



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

Σχέση Μικροδομής – Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικούς Ανοξείδωτους Χάλυβες

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κουτσούκης Κ. Θεόδωρος

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2011



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

Σχέση Μικροδομής – Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κουτσούκης Κ. Θεόδωρος

Συμβουλευτική Επιτροπή: Γ. Φούρλαρης, Αν. Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)
Γ.Δ. Παπαδημητρίου, Ομ. Καθ. ΕΜΠ
Χ.Ν. Παναγόπουλος, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις /03/2011

Γ. Φούρλαρης (Επιβλέπων)	Αν. Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Χ.Ν Παναγόπουλος	Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Δ. Παντελής	Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)
Δ. Τσιπάς	Καθ. ΑΠΘ(Υπογραφή)
Σ. Σκολιανός	Καθ. ΑΠΘ(Υπογραφή)
Α. Λεκάτου	Αν. Καθ. Παν. Ιωαννίνων(Υπογραφή)
Ε. Χριστοφόρου	Αν. Καθ. ΕΜΠ(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2011

Copyright © Κουτσούκης Κ. Θεόδωρος, 2011
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Όλα τα δικαιώματα, συμπεριλαμβανομένων των πνευματικών δικαιωμάτων, στο περιεχόμενο αυτού του συγγράμματος ανήκουν ή ελέγχονται από τον Κουτσούκη Κ. Θεόδωρο.

στη Νάντια

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iii
ΣΥΝΟΨΗ	v
ABSTRACT	vii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	ix
1.0 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Ο Ρόλος των Κραματικών Στοιχείων στους Ανοξειδωτους Χάλυβες	3
1.2 Δευτερεύουσες Φάσεις στους Ανοξειδωτους Χάλυβες	8
1.2.1 Καρβίδια	8
1.2.2 Νιτρίδια	9
1.2.3 Φάση σίγμα (σ)	10
1.2.4 Φάση χι (χ)	11
1.2.5 Φάση Laves	11
1.2.6 Λοιπές φάσεις	12
1.3 Μηχανικές Ιδιότητες στους Ωστενιτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες	14
1.4 Επίδραση της Ψυχρής Παραμόρφωσης	15
1.5 Υπερφερριτικοί Ανοξειδωτοι Χάλυβες	16
ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	17
2.0 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ & ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	18
2.1 Παρουσίαση Υλικού	20
2.2 Οργανόγραμμα Διατριβής	22
2.2.1 Θερμικές Κατεργασίες	22
2.2.2 Ψυχρή Παραμόρφωση	23
2.2.3 Σύγκριση Υπερφερριτικών – Υπερωστενιτικών Χαλύβων	24
2.3 Μέθοδοι Εξέτασης Μικροδομής και Προετοιμασίας Δοκιμίων	26
2.3.1 Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ)	26
2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυση (EDS - X Ray Microanalysis)	26
2.3.3 Περίθλαση Ακτίνων – X	27
2.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)	27
2.4 Μέθοδοι Εξέτασης Μηχανικών Ιδιοτήτων και Προετοιμασίας Δοκιμίων	29
2.4.1 Δοκιμές Σκληρότητας	29
2.4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού	29
2.4.3 Υπολογισμός Δυσθραυστότητας	30
3.0 ΕΞΕΤΑΣΗ ΘΕΡΜΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ	32
3.1 Θερμοδυναμική Πρόβλεψη με MT-DATA	34
3.2 Εξέταση Μικροδομής	37
3.2.1 Συμπεριφορά στους 650°C	38
3.2.2 Συμπεριφορά στους 750 °C	44
3.2.3 Συμπεριφορά στους 850 °C	53

3.2.4	Συμπεριφορά στους 950 °C	61
3.2.5	Κατασκευή Διαγραμμάτων TTP	67
3.3	Εξέταση Μηχανικών Ιδιοτήτων	72
3.3.1	Δοκιμές Σκληρότητας	72
3.3.2	Δοκιμές Εφελκυσμού	79
3.3.3	Υπολογισμός Δυσθραυστότητας	88
4.0	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΩΝ ΦΑΣΕΩΝ	92
4.1	Μεθοδολογία	94
4.2	Φάση χι (χ)	97
4.3	Φάση σίγμα (σ)	108
4.4	Φάση Laves	110
4.5	Νιτρίδιο Cr ₂ N	112
5.0	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΕΛΑΣΗΣ	114
5.1	Επίδραση στη Μικροδομή	116
5.1.1	Κατάσταση Αναφοράς	116
5.1.2	Συμπεριφορά στους 650 °C	116
5.1.3	Συμπεριφορά στους 750 °C	118
5.1.4	Συμπεριφορά στους 850 °C	120
5.1.5	Συμπεριφορά στους 950 °C	122
5.1.6	Συζήτηση	124
5.2	Επίδραση στη Σκληρότητα	126
5.2.1	Κατάσταση Αναφοράς	126
5.2.2	Θερμικές Κατεργασίες	126
5.2.3	Συζήτηση	127
6.0	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΦΕΡΡΙΤΙΚΟΥΣ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥΣ ΧΑΛΥΒΕΣ	133
6.1	Εξέταση Μικροδομής	135
6.1.1	Κατάσταση Αναφοράς	135
6.1.2	Συμπεριφορά στους 650 °C	135
6.1.3	Συμπεριφορά στους 750 °C	136
6.1.4	Συμπεριφορά στους 850 °C	138
6.1.5	Συμπεριφορά στους 950 °C	139
6.1.6	Συζήτηση	140
6.2	Εξέταση Σκληρότητας	141
6.2.1	Κατάσταση Αναφοράς	141
6.2.2	Θερμικές Κατεργασίες	141
6.2.3	Συζήτηση	142
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	144
	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	146
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΑΝΑΦΟΡΕΣ	147
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α (Δημοσιεύσεις)	156
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β (Διμερή, Τριμερή διαγράμματα)	158

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου τους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Αγγελική, για τη βοήθεια σε πολλαπλά επίπεδα, πίστη, συμπαράσταση και υπομονή που έδειξαν προς εμένα καθ' όλα τα χρόνια των σπουδών μου, μέχρι να φτάσω στο σημείο της ολοκλήρωσης της διδακτορικής μου διατριβής.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Φούρλαρη, δίχως τη βοήθεια του οποίου θα ήταν αδύνατη η επιτυχής ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες προς τον κ. Γ. Δ. Παπαδημητρίου και τον κ. Χ. Ν. Παναγόπουλο, για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Θέλω, επίσης, να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Χ. Ν. Παναγόπουλο (Καθ. Ε.Μ.Π.), κ. Δ. Παντελή (Καθ. Ε.Μ.Π.), Δ. Τσιπά (Καθ. Α.Π.Θ.), Σ. Σκολιανός (Καθ. Α.Π.Θ.), κα. Α. Λεκάτου (Αν. Καθ. Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και κ. Ε. Χριστοφόρου (Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.), για την τιμή που μου έκαναν με την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ το Institut Jean Lamour - UMR 7198, CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz, Département SI2M, Equipe 303 Microstructures et contraintes, Ecole des Mines de Nancy, I.N.P.L., Parc de Saurupt - CS 14234, F-54042 Nancy Cedex, στο Νανσί της Γαλλίας, όπου μετέβηκα στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS για την πραγματοποίηση μελέτης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM), και ιδιαίτερες ευχαριστίες προς τον εκεί επιβλέποντα καθηγητή μου Dr. Abdelkrim Redjaïmia, καθηγητή της παραπάνω Σχολής, για την άριστη συνεργασία και προσωπική βοήθεια στην προσπάθειά μου αυτή.

Στα πλαίσια της ίδιας προσπάθειας θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Γραμματεία του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών ERASMUS του Ε.Μ.Π. και του I.N.P.L. για τη συνολική οργάνωση και υποστήριξη.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Π. Τσακίριδη, Ι.Δ.Α.Χ. Ε.Μ.Π., για τη βοήθεια που μου παρείχε στον εργαστηριακό χώρο όπου τη χρειάστηκα, όπως η εξοικείωση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και άλλα επιστημονικά όργανα, καθώς και για τις πολύτιμες συζητήσεις σε επιστημονικά ζητήματα. Ομοίως, να ευχαριστήσω τον κ. Ι. Χαρλαμπίτα, Ε.Τ.Ε.Π. Ε.Μ.Π., και την κα. Α. Θωμά, Ε.Ε.Δ.Ι.Π. Ε.Μ.Π., για την άμεση και άψογη τεχνική υποστήριξη όπου τη χρειάστηκα στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους ΥΔ του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ και ιδιαιτέρως τον κ. Π. Κοκκωνίδη, την κα. Ε.

Παπαδοπούλου, τον Δρ. Π. Σκαρβέλη και τον κ. Ε. Παπαγεωργίου, με τους οποίους είχα πιο στενή συνεργασία, για τη βοήθεια που μου παρείχαν σε πολλαπλά επίπεδα όταν τη χρειαζόμουν αλλά και για τις ευχάριστες και εποικοδομητικές ώρες που περάσαμε μαζί, κατά την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής. Ομοίως, να ευχαριστήσω και τον ΥΔ Η. Vanladeghem, Institut Jean Lamour - UMR 7198, CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz, Département SI2M, Equipe 303 Microstructures et contraintes, Ecole des Mines de Nancy, I.N.P.L., για την πολύτιμη βοήθειά του σε επιστημονικά θέματα, κατά τη διάρκεια παραμονής μου στο Nancy μέσω του προγράμματος ERASMUS.

Θέλω να ευχαριστήσω τον Prof. S.J. Kim, Head Department of Advanced Metallic Materials, KIMS , καθώς και τον Dr. T.H. Lee, Principal Researcher Ferrous Alloys Group, KIMS, για τις χρήσιμες και εποικοδομητικές, επιστημονικές συζητήσεις.

Να ευχαριστήσω την εταιρεία «Outokumpu Stainless Products» και επωνύμως τον κ. Π. Καρτσίδα, Μεταλλουργό Μηχανικό ΕΜΠ και Τεχνικό Διευθυντή της «Coupassaris, C. Prenzel & Co Ο.Ε.», για την παροχή των χαλύβων S31254 και S32100.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω το Ε.Μ.Π. για την παροχή οικονομικής ενίσχυσης (υποτροφία από τον Ε.Λ.Κ.Ε.), με σκοπό την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, κατά τα τελευταία τρία χρόνια της προσπάθειάς μου.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συγγενείς και φίλους που πάντα πίστευαν σε μένα, με στήριζαν ο καθένας με τον τρόπο του και συνέβαλαν, έτσι, στην επίτευξη της προσωπικής μου ευτυχίας και επιτυχίας.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε μεταξύ των ετών 2005 και 2010 στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Αθήνα, με επιβλέποντα καθηγητή το Δρ. Γ. Φούρλαρη. Το τμήμα της διατριβής που αναφέρεται στη μελέτη των δοκιμίων μέσω TEM εκπονήθηκε στο Institut Jean Lamour - UMR 7198, CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz, Département SI2M, Equipe 303, Microstructures et contraintes, Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt - CS 14234, F-54042 NANCY Cedex, Νανσί, Γαλλία, με επιβλέπων καθηγητή τον Dr. Abdelkrim Redjaimia, μεταξύ 10/2009 και 06/2010. Η διαμόρφωση των δοκιμίων εφελκυσμού, με βάση το πρότυπο ASTM International E8M-04, πραγματοποιήθηκε από ανεξάρτητο μηχανουργείο. Το τμήμα της διατριβής που αναφέρεται στην ψυχρή έλαση των υπερωστενιτικών χαλύβων εκπονήθηκε σε συνεργασία με την κα Ζορμαλιά Σύλβια, Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ, κατά την περίοδο εκπόνησης της διπλωματικής της εργασίας, ενώ το τμήμα της διατριβής που αναφέρεται στην σύγκριση των υπερωστενιτικών χαλύβων με τους υπερφερριτικούς χάλυβες εκπονήθηκε σε συνεργασία με τον κ. Κωνσταντινίδη Κώστα, Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ, κατά την περίοδο εκπόνησης της διπλωματικής του εργασίας.

Από το σύνολο της προσπάθειας αυτής πραγματοποιήθηκαν δημοσιεύσεις σε έγκριτα, διεθνή επιστημονικά περιοδικά του κλάδου, σε έγκριτα, διεθνή επιστημονικά συνέδρια καθώς και σε ελληνικά επιστημονικά συνέδρια, οι οποίες παρατίθενται στο Παράρτημα Α.

ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκε η εξέλιξη της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων συγκεκριμένων τύπων ανοξειδωτων χαλύβων μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, σε συνάρτηση με το χρόνο. Το κύριο τμήμα της διατριβής αναφέρεται στη μελέτη των μοντέρνων υπερωστενιτικών χαλύβων S32654 και S31254, η οποία πραγματοποιήθηκε συγκριτικά με τον συμβατικό ωστενιτικό χάλυβα S32100, σταθεροποιημένου με Ti, προκειμένου να υπάρχει ένα άμεσο μέτρο σύγκρισης με ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό ανοξειδωτου χάλυβα. Υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών (άνω των 450°C), όλοι οι τύποι ανοξειδωτων χαλύβων είναι γνωστό ότι χαρακτηρίζονται από το σχηματισμό ποικίλων ενδομεταλλικών και δευτερευουσών φάσεων, οι οποίες έχουν κατά κανόνα επιζήμιες συνέπειες στις ιδιότητες των χαλύβων. Ο πλήρης προσδιορισμός των φάσεων αυτών και η συσχέτισή τους με τις μηχανικές ιδιότητες στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, είναι και ο κύριος στόχος της διατριβής αυτής.

Για τους δύο υπερωστενιτικούς και τον έναν ωστενιτικό χάλυβα, πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, για χρονικά διαστήματα από 30mins μέχρι 3000h, ακολουθούμενες από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Η μελέτη της μικροδομής των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων ανέδειξε το σχηματισμό ποικίλων δευτερευουσών φάσεων, όπως η φάση σίγμα (σ), η φάση χι (χ) και η φάση Laves, οι οποίες ανιχνεύτηκαν και χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια προηγμένων τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Συγκεκριμένα, για την ολοκληρωμένη μελέτη και τον επιτυχή προσδιορισμό των φάσεων αυτών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (TEM), η οποία, σε συνδυασμό με οπτική μικροσκοπία (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS X-Ray Microanalysis) και περίθλαση των ακτίνων X (XRD) οδήγησαν στον πλήρη προσδιορισμό των φάσεων αυτών. Επιπροσθέτως και προκειμένου να συσχετιστούν η μικροδομή των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων με τις μηχανικές ιδιότητές τους, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού, υπολογισμός της δυσθραυστότητας και δοκιμές σκληρότητας τύπου Vickers.

Επιπλέον, στα πλαίσια μιας πιο σφαιρικής μελέτης των νέων αυτών τύπων χαλύβων και καθώς είναι γνωστό ότι τα περισσότερα υλικά θερμής έλασης που παράγονται στη βιομηχανία σπανίως χρησιμοποιούνται χωρίς περαιτέρω κατεργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του βαθμού ψυχρής παραμόρφωσης, στους υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254. Οι χάλυβες υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση με ελάττωση πάχους κατά 20%, 40% ή 60% και κατόπιν σε ισοθερμοκρασιακή θερμική κατεργασία στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, για χρονικά διαστήματα από 30min μέχρι 120h. Η ψυχρή παραμόρφωση οδήγησε σε σκλήρωση λόγω ενδοτράχυνσης, ενώ ταυτόχρονα επιτάχυνε τη φύτρωση και ανάπτυξη των ποικίλων δευτερευουσών φάσεων. Η ολοκληρωμένη μελέτη της συμπεριφοράς των ψυχρά διαμορφωμένων υπερωστενιτικών χαλύβων, υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών,

πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια SEM, EDS, OM και XRD, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές σκληρότητας τύπου Vickers σε όλα τα δοκίμια.

Μεγάλο, επίσης, επιστημονικό ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στη διαφορετική συμπεριφορά των δύο κυρίαρχων μικροδομών που συναντά κανείς στους ανοξείδωτους χάλυβες, τον ωστενίτη και τον φερρίτη. Έτσι, πραγματοποιήθηκε συμπληρωματική, συγκριτική μελέτη, της συμπεριφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες, των υπερωστενιτικών χαλύβων με έναν πειραματικό τύπο υπερφερριτικού ανοξείδωτου χάλυβα (SFSS). Ο υπερφερριτικός χάλυβας, προϊόν παραγωγής με τη μέθοδο Hot Isostatic Pressing (HIP), παρελήφθη ως έλασμα σε δύο ποσοστά ψυχρής έλασης, 10% και 20% (ελάττωση πάχους), και υπέστη ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, για χρονικά διαστήματα από 1h μέχρι 500h. Η διαφορετική χημική σύσταση του υπερφερριτικού χάλυβα οδήγησε σε διαφορετική συμπεριφορά φύτρωσης και ανάπτυξης των ποικίλων δευτερευουσών φάσεων, καθώς και σε διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Η ολοκληρωμένη μελέτη της συμπεριφοράς του ψυχρά διαμορφωμένου υπερφερριτικού χάλυβα, υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια SEM, EDS, OM και XRD, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές σκληρότητας τύπου Vickers σε όλα τα δοκίμια.

Γενικά, στην παρούσα διατριβή παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των κατακρημνισμάτων η οποία είναι κατά κανόνα ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας και της αύξησης του χρόνου σε δεδομένη θερμοκρασία, για όλους τους χάλυβες που μελετήθηκαν στη διατριβή αυτή. Ωστόσο, το είδος των κατακρημνισμάτων ποικίλει, όχι μόνο αν γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφόρων χαλύβων ή διαφορετικών θερμοκρασιών, αλλά και με τη μεταβολή του χρόνου γήρανσης, σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η εργασία αυτή ανέδειξε ότι το αυξημένο ποσοστό κραμάτωσης από ένα μεγάλο αριθμό κραματικών στοιχείων, όπως είναι το Cr, Ni, Mo και το N, υπό την επίδραση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πολύπλοκους μετασχηματισμούς φάσεων, η κατανόηση των οποίων δεν έχει ερευνηθεί πλήρως και συχνά διχάζει την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα μέχρι και σήμερα. Συνεπώς, μια ολοκληρωμένη μελέτη των χαλύβων αυτών δε μπορεί παρά να συμβάλει στην κατανόηση της συμπεριφοράς τους, όταν καλούνται να αντεπεξέλθουν στις ακραίες συνθήκες όπου εφαρμόζονται οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες.

ABSTRACT

The microstructure – properties relationship in superaustenitic stainless steels, following exposure at elevated temperatures versus ageing time, was the subject investigated in this PhD thesis. The main part of this thesis refers to the study of the modern superaustenitic stainless steel grades S32654 and S31254, compared to the conventional S32100 austenitic grade (Ti stabilized) in order to directly provide the differences that superaustenitic grades exhibit, when compared to a widely tested material, such as S32100. Following exposure at high temperatures (over 450°C), all types of stainless steel grades suffer the formation of various precipitates, directly affecting the properties of the steels. The full characterization of those precipitates and the correlation with the mechanical properties composes the primary aim of this study.

The two superaustenitic grades such as the austenitic grade, were exposed to isothermal heat treatments within the temperature range of 650°C to 950°C, for ageing times varying between 30mins and 3000h, followed by water quenching at room temperature. Microstructure examination indicated the formation of various secondary phases, such as sigma phase (σ), chi phase (χ) and the Laves phase, which were fully characterized by advanced electron microscopy. In particular, the techniques utilized in order to characterize those secondary phases were Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Electron Dispersive Spectroscopy X-ray microanalysis, Optical Microscopy (OM and) and X-ray Diffraction (XRD). In addition, in order to correlate the microstructure characteristics with mechanical properties, tensile testing and Vickers hardness testing were utilized, such as the calculation of toughness.

Furthermore, in order to perform a more spherical study on superaustenitic stainless steels, a study on the effect of cold forming was performed. After all, there are very few products that are directly used after the production, without suffering any further treatment, such as cold forming. The steels were subjected to cold rolling for 20%, 40% or 60% thickness reduction, then subjected to isothermal heat treatment within the temperature range of 650°C to 950°C, for ageing times varying between 30mins and 120h, followed by water quenching at room temperature. Cold rolling resulted to the increase of hardness and the acceleration of nucleation and growth of the various secondary phases. In order to fully characterize those secondary phases SEM, EDS, OM and XRD techniques were utilized, while hardness Vickers testing was performed to all specimens.

Nowadays, great deal of interest is summarized between the different behavior of austenite and ferrite, the two most common types of microstructures that compose a stainless steel. An additional study was performed that compares the effect of high temperature exposure between the superaustenitic grades and a novel superferritic grade. The superferritic grade, produced with the Hot Isostatic Pressing (HIP) method, was received as sheet product, cold rolled to 10% or 20% thickness reduction and subjected to isothermal heat treatment within the temperature range of 650°C to 950°C, for ageing times varying between 1h and 500h, followed by water quenching at

room temperature. The different chemical composition of the superferritic grade resulted to different precipitation behavior and different mechanical properties, when compared to the supraustenitic grades. In order to fully characterize those secondary phases SEM, EDS, OM and XRD techniques were utilized, while hardness Vickers testing was performed to all specimens.

As a general conclusion, this study indicated an increase in the formation of the various precipitates proportionally to the temperature increment and ageing time increment, at a given temperature, for all the steels examined. However, the type of the precipitates differs, not only when two different steel grades or temperatures are compared but also according to the variation of ageing time at a given temperature. This study helped clarify how the increased amounts of alloying elements, such as Cr, Ni, Mo or N, results in phase transformation, under high temperature exposure, the understanding of which has not been completely defined and scientist argue about it worldwide. Therefore, a complete study of these steels can contribute to the understanding of their behavior when asked to operate in extreme conditions, were supraustenitic stainless steels are utilized.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες ανήκουν αναμφισβήτητα σε μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες κραμάτων/υλικών στη ζωή του σημερινού ανθρώπου. Από τις πιο απλές, καθημερινές χρήσεις μέχρι τις πιο απαιτητικές της βαριάς βιομηχανίας, της ιατρικής ή της διαστημικής τεχνολογίας, οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι ίσως τα μοναδικά υλικά που σε τόσο μικρό διάστημα επικράτησαν σε τόσες πολλές κατηγορίες εφαρμογών. Οι μικροδομές που απαντώνται στους ανοξειδωτους χάλυβες μπορεί να είναι τριών ειδών: φερριτικής, ωστενίτης ή μαρτενσίτης. Οι βασικές, όμως, κατηγορίες των ανοξειδωτων χαλύβων είναι οι (1) φερριτικοί, (2) ωστενιτικοί, (3) μαρτενσιτικοί, (4) διφασικοί (συνδυασμός μικροδομών φερριτή και ωστενίτη), (5) σκλήρωσης με κατακρήμνιση και (6) ωστενιτικοί υψηλής περιεκτικότητας σε Mn-N [1-5]. Η παρούσα διδακτορική διατριβή ασχολείται με την κατηγορία των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, οι οποίοι κατέχουν και το μεγαλύτερο και σημαντικότερο μερίδιο στην παραγωγή ανοξειδωτων χαλύβων [4], και συγκεκριμένα με ωστενιτικούς χάλυβες υψηλών επιδόσεων, ή αλλιώς «υπερωστενιτικοί» ανοξειδωτοι χάλυβες, όπως έχει επικρατήσει ο όρος [6-8].

Ο κύριος λόγος που οδήγησε στο σχεδιασμό και την παραγωγή των υπερωστενιτικών χαλύβων ήταν οι ανάγκες της παγκόσμιας βιομηχανίας για τη χρήση ανοξειδωτων χαλύβων με ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση (κυρίως διάβρωση με βελονισμούς και σπηλαιώδη διάβρωση), διατήρηση ή βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων, σε σχέση με τους κοινούς ανοξειδωτους χάλυβες και συγχρόνως χαμηλότερο κόστος, όταν συγκριθεί με τα υπερκράματα νικελίου, τα οποία είναι και οι μοναδικοί ανταγωνιστές στον τομέα της αντίστασης κατά της διάβρωσης [7,9,10]. Έτσι, οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες είναι, μέχρι σήμερα, ότι καλύτερο έχει να προσφέρει ο ανθρώπινος πολιτισμός στη μάχη κατά της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών [11,12].

Οι σημαντικότερες εφαρμογές των υπερωστενιτικών χαλύβων συμπεριλαμβάνουν τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, τη βιομηχανία χαρτιού, φαγητού, ζυθοποιίας, πετρελαίου, και φυσικού αερίου, τις χημικές και πετροχημικές βιομηχανίες, κυρίως στην κατασκευή των σωληνώσεων μετακίνησης των παραπάνω αγαθών [12,13]. Στην ιδιότητα της ωστενιτικής δομής να διατηρεί, σε ικανοποιητικό βαθμό, διάφορες μηχανικές ιδιότητες βασίζονται οι ποικίλες εφαρμογές υπομηδενικών θερμοκρασιών [14,15]. Επιπλέον, η χρήση τους εφαρμόζεται και σε συστήματα μεταφοράς υποθαλάσσιων και παραθαλάσσιων εφαρμογών, σε συστήματα πυρόσβεσης, αφαλάτωσης [16,17], σε εναλλάκτες θερμότητας, αλλά και σε καμίνους εργοστασίων ή στην κατασκευή διαφόρων καταναλωτικών αγαθών, επειδή συνδυάζουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τους κοινούς ανοξειδωτους χάλυβες [16,18].

Εκτός της μεγάλης αντοχής στη διάβρωση οι υπερωστενιτικοί χάλυβες επιδεικνύουν άριστο συνδυασμό υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, ολκιμότητας και δυσθραυστότητας, σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ η αυξημένη αντοχή τους σε πολύ χαμηλές (υπομηδενικές)

θερμοκρασίες, κυρίως η αντοχή σε κρούση, θεωρείται μοναδική [1,19], όχι μόνο όταν συγκρίνονται με κοινούς ωστενιτικούς χάλυβες αλλά και με οποιοδήποτε ανταγωνιστικό υλικό (πχ άλλον τύπο χάλυβα, ή υπερκράματα νικελίου). Οι αυξημένες τιμές ολκιμότητας δίνουν τη δυνατότητα μεγάλης ψυχρής παραμόρφωσης [20], ενώ στις ιδιότητές τους πρέπει να προστεθεί και η πολύ καλή συγκολλησιμότητα, ιδιότητα απαραίτητη σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές ενός μοντέρνου υλικού [21-25]. Κύρια κραματικά στοιχεία των υπερωστενιτικών χαλύβων, εκτός των αυξημένων ποσοστών χρωμίου και νικελίου, είναι το μολυβδαίνιο και το άζωτο, ενώ διατηρείται πολύ χαμηλά το ποσοστό του άνθρακα. Το χρώμιο ευθύνεται πρωτίστως για την αντοχή στη διάβρωση, ενώ το νικέλιο σταθεροποιεί τον ωστενίτη, προσδίδοντας τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες στο χάλυβα. Οι προσθήκες μολυβδαίνιου (μέχρι 8% κβ) [26] και αζώτου (μέχρι 0.5% κβ) ευθύνονται για την αυξημένη αντοχή στη διάβρωση και σημαντική αύξηση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων. Τέλος, οι τάσεις τις εποχής οδηγούν σε αυξημένες προσθήκες μαγγανίου στους ωστενιτικούς χάλυβες [27-29], με σκοπό τη μερική ή πλήρη αντικατάσταση του ακριβού νικελίου και των ιδιοτήτων του στο χάλυβα, αλλά μία τέτοια κίνηση επιφέρει πολλές αλλαγές στη συμπεριφορά του υλικού, η μελέτη των οποίων θα απασχολεί πολλούς ερευνητές τα επόμενα χρόνια.

Οι αυξημένες προσθήκες των διαφόρων κραματικών στοιχείων στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, κυρίως του μολυβδαίνιου, του χρωμίου και του αζώτου, είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό δευτερευουσών και ενδομεταλλικών φάσεων, όπως οι φάσεις σίγμα (σ), χι (χ), Laves, διάφορα καρβίδια ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C) ή νιτρίδια (φάση πι (π), Cr_2N , CrN), όταν καλούνται να λειτουργήσουν σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών (άνω των $550^\circ C$) [30-34]. Η εμφάνιση των φάσεων αυτών έχουν, κατά κανόνα, επιβλαβείς επιπτώσεις τόσο στις αντιδιαβρωτικές όσο και στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων. Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της φύσης των φάσεων αυτών, καθώς και η σχέση τους με τις μηχανικές ιδιότητες στους υπερωστενιτικούς χάλυβες είναι το κύριο αντικείμενο της διατριβής αυτής.

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό Μέρος

1.1 Ο Ρόλος των Κραματικών Στοιχείων στους Ανοξειδωτους Χάλυβες

1.2 Δευτερεύουσες Φάσεις στους Ανοξειδωτους Χάλυβες

1.2.1 Καρβίδια

1.2.2 Νιτρίδια

1.2.3 Φάση σίγμα (σ)

1.2.4 Φάση χι (χ)

1.2.5 Φάση Laves

1.2.6 Λοιπές φάσεις

1.3 Μηχανικές Ιδιότητες των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

1.4 Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης

1.5 Υπερφερριτικοί Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Εισαγωγή

Ο σκοπός του Κεφαλαίου 1 είναι παράθεση των σημαντικότερων θεωρητικών γνώσεων που θα οδηγήσουν στην επίτευξη του στόχου της διατριβής στα επόμενα κεφάλαια. Θα πραγματοποιηθεί μια συνοπτική επισκόπηση των επιστημονικών ενοτήτων που απασχολούν τη μελέτη των υπερωστενιτικών χαλύβων. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στο χάλυβα είναι ουσιαστικά η αιτία για το σχηματισμό των διαφόρων κατακρημνισμάτων, τα οποία στη συνέχεια επηρεάζουν τις ιδιότητες του χάλυβα. Επίσης, καθώς στη διατριβή θα μελετηθεί η επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης, θα πρέπει να αναφερθούν κάποια βασικά στοιχεία. Το ίδιο ισχύει και για την κατηγορία των υπερφερριτικών χαλύβων, με τους οποίους θα πραγματοποιηθεί σύγκριση.

1.1 Ο Ρόλος των Κραματικών Στοιχείων στους Ανοξείδωτους Χάλυβες

Για την ολοκληρωμένη μελέτη της μικροδομής ενός ισχυρά κραματωμένου ανοξείδωτου χάλυβα, όπως είναι οι υπερωστενιτικοί χάλυβες, απαιτείται η γνώση του ρόλου του κάθε πιθανού κραματικού στοιχείου. Κάθε κραματικό στοιχείο προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στο χάλυβα, αλλά ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων στοιχείων είναι που θα αποδώσουν τις τελικές ιδιότητες. Ξεκινώντας από την επίδραση των διαφόρων κραματικών στοιχείων στους ανοξείδωτους χάλυβες γενικότερα και συνεχίζοντας στις πιθανές διαφοροποιήσεις που ισχύουν για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες, θα πραγματοποιηθεί μία σύντομη ανάλυση του ρόλου των σημαντικότερων κραματικών στοιχείων, αναφέροντας τις τελευταίες εξελίξεις και τάσεις που ακολουθούνται παγκοσμίως στη βιομηχανία του ανοξείδωτου χάλυβα.

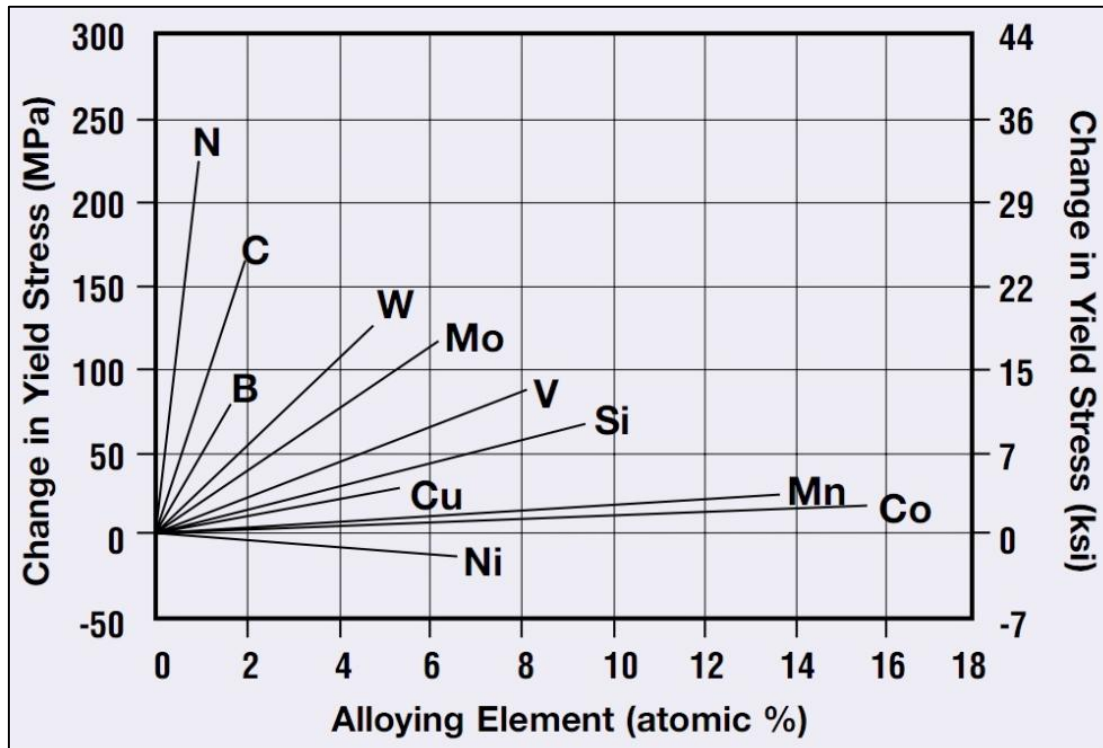
Άνθρακας (C)

Ο άνθρακας είναι ισχυρό γ-φερρογόνο στοιχείο και αυξάνει τη μηχανική αντοχή και σκληρότητα σαν κραματικό στοιχείο παρεμβολής (Εικ. 1.1.1), ενώ μειώνει την αντοχή των ανοξείδωτων χαλύβων στην περικρυσταλλική διάβρωση [35]. Η παρουσία του άνθρακα σε μεγάλο ποσοστό (πάνω από 0.03% κβ) εγκυμονεί τον κίνδυνο σχηματισμού καρβιδίων, κυρίως με το χρώμιο, κατά την εφαρμογή των ανοξείδωτων χαλύβων σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ξεκινώντας από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 450°C). Η παρουσία των καρβιδίων, μπορεί να είναι επιθυμητή στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες αλλά έχει επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες και την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ανοξείδωτων χαλύβων [36]. Επειδή ο κίνδυνος αυτός γίνεται μεγαλύτερος στους ισχυρά κραματωμένους υπερωστενιτικούς χάλυβες, δημιουργείται η ανάγκη για περαιτέρω μείωση του ποσοστού του άνθρακα σε τιμές της τάξης του 0.01% κβ, ποσοστό που, σύμφωνα με τον ορισμό του «χάλυβα» από το διμερές διάγραμμα σιδήρου - άνθρακα, οριακά επιτρέπει τον χαρακτηρισμό αυτών των κραμάτων ως «χάλυβες». Επιπλέον, η διατήρηση του ποσοστού του άνθρακα σε χαμηλά επίπεδα συμβάλλει στη βελτίωση της συγκολλησιμότητας. Βέβαια, παρόλο που με τη μείωση του ποσοστού του άνθρακα ο σχηματισμός των διαφόρων καρβιδίων έχει περιοριστεί, ωστόσο υπάρχουν αρκετές αναφορές σε αυτά, για τους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες [31].

Χρώμιο (Cr)

Εξ' ορισμού, ανοξείδωτοι χάλυβες είναι τα σιδηρούχα κράματα με που περιέχουν κατ' ελάχιστο 12% κβ χρώμιο [1], συνεπώς το χρώμιο είναι το πιο σημαντικό κραματικό στοιχείο σε κάθε ανοξείδωτο χάλυβα, γιατί είναι αυτό που του προσδίδει την αντίσταση στη διάβρωση (στη συνολική διάβρωση, στη διάβρωση με βελονισμούς και τη σπηλαιώδη διάβρωση) και αντοχή στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας [37]. Το χρώμιο είναι α-φερρογόνο στοιχείο, αλλά σε συνδυασμό με το νικέλιο και το μαγγάνιο σταθεροποιεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τον ωστενίτη, στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Με την επαφή του χρωμίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζεται το οξείδιο Cr_2O_3 , υπό μορφή ενός πολύ λεπτού (μερικά μm), συνεκτικού και με καλή πρόσφυση φιλμ. Ο λόγος που το ποσοστό χρωμίου διατηρείται ιδιαίτερα υψηλό στους υπερωστενιτικούς χάλυβες είναι η αυξημένη αντοχή στη διάβρωση, σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη κατηγορία ανοξείδωτων χαλύβων. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η παρουσία

του άνθρακα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφόρων καρβιδίων πλούσια σε χρώμιο, με σημαντικότερο το καρβίδιο τύπου $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) [5], πράγμα ανεπιθύμητο καθώς η απώλεια του χρωμίου στο στερεό διάλυμα θα οδηγήσει στην πτώση της αντίστασης κατά της διάβρωσης. Εκτός των καρβιδίων, το χρώμιο έχει την τάση να σχηματίζει ενδομεταλλικές ενώσεις, κατά τη θερμική κατεργασία των ανοξειδωτων χαλύβων, με σημαντικότερη τη φάση σίγμα (σ), έχοντας και πάλι επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα του χάλυβα, αλλά και στις μηχανικές ιδιότητές του. Ο κίνδυνος αυτός είναι αυξημένος στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, όπου η περιεκτικότητα σε χρώμιο μπορεί να ξεπεράσει το 30% κβ.



Εικόνα 1.1.1. Επίδραση των διαφόρων κραματικών στοιχείων στη μεταβολή του ορίου διαρροής σε σχέση με την ατομική προσθήκη κραματικών στοιχείων, στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες [14].

Νικέλιο (Ni)

Ο σημαντικότερος ρόλος του νικελίου στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι η σταθεροποίηση της ωστενιτικής δομής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και των ιδιοτήτων που συνεπάγεται αυτή (αύξηση της ολκιμότητας, δυσθραυστότητας και συγκολλησιμότητας), καθώς είναι γ -φερρογόνο στοιχείο, καθώς και η αντίσταση στη διάβρωση, ιδιαίτερα στη διάβρωση υπό ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση. Το ελάχιστο ποσοστό νικελίου που απαιτείται είναι περίπου 8% κβ [1], με την προϋπόθεση ότι το ανώτερο ποσοστό προσθήκης χρωμίου παραμένει περίπου στο 18% κβ. Το ποσοστό του άνθρακα αλλά και των υπολοίπων κραματικών στοιχείων είναι αυτά που θα καθορίσουν το ελάχιστο τελικό ποσοστό νικελίου που απαιτείται σε έναν ανοξειδωτο χάλυβα ώστε να διατηρηθεί η ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η διεύρυνση του βρόχου του ωστενίτη και συνεπώς η διατήρηση της ωστενιτικής δομής, διατηρείται ακόμα και σε πολύ χαμηλές υπομηδενικές θερμοκρασίες (της τάξης των $-250^{\circ}C$ [14]). Με την προσθήκη νικελίου

επιτυγχάνεται μεγάλη αντοχή των ωστενιτικών χαλύβων σε δραστικά χημικά περιβάλλοντα, εξασφαλίζοντας συγχρόνως καλή αντίσταση στην ανάπτυξη σκουριάς, και σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Επιπλέον, η παρουσία του νικελίου μειώνει τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των ανοξειδωτων χαλύβων. Από μόνο του το νικέλιο δε σχηματίζει κατακρημνίσματα στους ανοξειδωτους χάλυβες, συμμετέχει όμως σε αυτά σε διάφορα ποσοστά, ανάλογα με την ενδομεταλλική φάση, ενώ εκτιμάται ότι καθυστερεί το σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ). Η περιεκτικότητα του νικελίου στους υπερωστενιτικούς χάλυβες μπορεί να ανέλθει μέχρι και 46% κβ.

Τα τελευταία χρόνια, με την αύξηση της τιμής του νικελίου, η επιστημονική κοινότητα αναζητεί νέες λύσεις στα ζητήματα όπου εμπλέκεται το ακριβό νικέλιο, όπως η διατήρηση της ωστενιτικής δομής και συνεπώς των ξεχωριστών ιδιοτήτων που προσφέρει, σε σχέση με τη φερριτική. Το ζήτημα αυτό μονοπώλησε το ενδιαφέρον στο 6th European Stainless Steel Conference το 2008 [4] και προς την ίδια κατεύθυνση έχει στραφεί πλέον το παγκόσμιο ενδιαφέρον. Έτσι, οι δύο επικρατέστερες τάσεις είναι η μερική ή ολική αντικατάσταση του νικελίου από τα επίσης γ -φερρογόνα, μαγγάνιο-άζωτο, τα οποία είναι σημαντικά φθηνότερα και η αύξηση του αζώτου οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας του μαγγανίου, ενώ σημαντικές προσπάθειες εξοικονόμησης νικελίου γίνονται με τη βελτίωση διαφόρων φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων, με σκοπό την αντικατάσταση των ωστενιτικών [4]. Βεβαίως, κανένα άλλο στοιχείο δε μπορεί να αντικαταστήσει τις θετικές ιδιότητες του νικελίου στο χάλυβα χωρίς να επέλθουν συμβιβασμοί [38-40].

Μολυβδαίνιο (Mo)

Το μολυβδαίνιο είναι ισχυρό α -φερρογόνο στοιχείο και χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με άλλα κραματικά στοιχεία γιατί αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση (κυρίως όταν συνυπάρχει στο χάλυβα με το νικέλιο και το άζωτο), ιδιαίτερα στη διάβρωση με βελονισμούς τη σπηλαιώδη διάβρωση και τη διάβρωση υπό ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking) [41], αλλά και την αντοχή του χάλυβα (Εικ. 1.1.1). Στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες η προσθήκη Mo μπορεί να ανέλθει μέχρι και 7-8% κβ. Το μολυβδαίνιο αυξάνει την τάση σχηματισμού ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων στον ανοξειδωτο χάλυβα [42-45] και κυρίως τις φάσεις σίγμα (σ) και Laves [26,38].

Άζωτο (N)

Το άζωτο και η πολυδιάστατη επίδρασή του στους ανοξειδωτους είναι το στοιχείο που συγκεντρώνει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας έρευνας, ιδιαίτερα κατά τα τελευταία χρόνια [46]. Πρόκειται για ισχυρό γ -φερρογόνο στοιχείο που βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες, σε στοιχείο παρεμβολής [22,44,47,48] (Εικ. 1.1.1) αλλά και την αντοχή στη διάβρωση [6,49], ειδικά όταν βρίσκεται μαζί με το μολυβδαίνιο. Η περιεκτικότητα σε άζωτο στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ανέρχεται μέχρι και 0.6% κβ, περίπου. Αν και γενικότερα υποστηρίζεται ότι η προσθήκη του αζώτου στους υπερωστενιτικούς χάλυβες καθυστερεί το σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων (κυρίως της φάσης σίγμα (σ) [5,42]) και συμβάλλει στη διατήρηση του μικρού τους μεγέθους όταν αυτές σχηματίζονται, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν το αντίθετο [42]. Ο κίνδυνος σχηματισμού νιτριδίων του χρωμίου στους ωστενιτικούς και υπερωστενιτικούς

χάλυβες λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο, με σημαντικότερο το Cr_2N , είναι μεγάλος και έχει επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα του χάλυβα, γιατί τόσο το άζωτο όσο και το χρώμιο δεσμεύονται εις βάρος της αντίστασης του χάλυβα στη διάβρωση. Η μελέτη των συνθηκών και του μηχανισμού σχηματισμού του νιτριδίου Cr_2N σε αυτούς τους χάλυβες αποτελεί αντικείμενο έρευνας και αλλά και διαμάχης μεταξύ των επιστημόνων των τελευταίων ετών [5]. Ένα ακόμη πολύ ενδιαφέρον θέμα που απασχολεί την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα είναι η πλήρης αντικατάσταση του άνθρακα από άζωτο, στους ανοξειδωτους χάλυβες, στην προσπάθεια για περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των χαλύβων αυτών.

Μαγγάνιο (Mn)

Ο λόγος που γίνεται ξεχωριστή αναφορά στο μαγγάνιο είναι ο σχεδιασμός και ανάπτυξη νέων τύπων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, με πολύ υψηλά ποσοστά μαγγανίου, με σκοπό τη μερική ή πλήρη αντικατάσταση του ακριβού νικελίου και τη διατήρηση των διαφόρων ιδιοτήτων [27,28,38]. Βεβαίως, ενώ η επίδραση του χρωμίου και του νικελίου είναι πολύ καλά κατανοητές από την επιστημονική κοινότητα η επίδραση του μαγγανίου βρίσκεται υπό διερεύνηση με αντικρουόμενα αποτελέσματα διαφόρων επιστημών στο παρελθόν [5]. Ενώ αρχικά το μαγγάνιο θεωρούνταν α-φερρογόνο και γ-φερρογόνο, ο Hull έδειξε ότι η συμπεριφορά του εξαρτάται από την περιεκτικότητά του, δρώντας σαν γ-φερρογόνο σε πιο χαμηλές περιεκτικότητες και σαν α-φερρογόνο σε πιο υψηλές [50]. Αργότερα, βρέθηκε ότι ο ρόλος του μαγγανίου δεν είναι σχετικός μόνο ως προς την περιεκτικότητά του, αλλά και από την περιεκτικότητα και άλλων στοιχείων [28,51].

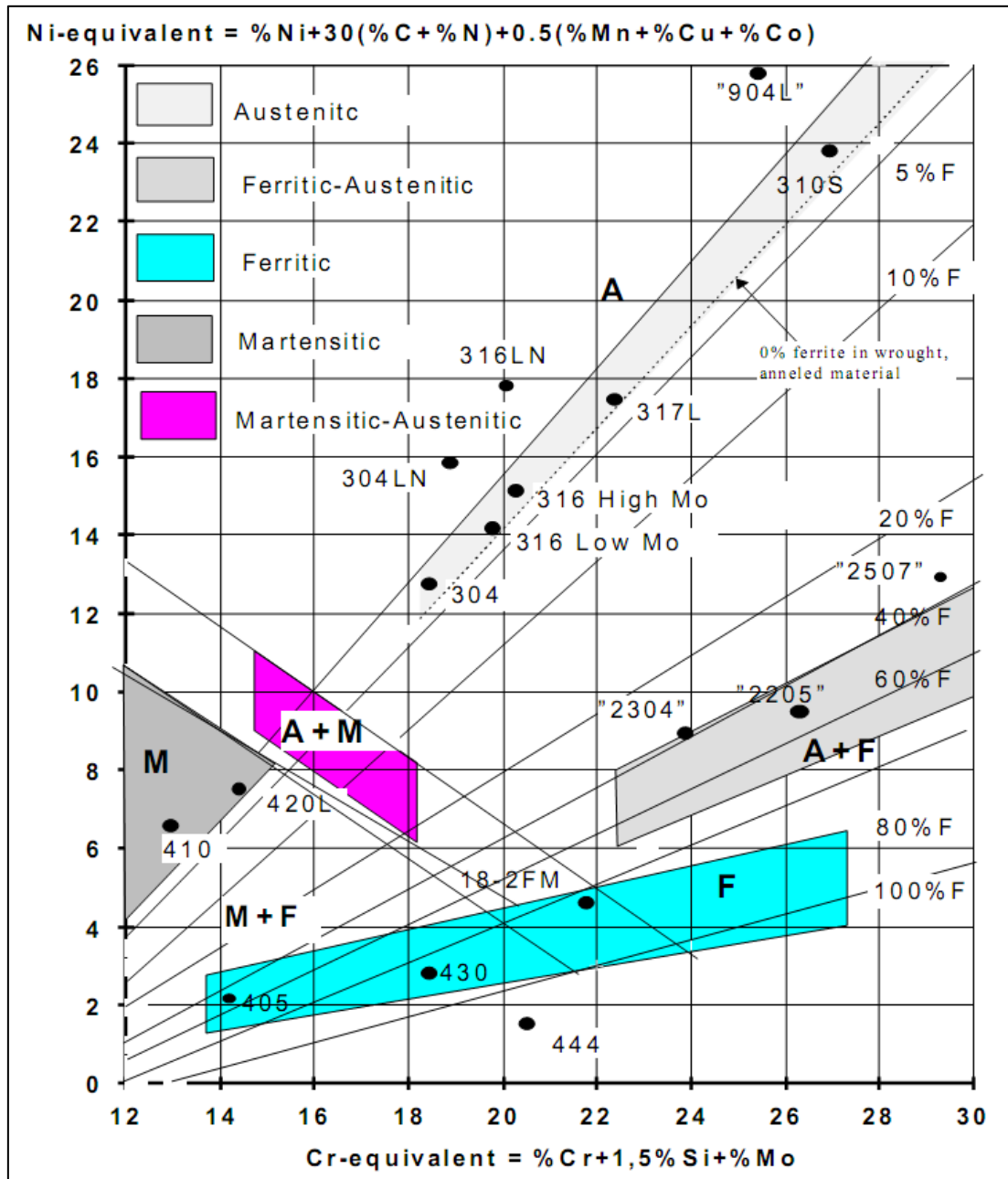
Λοιπά στοιχεία

Τα υπόλοιπα στοιχεία που είναι πιθανό να αποτελούν τη χημική σύσταση ενός υπερωστενιτικού χάλυβα είναι διάφορα καρβιδιογόνα, όπως το τιτάνιο (Ti) ή το νιόβιο (Nb). Επίσης χρησιμοποιείται ο χαλκός (Cu), το πυρίτιο (Si) και το αλουμίνιο (Al) [52-54]. Το τιτάνιο και το νιόβιο είναι ισχυρά α-φερρογόνα στοιχεία και προστίθενται στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες κυρίως για την ενίσχυση της αντίστασης στην περικρυσταλλική διάβρωση, ενώ αυξάνουν τη συγκολλησιμότητα και τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων στις υψηλές θερμοκρασίες. Το τιτάνιο έχει την τάση να προκαλεί έντονο χημικό διαφορισμό, ενώ με τη δέσμευση του άνθρακα στο σχηματισμό καρβιδίων μειώνεται η συνολική επίδραση του άνθρακα στη διατήρηση της ωστενιτικής δομής. Η προσθήκη του γ-φερρογόνου χαλκού αυξάνει την αντίσταση στην διάβρωση σε συγκεκριμένα όξινα περιβάλλοντα, ενώ του α-φερρογόνου πυριτίου αυξάνει την αντίσταση στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας και στην οξείδωση σε όξινα περιβάλλοντα χαμηλότερων θερμοκρασιών. Σε μεγάλα ποσοστά η προσθήκη αλουμινίου αυξάνει την αντοχή σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων [1,35].

Διάγραμμα Schaeffler-Delong

Παραδοσιακά, η επίδραση των διαφόρων κραματικών στοιχείων στην ισορροπία των φάσεων στη μικροδομή των χαλύβων παρουσιάζεται στο διάγραμμα Schaeffler-Delong (Εικ. 1.1.2). Ανάλογα με το διαχωρισμό των στοιχείων σε α-φερρογόνα και γ-φερρογόνα έχουν προκύψει οι πολύ γνωστές εξισώσεις του ισοδύναμου χρωμίου (Cr_{eq}) και ισοδύναμου νικελίου (Ni_{eq}), αντίστοιχα (βλ

Εικ. 1.1.2). Με το πέρασμα των χρόνων και των αντικρουόμενων ευρημάτων των διαφόρων επιστημόνων έχουν προκύψει πολλές παραλλαγές των εξισώσεων του ισοδύναμου χρωμίου και νικελίου [5,35,55-57]. Το μεγάλο μειονέκτημα των εξισώσεων αυτών είναι ότι οι συντελεστές παραμένουν σταθεροί, ενώ δε λαμβάνονται υπ' όψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων στοιχείων [5,58].



Εικόνα 1.1.2. Το διάγραμμα Schaeffler-Delongs με τις εξισώσεις του ισοδύναμου χρωμίου και νικελίου, καθώς και αντιπροσωπευτικούς τύπους χαλύβων [35].

1.2 Δευτερεύουσες Φάσεις στους Ανοξειδωτους Χάλυβες

Είναι γνωστό ότι η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ανοξειδωτους χάλυβες οδηγεί στο μετασχηματισμό διαφόρων φάσεων στη μικροδομή των χαλύβων. Η ύπαρξη των φάσεων αυτών έχει, κατά κανόνα, σημαντικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα αλλά και στις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες, συνεπώς η μελέτη και γνώση των συνθηκών και μηχανισμών των διαφόρων μετασχηματισμών είναι το κλειδί για το σχεδιασμό ή τη βελτίωση των υψηλά κραματωμένων χαλύβων, όπως είναι οι υπερωστενιτικοί χάλυβες. Καθώς η μελέτη της μικροδομής αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα της διατριβής, θα ακολουθήσει σύντομη περιγραφή των σημαντικότερων φάσεων-ενώσεων που έχουν παρατηρηθεί στους ανοξειδωτους χάλυβες μέχρι σήμερα, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Μία πρόσφατη πολύ καλή προσπάθεια για τη συγκέντρωση όλων των φάσεων αυτών έγινε από τον P. Liu [55]. Στον Πίνακα 1.2.1, αναφέρονται οι πιο κοινές πιθανές φάσεις που απαντώνται στους ανοξειδωτους χάλυβες, ενώ στην Εικόνα 1.2.1 φαίνεται ένα συγκριτικό, ποιοτικό διάγραμμα TTT μεταξύ κάποιων υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων και του γνωστού ωστενιτικού χάλυβα «Type 316L» (σήμανση κατά ASTM).

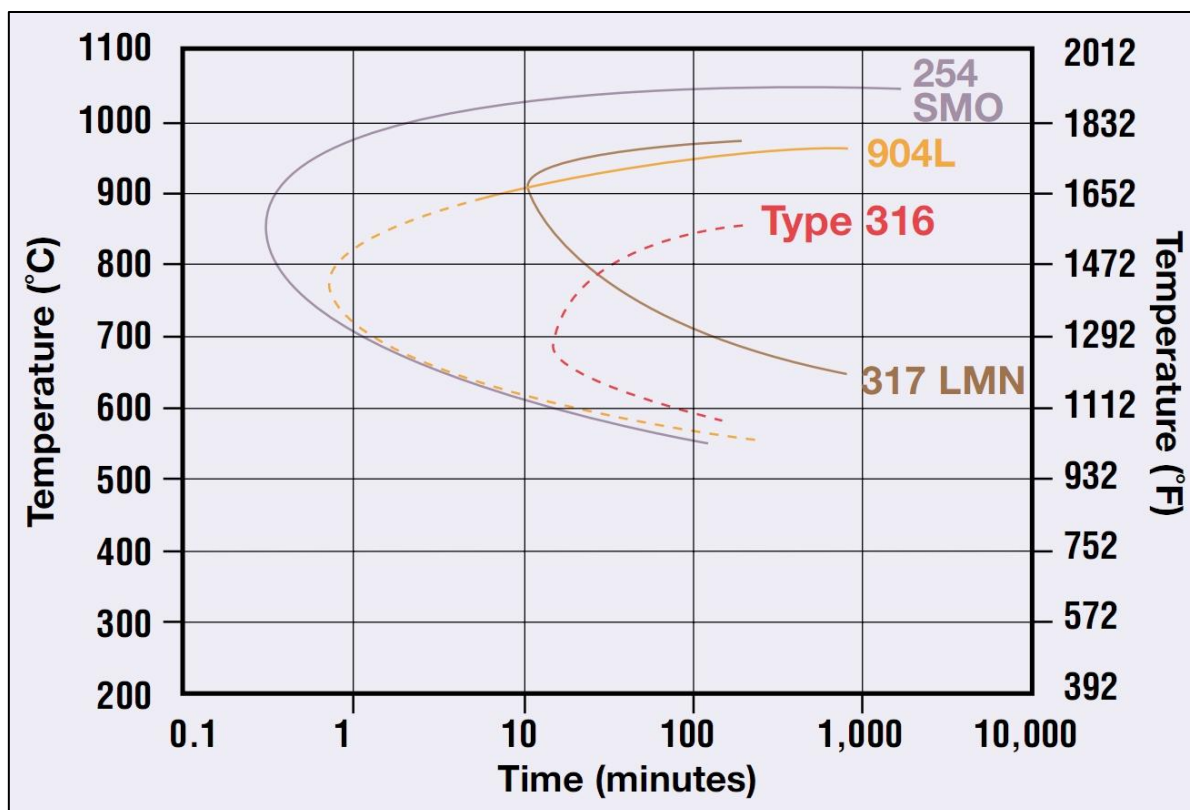
Πίνακας 1.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας με τις πιο συνηθισμένες φάσεις και τις κρυσταλλικές δομές τους, που απαντώνται στους ανοξειδωτους χάλυβες [5].

Phase	Chemical formula	Structure	Temperature range of formation (°C)	Space group	Lattice parameter (nm)
α		bcc		<i>Im3m</i>	0.286–0.288
α'Cr		bcc	300–525	<i>Im3m</i>	0.286–0.288
γ		fcc		<i>Fm3m</i>	0.358–0.362
σ	Fe–Cr–Mo	Tetragonal	600–1000	<i>P4₂/mnm</i>	a = 0.879 c = 0.454
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	bcc	700–900	<i>I43m</i>	0.892
R	Fe–Cr–Mo	Trigonal	550–650	<i>R3</i>	a = 1.0903 c = 1.934
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cubic	550–600	<i>P4₁32</i>	0.647
τ		Orthorhombic	550–650	<i>Fmmm</i>	a = 0.405 b = 0.484 c = 0.286
G	Ti ₆ Ni ₁₂ Si ₁₀	fcc	< 500		1.14
Cr ₂ N	Cr ₂ N		700–900	<i>P31m</i>	a = 0.4795 c = 0.4469
CrN	CrN	Cubic		<i>Fm3m</i>	0.413–0.447
M ₂₃ C ₆		fcc	600–950	<i>Fm3m</i>	1.056–1.065

1.2.1 Καρβίδια

Από τις πιο συχνές και γνωστές φάσεις που μπορούν να προκύψουν στους ανοξειδωτους χάλυβες μετά από γήρανση είναι τα καρβίδια, ενώσεις του άνθρακα με διάφορα μέταλλα που περιέχονται στο χάλυβα. Τα καρβίδια που μπορεί να παρατηρηθούν σε έναν ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα είναι συνήθως του τύπου M₂₃C₆, M₆C, MC, M₇C₃ ή M₅C₂ [5,6,12,31,59,60], όπου M είναι συνήθως το μέταλλο (μεταβλητά ποσοστά χρωμίου ή/και σιδήρου), με το καρβίδιο του χρωμίου τύπου Cr₂₃C₆ να είναι το πιο κοινό, έχοντας τις περισσότερες αναφορές [5,61]. Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού των διαφόρων καρβιδίων κυμαίνεται μεταξύ 550°C και 950°C. Τα καρβίδια αναπτύσσονται κυρίως στα όρια των κόκκων, αφού δεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου,

προκαλώντας περικρυσταλλική διάβρωση και μειώνοντας την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς [14].



Εικόνα 1.2.1 Ποιοτικά διαγράμματα TTT δευτερευουσών φάσεων για κάποιους υπερωστενιτικούς χάλυβες σε σύγκριση με τον ωστενιτικό Type 316L [14].

Γενικά, η παρουσία καρβιδίων στους μοντέρνους χάλυβες υψηλών επιδόσεων, όπως είναι οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες, είναι μικρή, ακριβώς λόγω της πολύ μικρής περιεκτικότητας σε άνθρακα [23,42,62]. Η ελάχιστη ποσότητα άνθρακα που μπορεί να δημιουργήσει τις προϋποθέσεις σχηματισμού καρβιδίων, σ' αυτούς τους χάλυβες, αναφέρεται ως ποσοστό του 0.03% κβ [14]. Στην πράξη, όμως, έχει βρεθεί η ύπαρξη των καρβιδίων ακόμη και στους υπερωστενιτικούς χάλυβες που περιέχουν άνθρακα της τάξης του 0.01% κβ. Στην παρεμπόδιση σχηματισμού τους συμβάλλει επίσης η μεγάλη περιεκτικότητα σε νικέλιο, ενώ οι αυξημένες ποσότητες αζώτου ευνοούν το σχηματισμό νιτριδίων παρά καρβιδίων.

Το καρβίδιο $M_{23}C_6$ ανήκει στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και οι περισσότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όταν αυτό βρίσκεται ήδη σε προχωρημένη πάχυνση, παρά στα πρώτα στάδιά του [63,64]. Ο σχηματισμός του σχετίζεται άμεσα με την οδόντωση των ορίων των κόκκων [65,66], ενώ ανάλογα με τη μορφολογία του επηρεάζονται και οι μηχανικές ιδιότητες [67,68]. Ο καλύτερος τρόπος για την καθυστέρηση και περιορισμό εμφάνισης του καρβιδίου $M_{23}C_6$ είναι η κραμάτωση με ισχυρά καρβιδιογόνα στοιχεία, όπως βανάδιο, νιόβιο, τιτάνιο, ζιρκόνιο και βολφράμιο. Έτσι, σχηματίζεται το καρβίδιο MC, το οποίο είναι λιγότερο επιβλαβές στους

ωστενιτικούς χάλυβες [69-88]. Το καρβίδιο MC ανήκει στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, αλλά έχει μικρότερη παράμετρο πλέγματος από το $M_{23}C_6$ [55]. Στους ωστενιτικούς χάλυβες με υψηλές ποσότητες μολυβδαινίου μπορεί να εμφανιστεί το καρβίδιο M_6C , αντί του $M_{23}C_6$ [5], ενώ στους ωστενιτικούς χάλυβες με πολύ υψηλά ποσοστά άνθρακα μπορεί να προκύψουν τα καρβίδια M_7C_3 ή M_5C_2 [89-91].

1.2.2 Νιτρίδια

Τα νιτρίδια παρατηρούνται κυρίως στους διφασικούς (duplex) και ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες υψηλών προδιαγραφών. Τα σημαντικότερα είναι το νιτρίδιο Cr_2N και το CrN , με το πρώτο να είναι το πιο επικρατέστερο, ενώ συχνά αναφέρεται και ως νιτρίδιο βήτα (β) ή νιτρίδιο έψιλον (ϵ) [6,42]. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες εμφανίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος της ευαισθητοποίησης των χαλύβων, σε λεπτά κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων [2,14]. Το νιτρίδιο β - Cr_2N απασχολεί μέχρι σήμερα την επιστημονική κοινότητα, λόγω της μεγάλης του συνάφειας με άλλες ενδομεταλλικές φάσεις, όπως η φάση σίγμα (σ) [92-96], αλλά και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της κατακρήμνισής του. Οι περισσότερες μελέτες στρέφονται γύρω από τον μηχανισμό της ασυνεχούς κατακρήμνισης του νιτριδίου β - Cr_2N [92,93,97-100]. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, το νιτρίδιο β - Cr_2N αναπτύσσεται με τη διάσπαση του ωστενίτη παρουσιάζοντας μία πιο δενδριτική μορφολογία, με τρόπο παρόμοιο όπως αυτόν του περλιτικού μετασχηματισμού. Σύμφωνα, όμως, με έρευνες που διεξήχθησαν στους υπερωστενιτικούς χάλυβες από τους S.J. Kim et al [31,101], T.H. Lee et al [92,95,102-104] και S. Heino et al [6,42,59], αυτή η μορφολογία δεν παρατηρήθηκε. Αντιθέτως, παρατηρήθηκαν μικρά, διακριτικά νιτρίδια που δε μοιάζουν με αυτά των λοιπών ωστενιτικών χαλύβων. Στην περίπτωση του νιτριδίου β - Cr_2N έχουν γίνει και μελέτες που αφορούν στα πρώτα στάδια ανάπτυξής του όπου προτείνεται ο παρακάτω μετασχηματισμός: ωστενίτης \rightarrow νιτρίδιο Cr_2N τύπου A \rightarrow νιτρίδιο Cr_2N τύπου B \rightarrow Cr_2N δενδριτικής μορφολογίας [49,105-108].

1.2.3 Φάση σίγμα (σ)

Ανακαλύφθηκε στα μέσα του 20^{ου} αιώνα από τους Frank και Kasper και είναι η πιο συνηθισμένη ενδομεταλλική φάση που σχηματίζεται στους ανοξείδωτους χάλυβες [109-111]. Η φάση σίγμα (σ) υπάρχει στο διμερές διάγραμμα φάσεων σιδήρου-χρωμίου, σιδήρου-μολυβδαινίου και στο τριμερές διάγραμμα φάσεων σιδήρου-χρωμίου-μολυβδαινίου (βλ. Παράρτημα Β), γι' αυτό και η πιθανότητα σχηματισμού της είναι αυξημένη στους υψηλά κραματωμένους σε χρώμιο και μολυβδαίνιο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Η κυψελίδα της κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο τετραγωνικό σύστημα ενώ στον Πίνακα 1.2.1 υπάρχουν τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά στοιχεία της φάσης σίγμα (σ). Στους ωστενιτικούς χάλυβες το κρίσιμο εύρος σχηματισμού έχει αναφερθεί περίπου μεταξύ 550°C και 950°C [1,55,112] και μπορεί να διευρυνθεί στους 1050°C για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες [14].

Στους ανοξείδωτους χάλυβες, η φάση σίγμα (σ) κατακρημνίζεται με περιεκτικότητα χρωμίου πάνω από 16%, ενώ η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης είναι πιο γρήγορη στη φάση του

φερρίτη, λόγω της υψηλότερης διαχυσιμότητας του χρωμίου στο φερρίτη σε σχέση με τον ωστενίτη [113,114]. Εκτός του χρωμίου και του μολυβδαινίου και άλλα στοιχεία αντικατάστασης θα μπορούσαν να παίξουν ρόλο στο σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ), καθώς επίσης και το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Παρόλο που είναι γνωστό ότι το καρβίδιο $M_{23}C_6$ έχει μεγάλη κρυσταλλογραφική συγγένεια με τη φάση σίγμα (σ), η ερευνητική κοινότητα είναι διχασμένη στο κατά πόσο το συγκεκριμένο καρβίδιο δρα σαν πρόδρομος της φάσης σίγμα [115,116] ή όχι [63,117]. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα το ποσοστό της φάσης σίγμα (σ) μπορεί να μειωθεί, καθώς ο άνθρακας θα δεσμεύσει αρκετή ποσότητα χρωμίου, προς σχηματισμό καρβιδίων του χρωμίου. Στο χώρο των συγκολλήσεων η ύπαρξη της φάσης σ είναι άκρως ανεπιθύμητο φαινόμενο και αποτελεί το βασικό λόγο αστοχίας των συγκολλημένων ανοξείδωτων χαλύβων [6,23,59,115,118-122].

Η φάση σίγμα (σ), δεσμεύοντας χρώμιο και μολυβδαίνιο, έχει αποδειχτεί ότι μειώνει σημαντικά την αντίσταση στη διάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων [123-126]. Επειδή η φάση σίγμα (σ) είναι φάση σκληρή και ψαθυρή, μειώνει την ολκιμότητα και δυσθραυστότητα, ιδιαίτερα στους ωστενιτικούς χάλυβες [127]. Όμως, παρόλο που η επίδρασή της στις μηχανικές ιδιότητες θεωρείται γενικότερα ζημιογόνα, έχει βρεθεί ότι μπορεί να βελτιώσει την ολκιμότητα εν θερμώ [128], ενώ σε συγκεκριμένα ποσοστά μπορεί ακόμη και να βελτιώσει την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ανοξείδωτων χαλύβων στο θειικό οξύ [129], στους διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Αμφιλεγόμενη είναι και η επίδραση της φάσης σίγμα στην αντοχή των ανοξείδωτων χαλύβων στον ερπυσμό, με τις πιο πρόσφατες μελέτες να δείχνουν ότι συμβάλλει στη βελτίωσή του [130,131]. Κάποιες επιπλέον ιδιότητες της φάσης σίγμα (σ) είναι ότι μπορεί να αντέξει μέχρι και 600MPa τάση σε δοκιμή εφελκυσμού υψηλής θερμοκρασίας [132], ενώ η εκμετάλλευση των μαγνητικών ιδιοτήτων της μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό αλλαγών στη μικροδομή των ανοξείδωτων χαλύβων [61,133-136].

1.2.4 Φάση χι (χ)

Η φάση χι (χ) [137], ανήκει στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και έχει χημικό τύπο $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ ενώ συχνά αναφέρεται να συνυπάρχει με τη φάση σίγμα (σ) [42]. Σχηματίζεται περίπου στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με τη φάση σίγμα (σ), έχουν παρόμοια μορφολογία, αλλά η φάση χι (χ) εντοπίζεται σε αρκετά μικρότερο ποσοστό, ενώ περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό μολυβδαινίου [55,138,139]. Το μολυβδαίνιο μπορεί να αντικατασταθεί πλήρως ή μερικώς από το βολφράμιο για τη βελτίωση της διάβρωσης υπό μηχανική φόρτιση [42] ενώ πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι βοηθά στο σχηματισμό της φάσης χι (χ), καθυστερώντας το σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ) [140,141]. Ο πιο εύκολος τρόπος για να ξεχωρίσουμε τη φάση χι (χ) από τη φάση σίγμα (σ) είναι να χρησιμοποιήσουμε την τεχνική των πισωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, οπότε η φάση με τη λευκή αντίθεση θα είναι η φάση χι (χ), λόγω της μεγαλύτερης διαφοράς ατομικού αριθμού που έχει το μολυβδαίνιο σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία [14,142]. Είναι, επίσης, πιθανό η φάση χι (χ) να μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα (σ) μετά από παρατεταμένη γήρανση [138,143,144], όπως επίσης και το αντίθετο [42,145]. Η φάση χι (χ) έχει επιπτώσεις στην αντοχή στη διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες (κυρίως μείωση της

δυσθραυστότητας) στους ανοξείδωτους χάλυβες γενικότερα, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από τη φάση σίγμα (σ), ενώ είναι δύσκολο οι επιπτώσεις αυτές να υπολογιστούν μεμονωμένα για τη φάση χι (χ), λόγω του μικρότερου ποσοστού της στο χάλυβα [14,35,55,146-149].

1.2.5 Φάση Laves

Με τον όρο «φάση Laves», γίνεται αναφορά σε μια ευρύτερη ομάδα ενδομεταλλικών φάσεων που τηρούν το στοιχειομετρικό τύπο AB_2 . Οι φάσεις αυτές σταθεροποιούνται με αυστηρούς γεωμετρικούς παράγοντες και αναλογία των ατόμων A και B [150]. Επειδή πολλά κραματικά στοιχεία μπορούν να συμμετάσχουν στο σχηματισμό της φάσης Laves, στη συγκεκριμένη διατριβή με τον όρο αυτό θα εννοείται ο μοριακός τύπος $(Cr,Fe)_2Mo$ [55,151]. Η φάση Laves έχει στοιχειομετρικό τύπο AB_2 γενικό μοριακό τύπο Cr_2X ($X=Ti, Mo, Nb, Zr, Hf$ ή Ta) και ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, σε υψηλές θερμοκρασίες, και στο κυβικό σε θερμοκρασία δωματίου [150]. Η σύστασή της στους ωστενιτικούς και υπερωστενιτικούς χάλυβες περιλαμβάνει συνήθως μεγάλο ποσοστό σε μολυβδαίνιο ενώ ο χημικός της τύπος είναι Fe_2X ($X=Mo, Nb, Ti$) [55,62]. Η φάση Laves στους χάλυβες ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα [150]. Γενικότερα, οι πληροφορίες που είναι διαθέσιμες για τη φάση Laves στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι σχετικά περιορισμένες γεγονός που εντείνεται στους υπερωστενιτικούς χάλυβες [6,42,151,152]. Χαρακτηριστικά, αναφέρεται ότι στο διεθνές συνέδριο «Duplex Stainless Steels, 1991» παρουσιάζονται διαγράμματα TTT με την απουσία της φάσης Laves [153], καθώς το εύρος σχηματισμού της μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση του χάλυβα και τη θερμική κατεργασία. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της φάσης Laves, το οποίο βοηθά στο γρήγορο διαχωρισμό της από άλλες φάσεις ή καρβίδια στο μικροσκόπιο, είναι το πυκνό δίκτυο των πλεγματικών ατελειών στη μικροδομή της, το οποίο σε κάποιους χάλυβες οφείλεται στην παρουσία του άνθρακα [55]. Επίσης, είναι γνωστή η κρυσταλλογραφική συγγένεια που παρουσιάζει με το καρβίδιο $M_{23}C_6$. Η επίδρασή της στις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ανοξείδωτων χαλύβων θεωρείται επίσης ζημιογόνα, όπως συμβαίνει με τις φάσεις σίγμα (σ) και χι (χ).

1.2.6 Λοιπές φάσεις

Η φάση πι (π) είναι ουσιαστικά ένα νιτρίδιο που πρωτοαναφέρθηκε από τον Nilsson et al [154]. Κρυσταλλώνεται στο απλό κυβικό σύστημα και είναι πλούσιο σε χρώμιο, άζωτο, μολυβδαίνιο, νικέλιο και σίδηρο [6,42,55]. Η φάση πι (π) έχει βρεθεί σε περιοχές του πλέγματος όπου προηγουμένως είχε παρατηρηθεί μεγάλη συγκέντρωση χρωμίου, ενώ παράλληλα απαιτείται, για το σχηματισμό της, μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τις φάσεις σίγμα (σ), χι (χ) ή Laves [42]. Η αναφορά της στους υπερωστενιτικούς χάλυβες είναι υπαρκτή αλλά περιορισμένη [6,42]. Επίσης, η φάση R αποτελείται από κατακρημνίσματα πλούσια σε μολυβδαίνιο με κρυσταλλική δομή εξαγωνική ή ρομβοεδρική (τρικλινές σύστημα) [6,55,155]. Η φάση R έχει παρατηρηθεί στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη από συγκόλληση υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων [6,59], αλλά πολύ συχνότερα παρατηρείται στους διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες [156-158]. Η φάση R έχει παρόμοια περιεκτικότητα σε σίδηρο, χρώμιο και μολυβδαίνιο με τη

φάση Laves (η) και είναι πιθανό να συνυπάρχουν. Άλλες φάσεις που εμφανίζονται σπανιότερα στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, αλλά συχνότερα στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι η φάση G [159], η φάση J [160-163], η φάση R' [164,165], η φάση S [166-168] και η φάση Z [169-171]. Τέλος, οι φάσεις ήττα (η) και ταυ (τ) έχουν περιορισμένες αναφορές στους ανοξείδωτους χάλυβες [172,173].

1.3 Μηχανικές Ιδιότητες στους Ωστενιτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες

Καθώς η διατριβή περιλαμβάνει την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των θερμικά κατεργασμένων υπερωστενιτικών χάλυβων, κρίνεται απαραίτητη η παράθεση των μηχανικών ιδιοτήτων των πιο κοινών ωστενιτικών χάλυβων που υπάρχουν σήμερα στο εμπόριο (Πίν. 1.3.1). Γενικότερα, είναι γνωστό ότι οι ωστενιτικοί χάλυβες συνδυάζουν πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό, ολκιμότητα και δυσθραυστότητα σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα εφαρμογών [174-178]. Επίσης, η πολύ καλή δυσθραυστότητα (impact toughness) που επιδεικνύουν σε υπομηδενικές θερμοκρασίες είναι αποκλειστικό προνόμιο των χάλυβων αυτών [46,179-181]. Στον Πίνακα 1.3.1 φαίνονται οι αυξημένες τιμές των ιδιοτήτων των υπερωστενιτικών χάλυβων της διατριβής (S31254 και S32654) έναντι των κοινών ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρ' όλη την αύξηση του ορίου αντοχής διατηρούνται οι τιμές της ολκιμότητας [182].

Πίνακας 1.3.1. Ελάχιστες τιμές διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων των σημαντικότερων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων που κυκλοφορούν σήμερα. Οι τιμές ισχύουν για επιμήκη προϊόντα (πλάκες, φύλλα και λωρίδες χάλυβα) [14].

Name	UNS Number	ASTM Specification	Tensile Strength (minimum)		Yield Strength (minimum)		Elongation (minimum)	Hardness (maximum)	
			ksi	MPa	ksi	MPa		%	Brinell
Type 316L	S31603	A 240	70	485	25	170	40	217	96
Type 317L	S31703	A 240	75	515	30	205	40	217	96
Alloy 20	N08020	A 240/B 463	80	551	35	241	30	217	96
Alloy 825	N08825	B 424	85	586	35	241	30	-	-
317LN	S31753	A 240	80	550	35	240	40	217	96
260	-	-	80	550	40	275	35	217	-
317LM	S31725	A 240	75	515	30	205	40	217	96
317LMN	S31726	A 240	80	550	35	240	40	223	97
204X	-	-	73	500	30	210	35	187	90
310MoLN	S31050	A 240	80	550	35	240	30	217	96
700	N08700	B 599	80	550	35	240	30	-	90
904L	N08904	A 240/B 625	71	490	31	220	35	-	-
20Mo-4	N08024	B 463	80	551	35	241	30	217	96
20 Mod	N08320	B 620	75	517	28	193	35	-	95
Alloy 28	N08028	B 709	73	500	31	214	40	-	-
20Mo-6	N08026	B 463	80	551	35	251	30	217	96
25-6Mo	N08925/N08926	A 240/B 625	94	650	43	295	35	-	-
1925 hMo									
254N	-	-	94	650	43	300	35	217	96
SB8	-	-	79	550	37	250	35	-	-
254 SMO	S31254	A 240	94	650	44	300	35	223	97
AL-6XN	N08367	A 240/B 688	100	690	45	310	30	240	-
YUS 170	-	-	100	690	43	300	35	217	97
2419 MoN	-	-	120	820	67	460	30	-	-
4565S	S34565	-	115	800	61	420	35	-	-
3127 hMo	N08031	B 625	94	650	40	276	40	-	-
654 SMO	S32654	A 240	109	740	62	425	35	250	-

1.4 Επίδραση της Ψυχρής Παραμόρφωσης

Η πλαστική παραμόρφωση αποτελεί σημαντικό κομμάτι της μεταποιητικής βιομηχανίας των μετάλλων, καθώς μπορεί να αποδώσει ξεχωριστές ιδιότητες στο τελικό προϊόν συνδυάζοντας οικονομικούς παράγοντες. Είναι από τη φύση της μία πολύπλοκη αλλά συγχρόνως σημαντική διεργασία, καθώς συνδέεται με τη διαμορφωσιμότητα και επομένως την παρασκευή τους. Ελάχιστα είναι εκείνα τα μεταλλικά προϊόντα που φτάνουν στο τελικό στάδιο παραγωγής χωρίς να έχουν υποστεί σε κάποιο βαθμό πλαστική παραμόρφωση. Κατά την πλαστική παραμόρφωση εν ψυχρώ αυξάνεται η πυκνότητα των ατελειών δομής. Η ολίσθηση των διαταραχών, υπό την επίδραση εξωτερικών φορτίων, προκαλεί πλαστική παραμόρφωση στο χάλυβα. Στη διατριβή αυτή ως μέθοδος ψυχρής παραμόρφωσης χρησιμοποιήθηκε η έλαση εν ψυχρώ (βλ. Κεφ. 5). Οι σημαντικότερες ατέλειες, που παράγονται κατά την πλαστική παραμόρφωση ενός μετάλλου σε θερμοκρασία δωματίου, είναι η αύξηση της πυκνότητας διαταραχών (γραμμικές ατέλειες) και τα σημειακά κενά [183].

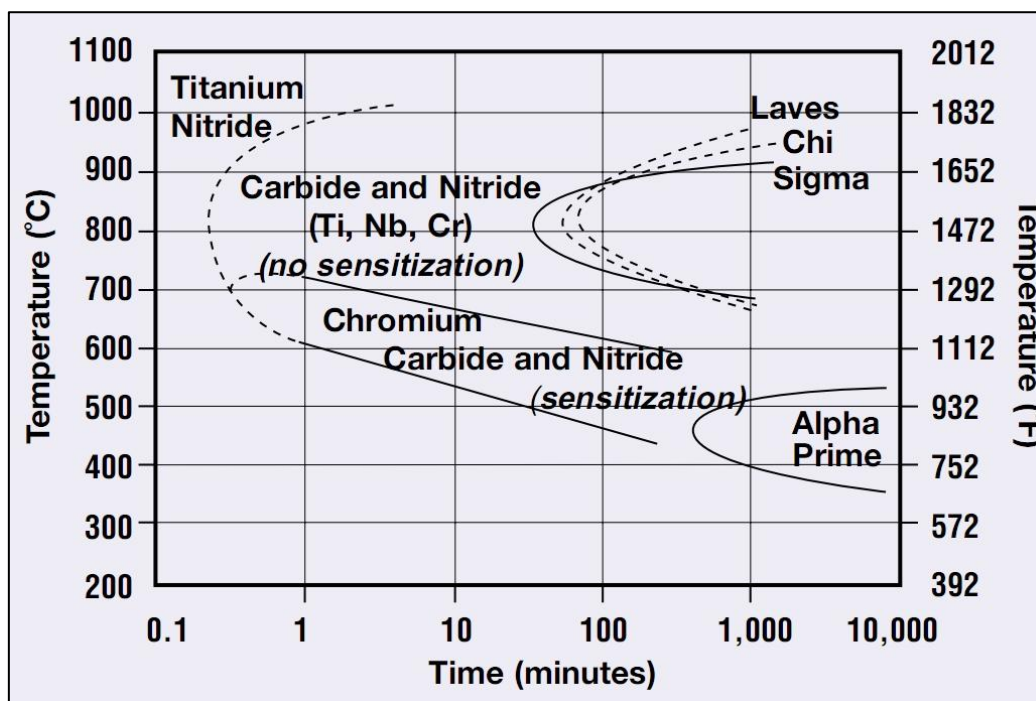
Κατά την εφαρμογή της πλαστικής παραμόρφωσης η πυκνότητα των διαταραχών του πλέγματος αυξάνει σε 10^9 - $10^{12}/\text{cm}^2$ και η κίνησή τους οδηγεί σε σκλήρωση του χάλυβα λόγω ενδοτράχυνσης [1,44,183-185]. Η ανόπτηση των πλαστικά παραμορφωμένων χαλύβων μπορεί να οδηγήσει σε ανάκτηση και/ή ανακρυστάλλωση της μικροδομής, μεταλλουργικά φαινόμενα που μπορούν να μελετηθούν παρατηρώντας τις αλλαγές στις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες [183]. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς ωστενιτικούς χάλυβες, όπου ο ωστενίτης μπορεί να μετασχηματιστεί σε μαρτενσίτη κατά τη διάρκεια πλαστικής παραμόρφωσης [186-197], δεν έχει αναφερθεί στο παρελθόν τέτοιος μετασχηματισμός σε υπερωστενιτικό χάλυβα και αυτό αποδίδεται στην υψηλή κραμάτωση των χαλύβων αυτών [189] και κατά συνέπεια στην υψηλή σταθερότητα του ωστενίτη.

