά και t είναι ο χρόνος. Η σταθερά k_p υπολογίστηκε από τις τιμές του σχήματος 1.17 με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης και βρέθηκε με πολύ ικανοποιητική προσέγγιση ($R^2 = 0,9914$) ίση με $5,9 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \text{ sec})$. Το πάχος του οξειδίου μετά από 1000 ώρες ήταν περίπου 1,5 mm.

Στο αρχικό στάδιο της οξείδωσης, τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται γύρω από την επιφάνεια, προσροφώνται σε αυτή. Υπάρχουν δύο τύποι προσρόφησης, η φυσική και η χημική προσρόφηση. Στην πρώτη περίπτωση, τα άτομα οξυγόνου συνδέονται με τα άτομα της επιφάνειας με ασθενείς δεσμούς Van der Waals. Η χημική προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως μεταξύ ατόμων χρωμίου και οξυγόνου ενώ ο σίδηρος δεν οξειδώνεται κατά το στάδιο αυτό [42]. Η διάρκεια του σταδίου αυτού είναι της τάξεως των δευτερολέπτων.

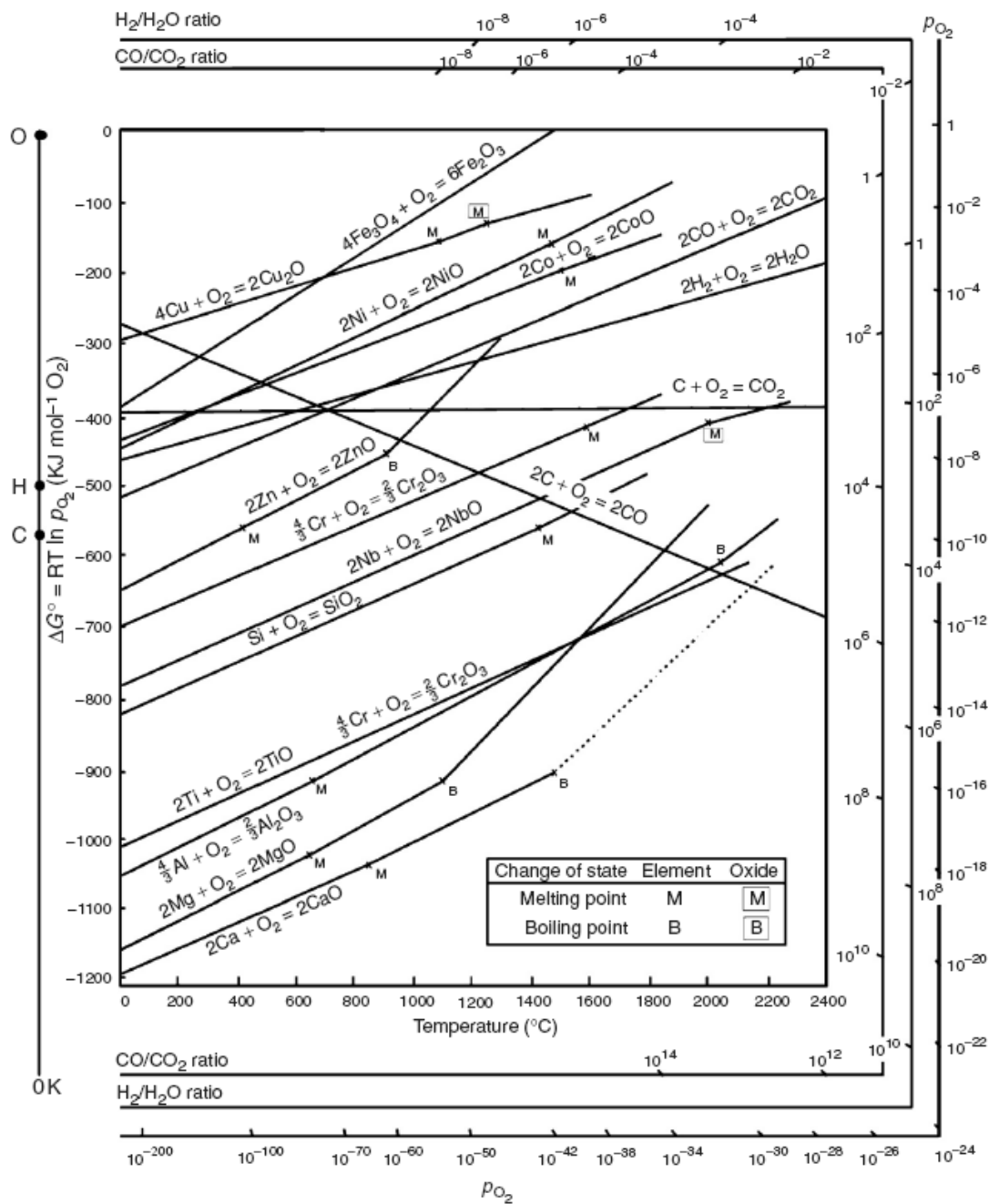


Σχήμα 1.17: Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά την οξείδωση σε συνάρτηση με το χρόνο.

Καθώς συνεχίζεται η παραπάνω διαδικασία, σχηματίζεται το επιφανειακό στρώμα οξειδίου που καλύπτει όλη την επιφάνεια. Το στάδιο αυτό έχει βρεθεί σε φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες ότι διαρκεί περίπου 120 sec στους 1000 °C [43].

Έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση οξείδωσης χαμηλής θερμοκρασίας στα αρχικά στάδια της οξείδωσης, όπως αυτά περιγράφηκαν προηγουμένως, η κινητική της οξείδωσης περιγράφεται από τον λογαριθμικό νόμο [44]. Ο λογαριθμικός νόμος ακολουθεί τη σχέση $\Delta m = k_1 \log t + \alpha$, (ευθύς λογαριθμικός νόμος) ή $1/\Delta m = k_1 \log t + \alpha$ (ανάστροφος λογαριθμικός νόμος), $\alpha =$ σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες οξείδωσης.

Όταν καλυφθεί όλη η επιφάνεια από το στρώμα οξειδίου, δεν είναι πλέον δυνατή η συνέχιση της οξείδωσης μέσω της προσρόφησης. Είναι, λοιπόν, απαραίτητη, η μετακίνηση ιόντων οξυγόνου προς το εσωτερικό ή ιόντων μετάλλου προς το εξωτερικό, μέσω του οξειδίου που έχει ήδη σχηματιστεί. Σε αυτό το στάδιο, η κινητική της οξείδωσης καθορίζεται από τη διαχυσιμότητα των ιόντων μετάλλου και οξυγόνου μέσα στο οξείδιο και συνήθως ακολουθεί τον παραβολικό νόμο $(\Delta m)^2 = k_p t + \alpha$.



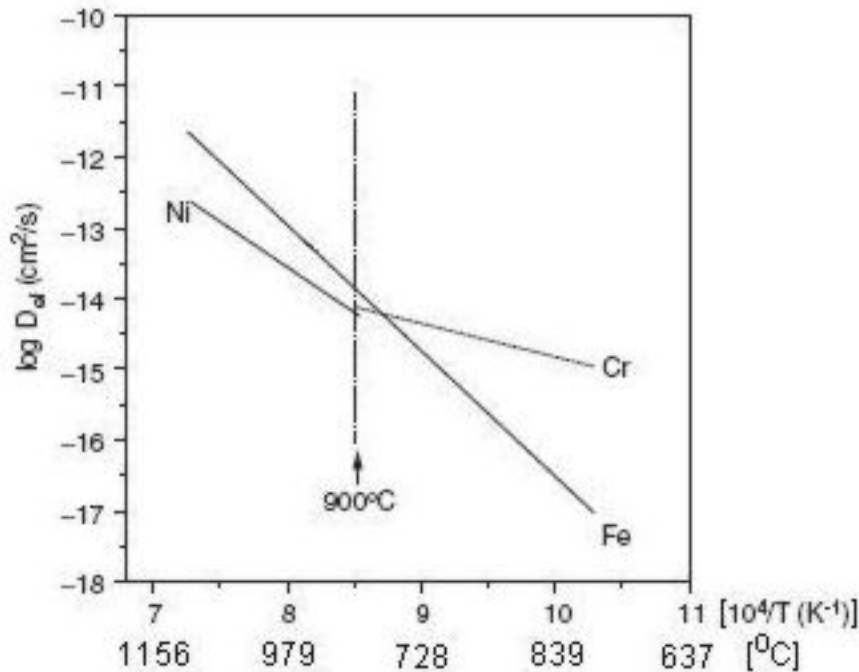
Σχήμα 1.18: Διάγραμμα Ellingham (ΔG° -T) σχηματισμού των οξειδίων [44].

Σύμφωνα με το διάγραμμα Ellingham σχηματισμού των οξειδίων (σχήμα 1.18) [44], το Cr_2O_3 έχει την μικρότερη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού σε σχέση με τα οξείδια του Fe ή του Ni, είναι δηλαδή θερμοδυναμικά σταθερότερο. Επομένως, αναμένεται να είναι το πρώτο οξείδιο που θα σχηματιστεί. Η οξείδωση του χρωμίου οδηγεί στη δημιουργία μιας ζώνης απεμπλουτισμένης σε χρώμιο (Cr depleted zone).

Η περαιτέρω συνέχιση του φαινομένου της οξειδωσης γίνεται, όπως προαναφέρθηκε, με τη διάχυση ιόντων μετάλλου προς το εξωτερικό και οξυγόνου προς το εσωτερικό μέσω του στρώματος Cr_2O_3 . Η σχέση του συντελεστή διάχυσης με την θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius, $D=D_0e^{(-Q/RT)}$, όπου D (cm^2/s) ο συντελεστής διάχυσης, D_0 (cm^2/s) σταθερά, Q η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol), R η σταθερά των αερίων ίση με $R=8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T (K) η θερμοκρασία.

Η διάχυση των στοιχείων στο οξείδιο μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε διακρυσταλλικά (bulk diffusion) είτε περικρυσταλλικά (grain boundary diffusion). Η περικρυσταλλική διάχυση είναι κατά μερικές τάξεις μεγέθους ταχύτερη (10^4 - 10^5) από τη διακρυσταλλική διάχυση. Στη βιβλιογραφία δίνονται, λοιπόν, αντίστοιχα δύο συντελεστές διάχυσης, ο D_b για την πρώτη περίπτωση και ο αD_{gb} για την δεύτερη περίπτωση. Χρησιμοποιώντας τους δύο αυτούς συντελεστές, υπολογίζεται ο λεγόμενος «πραγματικός συντελεστής διάχυσης» (effective diffusion coefficient), ο οποίος δίνεται από την εξίσωση του Hart [45], $D_{\text{eff}}= f\alpha D_{gb} + (1-f)D_b$, όπου $f = 5 \times 10^{-4}$ για την πολυκρυσταλλική χρωμιά [46].

Οι συντελεστές διάχυσης D_{eff} , των ιόντων που περιέχονται στον διφασικό ανοξειδωτό χάλυβα 2205, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, φαίνονται στο σχήμα 1.19. Η διάχυση του Cr στο Cr_2O_3 είναι ταχύτερη από εκείνη του Fe και του Ni σε θερμοκρασίες μικρότερες των 900°C , γι' αυτό και τα στοιχεία αυτά δεν παρατηρούνται στα οξείδια που σχηματίζονται στην επιφάνεια των ανοξειδωτών χαλύβων στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 900°C , όμως, η διάχυση του Fe γίνεται ταχύτερη από αυτή του Cr και επομένως υπεισέρχεται μέσα στο οξείδιο. Η διάχυση του Ni είναι χαμηλότερη από τη διάχυση του Cr σε θερμοκρασίες μικρότερες των 900°C και χαμηλότερη από τη διάχυση του Fe σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900°C [47].

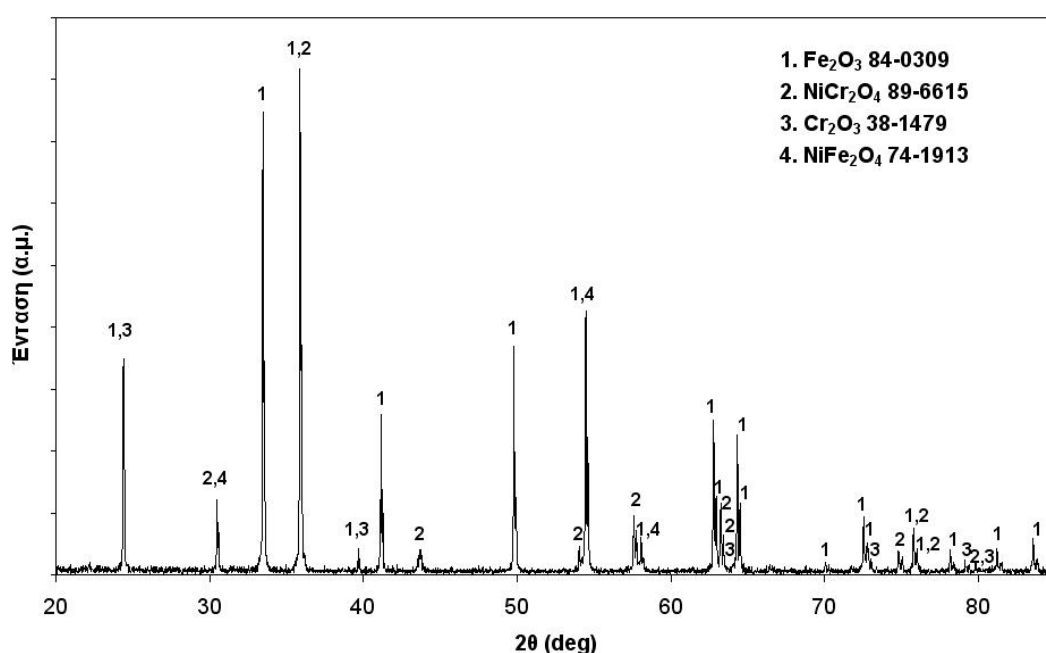


Σχήμα 1.19: Πραγματικός συντελεστής διάχυσης των στοιχείων Fe, Cr, Ni μέσα στο Cr₂O₃ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [46].

Σε ό,τι αφορά στη σύγκριση ανάμεσα στην ταχύτητα διάχυσης του χρωμίου με αυτή του οξυγόνου, οι διάφορες μελέτες δίνουν αντιφατικά αποτελέσματα. Οι W.C. Hagel και A.U. Seybolt [48], οι L.C. Walters και R.E. Grace [49] και οι S.C. Tsai et al. [50] ισχυρίζονται ότι η ταχύτητα διάχυσης του χρωμίου μέσα στο Cr₂O₃ είναι μεγαλύτερη από αυτή του οξυγόνου. Αυτό σημαίνει ότι το οξείδιο αναπτύσσεται προς τα έξω, δηλαδή στη διεπιφάνεια οξειδίου ατμόσφαιρας. Αντίθετα, οι J.H. Park et al. [51] και οι A.C.S. Sabioni et al. [52] συμπέραναν από τις μετρήσεις τους ότι η διάχυση του οξυγόνου είναι ταχύτερη από αυτή του χρωμίου και επομένως το οξείδιο αναπτύσσεται προς το εσωτερικό. Η πρώτη περίπτωση φαίνεται πιο σωστή αφού, είναι γνωστό εμπειρικά ότι το Cr₂O₃ είναι προστατευτικό και αυτό σημαίνει ότι αναπτύσσεται προς τα έξω.

Με βάση τα παραπάνω, ο μηχανισμός οξείδωσης του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, στους 1000 °C, μπορεί να περιγραφεί ως εξής: αρχικά, σχηματίζεται το Cr₂O₃ γιατί είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο σε σχέση με τα οξείδια των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων του χάλυβα 2205. Το οξείδιο αυτό καλύπτει ομοιόμορφα όλη την επιφάνεια, αφού ο χημικός διαφορισμός ανάμεσα στις δύο φάσεις δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός (§1.3.1). Επειδή στη θερμοκρασία των 1000 °C, τα ιόντα Fe

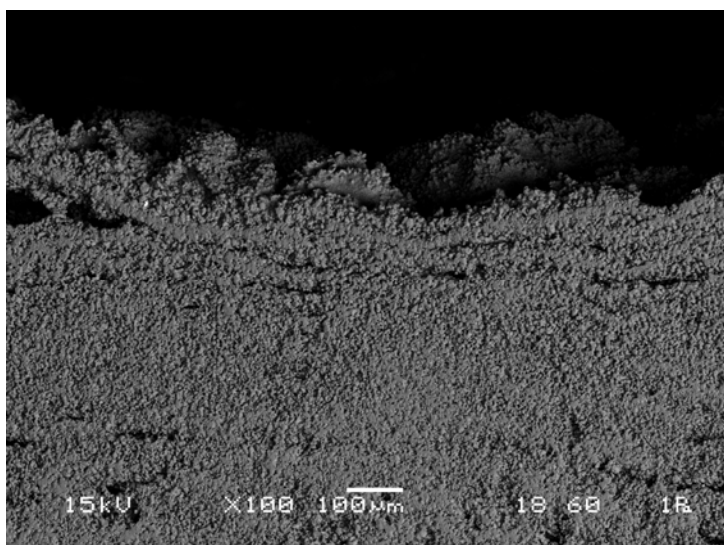
διαχέονται ταχύτερα από τα ιόντα Cr μέσω του στρώματος Cr_2O_3 που έχει δημιουργηθεί, αυτά μεταναστεύουν στην διεπιφάνεια οξειδίου/ατμόσφαιρας και σχηματίζουν ένα στρώμα Fe_2O_3 (αιματίτης, hematite). Αφού σχηματιστούν τα δύο αυτά οξείδια, η διεπιφάνεια χάλυβα/οξειδίου έχει ήδη εμπλουτιστεί σε νικέλιο. Το στοιχείο αυτό έχει μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης σε σχέση με το χρώμιο μέσω του Cr_2O_3 , στους 1000 °C, αλλά μικρότερη από του σιδήρου (σχήμα 1.19). Κατά συνέπεια, μεταναστεύει στην διεπιφάνεια μεταξύ των δύο οξειδίων και σχηματίζει τους σπινέλιους NiCr_2O_4 και NiFe_2O_4 . Όλα τα προαναφερθέντα οξείδια εντοπίστηκαν μέσω της περίθλασης ακτίνων-X (σχήμα 1.20).



Σχήμα 1.20: Περίθλαση ακτίνων X του οξειδίου που σχηματίστηκε στην επιφάνεια του χάλυβα 2205 μετά από παραμονή 1000 ωρών στους 1000 °C.

Η μικρογραφία του οξειδίου δείχνει ότι είναι συμπαγές (χωρίς πορώδες) και έχουν σχηματιστεί ρήγματα. Τα διαφορετικά στρώματα δεν κατέστη δυνατό να διακριθούν με την τεχνική των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αλλά επιβεβαιώθηκαν με αναλύσεις EDS σε συνάρτηση με το βάθος, οι οποίες έδειξαν ότι το εσωτερικό στρώμα του οξειδίου είναι πλούσιο σε χρώμιο (περίπου 90 % κ.α. Cr) και περιέχει ποσότητα σιδήρου ενώ το νικέλιο σε κάποιες μετρήσεις δεν ανιχνεύτηκε ενώ σε άλλες ήταν ιδιαίτερα χαμηλό (μέχρι 3 % κ.α.). Το ενδιάμεσο στρώμα περιέχει και τα τρία στοιχεία (15-20 % κ.α. Ni, 30-40 % κ.α. Fe και 40-55 % κ.α. Cr) ενώ το εξωτερικό αποτελείται, σχεδόν αποκλειστικά, από σίδηρο. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι

αναλύσεις αυτές είναι ημι-ποσοτικές (semi-quantitative) αφού δεν συμπεριλαμβάνεται το οξυγόνο, το οποίο, λόγω του ότι είναι πολύ ελαφρύ στοιχείο δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, με τη μέθοδο EDS.



Σχήμα 1.21: Μορφολογία του οξειδίου που σχηματίστηκε στην επιφάνεια του χάλυβα 2205 μετά από παραμονή 1000 ωρών στους 1000 °C.

1.4 Συμπεράσματα

Ο διφασικός ανοξειδωτός χάλυβας 2205 που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελείται από 46 ± 2 % κ.ο. ωστενίτη και 54 ± 2 % κ.ο. φερρίτη. Τα ποσοστά αυτά προσδιορίστηκαν πειραματικά με τη χρήση προγράμματος ανάλυσης εικόνας σε οπτικές μεταλλογραφίες αλλά και με την εφαρμογή του προτύπου ASTM E975-95 σε φάσματα περίθλασης ακτίνων X του υλικού. Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός του κλάσματος όγκου των δύο φάσεων με τις προαναφερθείσες μεθόδους είχε ως στόχο τον υπολογισμό των συντελεστών R^{hkl} για την περίθλαση ακτίνων X του χάλυβα 2205, με ακτινοβολία $Cu-K_{\alpha}$ και η χρησιμοποίησή τους στα επόμενα κεφάλαια όπου η δομή της μήτρας των σύνθετων επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν είναι τόσο λεπτόκοκκη ώστε να καθίσταται, πρακτικά, αδύνατο να προσδιοριστούν τα κλάσματα όγκου του φερρίτη και του ωστενίτη με τη χρήση ανάλυσης εικόνας. Ο χημικός μικροδιαφορισμός των κύριων κραματικών στοιχείων του χάλυβα (Cr, Ni και Mo) προσδιορίστηκε με τη βοήθεια αναλύσεων EDS στις δύο φάσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φάση του φερρίτη έχει μεγαλύτερη % κ.β. συγκέντρωση σε Cr και Mo και μικρότερη σε Ni, σε σχέση με τη φάση του ωστενίτη. Πιο συγκεκριμένα, ο

συντελεστής κατανομής είναι ίσος με $[Cr]_{\alpha}/[Cr]_{\gamma} = 1,06$ για το χρώμιο, $[Mo]_{\alpha}/[Mo]_{\gamma} = 1,14$ για το μολυβδαίνιο και $[Ni]_{\alpha}/[Ni]_{\gamma} = 0,95$ για το νικέλιο.

Οι τριβολογικές ιδιότητες του διαφασικού ανοξειδώτου χάλυβα 2205 μελετήθηκαν με τη χρήση της διάταξης ακίδας επί δίσκου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95, με ανταγωνιστικό υλικό το Al_2O_3 . Οι τιμές του συντελεστή τριβής κυμαίνονται μεταξύ 0,41 και 0,55. Παρατηρήθηκε μείωση της τιμής του συντελεστή τριβής καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα. Αυτό, όπως αποδείχθηκε μέσω της παρατήρησης των πιστών τριβής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, οφείλεται στην οξείδωση της πίστας, αφού το οξείδιο που σχηματίζεται δρα ως λιπαντικό. Παράλληλα, η αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή τριβής, γιατί τα σημεία επαφής της ακίδας πάνω στην πίστα τριβής πληθαίνουν και καθίσταται δυσκολότερη η ολίσθηση.

Οι τιμές του ρυθμού φθοράς προσδιορίστηκαν μεταξύ 1×10^{-2} και $5 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{m}$. Ο ρυθμός φθοράς αυξάνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου και της ταχύτητας ολίσθησης της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα γιατί αυξάνονται, αντίστοιχα, οι κατακόρυφες και οριζόντιες τάσεις που ασκούνται στις προεξοχές της επιφάνειας του χάλυβα με αποτέλεσμα την εντονότερη πλαστική παραμόρφωση τους και τη θραύση τους. Ο ειδικός ρυθμός φθοράς, δηλαδή η φθορά που προκαλείται από 1 N επιβαλλόμενου φορτίου, μειώνεται με την αύξηση του φορτίου, γεγονός που αποδεικνύει ότι η προαναφερθείσα αύξηση του ρυθμού φθοράς με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου, για σταθερή ταχύτητα $v \text{ cm/s}$, οφείλεται στην ταυτόχρονη αύξηση του συντελεστή τριβής, δηλαδή της αντίστασης στην κίνηση, η οποία κατέστησε αναγκαία την επιβολή μεγαλύτερης δύναμης παράλληλα με την διεύθυνση της ολίσθησης. Η δύναμη αυτή είχε ως συνέπεια την εντονότερη πλαστική παραμόρφωση και θραύση των προεξοχών στα σημεία επαφής της ακίδας με την επιφάνεια του χάλυβα.

Η δοκιμή κυκλικής πόλωσης χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η αντοχή του συγκεκριμένου χάλυβα στη διάβρωση. Στο υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} βρέθηκε ίσο με -183,3 mV και η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} ήταν ίση με $1,251 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Μετά το σημείο των 200 mV, εμφανίζεται μια περιοχή στην οποία το ρεύμα διάβρωσης διατηρείται σχεδόν σταθερό και αυτό

οφείλεται στην ανάπτυξη παθητικού προστατευτικού στρώματος. Η παθητική περιοχή εκτείνεται μέχρι τα 1100 mV περίπου, όπου πραγματοποιείται η κατάρρευση του παθητικού στρώματος, οπότε η τιμή αυτή της τάσης αποτελεί το δυναμικό έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς (pitting potential). Στο υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄, το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι ίσο με -182,7 mV και το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} είναι ίσο με 2,836 μA/cm². Η παθητική περιοχή εμφανίζεται μετά το σημείο των 100 mV μέχρι τα 700 mV. Κατά την αντίστροφη σάρωση (reverse scan), το ρεύμα διάβρωσης λαμβάνει μικρότερες τιμές από εκείνης της ορθής σάρωσης (forward scan) που σημαίνει ότι η επιφάνεια επαναπαθητικοποιείται. Επίσης, η τιμή του δυναμικού κατά την οποία η επιφάνεια γίνεται κάθοδος (anodic to cathodic transition) είναι περίπου στα 300 mV. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την τιμή του E_{corr}, άρα το στρώμα που έχει δημιουργηθεί έχει μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση στο όξινο περιβάλλον σε σχέση με την αρχική επιφάνεια του χάλυβα 2205.

Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς, μετά από παραμονή στο διάλυμα FeCl₃.6H₂O για 72 h, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία το μέσο βάθος των βελονισμών ξεπερνάει τα 25 μm, είναι περίπου 52-53 °C για τον χάλυβα 2205.

Η κινητική της οξειδωσης του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, κατά την παραμονή του στους 1000 °C, σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον, ακολουθεί τον παραβολικό νόμο, δηλαδή $\Delta m^2 = k_p t$, όπου Δm είναι η μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας του δοκιμίου, k_p είναι μια σταθερά και t είναι ο χρόνος. Η σταθερά k_p υπολογίστηκε ίση με $5,9 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \text{ sec})$. Το οξείδιο, μετά από 1000 °C, είχε πάχος περίπου 1,5 mm και αποτελείτο από ένα εξωτερικό στρώμα Fe₂O₃, ένα ενδιάμεσο στρώμα σπινελίων NiCr₂O₄ και NiFe₂O₄ και ένα εσωτερικό στρώμα Cr₂O₃.

Στα επόμενα κεφάλαια, θα πραγματοποιηθούν διάφορες κατεργασίες της επιφάνειας του χάλυβα 2205 με τη μέθοδο Plasma Transferred Arc (PTA), με σκοπό τη βελτίωση των παραπάνω ιδιοτήτων.

Κεφάλαιο 2^ο

*Προσθήκη TiC, TiN ή TiB₂ στην επιφάνεια
του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205*

2.1 Εισαγωγή

Ο διφασικός ανοξειδωτός χάλυβας 2205 χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται αντοχή στη διάβρωση αλλά, όπως αποδείχτηκε από τη μελέτη του κεφαλαίου 1, οι τριβολογικές του ιδιότητες δεν επιτρέπουν τη χρήση του σε εφαρμογές όπου χρειάζεται υψηλή αντοχή στη φθορά λόγω τριβής. Ο σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η παρασκευή επιστρωμάτων στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, τα οποία θα οδηγήσουν στην αύξηση της αντοχής του στην τριβή ώστε να είναι δυνατή η διεύρυνση του πεδίου εφαρμογών του.

Ο J.F. Archard [1] διατύπωσε, το 1953, έναν εμπειρικό γραμμικό νόμο της φθοράς, σύμφωνα με τον οποίο ο όγκος V του υλικού που απομακρύνεται λόγω φθοράς είναι ανάλογος του KPL/H , όπου P το εφαρμοζόμενο φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας, L η διανυθείσα απόσταση και H η σκληρότητα του υλικού. Η σταθερά K είναι αδιάστατη και ορίζει την πιθανότητα θραύσης δύο προεξοχών που έρχονται σε επαφή. Όπως φαίνεται από αυτόν τον νόμο, η φθορά ενός υλικού είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τη σκληρότητά του.

Η παραπάνω μελέτη δείχνει ότι η αύξηση της αντοχής στη φθορά μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της σκληρότητας του υλικού. Σημαντική αύξηση της σκληρότητας έχει επιτευχθεί με την προσθήκη μιας διεσπαρμένης κεραμικής φάσης ενίσχυσης μέσα στην προς σκλήρυνση μεταλλική μήτρα. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί σε διάφορα μέταλλα [2], όπως το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, ο χαλκός, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος και οι χάλυβες. Η παρασκευή των σύνθετων αυτών υλικών μεταλλικής μήτρας (metal matrix composites, MMC) μπορεί να γίνει με δέσμη υψηλής ενέργειας, όπως laser, δέσμη ηλεκτρονίων, τόξο πλάσματος ή με μεθόδους κονιομεταλλουργίας.

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η μικροδομή και οι τριβολογικές ιδιότητες τριών σύνθετων υλικών με μήτρα ωστενιτοφερριτικού ανοξειδωτού χάλυβα, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (Plasma Transferred Arc- PTA). Τα σωματίδια ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το TiC , το TiB_2 και το TiN ώστε να καλυφθεί το μεγαλύτερο μέρος των κεραμικών ενώσεων (καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια) του τιτανίου.

2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η αρθρογραφία σχετικά με την παρασκευή σύνθετων υλικών σε μήτρα ανοξειδωτού χάλυβα με ενίσχυση κεραμικών σωματιδίων συνοψίζεται παρακάτω.

Οι E. Yun και S. Lee [3] παρασκεύασαν σύνθετα επιστρώματα, με τη χρήση κόνεων Cr_3C_2 και Cr-C, στην επιφάνεια ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα AISI 316L. Η τήξη των κόνεων και της επιφάνειας του υποστρώματος έγινε με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Η χρήση της πρώτης σκόνης οδήγησε στη δημιουργία ενός σύνθετου επιστρώματος, πάχους περίπου 2 mm, στο οποίο η διεσπαρμένη φάση αποτελείτο από Cr_7C_3 ενώ η μήτρα παρέμεινε ωστενιτική. Στην περίπτωση της σκόνης Cr-C, παρατηρήθηκε η ίδια διεσπαρμένη φάση αλλά το πάχος ήταν περίπου 4 mm λόγω του χαμηλότερου σημείου τήξεως της σκόνης αυτής. Τα δύο επιστρώματα εμφάνισαν αυξημένη σκληρότητα λόγω της υψηλής σκληρότητας (2200–2300 HVN) των σωματιδίων Cr_7C_3 που δημιουργήθηκαν, αλλά και μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά.

Οι J. Dutta Majumdar et al. [4] έτηξαν σκόνες SiC και ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316, με αναλογία βαρών 5:95 και 20:80, με τη χρήση laser. Η διαδικασία προκάλεσε διάσπαση ενός ποσοστού του SiC και έτσι η τελική μικροδομή αποτελείτο από SiC, Cr_3C_2 και Fe_2Si διεσπαρμένα σε ωστενιτική μήτρα. Η σκληρότητα του παραχθέντος σύνθετου υλικού ήταν ίση με 340 Vickers για το υλικό στο οποίο προστέθηκε 5 % κ.β. SiC και 800 Vickers για το υλικό στο οποίο προστέθηκε 20 % κ.β. SiC. Παράλληλα, παρατηρήθηκε βελτίωση της αντοχής σε φθορά.

Οι J. Lee et al. [5] παρασκεύασαν τρία διαφορετικά επιστρώματα πάνω στην επιφάνεια του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 304, με τη χρήση τριών ειδών κόνεων και πιο συγκεκριμένα α) TiC, β) Ti και C, γ) Ti και SiC. Η παρασκευή των σύνθετων επιστρωμάτων έγινε με τήξη μέσω δέσμης ηλεκτρονίων. Στα παρασκευασθέντα επιστρώματα με τη χρήση σκόνης TiC βρέθηκαν άτηκτα συσσωματώματα σκόνης ενώ σε αυτά που παρασκευάστηκαν με τη χρήση κόνεων Ti και C δεν παρατηρήθηκε αυτό το φαινόμενο. Οι εν λόγω ερευνητές απέδωσαν τη διαφοροποίηση αυτή στο χαμηλότερο σημείο τήξεως των κόνεων Ti και C σε σχέση με τη σκόνη TiC. Η ερμηνεία αυτή, όμως, είναι λανθασμένη αφού το σημείο τήξεως του καρβιδίου του τιτανίου είναι ίσο με 3140 °C και, ενώ του μεν τιτανίου είναι, όντως, χαμηλότερο (1668 °C), το σημείο τήξεως του γραφίτη είναι πολύ υψηλό,

περίπου 4800 ± 100 °C, σε πίεση 10-100 MPa ενώ σε χαμηλές πιέσεις εξαχνώνεται [6]. Το πιο πιθανό είναι ότι η απουσία άτηκτων συσσωματωμάτων οφείλεται στο ότι το Ti και ο C διαλύονται καλύτερα στο τήγμα του σιδήρου, σε σχέση με το TiC. Η χρήση σκόνης Ti και SiC οδήγησε στην κατακρήμνιση TiC και $Cr_{23}C_6$. Η αντοχή στην τριβή, η οποία μετρήθηκε με τη μέθοδο sand-rubber wheel, βρέθηκε δύο με τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη του υποστρώματος.

Οι M. Vardavoulias et al. [7] μελέτησαν τις τριβολογικές ιδιότητες, έναντι του Al_2O_3 , των ωστενιτικών χάλυβων AISI 304L και AISI 316L, ενισχυμένων κωνιομεταλλουργικά με σωματίδια Al_2O_3 και Y_2O_3 . Η μελέτη έδειξε ότι οι σύνθετοι χάλυβες που παρήχθησαν είχαν αυξημένη αντοχή στη σκληρότητα και ο μηχανισμός φθοράς ήταν κυρίως η πλαστική παραμόρφωση της μήτρας με επακόλουθη την απομάκρυνση των σωματιδίων ενίσχυσης. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η μήτρα υφίσταται μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (strain induced martensitic transformation) κατά την ολίσθηση της ακίδας Al_2O_3 στην επιφάνειά της.

Οι S.C. Tjong και K.C. Lau [8] ενίσχυσαν την επιφάνεια του ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα AISI 304 με σωματίδια TiB_2 , με τη χρήση θερμής ισοστατικής συμπίεσης (Hot Isostatic Pressing). Στη συνέχεια, μελέτησαν την αντοχή τους σε φθορά έναντι του SiC. Η φθορά μειώθηκε λόγω της αύξησης της σκληρότητας. Επίσης, βρέθηκε ότι στην επιφάνεια των δοκιμίων υπήρχε μεγαλύτερη πυκνότητα σωματιδίων ενίσχυσης λόγω του μικρού τους ειδικού βάρους, γεγονός που είχε ευεργετική επίδραση στη φθορά.

Οι S. Buytoz και M. Ulutan [9] έτηξαν, με τη μέθοδο TIG (Tungsten Inert Gas), σκόνη SiC πάνω στην επιφάνεια ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα AISI 304 και παρατήρησαν ότι το SiC διαλύθηκε στο τήγμα και προέκυψε ένα σύνθετο υλικό με πρωτογενή καρβίδια M_7C_3 σε μια γ -ευτηκτική μήτρα. Η σκληρότητα ήταν περίπου 1210 HVN.

Οι A.M. Do Nascimento et al. [10] παρασκεύασαν σύνθετα επιστρώματα με τη μέθοδο LMI (laser melt injection), με δέσμη Nd:YAG, σε τρεις διαφορετικούς διαφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες (ASTM A890 grade 1A, A890 grade 3A και A890 grade 6A), χρησιμοποιώντας σωματίδια WC. Μελετώντας τη μικροδομή των

παρασκευασθέντων επιστρωμάτων, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η φάση του ωστενίτη εμφανίζεται στην περιοχή γύρω από τα σωματίδια WC, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης άνθρακα, ο οποίος σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Επίσης, η διάχυση του άνθρακα στην περιοχή γύρω από τα καρβίδια οδηγεί στη δημιουργία περιοχών πλούσιων σε βολφράμιο και κατά συνέπεια στην παρουσία σωματιδίων W_2C . Το πάχος των επιστρωμάτων ήταν περίπου 0,7 mm και το ποσοστό των σωματιδίων ήταν 10 % κ.ο. αλλά η αύξηση της σκληρότητας ήταν ιδιαίτερα σημαντική, αφού έφτασε στα 575 $HV_{0.2}$ έναντι 290 $HV_{0.2}$ που αντιστοιχεί στους διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν την αντοχή στη φθορά των επιστρωμάτων που παρασκεύασαν [11] μέσω της διάταξης ακίδας επί δίσκου (pin-on-disc), χρησιμοποιώντας ως ανταγωνιστικό υλικό τον ταχυχάλυβα M42 (σκληρότητα 950 HV). Η τιμή του συντελεστή τριβής μετρήθηκε ίση με 0,5-0,6, δηλαδή δεν υπήρξε βελτίωση σε σχέση με το συντελεστή τριβής του μη ενισχυμένου ανοξείδωτου χάλυβα. Αντίθετα, ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά 7 φορές περίπου. Οι κύριοι μηχανισμοί φθοράς ήταν η πλαστική παραμόρφωση και η οξείδωση.

2.3 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χάλυβας UNS S31803 (διφασικός ανοξείδωτος χάλυβας 2205). Η χημική του σύσταση προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.

Το υπόστρωμα είχε διαστάσεις 40x40x10 mm και αφού λειάνθηκε μέχρι τα 1200 grit, καθαρίστηκε με τη χρήση συσκευής υπερήχων. Η σκόνη αναμίχθηκε με αιθυλική αλκοόλη ώστε να δημιουργηθεί πάστα και απλώθηκε ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα με τη βοήθεια σπάτουλας. Μετά από ξήρανση στους 70 °C, για 10 λεπτά, ώστε να εξατμιστεί η αιθυλική αλκοόλη, το δοκίμιο τοποθετήθηκε πάνω σε χαλκό, μέσα σε δεξαμενή νερού, για γρήγορη απόψυξη, και σαρώθηκε με το τόξο πλάσματος. Η διαδικασία φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.1. Στον πίνακα 2.1 συνοψίζονται οι ιδιότητες των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν (καθαρότητα 99,5%).

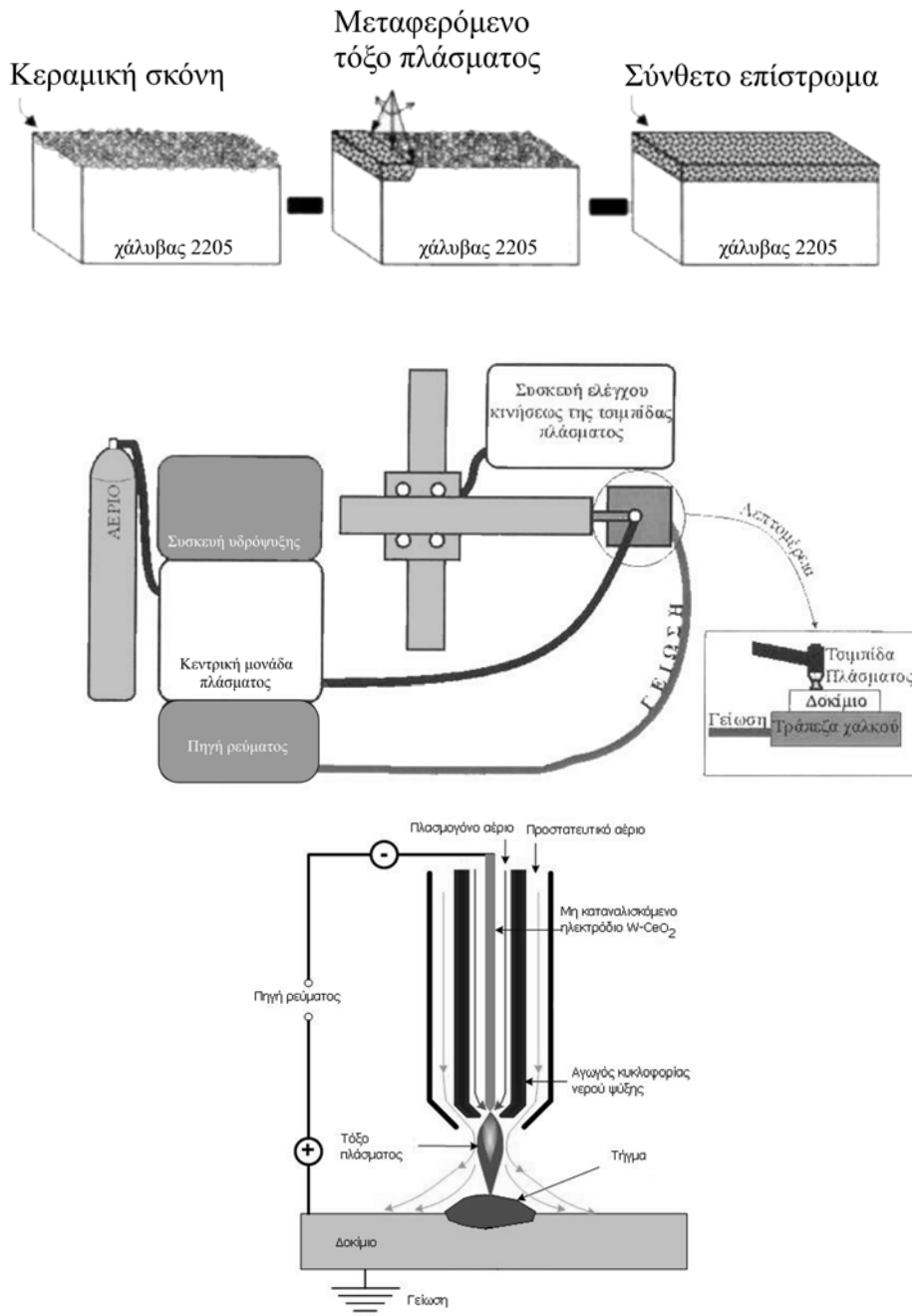
Οι παράμετροι της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 2.2 και επιλέχθηκαν μετά από προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό πάχος επιστρώματος, να τακεί όλη η ποσότητα της κεραμικής σκόνης και να μην προκύψουν ανεπιθύμητα προϊόντα που προβλέπονται από τα αντίστοιχα τριμερή διαγράμματα φάσεων (βλ. §2.4.1). Το μεταφερόμενο τόξο πλάσματος παράγεται μεταξύ του πυρίμαχου ηλεκτροδίου (W-2 % κ.β. CeO₂) και του δοκιμίου. Η προσθήκη 2 % κ.β. CeO₂ στο ηλεκτρόδιο έχει θετική επίδραση στην έναυση και στην σταθερότητα του τόξου και παράλληλα αυξάνει το χρόνο ζωής του ηλεκτροδίου, λόγω του υψηλότερου σημείου τήξης της CeO₂. Η διάταξη του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στο σκαρίφημα του σχήματος 2.2.

	TiC	TiB ₂	TiN
Κρυσταλλικό σύστημα	Κυβικό (Fm-3m)	Εξαγωνικό (P6/mmm)	Κυβικό (Fm-3m)
Σημείο τήξης (°C)	3140	3225	2930
Πυκνότητα (g/cm ³)	4,93	4,38	5,24
Σκληρότητα Vickers (kg/mm ²)	3200	3400	2500
Κοκκομετρία (μm)	2	< 44	3

Πίνακας 2.1: Φυσικές ιδιότητες των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των επιστρωμάτων.

Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής, ακολούθησε η προετοιμασία για μεταλλογραφική παρατήρηση, η οποία περιλαμβάνει την κοπή κάθετης τομής με δίσκο 40A24 της Struers (Al₂O₃ με βακελίτη), τον εγκιβωτισμό σε πολυεστερική ρητίνη, τη λείανση με χαρτιά SiC μέχρι 2000 grit, τον καθαρισμό σε συσκευή υπερήχων για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, τη στίλβωση με διαμαντόπαστα 3μm και 1μm και τέλος την προσβολή. Προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή προσβολή, δοκιμάστηκαν διάφορα αντιδραστήρια, τα οποία προτείνονται στη βιβλιογραφία για διαφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Τα αντιδραστήρια που δοκιμάστηκαν είναι τα εξής: α) Kalling's No 1(1,5 g CuCl₂+33 ml HCl+33 ml ethanol + 33ml H₂O) με εμβάπτιση για 10-20 sec, β) Murakami (10 g K₃Fe(CN)₆+10 g KOH or 7 g NaOH+100 ml H₂O) στους 80 °C για 30 sec, γ) 20 g picric acid+100 ml H₂O με εμβάπτιση για 10-20 sec, δ) 56 g KOH+100 ml H₂O, ηλεκτρολυτική προσβολή με συνεχές ρεύμα 1,5-3 V, για 3 sec και ε) 20 g NaOH+100 ml H₂O, ηλεκτρολυτική

προσβολή με συνεχές ρεύμα 20 V για 5 sec. Τελικά, επιλέχθηκε η προσβολή με εμβάπτιση σε διάλυμα Kalling's No 2 (5 g CuCl₂+100 ml HCl+100 ml ethanol) για 20 sec, το οποίο έδωσε ομοιόμορφη και ταυτόχρονη προσβολή της μήτρας και της διεσπαρμένης φάσης. Οι τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ενώ η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων έγινε μέσω Electron X-ray Dispersive Spectroscopy (EDS).



Σχήμα 2.2: Διάταξη και τομιπίδα πλάσματος.

Οι διάφορες φάσεις που ήταν παρούσες στα επιστρώματα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια XRD, με ακτινοβολία Cu-K_α (λ=1,54053 Å). Η σκληρότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση σκληρόμετρου Vickers, με φορτίο ίσο με 98 N. Δέκα μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κάθε επίστρωμα ώστε να υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Vickers για να μετρηθεί η σκληρότητα της μήτρας με επιβαλλόμενο φορτίο 100 g για 15 s.

Ποσότητα σκόνης	0,2 gr/cm ² επιφάνειας δοκιμίου
Ένταση ρεύματος	90 A
Ταχύτητα προχώρησης	2 mm/s
Απόσταση λαβίδας	2,34 mm
Πλασμογόνο αέριο (Ar)	0,7 l/min
Προστατευτικό αέριο (Ar)	7,1 l/min
Διάμετρος ηλεκτροδίου (W-2 % κ.β. CeO ₂)	2,4 mm
Διάμετρος οπής χάλκινου ακροφυσίου	2,36 mm
Πλάγια μετατόπιση	1,17 mm

Πίνακας 2.2: Παράμετροι σάρωσης με το τόξο πλάσματος.

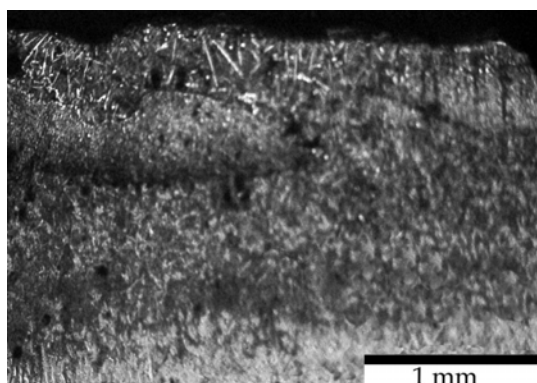
Η τριβολογική μελέτη των επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95, με τις ίδιες ακριβώς παραμέτρους που αναφέρθηκαν στην §1.2.

2.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

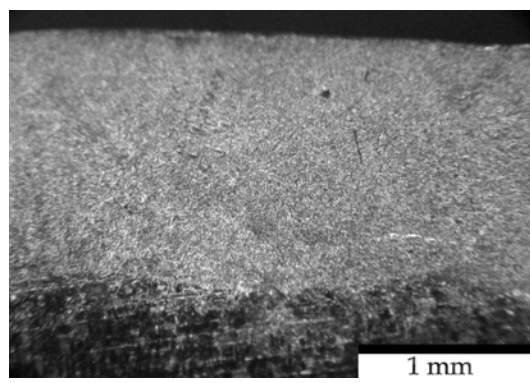
2.4.1 Μικροδομή

Στο σχήμα 2.3, παρουσιάζονται οι κάθετες τομές των σύνθετων επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση σκόνης TiC, TiB₂, και TiN αντίστοιχα. Τα πάχη των επιστρωμάτων μετρήθηκαν με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας και είναι 1,52 ± 0,03 mm για το TiC, 1,47 ± 0,01 mm για το TiB₂ και 1,78 ± 0,07 mm για το TiN. Το μεγαλύτερο πάχος του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη σκόνη TiN οφείλεται, πιθανότατα, στο χαμηλότερο σημείο τήξης της σκόνης αυτής. Σε κανένα επίστρωμα δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές. Στο επίστρωμα TiN, παρατηρήθηκαν κάποιοι

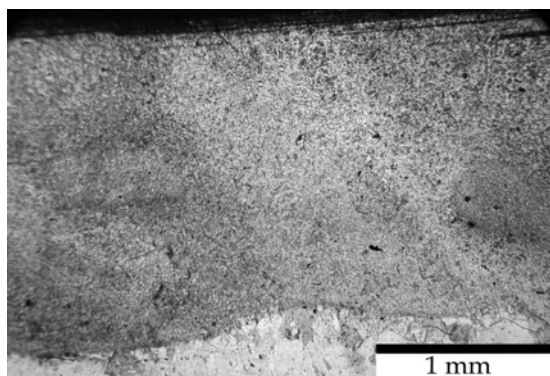
πόροι στην επιφάνεια του επιστρώματος, οι οποίοι απομακρύνθηκαν εύκολα με λείανση. Στο σχήμα 2.4, φαίνεται η τυπική μικροδομή του κάθε επιστρώματος.



α)



β)



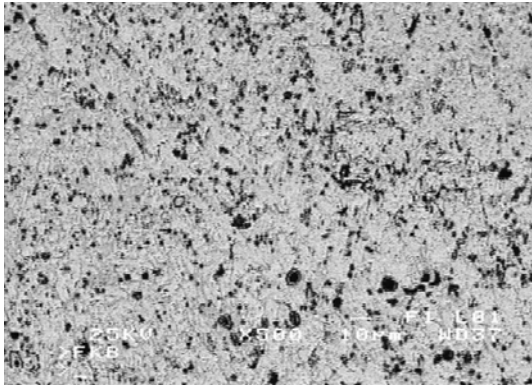
γ)

Σχήμα 2.3: Κάθετη τομή των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC, β) TiB₂ και γ) TiN.

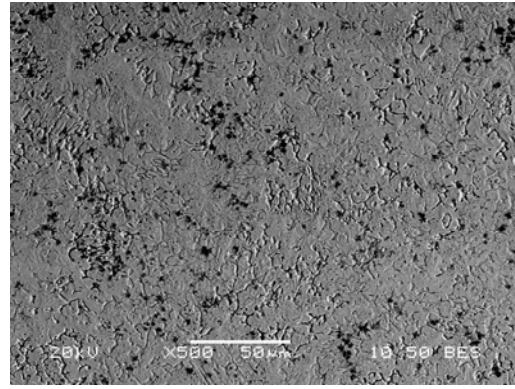
Επίστρωμα	% κ.ο. ποσοστό των σωματιδίων ενίσχυσης
TiC	20±2
TiB ₂	10±2
TiN	19±1

Πίνακας 2.3: Ποσοστιαίο κλάσμα όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης στα επιστρώματα.

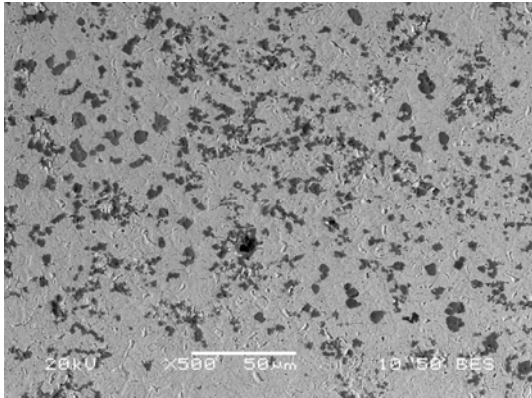
Το ποσοστό που καταλαμβάνουν τα σωματίδια ενίσχυσης μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας και τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.3. Το TiB₂ έχει μικρότερο κλάσμα όγκου γιατί ένα μέρος των σωματιδίων ενίσχυσης συσσωρεύτηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου (σχ. 2.5), πιθανότατα λόγω της μικρότερης πυκνότητας του κεραμικού αυτού. Παρόμοιο φαινόμενο είχε παρατηρηθεί, σε προηγούμενη μελέτη παρασκευής σύνθετων επιστρωμάτων με σκόνη TiB₂ στην επιφάνεια κοινού χάλυβα AISI 1522H, με τη μέθοδο PTA [12].



α)

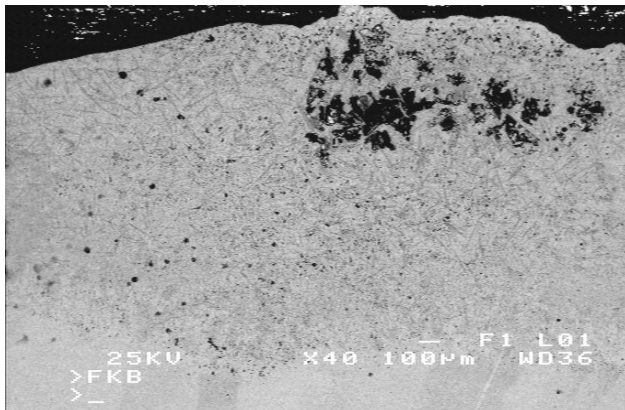


β)

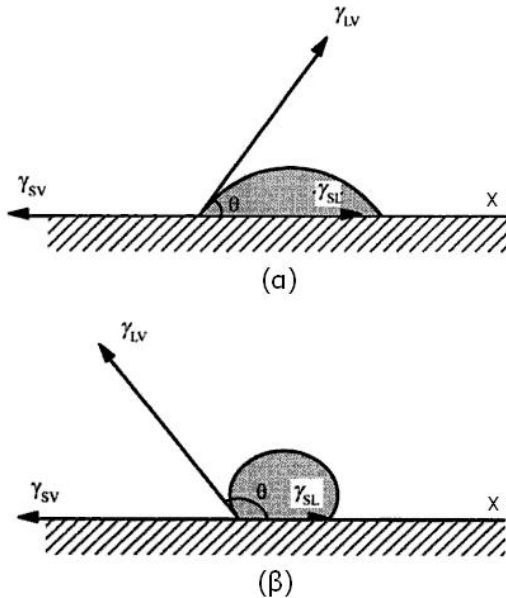


γ)

Σχήμα 2.4: Τυπική μικροδομή των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC β) TiB₂ και γ) TiN.



Σχήμα 2.5: Περιοχή με συσσώρευση σωματιδίων ενίσχυσης (dense areas) στο επίστρωμα που παρασκευάστηκε με TiB₂.



Σχήμα 2.6: Προσδιορισμός της γωνίας διαβροχής μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των κεραμικών σωματιδίων ενίσχυσης σωματίδια ενίσχυσης που θα χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή ενός σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας με μεθόδους τήξης είναι ότι θα πρέπει να διαβρέχονται ικανοποιητικά από το μέταλλο της μήτρας [13]. Η διαβροχή (wettability) μεταξύ ενός στερεού και ενός υγρού, μετράται με τη βοήθεια της γωνίας διαβροχής, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6. Αν η γωνία θ είναι ίση με 0° , τότε η διαβροχή είναι απόλυτη ενώ για $\theta=180^\circ$, η διαβροχή είναι μηδενική. Σε όλες τις ενδιάμεσες τιμές, $0^\circ < \theta < 180^\circ$, η διαβροχή είναι μερική και μειώνεται καθώς αυξάνεται η γωνία θ . Η γωνία θ εξαρτάται από τις τιμές $\gamma_{s/v}$, $\gamma_{s/l}$, $\gamma_{l/v}$, δηλαδή την ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας της διεπιφάνειας στερεού/ατμού (solid/vapor), στερεού/υγρού (solid/liquid) και υγρού /ατμού (liquid/vapor). Από την εξίσωση της ισορροπίας στον άξονα x (σχήμα 2.6) προκύπτει ότι $\gamma_{s/l} + \gamma_{l/v} \cos\theta = \gamma_{s/v} \Rightarrow \theta = \arccos[(\gamma_{s/v} - \gamma_{s/l})/\gamma_{l/v}]$.

Η μελέτη των G.V. Samsonov et al. [14] έδειξε ότι η γωνία διαβροχής μεταξύ του TiB_2 και του Fe, στους $1550^\circ C$, είναι περίπου 43° . Η προσθήκη Ni ή Cr στο υγρό τήγμα μειώνει τη γωνία διαβροχής [15], επομένως οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι καταλληλότεροι για την παρασκευή σύνθετων επιστρωμάτων με μεθόδους τήξης και προσθήκη TiB_2 σε σχέση με τους κοινούς χάλυβες. Η γωνία διαβροχής μεταξύ του TiC και του Fe είναι περίπου 40° στους $1500^\circ C$. Η επίδραση της προσθήκης Ni ή Cr, σε συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στον χάλυβα 2205, δεν έχουν σημαντική επίδραση στη γωνία διαβροχής [16]. Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι, συγκρινόμενα

με βάση τη γωνία διαβροχής, το TiC και το TiB₂ είναι εξίσου κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως σωματίδια ενίσχυσης του χάλυβα 2205. Για το σύστημα TiN-Fe ή TiN-Fe-Cr-Ni δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.

Στον πίνακα 2.4, παρατίθενται οι τιμές των % κ.β. συγκεντρώσεων στα παρασκευασθέντα επιστρώματα, όπως προέκυψαν πειραματικά με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Στην περίπτωση του TiB₂, η ανάλυση αναφέρεται σε περιοχή όπου δεν υπήρχε πυκνή διασπορά (συσσωματώματα) των σωματιδίων ενίσχυσης. Η περιοχή αυτή είχε εντοπιστεί, πριν τη μέτρηση, με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου.

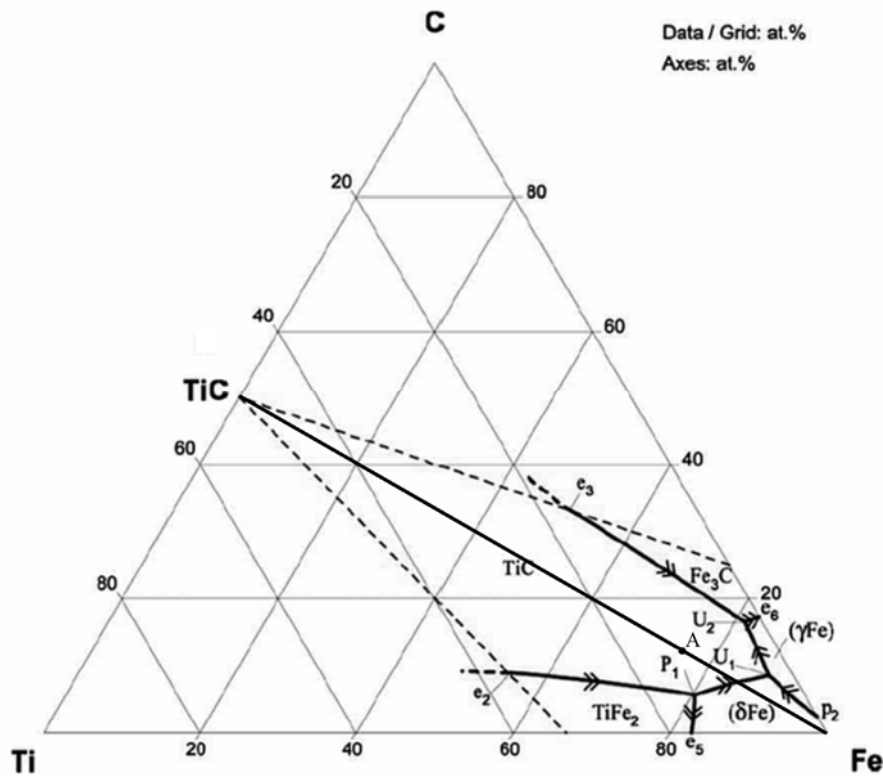
	N	C	Si	Ti	Mn	Mo	Cr	Ni	B	Fe
TiC	0,09	2,91	0,34	12,83	0,52	2,58	19,83	4,20	-	56,70
TiB ₂	0,16	0,02	0,37	4,64	1,42	2,99	20,96	5,38	2,09	61,97
TiN	3,98	0,02	0,37	8,81	1,40	2,94	20,56	5,28	-	56,64

Πίνακας 2.4: Μέση τιμή χημικής σύστασης (% κ.β.) των παρασκευασθέντων επιστρωμάτων, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας.

Σε προηγούμενες μελέτες παρασκευής επιστρωμάτων, με τη χρήση σκόνης TiC πάνω σε κοινό χάλυβα AISI 1522H, με τη μέθοδο PTA [17] και τη μέθοδο GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) [18] είχε παρατηρηθεί, ότι η μορφολογία των σωματιδίων TiC εξαρτάται από την αντίδραση κρυστάλλωσης από την οποία προήλθαν, με βάση το τριμερές διάγραμμα Fe-Ti-C. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7 [19], τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά στοιχεία που υπάρχουν μέχρι σήμερα, περιορίζονται στην πλούσια σε σίδηρο περιοχή. Η χημική σύσταση του τήγματος των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με σκόνη TiC, θεωρώντας ότι η μήτρα αποτελείται μόνο από σίδηρο, βρίσκεται στην περιοχή που αντιπροσωπεύεται από το σημείο A. Καθώς το τήγμα αποψύχεται, το πρώτο στερεό που εμφανίζεται είναι το TiC. Αυτά τα σωματίδια TiC αναπτύσσονται ελεύθερα στο τήγμα και τελικά αποκτούν μορφολογία δενδριτών, είναι δηλαδή επιμήκη και λεπτά, και έχουν αναπτυχθεί προς διάφορες διευθύνσεις. Με την στερεοποίηση του TiC, το τήγμα γίνεται όλο και πιο φτωχό στη συγκέντρωση των στοιχείων Ti και C, σε κατ' άτομο αναλογία Ti:C=1:1, που αντιστοιχεί στη χημική σύσταση του TiC και κινείται πάνω στην ευθεία AK για να φτάσει στο σημείο K όπου πραγματοποιείται η αντίδραση $L \rightarrow \delta Fe + TiC$, η οποία οδηγεί στη δημιουργία TiC και στην στερεοποίηση του δFe . Επειδή σε αυτή την

ευτηκτική αντίδραση, το TiC συγκρυσταλλώνεται μαζί με το δFe, τα σωματίδια TiC που προκύπτουν είναι πολύ πιο μικρά σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Τα δύο αυτά στερεά συστατικά μεγεθύνονται καθώς η στερεοποίηση συνεχίζεται κατά μήκος της καμπύλης KU₁ και το τήγμα φτωχαίνει προοδευτικά σε τιτάνιο, γι' αυτό, από κάποια στιγμή και μετά, η μεγέθυνση των TiC συνεχίζεται με την εναπόθεση καρβιδίων τύπου MC (M=Cr, Mo, Fe) πάνω τους. Στο σημείο U₁ (περιτηκτικό), γίνεται η αντίδραση $L + (\delta Fe) \rightarrow TiC + (\gamma Fe)$. Τα περιτηκτικά καρβίδια είναι ιδιαίτερα μικρά και κυβοειδή. Στη συνέχεια, ακολουθείται η καμπύλη U₁U₂ μέχρι το σημείο U₂, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση $L + TiC \rightarrow \gamma Fe + Fe_3C$. Επομένως σύμφωνα με τη θερμοδυναμική ισορροπία, τα τελικά στερεά προϊόντα είναι TiC (ή MC), φερρίτης, ωστενίτης και Fe₃C. Ο σεμεντίτης δεν μπορεί να ανιχνευθεί πρακτικά, λόγω του ιδιαίτερα μικρού ποσοστού του και το μεγαλύτερο μέρος του ωστενίτη μετατρέπεται σε μαρτενσίτη λόγω της ταχείας απόψυξης [17,18].

Στην παρούσα μελέτη, δεν παρατηρήθηκε αυτή η ιδιαίτερα μεγάλη ανάπτυξη των πρωτογενών καρβιδίων του τιτανίου. Το ίδιο χαρακτηριστικό παρατηρείται και στη μελέτη των J. Lee et al. [5]. Απ' ότι φαίνεται, το σύνολο των κραματικών στοιχείων που υπάρχουν στους ανοξειδωτους χάλυβες, μεταβάλλουν το διάγραμμα ώστε το σημείο A να βρίσκεται πιο κοντά στο σημείο K, με αποτέλεσμα να μην διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα η ελεύθερη ανάπτυξη των καρβιδίων μέσα στο τήγμα. Επίσης, ένα μέρος του αζώτου που υπάρχει μέσα στο τήγμα (υπενθυμίζεται ότι ο διφασικός ανοξειδωτος χάλυβας 2205 περιέχει 0,17 % κ.β. άζωτο) αναμένεται να ενσωματωθεί στη δομή των σωματιδίων ενίσχυσης, αφού παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα σε αυτά [20,21]. Το θέμα αυτό μελετάται διεξοδικά στις §5.4.2 και §5.4.3. Επίσης, η συγκεκριμένη κραμάτωση σταθεροποιεί τον ωστενίτη μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν παρατηρείται μετασχηματισμός σε μαρτενσίτη.

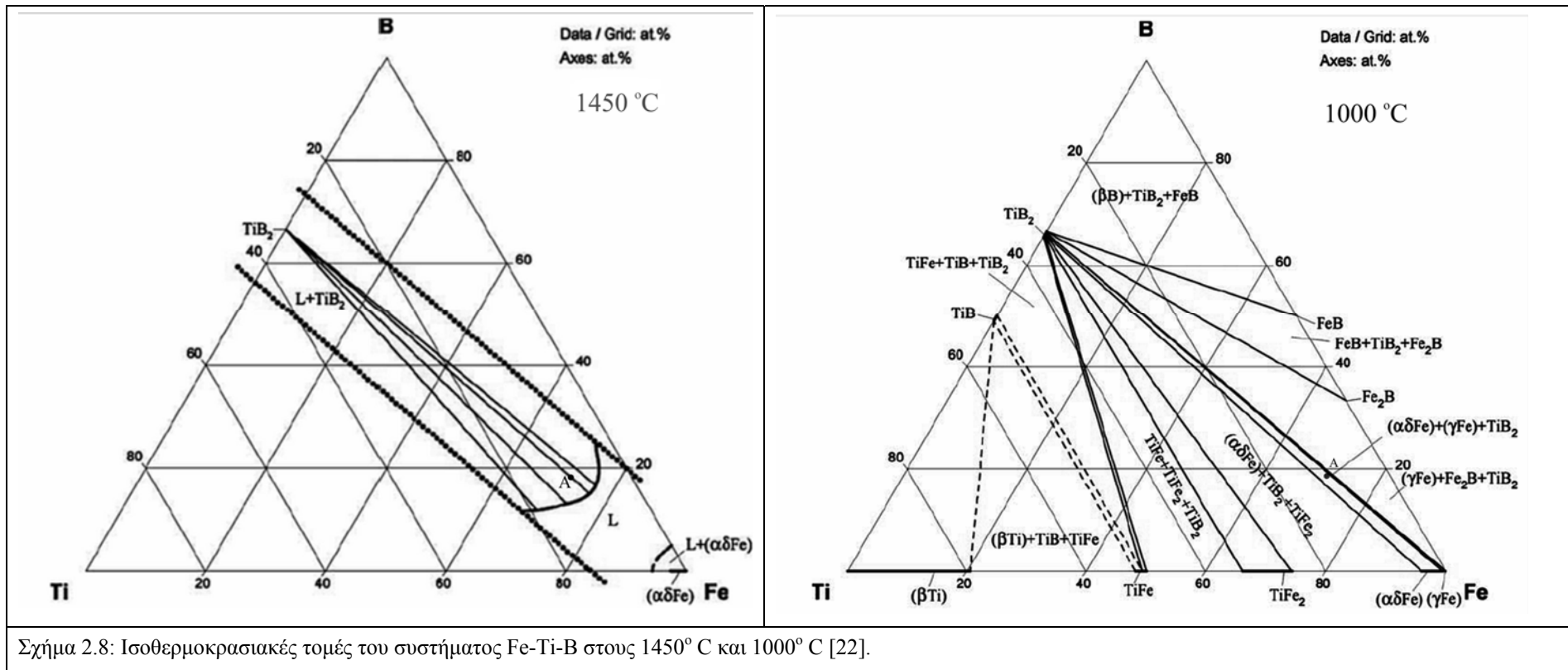


Σχήμα 2.7: Προβολή της επιφάνειας liquidus του τριμερούς συστήματος Fe-Ti-C πάνω στο επίπεδο [19].

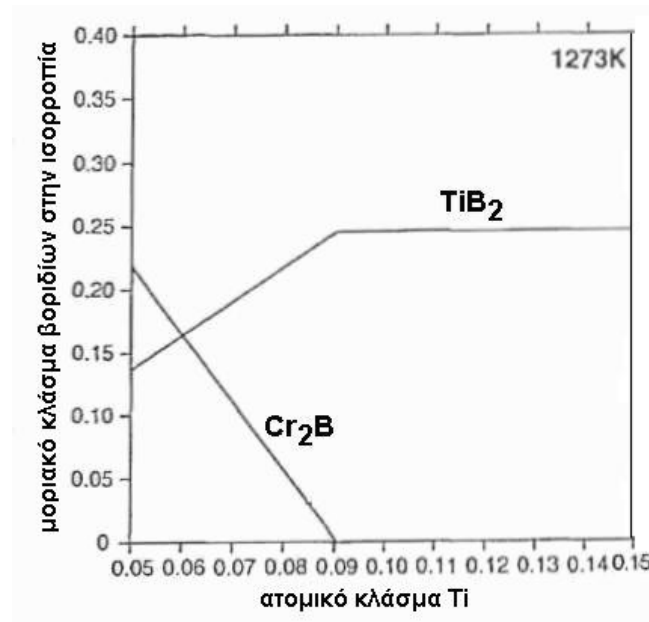
Στην περίπτωση του συστήματος Fe-Ti-B, δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα στη βιβλιογραφία που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στον προσδιορισμό της προβολής της επιφάνειας liquidus. Για το λόγο αυτό, στο σχήμα 2.8 απεικονίζονται οι ισοθερμοκρασιακές τομές του συστήματος, στους 1450 °C και στους 1000 °C [22]. Είναι χαρακτηριστικό ότι το σύστημα Fe-Ti-B περιέχει πολλές ενώσεις και επομένως η σύσταση του σύνθετου υλικού πρέπει να είναι πολύ προσεκτικά καθορισμένη για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αν η σύσταση του τήγματος βρίσκεται μέσα στην στενή περιοχή που σημειώνεται με A στο σχήμα 2.8, τότε θα στερεοποιηθούν πρώτα τα σωματίδια TiB_2 και στη συνέχεια θα στερεοποιηθεί η μήτρα. Στο παρελθόν, πραγματοποιήθηκαν μελέτες σχετικά με την μικροδομή που προκύπτει όταν υπάρχει περίσσεια Ti [23] ή B [24]. Στην πρώτη περίπτωση, η προσθήκη Ti και TiB_2 σε κοινό χάλυβα, με τη χρήση laser, οδήγησε σε πιο ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων TiB_2 . Επίσης, παρατηρήθηκε η παρουσία και μετασταθών ενώσεων, του τύπου Ti_xB_y και Fe_xB_y , λόγω της ταχείας απόψυξης. Στη δεύτερη περίπτωση, η προσθήκη B και TiB_2 , σε κοινό χάλυβα, με τη μέθοδο PTA, οδήγησε και πάλι σε μεγαλύτερη ομοιομορφία των επιστρωμάτων και στη δημιουργία Fe_2B . Η διαλυτότητα του

αζώτου στα σωματίδια TiB_2 είναι αμελητέα, σύμφωνα με το διάγραμμα B-N-Ti [25]. Από την άλλη πλευρά, όμως, είναι πιθανή η ένωση του τιτανίου με τον άνθρακα και το άζωτο που υπάρχουν στην σύσταση του ανοξείδωτου χάλυβα 2205 (πίνακας 1.6) με επακόλουθο τη δημιουργία μιας ελάχιστης ποσότητας σωματιδίων του τύπου $Ti(C,N)$.

