



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΠΕΡΩΣΤΕΝΙΤΙΚΩΝ
ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

Τσακτσήρας Κωνσταντίνος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γ. Φούρλαρης



Οκτώβριος 2015

ΑΘΗΝΑ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (MMC) ΣΤΟΝ
ΥΠΕΡΩΣΤΕΝΙΤΙΚΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ 254 ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ
ΤΟΞΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ**

Διπλωματική Εργασία

Τσακτσήρας Κωνσταντίνος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γ. Φούρλαρης

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

(Υπογραφή)

.....
Γ. Φούρλαρης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Ε. Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Σ. Παπαευθυμίου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως αντικείμενο, την παρασκευή και τη μελέτη σύνθετων επιστρωμάτων μεταλλικής μήτρας, στους ανοξείδωτους χάλυβες S32100 και S31254, καθώς και τη συσχέτιση της μικροδομής κάποιων δοκιμίων με τη σκληρότητά τους.

Οι μέθοδοι συγκόλλησης που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των επιστρωμάτων, ήταν το τόξο βολφραμίου-αδρανούς αερίου (TIG) και το τόξο μεταφοράς πλάσματος (PTA). Οι κεραμικές φάσεις ενίσχυσης οι οποίες επιλέχθηκαν, ήταν το καρβίδιο του τιτανίου (TiC) και το αζίδιο του τιτανίου (TiN). Παράλληλα με της κεραμικές φάσεις ενίσχυσης, επιλέχθηκαν και οι μεταλλικές προσθήκες σιδήρου (Fe) και νικελίου (Ni), με σκοπό τη σταθεροποίηση του τόξου της συγκόλλησης. Η μελέτη της μικροδομής, καθώς και η αξιολόγηση των επιστρωμάτων, πραγματοποιήθηκαν κυρίως με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων X (EDS), αλλά και με την χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD). Οι μικροσκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ψηφιακό μικροσκληρόμετρο τύπου Vickers, υπό σταθερό φορτίο και χρόνο για όλα τα δοκίμια. Παρήχθησαν συνολικά πέντε δοκίμια, τα οποία ονομάστηκαν σύμφωνα με το μέταλλο βάσης, τη φάση ενίσχυσης και την μεταλλική προσθήκη. Σε όλα τα δοκίμια μελετήθηκε η μικροδομή τους, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε τρία δοκίμια πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις XRD, ενώ σε δύο δοκίμια πραγματοποιήθηκαν και μικροσκληρομετρήσεις.

Όλα τα επιστρώματα παρουσίασαν μεταλλουργική σύνδεση με το υπόστρωμα, χωρίς πόρους, εγκλείσματα ή ασυνέχειες, με ελάχιστες εξαιρέσεις στην επιφάνεια κάποιων δοκιμίων. Παρά ταύτα, δεν παρουσίασαν την επιθυμητή πυκνότητα ή ομοιομορφία, της κεραμικής φάσης στο επίστρωμα. Κατά τη σάρωση παρουσιάστηκαν δύο προβλήματα, τα οποία έπαιξαν καθοριστικό ρόλο, στην υπερβολική αραίωση της κεραμικής φάσης στο επίστρωμα. Η μεγάλη θερμική παροχή του τόξου, δημιούργησε ζώνη τήξης με μεγάλο βάθος, που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του επιστρώματος, σε σχέση με το αναμενόμενο. Επίσης η εκτίναξη κομματιών πάστας κατά τη σάρωση, οδήγησε στη μείωση του όγκου της κεραμικής φάσης, αλλά και της μεταλλικής προσθήκης.

Παρατηρήθηκε πως η διαβρεξιμότητα του TiC, είναι καλύτερη σε σχέση με τη διαβρεξιμότητα του TiN, στο λουτρό του 254, για τις αντίστοιχες μεταλλικές προσθήκες. Η μέγιστη πυκνότητα κεραμικής φάσης στο επίστρωμα, παρατηρήθηκε για το συνδυασμό TiC-Ni, ενώ μηδενική διείδυση παρουσίασε ο συνδυασμός TiN-Fe. Γενικά η προσθήκη

νικελίου αύξησε τη διαβρεξιμότητα, των κεραμικών φάσεων στο λουτρό, σε σχέση με την προσθήκη σιδήρου.

Abstract

The present Diploma thesis, seeks to manufacture and examine composite coatings on S32100 and S31254 stainless steels, as well as the correlation between microstructure and hardness of certain samples.

The welding methods used for the coatings production, were Tungsten Inert Gas (TIG) and Plasma Transfer Arc (PTA), while the ceramic reinforcing materials were titanium carbide (TiC) and titanium nitrate (TiN). Alongside the ceramic reinforcing materials, metal additions of iron (Fe) and nickel (Ni) were selected, in order to stabilize the welding arc. Microstructure analysis and evaluation of coatings were performed using Scanning Electron Microscopy (SEM), in combination with X-ray microanalysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Type Vickers machine was used for microhardness measurements, under standard load and time. As a result, five samples were manufactured, which were named according to the base metal, the ceramic reinforce material and the metal addition. All sample's microstructure was examined using SEM, three samples have been analyzed by XRD and two samples were examined for their hardness.

All coatings presented metallurgical bonding with the substrate, without cavities or inclusions, with few exceptions on the surface of some samples. Nevertheless, the ceramic phase in coatings, did not have the desirable density or uniformity. During the welding procedure, two problems presented, which affected the dilution of the ceramic phase, in the coatings. The high thermal supply, created a fusion zone with great depth, increasing the coating volume. Also the injections of the coating materials, due to the flow of the shielding gas, led to reduction in volume, of the ceramic and the metallic phase.

Titanium carbide's wettability is better, compared to titanium nitrate, in molten 254, for the respective metal additions. The maximum density for the ceramic phase in the 254 coating, observed in combination TiC-Ni, while zero penetration observed in combination TiN-Fe. In conclusion, the nickel addition increased wettability, compared to iron addition.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Δρ. Γεώργιο Φούρλαρη, για την επίβλεψη και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τον ευχαριστώ για τον χρόνο που διέθεσε και την προθυμία του για την απάντηση των αποριών μου.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Ε. Χριστοφόρου και τον κ. Σ. Παπαευθυμίου, για την τιμή που μου έκαναν με την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Π. Σκαρβέλη, τον Σ. Δεληγιάννη, την Μ. Γεωργίου και την Β. Οικονόμου για την καθοδήγηση, την βοήθειά τους σε πρακτικά ζητήματα και για τον χειρισμό του SEM. Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Π. Τσακιρίδη για την βοήθειά που παρείχε σε θέματα του SEM και XRD, για την βοήθειά του στην διεξαγωγή αποτελεσμάτων και για την άψογη συνεργασία του. Ευχαριστώ τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Ιωάννη Χαρλαμπίτα για την καθοδήγηση και βοήθειά του σε πρακτικά ζητήματα που προέκυψαν εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας.

Ευχαριστώ όλο το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την διακριτική τους παρουσία και συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου. Τέλος ευχαριστώ όλα τα φιλικά μου πρόσωπα για την ηθική τους υποστήριξη.

Πίνακας περιεχομένων

1	Εισαγωγή.....	1
2	Στόχοι-Σκοποί.....	5
3	Θεωρητικό μέρος.....	6
3.1	Ανοξείδωτοι χάλυβες.....	6
3.1.1	Γενικά στοιχεία ανοξείδωτων χαλύβων.....	6
3.1.1.1	Ονοματολογία ανοξείδωτων χαλύβων.....	8
3.1.2	Ταξινόμηση ανοξείδωτων χαλύβων.....	8
3.1.3	Επίδραση κραματικών στοιχείων.....	10
3.1.3.1	Χρόμιο.....	10
3.1.3.2	Νικέλιο.....	11
3.1.3.3	Μολυβδαίνιο.....	12
3.1.3.4	Άζωτο.....	13
3.1.3.5	Μαγγάνιο.....	13
3.1.3.6	Άνθρακας.....	14
3.1.3.7	Λοιπά στοιχεία.....	14
3.1.4	Κατακρημνίσματα και ενδομεταλλικές ενώσεις στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.....	15
3.1.4.1	Καρβίδια.....	16
3.1.4.2	Νιτρίδια.....	17
3.1.4.3	Φάση σ.....	18
3.1.4.4	Φάση χ.....	19
3.1.4.5	Φάση Laves.....	20
3.1.5	Γενικές θερμοδυναμικές αρχές-Διαγράμματα φάσεων ισορροπίας.....	20
3.1.5.1	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr.....	21
3.1.5.2	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni.....	22
3.1.5.3	Τριμερές Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni.....	23
3.1.5.4	Διάγραμμα Schaeffler – Delong.....	25
3.1.6	Ωστενιτικοί Ανοξείδωτοι Χάλυβες.....	26
3.1.6.1	S32100.....	30

3.1.7	Υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες	33
3.1.7.1	S31254	33
3.2	Μέθοδοι παρασκευής επιστρωμάτων	35
3.2.1	<i>Tungsten Inert Gas (TIG)</i>	35
3.2.2	<i>Plasma Transfer Arc (PTA)</i>	36
3.3	Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (metal matrix composites ή MMC)	38
3.3.1	<i>Καρβίδιο του τιτανίου (TiC)</i>	39
3.3.2	<i>Αζίδιο του τιτανίου (TiN)</i>	40
3.4	Διαβρεξιμότητα (Wettability).....	42
4	Πειραματικό μέρος.....	45
4.1	Περιγραφή υλικού	45
4.2	Προετοιμασία δοκιμίων.....	45
4.2.1	<i>Κοπή δοκιμίων</i>	45
4.2.2	<i>Επίστρωση της πάστας</i>	46
4.2.3	<i>Σάρωση</i>	47
4.2.4	<i>Εγκιβωτισμός</i>	49
4.2.5	<i>Λείανση</i>	50
4.2.6	<i>Στίλβωση</i>	50
4.2.7	<i>Ηλεκτρολυτική προσβολή</i>	51
4.3	Μέθοδοι εξέτασης μικροδομής	52
4.3.1	<i>Οπτικό μικροσκόπιο</i>	52
4.3.2	<i>Περίθλαση ακτίνων X (XRD)</i>	52
4.3.3	<i>Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)</i>	52
4.3.4	<i>Δοκιμές μικροσκληρότητας</i>	53
5	Αποτελέσματα.....	55
5.1	Εξέταση μικροδομής	55
5.1.1	<i>Δοκίμιο 254 AR</i>	56
5.1.2	<i>Δοκίμιο 321 AR</i>	57
5.1.3	<i>Δοκίμιο 321 TiC-Ni</i>	60

5.1.4	<i>Δοκίμιο 254 TiC-Fe</i>	66
5.1.5	<i>Δοκίμιο 254 TiC-Ni</i>	71
5.1.6	<i>Δοκίμιο 254 TiN-Fe</i>	79
5.1.7	<i>Δοκίμιο 254 TiN-Ni</i>	89
5.2	Δοκιμές μικροσκληρότητας.....	95
6	Συζήτηση αποτελεσμάτων	97
6.1	Μελέτη της μικροδομής	97
6.1.1	<i>Μικροδομή του 321 AR και του 254 AR</i>	98
6.1.2	<i>Μικροδομή του 321 TiC-Ni</i>	98
6.1.3	<i>Μικροδομή του 254 TiC-Fe</i>	98
6.1.4	<i>Μικροδομή του 254 TiC-Ni</i>	99
6.1.5	<i>Μικροδομή του 254 TiN-Fe</i>	100
6.1.6	<i>Μικροδομή του 254 TiN-Ni</i>	101
6.2	Συσχέτιση μικροδομής-μικροσκληρότητας.....	101
7	Συμπεράσματα	102
8	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	104
9	Βιβλιογραφία	105

1

Εισαγωγή

Για πολλά χρόνια η σειρά 300 ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων υπήρξε ο κυριότερος πυλώνας για εφαρμογές σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, παρόλο το αρκετά υψηλό κόστος. Στις αρχές του 80 μια νέα κατηγορία, οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, έρχεται να συμπληρώσει αυτό το κενό σαν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία ανοξειδωτων χαλύβων, με συμφέρουσα αναλογία κόστους-ιδιοτήτων. Ακριβής ορισμός δεν υπάρχει στη βιβλιογραφία, έτσι υπερωστενιτικοί ορίζονται οι : Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες με υψηλότερα ποσοστά χρωμίου, νικελίου, μολυβδαινίου και αζώτου με συνέπεια η περιεκτικότητα σε σίδηρο να είναι κοντά ή και χαμηλότερη από 50%.

Ο κύριος λόγος ανάπτυξης των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων ήταν η ανεπάρκεια των ήδη παραγόμενων ανοξειδωτων κραμάτων σε ακραία και ιδιαίτερα διαβρωτικά φαινόμενα. Έτσι η αύξηση των στοιχείων κραμάτωσης όπως το νικέλιο, το μολυβδαίνιο, το χρώμιο και το άζωτο επέφεραν τα επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά τη διάβρωση με βελονισμούς, τη διάβρωση οπών καθώς και την εργοδιάβρωση, οι οποίες παρατηρούνται σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Επίσης λόγω χαμηλού ποσοστού του άνθρακα (κάτω από 0,02%), ο οποίος δεσμεύει το χρώμιο στα όρια των κόκκων, δεν παρατηρείται διακρυσταλλική διάβρωση.

Οι εφαρμογές που βρίσκουν οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες ποικίλουν εξαιτίας και των χαρακτηριστικών τους ιδιοτήτων:

- Θαλάσσια περιβάλλοντα: θαλάσσιες κατασκευές, συστήματα αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, εναλλάκτες θερμότητας με θαλασσινό νερό, σωλήνες συμπίεσης, κ.α.
- Χημικά εργοστάσια: κατασκευής υπολογιστών, παραγωγής δισφαινόλης Α, παραγωγής μαύρου άνθρακα, κ.α.
- Βιομηχανία πολτού και χάρτου: συστήματα λεύκανσης-καθαρισμού, κ.α.
- Φαρμακοβιομηχανία: φυγοκεντρικοί διαχωριστές, δεξαμενές αντιδράσεων, κ.α.
- Βιομηχανία τροφίμων: δεξαμενές ζύμωσης σάλτσας σόγιας, δεξαμενές άλατος, κ.α.
- Συστήματα πρόληψης της ρύπανσης: εγκαταστάσεις αποθείωσης καυσαερίων σε θερμοηλεκτρικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, κ.α.

Αναλυτικότερα, κοινοί ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες όπως ο 316 και ο 304, αλλά και ο υψηλά κραματωμένος 904L είναι επιρρεπείς στην εργοδιάβρωση σε διαλύματα πλούσια σε χλωριόντα, θειούχα και υδροχλωρικά οξέα, με αυξανόμενη επίδραση για υψηλές θερμοκρασίες. Όπως παρατηρούμε και στον παρακάτω πίνακα είναι προφανής η βελτιωμένη αντοχή, του 254, στην εργοδιάβρωση σε σχέση με τους παραπάνω ανοξείδωτους χάλυβες.

Πίνακας 1.1 Σύγκριση των κραμάτων 316, 904L και 254 SMO σε διάβρωση και εργοδιάβρωση.

Stress corrosion cracking tests in boiling 25% NaCl solution, pH=1.5. U-bend specimens.		
ASTM TP316	<150 h	Pitting
'904L'	No failure (1000 h)	Crevice corrosion
254 SMO	No failure (1000 h)	No attack

Stress corrosion cracking tests. Drop evaporation method*. Stress: 0.9xR_{p0.2}	
Grade	Time to failure hours
ASTM TP316	105
'904L'	225
254 SMO	425

* A 0.1 M NaCl solution is allowed to drop slowly onto an electrically heated tensile test specimen at 300 °C (570 °F).

Παράλληλα με την βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση, που είναι και ο πρωτεύων στόχος της ανάπτυξης των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, η υψηλή προσθήκη σε άζωτο επιφέρει αύξηση 50-100% στο όριο διαρροής, διατηρώντας παράλληλα την ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα στα ικανοποιητικά επίπεδα που χαρακτηρίζουν τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Όσον αναφορά τη συγκολλησιμότητα των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, παρουσιάζεται αρκετά καλή, χωρίς να χρειάζεται προθέρμανση ή θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση. Κατάλληλες μέθοδοι συγκόλλησης αναφέρονται οι χειρωνακτικές μέθοδοι ηλεκτρικού τόξου με επικαλυμμένο ηλεκτρόδιο και οι μέθοδοι με προστατευτικό αέριο όπως η TIG, η PTA και η MIG. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά την συγκόλληση δεδομένου του ότι η περιοχή τήξης αλλά και η θερμικά επηρεασμένη ζώνη δεν πρέπει να χάσουν τις αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες.

Η συγκόλληση πλήρως ωστενιτικών χαλύβων εμπεριέχει συνήθως τον κίνδυνο θερμής ρωγμάτωσης στην περιοχή τήξης, κυρίων όταν η περιοχή της συγκόλλησης υφίσταται κάποιο φορτίο. Η καθαρότητα όμως του κράματος περιορίζει την πιθανότητα αυτή. Άλλος ένας παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει σε θερμή ρωγμάτωση στην περιοχή τήξης είναι η επαφή με κράματα χαλκού που χρησιμοποιούνται συνήθως για ταχύτερη ψύξη της περιοχής συγκόλλησης, καλό είναι επομένως να αποφεύγεται η χρήση τους. Ομοίως με του υπόλοιπους ωστενιτικούς χάλυβες οι υπερωστενιτικοί έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και μεγάλη θερμική διαστολή. Για τον λόγο αυτό η συγκόλληση θα πρέπει να είναι καλά σχεδιασμένη εκ

των προτέρων ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος παραμόρφωσης του συνδέσμου συγκόλλησης.