Κατά την πλαστική παραμόρφωση ενός μονοκρυσταλλου λαμβάνει χώρα ολίσθηση πλεγματικών επιπέδων. Στην επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζονται ζώνες ολίσθησης (slip bands). Για τον ωστενίτη (εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα) η ολίσθηση γίνεται πάνω στα οκταεδρικά επίπεδα (111) με μέγιστη πυκνότητα σε άτομα και η διεύθυνση ολίσθησης είναι οι πυκνές κομβοστοιχίες $\langle 1-10 \rangle$. Επομένως, το σύστημα ολίσθησης είναι (111); $\langle 1-10 \rangle$. Αφού με την πλαστική παραμόρφωση αυξάνεται η πυκνότητα των διαταραχών της μικροδομής, είναι αναμενόμενο να αυξάνονται και οι πιθανές θέσεις φύτρωσης των διαφόρων κατακρημνισμάτων που προκύπτουν κατόπιν γήρανσης [183,198]. Η επίδραση της πλαστικής παραμόρφωσης στη μικροδομή των ωστενιτικών χαλύβων έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν [192,199-207], αλλά είναι πολύ περιορισμένη η μελέτη της επίδρασής της στους μοντέρνους υπερωστενιτικούς χάλυβες [189, 208]. Η συνδυασμένη, όμως, μελέτη της επίδρασης της ψυχρής παραμόρφωσης με την επίδραση της θερμοκρασίας στους υπερωστενιτικούς χάλυβες δεν έχει επιχειρηθεί ξανά στο παρελθόν και αποτελεί κεφάλαιο της συγκεκριμένης διατριβής.

1.5 Υπερφερριτικοί Ανοξειδωτοί Χάλυβες

Στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται μία συγκριτική μελέτη μεταξύ θερμικά κατεργασμένων υπερωστενιτικών και υπερφερριτικών χάλυβων. Γενικότερα, οι φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν αυξημένα ποσοστά α-φερρογόνων στοιχείων, όπως το χρώμιο και το μολυβδαίνιο και μειωμένα ποσοστά νικελίου και άλλων γ-φερρογόνων στοιχείων [209,210]. Έχουν φερριτική δομή, εκτός από μερικά καρβίδια ή νιτρίδια που παίζουν σταθεροποιητικό ρόλο. Η φερριτική δομή έχει εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλοντα με χλωριόντα, αλλά περιορισμένη δυσθραυστότητα. Επίσης, το μέγεθος των κόκκων παίζει σημαντικό ρόλο στη μικροδομή των φερριτικών ανοξειδωτων χάλυβων, σε σχέση με τους ωστενιτικούς [211]. Ο κύριος λόγος που σχεδιάστηκαν είναι η αυξημένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τους κοινούς ωστενιτικούς χάλυβες συνδυάζοντας χαμηλότερο κόστος, λόγω της έλλειψης του ακριβού νικελίου [14,212-214].

Η επίδραση των διαφόρων δευτερευουσών φάσεων είναι ουσιαστικότερη στη μικροδομή του φερριτη, παρά στον ωστενιτη. Στην Εικόνα 1.5.1 φαίνεται ένα ποιοτικό διάγραμμα ΤΤΤ για τους περισσότερους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Παρόλο που έχουν γίνει αρκετές μελέτες στην εξέλιξη της μικροδομής των θερμικά κατεργασμένων φερριτικών ανοξειδωτων χάλυβων [71,72,215-219], υπάρχουν περιορισμένες μελέτες για τους υπερφερριτικούς χάλυβες [167,220-223] ή για τη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών χάλυβων [224]. Ενδιαφέρον, επίσης, παρουσιάζει και η μελέτη της συμπεριφοράς της μικροδομής κατά τις συγκολλήσεις [209,225,226]. Τέλος, η γνωστή ψαθυροποίηση των 475°C είναι ένα πρόβλημα που δεν απασχολεί τους υπερωστενιτικούς χάλυβες, αλλά σίγουρα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη κατά τη χρήση των φερριτικών [227,228].



Εικόνα 1.5.1 Ποιοτικά διαγράμματα ΤΤΤ δευτερευουσών φάσεων για τους φερριτικούς χάλυβες που περιέχουν 26% Cr, 1-4%Mo και 0-4% Ni [14].

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Καθώς οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες αποτελούν σύγχρονα προϊόντα που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία έτη η βιβλιογραφία τους θεωρείται σχετικά περιορισμένη σε παγκόσμιο επίπεδο. Η συντριπτική πλειοψηφία των ερευνών αναφέρονται κυρίως στις εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, δηλαδή τη σημαντικότερη αιτία που οδήγησε στο σχεδιασμό των χαλύβων αυτών, με περιορισμένες αναφορές στις μηχανικές ιδιότητες, στους μετασχηματισμούς φάσεων που προκύπτουν στη μικροδομή ή την ψυχρή παραμόρφωση. Επίσης, η ελληνική δραστηριότητα έρευνας στα υλικά αυτά είναι εξαιρετικά περιορισμένη, με τα πρώτα ελληνικά δείγματα έρευνας τις δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη διδακτορική αυτή διατριβή (βλ. Παράρτημα Α).

Κύριος στόχος της διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών σε υψηλές θερμοκρασίες, εκεί όπου συχνά καλούνται να λειτουργήσουν οι χάλυβες αυτοί (650°C - 950°C), ο συσχετισμός της μικροδομής των χαλύβων με τις μηχανικές ιδιότητες και, κατ' επέκταση, η δημιουργία ενός συστήματος χρόνου – θερμοκρασίας όπου θα αναδεικνύονται οι κρίσιμες συνθήκες θερμικών κατεργασιών.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια ολοκληρωμένη μελέτη των μοντέρνων αυτών υλικών θα πρέπει να εξεταστούν εκτενώς οι παρακάτω τομείς:

- Ο προσδιορισμός και πλήρης χαρακτηρισμός των διάφορων μετασχηματισμών φάσεων που συμβαίνουν στη μικροδομή των υπερωστενιτικών χαλύβων κατά τις θερμικές κατεργασίες στη ζώνη των 650°C - 950°C και η σύγκριση αυτών με τους μετασχηματισμούς φάσεων ενός κοινού ωστενιτικού χάλυβα.
- Πραγματοποίηση μηχανικών ιδιοτήτων και συσχετισμός των αποτελεσμάτων με την εξέλιξη της μικροδομής, για την ανωτέρω θερμοκρασιακή ζώνη.

Προκειμένου η παραπάνω μελέτη να μπορέσει να πάρει πιο σφαιρικό χαρακτήρα θα πρέπει να εξεταστούν επιπρόσθετοι τομείς, όπως:

- Η συμπεριφορά των υπερωστενιτικών χαλύβων (προσδιορισμός μετασχηματισμών φάσεων και μηχανικών ιδιοτήτων) μετά από ψυχρή παραμόρφωση και θερμική κατεργασία γήρανσης στη ζώνη των 650°C - 950°C.
- Σύγκριση των υπερωστενιτικών χαλύβων με κάποια άλλη κατηγορία μοντέρνου ανοξείδωτου χάλυβα, όπως είναι οι υπερφερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες.

Κεφάλαιο 2

Πειραματικό Μέρος και Μεθοδολογία

2.1 Παρουσίαση Υλικού

2.2 Οργανόγραμμα Διατριβής

2.2.1 Θερμικές Κατεργασίες

2.2.2 Ψυχρή Παραμόρφωση

2.2.3 Σύγκριση Υπερφερριτικών – Υπερωστενιτικών Χαλύβων

2.3 Μέθοδοι Εξέτασης Μικροδομής και Προετοιμασίας Δοκιμίων

2.3.1 Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ)

2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυση (EDS - X Ray Microanalysis)

2.3.3 Περίθλαση Ακτίνων – Χ

2.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

2.4 Μέθοδοι Εξέτασης Μηχανικών Ιδιοτήτων και Προετοιμασίας Δοκιμίων

2.4.1 Δοκιμές Σκληρότητας

2.4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού

2.4.3 Υπολογισμός Δυσθραυστότητας

Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 2 αναλύονται με λεπτομέρειες το πειραματικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στη διατριβή, καθώς και η οργάνωση της διατριβής. Αναλύονται, ξεχωριστά όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση της μικροδομής των δοκιμίων και το χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων. Στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται και οι λεπτομέρειες προετοιμασίας όλων των δειγμάτων.

2.1 Παρουσίαση Υλικού

Η συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή ασχολείται με τη μελέτη υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Έτσι, το πειραματικό υλικό είναι ο υπερωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας S32654 (κατά UNS) ή Avesta 654 SMO (σύμφωνα με την εταιρεία αρχικής παραγωγής) και ο υπερωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας S31254 (UNS) ή Avesta 254 SMO (σύμφωνα με την εταιρεία αρχικής παραγωγής). Παράλληλα, σα χάλυβας αναφοράς και σύγκρισης με τους δύο υπερωστενιτικούς επιλέχθηκε ο ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας S32100 (κατά UNS), γνωστός επίσης και σαν «321Ti», καθώς πρόκειται για χάλυβα σταθεροποιημένο με προσμίξεις τιτανίου, που ανήκει επίσης στην πολύ γνωστή κατηγορία των χαλύβων «18-10». Όλοι οι παραπάνω χάλυβες παρελήφθησαν ως ελάσματα θερμής έλασης, διαστάσεων 200mm × 300mm περίπου, και προέρχονται από την πρώην Avesta Polarit Stainless, νυν Outokumpu Stainless Products. Το πάχος των ελασμάτων των χαλύβων S32654, S31254 και S32100, που χρησιμοποιήθηκαν όλα τα πειράματα και μετρήσεις, εκτός της δοκιμής εφελκυσμού, ήταν 2.29mm, 3.20mm και 3.00mm, αντίστοιχα, ενώ η ονομαστική χημική τους σύσταση στον Πίνακα 2.1.1.

Πίνακας 2.1.1. Ονομαστική χημική σύσταση (κβ%) των τριών χαλύβων S32654, S31254 και S32100, που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός των δοκιμών εφελκυσμού.

	Χημική Σύσταση % κβ											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Al
S32100	0,039	0,5	1,42	0,025	0,001	17,32	9,08	0,48	0,012	0,37	0,47	-
S31254	0,012	0,36	0,47	0,019	0,001	20,02	18,16	5,98	0,214	0,65	0,001	-
S32654	0,013	0,24	3,43	0,021	0,001	24,19	21,58	7,24	0,497	0,38	0,001	-

Για τις ανάγκες συσχέτισης της εξέλιξης της μικροδομής των χαλύβων με τις μηχανικές ιδιότητές τους, επιλέχθηκε, εκτός της δοκιμής σκληρομέτρησης, η δοκιμή εφελκυσμού. Για την πραγματοποίηση δοκιμών εφελκυσμού υπήρχε διαθέσιμη ικανή ποσότητα υλικού μόνο για τους χάλυβες S31254 και S32100, και η ονομαστική τους σύσταση φαίνεται στον Πίνακα 2.1.2.

Πίνακας 2.1.2. Ονομαστική χημική σύσταση (κβ%) των δύο χαλύβων S31254 και S32100 που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές εφελκυσμού.

	Χημική Σύσταση σε % κβ											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Al
S32100	0,05	0,57	1,44	0,031	0,001	17,4	9,2	0,5	0,013	0,37	0,41	-
S31254	0,012	0,36	0,47	0,019	0,001	20,02	18,16	5,98	0,214	0,65	0,001	-

Στα πλαίσια της μελέτης της εξέλιξης της μικροδομής των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων υπό την επίδραση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε παράλληλη μελέτη και σύγκριση με έναν πειραματικό υπερφερριτικό ανοξειδωτο χάλυβα (SFSS – SuperFerritic Stainless

Steel), που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο HIP (Hot Isostatic Pressing). Η ονομαστική χημική σύστασή του φαίνεται στον Πίνακα 2.1.3.

Πίνακας 2.1.3. Ονομαστική χημική σύσταση (κβ%) του πειραματικού υπερφερριτικού χάλυβα (SFSS).

	Χημική Σύσταση σε % κβ											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Al
SFSS	0.010	0.27	1.11	-	-	25.17	2.63	3.84	0.017	0.10	-	0.01

2.2 Οργανόγραμμα Διατριβής

Το κύριο τμήμα της διδακτορικής διατριβής αφορά στη μελέτη των θερμικών κατεργασιών και μηχανικών ιδιοτήτων των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων S32654 και S31254, σε σύγκριση με τον ωστενιτικό ανοξειδωτο S32100.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε επιμέρους μελέτη των θερμικών κατεργασιών και μηχανικών ιδιοτήτων των υπερωστενιτικών χαλύβων S32654 και S31254 που υποβλήθηκαν σε πλαστική παραμόρφωση εν ψυχρώ.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε και συγκριτική μελέτη των θερμικών κατεργασιών και μηχανικών ιδιοτήτων των υπερωστενιτικών χαλύβων S32654 και S31254 με έναν πειραματικό υπερφερριτικό ανοξειδωτο χάλυβα

2.2.1 Θερμικές Κατεργασίες

Η μελέτη της μικροδομής υπερωστενιτικών χαλύβων, μετά από διάφορες θερμικές κατεργασίες (ΘΚ) αποτελεί το κύριο τμήμα της διατριβής αυτής. Όπως προαναφέρθηκε, παράλληλα με τα πειράματα στους υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254 πραγματοποιήθηκαν τα ίδια πειράματα και στον ωστενιτικό χάλυβα S32100, για λόγους σύγκρισης με ένα κοινό, ευρέως χρησιμοποιούμενο και δοκιμασμένο χάλυβα του οποίου, όμως, η μικροδομή ανήκει στο ίδιο κρυσταλλογραφικό σύστημα (εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα). Ως κατάσταση αναφοράς (που είναι ισοδύναμη με την αρχική κατάσταση - ΑΚ) θεωρείται η κατάσταση στην οποία βρίσκονταν οι χάλυβες όταν παρελήφθησαν, δηλαδή ως ανοπτημένα προϊόντα θερμής έλασης. Μετά την κοπή των δοκιμίων των τριών χαλύβων, διαστάσεων περίπου 20mm×10mm×πάχος χάλυβα, πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, με βήμα 100°C, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, ακολουθούμενες από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Το θερμοκρασιακό αυτό εύρος επιλέχθηκε γιατί είναι γνωστός ο σχηματισμός και μετασχηματισμός ποικίλων ενδομεταλλικών φάσεων στη μικροδομή των ανοξειδωτων χαλύβων που επηρεάζουν όλες τις ιδιότητές τους [132,229]. Συνεπώς, μελετώντας την εξέλιξη της μικροδομής των χαλύβων μπορούν να δοθούν απαντήσεις στα ερωτήματα που αφορούν στην εξέλιξη των μηχανικών ή λοιπών ιδιοτήτων τους.

Στον Πίνακα 2.2.1 συνοψίζεται το σύνολο των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν για τους δύο υπερωστενιτικούς και τον ένα ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα. Το βασικό πρόγραμμα θερμικών κατεργασιών προέβλεπε χρόνους γήρανσης μεταξύ 1h και 2000h, σε κάθε θερμοκρασία, και συγκεκριμένα 1h, 24h, 120h, 240, 500h, 1000h και 2000h, συνθέτοντας, έτσι, ένα σύστημα χρόνου-θερμοκρασίας μέσα στο οποίο ήταν αναμενόμενο να προκύψουν όλοι οι πιθανοί μετασχηματισμοί φάσεων που έχουν παρατηρηθεί στο παρελθόν για ισχυρά κραματωμένους ανοξειδωτους χάλυβες. Στη θερμοκρασία των 950°C ο μέγιστος χρόνος γήρανσης έφτασε τις 240h, καθώς η οξείδωση των δειγμάτων, δεν επέτρεπε περιθώρια περαιτέρω αύξηση του χρόνου γήρανσης. Για τον ίδιο λόγο, ο μέγιστος χρόνος γήρανσης έφτασε τις 1000h στους

850°C, ενώ, αντιθέτως, ο μικρότερος ρυθμός οξείδωσης που παρατηρήθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία (650°C) οδήγησε στην πραγματοποίηση θερμικής κατεργασίας χρονικής διάρκειας 3000h. Άλλες πρόσθετες ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες, πέραν αυτών του βασικού προγραμματισμού, εφαρμόστηκαν όπου αυτό κρίθηκε ερευνητικά ενδιαφέρον και συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2.1.

Πίνακας 2.2.1. Σύνοψη του συνόλου των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στους χάλυβες S32654, S31254 και S32100.

T(°C)\t(h)	Βασικό Πρόγραμμα							Πρόσθετες θερμικές κατεργασίες							
	1	24	120	240	500	1000	2000	6	12	48	72	96	1350	1500	3000
650°C	v	v	v	v	v	v	v						v	v	v
750°C	v	v	v	v	v	v	v								
850°C	v	v	v	v	v	v	-				v				
950°C	v	v	v	v	-			v	v	v	v	v			

v: Θερμική Κατεργασία, -: Μη δυνατή ΘΚ λόγω οξείδωσης

2.2.2 Πλαστική Παραμόρφωση εν Ψυχρώ

Προκειμένου να γίνει μια πιο πολύπλευρη μελέτη των ιδιοτήτων των υπερωστενιτικών χάλυβων πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ στη μικροδομή των δύο χάλυβων, S32654 και S31254, πραγματοποιώντας ψυχρή έλαση. Η πλαστική παραμόρφωση παίζει σημαντικό ρόλο στο χώρο των μηχανικών κατεργασιών των μετάλλων και ειδικότερα στις κατεργασίες διαμορφώσεων, όπως είναι η ψυχρή έλαση. Καθώς οι υπερωστενιτικοί χάλυβες που μελετώνται στη διατριβή είναι μοντέρνα κράματα με μεγάλη ποικιλία κραματικών στοιχείων, αποκτά ιδιαίτερο πρακτικό και επιστημονικό ενδιαφέρον η μελέτη της επίδρασης της πλαστικής παραμόρφωσης εν ψυχρώ.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα πειράματα ψυχρής έλασης κόπηκαν χάλυβδινες λωρίδες πλάτους 10mm με τη διεύθυνση του μήκους παράλληλη στη διεύθυνση της θερμής έλασης. Και οι δύο χάλυβες υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 20%, 40% ή 60% μείωσης του πάχους τους, με τη διεύθυνση της ψυχρής έλασης παράλληλη σε αυτήν της θερμής έλασης. Για τα πειράματα της ψυχρής έλασης χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό έλαστρο τύπου Laminoir (M 100/55). Κατά την εφαρμογή της ψυχρής έλασης, η τελική μείωση του πάχους των δοκιμών πραγματοποιήθηκε με βήμα των 0.10mm, για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση 20%, ενώ συνεχίστηκε η διαδικασία με βήμα των 0.05mm, για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση 40% ή 60%. Στη συνέχεια, τα τελικά δοκίμια διαμορφώθηκαν τεμαχίζοντας την ψυχρά ελασμένη λωρίδα κάθετα στη φορά της ψυχρής έλασης, καταλήγοντας στις τελικές διαστάσεις των δοκιμών ψυχρής έλασης (10x20mm περίπου) και για τους δύο τύπους χάλυβα.

Η κατάσταση αναφοράς για τα δοκίμια των χαλύβων S32654 και S31254 ορίζεται η κατάσταση στην οποία βρίσκονται μετά την ψυχρή έλαση και πριν τις θερμικές κατεργασίες. Τα ψυχρά ελασμένα δοκίμια των χαλύβων S32654 και S31254 υποβλήθηκαν σε ισοθερμοκρασιακή γήρανση στους 650°C, 750°C, 850°C ή 950°C για 1h, 24h ή 120h, ακολουθούμενες από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Η γήρανση για 120h στους 950°C στον ατμοσφαιρικό αέρα κατέληξε στην οξείδωση των δειγμάτων, πράγμα που οδήγησε στην ανάγκη πραγματοποίησης μιας επιπλέον θερμικής κατεργασίας στους 950°C για 12h. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πρόσθετες θερμικές κατεργασίες στους 850°C για 72h και στους 950°C για 30min με σκοπό τον εμπλουτισμό των πειραματικών δεδομένων. Στον Πίνακα 2.2.2 συνοψίζεται το σύνολο των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες, που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση.

Πίνακας 2.2.2. Σύνοψη των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στους χάλυβες S32654 και S31254, μετά την υποβολή τους σε ψυχρή έλαση κατά 20%, 40% ή 60% μείωσης του πάχους.

T(°C)\t(h)	Βασικό Πρόγραμμα			Πρόσθετες θερμικές κατεργασίες		
	1	24	120	0.5	12	72
650°C	v	v	v			
750°C	v	v	v			
850°C	v	v	v			v
950°C	v	v	-	v	v	

v: Θερμική κατεργασία, -: Μη δυνατή ΘΚ λόγω οξείδωσης

Η εξέταση της μικροδομής πραγματοποιήθηκε με οπτική μικροσκοπία (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και περίθλαση των ακτίνων – Χ (XRD). Σε όλα τα δοκίμια των δύο ψυχρά ελασμένων χαλύβων S32654 και S31254, για τα τρία διαφορετικά ποσοστά έλασης (20%, 40% και 60%), πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις τύπου Vickers, προκειμένου να γίνει συσχέτιση της εξέλιξης της μικροδομής των χαλύβων με τις μηχανικές τους ιδιότητες.

2.2.3 Σύγκριση Υπερφερριτικών – Υπερωστενιτικών Χαλύβων

Εκτός από τους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, μεγάλο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στη μελέτη και βελτίωση των υπερφερριτικών χαλύβων (μονοφασικοί χάλυβες χωροκεντρωμένης κυβικής δομής – φερρίτης – στην ανοπτημένη τους κατάσταση), καθώς και των διφασικών ανοξείδωτων χαλύβων (duplex stainless steels – διφασική δομή με εναλλαγή ωστενίτη/φερρίτη). Η διαφορετική συμπεριφορά του ωστενίτη και του φερρίτη, υπό την επίδραση της θερμοκρασίας ή μηχανικών φορτίων, σε έναν ισχυρά κραματωμένο χάλυβα, αποκτά ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον όταν συγκρίνει κανείς τις διαφορές που προκύπτουν

στη μικροδομή των δύο διαφορετικών τύπων χαλύβων. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μικροδομής ενός νέου, πειραματικού υπερφερριτικού χάλυβα (SFSS) στις ίδιες συνθήκες με αυτές που υποβλήθηκαν οι υπερωστενιτικοί και έγινε σύγκριση των αντιδράσεων κατακρήμνισης και μετασηματισμού φάσεων μεταξύ των δύο διαφορετικών κατηγοριών.

Ο υπερφερριτικός χάλυβας παρασκευάστηκε με τη μέθοδο HIP (Hot Isostatic Pressing) [223], με ελεγχόμενες προσθήκες αλούμινας για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων. Ο SFSS παρελήφθη ως προϊόν ψυχρής έλασης κατά 10% ή 20%, σε περιορισμένη ποσότητα υλικού, και υποβλήθηκε σε ισοθερμοκρασιακές θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, με βήμα 100°C, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ακολουθούμενες από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Η διάρκεια των θερμικών κατεργασιών σε κάθε θερμοκρασία ήταν 1h, 24h, 200h και 500h, για το χάλυβα με αρχικό ποσοστό ψυχρής έλασης 10% και 24h, 200h και 500h, για το χάλυβα με αρχικό ποσοστό ψυχρής έλασης 20%. Η θερμική κατεργασία των 500h στους 950°C δεν πραγματοποιήθηκε στον SFSS, λόγω εκτεταμένης οξείδωσης των δοκιμών. Στον Πίνακα 2.2.3 συνοψίζεται το σύνολο των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στον υπερφερριτικό χάλυβα που είχε υποστεί ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20%.

Πίνακας 2.2.3. Σύνοψη των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στον υπερφερριτικό χάλυβα, μετά την υποβολή του σε ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20% μείωσης του πάχους.

T(°C)\t(h)	10% ψυχρή έλαση				20% ψυχρή έλαση			
	1	24	200	500	1	24	200	500
650°C	v	v	v	v		v	v	v
750°C	v	v	v	v		v	v	v
850°C	v	v	v	v		v	v	v
950°C	v	v	v	-		v	v	-

v: Θερμική κατεργασία, -: Μη δυνατή ΘΚ λόγω οξείδωσης

Σε όλα τα δοκίμια του υπερφερριτικού χάλυβα πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις, προκειμένου να γίνει συσχέτιση της εξέλιξης της μικροδομής του θερμικά κατεργασμένου χάλυβα με τις μηχανικές του ιδιότητες. Η εξέταση της μικροδομής πραγματοποιήθηκε με οπτική μικροσκοπία (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και περίθλαση των ακτίνων – Χ (XRD). Στη συνέχεια ακολούθησε σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που βρέθηκαν για τον υπερφερριτικό χάλυβα με αυτά των ωστενιτικών.

2.3 Μέθοδοι Εξέτασης της Μικροδομής και Προετοιμασίας Δοκιμίων

Όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν στο Οπτικό Μικροσκόπιο (Optical Microscopy - OM), στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) καθώς και στο προσαρμοσμένο σύστημα Μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS), ήταν δοκίμια διαστάσεων περίπου 25mm X 15mm επί το πάχος δοκιμίου και η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε σε κάθετη τομή (cross section) προς τη διεύθυνση της θερμής ή ψυχρής έλασης. Η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων περιελάμβανε λείανση της επιφάνειας εξέτασης με χαρτιά λείανσης SiC μέχρι μεγέθους 2000 grit, στίλβωση με αδαμαντόπαστα μέχρι μεγέθους κόκκων 1μm και στη συνέχεια ηλεκτρολυτική προσβολή σε διάλυμα 10-15%κο κορεσμένου οξαλικού οξέος, αραιωμένο σε απιονισμένο νερό, εφαρμόζοντας τάση 3-5V, ανάλογα με την ιδιαιτερότητα του δοκιμίου, για τους χάλυβες S32654, S31254, S32100 καθώς και για τον SFSS. Το αποτέλεσμα ήταν η επιτυχής αποκάλυψη της μικροδομής των δοκιμίων που τα καθιστούσε έτοιμα προς εξέταση.

2.3.1 Οπτική Μικροσκοπία (OM)

Η εξέταση πραγματοποιήθηκε σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο τύπου Olympus BX41M και Olympus GX41, με δυνατότητες μεγέθυνσης 100X, 200X και 500X. Σκοπός της OM, εκτός της επιβεβαίωσης της επιτυχημένης προσβολής του δοκιμίου, ήταν ο σχηματισμός μιας πρώτης εκτίμησης για την κατάσταση που επικρατούσε στη μικροδομή του δοκιμίου, όπως π.χ. η πιθανή ύπαρξη ενδομεταλλικών φάσεων ή άλλων ενώσεων, προτού αυτό κριθεί επιστημονικά ενδιαφέρον ώστε να εξεταστεί σε επόμενο στάδιο στο SEM. Για κάθε δοκίμιο που εξετάστηκε στο OM διατηρείται κατάλογος ψηφιακών μικρογραφιών της μικροδομής, σε διάφορες μεγεθύνσεις.

2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυση (EDS - X Ray Microanalysis)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Jeol 6380LV, ενώ για την εξέταση εφαρμόστηκε κατά κανόνα επιταχυνόμενη τάση 20kV, η οποία κατά περίπτωση κυμαίνονταν μεταξύ 15kV και 20kV. Η παρατήρηση των μικρογραφικών συστατικών των δοκιμίων έγινε μέσω της ανίχνευσης δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electrons, SE) καιπισωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Backscattered Electron, BE), με το ενδιαφέρον αυτής της μελέτης να συγκεντρώνεται περισσότερο στις μικρογραφίες BE. Οι διάφορες θερμικές κατεργασίες έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό διαφόρων δευτερευουσών ενώσεων στο πλέγμα του ωστενίτη, με μεγάλη ποικιλία στη σύστασή τους [14,20]. Εφόσον η μικρογραφία BE που λαμβάνεται σε ένα SEM βασίζεται στη διαφορά του ατομικού αριθμού Z των στοιχείων που ανιχνεύονται [230] και καθώς οι συγκεκριμένοι χάλυβες περιέχουν κραματικά στοιχεία που φέρουν σημαντική διαφορά στους μεταξύ τους ατομικούς αριθμούς, όπως το Mo και το Cr, στοιχεία που αποτελούν το κύριο δομικό υλικό των διαφόρων ενδομεταλλικών φάσεων, είναι αναμενόμενο μια μικρογραφία BE να μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφία και τη χημική σύσταση των φάσεων αυτών. Συγκεκριμένα, όσο πιο ανοιχτόχρωμη φαίνεται μία περιοχή αντίθεσης τόσο μεγαλύτερος ο μέσος ατομικός αριθμός των

στοιχείων που συμμετέχουν στη σύσταση της εν λόγω περιοχής, ενώ η διακριτική ικανότητα μπορεί να φτάσει σε διαφορές της τάξης $\Delta Z=0.1$ [230].

Για τις ποσοτικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης, Oxford Instruments. Η ποσοτική στοιχειακή μικροανάλυση των διαφόρων κατακρημνισμάτων βοήθησε σημαντικά τη μελέτη τους, λειτουργώντας κυρίως συμπληρωματικά προς τις υπόλοιπες πληροφορίες που ελήφθησαν από τη συνολική εξέταση των δοκιμίων στο SEM, δεδομένων των μειονεκτημάτων αλλά και σφαλμάτων μέτρησης που έχει η μικροανάλυση με EDS [230,231]. Έτσι, κατακρημνίσματα ιδιαίτερων σχημάτων, όπως είναι τα βελονοειδή, σχετικά μικρών μεγεθών, π.χ. κάτω του 1 μm , ή ελαφριών στοιχείων, π.χ. το N που εμπεριέχεται στο νιτρίδιο Cr_2N ή τη φάση πι (π), δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί η σύστασή τους με μεγάλη ακρίβεια με τη μέθοδο EDS. Είναι επίσης γνωστό ότι όταν διενεργείται σε ένα σημείο μία χημική ανάλυση με EDS, οι ακτίνες μπορούν να διεισδύσουν μέχρι και μερικά μm , με αποτέλεσμα να συλλέγουν πληροφορίες και από τον περιβάλλοντα όγκο, εκτός από την αναλυόμενη περιοχή, πράγμα που αλλοιώνει το αποτέλεσμα τόσο περισσότερο, όσο μικρότερο είναι το κατακρημνισμα.

2.3.3 Περίθλαση Ακτίνων - X (XRD)

Η εξέταση των δοκιμίων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων - X (X-Ray Diffraction - XRD), πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά το στάδιο της λείανσης με χαρτί SiC των 2000grit, στη μεγάλη επιφάνεια των δοκιμίων, κάθετα προς τον άξονα της θερμής έλασης, και όχι σε κάθετη τομή. Για τον προσδιορισμό των φάσεων της μικροδομής των χαλύβων, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων - X, τύπου Siemens, D 5000. Το XRD έφερε λάμπα χαλκού ($\text{CuK}\alpha_1$) με ακτινοβολία $\lambda=1,5405\text{\AA}$, δυναμικό $V=40\text{kV}$ και ένταση ρεύματος $I=30\text{mA}$. Το γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμίων ήταν από $2\theta=30^\circ$ ως $2\theta=110^\circ$ και η κύρια ταχύτητα σάρωσης της δέσμης επιλέχθηκε στις $0.04^\circ/\text{s}$ ή $0.02^\circ/\text{s}$, μετά από αρκετές δοκιμές και ανάλογα με τη λεπτομέρεια που ήταν επιθυμητή. Σε περιπτώσεις μεγαλύτερου ενδιαφέροντος η ταχύτητα σάρωσης έπεφτε σε τιμές μέχρι και $0.005^\circ/\text{s}$, με το εύρος των γωνιών περιορισμένο στην περιοχή ενδιαφέροντος.

2.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Σύμφωνα με τον D.B. Williams [230,232,233], ο Von Heimendahl (1980) ανέφερε έναν υπολογισμό του Swann που πραγματοποιήθηκε γύρω στο 1970, όπου υπολογίζονταν ότι όλα τα μικροσκοπία TEM, από το πρώτο που εφευρέθηκε μέχρι εκείνη τη στιγμή, είχαν μελετήσει συνολικό όγκο υλικού ίσο με 0.3mm^3 . Με επέκταση του υπολογισμού εκείνου μέχρι στις μέρες μας, ο αριθμός αυτός στην καλύτερη περίπτωση διπλασιάζεται σε 0.6mm^3 [232]. Αυτό από μόνο του συνεπάγεται ότι πριν κανείς επιλέξει την εξέταση του υλικού του στο TEM, θα πρέπει να έχει μελετήσει εκτενώς το υλικό του με πιο απλές, οικονομικές και λιγότερο επιλεκτικές μεθόδους, όπως η OM και το SEM, που αναφέρθηκαν παραπάνω, και στη συνέχεια να αναζητήσει τις λεπτομέρειες που θα ολοκληρώσουν το έργο του, στο TEM. Με άλλα λόγια, όπως πολύ γλαφυρά αναφέρει ο D.B. Williams: «Πρέπει κανείς να γνωρίζει καλά όλο το δάσος, προτού ξεκινήσει να παρατηρεί τα φύλλα των δέντρων» [232].

Η προετοιμασία δοκιμίων TEM αποτελεί μια σχετικά δύσκολη διαδικασία για κάθε ερευνητή, καθώς οι παράμετροι που επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα είναι πολλοί και σημαντικοί [232,234,235]. Αυτό που είναι βέβαιο, είναι ότι στο τέλος απαιτείται πολύ λεπτό πάχος δοκιμίου, περίπου 100nm, ώστε τα ηλεκτρόνια να καταφέρουν να διαπεράσουν ολόκληρο το πάχος του δοκιμίου έχοντας ενέργεια αρκετή για να ληφθεί μία καλή μικρογραφία ή ένα διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης (diffraction pattern). Επίσης, στην πλειοψηφία τους τα TEM χρησιμοποιούν δοκίμια – δίσκους διαμέτρου 3mm (3.05mm για την ακρίβεια), πράγμα που ισχύει και στη συγκεκριμένη μελέτη. Αρχικά, σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκε λείανση παράλληλα στο επίπεδο της θερμής έλασης των χαλύβων, μέχρι τελικού πάχους 20μm. Στη συνέχεια, οι δίσκοι διαμέτρου 3mm (foils) κόπηκαν μηχανικά και ακολούθησε η ηλεκτρολυτική στίλβωση.

Για την ηλεκτρολυτική στίλβωση των δίσκων χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή ηλεκτρολέπτυνσης (twin jet apparatus). Η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 40V σε διάλυμα 5% κο υπερχλωρικού οξέος και 95% κο II-butoxyethanol, θερμοκρασίας 10-15°C. Υπό τις συνθήκες αυτές, ο χρόνος προετοιμασίας των δίσκων ήταν συνήθως μεταξύ 35s – 50s. Οι ιδανικές συνθήκες ηλεκτρολυτικής στίλβωσης τέτοιων δίσκων συνεπάγεται τη δημιουργία ενός λεπτού ιξώδους φιλμ μεταξύ ηλεκτρολύτη και επιφάνειας δίσκου. Ωστόσο, η τέχνη της ηλεκτρολυτικής στίλβωσης των δίσκων θεωρείται «τέχνη», καθώς δε μπορεί ποτέ κανείς να είναι σίγουρος ότι επειδή είχε μία επιτυχία, αυτή θα επαναληφθεί με τις ίδιες συνθήκες [232].

Η εξέταση των δίσκων πραγματοποιήθηκε σε TEM τύπου Philips CM12, εφαρμοζόμενης τάσης 120kV. Για την περιστροφή των δίσκων χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης διπλής κλίσης (twin tilt-rotation goniometer) και δειγματολήπτης κλίσης – περιστροφής (double tilt stage), με δυνατότητα περιστροφής ($\pm 60^\circ$) μοιρών σε δύο ορθογώνιες κατευθύνσεις. Τα διαγράμματα εξετάστηκαν με τη χρήση μίας σχεδόν παράλληλης δέσμης ηλεκτρονίων, με επικέντρωση σε μια πολύ μικρή περιοχή του κάθε δοκιμίου (μέχρι και μερικές δεκάδες μm).

2.4 Μέθοδοι Μέτρησης των Μηχανικών Ιδιοτήτων και Προετοιμασίας Δοκιμών

Προκειμένου να συσχετιστεί η εξέλιξη της μικροδομής των χαλύβων με τις μηχανικές τους ιδιότητες πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις σε όλα τα δοκίμια των χαλύβων S32654, S32654 και S32100, σε κάθε θερμική κατεργασία, καθώς και δοκιμές εφελκυσμού στα δοκίμια του υπερωστενιτικού χάλυβα S31254 και του ωστενιτικού S32100 σε συγκεκριμένες θερμικές κατεργασίες. Οι καμπύλες της εξέλιξης της σκληρότητας σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης, δίνουν σημαντικές πληροφορίες, συσχετίζοντας ποικίλα χαρακτηριστικά των κατακρημνισμάτων με μια πρώτη επαφή με τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων. Η επιλογή της δοκιμής μέτρησης της σκληρότητας επιλέχθηκε, επίσης, ως μη καταστρεπτική μέθοδος μέτρησης σε περιορισμένο όγκο υλικού και επομένως ήταν άμεσα εφαρμόσιμη στο σύνολο του πειραματικού υλικού. Στη συνέχεια, η δοκιμή εφελκυσμού είναι αυτή που δίνει τις πληροφορίες για τα σημαντικότερα μεγέθη που αφορούν στις εφαρμογές των χαλύβων αυτών (όριο διαρροής, όριο θραύσης, ολκιμότητα, δυσθραυστότητα).

2.4.1 Δοκιμές Σκληρότητας τύπου Vickers

Η δοκιμή σκληρομέτρησης εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής (υπερωστενιτικοί χάλυβες S32654 και S31254, ωστενιτικός χάλυβας S32100, υπερωστενιτικοί χάλυβες S32654 και S31254 που υποβλήθηκαν σε ψυχρή παραμόρφωση, υπερφερριτικός χάλυβας). Για τη μέτρηση της σκληρότητας, χρησιμοποιήθηκε σκληρόμετρο τύπου Vickers και το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10Kg (98N) ή 20Kg (196N), ανάλογα με τη σκληρότητα του κάθε δοκιμίου. Η επιφάνεια κάθε δοκιμίου πριν τη μέτρηση ήταν λειασμένη με χαρτί SiC, μέχρι μεγέθους 2000grit, απαλλαγμένη από τυχόν οξειδία, προϊόντα της θερμικής κατεργασίας που θα αλλοιώσουν το αποτέλεσμα, ενώ όλα τα δοκίμια μετρήθηκαν στο ίδιο σκληρόμετρο. Πραγματοποιήθηκαν, έτσι, δώδεκα (12) μετρήσεις ανά δοκίμιο (15 ανά δοκίμιο για τον υπερφερριτικό χάλυβα), και υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση για το κάθε ένα από αυτά. Οι καμπύλες σκλήρωσης που προέκυψαν αναπαρίστανται στις Εικόνες 3.3.1-3, για τους θερμικά κατεργασμένους χάλυβες S32654, S31254 και S32100, στις Εικόνες 5.2.1-3, για τους θερμικά κατεργασμένους S32654 και S31254 που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση και στην Εικόνα 6.2.1, για τους θερμικά κατεργασμένους υπερφερριτικούς χάλυβες.

2.4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού

Δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254 και στον ωστενιτικό S32100, παράλληλα στη διεύθυνση της θερμής έλασης, σε συσκευή τύπου Instron – Model 4482. Τα δοκίμια εφελκυσμού διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προτύπου ASTM International E8M-04, τα γεωμετρικά στοιχεία του οποίου συνοψίζονται στην Εικόνα 2.4.1, μαζί με ένα σκαρίφημα των δοκιμίων. Προηγήθηκε η κοπή όλων των δοκιμίων στις διαστάσεις των 210mm × 22mm, έπειτα οι διάφορες θερμικές κατεργασίες, στη συνέχεια η απομάκρυνση με μηχανική λείανση του στρώματος οξειδίου, που είχε δημιουργηθεί από την επίδραση της θερμότητας και τέλος η μηχανική διαμόρφωση σύμφωνα με το προαναφερθέν

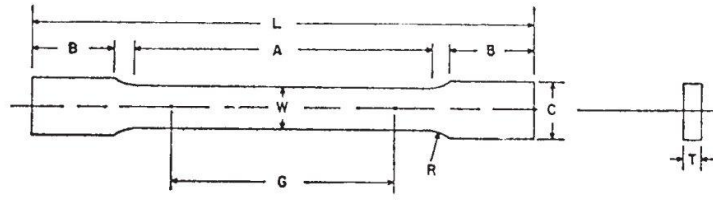
πρότυπο. Στο σημείο αυτό πραγματοποιήθηκε λεπτομερής μέτρηση με παχύμετρο των απαραίτητων γεωμετρικών χαρακτηριστικών (τελικό πάχος και πλάτος, τα μεγέθη «T» και «W» στην Εικόνα 2.4.1, αντίστοιχα, προκειμένου να ερμηνευτούν σωστά και με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 1mm/min, το ωφέλιμο μήκος εφελκυσμού (gauge length) ήταν 75mm ± 0.08mm και το πλάτος των δοκιμών 12.5mm ± 0.09mm. Χρησιμοποιήθηκαν 3 δοκίμια ανά χάλυβα, ανά θερμική κατεργασία, προκειμένου να μειωθεί το πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων. Τα δοκίμια των δύο χαλύβων υπέστησαν ισοθερμοκρασιακή γήρανση στους 650°C, 750°C, 850°C και 950°C για 24h, 120h και 240h, ακολουθούμενα από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στις Εικόνες 3.3.4-6.

Η εύρεση νέας ποσότητας υλικού, καθώς η αρχική ποσότητα δεν επαρκούσε για τη διαμόρφωση όλων των δοκιμών εφελκυσμού ώστε να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις της διδακτορικής διατριβής, κατέληξε στην αδυναμία απόκτησης πρόσθετων ποσοτήτων του χάλυβα S32654, καθώς στο μεσοδιάστημα της εκπόνησης της διατριβής η παραγωγός εταιρεία (πρώην Avesta Polaris, νυν Outokumpu Stainless) απέσυρε το συγκεκριμένο χάλυβα από την ευρεία παραγωγή και μπορεί μόνο να αποκτηθεί κατόπιν εξειδικευμένης παραγγελίας. Επιπλέον, οι χάλυβες S31254 και S32100 ήταν διαθέσιμοι ως ελάσματα θερμής έλασης, διαστάσεων 200X300mm περίπου, αλλά με μικρές αποκλίσεις στην ονομαστική τους σύσταση, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1.2 (κεφ. 2.1), ενώ το πάχος των ελασμάτων ήταν 3.00mm και 2.00mm, αντίστοιχα. Η απόκλιση στη σύστασή τους, σε σχέση με το αρχικό υλικό (Σύγκριση Πιν. 2.1.1-2.1.2, κεφ. 2.1), θεωρήθηκε αμελητέα καθώς υπάγονται εντός των προδιαγραφών των συστάσεων, ώστε τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού να σχετίζονται άμεσα με τις παρατηρήσεις που σημειώθηκαν από την εξέταση της μικροδομής της προηγούμενης ποσότητας υλικού.

2.4.3 Υπολογισμός Δυσθραυστότητας

Η δυσθραυστότητα ενός μετάλλου είναι η ικανότητά του να παραμορφώνεται πλαστικά και να απορροφά ενέργεια πριν τη θραύση και η τιμή της ορίζεται από το εμβαδό κάτω από την καμπύλη της δοκιμής εφελκυσμού. Στα δοκίμια των χαλύβων S31254 και S32100, που είχαν υποστεί τη δοκιμή εφελκυσμού, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της εξέλιξης της δυσθραυστότητας (toughness) σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης. Πρέπει να τονιστεί ότι με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκε η ενέργεια που μπορούσαν να απορροφήσουν οι χάλυβες μέχρι να επέλθει η θραύση τους, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες εφελκυσμού (Κεφ. 2.4.2) και οι τιμές που βρέθηκαν αντιπροσωπεύουν αργή απορρόφηση ενέργειας. Η ίδια ενέργεια καλείται και έργο μέχρι να επέλθει η θραύση (work of fracture) και συμβολίζεται και γ_{wof} [236]. Τα αποτελέσματα δε θα ήταν τα ίδια αν ακριβώς στα ίδια δοκίμια είχε εφαρμοστεί διαφορετικός ρυθμός φόρτισης (άρα και παραμόρφωσης), όπως π.χ. στη δοκιμή Charpy (Impact toughness, K_{IC}). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών, όμως, έχουν μεγάλο ενδιαφέρον αν ερμηνευτούν συγκριτικά μεταξύ του υπερωστενιτικού και του ωστενιτικού χάλυβα, πράγμα που συμπεριλαμβάνεται στους στόχους της συγκεκριμένης διατριβής. Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της δυσθραυστότητας φαίνονται στην Εικόνα 3.3.10.

ASTM E 8M - 04



Dimensions, mm

Nominal Width	Standard Specimens		Subsize Specimen
	Plate-Type 40 mm	Sheet-Type 12.5 mm	6 mm
G— Gage length (Note 1 and Note 2)	200.0 ± 0.2	50.0 ± 0.1	25.0 ± 0.1
W— Width (Note 3 and Note 4)	40.0 ± 2.0	12.5 ± 0.2	6.0 ± 0.1
T— Thickness (Note 5)		thickness of material	
R— Radius of fillet, min (Note 6)	25	12.5	6
L— Overall length, (Note 2, Note 7 and Note 8)	450	200	100
A— Length of reduced section, min	225	57	32
B— Length of grip section, (Note 8)	75	50	30
C— Width of grip section, approximate (Note 4 and Note 9)	50	20	10

Εικόνα 2.4.1. Γεωμετρικά στοιχεία των δοκιμών εφελκυσμού, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM International, E8M-04.

Κεφάλαιο 3

Εξέταση Θερμικά Κατεργασμένων Χαλύβων

3.1 Θερμοδυναμική Πρόβλεψη με MT-DATA

3.2 Εξέταση Μικροδομής

3.2.1 Συμπεριφορά στους 650°C

3.2.2 Συμπεριφορά στους 750 °C

3.2.3 Συμπεριφορά στους 850 °C

3.2.4 Συμπεριφορά στους 950 °C

3.2.5 Κατασκευή Διαγραμμάτων TTP

3.3 Εξέταση Μηχανικών Ιδιοτήτων

3.3.1 Δοκιμές Σκληρότητας

3.3.2 Δοκιμές Εφελκυσμού

3.3.3 Υπολογισμός Δυσθραυστότητας

Εισαγωγή

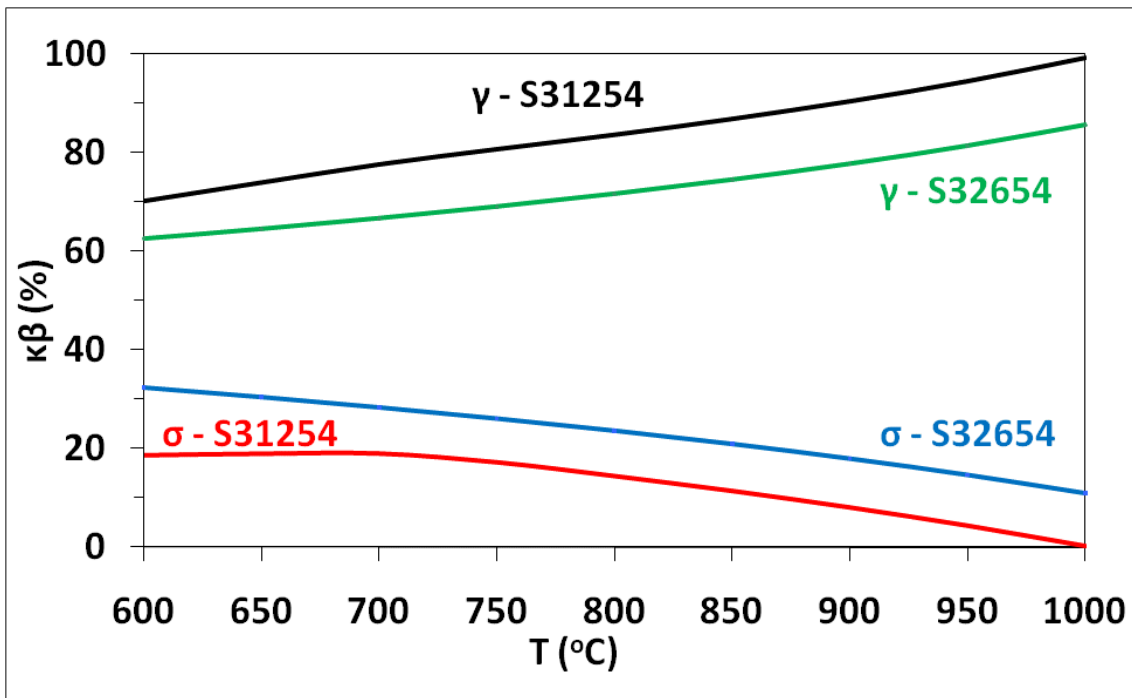
Στο Κεφάλαιο. 3 ακολουθεί η λεπτομερής εξέταση των δοκιμίων των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων. Αρχικά περιγράφονται τα αποτελέσματα της μελέτης της μικροδομής των χαλύβων S31254, S32654 και S32100, μέσω μικροσκοπίας (OM, SEM, TEM), στοιχειακής μικροανάλυσης στο SEM (EDS) και περίθλασης ακτίνων – Χ (XRD). Στη συνέχεια περιγράφονται τα αποτελέσματα της μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων (σκληρομετρήσεις, εφελκυσμός, δυσθραυστότητα) και γίνεται συσχετισμός με τα αποτελέσματα της εξέτασης της μικροδομής.

3.1 Θερμοδυναμική Πρόβλεψη με MT-DATA

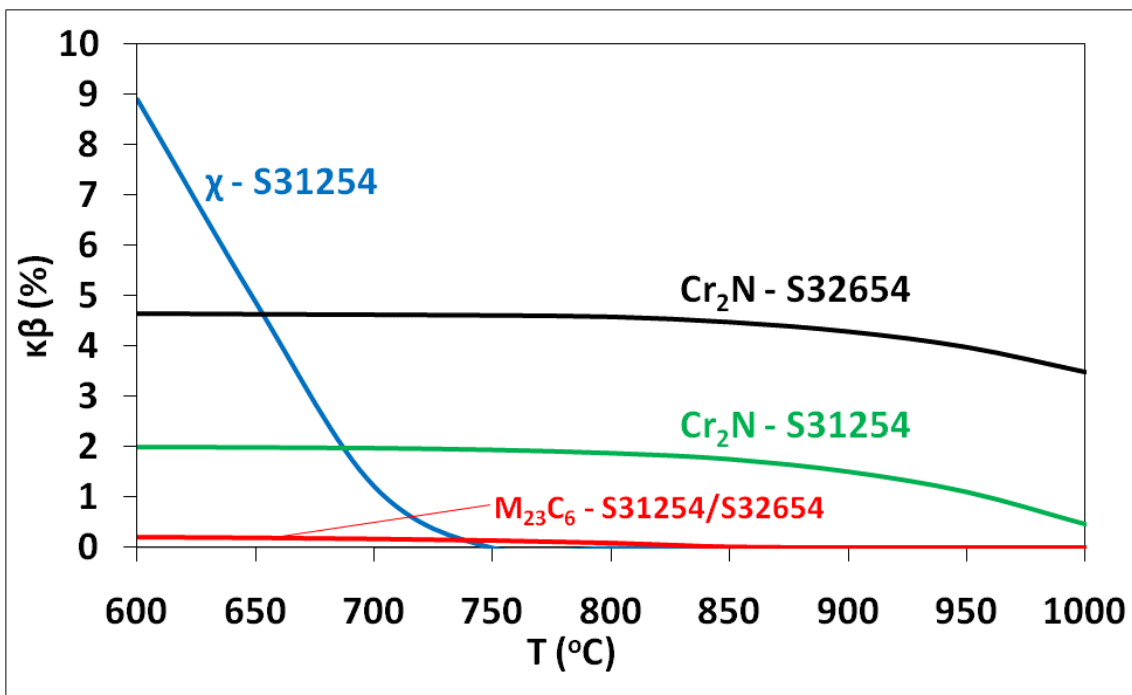
Η χρήση εξελιγμένων προγραμμάτων υπολογισμού και πρόβλεψης ή μοντελοποίησης της θερμοδυναμικής κατάστασης ενός μετάλλου που υπόκειται θερμική κατεργασία, όπως το MT-DATA, ThermoCalc ή η μέθοδος CALPHAD, αυξάνει ολοένα και περισσότερο και τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται με τις ποικίλες βάσεις δεδομένων εμπλουτίζονται συνεχώς με νέα στοιχεία. Στη διατριβή αυτή οι φάσεις που απαντώνται στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας για διάφορες θερμοκρασίες υπολογίστηκαν από το λογισμικό θερμοδυναμικής μοντελοποίησης MT – DATA, χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων NPL Alloy Solution MTSOL και TCFE. Στην Εικόνα 3.1.1 φαίνεται το ποσοστό των κυρίων φάσεων ισορροπίας για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254, ενώ οι φάσεις που βρίσκονται σε μικρότερο ποσοστό παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.1.2. Ομοίως, στις Εικόνες 3.1.3 και 3.1.4 φαίνονται οι αντίστοιχες φάσεις για τον ωστενιτικό χάλυβα S32100.

Η μοντελοποίηση πραγματοποιείται πάντα με συγκεκριμένα δεδομένα, στην προκειμένη περίπτωση τη σύσταση των χαλύβων και τις θερμοκρασίες όπου υποβλήθηκαν σε θερμικές κατεργασίες. Επειδή δεν είναι δυνατόν να εισαχθούν, σε δεδομένα, σε ένα τέτοιο πρόγραμμα όλες οι συνθήκες που συμπεριλαμβάνει ένα πείραμα και να ληφθούν υπ' όψιν όλες οι αλληλεπιδράσεις των διαφόρων κραματικών στοιχείων που απαρτίζουν ένα κράμα, η θερμοδυναμική πρόβλεψη, που είναι αποτέλεσμα θεωρητικών υπολογισμών, πρέπει πάντα να συνοδεύεται από επαρκή πειραματικά δεδομένα. Έτσι κι εδώ, η χρήση των διαγραμμάτων των Εικόνων 3.1.1-3.1.4 είναι βοηθητική, δίνοντας κάποιες πρώτες πληροφορίες για την κατάσταση που αναμένεται να παρατηρηθεί στη μικροδομή των συγκεκριμένων χαλύβων στην κατάσταση ισορροπίας. Επίσης, τα διαγράμματα αυτά δίνουν τη σύσταση των χαλύβων στην κατάσταση ισορροπίας, αλλά δεν υπάρχει καμία πληροφορία για το πότε - χρονικά - η ισορροπία αυτή θα επέλθει.

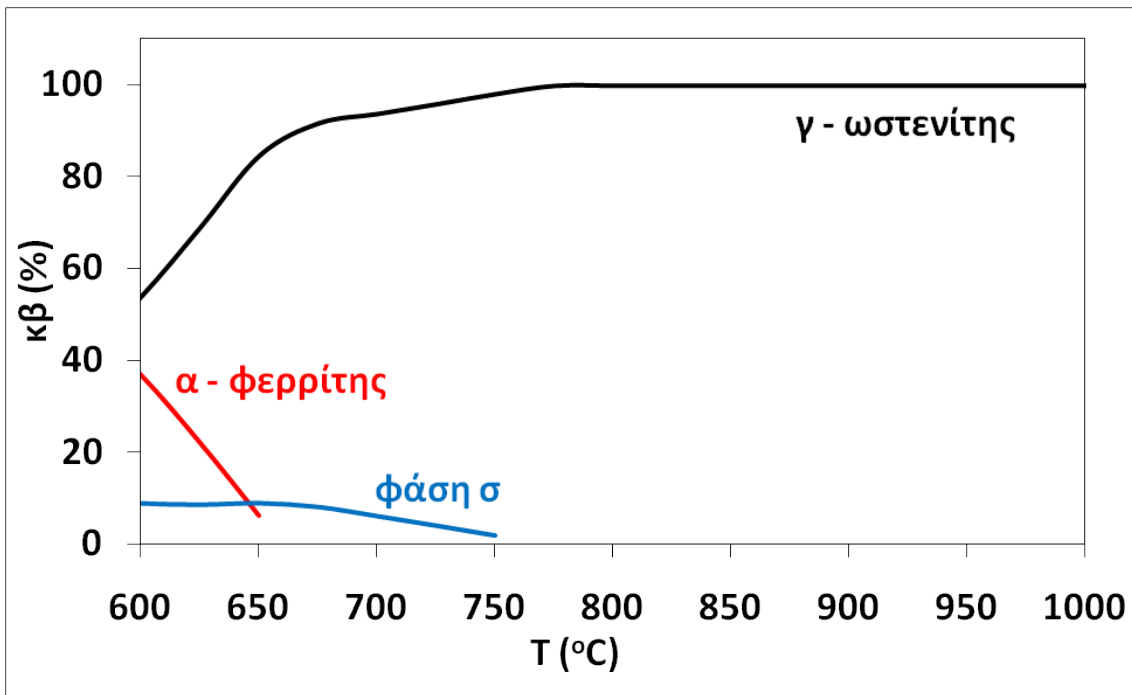
Με μια πρώτη σύγκριση των παρακάτω εικόνων παρατηρούνται αυξημένα ποσοστά φάσης σίγμα (σ) στους υπερκραματωμένους υπερωστενιτικούς χάλυβες σε σχέση με τον ωστενιτικό (Εικ. 3.1.1, 3.1.3), η οποία μάλιστα διατηρείται σε όλο το πειραματικό θερμοκρασιακό φάσμα ($650^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$) στους υπερωστενιτικούς, ενώ στον ωστενιτικό χάλυβα περιορίζεται κάτω από τους 750°C . Η ύπαρξη νιτριδίων του χρωμίου είναι πολύ πιθανή στους υπερωστενιτικούς χάλυβες (Εικ. 3.1.2), καθώς οι προσμίξεις σε άζωτο θεωρούνται πολύ υψηλές (Πίν. 2.1.1), ενώ η ύπαρξη καρβονιτριδίων του τιτανίου στον ωστενιτικό χάλυβα (Εικ. 3.1.4) θεωρείται εξίσου αναμενόμενη από το ρόλο του τιτανίου στους ωστενιτικούς χάλυβες (ισχυρό καρβιδιογόνο). Επίσης, παρόλο που η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι περιορίζεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα για χάλυβες (Πίν. 2.1.1), ωστόσο η παρουσία διαφόρων καρβιδίων, με κυρίαρχο το ανεπιθύμητο M_{23}C_6 φαίνεται να είναι πιθανή (Εικ. 3.1.2).



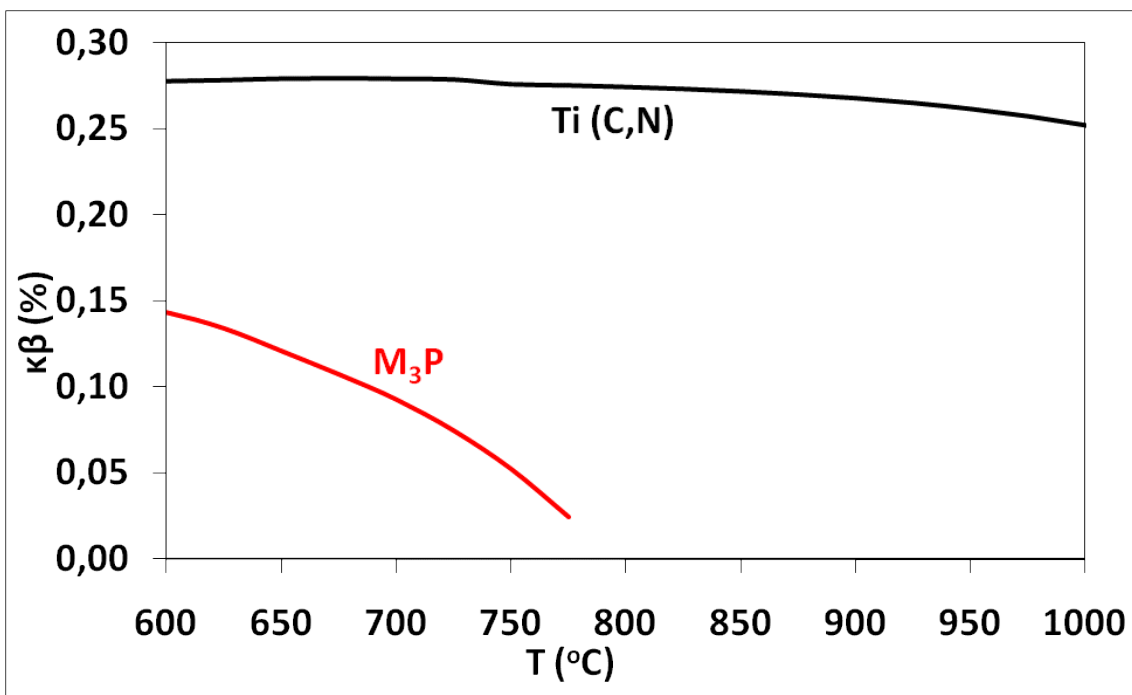
Εικόνα 3.1.1. Πρόβλεψη των κύριων φάσεων της μικροδομής όταν το σύστημα επέλθει σε θερμοδυναμική ισορροπία, για διάφορες θερμοκρασίες, για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254, με τη χρήση του προγράμματος MT – DATA, χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων NPL Alloy Solution MTSOL και TCFE.



Εικόνα 3.1.2. Πρόβλεψη των μικρότερων σε ποσοστό φάσεων της μικροδομής όταν το σύστημα επέλθει σε θερμοδυναμική ισορροπία, για διάφορες θερμοκρασίες, για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254, με τη χρήση του προγράμματος MT – DATA, χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων NPL Alloy Solution MTSOL και TCFE.



Εικόνα 3.1.3. Πρόβλεψη των κύριων φάσεων της μικροδομής όταν το σύστημα επέλθει σε θερμοδυναμική ισορροπία, για διάφορες θερμοκρασίες, για τον ωστενιτικό χάλυβα S32100, με τη χρήση του προγράμματος MT – DATA, χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων NPL Alloy Solution MTSOL και TCFE.

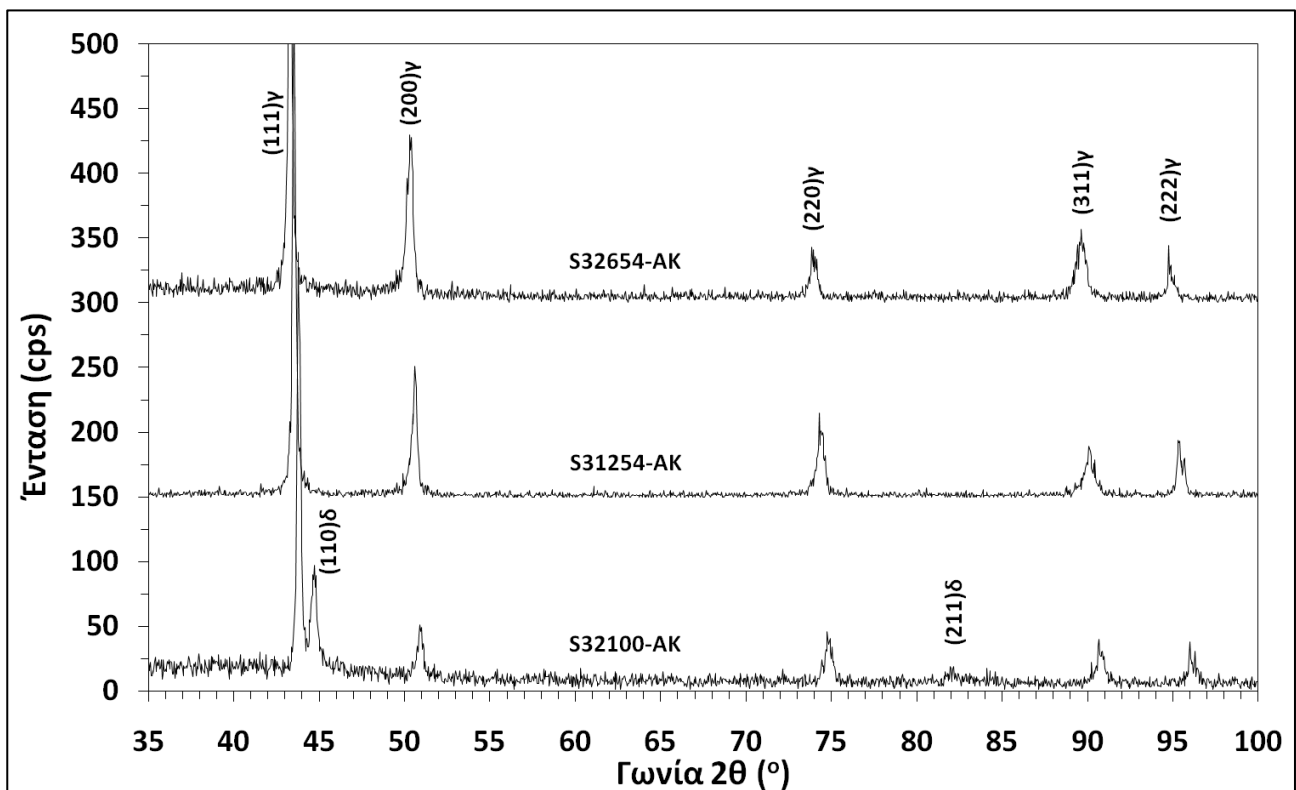


Εικόνα 3.1.4. Πρόβλεψη των μικρότερων σε ποσοστό φάσεων της μικροδομής όταν το σύστημα επέλθει σε θερμοδυναμική ισορροπία, για διάφορες θερμοκρασίες, για τον ωστενιτικό χάλυβα S32100, με τη χρήση του προγράμματος MT – DATA, χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων NPL Alloy Solution MTSOL και TCFE.

3.2 Εξέταση Μικροδομής

Ως κατάσταση αναφοράς για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες S32654 και S31254 και τον ωστενιτικό S32100, ορίζεται η αρχική κατάσταση (AK), η οποία είναι η κατάσταση στην οποία παρελήφθησαν οι χάλυβες, δηλαδή ως προϊόντα θερμής έλασης (βλ. κεφ. 2.2.1). Επίσης, η διαδικασία χαρακτηρισμού των διαφόρων δευτερευουσών φάσεων, που βρέθηκαν στη μικροδομή των χαλύβων και αναφέρονται/σχολιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζει ιδιαιτερότητες που καθιστούν αναγκαία τη διεξοδική ανάλυση της μεθόδου σε ξεχωριστό κεφάλαιο (κεφ. 4).

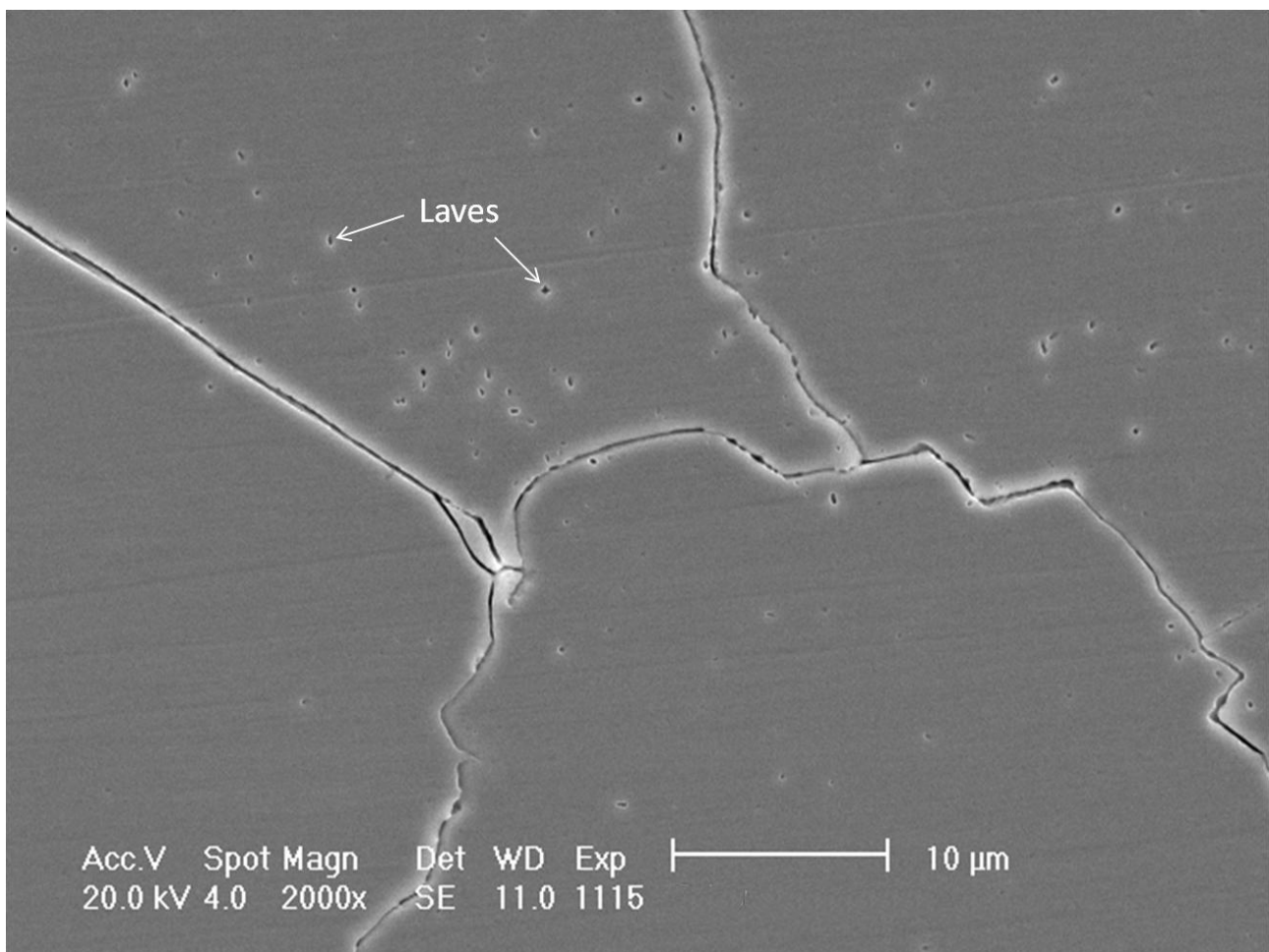
Στην αρχική κατάσταση, η μικροδομή των υπερωστενιτικών χαλύβων αποτελείται από ισοαξονικούς κρυστάλλους ωστενίτη, απαλλαγμένη από δευτερεύουσες φάσεις ή κατακρημνίσματα (Εικ. 3.2.1), ενώ παρατηρούνται τοπικά και διδυμίες κρυστάλλων. Στο χάλυβα S31254, παρατηρήθηκε μικροδιαφορισμός στο κέντρο των δοκιμίων, όπου βρέθηκαν κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ). Ο μικροδιαφορισμός αυτός είναι αποτέλεσμα της παραγωγικής διαδικασίας και η μελέτη του δεν αποτελεί στόχο της διδακτορικής διατριβής. Οι περιοχές που μελετήθηκαν ήταν όλες μακριά από τη ζώνη του μικροδιαφορισμού. Η μικροδομή του ωστενιτικού χάλυβα περιέχει περισσότερους δίδυμους κρυστάλλους ενώ παρατηρούνται διάσπαρτα καρβίδια ή νιτρίδια του τιτανίου, τάξης μεγέθους των 10 μm , προϊόντα της στερεοποίησης του χάλυβα. Επιπλέον, στον ωστενιτικό χάλυβα η εξέταση με περίθλαση ακτίνων - X (XRD) έδειξε την παρουσία υπολειπόμενου δ -φερρίτη (Εικ. 3.2.1).



3.2.1. Ερμηνευμένα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων - X των χαλύβων S32100, S31254 και S32654 στην αρχική τους κατάσταση (AK).

3.2.1 Συμπεριφορά στους 650°C

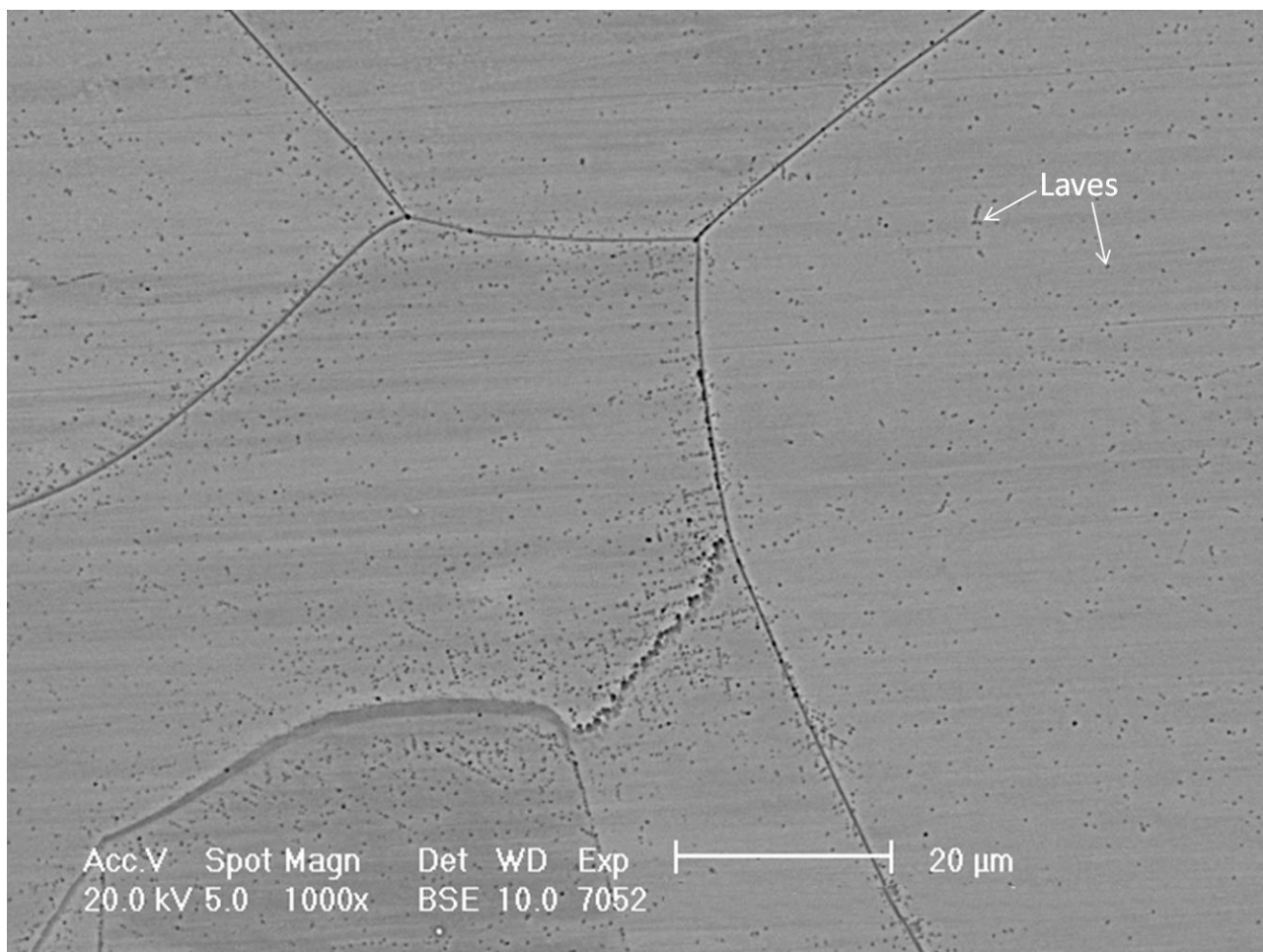
Η παρατήρηση μέσω SEM των πρώτων κατακρημνισμάτων, που σχηματίστηκαν κατά τις θερμικές κατεργασίες των 650°C στον υπερωστενιτικό χάλυβα S32654, τοποθετείται κοντά στις 120h, ενώ για το χάλυβα S31254 μεταξύ 120h και 240h. Γενικότερα, είναι αναμενόμενος ο ταχύτερος σχηματισμός των διαφόρων δευτερευουσών φάσεων για το χάλυβα S32654, καθώς αυτός είναι ο πιο ισχυρά κραματωμένος από δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες που έχουν τα ίδια κραματικά στοιχεία. Και στους δύο χάλυβες βρέθηκαν σφαιροειδή κατακρημνίσματα, μεγέθους κάτω των 500nm σε διάμετρο, ανομοιόμορφα κατανεμημένα, τοπικά μέσα στη μήτρα του ωστενίτη, με προτιμητέες θέσεις φύτρωσης γύρω από τα τριπλά σημεία κόκκων ή τα όρια δύο κόκκων (Εικ. 3.2.2).



3.2.2. Μικρογραφία SEM (SE) όπου φαίνονται διάσπαρτα κατακρημνίσματα φάσης Laves στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης, κοντά σε τριπλά σημεία κόκκων (S32654-650°C-240h).

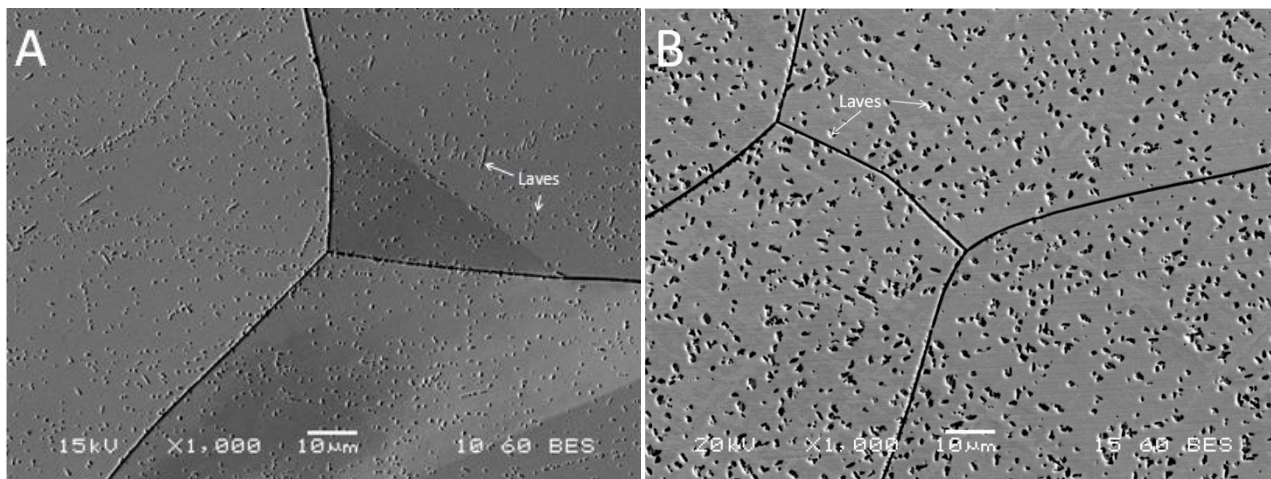
Με περαιτέρω γήρανση στις 500h τα κατακρημνίσματα που είχαν ήδη σχηματιστεί γύρω από τα όρια των κόκκων έχουν υποστεί πάχυνση, αυξάνοντας το μέγεθός τους σε διαμέτρους της τάξης του 1μm για τον S32654, ενώ είναι περίπου υποδιπλάσια σε μέγεθος στον S31254 (Εικ. 3.2.3). Επίσης, στο χάλυβα S32654 έχουν σχηματιστεί περισσότερα κατακρημνίσματα, ίδιου μεγέθους με τα υπόλοιπα, στο εσωτερικό των κόκκων, καθιστώντας τα πλέον στο σύνολό τους ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλο το δοκίμιο, με μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσής τους κοντά και γύρω

από τα όρια των κόκκων. Τα κατακρημνίσματα εντός των κόκκων εκτιμώνται ως τα αρχικά στάδια της φάσης Laves. Επάνω σε μερικά όρια κόκκων παρατηρήθηκαν πιο ευμεγέθη κατακρημνίσματα, τα οποία είναι ανήκουν στη φάση σίγμα (σ) (Εικ. 3.2.3).