Οι K. Tanaka και T. Saito [26] μελέτησαν την επίδραση του χρωμίου στη θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος Fe-Ti-B. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, το χρώμιο ενδέχεται να ενωθεί με το βόριο για να σχηματίσει το βορίδιο Cr_2B , αλλά όταν η συγκέντρωση του τιτανίου στο τήγμα είναι μεγαλύτερη του 0,09 % κ.α., ο σχηματισμός του βοριδίου του χρωμίου δεν ευνοείται θερμοδυναμικά (σχήμα 2.9). Στην παρούσα μελέτη, η συγκέντρωση τιτανίου στο τήγμα είναι πολύ μεγαλύτερη, επομένως δεν αναμένεται ο σχηματισμός του βοριδίου του χρωμίου, το οποίο δεν ανιχνεύτηκε μεταλλογραφικά αλλά και ούτε από την περίθλαση ακτίνων-X (§2.4.2).



Σχήμα 2.8: Ισοθερμοκρασιακές τομές του συστήματος Fe-Ti-B στους 1450° C και 1000° C [22].



Σχήμα 2.9: Βορίδια που εμφανίζονται στην ισορροπία του συστήματος Fe-Cr-Ti-B, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση τιτανίου στο τήγμα [26].

Στο σχήμα 2.10, απεικονίζονται οι ισοθερμοκρασιακές τομές στους 1600° C, 1200° C και 800° C του συστήματος Fe-Ti-N [27]. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η σύσταση του τήγματος θα πρέπει να βρίσκεται στην στενή περιοχή A, ώστε να μην προκύψουν ανεπιθύμητες ενώσεις αλλά και να μην εκλύεται άζωτο, γεγονός που θα δημιουργούσε πόρους. Στην ιδανική αυτή περιοχή, κατά τη στερεοποίηση εμφανίζεται πρώτα το TiN. Στους 1200 °C, έχει ολοκληρωθεί ήδη η στερεοποίηση και τα στερεά προϊόντα είναι τα α-Fe, γ-Fe, TiN. Η επίτευξη ενός τήγματος που να βρίσκεται στην ιδανική περιοχή είναι βέβαιη όταν προστίθεται TiN σε τήγμα σιδήρου. Στην περίπτωση αυτή, ανάλογα με την ποσότητα TiN που προστίθεται, η σύσταση του τήγματος θα κινείται πάνω στην ευθεία που σημειώνεται στην ισοθερμοκρασιακή τομή στους 1600 °C και επομένως, θα βρίσκεται πάντα στην ιδανική περιοχή που προαναφέρθηκε. Όταν, όμως, ο χάλυβας περιέχει άζωτο στην αρχική του σύσταση, όπως ο διαφασικός ανοξειδωτός χάλυβας 2205, τότε υπάρχει περίπτωση η σύσταση να κινηθεί προς την περιοχή όπου εκλύεται αέριο άζωτο με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων.

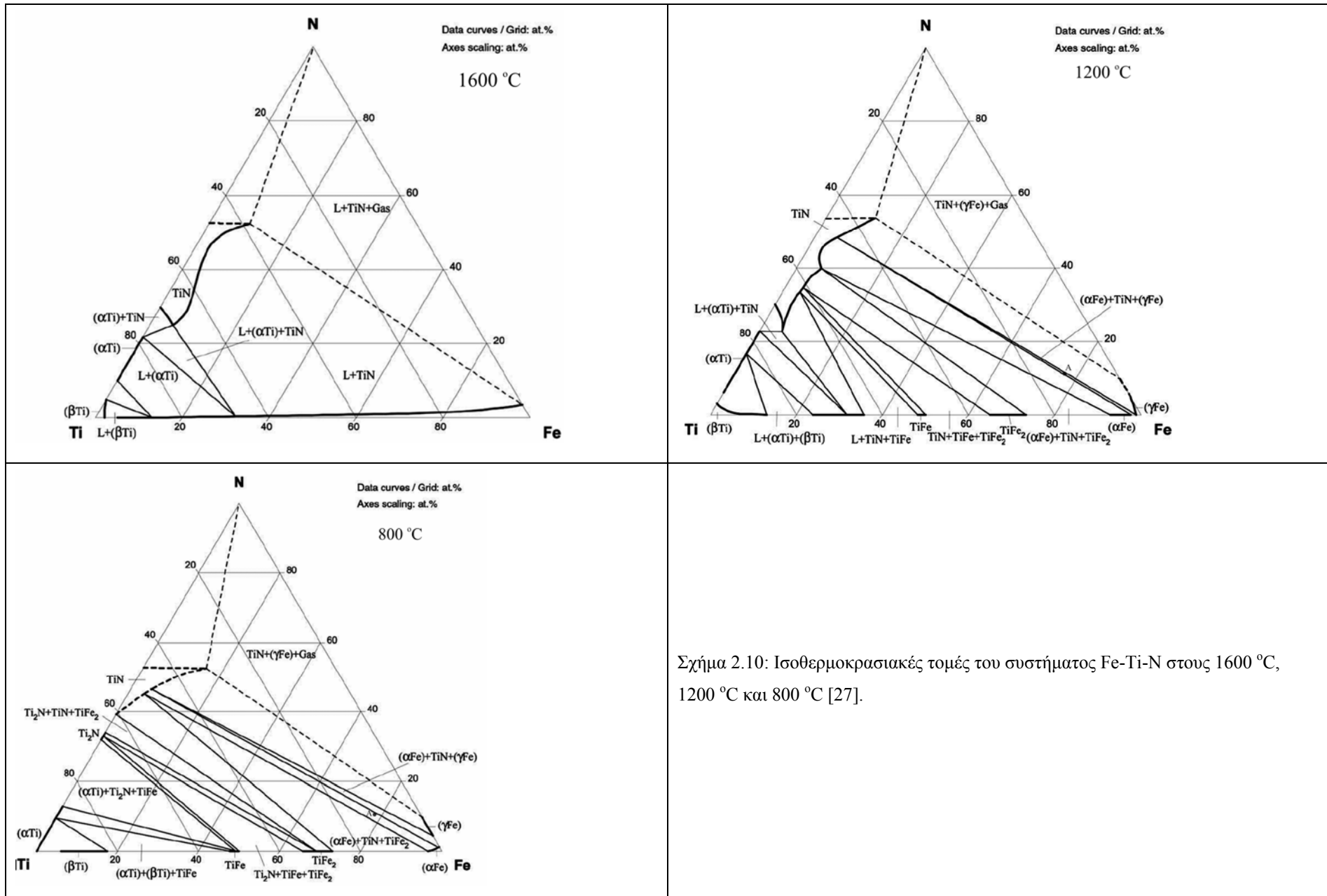
Οι Pak et al. [28] και Ozturk et al. [29] μελέτησαν την επίδραση του χρωμίου στο σύστημα Fe-Ti-N και βρήκαν ότι οδηγεί στη μείωση της ποσότητας σωματιδίων TiN

που κατακρημνίζονται, αφού το χρώμιο αυξάνει τη διαλυτότητα του αζώτου στο τήγμα.

Η σκληρότητα των παρασκευασθέντων επιστρωμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 2.5. Τα επιστρώματα έχουν ιδιαίτερα υψηλή σκληρότητα σε σχέση με το υπόστρωμα και χαμηλή τιμή της τυπικής απόκλισης που οφείλεται στην ομοιόμορφη διασπορά των ιδιαίτερα σκληρών κεραμικών σωματιδίων. Συγκρίνοντας τις τιμές της σκληρότητας με το κλάσμα του όγκου των σωματιδίων στο επίστρωμα, φαίνεται η άμεση εξάρτηση των δύο μεγεθών αφού το επίστρωμα με TiB_2 εμφάνισε τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας (η τιμή της σκληρότητας στον πίνακα 2.5 για το επίστρωμα TiB_2 αναφέρεται στις περιοχές ομοιόμορφης διασποράς των σωματιδίων ενίσχυσης ενώ στις περιοχές πυκνής διασποράς, η τιμή της σκληρότητας ήταν περίπου 1200 kg/mm^2). Επίσης, παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας της μήτρας λόγω μείωσης του μεγέθους των κόκκων, η οποία οφείλεται στη γρήγορη απόψυξη.

Επίστρωμα	Σκληρότητα επιστρώματος (kg/mm^2)	Σκληρότητα μήτρας (kg/mm^2)
TiC	633 ± 46	285 ± 12
TiB_2	420 ± 23	280 ± 15
TiN	610 ± 25	283 ± 14

Πίνακας 2.5: Σκληρότητα των παρασκευασθέντων σύνθετων επιστρωμάτων στην επιφάνεια του ανοξείδωτου χάλυβα 2205.



Σχήμα 2.10: Ισοθερμοκρασιακές τομές του συστήματος Fe-Ti-N στους 1600 °C, 1200 °C και 800 °C [27].

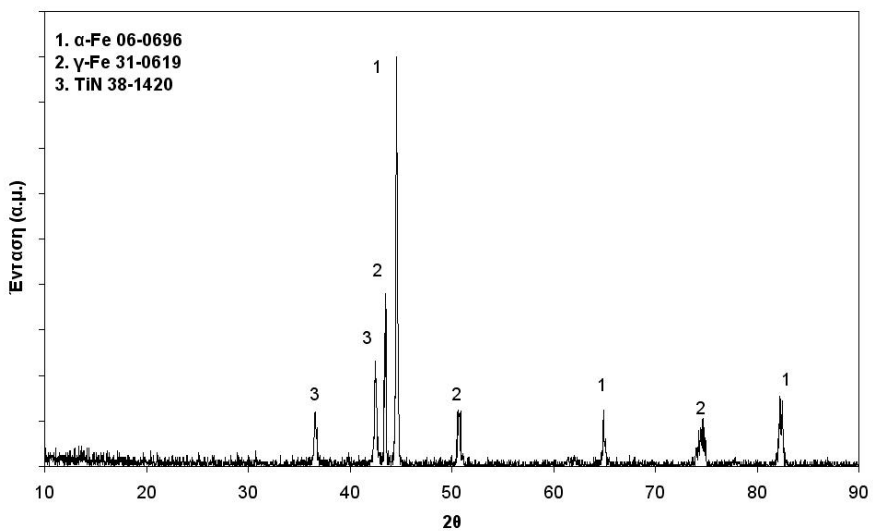
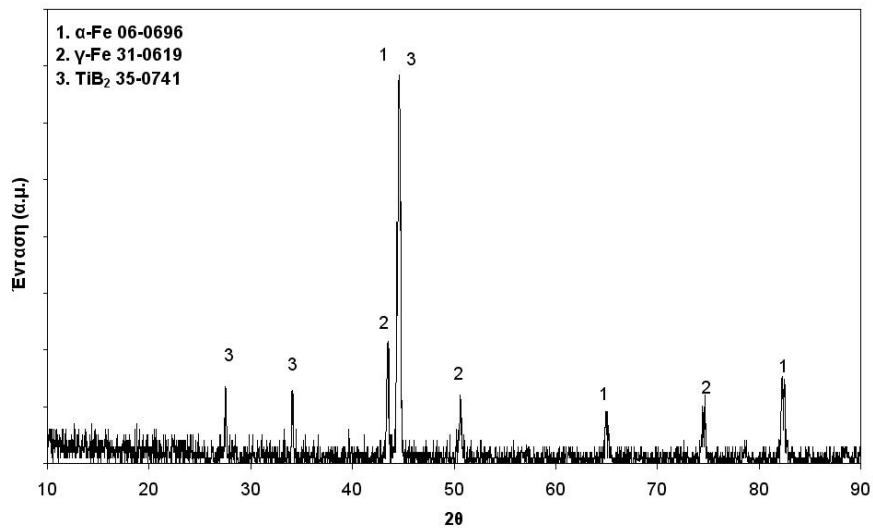
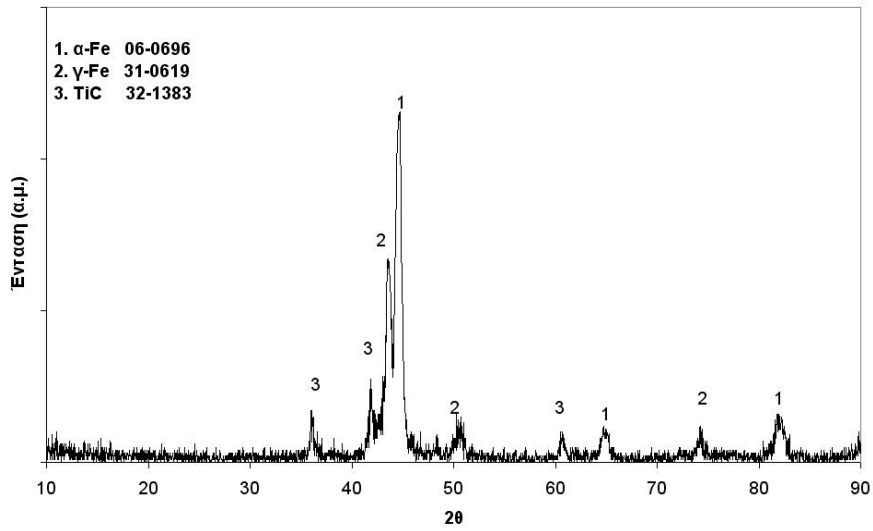
2.4.2 Περίθλαση ακτίνων X

Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων X φαίνονται στο σχήμα 2.11. Είναι προφανές ότι η ωστενιτοφερριτική μήτρα διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς υπάρχουν οι κορυφές του φερρίτη και του ωστενίτη.

Ο προσδιορισμός των ποσοστών που καταλαμβάνει ο φερρίτης και ο ωστενίτης στη μήτρα προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E975, με τον τρόπο που περιγράφεται στην §1.3.2. Στην περίπτωση του επιστρώματος με TiB_2 , χρησιμοποιήθηκαν, για τον ωστενίτη, οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στις 50,67 και 74,67 μοίρες, που αντιστοιχούν στα επίπεδα (200) και (220) και για τον φερρίτη οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στις 55,02 και 82,33 μοίρες και αντιστοιχούν στα επίπεδα (200) και (211), καθώς υπάρχει αλληλεπικάλυψη της κορυφής του φερρίτη και του TiB_2 στις 44,67/44,43 μοίρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 2.6. Τα ποσοστά ωστενίτη και φερρίτη είναι σχεδόν ίδια και στις τρεις περιπτώσεις, επομένως συμπεραίνεται ότι είναι δυνατή η παρασκευή επιστρωμάτων στην επιφάνεια του ανοξείδωτου χάλυβα 2205 με τη μέθοδο PTA, με την επιλογή κατάλληλων παραμέτρων χωρίς σημαντική διαταραχή της ισορροπίας των δύο φάσεων.

Επίστρωμα	% κ.ο φερρίτης	% κ.ο ωστενίτης
TiC	65	35
TiB ₂	62	38
TiN	63	37

Πίνακας 2.6: Ποσοστό κατ' όγκο που καταλαμβάνει η κάθε φάση στη μήτρα του κάθε σύνθετου επιστρώματος.

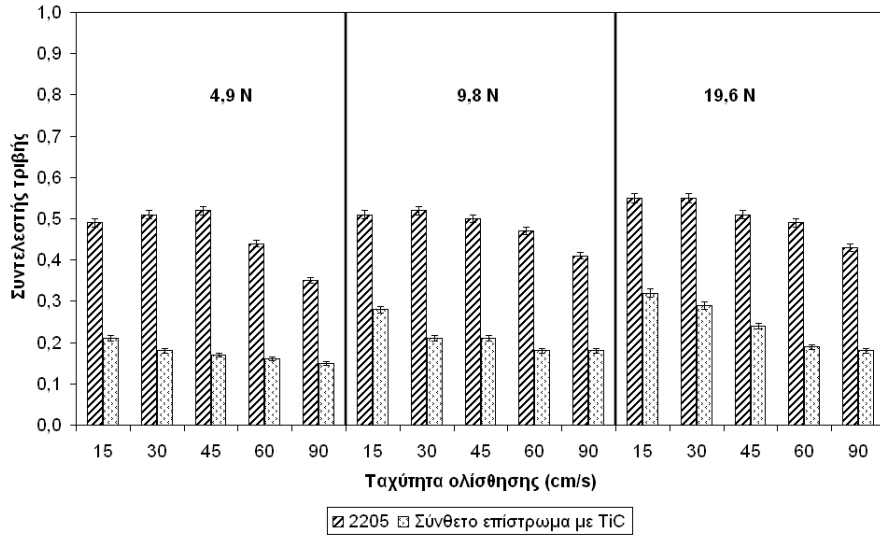


Σχήμα 2.11: Περίθλαση ακτίνων X των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC β) TiB₂ και γ) TiN.

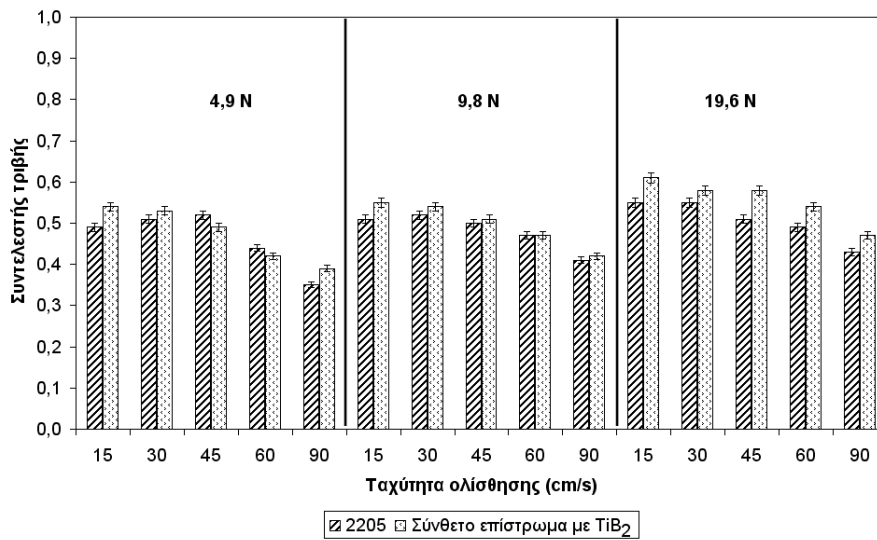
2.4.3 Τριβολογικές ιδιότητες

Στο σχήμα 2.12, φαίνεται ο συντελεστής τριβής των επιστρωμάτων και του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας αλούμινας. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά, ο συντελεστής τριβής παρουσιάζει σημαντική μείωση για τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με TiC ή με TiN. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στο επίστρωμα που παρασκευάστηκε με TiB₂.

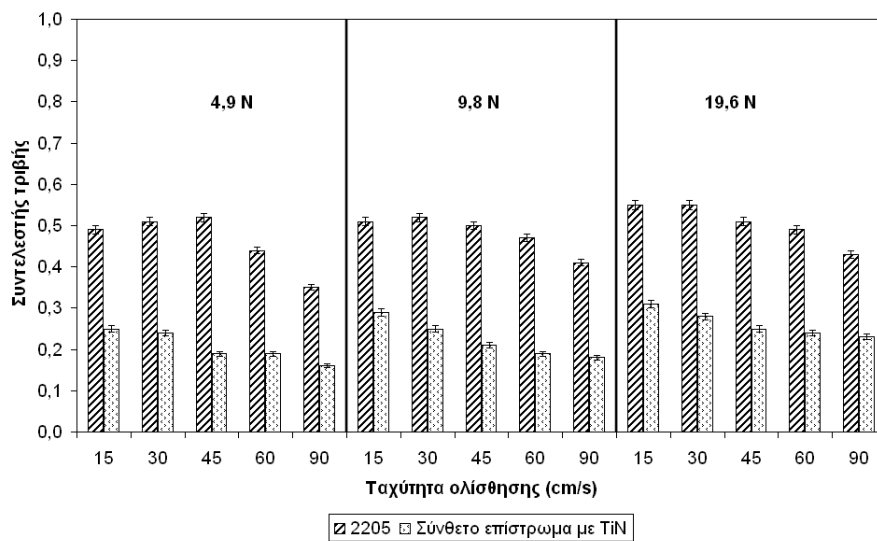
Στο σχήμα 2.13, παρουσιάζεται ο ρυθμός φθοράς και στο σχήμα 2.14 ο ειδικός ρυθμός φθοράς των επιστρωμάτων, κατά την ολίσθηση της ακίδας Al₂O₃ στην επιφάνειά τους. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται μείωση του ρυθμού φθοράς κατά μισή έως μία τάξη μεγέθους. Παρόμοια βελτίωση στο ρυθμό φθοράς έχει αναφερθεί από τους S.C. Tjong και K.C. Lau [8] για τον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα AISI 304, όταν ενισχύθηκε με σωματίδια TiB₂, με τη χρήση θερμής ισοστατικής συμπίεσης (Hot Isostatic Pressing). Επίσης, βελτίωση στο ρυθμό φθοράς κατά 10-100 φορές έχει μετρηθεί σε σύνθετα επιστρώματα [17], τα οποία παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης TiC, με τη μέθοδο PTA, σε μήτρα κοινού χάλυβα (AISI 1522H) έναντι ακίδας Al₂O₃. Στην περίπτωση αυτή, ο μετασχηματισμός της φερριτοπερλιτικής μήτρας σε μαρτενσίτη, ο οποίος έχει αυξημένη σκληρότητα, ήταν εξίσου σημαντικός για την αύξηση της αντοχής στη φθορά.



α)

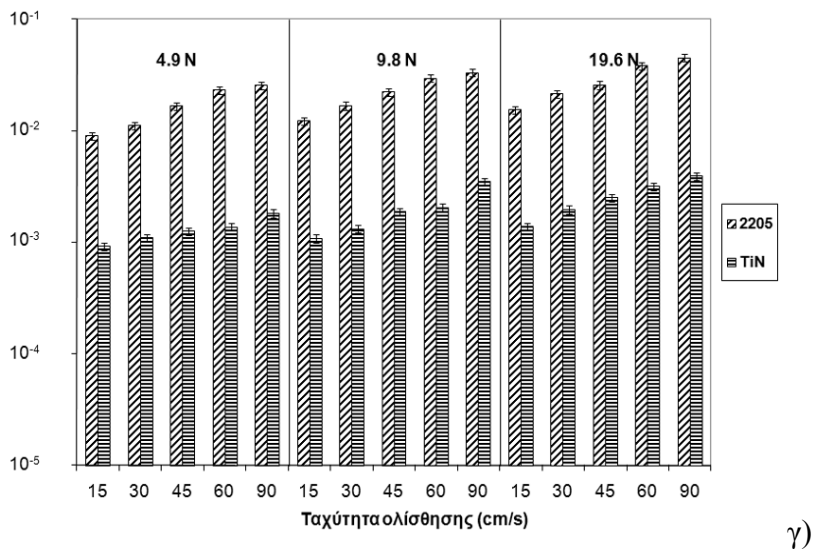
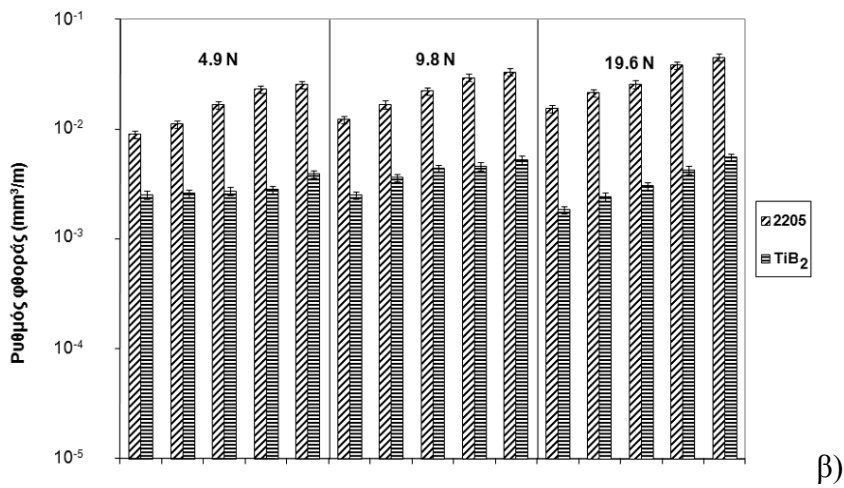
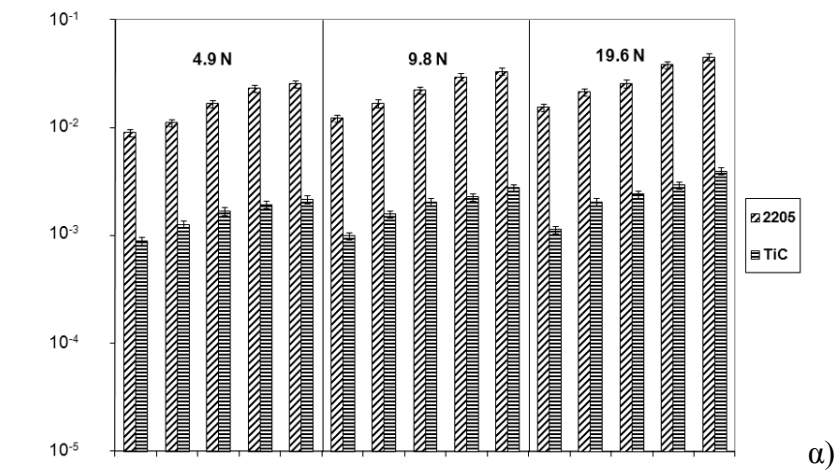


β)

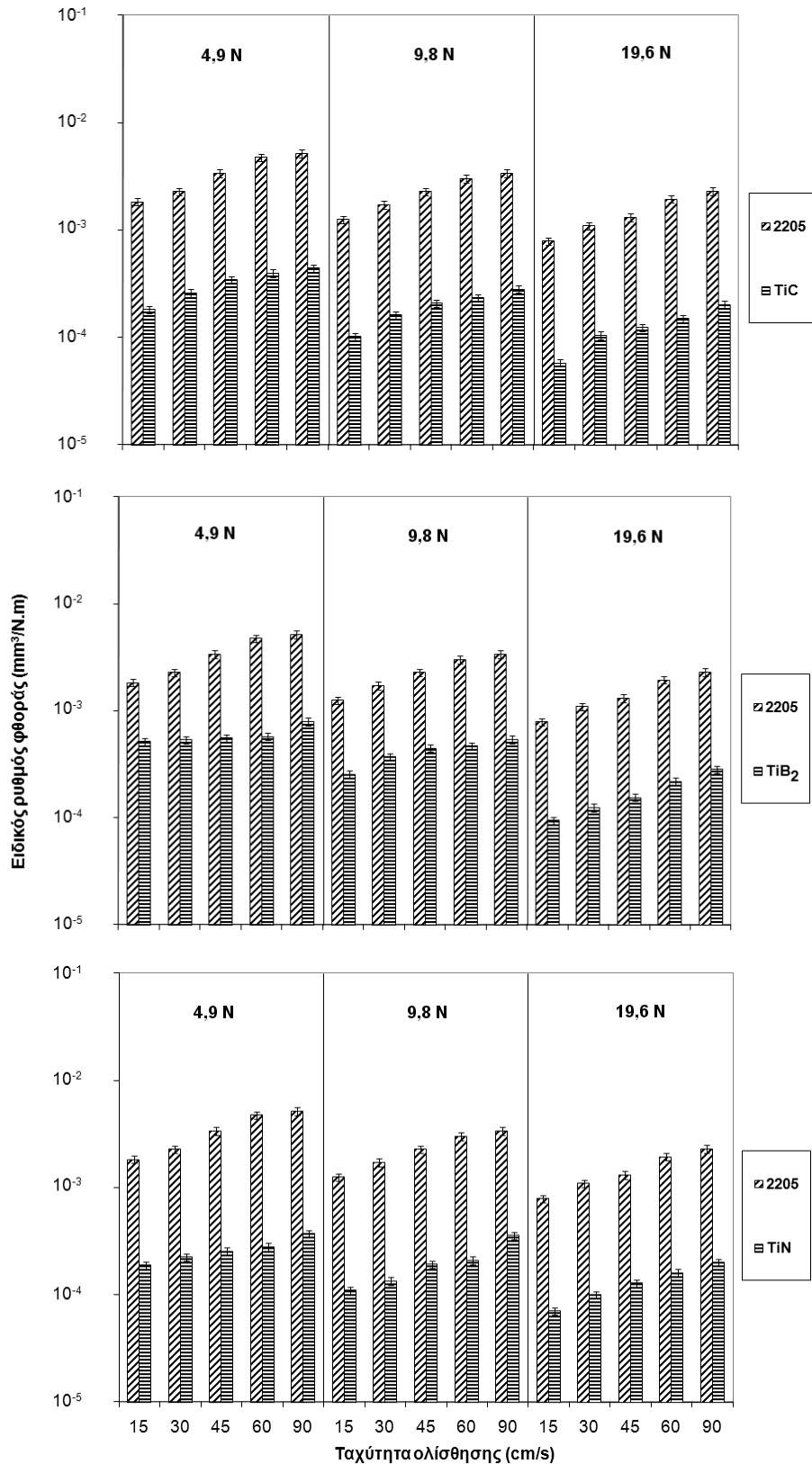


γ)

Σχήμα 2.12: Συντελεστής τριβής του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC β) TiB₂ και γ) TiN, έναντι της ακίδας Al₂O₃.

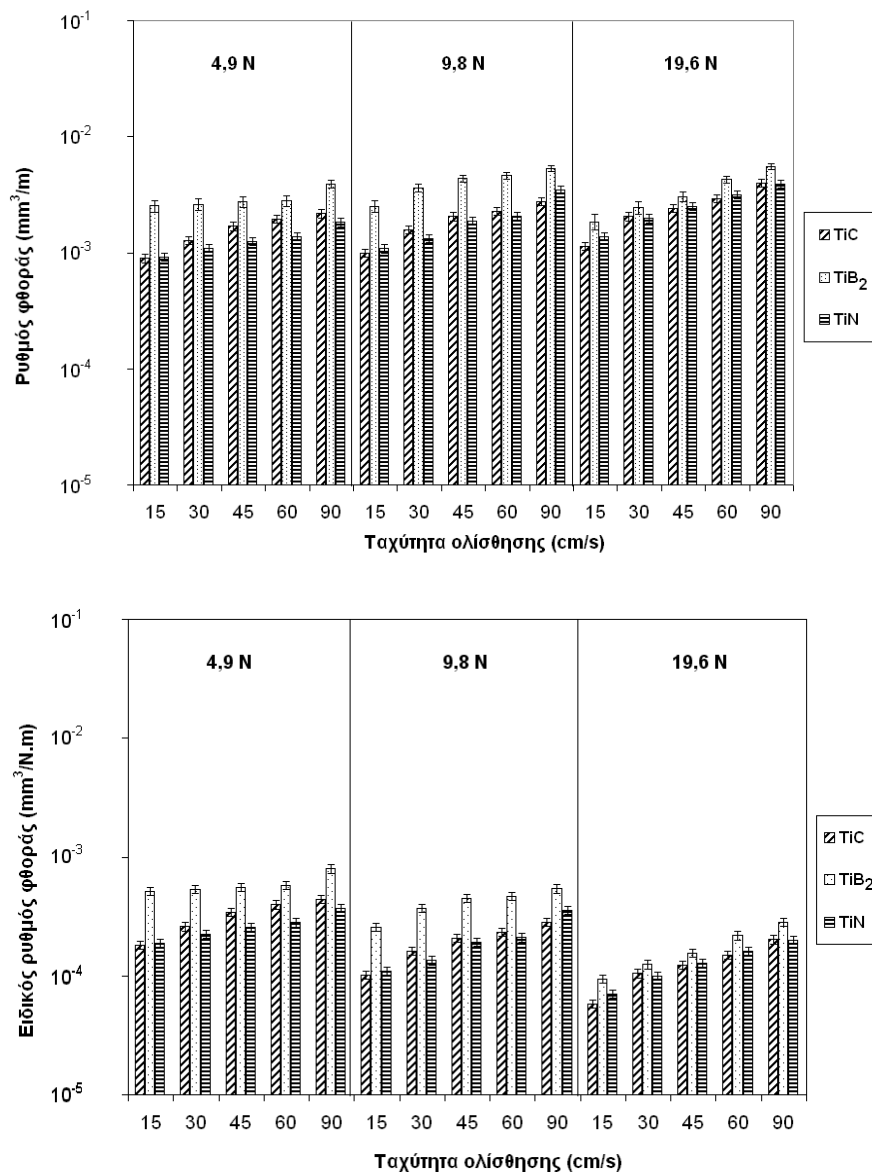


Σχήμα 2.13: Ρυθμός φθοράς του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC β) TiB₂ και γ) TiN, έναντι της ακίδας Al₂O₃.



Σχήμα 2.14: Ειδικός ρυθμός φθοράς του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με α) TiC, β) TiB_2 και γ) TiN, έναντι της ακίδας Al_2O_3 .

Στο σχήμα 2.15, παρουσιάζονται δύο διαγράμματα του ρυθμού φθοράς και του ειδικού ρυθμού φθοράς, μέσω των οποίων μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση της αντοχής στη φθορά ανάμεσα στα τρία επιστρώματα που παρασκευάστηκαν (TiC, TiB₂ και TiN). Το επίστρωμα TiB₂ έχει τον υψηλότερο ρυθμό φθοράς, πιθανότατα λόγω του μικρότερου κλάσματος όγκου των σωματιδίων TiB₂ (βλ. §2.4.1). Τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση σκόνης TiC και TiN έχουν παρόμοια συμπεριφορά.



Σχήμα 2.15: Συγκριτικά διαγράμματα του ρυθμού φθοράς και του ειδικού ρυθμού φθοράς των επιστρωμάτων έναντι της ακίδας Al₂O₃.

Η μείωση του ρυθμού φθοράς σε σχέση με αυτόν που αντιστοιχεί στο υπόστρωμα δείχνει ότι η πλαστική παραμόρφωση της μήτρας μειώνεται με την προσθήκη των σκληρών κεραμικών σωματιδίων. Η αντίσταση στην πλαστική παραμόρφωση στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, που φάνηκε ήδη από τις δοκιμές σκληρομέτρησης, προκαλείται μέσω τεσσάρων μηχανισμών, των οποίων παρουσιάζεται παρακάτω μια ανασκόπηση [13,30].

Ο πρώτος μηχανισμός (θεωρία «shear lag») αναφέρει ότι ένα μέρος των επιβαλλόμενων τάσεων που ασκούνται σε ένα σύνθετο υλικό αναλαμβάνονται από το σωματίδιο ενίσχυσης και με τον τρόπο αυτό, το όριο διαρροής του σύνθετου υλικού αυξάνεται σε σχέση με το όριο διαρροής της μη ενισχυμένης μήτρας, κατά ένα συντελεστή, ο οποίος αυξάνεται με το κλάσμα όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης αλλά και με την αύξηση του λεγόμενου «aspect ratio» δηλαδή του λόγου του μήκους προς το πλάτος των σωματιδίων ενίσχυσης. Με άλλα λόγια, ο μηχανισμός αυτός είναι κυρίαρχος στην περίπτωση που τα σωματίδια ενίσχυσης έχουν τη μορφολογία «ίννας» (fiber με aspect ratio >10).



Σχήμα 2.16: Επίδραση της παρουσίας σωματιδίων ενίσχυσης στην κίνηση μιας διαταραχής.

Ο δεύτερος μηχανισμός σχετίζεται με την παρεμπόδιση της κίνησης των διαταραχών, η οποία αυξάνεται όσο πιο πυκνή είναι η διασπορά των σωματιδίων (φαινόμενο σκλήρυνσης Orowan, σχήμα 2.16). Όταν μια διαταραχή συναντήσει τα πολύ σκληρά κεραμικά σωματίδια, είναι αδύνατο να τα τμήσει. Για το λόγο αυτό, η διαταραχή θα καμπυλωθεί και θα περάσει αφήνοντας ένα δακτύλιο διαταραχών γύρω από τα σωματίδια. Με τον τρόπο αυτό, η απόσταση λ μειώνεται, με αποτέλεσμα το υλικό να έχει μεγαλύτερη σκληρότητα. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, το όριο διαρροής του σύνθετου υλικού αυξάνεται σε σχέση με το όριο διαρροής της μη ενισχυμένης μήτρας, κατά ένα συντελεστή ο οποίος αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων ενίσχυσης. Άρα, ο μηχανισμός αυτός είναι κυρίαρχος στην περίπτωση

που η μήτρα έχει ενισχυθεί με νανοσωματίδια δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στην παρούσα περίπτωση όπου το μέγεθος των σωματιδίων έχουν διάμετρο περίπου 5 μm .

Ο τρίτος μηχανισμός σκλήρυνσης των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας σχετίζεται με την ύπαρξη ορίων μήτρας/σωματιδίου (boundary strengthening) τα οποία εμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών. Ο μηχανισμός αυτός μοιάζει με την σκλήρυνση Hall-Petch η οποία προκαλείται στα μεταλλικά υλικά όταν μικραίνει το μέγεθος των κόκκων τους (με αποτέλεσμα να αυξάνεται το συνολικό μήκος των ορίων κόκκων), μετά από κατάλληλη θερμική ή μηχανουργική κατεργασία.

Τέλος, ο τέταρτος μηχανισμός οφείλεται στην διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής της μεταλλικής μήτρας και του κεραμικού σωματιδίου ενίσχυσης (coefficient of thermal expansion mismatch), λόγω της οποίας δημιουργείται, κατά την απόψυξη, ένα πλήθος διαταραχών στην μεταλλική μήτρα, στην περιοχή της διεπιφάνειας σωματιδίων-μήτρας, με αποτέλεσμα να καθίσταται δυσκολότερη η πλαστική παραμόρφωσή της.

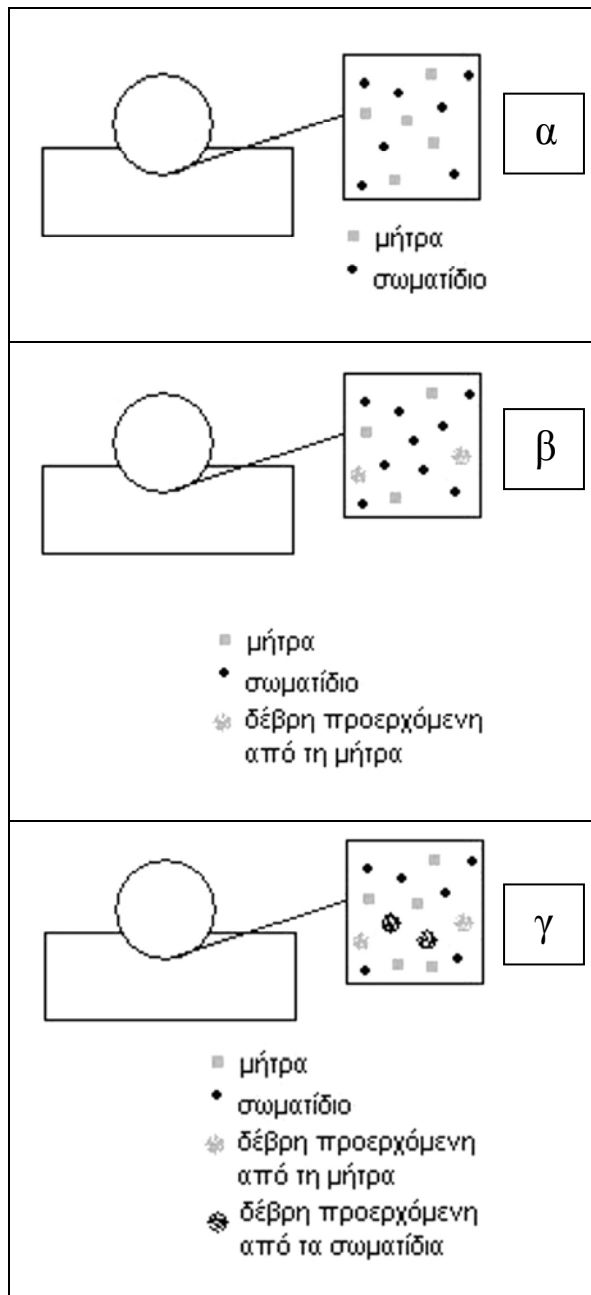
Η πορεία της φθοράς των επιστρωμάτων λόγω της ολίσθησης της ακίδας Al_2O_3 στην επιφάνειά τους, απεικονίζεται σχηματικά στο σχήμα 2.17. Όταν η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια, η πραγματική επαφή γίνεται σε ορισμένα σημεία [31]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.17α, κάποια από αυτά τα σημεία επαφής θα είναι μεταξύ σωματιδίων και της ακίδας Al_2O_3 και τα υπόλοιπα θα είναι μεταξύ της μήτρας και της ακίδας Al_2O_3 . Το μεγαλύτερο ποσοστό σημείων επαφής ανήκει στη δεύτερη περίπτωση καθώς η μήτρα καταλαμβάνει μεγαλύτερη επιφάνεια, όπως φάνηκε από τη μεταλλογραφία των επιστρωμάτων. Καθώς η ακίδα ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια, ένα μέρος των επαφών στη μήτρα παραμορφώνεται πλαστικά. Αν και η πλαστική παραμόρφωση είναι περιορισμένη σε σχέση με την περίπτωση του μη ενισχυμένου χάλυβα 2205, εντούτοις, είναι υπαρκτή και στην περίπτωση των ενισχυμένων επιφανειών, όπως φαίνεται στις πίστες τριβής του σχήματος 2.18, λόγω της μεγάλης ολκιμότητας, ιδιαίτερα της ωστενιτικής φάσης.

Η συμπεριφορά των επαφών μεταξύ ακίδας Al_2O_3 και σωματιδίων ενίσχυσης είναι ίδια με των αντίστοιχων τριβοσυστημάτων $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$. Οι W. Österle et al. [32] μελέτησαν τα τριβοσυστήματα $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ και

βρήκαν ότι ο κύριος μηχανισμός που παρατηρήθηκε κατά την τριβή των δύο υλικών είναι η οξείδωση. Το συμπέρασμα αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από άλλους μελετητές για το τριβόσυστημα TiN-Al₂O₃ [33,34]. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της τριβής αυτών των υλικών μεταξύ τους, δημιουργείται ένα υπο-στοιχειομετρικό οξείδιο του τιτανίου, το οποίο περιγράφεται από τον τύπο TiO_{2-x}. Τα κενά που υπάρχουν λόγω της έλλειψης ατόμων οξυγόνου είναι διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε να δημιουργούν επίπεδα εύκολης ολίσθησης και επομένως να δρουν ως ένα είδος λιπαντικού, μειώνοντας το συντελεστή τριβής [35]. Ο συντελεστής τριβής του τριβόσυστήματος TiB₂-Al₂O₃ είναι υψηλός, περίπου 0,6 [36].

Καθώς η μήτρα είναι ιδιαίτερα όλκιμη και έχει πολύ μικρότερη σκληρότητα από τα σωματίδια ενίσχυσης, φθείρεται πρώτη. Στο στάδιο αυτό (σχήμα 2.17β), τα σημεία επαφής σωματιδίων-ακίδας έχουν πολλαπλασιαστεί λόγω της προηγηθείσας φθοράς της μήτρας ενώ στο τριβόσυστημα έχουν προστεθεί τα προϊόντα φθοράς της μήτρας, τα οποία είναι σωματίδια της μήτρας που έχουν αποκολληθεί και πιθανώς να έχουν οξειδωθεί λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται σημειακά.

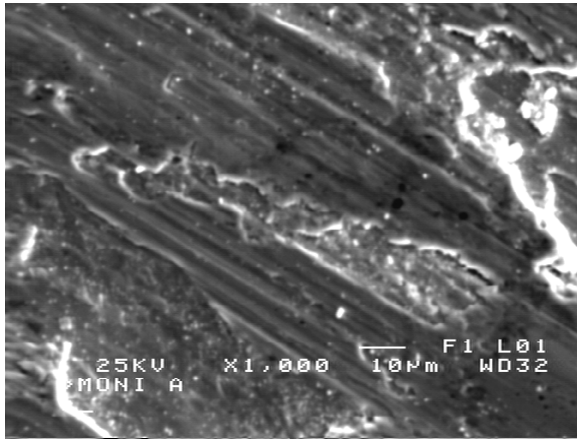
Το τρίτο στάδιο (σχήμα 2.17γ), χαρακτηρίζεται από την αποκόλληση των σωματιδίων ενίσχυσης, με αποτέλεσμα να υπάρχουν και αυτά στα κυκλοφορούντα προϊόντα φθοράς (δέβρη). Μετά από αυτό, η διαδικασία επαναλαμβάνεται από το πρώτο στάδιο, με την διαφορά, βέβαια, της ύπαρξης δέβρης μέσα στην πίστα τριβής. Με βάση τον παραπάνω μηχανισμό, είναι δυνατό να ερμηνευθεί η μείωση του συντελεστή τριβής που παρατηρείται στα επιστρώματα TiC και TiN, σε σχέση με αυτόν που προέκυψε από την ολίσθηση της ακίδας Al₂O₃ πάνω στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση αυτή οφείλεται στην παρουσία των επαφών μεταξύ της-ακίδας και των σωματιδίων ενίσχυσης και των επαφών μεταξύ της ακίδας και της δέβρης που προέρχεται από τα σωματίδια. Αντίθετα, στην περίπτωση του επιστρώματος TiB₂, δεν παρατηρείται μείωση του συντελεστή τριβής σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο χάλυβα 2205, αφού οι προαναφερθείσες επαφές έχουν υψηλό συντελεστή τριβής [36].



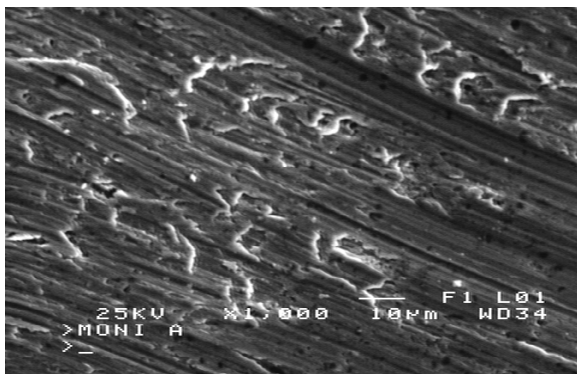
Σχήμα 2.17: Σχηματική απεικόνιση της φθοράς του επιστρώματος λόγω της ολίσθησης της ακίδας Al_2O_3 . Στο τετράγωνο πλαίσιο απεικονίζονται τα πραγματικά σημεία επαφής.

Στο μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας, οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθετών υλικών με σιδηρούχα μήτρα και ενίσχυση με σωματίδια TiC , έχουν μελετηθεί έναντι κάποιου χάλυβα και έχουν βρεθεί υψηλοί συντελεστές τριβής, λόγω του φαινομένου της «μικροσυγκόλλησης» (adhesion) των προεξοχών της μήτρας και της ακίδας. Στην μελέτη των L. Bourithis et al. [17], στην οποία το ανταγωνιστικό υλικό ήταν Al_2O_3 , ο συντελεστής τριβής παρέμεινε υψηλός και αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η μήτρα ήταν μαρτενιτική και επομένως είχε αυξημένη σκληρότητα και ελάχιστη ολκιμότητα. Κατά συνέπεια, αν και η φθορά της μήτρας ήταν πιο γρήγορη από τη φθορά των σωματιδίων ενίσχυσης, με αποτέλεσμα να προεξέχουν τα σωματίδια TiC

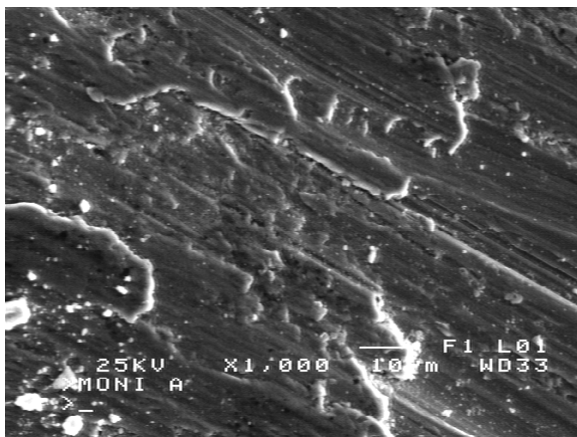
και να αυξάνεται ο αριθμός των επαφών $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ (στάδιο 2 του σχήματος 2.17), γεγονός που, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί τον κύριο παράγοντα της μείωσης του συντελεστή τριβής, εντούτοις δεν ήταν τόσο γρήγορη ώστε ο συντελεστής τριβής να μειωθεί αρκετά.



α)



β)



γ)

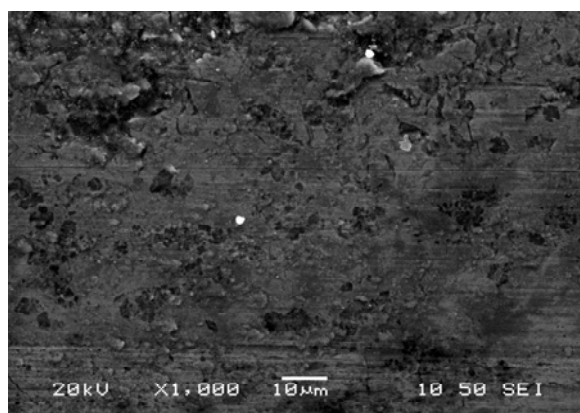
Σχήμα 2.18: Χαρακτηριστικές πίστες τριβής μετά την ολίσθηση της ακίδας Al_2O_3 με φορτίο 19,6 N και ταχύτητα ίση με 30 cm/s πάνω στο επίστρωμα α) TiC, β) TiB_2 και γ) TiN.

Η διακύμανση του συντελεστή τριβής και του ρυθμού φθοράς σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης της ακίδας πάνω στην επιφάνεια των επιστρωμάτων δύναται να ερμηνευθεί με βάση τους κύριους μηχανισμούς φθοράς που υπεισέρχονται σε κάθε περίπτωση. Όπως φαίνεται στα σχήματα 2.12-2.14, οι διακυμάνσεις που υπάρχουν στην περίπτωση του χάλυβα 2205 παρουσιάζουν

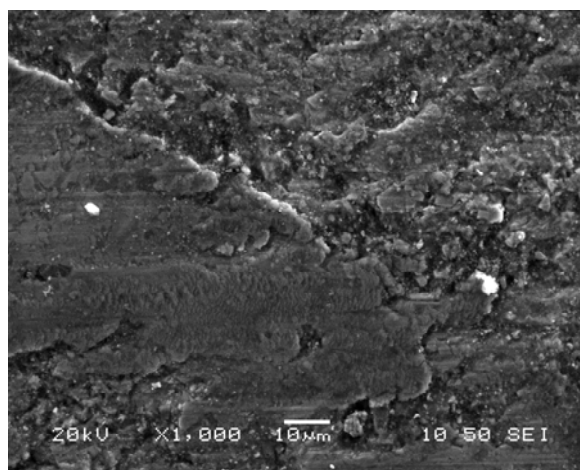
ομοιότητα με αυτές που παρατηρούνται στις τιμές που αντιστοιχούν στα επιστρώματα.



α)



β)



γ)

Σχήμα 2.19: Χαρακτηριστικές πίστες τριβής μετά την ολίσθηση της ακίδας Al_2O_3 με φορτίο 19,6 N και ταχύτητα ίση με 90 cm/s πάνω στο επίστρωμα α) TiC, β) TiB_2 και γ) TiN.

Στο μικρότερο φορτίο των 4,9 N σε συνδυασμό με τις χαμηλότερες ταχύτητες, ο κύριος μηχανισμός φθοράς είναι η πλαστική παραμόρφωση. Καθώς αυξάνεται το φορτίο, η πλαστική παραμόρφωση είναι εντονότερη και υπάρχουν πολλές αναδιπλώσεις και σημάδια «οργώματος» της επιφάνειας (σχ. 2.18). Με τον τρόπο αυτό, παράγεται η δέβρη, η οποία προέρχεται, όπως προαναφέρθηκε, τόσο από τη μήτρα όσο και από τα σωματίδια ενίσχυσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα παραγόμενα προϊόντα φθοράς είχαν τη μορφή σκόνης και όχι μεγαλύτερων μεταλλικών

τεμαχιδίων. Ενδεχομένως, αποκολλήθηκαν αρχικά από την επιφάνεια και στη συνέχεια θραύτηκαν λόγω των επιβαλλόμενων τάσεων με αποτέλεσμα να γίνουν μικρότερα σε μέγεθος αλλά ταυτόχρονα να έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια εκτεθειμένη στις ατμοσφαιρικές συνθήκες με αποτέλεσμα να οξειδώνονται πιο εύκολα. Η επαναλαμβανόμενη ολίσθηση της ακίδας σε κάθε κύκλο διώχνει ένα μέρος της δέβρης με αποτέλεσμα να εκτίθεται νέα επιφάνεια στις συνθήκες της τριβής και να επαναλαμβάνεται το φαινόμενο της αποκόλλησης και οξείδωσης τεμαχιδίων. Στη μεγαλύτερη ταχύτητα των 90 cm/s (σχ. 2.19), η οξείδωση είναι πιο έντονη και δεν περιορίζεται πια στα αποκολλημένα τεμαχίδια αλλά καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας. Αυτό αυξάνει το ρυθμό φθοράς αλλά ταυτόχρονα μειώνει το συντελεστή τριβής αφού το οξείδιο δρα ως λιπαντικό.

2.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρασκευάστηκαν σύνθετα επιστρώματα στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδώτου χάλυβα 2205 με τη μέθοδο μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (PTA) και τη χρήση κόνεων TiC, TiN ή TiB₂, με σκοπό την αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής στη φθορά της επιφάνειας. Τα πάχη των επιστρωμάτων μετρήθηκαν με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας και βρέθηκαν ίσα με $1,52 \pm 0,03$ mm για το TiC, $1,47 \pm 0,01$ mm για το TiB₂ και $1,78 \pm 0,07$ mm για το TiN. Στο επίστρωμα TiN, παρατηρήθηκαν κάποιοι πόροι στην επιφάνεια του επιστρώματος, οι οποίοι απομακρύνθηκαν εύκολα με λείανση ενώ στο TiB₂ ένα μέρος των σωματιδίων ενίσχυσης συσσωρεύτηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι η μήτρα παραμένει ωστενιτοφερριτική και το κλάσμα όγκου των δύο φάσεων δεν διαταράσσεται σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα, είναι 65 % κ.ο. φερρίτης και 35 % κ.ο. ωστενίτης για τη μήτρα του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης TiC, 62 % κ.ο. φερρίτης 38 % κ.ο. ωστενίτης για τη μήτρα του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης TiB₂ και 63 % κ.ο. φερρίτης και 37 % κ.ο. ωστενίτης για τη μήτρα του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης TiN. Το ποσοστό κατ'όγκο των σωματιδίων ενίσχυσης ήταν ίσο με 20 ± 2 , 10 ± 2 και 19 ± 1 για τα τρία επιστρώματα, αντίστοιχα.

Η σκληρότητα των επιστρωμάτων αυξήθηκε σημαντικά σε σχέση με τον μη ενισχυμένο χάλυβα 2205 και αυτό είχε θετική επίδραση στις τριβολογικές ιδιότητες των παραχθειςών επιφανειών. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού φθοράς κατά μισή έως μία τάξη μεγέθους. Ο συντελεστής τριβής παρουσίασε σημαντική μείωση για τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με TiC ή με TiN λόγω της επίδρασης του τριβοσυστήματος σωματιδίων ενίσχυσης/ακίδας Al_2O_3 . Στην περίπτωση του TiB_2 , παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του συντελεστή τριβής αφού το τριβοσύστημα TiB_2/Al_2O_3 δεν ευνοεί το αντίθετο.

Κεφάλαιο 3^ο

*Προσθήκη Al_2O_3 ή $Al_2O_3-TiS_2$ στην επιφάνεια
του διεραστικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205*

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η παρασκευή σύνθετου επιστρώματος στην επιφάνεια του διφασικού χάλυβα 2205 με την μέθοδο PTA και την προσθήκη ενός οξειδίου, του Al_2O_3 . Η παρασκευή και η μελέτη αυτού του επιστρώματος είναι μια λογική συνέχεια του προηγούμενου κεφαλαίου, για να μελετηθεί η προσθήκη όλων των ειδών κεραμικών κόνεων (καρβίδιο, βορίδιο, νιτρίδιο και οξείδιο) στον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205. Η επιλογή του Al_2O_3 έναντι του TiO_2 έγινε για τρεις λόγους [1]: το Al είναι ισχυρότερο αποξειδωτικό σε σχέση με το Ti, το Ti σχηματίζει διάφορα οξείδια (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 και TiO_2) όταν προστίθεται σε τήγματα χαλύβων που περιέχουν οξυγόνο [2] και έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το άζωτο και τον άνθρακα με αποτέλεσμα να κατακρημνίζονται καρβονιτρίδια του τιτανίου όταν το Ti χρησιμοποιείται ως αποξειδωτικό στους χάλυβες.

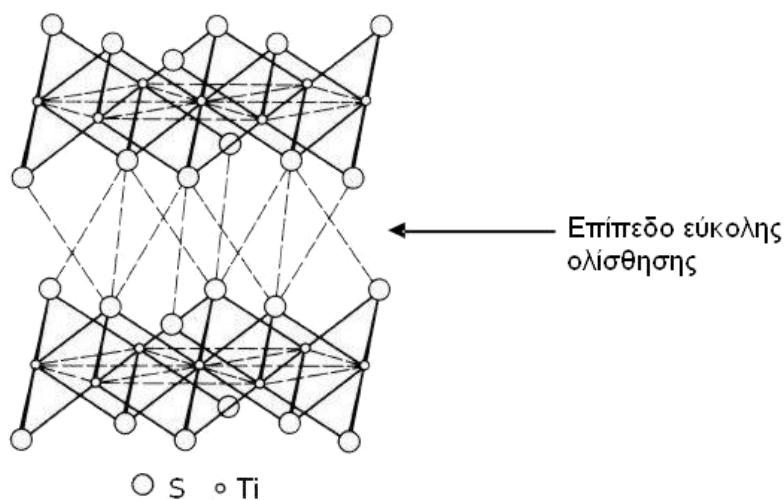
Τα οξείδια έχουν μικρή διαλυτότητα σε ένα μεταλλικό λουτρό και σε αυτή τους την ιδιότητα στηρίζεται ο καθαρισμός των μετάλλων με την απομάκρυνση των ακαθαρσιών με τη μορφή οξειδίων (slag) αλλά και η αποξείδωση (καθησυχασμός) του χάλυβα. Παράλληλα, η γωνία διαβροχής μεταξύ των οξειδίων και του τηγμένου μετάλλου, είναι μεγάλη. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση οξειδίων.

Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται μια προσπάθεια να παρασκευαστεί, με τη μέθοδο PTA, ένα τέτοιου είδους σύνθετο επίστρωμα στην επιφάνεια του χάλυβα 2205, με δύο τρόπους. Πιο συγκεκριμένα, στην πρώτη σειρά επιστρωμάτων, χρησιμοποιείται σκόνη Al_2O_3 , σε μικρότερη ποσότητα σε σχέση με τα επιστρώματα του κεφαλαίου 2, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική ανάμιξη των συστατικών του λουτρού, ενώ στη δεύτερη σειρά επιστρωμάτων η παραπάνω σκόνη αναμιγνύεται με TiS_2 , το οποίο είναι ένα στερεό λιπαντικό, με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της συμπεριφοράς του λουτρού κατά την τήξη και την απόψυξη αλλά και των τριβολογικών ιδιοτήτων του επιστρώματος.

Το TiS_2 ανήκει σε μια κατηγορία ενώσεων που ονομάζονται διχαλκογενίδες των μεταβατικών μετάλλων (transition metals dichalcogenides) [3]. Υπάρχουν 60 περίπου τέτοιες ενώσεις και οι 40 από αυτές έχουν στρωματοειδή δομή (layered structure)

στην οποία το μέταλλο M (M= Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Ni, Co) βρίσκεται ανάμεσα σε δύο χαλκογενή άτομα X (X=S, Se ή Te). Τα χαλκογενή άτομα είναι αυτά που βρίσκονται στην ομάδα 16 του περιοδικού πίνακα. Η ονομασία αυτή προτάθηκε το 1932 από τον Werner Fischer, ο οποίος ήταν ερευνητής στο πανεπιστήμιο του Αννόβερο στη Γερμανία. Αυτή η αρχαιοπρεπής αλλά όχι και τόσο ακριβής ονομασία έγινε αποδεκτή, το 1938, από τη IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) που είναι ο φορέας ο οποίος καθορίζει την ονοματολογία των χημικών στοιχείων και ενώσεων [4]. Τα επίπεδα X-X αποτελούν επίπεδα εύκολης ολίσθησης, αφού συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να δρουν ως λιπαντικά.

Στο σχήμα 3.1, φαίνεται η κρυσταλλική δομή του TiS_2 . Η ένωση αυτή κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα με παραμέτρους κυψελίδας ίσες με $a=b=0,3407$ nm και $c=0,5695$ nm, στην κρυσταλλική ομάδα χώρου (space group) $P3m1$, σύμφωνα με το πρωτότυπο CdI_2 . Τα άτομα S σχηματίζουν πυκνά εξαγωνικά επίπεδα ενώ τα άτομα Ti καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις ανά δύο επίπεδα S.

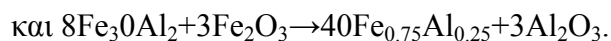
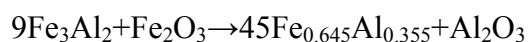


Σχήμα 3.1: Η κρυσταλλική δομή του TiS_2 .

3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Παρακάτω παρουσιάζεται η αρθρογραφία σχετικά με την παρασκευή σύνθετων υλικών με σιδηρούχα μήτρα και ενίσχυση σωματιδίων Al_2O_3 .

Οι R. Subramanian et al. [5] ανέμιξαν σκόνες Fe-40 % κ.α. Al (-325 mesh, δηλαδή μικρότερο από 44 μm) και Fe₂O₃ (1-5 μm), σε μοριακή αναλογία 9:1 και 8:3. Ο σκοπός ήταν να πραγματοποιηθούν σε στοιχειομετρική αναλογία οι αντιδράσεις:



Στο μίγμα ασκήθηκε πίεση 350 MPa, ώστε να δημιουργηθεί ένα συμπαγές στερεό (pellet). Στη συνέχεια, το στερεό αυτό οδηγήθηκε για πυροσυσσωμάτωση (sintering) σε κατάλληλη θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία ενός σύνθετου υλικού με μήτρα Fe-32 % κ.α. Al και 7 % κ.ο. Al₂O₃, για το μίγμα 9:1 και Fe-20 % κ.α. Al και 20 % κ.ο. Al₂O₃, για το μίγμα 8:3.

Οι A. Paesano Jr. et al. [6] έτηξαν, με τη βοήθεια τόξου, pellets που αποτελούνταν από Fe και Al₂O₃. Το τελικό σύνθετο προϊόν αποτελείτο από α-Fe, α-Al₂O₃ και FeAl₂O_{3+z}, (0 ≤ z ≤ 1). Το FeAl₂O_{3+z} δύναται να αναχθεί με ανόπτηση στους 1200° C, σε ατμόσφαιρα H₂.

Οι N. Travitzky et al. [7] χρησιμοποίησαν σκόνες Al (<45 μm), Fe₂O₃ (15 μm), Fe (4-5 μm), Cr (<10 μm) και Ni (3 μm), τις οποίες ανέμιξαν σε μοριακή αναλογία 2:1:2,9:3,2:1,9. Ο σκοπός ήταν να πραγματοποιηθεί στοιχειομετρικά η αντίδραση:



Οι σκόνες συσσωματώθηκαν με την επιβολή πίεσης ίσης με 700 MPa. Το στερεό που προέκυψε οδηγήθηκε για πυροσυσσωμάτωση στους 900 °C, για 5 min, με ταυτόχρονη άσκηση πίεσης ίσης με 20 MPa. Η επιβολή πίεσης στο στάδιο αυτό, είχε ως σκοπό την αύξηση της πυκνότητας του τελικού υλικού. Το τελικό προϊόν ήταν ένα σύνθετο υλικό, στο οποίο η μήτρα αποτελείτο από ωστενίτη και φερρίτη ενώ τα κεραμικά σωματίδια είχαν μέγεθος της τάξεως του νανόμετρου.

Οι R. Starosta και A. Zielinski [8] παρασκεύασαν σύνθετα επιστρώματα πάνω στην επιφάνεια χυτοσιδήρου με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης (electroplating). Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε είχε pH=3 και σύσταση NiSO₄·7H₂O—250 g/dm³, H₃BO₃—40 g/dm³, FeCl₂·4H₂O—0, 10, 20, 50 g/dm³, Al₂O₃ με μέσο μέγεθος 5, 3 και 0,5 μm και συγκέντρωση στο λουτρό ίση με 250, 150 και 50 g/dm³. Η θερμοκρασία του λουτρού ήταν 328 K, η πυκνότητα του ρεύματος ήταν 4 A/dm², ο χρόνος κυμάνθηκε μεταξύ 3,6 και 5,4 ks και η άνοδος αποτελείτο από νικέλιο. Η μελέτη έδειξε ότι τα

επιστρώματα αποτελούνταν από μια μεταλλική μήτρα Ni-Fe ενώ τα κεραμικά σωματίδια Al_2O_3 δεν είχαν ομοιόμορφη διασπορά στο επίστρωμα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου στο λουτρό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους του επιστρώματος αλλά και του κλάσματος όγκου της Al_2O_3 . Την ίδια επίδραση, σε μικρότερο βαθμό, είχε και η μείωση της κοκκομετρίας της σκόνης Al_2O_3 .

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση έδειξε ότι η χρήση του TiS_2 ως στερεού λιπαντικού εφαρμόστηκε για πρώτη φορά με επιτυχία στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Στη συγκεκριμένη μελέτη [9], παρασκευάστηκαν επιστρώματα με τη μέθοδο PTA στην επιφάνεια του κοινού χάλυβα AISI 1522H. Παρατηρήθηκε διάσπαση του σουλφιδίου του τιτανίου με χημικό τύπο TiS_2 και δημιουργία σουλφιδίου του τιτανίου με χημικό τύπο TiS , το οποίο είχε, επίσης, πολύ καλές τριβολογικές ιδιότητες. Η περίθλαση ακτίνων X εμφάνισε κορυφές MnS και κορυφές TiC , καθώς ο χάλυβας αυτός περιέχει 1,44 % κ.β. Mn και 0,22 % κ.β. C και τα στοιχεία αυτά έχουν μεγάλη χημική συγγένεια με το θείο και το τιτάνιο, αντίστοιχα. Τα παρασκευασθέντα επιστρώματα εμφάνισαν λιπαντικές ιδιότητες. Ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς ήταν χαμηλοί για φορτία έως και 9,8 N, ανεξάρτητα από την γραμμική ταχύτητα. Σε μεγαλύτερα φορτία, δεν εμφανίζεται λιπαντικός μηχανισμός και η φθορά είναι έντονη με οξειδωτικό μηχανισμό. Πιθανολογείται ότι η απουσία δενδριτών, με ανάπτυξη κάθετη στην επιφάνεια, ευθύνεται για αυτή την μετάβαση. Στα πλαίσια της ίδιας εργασίας [9], παρασκευάστηκαν επιστρώματα με ταυτόχρονη προσθήκη TiS_2 και TiC . Η μικροδομή των επιστρωμάτων αυτών αποτελείτο από TiS , TiC και $Ti_4C_2S_2$ ενώ η μήτρα ήταν α-φερρίτης. Το σουλφίδιο και το καρβοςουλφίδιο του τιτανίου προσφέρουν λιπαντικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα ο συντελεστής τριβής αυτών των επιστρωμάτων έναντι της ακίδας Al_2O_3 να είναι χαμηλός (περίπου 0,14) ενώ η παρουσία του καρβιδίου του τιτανίου επέδρασε θετικά στη μείωση της φθοράς, καθώς ο ειδικός ρυθμός φθοράς κυμάνθηκε από 2 έως $4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$.

Ελάχιστη είναι και η αρθρογραφία που αφορά στη χρήση του MoS_2 , που ανήκει, επίσης, στην κατηγορία των διχαλκογενίδων, με ταυτόχρονη προσθήκη ενός κεραμικού σωματιδίου, για την παρασκευή σύνθετων επιστρωμάτων μεταλλικής μήτρας.

Οι J. Xu et al. [10] χρησιμοποίησαν μίγμα κόνεων με σύσταση 70 % κ.β. MoS₂ επενδεδυμένο με Ni, 20 % κ.β. TiC και 10 % κ.β. Ni για να παρασκευάσουν ένα σύνθετο επίστρωμα στην επιφάνεια του κοινού χάλυβα AISI 1045 με τη χρήση CO₂ laser. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύχθηκε από τη σάρωση με την ακτίνα laser, το MoS₂ διασπάστηκε και, όπως έδειξε η περίθλαση ακτίνων X, η τελική μικροδομή αποτελείται από μια πλειάδα διμερών (TiS, NiS, Ni₃S₂, Ni₃S₄, NiS₂) και τριμερών σουλφιδίων (Ni_{2.5}Mo₆S₆, Ni_{0.33}TiS₂, Ni₃Ti₄S₈, Ti₃Mo_{0.75}S₅) καθώς και από τα καρβίδια TiC και Mo₂C. Η σκληρότητα εμφάνισε μια διαβάθμιση που κυμαινόταν από 750 HVN στην επιφάνεια του σύνθετου επιστρώματος μέχρι 400 HVN στη διεπιφάνεια επιστρώματος-υποστρώματος. Στις δοκιμές τριβής, χρησιμοποιήθηκε ως ανταγωνιστικό υλικό χάλυβας GCr15 (σκληρότητα 60 HRC) και η απώλεια μάζας του σύνθετου επιστρώματος ήταν μειωμένη κατά έξι φορές σε σχέση με αυτή του υποστρώματος.

Οι P. Skarvelis et al. παρασκεύασαν, με τις μεθόδους GTAW [11] και PTA [12], σύνθετα επιστρώματα στην επιφάνεια του κοινού χάλυβα AISI 1522H με τη χρήση μιγμάτων κόνεων TiC-MoS₂-Fe. Η μελέτη της τελικής μικροδομής έδειξε ότι το MoS₂ διασπάται στη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο τήγμα. Κατά την απόψυξη του τήγματος, το Mo σχηματίζει ενώσεις με το σίδηρο (Fe₂Mo-Fe₃Mo) ή διαλύεται μέσα στο πλέγμα του καρβιδίου του τιτανίου ενώ το S σχηματίζει σουλφίδια του σιδήρου τα οποία δεν έχουν λιπαντική δράση αλλά και σουλφίδια του τιτανίου καθώς και το καρβοσουλφίδιο Ti₄C₂S₂, ενώσεις που κρυσταλλώνονται στο P6₃/mmc σύστημα και επομένως έχουν λιπαντικές ιδιότητες. Η αύξηση της σκληρότητας με την προσθήκη του σκληρού σωματιδίου TiC και οι λιπαντικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων ενώσεων οδήγησαν σε βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων σε σχέση με το υπόστρωμα αλλά και σε σχέση με επιστρώματα που περιείχαν μόνο TiC.

3.3 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χάλυβας UNS S31803. Η χημική του σύσταση προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.