Όσον αφορά τη σκληρότητα του υπερωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 254 δεν παρουσιάζει διαφορά σε σχέση με του κλασικούς ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες. Η τιμή σκληρότητας του 254 είναι 222 HV, ενδεικτικά η τιμή σκληρότητας του 321 είναι 228 HV. Επομένως η έρευνα στην βελτίωση της σκληρότητας, χωρίς όμως αρνητική επιρροή στις αντιδιαβρωτικές και μηχανικές ιδιότητες, παραμένει ένα ανοιχτό πεδίο.

Στην παρούσα εργασία παράχθηκαν και μελετήθηκαν σύνθετα επιστρώματα μεταλλικής μήτρας (MMC) όπου ως μέταλλο βάσης επιλέχθηκε ο υπερωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας 254 με σωματίδια ενίσχυσης TiC και TiN, με σκοπό την αύξηση της σκληρότητας του μετάλλου βάσης. Επίσης επιλέχθηκαν τα μέταλλα προσθήκης Fe και Ni, με σκοπό την βελτίωση της διείδυσης της φάσης ενίσχυσης στο μέταλλο βάσης και τη σταθεροποίηση του τόξου. Τέλος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας για τη συγκριτική συνεισφορά των φάσεων ενίσχυσης στο επίστρωμα.

2

Στόχοι-Σκοποί

Οι κύριοι στόχοι της παρούσας εργασίας είναι οι εξής:

- Παραγωγή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (MMC), με τη μέθοδο PTA (plasma transfer arc), σε μορφή επιφανειακού στρώματος, χρησιμοποιώντας ως μητρικό υλικό τον υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 254, με φάση ενίσχυσης τις κεραμικές ενώσεις TiC, TiN και με μεταλλικές προσμίξεις Fe και Ni.
- Μελέτη της μικροδομής των επιστρωμάτων με χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, περίθλασης ακτίνων-X και μικροσκληρομέτρησης Vickers.
- Αξιολόγηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη διείδυση της φάσης ενίσχυσης στο μητρικό υλικό και δικαιολόγηση των αποτελεσμάτων.
- Συσχέτιση της μικροδομής των επιστρωμάτων με τα αποτελέσματα των μικροσκληρομετρήσεων Vickers και σύγκριση της σκληρότητάς τους με αυτή του μετάλλου βάσης.
- Παραγωγή σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας, με τη μέθοδο TIG, σε μορφή επιφανειακού στρώματος με μητρικό υλικό τον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 316, φάση ενίσχυσης την κεραμική ένωση TiN και μεταλλική προσθήκη Ni.

3

Θεωρητικό μέρος

3.1 Ανοξειδωτοι χάλυβες

3.1.1 Γενικά στοιχεία ανοξειδωτων χαλύβων

Για το 2014 η παγκόσμια παραγωγή χάλυβα ήταν 1.637 εκατομμύρια τόνοι εκ των οποίων 41,7 εκατομμύρια ήταν ανοξειδωτος χάλυβας. Αυτό αντιστοιχεί στο 2,56% κ.β. της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα. Το ποσοστό αυτό βέβαια δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική αξία των ανοξειδωτων χαλύβων που είναι πλέον αναντικατάστατοι σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών για αρκετές δεκαετίες τώρα.

Τα πρώτα πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τους άγγλους Stoddard και Farraday το 1820 και από τον Frenchman Pierre Berthier το 1821, οι οποίοι παρατήρησαν ότι χάλυβες ελαφρά κραματωμένοι με χρώμιο είχαν καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση από ορισμένα οξέα σε σχέση με τους συνηθισμένους χάλυβες.

Το 1872 οι Woods και Clark κατοχυρώνουν την πατέντα ενός κράματος σιδήρου με 30-35% κ.β. χρώμιο, ενώ το 1875 ο Brustlein αναπτύσσει τεχνικές χάλυβα με χαμηλά ποσοστά άνθρακα.

Άλλο ένα πολύ σημαντικό βήμα για την ανάπτυξη των ανοξειδωτων χαλύβων στάθηκε η ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής παραγωγής χρωμίου χωρίς άνθρακα, από τον Hans Goldschmidt.

Η διερεύνηση και η κατανόηση των ιδιοτήτων που προσδίδει το χρώμιο στον χάλυβα, ήρθε το 1911 από τους Monnartz και Borchers οι οποίοι ανακάλυψαν ότι η κρίσιμη συγκέντρωση για την απόκτηση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων σε χρώμιο είναι 10,5%κ.β. Μελέτησαν επίσης την επίδραση του μολυβδαινίου στην αντοχή στη διάβρωση.

Το 1913 παράγεται από τον Brearley χάλυβας με 12,8%κ.β. χρώμιο και 0,24%κ.β. άνθρακα, το οποίο είναι και ο πρώτος επίσημα ανοξειδωτος χάλυβας.

Τον τελευταίο αιώνα οι χάλυβες χρησιμοποιούνται για λόγους οικονομικούς (π.χ. χημική βιομηχανία, βιομηχανία πετρελαίου), για λόγους αισθητικούς (π.χ. αρχιτεκτονική, αυτοκινητιβιομηχανία) ή για λόγους υγιεινής (π.χ. μαγειρικά σκεύη, χειρουργικά εργαλεία).

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι κράμα σιδήρου, άνθρακα και χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5 % κ.β. Το χρώμιο, λόγω της μεγαλύτερης συγγένειας του με το οξυγόνο, δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (5 – 15 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και τη διάβρωση. Εκτός από χρώμιο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως νικέλιο Ni, μολυβδαίνιο Mo, μαγγάνιο Mn, κ.λπ. ανάλογα τις τελικές ιδιότητες που ζητούνται. Μία εξαιρετική ιδιότητα του ανοξειδωτου χάλυβα είναι ότι η προστατευτική μεμβράνη του οξειδίου του χρωμίου αναπαράγεται αυτόματα σε περίπτωση που καταστραφεί ή απομακρυνθεί.

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι από τα πλέον ανακυκλώσιμα υλικά, αφού η ποιότητά του δεν υποβαθμίζεται με τον χρόνο. Έτσι υπολογίζεται ότι περίπου το 82% του ανοξειδωτου χάλυβα που χρησιμοποιείται σήμερα θα ανακυκλωθεί στο μέλλον για την παραγωγή νέου χάλυβα.

Η παραγωγική διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε φούρνο ηλεκτρικού τόξου, όπου τήκονται οι πρώτες ύλες οι οποίες είναι : scrap(ανακυκλώσιμο υλικό κραματωμένο και μη), και κραματικά στοιχεία.

Η απομάκρυνση του άνθρακα, του θείου και κάποιες φορές του αζώτου πραγματοποιείται στον μετατροπέα χάλυβα με τη μέθοδο του AOD (Argon Oxygen Decarburization). Μια εναλλακτική μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η VOD

(Vacuum Oxygen Decarburization) η οποία εφαρμόζεται όταν απαιτείται πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα ή αζώτου.

3.1.1.1 Ονοματολογία ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες ταυτοποιούνται με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- με αριθμούς σύμφωνα με το Unified Numbering System (UNS), που αναπτύχθηκαν από την American Society for Testing and Materials (ASTM) και από την Society of Automotive Engineers (SAE) για όλα τα εμπορικά μέταλλα και κράματα,
- με σύστημα αρίθμησης σύμφωνα με το American Iron and Steel Institute (AISI) και
- με ονόματα που στηρίζονται σε συντομογραφίες συστάσεων, σε ονομασίες με ιδιοκτησιακά δικαιώματα και σε εμπορικά σήματα.

Οι αριθμοί κατά το UNS περιλαμβάνουν έξι σύμβολα, δηλ. ένα γράμμα ακολουθούμενο από πέντε αριθμούς (π.χ. S31254, S32654). Ενώ, κατά το AISI (American Iron and Steel Institute) χρησιμοποιείται ένα, πολύ πιο εύκολο από μνημονικής απόψεως, σύστημα με τρεις αριθμούς, οι οποίοι σε μερικές περιπτώσεις ακολουθούνται από ένα γράμμα, π.χ. οι ωστενιτικοί προσδιορίζονται με αριθμούς από τις σειρές 200 και 300.

3.1.2 Ταξινόμηση ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες διαίρουνται σε τρεις κύριες κατηγορίες ανάλογα με το σύστημα κρυστάλλωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος:

- **Ωστενιτικοί:** Πρόκειται για ανοξειδωτους χάλυβες με κύρια φάση τον ωστενίτη (γ -Fe). Περιέχουν ελάχιστο άνθρακα συνήθως $< 0,08\%$ κ.β. C, αλλά μερικοί περιέχουν έως $0,15\%$ κ.β. C και τουλάχιστον 16% κ.β. Cr. Ο ωστενίτης σταθεροποιείται, συνήθως, με την προσθήκη Ni, Mn και N, παραμένοντας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, από το σημείο τήξης του κράματος, έως πολύ κάτω από τους 0°C . Επειδή ο ωστενίτης δεν είναι φερρομαγνητικός, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι δεν είναι μαγνητικοί. Επίσης οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία.

Οι πιο κοινοί ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες είναι ο 18/8 (18% κ.β. Cr, 8% κ.β. Ni) και ο 18/10 (18% κ.β. Cr, 10% κ.β. Ni), που ανήκουν στην σειρά 300, σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE.

Στην κατηγορία των ωστενιτικών χάλυβων ανήκουν και τα ειδικά κράματα τα οποία γενικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα πυρίμαχα κράματα και τα κράματα υψηλού αζώτου. Το άζωτο προστίθεται κυρίως για να αυξηθεί η αντοχή και να βελτιωθεί η αντίσταση στη διάβρωση οπών, αλλά και για τη σταθεροποίηση του ωστενίτη. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες με τους οποίους ασχολείται η παρούσα εργασία και αναλύονται εκτενέστερα παρακάτω.

Εκτός από τους κοινούς ωστενιτικούς χάλυβες, υπάρχουν και οι λιγότερο ανθεκτικοί μαγγανιούχοι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες της σειρά ANSI 200, οι οποίοι περιέχουν κυρίως Cr και Mn, ενώ το Ni συμμετέχει σε σχετικά μικρή περιεκτικότητα. Υπάρχουν επίσης και οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Ni > 20% κ.β. και Mo > 6% κ.β., για υψηλή αντοχή στην διάβρωση από οξέα, χλώριο και χλωριούχα διαλύματα (π.χ. S31254, S32654).

- Φερριτικοί: Πρόκειται για ανοξειδωτους χάλυβες με κύρια φάση τον φερρίτη (α -Fe) ή τον μαρτενσίτη, ο οποίος είναι μετασταθής φάση που προκύπτει με απότομη ψύξη του ωστενίτη. Χωρίζονται σε τρεις υποκατηγορίες: τους καθαρά φερριτικούς, τους μαρτενσιτικούς και τους χάλυβες που υπόκεινται σκλήρυνση με κατακρήμνιση (Precipitation Hardened steels). Περιέχουν 10,5–27% κ.β. χρώμιο, αλλά ελάχιστο ή καθόλου νικέλιο (< 2% κ.β.). Περιέχουν ωστόσο μολυβδαίνιο ή/και τιτάνιο.

Οι φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες μετασχηματίζονται σε μαρτενσιτικούς με κατάλληλη θερμική κατεργασία. Οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν αυξημένη σκληρότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους ανοξειδωτους χάλυβες. Ένας τυπικός μαρτενσιτικός ανοξειδωτος χάλυβας περιέχει 12–14% κ.β. Cr, 0,2–1% κ.β. Mo, < 2,5%κ.β. Ni και 0,1–1,2% κ.β. C.

Επιπλέον, υπάρχουν μερικοί ανοξειδωτοι χάλυβες που κραματώνονται με μικρά ποσά άλλων στοιχείων, όπως Cu, Ti και Al, έτσι ώστε να έχουν τη δυνατότητα σκλήρυνσης με κατακρήμνιση.

Οι φερριτικοί και οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες ανήκουν στην σειρά AISI-SAE 400, αλλά οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες που έχουν υποστεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση ανήκουν στην σειρά AISI-SAE 600. Ο πλέον γνωστός ανοξειδωτος χάλυβας σκλήρυνσης με κατακρήμνιση είναι ο χάλυβας 17/4PH (AISI-SAE 630), που περιέχει 15–17,5% κ.β. Cr και 3–5% κ.β. N.

- Διφασικοί: Οι διφασικοί ή ωστενοφερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (duplex) περιέχουν ωστενίτη και φερρίτη σε αναλογία που κυμαίνεται από 50:50 έως 40:60. Συνήθως περιέχουν 19–28% κ.β. Cr, < 5% κ.β. Mo και σχετικά χαμηλά ποσοστά Ni σε σχέση με τους ωστενιτικούς. Επίσης στους διφασικούς χρησιμοποιείται ως κραματικό στοιχείο το άζωτο, με σκοπό τη σταθεροποίηση του ωστενίτη. Παρουσιάζουν εξίσου καλή αντοχή στην διάβρωση με τους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, αλλά είναι πιο μαλακοί. Ο πιο κοινός διφασικός ανοξειδωτος χάλυβας είναι ο AISI-SAE 2205 (UNS S31803/S32205).

Αξίζει να αναφέρουμε ότι το 75% της παγκόσμιας παραγωγής ανοξειδωτου χάλυβα είναι ωστενιτικοί, ακολουθούν οι φερριτικοί με 24% και τέλος οι μαρτενσιτικοί και οι PH χάλυβες αποτελούν μόλις το 1% της παγκόσμιας παραγωγής.

3.1.3 Επίδραση κραματικών στοιχείων

3.1.3.1 Χρώμιο

Το χρώμιο είναι το στοιχείο το οποίο προσδίδει στον ανοξειδωτο χάλυβα την εξαιρετική του αντοχή στη διάβρωση. Δημιουργώντας ένα λεπτό διάφανο φιλμ οξειδίων (Cr_2O_3) παθητικοποιεί την επιφάνεια μην επιτρέποντας την περαιτέρω οξείδωση του χάλυβα. Το ελάχιστο ποσοστό χρωμίου, που χρειάζεται για να δημιουργηθεί το φιλμ αυτό, είναι 10,5% κ.β., αν και στην αναλογία αυτή το παθητικό επίστρωμα δεν είναι αρκετά συνεκτικό προσφέροντας προστασία μόνο για ήπιες διαβρωτικές συνθήκες. Για αυτό τον λόγο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες δεν έχουν κάτω από 12% κ.β. χρώμιο. Αντιθέτως τα μεγάλα ποσοστά σε χρώμιο ενισχύουν την παρουσία μη επιθυμητών φάσεων όπως η σ.

Οι κύριες ιδιότητες του χρωμίου που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του ανοξειδωτού χάλυβα είναι οι εξής:

- Το χρώμιο είναι α-φερρογόνο στοιχείο προωθώντας τον σχηματισμό και τη διατήρηση του φερρίτη στη μικροδομή του ανοξειδωτού χάλυβα.
- Είναι έντονα καρβιδιογόνο. Η δέσμευση του χρωμίου με τον άνθρακα, που πραγματοποιείται στα όρια των κόκκων, δημιουργεί προβλήματα στην αντιδιαβρωτική του συμπεριφορά του κράματος αφού καθιστά αδύνατη τη δέσμευση του οξυγόνου από το χρώμιο με αποτέλεσμα να παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση.
- Ένα άλλο έντονο πρόβλημα είναι η δημιουργία της φάσης σ, η οποία λόγω της ψαθυρότητας, της μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα. Η φάση σ ενισχύεται από την παρουσία χρωμίου, δημιουργώντας προβλήματα ιδιαίτερα στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες, των οποίων τα ποσοστά σε χρώμιο μπορούν να ξεπεράσουν το 30% κ.β. Το χρώμιο επίσης συμμετέχει και στις φάσεις laves και χ.

3.1.3.2 Νικέλιο

Ο κύριος ρόλος του νικελίου στους ωστενιτικούς και διφασικούς ανοξειδωτούς χάλυβες, είναι να σταθεροποιήσει τη φάση του ωστενίτη έναντι του φερρίτη. Η δομή του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος που ανήκει ο ωστενίτης, χαρακτηρίζεται από υψηλή ολκιμότητα και ικανότητα διαμόρφωσης, ενώ παρουσιάζει σημείο μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση σε κρυογονικές θερμοκρασίες. Γενικότερα το νικέλιο δεν τείνει να σχηματίζει καρβίδια ή άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις, γεγονός που προσδίδει στους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς πολύ καλή συγκολλησιμότητα.

Άλλη μια ιδιότητα του νικελίου, είναι να περιορίζει τον βαθμό διάδοσης της διάβρωσης ενώ παράλληλα αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση οπών. Η αντοχή σε διάβρωση παρατηρείται κυρίως σε αναγωγικά, ουδέτερα και λιγότερο σε όξινα περιβάλλοντα και διατηρείται για υψηλές θερμοκρασίες λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας και διαχυσιμότητας του άνθρακα στο νικέλιο. Επίσης για ποσοστά νικελίου 25%-30% κ.β. βελτιστοποιείται η συμπεριφορά του κράματος σε εργοδιάβρωση.

Αυξημένα ποσοστά νικελίου, αυξάνουν την αντοχή σε εφελκυσμό, αλλά και τη σκληρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης ενισχύουν την δυσθραυστότητα για θερμοκρασίες υπό του μηδενός.