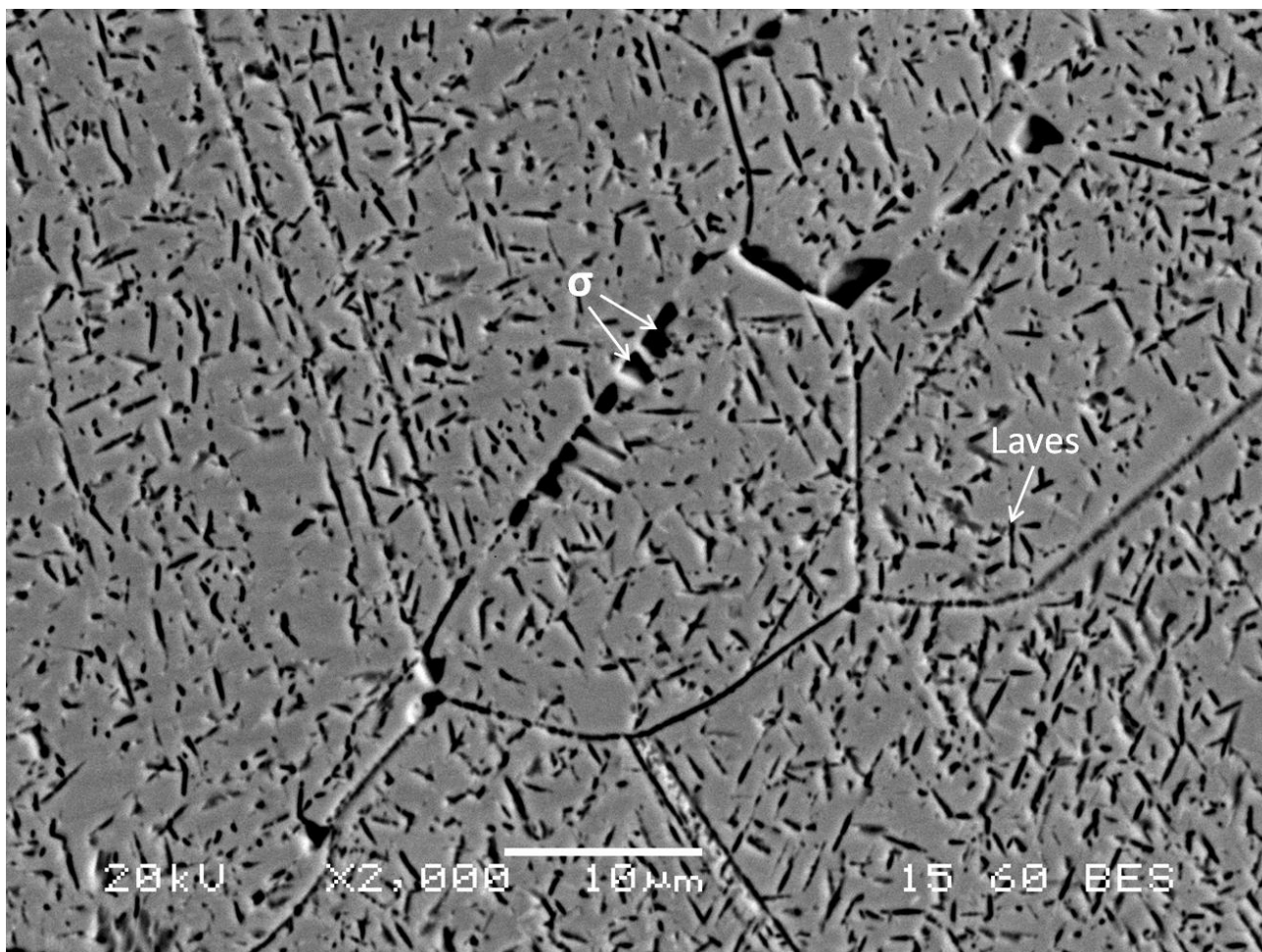
3.2.3. Μικρογραφία SEM (BE) όπου φαίνονται διάσπαρτα κατακρημνίσματα φάσης Laves, κυρίως κοντά σε τριπλά σημεία κόκκων (S31254-650°C-500h).

Η ομοιόμορφη διασπορά των κατακρημνισμάτων, που στο χάλυβα S32654 εμφανίστηκε μετά από 500h στους 650°C, στο χάλυβα S31254 εμφανίζεται μετά 1000h (Εικ. 3.2.4A) με τα κατακρημνίσματα εδώ παραμένουν σχήματος σφαιροειδούς και μικρού μεγέθους (περίπου 1μm). Στην Εικόνα 3.2.4A μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι με το πέρασ του χρόνου τα διάφορα, μικρού μεγέθους, σφαιροειδή κατακρημνίσματα τείνουν να συσσωματωθούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερα, πιο επιμήκη, αποκτώντας συγχρόνως κοινό προσανατολισμό με κοινή διεύθυνση πάχυνσης. Τα σημεία όπου αυτή η συσσωμάτωση προκύπτει είναι πιθανότατα κατά μήκος διαταραχών του πλέγματος του ωστενίτη. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το χάλυβα S32654, αλλά εδώ τα κατακρημνίσματα φτάνουν σε σαφώς μεγαλύτερο μέγεθος (περίπου μέχρι και 3μm σε διάμετρο, Εικ. 3.2.4B).



3.2.4. Μικρογραφίες SEM (BE) όπου φαίνεται το διαφορετικό μέγεθος των κατακρημνισμάτων φάσης Laves για το χάλυβα A. S31254 (650°C-1000h) και B. S32654 (650°C-1000h).

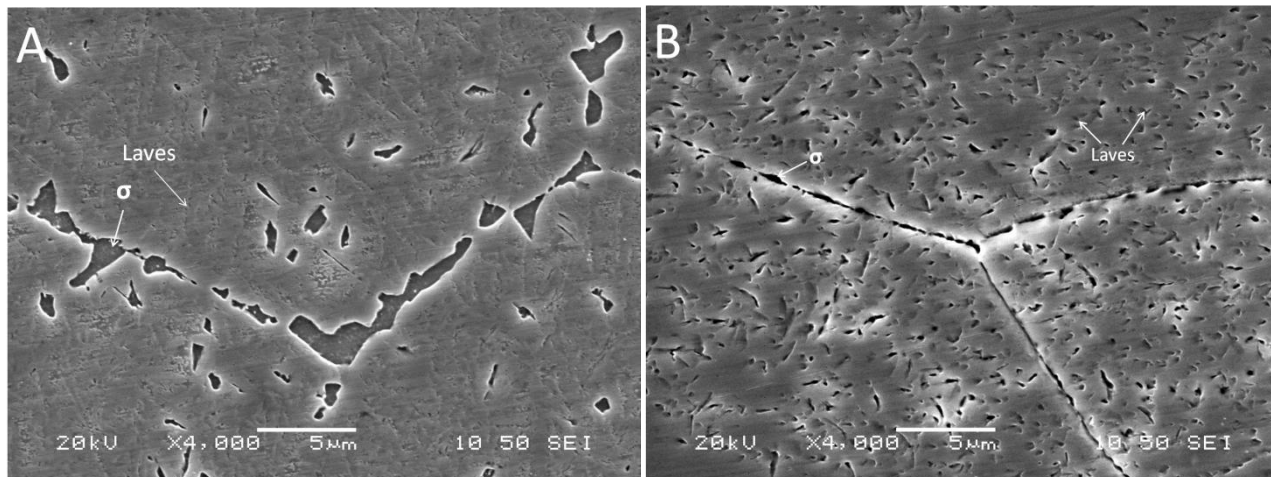
Με την εξέταση των δοκιμίων στο SEM με δευτερογενή ηλεκτρόνια (Backscattered Electron mode - BSE), παρατηρείται ένα είδος κατακρημνισμάτων με έντονη λευκή αντίθεση, το οποίο διαχωρίζεται από τα προηγούμενα (σκούρα αντίθεση – Εικ. 3.2.5). Η αντίθεση στο χρωματισμό στην κατάσταση BSE κατά την εξέταση στο SEM οφείλεται στη διαφορά του ατομικού αριθμού των διαφόρων στοιχείων και όσο μεγαλύτερος είναι ο μέσος ατομικός αριθμός, τόσο πιο ανοιχτόχρωμη αντίθεση παρουσιάζει στην οθόνη του μικροσκοπίου. Έτσι, δεδομένου ότι το βαρύτερο κραματικό στοιχείο στους υπερωστεντικούς χάλυβες είναι το μολυβδαίνιο, και γνωρίζοντας ότι συμμετάσχει έντονα στο σχηματισμό διαφόρων ενδομεταλλικών φάσεων, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η φάση που παρατηρήθηκε με λευκή αντίθεση, είναι μία φάση πλούσια σε μολυβδαίνιο, πράγμα που επιβεβαιώνεται και από τις χημικές αναλύσεις μέσω EDS (Πίν. 3.2.1). Συνεχίζοντας, μετά από 2000h γήρανσης στους 650°C, στο χάλυβα S32654 παρατηρήθηκε στο οπτικό μικροσκόπιο η χαρακτηριστική μορφολογία του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωστενίτη σε φάση σίγμα (σ) και ωστενίτη.



3.2.5. Μικρογραφία SEM (BE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves στο εσωτερικό και φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων (S32654-650°C-2000h).

Μετά την αύξηση του χρόνου γήρανσης στις 3000h στους 650°C, που είναι και ο μεγαλύτερος χρόνος θερμικής κατεργασίας που επετεύχθη στη διατριβή αυτή, παρατηρήθηκε παρόμοια εικόνα στους υπερωστενιτικούς χάλυβες με αυτή των 2000h, με τη διαφορά ότι τα κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων είχαν υποστεί πάχυνση, αυξάνοντας λίγο περισσότερο σε διάμετρο (μέχρι 2μm για τη φάση Laves και περισσότερο για τη φάση σίγμα (σ), Εικ. 3.2.6). Με προσεκτικότερη ανάλυση των δοκιμίων μέσω TEM τα ογκώδη κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων προσδιορίστηκαν ως φάση σίγμα (σ), ενώ τα κατακρημνίσματα στο εσωτερικό των κόκκων εκτιμάται ότι είναι η φάση Laves και είναι ίδιας φύσεως με αυτά που παρατηρήθηκαν αρχικά στους 650°C (Εικ. 3.2.1). Το χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των διαφόρων φάσεων Laves είναι το πυκνό δίκτυο ατελειών μικροδομής (streaking), όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην Εικόνα 3.2.31B. Η μορφολογία των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves είναι επιμήκη σχηματισμοί, συχνά βελονοειδή, έχοντας τη μία διάσταση πιο ανεπτυγμένη, ή πολυγωνικά/ισοαξονικά σχήματα με απότομες άκρες, μικρότερα σε μέγεθος από τα προηγούμενα. Προσεκτικότερη εξέταση οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι δύο φαινομενικά διαφορετικοί σχηματισμοί ανήκουν ουσιαστικά στην ίδια μορφολογία, καθώς η διεύθυνση ανάπτυξης των επιμηκών κατακρημνισμάτων είναι κάθετη στη διεύθυνση ανάπτυξης των ισοαξονικών (δηλαδή τα πολυγωνικά κατακρημνίσματα αναπτύσσονται κάθετα στο επίπεδο παρατήρησης). Ταυτόχρονα αποδεικνύεται ότι ο προσανατολισμός ανάπτυξης όλων των

κατακρημνισμάτων της φάσης Laves δεν είναι τυχαίος, αλλά έχει προτίμηση σε συγκεκριμένες διευθύνσεις μέσα στο πλέγμα του ωστενίτη (Κεφ. 4). Σημειακές μικροανάλυσεις μέσω EDS (Πίν. 3.2.1) δείχνουν την προτίμηση του χρωμίου να συγκεντρώνεται πρωτίστως στα όρια των κόκκων, προς σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ), ενώ το μολυβδαίνιο συγκεντρώνεται στα κατακρημνίσματα φάσης Laves, στο εσωτερικό των κόκκων.



3.2.6. Μικρογραφίες SEM (SE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves στο εσωτερικό και φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων για το χάλυβα A. S32654 (650°C-3000h) και B. S31254 (650°C-3000h).

Αυτό, όμως, που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε αυτή τη μελέτη, με προσεκτικότερη παρατήρηση μέσω TEM μετά από 3000h θερμικής κατεργασίας στους 650°C, είναι η ύπαρξη μιας επιπλέον φάσης, η οποία εμφανίζεται συνήθως με λευκή αντίθεση (χωρίς πλεγματικές ατέλειες) κατά την εξέταση σε μικροσκοπία TEM φωτεινού πεδίου και εκτιμάται ότι πρόκειται για κάποιο νιτρίδιο, πιθανότατα το νιτρίδιο Cr_2N . Οι προτιμητέες θέσεις φύτρωσης είναι οι περιοχές γύρω από άλλες φάσεις, κυρίως της φάσης Laves, κυρίως κατά μήκος των ορίων. Στο ίδιο συμπέρασμα έχει καταλήξει και ο S. Heino [42], από τους λίγους ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με τη μελέτη των υπερωστενιτικών χαλύβων μέχρι σήμερα. Εκτός αυτού, σε όσα όρια κόκκων δεν έχει σχηματιστεί φάση σίγμα (σ), δηλαδή στο μεγαλύτερο μήκος του συνεχούς δικτύου των ορίων των κρυστάλλων, υπάρχει η εναλλαγή κατακρημνισμάτων της φάσης Laves και του νιτριδίου Cr_2N , σχηματίζοντας μια χαρακτηριστική μορφολογία που μοιάζει με «κολιέ». Η ίδια μορφολογία παρατηρήθηκε αργότερα και σε άλλες θερμικές κατεργασίες και στους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες, ενώ έχει παρατηρηθεί και από τον S. Heino [42]. Περισσότερες λεπτομέρειες για την πλήρη κρυσταλλογραφική ταυτότητα και ανάλυση των φάσεων που παρατηρήθηκαν μέσω TEM υπάρχουν στο Κεφάλαιο 4.

Η απόπειρα για συλλογή πληροφοριών με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων - X (XRD), σχετικά με τις δευτερεύουσες φάσεις που παρατηρήθηκαν κατόπιν γήρανσης στους 650°C, δεν έδωσε επαρκείς πληροφορίες, καθώς παράγοντες όπως το ποσοστό, το μέγεθος και η διασπορά των διαφόρων κατακρημνισμάτων δε βοήθησαν στη λήψη ξεκάθαρων διαγραμμάτων περίθλασης για την πραγματοποίηση ταυτοποίησης. Με τη βοήθεια, όμως, σημειακών χημικών αναλύσεων μέσω EDS στο SEM, καταγράφηκαν οι συστάσεις των διαφόρων κατακρημνισμάτων στα σημαντικότερά

τους κραματικά στοιχεία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2.1. Λαμβάνοντας υπ' όψη το σχετικό σφάλμα της εν λόγω τεχνικής (βλ. κεφ. 2.3.2) και δεδομένου ότι τα κατακρημνίσματα που εξετάστηκαν ήταν σχετικά μικρά σε μέγεθος μειώνοντας την ακρίβεια των μετρήσεων, τα αποτελέσματα μπορούν να αξιοποιηθούν κυρίως βοηθητικά, δίνοντας πληροφορίες για τις προτιμητέες θέσεις συγκέντρωσης των σημαντικότερων στοιχείων.

Πίνακας 3.2.1. Σημειακές μικροαναλύσεις μέσω EDS για τους χάλυβες S31254 και S32654 (%κβ), μετά από θερμικές κατεργασίες στους 650°C για διάφορα χρονικά διαστήματα.

Στοιχείο	S32654						S31254		
	500h		1000h	2000h		3000h		1000h	2000h
	OK	κατ.	OK	OK (σ)	Laves	OK (σ)	Laves	OK	OK
Cr	30.8-34.1	28.4-34.8	27.4-29.1	25.4-27.7	25-27.4	36.8-37.1	25.5-28.1	20.7-24.8	20.5-21.4
Mo	4.1-4.3	3.8-4.3	4.5-5.4	6.6-7.3	12.6-14.3	13.7-14.4	11.4-14.3	6.7-7.8	5.1-6.4
Ni	13.9-14.3	18-21.9	19.2-20.4	21.5-24.6	19.4-20.9	10.9-11.6	19-19.2	14.9-17	17.5-19.1
Fe	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.

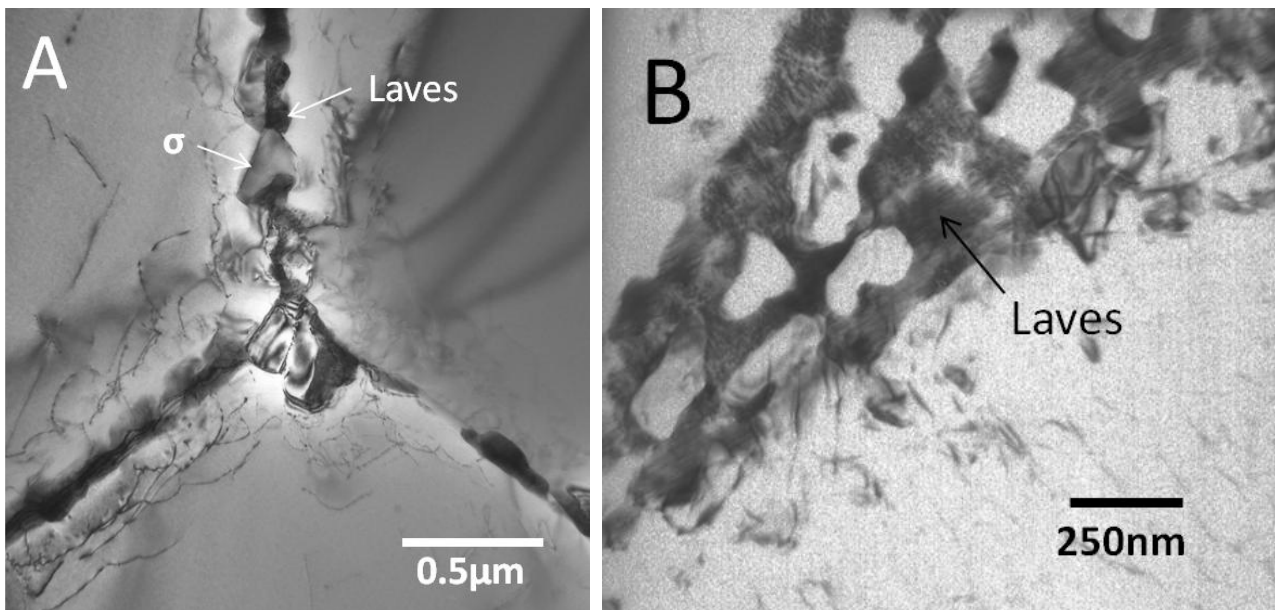
OK – Όρια Κόκκων, κατ. – κατακρήμνισμα εντός του κόκκου, σ/Laves – φάση σίγμα/Laves

Ακόμη και μετά από 3000h γήρανσης στους 650°C δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές αλλαγές στη μικροδομή του ωστενιτικού S32100, μετά από εξέταση στο SEM. Η εικόνα στη μικροδομή του χάλυβα παραμένει όπως στην αρχική του κατάσταση, με τη διαφορά ότι λιγοστά κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) παρατηρήθηκαν στα όρια των κόκκων των δοκιμίων των 3000h.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω για τη συμπεριφορά των υπερωστενιτικών χάλυβων μετά από διάφορες θερμικές κατεργασίες στους 650°C, είναι φανερό ότι η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης είναι σχετικά αργή, με τα πρώτα κατακρημνίσματα να κάνουν την εμφάνισή τους μετά από αρκετές ώρες έκθεσης σε αυτή τη θερμοκρασία. Όταν, όμως, οι αντιδράσεις μετασχηματισμού ξεκινήσουν, η κινητική τους είναι γρηγορότερη στον πιο ισχυρά κραματωμένο S32654. Πρώτα κάνει την εμφάνισή της η φάση Laves, η οποία συνεχίζει την πάχυνση των κατακρημνισμάτων της μέχρι και τις 3000h, με την ταυτόχρονη φύτευση νέων, πιο μικρών κατακρημνισμάτων, τόσο στα όρια όσο και στο εσωτερικό των κόκκων. Η πάχυνση της φάσης σίγμα (σ), η οποία παρατηρήθηκε μόνο στα όρια και στα τριπλά σημεία και όχι στο εσωτερικό των κρυστάλλων, λαμβάνει χώρα μετά από αρκετές εκατοντάδες ώρες γήρανσης και αναπτύσσεται προς το εσωτερικό των κόκκων. Η φάση Laves είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο, ενώ η φάση σίγμα κυρίως σε χρώμιο. Το χρώμιο προτιμά τη συγκέντρωσή του στα όρια των κόκκων και στα διάφορα κατακρημνίσματα, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.2.1, ενώ η συγκέντρωσή του συναρτάται με ταυτόχρονες χαμηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου. Η εμφάνιση των νιτριδίων γίνεται και αυτή σε αρκετά προχωρημένο χρονικό διάστημα και πάντοτε δίπλα σε κάποια άλλη φάση, κυρίως τη φάση Laves.

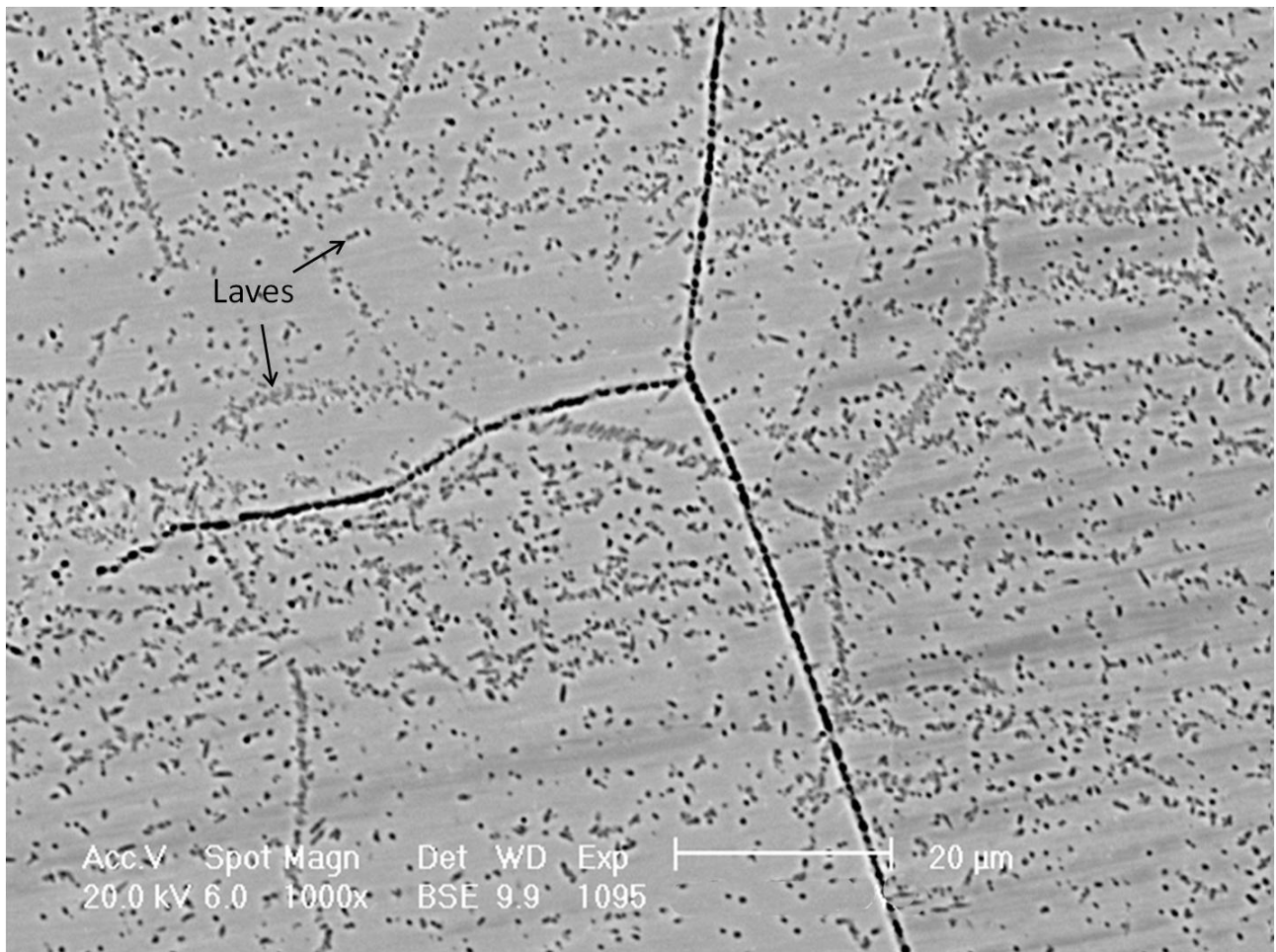
3.2.2 Συμπεριφορά στους 750°C

Με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης στους 750°C η έναρξη των αντιδράσεων κατακρήμνισης επέρχεται σε μόλις λίγες ώρες θερμικής κατεργασίας, για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Ήδη, μετά από 24h γήρανσης έχουν ήδη αναπτυχθεί κατακρημνίσματα των φάσεων Laves και σίγμα (σ), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.7A. Η παρουσία της φάσης σίγμα (σ) δεν είναι συνή, ενώ φυτρώνει σε τριπλά σημεία κόκκων και όρια κόκκων, καθώς δε βρέθηκαν σχεδόν καθόλου κατακρημνίσματα στο εσωτερικό των κρυστάλλων. Στην Εικόνα 3.2.7B φαίνονται κατακρημνίσματα της φάσης Laves στα όρια δύο κρυστάλλων, τα οποία βρίσκονται στα πρώτα στάδια σχηματισμού της φάσης, με μεγέθη της τάξης των 100nm.



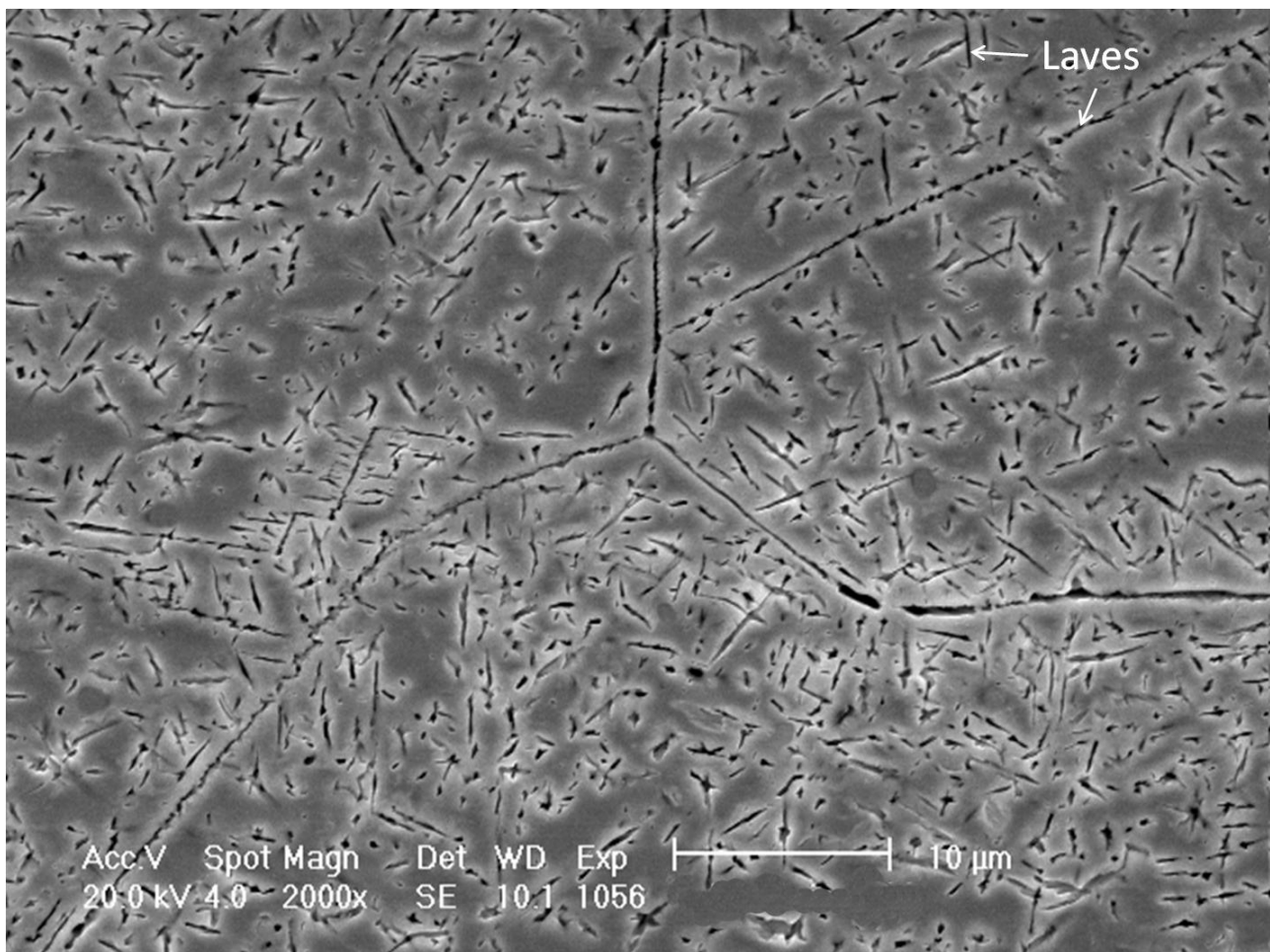
Εικόνα 3.2.7. Μικρογραφίες TEM, A. Εναλλαγή σ /Laves σε τριπλό σημείο και B. φάση Laves στα πρώτα στάδια ανάπτυξης (S32654-750°C-24h).

Η αύξηση του χρόνου γήρανσης σε 120h οδηγεί στο σχηματισμό κατακρημνισμάτων φάσης Laves στο εσωτερικό των κρυστάλλων των δύο υπερωστενιτικών χάλυβων. Όπως παρατηρήθηκε στο SEM, τα κατακρημνίσματα αυτά παρουσιάζουν ομοιόμορφη διασπορά, σχήματος σφαιροειδούς (για τα μικρότερα) ή πιο επιμήκη (για τα μεγαλύτερα), με τυπικά μεγέθη της τάξης των 2-3 μm κατά μήκος της μεγαλύτερης διάστασης. Η φάση σίγμα (σ) εντοπίζεται σπάνια, μόνο σε μερικά τριπλά σημεία κόκκων και σε κάποιες θέσεις κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων (Εικ. 3.2.8).



Εικόνα 3.2.8. Μικρογραφία SEM (BE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves (S31254-750°C-120h).

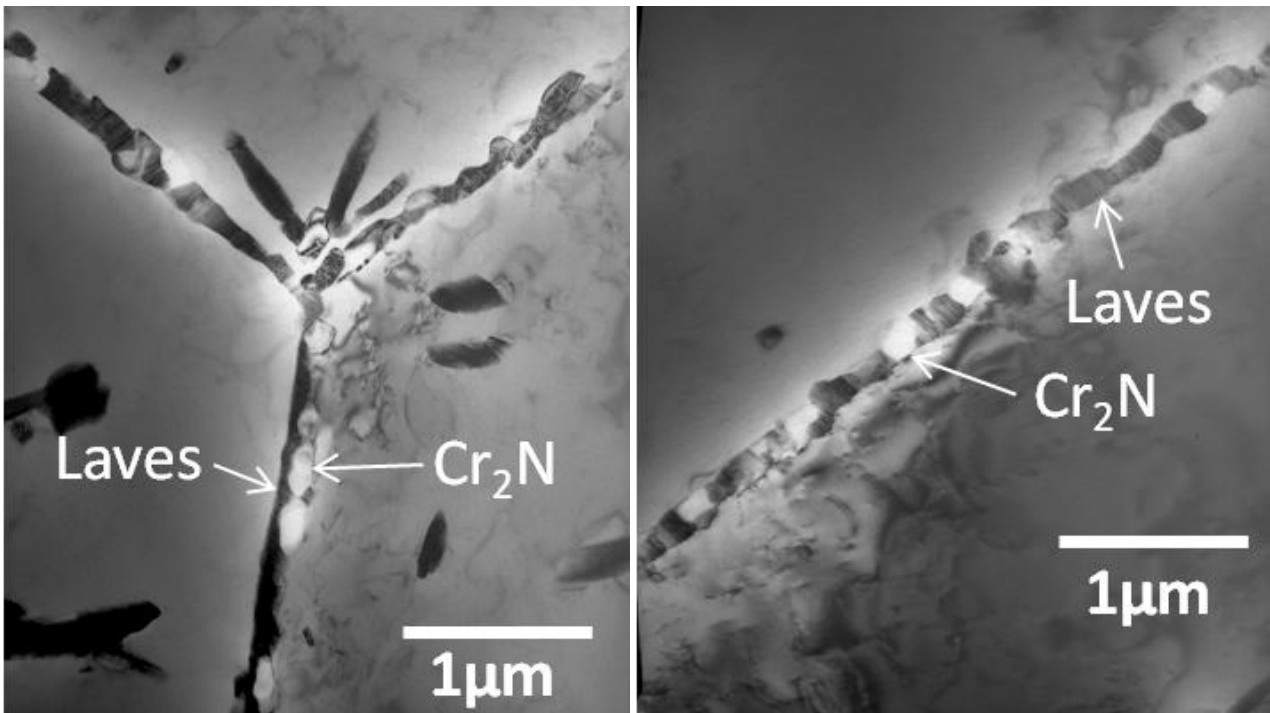
Η ίδια εικόνα στη μικροδομή των χαλύβων S31254 και S32654 επικρατεί και μετά από 240h γήρανσης στους 750°C, με τη διαφορά ότι έχει επέλθει ακόμη μεγαλύτερη πάχυνση των διαφόρων κατακρημνισμάτων, σε σχέση με τους προηγούμενους χρόνους γήρανσης φτάνοντας μέχρι και 5-6μm σε διάμετρο για το χάλυβα S32654 (Εικ. 3.2.9) ενώ είναι λίγο μικρότερα για το χάλυβα S31254 (μέχρι και 3-5μm). Εδώ, πλέον, έχει αρχίσει η φύτρωση διάσπαρτων κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) στο εσωτερικό των κόκκων, αλλά η συχνότητα παρατήρησής τους παραμένει ακόμη μικρή και πάντα κοντά σε τριπλά σημεία κόκκων.



Εικόνα 3.2.9. Μικρογραφία SEM (SE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves (S32654-750°C-240h).

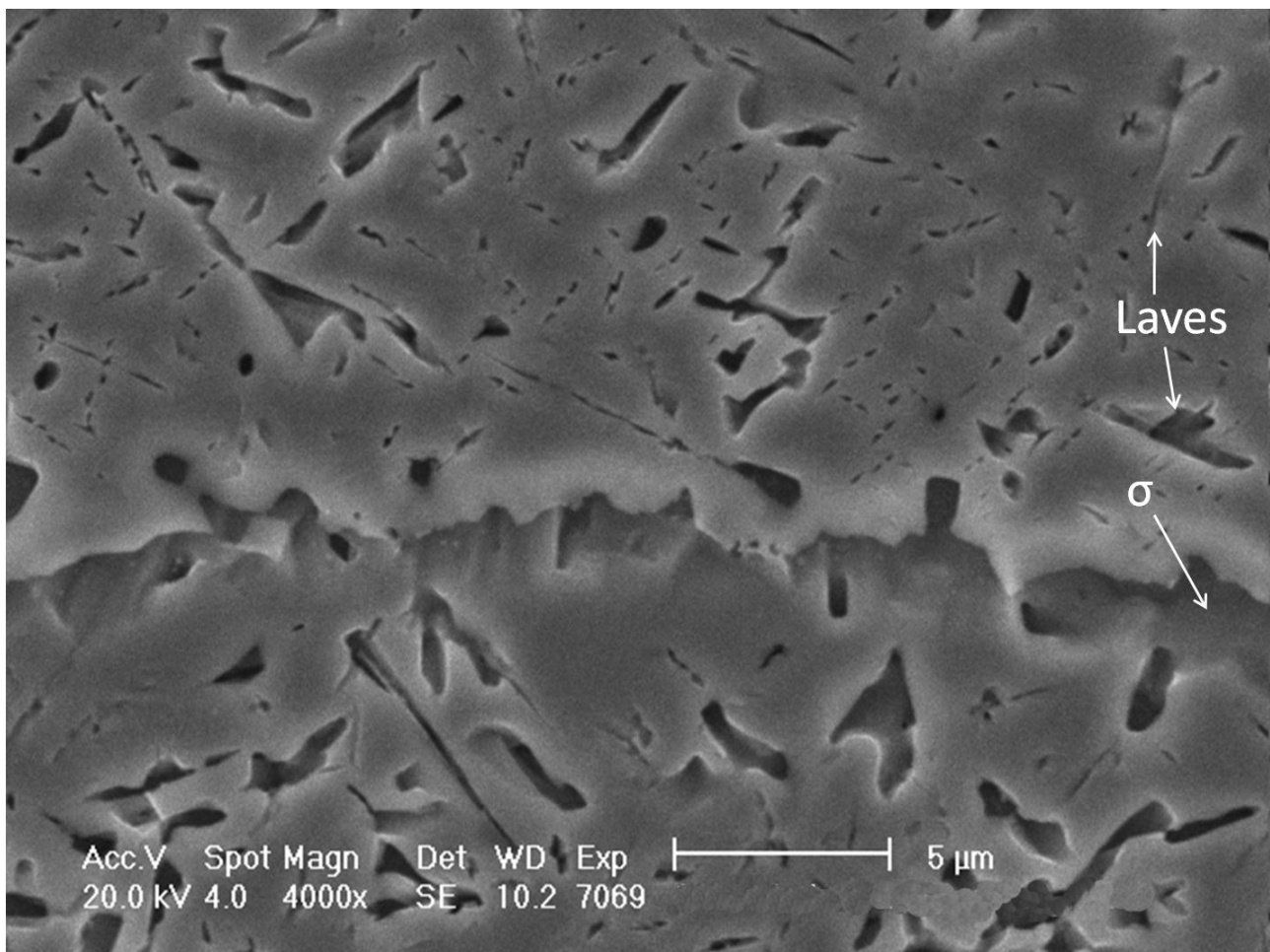
Με μια σύγκριση της Εικόνας 3.2.9 (750°C/240h) με την Εικόνα 3.2.1 (650°C/240h) είναι φανερή η επίδραση της θερμοκρασίας στη ραγδαία αύξηση της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμνισης για το χάλυβα S32654. Ακόμη και μετά από 2000h γήρανσης στους 650°C (Εικ. 3.2.5), το κλάσμα όγκου της φάσης Laves που έχει σχηματιστεί εκτιμάται περίπου ίσο ή και μικρότερο από το αντίστοιχο των 240h γήρανσης στους 750°C (Εικ. 3.2.9), γεγονός που έχει παρατηρηθεί σε όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν για τις δύο αυτές καταστάσεις. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για το χάλυβα S31254 όσον αφορά στην αυξημένη κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας (πχ σύγκριση Εικ. 3.2.3 με Εικ. 3.2.8).

Η λεπτομερής εξέταση των δοκιμίων των 240h γήρανσης στους 750°C στο TEM έδειξε τη χαρακτηριστική μορφολογία τύπου «κολιέ», που είχε παρατηρηθεί και στους 650°C μετά από 3000h γήρανσης στους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Η εναλλαγή των δύο φάσεων (Laves και νιτριδίου Cr₂N) στα όρια των κόκκων φαίνεται στη μικρογραφία της Εικόνας 3.2.10. Αυτό, όμως που προστίθεται σε όλες τις προηγούμενες παρατηρήσεις για το νιτρίδιο Cr₂N είναι ότι δεν εμφανίζεται μόνο στα όρια των κόκκων, αλλά και στο εσωτερικό τους. Αυτή είναι και μια από τις σημαντικότερες παρατηρήσεις που έγιναν σε αυτή τη διατριβή είναι η μεγάλη σχέση που έχει το νιτρίδιο Cr₂N με τη φάση Laves, καθώς φυτρώνει και αναπτύσσεται εντός και εκτός των ορίων των κόκκων, αλλά ποτέ ανεξάρτητα.



Εικόνα 3.2.10. Μικρογραφίες TEM όπου φαίνεται η εναλλαγή φάσεων Laves/Cr₂N σε Α. τριπλό σημείο και Β. όριο κόκκων (S31254-750°C-240h).

Περαιτέρω γήρανση στους 750°C για 500h οδηγεί στην περαιτέρω πάχυνση όλων των τύπων των κατακρημνισμάτων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.11. Η φάση που κυριαρχεί είναι η φάση Laves ενώ η φάση σίγμα συνεχίζει να περιορίζεται στα τριπλά σημεία κόκκων, σε μερικά όρια κόκκων και σπανιότερα στο εσωτερικό των κρυστάλλων. Στον Πίνακα 3.2.2 επισημαίνονται κάποια αποτελέσματα σημειακών μικροαναλύσεων μέσω EDS. Αυτό που μετρήθηκε ήταν η αύξηση του ποσοστού του μολυβδαινίου στα κατακρημνίσματα εντός των κόκκων, τα οποία ανήκουν πρωτίστως στη φάση Laves, με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού του νικελίου.



Εικόνα 3.2.11. Μικρογραφία SEM (SE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves εντός των κόκκων και φάση σίγμα (σ) στα όρια (S32654-750°C-500h).

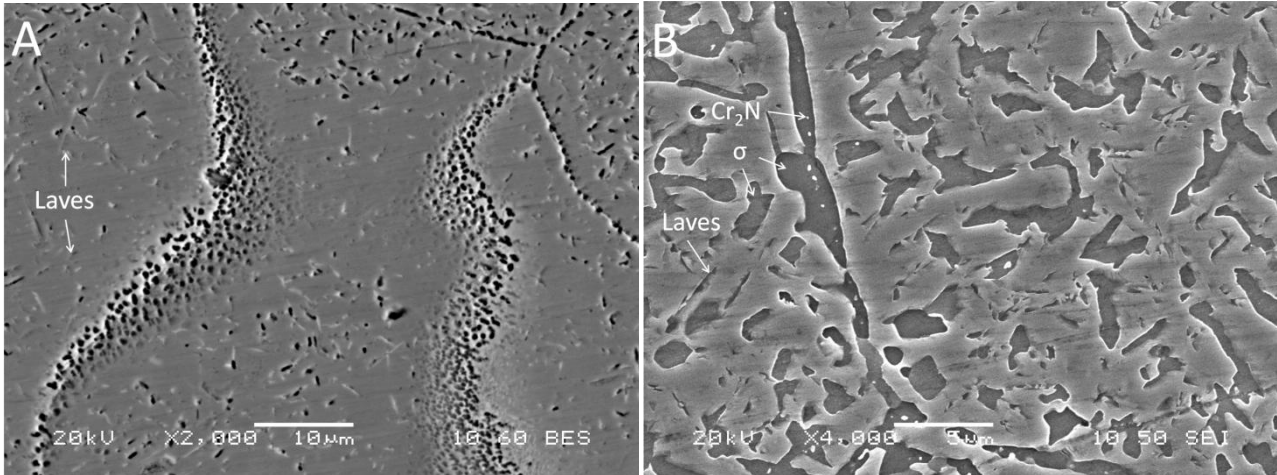
Πίνακας 3.2.2. Σημειακές μικροανάλυσεις μέσω EDS για τους χάλυβες S31254 και S32654 (%κβ), μετά από θερμικές κατεργασίες στους 750°C για διάφορα χρονικά διαστήματα.

Στοιχείο	S32654				S31254		
	1000h		2000h		500h		1000h
	ΤΣ (σ)	κατ.	OK	κατ.	ΤΣ	κατ.	κατ.
Cr	34-48.3	30.3-32.7	32.4- 49.5	31.5-49.1	19-20.2	19.7-20.5	19.6-21.4
Mo	11.3-17.7	13.8-15.1	14.3-17.6	13.1-16.8	2.9-3.1	15.3-16.2	19.8-20.7
Ni	10.2-20	13.6-14.1	9.7-15.4	14.3-17.7	17.8-18.1	14-15	12.7-12.9
Fe	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.

OK – Όρια Κόκκων, ΤΣ – Τριπλό Σημείο κόκκων, κατ. – κατακρημνισμα εντός του κόκκου, σ /Laves – φάση σίγμα/Laves

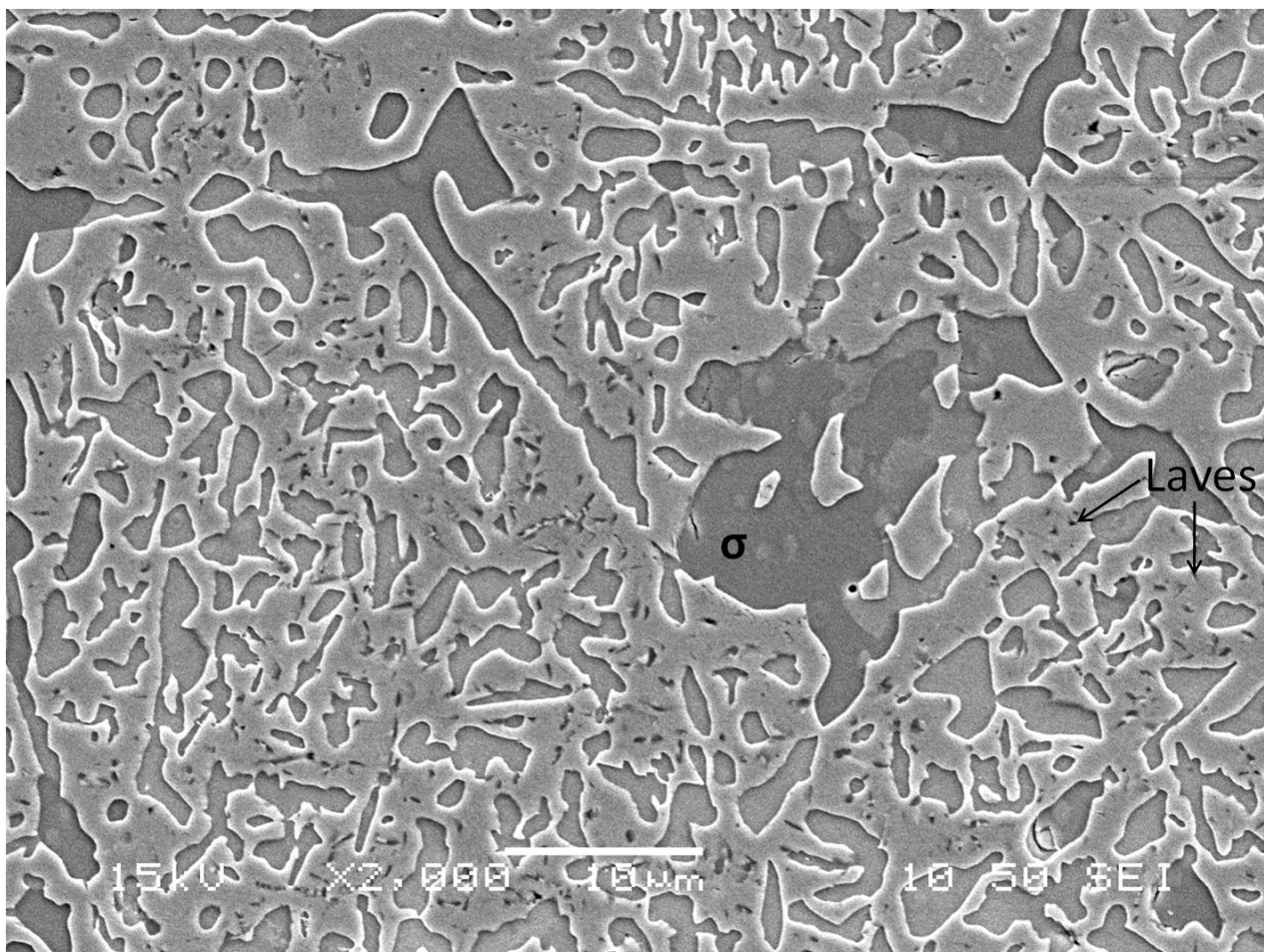
Μετά από 1000h ισοθερμοκρασιακής θερμικής κατεργασίας στους 750°C, η εικόνα που παρατηρείται στη μικροδομή των δύο υπερωστενιτικών χάλυβων είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω. Η πάχυνση των κατακρημνισμάτων υπό την επίδραση της θερμοκρασίας συνεχίζεται, με το ρυθμό πάχυνσης να είναι μεγαλύτερος στον πιο ισχυρά κραματωμένο S32654, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.12. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί,

είναι ότι η φάση σίγμα (σ) έχει ήδη αρχίσει να εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα χάλυβα S32654, σε σχέση με τον S31254. Όπως φαίνεται και από τις σημειακές μικροαναλύσεις του Πίνακα 3.2.2. υπάρχει αύξηση του ποσοστού του μολυβδαινίου στα κατακρημνίσματα της φάσης Laves, εντός των κρυστάλλων. Παράλληλα, παρατηρούνται σε αυτά αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου οι οποίες γίνονται ακόμη μεγαλύτερες στα τριπλά σημεία, όπου είναι το πιθανότερο να βρίσκεται η φάση σίγμα (σ).



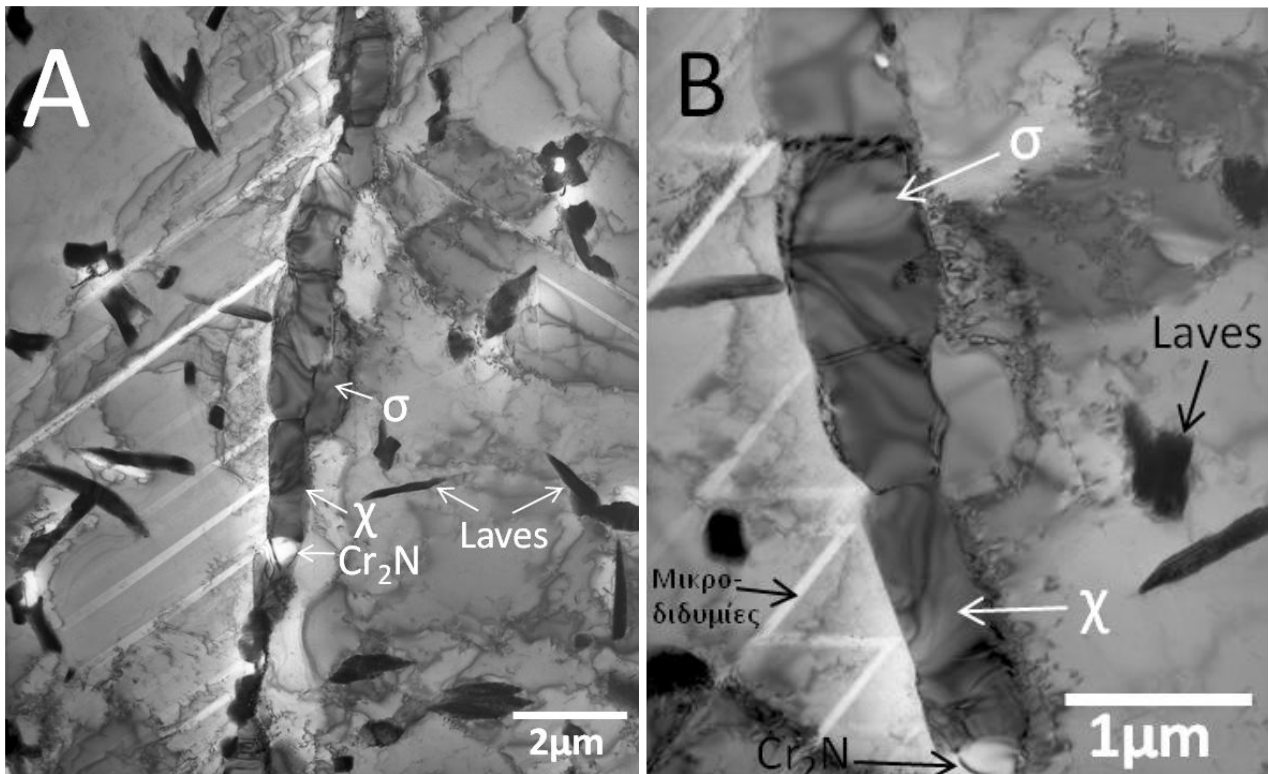
Εικόνα 3.2.12. Μικρογραφίες SEM όπου φαίνονται Α. κατακρημνίσματα φάσης Laves και πιθανός μετασχηματισμός των ορίων σε φάση σίγμα (σ) (S31254-750°C-1000h) και Β. Φάσεις Laves, σίγμα (σ) και πιθανή παρατήρηση των νιτριδίων Cr_2N (S32654-750°C-1000h).

Φτάνοντας στο μέγιστο χρόνο γήρανσης στους 750°C, τις 2000h, διαπιστώνονται κάποιες αλλαγές από τις μέχρι τώρα παρατηρήσεις των θερμικών κατεργασιών στους 750°C. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.13, στο χάλυβα S32654 η πάχυνση των κατακρημνισμάτων και ταυτόχρονη συσσωμάτωσή τους σε μεγαλύτερα, συχνά άνω των 10µm σε διάμετρο, δημιουργούν μια εικόνα ανάπτυξης περισσότερο κυτταρικής μορφής, παρά διάσπαρτων κατακρημνισμάτων. Η ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων, καθώς αυτά καταναλώνουν ολοένα και περισσότερο μολυβδαίνιο και χρώμιο από το πλέγμα, δε φαίνεται να είναι αντιστρεπτή και το σύστημα δείχνει ότι προχωρά προς την κατάσταση ισορροπίας. Σε αυτή τη θερμική κατεργασία βρέθηκαν, εκτός από κατακρημνίσματα της φάσης Laves και σίγμα (σ), κατακρημνίσματα φάσης χ (χ). Η ανάλυση των διαφόρων φάσεων και συνυπάρχουν στη μικροδομή των 2000h γήρανσης πραγματοποιήθηκε στο TEM, καθώς τέτοια διάκριση είναι πολύ δύσκολη στο SEM (Εικ. 3.2.14).



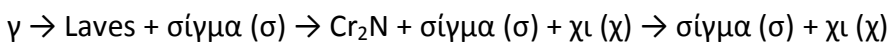
Εικόνα 3.2.13 Μικρογραφία SEM (SE) όπου φαίνεται η πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) καθώς και λίγη φάση Laves (S32654-750°C-2000h).

Στην Εικόνα 3.2.14 διακρίνονται οι φάσεις που βρέθηκαν κατά μήκος και γύρω από ένα όριο κόκκων, στο χάλυβα S31254, μετά από 2000h στους 750°C. Το μεγάλο κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ), που έχει αυξηθεί τόσο ώστε σχεδόν να μονοπωλεί το ενδιαφέρον στα όρια των κόκκων, μαρτυρεί ότι ο σχηματισμός της είχε προηγηθεί εκατοντάδες ώρες πριν. Το ίδιο ισχύει και για τη φάση χι (χ), αλλά το ποσοστό της στους δύο χάλυβες είναι πάρα πολύ μικρό, με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολο να βρεθούν αρκετά κατακρημνίσματα κατά την εξέταση στο TEM. Αυτό που έχει ενδιαφέρον είναι ότι συνήθως η φάση χι (χ) παρουσιάζει αρκετά ελαττώματα στο πλέγμα της, πράγμα που καθιστά δύσκολη την ταυτοποίησή της. Αυτό έχει παρατηρηθεί από αρκετούς ερευνητές, κυρίως στους διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες, στη φάση του φερριτή [237]. Στο πλέγμα του ωστενίτη, όμως, η μορφολογία της δείχνει ότι είναι απαλλαγμένη από το πυκνό δίκτυο ατελειών, φέροντας μόνο λίγες ατέλειες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μοιάζει πολύ στη φάση σίγμα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.14 και ο μόνος τρόπος για να την ξεχωρίσει κανείς είναι να συγκεντρώσει τη διερχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων και να λάβει το αντίστοιχο διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης. Ένα πιο έμπειρο μάτι, βέβαια, θα μπορούσε να ξεχωρίσει τις δύο φάσεις από το διαφορετικό είδος ατελειών που φέρουν στην επιφάνειά τους. Η φάση σίγμα (σ) έχει τα γνωστά «sequence faults», τα οποία διαφέρουν στη μορφολογία από τις πιο απότομες και ακανόνιστες ατέλειες της φάσης χι (χ).



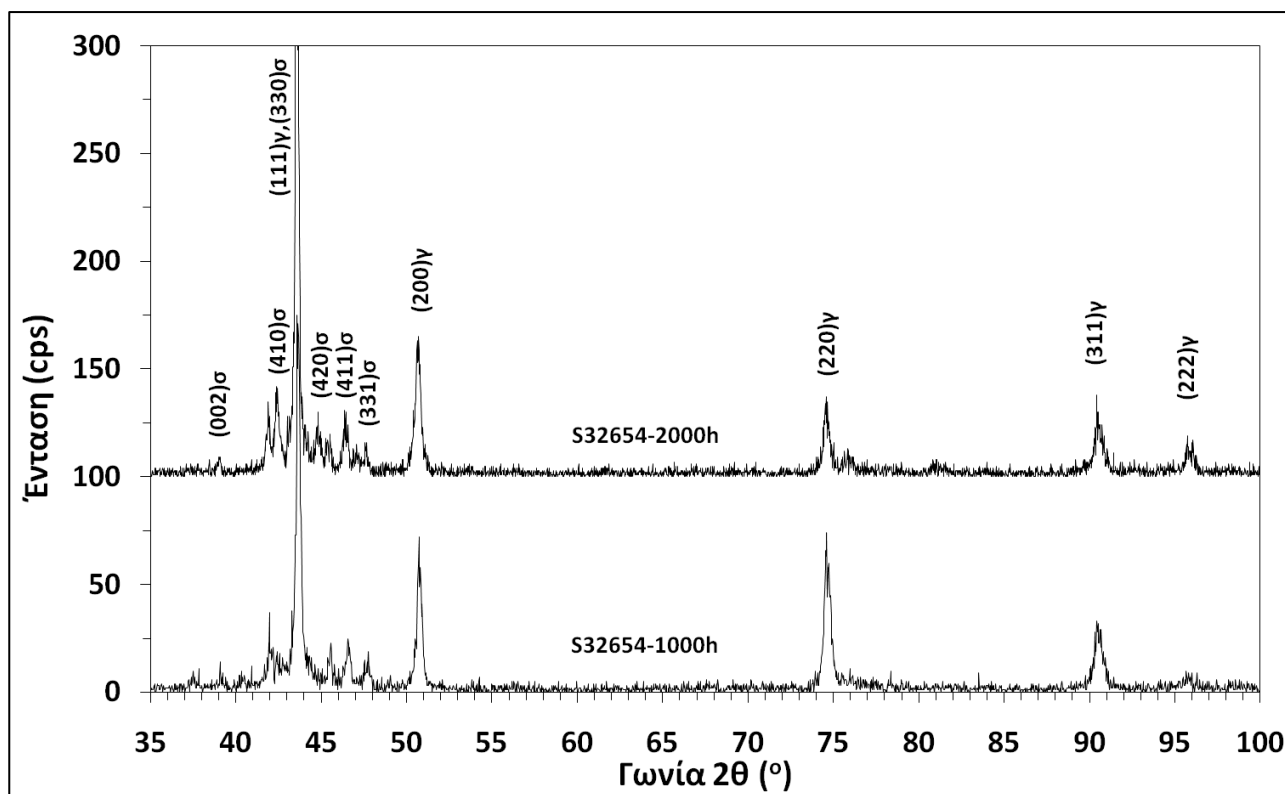
Εικόνα 3.2.14 Μικρογραφίες TEM όπου φαίνεται η εναλλαγή φάσεων Α. σ/χ/Laves/Cr₂N και Β. σ/χ, καθώς και μηχανικοί μικρο-δίδυμοι κρύσταλλοι (S31254-750°C-2000h).

Επιπλέον, στην Εικόνα 3.2.14 φαίνονται και τα νιτρίδια Cr₂N, τα οποία συνυπάρχουν με άλλες φάσεις, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, ενώ η φάση Laves συνεχίζει να αναπτύσσεται στο εσωτερικό των κόκκων. Παρατηρείται η εναλλαγή όλων των φάσεων στα όρια των κόκκων, σ/χ/Cr₂N/Laves. Η εναλλαγή αυτή, η εμφάνιση της φάσης χι (χ) και η καθυστερημένη πάχυνση της φάσης σίγμα (σ) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σταδιακά επέρχεται ο μετασχηματισμός της φάσης Laves και ενδεχομένως και του νιτριδίου Cr₂N, πρωτίστως στη σταθερότερη φάση σίγμα (σ) και ενδεχομένως και σε φάση χι (χ). Είναι δηλαδή:



Σύμφωνα με τις σημειακές μικροαναλύσεις του Πίνακα 3.2.2 συνεχίζεται η συγκέντρωση του χρωμίου στα τριπλά όρια κόκκων και στα όρια (δηλαδή προς όφελος της ανάπτυξης της φάσης σίγμα (σ)), φτάνοντας μάλιστα στις μεγαλύτερες μετρήσεις που σημειώθηκαν στη διδακτορική διατριβή (περίπου 50%κβ Cr). Οι λεπτές και παράλληλες μεταξύ τους γραμμές, που ξεκινούν από τα όρια των κόκκων και προχωρούν προς το εσωτερικό είναι μηχανικές μικρο-διδυμίες (mechanical twinning). Ο σχηματισμός τους προέκυψε από την ανάπτυξη των φάσεων στα όρια των κόκκων, και κυρίως της ογκώδους φάσης σίγμα (σ), η οποία προκάλεσε ολίσθηση συγκεκριμένων πλεγματικών επιπέδων. Μέσα στον ίδιο κρύσταλλο οι ολισθήσεις αυτές έχουν παράλληλη διεύθυνση και καθώς ο ωστενίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc), οι διευθύνσεις αυτές είναι πιθανότατα οι <1-10> της οικογένειας των επιπέδων {111}.

Στην Εικόνα 3.2.15 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εξέταση των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων για 2000h στους 750°C.



Εικόνα 3.2.15. Ερμηνευμένα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X για το χάλυβα S32654, όπου ανιχνεύτηκε η φάση σίγμα (σ) (750°C, 1000h και 2000h).

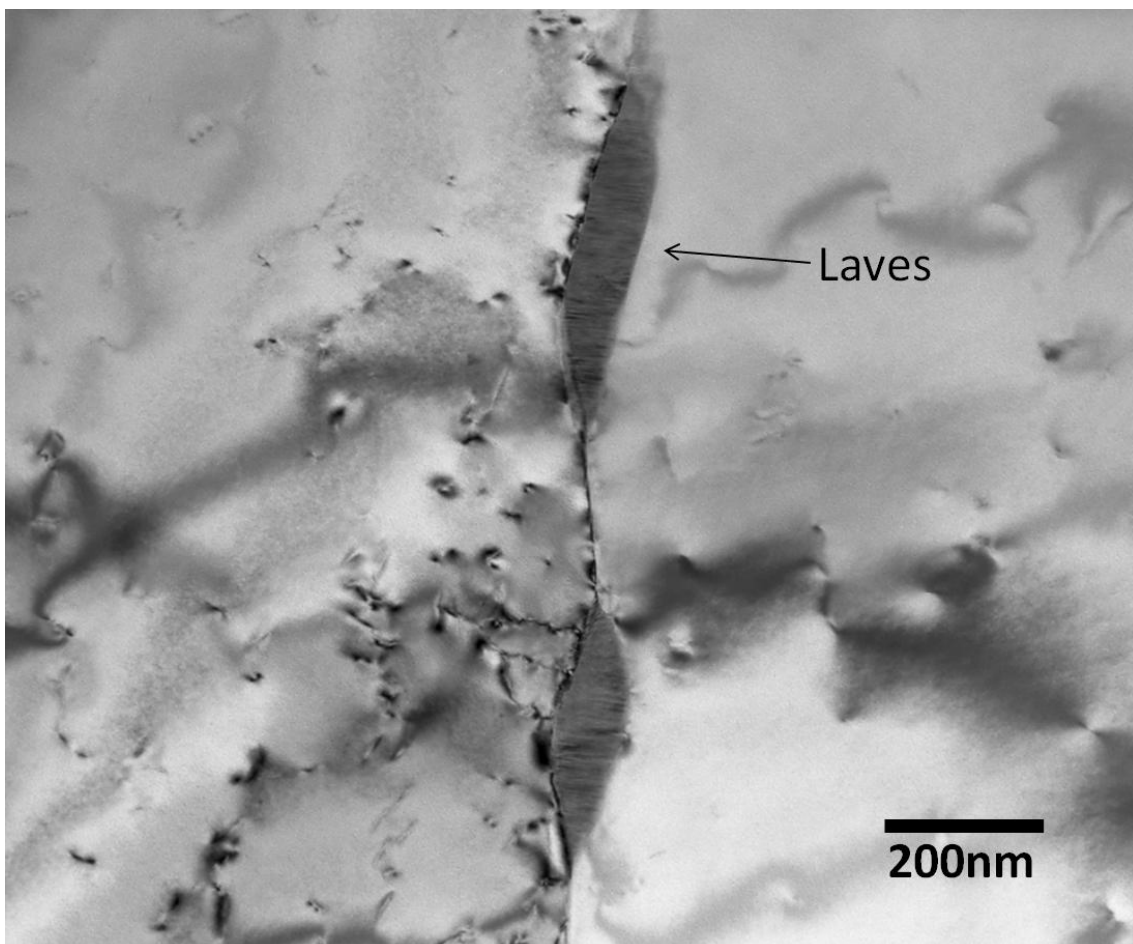
Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης διαφέρουν πολύ στον ωστενιτικό χάλυβα S32100, σε σύγκριση με τους δύο υπερωστενιτικούς. Σε καμία περίπτωση δεν παρατηρείται το μεγάλο κλάσμα όγκου των διάφορων ενδομεταλλικών φάσεων και ο λόγος είναι οι μειωμένες περιεκτικότητες σε κραματικά στοιχεία, όπως το χρώμιο και μολυβδαίνιο. Παρ' όλα αυτά, βρέθηκαν κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων, μετά από 1000h και 2000h γήρανσης στους 750°C. Η εμφάνιση των κατακρημνισμάτων ήταν σπάνια, πράγμα που αποδεικνύει και τη αργή κινητική των αντιδράσεων στη θερμοκρασία αυτή. Σύμφωνα με τον M. Schwind et al. το ποσοστό της φάσης σίγμα (σ) μετά από 3000h στους 700°C δεν ξεπερνά το 0.1%, στο χάλυβα S32100 [126]. Παρόλο που έχει αναφερθεί η ύπαρξη πιθανών καρβιδίων ή νιτριδίων του τιτανίου [126], καμία τέτοια παρατήρηση δεν έγινε σε αυτή τη διατριβή.

Συνοψίζοντας, μετά την εξέταση των θερμικά κατεργασμένων υπερωστενιτικών χαλύβων S31254 και S32654 στους 750°C, είναι φανερό ότι η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης έχει αυξηθεί πολύ, σε σχέση με τους 650°C, και, όπως ήταν αναμενόμενο, είναι ακόμη πιο γρήγορη στον πιο ισχυρά κραματωμένο S32654. Τα πρώτα κατακρημνίσματα κάνουν την εμφάνισή τους μόλις μετά από λίγες ώρες γήρανσης και ανήκουν στη φάση Laves. Η εμφάνιση της φάσης σίγμα (σ) πραγματοποιείται μετά από αρκετές εκατοντάδες ώρες στο χάλυβα S31254, αλλά στο χάλυβα S32654 εμφανίζεται αρκετά νωρίτερα. Και στους δύο χάλυβες, ο σχηματισμός των νιτριδίων Cr_2N προκύπτει μετά τη φάση Laves και πριν τη φάση σίγμα (σ). Μετά από παρατεταμένη

γήρανση στους 750°C, σχηματίζεται και η φάση χι (χ), η οποία ενδεχομένως συνοδεύεται και από πιθανή αποσύνθεση της φάσης Laves ή των νιτριδίων Cr₂N. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι το ποσοστό της φάσης χι (χ) είναι πολύ μικρό ακόμη και μετά από 2000h στους 750°C, ενώ δεν παρατηρήθηκε στους 650°C, καθώς το συνηθισμένο εύρος σχηματισμού της στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι κοντά στους 750°C. Επίσης, ο σχηματισμός των διαφόρων ενδομεταλλικών φάσεων και κυρίως της φάσης σίγμα (σ) στα όρια κόκκων, προκαλεί το σχηματισμό μικρο-διδυμίων από μηχανική καταπόνηση, που αυξάνονται αναλογικά με την αύξηση του χρόνου γήρανσης.

3.2.3 Συμπεριφορά στους 850°C

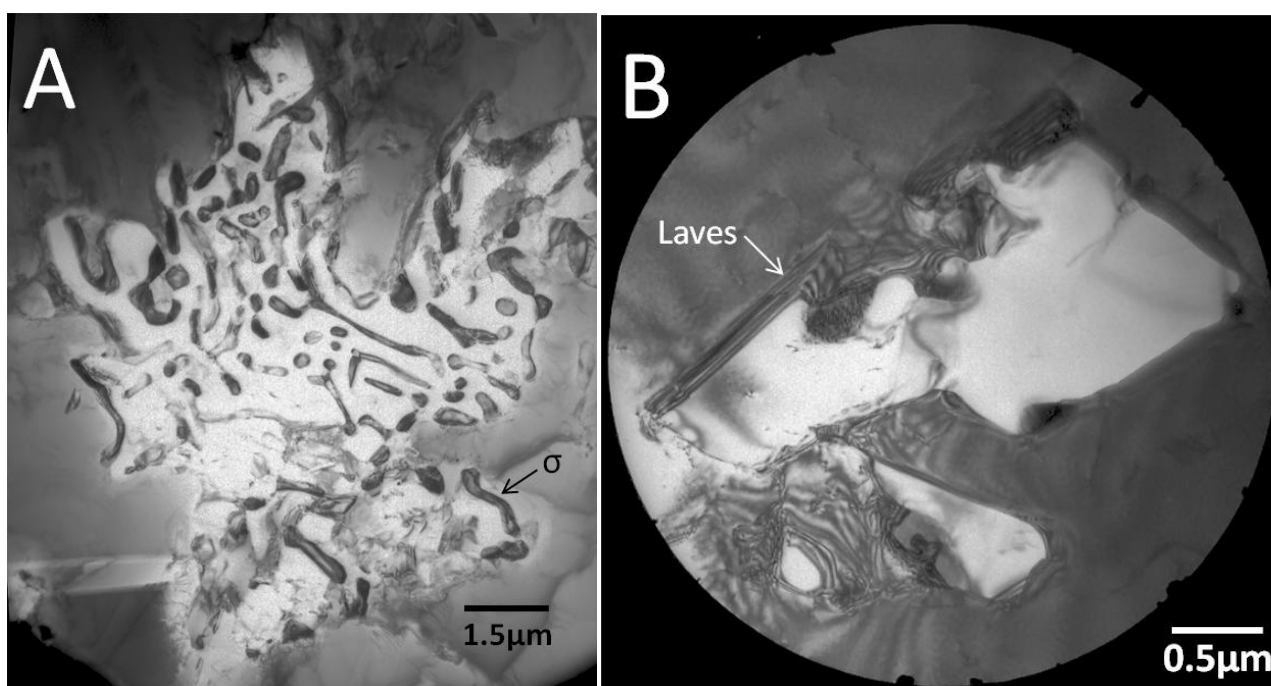
Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης γίνεται ακόμη πιο γρήγορη αυξάνοντας τη θερμοκρασία γήρανσης στους 850°C. Σε χρόνο μόλις 1h θερμικής κατεργασίας, παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα φάσης Laves στα όρια του υπερωστενιτικού S31254, όπως φαίνεται στη μικρογραφία της Εικόνας 3.2.16. Στην εικόνα αυτή διακρίνονται και τα χαρακτηριστικά σφάλματα του πλέγματος της φάσης Laves. Τα μικρότερα από αυτά βρέθηκε ότι είχαν διάμετρο περίπου 50-60nm ενώ το σύνηθες μέγεθος ήταν περίπου 250-300nm.



Εικόνα 3.2.16. Μικρογραφία TEM όπου φαίνεται η φάση Laves στα όρια των κόκκων (S31254-850°C-1h).

Εκτός της φάσης Laves, στο χάλυβα S32654 βρέθηκαν και κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ), στα όρια των κόκκων. Μάλιστα, παρατηρήθηκε η έναρξη του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωστενίτη σε φάση σίγμα (σ) και δευτερεύοντος ωστενίτη (φτωχότερο σε χρώμιο), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.17A. Ο συγκεκριμένος μετασχηματισμός είναι αρκετά γνωστός στους χάλυβες που περιέχουν υψηλές ποσότητες χρωμίου και εξίσου αναμενόμενος σε ένα εύρος υψηλών θερμοκρασιών, όπως αυτό που επιλέχθηκε στη διατριβή αυτή. Στη συγκεκριμένη μελέτη το θερμοκρασιακό εύρος του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού των υπερωστενιτικών χαλύβων προσδιορίστηκε μεταξύ 800°C και 850°C.

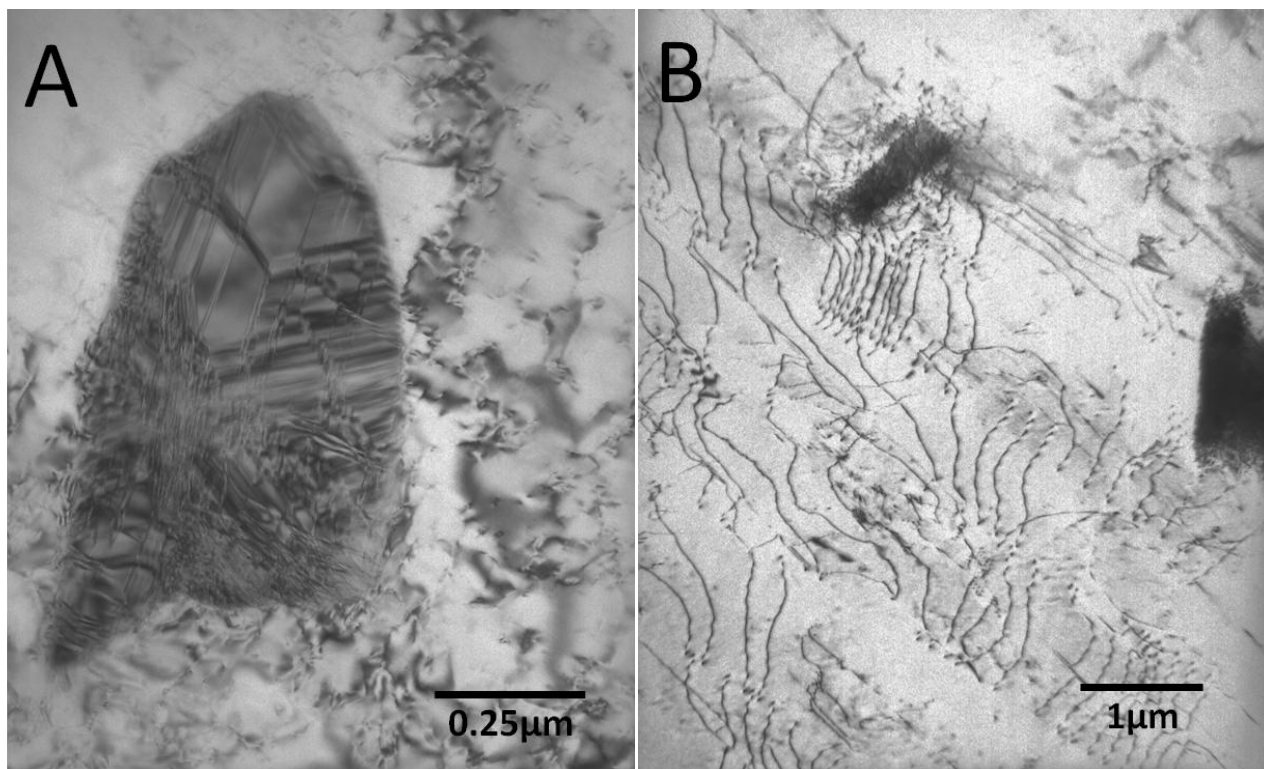
Στην Εικόνα 3.2.17B, όμως, παρατηρήθηκε ο πιθανός ευτηκτοειδής μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φάση Laves και δευτερεύοντος ωστενίτη. Αρχικά, η μεγάλη επιφάνεια με την ανοιχτόχρωμη αντίθεση σε φωτεινό πεδίο κατά την εξέταση στο TEM (Εικ. 3.2.17B), έμοιαζε με ογκώδες κατακρήμνισμα ενδομεταλλικής φάσης. Η ανάλυση, όμως, του διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης έδειξε ότι είναι ωστενίτης. Στα όριά του, αναπτύσσεται η φάση Laves και η μορφολογία του δείχνει ότι μοιάζει πάρα πολύ της χαρακτηριστικής μορφολογίας του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού.



Εικόνα 3.2.17. Μικρογραφίες TEM όπου φαίνεται ο ευτηκτοειδής μετασχηματισμός του ωστενίτη A. σε φάση σίγμα (σ) και B. πιθανότατα σε φάση Laves (S31254-850°C-1h).

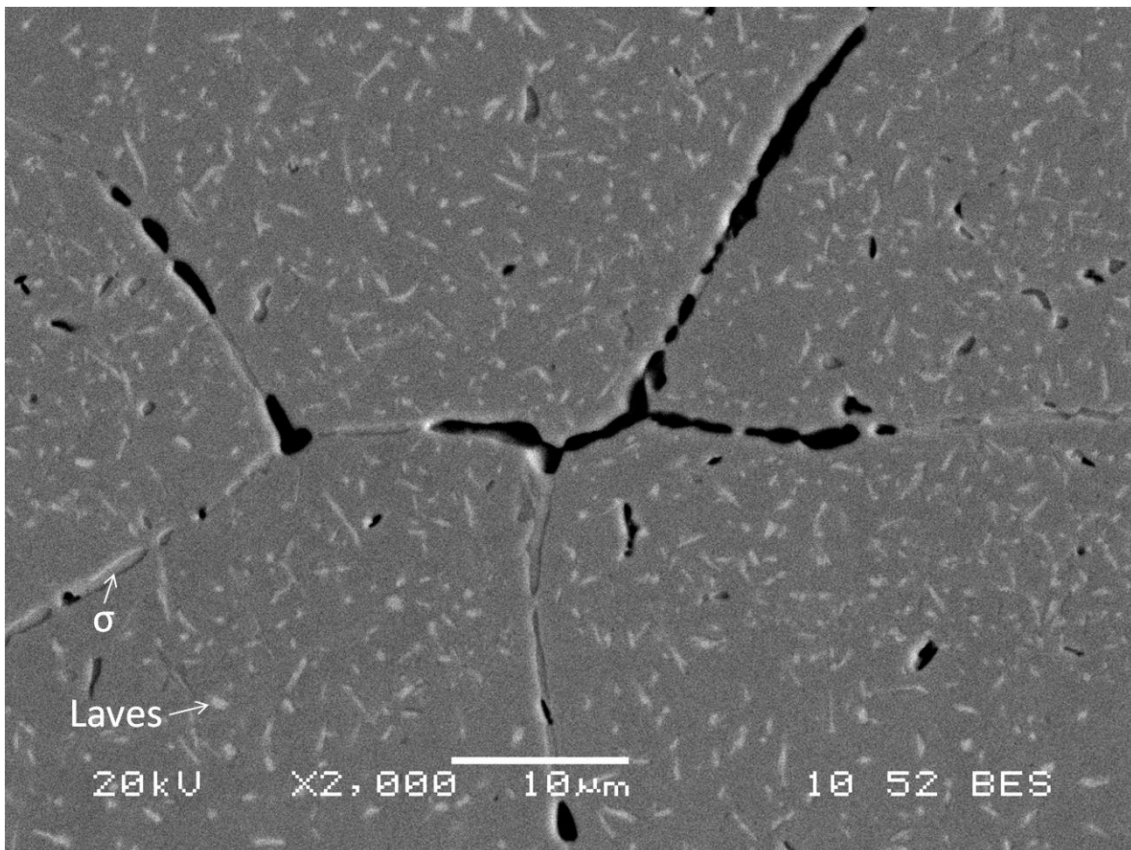
Η αύξηση του χρόνου γήρανσης στις 24h, στους 850°C, συνοδεύεται από αύξηση του ποσοστού της φάσης Laves, όχι μόνο στα όρια των κόκκων αλλά κυρίως στο εσωτερικό της. Ένα τέτοιο κατακρήμνισμα φαίνεται στην μικρογραφία της Εικόνας 3.2.18A. Σε σύγκριση με τις προηγούμενες θερμικές κατεργασίες, τα δοκίμια όλων των χρόνων γήρανσης στους 850°C παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά διαταραχών του πλέγματος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην Εικόνα 3.2.18B. Το μέγεθος (μέχρι 1μm, max) και η διασπορά της φάσης Laves στη μικροδομή των χαλύβων είναι η κύρια αιτία αύξησης της σκληρότητας των χαλύβων. Στο χάλυβα

S31254, εκτός της φάσης Laves βρέθηκαν και κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων. Παρατηρήθηκαν, επίσης, κατακρημνίσματα της φάσης χι (χ), αλλά η συχνότητα εμφάνισής τους ήταν εξαιρετικά μικρή.

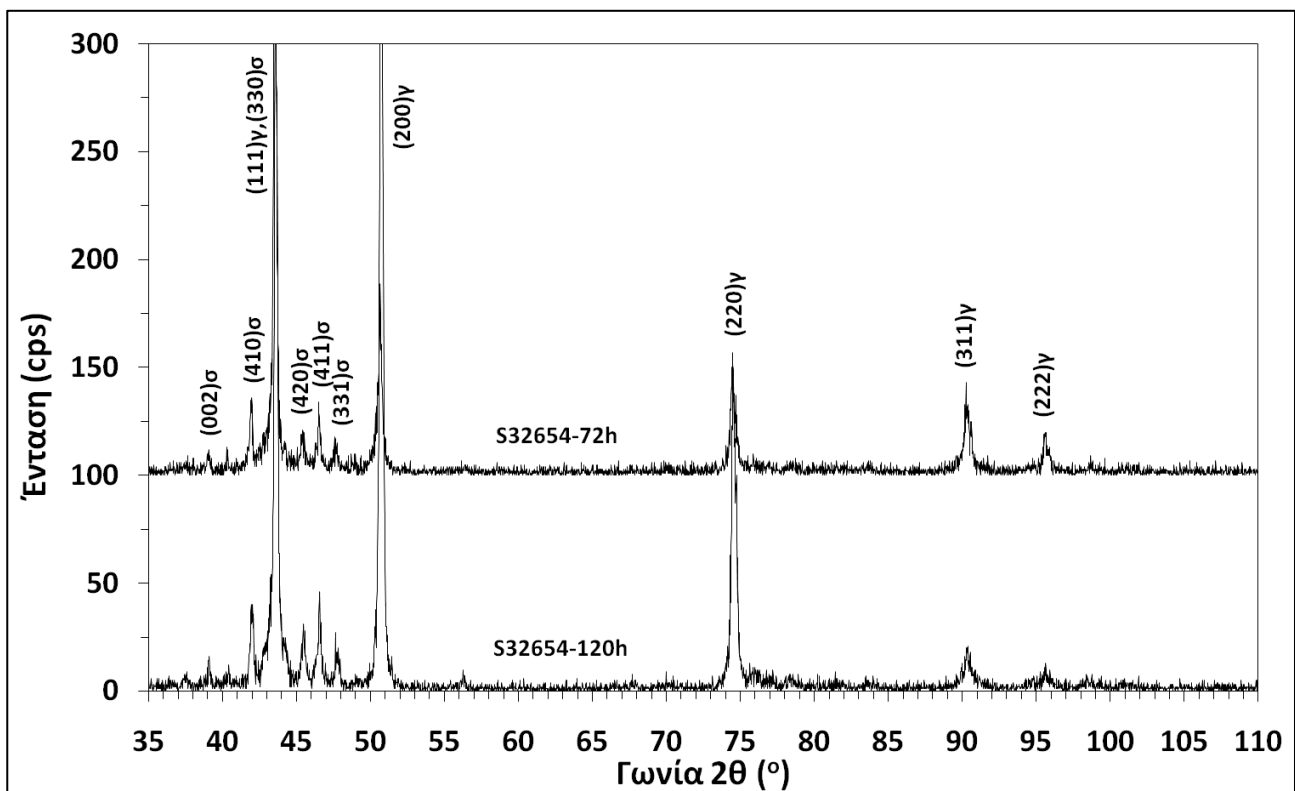


Εικόνα 3.2.18. Μικρογραφία TEM όπου φαίνεται Α. λεπτομέρεια του δικτύου των διαταραχών του πλέγματος, κατακρημνίσματος φάσης Laves και Β. κατακρήμνισμα φάσης Laves με πυκνό δίκτυο διαταραχών του πλέγματος του ωστενίτη. Μερικές φαίνεται ότι κινούνται πάνω στο ίδιο επίπεδο ολίσθησης (S31254-850°C-24h).