Το υπόστρωμα είχε διαστάσεις 40x40x10 mm και αφού λειάνθηκε μέχρι τα 1200 grit, καθαρίστηκε με τη χρήση συσκευής υπερήχων. Για την παρασκευή των σύνθετων επιστρωμάτων ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στην §2.3. Στον πίνακα 3.1 συνοψίζονται οι ιδιότητες των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν (καθαρότητα 99,5%). Η σκόνη σιδήρου προστέθηκε για να υπάρχει μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και συνάφεια με την επιφάνεια του χάλυβα 2205.

	TiS ₂	Al ₂ O ₃	Fe
Κρυσταλλικό σύστημα	Εξαγωνικό (P-3m1)	Ρομβοεδρικό (R-3c)	Χωροκεντρωμένο κυβικό (Im-3m)
Σημείο τήξης	1780 °C	2045 °C	1538 °C
Πυκνότητα	3,37 g/cm ³	3,96 g/cm ³	7,87 g/cm ³
Μοριακό βάρος	111,99 g	101,96 g	55,85 g
Σκληρότητα Vickers	Δεν έχει προσδιοριστεί	2600 kg/mm ²	80 kg/mm ²
Κοκκομετρία	<74 μm	<37 μm	<10 μm

Πίνακας 3.1: Φυσικές ιδιότητες των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του σύνθετου επιστρώματος Al₂O₃ και του επιστρώματος με ταυτόχρονη προσθήκη στερεού λιπαντικού TiS₂.

Οι παράμετροι της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 3.2 και επιλέχθηκαν μετά από προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό πάχος επιστρώματος και ταυτόχρονα να τακεί όλη η ποσότητα της κεραμικής σκόνης. Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής, ακολούθησε η προετοιμασία για μεταλλογραφική παρατήρηση, όπως περιγράφεται στην §2.3. Οι τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ενώ η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων έγινε μέσω EDS.

Οι διάφορες φάσεις που ήταν παρούσες στα επιστρώματα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια XRD, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K_α (λ=1,54053 Å). Η σκληρότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση σκληρόμετρου Vickers, με φορτίο ίσο με 98 N. Δέκα μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κάθε επίστρωμα ώστε να υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση.

Η τριβολογική μελέτη των επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95, με τις ίδιες παραμέτρους που αναφέρονται στην §1.2. Με κατάλληλο λογισμικό μετρήθηκε ο συντελεστής τριβής ενώ ο ρυθμός φθοράς υπολογίστηκε από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της πίστας τριβής με τη χρήση προφιλόμετρου. Οι πίστες τριβής μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τους κυριότερους μηχανισμούς φθοράς.

	Al ₂ O ₃ :Fe	Al ₂ O ₃ :Fe:TiS ₂
% κ.β. αναλογία	80:20	20:40:40
Ποσότητα σκόνης	0,2 gr/cm ² επιφάνειας δοκιμίου	
Ένταση ρεύματος	90 A	
Ταχύτητα προχώρησης	2 mm/s	
Απόσταση λαβίδας	2,34 mm	
Πλασμογόνο αέριο (Ar)	0,7 l/min	
Προστατευτικό αέριο (Ar)	7,1 l/min	
Διάμετρος ηλεκτροδίου (W-2 % κ.β. CeO ₂)	2,4 mm	
Διάμετρος οπής χάλκινου ακροφυσίου	2,36 mm	
Πλάγια μετατόπιση	1,17 mm	

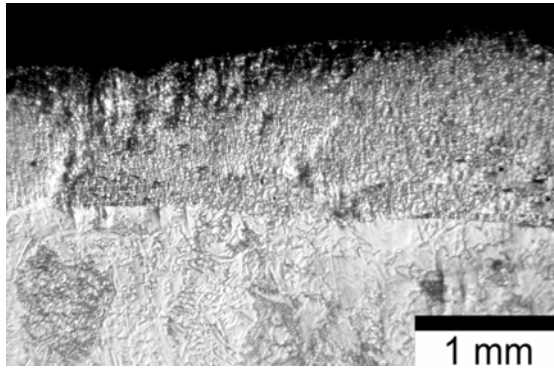
Πίνακας 3.2: Παράμετροι σάρωσης με το τόξο πλάσματος.

3.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

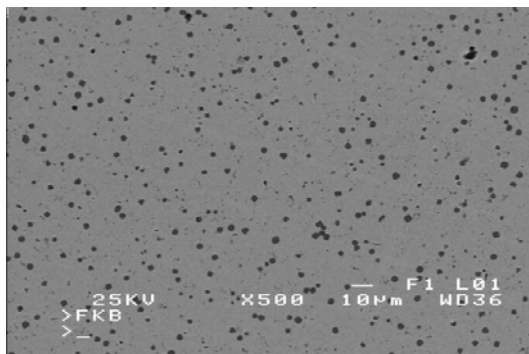
3.4.1 Μικροδομή

3.4.1.1 Σύνθετα επιστρώματα με Al₂O₃

Στο σχήμα 3.2 φαίνεται το πάχος των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με σκόνη Al₂O₃-Fe, το οποίο είναι 1,06±0,19 mm. Στο σχήμα 3.3 φαίνεται η τυπική μεταλλογραφία των επιστρωμάτων. Το ποσοστό που καταλαμβάνουν τα σωματίδια ενίσχυσης μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας σε διαφορετικές μεταλλογραφίες των επιστρωμάτων και ήταν 8±2 % κ.ο. Η σκληρότητα κυμαίνεται στα 350±10 Vickers.



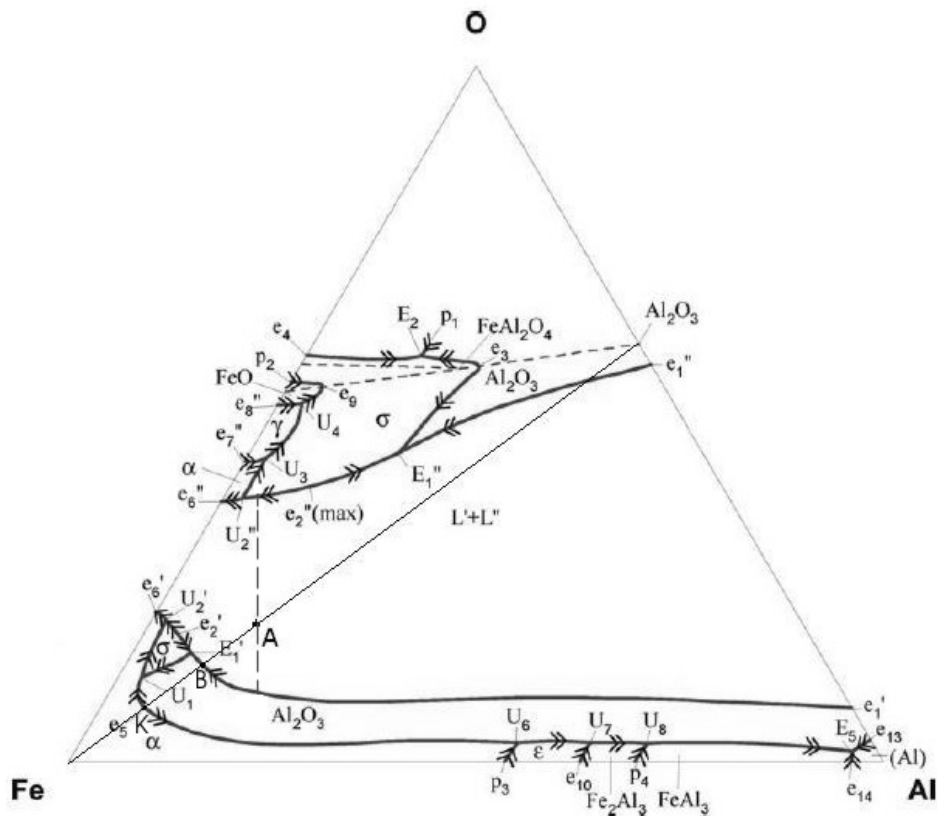
Σχήμα 3.2: Πάχος επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$.



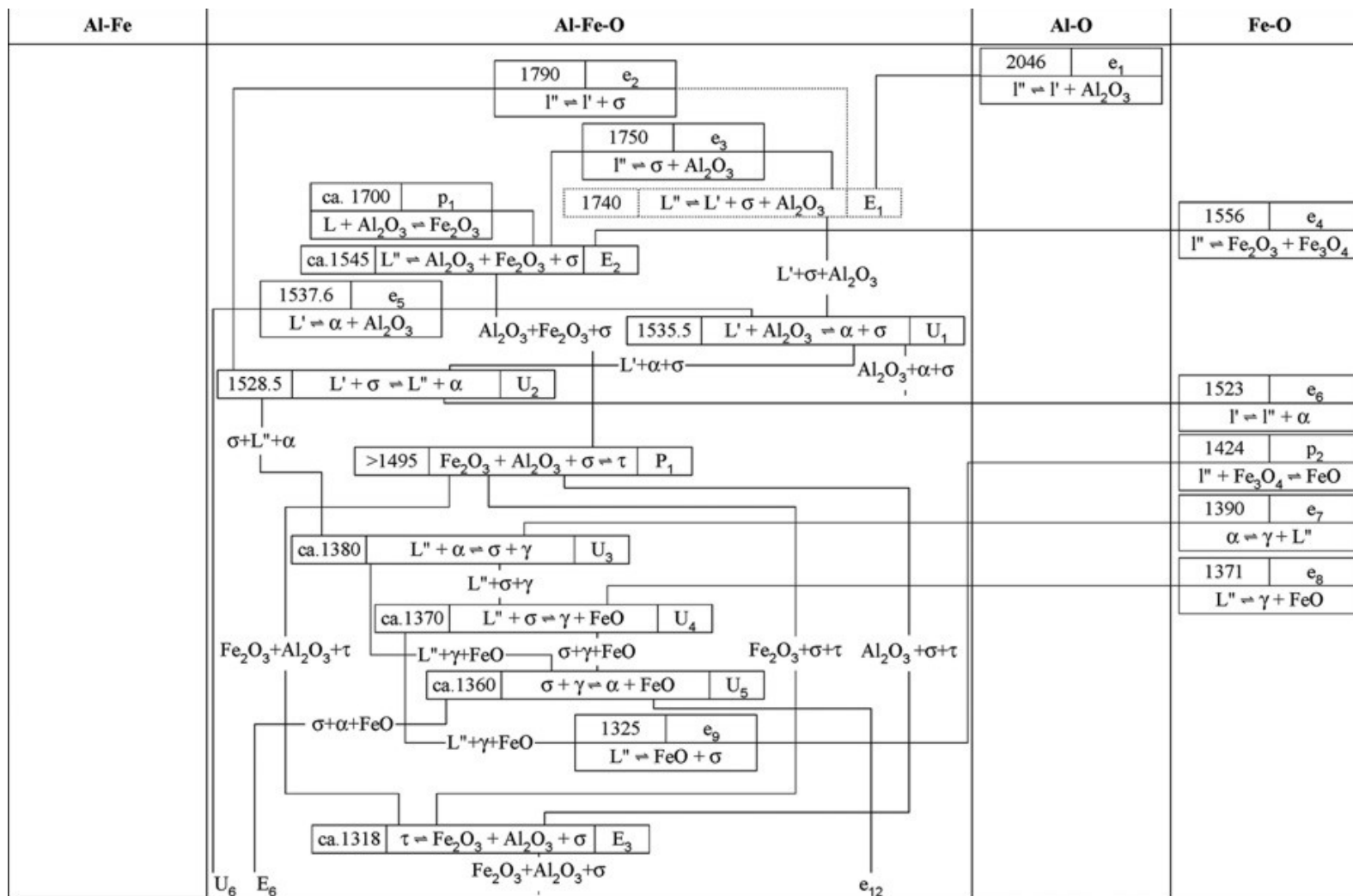
Σχήμα 3.3: Τυπική μικροδομή του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται το τριμερές διάγραμμα Fe-Al-O (προβολή της επιφάνειας liquidus) [13]. Στο τριμερές αυτό διάγραμμα κυριαρχεί η περιοχή $L'+L''$, όπου το ενιαίο τήγμα που υπάρχει πάνω από την καμπύλη liquidus, δημιουργεί, κατά την απόψυξη, δύο μη αναμίξιμα υγρά εκ των οποίων το L'' είναι πλούσιο σε οξυγόνο ενώ το L' είναι φτωχό σε οξυγόνο. Αν η σύσταση του τήγματος βρίσκεται σε αυτή την περιοχή, π.χ. στο σημείο A, τότε κατά την απόψυξη, πραγματοποιείται αρχικά ο πρωτογενής διαχωρισμός των υγρών (primary liquid demixing) κατά τη διάρκεια της οποίας, το υγρό L'' κινείται προς την πλούσια σε οξυγόνο περιοχή ενώ το υγρό L' κινείται αντιδιαμετρικά. Η πορεία της σύστασης των δύο υγρών φαίνεται στο σχήμα 3.4 με τη διακεκομμένη γραμμή αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα δεν πρόκειται για ευθεία αλλά έχει μια ελαφριά καμπυλότητα γιατί η διεύθυνση των συνδετικών γραμμών (tie lines) αλλάζει με τη θερμοκρασία [14]. Όταν ολοκληρωθεί ο πρωτογενής διαχωρισμός των υγρών, στο L' κατακρημνίζονται οι πρώτοι κόκκοι Al_2O_3 ενώ στο L'' κατακρημνίζεται το FeAl_2O_4 το οποίο συμβολίζεται ως «σ» στο σχήμα 3.4). Η στερεοποίηση συνεχίζεται κατά τα γνωστά σύμφωνα με τις αντιδράσεις που συνοψίζονται στο σχήμα 3.5.

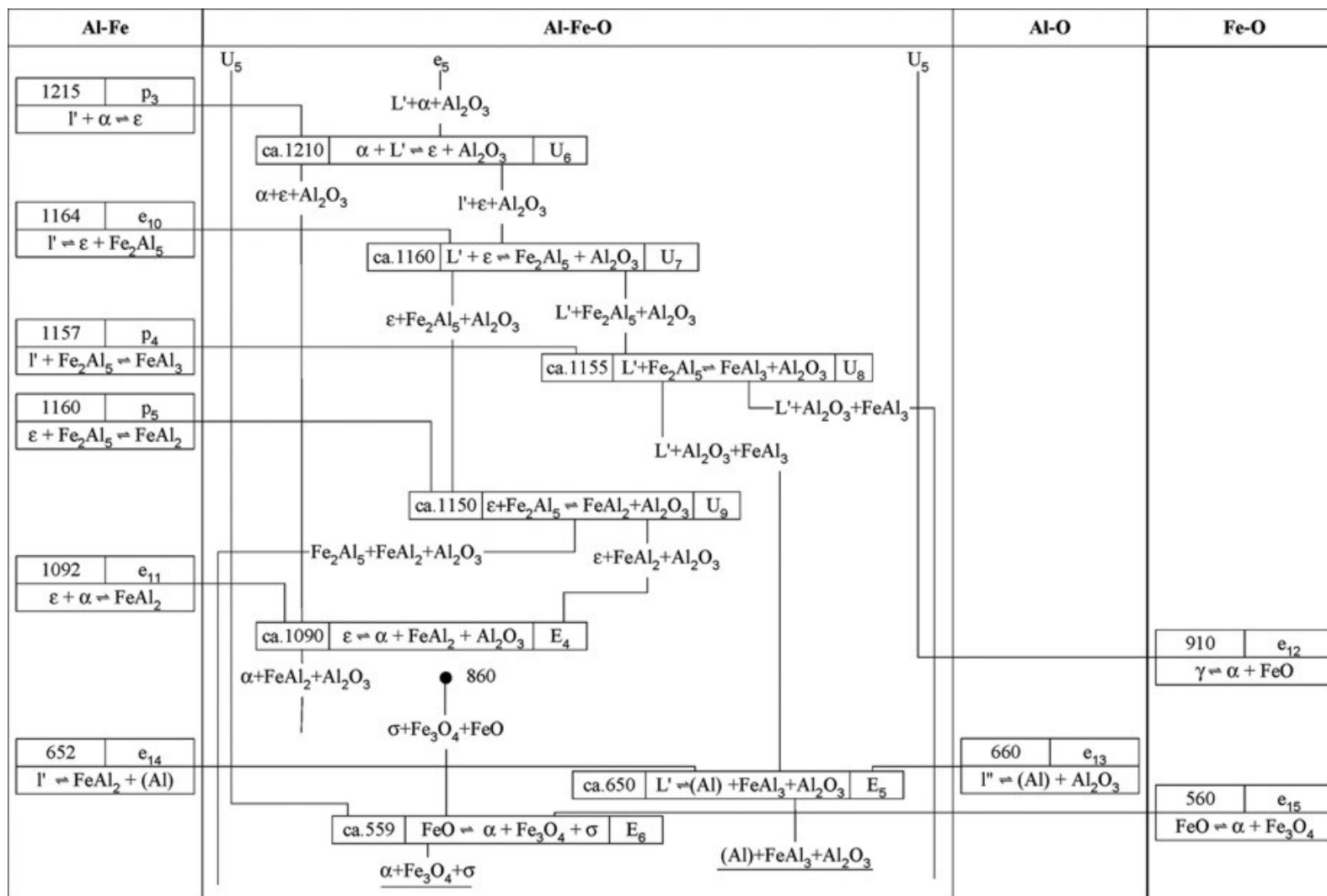
Η περιοχή $L'+L''$ θα πρέπει να αποφεύγεται κατά την παρασκευή σύνθετων επιστρωμάτων καθώς μετά τη στερεοποίηση δεν υπάρχει ομοιομορφία. Με άλλα λόγια, η ποσότητα Al_2O_3 που μπορεί να εισαχθεί μέσα στο χάλυβα με σκοπό την παρασκευή ομοιογενών σύνθετων επιστρωμάτων σε σιδηρούχα μήτρα με μεθόδους τήξης είναι περιορισμένη και η μέγιστη ποσότητα συμβολίζεται με το σημείο B στο σχήμα 3.4. Η σύσταση του σημείου B δεν μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς, αφού το σχήμα 3.4 δεν έχει βαθμονομημένους άξονες. Μια προσεγγιστική τιμή είναι περίπου 10 % κ.α. (3,20 % κ.β.) O και 6,7 % κ.α. (3,60 % κ.β.) Al, δηλαδή 7 % κ.β. Al_2O_3 . Οι τιμές που μετρήθηκαν με το φασματογράφο μάζας στα παραχθέντα επιστρώματα του παρόντος κεφαλαίου (πίνακας 3.3) ήταν 2,25 % κ.β. Al και 2,05 % κ.β. O, δηλαδή μέσα στα επιθυμητά όρια.



Σχήμα 3.4: Προβολή της επιφάνειας liquidus του συστήματος Fe-Al-O πάνω στο επίπεδο [13].



Σχήμα 3.5: Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο τριμερές σύστημα Al-Fe-O [13] (το διάγραμμα συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα).

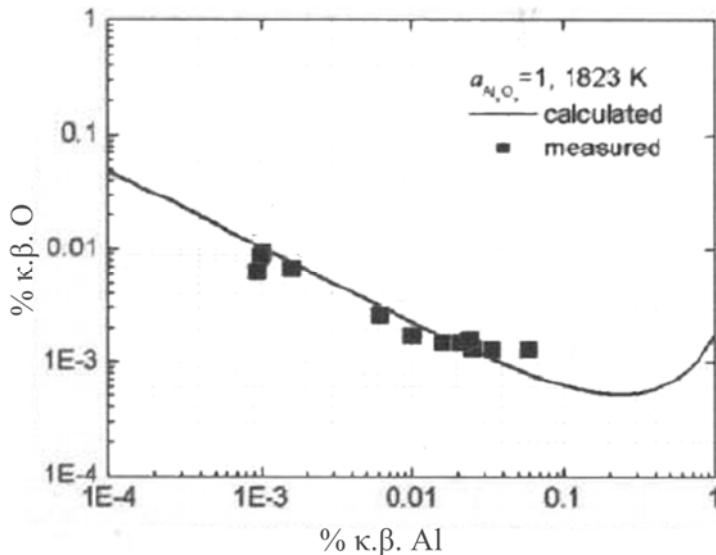


Σχήμα 3.5: Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο τριμερές σύστημα Al-Fe-O [13] (συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα)

Στοιχείο	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	Al	O	Fe
% κ.β.	21,45	5,45	2,98	1,46	0,38	0,09	0,02	2,25	2,05	63,81

Πίνακας 3.3. Μέση χημική σύσταση των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με προσθήκη Al_2O_3 -Fe.

Η ποσότητα του Al που υπάρχει στη σύσταση των επιστρωμάτων είναι αρκετή ώστε να δεσμεύσει όλη την ποσότητα οξυγόνου ενώ το οξείδιο του Cr δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Οι J.H. Park et al. [15] μελέτησαν τα οξείδια που σχηματίζονται με προσθήκη Al σε χάλυβα Fe-16Cr-Si-Mn-Al (% κ.β. Si +% κ.β. Mn \approx 1) και κατασκεύασαν το διάγραμμα του σχήματος 3.6. Όταν η σύσταση βρίσκεται πάνω από την καμπύλη (όπως συμβαίνει στην παρούσα μελέτη), σχηματίζεται μόνο το Al_2O_3 . Σε αντίθετη περίπτωση, εμφανίζονται επίσης τα MnO , SiO_2 και Cr_2O_3 .



Σχήμα 3.6: Περιοχή σταθερότητας του Al_2O_3 σε τήγμα φερριτικού ανοξειδωτού χάλυβα στους 1823 K [15].

Η διαβροχή (wettability) μεταξύ της μεταλλικής μήτρας και των σωματιδίων ενίσχυσης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχή παρασκευή σύνθετων υλικών με τήξη. Η διαβροχή χαρακτηρίζεται από τη γωνία θ που σχηματίζεται στην λεγόμενη «τριπλή γραμμή» μεταξύ υγρού/στερεού/ατμού (σχήμα 2.6). Η γωνία αυτή μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση του Young, σύμφωνα με την οποία $\sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$, όπου σ_{ij} είναι η τάση στη διεπιφάνεια i/j ($i,j = \text{solid, liquid, vapor}$).

Το έργο W που απαιτείται για να διαχωριστεί μία μονάδα διεπιφάνειας στερεού-υγρού και να ληφθούν δύο νέες διεπιφάνειες (μια διεπιφάνεια στερεού-ατμού και μια διεπιφάνεια υγρού-ατμού), δίνεται από την εξίσωση του Dupré, $W = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}$. Συνδυάζοντας την εξίσωση του Young με την εξίσωση του Dupré, προκύπτει ότι $W = \sigma_{LV}(1 + \cos\theta)$.

Οι διεπιφάνειες μετάλλων/κεραμικών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

α) Μη αντιδραστικές διεπιφάνειες (non-reactive interfaces).

Στην περίπτωση αυτή, η διαλυτότητα του κεραμικού στο μέταλλο δεν ξεπερνάει τα λίγα ppm. Αρχικά, είχε θεωρηθεί ότι οι δεσμοί που αναπτύσσονται στις μη αντιδραστικές διεπιφάνειες είναι κυρίως ασθενείς (Van der Waals). Ο Naidich [16] υπολόγισε τις τιμές του W σε διάφορες μη αντιδραστικές διεπιφάνειες, κάνοντας αυτή την παραδοχή και οι τιμές που προέκυψαν διέφεραν κατά πολύ από τις πειραματικές [17]. Αντίθετα, το μοντέλο που αναπτύχθηκε, στη συνέχεια, από τους Chatain et al. [18] και το οποίο θεωρεί, εκτός από την παρουσία των ασθενών δεσμών Van de Waals, και την ύπαρξη τοπικών χημικών δεσμών, συμφωνεί πολύ ικανοποιητικά με τα πειραματικά αποτελέσματα των τιμών του W .

β) Αντιδραστικές επιφάνειες (reactive interfaces)

Στην περίπτωση αυτή, πραγματοποιείται μια αντίδραση ανάμεσα στο μέταλλο και στο κεραμικό. Σύμφωνα με το μοντέλο των Aksay et al. [19], κατά τη χρονική στιγμή $t_0=0$, όπου το υγρό και το στερεό έρχονται σε επαφή, η γωνία επαφής έχει μια τιμή, έστω $\theta=\theta_0$. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ μετάλλου και κεραμικού. Στα πρώτα στάδια, η ταχύτητα προχώρησης είναι μεγάλη και η γωνία διαβροχής λαμβάνει την ελάχιστη τιμή, $\theta=\theta_{\min}$. Καθώς η διεπιφάνεια γίνεται κορεσμένη από τα προϊόντα, ο ρυθμός προχώρησης της αντίδρασης μειώνεται και η γωνία διαβροχής αυξάνεται μέχρι να φτάσει σε μια τιμή ισορροπίας $\theta=\theta_{\text{eq}}$. Το μοντέλο αυτό έχει το μειονέκτημα ότι δεν λαμβάνει υπ' όψη τον παράγοντα της μεταβολής στη διεπιφανειακή ενέργεια λόγω της αντίδρασης. Μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση έγινε από τον V. Laurent [20], σύμφωνα με τον οποίο η μικρότερη δυνατή γωνία διαβροχής που μπορεί να επιτευχθεί σε μια αντιδραστική διεπιφάνεια είναι ίση με $\cos\theta_{\min} = \cos\theta_0 - (\Delta\sigma_i/\sigma_{LV}) - (\Delta G_i/\sigma_{LV})$, όπου θ_0 είναι η γωνία διαβροχής όταν δεν υπάρχει αντίδραση, $\Delta\sigma_i$ η μεταβολή στη διεπιφανειακή ενέργεια λόγω της παρουσίας των προϊόντων της αντίδρασης, και κατά συνέπεια, της αλλαγής της

αρχικής διεπιφάνειας και ΔG_i η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας λόγω της αντίδρασης. Η εξίσωση του Laurent εξηγεί πώς είναι δυνατό να είναι διαφορετική η γωνία διαβροχής σε συστήματα με ίδιο ΔG (π.χ. Sn/MgO και Cu/TiO) ή να είναι ίδια η γωνία διαβροχής σε συστήματα με διαφορετικό ΔG (π.χ. Al/SiO₂ και Si/Al₂O₃).

Στην περίπτωση του συστήματος Fe/Al₂O₃, η γωνία διαβροχής έχει μετρηθεί ίση με 132°-134° από τους E. Kapilashrami et al. [21], 124° από τους I. Jimbo και A.W. Cramb [22], 128° από τους B.C. Allen και W.D. Kingery [23] και 121° από τους M. Humenik και W.D. Kingery [24]. Στην περίπτωση, όμως, που οι θερμοδυναμικές συνθήκες ευνοούν το σχηματισμό FeAl₂O₄ (η ένωση αυτή ονομάζεται ως «σ» στο σχήμα 3.4) στη διεπιφάνεια μεταξύ Fe και Al₂O₃, τότε η γωνία διαβροχής μειώνεται στην τιμή των 70° περίπου. Το προϊόν αυτό σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση $Fe(\gamma) + 1/2 O_2(gas) + Al_2O_3(\alpha) \rightarrow FeAl_2O_4(\sigma)$, και η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού είναι ίση με $\Delta G^0 = -292800 + 0,0687T$, για $T=1023-1800$ K (750-536 °C).

Η μελέτη της διαβροχής μεταξύ ανοξειδωτων χαλύβων και αλούμινας είναι περιορισμένη. Η γωνία διαβροχής που μετρήθηκε στη διεπιφάνεια μεταξύ του κράματος Fe-16 % κ.β. Cr και του Al₂O₃, στους 1823 K, βρέθηκε ίση με 145°-155° [25] ενώ η γωνία διαβροχής μεταξύ του κράματος Fe-10% κ.β. Ni και του Al₂O₃ βρέθηκε ίση με 125° [26], δηλαδή όσο είναι και η τιμή της για την διεπιφάνεια του καθαρού Fe και του Al₂O₃. Η γωνία διαβροχής στη διεπιφάνεια κράματος Ni-19% κ.α. Fe-22 % κ.α. Cr (~Ni-19% κ.β. Fe-20% κ.β. Cr) και Al₂O₃ βρέθηκε ίση με 90°, στους 1743 K [27]. Όπως φαίνεται, η ταυτόχρονη κραμάτωση με Cr και Ni οδηγεί σε μείωση της γωνίας διαβροχής μεταξύ ενός χάλυβα και του Al₂O₃ και επομένως συμπεραίνεται ότι οι ανοξειδωτοι Fe-Cr-Ni χάλυβες είναι οι καταλληλότεροι χάλυβες για την παρασκευή σύνθετων επιστρωμάτων με ενίσχυση Al₂O₃ με μεθόδους τήξης.

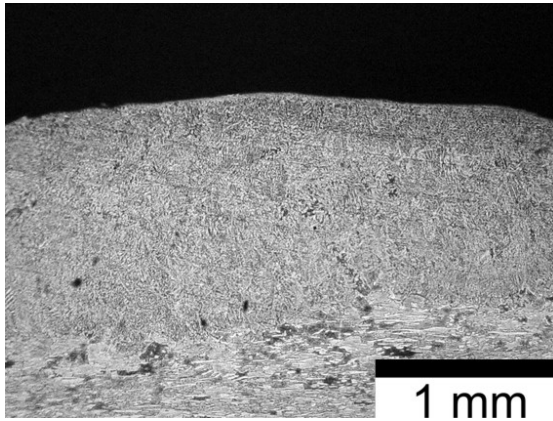
3.4.1.2 Σύνθετα επιστρώματα με Al₂O₃-TiS₂

Στο σχήμα 3.7 φαίνεται η κάθετη τομή του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με την ταυτόχρονη προσθήκη Al₂O₃ και TiS₂. Το πάχος μετρήθηκε ίσο με 1,27±0,02 mm. Η μέση χημική σύσταση του επιστρώματος προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας και παρουσιάζεται στον πίνακα 3.4.

Στοιχείο	N	C	Si	Ti	Mn	Mo	Cr	Ni	Al	S	O	Fe
% κ.β.	0,08	0,02	0,32	3,42	0,47	2,52	19,24	4,1	2,12	4,58	1,89	61,24

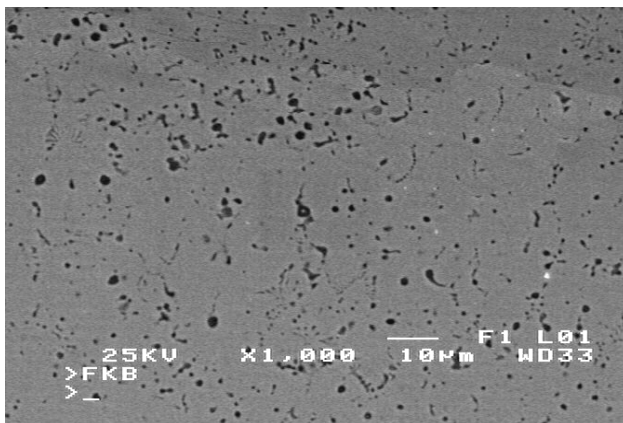
Πίνακας 3.4: Μέση χημική σύσταση των επιστρώματων που παρασκευάστηκαν με την ταυτόχρονη προσθήκη Al_2O_3 και TiS_2 .

Η σκληρότητα κυμαίνεται στα 345 ± 15 Vickers. Η τιμή αυτή είναι παρόμοια με τη σκληρότητα του σύνθετου επιστρώματος με ενίσχυση σωματιδίων Al_2O_3 , καθώς το κλάσμα όγκου των σωματιδίων ενίσχυσης είναι παραπλήσιο.

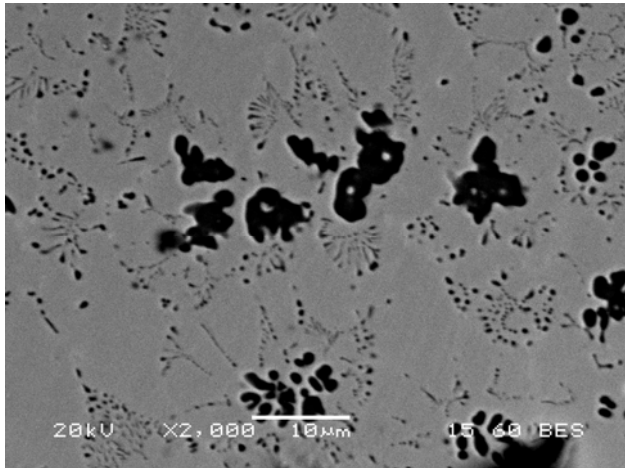


Σχήμα 3.7: Πάχος επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης Al_2O_3 - TiS_2 -Fe.

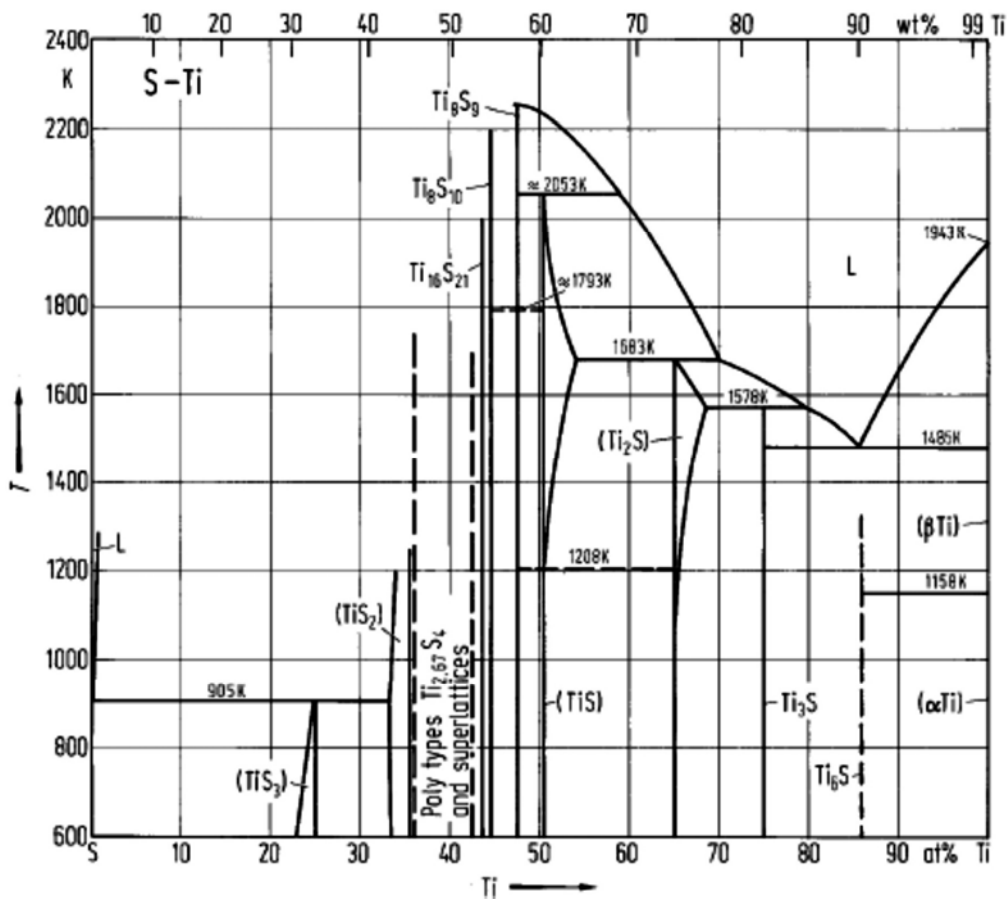
Στο σχήμα 3.8, φαίνεται η τυπική μικροδομή του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με προσθήκη σκόνης Al_2O_3 - TiS_2 -Fe. Το επίστρωμα αποτελείται από σωματίδια δύο μεγεθών. Στο κέντρο των μεγαλύτερων σωματιδίων, τα οποία έχουν μέγεθος 4 έως 6 μm και είναι πλούσια σε τιτάνιο και θείο, υπάρχουν τα εγκλείσματα Al_2O_3 , τα οποία φαίνονται ως λευκά σωματίδια στο σχήμα 3.9. Τα μικρότερα σωματίδια είναι, επίσης, πλούσια σε τιτάνιο και θείο και το μέγεθος τους είναι ίσο με 1 έως 2 μm . Το σύνολο των σωματιδίων καταλαμβάνει το 9 ± 2 % κ.ο. του επιστρώματος.



Σχήμα 3.8: Τυπική μικροδομή του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης Al_2O_3 - TiS_2 -Fe.



Σχήμα 3.9: Μικροδομή του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}_2\text{-Fe}$, όπου φαίνεται η πυρήνωση του σουλφιδίου πάνω στα λευκά σωματίδια Al_2O_3 .



Σχήμα 3.10: Το διμερές διάγραμμα S-Ti [29].

Η ταυτόχρονη παρουσία τιτανίου και θείου στους χάλυβες έχει μελετηθεί στα πλαίσια της μεταλλουργίας του χάλυβα και στον πίνακα 3.6, συνοψίζονται τα θειούχα εγκλείσματα που έχουν παρατηρηθεί σε τέτοιου είδους χάλυβες. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτό, το MnS εμφανίζεται, κυρίως, σε χάλυβες που περιέχουν % κ.β.

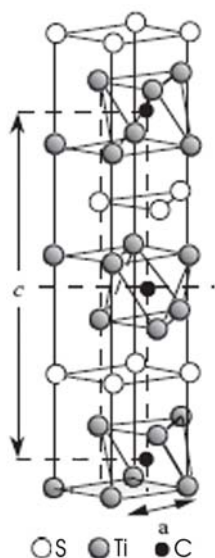
αναλογία Mn/Ti>2. Σε αντίθετη περίπτωση, συνυπάρχουν τα TiS και Ti₄C₂S₂. Στην παρούσα μελέτη, η % κ.β. αναλογία Mn/Ti, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας (πίνακας 3.4) είναι ίση με 0,1374, άρα οι αναμενόμενες ενώσεις είναι το TiS και το Ti₄C₂S₂.

Χημική σύσταση (% κ.β.)					Θειούχα κατακρημνίσματα	Αναφορά
C	Mn	S	Ti	Άλλα στοιχεία		
0,002	0,13	0,006	0,037	P:0,012, Al:0,042	TiS, Ti ₄ C ₂ S ₂ , MnS	30
0,002	0,13	0,006	0,071	P:0,009, Al:0,058		
0,1	0,31	0,002	0,004	Ni:9,86, Co:7,96, Cr:1,98, Mo:1,02, P:0,004	Ti ₄ C ₂ S ₂	31
0,11	0,01	0,001	0,021	Ni:9,88, Co:8,07, Cr:1,99, Mo:1,00, P:0,003	Ti ₄ C ₂ S ₂	31
0,156	1,5	0,028	0,121	Si:0,26, N:0,019	MnS, Ti ₄ C ₂ S ₂	32
0,3	2,5	1,3	0,3	N:0,0005	MnS, TiS	33
0,3	1	0,3	0,1	-	MnS	
0,1	0,5	0,3	0,5	N:0,0008	Ti ₄ C ₂ S ₂	34
-	0,3	0,3	0,5	N:0,0008	TiS	
-	1	0,3	0,5	N:0,0008	MnS, TiS	
-	5	0,3	0,5	N: 0,0008	MnS	
0,005	0,2	0,005	0,066	P: 0,008, Al:0,0051, N:0,002	Ti _(1-x) S, Ti ₄ C ₂ S ₂	35
0,004	0,2	0,008	0,068	P:0,010, Al:0,0054, N:0,003		
0,012	0,14	0,007	0,087	P:0,013, Al:0,099, N:0,012	Ti ₈ S ₉ , TiS, Ti ₄ C ₂ S ₂	36
0,003	0,14	0,004	0,075	P:0,007, Al:0,048, N:0,003		
0,003	0,11	0,006	0,06	N:0,003, Nb:0,03, Al:0,043	Ti ₈ S ₉ , TiS, Ti ₄ C ₂ S ₂	37
0,004	0,17	0,004	0,076	N:0,0028, P:0,01	Ti ₄ C ₂ S ₂ , (Ti, Mn)S	38
0,005	0,15	0,004	0,069	N:0,003, P:0,01		
0,15	-	0,1	0,46	P:0,091	TiS, Ti ₄ C ₂ S ₂	39
0,15	-	0,11	1,02	P:0,097		
0,18	0,93	0,097	0,85	P:0,092		

0,43	0,77	0,104	0,25	N:0,0038, Si:0,25, Al:0,024, V:0,11	MnS, Ti ₄ C ₂ S ₂	40
0,002	0,01	0,0002	0,02	N:0,0004, Si:0,02	Ti ₄ C ₂ S ₂ , TiS	41
0,002	0,01	0,003	0,017	N:0,0004, Si:0,02		
0,003	0,01	0,0095	0,02	N: 0,0004, Si:0,02		
0,003	0,01	0,017	0,02	N:0,0006, Si:0,02		
0,002	0,007	0,008	0,008	N:0,0004, Si:0,002		
0,002	0,006	0,008	0,015	N:0,0004, Si:0,002		
0,003	0,006	0,008	0,028	N:0,0004, Si:0,002		
0,004	0,006	0,008	0,057	N:0,0005, Si:0,002		
0,1	0,31	0,002	0,004	Ni:9,86, Co:7,96, Cr:1,98, Mo:1,02, Al:0,002	MnS	31
0,11	0,01	0,001	0,021	Ni:9,88, Co:8,07, Cr:1,99, Mo:1,00, Al:0,003	Ti ₄ C ₂ S ₂	
0,003	0,12	0,004	0,023	N:0,002, Al:0,056	Ti ₄ C ₂ S ₂ , TiS, MnS	42

Πίνακας 3.6: Θειούχες ενώσεις που παρατηρούνται σε χάλυβες [30-42].

Η κρυσταλλική δομή του TiS ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, στην ομάδα χώρου P₆₃/mnc σύμφωνα με το πρωτότυπο NiAs, δηλαδή τα άτομα Ti βρίσκονται στις θέσεις (0,0,0) και (0,0,1/2) και τα άτομα S στις θέσεις (1/3, 2/3, 1/4) και (2/3, 1/3, 1/4) ενώ οι παράμετροι πλέγματος είναι ίσες με a=0,330 nm και c=0,640 nm [29]. Η κρυσταλλική δομή του Ti₄C₂S₂ (ή αλλιώς Ti₂CS) ανήκει, επίσης, στο εξαγωνικό σύστημα και στην ομάδα χώρου P₆₃/mnc. Τα άτομα C καταλαμβάνουν τις θέσεις (0,0,0) και (0,0,1/2), τα άτομα S βρίσκονται στις θέσεις (1/3,2/3,3/4) και (2/3,1/3,1/4) ενώ τα άτομα Ti βρίσκονται στις θέσεις (1/3,2/3,z), (2/3,1/3,z+1/2), (2/3,1/3,-z) και (1/3,2/3,-z+1/2) με z= 0,0998 [43]. Μία μνημονική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του Ti₄C₂S₂ δίνεται στο σχήμα 3.11 [44] και αποτελείται από οκτάεδρα Ti₆C ανάμεσα σε επίπεδα ατόμων S τα οποία σχηματίζουν τη δομή NiAs. Οι παράμετροι του πλέγματος είναι ίσες με a= 0,321 nm και c=1,120 nm.



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του $Ti_4C_2S_2$ [44].

Στην περίπτωση της ταυτόχρονης προσθήκης $Al_2O_3-TiS_2$, η παρατήρηση των μεταλλογραφιών οδηγεί στη διατύπωση του ακόλουθου μηχανισμού στερεοποίησης (σχήμα 3.12): καθώς το τήγμα αποψύχεται, στερεοποιείται πρώτα το Al_2O_3 . Ο σχηματισμός Al_2O_3 οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του λόγου % κ.β. Ti/% κ.β. Al στην περιοχή γύρω από το έγκλεισμα Al_2O_3 , με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οξειδία του τιτανίου πάνω σε αυτό. Η δημιουργία αυτών των «διφασικών» οξειδίων αναφέρεται διεξοδικά από τους H. Matsuura et al. [45] και τους W.C. Doo et al. [46]. Καθώς τα οξειδία του τιτανίου μπορούν να διαλύσουν συγκεκριμένη ποσότητα θείου στο πλέγμα τους, εμφανίζονται τα σουλφίδια του τιτανίου πάνω στα προϋπάρχοντα οξειδία (TiS και $Ti_4C_2S_2$ είναι τα θερμοδυναμικά σταθερότερα για την συγκεκριμένη σύσταση, όπως προαναφέρθηκε).

Κατά το επόμενο στάδιο της στερεοποίησης, πραγματοποιείται η ευτηκτική αντίδραση $L \rightarrow \alpha-Fe + TiS$. Αυτή η αντίδραση προβλέπεται στο σύστημα Fe-S-Ti [47] αλλά, λόγω της παρουσίας C στο τήγμα, παράγεται και $Ti_4C_2S_2$, το οποίο, όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.6, συνυπάρχει πάντα με το TiS στους χάλυβες. Τα σουλφίδια και καρβοςουλφίδια που παράγονται στο στάδιο αυτό, είναι τα μικρά σωματίδια της μεταλλογραφίας που φαίνεται στο σχήμα 3.9. Αυτή η μορφολογία σουλφιδίων εμφανίζεται και στο σύστημα Fe-Mn-S μέσω της αντίστοιχης ευτηκτικής αντίδρασης [33]. Η στερεοποίηση ολοκληρώνεται με την αντίδραση στερεάς κατάστασης της μετατροπής ενός ποσοστού (§3.4.2) του φερρίτη σε ωστενίτη.

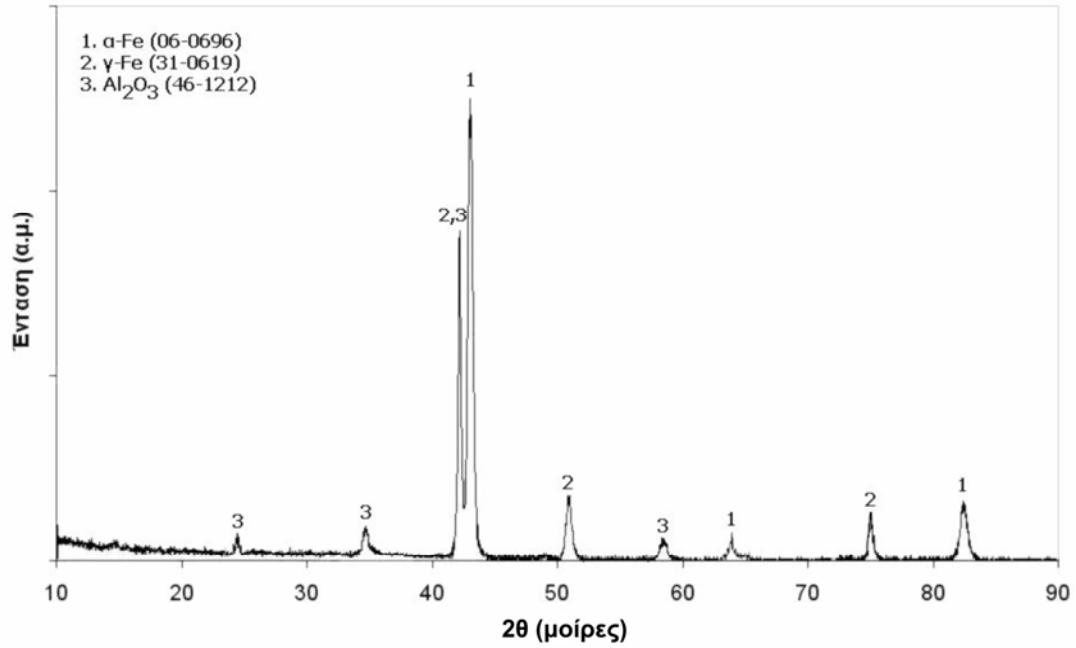
3.4.2 Περίθλαση ακτίνων X

Στο σχήμα 3.12 φαίνεται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων X για το επίστρωμα που παρασκευάστηκε με χρήση σκόνης Al_2O_3 . Η ύπαρξη ωστενιτοφερριτικής μήτρας τεκμηριώνεται από το διάγραμμα αυτό και επίσης, εμφανίζονται οι κορυφές Al_2O_3 . Η περίθλαση ακτίνων X για το επίστρωμα που παρασκευάστηκε με χρήση σκόνης $Al_2O_3-TiS_2$, φαίνεται στο σχήμα 3.13. Τα προϊόντα της στερεοποίησης του σύνθετου τήγματος είναι το TiS , το $Ti_4C_2S_2$ και το Al_2O_3 ενώ η μήτρα είναι και σε αυτή την περίπτωση ωστενιτοφερριτική.

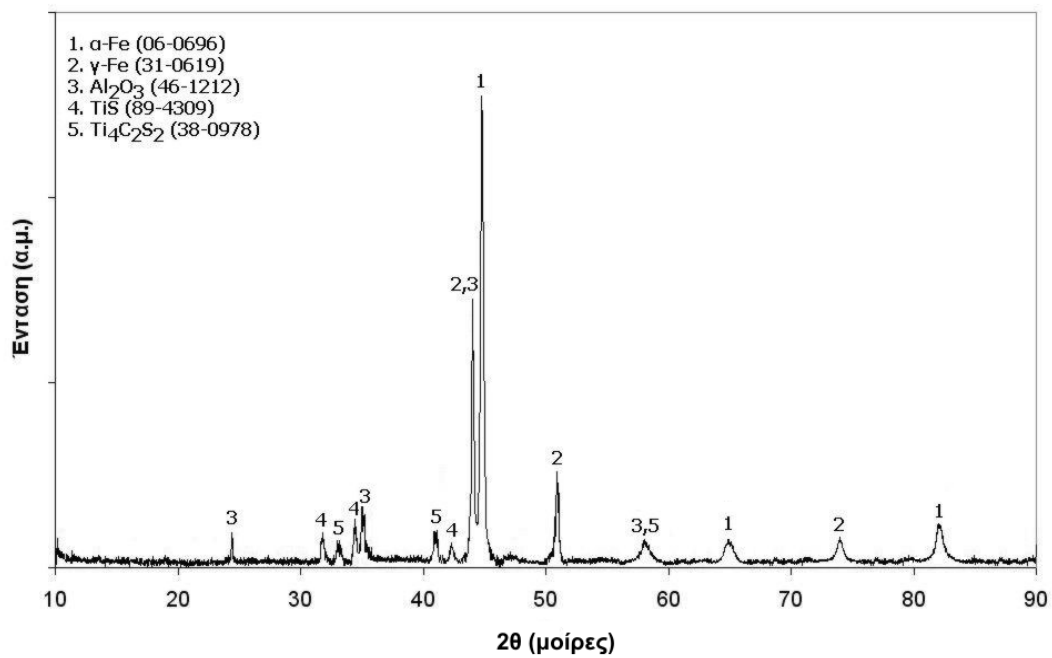
Στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, η κύρια κορυφή του ωστενίτη στις 43,47 μοίρες, η οποία αντιστοιχεί στην οικογένεια επιπέδων (111), συμπίπτει σχεδόν με την κορυφή του Al_2O_3 στις 43,35 μοίρες, η οποία αντιστοιχεί στην οικογένεια επιπέδων (113). Για το λόγο αυτό, προκειμένου να προσδιοριστεί το κλάσμα όγκου του ωστενίτη και του φερρίτη στη μήτρα των παρασκευασθέντων σύνθετων επιστρωμάτων, σύμφωνα με την μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στην §1.3.2, χρησιμοποιήθηκαν, για τον ωστενίτη, οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στις 50,67 και 74,67 μοίρες, που αντιστοιχούν στα επίπεδα (200) και (220) και για τον φερρίτη οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στις 55,02 και 82,33 μοίρες και αντιστοιχούν στα επίπεδα (200) και (211). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.7.

	% κ.ο. φερρίτης	% κ.ο. ωστενίτης
Al_2O_3	67	33
$Al_2O_3-TiS_2$	64	36

Πίνακας 3.7: Ποσοστό κατ' όγκο που καταλαμβάνει η κάθε φάση στη μήτρα των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση κόνεων Al_2O_3-Fe και $Al_2O_3-TiS_2-Fe$.



Σχήμα 3.12: Περίθλαση ακτίνων X του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση κόκκων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδώτου χάλυβα 2205.

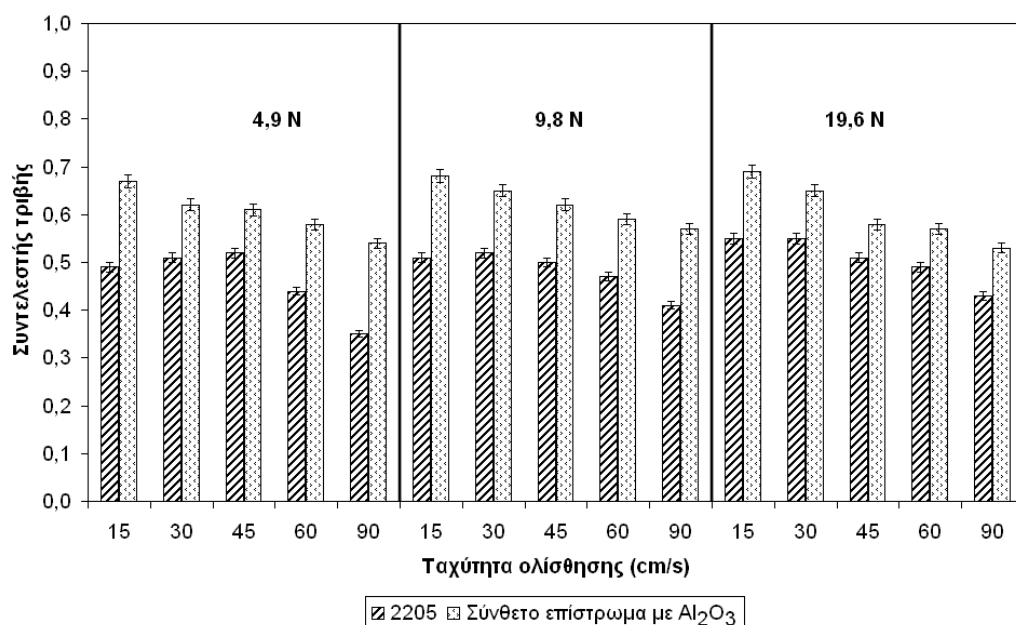


Σχήμα 3.13: Περίθλαση ακτίνων X του επιστρώματος που παρασκευάστηκε με τη χρήση κόκκων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiS}_2\text{-Fe}$ στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδώτου χάλυβα 2205.

3.4.3 Τριβολογικές ιδιότητες

3.4.3.1 Σύνθετα επιστρώματα με Al_2O_3

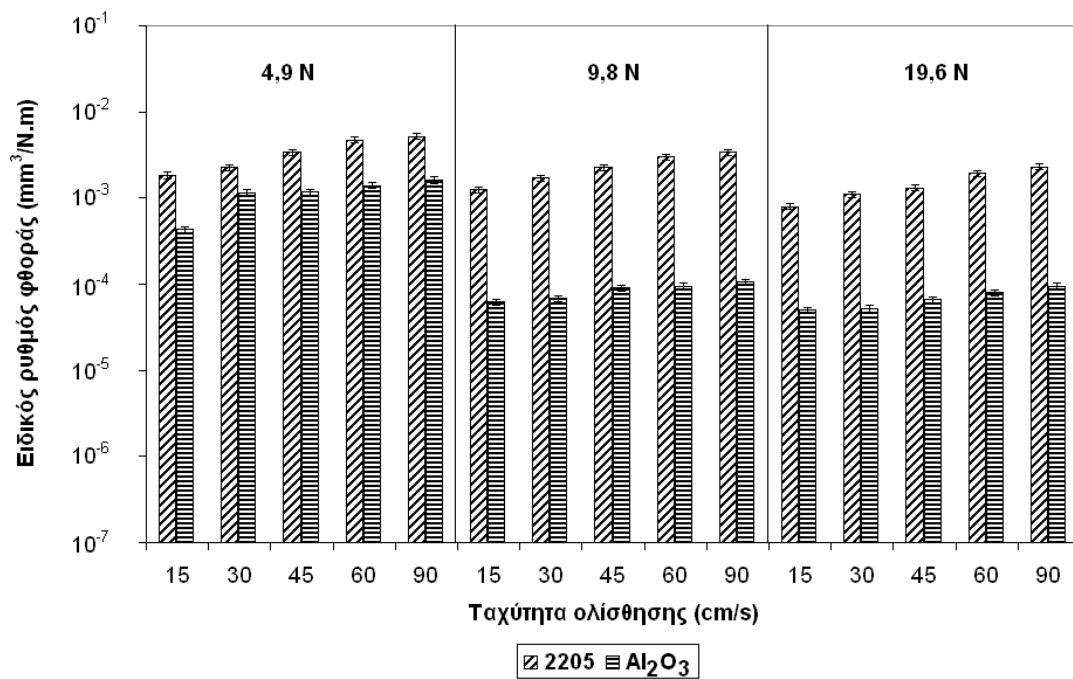
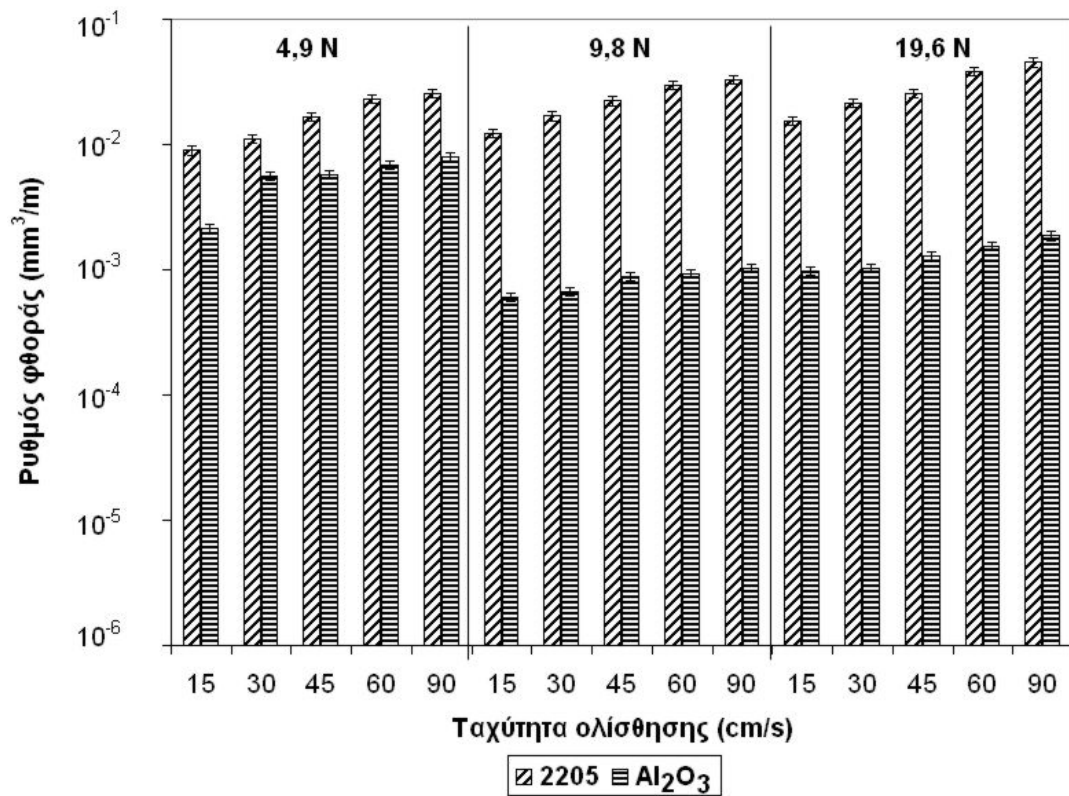
Στο σχήμα 3.14, απεικονίζεται ο συντελεστής τριβής για κάθε εφαρμοζόμενο φορτίο και ταχύτητα ολίσθησης για το επίστρωμα που παρασκευάστηκε με την προσθήκη σκόνης Al_2O_3 . Ο συντελεστής τριβής κυμαίνεται από 0,53 έως 0,70 και είναι αυξημένος σε σχέση με τον αντίστοιχο του τριβοσυστήματος ανοξειδώτου χάλυβα 2205/ακίδας Al_2O_3 . Καθώς το κλάσμα όγκου των σωματιδίων μέσα στο σύνθετο επίστρωμα είναι σχετικά μικρό, θα ήταν αναμενόμενο ο συντελεστής τριβής να καθορίζεται, κυρίως, από το τριβοσύστημα 2205/ακίδας Al_2O_3 . Στις επαφές σωματιδίων Al_2O_3 / ακίδας Al_2O_3 , ο αντίστοιχος συντελεστής τριβής κυμαίνεται γύρω στο 0,3 [48], δηλαδή χαμηλότερος σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του προαναφερθέντος τριβοσυστήματος. Η αύξηση του συντελεστή τριβής οφείλεται, πιθανότατα, στο γεγονός ότι τα σωματίδια Al_2O_3 αποκολλώνται εύκολα, λόγω του σφαιρικού σχήματός τους, το οποίο συντελεί στο να μην «αγκυρώνονται» επιτυχώς στη σιδηρούχα μήτρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να κυκλοφορούν μέσα στην πίστα τριβής, καθιστώντας την ολίσθηση της ακίδας δυσκολότερη.



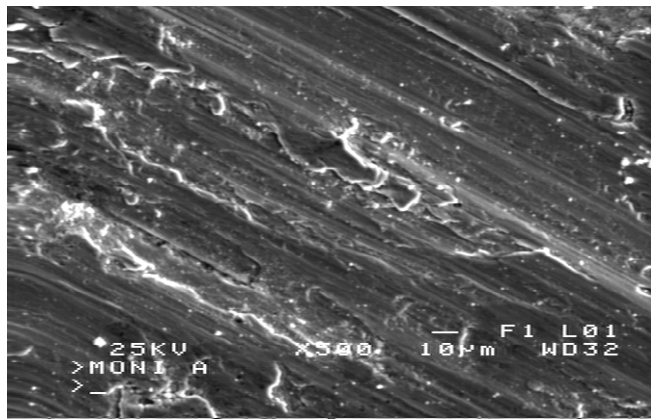
Σχήμα 3.14: Συντελεστής τριβής των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al_2O_3 -Fe έναντι της ακίδας Al_2O_3 .

Ο ρυθμός φθοράς και ο ειδικός ρυθμός φθοράς παρουσιάζονται στο σχήμα 3.15. Το επίστρωμα που παρασκευάστηκε με τη χρήση σκόνης Al_2O_3 παρουσιάζει βελτίωση στο ρυθμό φθοράς, σε σχέση με το διαφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205. Η μείωση αυτή είναι ίση με μισή τάξη μεγέθους, στο μικρότερο φορτίο των 4,9 N και φτάνει μέχρι τη μία τάξη μεγέθους για τα φορτία των 9,8 N και 19,6 N. Προφανώς, τα κυκλοφορούντα σωματίδια Al_2O_3 , λόγω του σφαιρικού σχήματός τους, έχουν τη δυνατότητα να αναλαμβάνουν μεγαλύτερες τάσεις, οι οποίες, σε άλλη περίπτωση θα επιβάρυναν την πίστα και θα οδηγούσαν στην πλαστική της παραμόρφωση. Επίσης, δεν προκαλούν όργωμα της πίστας, όπως θα συνέβαινε αν ήταν γωνιώδη, το οποίο θα συντελούσε στη φθορά της πίστας.

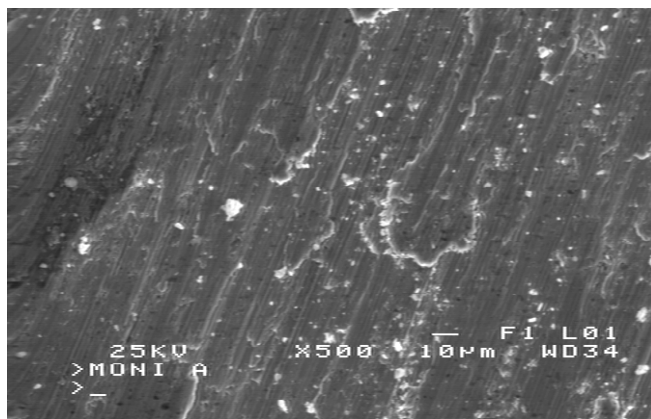
Καθώς η ακίδα Al_2O_3 ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του σύνθετου επιστρώματος αναπτύσσονται ορισμένες τάσεις στα σημεία επαφής των δύο σωμάτων, κατά τον κατακόρυφο άξονα και κατά τη διεύθυνση της ολίσθησης. Οι μικροσκοπικές προεξοχές, που πάντα υπάρχουν σε μια επιφάνεια ακόμη και μετά από λείανση, είτε παραμορφώνονται πλαστικά, είτε, αν οι τάσεις υπερβούν το όριο θραύσης τους, θραύονται. Οι προεξοχές που παραμορφώνονται πλαστικά οδηγούν στη δημιουργία πτυχώσεων στην επιφάνεια τις πίστας τριβής με αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας στην επιφάνεια. Αυτό σημαίνει πρακτικά τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού νέων προεξοχών, οι οποίες, με τον ίδιο τρόπο, υφίστανται καταπόνηση λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται κατά την ολίσθηση και τροφοδοτούν τον μηχανισμό φθοράς μέσω πλαστικής παραμόρφωσης. Η φθορά πραγματοποιείται λόγω των προεξοχών που θραύονται με συνέπεια την απώλεια υλικού από την επιφάνεια της πίστας τριβής. Τα σωματίδια αυτά είναι κυρίως μεταλλικά προερχόμενα από τη φθορά της μήτρας λόγω του μικρού κλάσματος όγκου της Al_2O_3 μέσα στο επίστρωμα. Τα σωματίδια αυτά οξειδώνονται λόγω της μεγάλης ενεργής τους επιφάνειας και της τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα στις υψηλότερες ταχύτητες [49] και συμβάλλουν στη μείωση του συντελεστή τριβής.



Σχήμα 3.15: Ρυθμός φθοράς και ειδικός ρυθμός φθοράς των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al₂O₃-Fe έναντι της ακίδας Al₂O₃.



α)

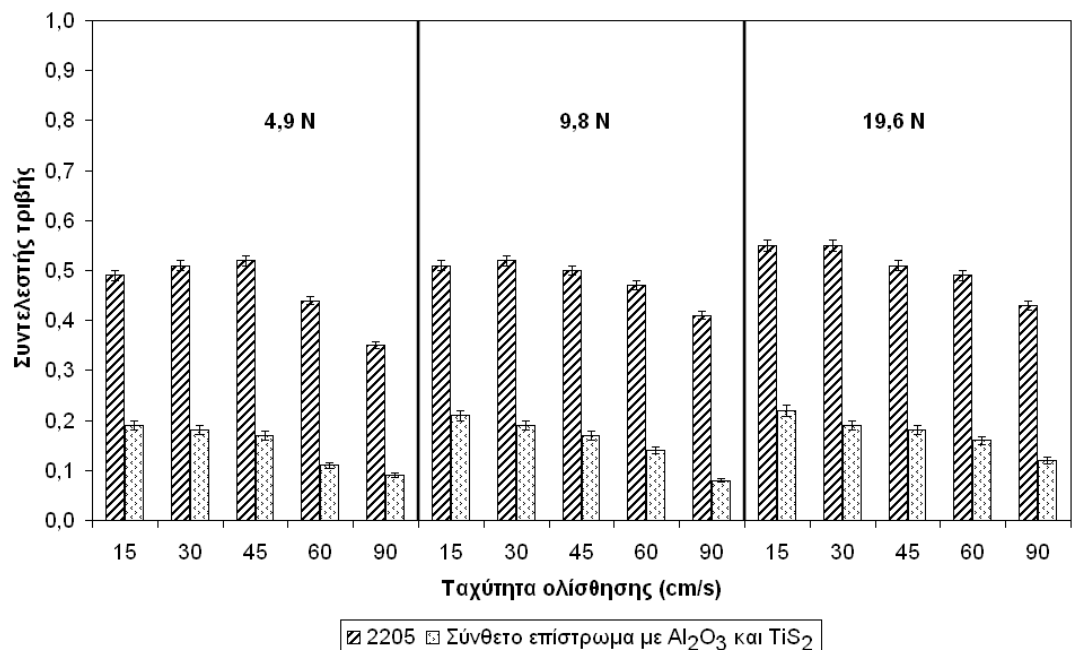


β)

Σχήμα 3.16: Πίστες τριβής των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al_2O_3 -Fe έναντι της ακίδας Al_2O_3 για τις συνθήκες α) 19,6N-30 cm/s και β) 19,6N-90 cm/s.

3.4.3.2 Σύνθετα επιστρώματα με ταυτόχρονη προσθήκη Al_2O_3 και TiS_2

Ο συντελεστής τριβής των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση σκόνης Al_2O_3 και TiS_2 , έναντι της ακίδας Al_2O_3 φαίνεται στο σχήμα 3.17, στο οποίο παρατηρείται ότι υπάρχει μια σαφής μείωση των τιμών του, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του συντελεστή τριβής για το τριβοσύστημα επίστρωμα-ακίδα Al_2O_3 κυμαίνονται από 0,08 έως 0,22. Μείωση παρατηρείται και στο ρυθμό φθοράς, ο οποίος απεικονίζεται στο σχήμα 3.18. Οι βελτιωμένες αντιτριβικές ιδιότητες οφείλονται στην περιτύλιξη των σωματιδίων Al_2O_3 από το σουλφίδιο ή το καρβοςουλφίδιο του τιτανίου, τα οποία έχουν λιπαντικές ιδιότητες. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται κάποιες πίστες τριβής του επιστρώματος αυτού (σχήμα 3.20).

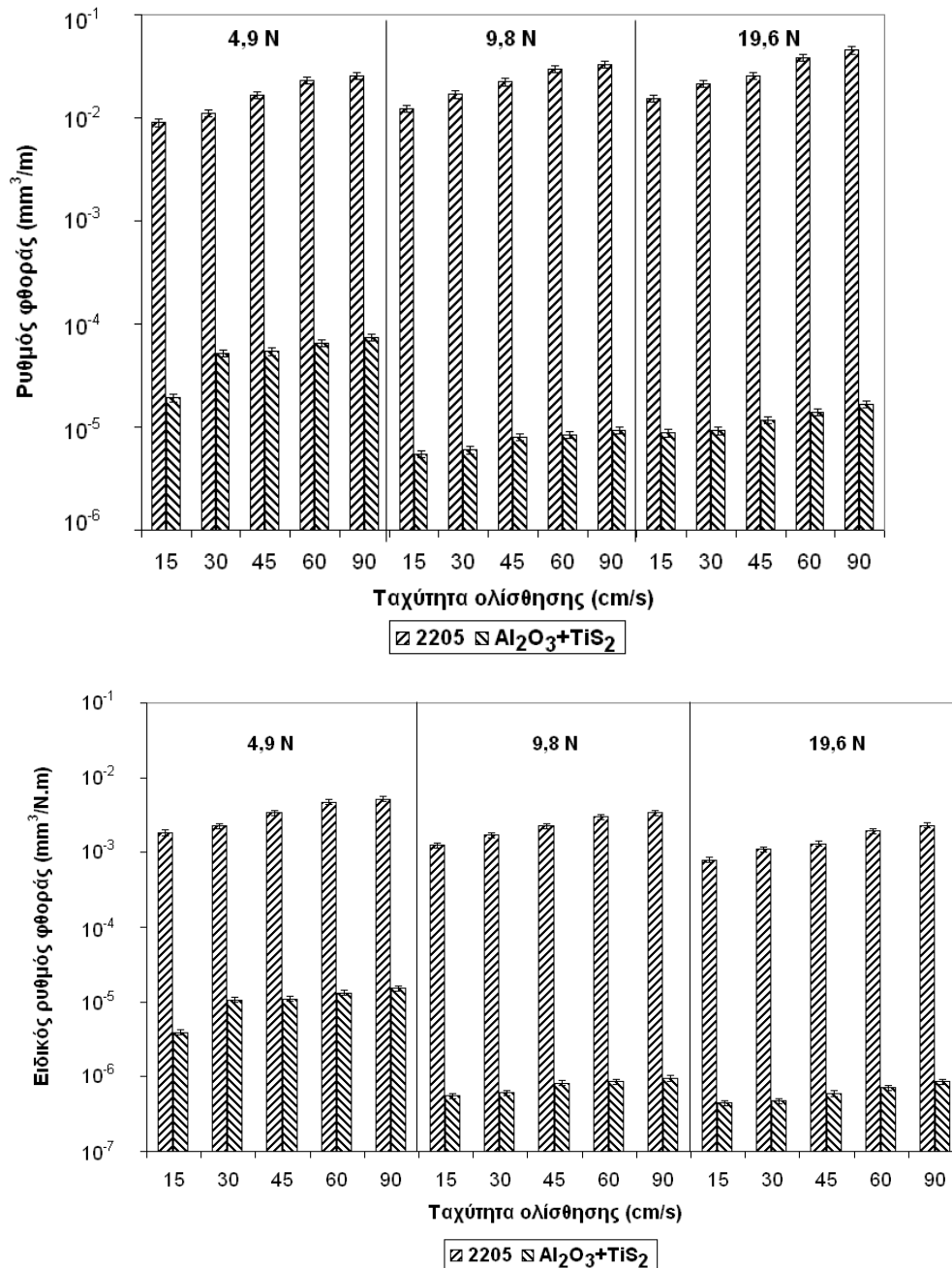


Σχήμα 3.17: Συντελεστής τριβής των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al₂O₃-TiS₂-Fe έναντι της ακίδας Al₂O₃.