Στους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες το νικέλιο χρησιμοποιείται για έλεγχο του μεγέθους ανάπτυξης των κόκκων, κυρίως σε μεγάλου πάχους εξαρτήματα και κατασκευές που απαιτούνται μέθοδοι συγκόλλησης, όπως επίσης και για την αύξηση στο όριο διαρροής σε υψηλές θερμοκρασίες.

3.1.3.3 Μολυβδαίνιο

Είναι ένα α-φερρογόνο στοιχείο, το οποίο πρωτίστως χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική του συμπεριφορά στους ωστενιτικούς και τους διφασικούς, και λιγότερο στους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Στον τύπο 1 δίνεται το ισοδύναμο διάβρωσης οπών (Pitting Resistance Equivalent):

Εξίσωση 3.1: $PRE = Cr\% + 3.3Mo\% + 16N\%$

Το μολυβδαίνιο έχει πολλαπλάσια συνεισφορά στην αντοχή του ανοξειδωτου χάλυβα κατά της διάβρωσης οπών σε σχέση με το χρώμιο, παρόλα αυτά το χρώμιο είναι αναγκαίο για την βασική αντίσταση στη διάβρωση, κάτι που το μολυβδαίνιο δεν μπορεί να παρέχει. Το μολυβδαίνιο εμποδίζει τη διάβρωση οπών και χαραγών, καθώς και την διάβρωση με ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση, σταθεροποιώντας την επιφανειακή παθητική επίστρωση, μην επιτρέποντας τοπικές μορφές διάβρωσης, κυρίως από χλωριόντα.

Σαν στοιχείο με μεγάλη ατομική ακτίνα, το μολυβδαίνιο αυξάνει την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργώντας στερεό διάλυμα σκλήρυνσης, βρίσκοντας εφαρμογές σε εναλλάκτες θερμότητας και εξατμίσεις αυτοκινήτων. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα η προσθήκη η προσθήκη 2% κ.β. Mo σε κράμα 18Cr-8Ni, έχει σαν αποτέλεσμα 40% αύξηση του ορίου θραύσης, στους 760°C. Η αύξηση της αντοχής όμως επιφέρει και μείωση της ολκιμότητας, έτσι τα κράματα που περιέχουν Mo είναι δυσκολότερα στη θερμή κατεργασία.

3.1.3.4 Άζωτο

Τα τελευταία χρόνια, με την αύξηση της τιμής του νικελίου, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί σε αναζήτηση εναλλακτικών στοιχείων με παρόμοιες ιδιότητες. Το άζωτο, κυρίως μαζί με το μαγγάνιο, είναι συγκριτικά φθηνότερα από το νικέλιο και ήρθαν να καλύψουν το κενό αυτό. Το άζωτο, ένα ισχυρά γ-φερρογόνο στοιχείο παρεμβολής, εκτός από την σταθεροποίηση του ωστενίτη στις υψηλές θερμοκρασίες, παρεμποδίζει και το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό στις χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω μείωσης της θερμοκρασίας Ms. Βελτιώνει σημαντικά τη μηχανική αντοχή, είτε σε στοιχείο παρεμβολής είτε μέσω της μείωσης του μεγέθους των κόκκων, σε βάρος όμως της δυσθραυστότητας.

Η συμβολή του αζώτου στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ανοξείδωτων χαλύβων είναι χαρακτηριστική, ιδιαίτερα όταν βρίσκεται μαζί με μολυβδαίνιο.

Αν και η προσθήκη αζώτου στους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες καθυστερεί το σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων (κυρίως της φάσης σ), η επίδραση του σχηματισμού νιτριδίου του χρωμίου (Cr_2N), ιδιαίτερα στους υπερωστενιτικούς, όπου τα ποσοστά αζώτου είναι αυξημένα, έχει αρνητικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα του χάλυβα, γιατί και το χρώμιο και το άζωτο δεσμεύονται εις βάρος της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του χάλυβα.

3.1.3.5 Μαγγάνιο

Όπως και το άζωτο, κύριος ρόλος του είναι η σταθεροποίηση της φάσης του ωστενίτη καθώς επίσης και η παρεμπόδιση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες, αν και ακόμα η επιστημονική κοινότητα δεν έχει κατασταλάξει στους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητές του αυτές. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η φάση που σχηματίζει με το θείο (MnS), η οποία βελτιώνει μεν την ολκιμότητα του χάλυβα (μέχρι το ποσοστό του 2% κ.β. σε μαγγάνιο γιατί μετά παρουσιάζεται πτώση της ολκιμότητας), αλλά ευνοεί τη διάβρωση οπών. Επίσης το μαγγάνιο αυξάνει τη διαλυτότητα του αζώτου στον ωστενίτη, έτσι ώστε στους υπερωστενιτικούς να φτάνει μέχρι και το 0,6% κ.β. Τέλος δεν έχει κάποια συνεισφορά στις μηχανικές ιδιότητες εκτός από κάποια μικρή αύξηση της ευθραυστότητας.

3.1.3.6 Άνθρακας

Αν και απαραίτητο στοιχείο παρεμβολής στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες, στους ανοξειδωτους η περιεκτικότητά του δεν ξεπερνά το 1% κ.β. ενώ στους υπερωστενιτικούς βρίσκεται συνήθως κάτω από το 0,03% κ.β.

Ο άνθρακας αυξάνει την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται σαν μέσο σκλήρωσης στερεού διαλύματος, παρόλα αυτά έχει δυσμενή επίδραση στη μηχανουργική κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα του χάλυβα. Η παρουσία του άνθρακα σε μεγάλο ποσοστό (πάνω από 0,03% κ.β.), εγκυμονεί τον κίνδυνο σχηματισμού καρβιδίων με το χρώμιο (κυρίως), κατά την εφαρμογή των ανοξειδωτων χαλύβων σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (ξεκινώντας από 450°C). Τα καρβίδια αυτά απογυμνώνουν την περιφέρεια των κόκκων από το χρώμιο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κελιών διάβρωσης, όπου οι φτωχές σε χρώμιο, γειτνιάζουσες στα όρια των κόκκων περιοχές, δρουν ως άνοδοι και το εσωτερικό των κόκκων, που διατηρεί τη σύσταση του ανοξειδωτου χάλυβα λειτουργεί ως κάθοδος.

Ο κίνδυνος αυτός, πιο έντονος στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, ωθεί τη δημιουργία κραμάτων με περιεκτικότητα σε άνθρακα κάτω του 0,01% κ.β., τα οποία πλέον, σύμφωνα με το διμερές διάγραμμα σιδήρου άνθρακα, οριακά μπορούν να ονομάζονται χάλυβες.

3.1.3.7 Λοιπά στοιχεία

Τα υπόλοιπα στοιχεία που είναι πιθανό να αποτελούν τη χημική σύσταση ενός υπερωστενιτικού χάλυβα, είναι διάφορα καρβιδιογόνα, όπως το τιτάνιο ή το νιόβιο. Άλλα στοιχεία που χρησιμοποιούνται είναι ο χαλκός, το πυρίτιο και το αλουμίνιο.

Το τιτάνιο και το νιόβιο είναι ισχυρά α-φερρογόνα στοιχεία και προστίθενται στους υπερωστενιτικούς 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 στη 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 ανοξείδωτων χαλύβων.

3.1.4 Κατακρημνίσματα και ενδομεταλλικές ενώσεις στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες

Η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, οδηγεί στη δημιουργία μιας πληθώρας κατακρημνισμάτων και ενδομεταλλικών ενώσεων, τα οποία εξαρτώνται από τη σύσταση και τη θερμική κατεργασία. Οι αρνητικές επιπτώσεις, τόσο στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, όσο και στις μηχανικές ιδιότητες, καθιστούν απαραίτητη την μελέτη των μηχανισμών δημιουργίας τους, ιδιαίτερα στους υπερωστενιτικούς χάλυβες, οι οποίοι όντας υψηλά κραματωμένοι, είναι επιρρεπείς σε τέτοιους μετασχηματισμούς. Συνήθως τα καρβίδια και τα νιτρίδια κατακρημνίζονται μεταξύ 550-800°C. Αντίστοιχα οι ενδομεταλλικές φάσεις δημιουργούνται συνήθως μεταξύ 700-900°C και ενισχύονται από τα υψηλά ποσοστά χρωμίου (πάνω από 17% κ.β.), καθώς και από άλλα κραματικά στοιχεία (Mo,Ti,N,Si). Στον πίνακα 3.1. δίνονται τα κατακρημνίσματα που απαντώνται στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Πίνακας 3.1 Συνήθη κατακρημνίσματα σε ωστενιτικούς και υπερωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες.

Κατακρημνισμα	Κρυσταλλική δομή	Παράμετροι πλέγματος(nm)	Θερμοκρασιακό εύρος	Στοιχειομετρία
σ φάση	Τετραγωνική	$a = 0.880, c = 0.454$	550-1050°C	Fe-Ni-Cr-Mo
χ φάση	BCC	$a = 0.881-0.888$	600-900°C	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀
Laves φάση (η)	Εξαγωνική	$a = 0.473, c = 0.772$	550-900°C	Fe ₂ Mo
M₆C	Diamond cubic	$a = 1.062-1.128$	700-950°C	(FeCr) ₃ Mo ₃ C, Fe ₃ Nb ₃ C, Mo ₅ SiC
M₂₃C₆	FCC	$a = 1.057-1.068$	600-950°C	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ , (Cr,Fe, Mo) ₂₃ C ₆
R	Εξαγωνική	$a = 1.090, c = 1.934$	550-650°C	Mo-Co-Cr
	Ρομβοεδρική	$a = 0.901, a = 74^{\circ}27.5'$	550-650°C	Mo-Co-Cr
(Cr₂N)	Εξαγωνική	$a = 0.480, c = 0.447$	650-950°C	Cr ₂ N
CrN	Κυβική	$a = 0.413-0.447$	—	CrN

3.1.4.1 Καρβίδια

Προέρχονται, συνήθως, έπειτα από γήρανση με αργή απόψυξη από τους 1050°C, ή με αναθέρμανση στο θερμοκρασιακό εύρος των 550-800°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ο ωστενίτης έχει χαμηλή διαλυτότητα σε άνθρακα, οδηγώντας στην απόρριψή του στα όρια των κόκκων και στη δημιουργία καρβιδίων πλούσια σε χρώμιο ή/και σίδηρο (M₂₃C₆, M₆C, MC, M₅C₂, όπου M χρώμιο ή/και σίδηρο). Η δημιουργία καρβιδίων στα όρια των κόκκων, τα οποία δεσμεύουν το χρώμιο, έχει

αρνητικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα των ανοξειδωτων χαλύβων, προκαλώντας περικρυσταλλική διάβρωση και διάβρωση με βελονισμούς. Πιο συγκεκριμένα, το καρβίδιο $M_{23}C_6$ ανήκει στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και ο σχηματισμός του σχετίζεται άμεσα με την οδόντωση των ορίων των κόκκων, ενώ ανάλογα με τη μορφολογία του επηρεάζονται και οι μηχανικές ιδιότητες.

Η αντιμετώπιση της κατακρήμνισης καρβιδίων του χρωμίου γίνεται με προσθήκη έντονα καρβιδιογόνων στοιχείων τα οποία δεσμεύουν τον άνθρακα, τέτοια είναι το τιτάνιο, το βανάδιο, τι νιόβιο, το ζirkόνιο και το βολφράμιο. Η προσθήκη των παραπάνω στοιχείων οδηγεί στη δημιουργία του λιγότερου επιβλαβούς καρβιδίου MC, το οποίο ανήκει κι αυτό στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, αλλά έχει μικρότερη παράμετρο πλέγματος. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, με υψηλές ποσότητες μολυβδαινίου, εμφανίζεται συνήθως το καρβίδιο M_6C , ενώ όταν υπάρχουν υψηλά ποσοστά άνθρακα, μπορεί να προκύψουν τα καρβίδια M_7C_3 ή M_5C_2 . Σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς, τα καρβίδια αυτά κατακρημνίζονται από πολύ λίγο, έως και καθόλου στους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της πολύ χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε C (0.01%κ.β.) και της επιμήκυνσης του χρόνου ευαισθητοποίησης, με την επιπλέον προσθήκη μολυβδαινίου, τα οποία αποτελούν και τρόπους αντιμετώπισης του φαινόμενου της ευαισθητοποίησης.

3.1.4.2 Νιτρίδια

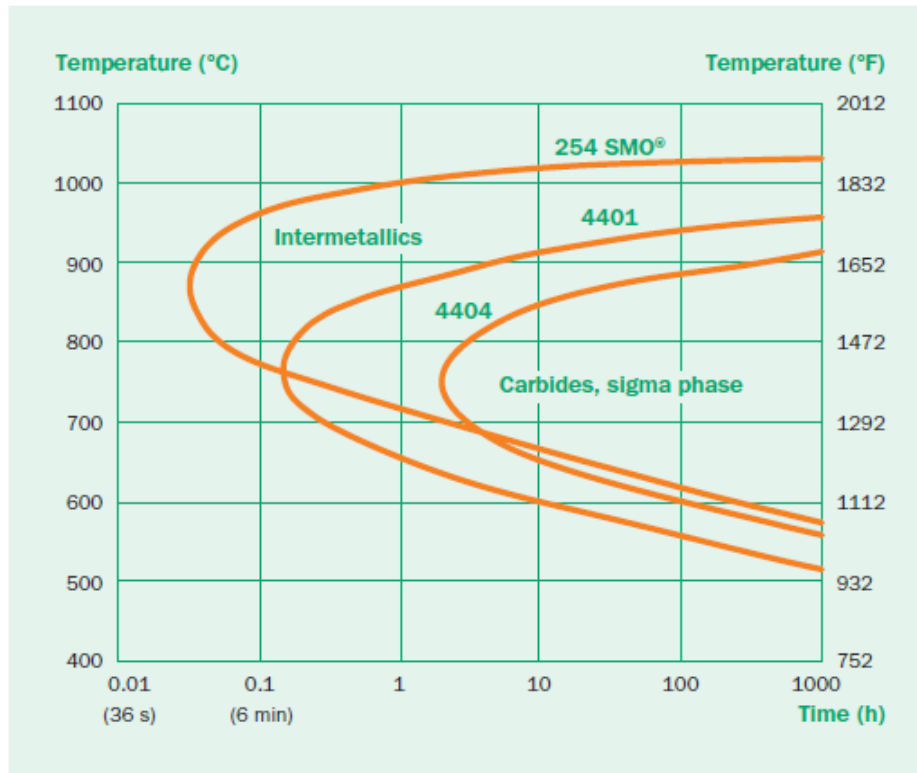
Τα νιτρίδια παρατηρούνται κυρίως στους ωστενιτικούς, στους υπερωστενιτικούς και στους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες, όπου η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι σχετικά υψηλή (πάνω από 0,1% κ.β.). Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το Cr_2N και το CrN. Η διαλυτότητα του αζώτου, σε αυτές τις κατηγορίες χαλύβων υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο, είναι αρκετά μεγάλη στις θερμοκρασίες ανόπτησης και θερμής κατεργασίας, επομένως αυτά τα νιτρίδια σχηματίζονται κατά την ψύξη και κάτω από αυτά τα θερμοκρασιακά εύρη. Στην κατηγορία των ωστενιτικών χαλύβων, κατακρημνίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος της ευαισθητοποίησης και συνήθως εμφανίζονται ως λεπτομερή κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων, τα οποία είναι δύσκολο να διακριθούν από τη φάση σ και τα καρβίδια.

3.1.4.3 Φάση σ

Είναι η πιο συχνά παρατηρούμενη ενδομεταλλική φάση στους ανοξειδωτους χάλυβες, ιδίως σε αυτούς που έχουν υψηλά ποσοστά χρωμίου και μολυβδαινίου. Κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο τετραγωνικό σύστημα και απαντάται στα διμερή διαγράμματα σιδήρου-χρωμίου, σιδήρου-μολυβδαινίου και στο τριμερές διάγραμμα σιδήρου-χρωμίου-μολυβδαινίου. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες το κρίσιμο θερμοκρασιακό εύρος είναι μεταξύ 550°C και 950°C και υπάρχει περίπτωση να διευρυνθεί στους 1050°C για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες.

Η πιθανότητα σχηματισμού της φάσης σ, αυξάνεται στους ωστενιτικούς χάλυβες, για περιεκτικότητες σε χρώμιο >16%κ.β. και νικέλιο <32% κ.β. Σε σχέση με τον ωστενίτη η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης είναι πιο γρήγορη στη φάση του φερρίτη. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν είναι άλλα α-φερρογόνα κραματικά στοιχεία (όπως το πυρίτιο και το τιτάνιο), το μέγεθος των κόκκων (το μικρό μέγεθος των κόκκων επηρεάζει θετικά την ανάπτυξή της), η περιεκτικότητα σε άνθρακα (ο οποίος δεσμεύει το χρώμιο, εμποδίζοντας τη δημιουργία της φάσης σ) και τέλος από την εν ψυχρώ κατεργασία που έχει υποστεί ο χάλυβας (η κατεργασία εν ψυχρώ επηρεάζει θετικά τη δημιουργία της φάσης σ). Η δημιουργία της φάσης σ μπορεί να επιβραδυνθεί αν ο χάλυβας έχει υποστεί ανόπτηση, πάνω από τους 1050°C, πριν την έκθεσή του στις κρίσιμες θερμοκρασίες μεταξύ 550°C και 950°C. Επίσης η φάση σ μπορεί να επαναδιαλυτοποιηθεί με θέρμανση πάνω από τους 1050°C.

Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα 3.1. στον 254 μεταξύ C700°C και 1000°, μέσα σε μια ώρα, έχουμε έναρξη της κατακρήμνισης της φάσης σ.



Εικόνα 3.1 Διάγραμμα TTT με τις θερμοκρασιακές περιοχές κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων σε διάφορους τύπους υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Η φάση σ κατακρημνίζεται συνήθως στα όρια των κόκκων, τα οποία είναι περιοχές αυξημένης ελεύθερης ενέργειας, έχοντας σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητες των ανοξείδωτων χαλύβων. Δεσμεύοντας το χρώμιο και το μολυβδαίνιο μειώνει σημαντικά την αντίσταση στη διάβρωση, κυρίως σπών και χαραγών, καθώς επίσης και τη συγκολλησιμότητα, ενώ ιδιαίτερα στους ωστενιτικούς χάλυβες μειώνει την ολκιμότητα και τη δυσθραυστότητα.

Τα τελευταία χρόνια έρευνες έχουν δείξει ότι παρά τη ζημιογόνα επίδραση της φάσης σ στους ανοξείδωτους χάλυβες, μπορεί να υπάρχουν και θετικά στοιχεία με την παρουσία της. Έχει βρεθεί ότι μπορεί να βελτιώσει την ολκιμότητα εν θερμώ, ενώ σε συγκεκριμένα ποσοστά βελτιώνει την αντιδιαβρωτική ικανότητα των διαφασικών ανοξείδωτων χαλύβων στο θειικό οξύ.

3.1.4.4 Φάση χ

Η φάση χ έχει την ίδια περίπου κινητική σχηματισμού με τη σ, συνήθως εμφανίζεται παράλληλα και στην ίδια περιοχή με αυτή, αλλά σε πολύ μικρότερο κλάσμα όγκου, ενώ συχνά παρατηρείται η φύτρωση κοντά σε καρβίδια $M_{23}C_6$ τα

οποία επαναδιαλύονται, τροφοδοτώντας την, έπειτα από γήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ανήκει στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και έχει χημικό τύπο $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$, σχηματίζεται περίπου στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με τη φάση σ και έχουν παρόμοια μορφολογία, με τη διαφορά ότι η φάση χ έχει μεγαλύτερα ποσοστά μολυβδαινίου. Ο πιο εύκολος τρόπος διαχωρισμού των δύο φάσεων, είναι η τεχνική των οπισθωσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, οπότε λόγω του βαρύτερου μολυβδαινίου η φάση χ θα είναι αυτή με τη λευκή αντίθεση.

Η φάση χ έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή κατά της διάβρωσης στους ανοξειδωτους χάλυβες (πολύ μικρότερη βέβαια σε σχέση με τη φάση σ), αφού δεσμεύει το χρώμιο και το μολυβδαίνιο, ελαττώνοντας τα ποσοστά τους στα όρια των κόκκων, προωθώντας έτσι την διάβρωση οπών και χαραγών, όπως ακριβώς και η φάση σ . Μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων και κυρίως της δυσθραυστότητας, παρατηρείται πάντα σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τη φάση σ . Γενικά είναι δύσκολο να υπολογιστούν ξεχωριστά οι επιπτώσεις της φάσης χ λόγω του μικρότερου ποσοστού της, από τη φάση σ , στους ανοξειδωτους χάλυβες.

3.1.4.5 Φάση Laves

Η φάση Laves έχει στοιχειομετρικό τύπο AB_2 , γενικό μοριακό τύπο Cr_2X ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ή Ta) και ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, σε υψηλές θερμοκρασίες, και στο κυβικό σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύστασή της στους οστενιτικούς και υπερostenιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, περιλαμβάνει συνήθως μεγάλο ποσοστό σε μολυβδαίνιο, ενώ ο χημικός της τύπος είναι Fe_2X ($\text{X}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti}$). Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της φάσης Laves, είναι το πυκνό δίκτυο των πλεγματικών ατελειών της μικροδομής της, το οποίο σε κάποιους χάλυβες οφείλεται στην παρουσία του άνθρακα. Η επίδρασή της στις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ανοξειδωτων χαλύβων, θεωρείται επίσης ζημιογόνα, όπως συμβαίνει με τις φάσεις σ και χ .

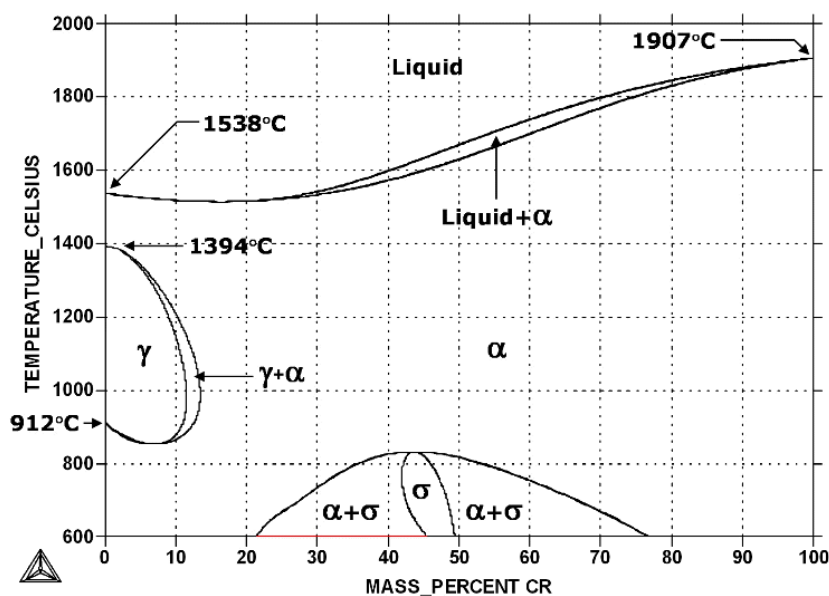
3.1.5 Γενικές θερμοδυναμικές αρχές-Διαγράμματα φάσεων ισορροπίας

Τα διαγράμματα φάσεων ισορροπίας χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των μετασχηματισμών φάσεων, που συμβαίνουν σε καταστάσεις ισορροπίας για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις δύο (διμερή), ή τριών (τρίμερη) στοιχείων σε ένα

κράμα. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες πλέον περιέχουν μέχρι 10 κραματικά στοιχεία, τα οποία δεν μπορούν να προσαρμοστούν εύκολα με τα τυποποιημένα διαγράμματα φάσης και επιπλέον οι γρήγορες συνθήκες απόψυξης που ακολουθούνται (βαφή), δεν αφήνουν χρόνο για τη δημιουργία φάσεων ισορροπίας.

3.1.5.1 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr

Όπως παρατηρούμε και στο διάγραμμα της εικόνας 3.2., το χρώμιο περιορίζει τη σταθερότητα του ωστενίτη, σε ένα μικρό εσωτερικό δακτύλιο (gamma loop), που εκτείνεται στο θερμοκρασιακό διάστημα 910–1400°C και στις περιεκτικότητες χρωμίου $\leq 11.2\%$ κ.β., καθώς και σε ένα στενό εξωτερικό δακτύλιο (11.2–13.4%κ.β. Cr), όπου συνυπάρχουν οι φάσεις του φερρίτη και του ωστενίτη. Πάνω από 13%κ.β.Cr υπάρχει ο φερρίτης σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος.



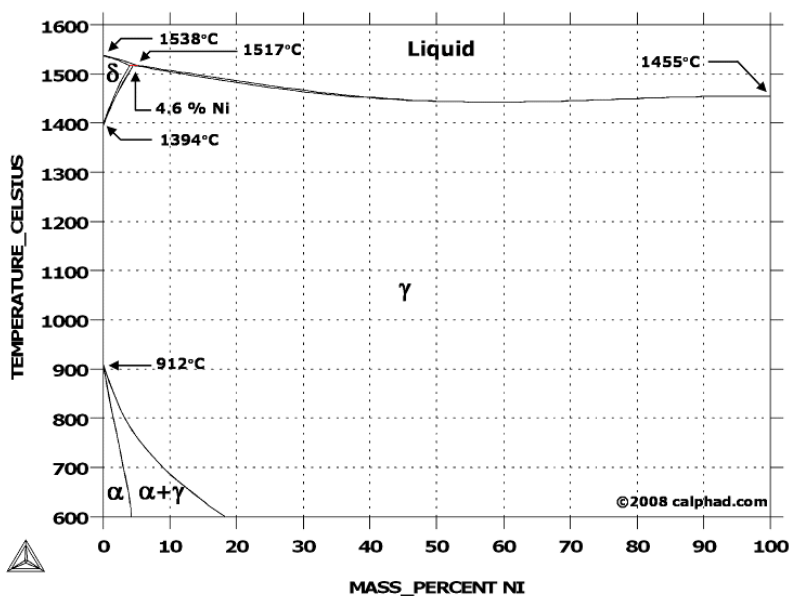
Εικόνα 3.2 Διάγραμμα ισορροπίας Fe-Cr.

Επειδή το χρώμιο κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, ωθεί το στερεό διάλυμα χρωμίου-σιδήρου στην μικροδομή αυτή, περιορίζοντας την σταθερότητα του ωστενίτη σε ένα μικρό δακτύλιο. Επίσης στο θερμοκρασιακό εύρος 450–830°C, σχηματίζεται η φάση σ, η οποία έχει τετραγωνική κρυσταλλική δομή. Επειδή η σ σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η κινητική του σχηματισμού είναι αρκετά αργή και η κατακρήμνιση απαιτεί εκτεταμένους χρόνους στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-800°C.

Η προσθήκη του άνθρακα στα κράματα Fe-Cr, οδηγεί σε επέκταση του δακτυλίου γ προς τις περιοχές υψηλότερης περιεκτικότητας σε χρώμιο. Όταν προστίθεται άνθρακας μέχρι 0.04%κ.β. σε ένα χάλυβα με 18%κ.β.Cr, τότε είναι πλήρως φερριτικός και δεν μπορεί να μετασχηματιστεί. Όταν προστίθεται μεταξύ 0.08-0.22%κ.β.C μετασχηματίζεται μερικώς δίνοντας διφασική δομή ($\alpha + \gamma$), ενώ για περιεκτικότητα πάνω από 0.40%κ.β.C ο χάλυβας θα είναι πλήρως ωστενιτικός, εάν αποψυχθεί γρήγορα από την περιοχή του γ - δακτυλίου.

Η προσθήκη Ni σε χαμηλού άνθρακα χάλυβα με 18%κ.β.Cr, επεκτείνει τη περιοχή του ωστενίτη και σε ποσοστό 8%κ.β.Ni, ο ωστενίτης παραμένει στη θερμοκρασία δωματίου. Το Mn επεκτείνει το δακτύλιο του ωστενίτη και συνεπώς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του Ni. Δεν είναι όμως ισχυρά γ -φερρογόνο στοιχείο αλλά έχει τη μισή δραστηριότητα από το Ni, με συνέπεια να απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις.

3.1.5.2 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni



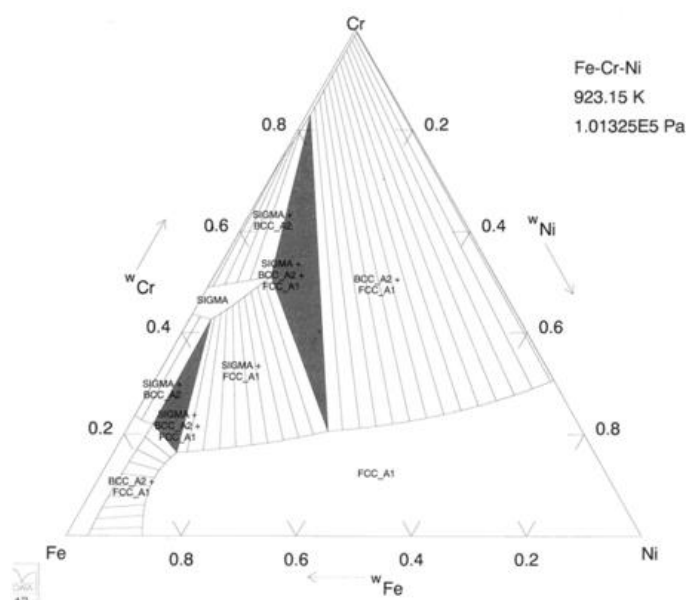
Εικόνα 3.3 Διάγραμμα ισορροπίας Fe-Ni.

Παρατηρώντας το διάγραμμα ισορροπίας Fe-Ni, διακρίνουμε την κυρίαρχη περιοχή ισορροπίας του ωστενίτη. Γενικά, αύξηση του ποσοστού του νικελίου, στους ανοξειδωτους χάλυβες, αυξάνει την περιοχή σταθερότητας του ωστενίτη. Ενδεικτικά στον ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα 304, με περιεκτικότητα 18% κ.β.Cr, αρκεί μια

προσθήκη 8% κ.β. Ni, για να σταθεροποιήσει τον ωστενίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Υπάρχουν βέβαια και άλλα γ -φερρογόνα στοιχεία, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση του ωστενίτη, όπως το N, το Mn, ο Cu κ.α. τα οποία θα τα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω.

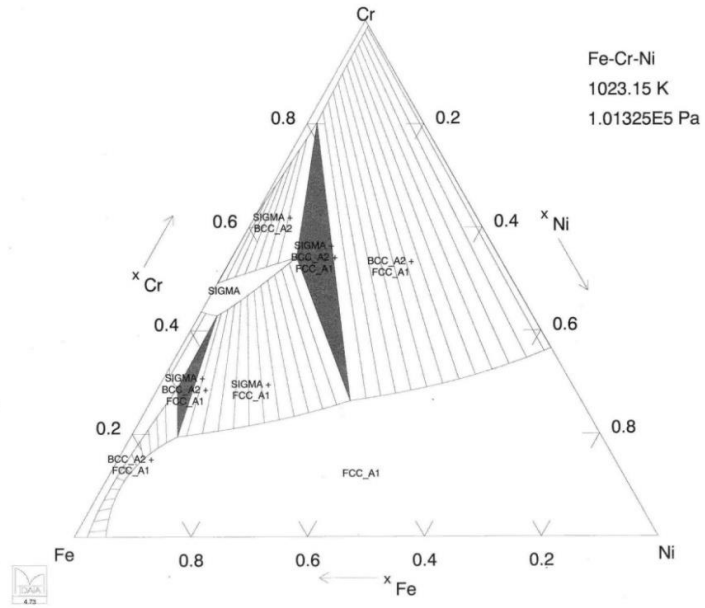
3.1.5.3 Τριμερές Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni

Με την προσθήκη του νικελίου στο σύστημα Fe-Cr, η περιοχή της ωστενιτικής φάσης εκτείνεται περισσότερο, επιτρέποντας στον ωστενίτη να είναι σταθεροποιημένος στη θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το τριμερές σύστημα αποτελεί τη βάση για τους ωστενιτικούς και διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

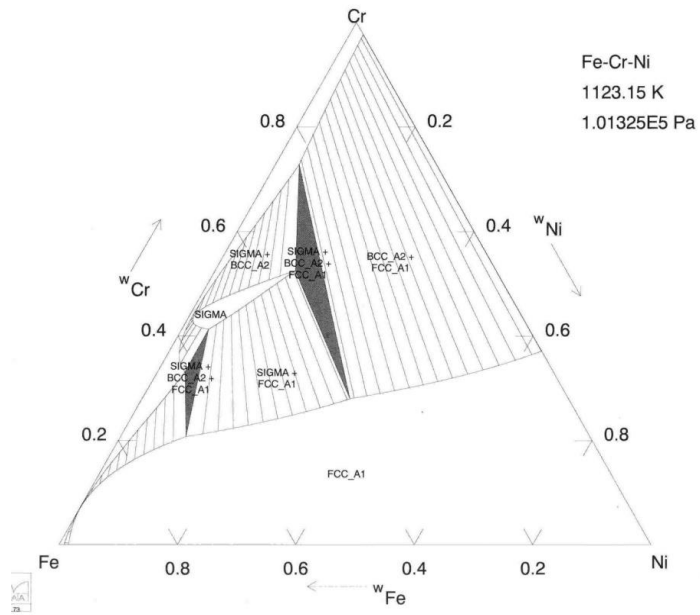


Εικόνα 3.4 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 650° C.

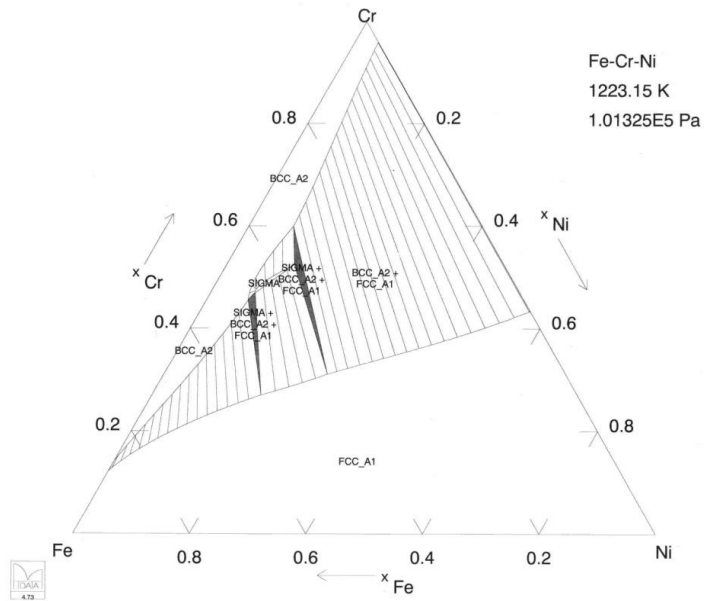
Όπως και στις άλλες κατηγορίες ανοξείδωτων χάλυβων, η σ και οι άλλες δευτερεύουσες φάσεις γίνονται σταθερές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η περιοχή σταθερότητας της σ φάσης μειώνεται, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από τους 650°C έως τους 950°C (εικόνες 3.4-3.7). Το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο σταθερότητας της σ φάσης, είναι περίπου στους 1050°C, υψηλότερο από το όριο των φερριτικών και των διφασικών ανοξείδωτων. Ο βαθμός στον οποίο αυτές οι φάσεις μπορούν να εμφανιστούν, εξαρτάται από την πραγματική χημεία, τη ταχύτητα στερεοποίησης, τις επιδράσεις του διαφορισμού και από τις θερμομηχανικές κατεργασίες.