Η πάχυνση των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves συνεχίζεται μετά από 72h θερμικής κατεργασίας στους 850°C. Η μικρογραφία πισωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στο SEM της Εικόνας 3.2.19 υποστηρίζει την υπόθεση για τη μεγάλη περιεκτικότητα που αναμένεται να έχουν αυτά τα κατακρημνίσματα σε μολυβδαίνιο. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται από τις σημειακές μικροανάλυσεις που πραγματοποιήθηκαν (Πίν. 3.2.3), φτάνοντας στη μεγαλύτερη τιμή σε ποσοστό μολυβδαινίου που βρέθηκε σε δευτερεύουσα φάση σε αυτή τη διατριβή (περίπου 27%κβ). Στην ίδια εικόνα, τα πιο ογκώδη κατακρημνίσματα που στολίζουν τα όρια των κόκκων ανήκουν στη φάση σίγμα (σ). Στο χάλυβα S32654 δεν παρατηρείται η ίδια εικόνα, καθώς το ποσοστό της φάσης Laves φαίνεται να είναι σημαντικά πιο μικρό και να έχει ξεκινήσει η επικράτηση της φάσης σίγμα (σ) και στο εσωτερικό των κρυστάλλων. Αυτό μαρτυρεί και η εξέταση με περίθλαση ακτίνων - Χ (XRD) στην Εικόνα 3.2.20, όπου τα ήδη ευμεγέθη κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ) έχουν ανιχνευθεί.



Εικόνα 3.2.19. Μικρογραφία SEM (BE) όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) στα όρια και φάσης Laves (λευκή αντίθεση υποδηλώνει αυξημένο ποσοστό σε μολυβδαίνιο) (S31254-850°C-72h).

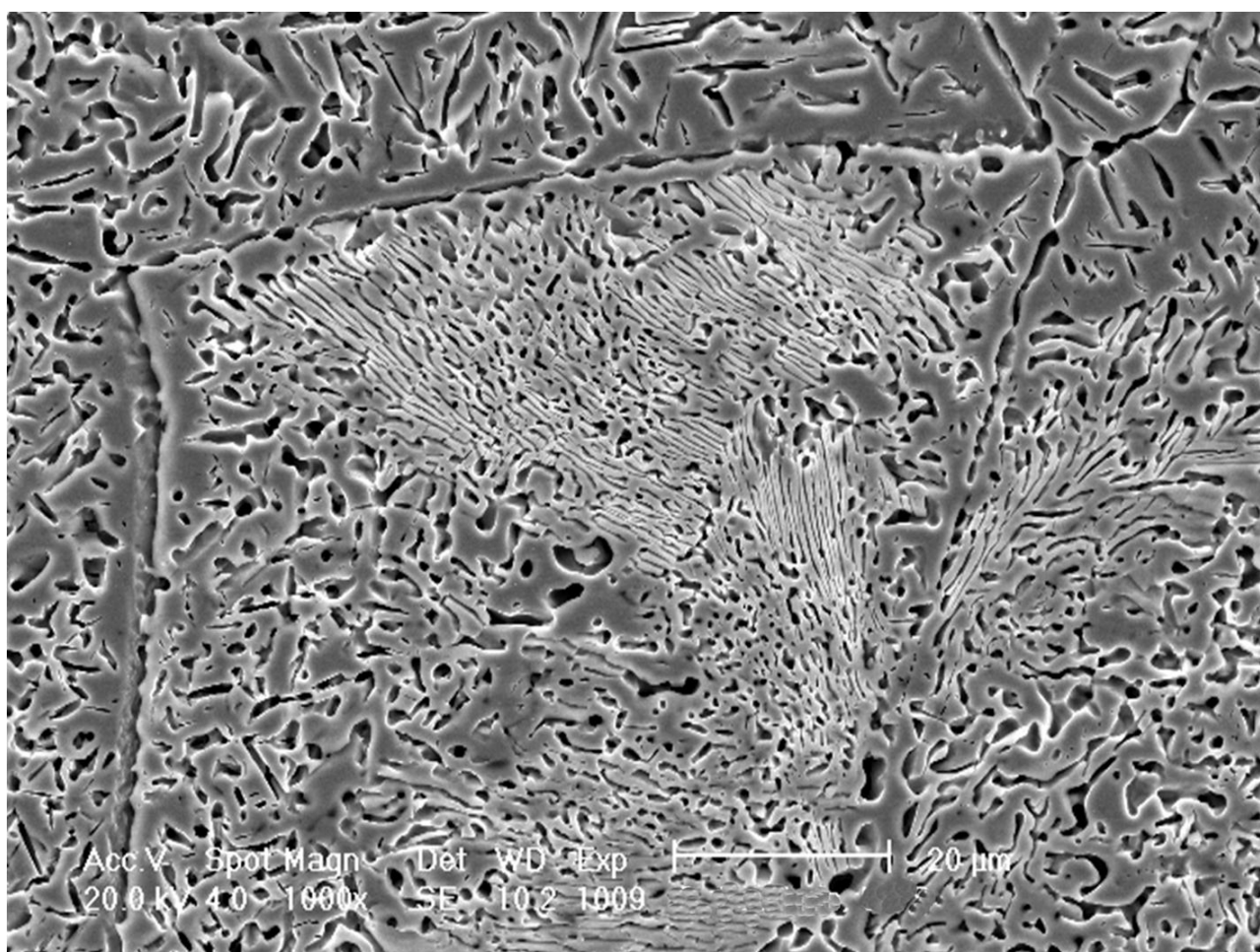


Εικόνα 3.2.20. Ερμηνευμένα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – Χ για το χάλυβα S32654, όπου ανιχνεύτηκε η φάση σίγμα (σ) (850°C, 120h και 72h).

Πίνακας 3.2.3. Σημειακές μικροαναλύσεις μέσω EDS για τους χάλυβες S31254 και S32654 (%κβ), μετά από θερμικές κατεργασίες στους 850°C για διάφορα χρονικά διαστήματα.

Στοιχείο	S32654				S31254		
	120h	500h		1000h	72h		120h
	ΤΣ&ΟΚ	ΤΣ	κατ. (σ)	ΟΚ&κατ.	ΟΚ	Laves	ΟΚ&κατ.
Cr	28.2-35.3	30.4-31.2	24.8-31.1	29.8-31.3	22.2-22.3	19.2-20.5	22.6-25.8
Mo	7.3-14.6	14.7-16.3	13.5-20.6	16.8-19.9	15.4-17.4	21.5- 27.4	20.5-23.4
Ni	14.2-18.5	9-9.5	8.6-12	9.8-11	12.2-13.6	10.6-12.3	11-13.6
Fe	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.

ΟΚ – Όρια Κόκκων, ΤΣ – Τριπλό Σημείο κόκκων, κατ. – κατακρήμνισμα εντός του κόκκου, σ/Laves – φάση σίγμα/Laves

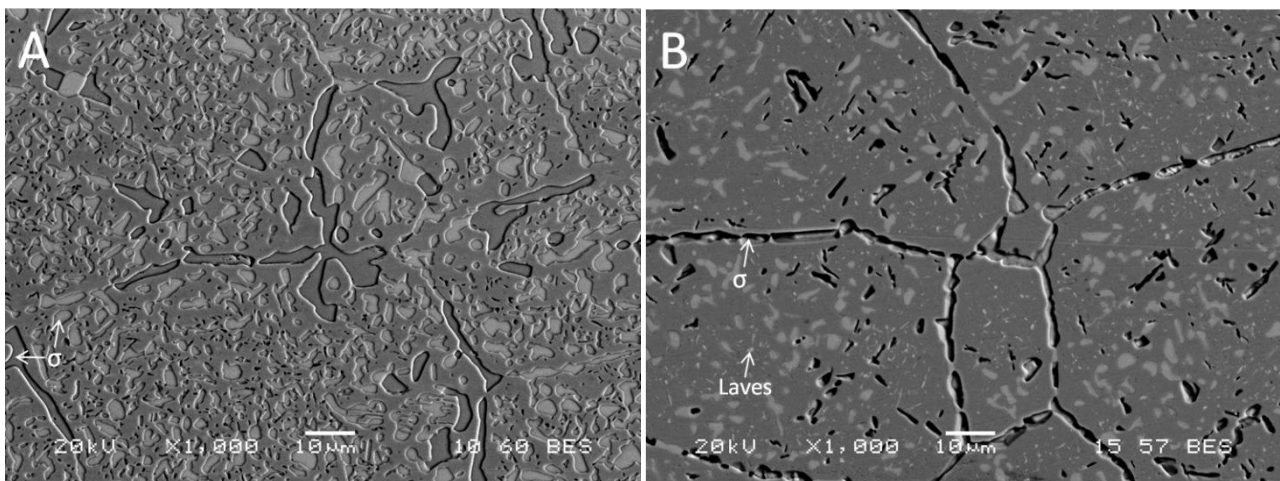


Εικόνα 3.2.21. Μικρογραφία SEM (SE) όπου φαίνεται η χαρακτηριστική μορφολογία ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωσενίτη σε φάση σίγμα (σ) και δευτερεύων ωσενίτη, φτωχότερο σε χρώμιο ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$), (S32654-850°C-240h) (Koutsoukis et al IMC16 2006).

Προχωρώντας στις 120h γήρανσης στους 850°C, το κλάσμα όγκου της φάσης Laves συνεχίζει να μειώνεται και στους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Μετά από 240h η φάση Laves έχει σχεδόν εξαφανιστεί στο χάλυβα S32654 και η εικόνα του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωσενίτη συναντάται πιο συχνά (Εικ. 3.2.21). Η ραγδαία αύξηση του ποσοστού της φάσης σίγμα (σ) και η

ταυτόχρονη μείωση της φάσης Laves, αποδεικνύει το μετασχηματισμό φάσεων που έλαβε χώρα ($\gamma \rightarrow \text{Laves} \rightarrow \sigma$), καθιστώντας της φάση Laves ως μετασταθή φάση στο θερμοδυναμικό σύστημα. Αυτό δεν ισχύει για το χάλυβα S31254, στον οποίο μειώνεται το ποσοστό της φάσης Laves και αυξάνεται το ποσοστό της φάσης σίγμα (σ), αλλά σίγουρα με πιο αργό ρυθμό, σε σχέση με το χάλυβα S32654, πράγμα που θα αργήσει να οδηγήσει στην πλήρη αποσύνθεση της φάσης Laves. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων του Πίνακα 3.2.3, όπου φαίνεται η τάση αύξησης της συγκέντρωσης του χρωμίου στα κατακρημνίσματα και όρια κόκκων, στο χάλυβα S32654, άρα και ο σχηματισμός φάσης σίγμα (σ).

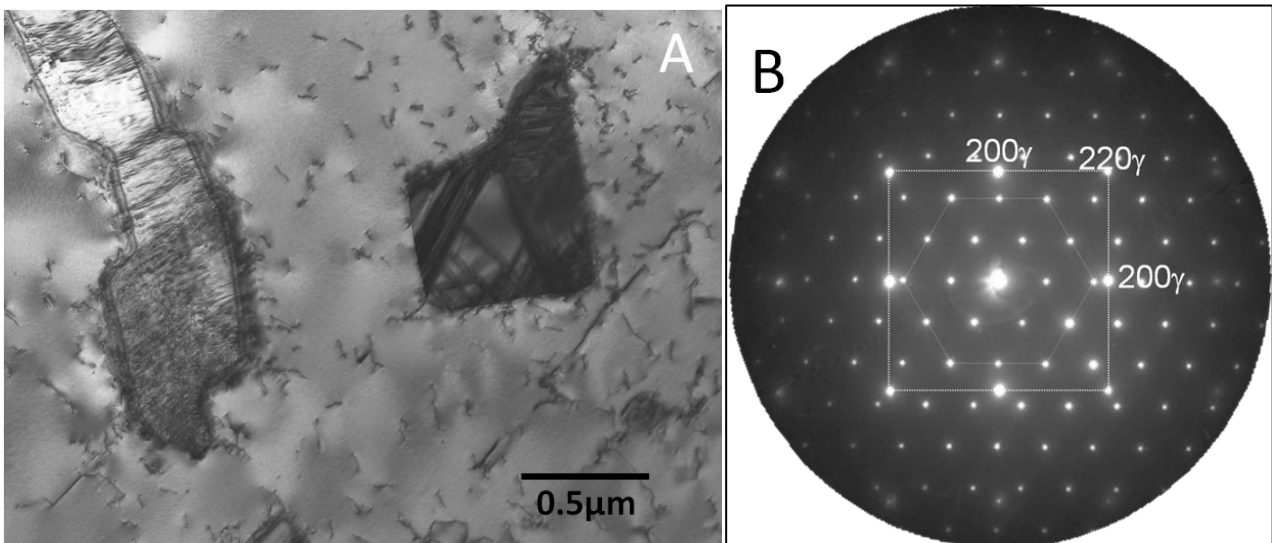
Αυξάνοντας το χρόνο γήρανσης στις 500h και 1000h, στους 850°C, η εξέλιξη των αντιδράσεων κατακρήμνισης παραμένει η ίδια για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Η φάση σίγμα (σ) αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό εις βάρος της φάσης Laves στο χάλυβα S32654 (Εικ. 3.2.22A) και με μικρότερο ρυθμό στο χάλυβα S31254 (Εικ. 3.2.22B) μετά από 1000h θερμικής κατεργασίας. Στο χάλυβα S32654, ογκώδη κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ), που φτάνουν σε μέγεθος άνω των 10μm, διακοσμούν τα όρια των κόκκων αλλά και το εσωτερικό τους. Στον Πίνακα 3.2.3 φαίνεται το υψηλό ποσοστό της φάσης σίγμα (σ) σε περιεκτικότητα χρωμίου (περίπου 30%) και συγχρόνως το πολύ χαμηλό ποσοστό νικελίου (περίπου 9%). Ελάχιστα κατακρημνίσματα της φάσης Laves βρίσκονται διάσπαρτα στο εσωτερικό των κόκκων. Η εξέταση στο TEM έδειξε την παρουσία νιτριδίων Cr_2N , τα οποία ανέρχονται μέχρι και 500nm σε διάμετρο. Περιστασιακά, βρέθηκαν, επίσης και ογκώδη κατακρημνίσματα της φάσης χ (χ). Στο χάλυβα S31254, το κλάσμα όγκου της φάσης Laves είναι αρκετά πιο σημαντικό, σε σχέση με τον S32654. Το μέγεθος των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves είναι σχετικά μεγάλο, ενώ δεν παρατηρήθηκαν καθόλου νιτρίδια Cr_2N . Καθώς ο σχηματισμός τους αναμένεται, εκτιμάται ότι μπορεί να εμφανιστούν σε μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης στους 850°C.



Εικόνα 3.2.22. Μικρογραφία SEM (BE) όπου φαίνεται A. η πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) γύρω από ένα τετραπλό σημείο κόκκων (S32654-850°C-1000h) και B. κατακρήμνισμα φάσης σίγμα (σ) και Laves (S31254-850°C-1000h).

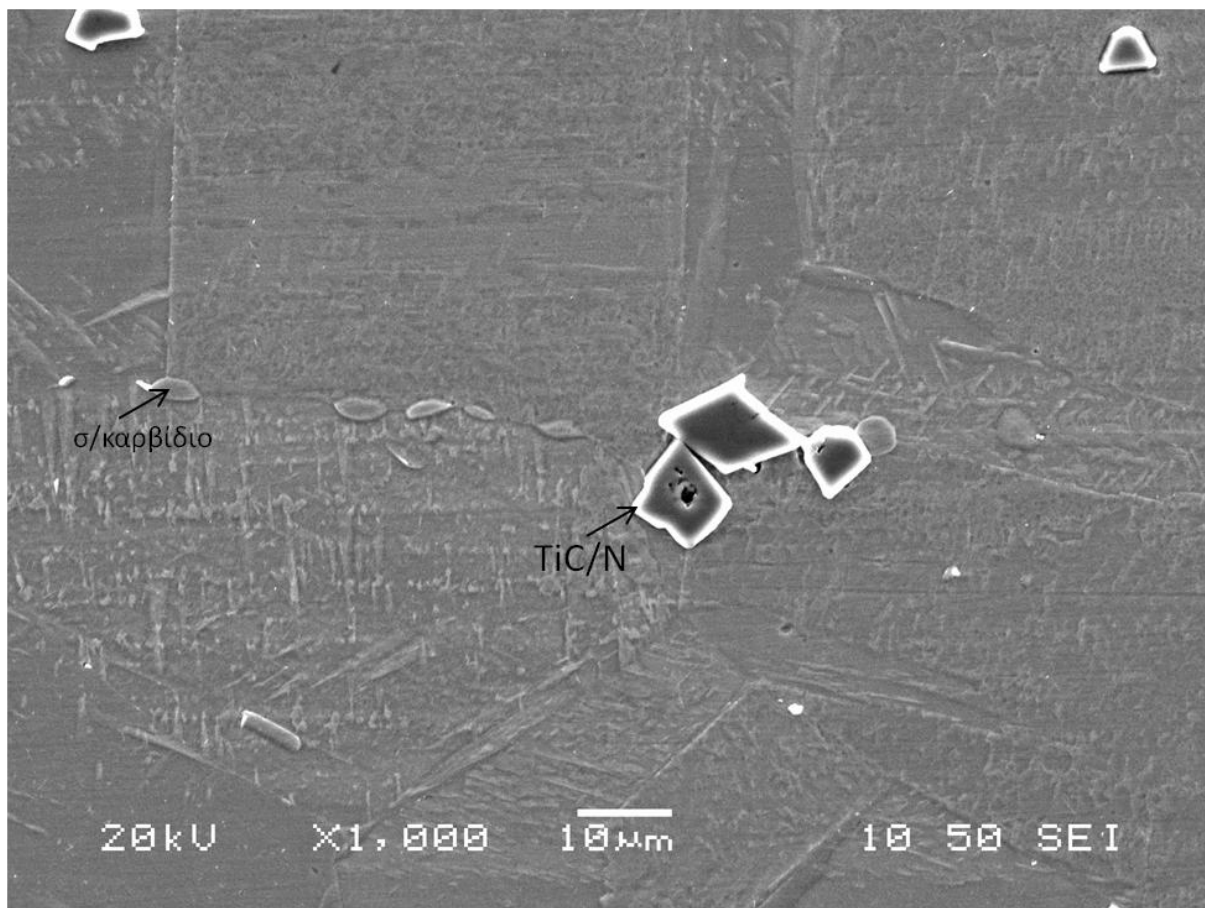
Στην Εικόνα 3.2.23A παρουσιάζεται μια μικρογραφία δύο κατακρημνισμάτων φάσης Laves. Στο κατακρήμνισμα που βρίσκεται στο πάνω μέρος της εικόνας διακρίνεται το πυκνό δίκτυο των

ατελειών πλέγματος, που εμποδίζουν τη λήψη ξεκάθαρου και ερμηνεύσιμου διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης, καθιστώντας την ταυτοποίηση της φάσης από δύσκολη έως αδύνατη. Αυτός είναι και ο λόγος που στην παγκόσμια έρευνα και βιβλιογραφία δεν υπάρχουν καθαρά διαγράμματα αυτής της φάσης, ή τουλάχιστον όχι όλων των βασικών αξόνων συμμετρίας που απαιτούνται για την ταυτοποίησή της. Στο κατακρήμνισμα, όμως, που βρίσκεται στο κάτω μέρος της Εικόνας 3.2.23Α διακρίνεται μια μικρή περιοχή που φαίνεται να είναι απαλλαγμένη από ατέλειες δομής. Στην πραγματικότητα, οι ατέλειες υπάρχουν, αλλά το επίπεδό τους είναι κάθετο στο επίπεδο παρατήρησης, αφήνοντας ένα μικρό χώρο για την περιστροφή και λήψη του διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης της Εικόνας 3.2.23Β. Η ερμηνεία του διαγράμματος έδειξε ότι $[001]_{\gamma} // [0001]_{\text{Laves}}$ και κατόπιν βρέθηκαν οι ανάλογες σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ των δύο φάσεων.



Εικόνα 3.2.23. Α. Μικρογραφία TEM φωτεινού πεδίου όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves και διαταραχές και Β. Διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης της 3.2.23Α, κατά μήκος των αξόνων $[001]_{\gamma} // [0001]_{\text{Laves}}$ (S31254-850°C-1000h).

Η αργή κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης στον ωστενιτικό χάλυβα S32100 που ίσχυε στους 750°C, ισχύει και για τους 850°C. Κατακρημνίσματα δευτερευουσών φάσεων παρατηρήθηκαν μετά τις 500h γήρανσης στους 850°C. Στην μικρογραφία από το SEM της Εικόνας 3.2.24 διακρίνονται κατακρημνίσματα, πλούσια σε χρώμιο, που πιθανότατα ανήκουν είτε στη φάση σίγμα (σ) ή σε κάποιο καρβίδιο (πιθανότατα το $M_{23}C_6$), που έχουν φυτρώσει και αναπτύσσονται στα όρια των κόκκων αλλά και στο εσωτερικό των κόκκων, του ωστενιτικού χάλυβα. Σημειακές μικροαναλύσεις EDS, έδειξαν περίπου 28% χρώμιο και μόλις 3-4% νικέλιο. Όπως και στους 750°C, έτσι και στους 850°C το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων είναι εξαιρετικά μικρό.



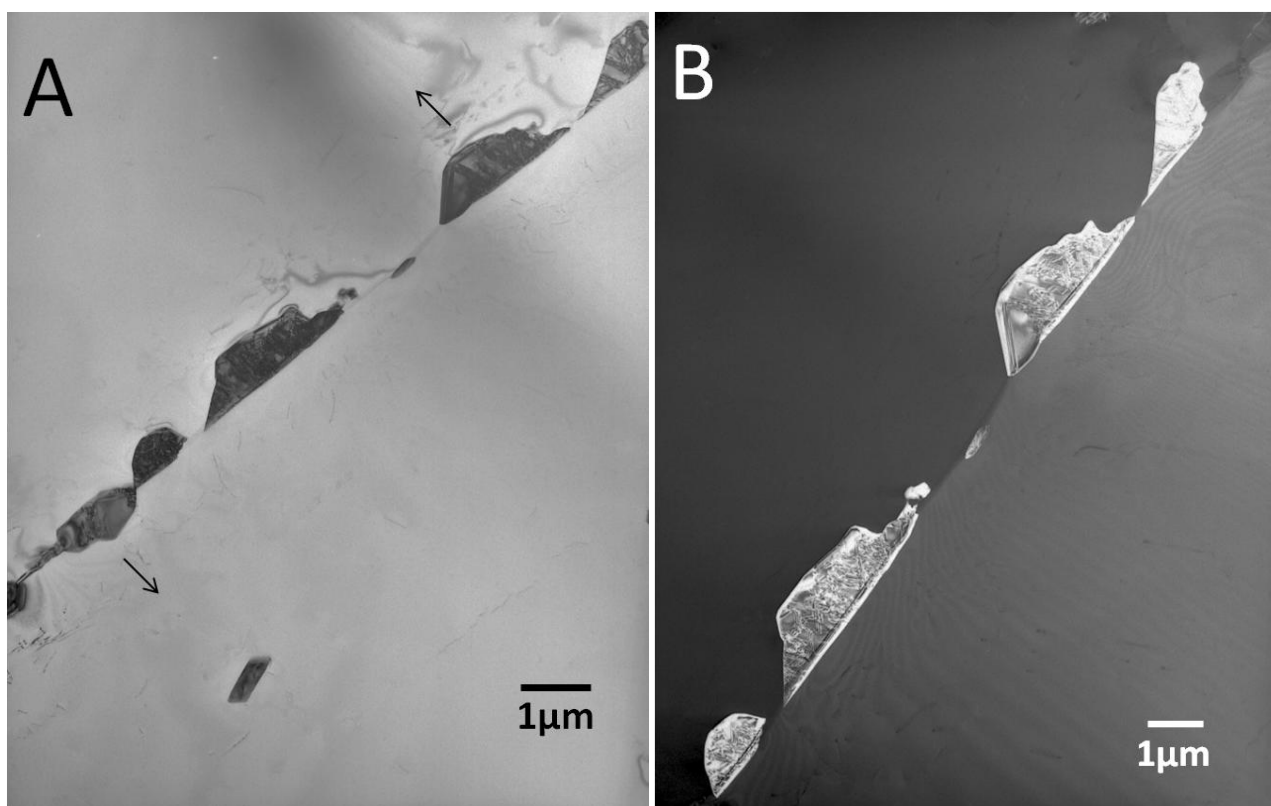
Εικόνα 3.2.24. Μικρογραφία TEM όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) ή πιθανά καρβίδια στα όρια των κόκκων και νιτρίδια του τιτανίου διάσπαρτα στο πλέγμα του ωστενίτη (S32100-850°C-500h).

Συνοψίζοντας τη μελέτη της μικροδομής μετά από τις θερμικές κατεργασίες των δύο υπερωστενιτικών χάλυβων στους 850°C, είναι φανερή η ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμνισης, σε σχέση με αυτή των 750°C. Η έναρξη των αντιδράσεων σηματοδοτείται εντός της πρώτης ώρας θερμικής κατεργασίας, με κατακρημνίσματα της φάσης Laves και κατόπιν της φάσης σίγμα (σ). Αρχικά σχηματίζεται και αναπτύσσεται γρήγορα η φάση Laves και πιο αργά η φάση σίγμα (σ), η οποία περιορίζεται στα όρια των κόκκων. Η διάχυση του χρωμίου προς τα όρια των κόκκων ευνοεί το σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ), αφήνοντας το μεγαλύτερο σε ατομικό αριθμό και επομένως πιο δύσκολο να διαχυθεί μολυβδαίνιο να ευθύνεται για το σχηματισμό των πολλαπλών και μικρότερων κατακρημνισμάτων φάσης Laves. Με την πάροδο του χρόνου, η Laves φτάνει σε ένα μέγιστο κλάσμα όγκου και στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα (σ), κάτι που συμβαίνει πολύ πιο γρήγορα στο χάλυβα S32654 (περίπου στις 72h), παρά στον S31254 (μεταξύ 120h-240h). Η εμφάνιση του νιτριδίου Cr_2N , παρατηρήθηκε μετά από παρατεταμένη γήρανση μόνο στο χάλυβα S32654 (1000h). Θα ήταν, όμως, αναμενόμενος ο σχηματισμός του και στο χάλυβα S31254, καθώς παρατηρήθηκε ότι σχηματίζεται κατόπιν της αποσύνθεσης της φάσης Laves στο χάλυβα S32654, διαδικασία που δεν έχει ολοκληρωθεί μετά από 1000h στους 850°C. Η ερμηνεία διαγραμμάτων ηλεκτρονιακής περίθλασης της φάσης Laves κατά μήκος του άξονα $[0001]$ και ο συσχετισμός με το ωστενιτικό πλέγμα $[001]_{\gamma} // [0001]_{\text{Laves}}$ βρίσκονται σε συμφωνία με τις περιορισμένες προηγούμενες έρευνες,

ωστόσο η καταγραφή τέτοιων διαγραμμμάτων για τους χάλυβες είναι εξαιρετικά σπάνια στην παγκόσμια βιβλιογραφία.

3.2.4 Συμπεριφορά στους 950°C

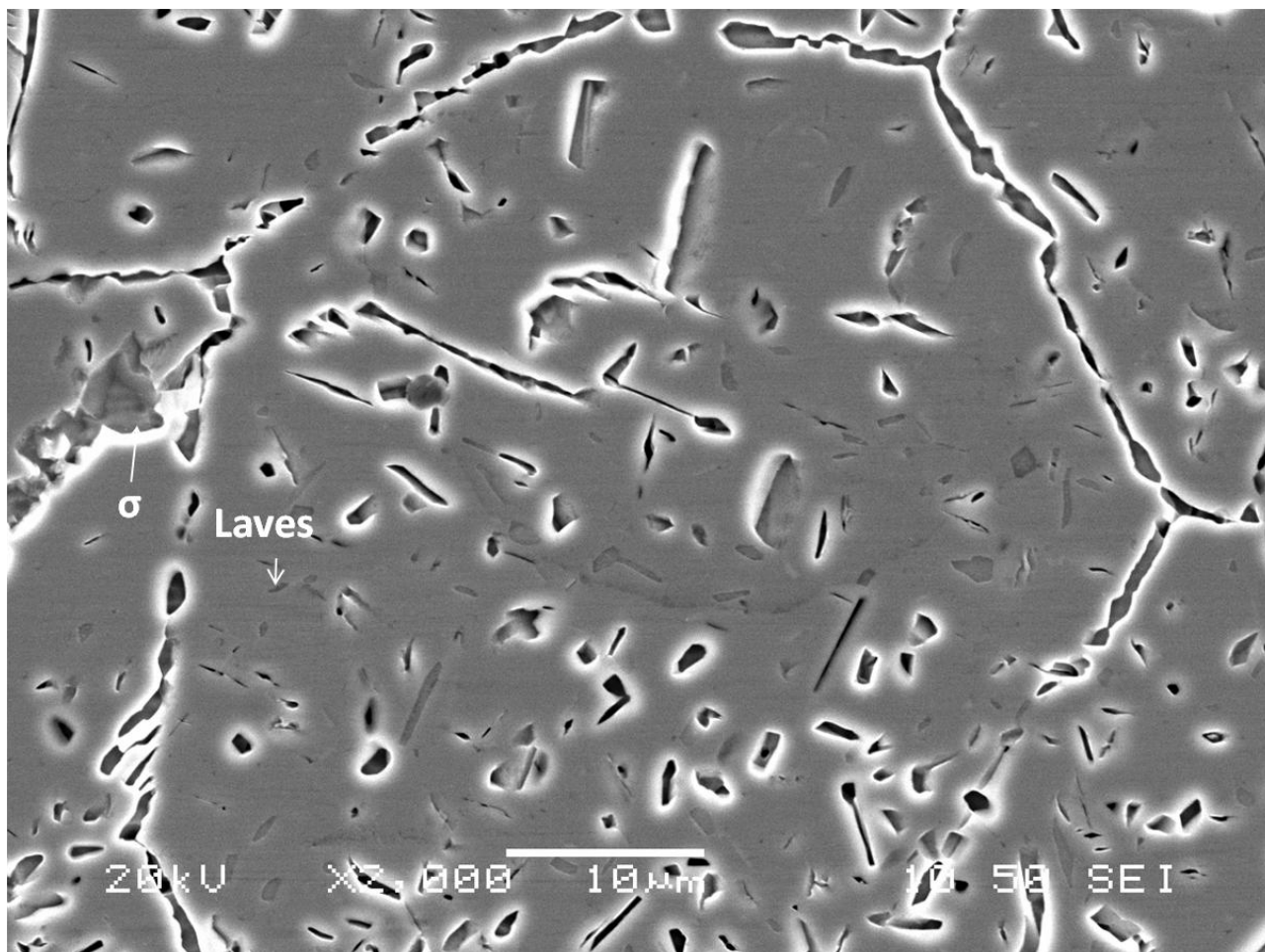
Οι θερμικές κατεργασίες των υπερωστενιτικών χάλυβων στους 950°C διαφέρουν αρκετά από όλες τις προηγούμενες. Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης δεν γίνεται απλά πιο γρήγορη, λόγω της επίδρασης της αυξημένης θερμοκρασίας, αλλά μεταβάλλεται κιόλας. Λόγω της αρκετά πρώιμης πλήρους οξείδωσης των δοκιμίων, τα πειράματα έφτασαν μέχρι και τις 240h γήρανσης. Συνεπώς, προέκυψε η ανάγκη για περισσότερα πειράματα ενδιάμεσως των προεπιλεγμένων και μάλιστα εστιάζοντας στις πρώτες ώρες γήρανσης, όπου οι αντιδράσεις είχαν περισσότερο ενδιαφέρον.



Εικόνα 3.2.25. Μικρογραφίες TEM όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves και διαταραχές (S32654-950°C-1h). A. η αλλαγή προτίμησης διεύθυνσης ανάπτυξης υποδεικνύεται από τα βελάκια (BF) και B. φαίνονται καλύτερα οι χαρακτηριστικές ατέλειες (DF).

Έτσι, ο σχηματισμός των κατακρημνισμάτων ξεκινά από τα πρώτα λεπτά, σε χρόνο μικρότερο των 30min. Κατά την εξέταση μέσω TEM των δοκιμίων του χάλυβα S32654 μετά από 1h γήρανσης στους 950°C, βρέθηκαν κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ), σχηματίζοντας ένα ασυνεχές δίκτυο κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων. Το μέγεθός τους ανέρχονταν μέχρι 1μm σε διάμετρο, ενώ πιο σποραδικά βρέθηκε και στο εσωτερικό των κόκκων σε λίγο μικρότερο μέγεθος (max 0.5μm). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.25, βρέθηκαν και κατακρημνίσματα της φάσης Laves κατά μήκος των ορίων των κόκκων, αλλά και μικρότερα στο εσωτερικό των κόκκων. Στην ίδια

εικόνα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι υπάρχει προτίμηση στην ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων προς τον κόκκο που βρίσκεται στο αριστερό τμήμα της εικόνας, ενώ, κατεβαίνοντας πιο κάτω, η προτίμηση αυτή μεταβάλλεται προς τον κόκκο που βρίσκεται στο δεξιό τμήμα της εικόνας. Ο λόγος είναι η αλλαγή προσανατολισμού των ορίων των δύο κόκκων σε εκείνο το σημείο. Στο ίδιο δοκίμιο βρέθηκε μεγάλη συγκέντρωση διαταραχών γύρω από διάφορα κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ), οι οποίες θα μπορούσαν να δράσουν ως εστίες φύτρωσης της φάσης σίγμα (σ) στο εσωτερικό των κόκκων.



Εικόνα 3.2.26. Μικρογραφία SEM όπου φαίνονται ογκώδη κατακρημνίσματα κυρίως φάσης σίγμα (σ), αλλά και φάσης Laves, μετά από πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (S32654-950°C-6h).

Αυξάνοντας το χρόνο γήρανσης στις 6h, το ποσοστό της φάσης σίγμα έχει αυξηθεί σημαντικά, όπως και της φάσης Laves (Εικ. 3.2.26). Συγκρίνοντας με τις προηγούμενες θερμοκρασίες, παρόλο που τα διάφορα κατακρημνίσματα στο εσωτερικό των κόκκων είναι ήδη ογκώδη (ίσως και πάνω από 10 μ m σε διάμετρο), ωστόσο είναι αριθμητικά λιγότερα. Αυτό δείχνει πως η επίδραση της θερμοκρασίας των 950°C οδηγεί σε γρήγορη ανάπτυξη αλλά σε περιορισμένη φύτρωση, σχετικά με τις προηγούμενες θερμοκρασίες. Παρόλο που το ίδιο ισχύει και για τους δύο χάλυβες, στο χάλυβα S31254 το ποσοστό των κατακρημνισμάτων είναι αρκετά μικρότερο, ενώ η φάση Laves απαντάται σε μεγαλύτερο κλάσμα όγκου, σε σχέση με τον S32654. Η γρήγορη διάχυση του χρωμίου και του μολυβδαινίου προς τα όρια των κόκκων και προς τις περιοχές όπου ευνοείται ο

σηματισμός κατακρημνισμάτων επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα των σημειακών μικροαναλύσεων μέσω EDS, στον Πίνακα 3.2.4.

Πίνακας 3.2.4. Σημειακές μικροαναλύσεις μέσω EDS για τους χάλυβες S31254 και S32654 (%κβ), μετά από θερμικές κατεργασίες στους 950°C για διάφορα χρονικά διαστήματα.

Στοιχείο	S32654						
	6h		48h		72h	96h	48h/72h
	OK&ΤΣ	κατ.	OK&ΤΣ	κατ.	σ	OK	γ
Cr	28.5-31	23.9-26.9	29.5-30.4	23.6-34	30-30.5	29.5-30.7	20.7-22.5
Mo	8.1-17.1	11.6-21	10.5-22.2	6-10.6	18.6-19.4	16.4-17.2	4.7-4.9
Ni	8.8-16.8	12.6-18	9.6-14.5	19.5-20.1	10.5-11.5	10.7-12	24.7- 25.2
Fe	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.

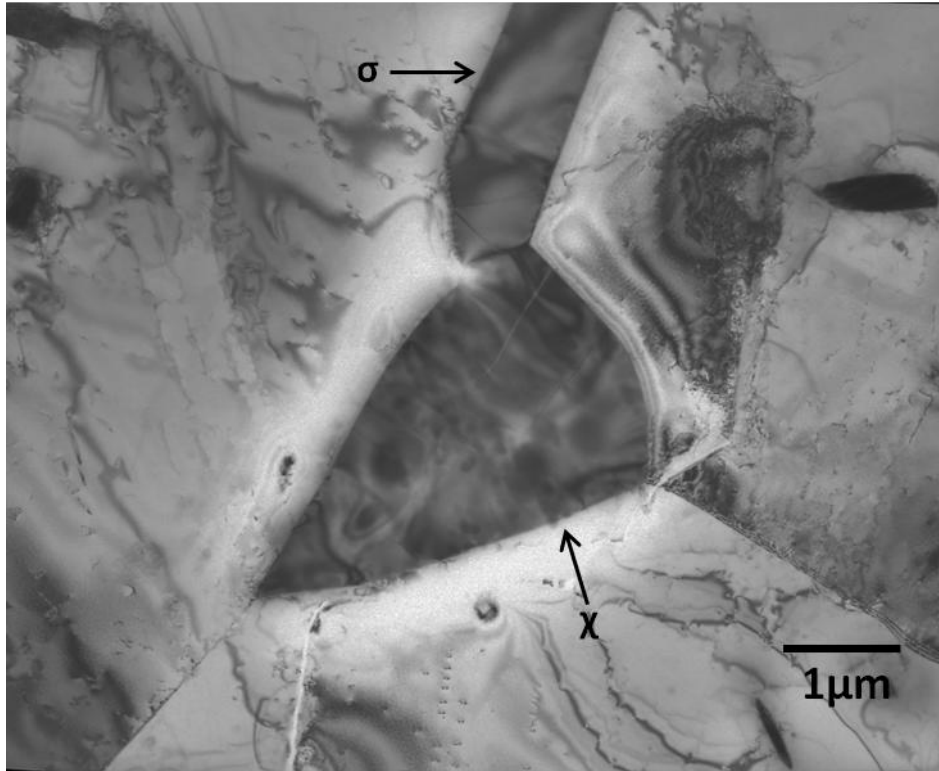
Στοιχείο	S31254				
	12h	48h		96h	
	κατ.	OK	κατ.	OK&ΤΣ	κατ.
Cr	22.8-26.4	22.9-24.1	19.6-24.2	23.9-28.4	23.3-28
Mo	14.2-21.8	26.7-27.1	18.5-26.1	13-19.4	18.5-23.9
Ni	9.6-13.6	7.4-8	6.8-7.5	8.4-14.6	7.9-9.2
Fe	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.	υπόλ.

OK – Όρια Κόκκων, ΤΣ – Τριπλό Σημείο κόκκων, κατ. – κατακρήμνισμα εντός του κόκκου, σ/Laves – φάση σίγμα/Laves, γ – ωστενίτης (πλέγμα)

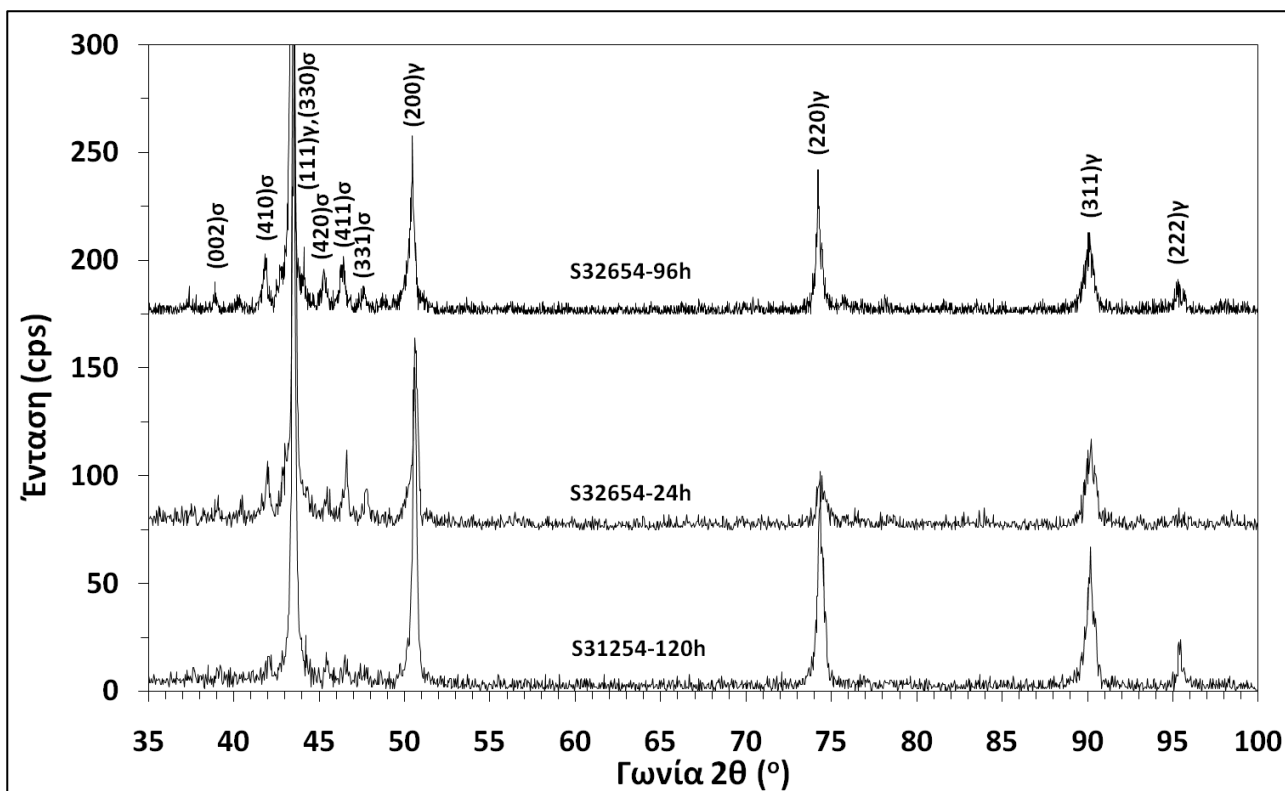
Παρόμοια εικόνα συναντάται στη μικροδομή του χάλυβα S32654 μετά από 12h γήρανσης στους 950°C, με τη μόνη διαφορά συνεχίζεται η πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) και Laves. Ωστόσο, περιορισμένο ποσοστό φάσης σίγμα (σ) διακοσμεί τα όρια των κόκκων του χάλυβα S31254 και σπανιότερα το εσωτερικό τους, με το κλάσμα όγκου της φάσης Laves να υπερσχύει της φάσης σίγμα (σ).

Η πιθανότητα να υπάρχει φάση χι (χ) στη μικροδομή του πιο ελαφρά κραματωμένου S31254 είναι πολύ μεγάλη, καθώς αυτή παρατηρήθηκε τελικά μετά από 24h θερμικής κατεργασίας στους 950°C. Η φάση χι (χ) βρίσκεται σε τριπλά σημεία (Εικ. 3.2.27), σε όρια κόκκων ή και στο εσωτερικό των κρυστάλλων, χωρίς να έχει παρατηρηθεί ιδιαίτερη προτίμηση στην περιοχή φύτρωσής της. Η μορφολογία της είναι παρόμοια με αυτή της φάσης σίγμα (σ), με τη διαφορά ότι η φάση χι (χ) διατηρεί πιο αυστηρή σχέση προσανατολισμού με το πλέγμα του ωστενίτη (βλ. κεφ. 4), σε σχέση με τη φάση σίγμα (σ). Επιπλέον, λίγα αλλά ογκώδη κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) βρίσκονται στα όρια των κόκκων του S31254, ενώ η φάση Laves συνεχίζει να εξαπλώνεται κυρίως στο εσωτερικό των κρυστάλλων, σε μικρότερα μεγέθη (μέχρι 1μm σε διάμετρο). Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τη μικροδομή του χάλυβα S32654, όπου στα όρια βρίσκεται αποκλειστικά η φάση σίγμα (σ), σε μικρότερο ποσοστό η φάση Laves, ενώ είναι πιθανό να έχουν σχηματιστεί και

νιτρίδια Cr_2N . Αξιοσημείωτη είναι και η αυξημένη πυκνότητα των διαταραχών του πλέγματος. Επίσης, σχεδόν κάθε όριο κόκκου διακοσμείται από μηχανικούς, μικρο-δίδυμους κρυστάλλους, προϊόντα του σχηματισμού της φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων. Τέλος, η φάση σίγμα (σ) ανιχνεύθηκε και από την περίθλαση ακτίνων - X (XRD) (Εικ. 3.2.28).

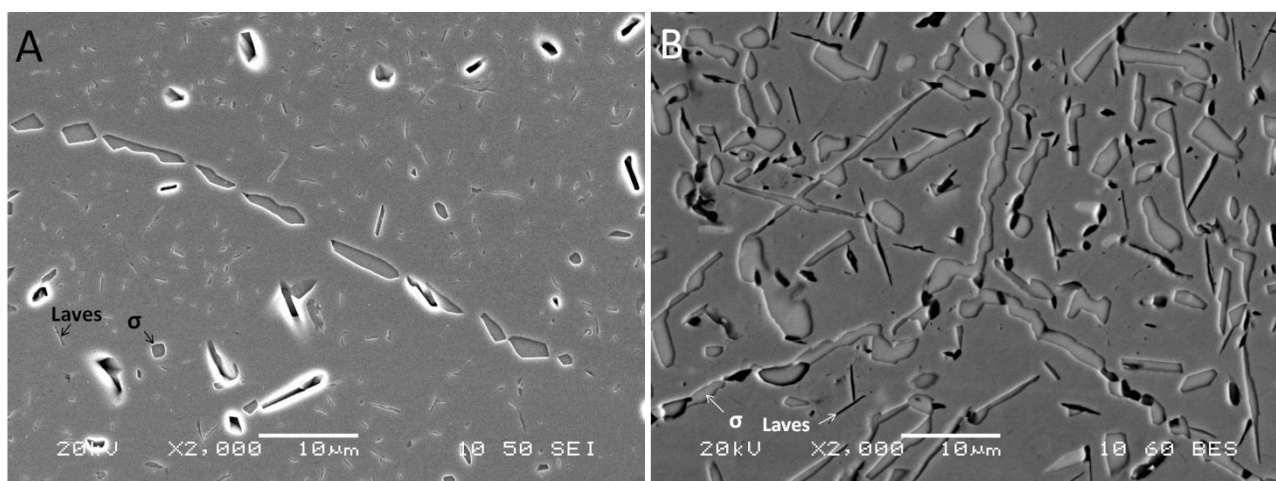


Εικόνα 3.2.27. Μικρογραφία TEM όπου φαίνεται κατακρήμνισμα φάσης χ (χ), δίπλα σε κατακρήμνισμα φάσης σίγμα (σ), σε τριπλό σημείο κόκκων (S31254-950°C-24h).

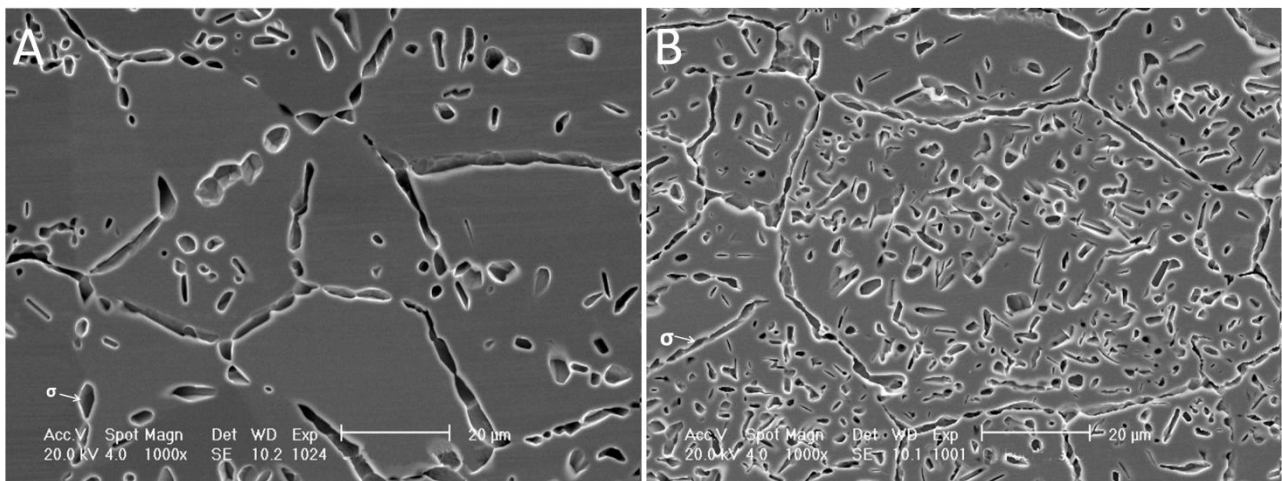


Εικόνα 3.2.28. Ερμηνευμένα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – Χ για το χάλυβα S32654 (950°C, 24h και 96h) και το χάλυβα S31254 (950°C, 120h) όπου ανιχνεύτηκε η φάση σίγμα (σ).

Μια άμεση σύγκριση της διαφορετικής κατάστασης που επικρατεί μεταξύ των δύο υπερωστενιτικών χαλύβων, μπορεί να γίνει από τις μικρογραφίες της Εικόνας 3.2.29. Κοιτάζοντας τον Πίνακα 3.2.4, φαίνεται ότι το μολυβδαίνιο του χάλυβα S31254 συγκεντρώνεται κυρίως στα κατακρημνίσματα της φάσης Laves εντός των κόκκων, ενώ το χρώμιο αλλά και το μολυβδαίνιο στο χάλυβα S32654 είναι που συγκεντρώνεται πρωτίστως στα όρια των κόκκων, ευνοώντας την πάχυνση της φάσης σίγμα (σ).



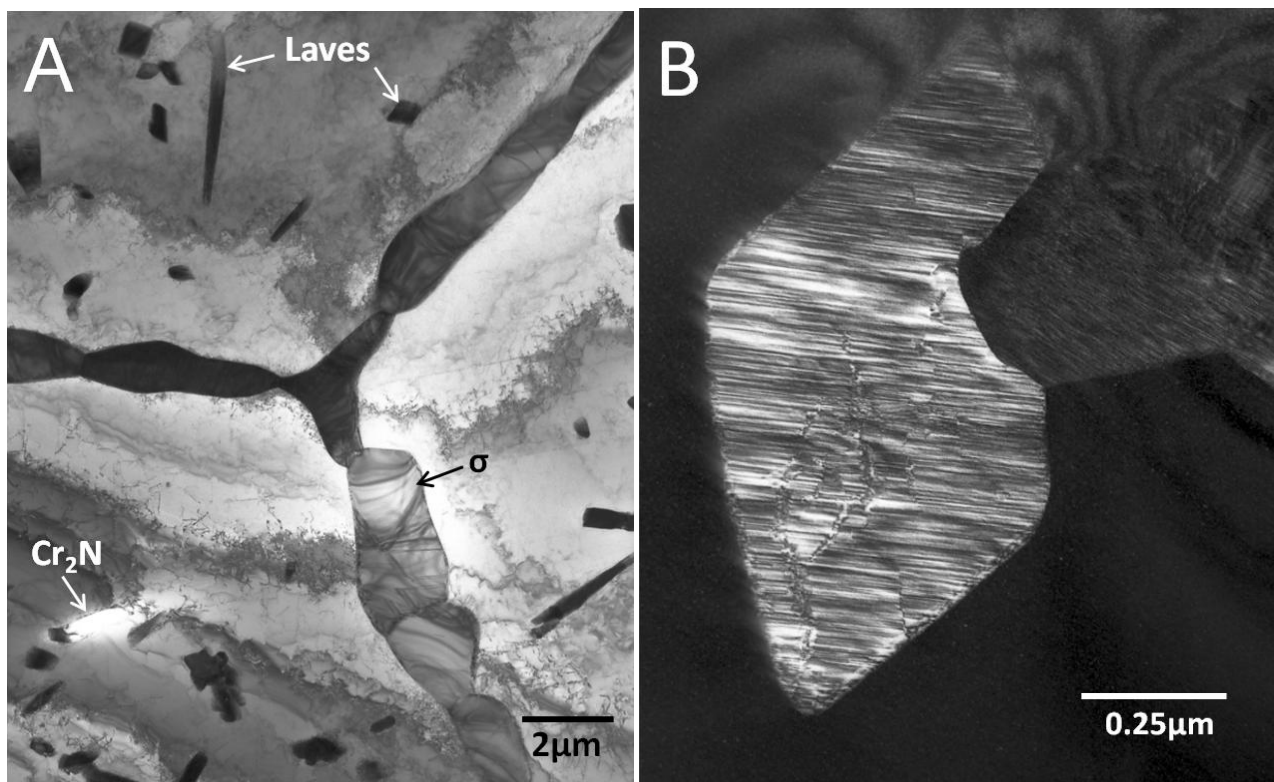
Εικόνα 3.2.29. Μικρογραφίες SEM όπου φαίνονται Α. κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) και Laves (S31254-950°C-48h) και Β. κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) και Laves, με τη δεύτερη να έχει σχεδόν μετασηματιστεί σε φάση σίγμα (σ) (S32654-950°C-48h).



Εικόνα 3.2.30. Μικρογραφίες SEM όπου φαίνονται κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) Α. στο χάλυβα S31254 (950°C-120h) και Β. στο χάλυβα S32654 (950°C-120h), (Koutsoukis et al IMC16, 2006).

Η παραπάνω εικόνα συνεχίζεται μέχρι και τις 240h γήρανσης. Αυτό που αλλάζει στο χάλυβα S31254, είναι ότι μεταξύ 72h και 96h γήρανσης στους 950°C, η φάση Laves έχει αρχίσει να μειώνεται σημαντικά, αφού υπόκεινται σε αποσύνθεση στο πλέγμα ή μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα (σ). Με άλλα λόγια, στην πορεία προς την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας φαίνεται να τείνει να φτάσει μόνο η φάση σίγμα (σ), όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται και στις συγκριτικές μικρογραφίες των δύο χάλυβων της Εικόνας 3.2.30. Ωστόσο, πιθανά νιτρίδια Cr_2N βρέθηκαν και στους δύο χάλυβες, αλλά η συχνότητα παρατήρησής τους ήταν εξαιρετικά μικρή. Η φάση σίγμα (σ) επαληθεύεται για όλους τους χρόνους και από την περίθλαση ακτίνων – Χ (XRD, Εικ. 3.2.28).

Ένα τριπλό σημείο κόκκων στη μικροδομή του χάλυβα S31254 φαίνεται στην Εικόνα 3.2.31Α. Επάνω στα όρια υπάρχει η φάση σίγμα, και κοντά στο τριπλό σημείο μερικά κατακρημνίσματα φάσης Laves, όπως και ένα νιτρίδιο Cr_2N . Η μικρογραφία της Εικόνας 3.2.31Β δείχνει με μεγάλη λεπτομέρεια το πυκνό δίκτυο των ατελειών δομής που υπάρχουν σε ένα κατακρημνισμό φάσης Laves. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι οι ατέλειες έχουν, στο σύνολό τους, συγκεκριμένο προσανατολισμό.



Εικόνα 3.2.31. Μικρογραφίες TEM όπου φαίνονται Α. οι φάσεις σίγμα (σ), Laves και το νιτρίδιο Cr_2N και Β. λεπτομέρεια κατακρημνίσματος φάσης Laves (DF) όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ατέλειες της μικροδομής (S31254-950°C-240h), (Koutsoukis et al, PTM 2010).

Συνοψίζοντας τη μελέτη της μικροδομής μετά από τις θερμικές κατεργασίες των υπερωστενιτικών χαλύβων στους 950°C, φαίνεται ότι υπάρχει διαφορά στην κινητική των αντιδράσεων μεταξύ των δύο υπερωστενιτικών χαλύβων. Σε λιγότερο από 30mins, σχηματίζονται κατακρημνίσματα φάσης Laves, κυρίως στα όρια των κόκκων, και σχεδόν ταυτόχρονα παρατηρείται και η φάση σίγμα (σ), στο χάλυβα S32654. Ήδη μετά από λίγες ώρες γήρανσης η φάση σίγμα έχει επικρατήσει και η Laves σταδιακά μειώνεται, φτάνοντας μέχρι τις 240h, όπου σχεδόν η μετασταθή φάση Laves έχει μετασηματιστεί σε σίγμα (σ). Ταυτόχρονα, με την αύξηση του χρόνου υπάρχουν ελάχιστα νιτρίδια Cr_2N , καθώς και κάποια κατακρημνίσματα φάσης χ (χ). Αντιθέτως, ο μετασηματισμός της Laves σε φάση σίγμα (σ) καθυστερεί περισσότερο στο χάλυβα S31254, και η παρουσία της φάσης χ (χ) είναι πιο έντονη. Και στους δύο χάλυβες, όμως, αν και ο ρυθμό πάχυνσης των διαφόρων κατακρημνισμάτων είναι μεγαλύτερος από όλες τις προηγούμενες θερμοκρασίες, ωστόσο ο ρυθμός φύτρωσης φαίνεται να είναι μικρότερος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερα αλλά μεγαλύτερα κατακρημνίσματα.

3.2.5 Κατασκευή διαγραμμάτων TTP

Αν όλα τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τη μελέτη της μικροδομής των υπερωστενιτικών χαλύβων S31254 και S32654, συγκεντρωθούν σε ένα διάγραμμα, τότε προκύπτουν τα διαγράμματα TTP (Time-Temperature-Precipitation), των Εικόνων 3.2.32 και 3.2.33, αντίστοιχα. Απ' όσο ο συγγραφέας μπορεί να γνωρίζει, αυτή είναι η πρώτη φορά που δημοσιεύονται αυτά τα

διαγράμματα για τους συγκεκριμένους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Τα διαγράμματα TTP μοιάζουν με τα διαγράμματα TTT, με τη διαφορά ότι στα διαγράμματα TTT συνυπολογίζεται σαν έναρξη της καμπύλης η χρονική στιγμή όπου το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων βρίσκεται στο 1%.

Οι σημαντικότερες παρατηρήσεις που απορρέουν από τα διαγράμματα TTP των Εικόνων 3.2.32 και 3.2.33, είναι ότι η φάση σίγμα (σ) παρουσιάζει τη «μύτη» της καμπύλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (πιο κοντά στους 950°C) σε σχέση με τη φάση Laves (πιο κοντά στους 850°C). Επίσης, οι δύο αυτές φάσεις είναι που έχουν τη σημαντικότερη παρουσία στη μικροδομή των χαλύβων, τουλάχιστον για το χρονοδιάγραμμα που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή. Σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι η φάση χι (χ) παρουσιάζεται γενικά σε ένα υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 850°C, με μεγαλύτερη συχνότητα παρατήρησης αυτή των 950°C. Στις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές, η φάση χι (χ) συνήθως σχηματίζεται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες και μέχρι τους 900°C [55], σε αντίθεση με τη συγκεκριμένη μελέτη. Όσο για το νιτρίδιο Cr_2N , η παρουσία του είναι σαφέστερα πιο έντονη στον χάλυβα S32654, με περιεκτικότητα σε άζωτο σχεδόν 0.5%κβ, πράγμα που τον καθιστά ίσως τον πιο ισχυρά κραματωμένο ανοξειδωτο χάλυβα παραγωγής σε άζωτο.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να γίνει μία σύγκριση με τα διαγράμματα πρόβλεψης θερμοδυναμικής ισορροπίας του λογισμικού MT-DATA, των Εικόνων 3.1.1 και 3.1.2. Όπως αποδεικνύεται και πειραματικά, η φάση σίγμα (σ), σχηματίζεται και στους δύο χάλυβες και μάλιστα σε μεγαλύτερο ποσοστό στο χάλυβα S32654. Δε φαίνεται να είναι πιθανή η αποσύνθεσή της με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, σε οποιαδήποτε από τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, καθώς συνεχίζει να αναπτύσσεται, απλά με μείωση του ρυθμού ανάπτυξης. Οπότε, τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγείται κανείς αν συγκρίνει τις καμπύλες του Cr_2N , στα διαγράμματα της Εικόνας 3.1.2, καθώς οι αυξημένες ποσότητες αζώτου στο χάλυβα S32654, οδηγούν σε αυξημένα ποσοστά νιτρίδιων Cr_2N στο χάλυβα αυτό, σε σχέση με τον S31254.

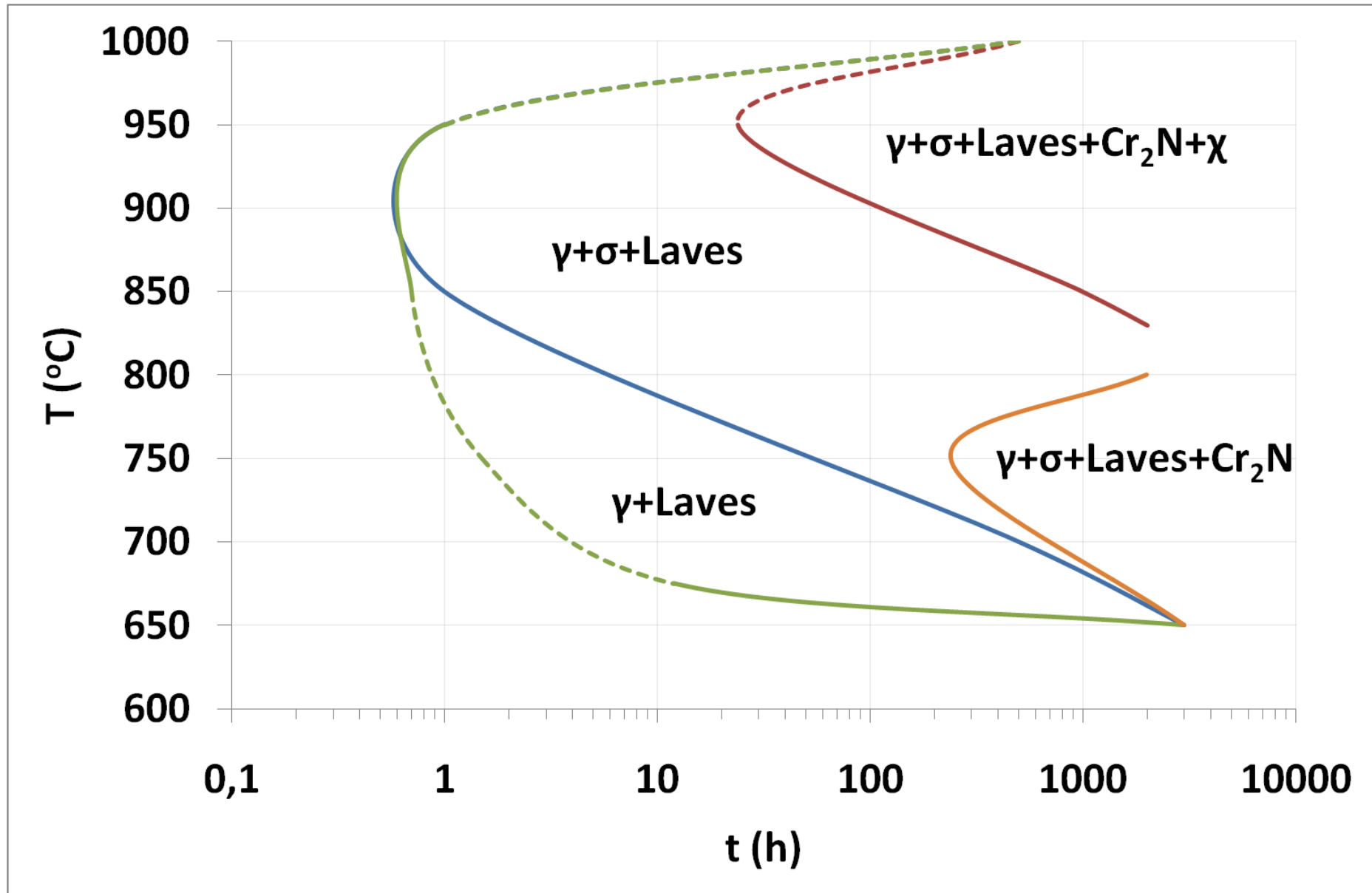
Αντιθέτως, η φάση Laves δεν αναφέρεται πουθενά στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 600°C - 1000°C, αλλά βρέθηκε σε πολύ μεγάλα ποσοστά, για τα χρονικά διαστήματα που μελετήθηκαν. Επίσης, δεδομένου ότι το κλάσμα όγκου της βρέθηκε να μειώνεται στους 950°C, μετά από αρκετές ώρες γήρανσης (περίπου 120h στον S31254 και λιγότερες στον S32654), ενισχύεται ακόμη περισσότερο η θεωρία ότι μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα (σ). Έτσι, με μια μικρή επιφύλαξη, μπορεί κανείς να καταλήξει σε δύο συμπεράσματα:

α. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης στο θερμοκρασιακό εύρος των 650°C - 950°C η φάση Laves, ως μετασταθή φάση, μετασχηματίζεται πλήρως σε φάση σίγμα (σ), ή υπόκειται αποσύνθεση στο πλέγμα του ωστενίτη, ή και τα δύο ταυτόχρονα.

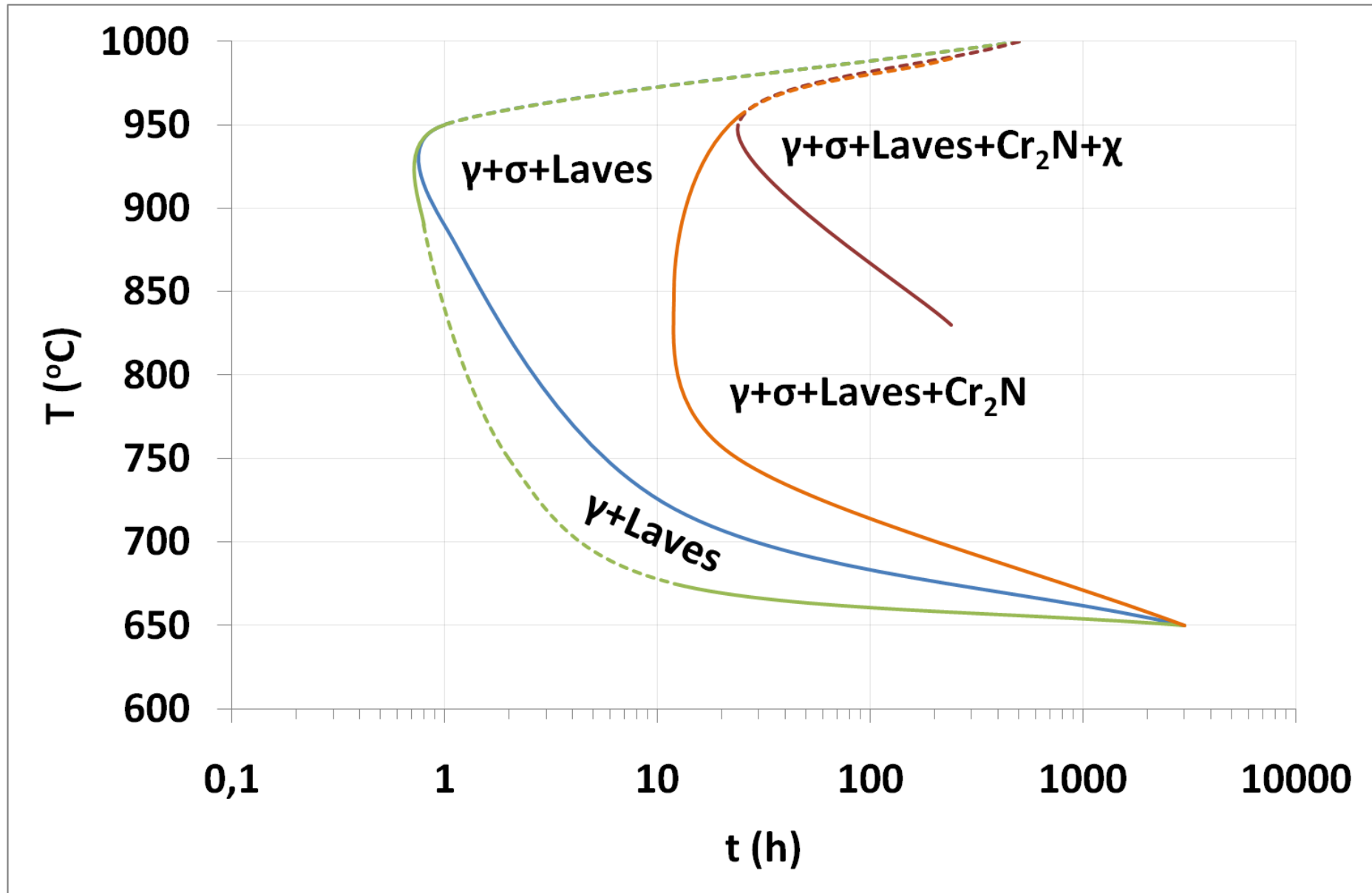
β. Το πρόγραμμα θερμοδυναμικής πρόβλεψης MT-DATA χρειάζεται ενδεχομένως βελτίωση ή καλύτερα ενημέρωση των βάσεων δεδομένων.

Η καμπύλη της φάσης χι (χ), του διαγράμματος της Εικόνας 3.1.2, φαίνεται ότι δεν έρχεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η φάση χι (χ) βρέθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες, εκεί όπου δεν αναφέρεται καθόλου από το πρόγραμμα MT-DATA, ενώ δεν παρατηρήθηκε καθόλου μεταξύ 650°C και 750°C. Το γεγονός ότι βρέθηκαν ελάχιστα κατακρημνίσματα φάσης χι (χ) στους 850°C ή 950°C, σημαίνει ότι η κινητική σχηματισμού της είναι πολύ αργή, σε σχέση με τις υπόλοιπες φάσεις. Ίσως, λοιπόν, για τα χρονικά διαστήματα που εφαρμόστηκαν (μέχρι 3000h στους 650°C και 2000h στους 750°C) να μην έχει ξεκινήσει ακόμη ο σχηματισμός της φάσης χι (χ). Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται περισσότερο, δεδομένου ότι η επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας βρίσκεται μακριά, ακόμη και μετά από 3000h στους 650°C ή 2000h στους 750°C. Επίσης, η καμπύλη της φάσης χι (χ) στο διάγραμμα της Εικόνας 3.1.2 φαίνεται να τείνει ασυμπτωματικά στο μηδέν, πράγμα που μπορεί να ερμηνεύει την ύπαρξη λιγοστών μόνο κατακρημνισμάτων της φάσης, όπως και παρατηρήθηκαν. Από την άλλη, δεν υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις μετασχηματισμού της φάσης χι (χ) σε φάση σίγμα (σ) που να δικαιολογούν την απουσία τους στο διάγραμμα της Εικόνας 3.1.2.

Τέλος, το καρβίδιο $M_{23}C_6$ δεν ανιχνεύτηκε στη συγκεκριμένη μελέτη από το TEM. Υπάρχουν ωστόσο βιβλιογραφικές αναφορές που έχουν εντοπίσει την ύπαρξή του σε υπερωστενιτικούς χάλυβες [6,31,42]. Το κλάσμα όγκου του, όμως, όταν προκύπτει είναι πολύ μικρό για να μπορέσει να ανιχνευθεί, όπως υποδεικνύει και το διάγραμμα της Εικόνας 3.1.2. Εξ' άλλου, έχει αναφερθεί ότι από το συγκεκριμένο καρβίδιο μπορεί να ξεκινά ο σχηματισμός της φάσης σίγμα (σ), πράγμα που το καθιστά μετασταθές, ιδιαίτερα σε ένα σύστημα όπου είναι πλέον γνωστό ότι η φάση σίγμα (σ) μπορεί να κυριαρχήσει στη μικροδομή αυτών των χάλυβων.



3.2.32. Πειραματικά διαγράμματα TTP για τον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254 (Κουτσούκης, 4^ο ΠΣΜΥ 2010).



3.2.33. Πειραματικά διαγράμματα TTP για τον υπερωστενιτικό χάλυβα S32654 (Κουτσούκης, 4^ο ΠΣΜΥ 2010).

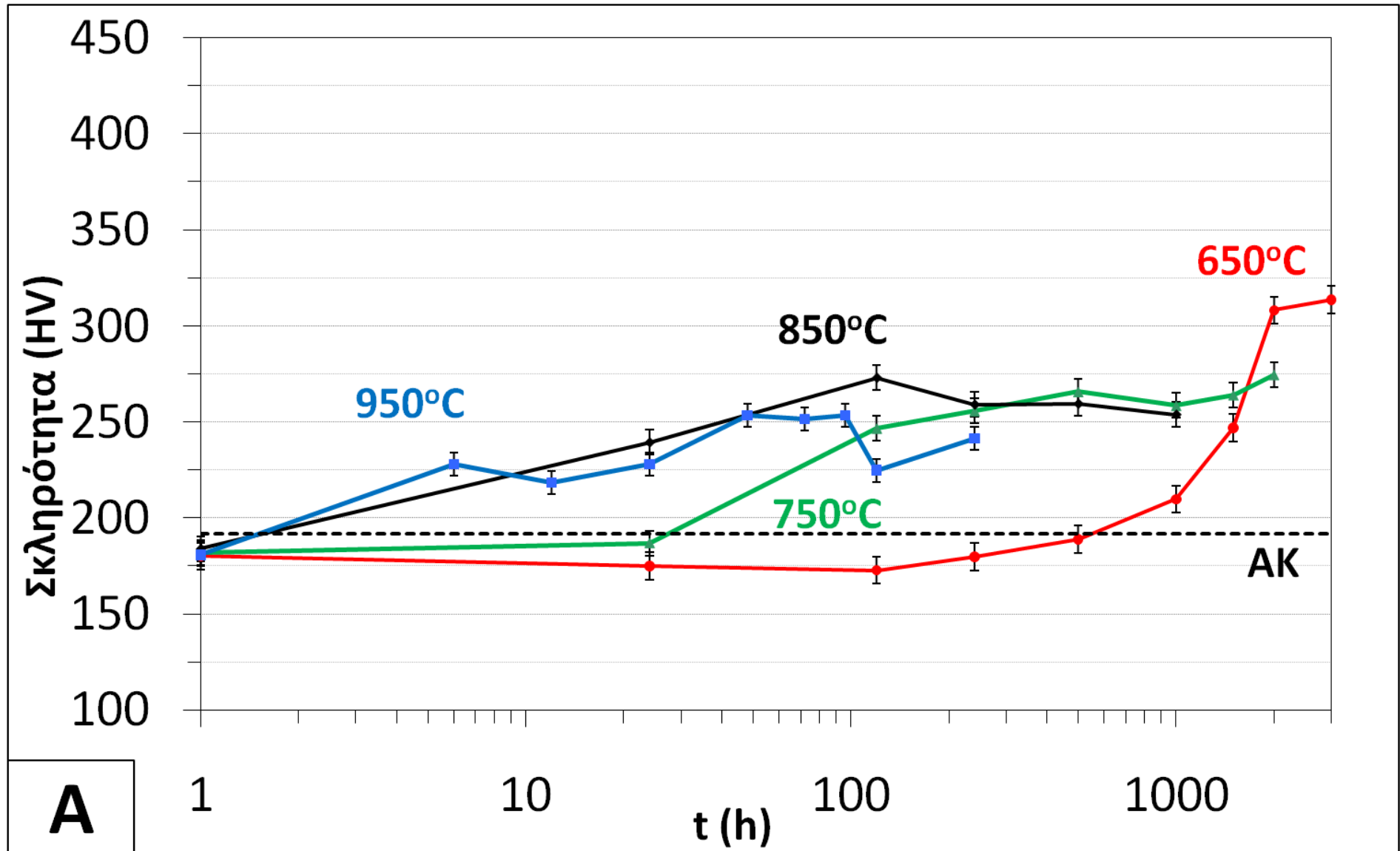
3.3 Εξέταση Μηχανικών Ιδιοτήτων

Προκειμένου να μπορέσει να γίνει συσχετισμός μεταξύ όλων των προηγούμενων αποτελεσμάτων από την εξέταση της μικροδομής των τριών χαλύβων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων. Σε όλα τα δοκίμια (S31254, S32654 και S32100) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σκληρομέτρησης τύπου Vickers, ώστε να μπορέσουν να βγουν κάποια πρώτα και βασικά συμπεράσματα. Στη συνέχεια, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα περιορισμένων πειραμάτων εφελκυσμού, στους χάλυβες S31254 και S32100 και η συσχέτισή τους με τις σκληρομετρήσεις. Από τα διαγράμματα εφελκυσμού υπολογίστηκε και η εξέλιξη της δυσθραυστότητας, ιδιότητα πολύ σημαντική για την οικογένεια των ωστενιτικών χαλύβων.

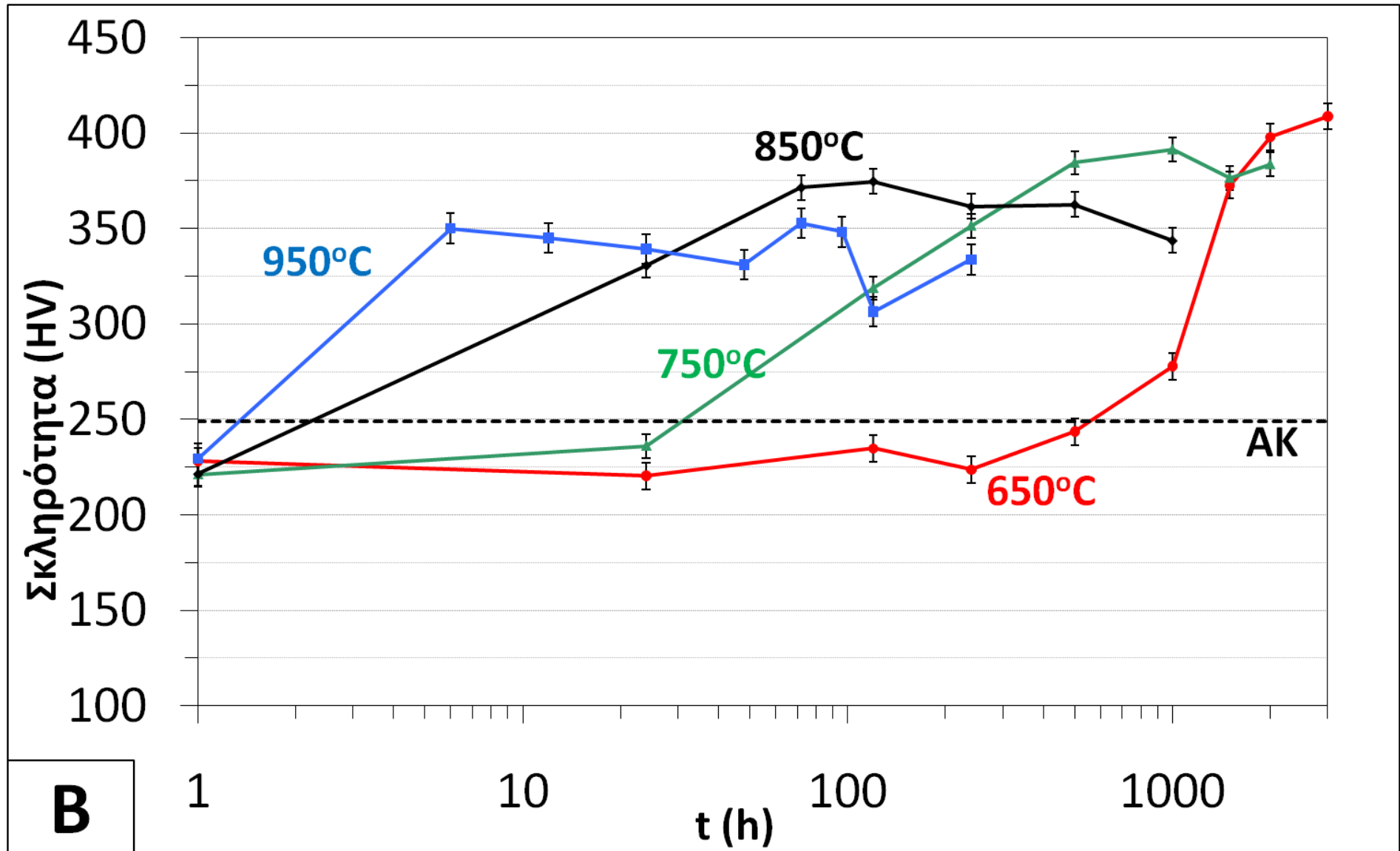
3.3.1 Δοκιμή Σκληρομέτρησης

Η μεταβολή της τιμής της σκληρότητας συναρτήσεται της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης, φαίνεται στα διαγράμματα των Εικόνων 3.3.1-3, για τους χάλυβες S31254, S32654 και S32100, αντίστοιχα. Επιλέχθηκε η ένωση των σημείων κάθε γραφικής παράστασης των διαγραμμάτων, όχι μόνο επειδή έτσι διακρίνονται καλύτερα οι τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά και για να εμφανιστεί η τάση που ακολουθεί ο κάθε χάλυβας, ανάλογα με τη θερμοκρασία και χρόνο γήρανσης. Επίσης, για λόγους συγκρισιμότητας μεταξύ των τριών χαλύβων, επιλέχθηκε η ίδια διαβάθμιση στην κλίμακα του άξονα Ψ' (άξονας σκληρότητας). Επιπλέον, στον Πίνακα 3.3.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν.