Η σαφής μείωση του συντελεστή τριβής οφείλεται στην παρουσία των ενώσεων TiS και Ti₄C₂S₂. Κατά την ολίσθηση της ακίδας πάνω στο επίστρωμα τα σουλφίδια προσκολλώνται πάνω σε αυτή, όπως έδειξαν οι αναλύσεις EDS, με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή τριβής και του ρυθμού φθοράς. Η μείωση του συντελεστή τριβής με την αύξηση της ταχύτητας οφείλεται στην οξείδωση της πίστας τριβής, η οποία παρατηρήθηκε και στην τριβολογική μελέτη του χάλυβα 2205. Η αύξηση του συντελεστή τριβής καθώς αυξάνεται το επιβαλλόμενο φορτίο αποδίδεται στο γεγονός ότι πληθαίνουν τα σημεία επαφής μεταξύ ακίδας και πίστας τριβής.

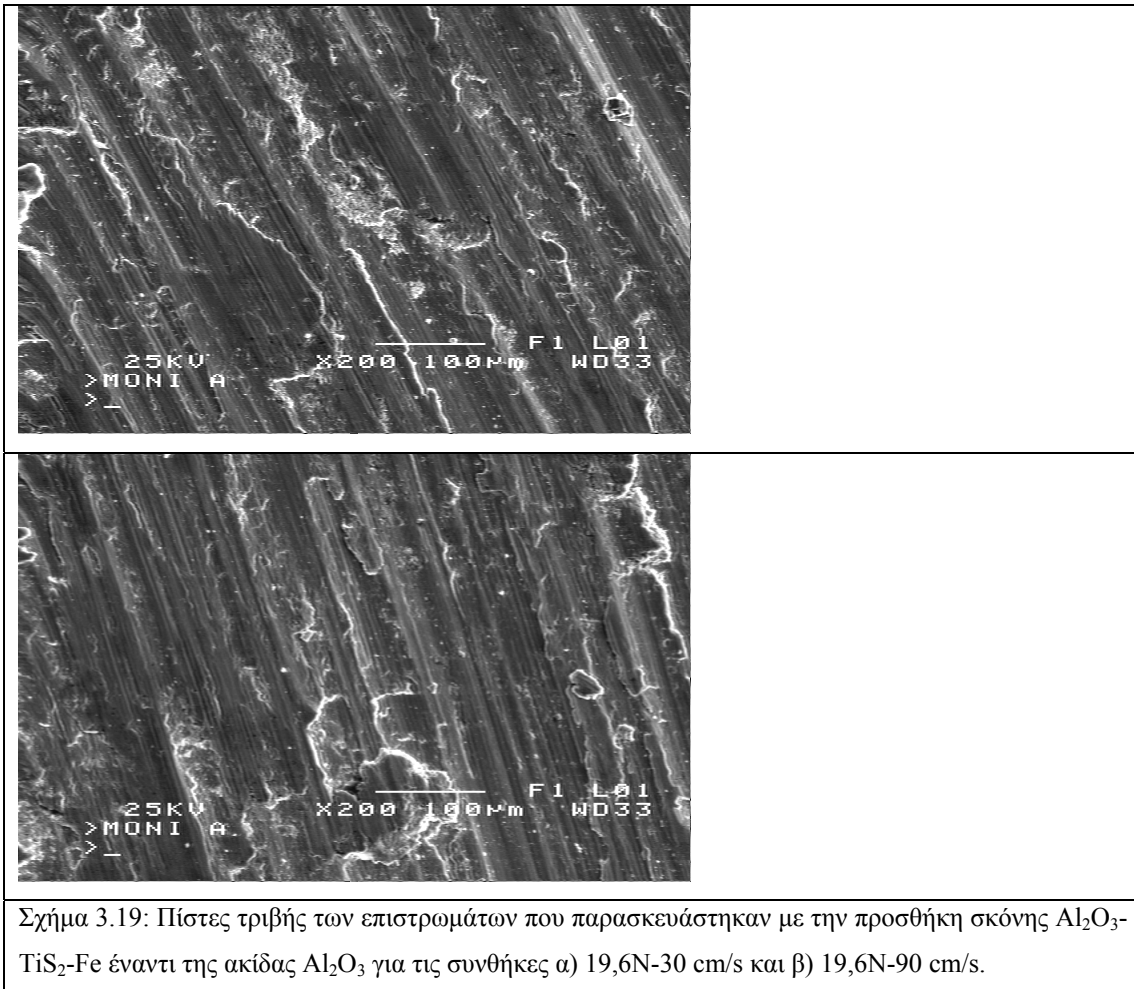
Μια ερμηνεία που μπορεί να δοθεί στην τριβολογική συμπεριφορά αυτών των ενώσεων είναι η εξαγωνική κρυσταλλική τους δομή. Πράγματι, ο M.E. Sikorski [50], μελετώντας τις τριβολογικές ιδιότητες διαφόρων μετάλλων, παρατήρησε ότι αυτά που κρυσταλλώνονται στο εξαγωνικό σύστημα είχαν χαμηλότερους συντελεστές τριβής σε σχέση με αυτά που κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα. Οι D.H. Buckley και R.L. Johnson [51] μελέτησαν, επίσης, την επίδραση της κρυσταλλικής δομής στον συντελεστή τριβής και κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα πειράματα τριβής στο ίδιο υλικό, σε διάφορες θερμοκρασίες και υπό κενό για να

αποφευχθεί η οξείδωση, έδειξαν ότι όταν αλλάζει η κρυσταλλική δομή από κυβική σε εξαγωνική, παρατηρείται μείωση του συντελεστή τριβής.



Σχήμα 3.18: Ρυθμός φθοράς και ειδικός ρυθμός φθοράς των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al₂O₃-TiS₂ Fe έναντι της ακίδας Al₂O₃.

Ενδεχομένως, μια εκτεταμένη μελέτη των χημικών δεσμών που υπάρχουν στο TiS και στο Ti₄C₂S₂ καθώς και των μηχανικών τους ιδιοτήτων θα μπορούσε να προσφέρει μια πιο τεκμηριωμένη εξήγηση για τις λιπαντικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών.



Σχήμα 3.19: Πίστες τριβής των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης Al_2O_3 - TiS_2 -Fe έναντι της ακίδας Al_2O_3 για τις συνθήκες α) 19,6N-30 cm/s και β) 19,6N-90 cm/s.

3.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρασκευάστηκε σύνθετο επίστρωμα στην επιφάνεια του διφασικού χάλυβα 2205 με την μέθοδο PTA και την προσθήκη ενός οξειδίου, του Al_2O_3 . Το πάχος των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση μίγματος κόνεων Al_2O_3 -Fe, ήταν $1,06 \pm 0,19$ mm. Το ποσοστό που καταλαμβάνουν τα σωματίδια ενίσχυσης μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας σε διαφορετικές μεταλλογραφίες των επιστρωμάτων και ήταν 8 ± 2 % κ.ο. ενώ η σκληρότητα βρέθηκε ίση με 350 ± 10 Vickers.

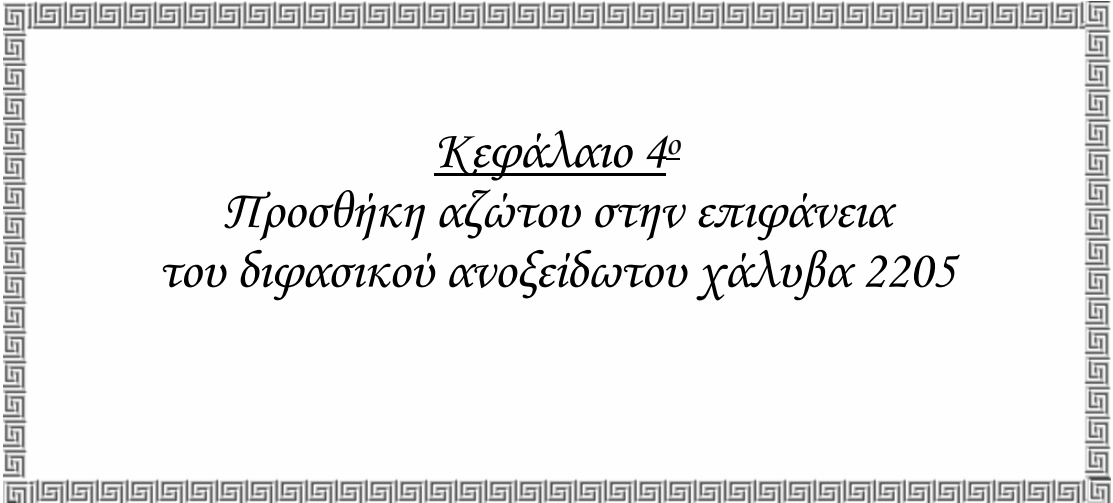
Η χημική σύσταση του επιστρώματος προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας και βρέθηκε ότι βρίσκεται εκτός της περιοχής μη αναμιξιμότητας της υγρής φάσης στο αντίστοιχο τριμερές διάγραμμα. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την παρασκευή ομοιογενούς επιστρώματος. Επίσης, όπως τεκμηριώθηκε από την περίθλαση ακτίνων X, η ποσότητα του Al που υπήρχε στη σύσταση των

επιστρωμάτων ήταν αρκετή ώστε να δεσμεύσει όλη την ποσότητα οξυγόνου και να μην σχηματιστούν άλλα οξείδια. Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε την ύπαρξη ωστενιτοφερριτικής μήτρας με 67 % κ.ο. φερρίτη και 33 % κ.ο. ωστενίτη.

Ο συντελεστής τριβής των επιστρωμάτων έναντι της ακίδας Al_2O_3 ήταν αυξημένος σε σχέση με τον αντίστοιχο του ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Η αύξηση του συντελεστή τριβής οφείλεται, πιθανότατα, στο γεγονός ότι τα σωματίδια Al_2O_3 αποκολλώνται εύκολα, λόγω του σφαιρικού σχήματός τους, με αποτέλεσμα να κυκλοφορούν μέσα στην πίστα τριβής, καθιστώντας την ολίσθηση της ακίδας δυσκολότερη. Η παρουσία, όμως, των σωματιδίων αυτών στην πίστα τριβής οδήγησε σε βελτίωση του ρυθμού φθοράς κατά μισή έως μία τάξη μεγέθους, αφού αναλαμβάνουν τις τάσεις που αναπτύσσονται, χωρίς να προκαλούν όργωμα της πίστας, καθώς δεν είναι γωνιώδη.

Περαιτέρω βελτίωση των επιστρωμάτων αυτών επιχειρήθηκε με την ταυτόχρονη προσθήκη TiS_2 . Τα επιστρώματα αυτά είχαν πάχος ίσο με $1,27 \pm 0,02$ mm και σκληρότητα ίση με 345 ± 15 Vickers. Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι τα προϊόντα της στερεοποίησης του σύνθετου τήγματος ήταν το TiS , το $Ti_4C_2S_2$ και το Al_2O_3 ενώ η μήτρα ήταν και σε αυτή την περίπτωση ωστενιτοφερριτική με 64 % κ.ο. φερρίτη και 36 % κ.ο. ωστενίτη. Το σύνολο των σωματιδίων καταλαμβάνει το 9 ± 2 % κ.ο. του επιστρώματος. Τα σουλφίδια που παρατηρήθηκαν στη μικροδομή του επιστρώματος ήταν δύο ειδών: τα μεν πυρηνώθηκαν πάνω σε μικτά οξείδια αλουμινίου-τιτανίου ενώ τα δε σχηματίστηκαν μέσω ευτηκτικής αντίδρασης.

Ο συντελεστής τριβής του επιστρώματος αυτού έναντι της ακίδας Al_2O_3 ήταν 0,1-0,2 και παρουσίασε σαφή μείωση, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Σημαντική μείωση παρατηρήθηκε και στο ρυθμό φθοράς. Οι βελτιωμένες αντιτριβικές ιδιότητες οφείλονται στην περιτύλιξη των σωματιδίων Al_2O_3 από το σουλφίδιο ή το καρβοςουλφίδιο του τιτανίου, τα οποία έχουν λιπαντικές ιδιότητες.



Κεφάλαιο 4^ο
*Προσθήκη αζώτου στην επιφάνεια
του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205*

4.1 Εισαγωγή

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλού αζώτου (High Nitrogen Steels), είναι μια σημαντική κατηγορία χαλύβων που αναπτύχθηκε ιδιαίτερα κατά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αι. Ένας ανοξειδωτος χάλυβας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι «υψηλού αζώτου» αν περιέχει περισσότερο άζωτο από τη συγκέντρωση που μπορεί κανονικά να διαλυθεί σε αυτόν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$. Το όριο αυτό [1] είναι 0,08 % κ.β. για τους φερριτικούς και μαρτενσιτικούς χάλυβες και 0,4 % κ.β. για τους ωστενιτικούς χάλυβες.

Η εναζώτωση των ανοξειδωτων χαλύβων προσφέρει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος και σταθεροποιεί τον ωστενίτη, καθώς το άζωτο είναι γ-φερρογόνο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απαίτηση σε νικέλιο, το οποίο είναι πιο ακριβό. Επίσης, μια ιδιαίτερα σημαντική επίδραση της εναζώτωσης στους χάλυβες είναι η αύξηση της αντοχής τους στη διάβρωση με βελονισμούς και στην περικρυσταλλική διάβρωση. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η αποφυγή δημιουργίας νιτριδίων, τα οποία απεμπλουτίζουν σε χρώμιο τη δομή του χάλυβα με συνέπεια να ευνοείται η περικρυσταλλική διάβρωση.

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφεται η παρασκευή επιφανειών υψηλού αζώτου πάνω στον διαφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205 με τη μέθοδο του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (PTA) και μελετάται η συμπεριφορά τους στην τριβή και στη διάβρωση.

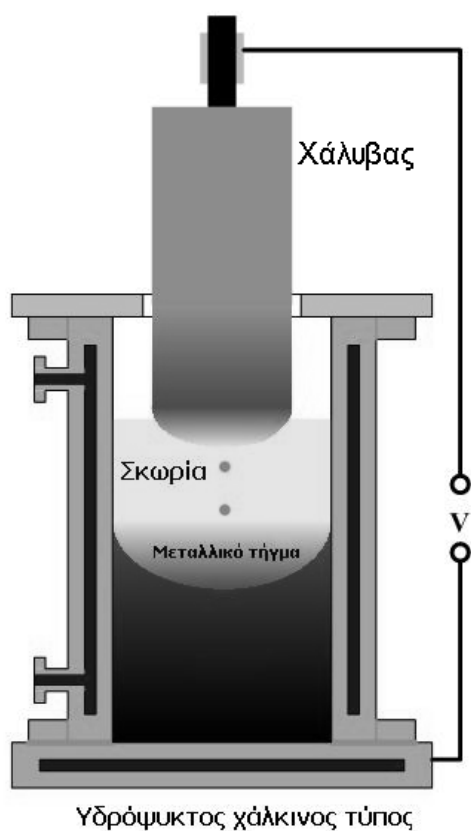
4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Οι συνήθεις μέθοδοι για την παραγωγή χαλύβων υψηλού αζώτου είναι οι εξής:

α) Pressurized Electroslag Remelting (PESR)

Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα παραγωγική και χρησιμοποιείται για παραγωγή χαλύβων υψηλού αζώτου σε βιομηχανική κλίμακα. Η διαδικασία γίνεται σε περιβάλλον αζώτου, με πίεση που φτάνει μέχρι τα 42 bar. Η άκρη του χάλυβα που πρόκειται να εναζωτωθεί, βυθίζεται μέσα σε ένα λουτρό σκωρίας (slag), η οποία αποτελείται από CaF_2 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO και Si_3N_4 [2]. Η προσθήκη Si_3N_4 μέσα στη σκωρία έχει ως σκοπό την μεγαλύτερη διαλυτοποίηση αζώτου μέσα στο τήγμα. Η σκωρία πρέπει να έχει την κατάλληλη σύσταση ώστε το σημείο τήξης της

να είναι χαμηλότερο από αυτό του χάλυβα, να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη και να έχει χαμηλό ιξώδες. Η σκωρία τήκεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος και διατηρείται σε μια θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του χάλυβα, ενώ η άκρη του χάλυβα βυθίζεται μέσα σε αυτή. Επειδή η σκωρία έχει μικρότερο ειδικό βάρος από το χάλυβα, ο τηγμένος χάλυβας τη διαπερνά και στερεοποιείται στον υδρόψυκτο χάλκινο τύπο (σχήμα 4.1). Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, λόγω της παρουσίας Si στη σκουριά, η συγκέντρωση του στοιχείου αυτού στο χάλυβα αυξάνεται σε μη αποδεκτά όρια.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου PESR.

β) Arc Slag Remelting (ASR)

Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την προηγούμενη στο γεγονός ότι η τήξη της σκωρίας και της άκρης του χάλυβα πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού τόξου που δημιουργείται με τη χρήση αερίου αζώτου, μέσω ενός ηλεκτροδίου γραφίτη, το οποίο περνάει μέσα από τον χάλυβα. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι είναι πιο οικονομική αφού δεν επιβάλλεται η χρήση των αζωτούχων ενώσεων [3]. Η πίεση κατά τη διάρκεια της εναζώτωσης μπορεί να φτάσει τα 10 bar.

γ) Plasma-Arc Remelting (PAR)

Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με την ASR αλλά στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόδιο γραφίτη έχει αντικατασταθεί από έναν δαυλό πλάσματος [4]. Η πίεση μπορεί να φτάσει μέχρι τα 4,5 bar.

δ) Κονιομεταλλουργία

Στην περίπτωση αυτή, το άζωτο εισέρχεται στη σκόνη χάλυβα είτε μέσω διάχυσης, με τη θερμική κατεργασία σε στερεή κατάσταση της σκόνης σε περιβάλλον αζώτου ή αμμωνίας, είτε μηχανικά με άλεση (milling) σιδηρούχων κόνεων μαζί με σκόνες νιτριδίων [5-6].

ε) Εναζώτωση μέσω διαλυτοποίησης (solution nitriding)

Στη μέθοδο αυτή, γίνεται θερμική κατεργασία του χάλυβα σε περιβάλλον αζώτου με πίεση 0,4 έως 4 bar και θερμοκρασία 1100 °C έως 1150 °C, για 24 ώρες περίπου ώστε να επιτευχθεί εναζώτωση σε βάθος 3 mm [7].

Για την παρασκευή επιφανειών με ιδιαίτερα υψηλό άζωτο, αναφέρεται η μέθοδος της εμφύτευσης ιόντων [8-10], του PI³ (plasma immersion ion implantation) [11] και της εναζώτωσης με πλάσμα [12] σε θερμοκρασία μικρότερη των 500 °C για 7 h (low temperature plasma nitriding). Με τις μεθόδους αυτές, έχουν επιτευχθεί ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά αζώτου σε ανοξειδωτους χάλυβες και, επίσης, μια φάση που ονομάζεται «διεσταλμένος ωστενίτης»- expanded austenite- S phase- γ_N , με πολύ υψηλά ποσοστά αζώτου μέχρι και 20 % κ.α. (περίπου 5 % κ.β.) [13]. Η φάση αυτή αποκλίνει από την κυβική συμμετρία του ωστενίτη και παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X όπου για κάθε κορυφή του ωστενίτη εμφανίζεται ακόμη μία παραπλεύρως, σε μικρότερη γωνία. Ανεξάρτητα από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της φάσης αυτής, η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται από 350 °C-450 °C. Ο διεσταλμένος ωστενίτης παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα και αυξημένη αντοχή στην τριβή.

4.3 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χάλυβας UNS S31803. Η χημική του σύσταση προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6. Οι διαστάσεις του υποστρώματος ήταν (πλάτος x μήκος x πάχος)

40x40x10 mm και αφού η επιφάνεια λειάνθηκε μέχρι τα 1200 grit, καθαρίστηκε με τη χρήση συσκευής υπερήχων.

Οι παράμετροι της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 4.1 και επιλέχθηκαν μετά από προκαταρκτικά πειράματα, έχοντας υπ' όψη την προτεινόμενη πρακτική για τον χάλυβα 2205 [14] και με σκοπό να επιτευχθεί μια αυξημένη συγκέντρωση αζώτου χωρίς την κατακρήμνιση νιτριδίων. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτό, παρασκευάστηκαν δύο ομάδες δοκιμίων οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την περιεκτικότητα σε άζωτο του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Η πρώτη ομάδα δοκιμίων θα αναφέρεται εφ'εξής, για συντομία, ως «Ar+5 % N₂» ενώ η δεύτερη ως «Ar+10 % N₂».

Ένταση ρεύματος	90 A
Ταχύτητα προχώρησης	1 mm/s
Απόσταση λαβίδας	2,34 mm
Πλασμογόνο αέριο (Ar+5 % κ.ο. N ₂ ή Ar+10 % κ.ο. N ₂)	0,7 l/min
Προστατευτικό αέριο (Ar+5 % κ.ο. N ₂ ή Ar+10 % κ.ο. N ₂)	7,1 l/min
Διάμετρος ηλεκτροδίου (W-2 % κ.β. CeO ₂)	2,4 mm
Διάμετρος οπής χάλκινου ακροφυσίου	2,36 mm
Πλάγια μετατόπιση	1,17 mm

Πίνακας 4.1: Παράμετροι σάρωσης με το τόξο πλάσματος.

Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής, ακολούθησε η προετοιμασία για μεταλλογραφική παρατήρηση, η οποία περιλαμβάνει την κοπή κάθετης τομής με δίσκο 40A24 της Struers, τον εγκιβωτισμό σε ρητίνη, τη λείανση με χαρτιά SiC μέχρι 2000 grit, τον καθαρισμό σε συσκευή υπερήχων για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, τη στίλβωση με διαμαντόπαστα 3 μm και 1 μm και τέλος την προσβολή. Η προσβολή έγινε ηλεκτρολυτικά με διάλυμα 56 g KOH-100 ml H₂O (10 N), στα 3 V για 3 sec. Οι τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ενώ η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων έγινε μέσω EDS. Οι διάφορες φάσεις που ήταν παρούσες στα επιστρώματα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια XRD, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K_α (λ=1,54053 Å). Παράλληλα, η σκληρότητα

προσδιορίστηκε με τη χρήση μικροσκληρόμετρου Vickers, προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο η σκληρότητα είναι ομοιόμορφη σε όλο το πάχος του επιστρώματος. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις με επιβαλλόμενο φορτίο 100 g για 15 s, από τις οποίες προσδιορίστηκε η μέση τιμή της σκληρότητας καθώς και το τυπικό σφάλμα.

Η τριβολογική μελέτη των επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95, όπως περιγράφηκε στην §1.2. Η δοκιμή κυκλικής πόλωσης (cyclic polarization) έγινε κατά το πρότυπο ASTM G61-86 και είχε ως σκοπό τη μελέτη της αντοχής του υλικού στη γενική διάβρωση καθώς και τη συμπεριφορά στην διάβρωση με βελονισμούς. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφηκε στην §1.2, με τη χρήση του πρότυπου κελιού της EG&G.

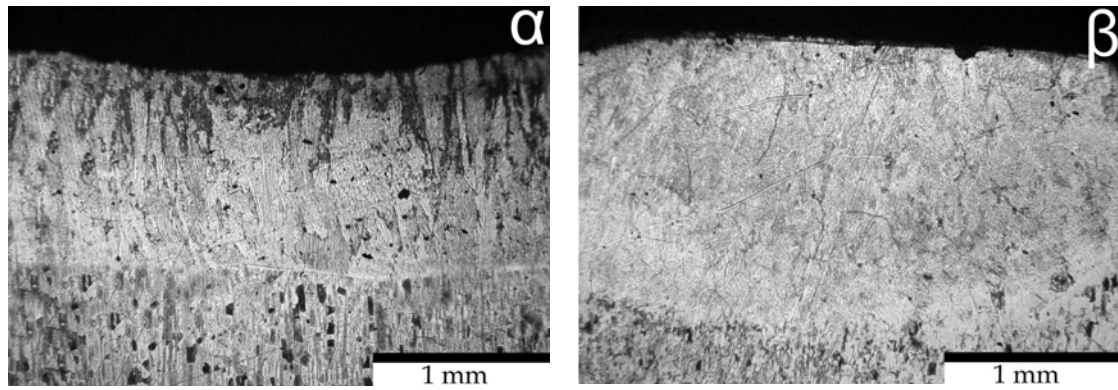
Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των επιστρωμάτων στη διάβρωση με βελονισμούς, που αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες αστοχίας στους ανοξείδωτους χάλυβες, χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο G48- Method C, όπως περιγράφηκε στην §1.2.

4.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.4.1 Μικροδομή

Στο σχήμα 4.2 φαίνονται οι κάθετες τομές των επιφανειών Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂. Οι επιφάνειες δεν παρουσιάζουν πόρους ή ρωγμές. Το πάχος τους μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας και είναι ίσο με 1140±35 μm και 1650±31 μm, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο πάχος των επιστρωμάτων Ar+10 % N₂ υποδεικνύει την ύπαρξη μεγαλύτερης θερμικής παροχής καθώς αυξάνεται η προσθήκη αζώτου στο πλασμογόνο αέριο.

Χρησιμοποιώντας τις % κ.β. συγκεντρώσεις των στοιχείων στις εναζωτωμένες επιφάνειες από τον πίνακα 4.2, οι οποίες προσδιορίστηκαν με τη χρήση φασματογράφου μάζας, είναι δυνατό να υπολογιστούν οι τιμές του ισοδύναμου χρωμίου (Cr_{eq}) και νικελίου (Ni_{eq}). Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι οι τύποι που έχουν προταθεί για τον υπολογισμό αυτών των τιμών εμφανίζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.



Σχήμα 4.2: Κάθετη τομή του επιστρώματος α) Ar+5 % N₂ και β) Ar+10 % N₂.

Στοιχείο (% κ.β.)	Ar+5 % N ₂	Ar+10 % N ₂
C	0,025	0,050
Si	0,413	0,365
Mn	0,980	0,880
P	0,026	0,026
S	0,009	0,009
Cr	21,350	20,950
Ni	4,760	4,710
Mo	3,195	3,210
N	0,665	1,350
Fe	68,577	68,451

Πίνακας 4.2: Ποσοστιαία κατά βάρος συγκέντρωση των στοιχείων στις εναζωτωμένες επιφάνειες.

Πιο συγκεκριμένα, ο W.T. DeLong [15] μελέτησε την επίδραση του αζώτου στους 309, 310, 316 και 410 ανοξειδωτους χάλυβες και διατύπωσε τους τύπους:

$$Cr_{eq} = \%κ.β. Cr + \%κ.β. Mo + 1,5 x \%κ.β. Si + 0,5 x \%κ.β. Nb \text{ και}$$

$$Ni_{eq} = \%κ.β. Ni + 30 x \%κ.β. C + 30 x \%κ.β. N + 0,5x \%κ.β. Mn.$$

Ο F.C. Hull [16] παρασκεύασε ανοξειδωτους χάλυβες με χύτευση, στους οποίους το άζωτο κυμαινόταν από 0 έως 0,15 % κ.β. και υπολόγισε τις ισοδύναμες συγκεντρώσεις Cr και Ni, συμπεριλαμβάνοντας ένα μεγάλο αριθμό κραματικών στοιχείων, σύμφωνα με τους τύπους:

$$Cr_{eq} = \%κ.β. Cr + 1,21 x \%κ.β. Mo + 0,48 x \%κ.β. Si + 2,27 x \%κ.β. V + 0,72 x \%κ.β.$$

$$W + 2,20 x \%κ.β. Ti + 0,14 x \%κ.β. Nb + 0,21 x \%κ.β. Ta + 2,48x \%κ.β. Al \text{ και}$$

$$Ni_{eq} = \%κ.β. Ni + 0,11 x \%κ.β. Mn - 0,0086 x (\%κ.β. Mn)^2 + 0,41 x \%κ.β. Co + 0,44 x \%κ.β. Cu + 18,4 x \%κ.β. N + 24,5 x \%κ.β. C.$$

Ο R.H. Espy [17] μελέτησε εμπορικά κράματα ανοξείδωτων χαλύβων που περιείχαν 0,04 έως 0,31 % κ.β. άζωτο και πρότεινε τους τύπους:

$$Cr_{eq} = \%κ.β. Cr + \%κ.β. Mo + 1,5 \times \%κ.β. Si + 0,5 \times \%κ.β. Nb + 5 \times \%κ.β. V + 3 \times \%κ.β. Al \text{ και}$$

$$Ni_{eq} = \%κ.β. Ni + 30 \times \%κ.β. C + 0,87 \times \%κ.β. Mn + 0,33 \times \%κ.β. Cu + k(\%κ.β. N - 0,045),$$

όπου k είναι ένας συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από τη συγκέντρωση του χάλυβα σε άζωτο και είναι ίσος με 30 για 0-0,2 % κ.β. άζωτο, 22 για 0,21-0,25 % κ.β. άζωτο και 20 για 0,26-0,31 % κ.β. άζωτο. Με άλλα λόγια, η επίδραση του αζώτου στην σταθεροποίηση του ωστενίτη μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άζωτο.

Τέλος, το Welding Research Council (WRC) [18], πρότεινε το 1992 τους τύπους:

$$Cr_{eq} = \%κ.β. Cr + \%κ.β. Mo + 0,7 \times \%κ.β. Nb \text{ και}$$

$$Ni_{eq} = \%κ.β. Ni + 35 \times \%κ.β. C + 20 \times \%κ.β. N + 0,25 \times \%κ.β. Cu.$$

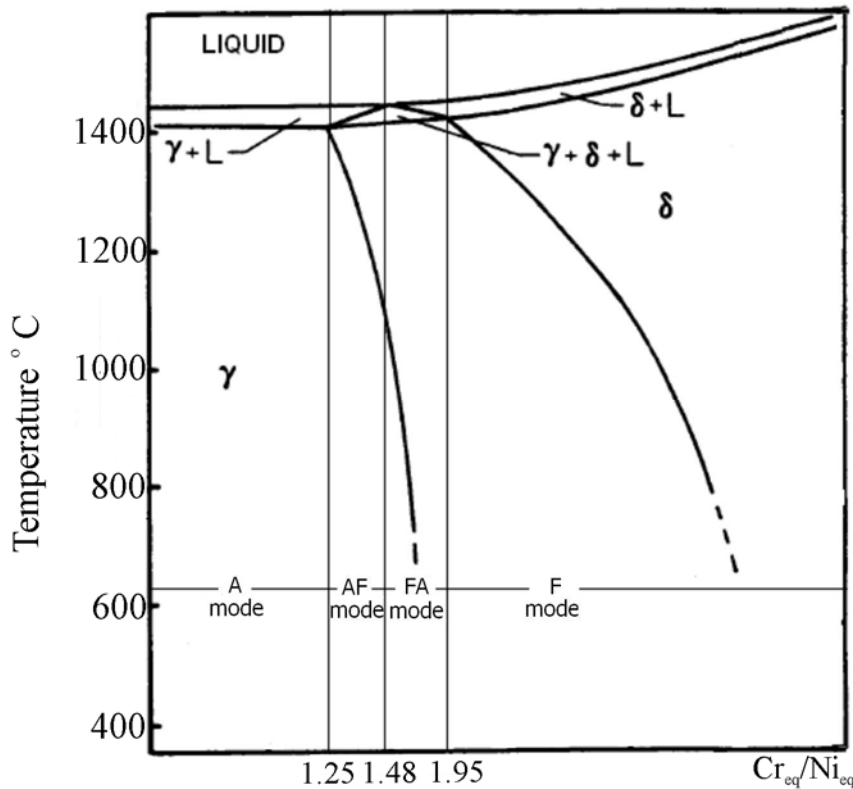
Στον πίνακα 4.3, συνοψίζονται οι τιμές του ισοδύναμου χρωμίου και νικελίου για τον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205 και για τις εναζωτωμένες επιφάνειες, όπως προέκυψαν μετά από τον υπολογισμό με τους προαναφερθέντες τύπους. Στον τύπο του ισοδύναμου Ni του R.H. Espy, η τιμή του k θεωρήθηκε ίση με 30 για τον χάλυβα 2205, ο οποίος περιέχει 0,17 % κ.β. άζωτο και 20 για τις εναζωτωμένες επιφάνειες.

	2205			Ar+5 % N ₂			Ar+10 % N ₂		
	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} /Ni _{eq}	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} /Ni _{eq}	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} /Ni _{eq}
DeLong	26,17	12,20	2,15	25,16	25,95	0,97	24,71	47,14	0,52
Hull	26,43	9,51	2,78	25,41	17,71	1,44	25,01	30,85	0,81
Espy	26,17	11,41	2,29	25,16	18,76	1,34	24,71	33,06	0,75
WRC	25,57	9,84	2,60	24,55	18,94	1,30	24,16	33,44	0,72

Πίνακας 4.3: Υπολογισμός των ισοδύναμων Cr και Ni για τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 και για τις εναζωτωμένες επιφάνειες σύμφωνα με τους τύπους που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Η στερεοποίηση ενός τήγματος ανοξείδωτου χάλυβα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερις τύπους. Η περιγραφή της στερεοποίησης για τον κάθε τύπο γίνεται με βάση το διάγραμμα του σχήματος 4.3, στο οποίο ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την θερμοκρασία και ο οριζόντιος άξονας δείχνει το λόγο της ισοδύναμης μάζας χρωμίου προς την ισοδύναμη μάζα του νικελίου (Cr_{eq}/Ni_{eq}) [19]. Όπως φαίνεται στο

διάγραμμα αυτό, όταν ο λόγος Cr_{eq}/Ni_{eq} είναι μικρότερος από το 1,25, η στερεοποίηση του τήγματος γίνεται σύμφωνα με τον ωστενιτικό τύπο (Austenitic ή A mode). Πιο συγκεκριμένα, το τήγμα στερεοποιείται σε ωστενίτη και δεν πραγματοποιείται κανένας άλλος μετασχηματισμός μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 4.3: Στερεοποίηση τηγμάτων ανοξειδωτων χαλύβων με τη χρήση των τιμών του ισοδύναμου χρωμίου και νικελίου [19].

Για $1,25 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,48$, η στερεοποίηση γίνεται σύμφωνα με τον ωστενιτοφερριτικό τύπο (Austenitic-Ferritic ή AF mode). Κατά τον τύπο αυτόν, το τήγμα στερεοποιείται αρχικά προς ωστενίτη και στη συνέχεια μπαίνει στην περιοχή $L+\gamma+\delta$, όπου το εναπομείναν τήγμα στερεοποιείται προς φερρίτη. Καθώς συνεχίζεται η απόψυξη, πραγματοποιείται η αντίδραση, σε στερεά κατάσταση, $\gamma+\delta \rightarrow \gamma$. Ο μετασχηματισμός αυτός πραγματοποιείται διαχυσιακά και επομένως, ο ρυθμός απόψυξης είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την πραγματοποίησή του. Είναι γνωστό ότι η διάχυση στη στερεά κατάσταση είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους πιο αργή σε σχέση με τη διάχυση στην υγρή κατάσταση, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται από τους υψηλούς ρυθμούς απόψυξης.

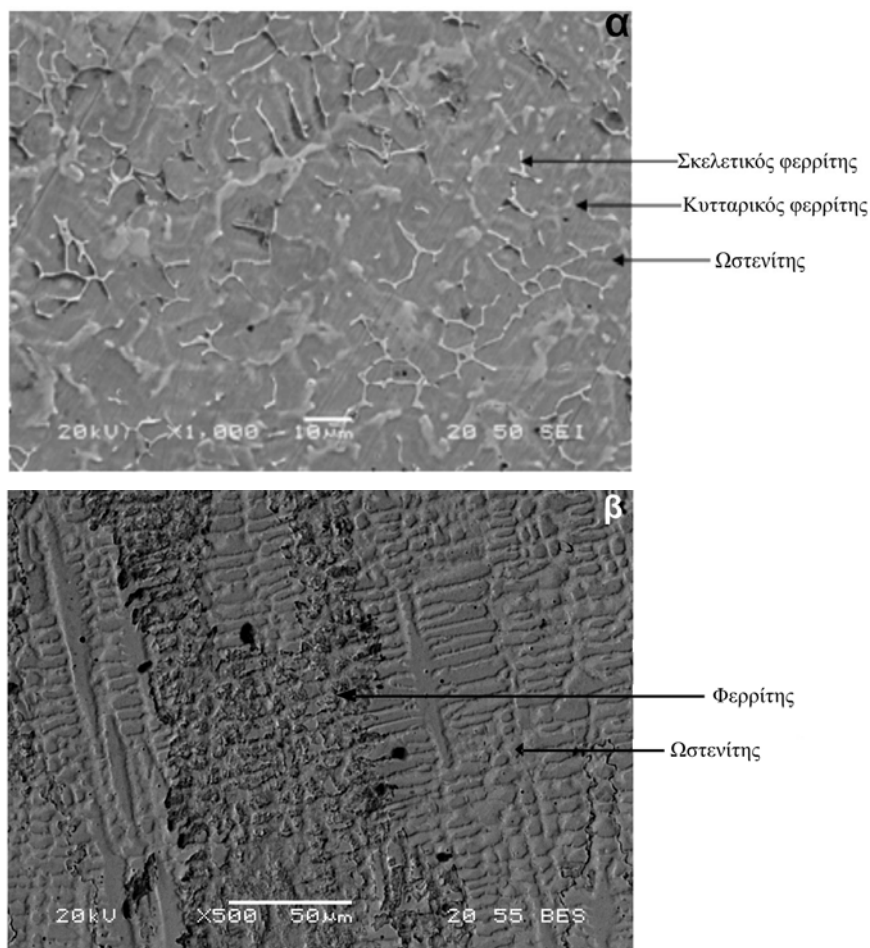
Στον φερριτο-ωστενιτικό τύπο (Ferritic-Austenitic ή FA mode), για $1,48 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,95$, το πρώτο στερεό προϊόν που προκύπτει από το τήγμα είναι ο φερρίτης. Καθώς κατεβαίνει η θερμοκρασία, εμφανίζονται οι κόκκοι ωστενίτη από το τήγμα. Αφού ολοκληρωθεί η στερεοποίηση, μπορεί είτε να μείνει στην περιοχή $\gamma+\delta$, μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή να περάσει στην ωστενιτική περιοχή, όπου ο φερρίτης θα αρχίσει να μετασχηματίζεται σε ωστενίτη. Όταν ο μετασχηματισμός στερεάς κατάστασης του φερρίτη σε ωστενίτη πραγματοποιείται εκτεταμένα, η μικροδομή είναι παρόμοια στους τύπους AF και FA και δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια αν η στερεοποίηση ακολούθησε τον έναν ή τον άλλο τύπο. Αντίθετα, αν ο μετασχηματισμός αυτός είναι περιορισμένος, τότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η φάση που καταλαμβάνει τον μεγαλύτερο όγκο στη μικροδομή είναι η φάση που κρυσταλλώθηκε πρώτα από το τήγμα.

Στο φερριτικό τύπο (Ferritic ή F mode), για $1,95 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq}$ το τήγμα στερεοποιείται σε φερρίτη και στη συνέχεια, είτε μπαίνει στην περιοχή $\gamma+\delta$, επομένως εμφανίζεται ωστενίτης μέσω μετασχηματισμού στην στερεά κατάσταση, είτε παραμένει φερρίτης ως την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Με βάση τα παραπάνω, καθώς και τις τιμές Cr_{eq}/Ni_{eq} για τις εναζωτωμένες επιφάνειες, όπως προσδιορίστηκαν στον πίνακα 4.3, είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε τον τύπο στερεοποίησης που ισχύει σε κάθε περίπτωση. Ο διαφασικός χάλυβας 2205 στερεοποιείται σύμφωνα με τον F τύπο. Το επίστρωμα Ar+5 % N₂ προβλέπεται να στερεοποιηθεί σύμφωνα με τον AF τύπο. Μόνο η εξίσωση του Delong δίνει διαφορετικό αποτέλεσμα, αφού προβλέπει στερεοποίηση σύμφωνα με τον A τύπο.

Στο σχήμα 4.4α, φαίνεται η τυπική μικροδομή του επιστρώματος Ar+5 % N₂, η οποία αποτελείται από ωστενίτη και από κυτταρικό (cellular) και σκελετικό (skeletal ή vermicular) φερρίτη [19]. Ο ωστενίτης σχηματίζεται πρώτος κατά την απόψυξη καθώς το τήγμα είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε άζωτο, το οποίο είναι γ -φερρογόνο στοιχείο. Στη συνέχεια, η απόψυξη μπαίνει στην περιοχή L+ $\gamma+\delta$, όπου σχηματίζεται ωστενίτης και φερρίτης. Ο φερρίτης αυτός έχει κυτταρική μορφή. Το τελικό στάδιο της απόψυξης αποτελεί η αντίδραση στερεάς κατάστασης $\delta \rightarrow \gamma$, όπου ο φερρίτης μετασχηματίζεται σε ωστενίτη. Ο μετασχηματισμός αυτός είναι διαχυσιακός και

επομένως εννοείται από χαμηλούς ρυθμούς απόψυξης. Με τον τρόπο αυτό, ο φερρίτης που τελικά δεν μετασηματίστηκε σε ωστενίτη παραμένει ως κυτταρικός και σκελετικός φερρίτης (σχήμα 4.4α).



Σχήμα 4.4: Τυπική μικροδομή του επιστρώματος α) Ar+5 % N₂ και β) Ar+10 % N₂.

Για το επίστρωμα Ar+10 % N₂, η στερεοποίηση προβλέπεται να ακολουθεί τον Α τύπο από όλες τις εξισώσεις προσδιορισμού της στερεοποίησης. Στην περίπτωση αυτή, το τήγμα στερεοποιείται σε ωστενίτη και καθώς το μέτωπο της στερεοποίησης προχωρεί, το τήγμα γίνεται πλουσιότερο σε α-φερρογόνα στοιχεία. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τον υψηλό ρυθμό απόψυξης, οδηγεί στη δημιουργία ενός ποσοστού φερρίτη, ο οποίος φαίνεται ως πιο σκουρόχρωμος στη μεταλλογραφία του σχήματος 4.4β.

4.4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση της διαλυτότητας του αζώτου στον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205

Η διαλυτότητα του αζώτου στους χάλυβες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και πιο συγκεκριμένα, από την πίεση του αζώτου, τη θερμοκρασία, την κρυσταλλική δομή του χάλυβα και την περιεκτικότητά του σε κραματικά στοιχεία.

4.4.2.1 Επίδραση της πίεσης

Η επίδραση της πίεσης του αζώτου στην διαλυτότητά του σε τήγμα καθαρού σιδήρου εκφράζεται από το νόμο του Sievert, σύμφωνα με τον οποίο η συγκέντρωση του αζώτου που μπορεί να διαλυθεί στο τήγμα του σιδήρου σε μία θερμοκρασία T είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της πίεσης του αζώτου. Εφ'όσον, δηλαδή, η αντίδραση της διαλυτοποίησης του αζώτου στο τήγμα του σιδήρου δίνεται από την αντίδραση $\frac{1}{2} N_2 \rightarrow [N]_{\text{liquid steel}}$, και η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ισούται με $K_{\text{eq}} = e^{(-\Delta G^\circ / RT)}$,

όπου ΔG° η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης, η οποία ισούται με $\Delta G^\circ = 3598,2 + 23,89 T$ (J/mole), για $T > 1811$ K [20], R η παγκόσμια σταθερά των αερίων που ισούται με $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, και T (K) η θερμοκρασία του τήγματος, τότε η ποσότητα του αζώτου που μπορεί να διαλυθεί στο τήγμα καθαρού σιδήρου, στην ισορροπία, είναι,

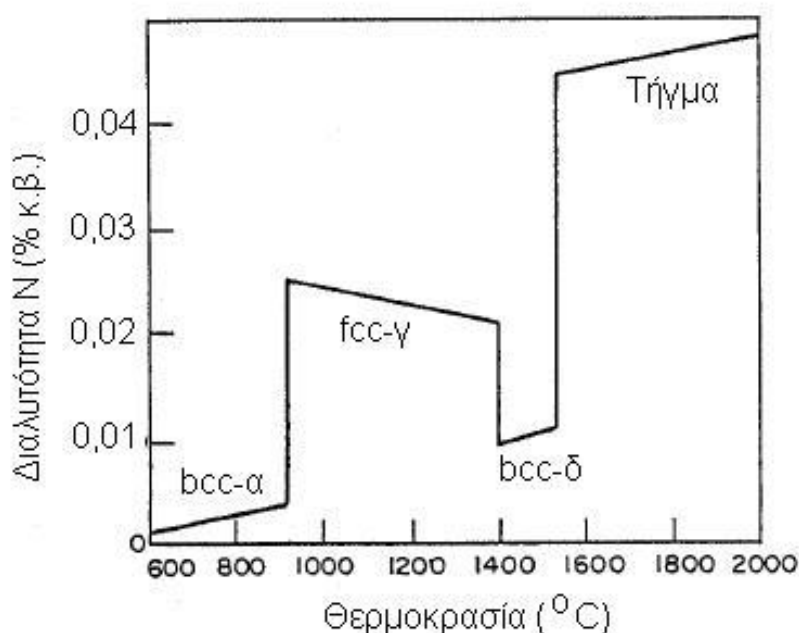
$$[N]_{\text{eq. liquid steel}} = K_{\text{eq}} \sqrt{P_{N_2}} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT)}.$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι, αν η πίεση του αζώτου είναι ίση με 1 atm και η θερμοκρασία ίση με 1873 K (1600° C), το τήγμα σιδήρου θα μπορούσε να διαλύσει 0,045 % κ.β. άζωτο. Επίσης, αν το τήγμα καθαρού σιδήρου εκτίθετο σε ατμόσφαιρα Ar+5 % N_2 και Ar+10 % N_2 (χωρίς την παρουσία πλάσματος), η πίεση του διατομικού αζώτου θα ήταν 0,05 και 0,10 atm, αντίστοιχα, και η διαλυμένη ποσότητα αζώτου σε κατάσταση ισορροπίας στους 1600 °C θα ήταν ίση με 0,010 % κ.β. και 0,014 % κ.β.

4.4.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας και, κατ' επέκταση, της κρυσταλλικής δομής του σιδήρου, στη διαλυτότητα του αζώτου σε αυτόν, φαίνεται παραστατικά στο σχήμα

4.5, στο οποίο απεικονίζεται η ποσότητα αζώτου που διαλύεται στον καθαρό σίδηρο όταν βρεθεί σε περιβάλλον διατομικού αζώτου, σε διάφορες θερμοκρασίες, με πίεση $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$. Στο τήγμα σιδήρου, η διαλυτότητα του αζώτου εμφανίζει μια μικρή αύξηση με τη θερμοκρασία. Το ίδιο συμβαίνει και στον bcc-φερρίτη, είτε πρόκειται για τον δ-φερρίτη υψηλής θερμοκρασίας είτε για τον α-φερρίτη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η διαλυτότητα του αζώτου στον fcc-ωστενίτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί στον φερρίτη και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της θερμοκρασίας και της κρυσταλλικής δομής στη διαλυτότητα του αζώτου στο σίδηρο.

4.4.2.3 Επίδραση των κραματικών στοιχείων

Τα κραματικά στοιχεία επηρεάζουν, επίσης, τη διαλυτότητα του αζώτου στο σίδηρο και η επίδρασή τους εκφράζεται μέσω των παραμέτρων αλληλεπίδρασης (interaction parameters) μεταξύ αυτών και του αζώτου. Γενικά, η παράμετρος αλληλεπίδρασης δύο κραματικών στοιχείων i και m , ισούται με $J_m^i = 1/k(\partial^k \ln f_i / \partial x_i^k)$, όπου k είναι η τάξη της παραμέτρου αλληλεπίδρασης, f_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας του στοιχείου i και x_i η συγκέντρωση του στοιχείου i . Η επίδραση ενός κραματικού στοιχείου i στην διαλυτότητα ενός στοιχείου m δίνεται από τον τύπο $\log f_m^i = \sum J_m^i \%x_i$, όπου $\%x_i$ είναι η % κ.β. συγκέντρωση του στοιχείου i . Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η επίδραση ενός κραματικού στοιχείου X στην διαλυτότητα του αζώτου

στο σίδηρο είναι $\log f_N^X = e_N^N \%N + e_N^X \%X + r_N^X (\%X)^2$, όπου e συμβολίζει την παράμετρο αλληλεπίδρασης πρώτης τάξης και r την παράμετρο αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης [21].

Στον πίνακα 4.4 δίνονται οι τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πρώτης τάξης των διαφόρων κραματικών στοιχείων που βρίσκονται στους χάλυβες με το άζωτο. Τα δεδομένα για την παράμετρο αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης είναι πολύ περιορισμένα στη βιβλιογραφία. Στην πράξη, όμως, χρησιμοποιείται η έννοια της «ισοδύναμης συγκέντρωσης του στοιχείου i », σύμφωνα με την οποία επιλέγεται ένα στοιχείο αναφοράς (το Cr ή ο C) και υπολογίζεται η ισοδύναμη συγκέντρωση του στοιχείου i ως προς το στοιχείο αναφοράς, σύμφωνα με τον τύπο $X_{eq}^{ref} = c_i^{ref} X_i$, όπου X_{eq}^{ref} η % κ.β. ισοδύναμη συγκέντρωση του στοιχείου i ως προς το στοιχείο αναφοράς, c_i^{ref} οι ισοδύναμοι συντελεστές για κάθε στοιχείο και X_i η % κ.β. συγκέντρωση του στοιχείου i στο κράμα. Στον πίνακα 4.4 [22], παρατίθενται οι συντελεστές c_i^{ref} , για το Cr ως στοιχείο αναφοράς.

Με τη μέθοδο αυτή, είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξεως μόνο για το Cr, ο οποίος ισούται με $3,5 \times 10^{-4}$ στους 1873 K (1600 °C). Επομένως, ο συντελεστής ενεργότητας του αζώτου για τον χάλυβα 2205 στους 1873 K είναι $\log f_{N,1873} = e_N^N \%N + e_N^{Cr} \%Cr_{N_{eq}}^{Cr} (\%Cr_{N_{eq}}^{Cr})$ και $Cr_{N_{eq}}^{Cr} = \sum c_i^{Cr} X_i$. Άρα με αντικατάσταση των τιμών από τον πίνακα 4.4, προκύπτει ότι $\log f_{N,1873} = -0,876 \Rightarrow f_{N,1873} = 0,133$.

Έχοντας υπολογίσει το συντελεστή ενεργότητας f_N , στη θερμοκρασία των 1873 K, είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ποσότητα αζώτου που διαλύεται στην ισορροπία στο διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205, στη θερμοκρασία αυτή, από τον τύπο $K_{eq} = f_{N,1873} [N]_{eq. liquid steel} / \sqrt{P_{N_2}} \Rightarrow [N]_{eq. liquid steel} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT)} / f_{N,1873}$. Για πίεση $P_{N_2} = 1$ atm, προκύπτει ότι η ποσότητα αζώτου που μπορεί να διαλυθεί στο χάλυβα 2205, στους 1873 K, είναι ίση με 0,335 % κ.β. Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που αναφέρεται στο τήγμα καθαρού σιδήρου και η οποία, όπως υπολογίστηκε προηγουμένως (§4.4.2.1), είναι ίση με 0,045 % κ.β. Με άλλα λόγια, τα κραματικά στοιχεία που περιέχονται στον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205 ευνοούν

την διάλυση του αζώτου σε αυτόν και επομένως, το υλικό αυτό είναι κατάλληλο για την παρασκευή επιφανειών υψηλού αζώτου.

Στοιχείο	e_N^i	c_i^{Cr}
Ti	-0,930	19,375
Zr	-0,630	13,125
V	-0,098	2,042
Nb	-0,050	2,042
Cr	-0,048	1,000
Ta	-0,033	0,690
Mn	-0,024	0,500
Mo	-0,013	0,271
W	-0,002	0,042
Co	0,010	-0,208
Ni	0,011	-0,229
Cu	0,006	-0,125
As	0,010	-0,208
Sn	0,008	-0,167
Sb	0,010	-0,208
Al	0,040	-0,833
Si	0,043	-0,896
P	0,048	-1,000
B	0,083	-1,729
C	0,118	-2,458
N	0,130	-2,708

Πίνακας 4.4: Συντελεστές αλληλεπίδρασης πρώτης τάξης των στοιχείων με το άζωτο και ισοδύναμοι συντελεστές αλληλεπίδρασης ως προς το χρώμιο στους 1873 K (1600 °C) [22].

Αντικαθιστώντας, στην εξίσωση $[N]_{eq. \text{ liquid steel}} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^0/RT)} / f_{N,1873}$, τις τιμές 0,05 atm και 0,10 atm για την πίεση του αζώτου (P_{N_2}) στην ατμόσφαιρα Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂, αντίστοιχα, την τιμή του $\Delta G^0 = 3598,2 + 23,89 \times 1873$ (J/mole) = 48344,2 J/mole και $f_N = 0,133$, προκύπτει ότι $[N]_{eq. \text{ liquid steel}} = 0,075$ % κ.β. για την περίπτωση που ο χάλυβας 2205 θα εκτίθετο σε ατμόσφαιρα Ar+5 % N₂ (χωρίς την παρουσία πλάσματος) και $[N]_{eq. \text{ liquid steel}} = 0,106$ % κ.β. για την περίπτωση της ατμόσφαιρας Ar+10 % N₂, στους 1873 K και στις δύο περιπτώσεις.

4.4.2.4 Ταυτόχρονη επίδραση πίεσης, θερμοκρασίας και κραματικών στοιχείων

Οι Wada και Pehlke [23] ανέπτυξαν μια εξίσωση η οποία συσχετίζει τον συντελεστή ενεργότητας f_N στους 1873 K (1600 °C), με την διαλυτότητα του αζώτου, για πίεση

ίση με 1 atm, στο τήγμα ανοξειδωτων χαλύβων σε οποιαδήποτε θερμοκρασία T (K) μεγαλύτερη από το σημείο τήξεως του χάλυβα. Η εξίσωση αυτή είναι:

$$\log N_{\text{eq}} = (-247/T) - 1,22 - [(4780/T) - 1,51] \log f_{N,1873} - [(1760/T) - 0,91] (\log f_{N,1873})^2.$$

Επειδή, η ποσότητα αζώτου που μπορεί να διαλυθεί στο χάλυβα 2205, στους 1873 K με $P_{N_2} = 1$ atm, υπολογίστηκε παραπάνω ίση με 0,335 % κ.β, η τιμή αυτή θα πρέπει να προκύπτει και από την εξίσωση των Wada και Pehlke, αντικαθιστώντας όπου $T=1873$ K και $f_{N,1873}=0,133$. Όμως, η τιμή που προκύπτει, τελικά, είναι ίση με 0,345 % κ.β., οπότε, προκειμένου να υπερκεραστεί αυτή η απόκλιση, ο συντελεστής -1,22 της εξίσωσης των Wada και Pehlke, θα διορθωθεί σε -1,23. Η θερμοκρασία του τήγματος T_s μετρήθηκε με πυρόμετρο laser κατά τη διάρκεια της κατεργασίας της επιφάνειας του δοκιμίου ανοξειδωτου χάλυβα 2205 και βρέθηκε κατά μέσο όρο ίση με 1710 ± 20 °C (περίπου 1983 K). Χρησιμοποιώντας την προαναφερθείσα εξίσωση των Wada και Pehlke, για $T=1983$ K, προκύπτει ότι η διαλυτότητα του αζώτου στον ανοξειδωτο χάλυβα 2205, στη θερμοκρασία των 1983 K, για πίεση αζώτου πάνω από το τήγμα ίση με 1 atm, είναι $\log N_{\text{eq}} = -0,5485 \Rightarrow N_{\text{eq}} = 0,283$ % κ.β. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στην εξίσωση

$$[N]_{\text{eq. liquid steel}} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT)} f_{N,1983}$$

με $P_{N_2} = 1$ atm, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T=1983$ και $\Delta G^\circ = 3598,2 + 23,89 \times 1983 = 50972,10 \text{ J.mol}^{-1}$

προκύπτει ότι $f_{N,1983} = 0,161$.

Επομένως, γνωρίζοντας την τιμή της ενεργότητας του αζώτου στους 1983 K για τον χάλυβα 2205, είναι, πλέον, δυνατό να υπολογιστεί η ποσότητα αζώτου που προβλέπεται ότι θα διαλυθεί στη θερμοκρασία αυτή, μέσω της εξίσωσης:

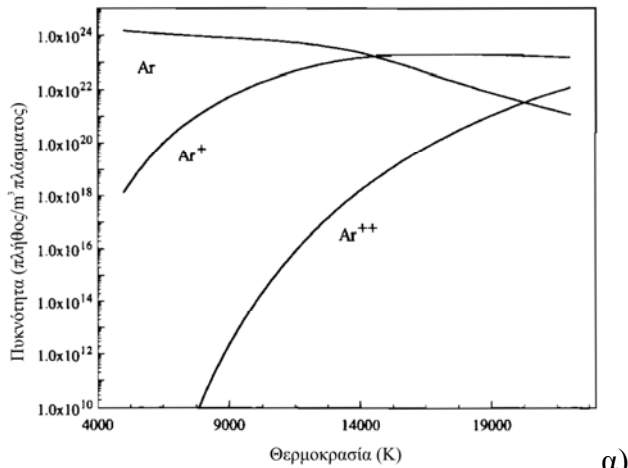
$$[N]_{\text{eq. liquid steel}} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT)} f_{N,1873}, \text{ για } P_{N_2} = 0,05 \text{ atm και } P_{N_2} = 0,10 \text{ atm.}$$

Η αντικατάσταση των τιμών δίνει ως αποτέλεσμα ότι, στη θερμοδυναμική ισορροπία, η ποσότητα αζώτου που αναμένεται να διαλυθεί στο χάλυβα 2205 είναι 0,063 % κ.β. για το Ar+5 % N_2 και 0,089 % κ.β. για το Ar+10 % N_2 .

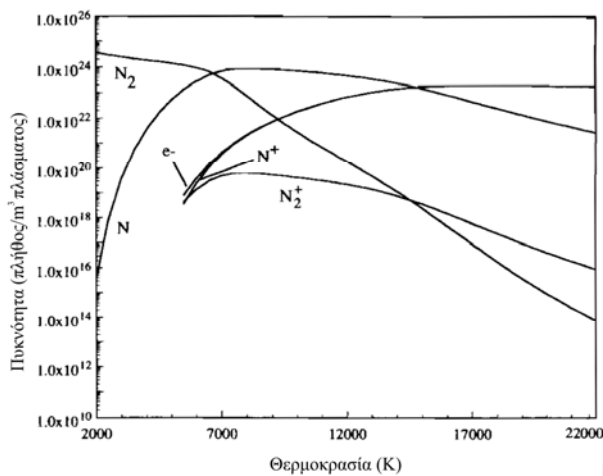
4.4.2.5 Επίδραση του πλάσματος

Όταν το άζωτο βρίσκεται σε κατάσταση πλάσματος, η θερμοδυναμική ανάλυση της §4.4.2.4 δεν ακολουθείται ακριβώς. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή,

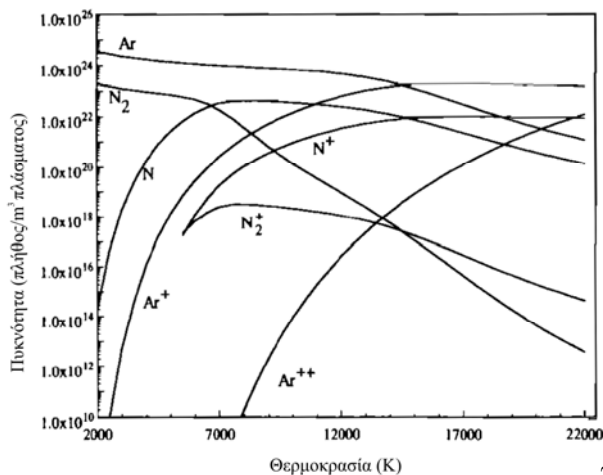
πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις της διάσπασης του διατομικού αζώτου που υπάρχει στο αέριο σε μονατομικό άζωτο και του ιονισμού του. Με τον τρόπο αυτό, στο πλάσμα συνυπάρχουν τα N_2 , N_2^+ , N , N^+ και e^- . Επίσης, καθώς το πλασμογόνο αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα $Ar-N_2$, στο πλάσμα υπάρχουν, επίσης, τα Ar , Ar^+ και Ar^{++} . Το πλήθος των διαφορετικών ειδών ανά μονάδα όγκου του πλάσματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία φαίνονται στο σχήμα 4.6 [24].



α)



β)



γ)

Σχήμα 4.6: Πλήθος των διαφορετικών ειδών ανά μονάδα όγκου του πλάσματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε αέριο α) Ar , β) N_2 και γ) μίγμα αυτών [24].

Συνεπώς, κατά την απορρόφηση (absorption) του αζώτου από το τήγμα σιδήρου πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι εξής αντιδράσεις:

α) Η αντίδραση της διάσπασης του διατομικού αζώτου προς μονατομικό άζωτο, $1/2N_2 \rightarrow N$. Για την αντίδραση αυτή, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια είναι ίση με $\Delta G^\circ = 472700 - 65,52T$ (J/mol) [25]. Ας θεωρήσουμε μια θερμοκρασία διάσπασης T_d (dissociation temperature), στην οποία, αφού συμβεί η διάσπαση του διατομικού αζώτου προς μονατομικό άζωτο, η μερική πίεση του μονατομικού αζώτου διατηρείται σταθερή μέχρι την επιφάνεια του τήγματος. Η υπόθεση αυτή δεν απέχει από την πραγματικότητα καθώς η αντίδραση της ένωσης δύο ατόμων αζώτου για το σχηματισμό του διατομικού αζώτου δεν ευνοείται στατιστικά, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε άζωτο του αερίου. Με βάση τα παραπάνω, η πίεση του μονατομικού αζώτου ακριβώς πάνω από το τήγμα ισούται $P_N = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT_d)}$.

β) Η αντίδραση της διαλυτοποίησης του μονατομικού αζώτου στο τήγμα του χάλυβα $N \rightarrow [N]_{1\text{-liquid steel}}$, με πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ίση με $\Delta G^\circ = -358719,4 + 89,56 T$ (J/mole), με $T > 1811$ K. Η συγκέντρωση του διαλυμένου αζώτου στο τήγμα, μέσω του μονατομικού αζώτου του πλάσματος, δίνεται από τον τύπο

$[N]_{1\text{-liquid steel}} = P_N e^{(-\Delta G^\circ / RT_s)} / f_{N,1983}$, όπου T_s είναι η θερμοκρασία του τήγματος (1983 K).

γ) Η αντίδραση της διαλυτοποίησης του διατομικού αζώτου $1/2 N_2 \rightarrow [N]_{2\text{-liquid steel}}$, με πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ίση με $\Delta G^\circ = 3598,2 + 23,89 T$ (J/mole), για $T > 1811$ K. Η συγκέντρωση του διαλυμένου αζώτου στο τήγμα, μέσω του διατομικού αζώτου του πλάσματος, δίνεται από τον τύπο

$[N]_{2\text{-liquid steel}} = \sqrt{P_{N_2}} e^{(-\Delta G^\circ / RT_s)} / f_{N,1983}$. Η πίεση του διατομικού αζώτου πάνω από το τήγμα ισούται με τη διαφορά της αρχικής πίεσης του αζώτου και της πίεσης του μονατομικού αζώτου.

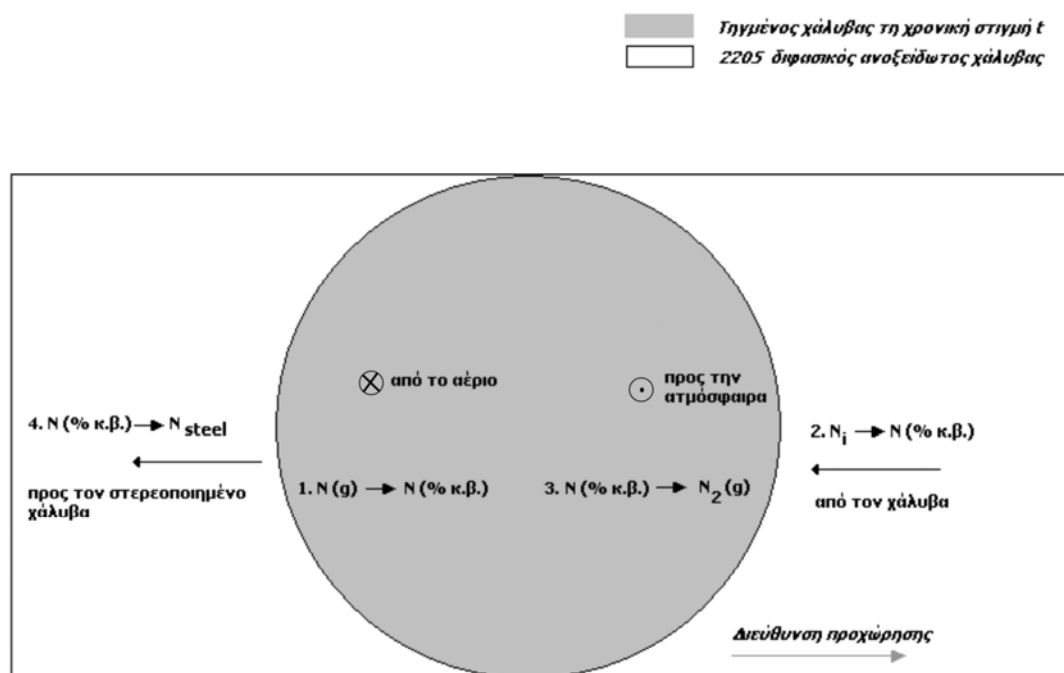
Όπως φαίνεται, η τιμή της συγκέντρωσης του αζώτου στο χάλυβα που προβλέπεται από τη θερμοδυναμική ισορροπία, εξαρτάται από τη θερμοκρασία διάσπασης του αζώτου προς μονατομικό άζωτο (T_d). Επειδή προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η διαλυτοποίηση του αζώτου στον ανοξείδωτο χάλυβα κατά τη συγκόλληση με τόξο

εξαρτάται από κινητικούς παράγοντες, θα πραγματοποιηθεί στην επόμενη ενότητα (§4.4.3) μια κινητική ανάλυση, μέσω της οποίας θα προσδιοριστεί και η θερμοκρασία διάσπασης του αζώτου προς μονατομικό άζωτο στο πλάσμα.

4.4.3 Κινητική ανάλυση της διαλυτότητας του αζώτου στον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205

4.4.3.1 Περιγραφή του κινητικού μοντέλου

Ο κινητικός μηχανισμός της διαλυτοποίησης του αζώτου στο τήγμα του χάλυβα είναι πολύ σημαντικός στον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης σε άζωτο. Για την κινητική ανάλυση της διαλυτοποίησης του αζώτου στην επιφάνεια του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205 με τη μέθοδο PTA, θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο των M. du Toit και P.C. Pistorius [27] το οποίο αναφέρεται στον κινητικό μηχανισμό της διαλυτοποίησης του αζώτου σε τήγμα ανοξείδωτου χάλυβα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου (GTAW) και επομένως προσεγγίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την παρούσα πειραματική διαδικασία. Το κινητικό μοντέλο παρουσιάζεται γραφικά στο σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7: Σχηματική απεικόνιση του κινητικού μοντέλου των M. du Toit και P.C. Pistorius [27] για την απορρόφηση και αποβολή αζώτου κατά την κατεργασία του χάλυβα με τόξο πλάσματος.

Οι υποθέσεις του κινητικού μοντέλου είναι οι εξής:

α) Το άζωτο που εισέρχεται στον τηγμένο χάλυβα (nitrogen absorption), κατά την επιφανειακή κατεργασία με το πλάσμα, προέρχεται αφ' ενός από το αέριο που χρησιμοποιήθηκε και αφ' ετέρου από τον ίδιο το χάλυβα, ο οποίος, στην συγκεκριμένη περίπτωση, έχει στη σύσταση του 0,17 % κ.β. άζωτο.

β) Το άζωτο μπορεί να διαφύγει από το λουτρό (nitrogen desorption) και να επανέλθει στην ατμόσφαιρα πάνω από το λουτρό (στο πλάσμα) ή να εισχωρήσει στο στερεοποιημένο μέταλλο.

γ) Όταν αποκατασταθεί η κινητική ισορροπία, ο ρυθμός απορρόφησης του αζώτου γίνεται ίσος με το ρυθμό αποβολής του.

δ) Η επιφάνεια του λουτρού είναι πλήρως καλυμμένη από το πλάσμα. Η υπόθεση αυτή ισχύει όταν η ταχύτητα προχώρησης είναι μικρή.

ε) Ο ρυθμός τήξης του χάλυβα και ο ρυθμός στερεοποίησης του λουτρού είναι ανάλογος προς την ταχύτητα προχώρησης.

στ) Η συγκέντρωση του αζώτου και η θερμοκρασία είναι ίδια σε κάθε σημείο του λουτρού.

ζ) Οι παράμετροι της κατεργασίας έχουν επιλεγεί κατάλληλα, ώστε να μην υπάρχει αποβολή αζώτου με τη μορφή φυσαλίδων.

Οι αντιδράσεις απορρόφησης και αποβολής του αζώτου από τον χάλυβα, οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 4.7 είναι οι εξής:

(1) Η απορρόφηση του αζώτου από το αέριο.

Ο ρυθμός απορρόφησης του αζώτου που διαλύεται στο τήγμα του χάλυβα και προέρχεται από το αέριο του πλάσματος δίνεται από μια διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης

$$-\frac{dm_N}{dt} = K_a A [N(g) - N_{eq}(g)],$$

όπου

$\frac{dm_N}{dt}$ ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του αζώτου από το πλάσμα στο τήγμα του χάλυβα

($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

K_a η κινητική σταθερά της απορρόφησης του αζώτου ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)

A η επιφάνεια που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τη στήλη του πλάσματος (m^2)

$N(g)$ η πίεση του μονατομικού αζώτου στο πλάσμα (atm)

$N_{eq}(g)$ η πίεση του μονατομικού αζώτου στο πλάσμα που βρίσκεται σε ισορροπία με το τελικό άζωτο στο χάλυβα (atm).

Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της διαφορικής εξίσωσης με το γινόμενο $100/\rho V$,

όπου ρ η πυκνότητα του τήγματος ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

και V ο όγκος του τήγματος (m^3),

ο ρυθμός μεταφοράς του αζώτου από το πλάσμα στο τήγμα του χάλυβα, μπορεί να υπολογιστεί ως % κ.β./s. Δηλαδή,

$$-\frac{dN(\%κ.β.)}{dt} = \frac{100K_a A}{\rho V} [N(g) - N_{eq}(g)]$$

(2) Η απορρόφηση του αζώτου από τον χάλυβα που τήκεται.