Εικόνα 3.5 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 750° C.

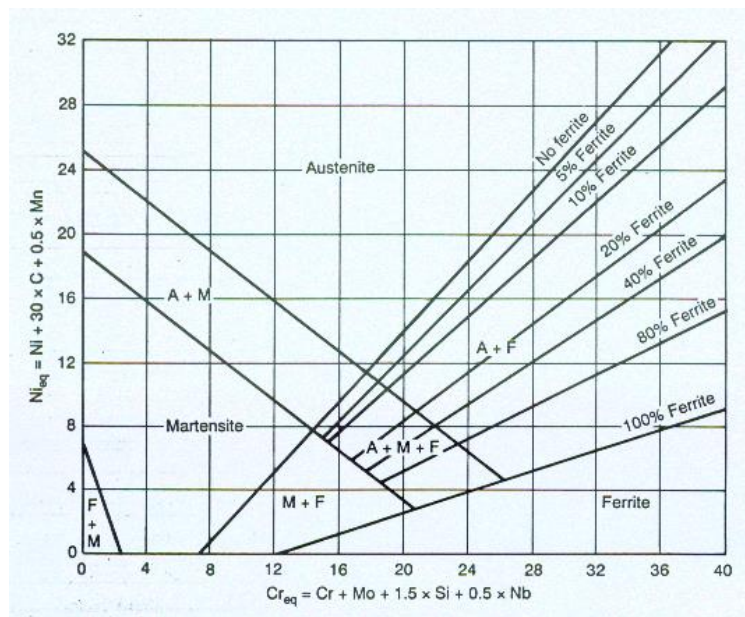


Εικόνα 3.6 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 850° C.



Εικόνα 3.7 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 950° C.

3.1.5.4 Διάγραμμα Schaeffler – Delong



Εικόνα 3.8 Διάγραμμα Schaeffler – Delong.

Το διάγραμμα Schaeffler – Delong, δημιουργήθηκε αρχικά για να υπολογίζεται το ποσοστό του φερρίτη, ο οποίος συμβάλει στην αποφυγή θερμής ρωγμάτωσης, έπειτα από την ψύξη της συγκόλλησης, στους ωστενιτικούς

ανοξειδωτους χάλυβες. Σήμερα χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των φάσεων που προκύπτουν σε ένα τήγμα ανοξειδωτου χάλυβα, έπειτα από γρήγορη απόψυξη από τους 1050°C, υπολογίζοντας τα ισοδύναμα χρωμίου και νικελίου αντίστοιχα.

Το μεγάλο μειονέκτημα των εξισώσεων αυτών, είναι ότι οι συντελεστές παραμένουν σταθεροί, ενώ δε λαμβάνονται υπ' όψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων στοιχείων. Ισοδύναμα χρωμίου θεωρούνται τα κραματικά στοιχεία εκείνα, τα οποία ευνοούν τη σταθεροποίηση του α-φερρίτη και είναι τα εξής: Cr, Mo, Si, Nb, Ti, W, Al. Ενώ η εξίσωση που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ισοδύναμου του χρωμίου στο διάγραμμα Schaeffler – Delong είναι:

$$\text{Εξίσωση 3.2: } \% \text{Cr}_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5 \times \% \text{Si} + 0.5 \times \% \text{Nb} + 2.5 \times \% \text{Ti} + 2 \times \% \text{W} + 3 \times \% \text{Al}$$

Ισοδύναμα νικελίου θεωρούνται τα κραματικά στοιχεία εκείνα, τα οποία ευνοούν τη σταθεροποίηση του γ-φερρίτη και είναι τα εξής: Ni, C, Mn, Co, N.

Η αντίστοιχη εξίσωση είναι:

$$\text{Εξίσωση 3.3: } \% \text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0.5 \times \% \text{Mn} + 0.5 \times \% \text{Co} + 30 \times \% \text{N}$$

Όπου % αναφέρεται στο κατά βάρος ποσοστό του στοιχείου.

3.1.6 Ωστενιτικοί Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες, που στη θερμοκρασία δωματίου διατηρούν το πλέγμα τους στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή του ωστενίτη, καλούνται ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες. Η ιδιότητά τους αυτή οφείλεται στην κατάλληλη προσθήκη κραματικών στοιχείων, τα οποία ενισχύουν την δημιουργία του ωστενίτη κατά τη στερεοποίηση, τα λεγόμενα γ-φερογόνα στοιχεία.

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν το 75% της παγκόσμιας παραγωγής ανοξειδωτων χαλύβων, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, παρόλο το μεγαλύτερο κόστος τους σε σχέση με τους φερριτικούς. Συνδυάζουν καλή ικανότητα διαμόρφωσης και αντίστασης στη διάβρωση, στα περισσότερα περιβάλλοντα.

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους μπορούν να φτάσουν μέχρι τους 760°C, ή ακόμα υψηλότερα, αλλά η αντοχή και η αντίσταση στην οξειδωση για τους περισσότερους από αυτούς τους χάλυβες, είναι περιορισμένες, γι' αυτές τις θερμοκρασίες. Παρουσιάζουν το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης μεταξύ 400°C-900°C, αν και σε μικρότερο βαθμό από τους φερριτικούς, λόγω της μικρότερης ταχύτητας διάχυσης του άνθρακα στον ωστενίτη από ότι στο φερρίτη. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες μπορούν επίσης να σκληρυνθούν σημαντικά με ψυξηλασία. Η μέση αντοχή τους είναι περίπου 210 MPa ελάχιστο όριο διαρροής στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν μετασχηματίζονται σκληρυνόμενοι. Η χαμηλής θερμοκρασίας ενέργεια θραύσης είναι ικανοποιητική για τα κράματα αυτά, επιτρέποντας τη χρήση τους σε κρυογονικές εφαρμογές.

Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν καλή αντίσταση στη διάβρωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ή υψηλότερη. Γενικότερα, θεωρούνται συγκολλησιμοι, εάν οι κατάλληλες προφυλάξεις ακολουθούνται. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες, έχουν γενικότερα καλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα και παρουσιάζουν σημαντική επιμήκυνση κατά την επιβολή του φορτίου θραύσης. Είναι ακριβότεροι από τους μαρτενσιτικούς και τους φερριτικούς με χαμηλή προς μέση περιεκτικότητα σε Cr, εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε νικέλιο και άλλα κραματικά στοιχεία. Παρά το κόστος τους, αυτοί οι χάλυβες προσφέρουν ξεχωριστά πλεονεκτήματα εφαρμοσμένης μηχανικής, ιδιαίτερος όσον αφορά την διαμορφωσιμότητα (formability) και τη συγκολλησιμότητα, τα οποία συχνά ελαττώνουν το συνολικό κόστος εν συγκρίσει με τις άλλες κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων.

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, περιλαμβανομένου στη δομική υποστήριξη και συγκράτηση, σε αρχιτεκτονικές χρήσεις, στον εξοπλισμό κουζινών και σε ιατρικά προϊόντα. Βρίσκουν εκτεταμένη χρήση όχι μόνο εξαιτίας της αντίστασης στη διάβρωση, αλλά και επειδή είναι εύκολα διαμορφώσιμα. Ορισμένες υψηλά κραματωμένες κατηγορίες χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (πάνω από 1000°C), όπως σε θερμικά κατεργασμένα εξαρτήματα (heat treating baskets). Εκτός από τα πιο υψηλά επίπεδα χρωμίου, αυτά τα κράματα περιέχουν κανονικά τα πιο υψηλά επίπεδα πυριτίου (και μερικές φορές αλουμινίου) και άνθρακα, για να

διατηρήσουν την αντίσταση στην οξειδωση ή/και στην ενανθράκωση και την αντοχή, αντίστοιχα.

Περιέχουν 17 – 25% κ.β. χρώμιο και 7 – 35%κ.β. νικέλιο. Η μικροδομή τους συνίσταται σε κόκκους ωστενίτη. Σε μερικές περιπτώσεις, στη μικροδομή συμμετέχουν καρβίδια, τα οποία όμως είναι ανεπιθύμητα διότι εξασθενούν την αντίσταση σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Ο ρόλος του νικελίου κατά κύριο λόγο, καθώς και του μαγγανίου και του αζώτου, δευτερευόντως, στους ανοξειδωτους ωστενιτικούς χάλυβες, είναι η σταθεροποίηση της φάσης γ (γ -φερρογόνο) στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (διάγραμμα Fe-Cr-Ni). Για τις περιεκτικότητες νικελίου 8 – 11% κ.β. στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι σταθερές φάσεις είναι οι γ και α . Στην πράξη, όμως, οι περισσότεροι ανοξειδωτοι ωστενιτικοί χάλυβες έχουν μόνο ωστενιτική δομή. Η διαφορά μεταξύ του διαγράμματος ισορροπίας Fe-Cr-Ni και της πράξης οφείλεται στο ότι όλα τα εμπορικά κράματα, χρησιμοποιούνται στην ανοπτημένη κατάσταση. Κατά την ανόπτηση, με τη διαλυτοποίηση λαμβάνεται ωστενίτης. Ακολουθεί βαφή σε νερό, η οποία «παγώνει» τον ωστενίτη στη θερμοκρασία δωματίου.

Η προσθήκη Ni μειώνει τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού $\gamma \rightarrow \alpha$, από τους 914°C, για τον καθαρό σίδηρο, στους 720 °C, για κράμα με 8% Ni. Επίσης, η προσθήκη των στοιχείων Mn, Cr και Ni επιβραδύνει το μετασχηματισμό $\gamma \rightarrow \alpha$, λόγω διάχυσης, ενώ η παρουσία Ti ή Nb μειώνει το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης και σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Για τους ανωτέρω λόγους, ο χάλυβας 18/8 μπορεί να ψυχθεί στον αέρα, από θερμοκρασία 800 °C ως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς να αποκτήσει κυβική χωροκεντρωμένη δομή. Ο ωστενίτης αυτός, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται σε ασταθή κατάσταση, ωστόσο δε μετατρέπεται με διάχυση σε φερρίτη, λόγω των χαμηλών ταχυτήτων διάχυσης σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός του μετασταθούς ωστενίτη, παρεμποδίζεται από την παρουσία των υψηλών ποσοστών χρωμίου και νικελίου, τα οποία ελαττώνουν το σημείο M_s , σε θερμοκρασία $<0^\circ\text{C}$. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτός ο μετασχηματισμός, απαιτείται απόψυξη του χάλυβα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του μηδενός (π.χ. με εμβάπτιση σε υγρό άζωτο).

Ελλιπής παρουσία νικελίου, οδηγεί στους μετασταθείς ωστενιτικούς χάλυβες, οι οποίοι με πλαστική παραμόρφωση στη θερμοκρασία του δωματίου, μπορεί να

μετασχηματιστούν μερικώς σε μαρτενσίτη (π.χ. 301, 304). Έτσι, αποκτούν σιδηρομαγνητικότητα και υψηλή αντοχή, λόγω του μαρτενσίτη και δυσθραυστότητα λόγω του ωστενίτη.

Τέλος οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, είναι μη μαγνητικοί στην ανοπτημένη κατάσταση. Για το λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τμημάτων ηλεκτρονικών μικροσκοπίων και φασματομέτρων μάζας.

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τις κύριες μηχανικές ιδιότητες, των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Πίνακας 3.2 Σνήθη κράματα ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων με τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Name	UNS Number	ASTM Specification	Tensile Strength (minimum)		Yield Strength (minimum)		Elongation (minimum) %	Hardness (maximum)	
			ksi	MPa	ksi	MPa		Brinell	HRB
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	–

Οι πιο κοινοί ωστενιτικοί χάλυβες είναι ο 304-18/8 (18% κ.β. Cr, 8% κ.β. Ni) και ο 316-18/10 (18% κ.β. Cr, 10% κ.β. Ni), που ανήκουν στη σειρά 300, σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE. Οι χάλυβες 316 και 304, παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση και χαρακτηρίζονται από την παρουσία

μολυβδαινίου (γύρω στο 2% κ.β.). Οι τύποι 304L και 316L περιέχουν τις μικρότερες ποσότητες άνθρακα (< 0,03% κ.β.) με συνέπεια την καλύτερη συμπεριφορά κατά τη συγκόλληση.

Γενικά, οι ποιότητες της σειράς 300, περιλαμβάνουν καλή αντοχή στη διάβρωση, μεγάλη δυνατότητα διαμόρφωσης, χαμηλό όριο διαρροής, σχετικά υψηλό όριο θραύσης και καλή ικανότητα συγκόλλησης, παρέχοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Εκτός από τη γνωστή σειρά 300, των ωστενιτικών χαλύβων, υπάρχουν και οι λιγότερο ανθεκτικοί μαγγανιούχοι, της σειράς 200. Αυτές οι νέες ποιότητες χρησιμοποιούν διαφορετική χημεία, που διακρίνεται από μειωμένο χρώμιο (<15% κ.β.) και αρκετά χαμηλότερη περιεκτικότητα νικελίου. Η μείωση του νικελίου με προσθήκη μαγγανίου, μειώνει την ποσότητα χρωμίου η οποία μπορεί να προστεθεί, επηρεάζοντας έτσι αρνητικά την αντοχή στη διάβρωση.

Αναφέρθηκε νωρίτερα, πως η προσθήκη νικελίου είναι ο κατεξοχήν τρόπος προστασίας της ωστενιτικής δομής στον ανοξείδωτο χάλυβα. Όμως η προσθήκη μαγγανίου, σε συνδυασμό με άζωτο, μπορεί να επιφέρει τα ίδια αποτελέσματα και με χαμηλότερο κόστος. Οι ποιότητες χαλύβων χρωμίου–μαγγανίου, χαρακτηρίζονται από σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα νικελίου και από την προσθήκη μαγγανίου και συχνά αζώτου και χαλκού (τα οποία επίσης έχουν ιδιότητες ωστενιτικής μορφοποίησης). Η προσθήκη αζώτου, προκαλεί μεγαλύτερη σταθεροποίηση της ωστενιτικής φάσης, επιτρέποντας την προσθήκη περισσότερου χρωμίου. Το άζωτο ενεργεί επίσης ως σκληρυντικός παράγοντας. Οι ποιότητες της σειράς 200 συχνά αναφέρονται απλά μέσω της περιεκτικότητάς τους σε νικέλιο – όπως 4% κ.β. Ni και 1% κ.β. Ni . Οι πιο αντιπροσωπευτικές ποιότητες είναι η 201 (1% κ.β. Ni, min 15% κ.β. Cr, max 0,1% κ.β. C) και η 202 (4% κ.β. Ni, min 16% κ.β. Cr, max 0,08% κ.β. C).

3.1.6.1 S32100

Όσον αναφορά τον χάλυβα S32100 (ή AISI 321, ή απλά 321), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής, πρόκειται για ένα σταθεροποιημένο, ωστενιτικό, χρωμιονικελιούχο, ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποίος παρουσιάζει ενισχυμένη

αντοχή στην περικρυσταλλική διάβρωση, όπου οι μη σταθεροποιημένοι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι επιρρεπείς.

Είναι ένας σταθεροποιημένος με τιτάνιο οστενιτικός χάλυβας, που χρησιμοποιείται για την εξαιρετική του αντοχή στην περικρυσταλλική διάβρωση, σε θερμοκρασίες όπου παρατηρείται κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου (427°C - 816°C). Παρουσιάζει αντοχή στην οξείδωση μέχρι τους 816°C και υψηλότερες τιμές ερπυσμού και ορίου θραύσης, σε σχέση με τα κράματα 304 και 304L. Επίσης ο 321 έχει αυξημένη αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, στα αποστειρωτικά διαλύματα, σε πολλά οργανικά χημικά καθώς επίσης και σε ένα πλατύ εύρος μη οργανικών χημικών. Αντιθέτως είναι επιρρεπής στη διάβρωση σε διαλύματα χλωρίου, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.

Ο 321 είναι ιδανικός για εφαρμογές μεταξύ: 400°C - 800°C , αφού δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης, στο εύρος αυτό, όπως στα συστήματα εξάτμισης αεροσκαφών και σε εξοπλισμό χημικών εργαστηρίων υψηλών θερμοκρασιών. Άλλες εφαρμογές είναι η βιομηχανία τροφίμων (εξοπλισμός και αποθήκευση), τα διυλιστήρια πετρελαίου (διαχείριση πολυθειονικού οξέως), η επεξεργασία αποβλήτων (δεξαμενές θερμικής οξείδωσης) και η φαρμακοβιομηχανία.

Στους παρακάτω πίνακες, παρατίθεται η στοιχειομετρική ανάλυση του κράματος, καθώς και κάποιες βασικές μηχανικές ιδιότητες.

Πίνακας 3.3 Ποσοστιαία αναλογία κατά βάρος των κραματικών στοιχείων στον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 321.