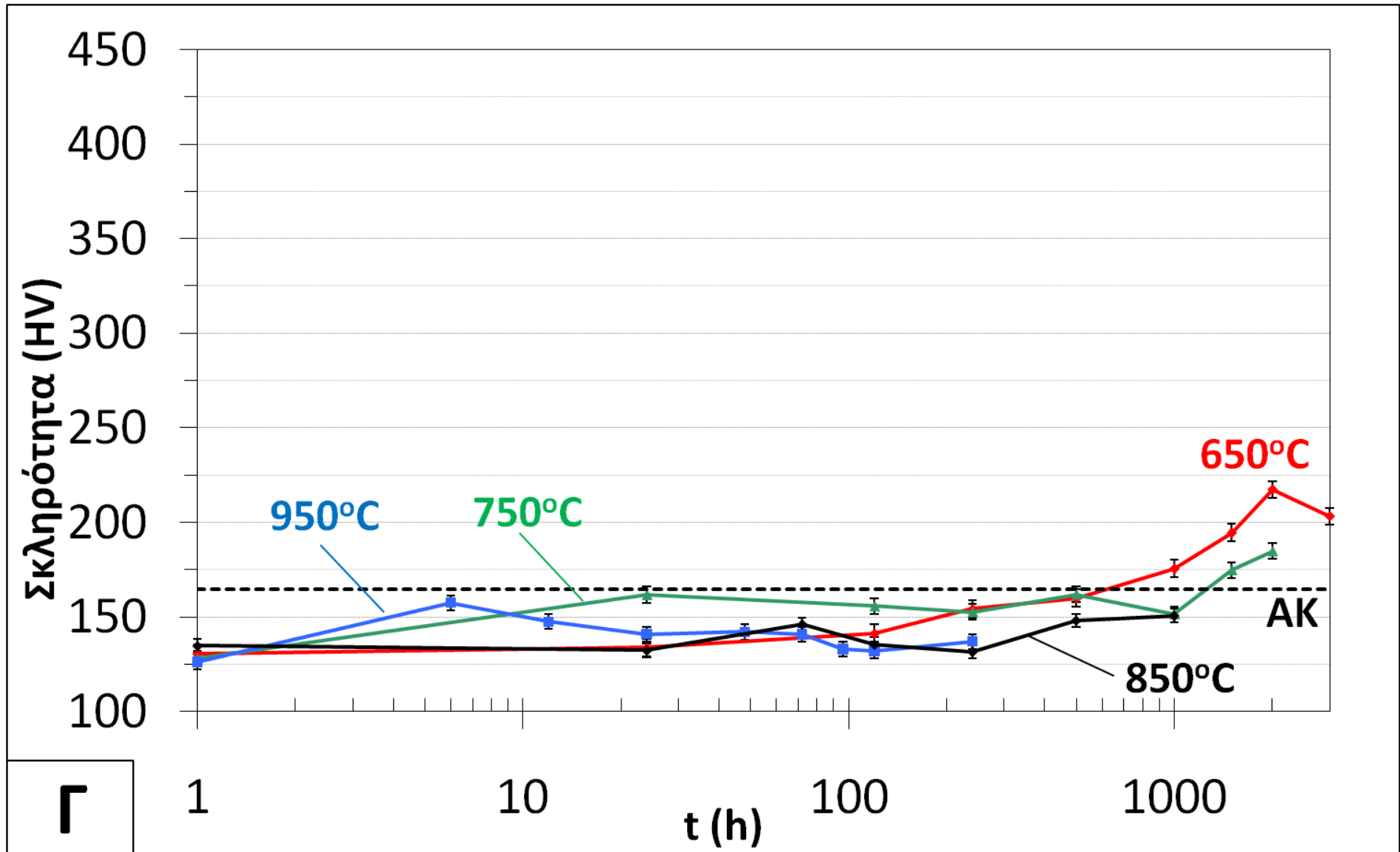
Γενικότερα, είναι γνωστό ότι ο σχηματισμός των διαφόρων κατακρημνισμάτων οδηγεί σε σκλήρωση των χαλύβων μέσω της παρεμπόδισης της κίνησης των διαταραχών του πλέγματος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.18B. Η τιμή της σκληρότητας, όμως, εξαρτάται κυρίως από παράγοντες όπως η φύση των κατακρημνισμάτων (κρυσταλλική δομή, σκληρότητα, χημική σύνθεση), το κλάσμα όγκου, το μέγεθος και η διασπορά τους στο χάλυβα. Έτσι, σε αύξηση της σκληρότητας μπορεί να οδηγήσει η αύξηση του αριθμού των κατακρημνισμάτων, η αύξηση της επιμέρους σκληρότητας των κατακρημνισμάτων, η μείωση του μεγέθους (διάμετρος) των κατακρημνισμάτων και η ομοιόμορφη διασπορά αυτών. Οι παραπάνω παράγοντες έχουν διαφορετική βαρύτητα στην αύξηση της σκληρότητας και ακριβώς αυτό είναι που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή. Επιπροσθέτως, πρέπει να ληφθούν υπ' όψη τα διαφορετικά ήδη κατακρημνισμάτων των ισχυρά κραματωμένων υπερωστενιτικών χαλύβων, με τις διαφορετικές χημικές συστάσεις και τοποθεσίες φύτρωσης και ανάπτυξης.



Εικόνα 3.3.1. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254.



Εικόνα 3.3.2. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τον υπερωστενιτικό χάλυβα **S32654**.



Εικόνα 3.3.3. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τον ωστενιτικό χάλυβα S32100.

Πίνακας 3.3.1. Συγκεντρωτικός πίνακας σκληρομετρήσεων τύπου Vickers (HV) για τους θερμικά κατεργασμένους χάλυβες S31254, S32654 και S32100, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους.

		T (°C)								
		650	±	750	±	850	±	950	±	
t (h)	AK	191,7 ± 5,3								S31254
	1	180,3	5,1	182,0	4,9	184,0	6,7	180,8	5,9	
	6							228,1	6,4	
	12							218,3	2,5	
	24	174,9	6,2	186,9	7,9	239,3	9,2	228,0	3,4	
	48							253,4	8,3	
	72					272,9	3,0	251,3	5,4	
	96							253,5	3,6	
	120	172,7	8,4	246,6	6,8	259,0	8,2	224,8	6,1	
	240	179,8	9,5	255,7	8,5	259,4	4,3	241,5	3,1	
	500	188,8	6,3	265,7	5,2	253,8	4,1			
	1000	209,8	7,3	258,5	5,9	274,6	4,3			
	1500	246,9	4,5	264,0	4,4					
	2000	308,2	6,9	274,6	3,3					
3000	313,5	3,5								
t (h)	AK	249 ± 7,4								S32654
	1	228,1	7,5	221,1	7,6	221,5	9,6	229,4	9,3	
	6							350,1	4,0	
	12							345,1	4,5	
	24	220,4	8,3	236,1	7,6	330,6	5,5	339,3	10,8	
	48							331,0	6,0	
	72					371,5	3,1	352,8	4,9	
	96							348,3	3,7	
	120	234,8	5,0	318,8	4,0	374,7	11,1	306,4	5,2	
	240	223,8	12,3	351,4	5,5	361,5	2,1	333,8	4,5	
	500	243,6	5,9	384,4	8,6	362,5	4,3			
	1000	277,9	4,7	391,3	5,4	343,7	5,4			
	1500	372,6	3,1	376,5	5,9					
	2000	398,0	3,5	383,6	4,9					
3000	408,8	5,9								
t (h)	AK	164,7 ± 6,1								S32100
	1	130,6	4,0	128,0	4,2	134,7	3,4	126,2	3,4	
	6							157,5	2,6	
	12							147,5	2,0	
	24	133,8	4,2	161,7	3,3	132,3	3,0	140,9	5,9	
	48							142,0	4,3	
	72					146,2	1,0	140,8	2,8	
	96							133,0	2,9	
	120	141,3	3,5	155,7	2,6	135,5	4,6	132,1	3,4	
	240	154,3	5,3	152,7	8,4	131,6	4,7	137,0	2,7	
	500	160,0	4,5	161,9	3,6	148,2	5,3			
	1000	175,5	6,5	151,4	3,7	150,8	3,0			
	1500	194,5	6,5	174,8	3,8					
	2000	217,3	3,1	184,8	3,7					
3000	203,2	6,2								

Πάντως, στις περισσότερες περιπτώσεις ισοθερμοκρασιακής γήρανσης αυτό που αναμένεται να προκύψει είναι τυπικές καμπύλες γήρανσης, όπου διακρίνονται τρία στάδια. Η αρχική αύξηση της σκληρότητας λόγω κατακρήμνισης και ανάπτυξης των διαφόρων δευτερευουσών φάσεων και στη συνέχεια, αφού η αύξηση αυτή φτάσει σε ένα μέγιστο σημείο (βελτιστοποίηση του συνόλου των παραπάνω παραγόντων σκλήρωσης), επέρχεται η πάχυνση των κατακρημνισμάτων και η πτώση της σκληρότητας, ποτέ όμως κάτω από την αρχική της τιμή. Αυτό ακριβώς συμβαίνει και στα διαγράμματα των Εικόνων 3.3.1-3. Μάλιστα, είναι φανερό η ομοιότητα στη συμπεριφορά της σκληρότητας στους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες (Εικ. 3.3.1-2), όπου για κάθε θερμοκρασία παρατηρείται η ίδια αυξομείωση της καμπύλης.

Αυτό που συμβαίνει αρχικά σε όλους τους χάλυβες, για όλες τις θερμοκρασίες κατεργασίας, είναι η πτώση της αρχικής σκληρότητας. Ο λόγος είναι η απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων, που είναι προϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας των χαλύβων (συνήθως από το στάδιο της θερμής/ψυχρής έλασης). Το ποσοστό πτώσης της αρχικής σκληρότητας είναι λίγο μεγαλύτερο για τον S32654, πράγμα αναμενόμενο λόγω του αυξημένου ποσοστού κραματικών στοιχείων. Καθώς λοιπόν ο χρόνος θερμικής κατεργασίας αυξάνει, η σκληρότητα πέφτει με μικρό ρυθμό, λόγω απαλοιφής των εσωτερικών τάσεων, και ταυτόχρονα αυξάνεται λόγω του σχηματισμού των κατακρημνισμάτων, με ρυθμό ο οποίος ποικίλει, ανάλογα με τη συνολική επίδραση των παραγόντων σκλήρωσης που αναφέρθηκαν πιο πάνω (μέγεθος, διασπορά κ.τ.λ. των κατακρημνισμάτων). Ουσιαστικά, οι καμπύλες των Εικόνων 3.3.1-3 αντιπροσωπεύουν το συνδυαστικό αποτέλεσμα που έχουν οι παραπάνω παράγοντες στην επίδραση της σκληρότητας. Έτσι εξηγείται η παρατεταμένη χαμηλή σκληρότητα (κάτω της αρχικής) των υπερωστενιτικών χαλύβων στους 650°C, μέχρι και 500h γήρανσης, και η σχετικά πρόωμη, απότομη αύξησή της στους 950°C (Εικ. 3.3.1-2). Μάλιστα, ο αρχικός ρυθμός ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων είναι ανάλογος της αύξησης της κλίσης της καμπύλης σκλήρωσης, κατά τις πρώτες ώρες θερμικής κατεργασίας.

Παρατηρώντας τις καμπύλες των 650°C (Εικ. 3.3.1-2), φαίνεται ότι η σκλήρωση με κατακρήμνιση της φάσης Laves αρχίζει να επιδρά μετά τις 500h γήρανσης, όταν το ποσοστό της φάσης στους χάλυβες αρχίζει να αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό και η διασπορά της φάσης πιο ομοιόμορφη (βλ. Εικ. 3.2.3). Από εκείνο το σημείο και μετά αυξάνεται αργά και σταδιακά το μέγεθος των κατακρημνισμάτων της φάσης Laves μέχρι και τις 3000h, όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας για το χάλυβα S31254 (313.5HV) και S32654 (408.8HV). Η ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων πραγματοποιείται πολύ αργά στους 650°C, πράγμα που σημαίνει ότι απαιτείται αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα μέχρι την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Μάλιστα, σε θερμοκρασίες της τάξης των 600°C, ο A.F. Padilha et al. έχει πραγματοποιήσει ισοθερμοκρασιακή γήρανση σε κοινούς ωστενιτικούς χάλυβες μέχρι και 10έτη (100.000h) [238,239], ενώ σε εξίσου μεγάλους χρόνους γήρανσης, σε ωστενιτικούς χάλυβες έχουν πειραματιστεί και άλλοι ερευνητές [126,170,240]. Η συνολική αύξηση της σκληρότητας στο χάλυβα S31254, οφείλεται κατά ένα μικρότερο ποσοστό και στη φάση σίγμα (σ), ιδιαίτερα μετά τις 2000h γήρανσης, όπου η παρουσία της γίνεται πιο έντονη στα τριπλά σημεία και τα όρια των κόκκων. Έτσι εξηγείται, πιθανότατα, η απότομη αύξηση της σκληρότητας μετά τις 1500h-2000h

γήρανσης στο χάλυβα S32654. Επίσης, η ανάπτυξη της ογκώδους φάσης σίγμα (σ) στα όρια κόκκων μειώνει και την συνολική ολκιμότητα των υπερωστενιτικών χαλύβων, ιδιότητα που μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη σκληρότητα. Επιπλέον, από τη φύση της η φάση σίγμα (σ) είναι μια πολύ σκληρή και ψαθυρή φάση, έχοντας τιμές σκληρότητας πολλαπλάσιες της σκληρότητας του χάλυβα.

Καθώς οι αντιδράσεις κατακρήμνισης είναι σαφέστερα πολύ πιο αργές στον ωστενιτικό χάλυβα S32100, η επίδραση της θερμοκρασίας στην απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων υπερτερεί αυτής της κατακρήμνισης δευτερευουσών φάσεων. Έτσι, για το μεγαλύτερο μέρος των θερμικών κατεργασιών, σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα της διατριβής (650°C - 950°C) οι τιμές σκληρότητας βρίσκονται κάτω από την αρχική τιμή (Εικ. 3.3.3). Η ύπαρξη των λιγοστών κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων, μετά από περίπου 1000h γήρανσης στους 650°C και 750°C , είναι αυτή που θα οδηγήσει σε αύξηση της σκληρότητας στον ωστενιτικό χάλυβα.

Η απότομη αύξηση της σκληρότητας στις καμπύλες των 750°C επέρχεται μετά από 24h γήρανσης, πολύ νωρίτερα σε σχέση με αυτή των 650°C (στις 500h), πράγμα που ισχύει για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες (Εικ. 3.3.1-2). Τώρα, όμως, η αύξηση δεν οφείλεται μόνο στην ουσιαστική έναρξη της ανάπτυξης της φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων, αλλά στη συνεχή φύτρωση και ανάπτυξη κατακρημνισμάτων φάσης Laves. Μάλιστα, η δημιουργία πολλαπλών μηχανικών μικρο-δίδυμων κρυστάλλων που παρατηρήθηκε μέσω εξέτασης στο TEM μαρτυρεί την άμεση επίδραση της φάσης σίγμα (σ) (Εικ. 3.2.14). Αυτό που έχει ενδιαφέρον, είναι η σύγκριση του διαφορετικού ρυθμού ανάπτυξης για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Έτσι, η αύξηση του ποσοστού της σκληρότητας από τις 24h μέχρι τις 500h-1000h, όπου παρατηρείται ένα μέγιστο και στα δύο διαγράμματα (Εικ. 3.3.1-2), είναι περίπου 42% για τον S31254 και 65% για τον S32654. Μέσα σε αυτό το διάστημα, ο ρυθμός ανάπτυξης της φάσης Laves είναι παρόμοιος για τους δύο χάλυβες, και μάλιστα το ποσοστό της συγκεκριμένης φάσης είναι μεγαλύτερο στον S31254 (Εικ. 3.2.12). Αντιθέτως, το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) είναι σημαντικά μεγαλύτερο στο χάλυβα S32654. Αυτό σημαίνει ότι τον κύριο λόγο για την αύξηση της σκληρότητας στο χάλυβα S32654 τον έχει η φάση σίγμα (σ), ενώ στο χάλυβα S31254 η φάση Laves. Μετά από 2000h γήρανσης στους 750°C , η τιμή της σκληρότητας φαίνεται να σταθεροποιείται, πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοδυναμική ισορροπία βρίσκεται σίγουρα πολύ πιο κοντά, σε σχέση με τους 650°C .

Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των 750°C , έχει η εξέλιξη της σκληρότητας στους 850°C , για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Μάλιστα, οι καμπύλες των 850°C (Εικ. 3.3.1-2) ταιριάζουν απόλυτα στο προφίλ των τριών σταδίων της τυπικής καμπύλης σκλήρωσης, δηλαδή αρχική αύξηση της σκληρότητας μέχρι ένα μέγιστο σημείο και κατόπιν μερική πτώση αυτής και σταθεροποίηση της σκληρότητας. Και στους δύο χάλυβες η έναρξη της αύξησης της σκληρότητας γίνεται μόλις μετά από λίγες ώρες γήρανσης, ενώ η μέγιστη τιμή της για τους 850°C παρατηρείται κοντά στις 120h. Και την περίπτωση των 850°C , το ποσοστό αύξησης της σκληρότητας από την ΑΚ μέχρι τη μέγιστη τιμή της (120h), είναι περίπου 35% για το χάλυβα S31254 και 50% για το χάλυβα S32654. Και πάλι, ο κύριος λόγος αύξησης της σκληρότητας στο χάλυβα S31254 είναι ο

βελτιστοποιημένος συνδυασμός της διασποράς της φάσης Laves στο εσωτερικό των κόκκων με την ανάπτυξη της φάσης σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων. Αυτό ισχύει πριν τις, περίπου, 120h, γιατί μετά ξεκινά η πάχυνση της φάσης σίγμα (σ), η οποία ευθύνεται για την περαιτέρω πτώση της σκληρότητας. Μάλιστα, παρατηρήθηκε ότι ακόμα και σε μεγάλους χρόνους γήρανσης, η φάση Laves περιορίζει τη διάμετρό της σε μόλις μερικά μm , σε αντίθεση με τη φάση σίγμα (σ) που φτάνει σε πολύ μεγαλύτερες διαμέτρους (πάνω από 10 μm). Αυτό που παρατηρήθηκε πιο έντονα στη θερμοκρασία των 850°C από τις υπόλοιπες θερμοκρασίες, ήταν ο αυξημένος αριθμός των διαταραχών του πλέγματος. Αυτό είναι συνεπακόλουθο του μεγάλου αριθμού φύτρωσης αλλά και ανάπτυξης, τόσο της φάσης σίγμα (σ), όσο και της Laves. Η θερμική κατεργασία στους 850°C για 2000h οδήγησε στην πλήρη οξειδωση των δοκιμίων, πράγμα που θα μπορούσε να ερμηνευθεί ότι η επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος είναι κοντά στο μέγιστο χρόνο γήρανσης των 1000h.

Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξέλιξη της σκληρότητας των υπερωστενιτικών χαλύβων στους 950°C. Η τιμή της σκληρότητας ανεβαίνει σε ένα μέγιστο, μόλις λίγες ώρες μετά την έναρξη της θερμικής κατεργασίας (περίπου στις 6h, Εικ. 3.3.2). Σε εκείνο το χρονικό σημείο, στη μικροδομή του χάλυβα S32654, επικρατεί η φάση σίγμα στα όρια των κόκκων, αλλά και στο εσωτερικό, ενώ ταυτόχρονα πιο μικρά κατακρημνίσματα φάσης Laves βρίσκονται διάσπαρτα κυρίως στο εσωτερικό των κόκκων (Εικ. 3.2.26). Στη συνέχεια, η σκληρότητα πρακτικά διατηρείται στο χάλυβα S32654 και αυξάνει ελαφρώς στο χάλυβα S31254. Έπειτα, μετά από περίπου 96h, η πτώση της σκληρότητας γίνεται μεγαλύτερη, λόγω πάχυνσης των κατακρημνισμάτων της φάσης σίγμα (σ). Καταλήγει, όμως, να αυξηθεί περαιτέρω μετά από 240h γήρανσης, επειδή πλέον το κλάσμα όγκου της πολύ σκληρής και ογκώδους φάσης σίγμα (σ) είναι τόσο μεγάλο που ουσιαστικά προκύπτει σκλήρωση από παρουσία δεύτερης φάσης. Παρόμοια εξήγηση δίνεται και για το χάλυβα S31254 (Εικ. 3.3.1), μόνο που η αυξημένη σκληρότητα μετά από 6h γήρανσης αποδίδεται περισσότερο στη φάση Laves.

Όπως φαίνεται, το καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη της σκληρότητας στους υπερωστενιτικούς χάλυβες αναλαμβάνουν οι φάσεις σίγμα (σ) και Laves. Σίγουρα υπάρχει κάποια επίδραση στη σκληρότητα των δύο άλλων φάσεων που παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη της μικροδομής, τις φάσεις χ (χ) και το νιτρίδιο Cr_2N , αλλά με δεδομένο το κατά πολύ μικρότερο κλάσμα όγκου τους και την επιλεκτική εμφάνισή τους, είναι ασφαλές να θεωρηθεί ότι ο ρόλος αυτός είναι ελάχιστος σημασίας. Το ίδιο ισχύει κατά πολύ περισσότερο και για τα διάφορα καρβιδίων ή άλλες δευτερεύουσες φάσεις που ενδεχομένως υπάρχουν στη μικροδομή του χάλυβα και δεν έχουν εντοπιστεί.

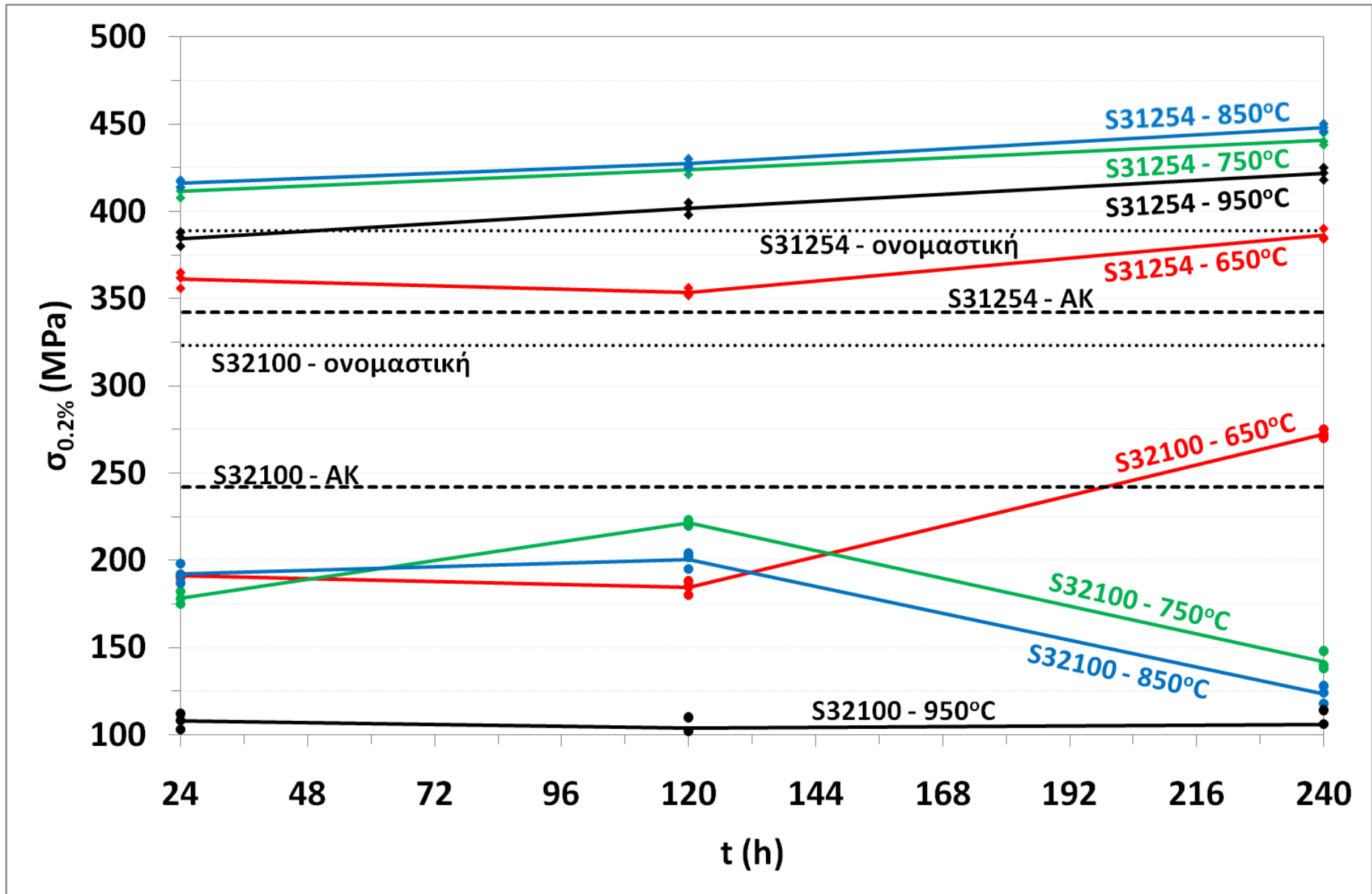
3.3.2 Δοκιμή Εφελκυσμού

Δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254 και στον ωστενιτικό S32100. Τα αποτελέσματα χωρίζονται σε τρία διαφορετικά διαγράμματα, όπου παρουσιάζονται το όριο διαρροής, $\sigma_{0.2\%}$ (Εικ. 3.3.4), το όριο θραύσης, UTS (Εικ. 3.3.5) και η επί

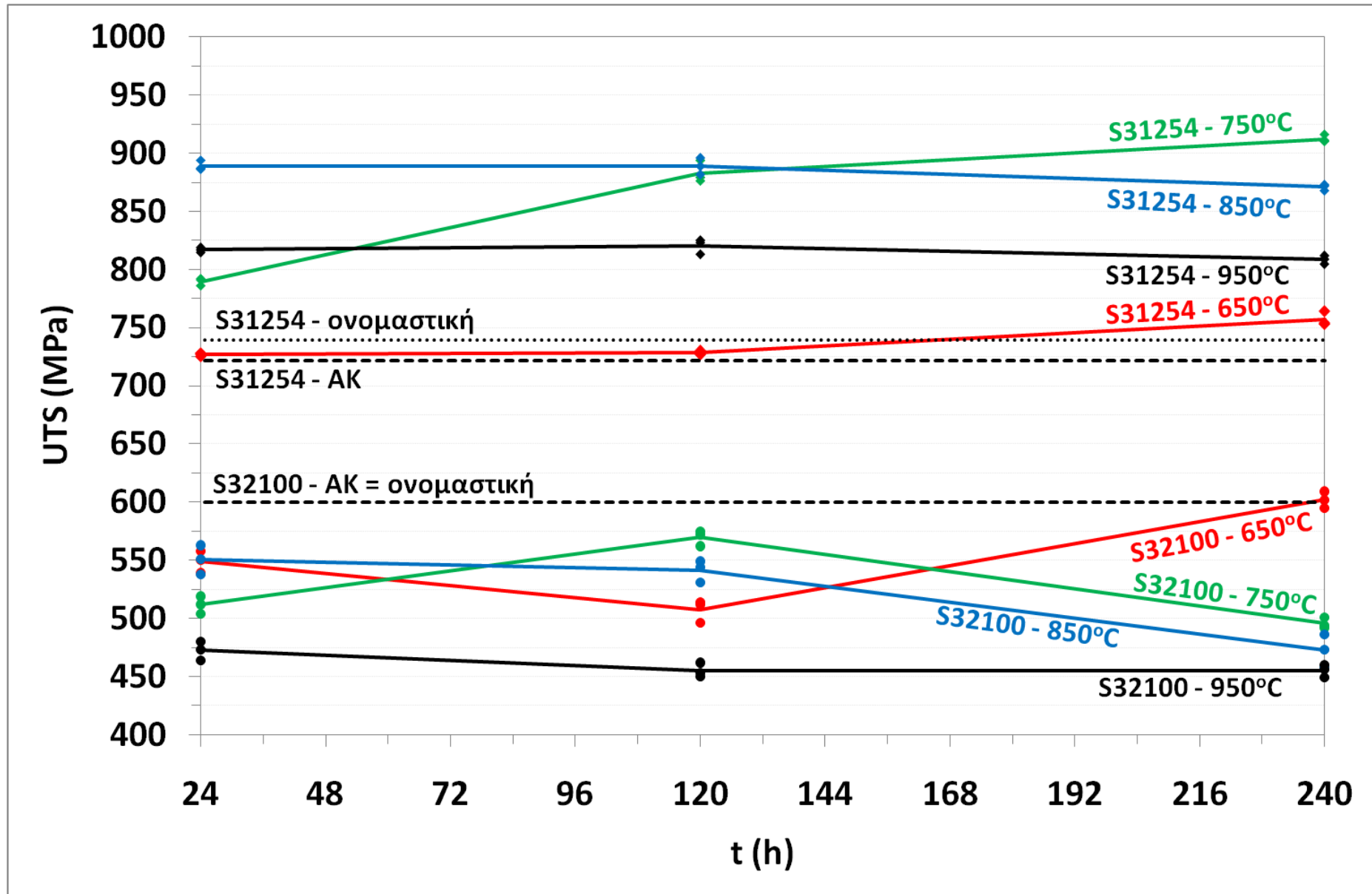
τοις εκατό επιμήκυνση, ε% (Εικ. 3.3.6), συναρτήσει του χρόνου γήρανσης για διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης, έχουν προστεθεί και στα διαγράμματα οι ονομαστικές τιμές των διαφόρων ιδιοτήτων, οι οποίες συνόδευσαν το υλικό κατά την παραλαβή του. Για κάθε θερμική κατεργασία και οι τρεις τιμές βρίσκονται επάνω στα διαγράμματα, ενώ οι γραμμές ενώνουν τα σημεία που προκύπτουν από το μέσο όρο κάθε τριάδας τιμών και έχουν τοποθετηθεί για διευκόλυνση, όπως ακριβώς συνέβη και στα διαγράμματα της σκληρότητας. Στον Πίνακα 3.3.2 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι τιμές των διαφόρων μεγεθών της δοκιμής εφελκυσμού που μετρήθηκαν.

Κατ' αρχάς, δεν πρέπει να μείνει ασχολίαστο το γεγονός ότι υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ των ονομαστικών τιμών της κατασκευάστριας εταιρείας και των πειραματικών, όσον αφορά στην επιμήκυνση των χαλύβων στην αρχική τους κατάσταση (Εικ. 3.3.6). Η επιμήκυνση στην αρχική κατάσταση μετρήθηκε περίπου 40% και 44% μεγαλύτερη από την ονομαστική, για τους χάλυβες S31254 και S32100, αντίστοιχα. Βέβαια, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι συνήθως οι κατασκευάστριες εταιρείες δημοσιεύουν τις ελάχιστες/μέγιστες επιδόσεις των προϊόντων τους, καθώς και το ότι δεν είναι σαφείς οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά που βρέθηκε στην επιμήκυνση είναι σημαντική. Αντιθέτως, συμπίπτουν τα αποτελέσματα όσον αφορά στο όριο θραύσης (Εικ. 3.3.5). Ακόμη, υπάρχει διαφοροποίηση στις ονομαστικές τιμές του συμβατικού ορίου διαρροής $\sigma_{0.2\%}$ (Εικ. 3.3.4), καθώς μετρήθηκε μείωση κατά περίπου 13% και 38%, στους χάλυβες S31254 και S32100, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, οι τιμές στην ΑΚ θεωρούνται εξαιρετικές για την κατηγορία των χαλύβων, αν σκεφτεί κανείς ότι πρώτο μέλημα των ανοξείδωτων χαλύβων είναι η αντοχή στη διάβρωση και ακολουθούν οι επιδόσεις στις μηχανικές ιδιότητες. Ιδιαίτερα ο υπερωστενιτικός S31254, υψηλά όρια διαρροής (340Μρα) και θραύσης (725Μρα) με αξιοζήλευτη ολκιμότητα (62%).

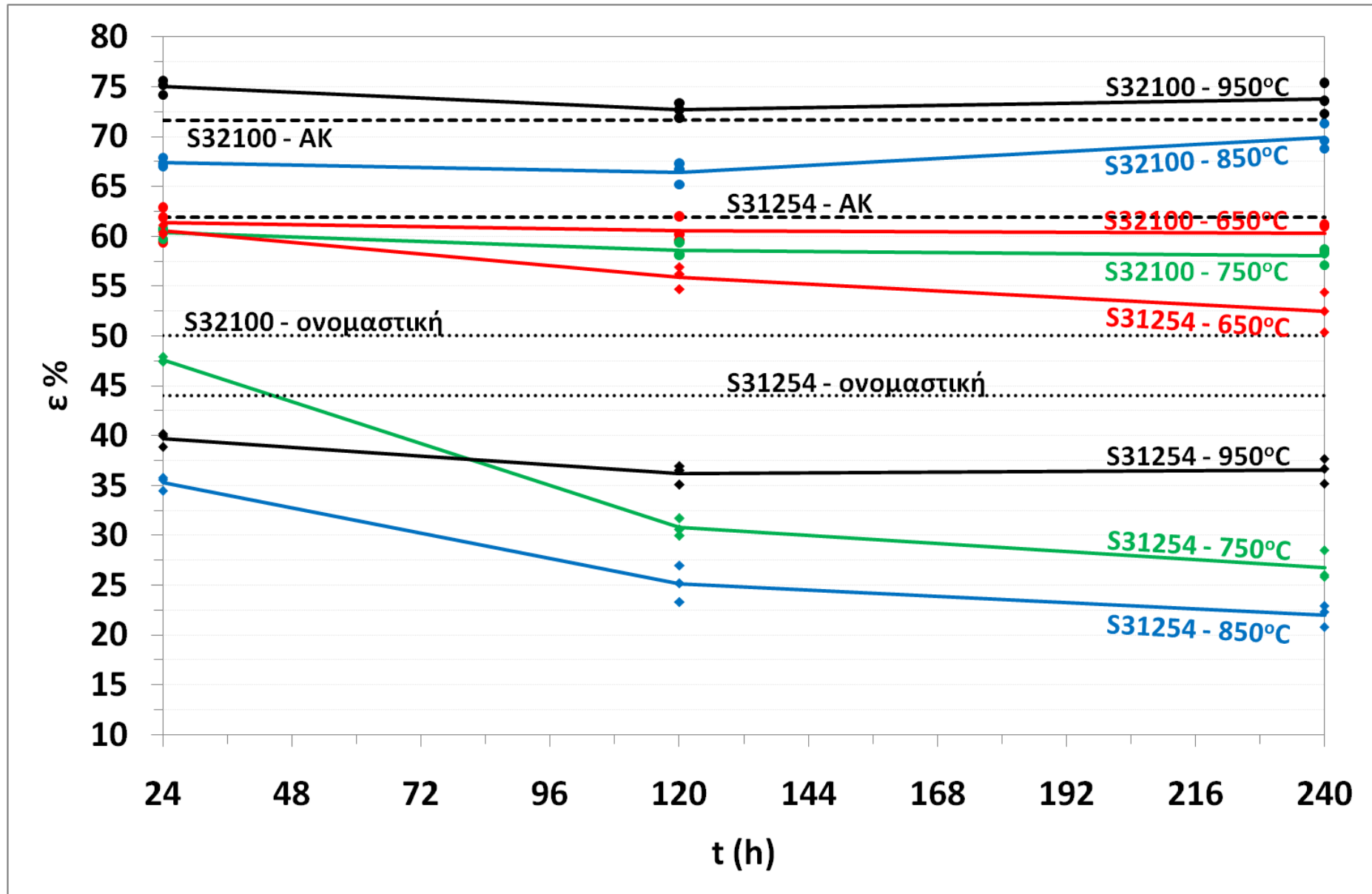
Σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο χαλύβων παρατηρήθηκε στο χαρακτήρα της θραύσης των δοκιμών εφελκυσμού. Όλα τα δοκίμια του ωστενιτικού χάλυβα, παρουσίασαν χαρακτήρα όλκιμης θραύσης, δημιουργώντας το χαρακτηριστικό «λαιμό», λίγο πριν τη θραύση τους. Μια τυπική θραυστογραφία του χάλυβα S32100 φαίνεται στην Εικόνα 3.3.7. Στην εικόνα διακρίνονται τα χαρακτηριστικά «λακκάκια» (dimples) της όλκιμης θραύσης. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποτελέσματα των θραυστογραφιών του υπερωστενιτικού χάλυβα S31254. Τα δοκίμια εφελκυσμού του χάλυβα S31254 της ΑΚ και των θερμικών κατεργασιών για 24h και 120h στους 650°C, παρουσίασαν χαρακτήρα όλκιμης θραύσης, εμφανίζοντας το χαρακτηριστικό «λαιμό». Τα δοκίμια των θερμικών κατεργασιών για 240h στους 650°C και 24h στους 750°C, παρουσίασαν μικτό χαρακτήρα όλκιμης και ψαθυρής θραύσης, εμφανίζοντας πολύ μικρότερο «λαιμό» και χαρακτηριστικά ψαθυρής θραύσης (Εικόνες 3.3.8Α). Όλα τα υπόλοιπα δοκίμια παρουσίασαν χαρακτήρα ψαθυρής θραύσης, χωρίς το σχηματισμό του χαρακτηριστικού «λαιμού» (Εικ. 3.3.9).



Εικόνα 3.3.4. Μεταβολή του ορίου διαρροής (MPa) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για διάφορες θερμοκρασίες για τους χάλυβες S31254 και S32100.



Εικόνα 3.3.5. Μεταβολή του ορίου θραύσης (MPa) συναρτήσει του χρόνου γήρανσης, για διάφορες θερμοκρασίες για τους χάλυβες S31254 και S32100.

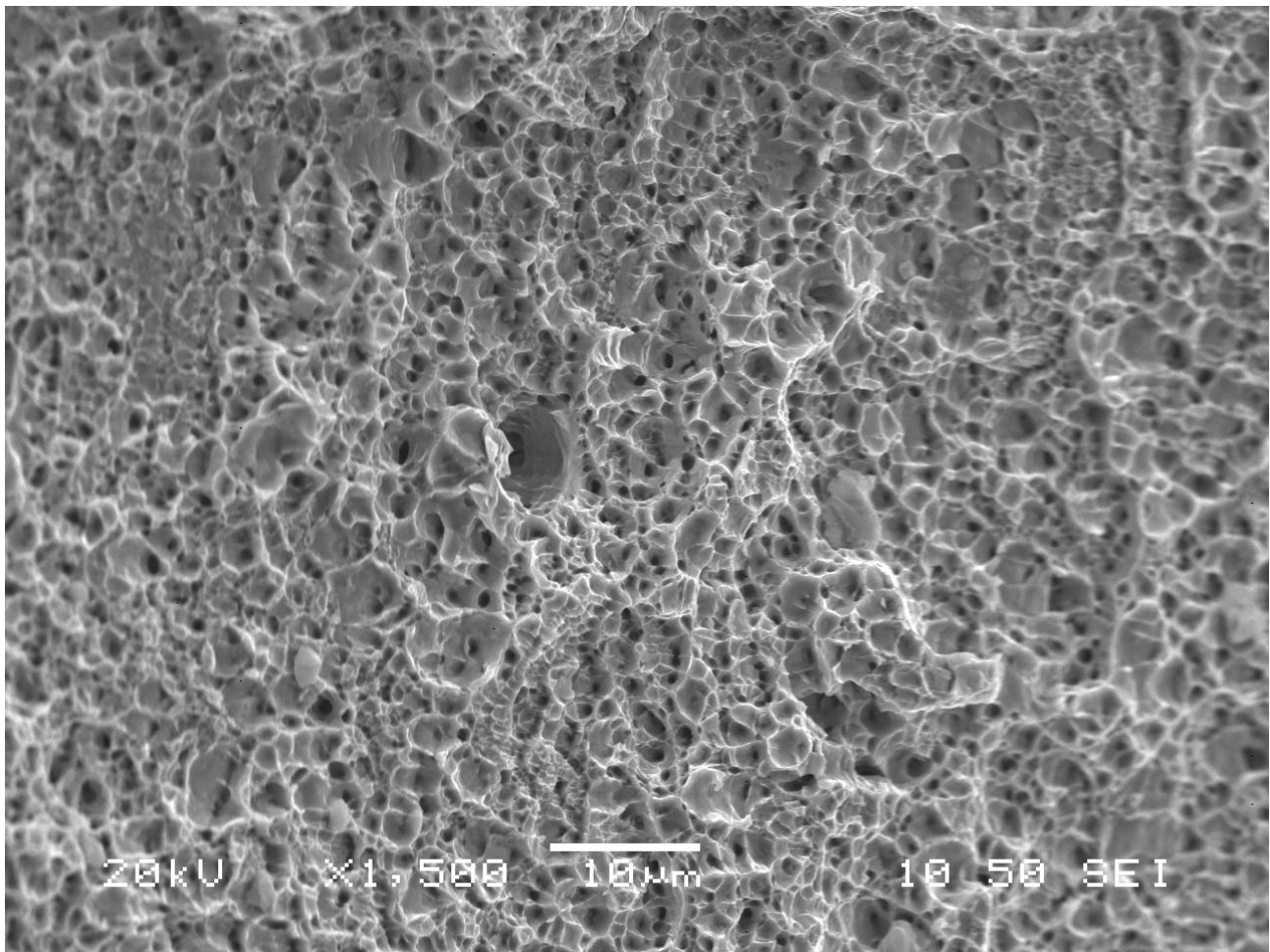


Εικόνα 3.3.6. Μεταβολή της επιμήκυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου γήρασης, για διάφορες θερμοκρασίες για τους χάλυβες S31254 και S32100.

Πίνακας 3.3.2. Συγκεντρωτικός πίνακας δοκιμών εφελκυσμού για τους θερμικά κατεργασμένους χάλυβες S31254 και S32100, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους.

TX-T-t	σ0.2% (MPa)	UTS (MPa)	ε%	TX-T-t	σ0.2% (MPa)	UTS (MPa)	ε%
321-AK	240	599	70,8	254-AK	340	725	62,3
321-AK	242	601	72,5	254-AK	342	721	61,7
321-AK	244	600	71,7	254-AK	345	718	61,7
321-650-24	190	539	61,9	254-650-24	362	727	60,2
321-650-24	192	558	59,4	254-650-24	365	725	61,1
321-650-24	191	550	62,9	254-650-24	356	728	60,4
321-650-120	180	496	60,2	254-650-120	352	728	54,7
321-650-120	185	512	59,6	254-650-120	356	727	56,2
321-650-120	188	514	62	254-650-120	353	730	56,9
321-650-240	275	609	58,6	254-650-240	385	754	54,4
321-650-240	270	595	61	254-650-240	390	764	50,4
321-650-240	272	602	61,2	254-650-240	384	753	52,5
321-750-24	175	504	60,8	254-750-24	412	791	47,9
321-750-24	182	519	60,6	254-750-24	414	792	47,5
321-750-24	178	512	59,7	254-750-24	408	786	47,4
321-750-120	223	575	59,4	254-750-120	421	876	30
321-750-120	220	562	58,1	254-750-120	426	894	30,6
321-750-120	221	572	58,2	254-750-120	425	879	31,7
321-750-240	138	492	58,7	254-750-240	438	911	28,5
321-750-240	140	501	58,3	254-750-240	440	910	26
321-750-240	148	494	57,1	254-750-240	445	916	25,8
321-850-24	198	563	67,9	254-850-24	414	887	35,8
321-850-24	192	551	67,3	254-850-24	418	894	35,6
321-850-24	187	538	67	254-850-24	417	886	34,5
321-850-120	202	544	67,3	254-850-120	425	882	23,3
321-850-120	204	549	65,2	254-850-120	427	889	25,2
321-850-120	195	531	66,7	254-850-120	430	896	27
321-850-240	124	473	69,6	254-850-240	446	872	22,9
321-850-240	118	458	68,8	254-850-240	450	873	22,3
321-850-240	128	486	71,3	254-850-240	448	868	20,8
321-950-24	108	473	75,2	254-950-24	385	817	38,9
321-950-24	103	464	74,2	254-950-24	380	815	40,2
321-950-24	112	480	75,6	254-950-24	388	819	40
321-950-120	110	462	73,4	254-950-120	402	813	36,9
321-950-120	102	453	72,7	254-950-120	398	825	36,5
321-950-120	99	450	71,9	254-950-120	405	823	35,1
321-950-240	98	449	73,6	254-950-240	425	812	35,2
321-950-240	106	456	75,4	254-950-240	422	809	36,7
321-950-240	114	460	72,3	254-950-240	418	805	37,7

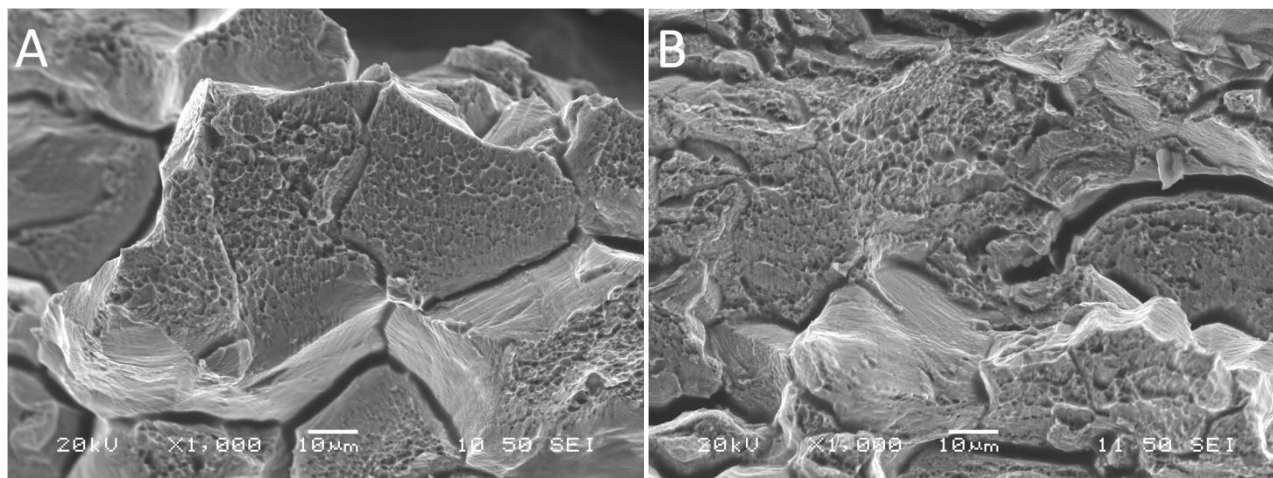
TX-T-t: Τύπος Χάλυβα – θερμοκρασία – χρόνος, σ_{0.2%}: Όριο διαρροής, UTS: Όριο θραύσης, ε%: επί τοις εκατό επιμήκυνση.



3.3.7. Θραυστογραφία του χάλυβα S32100 (850°C-240h) όπου αποδεικνύεται ο όλκιμος χαρακτήρας της θραύσης. Διακρίνονται τα χαρακτηριστικές οπές (dimples).

Ξεκινώντας από τη θερμοκρασία των 650°C, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή στο όριο διαρροής ή θραύσης για τον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254. Όλες οι τιμές διατηρούνται κοντά στις τιμές AK μέχρι και τις 240h γήρανσης. Μία μικρή αύξηση στο όρια διαρροής (Εικ. 3.3.4) και θραύσης (Εικ. 3.3.5), οφείλεται στο σχηματισμό των πρώτων κατακρημνισμάτων φάσης Laves (Εικ. 3.2.2). Η ίδια εξήγηση δίνεται στη σχετική πτώση της ποσοστιαίας επιμήκυνσης, μετά από 240h γήρανσης (Εικ. 3.3.6). Ο χαρακτήρας της θραύσης των δοκιμίων των 24h στους 650°C, για τον S31254, έδειξε όλκιμη θραύση. Ο χαρακτήρας αυτός όμως μεταβάλλεται σε πιο ψαθυρό, καθώς αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης και σχηματίζονται κατακρημνίσματα. Έτσι, στην Εικόνα 3.3.8Α φαίνεται ο μικτός χαρακτήρας όλκιμης και ψαθυρής θραύσης που υπέστη ο χάλυβας μετά τη θερμική κατεργασία των 240h, αφού παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά «λακκάκια» (dimples) που συνοδεύουν μία όλκιμη θραύση, αλλά και απότομες αποκολλήσεις υλικού (cleavage) που συνοδεύουν μία ψαθυρή θραύση. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα που παρατηρούνται στον ωστενιτικό S32100 επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά. Ήδη, μετά από 24h γήρανσης στους 650°C, όριο διαρροής και όρια θραύσης έχουν μειωθεί, καθώς φαίνεται να υπερισχύει το φαινόμενο της απαλοιφής των εσωτερικών τάσεων, καθιστώντας το χάλυβα πιο όλκιμο. Ωστόσο,

η αύξησή τους μετά από 240h γήρανσης, ίσως να οφείλεται στον πιθανό σχηματισμό καρβιδίων ή άλλων ενώσεων στα όρια των κόκκων. Παρ' όλα αυτά, η ολκιμότητα, αν και έχει υποστεί μικρή μείωση σε σχέση με αυτήν της AK, ωστόσο διατηρείται σταθερή.



3.3.8. Θραυστογραφίες των χαλύβων A. S31254 (650°C-240h) και B. S32100 (750°C-24h), όπου παρατηρείται ο μικτός χαρακτήρας των θραύσεων. Περικρυσταλλικά η θραύση έχει ψαθυρό χαρακτήρα ενώ ενδοκρυσταλλικά παρατηρούνται οι οπές της όλκιμης θραύσης (dimples).

Στη θερμοκρασία των 750°C προκύπτουν μεγάλες διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες των δύο χαλύβων, σε σχέση με τους 650°C. Το όριο διαρροής και το όριο θραύσης αυξάνουν συνεχώς μέχρι και τις 240h γήρανσης, φτάνοντας στις υψηλότερες τιμές τους στο σύνολο της μελέτης αυτής ($\sigma_{0.2\%} = 445\text{MPa}$, $\text{UTS} = 916\text{MPa}$). Η κατάλληλη διασπορά της φάσης Laves ευθύνεται για την αύξηση αυτών των μεγεθών. Η αύξηση αυτή ήταν αναμενόμενη, καθώς έχει επέλθει μεγάλη σκλήρωση στο χάλυβα, λόγω κατακρήμνισης (Εικ. 3.3.1). Βέβαια, το κόστος μιας τέτοιας αύξησης είναι η πτώση της ολκιμότητας και ψαθυροποίησης του χάλυβα. Στην προκειμένη περίπτωση, η ψαθυροποίηση δεν οφείλεται στη φάση σίγμα (σ), η οποία αποτελεί το «συνήθη ύποπτο» για την ψαθυροποίηση παρόμοιων χαλύβων, καθώς αυτή δεν έχει σχηματιστεί ακόμα σε σημαντικές ποσότητες. Ωστόσο, στη θερμική κατεργασία των 240h, όπου βρέθηκε φάση σίγμα (σ) στα όρια των κόκκων, μπορεί να της αποδοθεί ένα μερίδιο ευθύνης για την πτώση της ολκιμότητας. Μικτός χαρακτήρας όλκιμης και ψαθυρής θραύσης παρατηρήθηκε και στα δοκίμια θερμικής κατεργασίας 24h στους 750°C (Εικ. 3.3.8B), λόγω των υπαρκτών αλλά λιγοστών κατακρημνισμάτων φάσης Laves. Με την αύξηση του χρόνου, προκλήθηκε αύξηση των κατακρημνισμάτων (Εικ. 3.2.8), οπότε και ο χαρακτήρας της θραύσης μεταβάλλεται σε πιο ψαθυρό, αναλογικά με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Στο χάλυβα S32100, το όριο διαρροής και το όρια θραύσης ακολουθούν την ίδια πορεία, η οποία καταλήγει στη μείωση της τιμής τους μετά από 240h γήρανσης. Ταυτόχρονα, η ολκιμότητα διατηρείται, οπότε και πάλι η απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων φαίνεται να είναι ο μηχανισμός που υπερτερεί, παρά ο σχηματισμός κάποιας δευτερεύουσας φάσης.

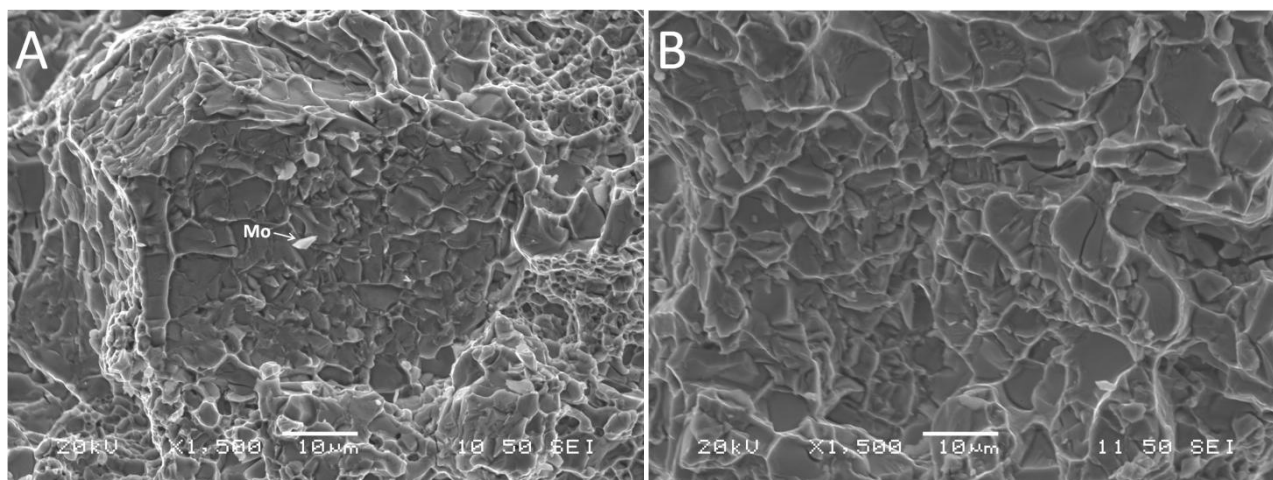
Στις δοκιμές εφελκυσμού των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων στους 850°C ο χάλυβας S31254 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των 750°C. Το όριο διαρροής αυξάνει ανάλογα προς την αύξηση του χρόνου γήρανσης (Εικ. 3.3.4) και οι τιμές που παίρνει είναι οι μέγιστες,

σχεδόν ισάξιες με τις αντίστοιχες των δοκιμών των 750°C. Η κύρια διαφορά για την εξέλιξη του ορίου διαρροής μεταξύ των δύο θερμοκρασιών είναι ότι πλέον στους 850°C ο ρόλος της φάσης σίγμα (σ) συμβάλει περισσότερο στην απόδοση του ψαθυρού χαρακτήρα, καθώς το κλάσμα όγκου της είναι μεγαλύτερο. Ο χαρακτήρας της θραύσης όλων των δοκιμών ήταν καθαρά ψαθυρός, με την πλήρη απουσία του χαρακτηριστικού «λαιμού» της όλκιμης θραύσης (Εικ. 3.3.9Α). Το όριο θραύσης του χάλυβα S31254 φτάνει στη μέγιστη τιμή του, για τις θερμικές κατεργασίες των 24h, στους 850°C με τιμή σχεδόν 900MPa (Εικ. 5.2.37). Η τιμή αυτή διατηρείται μετά από 120h, αλλά μειώνεται μετά από 240h γήρανσης στους 850°C, καθώς επέρχεται η πάχυνση των κατακρημνισμάτων της φάσης σίγμα (σ) ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και το ποσοστό της φάσης Laves. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εξέλιξη της ολκιμότητας, καθώς μετά από 240h η επιμήκυνση μειώνεται δραματικά, φτάνοντας στην ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη μελέτη του χάλυβα S31254, ήτοι περίπου 22%, έχοντας σημειώσει ποσοστιαία μείωση περίπου 180% από την AK (Εικ. 3.3.6). Παρ' όλη τη μείωση, όμως, η επιμήκυνση της τάξης του 22% σε ένα χάλυβα μπορεί να παραμείνει αξιοποιήσιμη για διάφορες εφαρμογές όπου δεν απαιτείται ολκιμότητα, όπως π.χ. δοχεία/κάδοι διαφόρων βιομηχανικών χρήσεων κ.τ.λ. Ίδια, επίσης, συμπεριφορά στις δοκιμές εφελκυσμού με αυτή των 750°C παρουσιάζει ο χάλυβας S32100 στους 850°C. Το μόνο διαφορετικό σχόλιο που πρέπει να επισημανθεί είναι οι αυξημένες τιμές στην επιμήκυνση, στους 850°C, που οφείλονται πιθανότατα στη γρηγορότερη απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων, λόγω αυξημένης θερμοκρασίας, σε σχέση με τους 750°C.

Η συμπεριφορά του χάλυβα S31254 στις δοκιμές εφελκυσμού των θερμικά κατεργασμένων δοκιμών στους 950°C, είναι παρόμοια με αυτή των 850°C. Το όριο διαρροής αυξάνει ενώ το όριο θραύσης παραμένει πρακτικά σταθερό μέχρι τις 240h γήρανσης, διατηρώντας τιμές μεταξύ των αντιστοιχών τιμών της AK και των θερμικά κατεργασμένων δοκιμών στους 850°C (Εικ. 3.3.4). Η θραυστογραφία των θραυσιγενών επιφανειών υποδεικνύει χαρακτήρα ψαθυρής θραύσης, όπως τυπικά φαίνεται και στην Εικόνα 3.3.9. Παρατηρώντας την καμπύλη των 950°C, στα διαγράμματα των Εικόνων 3.3.4 και 3.3.5, όπου η φάση σίγμα (σ) έχει βρεθεί ότι υπερτερεί ποσοτικά έναντι της φάσης Laves και συγκρίνοντας με την καμπύλη των 750°C (ή και των 850°C), όπου η φάση Laves επικρατεί έναντι της φάσης σίγμα (σ), μπορεί κανείς να πει ότι η φάση Laves συμβάλει περισσότερο στην αύξηση της αντοχής αλλά και ψαθυρότητας του χάλυβα, παρά η φάση σίγμα (σ). Στις περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές, αναφέρεται ότι πρωτίστως και κατά κύριο λόγο η επίπτωση της φάσης σίγμα (σ) στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων. Στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, όμως, και για το σύστημα θερμοκρασίας-χρόνου που περιλαμβάνει η μελέτη αυτή, φαίνεται πως ο πιο επιζήμιος χαρακτήρας αποδίδεται στη φάση Laves. Επίσης, η μείωση της ολκιμότητας οφείλεται στη φάση σίγμα (σ), αλλά και πάλι, λόγω της πρώιμης πάχυνσης των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ), οι τιμές της επιμήκυνσης είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές που σημειώθηκαν στους 750°C ή 850°C (Εικ. 3.3.6).

Τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού για τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια του ωστενιτικού S32100 στους 950°C τελείως διαφορετικά, σε σχέση με τα αντίστοιχα του χάλυβα S31254. Μετά από 24h γήρανσης, τόσο οι τιμές του ορίου διαρροής (Εικ. 3.3.4), όσο και του ορίου θραύσης (Εικ. 3.3.5) φτάνουν στην ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε σε αυτή τη μελέτη,

και διατηρούνται εκεί μέχρι και τις 240h. Αντιθέτως, η επιμήκυνση για πρώτη φορά αυξάνεται τόσο που ξεπερνά ακόμα και την τιμή της AK (Εικ. 3.3.6). Ο ωστενιτικός χάλυβας έχει γίνει γενικά πιο όλκιμος και ο λόγος είναι η ακόμη μεγαλύτερη απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων, ενδεχομένως σε συνδυασμό με φαινόμενα αύξησης του μεγέθους των κόκκων.



3.3.9. Θραυστογραφήδες του χάλυβα S31254 A. στους 850°C για 240h και B. στους 950°C για 240h, όπου παρατηρείται ο ψαθυρός χαρακτήρας των θραύσεων. Στην Εικόνα «Α» βρέθηκαν κατακρημνίσματα πλούσια σε μολυβδαίνιο, που πιθανότατα έδρασαν σαν σημεία έναρξης των ρωγμών.

Επίσης, είναι άξιο αναφοράς το γεγονός ότι για όλες τις θερμικές κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν οι τιμές του ορίου διαρροής και του ορίου θραύσης βρίσκονται πάνω από τις τιμές της AK, για τον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254 και κάτω από τις τιμές AK για τον ωστενιτικό S32100. Επιπλέον, με εξαίρεση τη θερμική κατεργασία των 950°C για τον S32100, όλες οι τιμές επιμήκυνσης βρίσκονται κάτω από τις τιμές της AK των δύο χάλυβων. Σα γενικό συμπέρασμα μπορεί να ειπωθεί ότι η επίδραση των διαφόρων κατακρημνισμάτων στη μικροδομή του υπερωστενιτικού χάλυβα S31254 σχετίζεται άμεσα με τις μεταβολές των μεγεθών που μετρήθηκαν από τη δοκιμή εφελκυσμού. Αντιθέτως, δε φαίνεται να εμπλέκεται ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων ή κάποιος μετασχηματισμός φάσεων στη μεταβολή των ίδιων μεγεθών στο ωστενιτικό χάλυβα S32100.

3.3.3 Υπολογισμός δυσθραυστότητας

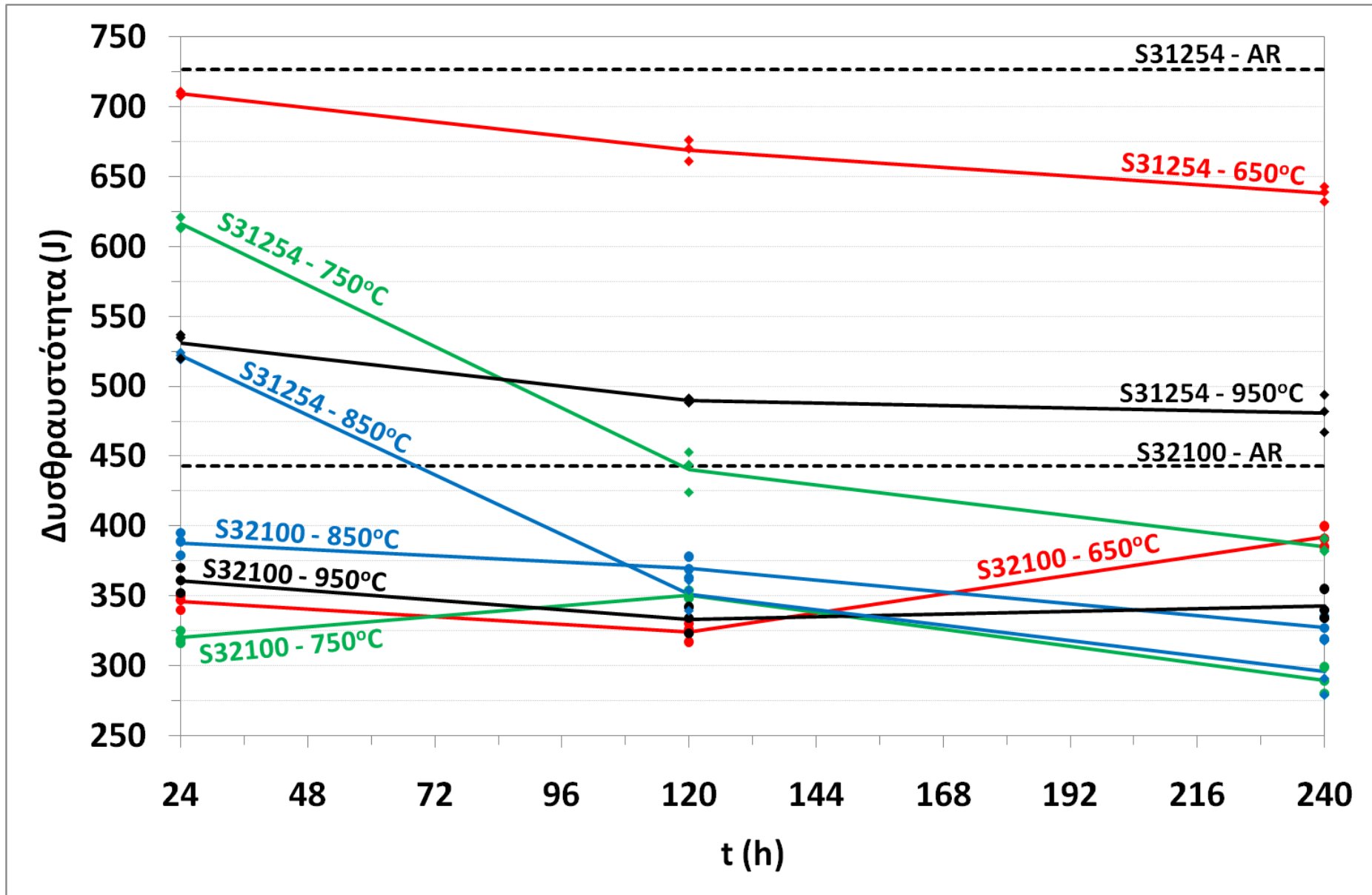
Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού, είναι γνωστό ότι μπορεί να υπολογιστεί η δυσθραυστότητα του χάλυβα, η οποία ισούται με το εμβαδό κάτω από τη γραφική παράσταση τάσης-παραμόρφωσης. Η δυσθραυστότητα εκφράζει το ποσό της ενέργειας που απορροφάται μέχρι ο χάλυβας να υποστεί θραύση και αποτελεί μία ιδιότητα ιδιαίτερα σημαντική για τους ωστενιτικούς χάλυβες. Αφού ισχύει $J=Nm$, (όπου $J=Joule$, $N=Newton$ και $m=meter$) και η δυσθραυστότητα υπολογίζεται σε Joule (J), όλα τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν σε Joule (J). Έτσι, στη συγκεκριμένη διατριβή, υπολογίστηκε το εμβαδό κάτω από τη γραφική παράσταση φορτίου-επιμήκυνσης και όχι τάσης-παραμόρφωσης. Ο υπολογισμός του εμβαδού της γραφικής

παράστασης τάσης-παραμόρφωσης θα δώσει αποτέλεσμα σε μονάδες Pa (Pascal), συνεπώς δε θα αντιστοιχούν σε τιμές δυσθραυστότητας. Αλλά, ακόμη και αν ο υπολογισμός γινόταν σε Pa, κύριος στόχος είναι η ερμηνεία των αποτελεσμάτων συγκριτικά, μεταξύ των δύο χαλύβων S31254 και S32100 και όχι κατ' απόλυτες τιμές. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της δυσθραυστότητας αναπαρίστανται στα διαγράμματα της Εικόνας 3.3.10, ενώ όλα τα αποτελέσματα βρίσκονται αναλυτικά στο συγκεντρωτικό Πίνακα 3.3.3. Υπενθυμίζεται ότι ο κύριος σκοπός της παρουσίασης αυτών των διαγραμμάτων είναι η σύγκριση μεταξύ της μεταβολής της δυσθραυστότητας των δύο χαλύβων S31254 και S32100 η οποία υπολογίστηκε από συγκεκριμένη μηχανική ιδιότητα (δοκιμή εφελκυσμού) υπό συγκεκριμένες συνθήκες (βλ. κεφ. 2.4.3).

Ενώ, μεγέθη, όπως το όριο διαρροής ή το όριο θραύσης, προσδιορίζουν μονοσήμαντα μία ιδιότητα ενός μετάλλου, η δυσθραυστότητα προσδίδει ένα πιο πολυδιάστατο χαρακτήρα. Κανείς δε μπορεί να πει αμέσως ποιο μέταλλο έχει μεγαλύτερη δυσθραυστότητα, αυτό που έχει υψηλή αντοχή και χαμηλή ολκιμότητα, ή αυτό που έχει χαμηλή αντοχή και υψηλή ολκιμότητα; Στις περισσότερες περιπτώσεις η μεγαλύτερη δυσθραυστότητα βρίσκεται στη δεύτερη περίπτωση, αλλά για να είναι κάποιος σίγουρος θα πρέπει να προβεί στα αντίστοιχα πειράματα και υπολογισμούς. Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 3.3.10 ο υπερωστενιτικός S31254, με 62% επιμήκυνση και 725MPa όριο θραύσης στην AK, παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη δυσθραυστότητα από τον ωστενιτικό S32100, με 72% επιμήκυνση (μεγαλύτερη από τον S31254) και 600MPa όριο θραύσης στην AK.

Συγκρίνοντας τη δυσθραυστότητα των δύο χαλύβων κατόπιν των θερμικών κατεργασιών, μία σημαντική παρατήρηση είναι η σταθερότητα του ωστενιτικού χάλυβα σε όλες τις θερμοκρασίες, για όλα τα χρονικά διαστήματα μέχρι 240h, σε τιμές μεταξύ των 280J-400J. Αυτό συνεπάγεται ποσοστιαία μείωση της ενέργειας που απορροφάται μεταξύ 10% - 57%, σε σχέση με την AK. Η αντίστοιχη μείωση για τον υπερωστενιτικό χάλυβα βρίσκεται μεταξύ 2% - 142%, με τις περισσότερες τιμές να παρουσιάζουν ποσοστό μείωσης από την AK άνω του 12%. Η μεγάλη αύξηση του ορίου θραύσης στις θερμοκρασίες των 750°C και 850°C, για το χάλυβα S31254, δεν είναι σε θέση να διατηρήσουν τη δυσθραυστότητα του χάλυβα σε ικανοποιητικές τιμές. Η περιορισμένη δυνατότητα για επιμήκυνση συμβάλει πιο καθοριστικά στη μείωση της δυσθραυστότητας, ρίχνοντας τον υπερωστενιτικό χάλυβα μετά από 120h γήρανσης στους 850°C στο μέσο όρο δυσθραυστότητας του θερμικά κατεργασμένου ωστενιτικού, ενώ μετά από 240h η τιμή της πέφτει ακόμη και κάτω από τις τιμές του ωστενιτικού χάλυβα.

Στις θερμικές κατεργασίες των 950°C, ο υπερωστενιτικός χάλυβας, αν και παρουσιάζει μείωση της δυσθραυστότητας σε σχέση με την AK, ωστόσο διατηρείται σε σχετικά αξιόλογα επίπεδα, ακόμη και μετά από 240h, παραμένοντας αρκετά επάνω από τις τιμές των δοκιμίων του ωστενιτικού χάλυβα. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, σε αυτή τη θερμοκρασία κυριαρχεί η φάση σίγμα (σ), σε αντίθεση με τους 750°C και 750°C, όπου κυριαρχεί η φάση Laves, αποδεικνύοντας ότι κυρίως η φάση Laves ευθύνεται και για τη μείωση της δυσθραυστότητας του υπερωστενιτικού χάλυβα, παρά η φάση σίγμα (σ). Η δυσθραυστότητα παραμένει σε πολύ αξιόλογες τιμές μετά τις θερμικές κατεργασίες στους 650°C, για το χάλυβα S31254, καθώς ο αριθμός των διαφόρων κατακρημνισμάτων που εντοπίστηκαν στη μικροδομή ήταν περιορισμένος.



3.3.10. Μεταβολή της δυσθραυστότητας (J) συναρτήσει του χρόνου γήρασης, για διάφορες θερμοκρασίες για τους χάλυβες S31254 και S32100.

Πίνακας 3.3.3. Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών δυσθραυστότητας για τους θερμικά κατεργασμένους χάλυβες S31254 και S32100, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους.

TX-T-t	δυσθραυστότητα (J)	TX-T-t	δυσθραυστότητα (J)
321-AK	443	254-AK	734
321-AK	440	254-AK	725
321-AK	446	254-AK	721
321-650-24	347	254-650-24	708
321-650-24	340	254-650-24	711
321-650-24	350	254-650-24	710
321-650-120	317	254-650-120	670
321-650-120	326	254-650-120	661
321-650-120	330	254-650-120	676
321-650-240	385	254-650-240	643
321-650-240	391	254-650-240	632
321-650-240	400	254-650-240	639
321-750-24	316	254-750-24	621
321-750-24	325	254-750-24	614
321-750-24	319	254-750-24	613
321-750-120	354	254-750-120	424
321-750-120	348	254-750-120	444
321-750-120	349	254-750-120	453
321-750-240	280	254-750-240	391
321-750-240	299	254-750-240	383
321-750-240	289	254-750-240	382
321-850-24	395	254-850-24	522
321-850-24	389	254-850-24	524
321-850-24	379	254-850-24	519
321-850-120	378	254-850-120	339
321-850-120	369	254-850-120	354
321-850-120	363	254-850-120	361
321-850-240	335	254-850-240	318
321-850-240	319	254-850-240	291
321-850-240	327	254-850-240	279
321-950-24	361	254-950-24	520
321-950-24	352	254-950-24	535
321-950-24	370	254-950-24	537
321-950-120	342	254-950-120	491
321-950-120	334	254-950-120	490
321-950-120	323	254-950-120	488
321-950-240	340	254-950-240	467
321-950-240	355	254-950-240	482
321-950-240	334	254-950-240	494

TX-T-t: Τύπος Χάλυβα – θερμοκρασία – χρόνος.

Κεφάλαιο 4

Κρυσταλλογραφία Δευτερευουσών Φάσεων

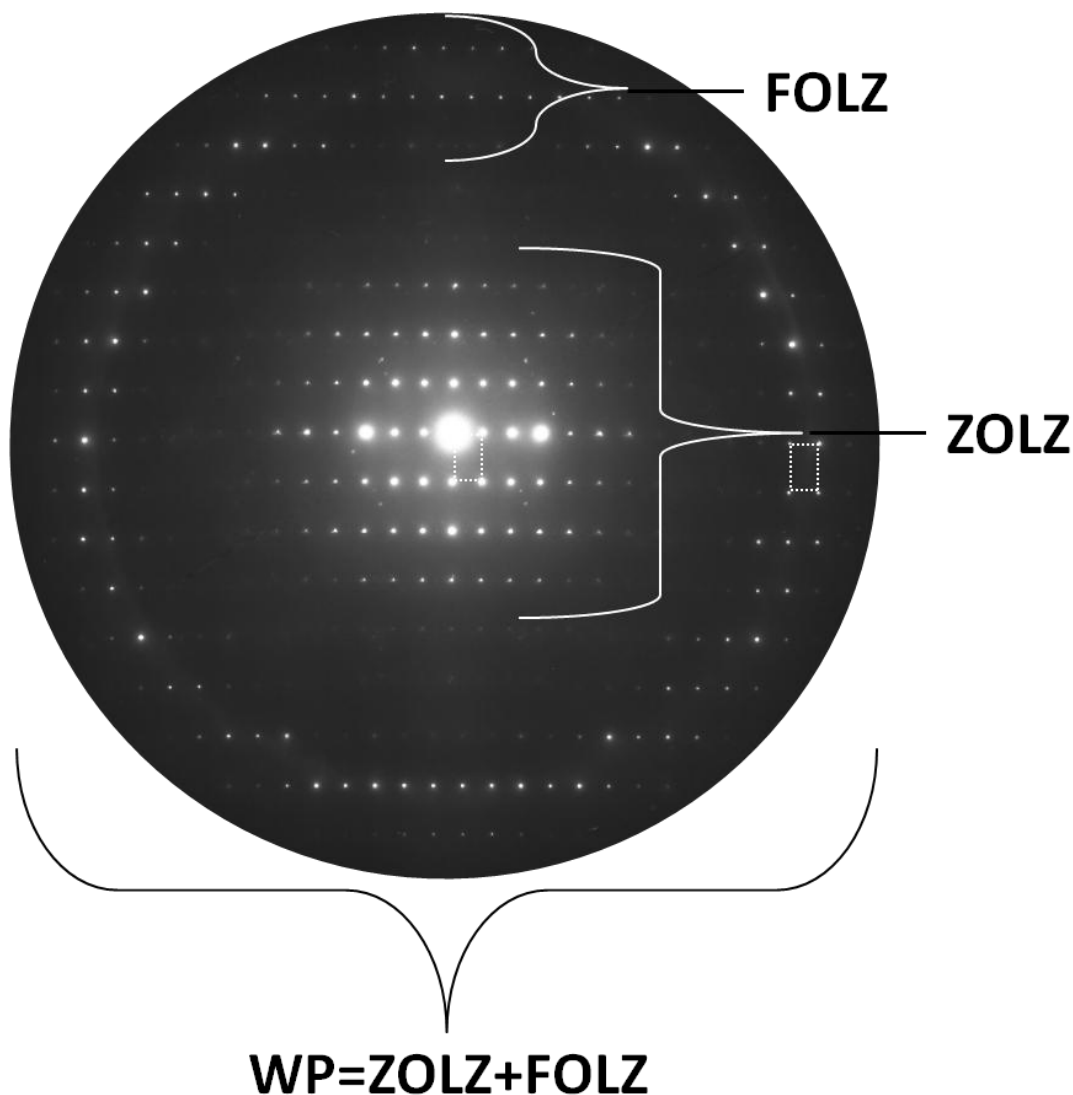
- 4.1 Μεθοδολογία
- 4.2 Φάση χι (χ)
- 4.3 Φάση σίγμα (σ)
- 4.4 Φάση Laves
- 4.5 Νιτρίδιο Cr₂N

Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία των δευτερευουσών φάσεων που παρατηρήθηκαν κατά την εκπόνηση της διατριβής. Τουλάχιστον τέσσερις διαφορετικές δευτερεύουσες φάσεις βρέθηκαν να σχηματίζονται στη μικροδομή των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων. Αυτές είναι η φάση σίγμα (σ), η φάση χι (χ), η φάση Laves και το νιτρίδιο Cr_2N . Για τον προσδιορισμό των φάσεων αυτών χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη μεθοδολογία, η οποία αναλύεται σε αυτό το κεφάλαιο. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα ιδιαίτερα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά που βρέθηκαν σε κάθε φάση ξεχωριστά.

4.1 Μεθοδολογία

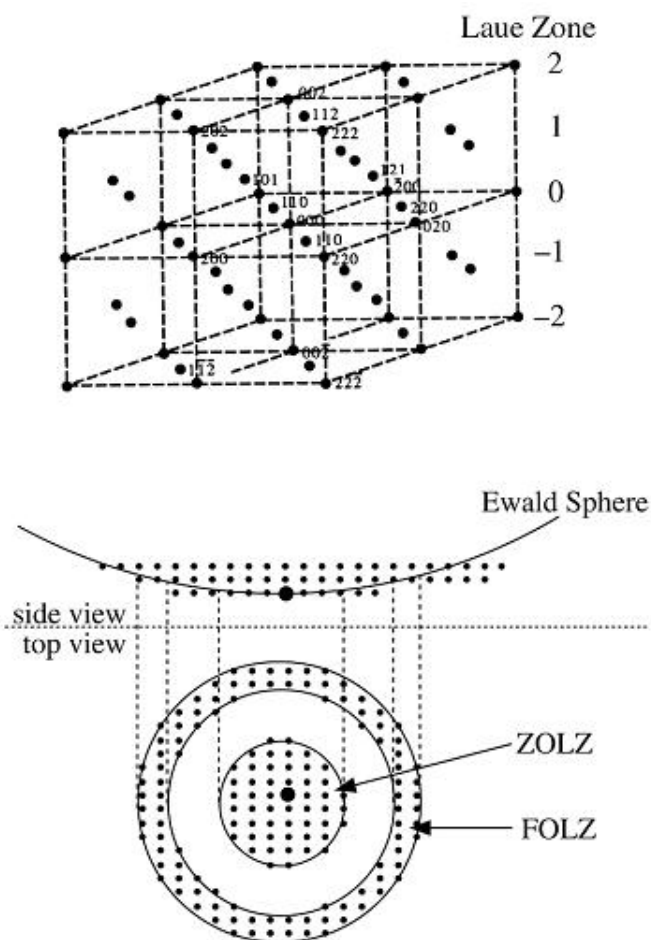
Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για να φτάσει κανείς στον πλήρη προσδιορισμό μιας φάσης, μέσω της εξέτασης στο TEM [241-243]. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε σε αυτή τη διατριβή είναι αυτή που εξηγείται αναλυτικά από τους J.P. Morniroli και J.W. Steeds το 1992 [244] και βελτιώνεται από τον A. Redjaimia et al το 1994 [245]. Ακολουθεί παρουσίαση και ανάλυση της μεθοδολογίας που οδήγησε στον πλήρη προσδιορισμό των δευτερευουσών φάσεων που βρέθηκαν στη διατριβή αυτή.



Εικόνα 4.1.1. Περιγραφή ενός διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης. ZOLZ: Zero Order Laue Zone, FOLZ: First Order Laue Zone, WP: Whole Pattern.

Στην Εικόνα 4.1.1 φαίνεται ένα διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης. Το συγκεκριμένο διάγραμμα είναι διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης επιλεγμένης περιοχής (SAED – Selected Area Electron Diffraction) από κατακρήμνισμα φάσης χ_1 (χ). Τα διαγράμματα ηλεκτρονιακής

περίθλασης αυτού του τύπου είναι αποτελούνται από μια εναλλαγή κουκίδων. Κάθε κουκίδα αντιπροσωπεύει μία ομάδα παράλληλων πλεγματικών επιπέδων, όχι στις πραγματικές διαστάσεις χώρου (real space), αλλά στο χώρο των αντίστροφων διαστάσεων (reciprocal space), όπως αυτός δημιουργείται από την ανάλυση της σφαίρας του Ewald (Ewald sphere) [232,233]. Στο ίδιο διάγραμμα ξεχωρίζουν δύο διαφορετικές περιοχές. Η περιοχή στο κέντρο, γνωστή και ως ZOLZ (Zero Order Laue Zone), και η περιοχή εκτός του κέντρου, γνωστή ως HOLZ (High Order Laue Zone) [232,233]. Η τελευταία μπορεί να περιέχει πολλές ζώνες διάταξης, αλλά για τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων είναι αρκετές οι πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν από την εξέταση των χαρακτηριστικών της πρώτης ζώνης, FOLZ (First Order Laue Zone, Εικ. 4.1.1). Η σχέση που έχει η σφαίρα του Ewald με τα διαγράμματα ηλεκτρονιακής περίθλασης εξηγείται σχηματικά στην Εικόνα 4.1.2 [242].



Εικόνα 4.1.2. Γραφική αναπαράσταση της σχέσης της σφαίρας το Ewald με το διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης ενός κρυστάλλου του χωροκεντρωμένου κυβικού συστήματος. Στο πάνω τμήμα φαίνεται ο κρύσταλλος με τις ζώνες Laue. Στο ενδιάμεσο τμήμα φαίνεται η διατομή της σφαίρας του Ewald με το ανάστροφο πλέγμα, ενώ στο κάτω τμήμα οι δύο πρώτες ζώνες των κουκίδων με έντονη περίθλαση (ZOLZ, FOLZ) [242].