Ο ρυθμός απορρόφησης του αζώτου που προέρχεται από την αρχική σύσταση του χάλυβα είναι ανάλογος του ρυθμού τήξης. Αν το τόξο προχωρεί με ταχύτητα v (m/s) και το λουτρό έχει μήκος L (m), τότε ο χρόνος κατά τον οποίο το πλάσμα βρίσκεται πάνω από το λουτρό είναι ίσος με L/v . Επίσης, η μάζα του λουτρού είναι ίση με ρV , επομένως ο ρυθμός τήξης είναι ίσος με $\rho V(v/L)$. Άρα, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) του αζώτου από την αρχική σύσταση του χάλυβα προς το τήγμα είναι

$$-\frac{dm_N}{dt} = \frac{N_i(\%κ.β.)}{100} \rho V \left(\frac{v}{L}\right),$$

όπου N_i είναι η αρχική συγκέντρωση του χάλυβα σε άζωτο.

Μετατρέποντας σε % κ.β. προκύπτει,

$$-\frac{dN(\%κ.β.)}{dt} = \frac{100 N_i(\%κ.β.)}{\rho V 100} \rho V \left(\frac{v}{L}\right) \Rightarrow -\frac{dN(\%κ.β.)}{dt} = N_i(\%κ.β.) \left(\frac{v}{L}\right)$$

(3) Η αποβολή του αζώτου προς την ατμόσφαιρα.

Ο ρυθμός αποβολής του αζώτου από το τήγμα προς την ατμόσφαιρα δίνεται από μια διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης

$$\frac{dm_N}{dt} = -K_d A (N_{steel}^2 - N_{eq}^2),$$

$\frac{dm_N}{dt}$ ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του αζώτου από το τήγμα του χάλυβα προς την

ατμόσφαιρα ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

K_d η κινητική σταθερά της αποβολής του αζώτου ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(\% \text{ wt})^{-2}$)

A η επιφάνεια που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τη στήλη του πλάσματος (m^2)

N_{steel} το τελικό άζωτο στον χάλυβα (% wt.)

N_{eq} η συγκέντρωση του αζώτου στη θερμοκρασία του τήγματος που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το άζωτο του αερίου (% wt)

Μετατρέποντας σε % κ.β. προκύπτει,

$$\frac{dN(\% \text{κ.β})}{dt} = -\frac{100}{\rho V} K_d A (N_{\text{steel}}^2 - N_{\text{eq}}^2)$$

(4) Η αποβολή του αζώτου προς τον στερεοποιημένο χάλυβα.

Η αποβολή του αζώτου από το τήγμα προς τον χάλυβα που στερεοποιείται δίνεται από τη σχέση

$$\frac{dN(\% \text{κ.β})}{dt} = -N_{\text{steel}} \left(\frac{V}{L} \right)$$

4.4.3.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου

Προκειμένου να υπολογιστεί η τελική συγκέντρωση του αζώτου στην επιφάνεια του διασπαστικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, είναι απαραίτητη η γνώση των αριθμητικών τιμών των παραμέτρων των εξισώσεων απορρόφησης και αποβολής του αζώτου.

Η πυκνότητα του τήγματος (ρ) μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο των H. Mizukami et al. [28], $\rho = -7,20 \times 10^{-4} \Delta T + 7,04$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), όπου ΔT είναι η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του τήγματος, η οποία είναι ίση με 1983 K (§4.4.2) και της θερμοκρασίας liquidus του χάλυβα, η οποία ισούται με 1718 K (πίνακας 1.5). Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές στη σχέση μεταξύ πυκνότητας και θερμοκρασίας, προκύπτει ότι $\rho = 6,849 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 6849 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Η επιφάνεια του τήγματος (A) προσδιορίστηκε πειραματικά με την πραγματοποίηση ενός πάσου, με τις ίδιες παραμέτρους με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την

κατεργασία της επιφάνειας του χάλυβα. Επειδή η ταχύτητα προχώρησης είναι αρκετά αργή, η επιφάνεια του τήγματος μπορεί να θεωρηθεί κυκλική. Κατά συνέπεια, το πλάτος του πάσου είναι ίσο με τη διάμετρο του κυκλικού τήγματος. Το πλάτος αυτό μετρήθηκε με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας σε φωτογραφία του πάσου και βρέθηκε ίσο, κατά μέσο όρο με $2,88 \times 10^{-3}$ m. Η τιμή αυτή είναι ίση και με το μήκος L του τήγματος, δεδομένου ότι πρόκειται για κυκλική επιφάνεια. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το εμβαδό της επιφάνειας του τήγματος μέσω του τύπου $E = \pi a^2$, όπου $a = 1/2 \times \text{πλάτος}$. Το εμβαδό βρέθηκε, κατά μέσο όρο, ίσο με $6,54 \text{ mm}^2 = 6,54 \times 10^{-6} \text{ m}^2$.

Όπως προαναφέρθηκε, η επιφάνεια του τήγματος μπορεί να θεωρηθεί κυκλική λόγω της αργής ταχύτητας προχώρησης και ο όγκος του τήγματος μπορεί, κατά συνέπεια, να θεωρηθεί ως τμήμα μιας σφαίρας. Συνεπώς, ο όγκος δίνεται από τον τύπο $V = \pi h(3a^2 + h^2)/6$, όπου h είναι το βάθος του τήγματος και a είναι η ακτίνα της κυκλικής επιφάνειας του τήγματος ($1,44 \times 10^{-3}$ m). Δεδομένου ότι το βάθος του τήγματος είναι 1140 μm , στην περίπτωση των επιστρωμάτων Ar+5 % N₂ και 1650 μm , για τα επιστρώματα Ar+10 % N₂, προκύπτει ότι ο όγκος του τήγματος είναι ίσος με $4,49 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ για το Ar+5 % N₂ και $7,79 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ για το Ar+10 % N₂.

Η κινητική σταθερά της απορρόφησης του αζώτου K_a ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) στους ανοξειδωτους χάλυβες έχει υπολογιστεί από τους M. du Toit και P.C. Pistorius [26] και έχει βρεθεί ίση με $3,5 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Η πίεση του μονατομικού αζώτου πάνω από το λουτρό N(g) εξαρτάται από τη θερμοκρασία T_d στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση της διάσπασης του διατομικού αζώτου προς μονατομικό άζωτο, όπως αναφέρθηκε στην §4.4.2.5 και δίνεται από τον τύπο $\sqrt{P_{N_2}} = e^{-(472700 - 65,52T_d)/8,314T_d}$. Στην περίπτωση της GTAW, η θερμοκρασία T_d έχει βρεθεί να είναι περίπου 633 K μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του τήγματος [27].

Η πίεση του μονατομικού αζώτου στο πλάσμα $N_{eq}(g)(\text{atm})$ που βρίσκεται σε ισορροπία με το τελικό άζωτο στο χάλυβα μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$N_{eq} = \frac{N_{\text{steel}} f_{N,T}}{e^{(-\Delta G^\circ/RT)}}$$

με $\Delta G^{\circ} = -358719,4 + 89,56 T$ (J/mole), για $T > 1811$ K. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία του λουτρού μετρήθηκε ίση με 1983 K, ισχύει ότι

$$e^{(-\Delta G^{\circ}/RT)} = 5,9 \times 10^4 \text{ και } f_{N,1983} = 0,161. \text{ Άρα, } N_{eq}(g) = 2,73 \times 10^{-6} \times N_{steel}.$$

Η συγκέντρωση του αζώτου N_{eq} (% κ.β.) που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το άζωτο του αερίου στη θερμοκρασία του τήγματος υπολογίστηκε στην §4.4.2.4 και βρέθηκε ίση με 0,063 % κ.β. για το Ar+5 % N_2 και 0,089 % κ.β. για το Ar+10 % N_2 .

Η κινητική σταθερά της αποβολής του αζώτου K_d ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\% \text{ wt})^{-2}$) εξαρτάται από την παρουσία οξυγόνου και αζώτου (surface active elements) στην επιφάνεια του τήγματος και δίνεται, γενικά, από τον τύπο

$$K_d = \frac{10^{\left(\frac{-6340}{T} + 1,85\right)}}{1 + 260 f_o [\%O] + 130 f_s [\%S]}$$

όπου f_o και f_s είναι οι ενεργότητες του οξυγόνου και του θείου στο χάλυβα, [%O] και [%S] οι % κ.β. συγκεντρώσεις του οξυγόνου και του θείου στο χάλυβα. Στην παρούσα περίπτωση, η συγκέντρωση του οξυγόνου μπορεί να θεωρηθεί μηδενική και να απαλειφθεί από τον τύπο της K_d . Από την άλλη, η ενεργότητα του θείου, στους ανοξειδωτους χάλυβες, δίνεται από τον τύπο:

$$\log f_s = \% \kappa. \beta. Cr \left(-\frac{94,2}{T} + 0,040 \right)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή της συγκέντρωσης του χρωμίου (% κ.β. Cr) με 22,37 (πίνακας 1.6) και τη θερμοκρασία του λουτρού με 1983 K, όπως μετρήθηκε με το πυρόμετρο, προκύπτει ότι $f_s = 0,68$. Επίσης, η συγκέντρωση του θείου στον χάλυβα 2205 είναι ίση με 0,001 % κ.β. Άρα, $K_d = 4,13 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\% \text{ wt})^{-2}$.

	Ar+5 % N_2	Ar+10% N_2
$N(g)$ η πίεση του μονατομικού αζώτου στο πλάσμα (atm)	$\sqrt{0,05} \times e^{-(472700-65,52Td)/8,314Td}$	$\sqrt{0,1} \times e^{-(472700-65,52Td)/8,314Td}$
A η επιφάνεια ακριβώς κάτω από τη στήλη του πλάσματος (m^2)	$6,54 \times 10^{-6}$	$6,54 \times 10^{-6}$
L το μήκος του λουτρού (m)	$2,88 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$
V ο όγκος του λουτρού (m^3)	$4,49 \times 10^{-9}$	$7,72 \times 10^{-9}$

ρ η πυκνότητα του λουτρού (kg.m ⁻³)	6849	6849
ν η ταχύτητα προχώρησης (m/s)	0,001	0,001
N _{eq} (g) η πίεση του μονατομικού αζώτου στο πλάσμα που βρίσκεται σε ισορροπία με το τελικό άζωτο στο χάλυβα (atm).	2,73x10 ⁻⁶ xN _{steel}	2,73x10 ⁻⁶ xN _{steel}
N _{eq} η συγκέντρωση του αζώτου στη θερμοκρασία του τήγματος που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το άζωτο του αερίου (% κ.β.)	0,063	0,089
N _i η αρχική συγκέντρωση του χάλυβα σε άζωτο (% κ.β.)	0,17	0,17
K _a η κινητική σταθερά της απορρόφησης του αζώτου (kg.m ⁻² .s ⁻¹ .atm ⁻¹)	3,5x10 ⁴	3,5x10 ⁴
K _d η κινητική σταθερά της αποβολής του αζώτου (kg.m ⁻² .s ⁻¹ .(% wt) ⁻²)	4,13x10 ⁻²	4,13x10 ⁻²

Πίνακας 4.5: Τιμές των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου.

Στον πίνακα 4.5 συνοψίζονται όλες τις υπολογισθείσες τιμές.

4.4.3.3 Εφαρμογή των παραμέτρων στην κινητική ισορροπία

Όταν αποκατασταθεί η κινητική ισορροπία, η ποσότητα του αζώτου που απορροφάται είναι ίση με την ποσότητα του αζώτου που αποβάλλεται, στη μονάδα του χρόνου. Ισχύει, λοιπόν η ισότητα:

$$\frac{100K_a A}{\rho V} [N(g) - N_{eq}(g)] + N_i(\% \kappa. \beta) \left(\frac{V}{L}\right) = \frac{100}{\rho V} K_d A (N_{steel}^2 - N_{eq}^2) + N_{steel} \left(\frac{V}{L}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{100}{\rho V} K_d A N_{steel}^2 + \left(\frac{V}{L}\right) N_{steel} - \left(\frac{100K_a A}{\rho V} [N(g) - N_{eq}(g)] + N_i(\% \kappa. \beta) \left(\frac{V}{L}\right) + \frac{100}{\rho V} K_d A N_{eq}^2\right) = 0$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των παραμέτρων από τον πίνακα 4.5, προκύπτει

➤ Για το Ar+5 % N₂

$$0,879N_{steel}^2 + 2,38N_{steel} - (0,0625 + 7,44x10^5xN(g))=0$$

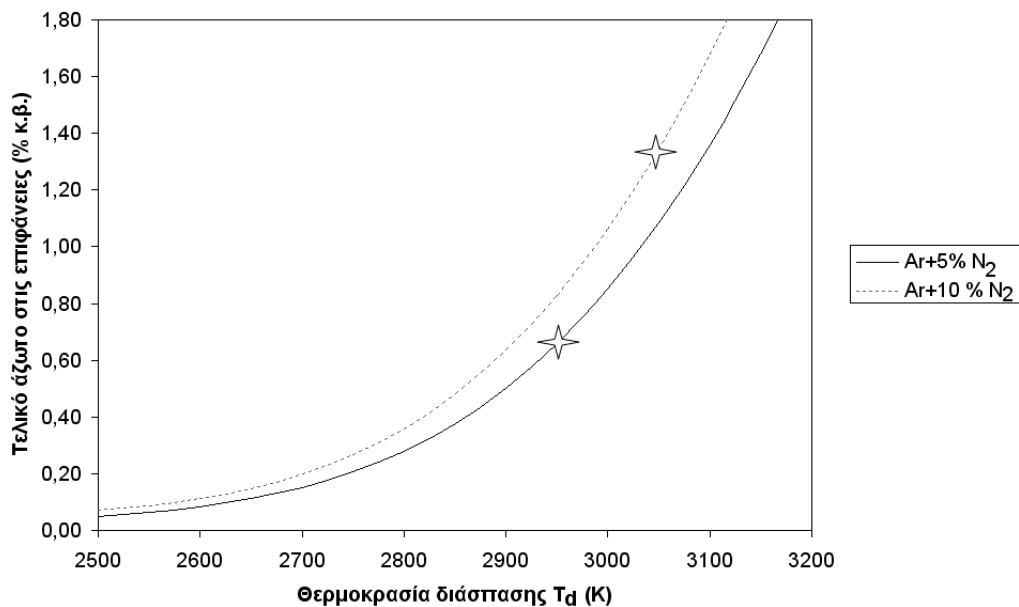
➤ Για το Ar+10 % N₂

$$0,511 N_{\text{steel}}^2 + 1,53 N_{\text{steel}} - (0,0631 + 4,33 \times 10^5 x N_{(\text{g})}) = 0$$

Πρόκειται για δύο εξισώσεις δευτέρου βαθμού, του τύπου $ax^2+bx+c=0$, η λύση της οποίας είναι

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Οι λύσεις της εξίσωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία διάσπασης (T_d) διατομικού αζώτου προς μονατομικό απεικονίζονται στο σχήμα 4.8. Στο ίδιο σχήμα σημειώνονται και οι τιμές του % κ.β. αζώτου που βρέθηκαν στις εναζωτωμένες επιφάνειες με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Η θερμοκρασία διάσπασης που αντιστοιχεί σε αυτές τις τιμές είναι 2952 K και 3052 K, για τα αέρια Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂, αντίστοιχα. Δηλαδή μπορεί να θεωρηθεί ότι η $T_d = 3002 \pm 50$ K. Μια τυπική απόκλιση, κατά μέσο όρο ίση με 50 K, προκύπτει κατά τον προσδιορισμό της T_d , αν αντικατασταθούν στην εξίσωση του κινητικού μοντέλου, οι τιμές του % κ.β. αζώτου που μετρήθηκαν πειραματικά σε διαφορετικούς χάλυβες [26] που συγκολλήθηκαν με το ίδιο ποσοστό αζώτου στο αέριο. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτή η απόκλιση δεν οφείλεται στη σύσταση του αερίου αλλά στη συσσώρευση των διαφόρων τυπικών σφαλμάτων των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο κινητικό μοντέλο.



Σχήμα 4.8: Θερμοκρασία διάσπασης του διατομικού αζώτου προς μονατομικό στο τόξο πλάσματος.

Η θερμοκρασία διάσπασης T_d του διατομικού αζώτου σε μονατομικό άζωτο κατά την επιφανειακή κατεργασία του ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με τη μέθοδο PTA, είναι, λοιπόν, κατά 1019 ± 50 K μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του τήγματος. Η τιμή της θερμοκρασίας διάσπασης είναι μεγαλύτερη από την αναφερόμενη για συγκολλήσεις ανοξειδωτών χαλύβων με τη μέθοδο GTAW, η οποία στην εργασία των M. du Toit, και P.C. Pistorius [26,27] προέκυψε ίση με 2643 K, δηλαδή κατά 648 ± 54 K μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του τήγματος, η οποία ήταν 1995 ± 14 K. Σύμφωνα με την American Welding Society (AWS) [29], η θερμική παροχή σε μια συγκόλληση τόξου δίνεται από τον τύπο $H_{net} = f_1 \times E \times I/v$, όπου E είναι η τάση της μηχανής (Volt), I είναι η ένταση (Ampere), v είναι η ταχύτητα προχώρησης (mm/s) και f_1 ο συντελεστής απωλειών της μεθόδου σε θέρμανση της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας και ακτινοβολία. Ο συντελεστής αυτός είναι ίσος με 0,21-0,48 για την μέθοδο GTAW και 0,6 για την PTA. Είναι, λοιπόν προφανές ότι η θερμοκρασία πάνω από το λουτρό μπορεί να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της PTA. Επίσης, λόγω της χρονικής διάρκειας της κατεργασίας, το δοκίμιο αποκτά μια θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ο ρυθμός απαγωγής της θερμότητας από το λουτρό. Με τον τρόπο αυτό, το ποσοστό της θερμικής παροχής που χρησιμοποιείται για την τήξη του χάλυβα και τη διατήρηση του τήγματος για όσο χρόνο βρίσκεται το πλάσμα από πάνω του, είναι μικρότερο σε σχέση με την συγκόλληση ενός πάσου ενώ το υπόλοιπο ποσοστό της θερμικής παροχής διατηρεί τη θερμοκρασία του πλάσματος πάνω από το λουτρό σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με την περίπτωση της συγκόλλησης πάσου.

	% κ.β. N/dt	
	Ar+5 % N ₂	Ar+10 % N ₂
Απορρόφηση από το αέριο	0,886	0,898
Απορρόφηση από το χάλυβα που τήκεται	0,059	0,059
Σύνολο αζώτου που απορροφάται	0,945	0,957
Αποβολή προς την ατμόσφαιρα	0,646	0,584
Αποβολή προς τον στερεοποιημένο χάλυβα	0,299	0,373
Σύνολο αζώτου που αποβάλλεται	0,945	0,957

Πίνακας 4.6: Ποσότητα αζώτου (% κ.β.) που απορροφάται και αποβάλλεται ανά δευτερόλεπτο, στην κινητική ισορροπία.

Χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή της θερμοκρασίας T_d που προέκυψε η τιμή της πίεσης του μονατομικού αζώτου πάνω από το λουτρό $N_{(g)}$ προκύπτει ίση με 5×10^{-6} atm για το Ar+5 % N₂ και $3,54 \times 10^{-6}$ atm για το Ar+10 % N₂ ενώ τα % κ.β. του

αζώτου που απορροφάται και αποβάλλεται στη μονάδα του χρόνου, στην κινητική ισορροπία, συνοψίζονται στον πίνακα 4.6.

4.4.4 Περίθλαση ακτίνων X

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων X για τα επιστρώματα Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν οι κορυφές του ωστενίτη και μικρότερες αλλά ευδιάκριτες κορυφές του φερρίτη. Είναι χαρακτηριστικό ότι απουσιάζουν οι κορυφές νιτριδίων, επομένως, ακόμη και αν υπάρχουν, είναι σε περιεκτικότητα μικρότερη από αυτή που μπορεί να ανιχνευτεί με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X, δηλαδή μικρότερη από 1-2 % [30].

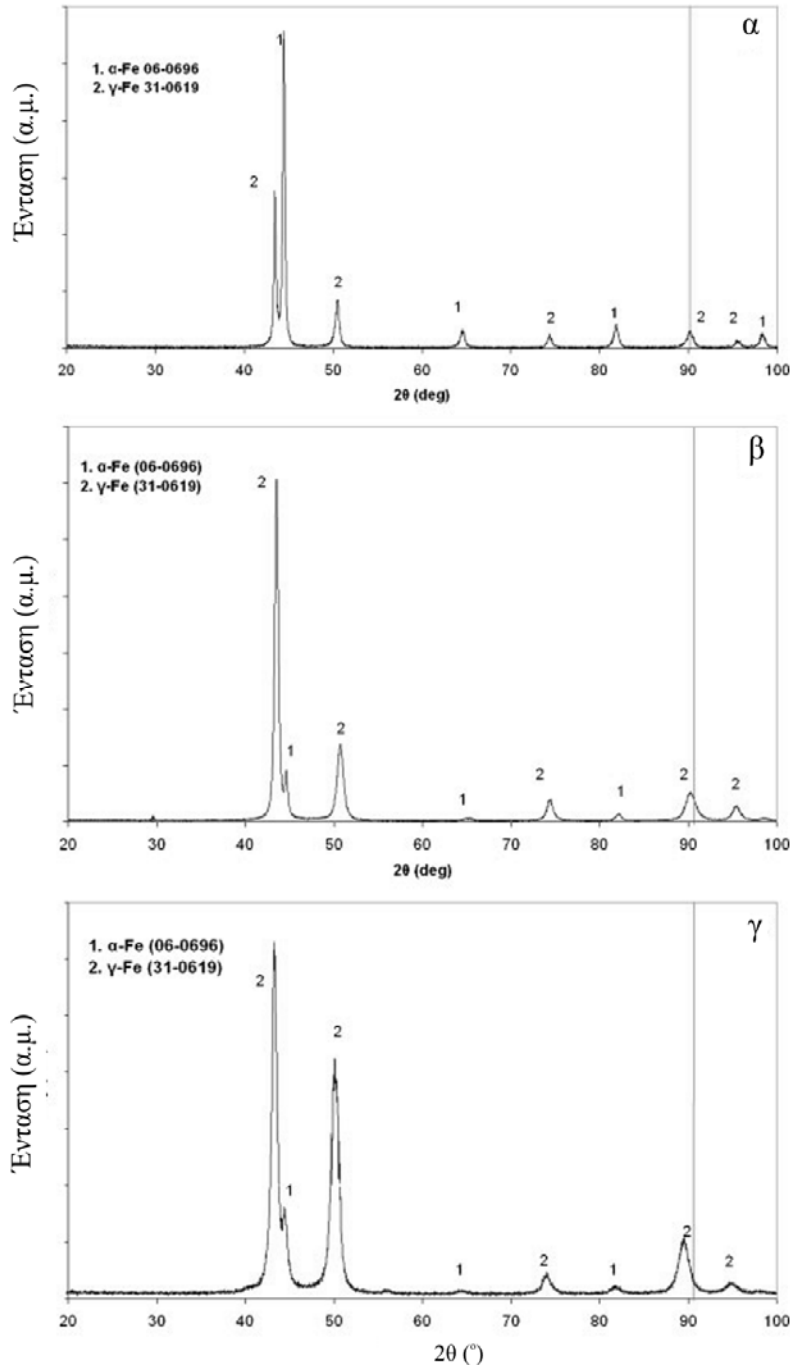
Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκαν, με τον τρόπο που περιγράφηκε στην §1.3.2, για να προσδιοριστούν τα ποσοστά κατ' όγκο που καταλαμβάνουν οι δύο φάσεις στις εναζωτωμένες επιφάνειες. Με τον τρόπο αυτό, το ποσοστό του ωστενίτη βρέθηκε ίσο με 87 % κ.ο. για τα επιστρώματα Ar+5 % N₂ και 92 % κ.ο. για τα επιστρώματα Ar+10 % N₂.

Η εδροκεντρωμένη και η χωροκεντρωμένη κυβική δομή διαθέτουν τα οκταεδρικά και τα τετραεδρικά κενά, στα οποία εισχωρούν τα άτομα παρεμβολής, όπως είναι το άζωτο. Καθώς το μέγεθος του ατόμου του αζώτου είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των θέσεων αυτών, η εισαγωγή του προκαλεί παραμόρφωση στο πλέγμα (lattice distortion).

Στα φάσματα της περίθλασης των ακτίνων X του σχήματος 4.9 παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών του ωστενίτη σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές της περίθλασης ακτίνων X του χάλυβα 2205 (§1.3.2). Η μετατόπιση αυτή φαίνεται, για κάθε κορυφή, στον πίνακα 4.7.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ισχύει ότι $\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$, όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X που χρησιμοποιήθηκε (Cu-K_a=1,54056 Å), d_{hkl} είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων της οικογένειας (hkl) και θ (rad) είναι η γωνία περίθλασης των επιπέδων (hkl). Χρησιμοποιώντας την τιμή θ μιας οικογένειας επιπέδων, είναι δυνατό, με τη βοήθεια του νόμου του Bragg, να προσδιοριστεί η τιμή

του d για τα επίπεδα αυτά. Τα αποτελέσματα για την οικογένεια των επιπέδων (311) φαίνονται στον πίνακα 4.8, καθώς και η μεταβολή της απόστασης d σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για τον χάλυβα 2205. Ο λόγος που επιλέχθηκε η οικογένεια επιπέδων (311) είναι γιατί περιλαμβάνει το μεγαλύτερο αριθμό επιπέδων (24 επίπεδα) σε σχέση με τις υπόλοιπες και με τον τρόπο αυτό το σφάλμα ελαχιστοποιείται.



Σχήμα 4.9: Περίθλαση ακτίνων X του α) χάλυβα 2205, β) Ag+5 % N₂ επιστρώματος και γ) Ag+10 % N₂ επιστρώματος.

Επειδή ένα ποσοστό της μεταβολής της απόστασης των πλεγµατικών επιπέδων ενδέχεται να οφείλεται σε παραµένουσες θερµικές τάσεις λόγω της επιφανειακής κατεργασίας µε το τόξο πλάσµατος, έγινε επιφανειακή κατεργασία του χάλυβα 2205 µε τη χρήση αερίου 100 % Ar και στη συνέχεια, περίθλαση ακτίνων X, ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό αυτό. Προκειµένου να επιτευχθεί η ίδια θερµική παροχή και εποµένως οι ίδιες θερµικές παραµένουσες τάσεις που ισχύουν και για τα αέρια Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂, η ένταση του ρεύµατος ρυθµίστηκε ανάλογα ώστε να επιτευχθεί το ίδιο πάχος τήξης (93 A και 97 A). Η διαφορά στην πλεγµατική απόσταση των επιπέδων (311) βρέθηκε ίση µε $\Delta d=0,0002 \text{ \AA}$. Εποµένως, η τιµή του $d_{(311)}$ θα παρουσιαστεί µε τρία δεκαδικά ψηφία, ώστε να µην υπεισέρχεται η επίδραση των θερµικών τάσεων παρά µόνο η επίδραση της εισαγωγής του αζώτου στο πλέγµα του ωστενίτη.

Στο κυβικό σύστηµα, η παράµετρος του πλέγµατος (a), δίνεται από τον τύπο $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, εποµένως µπορεί να προσδιοριστεί η τιµή της παραµέτρου πλέγµατος για τις εναζωτωµένες επιφάνειες και να συγκριθεί µε την αντίστοιχη τιµή του ανοξειδωτου χάλυβα 2205 (πίνακας 4.8).

Η παράµετρος του πλέγµατος, όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.8 είναι 3,602 Å για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205, 3,605 Å για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ και 3,622 Å για την επιφάνεια Ar+10 % N₂. Η διαστολή του πλέγµατος του ωστενίτη λόγω της εισαγωγής αζώτου σε αυτό είναι, λοιπόν, προφανής.

h	k	l	20 χάλυβα 2205	20 εναζωτωµένων επιφανειών	
			(rad)	(rad)	
				Ar+5 % N ₂	Ar+10 % N ₂
1	1	1	0,75817	0,75873	0,75140
2	0	0	0,88282	0,88441	0,86992
2	2	0	1,29928	1,29987	1,28887
3	1	1	1,57647	1,57399	1,56439
2	2	2	1,67314	1,66260	1,65632

Πίνακας 4.7: Γωνίες 2θ (rad) των κορυφών του ωστενίτη κατά την περίθλαση ακτίνων X στις εναζωτωµένες επιφάνειες και στον χάλυβα 2205.

h	k	l	Χάλυβα 2205		Εναζωτωμένες επιφάνειες			
			d (Å)	a (Å)	d (Å)		a (Å)	
					Ar+5%N ₂	Ar+10%N ₂	Ar+5%N ₂	Ar+10%N ₂
3	1	1	1,086	3,602	1,087	1,092	3,605	3,622

Πίνακας 4.8: Προσδιορισμός της πλεγματικής απόστασης μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων (311) στον διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205 και στις εναζωτωμένες επιφάνειες, με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$).

4.4.5 Σκληρότητα

Η σκληρότητα των εναζωτωμένων επιφανειών φαίνεται στον πίνακα 4.9 και είναι μεγαλύτερη από την τιμή που αντιστοιχεί στον χάλυβα 2205. Επίσης, αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άζωτο.

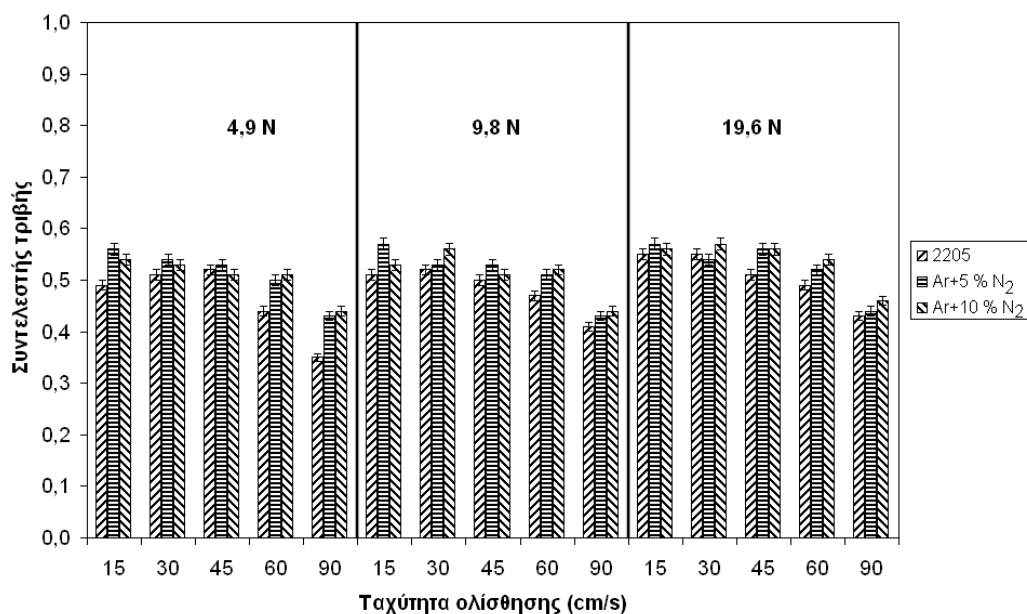
2205	Ar+5 % N ₂	Ar+10 % N ₂
250±12	283±11	311±34

Πίνακας 4.9: Σκληρότητα του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂.

Η αύξηση της σκληρότητας είναι αναμενόμενη, λόγω της παραμόρφωσης του πλέγματος που αναλύθηκε παραπάνω, η οποία εμποδίζει την κίνηση των διαταραχών. Το τυπικό σφάλμα της μέτρησης δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο, δηλαδή δεν υπάρχει σημαντική διακύμανση της σκληρότητας με το βάθος. Αυτό αποδεικνύει ότι η εναζώτωση πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφα στο σύνολο του όγκου του λουτρού.

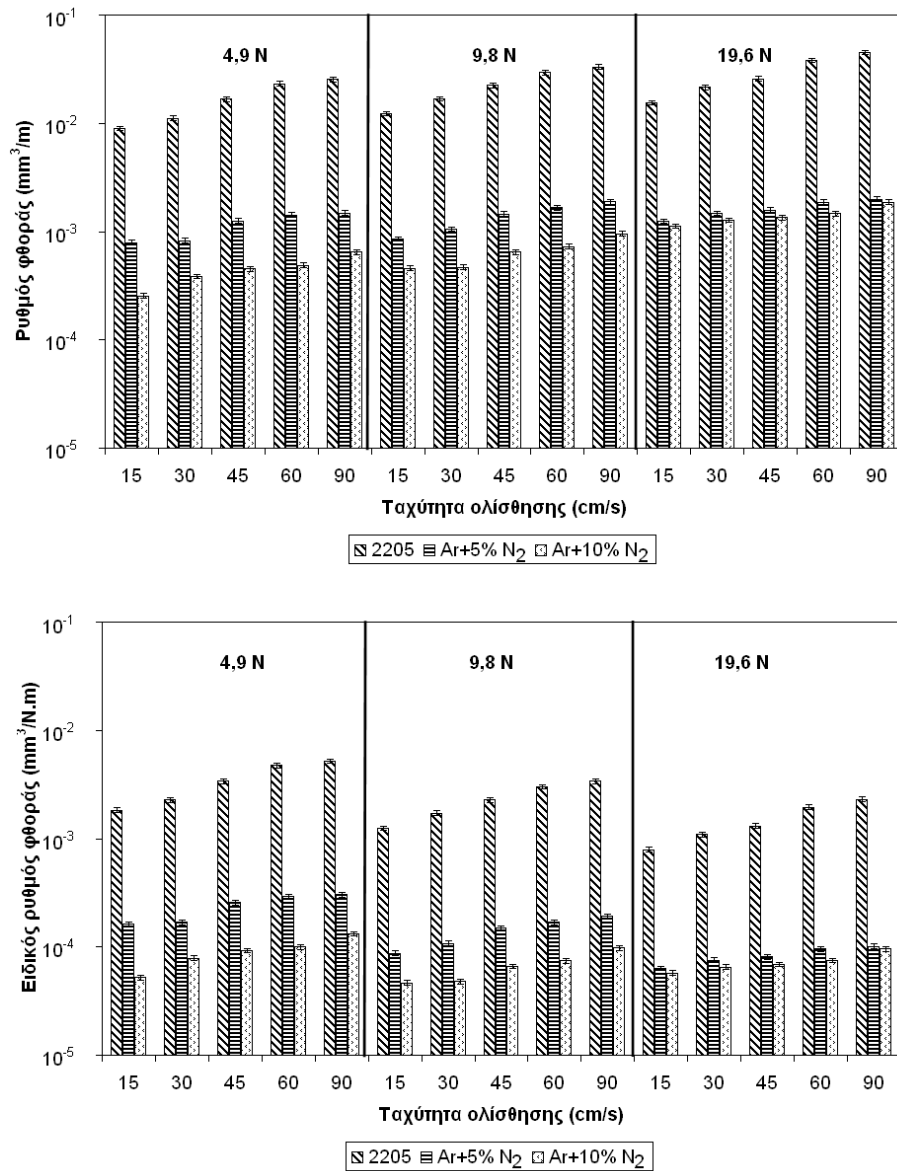
4.4.6 Τριβολογικές ιδιότητες

Στο σχήμα 4.10, φαίνεται ο συντελεστής τριβής των εναζωτωμένων επιφανειών καθώς και του διφασικού χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al₂O₃, για σύγκριση. Οι τιμές κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα για τα επιστρώματα και για το υλικό αναφοράς.

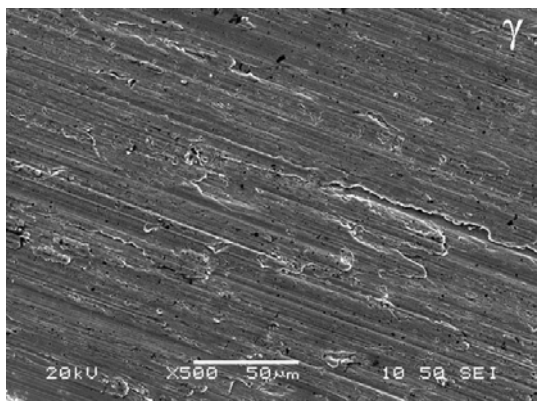
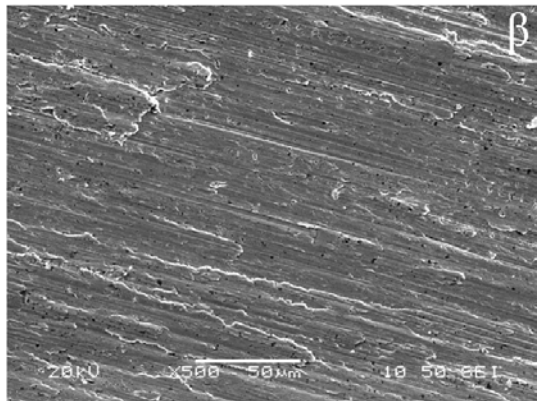
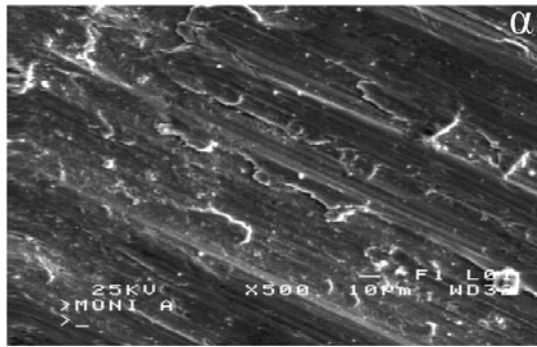


Σχήμα 4.10: Συντελεστής τριβής των εναζωτωμένων επιφανειών και του χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al₂O₃.

Ο ρυθμός φθοράς, όμως, που εμφανίζεται στο σχήμα 4.11 έχει μειωθεί κατά μία τάξη μεγέθους. Ο βασικός μηχανισμός της φθοράς είναι η πλαστική παραμόρφωση, όπως υποδεικνύεται και από τις αντίστοιχες πίστες τριβής του σχήματος 4.12, η οποία, όμως, είναι μειωμένη λόγω της σκλήρυνσης που έχει υποστεί το υλικό με την προσθήκη αζώτου στο πλέγμα. Επίσης, η οξείδωση της πίστας τριβής, η οποία παρατηρήθηκε στον χάλυβα 2205 και στην οποία οφείλεται η μείωση του συντελεστή τριβής με την αύξηση της ταχύτητας, δεν είναι τόσο εμφανής στις εναζωτωμένες επιφάνειες με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται πάντα μείωση του συντελεστή τριβής στο σχήμα 4.10 καθώς αυξάνεται η ταχύτητα.



Σχήμα 4.11: Ρυθμός φθοράς και ειδικός ρυθμός φθοράς των εναζωτωμένων επιφανειών και του χάλυβα 2205 έναντι της ακίδας Al₂O₃.



Σχήμα 4.12: Πίστες τριβής για το φορτίο των 9,8 N και ταχύτητα ολίσθησης των 30 cm/s του α) χάλυβα 2205, β) Ar+5 % N₂ επιστρώματος και γ) Ar+10 % N₂ επιστρώματος

4.4.7 Αντοχή στη διάβρωση

4.4.7.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl

Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης των εναζωτωμένων επιφανειών και του διαφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, φαίνονται στο σχήμα 4.13. Για λόγους σύγκρισης και ευκρίνειας, οι καμπύλες παρουσιάζονται ανά ζεύγη.

Η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με τη χρήση αερίου Ar+5 % N₂ έχει περίπου την ίδια τιμή του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} με τον ανοξειδωτό χάλυβα 2205 ενώ η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με Ar+10 % N₂ έχει μεγαλύτερο E_{corr} από το

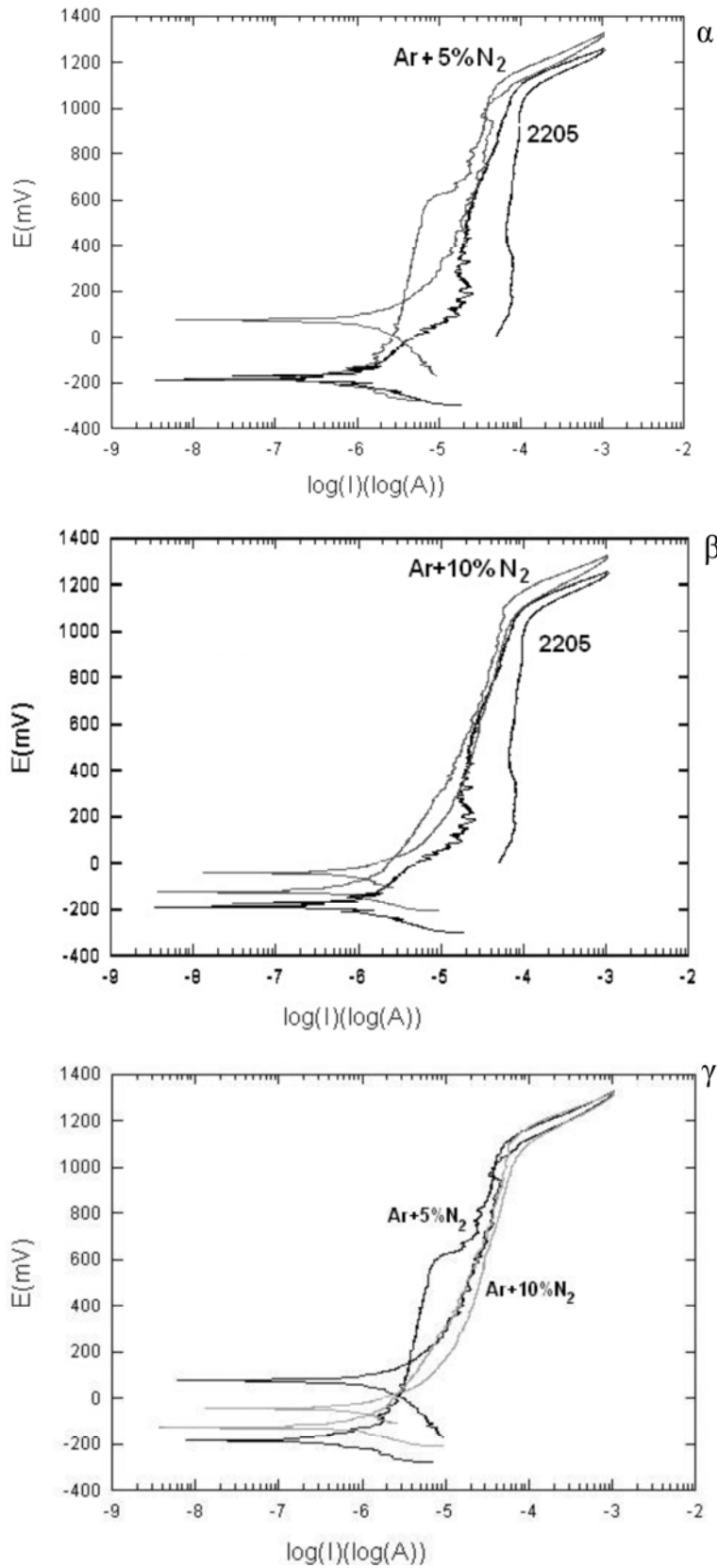
υπόστρωμα. Η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη για τις εναζωτωμένες επιφάνειες σε σχέση με τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 (πίνακας 4.10). Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι υπάρχει μια τάση μείωσης του ρυθμού διάβρωσης λόγω της προσθήκης αζώτου, αν και το συμπέρασμα αυτό θα πρέπει να υιοθετηθεί με επιφύλαξη, καθώς στη βιβλιογραφία υπάρχουν αντιφατικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του αζώτου στη γενική διάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων, σε ουδέτερα και βασικά διαλύματα.

Ένα πολύ σημαντικό στοιχείο που προκύπτει από τις καμπύλες διάβρωσης του σχήματος 4.13 είναι ότι οι εναζωτωμένες επιφάνειες έχουν πολύ μικρότερο βρόχο υστέρησης μεταξύ της ορθής και ανάστροφης σάρωσης σε σχέση με τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205. Αυτό υποδεικνύει ότι έχουν μικρότερη τάση να υποστούν διάβρωση με βελονισμούς, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι το άζωτο συμμετέχει στην εξίσωση της αντοχής στη διάβρωση με βελονισμούς με υψηλό συντελεστή (PREN= % κ.β. Cr + 3.3 % κ.β. + Mo + 16 % κ.β. N). Η θετική επίδραση του αζώτου στη διάβρωση με βελονισμούς αναλύεται διεξοδικά στην §4.4.5.3.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της σύγκρισης των καμπυλών κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, είναι ότι η μετάβαση από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση (anodic to cathodic transition), δηλαδή το δυναμικό στο οποίο η επιφάνεια γίνεται κάθοδος κατά την ανάστροφη σάρωση, είναι μεγαλύτερο από το αρχικό δυναμικό διάβρωσης και για τις δύο εναζωτωμένες επιφάνειες. Αυτό δείχνει ότι τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια την κατέστησαν πιο ανθεκτική στο ουδέτερο διάλυμα NaCl. Είναι αξιοσημείωτο ότι η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με Ar+5 % N₂ έχει μεγαλύτερο δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση σε σχέση με την επιφάνεια Ar+10 % N₂.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
2205	-183,3	1,251
Επιφάνεια Ar+5 % N ₂	-183,4	1,124
Επιφάνεια Ar+10 % N ₂	-132,5	1,123

Πίνακας 4.10: Σύγκριση των τιμών E_{corr} και I_{corr} για τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 και τις εναζωτωμένες επιφάνειες, στο υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl.



Σχήμα 4.13: Κυκλική πόλωση των εναζωτομένων επιφανειών και του διφασικού χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl.

4.4.7.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄

Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης των εναζωτωμένων επιφανειών και του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205, σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄, φαίνονται στο σχήμα 4.14. Για λόγους σύγκρισης και ευκρίνειας, οι καμπύλες παρουσιάζονται ανά ζεύγη.

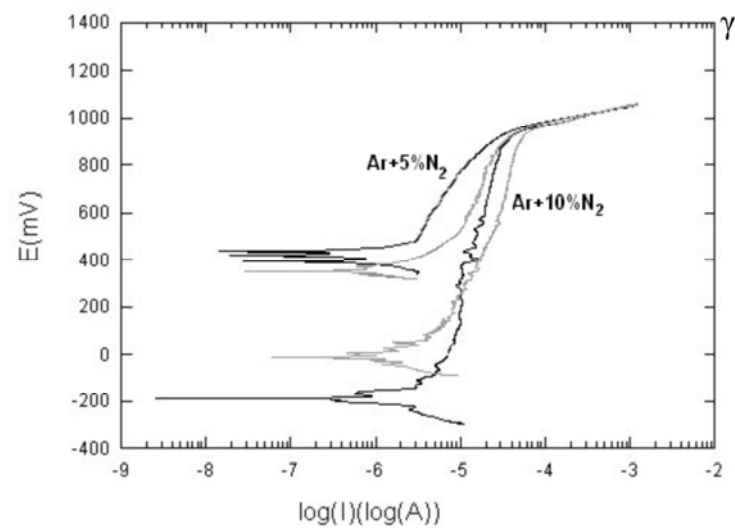
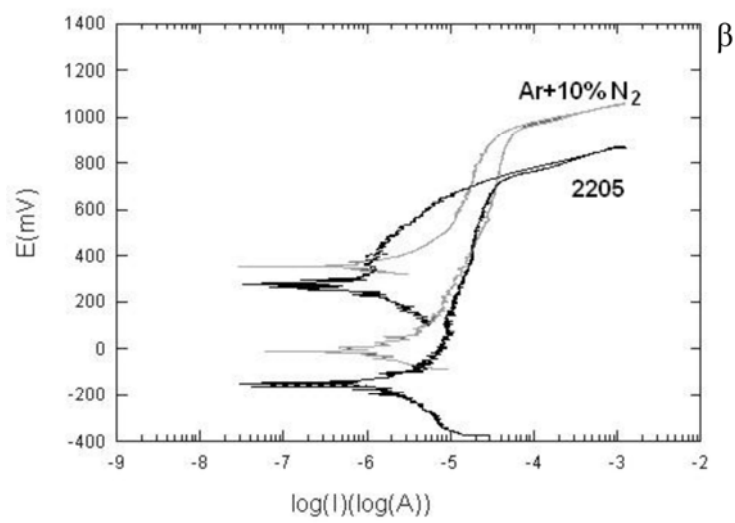
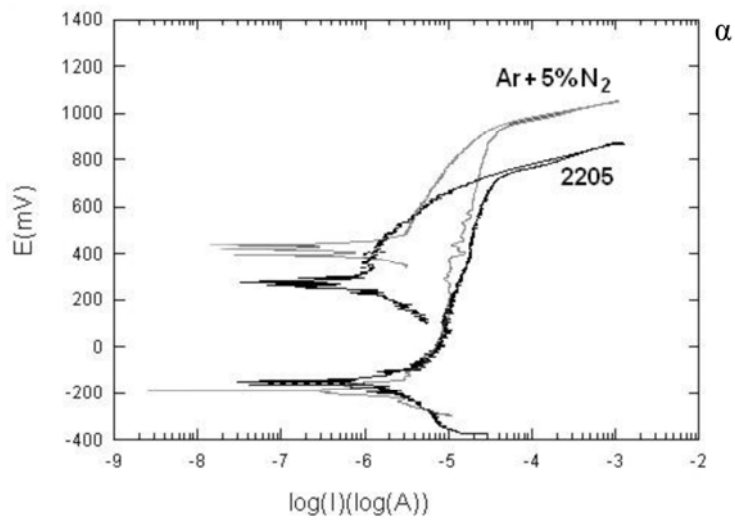
Το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι μεγαλύτερο για την επιφάνεια Ar+10 % N₂, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ (πίνακας 4.11). Όπως και στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος 3,5 % κ.β. NaCl, φαίνεται ότι η προσθήκη 5 % κ.β αζώτου στο αέριο της συγκόλλησης είναι αρκετή για να υπάρχει βελτίωση της αντοχής στη γενική διάβρωση, ενώ η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αζώτου δεν έχει σημαντική συνεισφορά.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
2205	-182,7	2,836
Επιφάνεια Ar+5 % N ₂	-183,9	0,823
Επιφάνεια Ar+10 % N ₂	-11,5	1,987

Πίνακας 4.11: Σύγκριση των τιμών E_{corr} και I_{corr} για τον ανοξειδωτό χάλυβα 2205 και τις εναζωτωμένες επιφάνειες, στο υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄.

Μια άλλη παρατήρηση που προκύπτει από τις καμπύλες του σχήματος 4.14 είναι ότι το παθητικό στρώμα που αναπτύσσεται στις εναζωτωμένες επιφάνειες είναι πιο σταθερό από το παθητικό στρώμα του ανοξειδωτού χάλυβα 2205, αφού αντέχει σε μεγαλύτερες τιμές του δυναμικού, μέχρι τα 1000 mV περίπου.

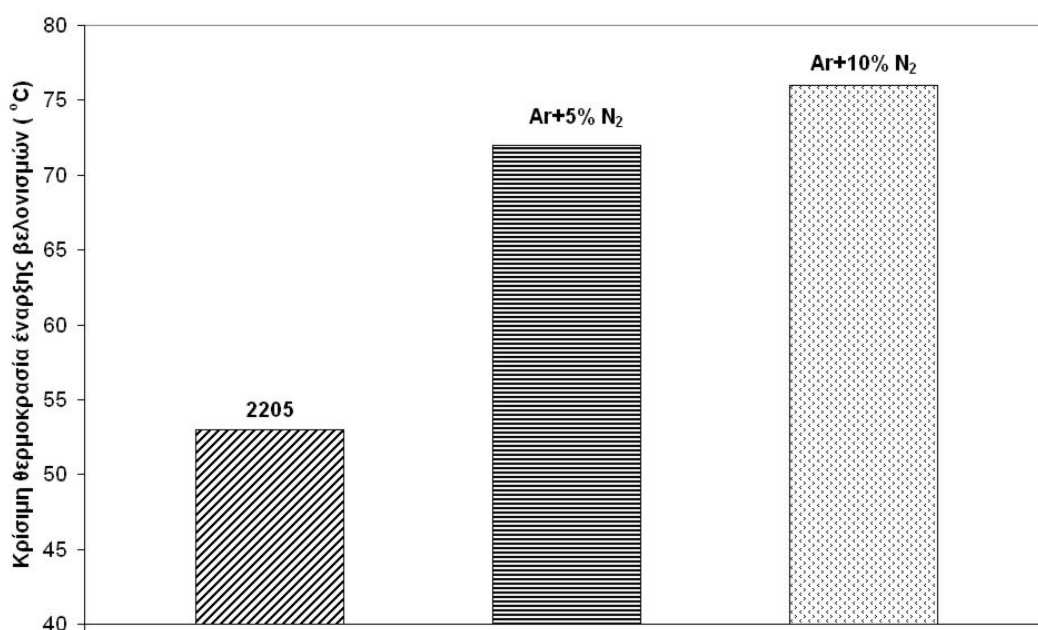
Η μετάβαση από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση (anodic to cathodic transition), δηλαδή το δυναμικό στο οποίο η επιφάνεια γίνεται κάθοδος κατά την ανάστροφη σάρωση, είναι μεγαλύτερο από το αρχικό δυναμικό διάβρωσης και για τις δύο εναζωτωμένες επιφάνειες. Αυτό δείχνει ότι τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια την κατέστησαν πιο ανθεκτική στο όξινο διάλυμα 1 N H₂SO₄. Και στην περίπτωση αυτή, όπως και στην κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με Ar+5 % N₂ έχει μεγαλύτερο δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση.



Σχήμα 4.14: Κυκλική πόλωση των εναζωτομένων επιφανειών και του ανοξειδωτού χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄.

4.4.7.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών είναι ίση με 53 °C για τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205, 72 °C για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ και 76 °C για την επιφάνεια Ar+10 % N₂ (σχήμα 4.15). Η τιμή του PREN = % κ.β. Cr + 3,3 x % κ.β. Mo + 16 x % κ.β. N [31] είναι ίση με 35,7 για τον χάλυβα 2205, 42,5 για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ και 52,4 για την επιφάνεια Ar+10 % N₂. Σύμφωνα με τον τύπο του PREN, η προσθήκη αζώτου βελτιώνει την αντοχή του υλικού στη διάβρωση με βελονισμούς πολύ περισσότερο σε σχέση με το χρώμιο και το μολυβδαίνιο.



Σχήμα 4.15: Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών για τις εναζωτωμένες επιφάνειες και τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205.

Ένας σημαντικός παράγοντας που οδηγεί στην αύξηση της αντοχής της επιφάνειας στη διάβρωση με βελονισμούς είναι ο εμπλουτισμός σε άζωτο της διεπιφάνειας μετάλλου/οξειδίου. Η συγκέντρωση του αζώτου στην περιοχή αυτή μπορεί να είναι μέχρι και επτά φορές μεγαλύτερη από την περιεκτικότητα σε άζωτο στο υπόλοιπο υλικό [32]. Αυτή η αυξημένη περιεκτικότητα σε άζωτο οδηγεί στη δημιουργία NH_4^+ στο εσωτερικό των βελονισμών [33-35] μέσω της αντίδρασης $N+H^++3e^- \rightarrow NH_4^+$. Με τον τρόπο αυτό, αυξάνεται το pH μέσα στο βελονισμό και έτσι σταματάει η διαδικασία ανάπτυξης του βελονισμού.

Το Mo συμμετέχει στο εξωτερικό στρώμα του παθητικού στρώματος ως MoO_4^{2-} και είναι μια ένωση που συνεισφέρει σημαντικά στην ύπαρξη του αρνητικά φορτισμένου στρώματος του διπολικού μοντέλου (§1.3.4.2), το οποίο εμποδίζει τα ιόντα Cl^- να εισχωρήσουν. Σύμφωνα με το διάγραμμα E-pH (Pourbaix) για το σύστημα Mo-H₂O, το MoO_4^{2-} δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερό σε όξινο pH, όπως αυτό που επικρατεί στο εσωτερικό ενός βελονισμού. Η αντίδραση, όμως, της δημιουργίας NH_4^+ μέσω της κατανάλωσης H^+ , η οποία, όπως προαναφέρθηκε αυξάνει το pH μέσα στο βελονισμό, οδηγεί στην επαναδημιουργία του διπολικού παθητικού στρώματος και με τον τρόπο αυτό εμποδίζεται η ανάπτυξη του βελονισμού [31].

4.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρασκευάστηκαν επιφάνειες υψηλού αζώτου σε υπόστρωμα διφασικού ανοξειδωτο χάλυβα 2205 με τη μέθοδο του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (PTA) και τη χρήση αερίων μιγμάτων Ar+5 % N₂ και Ar+10 % N₂. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η μικροδομή τους καθώς και η αντοχή τους στην τριβή και στη διάβρωση.

Οι επιφάνειες δεν είχαν εμφανή ελαττώματα και το πάχος τους ήταν ίσο με 1140 ± 5 μm για το επίστρωμα Ar+5 % N₂ και 1650 ± 31 μm για το επίστρωμα Ar+10 % N₂. Το μεγαλύτερο πάχος των επιστρωμάτων Ar+10 % N₂ υποδεικνύει την ύπαρξη μεγαλύτερης θερμικής παροχής καθώς αυξάνεται η προσθήκη αζώτου στο πλασμογόνο αέριο. Η σκληρότητά τους ήταν ομοιόμορφη σε όλο το πάχος των επιστρωμάτων και ήταν μεγαλύτερη από την τιμή που αντιστοιχεί στον χάλυβα 2205 (250 ± 12 Vickers) και πιο συγκεκριμένα 283 ± 11 Vickers για το επίστρωμα Ar+5 % N₂ και 311 ± 34 Vickers για το επίστρωμα Ar+10 % N₂.

Χρησιμοποιώντας τις % κ.β. συγκεντρώσεις των στοιχείων στις εναζωτωμένες επιφάνειες, υπολογίστηκαν τις τιμές του ισοδύναμου χρωμίου (Cr_{eq}) και νικελίου (Ni_{eq}) για τον χάλυβα 2205 και για τις εναζωτωμένες επιφάνειες με τη χρήση των εξισώσεων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του τύπου στερεοποίησης που πραγματοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Η μικροδομή του επιστρώματος Ar+5 % N₂, αποτελείτο από ωστενίτη και από κυτταρικό (cellular) και σκελετικό (skeletal) φερρίτη και στερεοποιήθηκε

σύμφωνα με τον AF τύπο. Στο επίστρωμα Ag+10 % N₂, η στερεοποίηση ακολούθησε τον A τύπο και αποτελείτο κυρίως από ωστενίτη και ένα ποσοστό φερρίτη.

Με βάση τη θερμοδυναμική και κινητική ανάλυση της διαλυτοποίησης του αζώτου στον χάλυβα 2205 κατά την κατεργασία της επιφάνειάς του με το μεταφερόμενο τόξο πλάσματος, προέκυψε ότι η θερμοκρασία διάσπασης του διατομικού αζώτου σε μονατομικό άζωτο στο πλάσμα είναι ίση με 3002±50 K. Επίσης, περιγράφηκαν και υπολογίστηκαν όλες οι παράμετροι που επιδρούν θερμοδυναμικά στην διαλυτοποίηση του αζώτου στον χάλυβα 2205 (πίεση, θερμοκρασία, κραματικά στοιχεία).

Με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X προσδιορίστηκαν τα ποσοστά κατ' όγκο που καταλαμβάνουν οι φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη στις εναζωτωμένες επιφάνειες. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό του ωστενίτη βρέθηκε ίσο με 87 % κ.ο. για τα επιστρώματα Ag+5 % N₂ και 92 % κ.ο. για τα επιστρώματα Ag+10 % N₂. Η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε, επίσης, για τον προσδιορισμό της παραμόρφωσης του πλέγματος του ωστενίτη λόγω της εισαγωγής του αζώτου σε αυτό. Η παράμετρος του πλέγματος, βρέθηκε ίση με 3,605 Å για την επιφάνεια Ag+5 % N₂ και 3,622 Å για την επιφάνεια Ag+10 % N₂ ενώ για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 ήταν ίση με 3,602 Å.

Η τριβολογική μελέτη στη διάταξη ακίδας επί δίσκου, με ανταγωνιστικό υλικό το Al₂O₃, έδειξε ότι ο συντελεστής τριβής των εναζωτωμένων επιφανειών είναι περίπου ο ίδιος για τα επιστρώματα και για τον χάλυβα 2205. Ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά μία τάξη μεγέθους. Ο βασικός μηχανισμός της φθοράς είναι η πλαστική παραμόρφωση, η οποία, όμως, είναι μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε στον χάλυβα 2205 λόγω της σκλήρυνσης που έχει υποστεί το υλικό με την προσθήκη αζώτου στο πλέγμα. Επίσης, η οξειδωση της πίστας τριβής, η οποία παρατηρήθηκε στον χάλυβα 2205 και στην οποία οφείλεται η μείωση του συντελεστή τριβής με την αύξηση της ταχύτητας, δεν ήταν τόσο εμφανής στις εναζωτωμένες επιφάνειες.

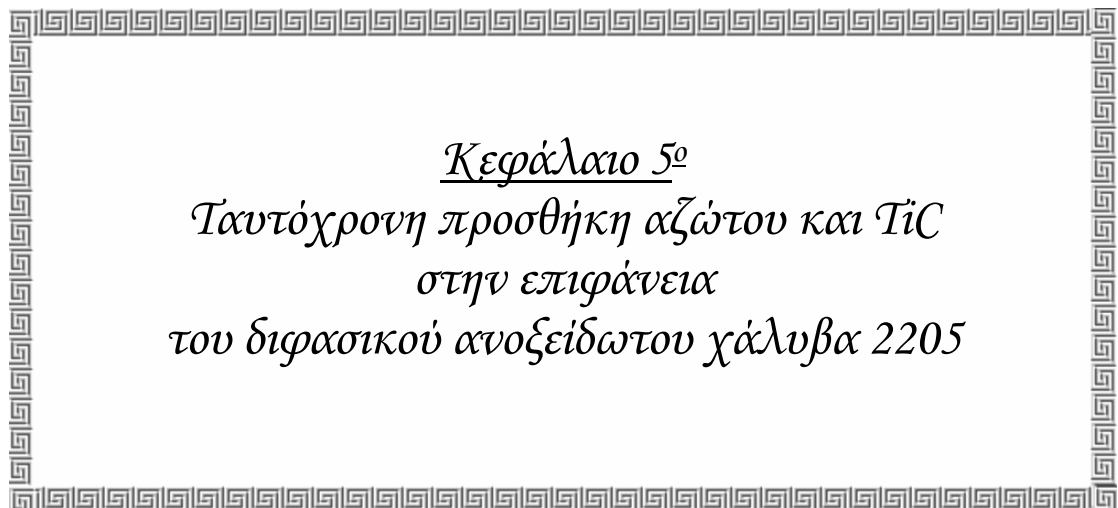
Η μελέτη της διάβρωσης έδειξε ότι η προσθήκη 5 % κ.β. αζώτου στο αέριο της συγκόλλησης είναι αρκετή για να υπάρχει βελτίωση της αντοχής στη γενική

διάβρωση. Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl έδειξαν ότι η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με τη χρήση αερίου Ar+5 % N₂ έχει περίπου την ίδια τιμή του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} με τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 ενώ η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με Ar+10 % N₂ έχει μεγαλύτερο E_{corr} από το υπόστρωμα. Η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη για τις εναζωτωμένες επιφάνειες σε σχέση με τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205. Οι εναζωτωμένες επιφάνειες είχαν πολύ μικρότερο βρόχο υστέρησης μεταξύ της ορθής και ανάστροφης σάρωσης σε σχέση με τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 γεγονός που υποδεικνύει ότι έχουν μικρότερη τάση να υποστούν διάβρωση με βελονισμούς. Οι εναζωτωμένες επιφάνειες εμφάνισαν μεγαλύτερο δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, κατά την αντίστροφη σάρωση, σε σχέση με τον χάλυβα 2205, δηλαδή τα προϊόντα που σχηματίστηκαν στις επιφάνειες αυτές τις κατέστησαν ανθεκτικότερες στο διάλυμα NaCl.

Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄ έδειξαν ότι το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι μεγαλύτερο για την επιφάνεια Ar+10 % N₂, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη για την επιφάνεια Ar+5 % N₂. Το παθητικό στρώμα που αναπτύχθηκε στις εναζωτωμένες επιφάνειες ήταν πιο σταθερό από το παθητικό στρώμα του ανοξείδωτου χάλυβα 2205, αφού είχε αντοχή σε μεγαλύτερες τιμές του δυναμικού. Η μετάβαση από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, κατά την αντίστροφη σάρωση, πραγματοποιήθηκε σε μεγαλύτερο δυναμικό μεγαλύτερο σε σχέση με το αρχικό δυναμικό διάβρωσης και για τις δύο εναζωτωμένες επιφάνειες.

Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών σε υδατικό διάλυμα FeCl₃.6H₂O ήταν υψηλότερη για τις εναζωτωμένες επιφάνειες (72 °C και για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ και 76 °C για την επιφάνεια Ar+10 % N₂) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 (53 °C). Αυτό δείχνει ότι η αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς αυξάνεται με την αύξηση του αζώτου που υπάρχει διαλυμένος στην επιφάνεια του χάλυβα. Οι τιμές του PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) υπολογίστηκαν ως 3,7 για τον χάλυβα 2205, 42,5 για την επιφάνεια Ar+5 % N₂ και 52,4 για την επιφάνεια Ar+10 % N₂.

Στα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε βελτίωση της αντοχής στην τριβή και στη διάβρωση, σε σχέση με το χάλυβα 2205. Επομένως, αποτελούν μια ικανοποιητική εναλλακτική λύση έναντι του χάλυβα 2205 σε εφαρμογές που καταπονούνται ταυτόχρονα σε τριβή και διάβρωση. Επιχειρώντας μια σύγκριση των επιστρωμάτων του παρόντος κεφαλαίου με αυτά που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στα κεφάλαια 2 και 3, μπορεί να ειπωθεί ότι σε περίπτωση που απαιτείται ιδιαίτερα υψηλή αντοχή σε τριβή, τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με ταυτόχρονη προσθήκη κεραμικού και στερεού λιπαντικού ($Al_2O_3-TiS_2$) είναι προτιμητέα γιατί παρουσίασαν τους χαμηλότερους συντελεστές τριβής και ρυθμούς φθοράς ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση δύνανται να χρησιμοποιηθούν τα επιστρώματα του παρόντος κεφαλαίου, των οποίων η παρασκευή είναι πιο οικονομική.



Κεφάλαιο 5^ο
*Ταυτόχρονη προσθήκη αζώτου και ΤιC
στην επιφάνεια
του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205*

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η προσθήκη σκληρών κεραμικών σωματιδίων στο διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205 με ταυτόχρονη προσθήκη αζώτου μέσω του πλασμογόνου αερίου με την τεχνική του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (PTA). Η σύσταση του αερίου μίγματος επιλέχθηκε να είναι 95 % κ.ο. Ar+5 % κ.ο. N₂, αφού, όπως αποδείχτηκε στο 4^ο κεφάλαιο, η ποσότητα αυτή του αζώτου είναι αρκετή ώστε να προσδώσει ικανοποιητικές ιδιότητες στο υλικό.

Τα σκληρά σωματίδια που θα προστεθούν στο κεφάλαιο αυτό είναι καρβίδια του τιτανίου. Το κεραμικό αυτό σωματίδιο επιλέχθηκε μετά από προκαταρκτικά πειράματα ταυτόχρονης προσθήκης κεραμικών σωματιδίων και αζώτου, που έδειξαν ότι το καρβίδιο του τιτανίου εμφάνισε την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα κεραμικά σωματίδια του 2^{ου} και 3^{ου} κεφαλαίου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του TiB₂ παρατηρήθηκαν περιοχές με μεγαλύτερη συγκέντρωση σωματιδίων από τις υπόλοιπες (dense areas), λόγω της μικρής πυκνότητας του TiB₂ σχέση με τον χάλυβα, με αποτέλεσμα να μην είναι ομοιόμορφη η αύξηση της αντοχής στην τριβή σε όλα τα σημεία του επιστρώματος. Η προσθήκη αζώτου στα επιστρώματα με TiN οδήγησε στη δημιουργία πόρων λόγω της υπερβολικής συγκέντρωσης αζώτου στο τήγμα. Το Al₂O₃, λόγω μικρής διαβροχής από το μεταλλικό λουτρό και δημιουργίας δύο μη αναμίξιμων υγρών, δεν μπορεί να προστεθεί σε μεγάλες ποσότητες στην επιφάνεια του χάλυβα και η προσθήκη αζώτου δεν φάνηκε να βελτιώνει αυτά τα δύο χαρακτηριστικά. Άλλωστε, το επίστρωμα που παρασκευάστηκε με την προσθήκη Al₂O₃ δεν είχε τόσο καλές αντιτριβικές ιδιότητες όσο τα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη TiC. Τέλος, η προσθήκη αζώτου και μίγματος σκόνης Al₂O₃ και TiS₂ οδήγησε στη δημιουργία TiN, αφού το άζωτο έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το τιτάριο.

5.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Σχετικά με την προσθήκη αζώτου σε σύνθετα υλικά σιδηρούχας μήτρας, υπάρχει η εργασία των M. Darabara et al. [1], οι οποίοι χρησιμοποίησαν την τεχνική PTA με πλασμογόνο και προστατευτικό αέριο μίγμα Ar+5 % κ.ο. N₂ για να παρασκευάσουν σύνθετα επιστρώματα στην επιφάνεια κοινού χάλυβα με σύσταση 0,2 % κ.β C, 1,4 %

κ.β. Mn και 0,3 % κ.β. Si, με ενίσχυση σωματιδίων TiB₂. Η τελική μικροδομή αποτελείται από σωματίδια TiB₂, τα οποία περιείχαν περιοχές πλούσιες σε άνθρακα και άζωτο και από καρβονιτρίδια του τιτανίου. Επίσης, παρατηρήθηκαν, περιοχές που ήταν πυκνές σε σωματίδια ενίσχυσης (dense areas). Ο συντελεστής τριβής του επιστρώματος έναντι ακίδας Al₂O₃ αλλά και έναντι ακίδας εργαλειοχάλυβα ήταν 0,5 έως 0,65, ανάλογα με το επιβαλλόμενο φορτίο και την ταχύτητα ολίσθησης και είναι παρόμοιος με αυτόν που αντιστοιχεί στον κοινό χάλυβα έναντι αυτών των ακίδων. Ο ρυθμός φθοράς ήταν της τάξεως του 10⁻⁴ mm³/m.

Η συμπεριφορά στη διάβρωση των σύνθετων υλικών με σιδηρούχα μήτρα δεν έχει τύχει προσοχής και η σχετική αρθρογραφία είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Οι A. Trueman et al. [2] μελέτησαν τη συμπεριφορά στη διάβρωση σύνθετου υλικού WC/κοινού χάλυβα που παρασκεύασαν τήκοντας με τόξο αργού. Η διάβρωση μελετήθηκε με πειράματα κυκλικής πόλωσης, σε όξινο περιβάλλον με τη χρήση υδατικού διαλύματος 0,5 M H₂SO₄ και σε αλκαλικό περιβάλλον με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaCl+NaOH κατάλληλης σύστασης. Οι μελετητές παρατήρησαν ότι, κατά την απόψυξη του υλικού, σχηματίζεται η ένωση Fe₃W₃C (καρβίδιο τύπου M₆C), η οποία συγκεντρώνεται στα όρια των κόκκων της μήτρας. Το σύνθετο υλικό είχε μικρότερη αντοχή στη διάβρωση σε σχέση με τον κοινό χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε, λόγω της γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ του Fe₃W₃C και της ανοδικότερης μήτρας.