Στοιχείο	Ποσοστό % κατά βάρος
Χρόμιο	17 min-19 max
Νικέλιο	9 min-12 max
Ανθρακας	0,08
Μαγγάνιο	2
Φώσφορος	0,045
Θείο	0,03
Πυρίτιο	0,75
Τιτάνιο	0,7 max
Αζωτο	0,1
Σίδηρος	ισοζύγιο

Πίνακας 3.4 Μηχανικές ιδιότητες του 321.

Χάλυβας	Όριο Θραύσης R_m (MPa)	Όριο Διαρροής R_{p0.2} (0.2%) (MPa)	Επιμήκυνση A₅(%)	Σκληρότητα Vickers
321	515	205	40	228

3.1.7 Υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

Οι χάλυβες της κατηγορίας αυτής, έχουν την ίδια δομή με τους συμβατικούς οστενιτικούς χάλυβες της σειράς 300. Η διαφοροποίησή τους, όμως, έγκειται στη σύσταση όσον αναφορά (κυρίως) τα στοιχεία: Cr, Ni, Mo, Cu και N τα οποία παρέχουν καλύτερη αντίσταση στην διάβρωση οπών από χλωρίδια, στην διάβρωση χαραγών, στην διάβρωση με ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση και στην ομοιόμορφη διάβρωση. Με την υψηλή κραμάτωση περιορίζεται επίσης και οι κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων (σ, χ, και Laves). Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο σε κάποιους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τους χάλυβες της σειράς 300, κάνοντας δυνατή την μείωση της διατομής στο σχεδιασμό, μειώνοντας το βάρος.

Οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται, συνήθως, εκεί που η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων 316L,317L καθώς και των διφασικών ανοξείδωτων χαλύβων, δεν επαρκούν ή σαν υποκατάστατο μειωμένου κόστους-αποτελεσματικότητας για κάποια κράματα νικελίου.

3.1.7.1 S31254

Ο 254 SMO (ή S31254, ή απλά 254), είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Τα υψηλά ποσοστά σε χρώμιο, μολυβδαίνιο και άζωτο είναι υπεύθυνα για της εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες. Επίσης η προσθήκη N, εκτός από την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, κάνει δυνατή την παραγωγή χαλύβων με ποσοστά Mo έως 6%, παρεμποδίζοντας τον σχηματισμό της φάσης σ. Το N σε συνδυασμό με το Mo, βελτιώνουν σημαντικά την αντίσταση στη διάβρωση οπών. Ο 254 βρίσκει εφαρμογές σε θαλάσσια περιβάλλοντα λόγω εξαιρετικής αντίστασης στη διάβρωση οπών, στη βιομηχανία παραγωγής χαρτιού, σε διάφορα περιβάλλοντα χημικών διεργασιών. Η συγκολλησιμότητα του 254 είναι αρκετά καλή, χωρίς να χρειάζεται προθέρμανση αλλά ούτε και επαναδιαλυτοποίηση μετά την συγκόλληση, αρκεί να πραγματοποιηθεί σωστά. Η ανόπτηση στους 1150°C και η βαφή σε νερό είναι απαραίτητη, όταν το υλικό έχει εκτεθεί σε θερμοκρασίες κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων, οι οποίες μειώνουν τις μηχανικές και κυρίως τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Στους παρακάτω πίνακες δίνεται η σύστασή του 254, καθώς και κάποιες μηχανικές του ιδιότητες.

Πίνακας 3.5 Ποσοστιαία αναλογία κατά βάρος των κραματικών στοιχείων στον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 254.

Στοιχείο	Ποσοστό % κατά βάρος
Χρώμιο	19,5 min-20,5 max
Νικέλιο	17,5 min-18,5 max
Μολυβδαίνιο	6 min-6,5 max
Άνθρακας	0,02
Μαγγάνιο	1
Φώσφορος	0,03
Θείο	0,01
Πυρίτιο	0,01
Άζωτο	0,18 min-0,22 max
Χαλκός	0,5 min-1 max
Σίδηρος	ισοζύγιο

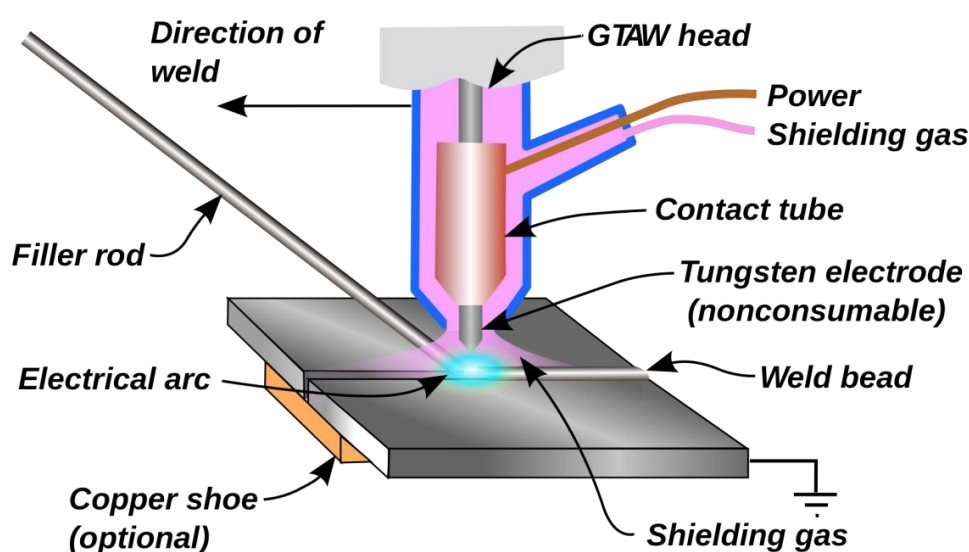
Πίνακας 3.6 Μηχανικές ιδιότητες του 254.

Χάλυβας	Όριο Θραύσης R_m (MPa)	Όριο Διαρροής $R_{p0.2}$ (0.2%) (MPa)	Επιμήκυνση A_5(%)	Δυσθραυστότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος Charpy V (J)	Σκληρότητα Vickers
254 SMO	650	320	35	250	222

3.2 Μέθοδοι παρασκευής επιστρωμάτων

3.2.1 Tungsten Inert Gas (TIG)

Το τόξο βολφραμίου-αδρανούς αερίου, γνωστό ως TIG (Tungsten Inert Gas) ή και ως GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), είναι μια μέθοδος συγκόλλησης τόξου, η οποία χαρακτηρίζεται από τη χρήση μη καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου από βολφράμιο.



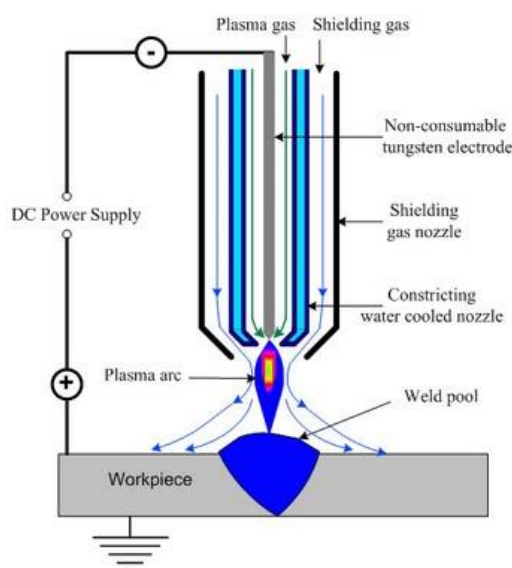
Εικόνα 3.9 Διάταξη και λειτουργία της μεθόδου TIG.

Η περιοχή τήξης, στη διαδικασία της συγκόλλησης, προστατεύεται από την ανεπιθύμητη επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, με τη χρήση προστατευτικού αδρανούς αερίου. Συνήθως, κατά τις συγκολλήσεις, η TIG συνοδεύεται και από ένα μέταλλο πλήρωσης, το οποίο συνδέει τα δύο συγκολλούμενα μέρη. Μια συνεχής πηγή ενέργειας τροφοδοτεί το τόξο που δημιουργείται από ιονισμένα άτομα αερίου και ατμούς μετάλλου (πλάσμα).

Η μέθοδος TIG χρησιμοποιείται ευρέως σε συγκολλήσεις μικρού πάχους ανοξειδωτων χαλύβων και μη-σιδηρούχων μετάλλων, όπως σε κράματα αλουμινίου, μαγνησίου και χαλκού. Η μέθοδος παρέχει στον χειριστή καλύτερο έλεγχο της συγκόλλησης, σε σχέση με άλλες μεθόδους, δίνοντας τη δυνατότητα παραγωγής συγκολλήσεων, καλύτερης ποιότητας και αυξημένης αντοχής.

3.2.2 Plasma Transfer Arc (PTA)

Το τόξο μεταφοράς πλάσματος, γνωστό ως PTA (plasma transfer arc), είναι μια μέθοδος συγκόλλησης παρόμοια με την GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) ή αλλιώς TIG (tungsten inert gas). Το ηλεκτρικό τόξο δημιουργείται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου (το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από βολφράμιο) και της επιφάνειας συγκόλλησης μέσω της επιβολής μιας τάσης. Το ηλεκτρόδιο είναι τοποθετημένο εσωτερικά ενός υδρόψυκτου χάλκινου ακροφυσίου, περιορίζοντας το πλάτος του τόξου, το οποίο παράγεται από τον ιονισμό αερίου (συνήθως Ar), στο κενό μεταξύ ηλεκτροδίου και ακροφυσίου. Εξωτερικά του χάλκινου ακροφυσίου υπάρχει ένα δεύτερο ακροφύσιο, όπου στο κενό μεταξύ τους, ρέει το προστατευτικό αέριο, το οποίο συνήθως είναι Ar.



Εικόνα 3.10 Διάταξη και λειτουργία της μεθόδου PTA.

Η ειδοποιός διαφορά με τη μέθοδο TIG, είναι ότι με την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου στο εσωτερικό του ακροφυσίου, το ιονισμένο αέριο (πλάσμα) διαχωρίζεται από το προστατευτικό αέριο. Στη συνέχεια το πλάσμα διέρχεται από το ακροφύσιο χαλκού μικρής διαμέτρου, όπου εξαναγκάζεται να αναπτύξει υψηλές ταχύτητες, πλησιάζοντας την ταχύτητα του ήχου, αλλά και μεγάλες θερμοκρασίες που φτάνουν τους 28.000°C.

Λόγω των όσων αναφέραμε πιο πάνω, η PTA, εκτός από μέθοδος συγκόλλησης, εφαρμόζεται και ως μέθοδος απόθεσης υλικού, υψηλής ποιότητας και ευελιξίας, στην επιφάνεια μιας μήτρας με σύντηξη και των δύο. Έχει κατοχυρωθεί επίσης σαν μια μέθοδος παρασκευής σύνθετων επιστρωμάτων. Διάφορα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επίστρωση, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει και μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων. Τα επιστρώματα, ανάλογα με το είδος του καθενός, προσδίδουν ένα εύρος ιδιοτήτων, όπως αντοχή στην φθορά, αντοχή στη διάβρωση, μηχανική αντοχή, κ.α.

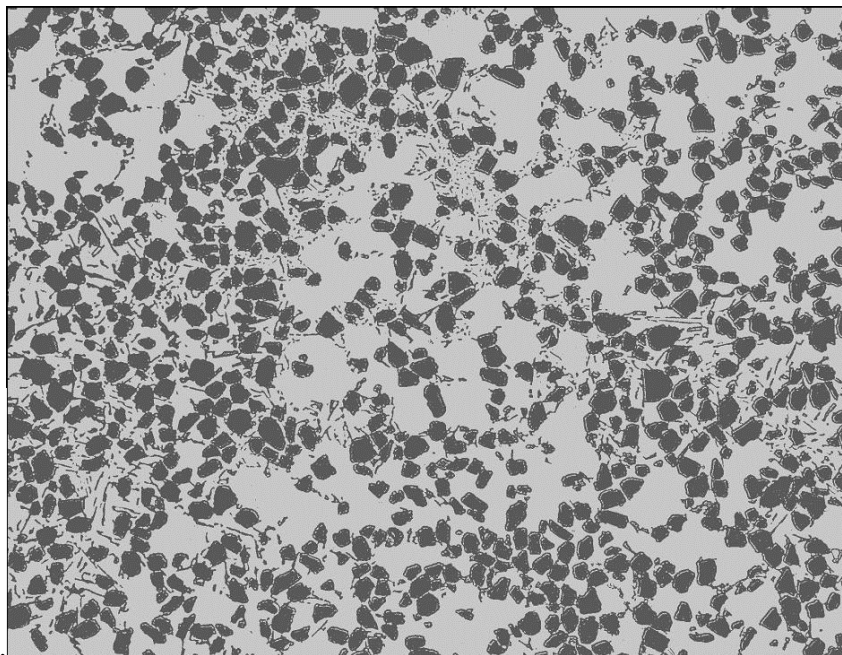
Η PTA έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με παλαιότερες μεθόδους επιστρώσεων, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

- Αυτοματοποιείται εύκολα, παρέχοντας υψηλό βαθμό αναπαραγωγιμότητας.
- Επιτρέπει τον ακριβή καθορισμό της τροφοδοσίας της σκόνης, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των απωλειών και επομένως του κόστους.
- Υπάρχει ακριβής έλεγχος σημαντικών παραμέτρων, όπως ρυθμός τροφοδοσίας, έλεγχος ροής προστατευτικού αερίου, ένταση και τάση του ρεύματος, παροχή θερμότητας, καλή συνεκτικότητα με τη μήτρα.
- Δημιουργεί επιστρώματα με καλύτερες ιδιότητες, σε σχέση με τις μεθόδους GTAW και OFW που θεωρούνται συγγενικές. Στις επιστρώσεις με PTA, σπάνια παρατηρούνται εγκλείσματα, οξειδία ή ασυνέχειες.
- Παράγει λείες επιφάνειες, μειώνοντας το post weld machining που απαιτείται.
- Οι παράμετροι επίστρωσης, μπορούν να τροποποιηθούν, ώστε να παρέχουν μια ποικιλία επιστρώσεων με πάχος από 1,2mm έως 2,5mm, με ένα μόνο πέρασμα.
- Λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας, που αναπτύσσεται στο κέντρο της στήλης του πλάσματος (28.000 °C), δεν υπάρχει ένωση ή στοιχείο που να μην μπορεί να τηχθεί.
- Τέλος, είναι κατάλληλη για κάθε επίστρωση, με τη χρήση μόνο της ορθής πολικότητας.

Η PTA χρησιμοποιείται, όταν απαιτείται υψηλή αντοχή στη φθορά. Ένας ισχυρός μεταλλουργικός δεσμός δημιουργείται μεταξύ του υλικού επίστρωσης και του μετάλλου βάσης, εξασφαλίζοντας ότι η επίστρωση δεν θα τεθεί σε κίνδυνο, ακόμη και υπό τις υψηλότερες τάσεις.

3.3 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (*metal matrix composites ή MMC*)

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, αποτελούνται από τουλάχιστον δύο υλικά, εκ των οποίων το ένα είναι μέταλλο. Το δεύτερο υλικό, μπορεί να είναι κάποια κεραμική ή οργανική σύνθεση, ή ακόμη και ένα άλλο μέταλλο. Τα υλικά που τοποθετούνται μέσα στη μεταλλική μήτρα, ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα, για ενίσχυση, μπορούν να έχουν τη μορφή ινών, μικροϊνών, σωματιδίων, κ.α., προσδίδοντας στο σύνθετο πλέον υλικό τις επιθυμητές μηχανικές, αντιδιαβρωτικές, θερμικές και μαγνητικές ιδιότητες. Το κλειδί για τον έλεγχο των ιδιοτήτων αυτών, είναι η σωστή επιλογή της φάσης ενίσχυσης, αλλά και η αποτελεσματική σύνδεσή της με τη μεταλλική μήτρα.



Εικόνα 3.11 Τυπική μορφολογία σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας. Στην εικόνα παρουσιάζονται κόκκοι ενίσχυσης SiC, σε μεταλλική μήτρα αλουμινίου με 30% αραίωση.

Επί πλέον ο συστηματικός σχεδιασμός και οι διαδικασίες σύνθεσης, επιτρέπουν μοναδικούς συνδυασμούς μηχανικών ιδιοτήτων, όπως αντοχή σε υψηλές

θερμοκρασίες, αντοχή σε κόπωση, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλό συντελεστή τριβής, αντοχή στη φθορά, χαμηλό συντελεστή διαστολής, κ.α.

Συγκεκριμένα τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, με φάση ενίσχυσης κεραμικές ενώσεις, διαφοροποιούνται από την παλαιότερη κατηγορία των χυτών σύνθετων υλικών, λόγω του παράγοντα επιλογής σχήματος, όγκου, μεγέθους και διεύθυνσης της φάσης ενίσχυσης, μέσα στη μήτρα, τα οποία δεν καθορίζονται από διαγράμματα φάσεων ισορροπίας. Χαρακτηρίζονται από καταστάσεις μη ισορροπίας, μεταξύ μεταλλικής και κεραμικής φάσης, όπου υπάρχουν λιγότεροι θερμοδυναμικοί περιορισμοί στα σχετικά ποσοστά όγκου, σχήματος και μεγέθους των κεραμικών φάσεων. Ελέγχοντας προσεκτικά τα σχετικά ποσά και την κατανομή των συστατικών που αποτελούν το σύνθετο υλικό, καθώς και τη διαδικασία παραγωγής, το παραγόμενο υλικό χαρακτηρίζεται από μια σειρά συνδυασμών μηχανικών ιδιοτήτων, που τα συμβατικά μεταλλικά κράματα δεν μπορούν να παρέχουν.