Οι πληροφορίες που μπορεί να πάρει κανείς από ένα διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης απορρέουν από την παρατήρηση της συμμετρίας και της έντασης των κουκίδων της ζώνης ZOLZ ή FOLZ, ξεχωριστά, αλλά και του συνδυασμού των δύο.

Παρατηρώντας τη συμμετρία των κουκίδων στο διάγραμμα, υπάρχουν δύο πιθανότητες: α. να υπολογιστεί η συμμετρία υπολογίζοντας μόνο τη θέση των κουκίδων στο διάγραμμα, χωρίς να ληφθεί υπ' όψη η ένταση (δηλαδή το μέγεθός τους) («net» symmetry – καθαρή συμμετρία), β. να υπολογιστεί η συμμετρία υπολογίζοντας τη θέση και την ένταση των κουκίδων στο διάγραμμα («ideal» symmetry – ιδανική συμμετρία). Αν, για παράδειγμα, βρεθεί μία συμμετρία σε ένα διάγραμμα όπου περιλαμβάνονται δύο άξονες συμμετρίας, τότε ο συμβολισμός της θα είναι ως «2mm» στην καθαρή συμμετρία και «2mm» στην ιδανική συμμετρία (υπογραμμισμένο). Στη συνέχεια, αν η συμμετρία αναφέρεται μόνο στη συμμετρία της ζώνης ZOLZ, τότε ο συμβολισμός της θα είναι ως «(2mm)», ενώ αν αναφέρεται στο σύνολο των ζωνών ZOLZ και FOLZ (ολόκληρο το διάγραμμα), θα είναι ως «2mm» (χρήση παρένθεσης για ολόκληρο το διάγραμμα). Οι παραπάνω πληροφορίες είναι χρήσιμες για τον προσδιορισμό του κρυσταλλικού συστήματος και του κρυσταλλογραφικού πλέγματος (point group), της φάσης, καθώς και για τον καθορισμό του πλέγματος του Bravais.

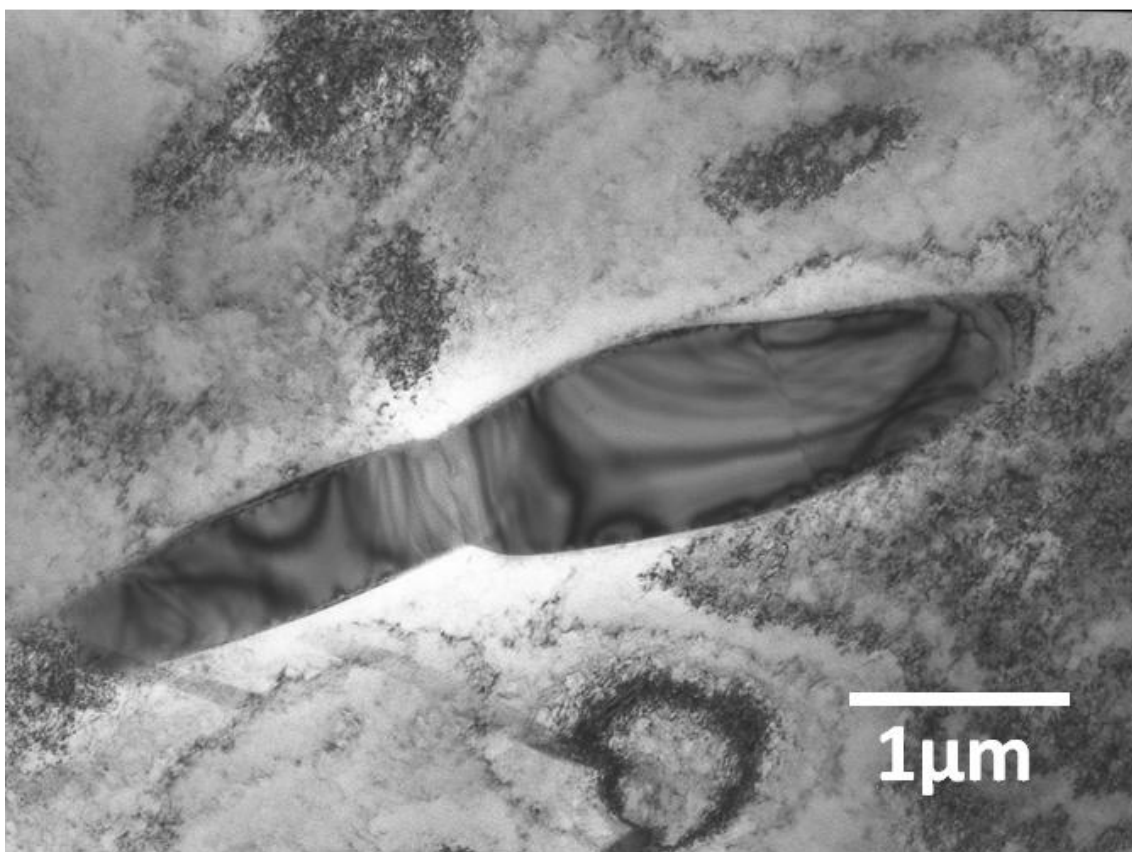
Στη συνέχεια, αυτό που παίζει σημαντικό ρόλο είναι η μετατόπιση (shift) των ανακλώμενων κουκίδων μεταξύ ZOLZ και FOLZ. Για παράδειγμα, στην Εικόνα 4.1.1, υπάρχει μία εναλλαγή των κουκίδων στο εσωτερικό της ZOLZ, η οποία επισημαίνεται στο διάγραμμα από ένα μικρό τετράγωνο με διακεκομμένες γραμμές. Αν παρατηρήσει κανείς προσεκτικά, θα δει ότι η ίδια ακολουθία συνεχίζεται και στη ζώνη FOLZ, αλλά το ίδιο τετράγωνο έχει μετατοπιστεί. Από τη μετατόπιση αυτή μπορούν να βγουν συμπεράσματα και την ύπαρξη επιπέδων ολίσθησης (glide planes) στην κρυσταλλογραφική δομή μίας φάσης, όπως θα εξηγηθεί πιο κάτω.

Έτσι, η αξιοποίηση όλων των πληροφοριών που υπάρχουν σε ένα διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης, οδηγούν στον πλήρη προσδιορισμό μιας φάσης, δηλαδή τον καθορισμό της ομάδας συμμετρίας (space group) και της παραμέτρου του πλέγματος της φάσης. Μάλιστα, ο J.P. Morniroli et al έχει προτείνει και μία μέθοδο η οποία βοηθά στη βελτίωση ενός διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης, όταν οι ζώνες υψηλής διάταξης (HOLZ) δεν είναι καλά διακριτές [246,247]. Στην συνέχεια, μπορεί να γίνει προσδιορισμός της κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (Orientation Relationship - OR) που συνάπτει η δευτερεύουσα φάση με το πλέγμα, στην προκειμένη περίπτωση τον ωστενίτη. Αρχικά, λοιπόν, όταν παρατηρηθεί ένα κατακρήμνισμα, πρέπει να βρεθεί η υψηλότερη δυνατή συμμετρία σε ένα διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης. Στην συνέχεια προσδιορίζεται το κρυσταλλικό σύστημα και μετά το πλέγμα του Bravais, ενώ γίνεται και ο έλεγχος αν υπάρχουν συστήματα ολίσθησης. Κατόπιν, με τη χρήση πινάκων [244] προσδιορίζεται το κρυσταλλογραφικό πλέγμα (point group) και έπειτα η ομάδα συμμετρίας (space group). Με την εύρεση της ομάδας συμμετρίας είναι γνωστή η φύση της δευτερευούσης φάσης και αυτό που μένει είναι η μέτρηση των παραμέτρων του πλέγματος και ο προσδιορισμός του προσανατολισμού της φάσης με το πλέγμα. Για τη μέτρηση των παραμέτρων του πλέγματος υπάρχουν διάφορες μέθοδοι [233,242].

4.2 Φάση χι (χ)

Στο σημείο αυτό θα εξηγηθεί με κάθε λεπτομέρεια πως προσδιορίστηκε πλήρως ένα άγνωστο κατακρήμνισμα που βρέθηκε μετά θερμικές κατεργασίες στους 950°C. Το κατακρήμνισμα βρέθηκε στο τέλος ότι ανήκει στη φάση χι (χ). Ο προσδιορισμός της φάσης χι (χ) θα χρησιμοποιηθεί σαν παράδειγμα, καθώς η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό και των υπολοίπων φάσεων.

Στα διαγράμματα των Εικόνων 3.2.32 και 3.2.33 φαίνεται η περιοχή όπου παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα της φάσης χι (χ) στους δύο υπερστεντικούς χάλυβες. Γενικότερα, τα κατακρημνίσματα αυτά έχουν τη μορφολογία της Εικόνας 4.2.1 και η ομοιότητά τους με τη φάση σίγμα (σ) είναι μεγάλη (Εικ. 4.3.1). Ένα κατακρήμνισμα της φάσης χι (χ) φαίνεται και στην Εικόνα 3.2.27. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.2.1, η φάση χι (χ) δεν έχει πολλές ατέλειες, πράγμα που βοήθησε στη λήψη των κατάλληλων διαγραμμάτων που οδήγησαν στον προσδιορισμό της. Συνήθως, σε άλλους τύπους ανοξείδωτων χαλύβων η φάση χι (χ) παρουσιάζει μεγάλο δίκτυο πλεγματικών διαταραχών [237].



Εικόνα 4.2.1. Κατακρήμνισμα φάσης χι (χ), από το οποίο προέκυψαν τα διαγράμματα ηλεκτρονιακής περίθλασης που οδήγησαν στον προσδιορισμό της φάσης (S31254, 950°C, 48h) (Koutsoukis et al PTM 2010).

Μετά τον εντοπισμό του κατακρημνίσματος, πραγματοποιείται συνεχής περιστροφή (tilting) του δοκιμίου σε δύο άξονες, ώστε να βρεθεί η μεγαλύτερη δυνατή συμμετρία στο διάγραμμα

ηλεκτρονιακής περίθλασης. Έτσι προέκυψε το διάγραμμα της Εικόνας 4.2.2. Αργότερα, κατά την πορεία της ανάλυσης των δεδομένων, βρέθηκε ότι το συγκεκριμένο διάγραμμα αντιστοιχεί στον άξονα $\langle 001 \rangle$ της φάσης χ_1 (χ). Παρατηρώντας προσεκτικά την ζώνη ZOLZ, φαίνεται ότι η συμμετρία της είναι ($4mm$), και το ίδιο ισχύει αν ληφθεί υπ' όψη η ένταση των κουκίδων, έχοντας ($4mm$). Οι ευθείες m_1 , m_1' , m_2 και m_2' υποδηλώνουν τους άξονες συμμετρίας. Όταν όμως παρατηρηθεί ολόκληρο το διάγραμμα (WP), τότε η συμμετρία διατηρείται μόνο χωρίς να ληφθούν υπ' όψη οι εντάσεις, οπότε και ισχύει ($4mm$). Αν ληφθούν υπ' όψη οι εντάσεις, τότε η συνολική συμμετρία μετατρέπεται σε $2mm$. Αυτό προκύπτει, από την παρατήρηση των κουκίδων που βρίσκονται μέσα σε κύκλο, στην Εικόνα 4.2.2. Οι κουκίδες αυτές, για παράδειγμα, έχουν άξονες συμμετρίας τις ευθείες m_1' και m_2' αλλά δεν έχουν τις ευθείες m_1 και m_2 , αν ληφθεί υπ' όψη η έντασή τους.

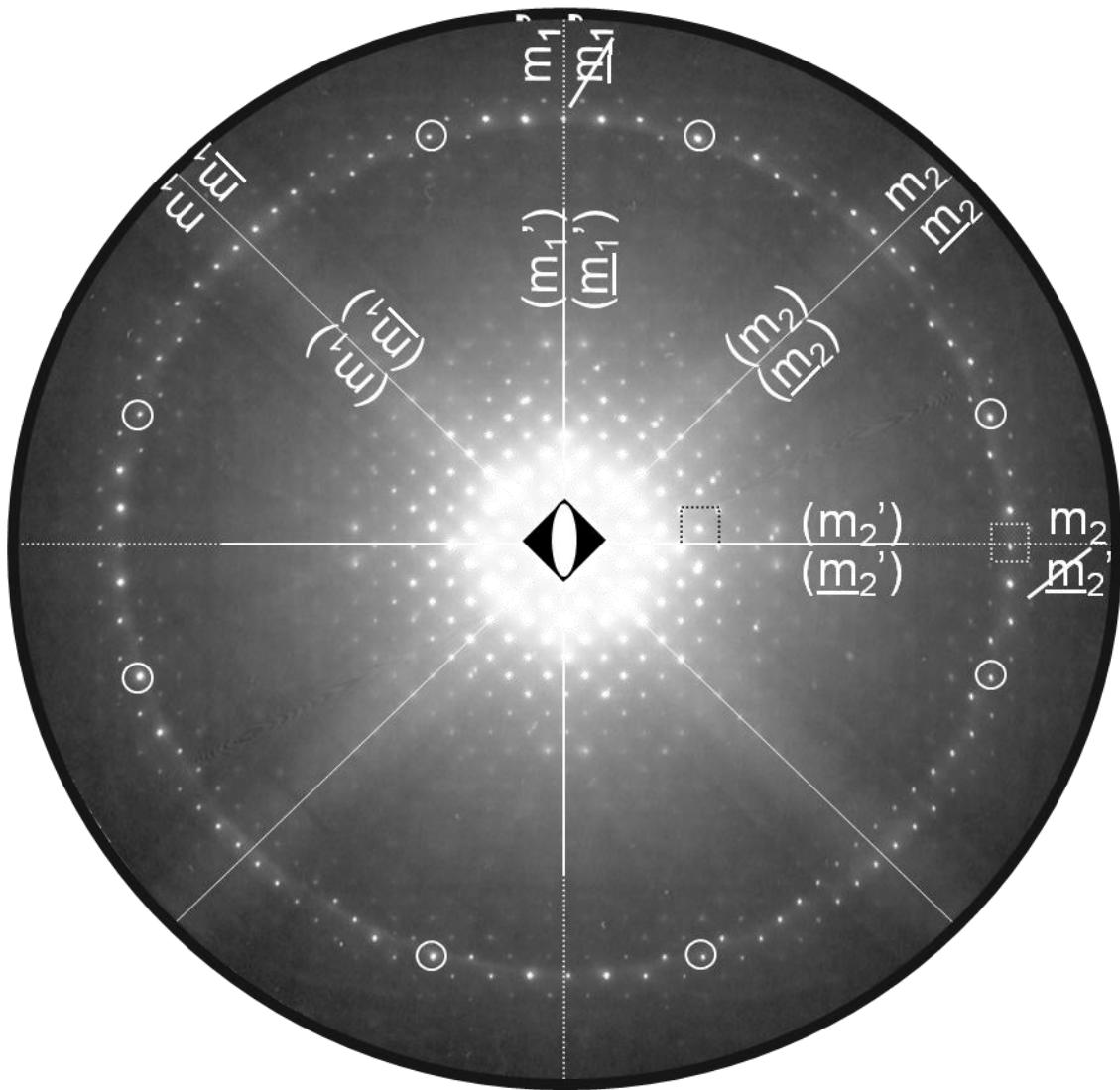
Συνεχίζοντας, βρέθηκε και το διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης της Εικόνας 4.2.3. Με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως, βρέθηκε ότι η συμμετρία στη ζώνη ZOLZ είναι ($6mm$) και ($6mm$), ενώ για ολόκληρο το διάγραμμα (WP) είναι $3mm$ και $3mm$. Έχοντας συλλέξει αυτές τις πληροφορίες η επόμενη κίνηση είναι η εύρεση του κρυσταλλικού συστήματος, η οποία ολοκληρώνεται με το σχεδιάγραμμα της Εικόνας 4.2.4. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το συγκεκριμένο κατακρήμνισμα ανήκει στο κυβικό σύστημα. Στο σημείο αυτό, το σχεδιάγραμμα της Εικόνας 4.2.5 οδηγεί στην εύρεση των δεικτών των δύο αξόνων ($\langle 001 \rangle$ και $\langle 111 \rangle$) που είχε βρεθεί η ύπαρξή τους, αλλά δεν είχε βρεθεί η ταυτότητά τους.

Στη συνέχεια, το σχεδιάγραμμα της Εικόνας 4.2.6 βοηθά στον προσδιορισμό του πλέγματος του Bravais και των πιθανών επιπέδων ολίσθησης. Όπως φαίνεται, οι άξονες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό αυτό, όταν έχει επιλεγεί το κυβικό σύστημα, δηλαδή αυτό στο οποίο ανήκει το εν λόγω κατακρήμνισμα, είναι οι άξονες $\langle 001 \rangle$ και $\langle 110 \rangle$. Έχοντας βρει τον άξονα $\langle 001 \rangle$ (Εικ. 4.2.2), γίνεται προσπάθεια εύρεσης του άξονα $\langle 110 \rangle$ στο TEM, καταλήγοντας στην Εικόνα 4.2.7.

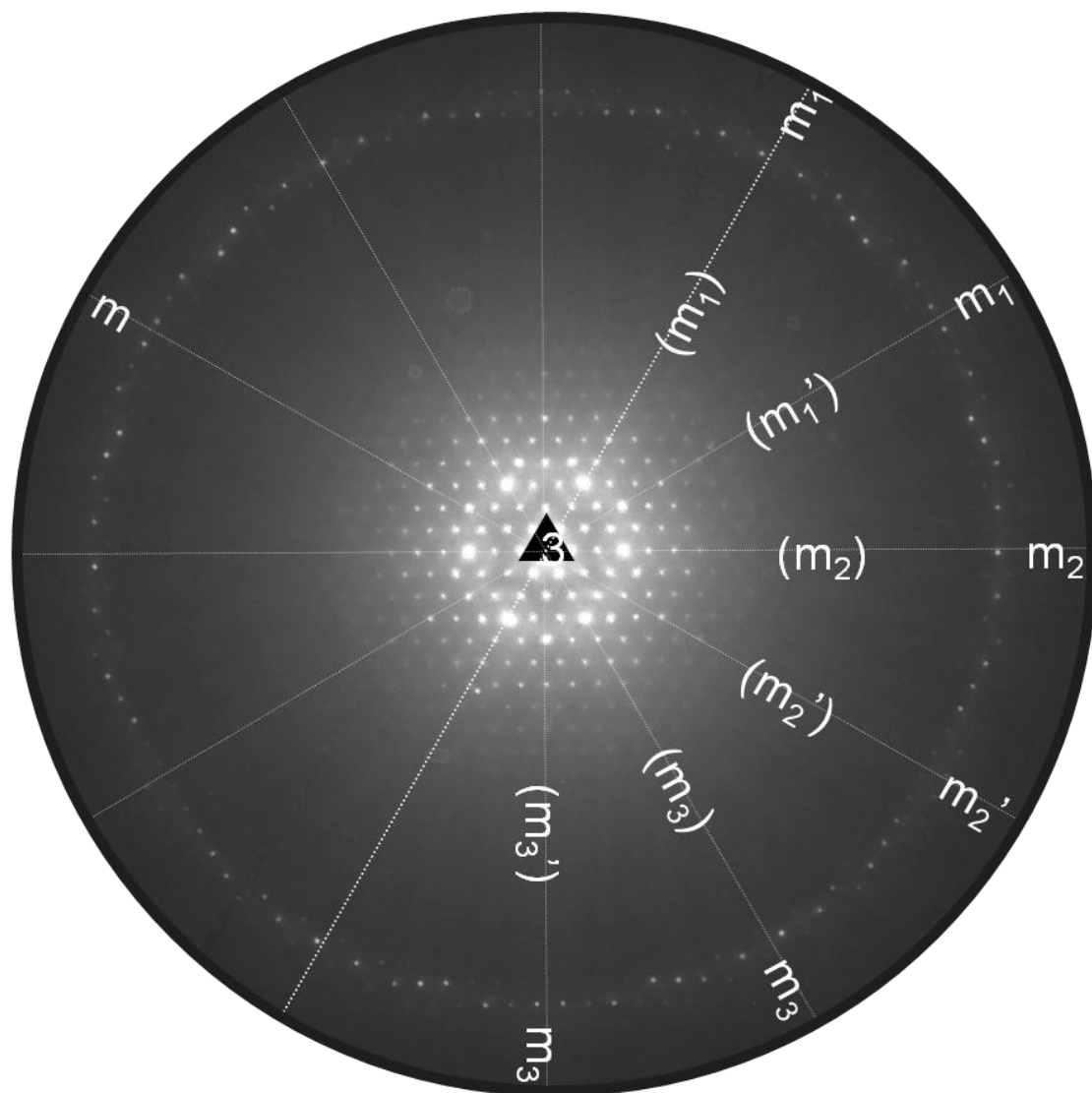
Έχοντας τους δύο επιθυμητούς άξονες, $\langle 001 \rangle$ (Εικ. 4.2.2) και $\langle 011 \rangle$ (Εικ. 4.2.7) η συνέχεια δίνεται στον πίνακα της Εικόνας 4.2.8. Ο πίνακας αυτός αντιστοιχεί στο κυβικό σύστημα και ανάλογα με τη μετατόπιση της ZOLZ ως προς τη FOLZ (ενδεικτικά τετραγωνάκια στις Εικόνες 4.2.2 και 4.2.7) λαμβάνονται πληροφορίες για την ομάδα συμμετρίας (space group). Έτσι, από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της συμμετρίας που παρατηρήθηκε στον άξονα $\langle 001 \rangle$, βγαίνει το συμπέρασμα ότι το κατακρήμνισμα της Εικόνας 6.3.1 ανήκει στην ομάδα συμμετρίας με τύπο «I-...» ή «F-...». Αντίστοιχα, από τον άξονα $\langle 011 \rangle$ προκύπτει η ομάδα συμμετρίας με τύπο «I-...». Επειδή και οι δύο συνθήκες πρέπει να πληρούνται, τότε, αυτό που μένει είναι «I-...». Ο συμβολισμός αυτός ερμηνεύεται ως εξής: «I»: χρησιμοποιείται για να δηλώσει το χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, «-»: υποδηλώνει την έλλειψη επιπέδου ολίσθησης και «.»: αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο για όλες τις περιπτώσεις. Είναι όμως γνωστό, ότι στο κυβικό σύστημα, το ενδιάμεσο σύμβολο, σε αυτή την περίπτωση η τελεία «.», παίρνει την τιμή «3» [244].

Στη συνέχεια, με όλα τα παραπάνω δεδομένα αποκαλύπτεται η τελική ομάδα συμμετρίας για το κατακρήμνισμα, σύμφωνα με το σχεδιάγραμμα της Εικόνας 4.2.9. Έτσι, η φάση ανήκει στην

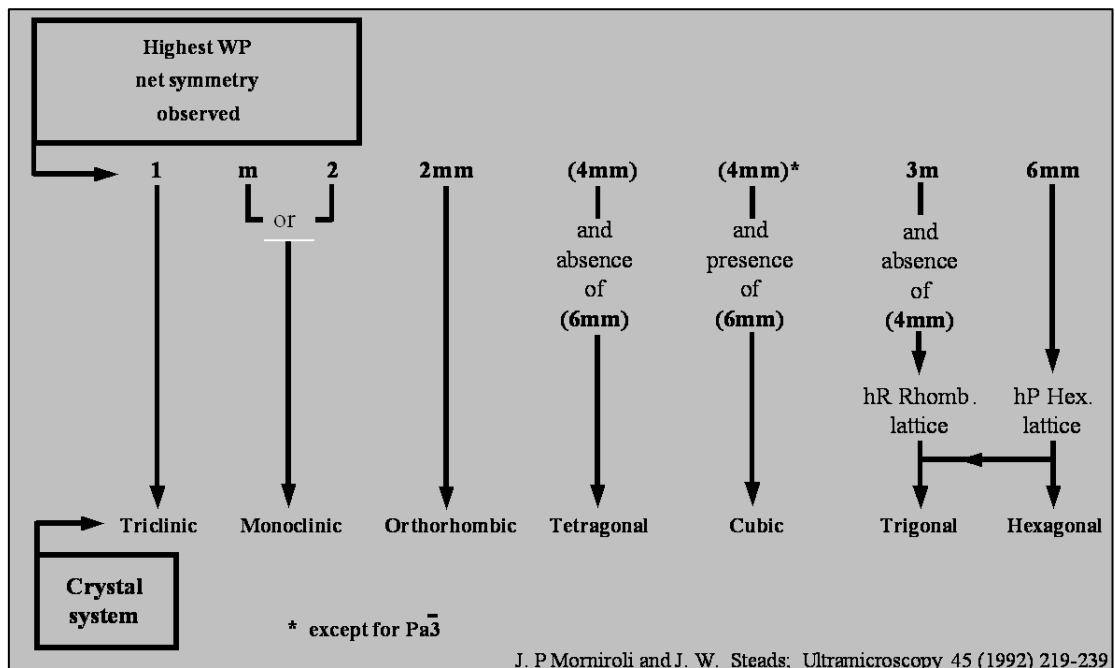
ομάδα συμμετρίας με τύπο «**I-43m**», και είναι η φάση χι (χ). Η παράμετρος πλέγματος μπορεί να υπολογιστεί από την ακτίνα της ζώνης FOLZ [55], ή και από υπολογισμούς που προκύπτουν από τις αποστάσεις των κουκίδων εντός της ζώνης ZOLZ [233,242]. Η παράμετρος πλέγματος της φάσης χι (χ) υπολογίστηκε σε $a_{\chi}=8,94\text{\AA}$. Στην Εικόνα 4.2.10 φαίνονται οι σχέσεις προσανατολισμού που έχει αποκτήσει η φάση χι (χ) με το πλέγμα του ωστενίτη. Βρέθηκαν τουλάχιστον δύο διαφορετικές σχέσεις. Η πρώτη (Εικ. 4.2.10Α) αναφέρεται στις πολύ γνωστές από τη βιβλιογραφία σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ χωροκεντρωμένης κυβικής δομής και εδροκεντρωμένης κυβικής δομής που φέρουν την ονομασία Nishiyama-Wassermann (NW) [5]. Η σχέσεις αυτές βρέθηκαν και από τον A. Redjaimia et al. σε διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες [237]. Στην Εικόνα 4.2.10Β,Γ βρέθηκε ότι ο προσανατολισμός της φάσης χι (χ) δεν είναι ακριβώς παράλληλος στους συγκεκριμένους άξονες, αλλά παρουσιάζει μία γωνία της τάξης των 3°. Οι σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ ωστενίτη και φάσης χι (χ) είναι σχέσεις μεταξύ εδροκεντρωμένης και χωροκεντρωμένης κυβικής δομής. Όλες οι σχέσεις που έχουν βρεθεί μέχρι σήμερα, μεταξύ αυτών των δύο κρυσταλλικών δομών φαίνονται στον πίνακα της Εικόνας 4.2.11.



Εικόνα 4.2.2. Διάγραμμα ηλεκτρονικής περίθλασης κατακρημνίσματος φάσης χι (χ) κατά μήκος του άξονα $\langle 001 \rangle$. ZOLZ: (4mm), (4mm), WP: 4mm, 2mm



Εικόνα 4.2.3. Διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης κατακρημνίσματος φάσης χι (χ) κατά μήκος του άξονα $\langle 111 \rangle$. ZOLZ: (6mm), (6mm), WP: 3mm, 3mm.



Εικόνα 4.2.4. Σχεδιάγραμμα εύρεσης του κρυσταλλικού συστήματος ανάλογα με την υψηλότερη συμμετρία που παρουσιάζεται στο συνολικό διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης [244].

"Net symmetry"								
Whole pattern	ZOLZ							
6mm	(6mm)							[0001]
3m	(6mm)					$\langle 111 \rangle$		[0001]
4mm	(4mm)					[001]	$\langle 001 \rangle$	
2mm	(2mm)					[001]	$\langle 100 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
						[010]	$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$
						[100]	$\langle 001 \rangle^*$	
m	(2mm)	$[u0w]$	$[u0w]$	$[u0w]$	$\langle u0w \rangle$	$\langle un0 \rangle$	$[u\bar{u}0w]$	$[unt0]$
			$[0vw]$	$[un0]$	$[un0]$	$[uw]$		$[u\bar{u}0w]$
			$[un0]$	$[uw]$	$[uw]$			$[u2\bar{u}w]$
2	(2)	[001]						$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
1	(2)	$[unw]$	$[unw]$	$[unw]$	$[unw]$	$[unw]$	$[untw]$	$[untw]$
Crystal system		Tricl.	Mono.	Ortho.	Tetra.	Cubic	hR rhombo.	hP hexa.
							Bravais lattice	
							Trigonal	Hexa.

* for $Pa\bar{3}$

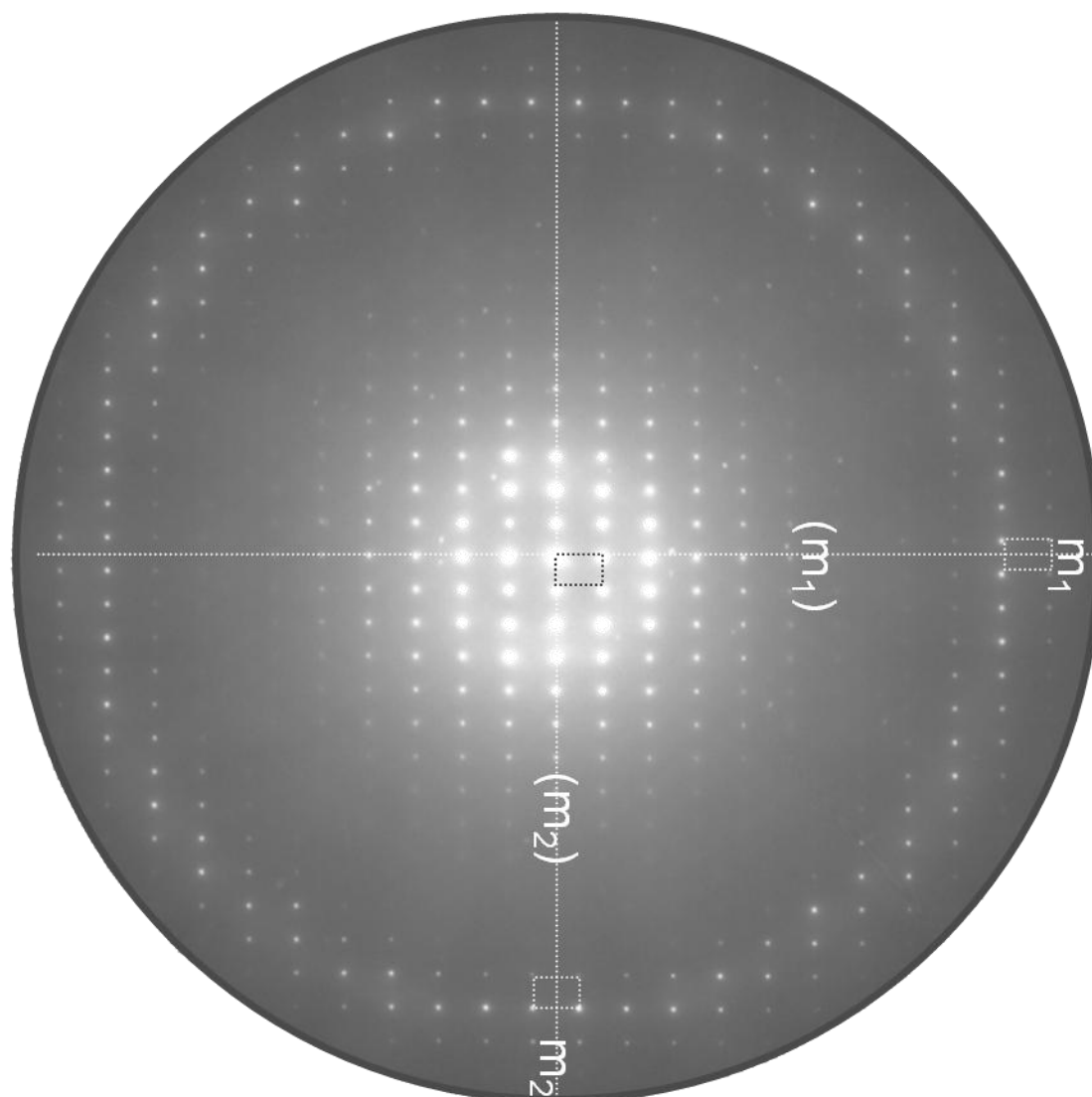
J. P. Morniroli and J. W. Steeds, Ultramicroscopy, 45 (1992) 219

Εικόνα 4.2.5. Σχεδιάγραμμα συσχετισμού μεταξύ συμμετριών και κρυσταλλικών συστημάτων [244].

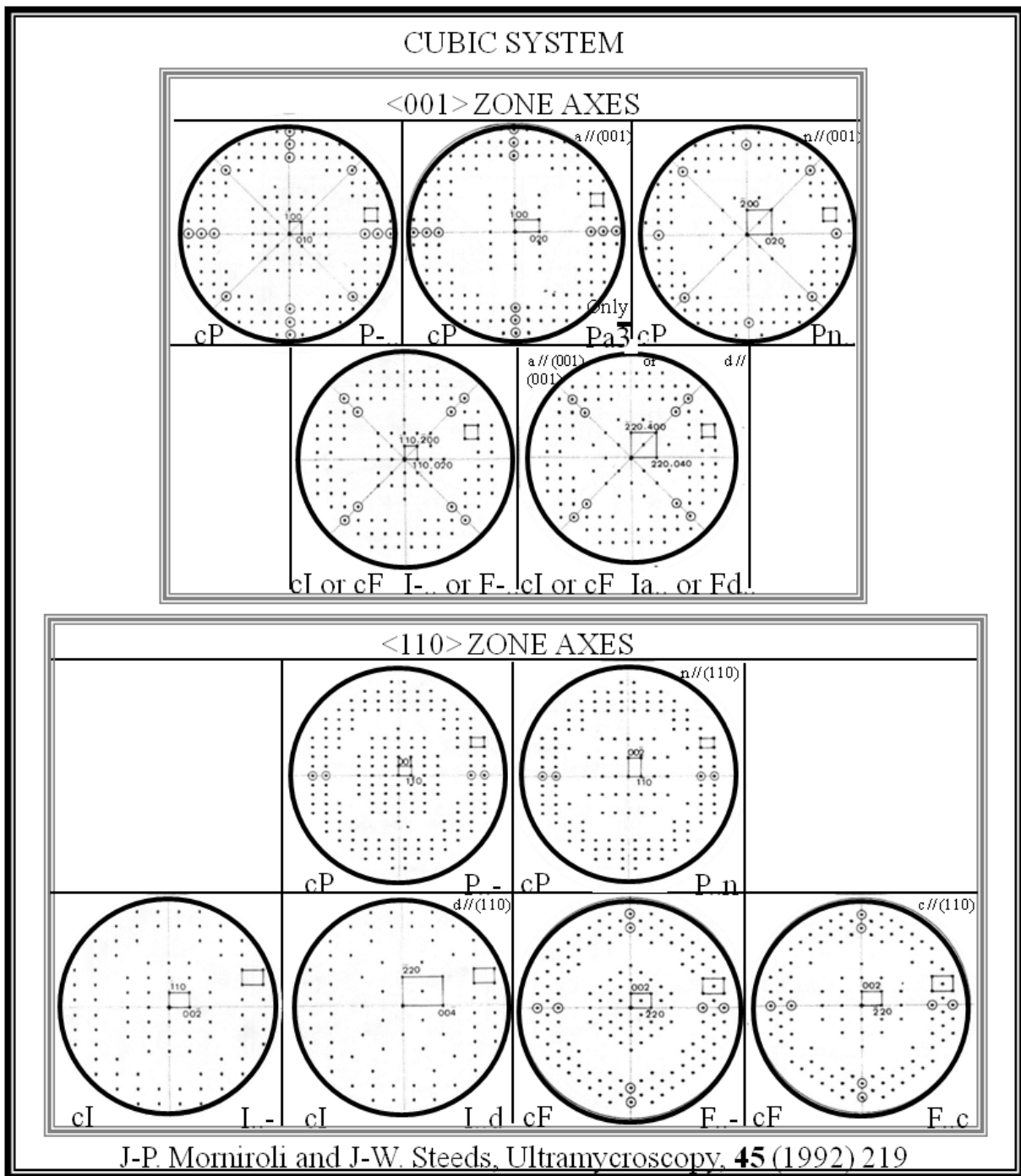
Crystal system	Mono. Unique axis b	Ortho.	Tetra.	Cubic.	Hexa.	Trigonal	
Zone axes required for simultaneous identification of the Bravais lattice and glide planes	$[010]$ or $[0\bar{1}0]$	$[100]$ and $[010]$ and $[001]$	$[001]$ and $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and $\langle 1\bar{1}00 \rangle$	Rhombo. Bravais lattice $\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Hexagonal Bravais lattice $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

J. P. Morniroli and J. W. Steeds, *Ultramicroscopy*, **45** (1992) 219

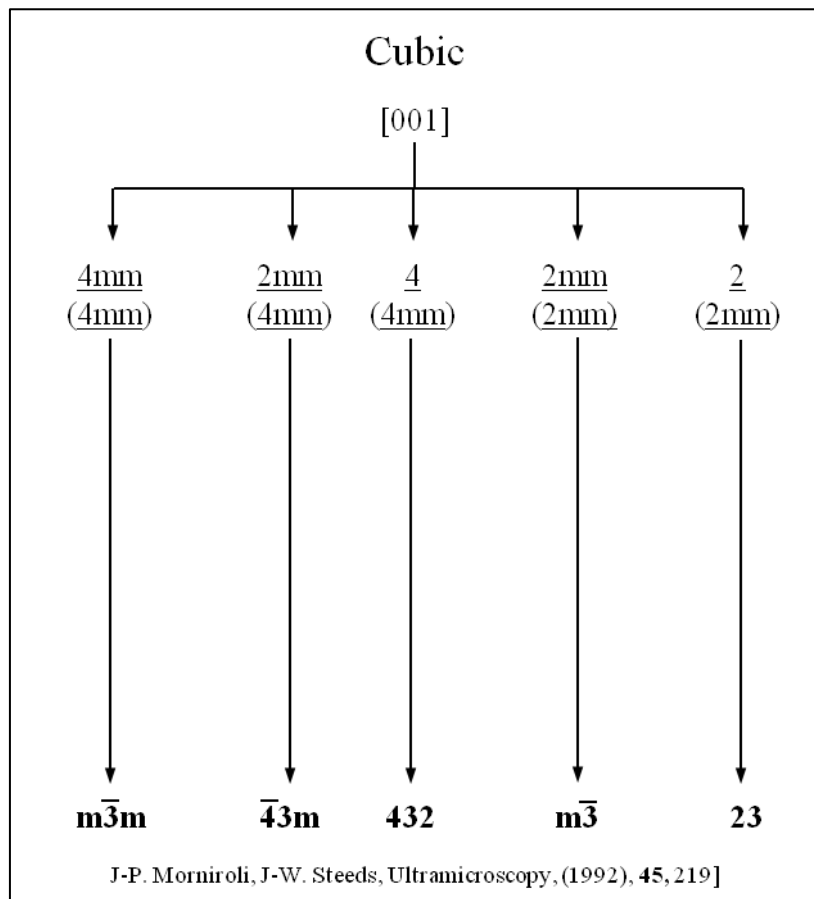
Εικόνα 4.2.6. Σχεδιάγραμμα όπου φαίνονται οι άξονες που απαιτούνται προκειμένου να εξαχθεί το πλέγμα του Bravais και η πιθανή ύπαρξη επιπέδων ολίσθησης [244].



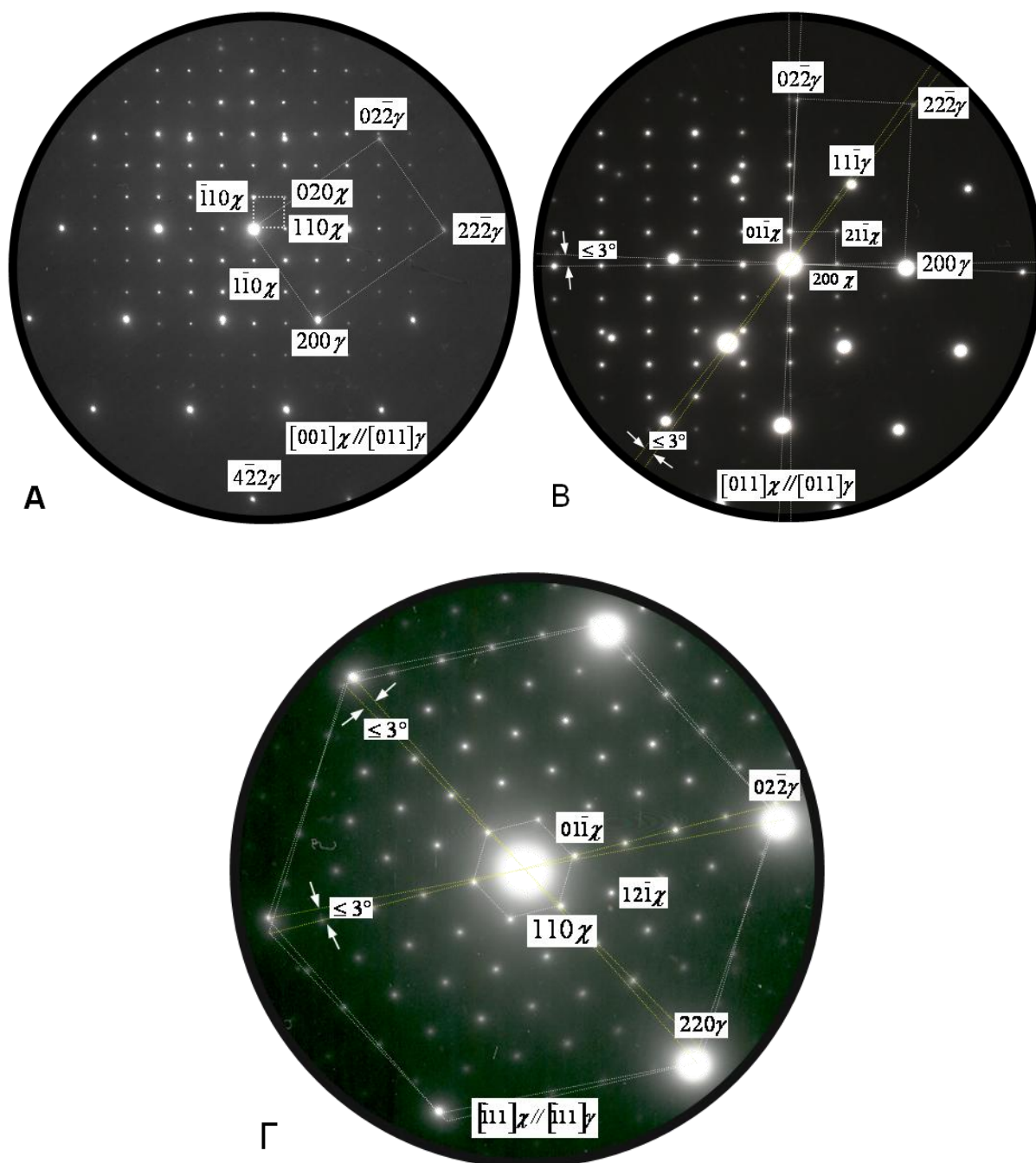
Εικόνα 4.2.7. Διάγραμμα ηλεκτρονικής περίθλασης κατακρημνίσματος φάσης χι (χ) κατά μήκος του άξονα $\langle 011 \rangle$. ZOLZ: (2mm), $\underline{(2mm)}$, WP: 2mm, $\underline{2mm}$.



Εικόνα 4.2.8. Σχηματικά διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης που βοηθούν στον προσδιορισμό της ομάδας συμμετρίας της δευτερευούσης φάσης [244].



Εικόνα 4.2.9. Σχεδιάγραμμα τελικής λήψης της ομάδας συμμετρίας για το κυβικό σύστημα [244].



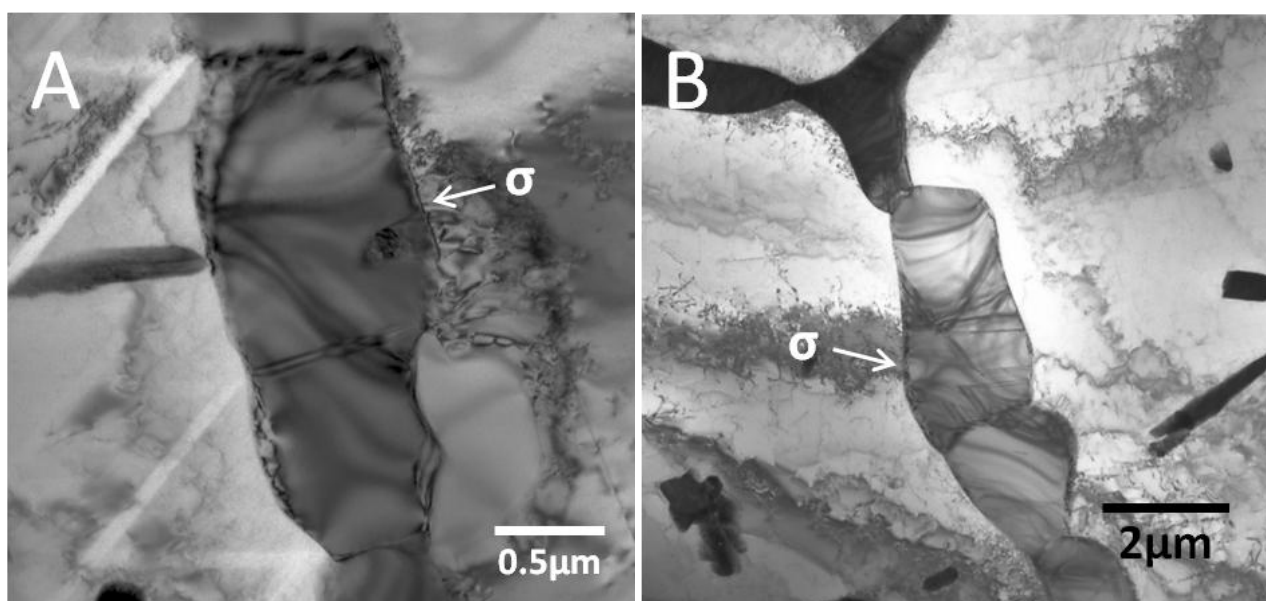
Εικόνα 4.2.10. Διαγράμματα ηλεκτρονικής περίθλασης της φάσης χι (χ) όπου φαίνονται οι σχέσεις προσανατολισμού (OR) με το πλέγμα του ωστενίτη (S31254, 950°C, 48h). **A.** Κατά μήκος του άξονα $[001]\chi // [011]\gamma$, παρατηρούνται οι γνωστές σχέσεις Nishiyama-Wassermann (NW) όπου $(110)\chi // (111)\gamma$; $[-110]\chi // [-12-1]\gamma$; $[001]\chi // [-101]\gamma$ [1, 4, 15]. Επίσης, με διαφορά 3° βρέθηκαν οι παρακάτω σχέσεις **B.** Άξονας $[011]\chi // [011]\gamma$ και **Γ.** Άξονας $[-111]\chi // [-111]\gamma$, όπου ισχύει $(-111)\chi 3^\circ // (-111)\gamma$; $[110]\chi 3^\circ - // [110]\gamma$; $[01-1]\chi 3^\circ // [01-1]\gamma$. (Koutsoukis et al PTM 2010).

Discoverers	Orientation relationships
Headley–Brooks [64]	$(111)_{fcc} // (110)_{bcc}, [\bar{1}10]_{fcc} // [\bar{1}10]_{bcc}$
Kurdjumov–Sachs [52]	$(111)_{fcc} // (110)_{bcc}, [\bar{1}10]_{fcc} // [\bar{1}11]_{bcc}, [11\bar{2}]_{fcc} // [\bar{1}1\bar{2}]_{bcc}$ Deviations given by Qiu and Zhang [62] are: $[0\bar{1}1]_{fcc} // [1\bar{1}.0\bar{2}1.05]_{bcc}$ with 1.2° away from $[1\bar{1}1]_{bcc}$ $(111)_{fcc} // (0.0110.96)_{bcc}$ with 1.1° away from $(011)_{bcc}$
Nishiyama–Wasserman [53]	$(111)_{fcc} // (110)_{bcc}, [\bar{1}01]_{fcc} // [001]_{bcc}, [\bar{1}2\bar{1}]_{fcc} // [\bar{1}10]_{bcc}$
Bain [51]	$(010)_{fcc} // (010)_{bcc}, [001]_{fcc} // [101]_{bcc}, [100]_{fcc} // [10\bar{1}]_{bcc}, [101]_{fcc} // [100]_{bcc}, [\bar{1}01]_{fcc} // [001]_{bcc}$
Greninger–Troiano [55]	$(111)_{fcc}$ deviates from $(110)_{bcc}$ by about 1° $\langle 112 \rangle_{fcc}$ deviates from $[1\bar{1}0]_{bcc}$ by about 2°
Pitsch [56]	$(001)_{fcc} // (101)_{bcc}, [\bar{1}10]_{fcc} // [\bar{1}11]_{bcc}, [110]_{fcc} // [12\bar{1}]_{bcc}$

Εικόνα 4.2.11. Σχέσεις προσανατολισμού που έχουν βρεθεί μεταξύ εδροκεντρωμένης και χωροκεντρωμένης κυβικής δομής [5].

4.3 Φάση σίγμα (σ)

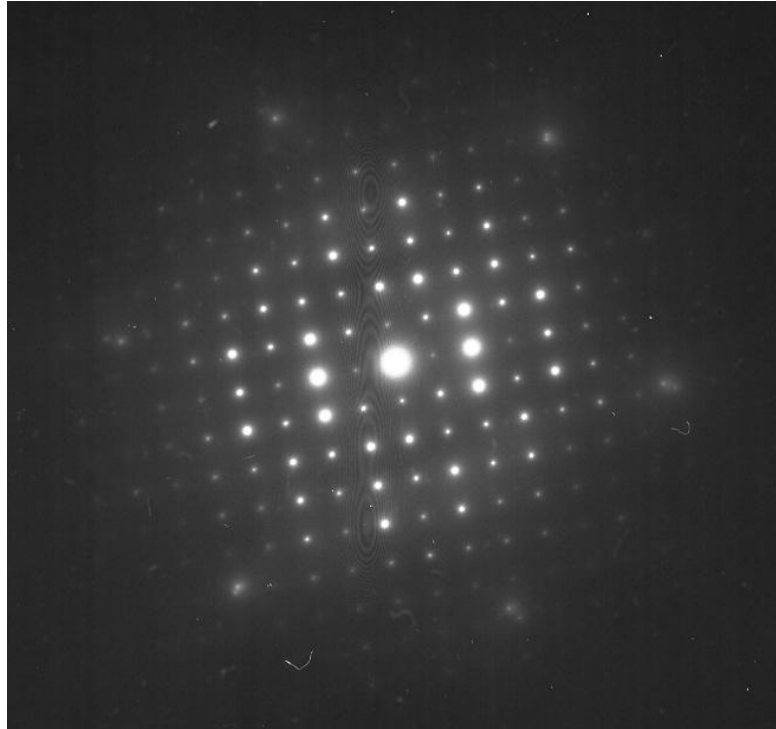
Στα διαγράμματα των Εικόνων 3.2.32 και 3.2.33 φαίνεται η περιοχή όπου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της φάσης σίγμα (σ) στους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Η φάση αυτή είναι η πιο γνωστή και σημαντική φάση που σχηματίζεται στους χάλυβες, και η μορφολογία της είναι αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 4.3.1. Συγκρίνοντας την εικόνα αυτή με την Εικόνα 4.2.1 γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα, μορφολογικά, με τη φάση χι (χ). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3.1, η φάση σίγμα (σ) δεν έχει πολλές ατέλειες πλέγματος, αλλά οι ατέλειες της είναι χαρακτηριστικές (sequence faults), που τη βοηθούν από το διαχωρισμό της από τη φάση χι (χ), από ένα έμπειρο μάτι.



Εικόνα 4.3.1. Κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) όπου φαίνονται τα χαρακτηριστικά σφάλματα της κρυσταλλικής δομής (sequence faults) (Koutsoukis et al PTM 2010).

Εξετάζοντας τα κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ) βρέθηκε η υψηλότερη συμμετρία κατά μήκος του άξονα $\langle 001 \rangle_{\sigma}$, ο οποίος παρουσιάζει συμμετρία 4mm. Δε βρέθηκε καμία συμμετρία 6mm, οπότε, σύμφωνα με το σχεδιάγραμμα της Εικόνας 4.2.4 η εξεταζόμενη φάση ανήκει στο τετραγωνικό σύστημα. Επίσης, σύμφωνα με την Εικόνα 4.2.5, η συγκεκριμένη συμμετρία αντιστοιχεί όντως στον άξονα $\langle 001 \rangle_{\sigma}$. Δεδομένης της μορφολογίας, του μεγάλου κλάσματος όγκου και του χαρακτηριστικού διαγράμματος ηλεκτρονιακής περίθλασης του άξονα $\langle 001 \rangle_{\sigma}$, το οποίο είναι «σήμα κατατεθέν» για τη φάση σίγμα (σ), θα μπορούσε να πει κανείς ότι υπάρχουν ήδη οι ενδείξεις πως η συγκεκριμένη φάση είναι η φάση σίγμα (σ). Στη συνέχεια, βρέθηκαν και οι άξονες $\langle 100 \rangle_{\sigma}$, και $\langle 110 \rangle_{\sigma}$ και με την ίδια μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τη φάση χι (χ), βρέθηκε ότι η ομάδα συμμετρίας του κατακρημνίσματος είναι η $P4_2/mnm$, και η φάση είναι η φάση σίγμα (σ). Οι σχέσεις προσανατολισμού της φάσης σίγμα (σ) με το πλέγμα του ωστενίτη βρέθηκε ότι είναι οι παρακάτω: $(001)_{\sigma} // (111)_{\gamma}$; $\langle 140 \rangle_{\sigma} // \langle 0-11 \rangle_{\gamma}$ και $(001)_{\sigma} // (111)_{\gamma}$; $\langle -110 \rangle_{\sigma} // \langle -110 \rangle_{\gamma}$. Αυτές έρχονται με συμφωνία και με προηγούμενες μελέτες [5,55]. Στην Εικόνα 4.3.2 φαίνεται το αντίστοιχο διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης. Επίσης, βρέθηκαν και άλλες σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ της φάσης σίγμα (σ) και του πλέγματος, οι οποίες δε

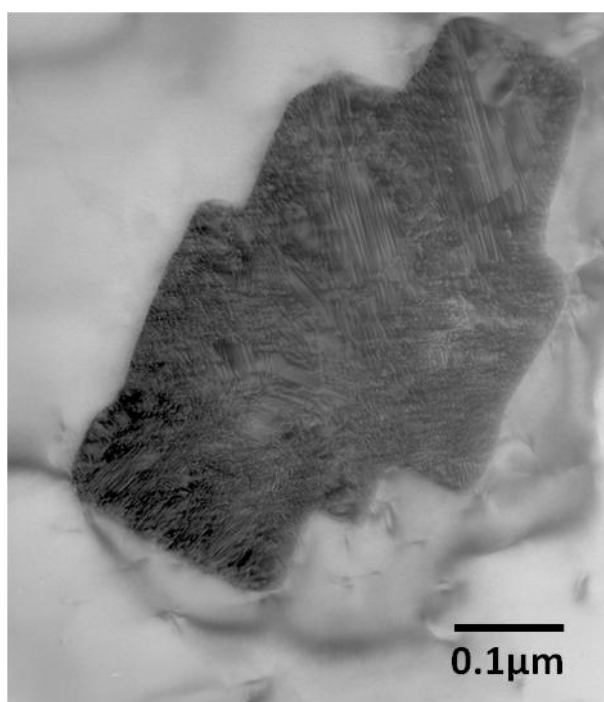
συμφωνούσαν με τις προηγούμενες. Ο μεγάλος αριθμός των διαφορετικών σχέσεων προσανατολισμού οδηγεί στο γενικότερο συμπέρασμα ότι η φάση σίγμα (σ) δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη σχέση προσανατολισμού με το πλέγμα του ωστενίτη, αλλά μπορεί να συνάψει με αυτό ποικίλες σχέσεις προσανατολισμού, με τις παραπάνω προαναφερθείσες να είναι οι πιο γνωστές.



Εικόνα 4.3.2. Σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ φάσης σίγμα (σ) και ωστενίτη (γ). Ισχύει $(001)\sigma // (111)\gamma$; $\langle -110 \rangle \sigma // \langle -110 \rangle \gamma$.

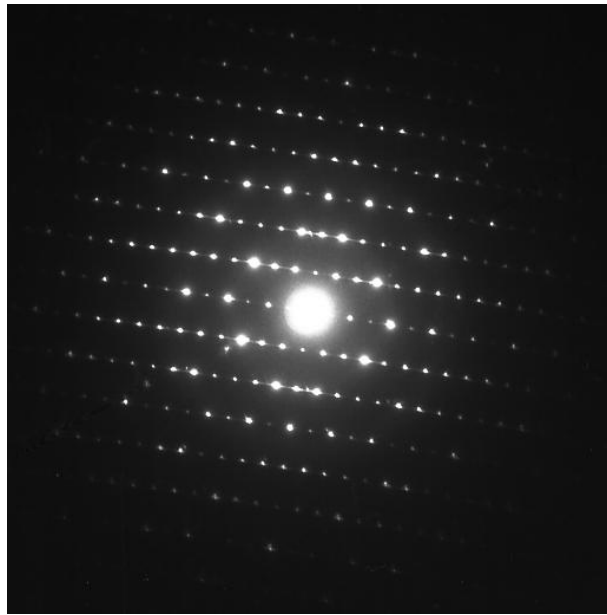
4.4 Φάση Laves

Η φάση σίγμα (σ) και η φάση Laves συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη διδακτορική διατριβή, καθώς το κλάσμα όγκου τους είναι το σημαντικότερο, στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της φάσης αυτής είναι το πυκνό σύστημα ατελειών του πλέγματος, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στην Εικόνα 4.4.1. Οι ατέλειες δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο προσανατολισμό, αλλά αναπτύσσονται προς όλες τις διευθύνσεις (Εικ. 4.4.2). Έτσι, γίνεται πιο δύσκολη η λήψη των κατάλληλων διαγραμμάτων ηλεκτρονιακής περίθλασης που θα οδηγήσουν στον πλήρη προσδιορισμό της φάσης, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που προτείνουν οι J.P. Morniroli και W. Steeds [244]. Επίσης, στις Εικόνες 3.2.18A, 3.2.23, 3.2.25 και 3.2.31 υπάρχουν μικρογραφίες που απεικονίζουν λεπτομέρειες της μικροδομής της φάσης Laves.

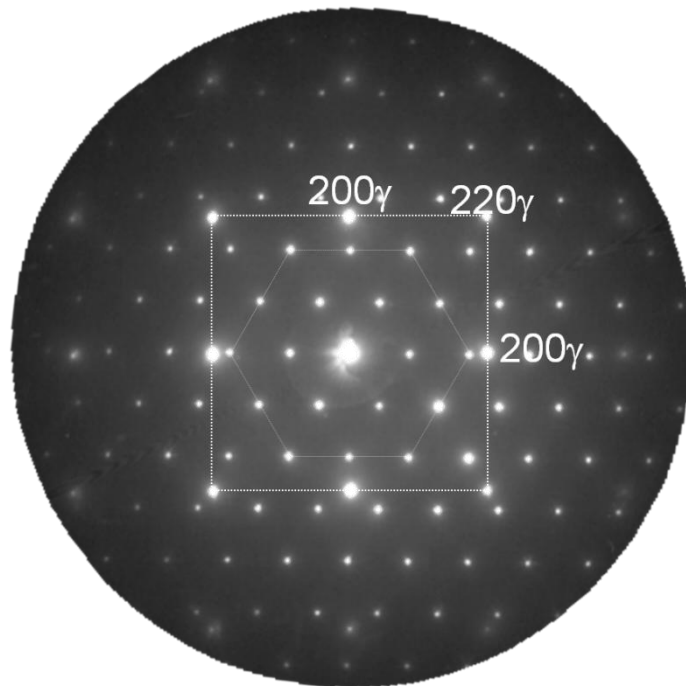


Εικόνα 4.4.1. Κατακρήμνισμα φάσης Laves στο εσωτερικό των κόκκων, όπου διακρίνεται το πυκνό σύστημα ατελειών του πλέγματος.

Η φάση Laves ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα και στην ομάδα συμμετρίας $P6_3/mmc$ [42,55]. Η λήψη καθαρών διαγραμμάτων ηλεκτρονιακής περίθλασης από τη φάση αυτή σαν προϊόν μετασχηματισμού φάσεων στους χάλυβες είναι εξαιρετικά σπάνια στη βιβλιογραφία. Στην Εικόνα 4.4.3 λήφθηκε το διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης που αποκαλύπτει σχέση προσανατολισμού με τον ωστενίτη ίδια με αυτή που έχει βρεθεί από τον P. Liu et al κατά την κρυσταλλογραφική μελέτη της φάσης Laves [55]. Συνδυάζοντας όλες τις παραπάνω πληροφορίες και παρατηρήσεις, όπως αυτές αναφέρονται σε αυτό το κεφάλαιο και στο Κεφ. 3.2, εκτιμάται ότι η εν λόγω φάση είναι η φάση Laves.



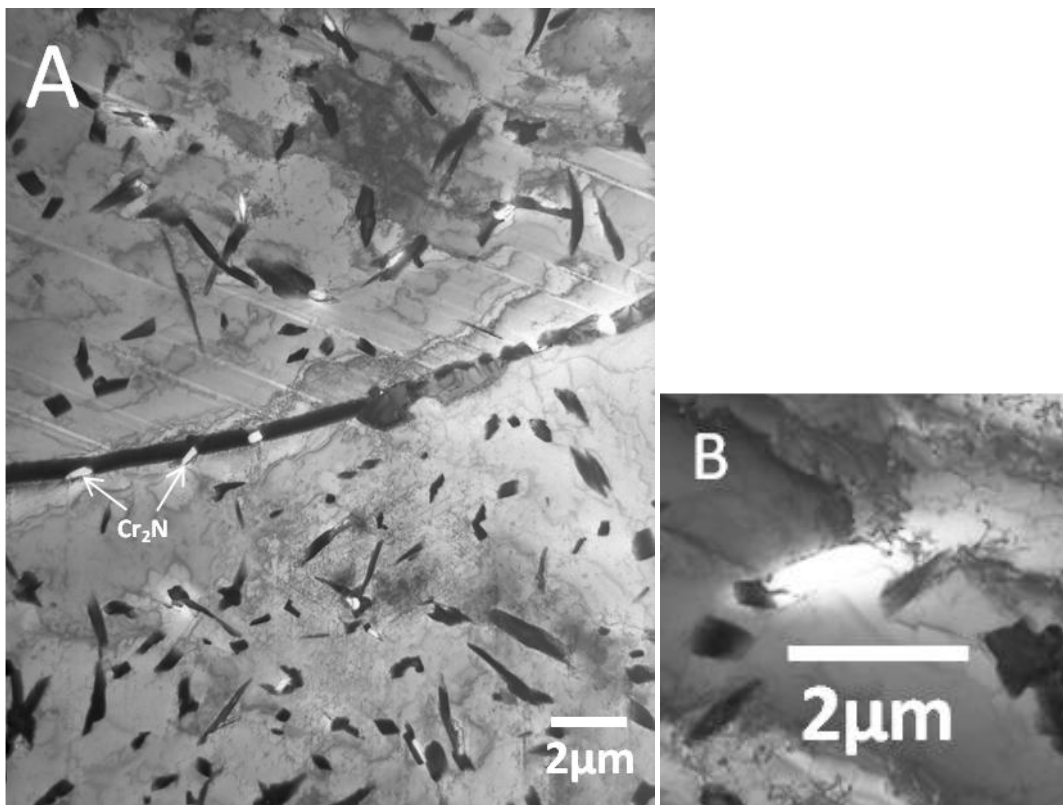
Εικόνα 4.4.2. Διάγραμμα ηλεκτρονιακής περίθλασης της φάσης Laves, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές γραμμές (streaking) που προκαλούν οι πλεγματικές ατέλειες και εμποδίζουν τον προσδιορισμό του άξονα ζώνης.



Εικόνα 4.4.3. Σχέσεις προσανατολισμού της φάσης Laves με τον ωστενίτη. Ισχύει $[001]_{\gamma} // [0001]_{\text{L}}$.

4.5 Νιτρίδιο Cr₂N

Εκτός των φάσεων σίγμα (σ), χι (χ) και Laves, μία τέταρτη δευτερεύουσα φάση παρατηρήθηκε σε συγκεκριμένες θερμικές κατεργασίες (Εικ. 3.2.32 και 3.2.33) μέσω εξέτασης στο TEM. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της φάσης αυτής ήταν η έλλειψη της έντονης λευκής αντίθεσης κατά την περιστροφή του δείγματος, κατά την παρατήρηση σε φωτεινό πεδίο στο TEM και το μικρό, σχετικά, μέγεθος. Αυτό φαίνεται και στην Εικόνα 4.5.1. Η ίδια παρατήρηση έχει γίνει και από τον S. Heino [42], ο οποίος κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη φάση είναι το γνωστό νιτρίδιο β-Cr₂N. Το νιτρίδιο β-Cr₂N έχει παρατηρηθεί να σχηματίζεται στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, αλλά με περιορισμένες αναφορές [6,42,151]. Η μορφολογία του μπορεί να είναι πιο ογκώδης στα όρια των κόκκων ή κοντά σε άλλα κατακρημνίσματα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.5.1, λόγω μεγάλης ενέργειας διεπιφάνειας και αυξημένης διαχυσιμότητας του χρωμίου [55]. Έχει, όμως, πιο επίμηκες μορφή όταν βρεθεί μόνο του στο πλέγμα του ωστενίτη, λόγω της γρηγορότερης διάχυσης του χρωμίου στην διεύθυνση [0001]_β//[111]_γ [55].



Εικόνα 4.5.1. Κατακρημνίσματα νιτρίδιου β-Cr₂N A. διάσπαρτα στη μικροδομή του χάλυβα S31254 B. λεπτομέρεια του νιτρίδιου. Δεν παρατηρήθηκαν καθόλου ατέλειες στη δομή του νιτρίδιου μέσω TEM (Koutsoukis et al PTM 2010).

Οι σχέσεις προσανατολισμού που συνάπτει το νιτρίδιο β-Cr₂N με τον ωστενίτη είναι αρκετές, με πιο γνωστή αυτή του Presser-Silcock [55], όπου ισχύει [0001]_β//[110]_γ. Γνωστή και σημαντική είναι επίσης η σχέση Rayarprolu-Hendry, όπου {0001}_β//{111}_γ και <-1100>_β//<110>_γ [55].

Ο σχηματισμός του νιτριδίου $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ προβλέπεται και από τα διαγράμματα MT-DATA της Εικόνας 3.1.2, για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Το μικρό, σχετικά, μέγεθος των νιτριδίων δεν επέτρεψε τη λήψη των κατάλληλων διαγραμμάτων ηλεκτρονικής περίθλασης για τον πλήρη προσδιορισμό του. Ωστόσο, η μορφολογία, το θερμοκρασιακό και χρονικό εύρος παρατήρησης, η διασπορά και το μέγεθος της φάσης αυτής έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [42,55]. Συνεπώς, θεωρείται αρκετά πιθανό η συγκεκριμένη φάση να αποτελεί το νιτρίδιο $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$.

Κεφάλαιο 5

Επίδραση της Ψυχρής Έλασης

5.1 Επίδραση στη Μικροδομή

5.1.1 Κατάσταση Αναφοράς

5.1.2 Συμπεριφορά στους 650 °C

5.1.3 Συμπεριφορά στους 750 °C

5.1.4 Συμπεριφορά στους 850 °C

5.1.5 Συμπεριφορά στους 950 °C

5.1.6 Συζήτηση

5.2 Επίδραση στη Σκληρότητα

5.2.1. Κατάσταση Αναφοράς

5.2.2. Θερμικές Κατεργασίες

Εισαγωγή

Ο σκοπός του Κεφαλαίου 5 είναι η κατανόηση της επίδρασης της ψυχρής παραμόρφωσης στη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων S31254 και S32654, που κατόπιν της ψυχρής κατεργασίας υποβλήθηκαν σε γήρανση. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση από 20% μέχρι και 60% της μείωσης του αρχικού τους πάχους και στη συνέχεια εφαρμόστηκαν ποικίλες θερμικές κατεργασίες στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, για χρονικά διαστήματα μέχρι και 120h. Κατά τις διάφορες θερμικές κατεργασίες, προέκυψαν και αναγνωρίστηκαν αρκετά ήδη κατακρημνισμάτων, με την ενδομεταλλική φάση σίγμα (σ) να κυριαρχεί. Η παρούσα μελέτη βοήθησε στην ερμηνεία της επίδρασης της ψυχρής παραμόρφωσης στην κατακρήμνιση των δευτερευουσών φάσεων για τους εν λόγω χάλυβες. Γενικά, βρέθηκε ότι η ψυχρή έλαση επιταχύνει τις αντιδράσεις κατακρήμνισης κατά τη διάρκεια της ισοθερμοκρασιακής γήρανσης.

5.1 Επίδραση στη Μικροδομή

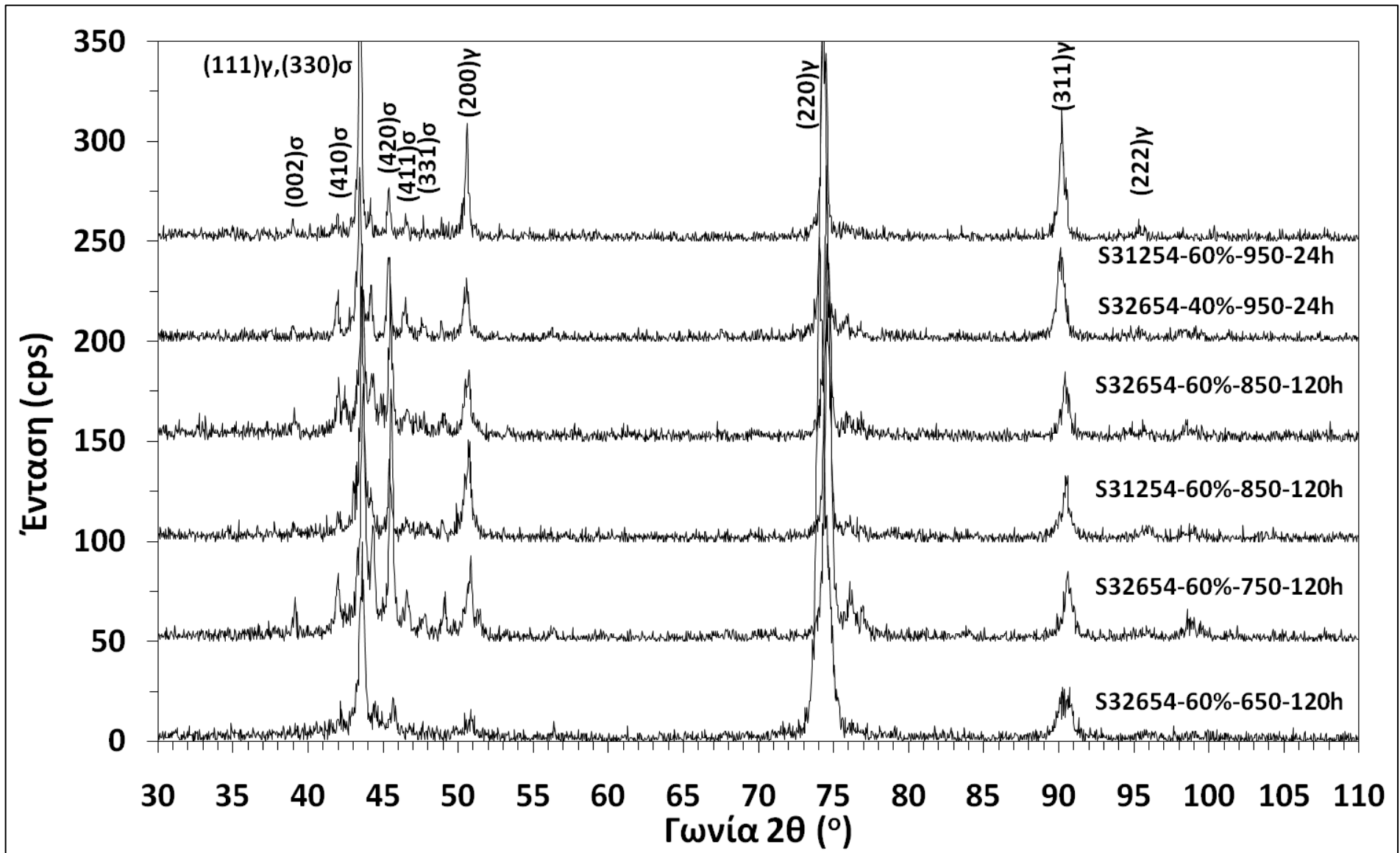
5.1.1 Κατάσταση Αναφοράς

Στην περίπτωση της ψυχρής έλασης, ως κατάσταση αναφοράς (KA), ορίζεται η κατάσταση που βρίσκονται οι χάλυβες μετά την ψυχρή έλαση και πριν τις θερμικές κατεργασίες και δεν είναι ίδια με την αρχική κατάσταση (AK) των χαλύβων, όπως αυτή ορίστηκε στο Κεφάλαιο 3.2. Όπως ήταν αναμενόμενο, η ψυχρή έλαση προκάλεσε επιμήκυνση των ισοαξονικών κόκκων, σε διεύθυνση παράλληλη σε αυτήν της ψυχρής έλασης, με το ποσοστό της επιμήκυνσης να είναι ανάλογο του ποσοστού μείωσης του πάχους. Παρατηρήθηκε η τυπική μικροδομή τύπου «ψαροκόκαλου» (fishbone structure), ειδικότερα στα δοκίμια που είχαν υποβληθεί σε μεγαλύτερη παραμόρφωση, ενώ τα επίπεδα ολίσθησης σχημάτιζαν γωνία 45° με τη διεύθυνση της ψυχρής έλασης, πράγμα που διατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια. Επίσης, ο μικροδιαφορισμός που είχε παρατηρηθεί στο κέντρο των δοκιμίων του πιο ελαφρά κραματωμένου χάλυβα, S31254, με την έντονη παρουσία κραματικών στοιχείων στη γεινιάζουσα περιοχή, βοήθησε στον πιο γρήγορο και έντονο μετασχηματισμό φάσεων, στο κέντρο των δοκιμίων. Εντούτοις, τα πειραματικά αποτελέσματα που θα αναφερθούν έχουν προκύψει από χαρακτηριστικές περιοχές των δοκιμίων, σε απόσταση τουλάχιστον 0.3mm από την περιοχή μικροδιαφορισμού, έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά για όλα τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν.

5.1.2 Συμπεριφορά στους 650°C

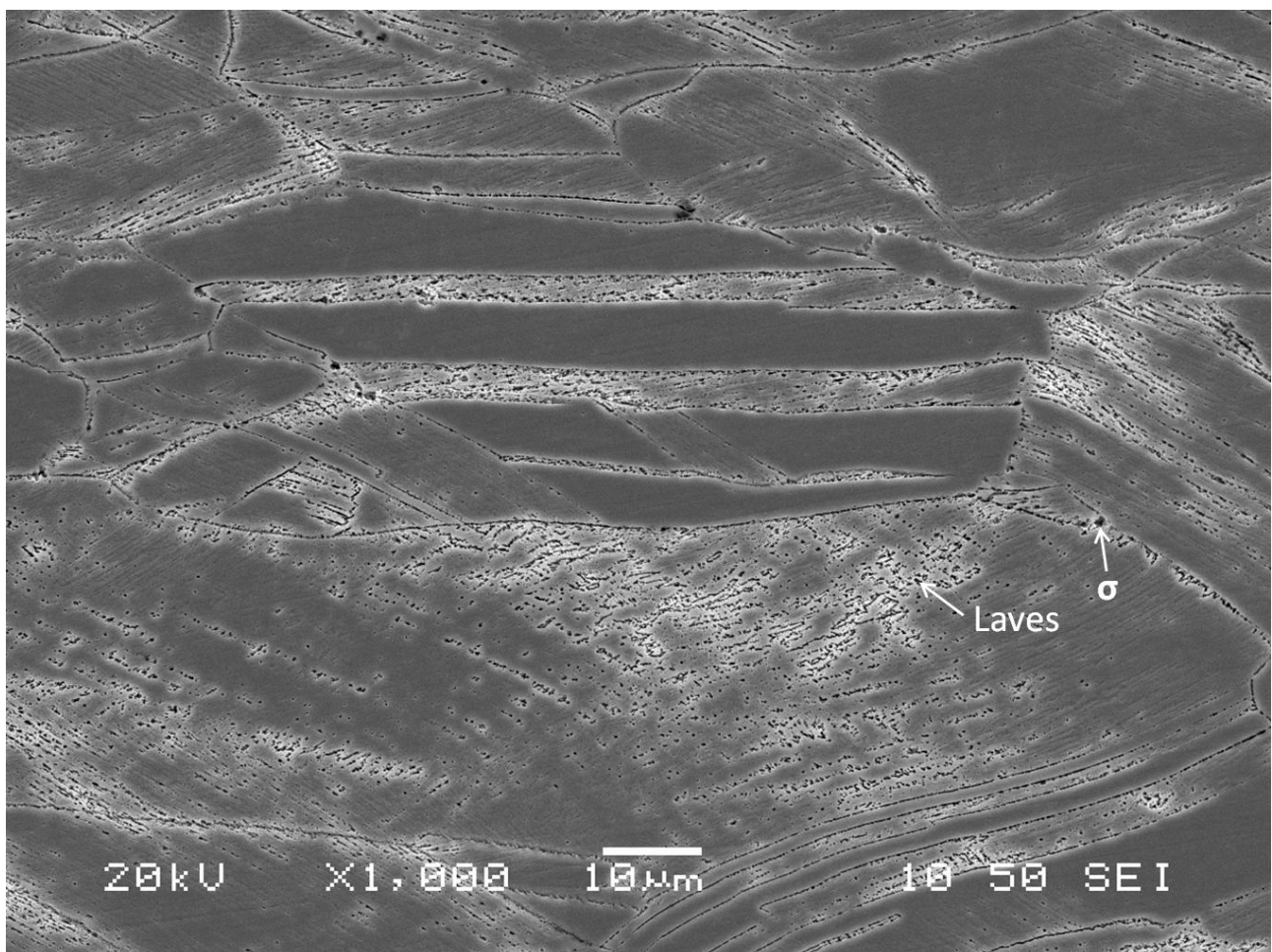
Μετά τη γήρανση των δοκιμίων του S31254, που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή 40%, στους 650°C για διαστήματα 1h, 24h ή 120h δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στη μικροδομή τους, από την εξέταση μέσω SEM. Ωστόσο, στα δοκίμια που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 60% στην ίδια θερμοκρασία και για διάστημα 1h παρατηρήθηκαν σφαιροειδή κατακρημνίσματα μεγέθους κάτω του ενός μικρού. Αυξάνοντας το χρόνο γήρανσης στις 120h και παραμένοντας στο ίδιο ποσοστό ψυχρής έλασης τα κατακρημνίσματα αυτά φαίνεται ότι έχουν αυξηθεί σε κλάσμα όγκου και μέγεθος, παραμένοντας ακόμη σε τάξεις μεγέθους κάτω του ενός μικρού. Τα κατακρημνίσματα αυτά ανήκουν στα πρώτα στάδια σχηματισμού της φάσης Laves, όπως αποδείχτηκε και στο Κεφάλαιο 3.2.1, τα φύτρα της οποίας δημιουργούνται πρωτίστως γύρω από τα όρια των κόκκων και των ζωνών ολίσθησης, αλλά και στο εσωτερικό τους. Όπως και στα θερμικά κατεργασμένα χωρίς ψυχρή παραμόρφωση, έτσι κι εδώ οι μικροαναλύσεις μέσω EDS έδειξαν αυξημένα ποσοστά μολυβδαινίου στη φάση Laves και αυξημένα ποσοστά χρωμίου στη φάση σίγμα (σ).

Στα δοκίμια του χάλυβα S32654 που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20%, 40% ή 60% και στη συνέχεια γήρανση στους 650°C για 120h, παρατηρήθηκε όχι μόνο η φάση Laves, αλλά και η φάση σίγμα (σ), η οποία επιβεβαιώθηκε και με την τεχνική περίθλασης ακτίνων – X (XRD), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.1.1. Το μέγεθος των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) δεν ξεπερνούσε το $1\mu\text{m}$ σε διάμετρο, στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή



Εικόνα 5.1.1. Ενδεικτικά, ερμηνευμένα διαγράμματα XRD για τους χάλυβες S31254 και S32654, που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση, σε διάφορα ποσοστά, και κατόπιν σε θερμικές κατεργασίες, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους (Συμβολισμός: Χάλυβας-ποσοστό ψυχρής έλασης-θερμοκρασία-χρόνος).

40%, ενώ έφτανε μέχρι και 3μm γι' αυτά που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 60%. Η παρατήρηση αυτή αναφέρεται κυρίως στα όρια των κόκκων, σε τριπλά σημεία κόκκων αλλά και κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης, που προκλήθηκαν από την ψυχρή έλαση. Στο ενδιάμεσο στάδιο γήρανσης των 24h στους 650°C των δοκιμιών του S32654, για όλα τα ποσοστά ψυχρής έλασης, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά κατακρήμνισης της φάσης σίγμα (σ) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), με το μέγεθος των κατακρημνισμάτων να παραμένει σε επίπεδα κάτω του 1μm σε διάμετρο, αλλά αυτά δεν ανιχνεύτηκαν από την τεχνική περίθλασης ακτίνων - X, ενώ μετά από 1h γήρανσης δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στη μικροδομή των εξετασμένων δοκιμιών. Στην Εικόνα 5.1.2 φαίνεται μια γενική εικόνα της μικροδομής που επικρατεί στο χάλυβα S32654, μετά από ψυχρή έλαση κατά 40%. Διακρίνονται οι ζώνες ολίσθησης των πλεγματικών επιπέδων και η επιμήκυνση που έχουν υποστεί οι κόκκοι, καθώς και διάφορα κατακρημνίσματα.