Οι ίδιοι μελετητές επιχείρησαν να βελτιώσουν την αντοχή στη διάβρωση του προαναφερθέντος σύνθετου υλικού με προσθήκη Cr [3] και Co [4]. Στην πρώτη περίπτωση, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα χρωμίου και παρήχθησαν σύνθετα υλικά που περιείχαν από 1 έως 16 % κ.β. χρώμιο. Η ένωση Fe₃W₃C δεν παρατηρήθηκε στα επιστρώματα στα οποία η περιεκτικότητα σε χρώμιο ήταν μεγαλύτερη του 8 % κ.β. Η αντοχή στη διάβρωση βελτιώθηκε και στα δύο περιβάλλοντα (όξινο και αλκαλικό). Στην περίπτωση της προσθήκης Co, παρατηρήθηκε το Fe₃W₃C στα όρια των κόκκων αλλά τα κατακρημνίσματα αυτά είχαν μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα σύνθετα επιστρώματα WC/κοινού χάλυβα χωρίς προσθήκη Co. Η αντοχή στη διάβρωση βελτιώθηκε και η πιθανότερη αιτία γι' αυτό είναι ότι η διάλυση του Co μέσα στη μήτρα την καθιστά καθοδικότερη και επομένως μειώνεται το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης ανάμεσα σε αυτή και

στο $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$. Η αντοχή, όμως, στη διάβρωση με βελονισμούς στο διάλυμα $\text{NaCl}+\text{NaOH}$ μειώθηκε και αυτό αποδόθηκε στην δημιουργία ενός λιγότερο σταθερού παθητικού στρώματος.

Οι E. Pagounis και V.K. Lindroos [5] παρασκεύασαν σύνθετα υλικά ανοξειδωτής σιδηρούχας μήτρας, με μεθόδους κονιομεταλλουργίας, χρησιμοποιώντας ως σωματίδια ενίσχυσης τα Al_2O_3 , TiC , Cr_3C_2 και TiN . Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν ότι η παρουσία των σωματιδίων αυτών υποβαθμίζει την ποιότητα του παθητικού στρώματος αλλά όταν το ποσοστό τους μέσα στο σύνθετο υλικό είναι μικρό, η υποβάθμιση της ποιότητας του παθητικού στρώματος δεν αντικατοπτρίζεται στην τελική συμπεριφορά στη διάβρωση.

Στο παρόν κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman για την επιβεβαίωση της δομής των σωματιδίων ενίσχυσης και για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν οι προγενέστερες μελέτες που υπάρχουν στην αρθρογραφία. Οι B.H. Lohse et al. [6] χαρακτήρισαν με φασματοσκοπία Raman, εμπορική σκόνη TiC . Η σκόνη αυτή είχε 98% καθαρότητα και έδωσε τρεις κορυφές στα 260 cm^{-1} , 420 cm^{-1} και 605 cm^{-1} και δύο κορυφές στα 1320 και 1590 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται σε ελεύθερο άνθρακα που υπήρχε στη σκόνη. Ο P.V. Huong [7] προσδιόρισε το φάσμα Raman σκόνης TiC και προσδιόρισε τις κορυφές στα 251 , 434 και 607 cm^{-1} . Οι I. Dreiling et al. [8] προσδιόρισαν τις κορυφές του TiC στα 280 , 385 , 585 και 675 cm^{-1} . Οι K. Kazmanli et al. [9] προσδιόρισαν τις κορυφές Raman του TiN στα 210 , 310 , 419 και 556 cm^{-1} . Οι Y.H. Cheng et al. [10] προσδιόρισαν τις κορυφές Raman σε λεπτά υμένα TiN , τα οποία εναπόθεσαν πάνω σε υπόστρωμα Si . Οι κορυφές ήταν στα 235 , 320 , 440 και 570 cm^{-1} . Οι C.P. Constable et al. [11] μελέτησαν τα φάσματα Raman σε επιστρώματα TiN πάνω σε υπόστρωμα χάλυβα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο PVD. Οι κορυφές εμφανίστηκαν στα 215 , 327 , 566 , 464 , 825 και 1128 cm^{-1} . Οι I. Dreiling et al. [8] βρήκαν τις κορυφές του TiN στα 225 , 315 , 450 , και 550 cm^{-1} . Οι C.C. Chen et al. [12] προσδιόρισαν τις κορυφές TiN χρησιμοποιώντας λεπτά υμένα TiN πάνω σε κοινό χάλυβα. Οι κορυφές προέκυψαν στα 225 , 310 , 450 και 540 cm^{-1} . Οι M. Kakati et al. [13] προσδιόρισαν τις κορυφές Raman του TiN στις 210 , 310 , και 540 cm^{-1} . Οι B. Subramanian και M. Jayachandran [14] προσδιόρισαν τις κορυφές του TiN στα 320 , 440 και 570 cm^{-1} . Οι I. Dreiling et al. [8] μελέτησαν τα φάσματα Raman που προέκυψαν από καρβονιτρίδια του τιτανίου με διαφορετικό

ποσοστό άνθρακα και αζώτου. Όπως προαναφέρθηκε, οι συγκεκριμένοι ερευνητές προσδιόρισαν τις κορυφές Raman για το TiN στα 225, 315, 450, και 550 cm^{-1} και για το TiC στα 280, 385, 585 και 675 cm^{-1} . Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του άνθρακα στο καρβονιτρίδιο, δηλαδή με άλλα λόγια το x μειώνεται, οι κορυφές των 225 και 315 cm^{-1} (που αντιστοιχούν στο καθαρό TiN) μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες τιμές για να φτάσουν τελικά στα 280 και 385 cm^{-1} (τιμές που αντιστοιχούν στο καθαρό TiC). Επίσης, η ένταση της κορυφής των 450 cm^{-1} μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε άνθρακα για να εξαφανιστεί τελείως στην περίπτωση του καθαρού TiC. Αντίστροφη συμπεριφορά εμφανίζει η κορυφή των 675 cm^{-1} .

5.3 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χάλυβας UNS S31803. Η χημική του σύσταση προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.

Το υπόστρωμα είχε διαστάσεις 40x40x10 mm και αφού λειάνθηκε μέχρι τα 1200 grit, καθαρίστηκε με τη χρήση συσκευής υπερήχων. Η σκόνη αναμίχθηκε με αιθυλική αλκοόλη ώστε να δημιουργηθεί πάστα και απλώθηκε ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα με τη βοήθεια σπάτουλας. Μετά από χρονικό διάστημα 1 ώρας, το οποίο ήταν απαραίτητο ώστε να εξατμιστεί η αιθυλική αλκοόλη, το δοκίμιο τοποθετήθηκε πάνω σε κομμάτι χαλκού, για γρήγορη απόψυξη, και σαρώθηκε με το τόξο πλάσματος. Η διαδικασία φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.1. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι ιδιότητες της σκόνης TiC που χρησιμοποιήθηκε. Οι επιφάνειες του κεφαλαίου 2, που παρασκευάστηκαν με προσθήκη σκόνης TiC και αέριο Ar, θα ονομάζονται, στο παρόν κεφάλαιο, για συντομία ως «TiC-Ar» ενώ οι επιφάνειες που παρασκευάστηκαν με προσθήκη σκόνης TiC και αέριο μίγμα Ar+5 % κ.ο. N₂, θα αναφέρονται ως «TiC-Ar+5 % N₂».

Οι παράμετροι της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 2.2 και επιλέχθηκαν μετά από προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό πάχος επιστρώματος (τουλάχιστον 1 mm) και ταυτόχρονα να τακεί όλη η ποσότητα της

κεραμικής σκόνης. Η διάταξη του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε, περιγράφεται στο σχήμα 2.2.

Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής, ακολούθησε η προετοιμασία για μεταλλογραφική παρατήρηση, με τη διαδικασία που περιγράφεται στην §2.3. Οι τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ενώ η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων έγινε μέσω EDS και φασματογράφου μάζας (SIMS-secondary ion mass spectroscopy).

Οι φάσεις που ήταν παρούσες στα επιστρώματα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων X (XRD), με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K_α ($\lambda=1,54053$ Å). Η σκληρότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση σκληρόμετρου Vickers, με φορτίο ίσο με 98 N. Δέκα μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κάθε επίστρωμα ώστε να υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Vickers για να μετρηθεί η σκληρότητα της μήτρας με επιβαλλόμενο φορτίο 100 g για 15 s.

Τα φάσματα Raman λήφθηκαν με μικροφασματομέτρο Raman τύπου Renishaw Ramascope RM1000[®], του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. Ως πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε laser He-Ne, μήκους κύματος 632,8 nm. Τα φάσματα λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ενέργεια του laser στην πηγή ήταν 19 mW και στο δείγμα ~4 mW. Η επιλογή των σημείων ανάλυσης και η εστίαση της διεγείρουσας ακτινοβολίας στο δείγμα πραγματοποιήθηκε με οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός, προσαρτημένο στο σύστημα, με αντικειμενικό φακό μεγέθυνσης X50. Η συλλογή και ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε με ολογραφικό φράγμα περίθλασης (grating) με 1800 εγκοπές/mm. Το εύρος της οπής εισόδου (entrance slit) ρυθμίστηκε στα 4 μm . Η διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα προσδιορίστηκε περίπου στα 0,4 cm^{-1} , βάσει της σκέδασης Rayleigh του laser He-Ne. Η διάμετρος της περιοχής ανάλυσης ήταν ~ 1 μm . Για την ευθυγράμμιση του μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιήθηκε Si γνωστής εκπομπής. Η επεξεργασία των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα GRAMS32.

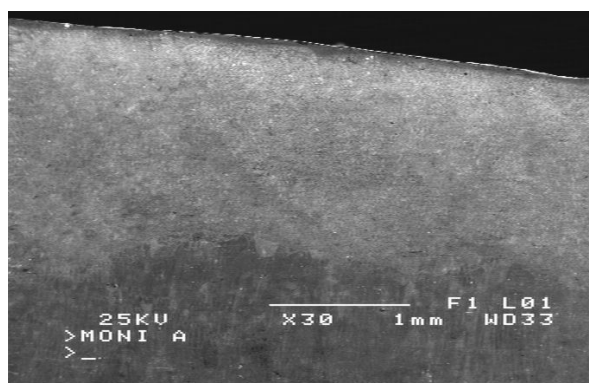
Η τριβολογική μελέτη των επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G99-95, με τη διαδικασία που περιγράφεται στην §2.3. Η δοκιμή κυκλικής πόλωσης (cyclic polarization) έγινε κατά το πρότυπο ASTM G61-86, με τη διαδικασία που περιγράφεται στην §4.3. Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των επιστρωμάτων στη διάβρωση με βελονισμούς, που αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες αστοχίας στους ανοξειδωτους χάλυβες, χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο G48- Method C, όπως περιγράφεται στην §1.2.

5.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

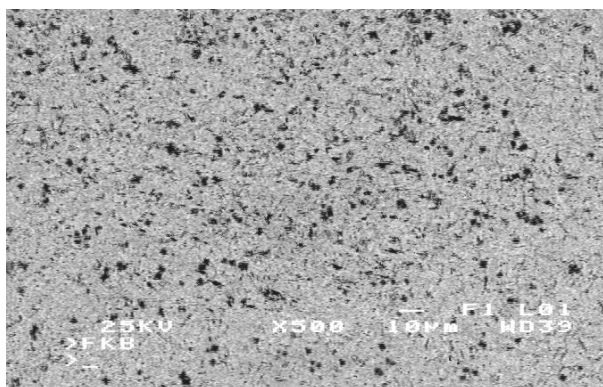
5.4.1 Μικροδομή

Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η κάθετη τομή του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂. Το πάχος του επιστρώματος μετρήθηκε ίσο με $1,36 \pm 0,03$ mm. Το επίστρωμα δεν είχε πόρους, άτηκτη σκόνη και πυκνές περιοχές σωματιδίων ενίσχυσης.

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η τυπική μικροδομή του επιστρώματος. Αποτελείται από ομοιόμορφα διεσπαρμένα σωματίδια ενίσχυσης, τα οποία καταλαμβάνουν το 20 ± 2 % κ.ο., όπως προέκυψε από την μέτρηση με πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας, σε διαφορετικές μεταλλογραφίες του επιστρώματος αυτού. Η περιεκτικότητα αυτή είναι ίδια με την τιμή που μετρήθηκε για τα επιστρώματα TiC-Ar, στην §2.4.1 (πίνακας 2.3).



Σχήμα 5.1: Κάθετη τομή του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂.



Σχήμα 5.2: Τυπική μικροδομή του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂.

Στον πίνακα 5.1, φαίνεται μια σύγκριση της μέσης χημικής σύστασης των επιστρωμάτων TiC-Ar που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο 2 και των επιστρωμάτων TiC-Ar+5 % N₂ του παρόντος κεφαλαίου, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Είναι χαρακτηριστικό ότι, στη δεύτερη περίπτωση, η συγκέντρωση του αζώτου μέσα στο επίστρωμα είναι ίση με 0,65 % κ.β.

	N	C	Si	Ti	Mn	Mo	Fe	Cr	Ni
TiC-Ar	0,09	2,91	0,34	12,83	0,52	2,58	56,70	19,83	4,2
TiC-Ar+5 % N ₂	0,65	2,87	0,52	12,72	0,48	2,46	53,64	21,86	4,8

Πίνακας 5.1: Μέση χημική σύσταση των επιστρωμάτων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας (% κ.β.)

Αν θεωρηθεί ότι τα σωματίδια ενίσχυσης είναι TiC και ότι η πυκνότητα του σύνθετου επιστρώματος είναι, σύμφωνα με τον κανόνα των μιγμάτων (rule of mixtures) περίπου ίση με $0,8 \times 7,8 + 0,2 \times 4,93 = 7,23 \text{ g/cm}^3$ (7,8 g/cm³ είναι η πυκνότητα του ανοξειδωτού χάλυβα 2205 και 4,93 g/cm³ είναι η πυκνότητα του TiC), τότε σε 723 g επιστρώματος υπάρχουν, κατά μέσο όρο, $20 \pm 2 \text{ cm}^3$ σωματίδια TiC, δηλαδή $98,6 \pm 9,9 \text{ g TiC}$ ή αλλιώς $78,9 \pm 7,9 \text{ g Ti}$, από το οποίο προκύπτει $10,91 \pm 1,09 \text{ \% κ.β. Ti}$ στο επίστρωμα. Τα αποτελέσματα του φασματογράφου μάζας που δίνονται στον πίνακα 5.1, έδειξαν ένα ελαφρώς μεγαλύτερο % κ.β. ποσοστό στο επίστρωμα (12,83 % κ.β. για το επίστρωμα TiC-Ar και 12,72 % κ.β. για το επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂). Η βασική αιτία, φαίνεται ότι είναι το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν την τάση να μεταφέρονται στην επιφάνεια του λουτρού, λόγω της μικρότερης πυκνότητάς τους σε σχέση με αυτό και επειδή οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας μάζας πραγματοποιήθηκαν στην στιλβωμένη εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων, ήταν πιο πλούσια σε σωματίδια από το υπόλοιπο επίστρωμα.

Στους παραπάνω υπολογισμούς θεωρήθηκε ότι τα σωματίδια είναι TiC αλλά, όπως είναι γνωστό, το άζωτο εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα στο πλέγμα του TiC [15]. Η ύπαρξη ή μη αζώτου στα σωματίδια ενίσχυσης δεν είναι δυνατό να πιστοποιηθεί με την ανάλυση EDS, αφού η ακτινοβολία K του αζώτου (0,3924 keV) συμπίπτει με την ακτινοβολία L του τιτανίου ($L_{II} = 0,3953$ keV και $L_{III} = 0,4013$ keV) [16]. Το θέμα αυτό θα διερευνηθεί παρακάτω, με τις μεθόδους της περίθλασης ακτίνων X και της φασματοσκοπίας Raman. Αν τα σωματίδια είναι, όντως, του τύπου TiC_xN_y , τότε η πυκνότητα των σωματιδίων δεν είναι ίση με $4,93$ g/cm³ αλλά δίνεται από τον τύπο [17]: $\rho = \{1,295(x+y) - 1,5105x + 0,5734(x+y) + 4,6363\}$ g/cm³. Πραγματοποιώντας τους υπολογισμούς της προηγούμενης παραγράφου, για διάφορες ρεαλιστικές τιμές των x και y, προκύπτει ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή για το % κ.β. Ti, επομένως θα μπορούσε να είναι ένας συνεργιστικός παράγοντας για την απόκλιση που παρατηρήθηκε. Σε κάθε περίπτωση, όμως, είτε τα σωματίδια θεωρηθούν ως TiC είτε ως TiC_xN_y , απαιτείται η % κ.ο. συγκέντρωση των σωματιδίων στην επιφάνεια να είναι περίπου 23 % κ.ο. ώστε να δικαιολογείται η συγκέντρωση του τιτανίου στην περιοχή αυτή.

Όπως αναφέρθηκε στην §2.4.1, η μορφολογία των σωματιδίων ενίσχυσης στα επιστρώματα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη σκόνης TiC, δείχνει ότι η χημική σύσταση του τήγματος μετέβαλλε το διάγραμμα θερμοδυναμικής ισορροπίας ώστε το σημείο A να βρίσκεται πιο κοντά στο σημείο K (σχήμα 2.7). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μην αναπτυχθούν τα σωματίδια ενίσχυσης ελεύθερα στο τήγμα για πολύ χρόνο και να μην έχουν την δυνατότητα να γίνουν ευμεγέθεις δενδρίτες, όπως είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες παρόμοιων επιστρωμάτων (βλ. §2.4.1 για περισσότερες λεπτομέρειες). Η περιορισμένη ανάπτυξη των σωματιδίων, που παρατηρείται και στο επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂ (σχήμα 5.2) δείχνει ότι, και στην περίπτωση αυτή, συνέβη το ίδιο.

Η κατανομή των στοιχείων στον ωστενίτη και στο φερρίτη είναι πολύ σημαντική για τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του υλικού. Τα κραματικά στοιχεία που υπάρχουν σε έναν χάλυβα είναι, είτε α-φερρογόνα, δηλαδή σταθεροποιούν τον α-φερρίτη, είτε γ-φερρογόνα, τα οποία σταθεροποιούν τον γ-ωστενίτη. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα Cr, Mo, Si, W, V, Al και Ti ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα Ni, N, Mn και

Co. Αν, κατά την απόψυξη, υπάρχει ο απαραίτητος χρόνος για τη διάχυση αυτών των στοιχείων, τα α-φερρογόνα στοιχεία συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στη φάση του φερρίτη, ενώ τα γ-φερρογόνα στοιχεία εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στη φάση του ωστενίτη. Αυτός ο μικροδιαφορισμός των στοιχείων δεν είναι επιθυμητός γιατί μειώνει την αντοχή του υλικού στη διάβρωση. Όταν οι δύο φάσεις έχουν μεγάλη διαφορά στη χημική σύσταση, εμφανίζονται φαινόμενα γαλβανισμού μεταξύ τους [18-20]. Επίσης, καθώς η αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς καθορίζεται από τον αριθμό PREN (Pitting Resistance Equivalent Number)= % κ.β. Cr + 3.3 % κ.β. Mo + 16 % κ.β. N, είναι προφανές ότι, αφού η αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς εξαρτάται από τη συγκέντρωση των εν λόγω κραματικών στοιχείων, είναι αναγκαίο να μην υπάρχει χημικός διαφορισμός μεταξύ των δύο φάσεων ώστε να έχουν και οι δύο εξίσου μεγάλη αντοχή στη διάβρωση. Μια ακόμη ανεπιθύμητη συνέπεια του χημικού διαφορισμού είναι η δημιουργία της ψαθυρής φάσης σ, στη φάση του φερρίτη, όταν αυτός περιέχει μεγάλη συγκέντρωση Cr και Mo [21].

Η κατανομή των στοιχείων στα επιστρώματα TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, που προέκυψε μετά από πολλές αναλύσεις EDS στις δύο φάσεις, φαίνεται στον πίνακα 5.2. Στο πίνακα αυτόν, παρατίθενται, για σύγκριση, και οι αντίστοιχες τιμές για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205, από το κεφάλαιο 1.

Στοιχείο (% κ.β.)	% κ.β στον α [x] _α			% κ.β στον γ [x] _γ		
	TiC-Ar	TiC-Ar+5%N ₂	2205	TiC-Ar	TiC-Ar+5%N ₂	2205
Cr	23,00 ±0,15	23,30 ±0,17	22,33 ±0,12	20,01 ±0,11	21,87 ±0,13	21,07 ±0,11
Ni	4,84 ±0,07	4,46 ±0,07	4,88 ±0,07	6,39 ±0,09	5,45 ±0,07	5,14 ±0,05
Mo	3,04 ±0,05	3,48 ±0,06	4,01 ±0,06	2,75 ±0,07	3,18 ±0,05	3,52 ±0,03

Πίνακας 5.2: Κατανομή των κύριων κραματικών στοιχείων στις φάσεις του φερρίτη και του ωστενίτη για τα επιστρώματα TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση EDS.

Στοιχείο (% κ.β.)	Συντελεστής κατανομής $[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$		
	Cr	Ni	Mo
TiC-Ar	1,14 ± 0,02	0,75 ± 0,02	1,11 ± 0,01
TiC-Ar+5 % N ₂	1,07 ± 0,03	0,81 ± 0,02	1,09 ± 0,02
2205	1,06 ± 0,02	0,95 ± 0,01	1,14 ± 0,01

Πίνακας 5.3: Συντελεστές κατανομής των κύριων κραματικών στοιχείων στις φάσεις του φερρίτη και του ωστενίτη για τα επιστρώματα TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂.

Οι συντελεστές κατανομής των στοιχείων (partition coefficient), δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στον φερρίτη προς τη συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στον ωστενίτη, $[x]_{\alpha}/[x]_{\gamma}$, δίνονται στον πίνακα 5.3. Συγκρίνοντας τις τιμές των συντελεστών κατανομής των στοιχείων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι, στην περίπτωση της επιφάνειας TiC-Ar, το χρώμιο εμφανίζει αυξημένο διαφορισμό στο φερρίτη και το νικέλιο στον ωστενίτη, σε σχέση με τον χάλυβα 2205. Αντίθετα, η διάχυση του Mo, ήταν περιορισμένη, καθώς είναι ένα πιο βαρύ στοιχείο και ο ρυθμός απόψυξης της επιφάνειας, δεν την ευνόησε. Οι συντελεστές κατανομής των στοιχείων στην επιφάνεια TiC-Ar+5 % N₂, δείχνουν μικρότερο χημικό διαφορισμό σε σχέση με την επιφάνεια TiC-Ar. Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου οδηγεί σε πιο ισορροπημένη κατανομή των στοιχείων στις δύο φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη, κατά τη στερεοποίηση τηγμάτων διφασικών ανοξειδωτων χαλύβων [22]. Επομένως, αν και το άζωτο έχει ιδιαίτερα μεγάλη διαλυτότητα στο πλέγμα Ti-C, η πιο ισορροπημένη κατανομή των στοιχείων στις δύο φάσεις της μήτρας, είναι μια ένδειξη ότι δεν διαλύθηκε όλη η ποσότητα του αζώτου στο πλέγμα των σωματιδίων αλλά ένα ποσοστό παρέμεινε στο τήγμα της μήτρας.

Το καρβονιτρίδιο του τιτανίου έχει την κρυσταλλική δομή Fm-3m, όπως και τα TiC και TiN. Σχετικά με τη δομή του, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα. Σύμφωνα με το μοντέλο του Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases [23], τα άτομα Ti, C και N καταλαμβάνουν τυχαία τις θέσεις στις κορυφές της κυβικής κυψελίδας και στα μέσα των ακμών της. Αυτό το μοντέλο, όμως, έρχεται σε αντίθεση με τη δομή των TiC και TiN, όπου το Ti καταλαμβάνει τις θέσεις των κορυφών της κυβικής κυψελίδας και τα C και N καταλαμβάνουν τις θέσεις στα μέσα των ακμών. Μια πιο αποδεκτή προσέγγιση έχει δοθεί με το δεύτερο μοντέλο των A.A. Adjaottor et al. [24], όπου το Ti καταλαμβάνει τις θέσεις των κορυφών της

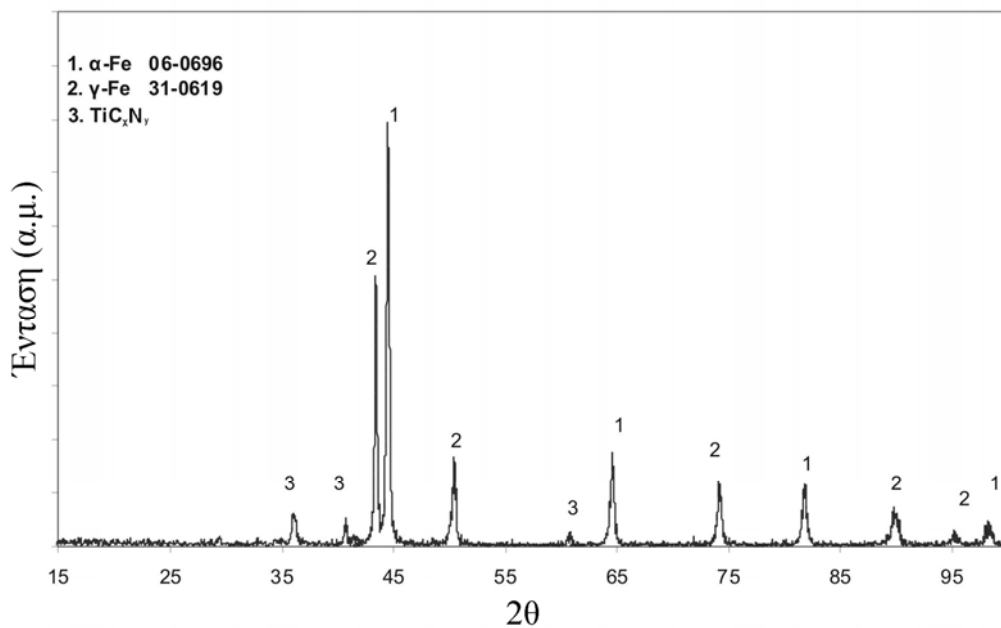
κυψελίδας και τα C και N καταλαμβάνουν τυχαία τις θέσεις στα μέσα των ακμών. Στο υπο-πλέγμα των C και N ενδέχεται να υπάρχουν κάποιες κενές θέσεις (vacancies) όταν η χημική σύσταση δεν αντιστοιχεί στη στοιχειομετρική (TiC_xN_{1-x}).

Η σκληρότητα του επιστρώματος $TiC-Ar+5\% N_2$ βρέθηκε ίση με $650\pm 40\text{ kg/mm}^2$ και είναι πρακτικά παρόμοια με την τιμή που μετρήθηκε στο επίστρωμα $TiC-Ar$, η οποία είναι $633\pm 46\text{ kg/mm}^2$. Η αύξηση της τιμής της σκληρότητας σε σχέση με τη σκληρότητα του μη ενισχυμένου χάλυβα 2205 ($250\pm 12\text{ kg/mm}^2$) είναι σαφής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέτρηση της σκληρότητας της μήτρας των σύνθετων επιστρωμάτων, με τη χρήση μικροσκληρόμετρου, η οποία βρέθηκε ίση με $285\pm 12\text{ kg/mm}^2$ για το επίστρωμα $TiC-Ar$ και $293\pm 10\text{ kg/mm}^2$ για το επίστρωμα $TiC-Ar+5\% N_2$. Η αύξηση της τιμής της σκληρότητας της μήτρας σε σχέση με το μη ενισχυμένο χάλυβα 2205 οφείλεται στο γεγονός ότι η κατεργασία με το τόξο πλάσματος οδηγεί σε εκλέπτυνση των κόκκων της μήτρας. Το μικρό μέγεθος των κόκκων σε ένα πολυκρυσταλλικό μέταλλο επιδρά θετικά στη σκληρότητά του και γενικότερα στις μηχανικές ιδιότητές του γιατί, όσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων τόσο αυξάνεται η συνολική επιφάνεια των ορίων τους, τα οποία αποτελούν εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών.

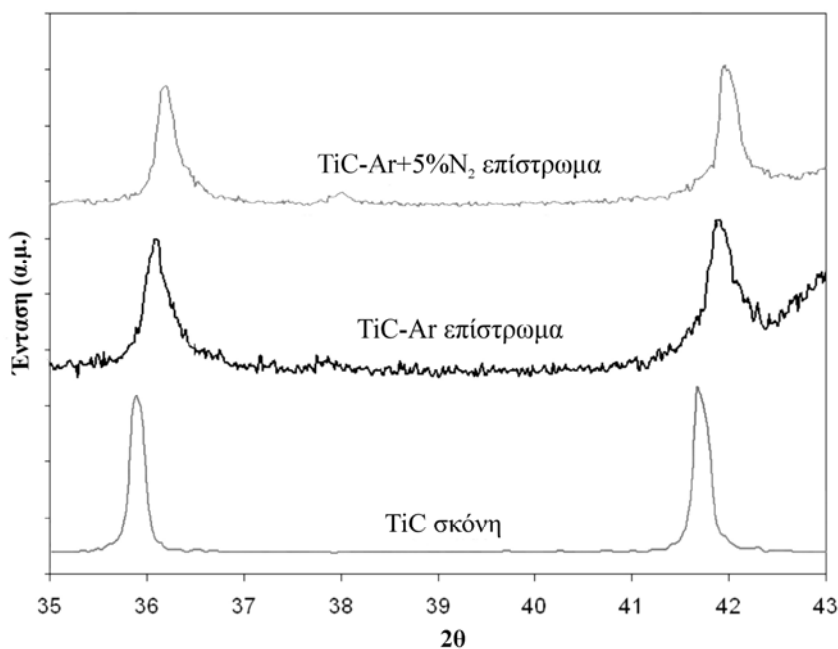
5.4.2 Περίθλαση ακτίνων X

Στο σχήμα 5.3, παρουσιάζεται το φάσμα της περίθλασης ακτίνων X για το επίστρωμα $TiC-Ar+5\% N_2$. Όπως και στην περίπτωση των επιστρωμάτων $TiC-Ar$, η μήτρα είναι ωστενιτοφερριτική.

Για την αποσαφήνιση της ταυτότητας των σωματιδίων ενίσχυσης, τόσο στα επιστρώματα $TiC-Ar$ όσο και στα $TiC-Ar+5\% N_2$, πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X, για τις γωνίες $2\theta=35^\circ-43^\circ$ ($0,611-0,750\text{ rad}$), όπου εμφανίζονται οι δύο κορυφές των σωματιδίων με τη μεγαλύτερη ένταση. Παράλληλα, η ίδια μέτρηση έγινε και στην σκόνη TiC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιστρωμάτων. Όπως φαίνεται από το φάσμα που προέκυψε (σχήμα 5.4), υπάρχει μια μετατόπιση των κορυφών προς μεγαλύτερες γωνίες, σε σχέση με τις γωνίες που αντιστοιχούν στην αρχική σκόνη TiC .



Σχήμα 5.3: Περίθλαση ακτίνων X του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂.



Σχήμα 5.4: Περίθλαση ακτίνων X της σκόνης TiC που χρησιμοποιήθηκε και των επιστρωμάτων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, στις γωνίες 2θ=35°-43°.

Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων της οικογένειας (hkl) μπορεί να υπολογιστεί από το σχήμα 5.4, χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg, σύμφωνα με τον

$$\text{οποίο } d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Cu-K $_{\alpha}$ και είναι ίσο με 1,54056 Å και θ είναι η γωνία περίθλασης (rad). Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 5.4. Στη συνέχεια, είναι δυνατό να προσδιοριστεί η παράμετρος του κυβικού πλέγματος (a), αφού στους κυβικούς κρυστάλλους, η απόσταση d_{hkl} δίνεται από τον τύπο

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

(hkl)	(200)			(111)		
	2 θ (deg)	θ (rad)	d (Å)	2 θ (deg)	θ (rad)	d (Å)
TiC σκόνη	41,702	0,3649	2,164	35,875	0,3131	2,501
TiC-Ar επίστρωμα	41,898	0,3656	2,154	36,117	0,3152	2,485
TiC-Ar+5 % N $_2$ επίστρωμα	41,943	0,3660	2,152	36,192	0,3158	2,480

Πίνακας 5.4: Πλεγματικές αποστάσεις των επιπέδων (200) και (111) για τη σκόνη TiC που χρησιμοποιήθηκε και για τα σωματίδια ενίσχυσης των δύο επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν ($l = 0,1$ nm).

Με τον τρόπο αυτό, προκύπτει ότι η παράμετρος πλέγματος είναι ίση με $4,330 \pm 0,003$ Å για την σκόνη TiC που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των επιστρωμάτων, $4,306 \pm 0,003$ Å για τα σωματίδια ενίσχυσης του επιστρώματος TiC-Ar και $4,300 \pm 0,006$ Å για τα σωματίδια ενίσχυσης του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N $_2$. Η σμίκρυνση της κυψελίδας αποδεικνύει την αντικατάσταση ατόμων άνθρακα από άτομα αζώτου [25]. Συνεπώς, τα σωματίδια ενίσχυσης και στα δύο επιστρώματα είναι καρβονιτρίδια του τιτανίου (TiC $_x$ N $_y$). Στην περίπτωση του επιστρώματος TiC-Ar, το άζωτο προήλθε από την αρχική σύσταση του ανοξείδωτου χάλυβα 2205 (πίνακας 1.6). Επειδή, όμως, αυτή η μετατόπιση των κορυφών θα μπορούσε θεωρητικά να οφείλεται σε παρουσία μη στοιχειομετρικού TiC (το καρβίδιο του τιτανίου έχει ένα εύρος χημικών συστάσεων, δηλαδή μπορεί να περιγραφεί με τον χημικό τύπο TiC $_x$, με $0,47 < x < 0,97$ [26]) ή σε παραμένουσες θερμικές τάσεις (thermal residual stresses) στα σωματίδια [27], πραγματοποιήθηκε μελέτη των σωματιδίων και με φασματοσκοπία Raman (§5.4.3) ώστε να εξακριβωθεί αν πρόκειται, όντως, για καρβονιτρίδια του τιτανίου.

Ο προσδιορισμός του ποσοστού ωστενίτη και φερρίτη της μήτρας έγινε κατά τον ίδιο τρόπο, όπως και στα προηγούμενα κεφάλαια (§1.3.2 και §2.4.2) και βρέθηκε ότι το ποσοστό του ωστενίτη είναι ίσο με 40 % κ.ο. ενώ το ποσοστό του φερρίτη είναι ίσο με 60 % κ.ο. Τα ποσοστά αυτά είναι πλησιέστερα στα αρχικά ποσοστά του ανοξείδωτου χάλυβα 2205 σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά του επιστρώματος

TiC-Ag, γεγονός που υποδεικνύει ότι ένα μέρος του αζώτου διαλύθηκε μέσα στη μήτρα και, ως γ-φερρογόνο, βοήθησε στην αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη. Η παρουσία αζώτου στη μήτρα συνετέλεσε, επίσης, και στην αύξηση της σκληρότητας της σε σχέση με τη σκληρότητα του χάλυβα 2205, μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος.

5.4.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman [28,29] ασχολείται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας του φωτός που προσπίπτει σε ένα μόριο κατά την ανελαστική σκέδαση αυτού. Το φαινόμενο Raman είχε περιγραφεί θεωρητικά, το 1923, από τον Αυστριακό φυσικό Adolf Smekal [30]. Η πρώτη πειραματική επιβεβαίωση του φαινομένου έγινε, το 1928, από τους C.V. Raman και K.S. Krishnan [31], σχεδόν ταυτόχρονα με τους Ρώσους G.S. Landsberg και L.I. Mandelstam [32].

Έστω μια δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που συνίσταται από μια πληθώρα φωτονίων διαφόρων συχνοτήτων. Η ενέργεια ενός φωτονίου είναι ίση με $h\nu_0$, όπου $h=6,6262 \times 10^{-34}$ J.s είναι η σταθερά του Planck και ν_0 είναι η συχνότητα του φωτονίου. Όταν μια τέτοια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει πάνω σε ύλη, μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα μόρια που την αποτελούν με τους εξής τρόπους:

α) Απορρόφηση ακτινοβολίας, όταν η ενέργεια του φωτονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ισούται με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο πιθανών ενεργειακών επιπέδων του μορίου ($\Delta E = h\nu_0$). Αν η ποσότητα ΔE ορίζει τη διαφορά μεταξύ ενός ενεργειακού επιπέδου E'' και ενός χαμηλότερου κβαντικού επιπέδου E' , δηλαδή $\Delta E = E'' - E'$, τότε το μόριο απορροφά την ακτινοβολία όταν διεγείρεται από το E' στο E'' .

β) Εκπομπή ακτινοβολίας ή φθορισμός, όταν, το μόριο μεταβαίνει από διεγερμένη σε χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη ή στη θεμελιώδη κατάσταση, δηλαδή από το E'' στο E' . Στην περίπτωση αυτή, το μόριο εκπέμπει ακτινοβολία της οποίας η ενέργεια είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων (E'' και E') του μορίου.

γ) Σκέδαση. Τα περισσότερα των σκεδαζόμενων φωτονίων μένουν ενεργειακά αμετάβλητα, (ελαστική σκέδαση Rayleigh). Ένα μικρότερο μέρος της σκεδαζόμενης

ακτινοβολίας υφίσταται την σκέδαση Brillouin και παρουσιάζει συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_B$ ($\nu_B=1-100\text{GHz}$). Μόλις το 10^{-7} % των προσπίπτοντων φωτονίων υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Κατά την ανελαστική σκέδαση Brillouin, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία παρουσιάζει συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_B$ ($\nu_B=0,1-10 \text{ GHz}$) και αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο προσδιορισμού των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού. Κατά την ανελαστική σκέδαση Raman, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία παρουσιάζει συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_R$, $\nu_R > 10^2 - 10^5 \text{ GHz}$ και χρησιμεύει στην ταυτοποίηση υλικών. Η διαφορά των συχνοτήτων σκεδαζόμενου και προσπίπτοντος φωτός ν_R ονομάζεται μετατόπιση (shift) Raman και μπορεί να είναι θετική ή αρνητική. Η μετατόπιση αυτή ισοδυναμεί με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου. Κάποιες από τις συγκρούσεις έχουν ως συνέπεια την κβαντισμένη μετάβαση του μορίου σε ένα υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο από το αρχικό, με ταυτόχρονη απώλεια ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου και σκέδασή του με χαμηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu$ αρνητικό - περιοχή γραμμών Stokes). Αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε μια ενεργειακή κατάσταση διαφορετική της θεμελιώδους, η αλληλεπίδρασή του με ένα φωτόνιο μπορεί επίσης να προκαλέσει την κβαντισμένη ενεργειακή του μετάβαση σε χαμηλότερο επίπεδο αυτή τη φορά, ενώ αντίθετα το προσπίπτον φωτόνιο, έχοντας κερδίσει ενέργεια, σκεδαάζεται με υψηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu$ θετικό - περιοχή γραμμών anti-Stokes). Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, σε θερμοκρασία δωματίου τα περισσότερα μόρια θα βρίσκονται στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση και πολύ λίγα στην πρώτη διεγερμένη. Έτσι, τα φάσματα Raman εμφανίζουν στην περιοχή των γραμμών Stokes κορυφές με εντάσεις ισχυρότερες από τις αντίστοιχες της περιοχής anti-Stokes. Αφού μάλιστα και οι δυο περιοχές δίνουν τις ίδιες πληροφορίες, συνηθίζεται να καταγράφεται μόνο η περιοχή Stokes του φάσματος.

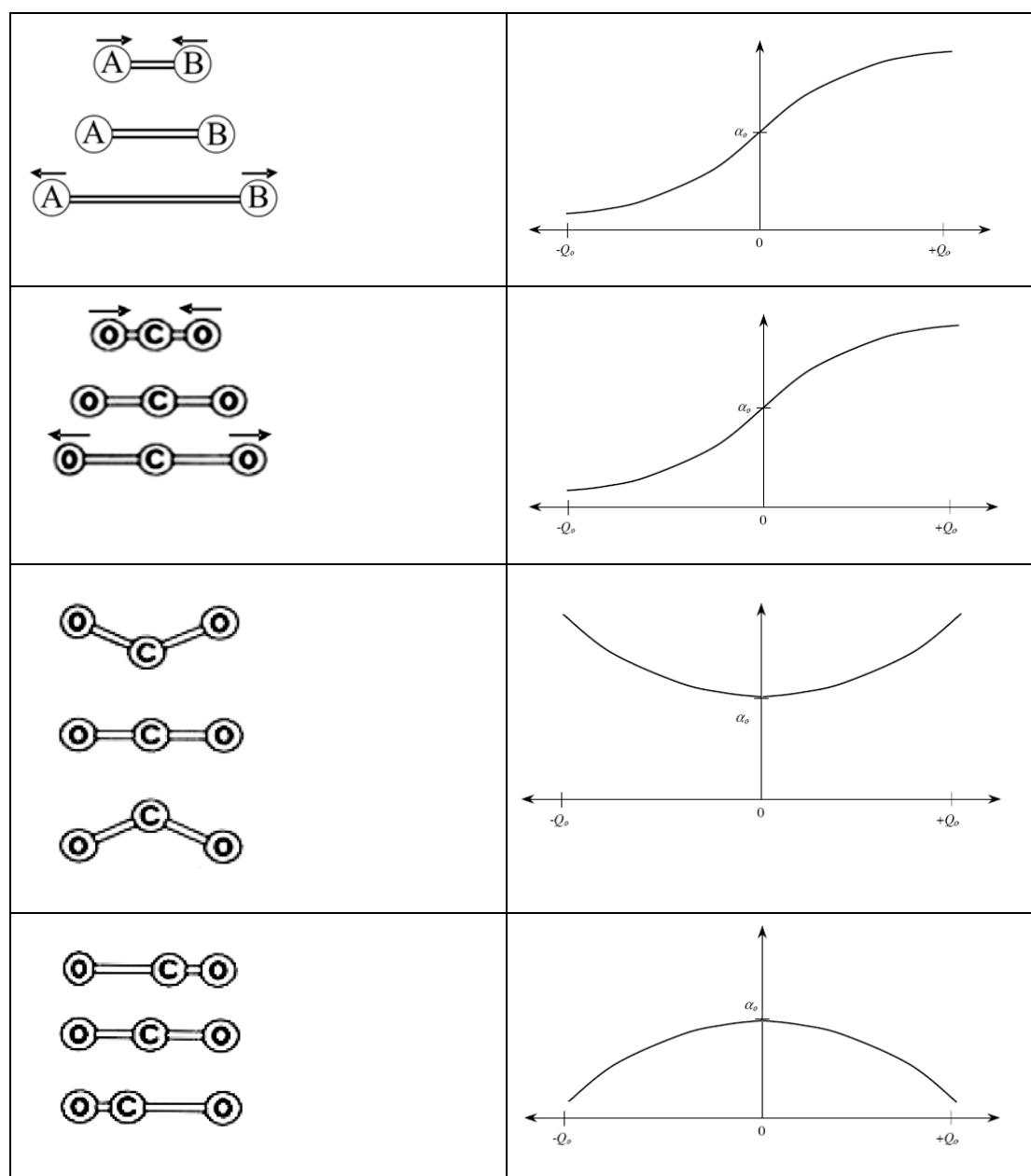
Η ενεργειακή κατάσταση, E , ενός μορίου συνίσταται από το άθροισμα της περιστροφικής του ενέργειας E_r (περιστροφή αυτού γύρω από το κέντρο μάζας του), της δονητικής του ενέργειας E_v (περιοδικές μετατοπίσεις των ατόμων του γύρω από τις θέσεις ισορροπίας) και της ηλεκτρονιακής, E_e από την κίνηση των ηλεκτρονίων στο μόριο, $E = E_r + E_v + E_e$. Ο μηχανισμός του φαινομένου Raman είναι ο εξής: τα μόρια τα οποία βρίσκονται αρχικά στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, προσλαμβάνουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία και μεταβαίνουν σε μια ενδιάμεση κατάσταση, η οποία είναι «φανταστική» (virtual state), δεν ταυτίζεται δηλαδή με καμία από τις πραγματικές ενεργειακές καταστάσεις του μορίου. Κατά την

αποδιέγερση, τα μόρια επιστρέφουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, είτε στο δονητικό επίπεδο από το οποίο ξεκίνησαν (σκέδαση Rayleigh), είτε σε κάποιο άλλο δονητικό επίπεδο του οποίου ο κβαντικός αριθμός διαφέρει από αυτόν του αρχικού κατά $\Delta v = \pm 1$ (σκέδαση Raman). Η διέγερση του μορίου στην ενδιάμεση κατάσταση (virtual state) διαρκεί περίπου 10^{-14} sec ενώ αν η διέγερση γινόταν σε μια πραγματική ενεργειακή κατάσταση του μορίου, θα είχαμε εκπομπή ακτινοβολίας (φθορισμό) και θα διαρκούσε περίπου 10^{-9} sec. Γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω, ότι οι μετατοπίσεις Raman (ν_R) της συχνότητας, σε σχέση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ν_0 , που αντιπροσωπεύουν την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, ισοδυναμούν με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης του μορίου.

Μια μοριακή δόνηση (έκταση, συμπίεση ή κάμψη των δεσμών) είναι ενεργή στη φασματοσκοπία Raman (Raman active) όταν η μεταβολή της πολωσιμότητας (στη θέση ισορροπίας) κατά τη διάρκεια της δόνησης, να είναι διάφορη του μηδενός. Η πολωσιμότητα (polarizability) ενός μορίου είναι ένα μέγεθος που αντιπροσωπεύει την ευκολία με την οποία παραμορφώνεται το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου και είναι συνάρτηση των συντεταγμένων των πυρήνων των ατόμων που αποτελούν το μόριο. Αν μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει πάνω σε ένα μόριο, τότε επάγεται στο μόριο μια διπολική ροπή (P) ίση με $P = \alpha E$, όπου α είναι η πολωσιμότητα και E η ηλεκτρική συνιστώσα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Όλα τα διατομικά μόρια A-B, είτε αποτελούνται από δύο όμοια άτομα (A=B), είτε από δύο διαφορετικά (A≠B) δίνουν φάσμα Raman. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τη δόνηση του δεσμού A-B (έκταση-συμπίεση), όταν ο δεσμός βρίσκεται στη μέγιστη συμπίεση, το ηλεκτρονιακό νέφος δέχεται τη μέγιστη επίδραση από τους πυρήνες των ατόμων και η ευκολία να παραμορφωθεί υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή η πολωσιμότητά του, είναι ελάχιστη. Αντίθετα, όταν ο δεσμός βρίσκεται στην μέγιστη επέκταση δέχεται την ελάχιστη επίδραση από τους πυρήνες των ατόμων και η πολωσιμότητά του, είναι μέγιστη. Σε όλες τις ενδιάμεσες θέσεις της έκτασης ή συμπίεσης του δεσμού, η πολωσιμότητα μεταβάλλεται ανάλογα. Στο σχήμα 5.5, απεικονίζεται μια γραφική παράσταση της μεταβολής της πολωσιμότητας σε σχέση με την μεταβολή του δεσμού από τη θέση ισορροπίας. Όπως φαίνεται στο σχήμα

αυτό, η μεταβολή της πολωσιμότητας στη θέση ισορροπίας είναι διάφορη του μηδενός και επομένως η δόνηση του δεσμού στο μόριο AB είναι ενεργή στη φασματοσκοπία Raman. Στην περίπτωση του μορίου CO₂ μόνο η πρώτη περίπτωση δόνησης που φαίνεται στο σχήμα 5.5 είναι ενεργή στη φασματοσκοπία Raman, αφού στις άλλες δύο περιπτώσεις η μεταβολή της πολωσιμότητας στη θέση ισορροπίας είναι ίση με μηδέν.



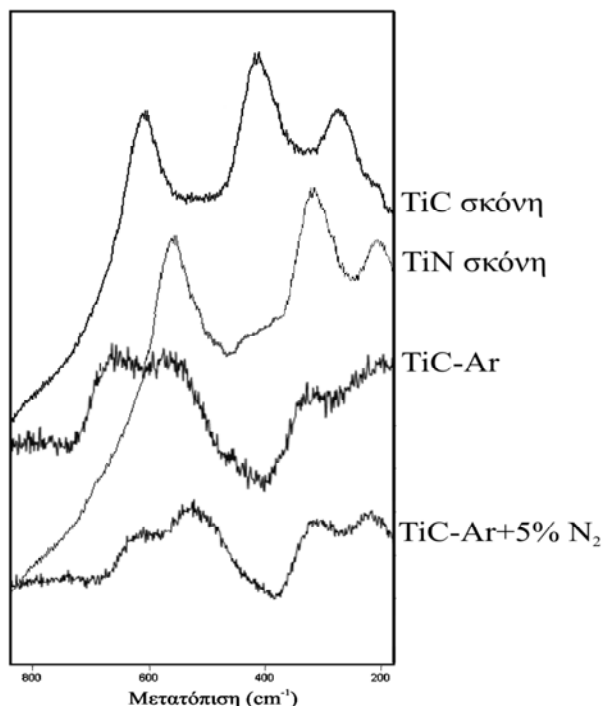
Σχήμα 5.5: Γραφική απεικόνιση α), β) Raman ενεργών και γ), δ) Raman ανενεργών δονήσεων και της μεταβολής της πολωσιμότητας του μορίου σε κάθε περίπτωση.

Τα φάσματα Raman παρουσιάζονται ως δισδιάστατα γραφήματα στα οποία ο κατακόρυφος άξονας αναπαριστά την ένταση του σήματος που λαμβάνεται μετά τη σκέδαση Raman από τα μόρια του δείγματος και ο οριζόντιος άξονας δείχνει τη μετατόπιση Raman σε κυματάρθμους (cm^{-1}). Ο κυματάρθμος ορίζεται ως $k=2\pi/\lambda_0=2\pi\nu_0/c$, όπου λ_0 το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ν_0 η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και c η ταχύτητα του φωτός. Οι μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων λαμβάνουν χώρα σε συχνότητες μεταξύ 1 και 10^2 cm^{-1} . Οι αντίστοιχες δονητικές μεταπτώσεις παρατηρούνται σε υψηλότερες συχνότητες μεταξύ 10^2 και 10^4 cm^{-1} . Τέλος, οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις παρατηρούνται σε ακόμα υψηλότερες συχνότητες μεταξύ 10^4 και 10^5 cm^{-1} . Επομένως, μια μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος από 100 μm έως 1000 nm, δηλαδή στην περιοχή του υπέρυθρου μέχρι το ορατό, είναι κατάλληλη για τη φασματοσκοπία Raman. Επειδή, όπως προαναφέρθηκε η σκέδαση των φωτονίων είναι ένα πολύ ασθενές φαινόμενο, χρησιμοποιείται πηγή laser, δεδομένου ότι το laser έχει μεγάλη ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στο σχήμα 5.6, παρουσιάζονται τα φάσματα Raman που πραγματοποιήθηκαν στη σκόνη TiC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιστρωμάτων και σε εμπορική σκόνη TiN (καθαρότητας 99,5 %) και τα οποία χρησιμεύουν ως φάσματα αναφοράς. Οι κορυφές στο TiC εμφανίζονται στα $288,37 \text{ cm}^{-1}$, $423,37 \text{ cm}^{-1}$ και $616,31 \text{ cm}^{-1}$ ενώ οι κορυφές του TiN εμφανίζονται στα $216,38 \text{ cm}^{-1}$, $325,15 \text{ cm}^{-1}$ και $567,29 \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές στην περιοχή $150\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στα ακουστικά φωνόνια (acoustic phonon modes) ενώ οι μεγαλύτερες μετατοπίσεις, $400\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στα οπτικά φωνόνια (optic phonon modes).

Στα φάσματα Raman των δύο επιστρωμάτων, παρά τον αυξημένο θόρυβο σε σχέση με τις σκόνες, διακρίνονται δύο κορυφές στην περιοχή των ακουστικών φωνονίων, οι οποίες βρίσκονται στα 200 cm^{-1} και $320,61 \text{ cm}^{-1}$ για το επίστρωμα TiC-Ag και στα $224,04 \text{ cm}^{-1}$ και $310,30 \text{ cm}^{-1}$ για το επίστρωμα TiC-Ag+5 % N₂. Υπάρχει, δηλαδή μια μετατόπιση των κορυφών που αντιστοιχούν στα ακουστικά φωνόνια σε μικρότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές που αντιστοιχούν στο TiC. Δεν είναι δυνατή, όμως, η ποσοτική συσχέτιση των τιμών αυτών με τη χημική σύσταση των σωματιδίων ενίσχυσης, αφού δεν είναι γνωστή η επίδραση της περιοχής που τα περιβάλλει. Στην περιοχή των οπτικών φωνονίων παρατηρούνται δύο κορυφές στα σωματίδια

ενίσχυσης και των δύο επιστρωμάτων, σε αντίθεση με τις σκόρες αναφοράς οι οποίες εμφανίζουν μόνο μία κορυφή στην περιοχή των οπτικών φωνονίων. Για το επίστρωμα TiC-Ar, οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στις συχνότητες $579,26 \text{ cm}^{-1}$ και $662,09 \text{ cm}^{-1}$ ενώ για το επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂ εμφανίζονται στις $534,48 \text{ cm}^{-1}$ και $620,73 \text{ cm}^{-1}$. Η παρουσία των δύο αυτών κορυφών αντιστοιχεί στη δόνηση των δεσμών Ti-C και Ti-N. Επομένως, τα σωματίδια είναι του τύπου TiC_xN_y.



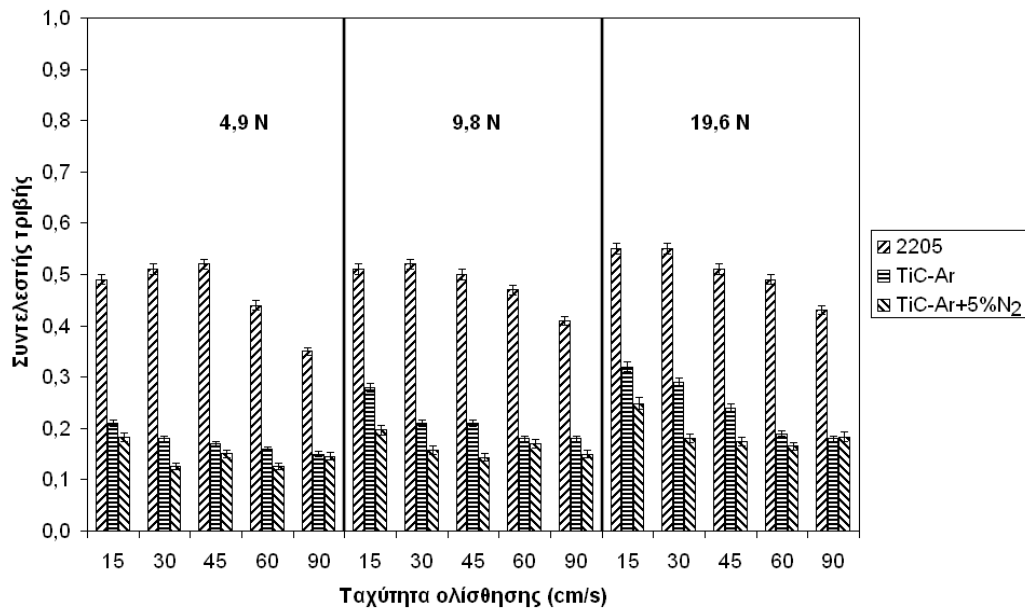
Σχήμα 5.6: Φασματοσκοπία Raman εμπορικών κόνεων TiC και TiN και των σωματιδίων ενίσχυσης στα επιστρώματα TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂ που παρασκευάστηκαν.

5.4.4 Τριβολογικές ιδιότητες

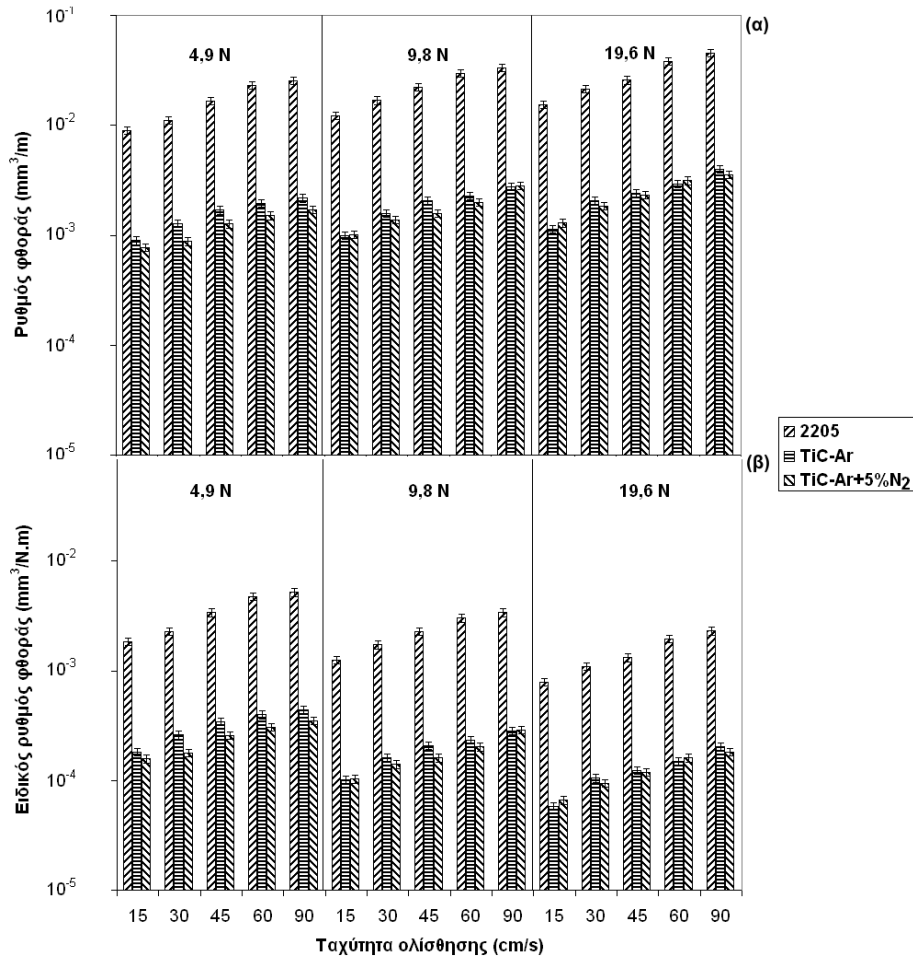
Στο σχήμα 5.7, παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂ έναντι της ακίδας Al₂O₃ και, για σύγκριση, οι αντίστοιχοι συντελεστές για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 και για το επίστρωμα TiC-Ar. Ο συντελεστής τριβής φαίνεται ελαφρώς μειωμένος για το επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂ σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του επιστρώματος TiC-Ar αλλά αυτή η διαφορά είναι μάλλον ασήμαντη.

Ο ειδικός ρυθμός φθοράς κυμαίνεται από $7,9 \times 10^{-4}$ έως $5,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ για το χάλυβα 2205 ενώ μειώνεται στα $5,5 \times 10^{-5}$ έως $4,3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ για το επίστρωμα

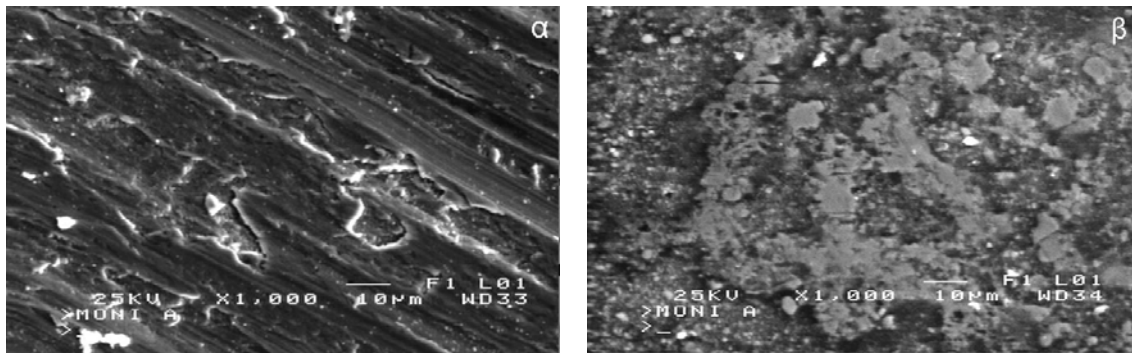
TiC-Ar και $6,6 \times 10^{-5}$ έως $3,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ για το επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂. Όπως και στην περίπτωση του συντελεστή τριβής, η διαφορά στις τιμές του ειδικού ρυθμού φθοράς μεταξύ των δύο επιστρωμάτων μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά αμελητέα. Η αυξημένη αντοχή στη φθορά των επιστρωμάτων σε σχέση με την αντοχή του χάλυβα 2205 οφείλεται στο μειωμένο συντελεστή τριβής και στην αυξημένη σκληρότητά τους.



Σχήμα 5.7: Συντελεστής τριβής του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, έναντι της ακίδας Al₂O₃.



Σχήμα 5.8: α) Ρυθμός φθοράς και β) ειδικός ρυθμός φθοράς του χάλυβα 2205 και των επιστρώματων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, έναντι της ακίδας Al₂O₃.



Σχήμα 5.9: Πίστες τριβής του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂ έναντι της ακίδας Al₂O₃, για τις παραμέτρους α) 19,6N και 30 cm/s και β) 19,6N και 90 cm/s.

Κατά τη διάρκεια της ολίσθησης της ακίδας Al₂O₃ πάνω στην επιφάνεια του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂, προκαλεί φθορά της μήτρας μέσω πλαστικής παραμόρφωσης και θραύσης των σημείων επαφής, με αποτέλεσμα να προεξέχουν τα

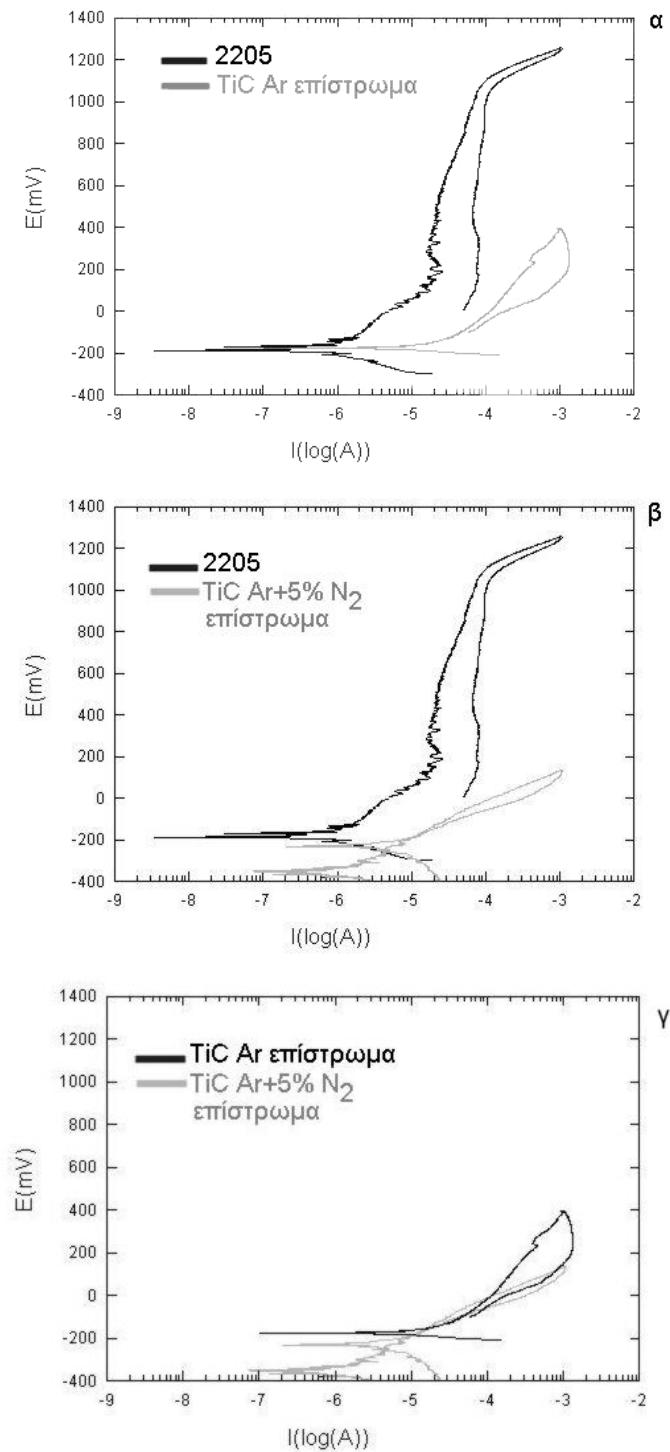
σωματίδια ενίσχυσης TiC_xN_y . Οι επαφές σωματιδίων ενίσχυσης και ακίδας Al_2O_3 εμφανίζουν χαμηλό συντελεστή τριβής. Μετά τη θραύση των σωματιδίων που προεξέχουν, αυτά κυκλοφορούν στην πίστα τριβής διατηρώντας τον χαμηλό συντελεστή τριβής. Όπως παρατηρείται από το γράφημα του ρυθμού φθοράς, στο σχήμα 5.8, η αύξηση του φορτίου οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού φθοράς, αφού τα προεξέχοντα σωματίδια θραύονται γρηγορότερα με αποτέλεσμα να φθείρεται η μήτρα. Στις μεγαλύτερες ταχύτητες, η μήτρα οξειδώνεται (σχήμα 5.9β) λόγω της αύξησης των τοπικών θερμοκρασιών (flash temperatures) στα σημεία επαφής με την ακίδα, με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή τριβής. Παράλληλα, όμως, αυξάνεται και ο ρυθμός φθοράς γιατί τα οξείδια απομακρύνονται από την επιφάνεια, κατά τη διάρκεια της ολίσθησης και νέα μεταλλική επιφάνεια εκτίθεται στις συνθήκες του πειράματος.

5.4.5 Αντοχή στη διάβρωση

5.4.5.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl

Στο σχήμα 5.10, φαίνεται η καμπύλη κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl της επιφάνειας TiC-Ar και της επιφάνειας TiC-Ar+5 % N_2 . Για σύγκριση, δίνονται και οι αντίστοιχες καμπύλες του ανοξειδωτού χάλυβα 2205, που μελετήθηκαν στην §1.3.4.1. Το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} είναι ίσο με $28,23 \mu A/cm^2$ και το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι ίσο με $-167,8 mV$ vs SCE για την επιφάνεια TiC-Ar. Για την επιφάνεια TiC-Ar+5 % N_2 , οι αντίστοιχες τιμές είναι $0,82 \mu A/cm^2$ και $-361,3 mV$ vs SCE.

Η επιφάνεια του δοκιμίου, η οποία εκτίθεται στο υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl αποτελείται, όπως φάνηκε από τη μεταλλογραφική παρατήρηση, από τις περιοχές της ωστενιτοφερριτικής μήτρας και από τα σωματίδια ενίσχυσης, τα οποία είναι και στις δύο περιπτώσεις TiC_xN_y . Επομένως, ο μηχανισμός της διάβρωσης μπορεί να αναλυθεί σε τρεις επιμέρους μηχανισμούς, τη διάβρωση της ωστενιτοφερριτικής μήτρας, τη διάβρωση της διεπιφάνειας σωματιδίου-μήτρας και τη διάβρωση του σωματιδίου. Για τη διάβρωση της ωστενιτοφερριτικής μήτρας ισχύουν όσα αναφέρθηκαν διεξοδικά στην § 1.3.4.1.



Σχήμα 5.10: Κυκλική πόλωση του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl.

Η διάβρωση της διεπιφάνειας σωματιδίου-μήτρας καθορίζεται από το γεγονός ότι το σωματίδιο είναι καθοδικότερο από τη μήτρα και επομένως αναμένεται να υπάρχει γαλβανική διάβρωση μεταξύ τους. Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται στη διεπιφάνεια σωματιδίου και μήτρας είναι η διαλυτοποίηση ορισμένων στοιχείων της

μήτρας στο πλέγμα του σωματιδίου. Το TiC μπορεί να διαλύσει μέχρι 3,5 % κ.β. Cr στους 1100 °C ενώ η διαλυτότητα πέφτει στο 1,25 % κ.β. Cr σε θερμοκρασία μικρότερη των 800 °C [33]. Το Mo εμφανίζει επίσης διαλυτότητα στο πλέγμα των σωματιδίων ενίσχυσης [34]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να φτωχαίνει σε Cr και σε Mo η περιοχή της μήτρας γύρω από το σωματίδιο, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής του υλικού στη διάβρωση με βελονισμούς. Η αντίσταση ενός ανοξειδωτού χάλυβα στη διάβρωση με βελονισμούς δίνεται από τον τύπο $PREN = \% \text{ κ.β. Cr} + 3.3 \% \text{ κ.β. Mo} + 16 \% \text{ κ.β. N}$ και όσο υψηλότερη είναι η τιμή του, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση του χάλυβα σε αυτό το είδος της διάβρωσης. Όπως φαίνεται από τον τύπο PREN, είναι ιδιαίτερα σημαντική η επίδραση του μολυβδαινίου και του αζώτου στην αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς. Η παρουσία ιόντων MoO_4^{2-} , στο εξωτερικό μέρος του παθητικού στρώματος, συμμετέχει στη δημιουργία του διπολικού στρώματος (σχήμα 1.15) [35], το οποίο εμποδίζει την είσοδο των ιόντων Cl^- και κατά συνέπεια, καθυστερεί το φαινόμενο των βελονισμών.

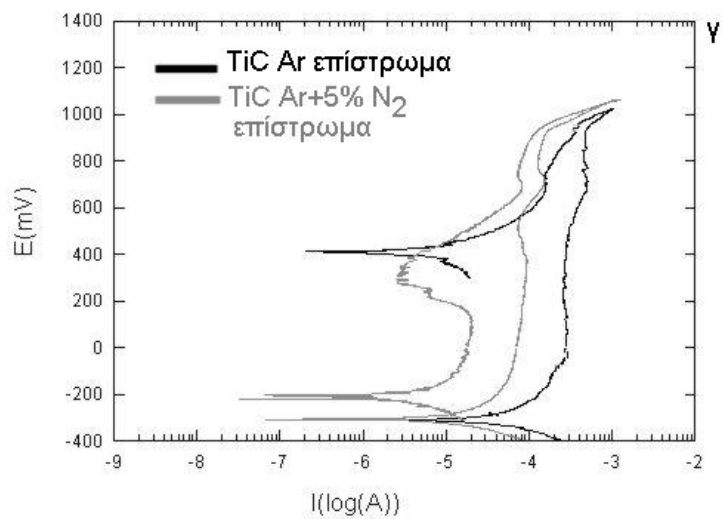
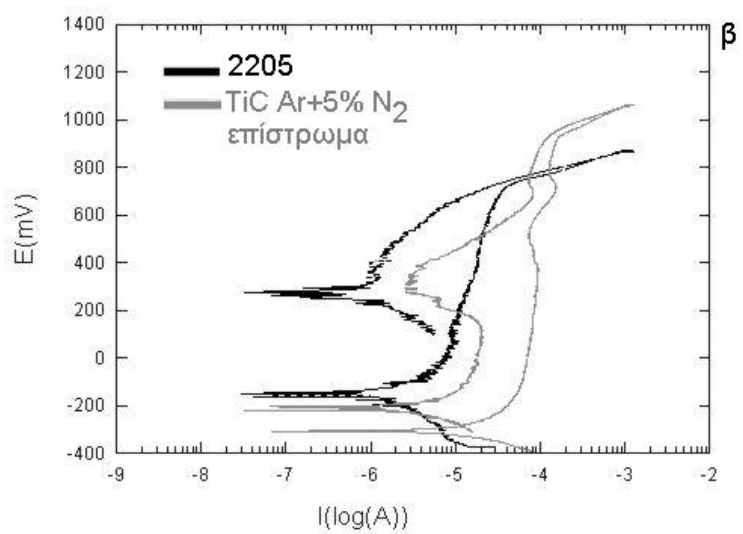
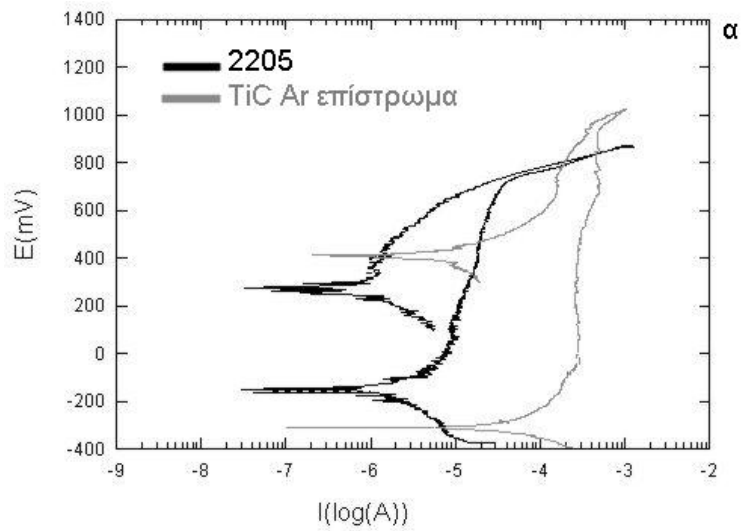
Τα σωματίδια TiC_xN_y [36] διαβρώνονται και αυτά καθώς το E_{corr} για το TiC, TiN $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ σε διάλυμα 3 % κ.β. NaCl κυμαίνεται από -200 έως 300 mV ενώ η παθητικοποίησή του εμφανίζεται στα 700 mV περίπου.