Ένας σχετικά μεγάλος αριθμός τεχνικών παραγωγής έχει αναπτυχθεί, οι οποίες χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

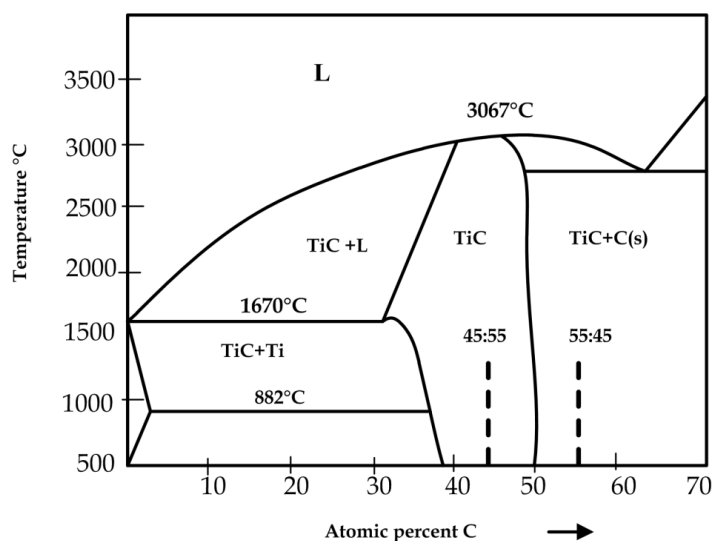
- Μεταλλουργία τήγματος
- Μεταλλουργικές τεχνικές κόνεων
- Σύνδεση με διάχυση ινών και φύλων
- Διείσδυση με ατμό

Οι τεχνικές μεταλλουργίας τήγματος, περιλαμβάνουν κατευθυνόμενη στερεοποίηση για την παραγωγή ευθυγραμμισμένων φάσεων ενίσχυσης. Οι τεχνικές αυτές έχουν το μικρότερο κόστος σχετικά με τις άλλες κατηγορίες, ενώ οι τεχνικές σύνδεσης, των φάσεων ενίσχυσης με τη μήτρα, πολλαπλών σταδίων παρουσιάζουν το μεγαλύτερο κόστος.

3.3.1 Καρβίδιο του τιτανίου (TiC)

Το καρβίδιο του τιτανίου είναι μια πολύ σκληρή κεραμική ένωση (9,5 στην κλίμακα Mohs), η οποία κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα. Χρησιμοποιείται ευρέως στη παρασκευή κεραμομεταλλουργικών υλικών, τα οποία έχουν εφαρμογές σε χάλυβες μηχανολογικού εξοπλισμού, καθώς και σε δίσκους υψηλής ταχύτητας κοπής. Επίσης χρησιμοποιείται σαν αντιτριβική επίστρωση σε

μεταλλικά μέρη, όπως κοπτικά εργαλεία, αλλά και ως θερμική ασπίδα, σε διαστημικές κατασκευές.

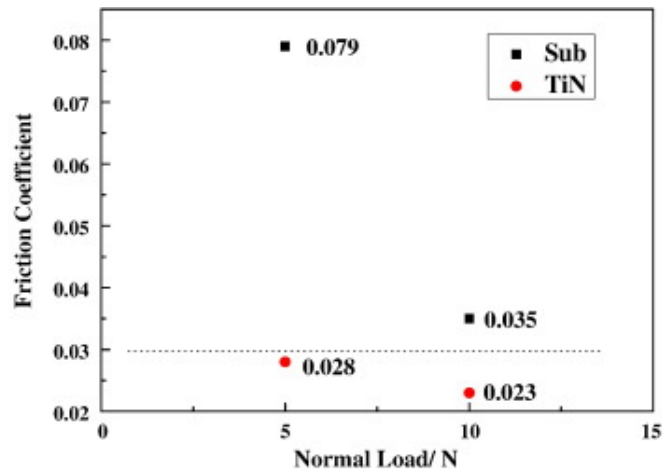


Εικόνα 3.12 Διάγραμμα φάσεων Ti-C.

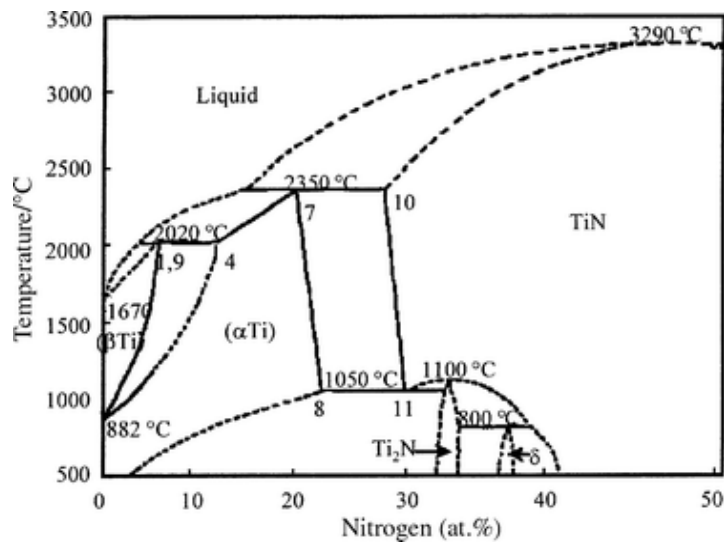
Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε, για τη θερμοδυναμική σταθερότητά του, αλλά και ως μέτρο σύγκρισης με τα επιστρώματα TiN. Ένας ακόμη λόγος ήταν η παραμετροποίηση και η παρατήρηση της συμπεριφοράς της σάρωσης, πριν πραγματοποιηθεί στα επιστρώματα με TiN. Ένα σημαντικό μειονέκτημα του TiC, είναι η δέσμευση του N₂ από το προστατευτικό αέριο και το αέριο ιονισμού, εμποδίζοντας το να διαλυτοποιηθεί στο λουτρό, ώστε να σταθεροποιήσει τη φάση του ωστενίτη.

3.3.2 Αζίδιο του τιτανίου (TiN)

Το αζίδιο του τιτανίου, είναι μια πολύ σκληρή κεραμική ένωση, η οποία κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία τήξης (3290°C). Χρησιμοποιείται ευρέως σαν υλικό επικάλυψης στην βιομηχανία μικροηλεκτρονικών, σαν σκληρή και προστατευτική επίστρωση, σε μηχανολογικό εξοπλισμό, καθώς επίσης και ως επικάλυψη διακόσμησης λόγω της χρυσής απόχρωσής του. Παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά την αντοχή στην τριβή και την φθορά, ενδεικτικά ο συντελεστής τριβής του είναι κάτω από 0,03. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται αντιστοιχία, στις τιμές των συντελεστών τριβής για τον 316L και για το ίδιο υλικό με επικάλυψη TiN.



Εικόνα 3.13 Μέσος όρος συντελεστών τριβής του 316L (Sub) και του TiN, για φορτία 5N και 10N, σε μηχανήμα τύπου ball-on-disk.

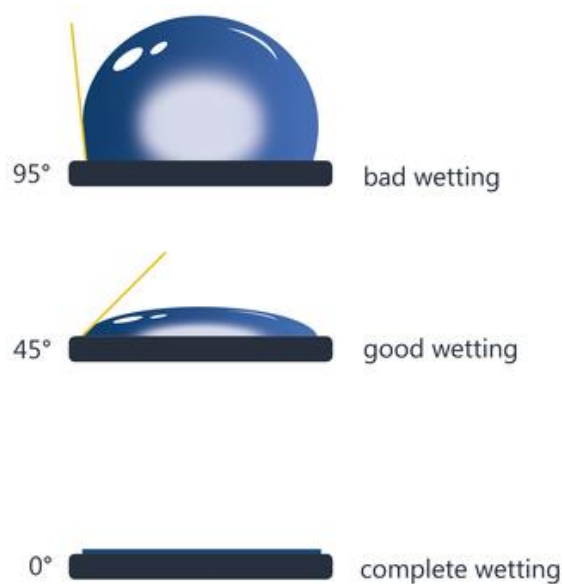


Εικόνα 3.14 Διάγραμμα φάσεων Ti-TiN.

Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, το TiN αναφέρεται σαν στοιχείο ενίσχυσης της αντοχής σε εφελκυσμό, του ορίου διαρροής και της αντίστασης στην φθορά και την κόπωση. Στην παρούσα εργασία το TiN επιλέχθηκε, όπως και το TiC, για την θερμοδυναμική του σταθερότητα. Σε αντίθεση με το TiC δεν δεσμεύει N₂ υποβοηθώντας έτσι στην αύξηση του ισοδύναμου του Ni.

3.4 Διαβρεξιμότητα (Wettability)

Η διαβροχή, είναι η ιδιότητα ενός υγρού να διατηρείται σε επαφή με μια επιφάνεια στερεού, λόγω ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων. Ο βαθμός διαβροχής, καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων προσκόλλησης, του ενός υλικού στο άλλο, και των δυνάμεων συνοχής, του υγρού. Οι δυνάμεις προσκόλλησης ενός υγρού, σε μια στερεή επιφάνεια, έχουν ως αποτέλεσμα τη διάδοση του υγρού στην επιφάνεια του μετάλλου. Αντιθέτως, οι συνεκτικές δυνάμεις του υγρού, προκαλούν τη διατήρηση του σφαιρικού σχήματος της σταγόνας, αποφεύγοντας την επαφή με την επιφάνεια του στερεού. Η γωνία που δημιουργείται, μεταξύ της εφαπτομένης της επιφάνειας του υγρού στο σημείο επαφής του με το στερεό και της επιφάνειας του στερεού, καλείται γωνία διαβροχής και η τιμή της αντιπροσωπεύει τη διαβρεξιμότητα του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία διαβροχής τόσο μικρότερη είναι η διαβρεξιμότητα.



Εικόνα 3.15 Αντιστοιχία γωνίας διαβροχής και διαβρεξιμότητας για τρεις περιπτώσεις.

Η διαβρεξιμότητα ενός υγρού, σε μια στερεή επιφάνεια, είναι πολυπαραμετρικό ζήτημα, επηρεάζεται από ένα εύρος χαρακτηριστικών του υγρού, όπως το είδος των δεσμών, την πυκνότητα, κ.α.

Δύο είναι τα είδη διαβροχής που συνήθως παρατηρούνται. Το πρώτο είδος, είναι η διαβροχή με αντίδραση και το δεύτερο, η διαλυτική διαβροχή.

- Στο πρώτο είδος, η διαλυτότητα του στερεού στο υγρό είναι συγκριτικά μικρή, για τον λόγο αυτό η σύνδεσή τους χαρακτηρίζεται μεγάλη γωνία διαβροχής.
- Αντιθέτως στη διαλυτική διαβροχή, παρατηρείται συνήθως μεγαλύτερη διείσδυση στον όγκο του υγρού (πολλαπλάσιο μήκος διείσδυσης σε σχέση με το πρώτο είδος διαβροχής), ενώ αντιδράσεις μπορούν να συμβούν, σε ένα μεγάλο κλάσμα όγκου της συνολικής διάδοσης των στοιχείων. Το είδος της διαλυτικής διαβροχής, απαντάται συνήθως σε συστήματα μετάλλου-μέταλλου, όπως Sn-Bi και Sn-Au, και σπάνια σε συστήματα μέταλλου-κεραμικού.

Για τον λόγο αυτό, τα χαρακτηριστικά της διαβροχής και της δομής των διεπιφανειών, για διαλυτική διαβροχή σε συστήματα μέταλλου-κεραμικού παραμένουν ακόμα ασαφή. Η διαβρεξιμότητα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις συγκολλήσεις, καθώς επίσης και στην παραγωγή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites), όπου λαμβάνουν χώρα διεργασίες ασυμπέστης διείσδυσης.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το τήγμα των οστενιτικών χάλυβων, παρουσιάζει σχετικά αυξημένο ιξώδες, σε σχέση με τους φερριτικούς και τους μαρτενσιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Το υψηλό ιξώδες παρεμποδίζει την ροή καθώς και τη διαβρεξιμότητα του υγρού.

Επίσης το TiN παρουσιάζει μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα, χαμηλή διαλυτότητα στο τήγμα σιδήρου (0,041 mol/l σε τήγμα σιδήρου 1600°C) και περιορισμένη δραστηριότητα, με τα στοιχεία που περιέχονται στον χάλυβα. Οι παραπάνω ιδιότητες, προσδίδουν στο TiN πολύ καλή αντίσταση στο τήγμα χάλυβα, το οποίο σημαίνει πως δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις, μεταξύ στερεού TiN και τήγατος.

Βιβλιογραφικά, αναφέρεται ότι η γωνία διαβροχής του τήγατος χάλυβα πολύ χαμηλού άνθρακα, με στερεό TiN στους 1570°C είναι 80°. Επίσης αναφέρεται ότι η διαλυτότητα του TiN, στη διεπιφάνεια στερεού TiN-υγρού χάλυβα, είναι πρακτικά αμελητέα, ενώ η διείσδυση του χάλυβα στο TiN, στους 1550°C για 1h σε ατμόσφαιρα αργού, δεν ξεπερνά τα 60μm.

Αντίστοιχα, η γωνία διαβροχής του τήγματος νικελίου, σε επιφάνεια TiC είναι 19,5°, παρουσιάζει δηλαδή πολύ μεγαλύτερη διαβρεξιμότητα, σε σχέση με το TiN σε τήγμα χάλυβα χαμηλού άνθρακα.

Ο παρακάτω πίνακας, δίνει τη διαλυτότητα του TiN σε τήγμα σιδήρου, σε σχέση με άλλα χρησιμοποιούμενα αζίδια, για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

Πίνακας 3.7 Διαλυτότητες αζιδίων τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

Κεραμική ένωση	AlN	BN	TiN	Si ₃ N ₄
Διαλυτότητα (mol/l)	0,21	0,45	0,041	1,29

Οι μεταλλικές προσμίξεις που επιλέχθηκαν για την βελτιστοποίηση της διαβρεξιμότητας του λουτρού, στην παρούσα εργασία, ήταν ο Fe και κυρίως το Ni. Άλλος ένας λόγος προσθήκης των μετάλλων αυτών, ήταν και η σταθεροποίηση του τόξου και η αγωγιμότητα της πάστας, αφού σε περίπτωση που η πάστα επίστρωσης δεν ήταν αγωγή το τόξο δεν θα παρουσίαζε την επιθυμητή εστίαση και σταθερότητα.

4

Πειραματικό μέρος

4.1 Περιγραφή υλικού

Τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι ο υπερωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας S31254, καθώς και ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας S32100, σε μικρότερο βαθμό. Τα υλικά περιλήφθησαν υπό μορφή φύλλων μεγέθους A4, πάχους 3,5mm, μορφοποιημένα με ψυχρή έλαση σε ανοπτημένη κατάσταση. Εταιρία παραγωγής είναι η Outokumpu.

4.2 Προετοιμασία δοκιμών

4.2.1 Κοπή δοκιμών

Η κοπή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δισκοτόμου, τύπου Struers Discotom και δίσκου 30A24 στις 4060rpm. Κατά τη διαδικασία της κοπής, τα δοκίμια ψύχονταν με αραιωμένο ψυκτικό γαλάκτωμα, ώστε να αποφευχθεί η υπερθέρμανσή.

Η κοπή των φύλλων A4, πραγματοποιήθηκε ώστε να παραχθούν αρκετά δοκίμια, κατάλληλου μεγέθους, για την παρασκευή των επιστρωμάτων. Οι διαστάσεις όλων των δοκιμών επιλέχθηκαν 5cm x 5cm. Συνολικά παρήχθησαν 7 δοκίμια, του

254, εκ' των οποίων τα 4 χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των επιθυμητών επιστρωμάτων, με τη μέθοδο PTA, και ένα χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του μητρικού υλικού με περίθλαση ακτίνων x (XRD). Με τα υπόλοιπα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν επιστρώματα παραμετροποίησης, του πολφού επικάλυψης, της μηχανής συγκόλλησης, καθώς και της ταχύτητας προχώρησης. Αντίστοιχα για τον 316, παρήχθησαν 4 δοκίμια, εκ των οποίων τα δύο λειτούργησαν σαν επιστρώματα παραμετροποίησης, στο ένα πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων x (XRD), ενώ στο τέταρτο έγινε επικάλυψη με TiN-Ni με τη μέθοδο TIG.

Σε δεύτερη φάση τα επικαλυμμένα δοκίμια κοπήκαν εγκάρσια στην διεύθυνση των πάσων επίστρωσης, με σκοπό την παρατήρηση της μικροδομής σε όλα τα πάσα. Η ονομασία των δοκιμίων έγινε με βάση τα υλικά επίστρωσης και το μέταλλο βάσης, έτσι π.χ. ένα δοκίμιο με μέταλλο βάσης τον 254 και υλικά πάστας TiN και Fe, αναφέρεται ως 254 TiN-Fe. Τα δοκίμια του 254 και του 321 τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για αναγνώριση των μητρικών υλικών αναφέρονται ως 254 AR και 321AR αντίστοιχα.