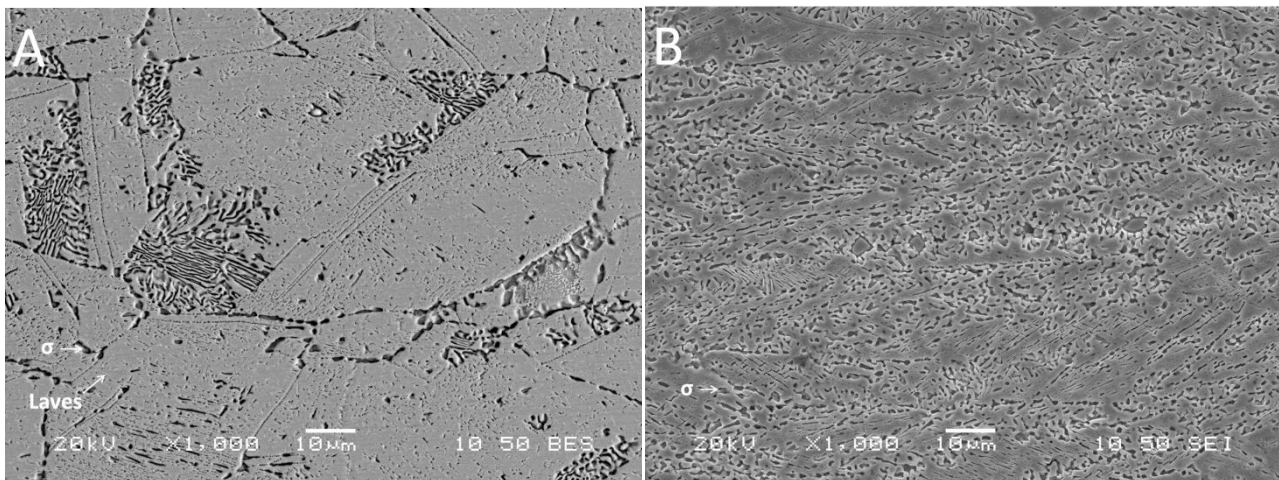


Εικόνα 5.1.2. Μικρογραφία SEM (SE). Διακρίνονται οι ζώνες ολίσθησης και κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) και Laves (S32654-40%-650°C-120h).

5.1.3 Συμπεριφορά στους 750°C

Μετά τη γήρανση των δοκιμιών του S31254 που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή 40%, στους 750°C για 1h δεν παρατηρήθηκε η κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων μέσω SEM, όμως στα δοκίμια που είχαν υποβληθεί σε ποσοστό ψυχρής έλασης κατά 60% παρατηρήθηκαν

πολύ μικρά κατακρημνίσματα φάσης Laves γύρω από κάποια όρια κάποιων κόκκων και όχι στο σύνολο του δοκιμίου. Η γήρανση για 24h, στην ίδια θερμοκρασία, των δειγμάτων που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% οδήγησε στο σχηματισμό σφαιροειδών κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ), που έφταναν σε μέγεθος διαμέτρου μέχρι και 1 μ m, περίπου. Η μορφολογία τους άλλαξε σε πιο πλακοειδές σχήμα, όταν το ποσοστό ψυχρής έλασης έφτασε στο 40% ή 60% και το μέγεθός τους αυξήθηκε μέχρι και 2 μ m σε διάμετρο. Επιπλέον, εκτός της φάσης σίγμα (σ), κατακρημνίσματα της φάσης Laves γίνονται πλέον πιο ευδιάκριτα στο SEM με τη βοήθεια πισωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BE), λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε μολυβδαίνιο, τόσο για το χάλυβα S31254 όσο και για τον S32654. Το σχήμα των κατακρημνισμάτων φάσης Laves, όπως αυτά παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), είναι κυρίως επίμηκες, ενώ το μέγεθός του φτάνει μέχρι και 100nm στην πιο μεγάλη διάσταση. Παρόμοιες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε γήρανση στους 750°C για 120h, αφού προηγουμένως είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20%, 40% ή 60%, με τη διαφορά ότι πλέον έχει επέλθει πάχυνση των κατακρημνισμάτων που παρατηρήθηκαν στις 24h γήρανσης αλλά και η φύτρωση νέων κατακρημνισμάτων του ίδιου είδους, πρωτίστως κατά μήκος των ορίων των κόκκων και των ζωνών ολίσθησης και δευτερευόντως εντός των κόκκων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.1.3. Η πλούσια αυτή φάση σε μολυβδαίνιο, υφίσταται μέχρι και 120h ισοθερμοκρασιακής γήρανσης στη θερμοκρασία των 750°C για όλα τα ποσοστά ψυχρής έλασης που εφαρμόστηκαν στο χάλυβα S31254.



Εικόνα 5.1.3. Μικρογραφίες SEM όπου διακρίνονται Α. (BE) κατακρημνίσματα φάσης Laves στο εσωτερικό, φάση σίγμα (σ) στα όρια και η μορφολογία του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωστενίτη σε φάση σίγμα (σ) (S32654-20%-750°C-120h) και Β. (SE) μόνο φάση σίγμα παρατηρήθηκε μέσω SEM σε μεγαλύτερο ποσοστό παραμόρφωσης (S32654-60%-750°C-120h) (Koutsoukis et al MST 2010).

Όσον αφορά στο χάλυβα S32654 παρατηρήθηκαν πλακοειδή κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) κατόπιν γήρανσης στους 750°C για 1h, στα ψυχρά ελασμένα δοκίμια κατά 20%, 40% ή 60%, φτάνοντας σε μέγεθος μέχρι 1 μ m, για τα ψυχρά ελασμένα δοκίμια κατά 20% ή 40%, και μέχρι 2 μ m σε διάμετρο, για τα ψυχρά ελασμένα δοκίμια κατά 60%. Οι τοποθεσίες φύτρωσης των κατακρημνισμάτων εντοπίζονται στα όρια των κόκκων και κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης που προκλήθηκαν κατά την παραμόρφωση. Η αύξηση του χρόνου γήρανσης στις 24h, για τα δοκίμια

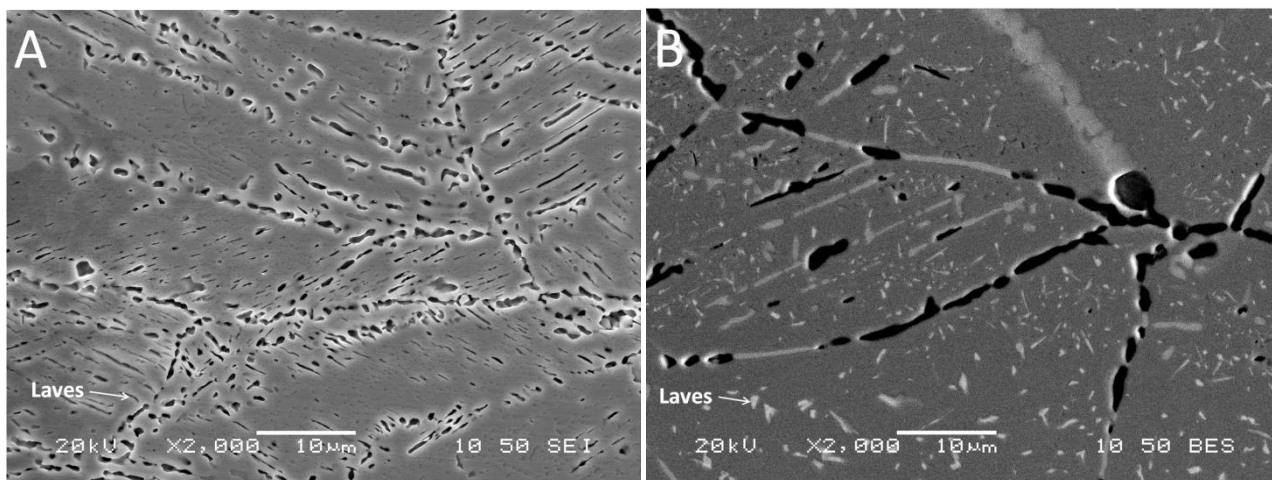
ψυχρής έλασης κατά 20%, κατέληξε στο σχηματισμό κατακρημνισμάτων μεγέθους κάτω του ενός μικρού, τα οποία είχαν υποστεί πάχυνση, φτάνοντας μέχρι και 2μm σε διάμετρο και σχημάτισαν τη χαρακτηριστική μικροδομή ενός ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού, στην προκειμένη περίπτωση ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα (σ) και δευτερεύον ωστενίτη (γ_2) ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Η έναρξη του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού εντοπίζεται στα όρια των κόκκων και αναπτύσσεται προς το εσωτερικό των κόκκων ακόμη και μετά από 120h γήρανσης στον ψυχρά ελασμένο S32654 κατά 20% (Εικ. 5.1.3A). Ακανόνιστα διασπαρμένα κατακρημνίσματα της φάσης Laves, σαν και αυτά που παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη της μικροδομής του S31254 στους 750°C, παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση του S32654, στην ίδια θερμοκρασία (Εικ. 5.1.3A). Ο ευτηκτοειδής μετασχηματισμός του ωστενίτη, παρατηρήθηκε επίσης και στα δείγματα του S32654 που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 60%, στις θερμικές κατεργασίες των 24h και 120h, ενώ για αυτά που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 40%, στη θερμική κατεργασία των 24h, μόνο. Στο χάλυβα S32654 τα κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα (σ) φυτρώνουν και αναπτύσσονται αναλογικά με το χρόνο γήρανσης και το ποσοστό ψυχρής έλασης που είχαν υποβληθεί τα δείγματα, φτάνοντας σε μεγέθη μέχρι και 10μm στα δείγματα ψυχρής έλασης κατά 60% (Εικ. 5.1.3B). Η φάση σίγμα επιβεβαιώθηκε και από την περίθλαση των ακτίνων – X (XRD) (Εικ. 5.1.1).

Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες της Εικόνας 5.1.3A με αυτήν της Εικόνας 5.1.3B, φαίνεται πως επιδρά η ψυχρή έλαση στον ίδιο χάλυβα, στην ίδια θερμική κατεργασία. Η ψυχρή έλαση κατά 20% οδήγησε στο σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ) με την χαρακτηριστική ευτηκτοειδή μορφολογία. Η εφαρμογή 60% ψυχρής έλασης οδήγησε σε πολλαπλάσιες εστίες φύτρωσης, με αποτέλεσμα η χαρακτηριστική μορφολογία του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού να αλλοιωθεί από τη γρηγορότερη πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ). Η άμεση επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στη γρηγορότερη αύξηση και ανάπτυξη των κατακρημνισμάτων φαίνεται, επίσης, συγκρίνοντας την Εικόνα 5.1.3B με την Εικόνα 3.2.9.

5.1.4 Συμπεριφορά στους 850°C

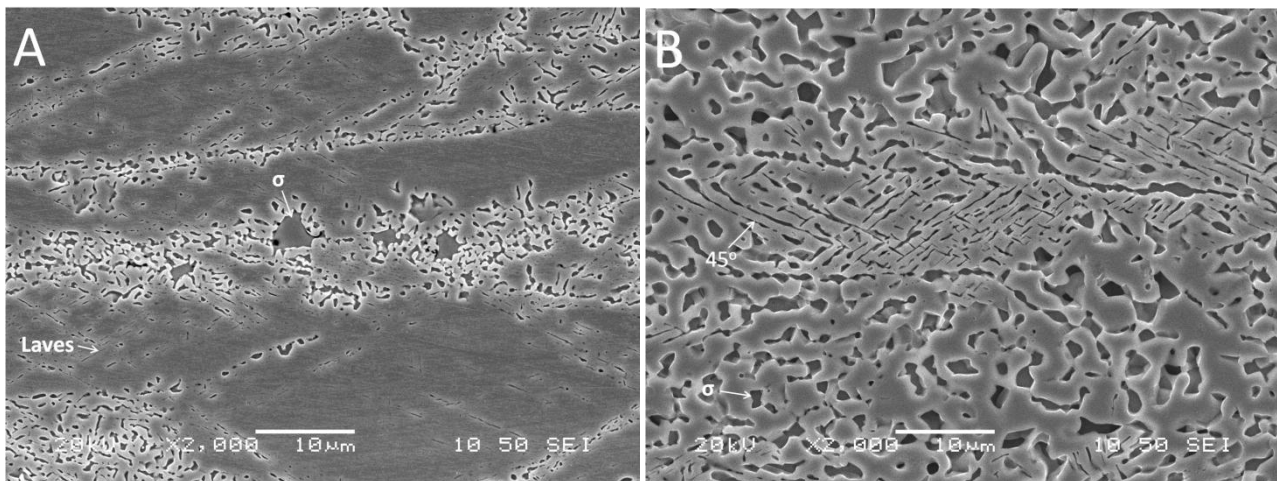
Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης των δύο υπερωστενιτικών χαλύβων γίνεται ακόμη πιο γρήγορη με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης στους 850°C. Μετά τη γήρανση 1h στους 850°C των δοκιμίων του χάλυβα S31254, που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20%, παρατηρήθηκαν σφαιροειδή κατακρημνίσματα φάσης Laves αλλά και σίγμα (σ), μεγέθους κάτω του 1μm, να έχουν φυτρώσει επάνω και γύρω από τα όρια των κόκκων. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης στις 24h τα κατακρημνίσματα αυτά αναπτύσσονται γρήγορα και φτάνουν σε μεγέθη της τάξης των 2μm. Περαιτέρω γήρανση (120h στους 850°C) οδήγησε στην επιπλέον πάχυνση και των δύο ειδών κατακρημνισμάτων, με τη φάση σίγμα (σ) να αναπτύσσεται πιο γρήγορα σε πιο ογκώδη σωματίδια, που φτάνουν ίσως και πάνω από 10μm σε διάμετρο, και τη φάση Laves να υπερτερεί αριθμητικά στα φύτρα (Εικ. 5.1.4) Η ίδια εξέλιξη στη μικροδομή παρατηρήθηκε και στα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 40% ή 60%, στο χάλυβα S31254. Εντούτοις, η πάχυνση των κατακρημνισμάτων συνέβη σε μεγαλύτερο βαθμό καθώς και το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων ήταν μεγαλύτερο, όσο το ποσοστό ψυχρής

έλασης μεγάλωνε, πράγμα που σημαίνει ότι η αύξηση στο ποσοστό ψυχρής έλασης πριν τη θερμική κατεργασία οδηγεί στην επιτάχυνση της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμισης. Η φάση σίγμα (σ) ανιχνεύτηκε από την περίθλαση ακτίνων – X (XRD) (Εικ. 5.1.1).



Εικόνα 5.1.4. Μικρογραφίες SEM όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα φάσης Laves στα αρχικά στάδια σχηματισμού, στο χάλυβα S31254 A. (SE) (40%-850°C-24h) και B. (BE) (S31254-20%-850°C-120h) (Koutsoukis et al MST 2010).

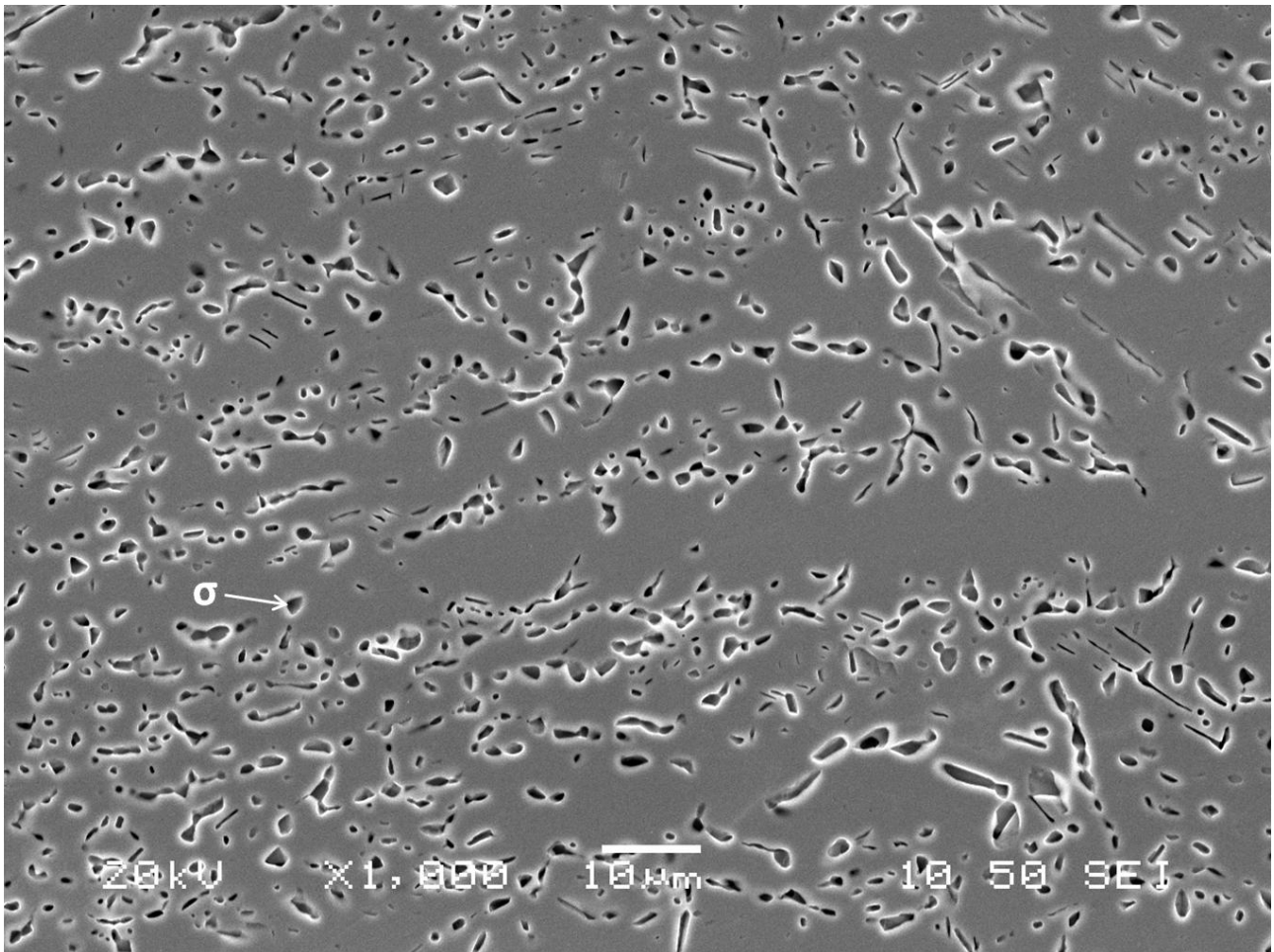
Η επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στην κινητική της κατακρήμισης είναι πιο ξεκάθαρη στα θερμικά κατεργασμένα δείγματα του χάλυβα S32654 στους 850°C. Μετά από 1h γήρανσης στους 850°C, παρατηρήθηκε ένα συνεχές δίκτυο κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) και Laves κατά μήκος των ορίων των κόκκων, με μεγέθη που έφταναν μέχρι και 2μm, για τα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή 40%. Το μέγεθός τους φτάνει μέχρι και 5μm, για τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 60% (Εικ. 5.1.5A), μεγέθη που οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η πάχυνση των κατακρημνισμάτων έχει ξεκινήσει νωρίτερα. Παρατηρήθηκε, επίσης και εδώ, ο ευτηκτοειδής μετασχηματισμός του ωστενίτη με τοποθεσίες έναρξης τα όρια των κόκκων. Για τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή 40% η πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) συνεχίζει μέχρι και 120h γήρανσης, φτάνοντας σε μεγέθη μέχρι και 8-9μm. Ωστόσο, για τα δείγματα του χάλυβα S32654 που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 60% το μέγεθος των κατακρημνισμάτων φτάνει στα ίδια μεγέθη (μέχρι και 10μm) μόλις μετά από 24h και διατηρείται μέχρι και τις 120h στους 850°C (Εικ. 5.1.5B). Κατακρημνίσματα φάσης Laves παρατηρήθηκαν επίσης και στα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% ή 40%, μετά από γήρανση στους 850°C για 120h.



Εικόνα 5.1.5. Μικρογραφίες SEM (SE) όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα Α. φάσης σίγμα (σ) και Laves (S32654-60%-850°C-1h) και Β. φάσης σίγμα (σ). Η προτίμηση της φύτρωσης γίνεται κατά 45° προς τη φορά της ψυχρής έλασης (S32654-60%-850°C-120h) (Koutsoukis et al MST 2010).

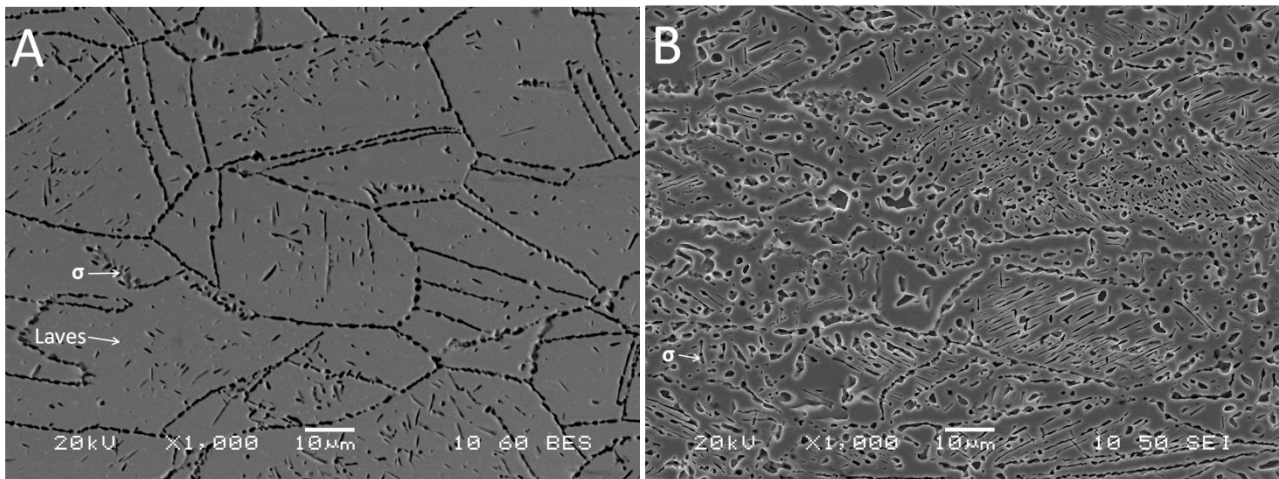
5.1.5 Συμπεριφορά στους 950°C

Η γήρανση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στους 950°C για 120h οδήγησε σε εκτεταμένη οξείδωση των δοκιμίων και των δύο υπερωστενιτικών χαλύβων, οπότε πραγματοποιήθηκε επιπρόσθετη θερμική κατεργασία για 12h. Μετά από γήρανση στους 950°C για 1h στα δείγματα και των τριών ποσοστών ψυχρής έλασης, παρατηρήθηκε ένα ασυνεχές δίκτυο κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος των ορίων των κόκκων, με το μέγεθός τους να φτάνει τα 3 μ m, ενώ κατακρημνίσματα μεγαλύτερου μεγέθους (μέχρι 5 μ m σε διάμετρο) στο εσωτερικό των κόκκων. Παράλληλα, παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα φάση Laves, κατανομημένα ομοιόμορφα σε όλο το εύρος του δοκιμίου. Τα σημεία φύτρωσης των κατακρημνισμάτων είναι περιορισμένα ενώ ο ρυθμός πάχυνσης αυτών μεγαλύτερος, σε σχέση με όλες τις προηγούμενες θερμικές κατεργασίες, για το χρονικό διάστημα της 1h. Η ίδια παρατήρηση ίσχυε για τους 950°C στα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια που δεν είχαν υποστεί ψυχρή παραμόρφωση (Κεφ 3.2.4). Μετά τη γήρανση για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (12h και 24h) το ασυνεχές δίκτυο κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων διατηρείται και μάλιστα σε βαθμό που δε διακρίνονται πλέον τα όρια των κόκκων (Εικ. 5.1.6). Η πάχυνση των κατακρημνισμάτων επέρχεται και πάλι συντομότερα, σε σύγκριση με τις προηγούμενες θερμοκρασίες, για τα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα γήρανσης. Τα κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) φτάνουν σε διάμετρο μέχρι και 10 μ m (Εικ. 5.1.6). Το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) στους 950°C παρατηρήθηκε ανάλογο του ποσοστού ψυχρής έλασης στο οποίο είχαν υποβληθεί προηγουμένως όλα τα δείγματα.



Εικόνα 5.1.6. Μικρογραφία SEM (SE) όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) (S31254-20%-950°C-24h) (Koutsoukis et al THERMEC 2009).

Στο θερμικά κατεργασμένο χάλυβα S32654 στους 950°C, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά στην εξέλιξη της μικροδομής, όπως αυτή περιγράφηκε για τον S31254, παραπάνω. Η πάχυνση των κατακρημνισμάτων της φάσης σίγμα (σ) φαίνεται να έχει ξεκινήσει ήδη με το πέρας 1h γήρανσης στους 950°C, για τα τρία ποσοστά ψυχρής έλασης που εφαρμόστηκαν, με το μέγεθος των κατακρημνισμάτων φάσης Laves να φτάνει τα 5μm σε διάμετρο, στο εσωτερικό των κόκκων (Εικ. 5.1.7A) και τη φάση σίγμα (σ) να αναπτύσσεται κυρίως περικρυσταλλικά. Τα κατακρημνίσματα στο εσωτερικό των κόκκων έχουν προτίμηση στην ανάπτυξή τους κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης. Μετά από γήρανση στους 950°C των δειγμάτων του S32654 που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 60% παρατηρήθηκε μια ομοιόμορφη κατανομή κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) για όλους τους χρόνους θερμικής κατεργασίας. Επιπλέον, τα κατακρημνίσματα της φάσης Laves μειώνονται ανάλογα με την αύξηση του χρόνου γήρανσης και του ποσοστού ψυχρής έλασης, πράγμα που υποδεικνύει το μετασχηματισμό τους σε φάση σίγμα (σ) (Εικ. 5.1.7B).



Εικόνα 5.1.7. Μικρογραφίες SEM όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα A. φάσης σίγμα (σ) στα όρια κόκκων και Laves (S32654-20%-950°C-1h) και B. φάσης σίγμα (σ) (S32654-40%-950°C-24h).

5.1.6 Συζήτηση

Συνοψίζοντας, η ψυχρή έλαση στα αρχικά δείγματα οδήγησε στο σχηματισμό ζωνών ολίσθησης, που σχηματίζουν γωνία περίπου 45° με τη διεύθυνση της ψυχρής έλασης, οι οποίες αυξάνουν σε πυκνότητα ανάλογα προς την αύξηση του ποσοστού ψυχρής έλασης. Η προτίμηση στην ολίσθηση των επιπέδων (111) γίνεται στις διευθύνσεις $\langle 1-10 \rangle$ για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα στο οποίο ανήκει ο ωστενίτης. Η μεταλλογραφική εξέταση υπέδειξε την παρουσία κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) και Laves στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C για χρόνους γήρανσης μέχρι 120h. Και τα δύο είδη φάσεων έχουν αναφερθεί στο παρελθόν ότι προκύπτουν κατόπιν θερμικής κατεργασίας σε μη-πλαστικά παραμορφωμένους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες [6,7,59,101,145,151], ενώ έχουν επίσης παρατηρηθεί και σε ψυχρά διαμορφωμένους, μετά από θερμική κατεργασία [44,62,187,189,191,192,248], όμως με τη φύτευση των κατακρημνισμάτων να σημειώνεται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα, πράγμα που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την παρούσα μελέτη.

Η φύτευση της φάσης σίγμα (σ) παρατηρείται πρώτα στα όρια των κόκκων και κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης και σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, αλλά σε αξιόλογο κλάσμα όγκου, στο εσωτερικό των κόκκων. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς η πλαστική παραμόρφωση αυξάνει το ποσοστό των διαταραχών του πλέγματος και συνεπώς τις πιθανές κατάλληλες θέσεις φύτευσης. Τα άτομα του χρωμίου και του μολυβδαινίου αντιδρούν ελαστικά με τις διαταραχές, συγκεντρώνονται κατά μήκος αυτών και υπό την επίδραση της θερμοκρασίας προκύπτει η κατακρημνιση σε περιοχές πλούσιες σε χρώμιο και μολυβδαίνιο [183]. Το ίδιο συμβαίνει και με τα σημειακά σφάλματα στο πλέγμα, τα όρια των κόκκων και τις ζώνες ολίσθησης, καθώς η γεωμετρία τους προσφέρεται για την εκτόνωση των εσωτερικών τάσεων, οι οποίες έχουν προκληθεί από τη διαφορά του μοριακού όγκου των δευτερευουσών φάσεων και του πλέγματος του ωστενίτη. Με τον τρόπο αυτό, αρχικά έχουμε τη φύτευση της πλούσιας σε μολυβδαίνιο φάσης Laves, μετατρέποντας τη γύρω περιοχή σε περιοχή φτωχή σε μολυβδαίνιο και επομένως δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την πλούσια σε χρώμιο φάση σίγμα (σ) να φυτρώσει

διαδοχικά. Όπως φαίνεται στην Εικ. 5.1.7, αυτό που είναι επίσης πιθανό είναι ο μετασχηματισμός της φάσης Laves σε φάση σίγμα (σ) παράλληλα με την πάχυνση των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ), κατόπιν γήρανσης για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα

5.2 Επίδραση στη Σκληρότητα

Μετά τις θερμικές κατεργασίες πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις τύπου Vickers (HV₂₀) σε όλα τα δοκίμια, με σκοπό τη συσχέτιση της εξέλιξης της μικροδομής των χαλύβων με τη σκληρότητά τους. Τα διαγράμματα σκληρότητας – χρόνου γήρανσης για τους χάλυβες S32654 και S31254, που υποβλήθηκαν σε 20%, 40% ή 60% μείωση του πάχους τους λόγω ψυχρής έλασης, παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.2.1, 5.2.2 και 5.2.3, αντίστοιχα. Οι καμπύλες χαρακτήθηκαν σκοπίμως επάνω στο διάγραμμα με σκοπό τη διευκόλυνση στην κατανόηση της εξέλιξης της σκληρότητας των χαλύβων. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων που προέκυψαν από τα αρχικά δοκίμια (AK), τα δοκίμια αναφοράς (KA) και τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.1.

5.2.1 Κατάσταση Αναφοράς

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2.1, οι τιμές σκληρότητας αυξάνουν ανάλογα με το ποσοστό αύξησης της ψυχρής έλασης και οι τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα με ποσοστό ψυχρής έλασης 60% βρέθηκαν σχεδόν διπλάσιες (στον S32654) και πάνω από διπλάσιες (στον S31254) από τις τιμές AK. Ο πιο ισχυρά κραματωμένος S32654 επιδεικνύει υψηλότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με τον S31254, αλλά το απόλυτο ποσοστό αύξησης της σκληρότητας είναι υψηλότερο για τον S31254. Η αύξηση των τιμών KA σε σχέση με τις τιμές της AK οφείλονται στη σκλήρωση από ενδοτράχυνση [183].

5.2.2 Θερμικές Κατεργασίες

Μετά τη γήρανση των ψυχρά ελασμένων δειγμάτων, τα οποία έχουν αυξημένη σκληρότητα λόγω ενδοτράχυνσης, λαμβάνουν χώρα τρία γεγονότα που επιφέρουν εκ' διαμέτρου αντίθετα αποτελέσματα στις τιμές της σκληρότητας: α. η σκλήρωση από εφαρμογή της ψυχρής έλασης (ενδοτράχυνση), β. η σκλήρωση από κατακρήμνιση, η οποία μελετήθηκε διεξοδικά στο Κεφ. 3.3.1 και γ. η πτώση της σκληρότητας λόγω απαλοιφής εσωτερικών τάσεων που προήλθαν από την ψυχρή έλαση. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα της Εικόνες 5.2.1-3 η εξέλιξη της σκληρότητας σε συνάρτηση με το χρόνο είναι παρόμοια για τους δύο υπερωστενιτικούς χάλυβες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες γήρανσης, όπως είναι οι 850°C ή 950°C οδηγούν στη γρηγορότερη απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων των χαλύβων, σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες των 750°C και 650°C, καταλήγοντας σε πιο σύντομη πτώση της συνολικής σκληρότητας όλων των δειγμάτων. Ταυτόχρονα, η κατακρήμνιση των δευτερευουσών φάσεων τείνει να αυξήσει τη σκληρότητα, παρεμποδίζοντας την κίνηση των διαταραχών που προκλήθηκαν από την ψυχρή έλαση.

Οι τιμές της σκληρότητας για τα δείγματα των χαλύβων S31254 και S32654, που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% (Εικ. 5.2.1), παρουσιάζονται μειωμένες μετά από μόλις 1h γήρανσης, καθώς το πολύ μικρό κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων δε μπορεί να αντισταθμίσει την πτώση που προκάλεσε στη σκληρότητα η απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων από την επίδραση της θερμοκρασίας. Περαιτέρω γήρανση οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας που φαίνεται να σταθεροποιείται μετά από 120h γήρανσης σε όλα τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ψυχρή

έλαση κατά 20%, παρουσιάζοντας τυπικές καμπύλες σκλήρωσης από κατακρήμνιση. Η παρατήρηση αυτή δεν ισχύει για τους 950°C, όπου η σκληρότητα συνεχίζει να αυξάνει, πράγμα που ενδεχομένως εξηγείται από την ύπαρξη μικρότερων (μεγέθους κάτω της κλίμακας του 1μm) κατακρημνισμάτων, που συνεχώς φυτρώνουν κατά την παρατεταμένη γήρανση. Οι τιμές σκληρότητας στο χάλυβα S32654 ξεπερνούν αρκετά τις τιμές των δοκιμών αναφοράς, στα διαγράμματα των θερμικών κατεργασιών στους 750°C και 850°C, ενώ στο χάλυβα S31254 δεν τις ξεπερνούν ποτέ. Αυτό σημαίνει πως τα μεγαλύτερα ποσοστά σε κραματικά στοιχεία του χάλυβα S32654, οδηγούν σε μεγαλύτερο ρυθμό φύτρωσης και ανάπτυξης των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) και Laves, οπότε και σε γρηγορότερη σκλήρωση με κατακρήμνιση. Το ίδιο συμβαίνει και στο χάλυβα S31254, αλλά με μικρότερο ρυθμό, λόγω μικρότερης περιεκτικότητας, κυρίως σε χρώμιο και μολυβδαίνιο. Επίσης, το μεγαλύτερο ποσοστό της λιγότερο σκληρής φάσης Laves, που υπάρχει στο χάλυβα S31254 έναντι του μεγαλύτερου ποσοστού της σκληρότερης φάσης σίγμα (σ), που υπάρχει στον S32654, οδηγεί σε μεγαλύτερες διαφορές στις τιμές σκληρότητας, όσο αυξάνεται το ποσοστό ψυχρής έλασης.

Αντιθέτως, οι τιμές σκληρότητας που αντιστοιχούν στην κατάσταση αναφοράς, για ποσοστό ψυχρής έλασης κατά 40%, είναι μικρότερες από αυτές που μετρήθηκαν στα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε γήρανση στους 650°C (Εικ. 5.2.2). Η αύξηση του ποσοστού ψυχρής έλασης από το 20% στο 40% αύξησε την πυκνότητα των διαταραχών αλλά οδήγησε σε ανάλογη πτώση της σκληρότητας, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε γρηγορότερη απαλοιφή των αυξημένων εσωτερικών τάσεων. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ψυχρής έλασης σε 60% καταλήγει στο ίδιο συμπέρασμα (Εικ. 5.2.3) και οι τιμές σκληρότητας των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων στους 650°C αυξάνουν σταδιακά με το χρόνο γήρανσης, φτάνοντας στις μέγιστες που μετρήθηκαν σε αυτή τη μελέτη τόσο για το χάλυβα S31254 (436HV στις 24h) όσο και για τον S32654 (506HV στις 24h).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όλες οι τιμές σκληρότητας, από όλα τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα των δύο χαλύβων, βρίσκονται πάνω από τις τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν κατά την παραλαβή του υλικού (AK).

5.2.3 Συζήτηση

Σύμφωνα με τον Honeycombe [183] το αντικείμενο της ανάκτησης και πιθανής ανακρυστάλωσης, που συμβαίνει κατά την ανόπτηση μετάλλων που έχουν υποβληθεί σε ψυχρή παραμόρφωση, θα μπορούσε να προσεγγιστεί εξετάζοντας τις μηχανικές ιδιότητες, στη συγκεκριμένη περίπτωση την εξέλιξη της σκληρότητας, καθώς αυτές αντικατοπτρίζουν τις αλλαγές στη μικροδομή, αλλά και τις κινήσεις ή την ανακατανομή των διαταραχών και των σημειακών σφαλμάτων. Τρία διαφορετικά φαινόμενα εμπλέκονται στην εξέλιξη της σκληρότητας των υπερωστενιτικών χαλύβων που μελετήθηκαν: α. Σκλήρωση με ενδοτράχυνση, λόγω της ψυχρής έλασης κατά 20%, 40% ή 60% που εφαρμόστηκε στα δείγματα και οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας, β. σκλήρωση με κατακρήμνιση, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων και οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας, όπως αυτή μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 3.3.1 και γ. ανάκτηση της μικροδομής, η οποία επίσης λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας των

δειγμάτων και οδηγεί στη μείωση της σκληρότητας. Τα διαγράμματα των Εικόνων 5.2.1-3, αντικατοπτρίζουν τη συνδυασμένη επίδραση των τριών παραπάνω παραγόντων.

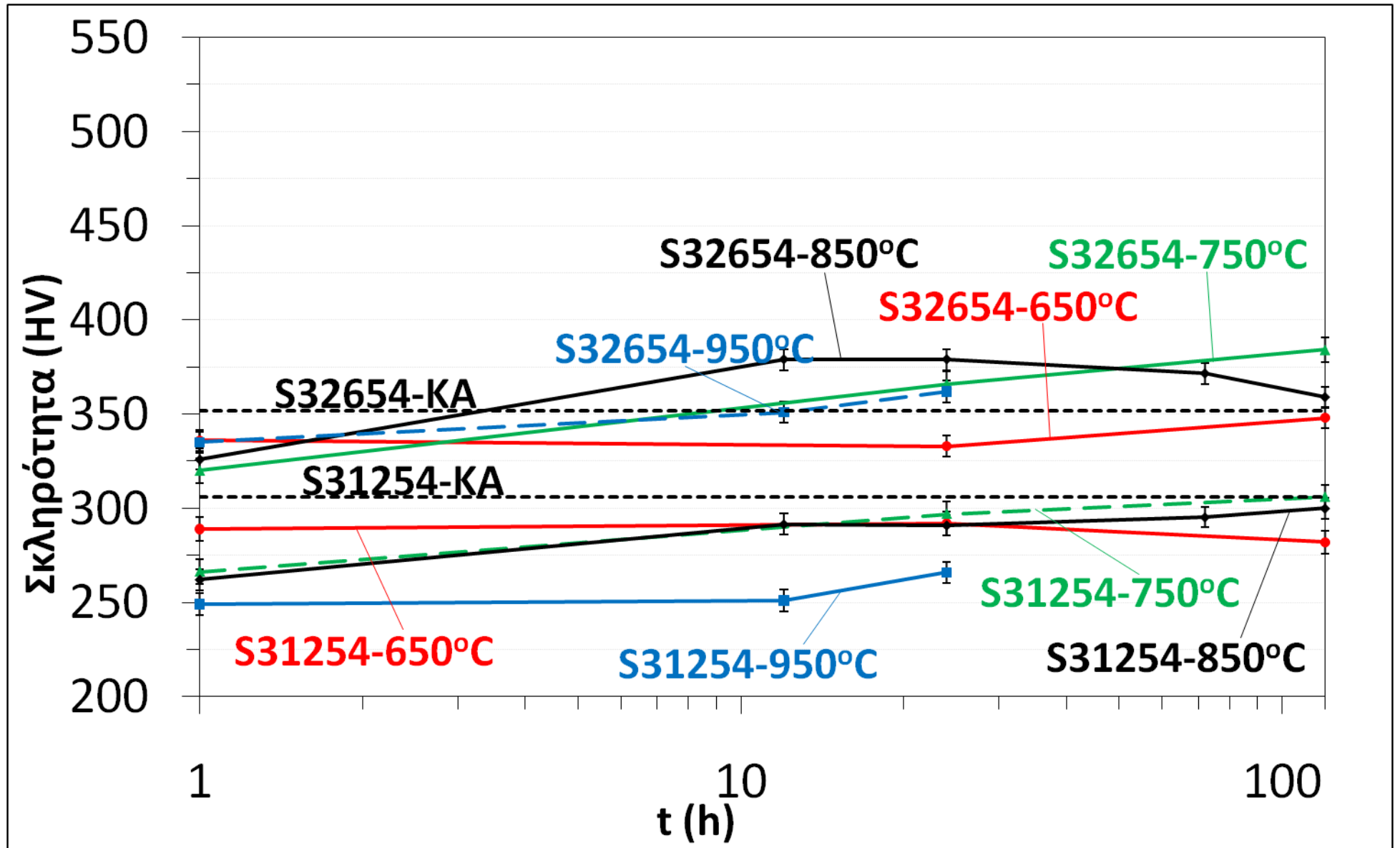
Μετά τη γήρανση των χαλύβων S32654 και S31254 στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C πραγματοποιείται η κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων, που προκαλεί σκλήρωση με κατακρήμνιση αποδίδοντας τυπικές καμπύλες γήρανσης. Αυτό σημαίνει ότι αρχικά έχουμε τη φύτρωση και ομοιόμορφη διασπορά λεπτομερών κατακρημνισμάτων που αρχικά οδηγούν στην αύξηση της σκληρότητας, ενώ στη συνέχεια η πάχυνση των κατακρημνισμάτων οδηγεί στη πτώση αυτής, παραμένοντας όμως πάντα σε τιμές άνω της αρχικής σκληρότητας των χαλύβων. Η σκλήρωση με κατακρήμνιση είναι ανάλογη του χρόνου και της θερμοκρασίας γήρανσης. Ταυτόχρονα, οι εσωτερικές τάσεις που είχαν συγκεντρωθεί λόγω της ψυχρής έλασης τείνουν να απαλειφτούν λόγω της επίδρασης της υψηλής θερμοκρασίας στους χάλυβες και μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία γήρανσης τόσο πιο σύντομα επέρχεται η απαλοιφή. Αυτό εξηγεί την απότομη πτώση της σκληρότητας στη θερμοκρασία των 950°C, όπου η απαλοιφή των τάσεων γίνεται πολύ σύντομα, ενώ στις θερμοκρασίες των 650°C ή 750°C παρατηρείται σταδιακή αύξηση στη σκληρότητα, επειδή η απαλοιφή των τάσεων πραγματοποιείται με πιο αργούς ρυθμούς ώστε ο σχηματισμός των κατακρημνισμάτων να αποτελεί το βασικό παράγοντα σκλήρωσης των χαλύβων.

Συγκρίνοντας τους χάλυβες S32654 με τον S31254 είναι ξεκάθαρο ότι η φάση σίγμα (σ) φυτρώνει και αναπτύσσεται γρηγορότερα στον πιο ισχυρά κραματωμένο χάλυβα, τον S32654. Τα σφάλματα που παρίστανται στο πλέγμα του ωστενίτη λόγω ψυχρής έλασης οδηγούν στην αύξηση των σημείων φύτρωσης όλων φάσεων. Έτσι, η αυξημένη συγκέντρωση ατελειών του πλέγματος αυξάνει τη σκληρότητα λόγω σκλήρωσης από στερεό διάλυμα επιπλέον της σκλήρωσης από κατακρήμνιση, οπότε η απόλυτη σκληρότητα του χάλυβα S32654 είναι πάντα μεγαλύτερη σε όλες τις θερμικές κατεργασίες, σε σχέση με το χάλυβα S31254.

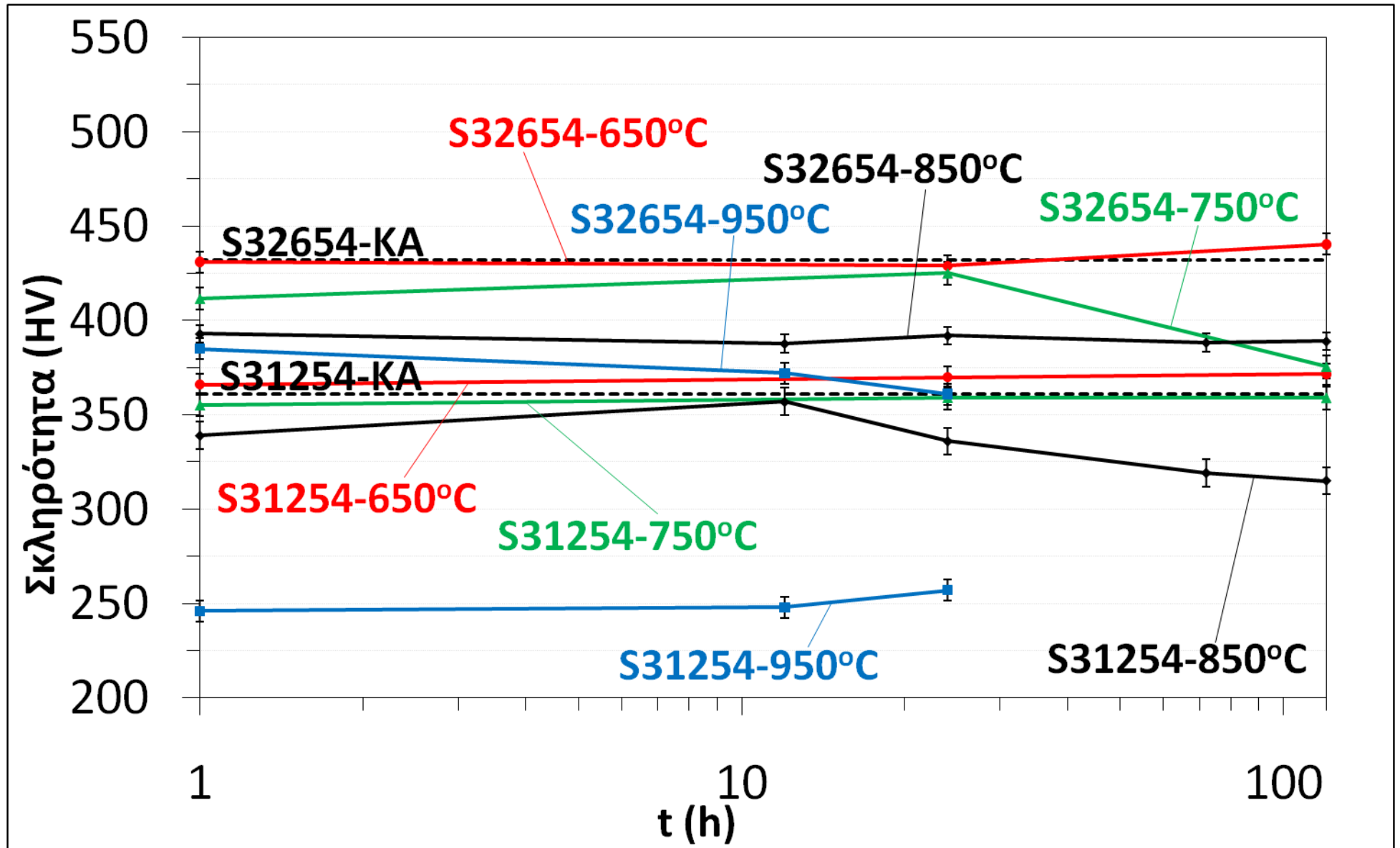
Πίνακας 5.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας σκληρομετρήσεων τύπου Vickers (HV) για τους θερμικά κατεργασμένους χάλυβες S31254 και S32654, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους, μετά από υποβολή σε ψυχρή έλαση κατά 20%, 40% ή 60%.

ΤΧ-Ε-Τ-τ	Σκληρότητα (HV)	±	ΤΧ-Ε-Τ-τ	Σκληρότητα (HV)	±
254-AK	191,7	5,3	654-AK	249,0	7,4
254-20% (KA)	306,0	5,1	654-20% (KA)	352,0	5,8
254-20-650-1	289,0	6,1	654-20-650-1	336,0	4,4
254-20-650-24	292,0	6,3	654-20-650-24	333,0	7,1
254-20-650-120	282,0	4,8	654-20-650-120	348,0	5,0
254-20-750-1	266,3	10,8	654-20-750-1	319,9	4,7
254-20-750-24	297,0	5,9	654-20-750-24	366,0	7,3
254-20-750-120	306,1	5,8	654-20-750-120	384,1	6,6
254-20-850-1	262,0	7,7	654-20-850-1	326,0	6,8
254-20-850-12	291,6	9,9	654-20-850-12	379,0	5,6
254-20-850-24	291,0	5,1	654-20-850-24	379,0	7,2
254-20-850-72	295,3	4,1	654-20-850-72	371,5	5,4
254-20-850-120	300,0	4,5	654-20-850-120	359,0	3,7
254-20-950-30min	261,3	3,3	654-20-950-30min	322,9	4,5
254-20-950-1	249,0	4,9	654-20-950-1	335,0	6,5
254-20-950-12	251,0	6,2	654-20-950-12	351,0	6,2
254-20-950-24	266,0	7,8	654-20-950-24	362,0	9,2
254-40% (KA)	361,0	6,8	654-40% (KA)	432,0	7,1
254-40-650-1	366,0	7,6	654-40-650-1	431,0	5,8
254-40-650-24	370,0	7,8	654-40-650-24	429,0	6,5
254-40-650-120	371,5	7,4	654-40-650-120	440,4	5,9
254-40-750-1	355,2	7,0	654-40-750-1	411,6	7,0
254-40-750-24	359,0	5,6	654-40-750-24	425,0	5,9
254-40-750-120	358,9	6,6	654-40-750-120	375,5	4,5
254-40-850-1	339,0	7,1	654-40-850-1	393,0	9,3
254-40-850-12	357,0	5,6	654-40-850-12	387,7	4,8
254-40-850-24	336,0	4,4	654-40-850-24	392,0	6,4
254-40-850-72	319,1	4,9	654-40-850-72	388,3	8,1
254-40-850-120	315,0	4,4	654-40-850-120	389,0	3,4
254-40-950-30min	268,7	7,3	654-40-950-30min	373,5	4,0
254-40-950-1	246,0	6,0	654-40-950-1	385,0	8,4
254-40-950-12	248,0	5,1	654-40-950-12	372,0	5,4
254-40-950-24	257,0	3,1	654-40-950-24	361,0	8,2
254-60% (KA)	399,0	4,8	654-60% (KA)	485,0	8,6
254-60-650-1	419,0	6,9	654-60-650-1	504,0	7,5
254-60-650-24	436,0	6,7	654-60-650-24	506,0	11,3
254-60-650-120	432,0	7,5	654-60-650-120	490,5	7,5
254-60-750-1	386,9	12,1	654-60-750-1	477,6	12,4
254-60-750-24	401,0	5,6	654-60-750-24	457,0	6,3
254-60-750-120	388,3	7,7	654-60-750-120	428,6	5,6
254-60-850-1	366,0	8,0	654-60-850-1	435,0	9,0
254-60-850-12	351,9	7,0	654-60-850-12	436,3	9,1
254-60-850-24	331,0	5,8	654-60-850-24	399,0	7,8
254-60-850-72	302,0	2,6	654-60-850-72	394,7	5,8
254-60-850-120	303,0	2,9	654-60-850-120	386,0	5,6
254-60-950-30min	281,1	3,4	654-60-950-30min	401,7	5,2
254-60-950-1	265,0	6,6	654-60-950-1	393,0	6,5
254-60-950-12	247,0	6,1	654-60-950-12	368,0	5,4
254-60-950-24	269,0	4,4	654-60-950-24	353,0	6,4

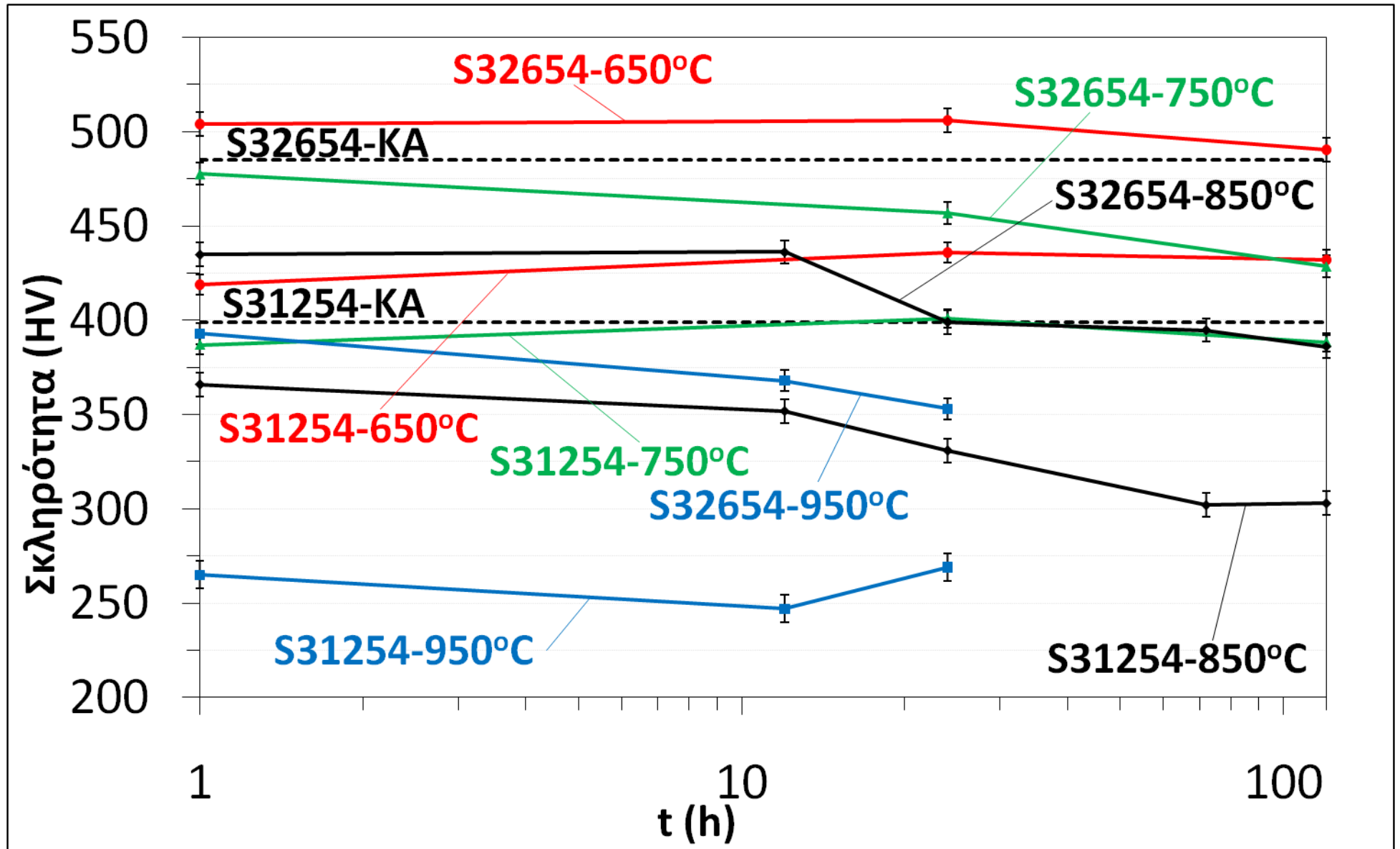
ΤΧ-Ε-Τ-τ: Τύπος Χάλυβα – ποσοστό Έλασης – θερμοκρασία (°C) – χρόνος (h), KA: Κατάσταση Αναφοράς, AK: Αρχική Κατάσταση.



Εικόνα 5.2.1. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τους χάλυβες S31254 και S32654, οι οποίοι υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 20%.



Εικόνα 5.2.2. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τους χάλυβες S31254 και S32654, οι οποίοι υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 40%.



Εικόνα 5.2.3. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τους χάλυβες S31254 και S32654, οι οποίοι υποβλήθηκαν σε ψυχρή έλαση κατά 60%.

Κεφάλαιο 6

Σύγκριση με Υπερφερριτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες

6.1 Εξέταση Μικροδομής

6.1.1. Κατάσταση Αναφοράς

6.1.2 Συμπεριφορά στους 650 °C

6.1.3 Συμπεριφορά στους 750 °C

6.1.4 Συμπεριφορά στους 850 °C

6.1.5 Συμπεριφορά στους 950 °C

6.1.6 Συζήτηση

6.2 Εξέταση Σκληρότητας

6.2.1 Κατάσταση Αναφοράς

6.2.2 Θερμικές Κατεργασίες

Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 6 συσχετίζει τα αποτελέσματα της μελέτης της μικροδομής δύο υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων και ενός πειραματικού υπερφερριτικού ανοξειδωτου χάλυβα. Αυτοί οι δύο διαφορετικοί τύποι ανοξειδωτων χαλύβων, έχοντας μεγάλη ποικίλα στα μικρογραφικά τους χαρακτηριστικά, παρουσιάζουν διαφορετικές αλλά συγχρόνως μοναδικές μηχανικές ιδιότητες. Πραγματοποιήθηκε, έτσι, μελέτη της μικροδομής και συσχέτιση με τις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων, σε ένα μεγάλο εύρος πειραμάτων γήρανσης. Συγκεκριμένα, κατόπιν παρατεταμένης γήρανσης μέχρι και 500h στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C, προσδιορίστηκε η εξέλιξη της μικροδομής με τις θερμικές κατεργασίες, ενώ η επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες αξιολογήθηκε μέσω της μέτρησης της σκληρότητας, στον υπερφερριτικό χάλυβα. Η παρούσα μελέτη βοήθησε στη διευκρίνιση των επιπτώσεων της επίδρασης της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, του υπερφερριτικού ανοξειδωτου χάλυβα, ενώ γίνεται συζήτηση για τις διαφορές που προκύπτουν με τους υπερωστενιτικούς.

6.1 Εξέταση Μικροδομής

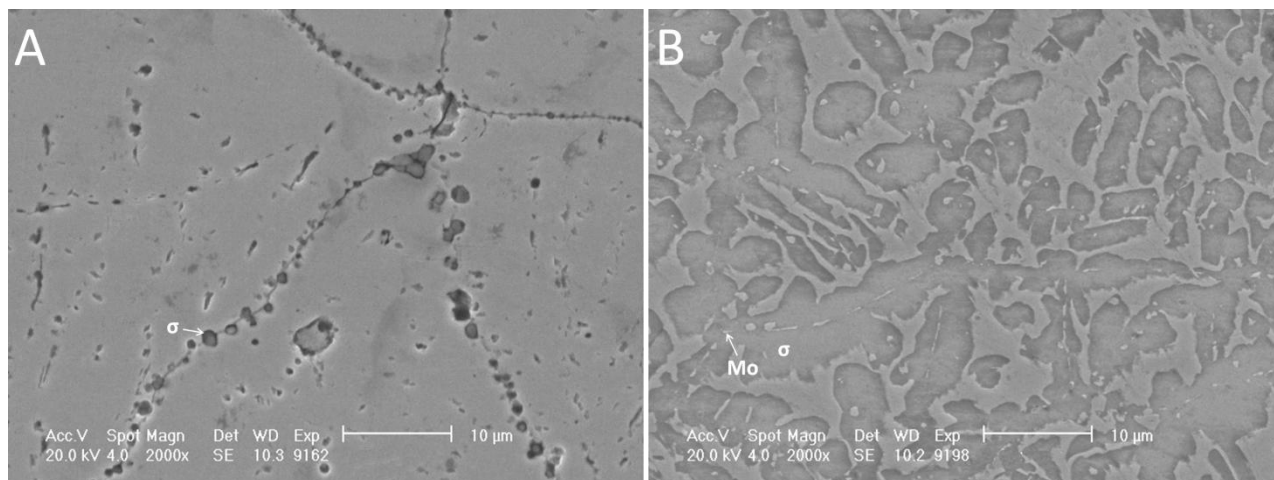
6.1.1 Κατάσταση Αναφοράς

Ως κατάσταση αναφοράς (KA) θεωρείται η κατάσταση στην οποία παρελήφθη ο υπερφερριτικός χάλυβας, δηλαδή ανοπτημένος και έχοντας υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20%, η οποία είναι ίδια και με την αρχική κατάσταση (AK). Η μικροδομή των αρχικών δοκιμίων (AK) του υπερφερριτικού χάλυβα που είχε υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 10%, η οποία ήταν όμοια με αυτή των δοκιμίων του κατά 20% ψυχρά ελασμένου υπερφερριτικού χάλυβα, βρέθηκε να είναι πλήρως φερριτική με ισοαξονικούς κρυστάλλους. Το ποσοστό του άνθρακα διατηρήθηκε χαμηλά ώστε να μη σχηματιστούν καρβίδια κατά την παρασκευή. Ούτε σωματίδια Al_2O_3 , ούτε καρβίδια ανιχνεύτηκαν από την εξέταση με ακτίνες – X (XRD), καθώς η περιεκτικότητά τους στο χάλυβα βρίσκεται κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας, της δεδομένης τεχνικής, αλλά ένα ασυνεχές δίκτυο σωματιδίων/κατακρημνισμάτων βρέθηκε κατά μήκος των ορίων των κόκκων.

6.1.2 Συμπεριφορά στους 650°C.

Δεν παρατηρήθηκε κανένας μετασχηματισμός φάσης από το SEM, μετά τη γήρανση των ψυχρά ελασμένων δοκιμίων του υπερφερριτικού χάλυβα κατά 10% ή 20%, στους 650°C για 1h. Ωστόσο, μετά από γήρανση 24h, δύο διαφορετικά είδη κατακρημνισμάτων παρατηρήθηκαν να σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της ανάπτυξής τους (Εικ. 6.1.1). Το ένα είδος αποτελείται από κατακρημνίσματα πλούσια σε μολυβδαίνιο (μέχρι και 17% κβ, μέσω μετρήσεων EDS). Τα κατακρημνίσματα είναι πιθανό να ανήκουν σε κάποια από τις φάσεις χ (χ) ή Laves, φάσεις που είναι από τις πιο πιθανές να σχηματιστούν στους ανοξειδωτους χάλυβες και είναι πλούσιες σε μολυβδαίνιο [221]. Για τον πλήρη προσδιορισμό της φάσης αυτής απαιτείται η εξέταση μέσω TEM. Η παρατήρησή τους έγινε κυρίως στο εσωτερικό των κόκκων του φερρίτη, έχοντας σφαιροειδές σχήμα, πολλές φορές και ακανόνιστο, και φτάνοντας σε μεγέθη μέχρι και 2 μ m σε διάμετρο. Ο σχηματισμός της φάσης σίγμα (σ) πραγματοποιείται κυρίως στα όρια των κόκκων αλλά και στο εσωτερικό τους. Τα κατακρημνίσματα φάσης σίγμα (σ) είναι πλούσια σε χρώμιο, καθώς από τη σημειακή μικροανάλυση μέσω EDS μετρήθηκε μέχρι και 36% κβ χρώμιο. Το μέγεθός τους φτάνει μέχρι και 5 μ m, περίπου, είναι μεγαλύτερου μεγέθους όταν συγκρίνονται με το άλλο είδος κατακρημνισμάτων και το σχήμα τους είναι κυρίως σφαιροειδές. Η μικρογραφία της Εικόνας 6.1.1 είναι η μικροδομή που παρατηρήθηκε σε ένα δοκίμιο του υπερφερριτικού χάλυβα, που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 10%, μετά από γήρανση στους 650°C για 500h. Είναι φανερό ότι τα όρια των κόκκων είναι δύσκολο να διακριθούν, μετά από προχωρημένο μετασχηματισμό του φερρίτη σε φάση σίγμα (σ) και την πλούσια σε μολυβδαίνιο φάση. Παρατηρείται, επίσης, ότι η μορφή της φάσης σίγμα (σ) είναι ογκώδης, ενώ το κλάσμα όγκου της είναι ανάλογο του χρόνου γήρανσης. Τα πλούσια σε μολυβδαίνιο κατακρημνίσματα φυτρώνουν πολύ κοντά σε σωματίδια της φάσης σίγμα (σ) και καθώς η φάση σίγμα (σ) αναπτύσσεται, τα αρχικά κατακρημνίσματα περικυκλώνονται από αυτή. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης η φάση σίγμα (σ) γίνεται πλουσιότερη σε Mo, όπως έδειξαν οι μετρήσεις μικροαναλύσεων EDS, πράγμα που μπορεί να συνεπάγεται τη διάλυση Mo στη φάση σίγμα (σ). Η ύπαρξη της φάσης

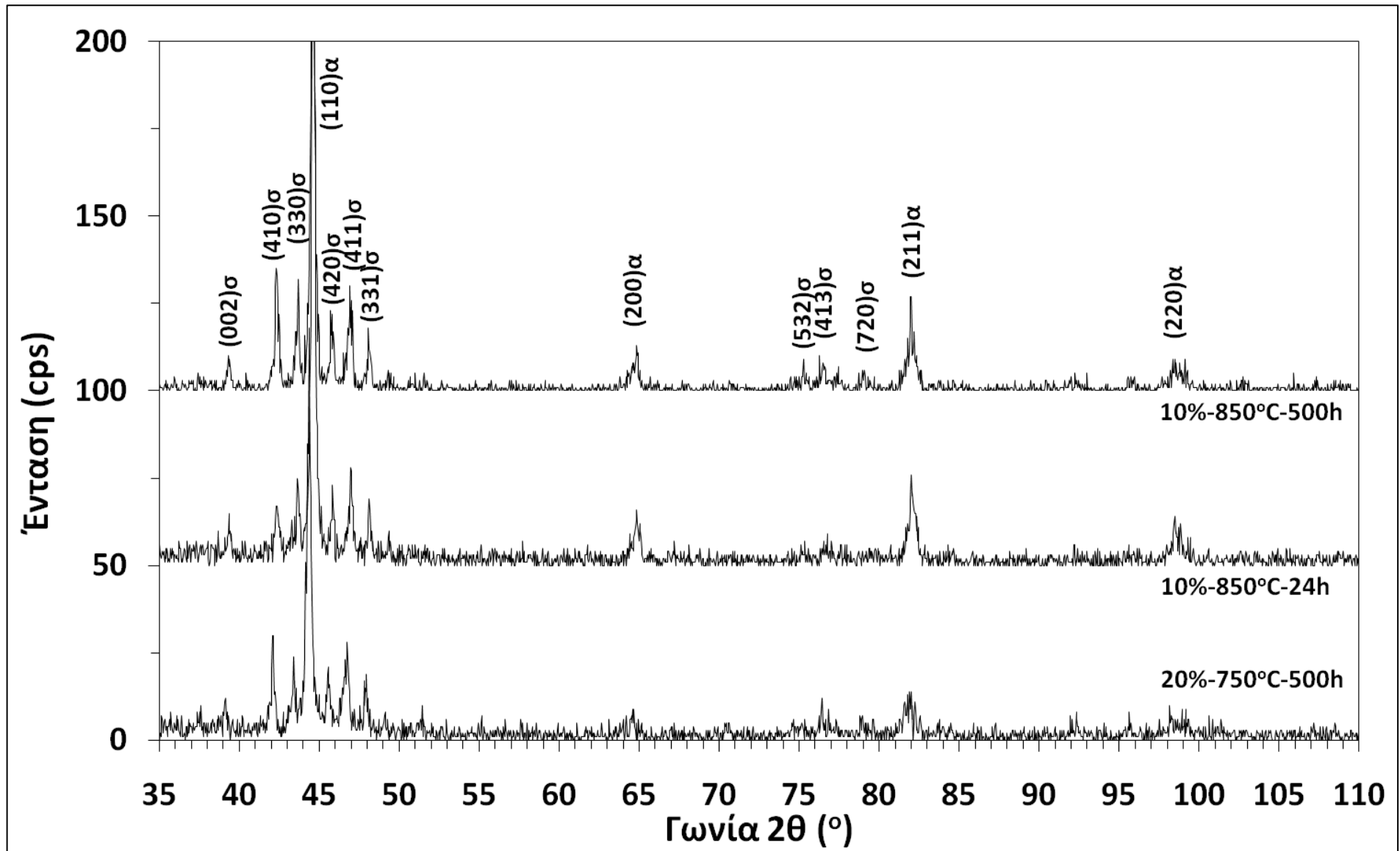
σίγμα (σ) επιβεβαιώνεται από την εξέταση με ακτίνες X (XRD), ενώ η ύπαρξη της φάσης χ (χ) δεν ανιχνεύτηκε από την ίδια εξέταση.



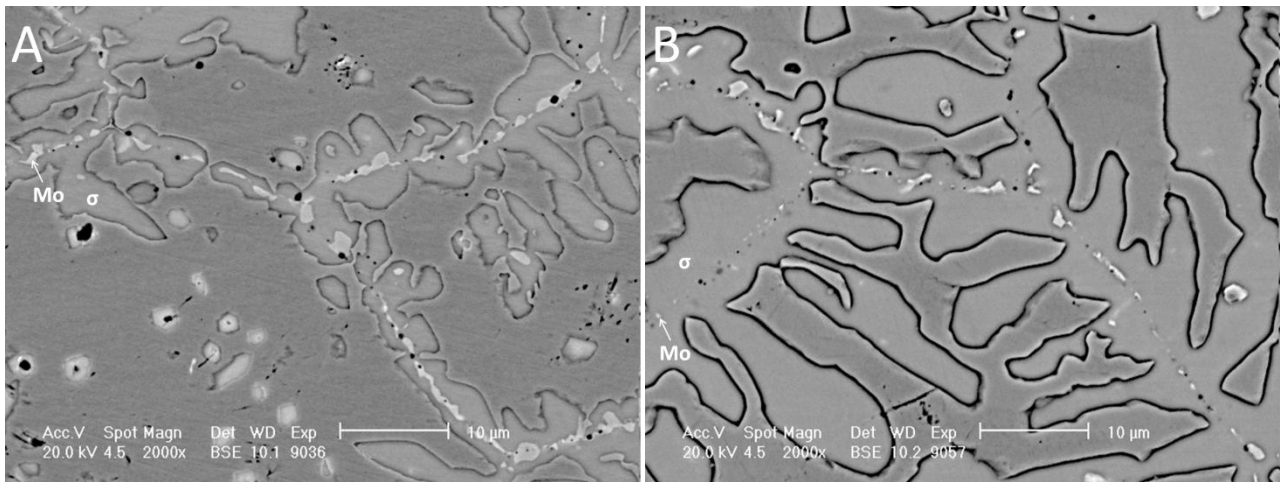
Εικόνα 6.1.1. Μικρογραφίες SEM (SE) του υπερφερριτικού χάλυβα, όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα A. φάσης σίγμα (σ) (20%-650°C-24h) και B. φάσης σίγμα (σ) και της πλούσιας σε μολυβδαίνιο φάσης (10%-650°C-500h) (Koutsoukis et al MST 2011).

6.1.3 Συμπεριφορά στους 750°C.

Παρόμοια εξέλιξη με αυτή των 650°C παρατηρήθηκε στη μικροδομή του υπερφερριτικού χάλυβα μετά τις θερμικές κατεργασίες στους 750°C. Η φάση σίγμα (σ) ήταν η κυρίαρχη φάση μετασχηματισμού. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.1.2 η φάση σίγμα (σ) έχει ξεκινήσει από τα όρια των κόκκων και εξαπλώνεται στο εσωτερικό τους, όπου ενώνεται με την υπόλοιπη φάση σίγμα (σ) που βρίσκεται εκεί. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε κάποιος μετασχηματισμός φάσεων μετά από 1h γήρανσης στους 750°C, μέσω εξέτασης στο SEM. Συγκριτικά για τα δύο ποσοστά ψυχρής έλασης, μπορεί να ειπωθεί ότι το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) είναι αυξημένο μετά από 24h στους 750°C στον υπερφερριτικό χάλυβα που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 20%, σε σχέση με το ποσοστό του 10%. Επιπλέον, η φάση που είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο συγκεντρώνεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων, όπως συνέβη και στα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους 650°C (Κεφ. 6.1.2). Υπάρχουν, ωστόσο, και κατακρημνίσματα της φάσης αυτής στο εσωτερικό των κόκκων, φτάνοντας σε μεγέθη της τάξης των 3-4 μ m, και φαίνεται να έχουν προτίμηση στη φύτευση και ανάπτυξη τους κοντά στη φάση σίγμα (σ). Η φάση σίγμα (σ) επιβεβαιώθηκε και από την περίθλαση ακτίνων X (XRD), ενώ η δεύτερη φάση βρίσκεται κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας από την τεχνική αυτή (Εικ. 6.1.3).



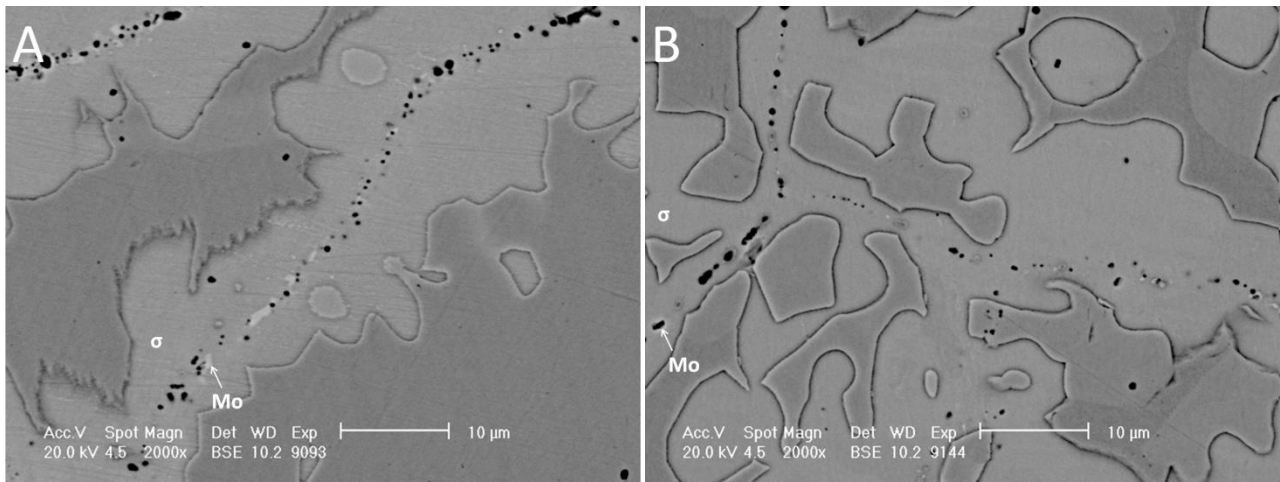
Εικόνα 6.1.3. Ενδεικτικά, ερμηνευμένα διαγράμματα XRD για τον υπερφερριτικό χάλυβα που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20% και κατόπιν σε θερμικές κατεργασίες, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους (Συμβολισμός: Χάλυβας-ποσοστό ψυχρής έλασης-θερμοκρασία-χρόνος).



Εικόνα 6.1.2. Μικρογραφίες SEM (BE) του υπερφερριτικού χάλυβα που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 10%, στους 750°C, όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα και Β. φάσης σίγμα (σ) και της πλούσιας σε μολυβδαίνιο φάσης, Α. μετά από 24h και Β. μετά από 500h. Η πλούσια σε μολυβδαίνιο φάση έχει μειωθεί στην εικόνα Β (Koutsoukis et al MST 2011).

6.1.4 Συμπεριφορά στους 850°C.

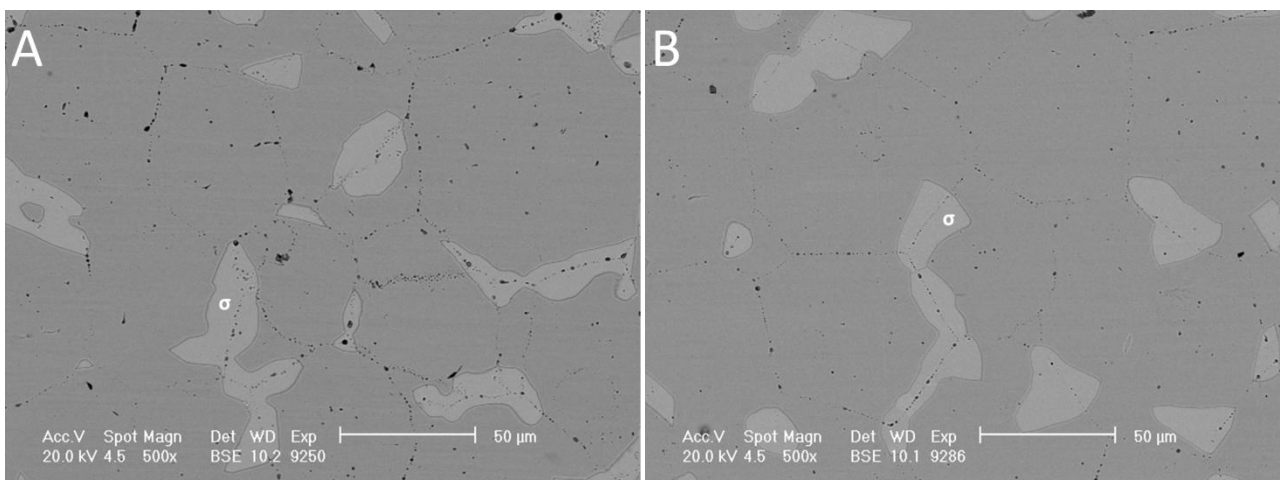
Στις Εικόνες 6.1.4Α και Β φαίνονται οι μικροδομές που παρατηρήθηκαν στον υπερφερριτικό χάλυβα που είχε υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 20% και γήρανσης στους 850°C για 24h και 500h, αντίστοιχα. Η κατακρήμνιση της φάσης σίγμα (σ) και της φάσης που είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο, έχει ήδη ξεκινήσει μετά από 1h θερμικής κατεργασίας στους 850°C, για τα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 10%. Παρόμοια με τις προηγούμενες θερμοκρασίες, η φάση σίγμα (σ) εκκινεί από τα τριπλά σημεία κόκκων και έπειτα από τα όρια των κόκκων. Η πλούσια σε μολυβδαίνιο φάση παρατηρείται κυρίως στα όρια των κόκκων, αλλά και στο εσωτερικό τους. Μετά από 24h γήρανσης στους 850°C το κλάσμα όγκου της πλούσιας σε μολυβδαίνιο φάσης μειώνεται, και σχεδόν έχει εκλείψει μετά από 200h, για τα δείγματα και των δύο ποσοστών ψυχρή έλασης (10% και 20%). Αντιθέτως, το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) αυξάνει και ο φερρίτης γίνεται φτωχότερος σε χρώμιο και μολυβδαίνιο.



Εικόνα 6.1.4. Μικρογραφίες SEM (BE) του υπερφερριτικού χάλυβα που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 20%, στους 850°C, όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα και Β. φάσης σίγμα (σ) και της πλούσιας σε μολυβδαίνιο φάσης, Α. μετά από 24h και Β. μετά από 500h (Koutsoukis et al MST 2011).

6.1.5 Συμπεριφορά στους 950°C.

Η μικροδομή που παρατηρήθηκε στον υπερφερριτικό χάλυβα που είχε υποστεί ψυχρή έλαση κατά 10% και γήρανσης για 24h και 200h στους 950°C φαίνεται στις Εικόνες 6.1.5Α και Β, αντίστοιχα. Η εξέλιξη της μικροδομής ήταν παρόμοια και για τα δύο ποσοστά ψυχρής έλασης. Η φάση σίγμα (σ) παρατηρήθηκε μετά από χρόνο λιγότερο της 1h, στα τριπλά σημεία και στα όρια των κόκκων, ενώ δεν παρατηρήθηκε κάποια άλλη φάση μέσω εξέτασης στο SEM. Το αξιοπρόσεκτο στις θερμικές κατεργασίες των 950°C είναι ότι ακόμη και μετά από 200h γήρανσης το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) έχει παραμείνει χαμηλό, πράγμα που συνεπάγεται πιο αργή κινητική αντιδράσεων σε αυτή τη θερμοκρασία, σε σχέση με τις προηγούμενες.



Εικόνα 6.1.5. Μικρογραφίες SEM (BE) του υπερφερριτικού χάλυβα που υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 10%, στους 950°C, όπου διακρίνονται κατακρημνίσματα και φάσης σίγμα (σ), Α. μετά από 24h και Β. μετά από 200h.

6.1.6 Συζήτηση

Η συμπεριφορά στην εξέλιξη των δευτερευουσών φάσεων είναι διαφορετική, αν συγκρίνει κανείς τον υπερφερριτικό χάλυβα με αυτή των υπερωστενιτικών (Κεφ. 3.2). Η κατακρήμνιση της φάσης σίγμα (σ) πραγματοποιείται μετά από 1h στους 850°C και μετά από 24h στους 650°C, 750°C ή 950°C, στον υπερφερριτικό χάλυβα. Η προτίμηση στη φύτρωση γίνεται πρωτίστως στα τριπλά σημεία των κόκκων και στα όρια των κόκκων, όπως και στους ωστενιτικούς χάλυβες. Ο μετασχηματισμός του φερρίτη σε φάση σίγμα (σ) πραγματοποιείται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα στον υπερφερριτικό χάλυβα, σε σχέση με τον αντίστοιχο μετασχηματισμό του ωστενίτη στους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Αυτό, θα μπορούσε να αποδοθεί στην επίδραση των κραματικών στοιχείων και κυρίως αυτή του μολυβδαινίου. Επίσης, η κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού της φάσης σίγμα (σ) στον υπερφερριτικό χάλυβα είναι μικρότερη στους 950°C και 850°C, σε σχέση με τους 650°C ή 750°C. Είναι φανερό ότι η μορφολογία της φάσης σίγμα (σ) είναι πιο ογκώδης στον υπερφερριτικό χάλυβα, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς, όπου κατακρημνίζεται με πολυάριθμα κατακρημνίσματα. Οι εστίες φύτρωσης είναι περισσότερες στους υπερωστενιτικούς χάλυβες και αυτό μάλλον οφείλεται στις αυξημένες ποσότητες των κραματικών στοιχείων που δημιουργούν περισσότερες πλεγματικές διαταραχές.

6.2 Εξέταση Σκληρότητας

6.2.1 Κατάσταση Αναφοράς

Η δοκιμή σκληρομέτρησης εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια του υπερφερριτικού χάλυβα, προκειμένου να αποδοθεί μια εικόνα που θα μπορούσε να συσχετίσει την εξέλιξη της μικροδομής με τις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα. Οι τιμές που μετρήθηκαν στην AK, καθώς και μετά τις θερμικές κατεργασίες του υπερφερριτικού χάλυβα φαίνονται στον Πίνακα 6.2.1. Οι τιμή που παρατηρείται για τον υπερφερριτικό χάλυβα με το μεγαλύτερο ποσοστό ψυχρής έλασης (20%, 304HV), σημειώνεται λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με την τιμή που αντιστοιχεί στην AK του υπερφερριτικού χάλυβα με 10% ψυχρή έλαση (284HV). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι τιμές του υπερφερριτικού χάλυβα είναι υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των υπερωστενιτικών χαλύβων.