Το βασικό στοιχείο που οδηγεί στη μείωση της αντοχής στη διάβρωση είναι η υποβάθμιση της συνοχής του παθητικού στρώματος. Το παθητικό στρώμα της μήτρας αποτελείται από γέφυρες τύπου $-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-$ και είναι απαραίτητο να είναι συνεχές και να έχει παντού περίπου το ίδιο πάχος. Στην περίπτωση, όμως, των επιφανειών στις οποίες υπάρχουν τα σωματίδια ενίσχυσης, η συνέχεια διακόπτεται με αποτέλεσμα οι περιοχές αυτές να αποτελούν τα σημεία εισόδου των επιθετικών ιόντων Cl^- και η έναρξη της διάβρωσης με βελονισμούς να γίνεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Άλλωστε, οι περιοχές αυτές είναι ευάλωτες λόγω του απεμπλουτισμού τους σε Cr και Mo. Στην περίπτωση, όμως, της επιφάνειας $\text{TiC}-\text{Ar}+5 \% \text{ N}_2$, ο βρόχος υστέρησης είναι μικρότερος σε σχέση με τον βρόχο της επιφάνειας $\text{TiC}-\text{Ar}$, γεγονός που οφείλεται στο άζωτο, η ύπαρξη του οποίου στα σημεία έναρξης των βελονισμών, δηλαδή στις περιοχές διακοπής της συνέχειας του παθητικού στρώματος που αντιστοιχούν στις διεπιφάνειες σωματιδίων-μήτρας, βοηθάει στην αναχαίτιση της διάβρωσης με βελονισμούς, με τους τρόπους που έχουν ήδη αναφερθεί (§4.4.7.3).

5.4.5.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄

Στο σχήμα 5.11, φαίνεται η καμπύλη κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄, της επιφάνειας TiC-Ar καθώς και της επιφάνειας TiC-Ar+5 % N₂. Για σύγκριση, δίνονται και οι αντίστοιχες καμπύλες του ανοξειδωτού χάλυβα 2205, που μελετήθηκαν στην §1.3.4.2. Το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} είναι ίσο με 30,75 μA/cm² και το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι ίσο με -310,50 mV vs SCE για την επιφάνεια TiC-Ar. Για την επιφάνεια TiC-Ar+5 % N₂, οι αντίστοιχες τιμές είναι 10,29 μA/cm² και -309,68 mV vs SCE.

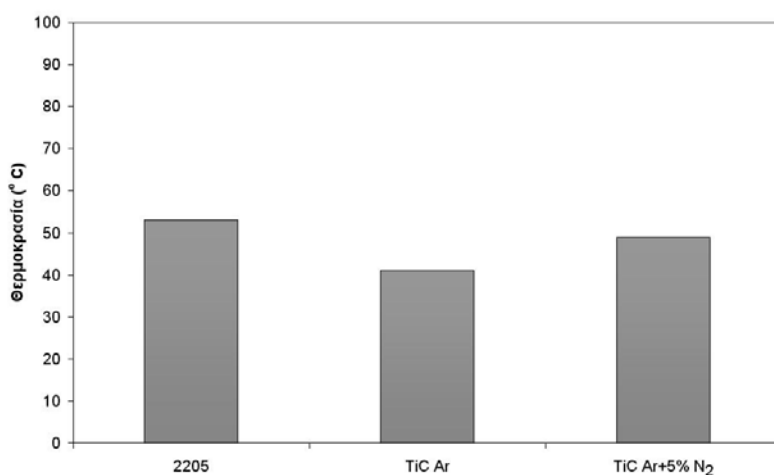
Επειδή στο διάλυμα αυτό δεν υπάρχει η παρουσία των επιθετικών ανιόντων Cl⁻, το παθητικό στρώμα της σιδηρούχας μήτρας, αν και μη συνεχές, διατηρείται ακόμη και σε υψηλό δυναμικό. Συγκρίνοντας τη συμπεριφορά στη διάβρωση, φαίνεται ότι η επιφάνεια TiC-Ar έχει μικρότερη αντοχή στη γενική διάβρωση σε σχέση με την επιφάνεια TiC-Ar+5 % N₂, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο ποσοστό οστενίτη που περιέχει αλλά και στο μεγαλύτερο χημικό διαφορισμό των στοιχείων μεταξύ των φάσεων, ο οποίος καθιστά το φερρίτη πιο ευάλωτο στη διάβρωση.



Σχήμα 5.11: Κυκλική πόλωση του χάλυβα 2205 και των επιστρωμάτων TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂, σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄.

5.4.5.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Στο σχήμα 5.12, φαίνεται η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών για τις παραχθείσες επιφάνειες και για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205. Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έρχονται σε συμφωνία με τις ενδείξεις της καμπύλης κυκλικής πόλωσης σχετικά με την αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς. Και τα δύο επιστρώματα έχουν χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών σε σχέση με τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 (53 °C). Πιο συγκεκριμένα, το επίστρωμα TiC-Ar έχει κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών ίση με 41 °C ενώ για το επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂ είναι 49 °C.



Σχήμα 5.12: Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 και τις επιφάνειες TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N₂.

Η αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας έναρξης των βελονισμών οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία των σωματιδίων ενίσχυσης εμποδίζει την αδιατάρακτη συνέχεια ενός ισοπαχούς παθητικού στρώματος της μήτρας με αποτέλεσμα να υπάρχουν κάποιες περιοχές που αποτελούν τα σημεία έναρξης των βελονισμών. Οι περιοχές αυτές, βρίσκονται στη διεπιφάνεια μήτρας-σωματιδίου. Ταυτόχρονα, οι περιοχές αυτές της μήτρας είναι απεμπλουτισμένες σε Mo και Cr, λόγω της διαλυτότητας των στοιχείων αυτών στα σωματίδια ενίσχυσης, γεγονός το οποίο μειώνει την αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς. Η επίθεση των ιόντων Cl⁻ ξεκινάει από εκεί ενώ στη συνέχεια, ακολουθεί η κατάρρευση του παθητικού στρώματος και η συνέχιση της διάβρωσης με βελονισμούς και σε άλλα σημεία της επιφάνειας, με αποτέλεσμα οι βελονισμοί να είναι τελικά ομοιόμορφα διεσπαρμένοι σε όλη την

επιφάνεια. Καθώς, στην περίπτωση της επιφάνειας TiC-Ar+5 % N₂, η διεπιφάνεια σωματιδίου-μήτρας είναι πιο πλούσια σε άζωτο σε σχέση με την ίδια περιοχή στην επιφάνεια TiC-Ar, η έναρξη των βελονισμών είναι δυσκολότερη και κατά συνέπεια, η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί στην επιφάνεια TiC-Ar.

5.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, πραγματοποιήθηκε προσθήκη καρβιδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του διασπασμένου ανοξείδωτου χάλυβα 2205 με ταυτόχρονη προσθήκη αζώτου μέσω του πλασμογόνου αερίου με την τεχνική του μεταφερόμενο τόξου πλάσματος (PTA) και μελετήθηκε η μικροδομή, οι τριβολογικές ιδιότητες και η αντοχή στη διάβρωση της επιφάνειας που παρασκευάστηκε.

Το πάχος του επιστρώματος ήταν ίσο με $1,36 \pm 0,03$ mm και αποτελείτο από ομοιόμορφα διεσπαρμένα σωματίδια ενίσχυσης, τα οποία καταλαμβάνουν το 20 ± 2 % του όγκου της σύνθετης επιφάνειας. Η συγκέντρωση του αζώτου μετρήθηκε με φασματογράφο μάζας και βρέθηκε ίση με 0,65 % κ.β. Η σκληρότητα του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N₂ βρέθηκε ίση με 650 ± 40 kg/mm². Η σύγκριση των συντελεστών κατανομής των στοιχείων στην επιφάνεια TiC-Ar+5 % N₂ σε σχέση με την επιφάνεια TiC-Ar του 2ου κεφαλαίου έδειξε ότι η προσθήκη αζώτου οδηγεί σε πιο ισορροπημένη κατανομή των στοιχείων στις φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη.

Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι το επίστρωμα αποτελείται από ωστενιτοφερριτική μήτρα. Το ποσοστό του ωστενίτη βρέθηκε ίσο με 40 % κ.ο. ενώ το ποσοστό του φερρίτη ίσο με 60 % κ.ο. Το ποσοστό του ωστενίτη ήταν μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό του επιστρώματος TiC-Ar του 2ου κεφαλαίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι ένα μέρος του αζώτου διαλύθηκε μέσα στη μήτρα και, ως γ-φερρογόνο, βοήθησε στην αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη. Για την αποσαφήνιση της ταυτότητας των σωματιδίων ενίσχυσης, πραγματοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X στο επίστρωμα TiC-Ar του 2ου κεφαλαίου και στο επίστρωμα TiC-Ar+5 % N₂ του παρόντος κεφαλαίου, για τις γωνίες $2\theta = 35^\circ - 43^\circ$ ($0,611 - 0,750$ rad), όπου εμφανίζονται οι δύο μεγαλύτερες κορυφές των σωματιδίων. Παράλληλα, η ίδια μέτρηση έγινε και

στην σκόνη TiC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιστρωμάτων. Τα φάσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι υπάρχει μια μετατόπιση των κορυφών προς μεγαλύτερες γωνίες και στα δύο επιστρώματα σε σχέση με τις γωνίες που αντιστοιχούν στην αρχική σκόνη TiC. Η σμίκρυνση αυτή της κυψελίδας αποδεικνύει την αντικατάσταση ατόμων άνθρακα από άτομα αζώτου. Συνεπώς, τα σωματίδια ενίσχυσης και στα δύο επιστρώματα είναι καρβονιτρίδια του τιτανίου (TiC_xN_y). Στην περίπτωση του επιστρώματος TiC-Ar, το άζωτο προήλθε από την αρχική σύσταση του ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Το αποτέλεσμα αυτό επαληθεύτηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman.

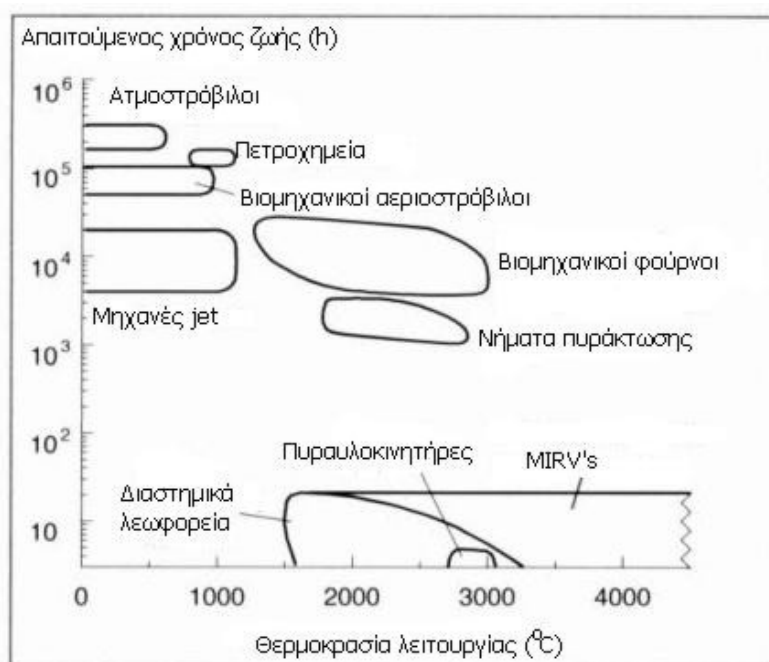
Οι τριβολογικές ιδιότητες του επιστρώματος TiC-Ar+5 % N_2 ήταν παρόμοιες με αυτές του επιστρώματος TiC-Ar του 2ου κεφαλαίου λόγω των ομοιοτήτων στη μικροδομή. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής τριβής εμφάνισε σαφή μείωση και ο ρυθμός φθοράς μειώθηκε κατά 10 φορές περίπου. Η αντοχή στη διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl ήταν μειωμένη σε σχέση με τον διφασικό ανοξειδωτό χάλυβα 2205, λόγω της διακοπής της συνέχειας του παθητικού στρώματος στα σημεία που υπάρχουν σωματίδια ενίσχυσης, με αποτέλεσμα την επίθεση των ιόντων Cl^- . Αντίθετα, ήταν βελτιωμένη σε σχέση με την αντοχή του επιστρώματος TiC-Ar λόγω της παρουσίας αζώτου που αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς που προκαλείται από τα χλωριόντα. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη δοκιμή προσδιορισμού της κρίσιμης θερμοκρασίας έναρξης των βελονισμών σε υδατικό διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Στην περίπτωση της διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα 1 N H_2SO_4 , τα επιστρώματα TiC-Ar και TiC-Ar+5 % N_2 παρουσίασαν χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης και υψηλότερο ρεύμα διάβρωσης σε σχέση με τον ανοξειδωτό χάλυβα 2205. Επειδή στο διάλυμα αυτό δεν υπάρχει η παρουσία των επιθετικών ανιόντων Cl^- , το παθητικό στρώμα της σιδηρούχας μήτρας, αν και μη συνεχές, διατηρείται ακόμη και σε υψηλό δυναμικό. Επίσης, η επιφάνεια TiC-Ar έχει μικρότερη αντοχή στη γενική διάβρωση σε σχέση με την επιφάνεια TiC-Ar+5 % N_2 , το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο ποσοστό οστενίτη που περιέχει αλλά και στο μεγαλύτερο χημικό διαφορισμό των στοιχείων μεταξύ των φάσεων, ο οποίος καθιστά το φερρίτη πιο ευάλωτο στη διάβρωση. Η επιφάνεια TiC-Ar+5 % N_2 είναι, λοιπόν, κατάλληλη για χρήση σε εφαρμογές όπου απουσιάζουν τα χλωριόντα και απαιτείται χαμηλός συντελεστής τριβής.

Κεφάλαιο 6^ο

*Προσθήκη νικελίου στην επιφάνεια
του διφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205*

6.1 Εισαγωγή

Ένας μεγάλος αριθμός τεχνολογικών εφαρμογών λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 6.1). Στις εφαρμογές αυτές είναι απαραίτητη η χρήση υλικών με ιδιαίτερη αντοχή στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 250 °C.



Σχήμα 6.1: Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας και απαιτούμενος χρόνος ζωής σε διάφορες εφαρμογές [1].

Τα καταλληλότερα μεταλλικά υλικά για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου μέχρι 1200 °C) είναι κράματα του Fe, Ni ή Co, με κατάλληλη κραμάτωση ώστε να δημιουργείται σε αυτά ένα από τα προστατευτικά οξειδία SiO₂, Cr₂O₃ ή Al₂O₃ [2].

Μια μεγάλη κατηγορία κραμάτων υψηλής θερμοκρασίας είναι τα κράματα Ni-Fe-Cr. Πρόκειται για κράματα στα οποία δεν γίνεται θερμική κατεργασία για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων (non heat-treatable). Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται διάφορα εμπορικά Ni-Fe-Cr κράματα καθώς και η χημική τους σύσταση. Η τιμή των υλικών αυτών είναι ιδιαίτερα υψηλή, αλλά η χρήση τους είναι απαραίτητη σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και στη διάβρωση, όπως συμβαίνει στην χημική, στην πυρηνική και στην αεροπορική βιομηχανία.

Εμπορική ονομασία	UNS	Ni	Cu	Fe	Mn	C	Si	S	Al	Ti	Cr	Mo
Inconel 600	N06600	72,0 min	0,50 max	6,0-10,0	1,0 max	0,15 max	0,5 max	0,015 max			14,0-17,0	
Inconel 601	N06625	58,0-63,0	1,00 max	Υπόλοιπο	1,0 max	0,10 max	0,5 max	0,015 max	1,0-1,7		21,0-25,0	
Incoloy 800	N08800	30,0-35,0	0,75 max	39,5 min	1,5 max	0,10 max	1,0 max	0,015 max	0,15-0,6	0,15-0,6	19,0-23,0	
Incoloy 800H	N08810	30,0-35,0	0,75 max	39,5 min	1,5 max	0,05-0,10	1,0 max	0,015 max	0,15-0,6	0,15-0,6	19,0-23,0	
Incoloy 800HT	N08811	30,0-35,0	0,75 max	39,5 min	1,5 max	0,06-0,10	1,0 max	0,015 max	0,85-1,2	0,25-0,6	19,0-23,0	
Incoloy 803	S35045	32,0-37,0	0,75 max	Υπόλοιπο	1,5 max	0,06-0,10	1,0 max	0,015 max	0,15-0,6	0,15-0,6	25,0-29,0	
Incoloy 825	N08825	38,0-46,0	1,50-3,00	22,00 min	1,0 max	0,05 max	0,50 max	0,03 max	0,2 max	0,6-1,2	19,5-23,5	2,5-3,5
Incoloy 020	N08020	32,0-38,0	3,0-4,0	Υπόλοιπο	2,0 max	0,07 max	1,0 max	0,035 max			19,0-21,0	2,0-3,0
Incoloy 330	N08330	34,0-37,0		Υπόλοιπο	2,0 max	0,08 max	0,75-1,50	0,03 max			17,0-20,0	

Πίνακας 6.1: Κυριότερα (non heat treatable) εμπορικά κράματα του συστήματος Ni-Fe-Cr.

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η παρασκευή επιστρώματος υψηλού νικελίου στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205. Στη συνέχεια, μελετάται η μικροδομή του επιστρώματος καθώς και η αντοχή του στην διάβρωση και στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών.

6.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

6.2.1 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Cr

Στα κράματα Fe-Cr, εφ' όσον η συγκέντρωση χρωμίου είναι μέχρι 0,2 % κ.α., η οξείδωση στους 1000 °C είναι παρόμοια με αυτή του καθαρού σιδήρου. Δηλαδή, αναπτύσσονται τρία στρώματα οξειδίου και πιο συγκεκριμένα, εσωτερικά εμφανίζεται το FeO, ενδιάμεσα το Fe₃O₄ και εξωτερικά το Fe₂O₃ (η ατομική αναλογία O:Fe αυξάνεται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό). Το FeO και το Fe₃O₄ είναι ημιαγωγοί τύπου p, δηλαδή έχουν κατιονικά κενά και η ανάπτυξη τους γίνεται με μεταφορά των κατιόντων προς το εξωτερικό. Το Fe₂O₃ είναι ημιαγωγός τύπου n, δηλαδή η ανάπτυξή του γίνεται με μεταφορά του οξυγόνου προς το εσωτερικό αλλά σύμφωνα με τους A. Bruckman και G. Simkovic [3] η ανάπτυξή του μπορεί να γίνει και με την μεταφορά κατιόντων προς την οξειδωτική ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους κανόνες των Wagner και Hauffe [4], η προσθήκη ενός ιόντος με μεγαλύτερο σθένος, όπως είναι το Cr⁺³, μέσα στο πλέγμα του οξειδίου που είναι p-ημιαγωγός, οδηγεί σε αύξηση των κατιονικών κενών (cation vacancies) και κατά συνέπεια ο ρυθμός οξείδωσης στα κράματα Fe-Cr, με Cr < 0,2 % κ.α. είναι μεγαλύτερος από αυτόν του καθαρού σιδήρου.

Στα κράματα Fe-Cr με συγκεντρώσεις σε χρώμιο από 0,2 % έως 14 % κ.α., η οξείδωση στους 1000 °C, οδηγεί στη δημιουργία ενός εξωτερικού στρώματος αποτελούμενου από Fe₂O₃ και Fe₃O₄ ενώ το εσωτερικό στρώμα οξειδίου είναι Fe_{(2-x)Cr_xO₄}, με το x να μειώνεται όσο μικρότερη είναι και η συγκέντρωση του Cr στη σύσταση του κράματος [5].

Όταν η συγκέντρωση Cr στο κράμα Fe-Cr είναι από 14 -20 % κ.α. το προστατευτικό οξείδιο Cr₂O₃ είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Αφού σχηματιστεί το οξείδιο αυτό, το κράμα πτωχαίνει σε χρώμιο και όταν η συγκέντρωση γίνει μικρότερη του 14 % κ.α. η οξείδωση ακολουθεί την πορεία που περιγράφηκε παραπάνω [5].

6.2.2 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Ni

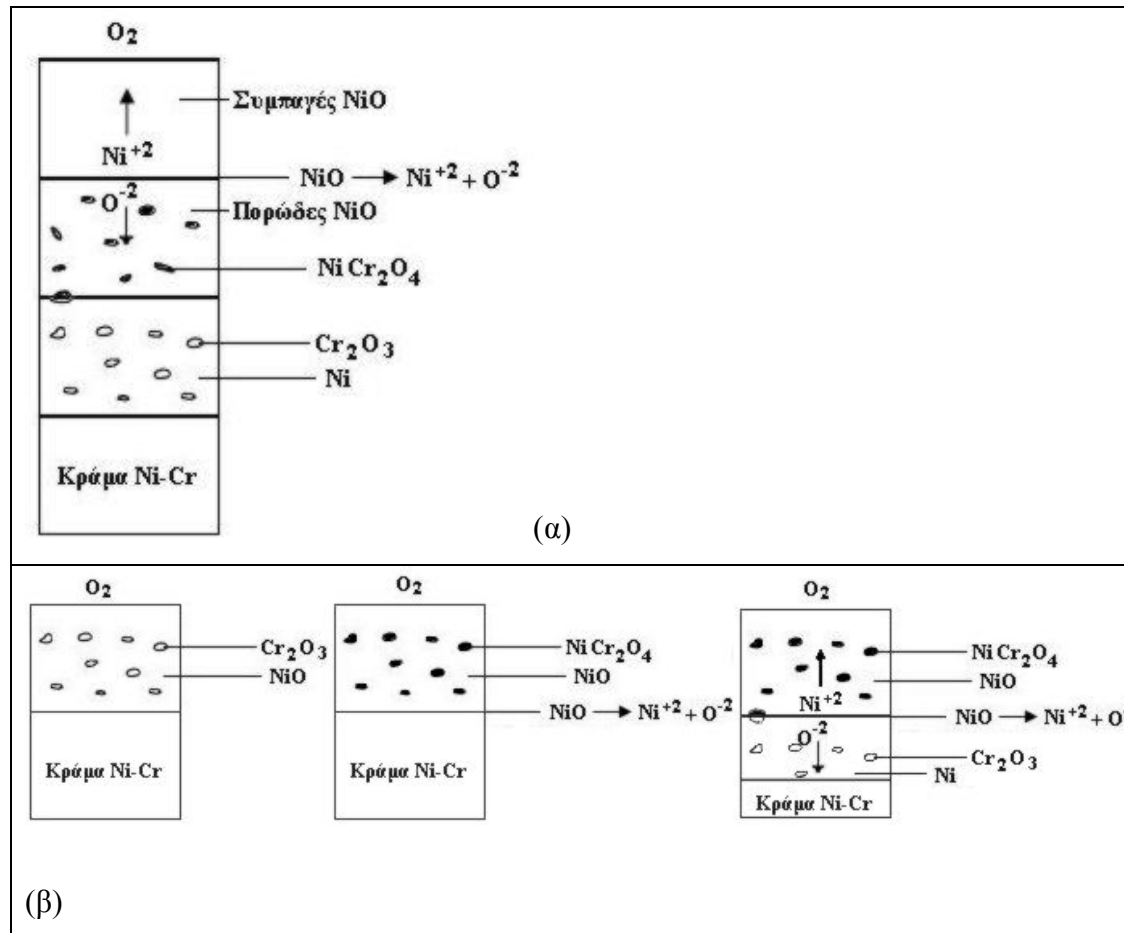
Στα κράματα Fe-Ni, όταν η συγκέντρωση νικελίου είναι μικρότερη από 80 % κ.α., το σταθερό οξείδιο είναι το FeO ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το θερμοδυναμικά σταθερό οξείδιο είναι ο σπινέλιος $Fe_{(2-x)}Ni_xO_4$ με συγκέντρωση σε νικέλιο που κυμαίνεται από 1,8 % κ.α. έως 14,3 % κ.α. Ni. Όταν το κράμα περιέχει περισσότερο από 99 % κ.α. Ni τότε ο σπινέλιος με 14,3 % κ.α. νικέλιο συνυπάρχει με το NiO [6].

6.2.3 Οξείδωση των κραμάτων Ni-Cr

Στα κράματα Ni-Cr, η κρίσιμη συγκέντρωση του χρωμίου στην οποία το Cr_2O_3 είναι θερμοδυναμικά σταθερό είναι 10 % κ.α. Η μέγιστη διαλυτότητα του νικελίου στο Cr_2O_3 είναι 5,8 % κ.α. Στα κράματα με μικρότερη ποσότητα χρωμίου, το οξείδιο στους 1000 °C αποτελείται από ένα εξωτερικό στρώμα NiO και από ένα εσωτερικό στρώμα NiO με περιοχές του σπινέλιου $NiCr_2O_4$. Επίσης, στο κράμα παρατηρείται εσωτερική οξείδωση η οποία αποτελείται από Cr_2O_3 .

Δύο διαφορετικοί μηχανισμοί οξείδωσης έχουν προταθεί για την οξείδωση των κραμάτων Ni-Cr στους 1000 °C, με $Cr < 10$ % κ.α. Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό (σχήμα 6.2α) [7], το οξυγόνο διαχέεται στο κράμα και προκαλείται εσωτερική οξείδωση του χρωμίου, το οποίο οξειδώνεται προς Cr_2O_3 . Με τον τρόπο αυτό, η περιοχή γύρω από τα σωματίδια Cr_2O_3 εμπλουτίζεται σε νικέλιο και στη συνέχεια οξειδώνεται προς NiO, με τον τρόπο που παρατηρείται στο καθαρό νικέλιο. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίζεται ένα εξωτερικό στρώμα συμπαγούς NiO και ένα εσωτερικό στρώμα πορώδους NiO. Στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο συμπαγές και στο πορώδες στρώμα, το NiO διασπάται και με τον τρόπο αυτό το οξυγόνο που παράγεται οδηγείται μέσω των πόρων του εσωτερικού στρώματος προς τα μέσα. Καθώς το πορώδες στρώμα NiO αναπτύσσεται, συναντάει τα σωματίδια Cr_2O_3 και σχηματίζεται ο σπινέλιος $NiCr_2O_4$. Σύμφωνα με τον δεύτερο μηχανισμό (σχήμα 6.2β) [8], το χρώμιο και το νικέλιο οξειδώνονται ταυτόχρονα προς NiO και Cr_2O_3 . Σύντομα, σχηματίζεται το $NiCr_2O_4$ σε μια μήτρα NiO. Το NiO διασπάται στη διεπιφάνεια οξειδίου-κράματος και το οξυγόνο που παράγεται διαχέεται προς το κράμα όπου οξειδώνεται πρώτα το Cr προς Cr_2O_3 . Η περιοχή γύρω από τα σωματίδια Cr_2O_3 γίνεται πλούσια σε νικέλιο (σχεδόν καθαρό νικέλιο). Καθώς αναπτύσσεται το

εξωτερικό στρώμα οξειδίου προς τα μέσα, τα σωματίδια Cr_2O_3 μετατρέπονται σε NiCr_2O_4 . Τα ιόντα Ni^{+2} οδεύουν προς το εξωτερικό όπου αντιδρούν με την οξειδωτική ατμόσφαιρα.



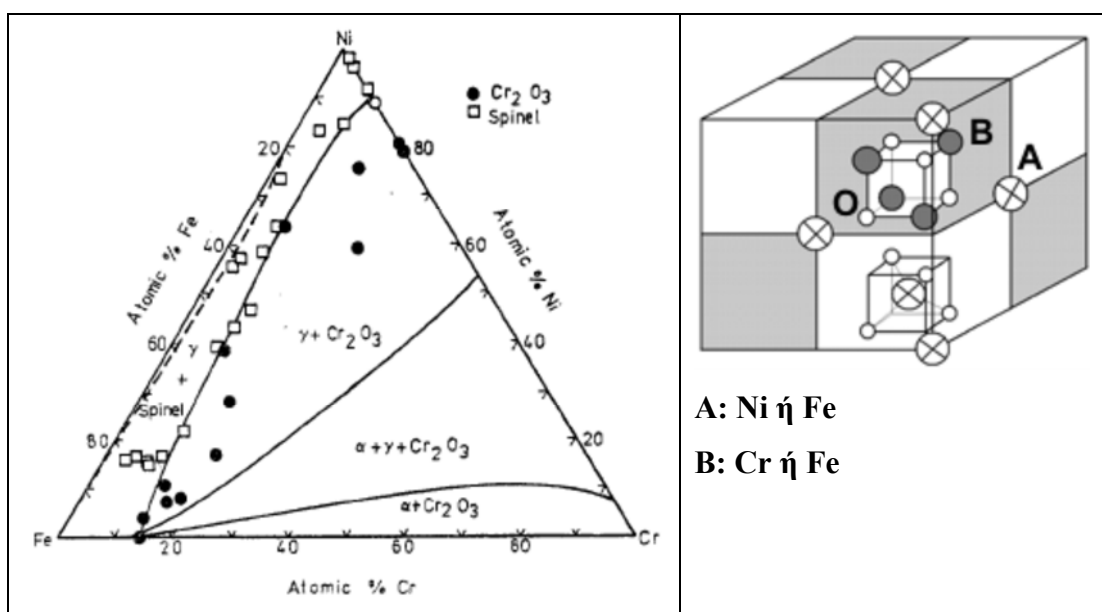
Σχήμα 6.2: Μηχανισμοί οξείδωσης που έχουν προταθεί για την οξείδωση των κραμάτων Ni-Cr στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ με $\text{Cr} < 10\%$ κ.α. [7,8].

Η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων χρωμίου (10-20 % κ.β.) [9] οδηγεί στη δημιουργία του οξειδίου Cr_2O_3 , εξωτερικά του οποίου υπάρχει ένα λεπτό στρώμα NiO ενώ το NiCr_2O_4 παρατηρείται κοντά στη διεπιφάνεια κράματος-οξειδίου. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του χρωμίου στο κράμα υπερβαίνει το 20 % κ.β. τότε παρατηρείται κυρίως το Cr_2O_3 .

6.2.4 Οξείδωση των κραμάτων Fe-Ni-Cr

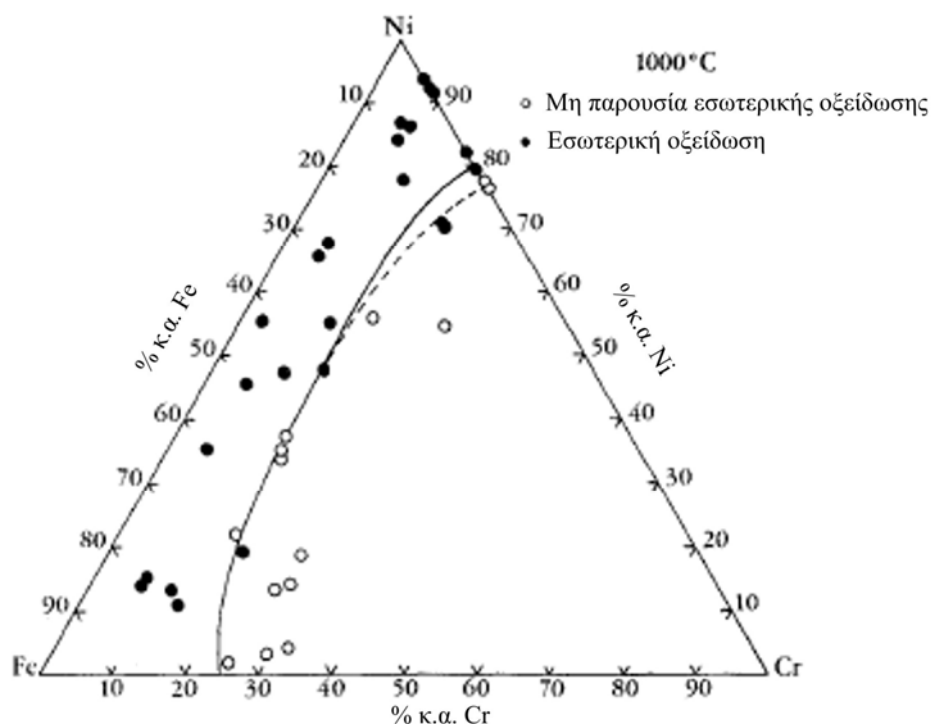
Οι Croll και Wallwork [10] μελέτησαν τα οξείδια που σχηματίζονται στην επιφάνεια μιας σειράς δοκιμίων Fe-Cr-Ni και κατασκεύασαν ένα διάγραμμα που συσχετίζει τα οξείδια με τη συγκέντρωση του κράματος (σχήμα 6.3). Στο διάγραμμα αυτό υπάρχει

το οξείδιο Cr_2O_3 , το οποίο είναι προστατευτικό, καθώς και διάφοροι σπινέλιοι (spinel), δηλαδή οξείδια του τύπου $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, όπου $\text{A}=\text{Ni}$ ή Fe και $\text{B}=\text{Cr}$ ή Fe . Η κρυσταλλική δομή του σπινέλιου φαίνεται στο σχήμα 6.3β [11], όπου τα κατιόντα A καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις ενώ τα κατιόντα B βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις. Η διακεκομμένη γραμμή, η οποία βρίσκεται κοντά στην πλούσια σε νικέλιο περιοχή, ορίζει την περιοχή $\gamma+\text{NiO}$ αλλά, καθώς οι ερευνητές δεν μπόρεσαν να παρατηρήσουν στην πράξη το οξείδιο αυτό, την όρισαν συμβατικά. Κατά τον ίδιο τρόπο, αναμένεται να υπάρχει μια περιοχή $\gamma+\text{FeO}$, η οποία και πάλι δεν παρατηρήθηκε στην πράξη αλλά, θεωρητικά, βρίσκεται στην πλούσια σε σίδηρο περιοχή του διαγράμματος.



Σχήμα 6.3: α) Αναμενόμενα οξείδια σε κράματα Ni-Fe-Cr στους 1000 °C και β) κρυσταλλική δομή του σπινέλιου [11].

Ένα φαινόμενο που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας είναι η εσωτερική οξείδωση (internal oxidation). Η εσωτερική οξείδωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το οξυγόνο διαχέεται στο εσωτερικό του κράματος και προκαλεί την ανάπτυξη οξειδίων ενός ή περισσότερων κραματικών στοιχείων. Η εσωτερική οξείδωση μειώνει τις μηχανικές αντοχές του υλικού, επομένως θα πρέπει να απουσιάζει σε εφαρμογές που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία και ταυτόχρονα καταπονούνται μηχανικά. Στο σχήμα 6.4 [10], παρουσιάζεται το όριο στο οποίο εμφανίζεται εσωτερική οξείδωση στα κράματα Fe-Cr-Ni. Το όριο αυτό συμπίπτει με την περιοχή σταθερότητας του Cr_2O_3 μέχρι τη συγκέντρωση του 50 % κ.α. Ni, ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά νικελίου εμφανίζει μια μικρή απόκλιση.

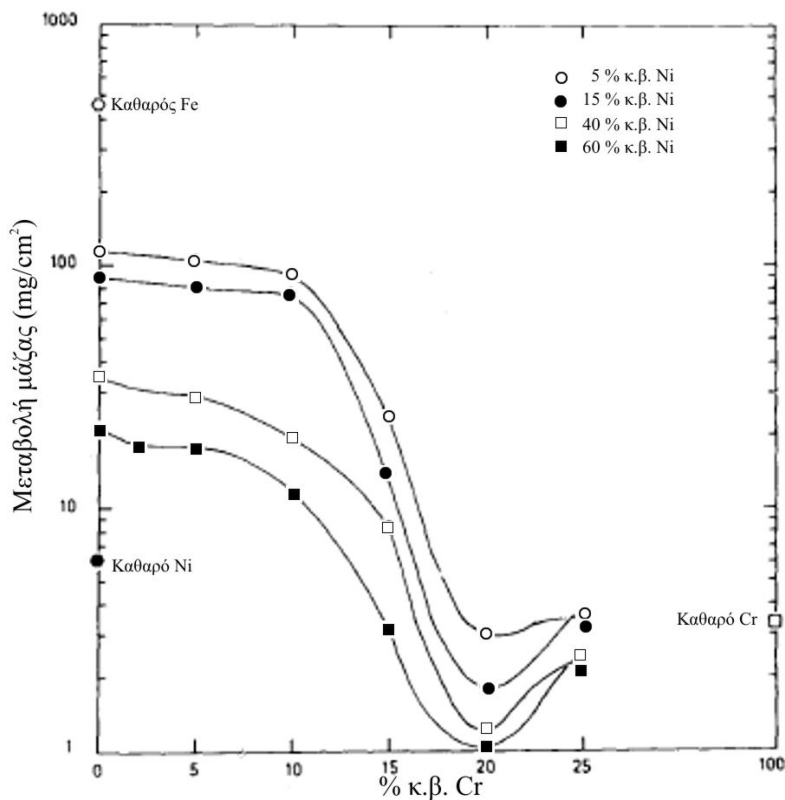


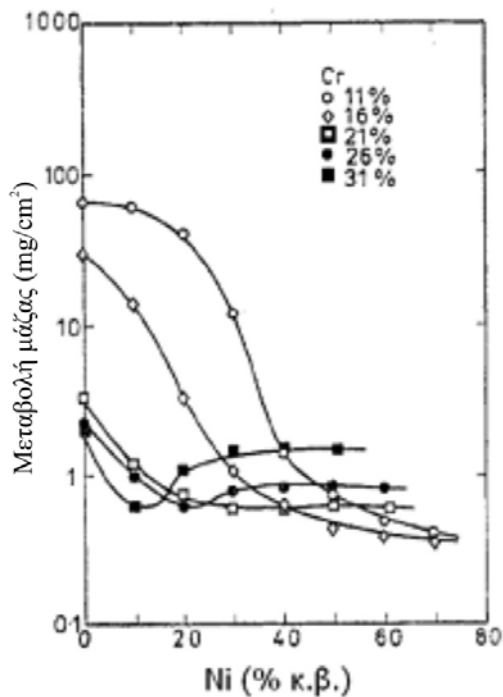
Σχήμα 6.4: Περιοχή εμφάνισης εσωτερικής οξειδωσης στα κράματα Fe-Cr-Ni στους 1000 °C [10].

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι αρκεί η προσθήκη ποσότητας Cr μεγαλύτερης από 20 % κ.β. στα κράματα Fe-Cr-Ni ώστε να υπάρχει η βέλτιστη συμπεριφορά στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας. Στην πραγματικότητα, όμως, αυτό δεν ισχύει, καθώς οι μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου οδηγούν στην δημιουργία της φάσης σ , η οποία μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Πρόκειται για μια ιδιαίτερα ψαθυρή φάση, με θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού που κυμαίνεται από 600 °C-1000 °C. Η παραμονή του κράματος σε αυτές τις θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα καθιστά βέβαιη την εμφάνισή της, αφού ο απαραίτητος χρόνος παραμονής στη θερμοκρασία σχηματισμού της είναι της τάξεως των λεπτών. Για παράδειγμα, στον διαφασικό ανοξείδωτο χάλυβα 2205, η φάση σ σχηματίζεται μετά από παραμονή 10-30 min στους 850 °C. Επίσης, η φάση σ εμφανίζεται σε χάλυβες που περιέχουν Mo, μετά από μερικά λεπτά παραμονής στη θερμοκρασιακή περιοχή 700 °C-900 °C και στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε φάση σ [12].

Η επίδραση του νικελίου και του χρωμίου στην μεταβολή μάζας κραμάτων Fe-Cr-Ni, μετά από 100 h οξείδωσης στους 1000 °C φαίνεται στο σχήμα 6.5α [13]. Είναι φανερό ότι, η προσθήκη Cr μέχρι 10 % κ.β. έχει ελάχιστη επίδραση στην αντοχή του

κράματος στην οξείδωση και είναι απαραίτητο η συγκέντρωση του Cr στο κράμα να κυμαίνεται από 10 % κ.β. έως 20 % κ.β. ώστε να σχηματιστεί ένα συνεχές στρώμα προστατευτικού Cr_2O_3 . Το Cr_2O_3 υπερτερεί έναντι των υπόλοιπων οξειδίων που φαίνονται στο διάγραμμα οξείδωσης των κραμάτων Fe-Cr-Ni στους 1000 °C (σχήμα 6.3). Αυτό συμβαίνει γιατί είναι στοιχειομετρικό, μη πορώδες και συνεχές και επομένως η διάχυση, είτε των κατιόντων προς το εξωτερικό είτε του οξυγόνου προς το εσωτερικό, είναι αργή. Μια παρόμοια μελέτη είχε γίνει προγενέστερα από τους A. Brasunas et al. [14], οι οποίοι μελέτησαν την οξείδωση κραμάτων Fe-Cr-Ni σε ατμοσφαιρικό αέρα στους 1000 °C. Τα αποτελέσματά τους, που φαίνονται στο σχήμα 6.5β έδειξαν ότι για συγκέντρωση χρωμίου μέχρι 21 % κ.β. παρουσιάζεται αύξηση της αντοχής σε οξείδωση με προσθήκη νικελίου. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε χρώμιο, το νικέλιο πρέπει να κυμαίνεται από 15 %-20 % κ.β. προκειμένου να υπάρχει ευεργετική επίδραση στην αντοχή σε οξείδωση.





Σχήμα 6.5: Επίδραση του νικελίου και του χρωμίου στην μεταβολή μάζας κραμάτων Fe-Cr-Ni, α) μετά από 100 h οξειδωσης στους 1000 °C [13] και β) μετά από 24 h οξειδωσης στους 1000 °C [14].

Μια πολύ σημαντική παρατήρηση στο σχήμα 6.5α είναι το σημείο καμψής των καμπυλών στο 20 % κ.β. Cr. Λόγω της καμψής αυτής, παρατηρείται η ίδια τιμή μεταβολής μάζας με αυτή που αντιστοιχεί στα κράματα Fe-Cr-Ni που περιέχουν 25 % κ.β. Cr, με αυτή που παρατηρείται για 15,5 % κ.β. Cr στα κράματα με 60 % κ.β. Ni, για 17 % κ.β. Cr στα κράματα που περιέχουν 40 % ή 15 % Ni και για 18,5 % κ.β. Cr για τα κράματα που περιέχουν 5 % κ.β. Ni. Επομένως, σε χάλυβες που περιέχουν Mo και N, όπως ο διφασικός ανοξειδωτός χάλυβας 2205 και οι οποίοι, κατά συνέπεια, είναι επιρρεπείς στην κατακρήμνιση ανεπιθύμητων φάσεων (σ, χ, νιτρίδια του χρωμίου) αν αυξηθεί πολύ η συγκέντρωση του χρωμίου, είναι δυνατό, με την κατάλληλη ποσότητα νικελίου, να μειωθεί η απαιτούμενη ποσότητα Cr και να επιτευχθεί μια ικανοποιητική αντοχή στην οξείδωση.

Οι McCullough et al. [15] μελέτησαν την οξείδωση Ni-Cr ωστενιτικών χαλύβων, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου-αζώτου, στη θερμοκρασιακή περιοχή 815-950 °C. Οι μελετητές βρήκαν ότι ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται μετά από ένα χρονικό διάστημα. Το χρονικό αυτό διάστημα μειώνεται όταν μειώνεται η συγκέντρωση χρωμίου και νικελίου στον χάλυβα καθώς και όταν αυξάνεται η πίεση του οξυγόνου και η θερμοκρασία.

Οι G.C. Wood et al. [16], αφού μελέτησαν την οξειδωση ωστενιτικού χάλυβα 18/8, πρότειναν ένα μηχανισμό οξειδωσης σε χάλυβες Ni-Cr. Αρχικά, σχηματίζεται το οξείδιο Cr_2O_3 , το οποίο είναι ένας ημιαγωγός τύπου-p και αναπτύσσεται με διάχυση των κατιόντων. Τα ιόντα Fe^{+2} και Ni^{+2} εισχωρούν στο Cr_2O_3 και μειώνουν τον αριθμό των κενών κατιόντων (cation vacancies) που υπάρχουν στο Cr_2O_3 . Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η διάχυση των κατιόντων και, κατά συνέπεια, ο ρυθμός οξειδωσης. Επίσης, τα ιόντα Fe^{+2} και Ni^{+2} μεταναστεύουν προς το εξωτερικό, μέσω των ρωγματώσεων που αναπτύσσονται στο Cr_2O_3 και εκεί δημιουργούν ένα στρώμα οξειδίου. Σε αυτό το στάδιο, ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται.

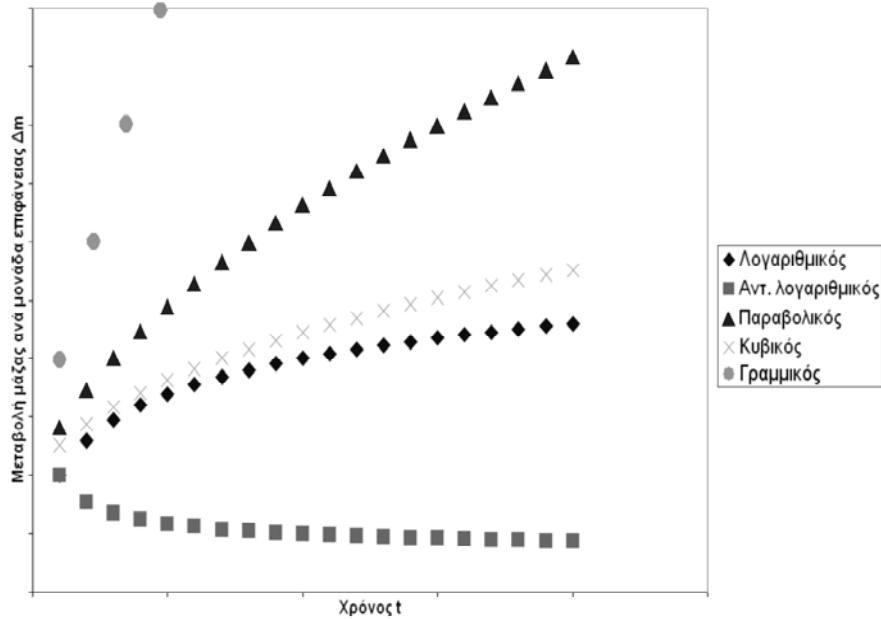
Οι S.B. Newcomb et al. [17] μελέτησαν την οξειδωση των κραμάτων Fe-20 % κ.β. Cr-2 % κ.β. Ni, Fe-20 % κ.β. Cr-20 % κ.β. Ni και Fe-20 % κ.β. Cr-34 % κ.β. Ni στον ατμοσφαιρικό αέρα και θερμοκρασία ίση με 600 °C. Ο κινητικός νόμος της οξειδωσης που προέκυψε ήταν της μορφής $(\Delta m)^n = kt + a$, με το n ίσο με 2,53 για το πρώτο κράμα, 2,47 για το δεύτερο και 2,32 για το τρίτο. Θεωρώντας ότι η οξειδωση ακολουθεί τον παραβολικό νόμο, οι σταθερές k_p προκύπτουν ίσες με $1,44 \times 10^{-13}$, $1,9 \times 10^{-13}$ και $2,56 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ για τα τρία κράματα αντίστοιχα ενώ αν θεωρήσουμε ότι ακολουθεί τον κυβικό νόμο, τότε οι σταθερές k_c είναι ίσες με $1,04 \times 10^{-16}$, $1,59 \times 10^{-16}$ και $2,46 \times 10^{-16} \text{ g}^3 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$. Η εξέταση των οξειδίων με τη χρήση TEM έδειξε ότι το οξείδιο ήταν και στις τρεις περιπτώσεις Cr_2O_3 (όπως άλλωστε προβλέπεται από το διάγραμμα του σχήματος 6.3α) και ότι το πάχος του οξειδίου αλλά και το μέγεθος των κόκκων του αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης Ni στο αρχικό κράμα. Η ποσοστιαία συγκέντρωση του Fe στο οξείδιο παρουσίασε μία μείωση, προχωρώντας από την διεπιφάνεια οξειδίου-μετάλλου προς το εξωτερικό. Η μείωση αυτή ήταν περίπου ίση με 73 % για το πρώτο κράμα, 44 % για το δεύτερο και 22 % για το τρίτο. Η ποσοστιαία συγκέντρωση του Cr στο οξείδιο παρουσίασε μία αύξηση ίση με 23 %, 7 % και 5 %, αντίστοιχα για τα τρία κράματα. Η συγκέντρωση του νικελίου στο κράμα ήταν σταθερή και κυμαινόταν στα 2,1-2,5 % κ.β. και για τα τρία κράματα.

Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν κράματα Fe-Cr-Ni με μικρότερο ποσοστό Cr και πιο συγκεκριμένα, τα Fe-10 % κ.β. Cr-10 % κ.β. Ni, Fe-10 % κ.β. Cr-20 % κ.β. Ni και Fe-10 % κ.β. Cr-34 % κ.β. Ni στον ατμοσφαιρικό αέρα και θερμοκρασία ίση με 600 °C [18]. Στην περίπτωση αυτή, ο κινητικός νόμος της οξειδωσης που προέκυψε ήταν της

μορφής $(\Delta m)^n = kt + a$, με το n ίσο με 0,75 για το πρώτο κράμα, 2 για το δεύτερο και 1,92 για το τρίτο. Θεωρώντας ότι ισχύει ο παραβολικός νόμος, οι σταθερές της οξείδωσης που υπολογίστηκαν από τις τιμές της μεταβολής της μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο είναι ίσες με $2,51 \times 10^{-11}$, $1,63 \times 10^{-11}$ και $6,67 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Το πρώτο κράμα προσεγγίζει περισσότερο τον γραμμικό νόμο, οπότε η τιμή της κινητικής σταθεράς είναι $2,64 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ο υψηλότερος ρυθμός οξείδωσης που παρατηρήθηκε σε αυτό το κράμα οφείλεται στην αποφλοίωση του οξειδίου, λόγω της οποίας μια νέα επιφάνεια του κράματος εκτίθετο συνεχώς στην οξειδωτική ατμόσφαιρα. Το οξείδιο Fe_3O_4 παρατηρήθηκε εξωτερικά και στα τρία κράματα. Επίσης, υπήρχε ένα ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου τύπου σπινελίου, πλούσιο σε χρώμιο και σίδηρο και εσωτερικά ένα στρώμα σπινελίου πλούσιο σε νικέλιο (52-56 % κ.β.) με συγκέντρωση σε χρώμιο περίπου 15-16 % κ.β. και σε σίδηρο 28-32 % κ.β.

6.2.5 Νόμοι της οξείδωσης

Ο ρυθμός οξείδωσης ενός μετάλλου ή κράματος εκφράζει τη μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στην οξειδωτική ατμόσφαιρα (σχήμα 6.6). Ο λογαριθμικός και ο αντίστροφος λογαριθμικός νόμος παρατηρούνται συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες οξείδωσης ή στα αρχικά στάδια της οξείδωσης. Αν Δm είναι η μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας και t ο χρόνος, τότε ο λογαριθμικός νόμος δίνεται από τη σχέση $\Delta m = k_r \log t$, ενώ ο αντίστροφος λογαριθμικός νόμος δίνεται από τη σχέση $1/\Delta m = k_r \log t$. Ο παραβολικός νόμος δίνεται από τη σχέση $(\Delta m)^2 = k_r t$ ενώ ο κυβικός νόμος είναι $(\Delta m)^3 = k_r t$. Τέλος, ο γραμμικός νόμος δίνεται από τον τύπο $\Delta m = k_r t$. Στους παραπάνω τύπους k είναι η εκάστοτε σταθερά του ρυθμού οξείδωσης (rate constant).



Σχήμα 6.6: Γραφική απεικόνιση των νόμων της οξείδωσης.

6.2.6 Διάβρωση των κραμάτων Ni-Fe-Cr με υψηλή συγκέντρωση νικελίου

Οι M. Vishnudevan et al. [19] μελέτησαν την συμπεριφορά των κραμάτων Inconel 600 και 601 στη διάβρωση, σε διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος (H_3PO_4) με συγκεντρώσεις από 0,5 έως 15 N και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι και τα δύο κράματα παθητικοποιούνται αλλά το 601 έχει χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με το 600, λόγω του υψηλότερου ποσοστού χρωμίου που περιέχει.

Οι K. Hashimoto και K. Asami [20] μελέτησαν με τη μέθοδο XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) τα παθητικά στρώματα που σχηματίζονται στα κράματα Inconel 600 και 800 μετά από πολωτική διάβρωση σε διάλυμα 50 % κ.β. NaOH, στους 120 °C. Στην πρωτογενή παθητική περιοχή, το επιφανειακό στρώμα αποτελείται από $CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$, με το x και το n να εξαρτώνται από το επιβαλλόμενο δυναμικό διάβρωσης. Στην υπερπαθητική περιοχή, το στρώμα γίνεται φτωχότερο σε χρώμιο και εμπλουτίζεται σε νικέλιο. Στη συνέχεια, εμφανίζεται μια δεύτερη παθητική περιοχή, στην οποία το στρώμα αποτελείται από $Ni(OH)_2 \cdot mH_2O$ το οποίο μετατρέπεται με περαιτέρω αύξηση του δυναμικού σε $NiO_y(OH)_{2-2y} \cdot kH_2O$.

6.3 Πειραματική διαδικασία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι ο χάλυβας UNS S31803. Η χημική του σύσταση προσδιορίστηκε με φασματογράφο μάζας και η μέση τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.

Το υπόστρωμα είχε διαστάσεις 40x40x10 mm και αφού λειάνθηκε μέχρι τα 1200 grit, καθαρίστηκε με τη χρήση συσκευής υπερήχων. Η σκόνη νικελίου αναμίχθηκε με αιθυλική αλκοόλη ώστε να δημιουργηθεί μια πάστα και απλώθηκε ομοιόμορφα πάνω στο υπόστρωμα με τη βοήθεια σπάτουλας. Μετά από χρονικό διάστημα 1 ώρας, το οποίο ήταν απαραίτητο ώστε να εξατμιστεί η αιθυλική αλκοόλη, το δοκίμιο τοποθετήθηκε πάνω σε χαλκό, για γρήγορη απόψυξη, και σαρώθηκε με το τόξο πλάσματος. Στον πίνακα 6.2 συνοψίζονται οι ιδιότητες της σκόνης που χρησιμοποιήθηκε (καθαρότητα 99,5%). Το επίστρωμα που παρασκευάστηκε θα ονομάζεται εφ' εξής, για συντομία, «Ni-Fe-Cr».

	Ni
Κρυσταλλικό σύστημα	Κυβικό (Fm-3m)
Σημείο τήξης	1455 °C
Πυκνότητα	8,908 g/cm ³
Μοριακό βάρος	58,69 g
Σκληρότητα Vickers	64 kg/mm ²
Κοκκομετρία	< 10 μm

Πίνακας 6.2: Φυσικές ιδιότητες της σκόνης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του επιστρώματος Ni-Fe-Cr.

Οι παράμετροι της διαδικασίας φαίνονται στον πίνακα 6.3 και επιλέχθηκαν μετά από προκαταρκτικά πειράματα, με σκοπό να επιτευχθεί η επιθυμητή χημική σύσταση (40-50 % κ.β. Ni) καθώς και ικανοποιητικό πάχος του επιστρώματος. Η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές για κάθε δοκίμιο, καθώς δεν ήταν δυνατό να επιστρωθεί μεγαλύτερη ποσότητα σκόνης, αφού θα απομακρυνόταν λόγω της ροής του αερίου.

Ποσότητα σκόνης	0,2 gr/cm ²
Ένταση ρεύματος	90 A
Ταχύτητα προχώρησης	2 mm/s
Απόσταση λαβίδας	2,34 mm
Πλασμογόνο αέριο (Ar)	0,7 l/min
Προστατευτικό αέριο (Ar)	7,1 l/min
Διάμετρος ηλεκτροδίου (W-2 % κ.β. CeO ₂)	2,4 mm
Διάμετρος οπής χάλκινου ακροφυσίου	2,36 mm
Πλάγια μετατόπιση	1,17 mm

Πίνακας 6.3: Παράμετροι σάρωσης με το τόξο πλάσματος.

Μετά το πέρας της διαδικασίας παρασκευής, ακολούθησε η προετοιμασία για μεταλλογραφική παρατήρηση, η οποία περιλαμβάνει την κοπή κάθετης τομής με δίσκο 40A24 της Struers (Al₂O₃ σε βακελίτη), τον εγκιβωτισμό σε ρητίνη, τη λείανση με χαρτιά SiC μέχρι 2000 grit, τον καθαρισμό σε συσκευή υπερήχων για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, τη στύλωση με διαμαντόπαστα 3 μm και 1 μm και τέλος την προσβολή με εμβάπτιση σε διάλυμα 20 ml HNO₃ -60 ml HCl-20 ml H₂O για 20 sec. Οι τομές μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ενώ η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων έγινε μέσω EDS και φασματογράφου μάζας.

Οι διάφορες φάσεις που ήταν παρούσες στα επιστρώματα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια XRD, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K_α (λ=1,54053 Å). Παράλληλα, η σκληρότητα προσδιορίστηκε με τη χρήση σκληρόμετρου Vickers. Η διείδυση της τετραγωνικής πυραμίδας έγινε με επιβαλλόμενο φορτίο 98 N. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις από τις οποίες προσδιορίστηκε η μέση τιμή της σκληρότητας καθώς και το τυπικό σφάλμα.

Η αντοχή του επιστρώματος στη διάβρωση μελετήθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής πόλωσης, κατά το πρότυπο ASTM G61-86, με τον τρόπο που περιγράφεται στην §4.3. Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των επιστρωμάτων στη διάβρωση

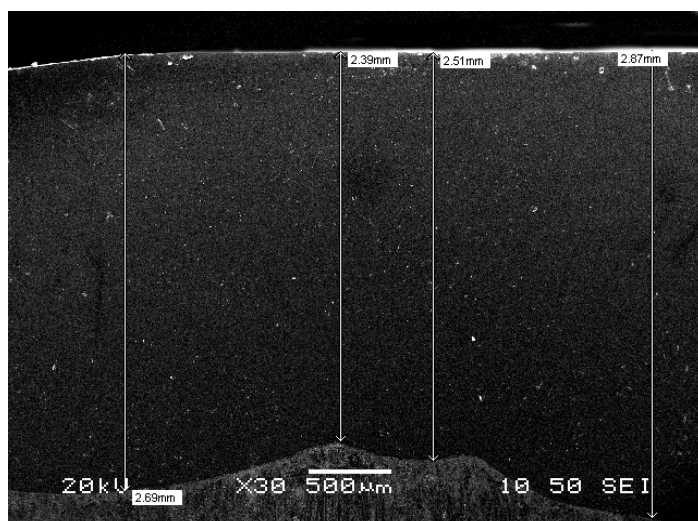
με βελονισμούς χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο G48- Method C, όπως περιγράφεται στην §1.2.

Η μελέτη της συμπεριφοράς στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας έγινε σε φούρνο ηλεκτρικών αντιστάσεων, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα στους 1000 °C με τον τρόπο που περιγράφεται στην §1.2.

6.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

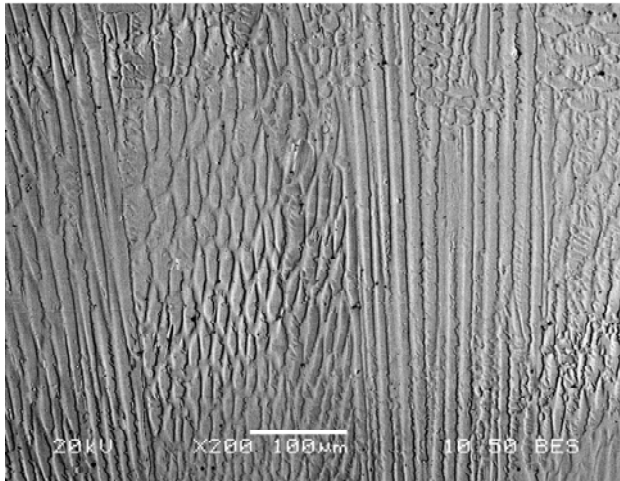
6.4.1 Μικροδομή

Στο σχήμα 6.7 φαίνεται η κάθετη τομή του επιστρώματος και η διαστασιολόγηση του πάχους του, το οποίο είναι $2,62 \pm 0,21$ mm.



Σχήμα 6.7: Κάθετη τομή του επιστρώματος Ni-Fe-Cr.

Η τυπική μικροδομή του επιστρώματος παρουσιάζεται στο σχήμα 6.8. Όπως φαίνεται από αυτή τη μεταλλογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, το υλικό αποτελείται από μία φάση ενώ οι κόκκοι φαίνονται είτε ισαξονικοί είτε επιμήκεις, ανάλογα με την διεύθυνσή τους ως προς την τομή.



Σχήμα 6.8: Τυπική μικροδομή του επιστρώματος Ni-Fe-Cr.

Στον πίνακα 6.4, παρουσιάζεται η μέση χημική σύσταση του επιστρώματος Ni-Fe-Cr, όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Από τις συγκεντρώσεις αυτές των στοιχείων και χρησιμοποιώντας τους τύπους των Delong, Hull, Espy και WRC (§4.4.1) για τον προσδιορισμό των ισοδύναμων βαρών χρωμίου και νικελίου, προκύπτουν οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα 6.5. Στον πίνακα αυτό, φαίνονται, επίσης, οι λόγοι του ισοδύναμου βάρους χρωμίου προς το ισοδύναμο βάρος νικελίου (Cr_{eq}/Ni_{eq}), για κάθε προτεινόμενο τύπο.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	Fe
% κ.β.	12,86	43,03	0,58	0,82	0,10	0,07	0,01	42,53
% κ.α.	13,96	41,37	0,34	0,84	0,20	0,28	0,05	42,96

Πίνακας 6.4: Χημική σύσταση του επιστρώματος Ni-Fe-Cr.

	2205			Ni-Fe-Cr		
	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}
Delong	26,17	12,20	2,15	13,59	45,84	0,30
Hull	26,43	9,51	2,78	13,61	44,65	0,30
Espy	26,17	11,41	2,29	13,59	44,79	0,30
WRC	25,57	9,84	2,60	13,44	44,78	0,30

Πίνακας 6.5: Υπολογισμός των ισοδύναμων Cr και Ni για τον ανοξείδωτο χάλυβα 2205 και για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr.

Όπως αναφέρθηκε στην §4.4.1, ο λόγος Cr_{eq}/Ni_{eq} προσδιορίζει τον τύπο της στερεοποίησης στο σύστημα Fe-Cr-Ni. Όπως είναι αναμενόμενο, η ιδιαίτερα μεγάλη συγκέντρωση νικελίου που υπάρχει στο επίστρωμα που μελετάται στο παρόν

κεφάλαιο, οδηγεί στην στερεοποίηση του τήγματος κατά τον Α τύπο και αυτό προβλέπεται από όλες τις εξισώσεις του πίνακα 6.5.

Κατά την απόψυξη του τήγματος, οι πρώτοι κόκκοι που εμφανίζονται (περιοχή $\gamma+L$ του σχήματος 4.3) έχουν την κρυσταλλική δομή του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (Fm-3m). Λόγω του ότι η συγκέντρωση του Fe και του Ni είναι σχεδόν ίδιες στο επίστρωμα (πίνακας 6.4), πρόκειται για ένα στερεό διάλυμα γ -(Fe,Ni,Cr). Οι κόκκοι αυτοί αναπτύσσονται ελεύθερα μέσα στο τήγμα και επομένως δεν έχουν περιορισμό στην ανάπτυξη τους. Στο στάδιο αυτό, ολοκληρώνεται η στερεοποίηση και η απόψυξη συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς περαιτέρω αντιδράσεις.

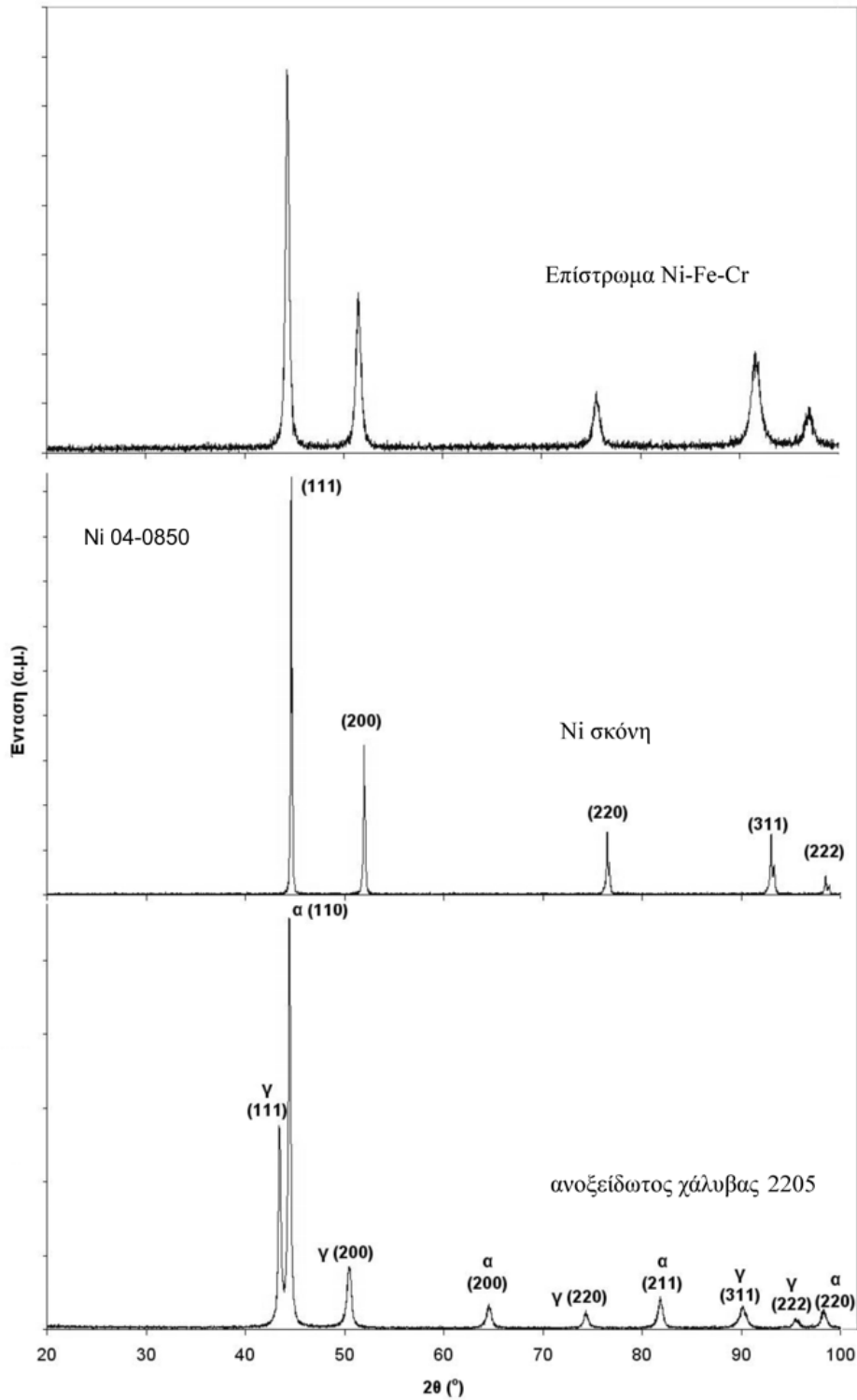
Η μέση τιμή της σκληρότητας του επιστρώματος Ni-Fe-Cr βρέθηκε ίση με 181 ± 14 kg/mm². Η σκληρότητα αυτή είναι χαμηλότερη σε σχέση με τη σκληρότητα του υποστρώματος, η οποία είναι 250 ± 12 (κεφάλαιο 1).

6.4.2 Περίθλαση ακτίνων X

Στο σχήμα 6.9, φαίνεται το φάσμα της περίθλασης των ακτίνων X του επιστρώματος Ni-Fe-Cr που επιβεβαιώνει τον προαναφερθέντα μηχανισμό στερεοποίησης. Επίσης, παρατίθεται το αντίστοιχο φάσμα περίθλασης ακτίνων X του χάλυβα 2205 καθώς και της σκόνης Ni που χρησιμοποιήθηκε. Η θέση των κορυφών του επιστρώματος είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες γωνίες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του χάλυβα 2205 και σε μικρότερες γωνίες σε σχέση με αυτές της σκόνης Ni. Άρα, το επίστρωμα αποτελείται από μια και μόνο φάση, η οποία κρυσταλλώνεται στο σύστημα fcc, είναι δηλαδή ένα στερεό διάλυμα γ -(Fe,Ni,Cr).

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ισχύει ότι $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X που χρησιμοποιήθηκε (Cu-K_a=1,54056 Å), d_{hkl} είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων της οικογένειας (hkl) και θ (rad) είναι η γωνία περίθλασης των επιπέδων (hkl). Χρησιμοποιώντας την τιμή θ της οικογένειας επιπέδων (311), η οποία είναι ίση με $45,77^\circ$ (0,799 rad), είναι δυνατό, με τη βοήθεια του νόμου του Bragg, να προσδιοριστεί η τιμή του d για τα επίπεδα αυτά. Ο λόγος που επιλέχθηκε η οικογένεια επιπέδων (311) είναι γιατί περιλαμβάνει το μεγαλύτερο

αριθμό επιπέδων (24 επίπεδα) σε σχέση με τις υπόλοιπες και με τον τρόπο αυτό το σφάλμα ελαχιστοποιείται. Η τιμή του d που προκύπτει είναι ίση με 1,075 Å (0,1075 nm).



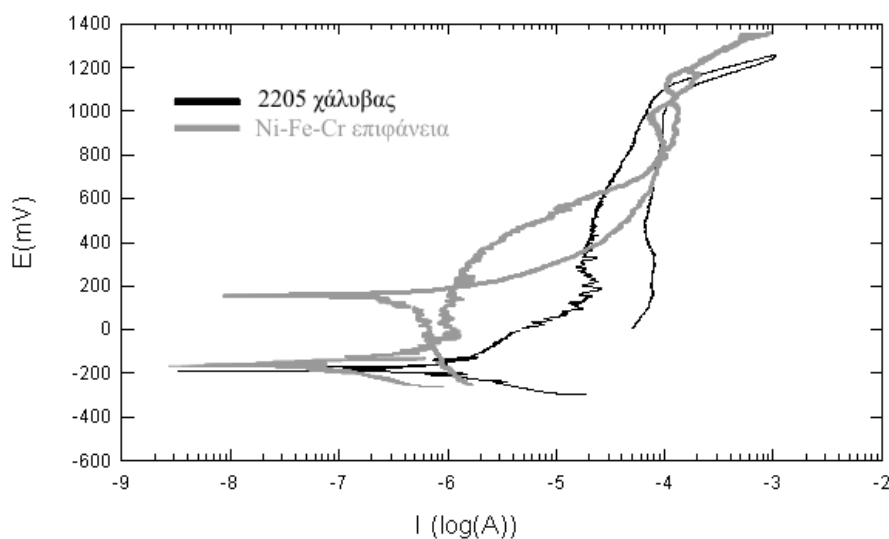
Σχήμα 6.10: Περίθλαση ακτίνων X α) του επιστρώματος Ni-Fe-Cr, β) της σκόνης Ni που χρησιμοποιήθηκε και γ) του ανοξειδωτου χάλυβα 2205.