Πίνακας 6.2.1. Σκληρομετρήσεις SFSS

		650°C	±	750°C	±	850°C	±	950°C	±
20%	AK	304,1 ± 8,8							
	24	232,0	10,1	390,7	5,6	372,3	6,7	253,1	6,5
	200	259,7	7,8	521,4	5,8	409,5	7,0	263,6	5,6
	500	317,2	8,4	561,0	7,8	435,5	8,4		
10%	AK	284,3 ± 8,3							
	1	230,3	8,0	230,1	10,4	238,4	7,3	230,0	4,7
	24	225,2	8,3	335,9	8,9	364,6	7,0	261,8	5,8
	200	245,8	6,9	502,6	5,7	396,9	8,3	252,7	6,2
	500	382,0	5,5	506,8	8,2	417,3	5,8		

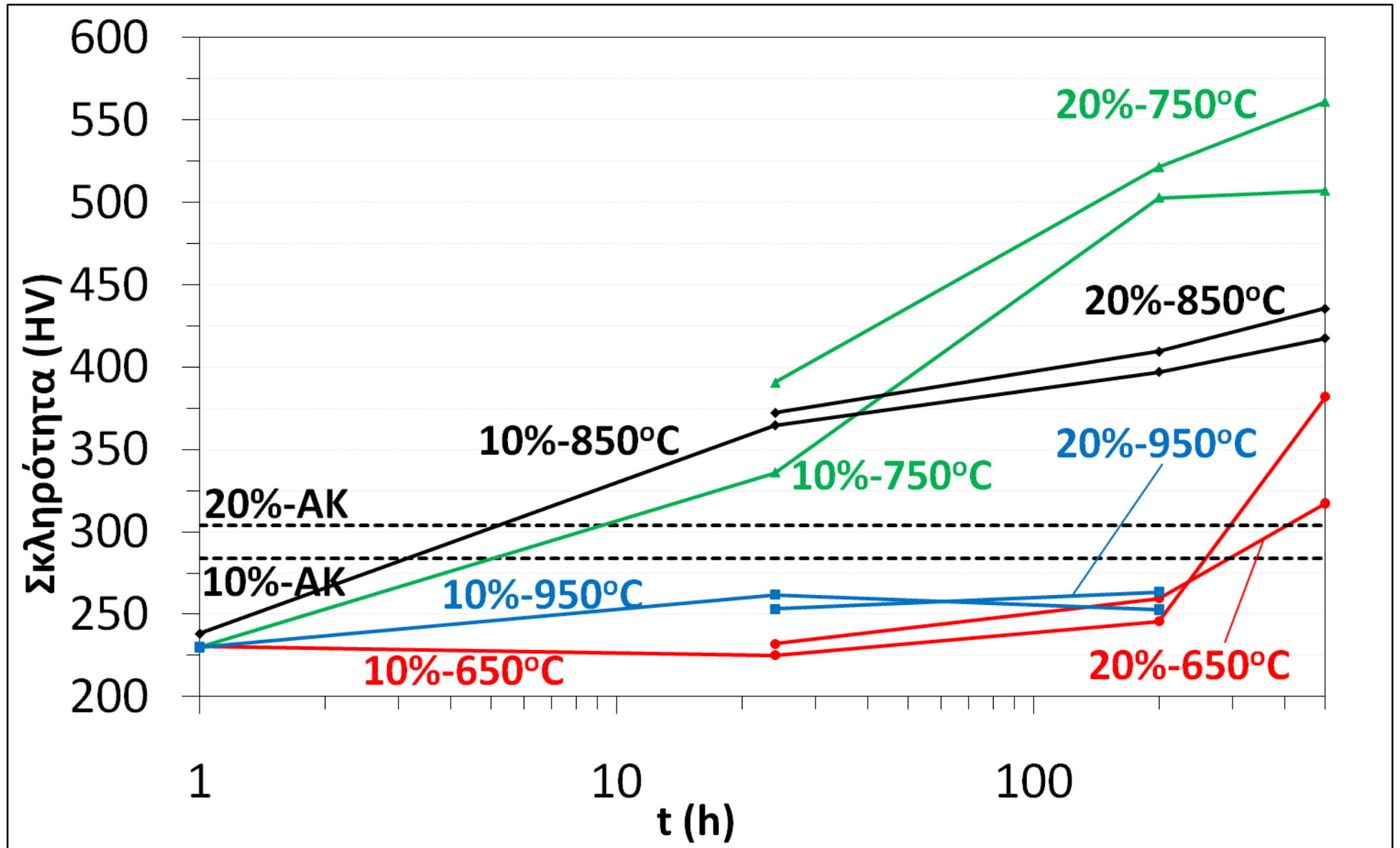
6.2.2 Θερμικές Κατεργασίες

Στην Εικόνα 6.2.1 φαίνεται η εξέλιξη της σκληρότητας σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για τον θερμικά κατεργασμένο χάλυβα που είχε υποβληθεί σε ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20%. Με μια σύγκριση των διαγραμμάτων της Εικόνας 6.2.1 φαίνεται ότι ο υπερφερριτικός χάλυβας παρουσιάζει την ίδια την ίδια συμπεριφορά στη σκληρότητα και για τα δύο ποσοστά ψυχρής έλασης. Επίσης, συγκρίνοντας με τις Εικόνες 3.3.1 και 3.3.2 φαίνεται ότι υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές στην εξέλιξη της σκληρότητας με τους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Στις δύο ακραίες θερμοκρασίες της μελέτης, στους 650°C και 950°C, η τιμές της σκληρότητας παραμένουν κάτω της αρχικής. Μετά από 500h γήρανσης παρουσιάζονται τιμές πολύ μεγαλύτερες από την αρχική, δείχνοντας την τάση να αυξηθούν περαιτέρω. Στους 950°C οι τιμές σκληρότητας παραμένουν συνεχώς κάτω της αρχικής για όλα τα χρονικά διαστήματα. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες των 750°C και 850°C οι μέγιστες τιμές σκληρότητας επιτυγχάνονται μετά από 500h γήρανσης, δείχνοντας αυξητική τάση, πράγμα που υποδεικνύει ότι απαιτείται ακόμη αρκετός χρόνος για την επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στη θερμική κατεργασία των 750°C για 500h

σημειώνονται και οι μέγιστες τιμές που παρατηρήθηκαν στον υπερφερριτικό χάλυβα, $506.8 \pm 8.2\text{HV}$ και $561 \pm 7.8\text{HV}$ για ποσοστό ψυχρής έλασης 10% και 20%, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε μία αύξηση της σκληρότητας κατά 78% και 85%, αντίστοιχα.

6.2.3 Συζήτηση

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις στη μικροδομή του υπερφερριτικού χάλυβα, η αύξηση της σκληρότητας ήταν αναμενόμενη, λόγω της ύπαρξης των δευτερευουσών φάσεων. Τα μικρότερα κατακρημνίσματα, και κυρίως τα πλούσια σε μολυβδαίνιο κατακρημνίσματα, προκαλούν σκλήρωση από κατακρήμνιση, εμποδίζοντας την κίνηση των διαταραχών. Η επίδραση της σκληρής φάσης σίγμα (σ) επιδρά διττά στην αύξηση της σκληρότητας, καθώς προκαλεί και σκλήρωση από στερεό διάλυμα. Ιδιαίτερα μεταξύ 750°C και 850°C , ο συνεχής μετασχηματισμός του φερρίτη σε φάση σίγμα (σ) τείνει να μετατρέψει όλον τον χάλυβα σε φάση σίγμα (σ). Στη θερμοκρασία των 650°C , παρόλο που η σκληρότητα παραμένει χαμηλά στις πρώτες ώρες γήρανσης, το αυξημένο ποσοστό της φάσης σίγμα (σ) μετά από 500h γήρανσης είναι που της αποδίνει υψηλές τιμές. Οι θερμικές κατεργασίες τους 950°C έχουν την ιδιαιτερότητα ότι ενώ η φάση σίγμα (σ) σχηματίζεται και αναπτύσσεται, ωστόσο φτάνει από νωρίς σε ένα κλάσμα όγκου και δεν αναπτύσσεται πέρα από αυτό. Αυτό φαίνεται και στην Εικόνα 6.1.5, όπου το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα (σ) είναι παρόμοιο μετά από 24h και 200h γήρανσης.



Εικόνα 6.2.1. Μεταβολή της σκληρότητας (HV) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τον πειραματικό υπερφερριτικό χάλυβα, ο οποίος υποβλήθηκε σε ψυχρή έλαση κατά 10% ή 20%.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Θερμικές Κατεργασίες

- Τουλάχιστον τέσσερα διαφορετικά είδη κατακρημνισμάτων βρέθηκαν στη μικροδομή των υπερωστενιτικών χαλύβων S31254 και S32654, στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C και προσδιορίστηκαν μέσω TEM. Αυτά είναι η φάση σίγμα (σ), η φάση Laves, η φάση χ (χ) και το νιτρίδιο Cr_2N .
- Θερμοδυναμικά, η φάση Laves είναι αυτή που σχηματίζεται πρώτα, ακολούθως η φάση σίγμα (σ) και με περαιτέρω γήρανση παρατηρήθηκε η φάση χ (χ) ή το νιτρίδιο Cr_2N . Το κλάσμα όγκου όλων των φάσεων βρέθηκε αυξημένο στον πιο ισχυρά κραματωμένο S32654.
- Η φάση Laves δεν παρατηρήθηκε μετά από παρατεταμένη γήρανση στους 950°C, πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μετασταθή φάση που μετασχηματίστηκε σε κάποια άλλη, πιθανότατα τη φάση σίγμα (σ), της οποίας το κλάσμα όγκου συνεχίζει να αυξάνει με την αύξηση του χρόνου γήρανσης.
- Οι προτιμήσεις φύτρωσης των κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) είναι πρωτίστως τα τριπλά όρια κόκκων, έπειτα τα όρια κόκκων και τέλος το εσωτερικό τους. Η φάση Laves έχει έντονη προτίμηση στην ανάπτυξη εντός των κόκκων, αν και παρατηρείται πρωτίστως στα όρια των κόκκων. Η φάση χ (χ) δεν έχει ιδιαίτερη προτίμηση στη φύτρωση, αφού παρατηρήθηκε τόσο κατά μήκος των ορίων, όσο και στο εσωτερικό των κόκκων.
- Το νιτρίδιο Cr_2N δε βρέθηκε ποτέ μόνο του στο πλέγμα του ωστενίτη, αλλά πάντοτε συνυπήρχε με κάποια άλλη φάση, κυρίως τη φάση Laves. Αυτό σημαίνει ότι η φύτρωση και ανάπτυξή του πιθανότατα ευνοείται από την ύπαρξη της φάσης αυτής.
- Ακόμη και μετά από παρατεταμένες θερμικές κατεργασίες, στον ωστενιτικό χάλυβα S32100 παρατηρήθηκαν μόνο λίγα κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων, απέχοντας πολύ από τη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Τα κατακρημνίσματα είναι πιθανότατα η φάση σίγμα (σ) ή κάποιο καρβίδιο (πιθανότερο το M_{23}C_6). Η χρήση TEM κρίνεται απαραίτητη για τον πλήρη προσδιορισμό των φάσεων αυτών.
- Τα σχηματιζόμενα κατακρημνίσματα και ιδιαίτερα η φάση Laves και φάση σίγμα (σ), αυξάνουν τη σκληρότητα των χαλύβων S32654 και S31254. Η φάση Laves προκαλεί σκλήρωση από κατακρήμνιση, ενώ η φάση σίγμα (σ) εκτός από σκλήρωση με κατακρήμνιση προκαλεί και σκλήρωση από σχηματισμό δεύτερης φάσης.
- Τα κατακρημνίσματα βρέθηκε ότι ψαθυροποιούν τον υπερωστενιτικό χάλυβα S31254, όταν αυτά βρεθούν σε ικανό ποσοστό, αυξάνοντας το όριο θραύσης του, και μειώνοντας την ολκιμότητα και δυσθραυστότητα του χάλυβα. Η επίδραση αυτή δεν παρατηρήθηκε στον ωστενιτικό χάλυβα S32100.

Ψυχρή Έλαση

- Οι χάλυβες S32654 και S31254 που έχουν υποβληθεί σε ψυχρή έλαση είναι περισσότερο επιρρεπείς στο σχηματισμό κατακρημνισμάτων, όταν υπόκεινται σε γήρανση στο

θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 650°C και 950°C. Τουλάχιστον δύο διαφορετικά είδη κατακρημνισμάτων εντοπίστηκαν μέσω SEM. Η μία είναι η φάση σίγμα (σ) και η δεύτερη εκτιμάται ότι είναι η φάση Laves. Ωστόσο, απαιτείται επιπρόσθετος χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω TEM για τον πλήρη προσδιορισμό της φάσης αυτής.

- Αυξάνοντας το ποσοστό ψυχρής έλασης, δημιουργούνται περισσότερες ατέλειες και επομένως πιθανά σημεία φύτρωσης των κατακρημνισμάτων, οπότε η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης επιταχύνεται και η φύτρωση και πάχυνση αυτών επέρχεται επίσης συντομότερα και στους δύο χάλυβες, για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης.
- Κατά τη διάρκεια της γήρανσης, τρία φαινόμενα που έρχονται σε αντιδιαστολή λαμβάνουν χώρα, η προηγηθείσα σκλήρωση με ενδοτράχυνση, η σκλήρωση με κατακρήμνιση και η απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων, που διαμορφώνουν τις τελικές τιμές σκληρότητας. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης (650°C και 750°C) η καθυστέρηση στην απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων αλλά και στην πάχυνση των κατακρημνισμάτων οδηγεί στη διατήρηση ή αύξηση της σκληρότητας αναφοράς, ενώ σε πιο υψηλές θερμοκρασίες (850°C και κυρίως 950°C) η αύξηση στην ταχύτητα απαλοιφής των εσωτερικών τάσεων οδηγεί στη συνολική μείωση της σκληρότητας αναφοράς.

Σύγκριση με Υπερφερριτικούς Χάλυβες

- Η κατακρήμνιση της φάσης σίγμα (σ) πραγματοποιείται μετά από 1h στους 850°C και μετά από 24h στους 650°C, 750°C ή 950°C, στον υπερφερριτικό χάλυβα, με προτιμήσεις φύτρωσης πρωτίστως στα τριπλά σημεία των κόκκων και στα όρια των κόκκων, όπως και στους ωστενιτικούς χάλυβες. Ο μετασχηματισμός του φερριτη σε φάση σίγμα (σ) πραγματοποιείται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα στον υπερφερριτικό χάλυβα, σε σχέση με τον αντίστοιχο μετασχηματισμό του ωστενίτη στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, γεγονός που πιθανότατα αποδίδεται στην επίδραση των κραματικών στοιχείων και κυρίως αυτή του μολυβδαινίου.
- Η κινητική των αντιδράσεων σχηματισμού της φάσης σίγμα (σ) στον υπερφερριτικό χάλυβα είναι μικρότερη στους 950°C και 850°C, σε σχέση με τους 650°C ή 750°C, και η μορφολογία της πιο ογκώδης στον υπερφερριτικό χάλυβα, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς, όπου κατακρημνίζεται με πολυάριθμα κατακρημνίσματα. Οι εστίες φύτρωσης είναι περισσότερες στους υπερωστενιτικούς χάλυβες πράγμα που πιθανότατα οφείλεται στις αυξημένες ποσότητες των κραματικών στοιχείων που δημιουργούν περισσότερες πλεγματικές διαταραχές.
- Μία δεύτερη ενδομεταλλική φάση που βρέθηκε να περιέχει αυξημένα ποσοστά μολυβδαινίου, εκτιμάται ότι μπορεί να είναι η φάση Laves ή η φάση χ . Παρατηρήθηκε ο μετασχηματισμός της, πιθανότατα σε φάση σίγμα (σ), ή η διαλυτοποίησή της στο πλέγμα μετά από πολλές ώρες γήρανσης. Η χρήση της τεχνικής μέσω TEM κρίνεται απαραίτητη για τον πλήρη προσδιορισμό της φάσης αυτής.
- Η φάση σίγμα (σ) αυξάνει τη σκληρότητα του υπερφερριτικού χάλυβα, φτάνοντας σε τιμές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των υπερωστενιτικών χάλυβων, προκαλώντας αρχικά σκλήρωση από κατακρήμνιση και στη συνέχεια σκλήρωση από το σχηματισμό δεύτερης φάσης.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Η μελέτη των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων είναι το θέμα της διδακτορικής διατριβής. Ένα τέτοιο θέμα δε μπορεί να καλυφθεί πλήρως από μία διδακτορική διατριβή, συνεπώς κρίνεται χρήσιμη η πρόταση ιδεών για περαιτέρω έρευνα στο θέμα αυτό.

- Συγκολλησιμότητα υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Σύγκριση διαφόρων τεχνικών συγκόλλησης και διαφορετικών ηλεκτροδίων προσθήκης και συσχέτιση με την εξέλιξη της μικροδομής
- Χρήση επιπλέον τεχνικών χαρακτηρισμού της μικροδομής, όπως πχ HRTEM, και εκτενέστερη έρευνα με σκοπό την εύρεση επιπλέον δευτερευουσών φάσεων (πχ καρβίδια), αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό κάθε φάσης, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας γήρανσης
- Σύγκριση της εξέλιξης της μικροδομής των υπερωστενιτικών με άλλον τύπο χάλυβα, πχ duplex
- Συσχετισμός της πιθανής μεταβολής της παραμέτρου του πλέγματος του ωστενίτη με την ανάπτυξη των διαφόρων κατακρημνισμάτων

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. D. Peckner and I. M. Bernstein: "Handbook of Stainless Steels", 1977, New York, McGraw Hill.
2. V.G. Gavriljuk, H. Berns: "High Nitrogen Steels – Structures, Properties, Manufacture, Applications", 1999, Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
3. George E. Totten: "Steel Heat Treatment Handbook", 2007, second edition, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton – London – New York.
4. P.Karjalainen, S. Hertzman: "6th European Stainless Steel Conference 2008", Conference proceedings, Jernkontoret, 10-13 June 2008, Helsinki, Finland.
5. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Materials Science and Engineering R, 65 (2009), 39.
6. S. Heino, E. M. Knutson and B. Karlsson, Materials Science and Technology, 15 (1999), 101.
7. G. Mori and D. Bauernfeind, Materials and Corrosion, 55 (2004), No. 3, 164.
8. A. Padro, E. Otero, M.C. Merino, M.D. Lopez and M.V. Utrilla, Materials and Corrosion, 51 (2000), 850.
9. S. W. Banovic, J. N. Dupont, A. R. Marder, Metallurgical and Materials Transactions B, 32B (2001), 1171.
10. E. Aragon, J. Woillez, C. Perice, F. Tabaries, M. Sitz, Materials and Design, 30 (2009), 1548.
11. X. Hu and A. Neville, Materials and Corrosion, 52 (2001), 598.
12. B. Wallen, M. Liljas, P. Stenvall, Werkstoffe und Korrosion, 44 (1993), 83.
13. G. Stein, I. Hucklenbroich, H. Feichtinger, Materials Science Forum, 318-320 (1999), 151.
14. Curtis W. Kovach: "High – Performance Stainless Steels", Technical Marketing Resources, Inc., Pittsburg, PA, USA, consultant to the Nickel Development Institute, (διαθέσιμο στη ιστοσελίδα: <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11021.pdf>).
15. S. Ikeda, S. Tone, S. Takashima, H. Kaji, ISIJ International, 30 (1990), 600.
16. Jan Olsson, Keith Minnich, Desalination, 124 (1999), 85.
17. N.C. Eisinger, J.R. Crum, L.E. Shoemaker, Technical Report: Special Metals Corporation, 3200 Riverside Drive, Huntington, WV 25705, USA.
18. S. Nagarajan, N. Rajendran, Corrosion Science, 51 (2009), 217.
19. H.K.D.H. Bhadeshia and R.W.K. Honeycombe: "Steels – Microstructures and Properties", 2006, 3rd edition, Elsevier Ltd, Great Britain.
20. ASM Specialty Handbook: "Heat Resistant Materials", ASM International.
21. M. Harzenmoser, C. Rennhard, M. Hereth, M. Diener, Materials Science Forum, 318-320 (1999), 591.
22. Staffan Hertzman, Rachel Jargelius Pettersson, Roland Blom, Esa Kivineva, Jan Eriksson, ISIJ International, 36 (1996), No. 7, 968.
23. S. Heino, E. M. Knutson-Wedel, B. Karlsson, Inst. Phys. Conf. Ser. No 153: Section 12, (1997), 557.
24. I. Woo and Y. Kikuchi, ISIJ International, 42 (2002), No. 12, 1334.
25. T. Ogawa, T. Koseki, Materials Performance, 35-2 (1996), 87.
26. T.D. Anderson, J.N. Dupont, M.J. Perricone and A.R. Marder, Metallurgical and Materials Transactions A, 38A (2007), 672.

27. M. Onozuka, T. Saida, S. Hirai, M. Kusuhashi, I. Sato, T. Hatakeyama, *Journal of Nuclear Materials*, 255 (1998), 128–138.
28. S.R. Chen, H.A. Davies, W.M. Rainforth, *Acta Materialia*, 47 (1999), 4555.
29. V.G. Gavriljuk, A.I. Tyshchenko, O.N. Razumov, Yu.N. Petrov, B.D. Shanina, H. Berns, *Materials Science and Engineering A*, 420 (2006), 47.
30. R.W. Cahn and P. Haasen: “Physical Metallurgy, Volume 1-3”, 1996, 4th revised and enhanced edition, North-Holland Publishing, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands.
31. T.H. Lee and S.J. Kim, *Scripta Materialia*, 39 (1998), No. 7, 951.
32. M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, M. Sagara and S. Tsukamoto, *ISIJ International*, 42 (2002), No. 12, 1391.
33. R.W. Fonda, E.M. Lauridsen, W. Ludwing, P. Tafforeau and G. Spanos, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A (2007), 2721.
34. A.C. Lewis, J.F. Bingert, D.J. Rowenhorst, A. Gupta, A.B. Geltmacher, G. Spanos, *Materials Science and Engineering A*, 418 (2006), 11.
35. Bela Leffler: “Stainless – stainless steels and their properties”, από την ιστοσελίδα <http://www.outokumpu.com/files/Group/HR/Documents/STAINLESS20.pdf>
36. E. A. Trillo and L. E. Murr, *Acta materialia*, 47 (1999), No. 1, 235-245.
37. L. Weber, P.J. Uggowitzer, *Materials Science and Engineering A*, 242 (1998), 222.
38. T. Sourmail, *Materials Science and Technology*, 17 (2001), 1.
39. T. Oshima, Y. Habara and K. Kuroda, *ISIJ International*, 47 (2007), No. 3, 359.
40. C.P. Cutler, G.E. Coates, D.C. Jenkinson, “6th European Stainless Steel Conference 2008”, Conference proceedings, Jernkontoret, 10-13 June 2008, Helsinki, Finland, p. 421.
41. J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Cano, J.L. Polo, *Corrosion Science*, 44 (2002), 625.
42. Stefan Heino, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A (2000), 1893.
43. T.D. Anderson, J.N. Dupont, M.J. Perricone and A.R. Marder, *Welding Journal*, 86 (2007), 281.
44. S.H. Wang, C.C. Wu, C.Y. Chen, J.R. Yang, P.K. Chiu and J. Fang, *Metals and Materials International*, 13 (2007), No. 4, 275.
45. M. Tendo, Y. Tadokoro, K. Suetsugu and T. Nakazawa, *ISIJ International*, 41 (2001), No. 3, 262.
46. S. Wang, K. Yang, Y. Shan, L. Li, *Materials Science and Engineering A*, 490 (2008), 95.
47. S. Frechard, A. Redjaimia, E. Lach, A. Lichtenberger, *Materials Science and Engineering A*, 480 (2008), 89.
48. V.G. Gavriljuk, H. Berns, C. Escher, N.I. Glavatskaya, A. Sozinov, Yu.N. Petrov, *Materials Science and Engineering A*, 271 (1999), 14.
49. J.W. Simmons, *Materials Science and Engineering A*, 207 (1996), 159.
50. F.C. Hull, *Welding Journal*, 53 (1973), 193.
51. V. Raghavan, *Metallurgical and Materials Transactions*, 26 (1995), 237.
52. A.F. Padilha, I.F. Machado, R.L. Plaut, *Journal of Materials Processing Technology*, 170 (2005), 89.
53. B.M. Gonzalez, C.S.B. Castro, V.T.L. Bueno, J.M.C. Vilela, M.S. Andrade, J.M.D. Moraes, M.J. Mantel, *Materials Science and Engineering A*, 343 (2003), 51.
54. D.-Y. Lin, T.-C. Chang, G.L. Liu, *Scripta Materialia*, 49 (2003), 855.

55. Ping Liu: "Phase Analysis in Steel using Analytical Transmission Electron Microscopy", First Edition, 2004, Sandvik Materials Technology.
56. D. Qixun, Y. Ruzeng, *Materials Characterization*, 38 (1997), 129.
57. Y. Ruzeng, D. Qixun, *Materials Characterization*, 38 (1997), 143.
58. M. Vasudevan, A.K. Bhaduri, B. Raj, K.P. Rao, *Journal of Materials Processing Technology*, 142 (2003), 20.
59. S. Heino, E. M. Knutson and B. Karlsson, *Materials Science Forum*, 318-320 (1999), 143.
60. M. Terada, M. Saiki, I. Costa, A.F. Padilha, *Journal of Nuclear Materials*, 358 (2006), 40.
61. B. Sasmal, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), 5439.
62. S. Heino, B. Karlsson, *Acta Materialia*, 49 (2001), 339.
63. D.N. Wasnik, G.K. Dey, V. Kain, I. Samajdar, *Scripta Materialia*, 49 (2003), 135.
64. M. Terada, M. Saiki, I. Costa, A.F. Padilha, *Journal of Nuclear Materials*, 358 (2006), 40.
65. H.U. Hong, S.W. Nam, *Materials Science and Engineering A*, 332 (2002), 255.
66. H.U. Hong, B.S. Rho, S.W. Nam, *Materials Science and Engineering A*, 318 (2001), 285.
67. K.J. Kim, H.U. Hong, K.S. Min, S.W. Nam, *Materials Science and Engineering A*, 387–389 (2004), 531.
68. K.J. Kim, J. Ginsztler, S.W. Nam, *Materials Letters*, 59 (2005), 1439.
69. A.F. Padilha, P.R. Rios, *ISIJ International*, 42 (2002), 325.
70. A. Miyazaki, K. Takao and O. Furukimi, *ISIJ International*, 42 (2002), No. 8, 916.
71. N. Fujita, K. Ohmura, M. Kikuchi, T. Suzuki, S. Funaki and I. Hiroshige, *Scripta Materialia*, 35 (1996), No. 6, 705.
72. N. Fujita, K. Ohmura, A. Yamamoto, *Materials Science and Engineering A*, 351 (2003), 272-281.
73. G. Pilloni, E. Quadrini, S. Spigarelli, *Materials Science and Engineering A*, 279 (2000), 52.
74. J. Kallqvist, H.O. Andren, *Materials Science and Engineering A*, 270 (1999), 27.
75. G.M. Sim, J.C. Ahn, S.C. Hong, K.J. Lee, K.S. Lee, *Materials Science and Engineering A*, 396 (2005), 159.
76. J.L. Cavazos, *Materials Characterization*, 56 (2006), 96.
77. L.-X. Wang, C.-J. Song, F.-M. Sun, L.-J. Li, Q.-J. Zhai, *Materials and Design*, 30 (2009), 49.
78. A.A. Ogburn, T.J. Davis, *Scripta Materialia*, 37 (1997), 259.
79. C.A.D. Rodrigues, P.L.D. Lorenzo, A. Sokolowski, C.A. Barbosa, J.M.D.A. Rollo, *Materials Science and Engineering A*, 460–461 (2007), 149.
80. O. Yoo, Y.-J. Oh, B.-S. Lee, S.W. Nam, *Materials Science and Engineering A*, 405 (2005), 147.
81. J.-H. Yoon, E.-P. Yoon, B.-S. Lee, *Scripta Materialia*, 57 (2007), 25.
82. R. Sandhya, K.B.S. Rao, S.L. Mannan, *Materials Science and Engineering A*, 392 (2005), 326.
83. A. Gustafson, *Materials Science and Engineering A*, 287 (2000), 52.
84. Y. Haruna, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scripta Materialia*, 37 (1997), 1345.
85. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, A. Arrabal, *Acta Materialia*, 55 (2007), 2239.
86. J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J.O. Nilsson, H.O. Andren, J. Agren, *Acta Materialia*, 52 (2004), 4337.
87. Y.-J. Oh, B.J. Lee, O. Yoo, B.S. Lee, J.H. Hong, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (2002), 1565.

88. N. Fujita, H.K.D.H. Bhadeshia, M. Kikuchi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (2002), 3339.
89. Y. Cao, F. Ernst, G.M. Michal, *Acta Materialia*, 51 (2003), 4171.
90. F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, *Acta Materialia*, 52 (2004), 1469.
91. J. Bratberg, J. Agren and K. Frisk, *Materials Science and Technology*, 24 (2008), No. 6, 695.
92. T.H. Lee, S.J. Kim and S. Takaki, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A (2006), 3445.
93. R.D. Knutsen, C.I. Lang, J.A. Basson, *Acta Materialia*, 52 (2004), 2407.
94. I.F. Machado and A.F. Padilha, *ISIJ International*, 40 (2000), No. 7, 719.
95. T.H. Lee, C.S. Oh, C.G. Lee, S.J. Kim, S. Takaki, *Scripta Materialia*, 50 (2004), 1325.
96. C.S. Huang, C.C. Shih, *Materials Science and Engineering A*, 402 (2005), 66.
97. J.W. Simmons, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32 (1995), No. 2, 265.
98. J.W. Simmons, B.S. Covino Jr., J.A. Hawk and J.S. Dunning, *ISIJ International*. 36 (1 996), No. 7, 846.
99. Z.Z. Yuan, Q.X. Dai, X.N. Cheng, K.M. Chen, *Materials Characterization*, 58 (2007), 87.
100. M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, M. Sagara and S. Tsukamoto, *ISIJ International*, 42 (2002), No. 12, 1391.
101. T.H. Lee, S.J. Kim and Y.C. Jung, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A (2000), 1713.
102. T.H. Lee, C.S. Oh, H.N. Han, C.G. Lee, S.J. Kim, S. Takaki, *Acta Crystallographica*, B61 (2005), 137.
103. T.H. Lee, S.J. Kim, S. Takaki, *Acta Crystallographica*, B62 (2006), 190.
104. T.H. Lee, S.J. Kim, E. Shin, S. Takaki, *Acta Crystallographica*, B61 (2005), 979.
105. M. Grujicic and W.S. Owen, *Acta Metallurgica et Materialia*. 43 (1995), No. 11, 4201.
106. M. Murayama, K. Hono, H. Hirukawa, T. Ohmura and S. Matsuoka, *Scripta Materialia*, 41 (1999), No. 5, 467.
107. P. Shankar, D. Sundararaman, S. Ranganathan, *Journal of Nuclear Materials*, 254 (1998), 1.
108. T. Bliznuk, M. Mola, E. Polshin, M. Pohl, V. Gavriljuk, *Materials Science and Engineering A*, 405 (2005), 11.
109. M.H. Lewis, *Acta Metallurgica*, 14 (1966), 1421.
110. L.K. Singhal, J.W. Martin, *Acta Metallurgica*, 16 (1968), 1441.
111. P. Donnadieu, A. Redjaimia, *Philosophical Magazine*, 67 (1993), No. 4, 569.
112. H. Sieurin, R. Sandstrom, *Materials Science and Engineering A*, 444 (2007), 271.
113. J. Burke: "The kinetics of phase transformations in metals", 1965, Pergamon Press Ltd.
114. Kenneth A. Jackson: "Kinetic Processes – Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions in Materials", 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
115. F. Liu, Y.H. Hwang, S.W. Nam, *Materials Science and Engineering A*, 427 (2006), 35.
116. T.H. Chen, J.R. Yang, *Materials Science and Engineering A*, 311 (2001), 28.
117. A. Redjaimia, G. Metauer, M. Gantois, *Proceedings of Duplex Stainless Steels '91*, (1991,) 119.
118. V. Gross, H. Heuser, T. Ladwein, *Materials Science Forum*, 318-320 (1999), 597.
119. K. Guan, X. Xu, H. Xu, Z. Wang, *Nuclear Engineering and Design*, 235 (2005), 2485.
120. Y.S. Sato and H. Kokawa, *Scripta Materialia*, 40 (1999), No. 6, 659.

121. T.P.S. Gill, V. Shankar, M.G. Pujar and P. Rodriguez, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32 (1995), No. 10, 1595.
122. R. Badjia, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar, N. Kherroub, *Materials Science and Engineering A*, 496 (2008), 447.
123. F. Liu et al., *Materials Science and Engineering A*, 483-484 (2008), 418.
124. C.-C. Hsieh et al., *Materials Science and Engineering A*, 467 (2007), No 1-2, 181.
125. C.-C. Hsieh et al., *Materials Science and Engineering A*, 475 (2008), No 1-2, 128.
126. M. Schwind, J. Kallqvist, J.O. Nilsson, J. Agren and H.O. Andren, *Acta materialia*, 48 (2000), 2473.
127. A.V. Kington and F.W. Noble, *Materials Science and Engineering A*, 138 (1991), 259.
128. Y.S. Han and S.H. Hong, *Scripta Materialia*, 36 (1997), No. 5, 557.
129. X.C. Lua, S. Li, X. Jiang, *Wear*, 251 (2001), 1234.
130. C.H. Shek, D.J. Li, K.W. Wong, J.K.L. Lai, *Materials Science and Engineering A*, 266 (1999), 30.
131. C.H. Shek, K.W. Wong, J.K.L. Lai, D.J. Li, *Materials Science and Engineering A*, 231 (1997), 42.
132. M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski, *Materials Characterization*, 58 (2007), 65.
133. S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J.M. Neto, *Journal of Alloys and Compounds*, 313 (2000), 168.
134. S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J.M. Neto, *Journal of Alloys and Compounds*, 313 (2000), 168.
135. I. Meszaros, P.J. Szabo, *NDT&E International*, 38 (2005), 517.
136. J.K.L. Lai, D.J. Li and K.W. Wong, *Acta Materialia*, 44 (1996), No. 2, 567.
137. J.S. Kasper, *Acta Metallurgica*, 2 (1954), 456.
138. T.H. Chen, K.L. Weng, J.R. Yang, *Materials Science and Engineering A*, 338 (2002), 259.
139. D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plaut, A.F. Padilha, *Materials Characterization*, 60 (2009), 1214.
140. C.S. Lee, S.H. Shin and D.M. Li, *ISIJ International*, 37 (1997), No. 11, 1146.
141. J.-O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson and A. Wilson, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A (2000), 35.
142. Joanna Michalska, Maria Sozańska, *Materials Characterization*, 56 (2006), 355.
143. J. Dobranszkya, P.J. Szabo, T. Berecz, V. Hrotko, M. Portko, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004), 1781.
144. I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous, *Journal of Materials Science*, 41 (2006), 7643.
145. S.-J. Kim, T.-H. Lee, *Materials Science Forum*, 318-320 (1999), 109.
146. W. Xu et al., *Materials Science and Engineering A*, 467 (2007), No 1-2, 24.
147. M. Martinsa, L.R.N. Forti, *Materials Characterization*, 59 (2008), 162.
148. J.K.L. Lai, C.H. Shek, Y.Z. Shao, A.B. Pakhomov, *Materials Science and Engineering A*, 379 (2004), 308.
149. W. Xu, D. San Martin, P.E.J. Rivera Diaz del Castillo, S. van der Zwaag, *Materials Science and Engineering A*, 467 (2007), 24.
150. K.S. Kumar, P.M. Hazzledine, *Intermetallics*, 12 (2004), 763.
151. M. Svoboda, A. Kroupa, J. Sopousek, J. Vrestal, P. Miodownik, *Z. Metallkd*, 95 (2004), 11, 1025.
152. J. Vrest'al, A. Kroupa, M. Sob, *Computational Materials Science*, 38 (2006), 298.
153. J. Charles, S. Bernhardsson: "Duplex Stainless Steels '91, Volume 1", Conference proceedings, les editions de physique, 28-30 October 1991, Beaune Bourgogne, France.

154. J.O. Nilsson, *Materials Science and Technology*, 8 (1992), 685.
155. A. Redjaimia, J. P. Morniroli, P. Donnadiou, G. Metauer, *Journal of Materials Science*, 37 (2002), 4079.
156. Y. Shimoide, J. Cui, C.Y. Kang and K. Miyahara, *ISIJ International*, 39 (1999), No. 2, 191.
157. J. Cui, I.S. Park, C.Y. Kang and K. Miyahara, *ISIJ International*, 41 (2001), No. 2, 192.
158. S. Kobayashi, K. Nakai and Y. Ohmori, *Acta Materialia*, 49 (2001), 1891.
159. A. Redjaimia, G. Metauer, A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), 4533.
160. Y. Ustinovshikov, M. Shirobokova and B. Pushkarev, *Acta Materialia*, 44 (1996), No. 12, 5021.
161. Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, *Journal of Alloys and Compounds*, 389 (2005), 95.
162. Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, *Materials Science and Engineering A*, 241 (1998), 159.
163. Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, I. Sapegina, *Journal of Alloys and Compounds*, 394 (2005), 200.
164. Mats Hattestrand, J.O. Nilsson, K. Stiller, P. Liu, M. Andersson, *Acta Materialia*, 52 (2004), 1023.
165. K. Stiller, F. Danoix, M. Hattestrand, *Materials Science and Engineering A*, 250 (1998), 22.
166. T. Christiansen, M.A.J. Somers, *Scripta Materialia*, 50 (2004), 35.
167. A.M. Kliuga, M. Pohl, C. Cordier-Robert, J. Foct, *Journal of Materials Science*, 34 (1999), 4065.
168. C.M. Garzon, A.P. Tschiptschin, *Materials Science and Engineering A*, 441 (2006), 230.
169. E.J. Giordani, A.M. Jorge Jr. and O. Balancin, *Scripta Materialia*, 55 (2006), 743.
170. J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J.-O. Nilsson, H.-O. Andren, J. Agren, *Acta Materialia*, 52 (2004), 4337.
171. H.K. Danielsen, J. HALD, F.B. Grummen, and M.A.J. Somers, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A (2006), 2633.
172. A. Redjaimia, P. Ruterana, G. Metauer and M. Gantois, *Philosophical Magazine A*, 67 (1993), No. 5, 1277.
173. A. Redjaimia, G. Metauer, *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 1717.
174. Y. Iino and J.K. Lim, *Metals and Materials*, 4 (1998), No. 4, 950.
175. S.H. Wang¹, C.C. Wu¹, C.Y. Chen, J.R. Yang, P.K. Chiu and J. Fang, *Metals and Materials International*, 13-4 (2007), 275.
176. N. Tsuchida, E. Baba, O. Umezawa, K. Nagai and Y. Tomota, *ISIJ International*, 44 (2004), No. 1, 209.
177. S. Kalnaus, F. Fan, Y. Jiang, A.K. Vasudevan, *International Journal of Fatigue*, 31 (2009), 840.
178. N. Ohkubo, K. Miyakusu, Y. Uematsu and H. Kimura, *ISIJ International*, 34 (1994), No. 9, 764.
179. Y. Tomota, Y. Xia and K. Inoue, *Acta Materialia*, 46 (1998), No. 5, 1577.
180. Y. Tomota, J. Nakano, Y. Xia and K. Inoue, *Acta Materialia*, 46 (1998), No. 9, 3099.
181. W.-S. Lee, C.-F. Lin, *Materials Science and Engineering A*, 308 (2001), 124.
182. S. Nemat-Nassera, W.G. Guoa, D.P. Kihl, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49 (2001), 1823.
183. R.W.K. Honeycombe: "The Plastic Deformation of Metals", 2nd ed., 1984, Edward Arnold Publications.
184. T. Kruml, J. Polak, K. Obertlik and S. Degallaix, *Acta Materialia*, 45 (1997), No 12, 5145.

185. G. Fargas, M. Anglada, A. Mateo, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), 1770.
186. A. Belyakov, H. Miura, T. Sakai, *Materials Science and Engineering A*, 255 (1998), 139.
187. A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, R. Kaibyshev, K. Tsuzaki, *Acta Materialia*, 50 (2002), 1547.
188. R.T.J. Whillock, R.A. Buckley, C.M. Sellars, *Materials Science and Engineering A*, 276 (2000), 124.
189. C.C. Wu, S.H. Wang, C.Y. Chen, J.R. Yang, P.K. Chiu and J. Fang, *Scripta Materialia*, 56 (2007), 717.
190. B.R. Kumar, M. Ghosh, *Materials Science and Engineering A*, 457 (2007), 236.
191. O.A. Kaibyshev, *Journal of Materials Processing Technology*, 117 (2001), 300.
192. L. Peguet, B. Malki, B. Baroux, *Corrosion Science*, 49 (2007), 1933.
193. K. Spencer, J.D. Embury, K.T. Conlon, M. Veron, Y. Brechet, *Materials Science and Engineering A*, 387–389 (2004), 873.
194. A. Das, S. Sivaprasad, M. Ghosh, P.C. Chakraborti, S. Tarafder, *Materials Science and Engineering A*, 486 (2008), 283.
195. T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Kindo, *Materials Science and Engineering A*, 438–440 (2006), 212.
196. M. Humbert, B. Petit, B. Bolle, N. Gey, *Materials Science and Engineering A*, 454–455 (2007), 508.
197. T.-H. Lee, C.-S. Oh, S.-J. Kim, *Scripta Materialia*, 58 (2008), 110.
198. M. Hattestrand, P. Larsson, G. Chai, J.O. Nilsson, J. Odqvist, *Materials Science and Engineering A*, 499 (2009), 489.
199. B. Ravi Kumar, S.K. Das, B. Mahato, Arpan Das, S. Ghosh Chowdhury, *Materials Science and Engineering A*, 454–455 (2007), 239.
200. T.S. Byun, N. Hashimoto, K. Farrell, *Acta Materialia*, 52 (2004) 3889.
201. J. W. Simmons, *Acta Materialia*, 45 (1997), No. 6, 2467.
202. D.N. Wasnik, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, V. Kain and I. Samajdar, *ISIJ International*, 43 (2003), No. 10, 1581.
203. A.F. Padilha, R.L. Plaut and P.R. Rios, *ISIJ International*, 43 (2003), No. 2, 135.
204. S. Frechard, A. Redjaimia, E. Lach, A. Lichtenberger, *Materials Science and Engineering A*, 415 (2006), 219.
205. M. Sagradi, D.P. Sagradi and R.E. Medrano, *Acta Materialia*, 46 (1998), No. 11, 3857.
206. R. Singh, B. Ravikumar, A. Kumar, P.K. Dey, I. Chatteraj, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A (2003), 2441.
207. Y.J. Oh, J.H. Hong, *Journal of Nuclear Materials*, 278 (2000), 242.
208. T. Koutsoukis, E.G. Papadopoulou, S. Zormalia, P. Kokkonidis, G. Fournalis, *Materials Science and Technology*, 26 (2010), No 9, 1041.
209. Silva CC et al., *Materials Characterisation* (2007), doi:10.1016/j.matchar.2007.03.011.
210. Y. Murata, M. Kamiya, T. Kunieda, A.M. Abdel-Daiem, T. Koyama, M. Morinaga and R. Hashizume, *ISIJ International*, 45 (2005), No. 11, 101.
211. K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki, *ISIJ International*, 48 (2008), No. 8, 1122.
212. A. Belyakov, K. Tsuzaki, Y. Kimura, Y. Mishima, *Materials Science and Engineering A*, 456 (2007), 323.

213. Y. Toda, M. Iijima, H. Kushima, K. Kimura and F. Abe, *ISIJ International*, 45 (2005), No. 11, 1747.
214. M.C. Tsai, C.S. Chiou, J.S. Du, J.R. Yang, *Materials Science and Engineering A*, 332 (2002), 1.
215. A. Miyazaki, J. Hirasawa, O. Furukimi, *JFE Technical Report*, No. 4, Nov 2004.
216. A. Miyazaki, J. Hirasawa, O. Furukimi, *Kawasaki Steel Technical Report*, No. 48, March 2003.
217. B. Chehab, Y. Brechet, J.-C. Glez, P.J. Jacques, J.-D. Mithieux, M. Verona and T. Pardoen, *Scripta Materialia*, 55 (2006), 999.
218. A. Belyakov, K. Tsuzaki and Y. Kimura, *ISIJ International*, 48 (2008), No. 8, 1071.
219. A. Belyakov, Y. Kimura, K. Tsuzaki, *Materials Science and Engineering A*, 403 (2005), 249.
220. T. Koutsoukis, K. Konstantinidis, E. G. Papadopoulou, P. Kokkonidis, G. Fournalis, *Materials Science and Technology*, (2011), DOI. 10.1179/026708310X12712410311938.
221. Thiago Fontoura de Andrade, A.M. Kliauga, R.L. Plaut, A. F. Padilha, *Materials Characterization*, 59 (2008), 503.
222. P. G. Ng, E. Clarke, C. A. Khoo and G. Fournalis, *Materials Science and Technology*, 22 (2006), No. 7, 852.
223. P.G.Ng, C.A. Khoo and G. Fournalis, *Microscopy and Microanalysis*, 10 (Suppl 2), 2004, DOI: 10.1017/S1431927604884198.
224. D. M. E. Villanueva, F. C. P. Junior, R. L. Plaut and A. F. Padilha, *Materials Science and Technology*, 22 (2006), No. 9, 1098.
225. Ahmed H. Elsayy, *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001), 128.
226. A.K. Lakshminarayanan, K. Shanmugam and V. Balasubramanian, *ISIJ International*, 48 (2008), No. 11, 1640.
227. Maysa Terada, Marcio F. Hupalo, Isolda Costa, Angelo F. Padilha, *Journal of Materials Science*, 43 (2008), 425.
228. Paul Heitjans, Jorg Karger: "Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models", 2005, Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
229. P. R. Rios and A. F. Padilha, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2005, pp 1–7, Elsevier Ltd.
230. David B. Williams: "Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science", 1984, Bethlehem PA, Philips Electronics Instruments Inc., Electron Optics Publishing Group.
231. A.J. Garratt-Reed and D.C. Bell: "Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope", 2005, BIOS Scientific Publishers Limited.
232. D.B. Williams and C. Barry Carter: "Transmission Electron Microscopy", 1996, New York, Plenum Publishing Corporation, 4 Volumes.
233. D.B. Williams and C. Barry Carter: "Transmission Electron Microscopy", 2009, New York, Springer Science + Business Media.
234. I. Woo, M. Aritoshi and Y. Kikutci, *ISIJ International*, 42 (2002), No. 4, 401.
235. P.J. Goodhew, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 115 (1988), 51.
236. S.F. Santos, J. A. Rodrigues, *Materials Research*, 6 (2003), No. 2, 219.
237. A. Redjaimia, A. Prout, P. Donnadieu, J.P. Morniroli, *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 2371.
238. M. Terada, D.M. Escriba, I. Costa, E. Materna-Morris, A.F. Padilha, *Materials Characterization*, 59 (2008), 663.

239. A.F. Padilha, D.M. Escriba, E. Materna-Morris, M. Rieth, M. Klimenkov, *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007), 132.
240. M. Terada, D.M. Escriba, I. Costa, E. Materna-Morris, A.F. Padilha, *Materials Characterization*, 59 (2008), 663.
241. The Bristol Group under the direction of John Steeds: "Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases", Adam Hilger Ltd.
242. Brent Fultz, James Howe: "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", 2001, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Springer – Verlag Berlin Heidelberg New York.
243. B.E.P. Beeston, R.W. Horne and R. Markham: "Part II, Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques", of the series "Practical Methods in Electron Microscopy", 1st edition 1972, North-Holland Publishing Company – Amsterdam-London, 4th printing, 1990.
244. J.P. Morniroli, J.W. Steeds, *Ultramicroscopy* 45, (1992), 219.
245. A. Redjaimia, J.P. Morniroli, *Ultramicroscopy* 53, (1994), 305.
246. J.P. Morniroli, A. Redjaimia, S. Nicolopoulos, *Ultramicroscopy* 107, (2007), 514.
247. J.P. Morniroli, F. Houdellier, C. Roucau, J. Puiggali, S. Gesti, A. Redjaimia, *Ultramicroscopy* 108, (2008), 100.
248. S. Heino, B. Karlsson, *Acta Materialia*, 49 (2001), 353.
249. CALPHAD, Computational Thermodynamics, www.calphad.com/pdf.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την εκπόνηση της διατριβής

A. Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά:

- T. Koutsoukis, K. Konstantinidis, E. G. Papadopoulou, P. Kokkonidis and G. Fourlaris: “A Comparative Study of Precipitation Effects during Ageing in Superaustenitic and Superferritic Stainless Steels”, Materials Science and Technology, 2011, DOI 10.1179/026708310X12712410311938.
- T. Koutsoukis, E.G. Papadopoulou, S. Zormalia, P. Kokkonidis, G. Fourlaris: «Precipitation Sequences in Cold Deformed Superaustenitic Stainless Steels”, Materials Science and Technology, 26 (2010), No 9, 1041.

B. Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια:

- T. Koutsoukis, A. Redjaimia, G. Fourlaris: “Precipitation identification and characterization in superaustenitic stainless steels”, “PTM 2010”, Αβινιόν, Γαλλία, 06-11/06/2010, Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 83.
- T. Koutsoukis, S. Zormalia, P. Kokkonidis, E. Papadopoulou, P. Tsakiridis and G. Fourlaris: “Effect of cold deformation upon ageing of superaustenitic stainless steels”, “THERMEC 2009”, Βερολίνο, Γερμανία, 25-29/08/2009, Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 214. Το συγκεκριμένο άρθρο δημοσιεύτηκε στο διεθνές περιοδικό “Advanced Materials Research”, 89-91 (2010), 301-306.
- S. Zormalia, T. Koutsoukis, E. Papadopoulou, P. Kokkonidis and G. Fourlaris: “Effect of ageing in cold rolled superaustenitic stainless steels” και T. Koutsoukis, K. Konstantinidis, P. Kokkonidis, E. Papadopoulou and G. Fourlaris: “Precipitation reactions in superferritic stainless steels”, 14th European Microscopy Congress – EMC2008, Άαχεν, Γερμανία, 01-05/09/2008. ΣΕΛ/ΤΟΜΟΣ
- T. Koutsoukis, K. Konstantinidis and G. Fourlaris: “A Comparative Study of Precipitation Effects during Ageing of Superaustenitic and Superferritic Stainless Steels”, 6th European Stainless Steel Conference, Ελσίνκι, Φινλανδία, 10-13/06/2008, Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 757.
- T. K. Koutsoukis and G. Fourlaris: “Microstructure-Mechanical Property Relationships in Superaustenitic Stainless Steels” και T. Koutsoukis and G. Fourlaris: “Precipitation Reactions in Superaustenitic Stainless Steels”, The 16th International Microscopy Congress - IMC16), Σαπόρο, Ιαπωνία, 3-8/09/2006, Πρακτικά Συνεδρίου, τόμος 3, σελ. 1644 και 1674.

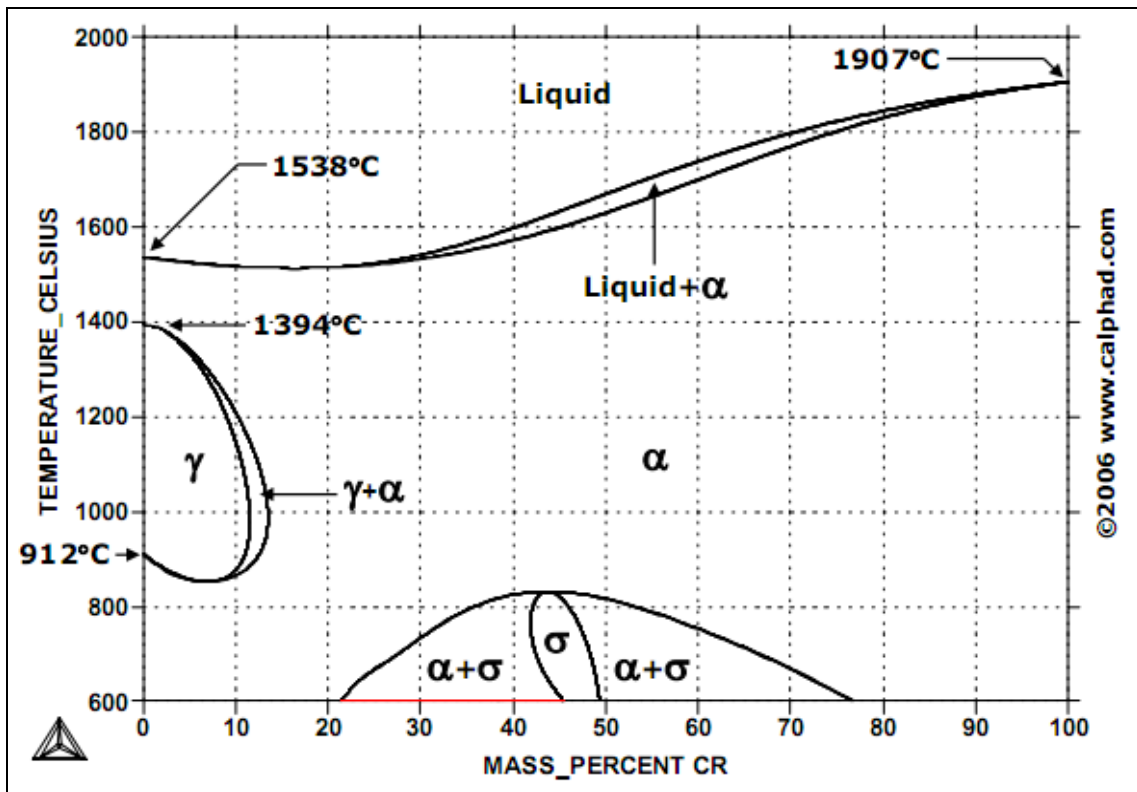
Γ. Ελληνικά Επιστημονικά Συνέδρια:

- Θ. Κ. Κουτσούκης, Α. Redjaimia και Γ. Φούρλαρης: «Συσχέτιση Μικροδομής - Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικούς Ανοξειδωτους», 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 04-05/11/2010, Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 483.
- Θ. Κ. Κουτσούκης, Κ. Κωνσταντινίδης και Γ. Φούρλαρης: «Συγκριτική Μελέτη της Επίδρασης των Αντιδράσεων Κατακρήμνισης σε Υπερωστενιτικούς και Υπερφερριτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες μετά από Θερμικές Κατεργασίες», 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Πάτρα, 06-07/12/2007, Πρακτικά Συνεδρίου, σελ. 301.

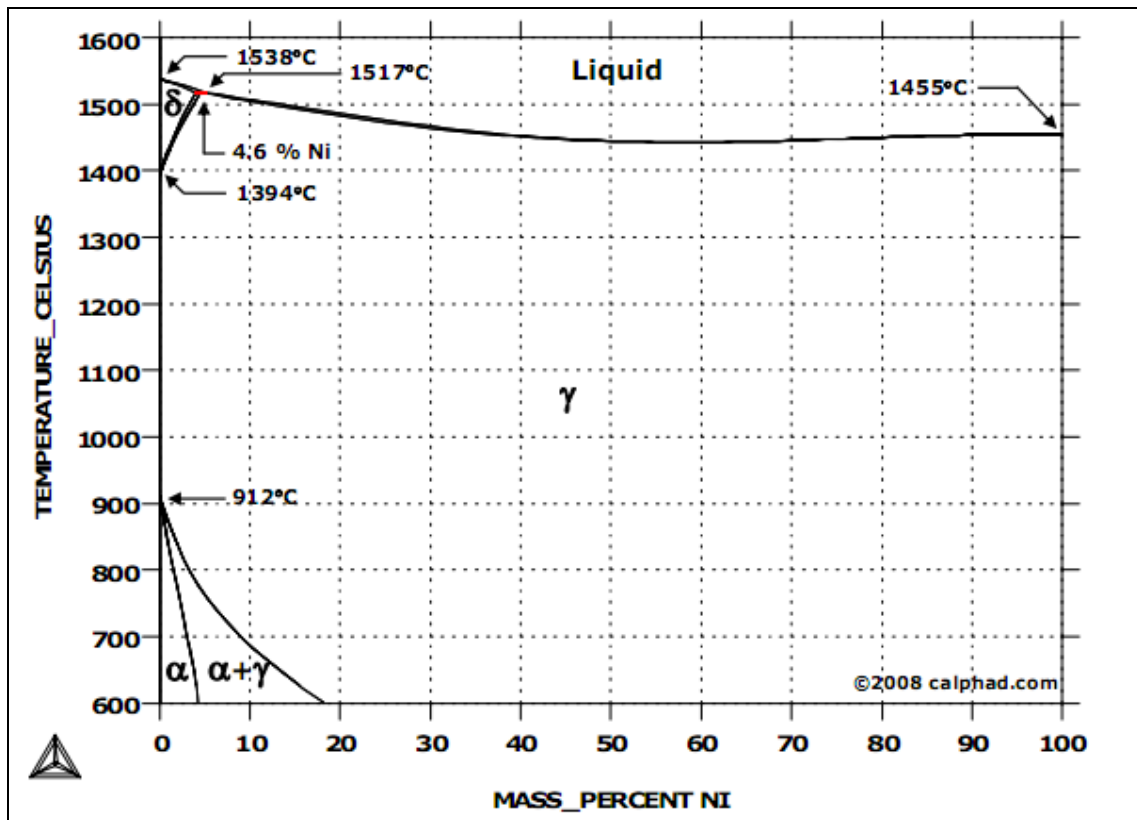
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Παράθεση μερικών βασικών διμερών και τριμερών διαγραμμάτων θερμοδυναμικής ισορροπίας

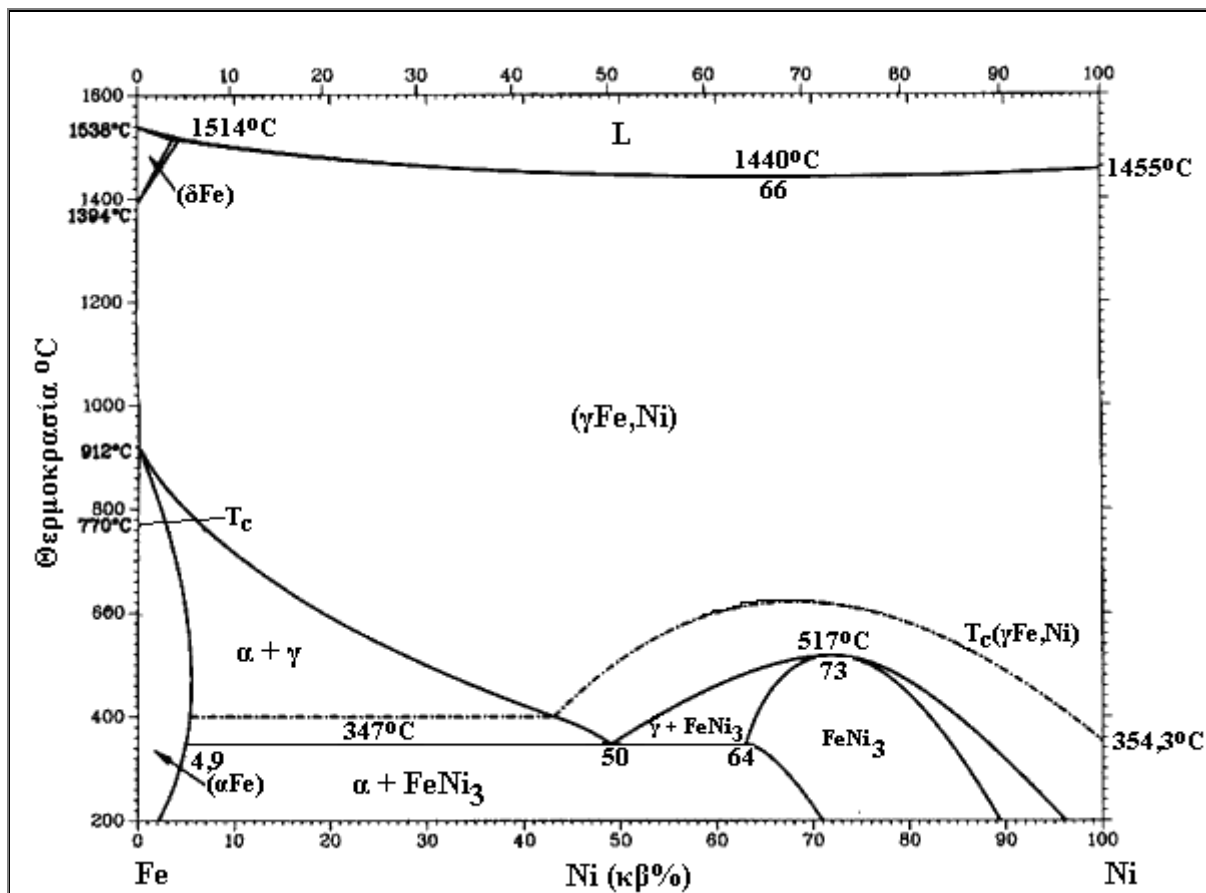
Α. Διμερή Διαγράμματα:



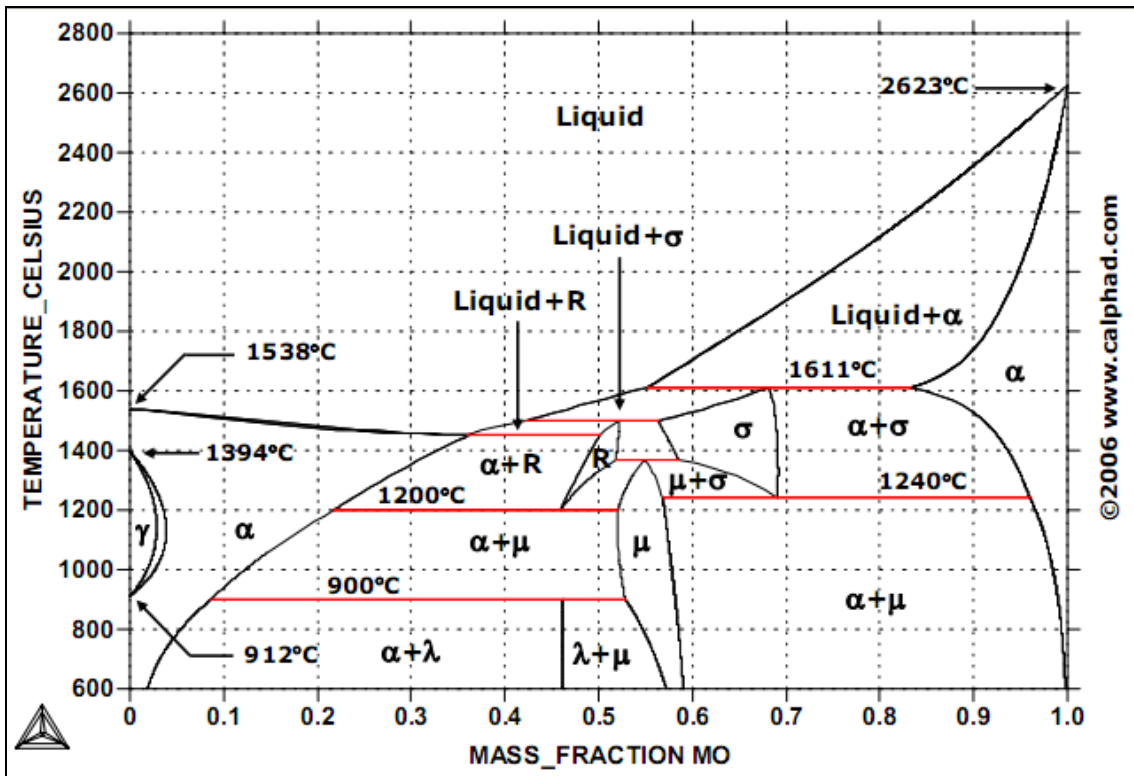
1. Διμερές διάγραμμα Fe-Cr (600-2000°C) [249].



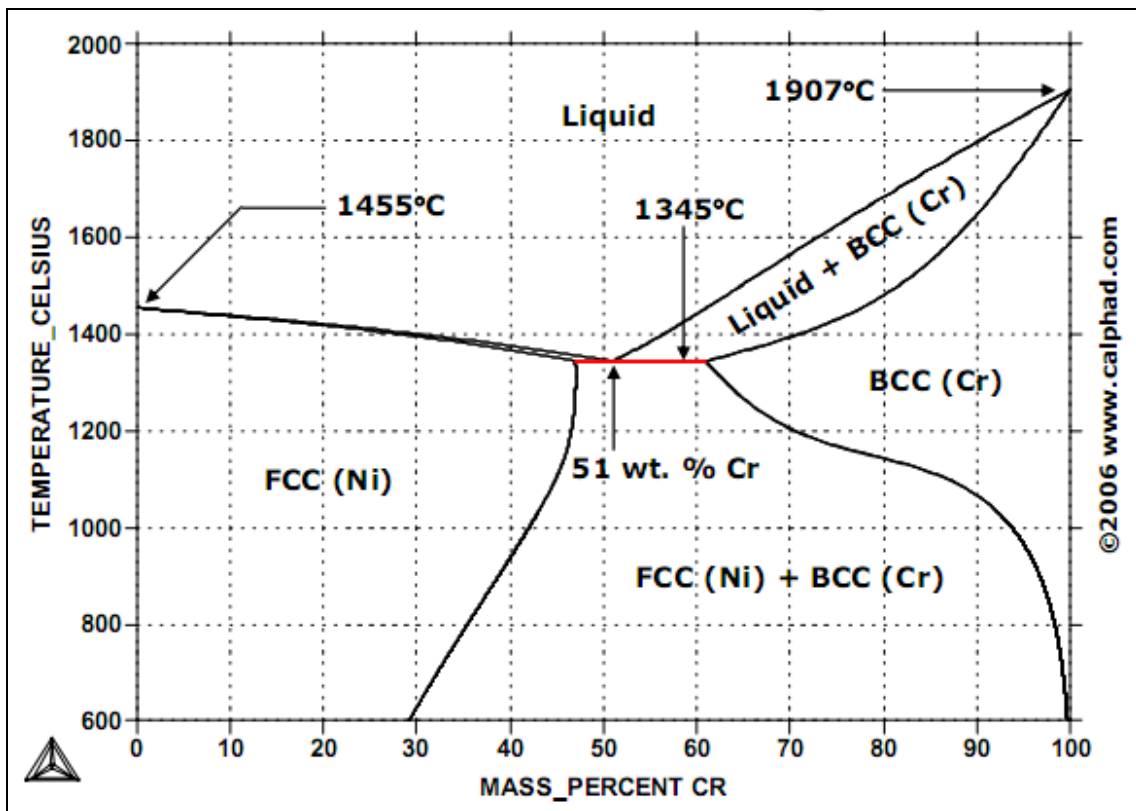
2. Διμερές διάγραμμα Fe-Ni (600-1600°C) [249].



3. Διμερές διάγραμμα Fe-Ni (200-1600°C) [249].

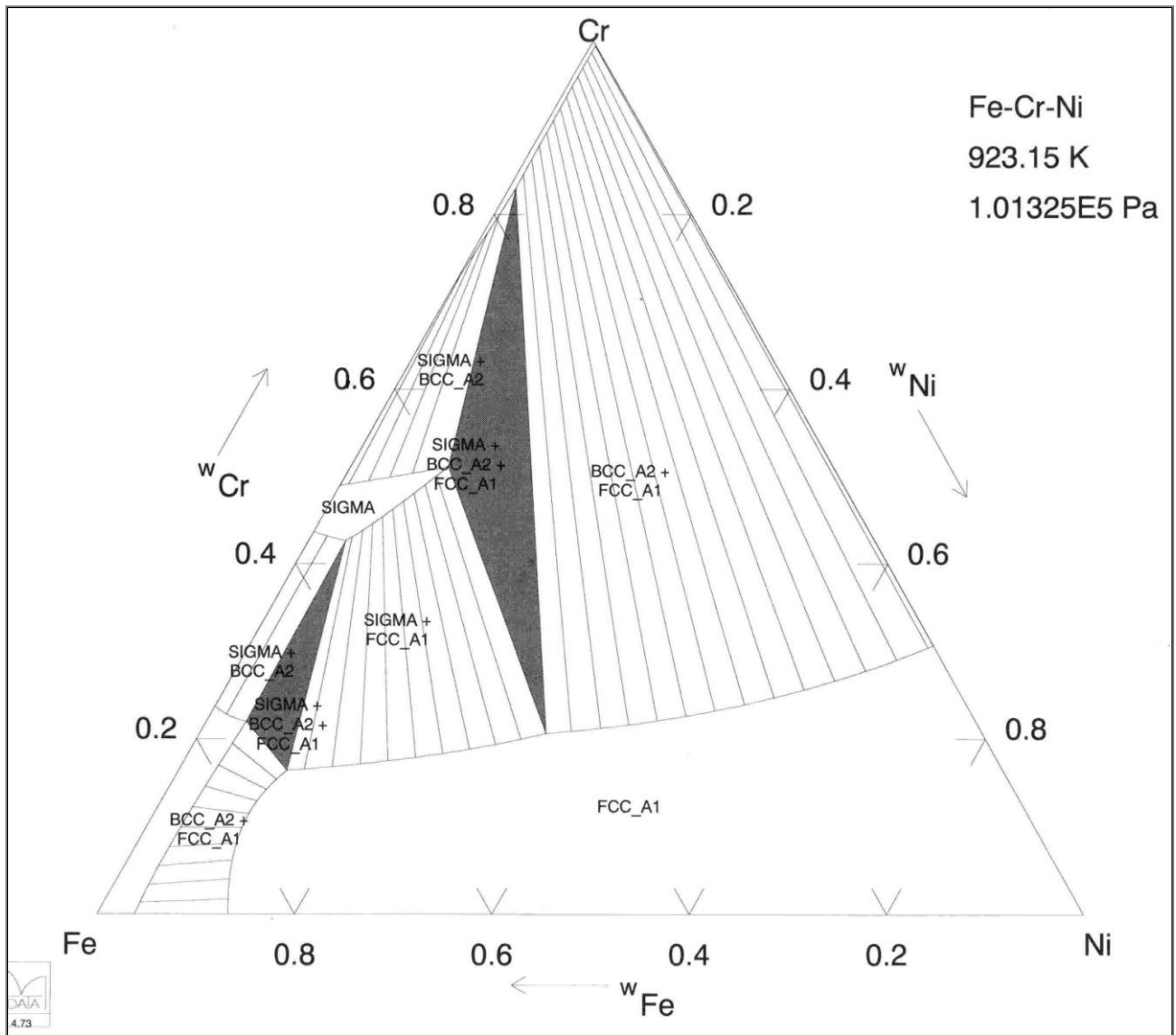


4. Διμερές διάγραμμα Fe-Mo (600-2800°C) [249].

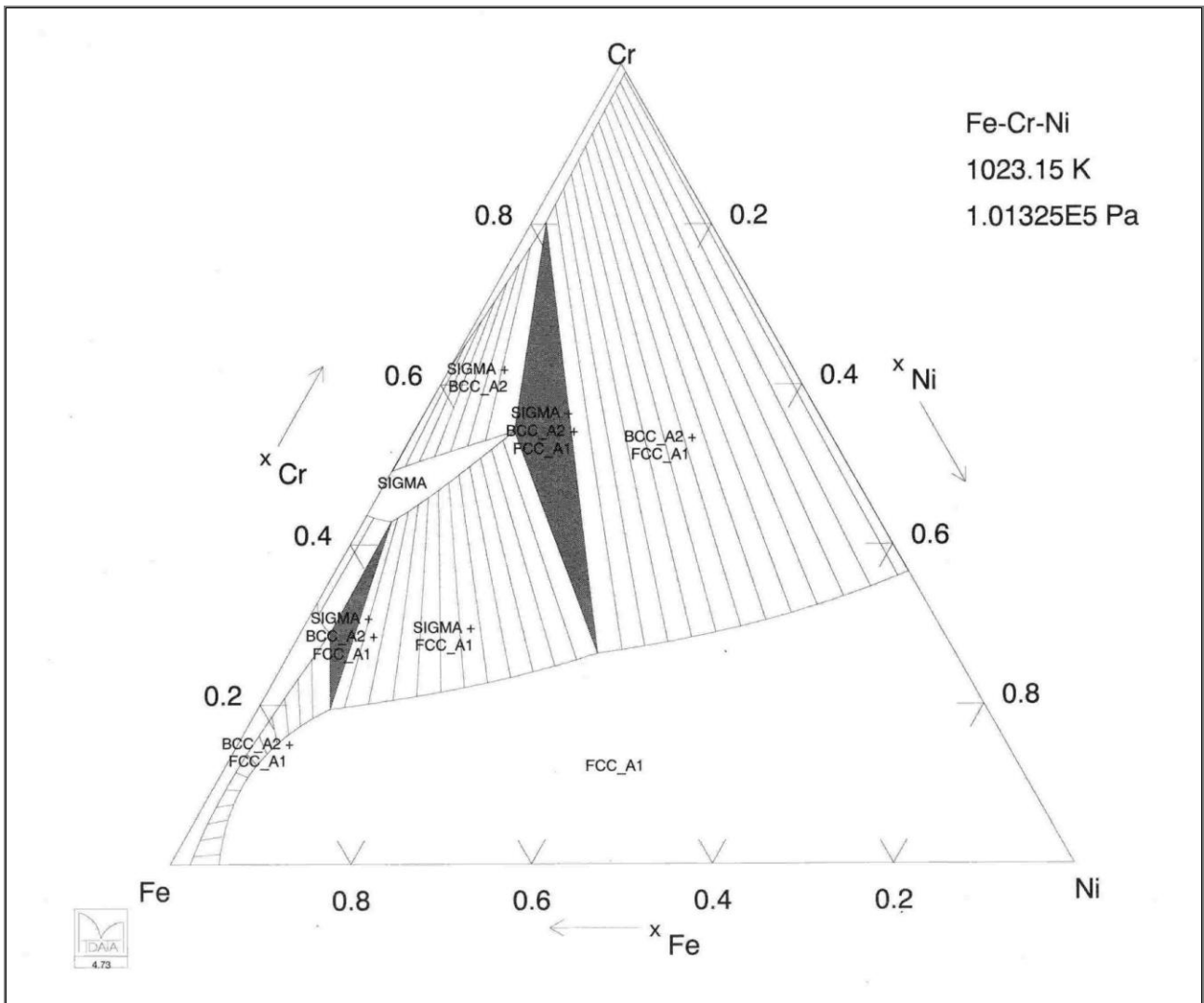


5. Διμερές διάγραμμα Ni-Cr (600-2000°C) [249].

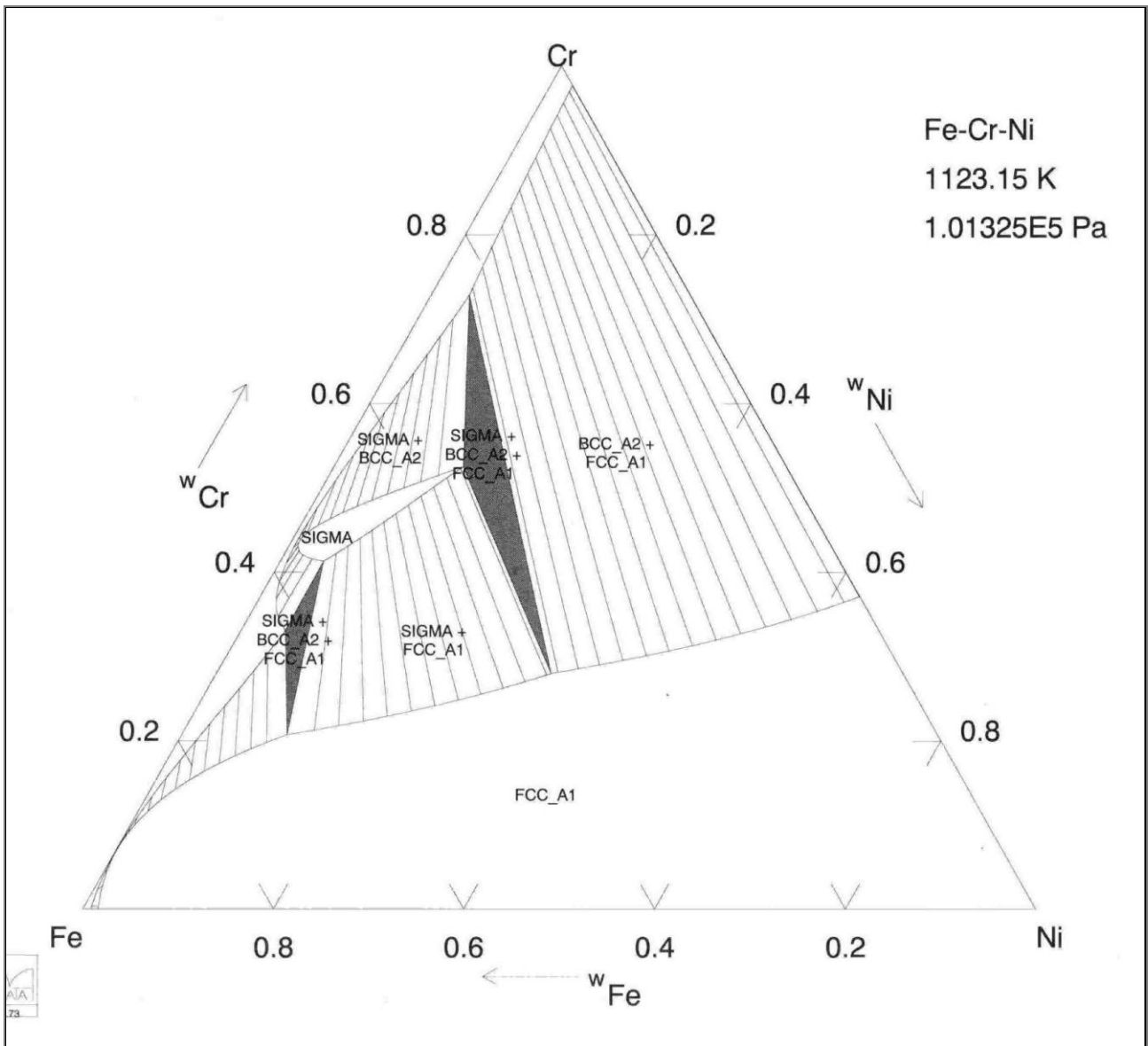
Β. Τριμερή Διαγράμματα (Fe-Cr-Ni):



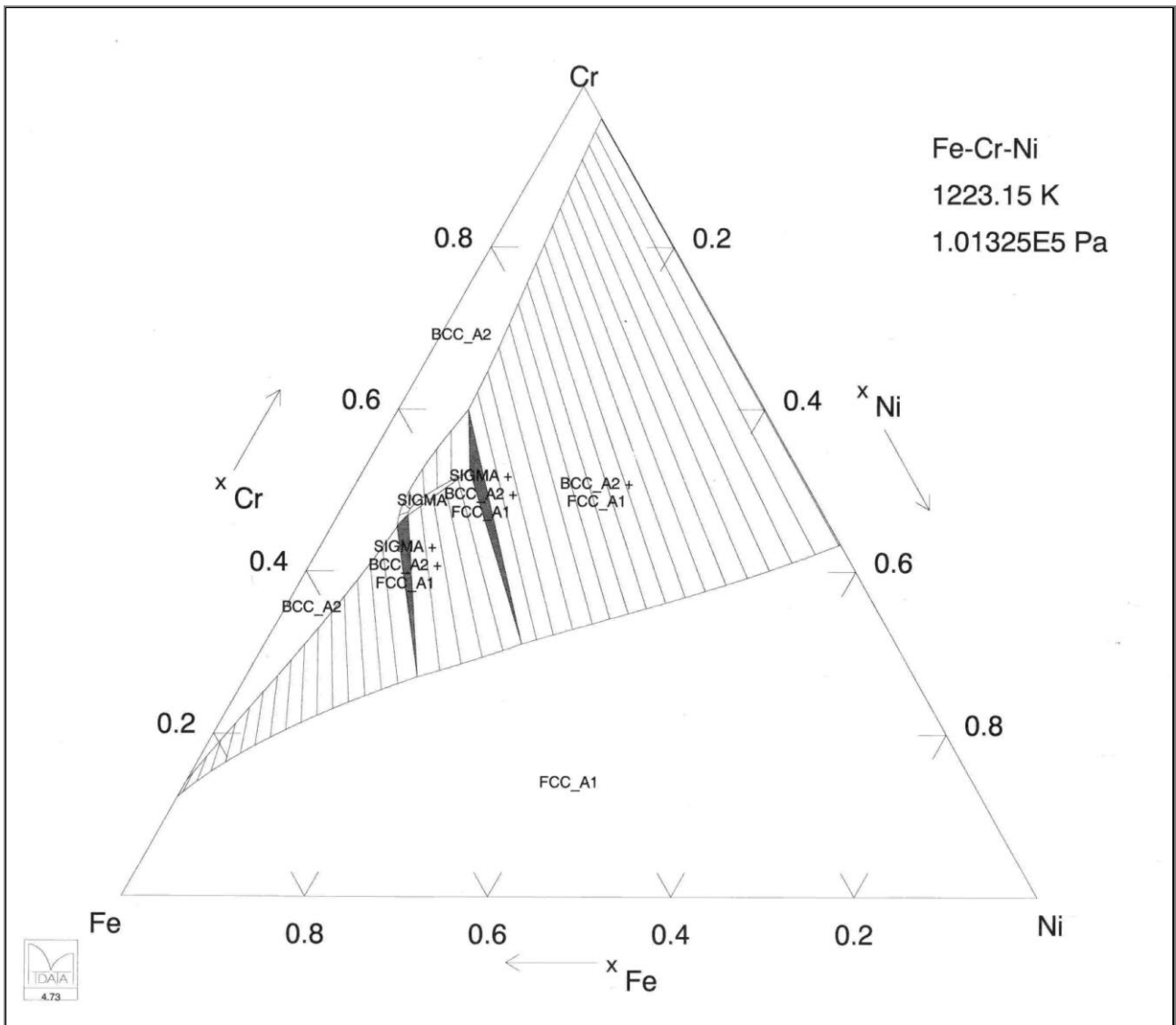
6. Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni (650°C) (MT-DATA).



7. Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni (750°C) (MT-DATA).



8. Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni (850°C) (MT-DATA).



9. Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni (950°C) (MT-DATA).