Στο κυβικό σύστημα, η παράμετρος του πλέγματος (a), δίνεται από τον τύπο $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Η εξίσωση αυτή δίνει, στη συγκεκριμένη περίπτωση $a=3,565 \text{ \AA}$. Η τιμή της παραμέτρου πλέγματος της κυψελίδας γ -(Fe,Ni,Cr), από την οποία αποτελείται το παρασκευασθέν επίστρωμα, βρίσκεται μεταξύ των αντίστοιχων τιμών της σκόνης Ni που χρησιμοποιήθηκε ($3,524 \text{ \AA}$) και του ωστενίτη που υπάρχει στον χάλυβα 2205 ($3,602 \text{ \AA}$).

6.4.3 Αντοχή στη διάβρωση

6.4.3.1 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl

Στο σχήμα 6.10 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr και για τον διαφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205. Τα χαρακτηριστικά της καμπύλης του χάλυβα 2205 περιγράφονται αναλυτικά στην § 1.3.4.1.



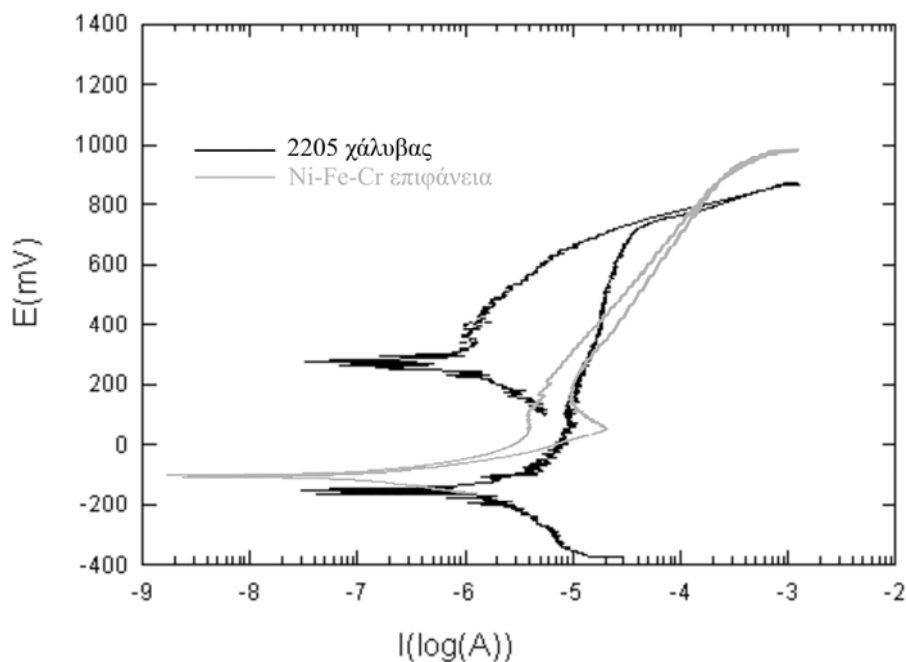
Σχήμα 6.10: Καμπύλη κυκλικής πόλωσης για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr και για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl.

Το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι σχεδόν ίδιο για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr ($-164,3 \text{ mV}$) σε σχέση με την τιμή του χάλυβα 2205 ($-183,3 \text{ mV}$) και η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} είναι μικρότερη ($0,304 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ έναντι $1,251 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ για τον χάλυβα 2205). Η παθητικοποίηση πραγματοποιείται στα -20 mV περίπου ενώ η αντίστοιχη τιμή στον χάλυβα 2205 είναι περίπου 100 mV vs SCE . Η πυκνότητα του ρεύματος, στο στάδιο της παθητικοποίησης είναι μικρότερη για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr, γεγονός που υποδεικνύει ότι το παθητικό στρώμα που αναπτύχθηκε στην

επιφάνεια αυτή είναι πιο προστατευτικό σε σχέση με το παθητικό στρώμα που αναπτύσσεται στον χάλυβα 2205. Στα 240 mV περίπου, πραγματοποιείται μια πρώτη κατάρρευση του παθητικού στρώματος και κατά συνέπεια, παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος στην καμπύλη κυκλικής πόλωσης. Το παθητικό στρώμα, όμως, επαναδημιουργείται στα 800 mV και καταρρέει στα 1000 mV ώσπου τελικά να εισέλθει στην υπερπαθητική περιοχή (transpassive region) στα 1200 mV περίπου. Κατά την αντίστροφη σάρωση, ο βρόχος υστέρησης είναι μικρός, δηλαδή δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη ανάπτυξη των βελονισμών. Η μετάβαση από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, κατά την αντίστροφη σάρωση, βρίσκεται σε υψηλότερο δυναμικό σε σχέση με το αρχικό δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή τα προϊόντα διάβρωσης που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια την κατέστησαν πιο ανθεκτική στο διάλυμα αυτό.

6.4.3.2 Κυκλική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄

Στο σχήμα 6.11 φαίνεται το διάγραμμα κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1 N H₂SO₄ για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr και για τον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205. Τα χαρακτηριστικά της καμπύλης του χάλυβα 2205 περιγράφονται αναλυτικά στην § 1.3.4.2.



Σχήμα 6.11: Καμπύλη κυκλικής πόλωσης για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr και για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 σε υδατικό διάλυμα 1N H₂SO₄.

Το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι ίσο με $-101,5 \text{ mV}$ για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr και το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} είναι ίσο με $0,157 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ενώ για τον χάλυβα 2205 οι αντίστοιχες τιμές είναι $-182,7 \text{ mV}$ και $2,836 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Υπάρχει, λοιπόν, βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση στο υδατικό διάλυμα $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

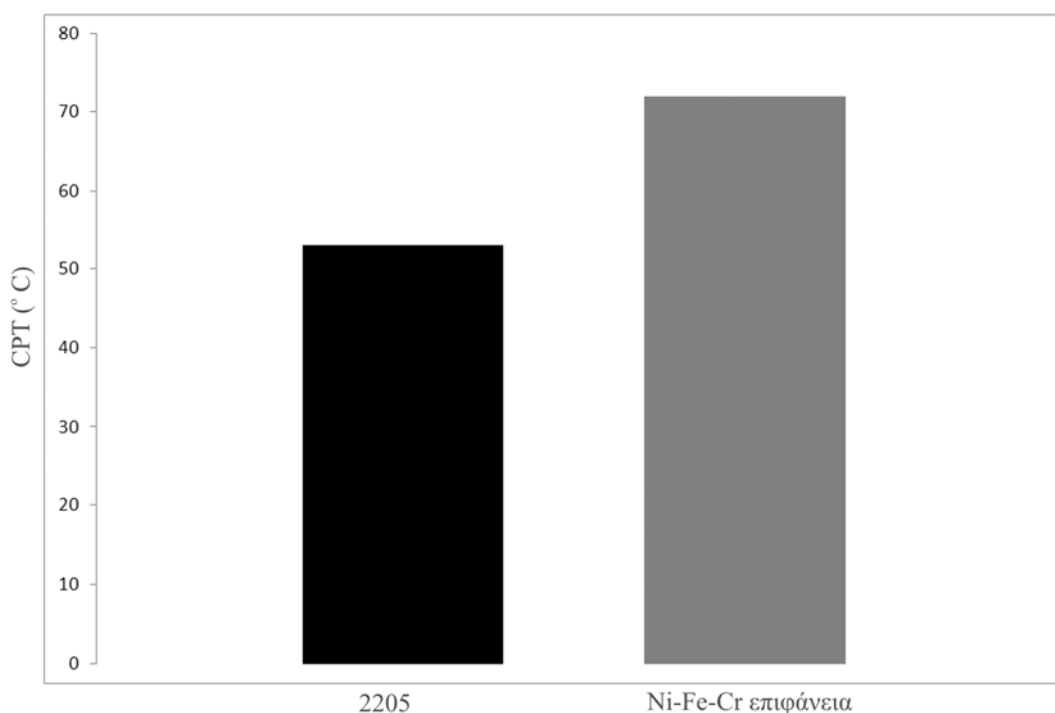
Συγκρίνοντας την καμπύλη κυκλικής πόλωσης του ανοξειδωτού χάλυβα 2205 και της παραχθείσας επιφάνειας, διακρίνονται κάποιες διαφορές, οι οποίες, οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου και στη μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου. Τα βασικά κραματικά στοιχεία του επιστρώματος είναι τα Ni, Fe, Cr, Mo και στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης διάβρωσης, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσής τους. Η μελέτη της ανοδικής διαλυτοποίησης κράματος Ni-Fe-Cr σε διάλυμα H_2SO_4 [21] έδειξε ότι το Ni και ο Fe διαλύονται περισσότερο, στο στάδιο αυτό, αφήνοντας την επιφάνεια εμπλουτισμένη σε Cr. Στο στάδιο αυτό, υπάρχει μια προσρόφηση ιόντων υδροξειδίου (OH^-), τα οποία ενώνονται με τα κατιόντα Fe^{+3} , Ni^{+2} και Cr^{+3} , δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα που αποτελείται από FeOOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Το χρώμιο αρχίζει να οξειδώνεται προς το σταθερό και προστατευτικό οξείδιο Cr_2O_3 [21], ενώ το Ni και ο Fe βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της διαλυτοποίησης και δημιουργίας υδροξειδίων.

Η πλήρης ανάπτυξη του παθητικού στρώματος που ακολουθεί φαίνεται στην καμπύλη της κυκλικής πόλωσης του επιστρώματος Ni-Fe-Cr, με τη σαφή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης που πραγματοποιείται στα 60 mV περίπου. Σε ό, τι αφορά στην σύσταση του παθητικού αυτού στρώματος, η μελέτη των L.A.S. Ries et al. [22] έδειξε ότι το παθητικό στρώμα που αναπτύσσεται στα Ni-Fe-Cr κράματα αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα οξειδίου του χρωμίου και ένα εξωτερικό στρώμα που είναι ένα σύνθετο οξείδιο νικελίου-σιδήρου. Το παθητικό αυτό στρώμα, όμως, διατηρείται μέχρι τα 145 mV και στη συνέχεια, παρατηρείται αύξηση του ρεύματος διάβρωσης, με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με τον χάλυβα 2205. Στα 700 mV , η κατάσταση αντιστρέφεται και ο ρυθμός αύξησης του ρεύματος διάβρωσης του χάλυβα 2205 αυξάνεται απότομα ενώ στο Ni-Fe-Cr επίστρωμα, η αντίστοιχη περιοχή εμφανίζεται στα 880 mV περίπου. Στην αντίστροφη σάρωση, το ρεύμα διάβρωσης είναι μικρότερο για τον χάλυβα 2205 σε σχέση με το Ni-Fe-Cr επίστρωμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι στην περίπτωση του χάλυβα 2205, το προστατευτικό στρώμα δημιουργείται πιο γρήγορα, λόγω της μεγαλύτερης

συγκέντρωσης χρωμίου που υπάρχει στο κράμα αυτό. Αυτή, όμως, η αυξημένη κινητική οδηγεί στη δημιουργία οξειδίου με μικρότερη συνοχή με την επιφάνεια και περισσότερες τάσεις.

6.4.3.3 Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης βελονισμών σε υδατικό διάλυμα $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Στο σχήμα 6.12, φαίνεται η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών (CPT) για τον διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα 2205 και για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr που παρασκευάστηκε. Η τιμή της CPT είναι μεγαλύτερη για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr (72 °C) σε σχέση με τον χάλυβα 2205 (53 °C).

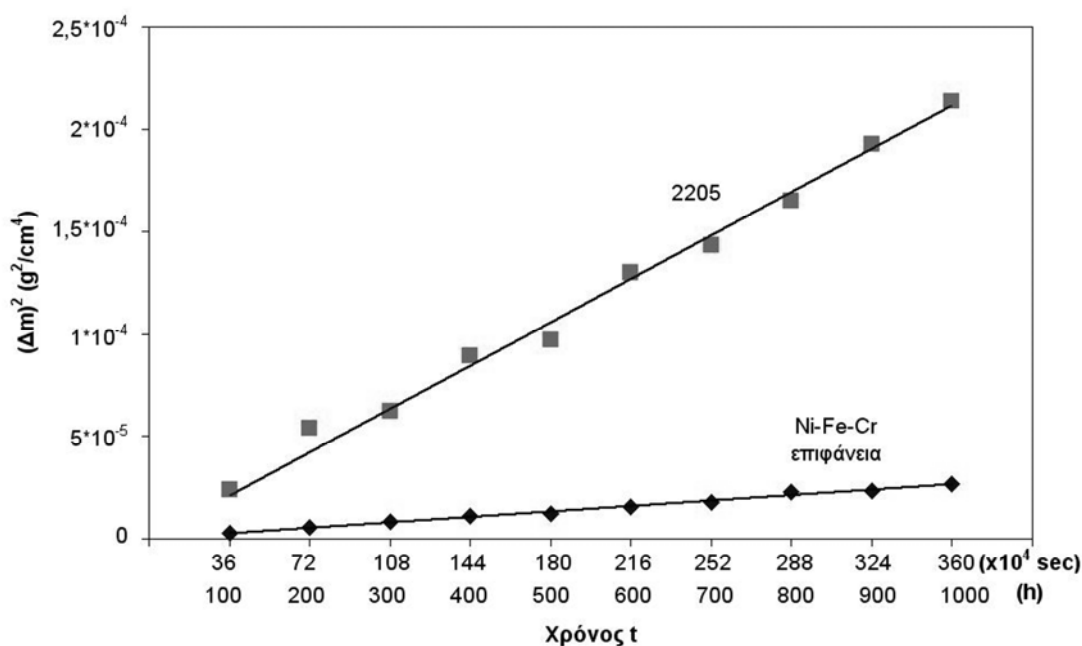


Σχήμα 6.12: Κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών για τον ανοξειδωτο χάλυβα 2205 και για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr.

6.4.4 Αντοχή στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών

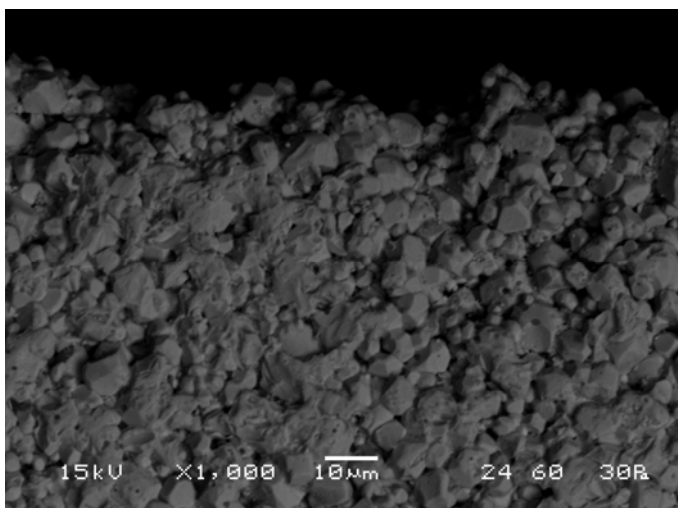
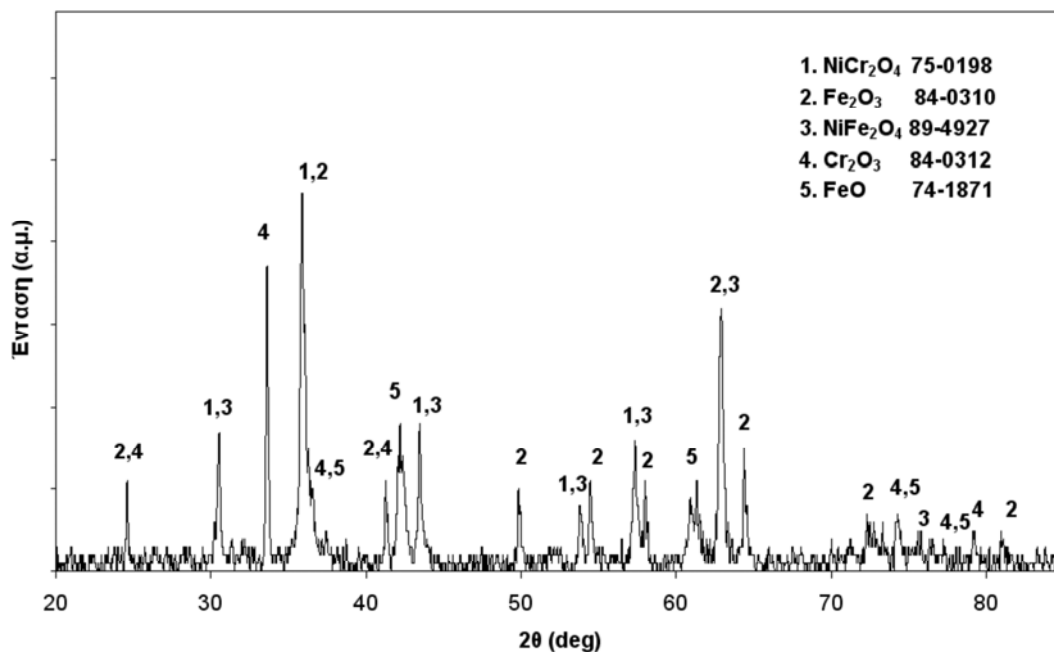
Ο ρυθμός οξείδωσης του επιστρώματος Ni-Fe-Cr που παρασκευάστηκε ακολουθεί τον παραβολικό νόμο και είναι μειωμένος σε σχέση με τον ρυθμό οξείδωσης του χάλυβα 2205, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.13. Η σταθερά k_p υπολογίστηκε από τις τιμές του σχήματος 6.13 με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης και βρέθηκε με

πολύ ικανοποιητική προσέγγιση ($R^2 = 0,9853$) ίση με $1,8 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \text{sec})$, μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του χάλυβα 2205 που είναι ίση με $5,9 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \text{sec})$. Το οξείδιο που σχηματίστηκε, κατά τις πρώτες ώρες της πειραματικής διαδικασίας ήταν ιδιαίτερα λεπτό, όπως συνέβη και στην περίπτωση του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 και συνεπώς, δεν ήταν δυνατό να μελετηθεί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η μελέτη του οξειδίου με τη βοήθεια αναλύσεων EDS, μετά από παραμονή 200 h στη θερμοκρασία των $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, έδειξε ότι αποτελείται από δύο στρώματα, διαφορετικής χημικής σύστασης, εκ των οποίων το εσωτερικό στρώμα είναι πλούσιο σε νικέλιο και χρώμιο ενώ το εξωτερικό αποτελείται, κυρίως, από οξείδιο του σιδήρου. Στο σχήμα 6.14, φαίνεται η περίθλαση ακτίνων-X και η τυπική μικρογραφία του οξειδίου μετά από παραμονή 1000 ωρών στη θερμοκρασία της δοκιμής οξείδωσης.



Σχήμα 6.13: Μεταβολή της μάζας του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 και του επιστρώματος Ni-Fe-Cr, κατά την οξείδωση, σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το οξείδιο είναι, όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης του χάλυβα 2205, συμπαγές, γεγονός που είναι ιδιαίτερα ευεργετικό στη μείωση της ταχύτητας της οξείδωσης, αφού, σε αντίθετη περίπτωση, αν είχε πορώδες και ρηγματώσεις, θα επιταχυνόταν η αντίδραση των μεταλλικών στοιχείων της επιφάνειας με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα.



Σχήμα 6.14: Περίθλαση ακτίνων-X και μεταλλογραφία του οξειδίου του επιστρώματος Ni-Fe-Cr.

Ο μηχανισμός οξείδωσης της επιφάνειας Ni-Fe-Cr, στους 1000 °C, μπορεί να περιγραφεί ως εξής: αρχικά, σχηματίζεται το Cr₂O₃ γιατί είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο σε σχέση με τα οξείδια των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων που υπάρχουν στην επιφάνεια αυτή. Επειδή στη θερμοκρασία των 1000 °C, τα ιόντα Fe διαχέονται ταχύτερα από τα ιόντα Cr μέσω του στρώματος Cr₂O₃ που έχει δημιουργηθεί, αυτά μεταναστεύουν στην διεπιφάνεια οξειδίου/ατμόσφαιρας και σχηματίζουν ένα στρώμα Fe₂O₃ (αιματίτης, hematite). Το νικέλιο έχει μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης σε σχέση με το χρώμιο μέσω του Cr₂O₃, στους 1000 °C, αλλά μικρότερη από του σιδήρου (σχήμα 1.20). Κατά συνέπεια, μεταναστεύει στην διεπιφάνεια μεταξύ των δύο οξειδίων αλλά δεν σχηματίζει οξείδιο του νικελίου

(NiO), ενσωματώνεται στον κρύσταλλο των οξειδίων του χρωμίου και του σιδήρου. Η απουσία NiO είναι αναμενόμενη αφού το οξείδιο αυτό εμφανίζεται σε κράματα Ni-Fe με τουλάχιστον 99 % κ.α. Ni (§6.2.2) και σε κράματα Ni-Cr με τουλάχιστον 80 % κ.α. Ni (§6.2.3). Το Cr₂O₃ είναι ημιαγωγός τύπου p, δηλαδή το κρυσταλλικό του πλέγμα έχει κατιονικά κενά ή περίσσεια ανιόντων οξυγόνου. Σύμφωνα με τους κανόνες των Wagner και Hauffe [4], η προσθήκη ενός κατιόντος με μικρότερο σθένος από το Cr⁺³, όπως είναι το Ni⁺², μειώνει τη συγκέντρωση των κατιονικών κενών και κατά συνέπεια την ιοντική αγωγιμότητα άρα και τον ρυθμό οξείδωσης. Η μείωση της ταχύτητας διάχυσης των κατιόντων προς τη διεπιφάνεια οξειδίου-ατμόσφαιρας όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του νικελίου στο οξείδιο Ni_xFe_(3-x)O₄ έχει τεκμηριωθεί [6], με τη μέτρηση του ρυθμού οξείδωσης σε κράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε νικέλιο, στα οποία σχηματίστηκαν οξείδια τύπου Ni_xFe_(3-x)O₄ με διαφορετικές τιμές του x. Η παρουσία ποσότητας FeO στην περίθλαση ακτίνων-X του οξειδίου της επιφάνειας Ni-Fe-Cr, το οποίο είναι ένα οξείδιο του σιδήρου με μικρό λόγο O:Fe και σχηματίστηκε όταν κατέστη πλέον δύσκολη η κίνηση των κατιόντων προς το εξωτερικό, διαμέσου των διαφόρων στρωμάτων οξειδίων, είναι μια σημαντική ένδειξη του προαναφερθέντα μηχανισμού. Επομένως, η παρουσία του νικελίου έδρασε ευνοϊκά και οδήγησε στο χαμηλότερο ρυθμό οξείδωσης της επιφάνειας Ni-Fe-Cr σε σχέση με τον χάλυβα 2205 (σχήμα 6.13).

6.5 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρασκευάστηκαν επιστρώματα υψηλού νικελίου στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με τη μέθοδο PTA με σκοπό την αύξηση της αντοχής στη διάβρωση και στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας. Η προσθήκη Ni επιλέχθηκε έναντι της προσθήκης Cr με σκοπό την αποφυγή δημιουργίας των ανεπιθύμητων φάσεων σ και χ.

Το επίστρωμα που παρασκευάστηκε είχε πάχος ίσο με $2,62 \pm 0,21$ mm. και περιείχε περίπου 43 % κ.β. Ni, 43 % κ.β. Fe, 13 % κ.β. Cr και 0,60 % κ.β. Mo. Η στερεοποίηση του τήγματος έγινε κατά τον Α τύπο και η τελική δομή αποτελείτο από στερεό διάλυμα γ-(Fe,Ni,Cr) με παράμετρο πλέγματος ίση με 3,565 Å. Η μέση τιμή της σκληρότητας του επιστρώματος Ni-Fe-Cr βρέθηκε ίση με 181±14 Vickers,

δηλαδή χαμηλότερη σε σχέση με τη σκληρότητα του υποστρώματος, η οποία ήταν 250 ± 12 Vickers.

Σύμφωνα με το φάσμα της περίθλασης των ακτίνων X, η θέση των κορυφών του επιστρώματος Ni-Fe-Cr ήταν μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες γωνίες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του χάλυβα 2205 και σε μικρότερες γωνίες σε σχέση με αυτές της σκόνης Ni. Συμπερασματικά, το επίστρωμα αποτελείται από μια και μόνο φάση, η οποία είναι ένα στερεό διάλυμα γ -(Fe,Ni,Cr).


Η δοκιμή κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. Ni έδειξε ότι το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} είναι σχεδόν ίδιο για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr (-164,3 mV) και για τον χάλυβα 2205 (-183,3 mV) ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} είναι μικρότερη ($0,304 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ έναντι $1,251 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ για τον χάλυβα 2205). Η παθητικοποίηση πραγματοποιήθηκε στα -20 mV περίπου ενώ η αντίστοιχη τιμή στον χάλυβα 2205 είναι περίπου 100 mV vs SCE. Η πυκνότητα του ρεύματος, στο στάδιο της παθητικοποίησης είναι μικρότερη για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr, γεγονός που υποδεικνύει ότι το παθητικό στρώμα που αναπτύχθηκε είναι πιο προστατευτικό σε σχέση με το παθητικό στρώμα του χάλυβα 2205. Κατά την αντίστροφη σάρωση, ο βρόχος υστέρησης είναι μικρός, δηλαδή δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη ανάπτυξη των βελονισμών. Η μετάβαση από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, κατά την αντίστροφη σάρωση, βρίσκεται σε υψηλότερο δυναμικό σε σχέση με το αρχικό δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή τα προϊόντα διάβρωσης που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια την κατέστησαν πιο ανθεκτική στο διάλυμα αυτό.

Στη δοκιμή κυκλικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1 N H_2SO_4 , η επιφάνεια Ni-Fe-Cr επέδειξε καλύτερη συμπεριφορά με μικρότερη τιμή του ρεύματος διάβρωσης ($0,157 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) και υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης (-101,5 mV). Το παθητικό στρώμα αναπτύσσεται στα 60 mV περίπου και διατηρείται μέχρι τα 145 mV και στη συνέχεια, παρατηρείται αύξηση του ρεύματος διάβρωσης, με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με τον χάλυβα 2205. Στα 700 mV, η κατάσταση αντιστρέφεται και ο ρυθμός αύξησης του ρεύματος διάβρωσης του χάλυβα 2205 αυξάνεται απότομα ενώ στο Ni-Fe-Cr επίστρωμα, η αντίστοιχη περιοχή εμφανίζεται στα 880 mV περίπου. Στην αντίστροφη σάρωση, το ρεύμα διάβρωσης είναι μικρότερο για τον χάλυβα 2205 σε σχέση με το Ni-Fe-Cr επίστρωμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι στην περίπτωση του χάλυβα 2205,

το προστατευτικό στρώμα δημιουργείται πιο γρήγορα λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης χρωμίου που υπάρχει στο κράμα αυτό. Αυτό, όμως, οδηγεί στο σχηματισμό ενός οξειδίου με μικρή συνοχή με την επιφάνεια και περισσότερες τάσεις.

Η κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης των βελονισμών (CPT) σε υδατικό διάλυμα $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ήταν μεγαλύτερη για το επίστρωμα Ni-Fe-Cr (72 °C) σε σχέση με τον χάλυβα 2205 (53 °C).

Η μέτρηση της μεταβολής της μάζας του επιστρώματος Ni-Fe-Cr σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στους 1000 °C, σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον, έδειξε ότι ο ρυθμός οξείδωσης ακολουθεί τον παραβολικό νόμο και είναι μειωμένος σε σχέση με τον ρυθμό οξείδωσης του χάλυβα 2205. Πιο συγκεκριμένα, η σταθερά k_p βρέθηκε ίση με $1,8 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4\text{sec})$, μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του χάλυβα 2205 που είναι ίση με $5,9 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4\text{sec})$. Η μελέτη του οξειδίου έδειξε ότι αποτελείται από δύο στρώματα, εκ των οποίων το εσωτερικό στρώμα είναι πλούσιο σε νικέλιο και χρώμιο ενώ το εξωτερικό αποτελείται, κυρίως, από οξείδιο του σιδήρου. Το νικέλιο ενσωματώνεται στο πλέγμα του οξειδίου του χρωμίου, μειώνοντας τη συγκέντρωση των κατιονικών κενών και κατ' επέκταση το ρυθμό οξείδωσης.



Γενικά Συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνοψίζονται ως εξής:

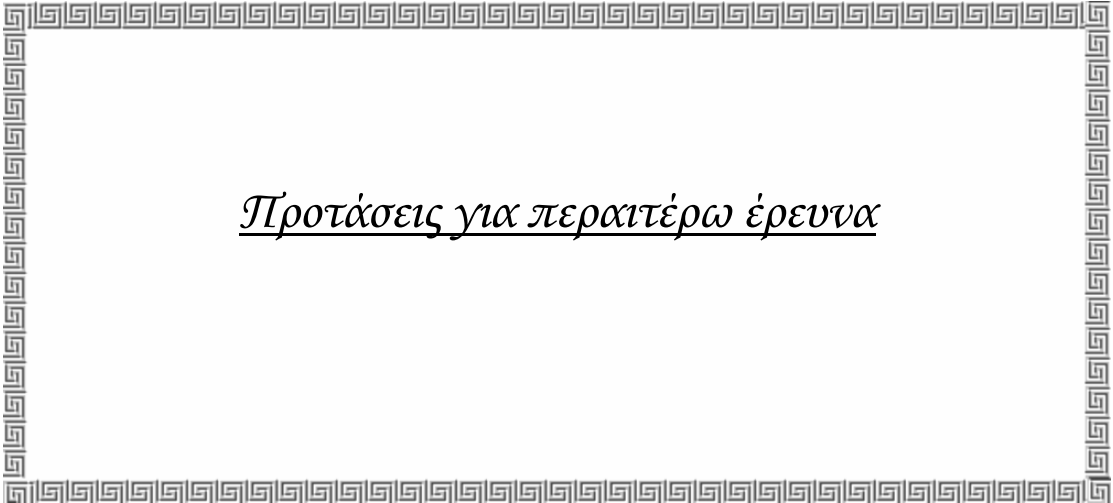
Η πραγματοποίηση κατάλληλων επιφανειακών κατεργασιών του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με τη μέθοδο του μεταφερόμενου τόξου πλάσματος (Plasma Transferred Arc-PTA) οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής του χάλυβα αυτού στη φθορά, στη διάβρωση και στην οξείδωση.

Η βελτιστοποίηση της αντοχής του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 στη φθορά επετεύχθη με την ταυτόχρονη προσθήκη Al_2O_3 και TiS_2 στην επιφάνειά του. Η προσθήκη άλλων κεραμικών σωματιδίων (TiC_xN_y , TiB_2 , TiN) στο χάλυβα αυτόν, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής στη φθορά αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με το προαναφερθέν επίστρωμα.

Η βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη ενός στοιχείου παρεμβολής (άζωτο) ή με την προσθήκη ενός στοιχείου αντικατάστασης (νικέλιο). Η μέγιστη αντοχή στη γενική διάβρωση, σε ουδέτερο ή όξινο διάλυμα, παρατηρήθηκε στο επίστρωμα που παρασκευάστηκε με την προσθήκη νικελίου. Το ίδιο επίστρωμα εμφάνισε, επίσης, μικρότερο ρυθμό οξείδωσης σε σχέση με τον χάλυβα 2205. Η βελτιστοποίηση της αντοχής στη διάβρωση με βελονισμούς πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη αζώτου ενώ το συγκεκριμένο επίστρωμα παρουσίασε και μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά σε σχέση με τον χάλυβα 2205.


Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται αντοχή στη φθορά, δύναται να χρησιμοποιηθεί ο διφασικός ανοξειδωτός χάλυβας με προσθήκη $Al_2O_3-TiS_2$. Σε ενδεχόμενες εφαρμογές με μικτές καταπονήσεις φθοράς-διάβρωσης συνίσταται η χρήση του διφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 που έχει υποστεί εναζώτωση με τη μέθοδο PTA, ενώ σε εφαρμογές με καταπονήσεις σε οξείδωση και διάβρωση συνίσταται η χρήση του χάλυβα 2205 με προσθήκη νικελίου στην επιφάνειά του.

Τα άνωθεν συμπεράσματα καλύπτουν πλήρως τον αντικειμενικό σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όπως διατυπώθηκε στην εισαγωγή του πρώτου κεφαλαίου.



Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Μελέτη των σωματιδίων ενίσχυσης των κεφαλαίων 2, 3 και 5 με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy-TEM).
- Μελέτη δυνατότητας παρασκευής επιστρώματος διεσταλμένου ωστενίτη (S-phase) με τη μέθοδο μεταφερόμενου τόξου πλάσματος στην επιφάνεια του διφασικού ανοξειδώτου χάλυβα 2205.
- Μελέτη της συμπεριφοράς των επιστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη αζώτου ή νικελίου σε θερμή διάβρωση (hot corrosion).
- Παρασκευή αντίστοιχων επιστρωμάτων με αυτά που περιγράφηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, σε επιφάνειες άλλων ανοξειδωτων χαλύβων.



Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

1. E.C. Bain, W.E. Griffith. An introduction to the iron-chromium-nickel alloys. Transactions AIME 75 (1927), p. 166-213.
2. J.-O. Nilsson. Overview: Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology 8 (1992), p. 685-700.
3. R.N. Gunn. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. Woodhead Publishing (1997), p. 175-184.
4. Sandvik Materials Technology. Datasheet S -1874 – Eng. May 2008.
5. W. Sherwood, S.R. Shatynski. The effect of temperature on oxide scale adherence during descaling operations. Surface Technology 21 (1983), p. 39-51.
6. H.D. Solomon, T.M. Devine. A tale of two phases, In: “Duplex Stainless Steel Symposium Proceedings (St Louis, Missouri USA, October 1982)”, R.A. Lula (ed.), ASM (1983), p. 693-756.
7. A. Poznansky, C.S. Nalbone, J.D. Crawford. The corrosion resistance of 25Cr-3.5Mo-6Ni and 25Cr-4.5Mo-6Ni cast duplex stainless steels, In “Duplex Stainless Steel Symposium Proceedings (St. Louis, Missouri USA, October 1982), ASM (1983), p. 431-444.
8. S. Atamert, J.E. King. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. Acta Metallurgica et Materialia 39 (1991), p. 273-285.
9. R. Jenkins, R. Snyder. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley-Interscience (1996).
10. E.S.U. Laine. A high-speed determination of the volume fraction of ferrite in austenitic stainless steel by EDXRD. Journal of Physics F: Metal Physics 8 (1978), p. 1343-1348.
11. K. Lonsdale. International Tables for X-ray Crystallography III – Physical and Chemical Tables. The Kynoch Press (1962) p. 201-216.
12. B. Bhushan. Modern Tribology Handbook, Volume 1. CRC Press (2001) p. 274-275.
13. CRC Materials Science and Engineering Handbook, p. 509.
14. J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson. Contact of nominally flat surfaces. Proceedings of the Royal Society of London A 295 (1966), p. 300–319.

15. A.W. Bush, R.D. Gibson, T.R. Thomas. The elastic contact of a rough surface. *Wear* 35 (1975), p. 87–111.
16. T.F.J. Quinn, W.O. Winer. The thermal aspects of oxidational wear. *Wear* 102 (1985), p. 67-80.
17. H. So. The mechanism of oxidational wear. *Wear* 184 (1995), p. 161-167.
18. J.F. Archard. The temperature of rubbing surfaces. *Wear* 2 (1958), p. 438-455.
19. J.A. Platt, A. Guzman, A. Zuccari, D.W. Thornburg, B. F. Rhodes, Y. Oshida, B. Keith Moore. Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 112 (1997), p. 69-79.
20. C.T. Kwok, S.L. Fong, F.T. Cheng, H.C. Man. Pitting and galvanic corrosion behavior of laser-welded stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology* 176 (2006), p. 168–178.
21. K. Ravindranath, S.N. Malhotra, The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel. *Corrosion Science* 37 (1995), p. 121-132.
22. M.A. Ameer, A.M. Fekry, F. El-Taib Heikal. Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 50 (2004), p. 43–49.
23. A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko. The corrosion behaviour of duplex stainless steel in chloride solutions studied by XPS. *Materials and Technology* 43 (2009), p. 39–42.
24. J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, El-Sayed M. Sherif. Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels. *Corrosion Science* 50 (2008), p. 2572-2579.
25. L.A. Dobrzanski, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso. Corrosion behavior of vacuum sintered duplex stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology* 191 (2007), p. 161-164.
26. G. Hultquist, M. Seo, T. Leitner, C. Leygraf, N. Sato. The dissolution behaviour of iron, chromium, molybdenum and copper from pure metals and from ferritic stainless steels. *Corrosion Science* 27 (1987), p. 937-946.
27. G. Okamoto. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science* 13 (1973), p. 471-489.

28. T. Yamamoto, K. Fushimi, M. Seo, S. Tsuru, T. Adachi, H. Habazaki. Depassivation–repassivation behavior of type-312L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation. *Corrosion Science* 51 (2009), p. 1545–1553.
29. A. di Paola, D. Shukla, U. Stimming. Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions. *Electrochimica Acta* 36 (1991), p. 345-351.
30. J.S. Ku, N.J. Ho, S.C. Tjong. Properties of electron beam welded SAF 2205 duplex stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology* 63 (1997), p. 770-775.
31. G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira. Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994), p. 3347-3356.
32. C.R. Clayton, Y.C. Lu. A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition. *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), p. 2465-2473.
33. C.-O.A. Olsson, S.E. Hörnström. An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO tested in a ferric chloride solution. *Corrosion Science* 36 (1994), p. 141-151.
34. M. Sakashita, N. Sato. Bipolar fixed charge-induced passivity, In: "Passivity of Metals, 4th International Symposium on Passivity, Warrenton, Virginia, USA (October 1977)", R. P. Frankenthal and J. Kruger (eds.), The Electrochemical Society, Corrosion Monograph Series, Princeton, NJ (1978), p. 479.
35. N. Sato. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochimica Acta* 16 (1971), p. 1683-1692.
36. E. Symniotis. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. *Corrosion* 46 (1990), p 2-12.
37. Y.-H Yau, M.A. Streicher. Galvanic corrosion of duplex Fe-Cr-10%Ni alloys in reducing acids. *Corrosion* 43 (1987), p. 366-373.
38. W.-T. Tsai, J.-R Chen. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. *Corrosion Science* 49 (2007), p. 3659-3668.
39. P.C. Pistorius, G.T. Burstein. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 341 (1992), p. 531-559.

40. H.-H. Strehblow. Mechanisms of Pitting Corrosion, In "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", P. Marcus and J. Oudar (eds.). Marcel Dekker, (1995), p. 201.
41. G. Mori. User's view of pitting corrosion. Corrosion 2004, Paper no 04304. NACE.
42. G.J. Stokkers, A. Van Silfhout, G.A Bootsma, T. Fransen, P.J. Gellings. Interaction of oxygen with an AISI 314 stainless steel surface by ellipsometry and Auger Electron Spectroscopy in combination with ion bombardment. Corrosion Science 23 (1983), p. 195-204.
43. I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi. The initial oxidation of type 430 stainless steel in O₂-H₂O-N₂ atmospheres at 1273 K. Corrosion Science 38 (1996), p. 19-31.
44. A.S. Khanna. Introduction to high temperature oxidation and corrosion. ASM International (2002), p. 3.
45. E.W. Hart. On the role of dislocations in bulk diffusion. Acta Metallurgica 5 (1957), p. 597.
46. A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Silva, F. Jomard. Diffusion of iron in Cr₂O₃ polycrystals and thin films. Materials Science and Engineering A 392 (2005), p. 254–261.
47. A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, J.N.V. Souza, M.D. Martins, F. Jomard. Diffusion of nickel in single and polycrystalline Cr₂O₃. Philosophical Magazine 88 (2008), p. 391-405.
48. W.C. Hagel, A.U. Seybolt. Cation Diffusion in Cr₂O₃. Journal of the Electrochemical Society 108 (1961), p. 1146-1152.
49. L.C. Walters, R.E. Grace. Self diffusion of ⁵¹Cr in single crystals of Cr₂O₃. Journal of Applied Physics 36 (1965), p. 2331-2332.
50. S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin. Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. Materials Science and Engineering A 212 (1996), p. 6-13.
51. J.-H. Park, W.E. King, S.J. Rothman. Cation tracer diffusion in Cr₂O₃ and Cr₂O₃-0.09 wt% Y₂O₃. Journal of the American Ceramic Society 70 (1987), p. 880-885.
52. A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, J. Philibert, B. Lesage. Relation between the oxidation growth rate of chromia scales and self-diffusion in Cr₂O₃. Journal of Materials Science 27 (1992), p. 4782-4790.

Κεφάλαιο 2

1. J. F. Archard. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics* 24 (1953), p. 981-989.
2. T.W. Clyne, P.J. Withers. *An Introduction to Metal Composites*. Cambridge University Press (1993).
3. E. Yun, S. Lee. Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in Cr₃C₂/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering A* 405 (2005), p. 163-172.
4. J. Dutta Majumdar, A. Kumar, L. Li. Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. *Tribology International* 42 (2009), p. 750-753.
5. J. Lee, K. Euh, J. C. Oh, S. Lee. Microstructure and hardness improvement of TiC/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering A* 323 (2002), p. 251-259.
6. A.I. Savvatimskiy. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003). *Carbon* 43 (2005), p. 1115-1142.
7. M. Vardavoulias, M. Jeandin, F. Velasco, J. M. Torralba. Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles. *Tribology International* 29 (1996), p. 499-506.
8. S.C. Tjong, K.C. Lau. Abrasion resistance of stainless-steel composites reinforced with hard TiB₂ particles. *Composites Science and Technology* 60 (2000), p. 1141-1146.
9. S. Buytoz, M. Ulutan. In situ synthesis of SiC reinforced MMC surface on AISI 304 stainless steel by TIG surface alloying. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), p. 3698-3704.
10. A.M. Do Nascimento, V. Ocelík, M.C.F. Ierardi, J.Th.M. De Hosson. Microstructure of reaction zone in WC_p/duplex stainless steels matrix composites processing by laser melt injection. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), p. 2113-2120.
11. A.M. Do Nascimento, V. Ocelík, M.C.F. Ierardi, J.Th.M. De Hosson. Wear resistance of WC_p/duplex stainless steel metal matrix composite layers prepared by laser melt injection. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), p. 4758-4765.

12. M. Darabara, G.D. Papadimitriou, L. Bourithis. Synthesis of TiB₂ metal matrix composite on plain steel substrate: microstructure and wear properties. *Materials Science and Technology* 23 (2007), p. 829-846.
13. N. Chawla, K.K. Chawla. *Metal Matrix Composites*, Springer (2006), p. 113.
14. G.V. Samsonov, A.D. Panasyuk, M.S. Borovikova. Contact reaction between refractory compounds and liquid metals. IV. Reaction between refractory borides and liquid iron group metals. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 12 (1973), p. 476-480.
15. A.D. Panasyuk, A.P. Umansky. Physicochemical principles of the formation of composite materials based on titanium diboride. *Journal of the Less Common Metals* 117 (1986), p. 335-339.
16. A.D. Panasyuk, Y.P. Kyubarsepp, I.Y. Dzykovich, L.E. Val'dma. Contact reactions of titanium carbide with iron-base alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 20 (1981), p. 291-296.
17. L. Bourithis, A. Milonas, G.D. Papadimitriou. Plasma transferred arc surface alloying of a construction steel to produce a metal matrix composite tool steel with TiC as reinforcing particles. *Surface and Coatings Technology* 165 (2003), p. 286-295.
18. P. Skarvelis, E. Demiris, G.D. Papadimitriou. Microstructure and wear properties of TiC-MoS₂ composite coatings prepared by gas tungsten arc process, In: "Proceedings of Surface Modification Technologies XXI (Paris, France, September 2007)", T.S. Sudarshan and M. Jeandin (eds.), Valar Docs (2008) p. 603-610.
19. C-Fe-Ti (Carbon-Iron-Titanium), in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11D2*, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds), Springer (2008).
20. I. J. Jung, S. Kang. A study of the characteristics of Ti (C, N) solid solutions. *Journal of Materials Science* 35 (2000), p. 87-90.
21. J. Xiong, Z. Guo, B. Wen, C. Li, B. Shen. Microstructure and properties of ultra-fine TiC_{0.7}N_{0.3} cermet. *Materials Science and Engineering A* 416 (2006), p. 51-58.
22. B-Fe-Ti (Boron-Iron-Titanium), in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11D1*, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds), Springer (2006), p. 444-454.

23. A. Agarwal, N.B. Dahotre. Laser surface engineering of steel for hard refractory ceramic composite coating. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 17 (1999), p. 283-293.
24. M. Darabara, G.D. Papadimitriou, L. Bourithis. Production of Fe–B–TiB₂ metal matrix composites on steel surface. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), p. 3518-3523.
25. B-N-Ti (Boron-Nitrogen-Titanium), in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11A4*, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds), Springer (2006), p. 113-120.
26. K. Tanaka, T. Saito. Phase equilibria in TiB₂-reinforced high modulus steel. *Journal of Phase Equilibria*, 20 (1999), p. 207–214.
27. Fe-N-Ti (Iron-Nitrogen-Titanium), in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11D4*, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds), Springer (2008).
28. J.-J. Pak, Y.-S. Seong, I.-K. Hong, W.-Y. Cha, D.-S. Kim, Y.-Y. Lee. Thermodynamics of TiN Formation in Fe-Cr Melts. *ISIJ International* 45 (2005), p. 1106-1111.
29. B. Ozturk, R. Matway, R.J. Fruehan. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N Alloys. *Metallurgical and materials transactions B* 26 (1995), p. 563-567.
30. R.M. Aikin Jr. The mechanical properties of in-situ composites. *Journal of Metals* 49 (1997), p. 35-39.
31. K.L. Woo, T.R. Thomas. Roughness, friction and wear: the effect of contact planform. *Wear* 57 (1979), p. 357-363.
32. W. Österle, M. Griepentrog, D. Klaffke. Microstructural characterization of wear particles formed during tribological stressing of TiC and Ti(C,N) coatings. *Tribology Letters* 12 (2002), p. 229-234.
33. I.L. Singer, S. Fayeulle, P.D. Ehni. Friction and wear behavior of TiN in air: the chemistry of transfer films and debris formation. *Wear* 149 (1991), p. 375–394.
34. E. Vancoille, B. Blanpain, X. Ye, J.P. Celis, J.R. Roos. Tribo-oxidation of a TiN coating sliding against corundum. *Journal of Materials Research* 9 (1994), p. 992–998.
35. H.S. Hong. The role of atmosphere and lubricants in the oxidational wear of metals. *Tribology International* 35 (2002), p. 725–729.

36. N. Panich, P. Wangyao, S. Hannongbua, P. Sricharoenchai, Y. Sun. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard TiB₂-based coatings. *Reviews on Advanced Materials Science*, 13 (2006), p. 117-124.

Κεφάλαιο 3

1. I.-H. Jung, S.A. Decterov, A.D. Pelton. Computer applications of thermodynamic databases to inclusion engineering. *ISIJ International* 44 (2004), p. 527–536.
2. K. Oikawa, K. Ishida, T. Nishizawa. Effect of titanium addition on the formation and distribution of MnS inclusions in steel during solidification. *ISIJ International* 37 (1997), p. 332-338.
3. J.A Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides: discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics* 18 (1969), p. 193-335.
4. W. Fischer. A second note on the term 'chalcogen'. *Journal of Chemical Education* 78 (2001), p. 1333.
5. R. Subramanian, C.G. McKamey, L.R. Buck, J.H. Schneibel. Synthesis of iron aluminide–Al₂O₃ composites by in-situ displacement reactions. *Materials Science and Engineering A* 239-240 (1997), p. 640-646.
6. A. Paesano Jr., C.K. Matsuda, J.B.M. da Cunha, M.A.Z. Vasconcellos, B. Hallouche, S.L. Silva. Synthesis and characterization of Fe–Al₂O₃ composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 264 (2003), p. 264-274.
7. N. Travitzky, P. Kumar, K.H. Sandhage, R. Janssen, N. Claussen. Rapid synthesis of Al₂O₃ reinforced Fe–Cr–Ni composites. *Materials Science and Engineering A* 344 (2003), p. 245-252.
8. R. Starosta, A. Zielinski. Effect of chemical composition on corrosion and wear behaviour of the composite Ni–Fe–Al₂O₃ coatings. *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004), p. 434-441.
9. Π. Σκαρβέλης. «Παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων με την τεχνική ηλεκτρικού τόξου και ιδιότητες αυτών». Διδακτορική διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ, 2009.
10. J. Xu, W. Liu, M. Zhong. Microstructure and dry sliding wear behavior of MoS₂/TiC/Ni composite coatings prepared by laser cladding. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), p. 4227– 4232.

11. P. Skarvelis, E. Demiris, G.D. Papadimitriou, in “Proceedings of Surface Modification Technologies XXI (Paris, France, September 2007)”, T.S. Sudarshan and M. Jeandin (eds.), Valar Docs (2008) p. 603-610.
12. P. Skarvelis, G.D. Papadimitriou. Plasma transferred arc composite coatings with self lubricating properties, based on Fe and Ti sulfides: Microstructure and tribological behavior. *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), p. 1384-1394.
13. Al-Fe-O (Aluminium-Iron-Oxygen), in Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11D1, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds.), Springer (2008).
14. D. Mirković, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer. Solidification paths of multicomponent monotectic aluminum alloys. *Acta Materialia* 56 (2008), p. 5214–5222.
15. J.H. Park, D. S. Kim, S.-B. Lee. Inclusion control of ferritic stainless steel by aluminum deoxidation and calcium treatment. *Metallurgical and Materials Transactions B* 36 (2005), p. 67-73
16. Y.V. Naidich. The wettability of solids by liquid metals, In “Progress in Surface and Membrane Science”, vol 14, D.A. Candenhead and J.F. Danielli (eds.) Academic Press (1981), p. 353-487.
17. D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos. Thermodynamic adhesion in nonreactive liquid metal-alumina systems. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 83 (1986), p. 561-567.
18. D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos. Estimation of the thermodynamic adhesion and the contact angle in the nonreactive metal-ionocovalent oxide systems. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 84 (1987), p. 201-203.
19. L.A. Aksay, C.E. Hoge, J.A. Pask. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions. *Journal of Physical Chemistry* 78 (1974), p. 1178-1183.
20. N. Eustathopoulos, B. Drevet. Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems. *Journal de Physique III* 4 (1994), p. 1865-1881.
21. E. Kapilashrami, A. Jakobsson, A.K. Lahiri, S. Seetharaman. Studies of the wetting characteristics of liquid iron on dense alumina by the X-ray sessile drop technique. *Metallurgical and Materials Transactions B* 34 (2003), p. 193-199.
22. I. Jimbo, A.W. Cramb. Computer aided interfacial measurements. *ISIJ International* 32 (1992), p. 26 - 35.

23. B.C. Allen, W.D. Kingery. Surface tension and contact angles in some liquid metal-solid ceramic systems at elevated temperatures. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 215 (1959), p. 30–37.
24. M. Humenik, W.D. Kingery. Metal-ceramic interactions: III, Surface tension and wettability of metal-ceramic systems. *Journal of the American Ceramic Society* 37 (1954), p.18-23.
25. K. Mukai, Z. Li, M. Zeze. Surface tension and wettability of liquid Fe-16 mass%Cr-O alloy with alumina. *Materials Transactions* 43 (2002), p. 1724-1731.
26. A. Sharan, A.W. Cramb. Surface tension and wettability study of Fe-Ni-O alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), p. 465-472.
27. P. Kritsalis, V. Merlin, L. Coudurier, N. Eustathopoulos. Effect of Cr on interfacial interaction and wetting mechanisms in Ni alloy/alumina systems. *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), p. 1167-1175.
28. I.I. Reformatskaya, L.I. Freiman. Precipitation of sulfide inclusions in steel structure and their effect on local corrosion processes. *Protection of Metals* 37 (2001), p. 459–464.
29. S-Ti (Sulfur-Titanium), in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 5J*, O. Madelung (ed), Springer (2008).
30. Y. Gao, K. Sorimachi. Effect of Mn and Ti precipitates on the hot ductility of low carbon and ultra low carbon steels. *ISIJ International* 35 (1995), p. 914–919.
31. J.L. Maloney, W.M. Garrison Jr. Comparison of void nucleation and growth at MnS and Ti₂CS inclusions in HY180 steel. *Scripta Metallurgica* 23 (1989), p. 2097-2100.
32. J.Y. Park, J.K. Park, W.Y. Choo. Effect of Ti addition on the potency of MnS for ferrite nucleation in C-Mn-V steels. *ISIJ international* 40 (2000), p. 1253-1259.
33. K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida, T. Nishizawa. The control of the morphology of MnS inclusions in steel during solidification. *ISIJ International* 35 (1995), p. 402-408.
34. Y. Ouchi, K. Oikawa, I. Ohnuma, K. Ishida. Effect of additional elements on the morphology of TiS in steels during solidification. *Materials Science Forum* 284-286 (1998), p. 509-515.

35. M. Prikryl, Y.P. Lin, S.V. Subramanian. The identification of titanium sulphide and carbosulphide in ultra-low carbon steels. *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990), p. 375-380.
36. M. Hua, C.I. Garcia, A.J. DeArdo. Precipitation behavior in ultra-low-carbon steels containing titanium and niobium. *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (1997), p. 1769-1780.
37. M. Hua, C.I. Garcia, K. Eloit, A.J. DeArdo. Identification of Ti-S-C-containing multi-phase precipitates in ultra-low carbon steels by analytical electron microscopy. *ISIJ International* 37 (1997), p. 1129-1132.
38. J. Shi, X. Wang. Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes. *Journal of Materials Engineering and Performance* 8 (1999), p. 641-648.
39. K.I. Suzuki, A. Ejima, K. Nakanishi. Precipitation of titanium and zirconium sulfides during uni-directional solidification. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 25 (1985), p.433-442.
40. N. Tsunekage, H. Tsubakino. Effects of sulfur content and sulfide-forming elements addition on impact properties of ferrite-pearlitic microalloyed steels. *ISIJ International* 41 (2001), p. 498-505.
41. N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Akamatsu, O. Akisue. Precipitation behavior of sulfides in Ti-added ultra low-carbon steels in austenite. *ISIJ International* 34 (1994), p. 24–32.
42. X. Yang, D. Vanderschueren, J. Dilewijns, C. Standaert, Y. Houbaert. Solubility products of titanium sulphide and carbosulphide in ultra-low carbon steels. *ISIJ International* 36 (1996), p. 1286-1294.
43. A. Bouhemadou, R. Khenata. Structural, electronic and elastic properties of M_2SC ($M = Ti, Zr, Hf$) compounds. *Physics Letters A* 372 (2008), p. 6448-6452.
44. M.W. Barsoum. Physical properties of the MAX phases. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier (2008), p. 1-11.
45. H. Matsuura, C. Wang, G. Wen, S. Sridhar. The transient stages of inclusion evolution during Al and/or Ti additions to molten iron. *ISIJ International* 47 (2007), p. 1265–1274.
46. W.-C. Doo, D.-Y. Kim, S.-C. Kang, K.-W. Yi. The morphology of Al-Ti-O complex oxide inclusions formed in an ultra low-carbon steel melt during the RH process. *Metals and Materials International* 13 (2007), p. 249-255.

47. Fe-S-Ti (Iron-Sulfur-Titanium), in Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 11D5, G. Effenberg, S. Ilyenko (eds), Springer (2008).
48. T. Satoh, K. Hirao, S. Sakaguchi, Y. Yamauchi, S. Kanzaki. Aqueous tribological behavior of α -SiAlONs. *Journal of Materials Science Letters* 21 (2002), p. 97-99.
49. T.F.J. Quinn. Review of oxidational wear, Part I: The origins of oxidational wear. *Tribology International* 16 (1983), p. 257-271.
50. M.E. Sikorski. Correlation of the coefficient of adhesion with various physical and mechanical properties of metals. *Journal of Basic Engineering* 85 (1963), p. 279–285.
51. D.H. Buckley, R.L. Johnson. The influence of crystal structure and some properties of hexagonal metals on friction and adhesion. *Wear* 11 (1968), p. 405-419.

Κεφάλαιο 4

1. M.O. Speidel. Properties and applications of high nitrogen steels, In: “Proceedings of the First International Conference on High-Nitrogen Steels (Lille, France, May 1988)”, J. Foct, A. Hendry (eds.), The Institute of Metals (1989), p. 92-96.
2. J. Menzel, G. Stein. The PESR process, a way of producing high nitrogen steels on an industrial scale, In: “Proceedings of the Third International Conference on High-Nitrogen Steels (Kiev, Ukraine, September 1993)”, V.G. Gavriljuk, V.M. Nadutov (eds.), Institute of Metal Physics (1993), p. 572-579.
3. B.E. Paton, V.Y. Saenko, Yu.M Pomarin, L.B. Medovar, G.M. Grigorenko, B.B. Fedorovskii, V.L. Petrenko, A.V. Chernets. Arc slag remelting for high strength steel and various alloys. *Journal of Materials Science* 39 (2004), p. 7269-7274.
4. G.F. Torkhov, Y.V. Latash, R.R. Fessler, A.H. Clauer, E.E. Fletcher, A.L. Hoffmanner. Development of melting and thermomechanical processing parameters for a high nitrogen stainless steel prepared by plasma arc melting. *Journal of Metals* 30 (1978), p. 20-27.
5. J. Rawers, K. Frisk, D. Govier. Nitrogen in pressure-diffused powder iron alloys. *Materials Science and Engineering A* 177 (1994), p. 243-251.
6. J.S. Dunning, J.W. Simmons, J.C. Rawers. Advanced processing technology for high-nitrogen steels, *Journal of Metals* 46 (1994), p. 40-42.

7. H. Berns, R.L. Juse, J.W. Bowman, B. Edenhofer. Solution nitriding of stainless steels - a new thermochemical heat treatment process. *Heat Treatment of Metals* 2 (2000), p. 39-45.
8. P.J. Wilbur, B.W. Buchholtz. Engineering tribological surfaces by ion implantation. *Surface and Coatings Technology* 79 (1996), p. 1-8.
9. Th. Briglia, G. Terwagne, F. Bodart, C. Quaeys, J. D' Haen, L.M. Stals. Study of nitrogen-implanted stainless steels by CEMS and TEM. *Surface and Coatings Technology* 80 (1996), p. 105-108.
10. R. Wei. Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications. *Surface and Coatings Technology* 83 (1996), p. 218-227.
11. C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jirásková, O. Schneeweiss. Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI^3 . *Surface and Coatings Technology* 136 (2001), p. 181-187.
12. L. Wang, S. Ji, J. Sun. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), p. 5067-5070.
13. M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins. The nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology*, 131 (2000), p. 300-306.
14. C.-O. Pettersson, S.-A. Fager. Welding practice for the Sandvik duplex stainless steels SAF 2304, SAF 2205 and SAF 2507. S-91-57-ENG, Sandvik Steel, April 1994.
15. W.T. DeLong. Ferrite in austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal* 53 (1974), p. 273-286.
16. F.C. Hull. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels. *Welding Journal* 52 (1973), p. 193-203.
17. R.H. Espy. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. *Welding Journal* 61 (1982), p. 149-156.
18. D.J. Kotecki, T.A. Siewert. WRC-1992 Constitution Diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 Diagram. *Welding Journal* 71 (1992), p. 171-178.
19. K. Rajasekhar, C.S. Harendranath, R. Raman, S.D. Kulkarni. Microstructural evolution during solidification of austenitic stainless steel weld metals: a color

- metallographic and electron microprobe analysis study. *Materials Characterization* 38 (1997), p. 53-65.
20. F. Elliott, M. Gleiser. *Thermochemistry for Steelmaking I*. Addison- Wesley Publishing Co. (1963), p. 75.
 21. C. Wagner. *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Publishing Co., 1952.
 22. K. Forch, G. Stein, J. Menzel. Technologies of newly developed high-nitrogen steels, In: "Proceedings of the Third International Conference on High-Nitrogen Steels (Aachen, Germany, October 1990), G. Stein, H. Witulski (eds.), *Stahleisen* (1990), p. 258-267.
 23. H. Wada, R.D. Pehlke. Solubility of nitrogen in Fe-Cr-Ni alloys containing manganese and molybdenum. *Metallurgical Transactions B* 8 (1977), p. 675-682.
 24. T.A. Palmer, T. DebRoy. Enhanced dissolution of nitrogen during gas tungsten arc welding of steels. *Science and Technology of Welding and Joining* 3 (1998), p. 190-203.
 25. O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer. *Materials thermochemistry*. Pergamon, Oxford (1993).
 26. M. du Toit and P.C. Pistorius. Nitrogen control during autogenous arc welding of stainless steel - Part 1: Experimental Observations. *Welding Journal* 82 (2003), p. 221-224.
 27. M. du Toit, P.C. Pistorius. Nitrogen control during autogenous arc welding of stainless steel - Part 2: A kinetic model for nitrogen absorption and desorption. *Welding Journal* 82 (2003), p. 231-237.
 28. H. Mizukami, Y. Shirai, A. Yamanaka, T. Watanabe. Prediction of density of stainless steel. *ISIJ International* 40 (2000), p. 987-994.
 29. L.T. Connor (ed.), *Welding Handbook*, Volume 1, American Welding Society, 8th edition.
 30. B.A. Latella, B.H. O'Connor. Detection of minor crystalline phases in alumina ceramics using synchrotron radiation diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), p. 2941-2944.
 31. Y.C. Lu, M.B. Ives, C.R. Clayton. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science* 35 (1993) p. 89-86.

32. Y.C. Lu, R. Bandy, C.R. Clayton, R.C. Newman. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1983), p. 1774-1776.
33. K. Osozawa, N. Okato. Effects of alloying elements, especially nitrogen, on the initiation of pitting in stainless steel, In: "Proceedings of USA-Japan Seminar, Passivity and its breakdown in iron based alloys (Honolulu, Hawaii USA, March 1975)", R.W. Staehle and H. Okada (eds.), NACE, 1976, p. 135-139.
34. S.D. Chyou, H.C. Shih. Structure and electrochemical properties of plasma-nitrided low alloy steel. *Materials Science and Engineering A* 129 (1990), p. 109-117.
35. G.C. Palit, V. Kain, H.S. Gadiyar. Electrochemical investigations of pitting corrosion in nitrogen-bearing type 316LN stainless steel. *Corrosion* 49 (1993), p. 977-991.

Κεφάλαιο 5

1. M. Darabara, L. Bourithis, S. Diplas, G.D. Papadimitriou. A TiB₂ metal matrix composite coating enriched with nitrogen: Microstructure and wear properties. *Applied Surface Science* 254 (2008), p. 4144-4149.
2. A. Trueman, D.P. Schweinsberg, G.A. Hope. The matrix corrosion of tungsten carbide/carbon steel metal matrix composites. *Corrosion Science* 39 (1997), p. 1153-1164.
3. A.R. Trueman, D.P. Schweinsberg, G.A. Hope. The effect of chromium additions on the corrosion of tungsten carbide/carbon steel metal matrix composites. *Corrosion Science* 40 (1998), p. 1685-1696.
4. A.R. Trueman, D.P. Schweinsberg, G.A. Hope. A study of the effect of cobalt additions on the corrosion of tungsten carbide/carbon steel metal matrix composites. *Corrosion Science* 41 (1999), p. 1377-1389.
5. E. Pagounis, V. K. Lindroos. Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites. *Materials Science and Engineering A* 246 (1998), p. 221-234.
6. B.H. Lohse, A. Calka, D. Wexler. Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling. *Journal of Applied Physics* 97 (2005), p. 114912-114912-7.

7. P.V. Huong. Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies. *Diamond and Related Materials* 1 (1991), p. 33-41.
8. I. Dreiling, A. Haug, H. Holzschuh, T. Chasse. Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti-C-N CVD coatings. *Surface and Coatings Technology* 204 (2009), p. 1008-1012.
9. K. Kazmanli, B. Daryal, M. Urgan. Characterization of nano-composite TiN-Sb coating produced with hybrid physical vapor deposition system. *Thin Solid Films* 515 (2007), p. 3675-3680.
10. Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, H. Kupfer, F. Richter. Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Applied Physics* 92 (2002), p. 1845-1849.
11. C.P. Constable, J. Yarwood, W.-D. Munz. Raman microscopic studies of PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), p. 155-159.
12. C.C. Chen, X.T. Liang, W.S. Tse, I.Y. Chen, J.G. Duh. Raman spectra of titanium nitride thin films. *Chinese Journal of Physics* 32 (1994), p. 205-210.
13. M. Kakati, B. Bora, S. Sarma, B.J. Saikia, T. Shripathi, U. Deshpande, A. Dubey, G. Ghosh, A.K. Das. Synthesis of titanium oxide and titanium nitride nanoparticles with narrow size distribution by supersonic thermal plasma expansion. *Vacuum* 82 (2008), p. 833-841.
14. B. Subramanian, M. Jayachandran. Characterization of reactive magnetron sputtered nanocrystalline titanium nitride (TiN) thin films with brush plated Ni interlayer. *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007), p. 1069-1075.
15. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, A.S.M. International, 1995, p. 7155-7158.
16. J.W. Robinson. *Practical handbook of spectroscopy*. CRC press (1991), p. 4-5.
17. Y.N. Vil'k, I.N. Danisina. Structural parameters and X-ray and pycnometric densities of titanium carbonitride in its homogeneity range. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 15 (1976), p. 932-937.
18. E. Symniotis. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. *Corrosion* 46 (1990), p 2-12.
19. Y.-H Yau, M.A. Streicher. Galvanic corrosion of duplex Fe-Cr-10%Ni alloys in reducing acids. *Corrosion* 43 (1987), p. 366-373.

20. W.-T. Tsai, J.-R. Chen. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. *Corrosion Science* 49 (2007), p. 3659-3668.
21. J.H. Potgieter, M.B. Cortie. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. *Materials Characterization* 26 (1991), p. 155-165.
22. L. Weber, P.J. Uggowitzer. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. *Materials Science and Engineering A* 242 (1998), p. 222–229.
23. P. Villars, L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM (1985).
24. A.A. Adjaottor, E.I. Meletis, S. Logothetidis, I. Alexandrou, S. Kokkou. Effect of substrate bias on sputter-deposited TiC_x , TiN_y and TiC_xN_y thin films. *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), p. 142-148.
25. E. Ertürk, O. Knotek, W. Burgmer, H.G. Prengel, H.J. Heuvelat, H.G. Dederichs, C. Stössel. Ti(C,N) coatings using the arc process. *Surface and Coatings Technology* 46 (1991), p. 39-46.
26. C.J. Quinn, D.L. Kohlstedt. Solid-state reaction between titanium carbide and titanium metal. *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984), p. 305-310.
27. G. Bruno, E. Girardin, A. Giuliani, L. Koszegi, R. Levy-Tubiana, A. Manescu, F. Rustichelli. Residual stress determination in several MMC samples submitted to different operating conditions. *Journal of Neutron Research* 9 (2001), p. 107-117.
28. D.A. Long. *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill Inc., London (1977).
29. J.R. Ferraro, K. Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press Inc. (1994).
30. A. Smekal. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Die Naturwissenschaften* 11 (1923), p. 873–875.
31. C.V. Raman, K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature* 121 (1928), p. 501–502.
32. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Die Naturwissenschaften* 16 (1928), p. 557–558.
33. J.P. Guha, D. Kolar. The systems TiC-Cr and ZrC-Cr. *Journal of the Less Common Metals* 31 (1973), p. 331-343.
34. R. Wally, R. Ettmayer, W. Lengauer. The Ti-Mo-C-N system: stability of the $(Ti,Mo)(C,N)_{1-x}$ phase. *Journal of Alloys and Compounds* 228 (1995), p. 96-101.

35. C.R. Clayton, Y.C. Lu. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition. *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), p. 2465-2473.
36. V.A. Lavrenko, V.A. Shvets, A.P. Umanskii, A.B. Belykh, V.M. Adeev, V.N. Talash. Electrolytic corrosion of titanium carbonitride composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (2004), p. 62-66.

Κεφάλαιο 6

1. G.W. Meetham, M.H. Van de Voorde. *Materials for high temperature engineering applications*. Springer (2000), p. 2.
2. G.R. Wallwork, A.Z. Hed. Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. *Oxidation of Metals* 3 (1971), p. 171-184.
3. A. Bruckman, G. Simkovic. Concerning the mechanism of scale growth due to cation diffusion in Fe₂O₃ and CuS. *Corrosion Science* 12 (1972), p. 595-601.
4. P. Sarrazin, A. Galerie, M. Caillet. Contribution to the understanding of the parabolic oxidation mechanism of dilute alloys. Part I: Oxides with metal excess or oxygen deficit. *Oxidation of Metals* 46 (1996), p. 1-17.
5. G.C. Wood. The oxidation of iron-chromium alloys and stainless steels at high temperatures. *Corrosion Science* 2 (1961), p. 173-196.
6. G.L. Wulf, T.J. Carter, G.R. Wallwork. The oxidation of Fe-Ni alloys. *Corrosion Science* 9 (1969), p. 689-701.
7. N. Birks, H. Rickert. The oxidation mechanism of some nickel-chromium alloys. *Journal of the Institute of Metals* 91 (1962-1963), p. 308-311.
8. J. Moreau, J. Bénard. *L'oxydation des métaux, tome 1*. Gauthier-Villars, Paris, (1962), p. 346-349.
9. G.C. Wood, T. Hodgkiess, D.P. Whittle. A comparison of the scaling behaviour of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen. *Corrosion Science* 6 (1966), p. 129-147.
10. J.E. Croll, G.R. Wallwork. The design of iron-chromium-nickel alloys for use at high temperatures. *Oxidation of Metals* 1 (1969), p. 55-71.
11. M.Yu. Lavrentiev, J.A. Purton, N.L. Allan. Ordering in spinels- A Monte Carlo study. *American Mineralogist* 88 (2003), p. 1522-1531.
12. E. Jackson, P.E. de Visser, L.A. Cornish. Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. *Materials Characterization* 31(1993), p. 185-190.

13. J.E. Croll, G.R. Wallwork. The high-temperature oxidation of iron-chromium-nickel alloys containing 0-30 % chromium. *Oxidation of Metals* 4 (1972), p. 121-140.
14. A. Brasunas, J. Gow, O. Harder. Resistance of iron-nickel-chromium alloys to corrosion in air at 1600 to 2200 F, In: "Symposium on materials for gas turbines- 49th annual meeting of ASTM (Buffalo NY, USA, June 1946)", ASTM (1946), p. 129-160.
15. H.M. McCullough, M.G. Fontana, F.H. Beck. Formation of oxides on some stainless steel steels at high temperatures. *Transactions of the American Society of Metals* 43 (1951), p. 404-420.
16. G.C. Wood, M.G. Hobby, B. Vazsko. Electron probe microanalysis of a nodular scale growth on the austenitic stainless steels. *Journal of the Iron and Steel Institute, London* 202 (1964), p. 685-695.
17. S.B. Newcomb, W.M. Stobbs, E. Metcalfe. A microstructural study of the oxidation of Fe-Ni-Cr alloys: I. Protective oxide growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 319 (1986), p. 191-218.
18. S.B. Newcomb, W.M. Stobbs, E. Metcalfe. A microstructural study of the oxidation of Fe-Ni-Cr alloys: II. 'Non-protective' oxide growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 319 (1986), p. 219-247.
19. M. Vishnudevan, G. Venkatachari, S. Muralidharan, N.S. Rengaswamy. Corrosion behaviour of Inconel 600 and 601 in orthophosphoric acid solutions. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 45 (1998), p. 248-251.
20. K. Hashimoto, K. Asami. XPS study of surface film on nickel alloys in hot concentrated NaOH. *Corrosion Science* 19 (1979), p. 427-435.
21. I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam. Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA. *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985), p. 2854-2861.
22. L.A.S. Ries, M. Da Cunha Belo, M.G.S. Ferreira, I.L. Muller. Chemical composition and electronic structure of passive films formed on alloy 600 in acidic solution. *Corrosion Science* 50 (2008), p. 676-686.