4.2.2 Επίστρωση της πάστας

Οι παράμετροι της επίστρωσης, έγιναν με κριτήριο να επιτευχθεί αρχικά η κατάλληλη αραίωση. Ως αραίωση ορίζεται, η αναλογία του όγκου της σκόνης ενίσχυσης, προς το συνολικό όγκο του επιστρώματος. Όσον αφορά το επίστρωμα, για να θεωρηθεί ένα υλικό MMC (σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας) η ποσοστιαία κατ' όγκο αναλογία της μήτρας, πρέπει να ξεπερνά το 50%, σε σχέση με τη φάση ενίσχυσης, διότι καθώς μειώνεται το ποσοστό αυτό, παρουσιάζεται ανομοιομορφία στη μικροδομή και στη διασπορά της φάσης ενίσχυσης. Η αραίωση που επιλέχθηκε ήταν 20%, και υπολογίστηκε με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Εξίσωση 4.1: Αραίωση} = V_{\text{σκόνης}}/V_{\text{επιστρώματος}}$$

Έτσι, με βάση το μέσο βάθος της ζώνης τήξης, που υπολογίστηκε από τα δοκίμια παραμετροποίησης, υπολογίστηκε ότι η απαιτούμενη μάζα σκόνης, ανά δοκίμιο είναι 4gr. Εκ των οποίων, 2gr TiC ή TiN και 2gr Fe ή Ni αντίστοιχα. Στις μάζες αυτές συνυπολογίστηκε και το ποσοστό απώλειας κατά τη σάρωση 20% κ.β.

Σημαντικές παράμετροι της επίστρωσης είναι η κοκκομετρία και η καθαρότητα των κόνεων, οι οποίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.1 Καθαρότητα και κοκκομετρία των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν.

	TiN	TiC	Ni	Fe
Καθαρότητα % κατά βάρος	99,5	99,5	99,8	99,8
Κοκκομετρία	400 Mesh	400 Mesh	325 Mesh	325 Mesh

Άλλη μια σημαντική παράμετρος της επίστρωσης, είναι η σύνδεση της πάστας με το υπόστρωμα, αφού μια ασθενής σύνδεση μπορεί να προκαλέσει αποκόλληση της πάστας, λόγω της ροής του αδρανούς αερίου. Ως υγρό πολυφοποίησης της σκόνης, επιλέχθηκε η ακετόνη, λόγω της γρήγορης εξάτμισής της. Κατά τη διαδικασία παραγωγής της επίστρωσης, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια:

- Ανάμιξη των κόνεων (μια κεραμική, μια μεταλλική) σε ειδικό γυάλινο δισκίο με μεταλλική σπάτουλα.
- Απόθεση της αναμιγμένης σκόνης στην επιφάνεια του δοκιμίου.
- Σταδιακή προσθήκη ακετόνης, με παράλληλη ανάδευση με μεταλλική σπάτουλα.
- Δημιουργία ομοιόμορφης επιφάνειας και πάχους της πάστας, σε ολόκληρη την έκταση του δοκιμίου, με τη βοήθεια της σπάτουλας.
- Ξήρανση της πάστας σε φούρνο αέρα, για 20 λεπτά στους 60°C.

4.2.3 Σάρωση

Η σάρωση των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο συγκολλήσεων της σχολής και τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

PFA:

- Εταιρεία παραγωγής: BOC
- Τύπος: Sabre-arc PW200

TIG

- Εταιρεία παραγωγής: KEMPPPI

- Τύπος: Kempotig AC/DC 250

Για την παραγωγή υγρών επιστρωμάτων χωρίς ατέλειες, εγκλείσματα, ή άτηκτες φάσεις, απαιτείται ο σωστός υπολογισμός των παραμέτρων σάρωσης. Στη διαδικασία της σάρωσης παίζουν πρωτεύοντα ρόλο οι παρακάτω παράμετροι:

1. Θερμική παροχή, η οποία ρυθμίζεται μέσω της έντασης του ρεύματος.
2. Ταχύτητα προχώρησης.
3. Ρυθμός παροχής και είδος αερίου, η ρύθμιση του οποίου πραγματοποιείται με ειδική βαλβίδα, στο πάμα της φιάλης του αερίου.
4. Απόσταση λαβίδας-επιφάνειας.
5. Αλληλεπικάλυψη των γειτονικών πάσων.

Η ρύθμιση των παραμέτρων 2,4 και 5 πραγματοποιήθηκε προσεγγιστικά, λόγω της χειρονακτικής εφαρμογή των μεθόδων TIG και PTA.

Το προστατευτικό αέριο, αλλά και το αέριο ιονισμού που επιλέχθηκε, είχε σύσταση Ar 98% κ.ο. και N₂ 2% κ.ο., με σκοπό την διαλυτοποίηση του N₂ στο λουτρό του επιστρώματος, ώστε να αυξήσει το ισοδύναμο Ni, για να σταθεροποιηθεί η φάση του ωστενίτη.

Ο σωστός υπολογισμός των παραμέτρων σάρωσης, είναι καθοριστικός για την ποιότητα των επιστρωμάτων, αφού επηρεάζει μια σειρά από σημαντικά μεγέθη, όπως το βάθος της ζώνης τήξης, το μέγεθος της θερμικά επηρεασμένης ζώνης κ.α.

Έτσι εφαρμόζοντας μια μικρή σχετικά ένταση ρεύματος, η θερμική παροχή δεν επαρκεί για την τήξη της πάστας επίστρωσης, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται άτηκτα σωματίδια. Αντίστοιχα ένας γρήγορος ρυθμός προχώρησης διαταράσσει την ρεολογική συμπεριφορά του λουτρού, δημιουργώντας ανομοιομορφίες στο πάσο. Τα παραπάνω σφάλματα, σε συνδυασμό με την ελλιπή σύνδεση υποστρώματος-πάστας, είναι αιτία δημιουργίας ατελειών στην διεπιφάνεια του επιστρώματος, με το υπόστρωμα.

Αντιθέτως ο αργός ρυθμός προχώρησης, σε συνδυασμό με υψηλές εντάσεις ρεύματος, οδηγούν σε μεγάλη αραίωση, λόγω τήξης μεγαλύτερου μέρους του υποστρώματος, καθώς επίσης και στη δημιουργία ευμεγέθους θερμικά επηρεασμένης ζώνης, λόγω υπερθέρμανσης. Επιπλέον μεγάλες εντάσεις προκαλούν εκτινάξεις τήγματος και πάστας ενώ είναι και ιδιαίτερα αντισυμβατικές.

Οι δοκιμές παραμετροποίησης πραγματοποιήθηκαν, κυρίως με τη μέθοδο TIG ώστε να μειωθεί ο όγκος των δοκιμίων παραμετροποίησης, με τη μέθοδο PTA, για οικονομικούς και πρακτικούς λόγους.

Έπειτα από μια σειρά δοκιμών σε δοκίμια παραμετροποίησης, επιλέχθηκαν οι παρακάτω παράμετροι σάρωσης ως οι ιδανικότερες.

1. Θερμική παροχή: 70 A
2. Ταχύτητα προχώρησης: περίπου 1mm/sec
3. Ρυθμός παροχής αερίου: 5 l/min
4. Απόσταση λαβίδας-επιφάνειας: 1,5mm-2,5mm
5. Αλληλεπικάλυψη των γειτονικών πάσων: 60%

Οι παράμετροι σάρωσης, δεν διαφοροποιούνται για τις δύο μεθόδους TIG και PTA. Στα δοκίμια 254 TiC-Fe, 254 TiC-Ni, 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni έγινε σάρωση με τη μέθοδο PTA, ενώ στο δοκίμιο 321 TiC-Ni έγινε σάρωση με TIG.

4.2.4 Εγκιβωτισμός

Ο εγκιβωτισμός όλων των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικά πλαστικά καλούπια, εκτός από δύο δοκίμια, ένα από τον 254 και ένα από τον 321, στα οποία πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Τα εγκιβωτισμένα δοκίμια δεν καλύφθηκαν ολόκληρα από την ρητίνη αλλά η μια τους άκρη έμεινε ελεύθερη, διότι στην ηλεκτρολυτική προσβολή είναι απαραίτητη η επαφή του μετάλλου με το ηλεκτρόδιο. Η επιφάνεια παρατήρησης των εγκιβωτισμένων δοκιμίων, ήταν κάθετη στην επιφάνειά τους, επιτρέποντας τον έλεγχο ολόκληρου του πάχους του επιστρώματος.

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε, ήταν διαφανής πολυεστερική ταχείας πήξεως τύπου kleer-set, ενώ ο καταλύτης (σκληρυντής) ήταν υπεροξείδιο μεθυλικής αιθυλικής κετόνης. Η αναλογία ανάμειξης, καταλύτη/ρητίνης ήταν 9 σταγόνες καταλύτη, στα 10ml ρητίνης. Ο χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης, ήταν περίπου 60min, κατά την οποία λάμβανε χώρα εξώθερμη αντίδραση. Μαζί με το δοκίμιο, εγκιβωτίζονταν και ένα κομμάτι χαρτί, πάνω στο οποίο αναγράφονταν το όνομα του δοκιμίου.

4.2.5 Λείανση

Το στάδιο της λείανσης αποσκοπεί στη μείωση της επιφανειακής τραχύτητας του δοκιμίου, ώστε να είναι δυνατή η αποκάλυψη της μικροδομής του, έπειτα από στίλβωση και προσβολή με το κατάλληλο αντιδραστήριο, για παρατήρηση στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Με τον ίδιο τρόπο προετοιμάστηκαν και η επιφάνειες των δοκιμίων, για τη μελέτη στο XRD. Η λείανση πραγματοποιήθηκε σε οριζόντιο, υδρόψυκτο, περιστρεφόμενο τροχό, τύπου DP-U2 της Struers, κατά την διάρκεια της οποίας, η επιφάνεια του δοκιμίου εφάπτονταν σε αυτόν χειρωνακτικά. Η πίεση που ασκήθηκε στο κέντρο του δοκιμίου ήταν ισόποση, για να μη δημιουργηθούν ανισοεπίπεδα στην επιφάνειά του.

Σαν μέσο λείανσης χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου, τοποθετημένα πάνω στην επιφάνεια του τροχού. Τα χαρτιά SiC χαρακτηρίζονται από έναν αριθμό ο οποίος αντιστοιχεί σε ένα μέγεθος κόκκου του λειαντικού μέσου (grid). Για παράδειγμα, ο αριθμός 220grid, εκφράζει ότι το χαρτί έχει 220 κόκκους καρβιδίων του πυριτίου, ανά τετραγωνική ίντσα. Οι γραμμές λείανσης πρέπει να είναι κάθετες με τις γραμμές που είχαν δημιουργηθεί στο προηγούμενο στάδιο, ώστε να απαλείφονται τελείως και αυτό επιτυγχάνεται με την περιστροφή του δοκιμίου κατά 90° σε κάθε λειαντικό χαρτί. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά, για τα δοκίμια τα οποία προορίζονταν για παρατήρηση στο SEM, είναι 220grid, 400grid, 800grid, 1200grid και 2000grid.

Για τα δοκίμια που προορίζονταν για XRD τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν είναι 220grid, 400grid και 800grid. Στα δοκίμια 254 TiN-Fe και TiN-Ni, η λείανση έγινε στην επιφάνεια από τη μεριά του επιστρώματος. Συγκεκριμένα για το δοκίμιο 254 TiN-Ni χρησιμοποιήθηκε, πριν τα προαναφερόμενα χαρτιά, χαρτί λείανσης 80grid με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση του επιφανειακού φιλμ το οποίο εμπόδιζε την ανάλυση.

4.2.6 Στίλβωση

Η στίλβωση έγινε σε δύο στάδια, σε περιστρεφόμενο τροχό τύπου DP-U2 της Struers. Στο πρώτο στάδιο, τα δοκίμια στιλβώθηκαν με διαμαντόπαστα, με μέγεθος κόκκου διαμαντιού 6μm και στο δεύτερο με διαμαντόπαστα, με μέγεθος κόκκου διαμαντιού 1μm. Η διαμαντόπαστα απλώθηκε πάνω σε κατάλληλα, για το κάθε στάδιο, υφάσματα, τα οποία τοποθετούνταν σε περιστρεφόμενο τροχό. Το

απαιτούμενο υγρό λιπαντικό μέσο, ήταν τύπου METADI diamond suspension. Κατά τη διάρκεια της στύλβωσης, ελέγχονταν οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου με ξέπλυμα με αιθανόλη, σε τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά την ολοκλήρωση της εκάστοτε διαδικασίας, η επιφάνεια του δοκιμίου ξεπλένονταν με νερό, έπειτα καθαρίζονταν με οινόπνευμα και ακολούθως στεγνώνονταν γρήγορα με αέρα, έτσι ώστε να μην προλάβουν να δημιουργηθούν πάνω στην επιφάνεια κηλίδες ακαθαρσιών.

4.2.7 Ηλεκτρολυτική προσβολή

Το τελικό στάδιο της ηλεκτρολυτικής προσβολής, είναι απαραίτητο για να αποκαλυφθεί η μικροδομή του εξεταζόμενου υλικού, σε όργανα παρατήρησης όπως το οπτικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής προσβολής, το δοκίμιο τοποθετήθηκε στην άνοδο (+) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού και στην κάθοδο (-) τοποθετήθηκε ένα ανοξείδωτο δοχείο, το οποίο περιείχε και το διάλυμα προσβολής. Στη συνέχεια επιβλήθηκε δυναμικό μέσω μιας γεννήτριας σταθερής τάσης (DC) και το κύκλωμα διαρρέονταν από ρεύμα.

1. Για τον 321:

Για την εμφάνιση της μορφολογίας του 321 επιλέχθηκε να γίνει ηλεκτρολυτική προσβολή με 10%κ.ο. αραιό διάλυμα οξαλικού οξέος, το οποίο έχει σύσταση 90ml απιονισμένο νερό και 10ml κορεσμένο διάλυμα οξαλικού οξέος. Έπειτα από μια σειρά δοκιμών με διάφορα δυναμικά, σε διάφορους χρόνους επιλέχθηκαν οι εξής παράμετροι: 0,5V, για 60sec.

2. Για τον 254:

Για την προσβολή του 254 επιχειρήθηκαν διάφορες τεχνικές όπως η ηλεκτρολυτική προσβολή με 10%κ.ο. αραιό διάλυμα οξαλικού οξέος αλλά και η προσβολή με βασιλικό νερό με σύσταση $\text{HNO}_3/\text{HCl} = 9\text{ml}/3\text{ml}$ και αραιώση σε 20ml απιονισμένου νερού. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά επομένως το ζήτημα ερευνήθηκε βιβλιογραφικά.

Το διάλυμα το οποίο επιλέχθηκε, με βάση τη βιβλιογραφία, ήταν το Lucas 30%κ.ο., με σύνθεση: 50ml λακτικό οξύ, 50ml οξαλικό οξύ και 150ml απιονισμένο νερό. Η προσβολή πραγματοποιήθηκε στα 0,5V, για 15sec δίνοντας μια αρκετά καλή επιφάνεια, χωρίς έντονη διάβρωση. Μετά την ολοκλήρωση της προσβολής, τα δοκίμια ξεπλένονταν με νερό, έπειτα καθαρίζονταν με οινόπνευμα και ακολούθως

στεγνώνονταν γρήγορα με αέρα. Ο έλεγχος της επιφάνειας πραγματοποιούνταν στο οπτικό μικροσκόπιο έπειτα από κάθε προσβολή.

4.3 Μέθοδοι εξέτασης μικροδομής

4.3.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι το στάδιο ελέγχου, όπου το δείγμα θα κριθεί αν παρουσιάζει ικανοποιητική ποιότητα εικόνας, ώστε να συνεχιστεί ο μεταλλογραφικός έλεγχος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ή αν θα πρέπει να επαναληφθεί κάποια από τις προηγούμενες διαδικασίες. Παρατήρηση στο οπτικό πραγματοποιείται μετά από κάθε διεργασία (λείανση, στίλβωση, προσβολή), αλλά και κατά τη διάρκεια της.

Το μεταλλογραφικό οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Olympus BX41X.

4.3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Ο διαθέσιμος εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, ήταν το περιθλασίμετρο Siemens D5000 και τύπου Bruker D8 Focus, με ακτινοβολία CuK α . Το περιθλασίμετρο διαθέτει άνοδο Cu και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, είναι $\lambda=15.406$ nm.

Πρέπει για κάθε φάση, να αντιστοιχούν τουλάχιστον τρεις κορυφές για να ισχύει η ταυτοποίηση. Σκοπός του XRD (X-Ray Diffraction) είναι να αναγνωρίσει τις φάσεις από τις οποίες αποτελείται το υλικό (ανάλυση φάσεων), ώστε να ταυτοποιηθούν οι φάσεις που παρατηρήθηκαν με το οπτικό ή το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Με το XRD έγινε η ταυτοποίηση των μητρικών υλικών, 254 και 321. Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση στα δοκίμια 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni.

4.3.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Jeol 6380 LV, επιταχυνόμενης τάσης 20 kV.

Επιπλέον, ήταν εφικτός ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των στοιχείων, που περιέχονταν στις ενδομεταλλικές φάσεις και στα κατακρημνίσματα, με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων – X (EDS, Energy Dispersive System). Ελήφθησαν μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), οι οποίες παρείχαν πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία, της μελετώμενης επιφάνειας των δοκιμίων, και μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), οι οποίες έδωσαν πληροφορίες που αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της επιφάνειας.

Τα δοκίμια που εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν τα εξής: 321 AR, 254 AR, 321 TiC-Ni, 254 TiC-Fe, 254TiC-Ni, 254 TiN-Fe, 254 TiN-Ni.

4.3.4 Δοκιμές μικροσκληρότητας

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια 254TiN-Fe, 254TiN-Ni και 254 AR, σε μικροσκληρόμετρο τύπου HMV-2000 της εταιρείας Shimadzu. Το μηχάνημα βαθμονομήθηκε σε δοκίμιο αναφοράς, σκληρότητας 254 HV με φορτίο 2kg για χρόνο 5sec. Τα δοκίμια είχαν περάσει το στάδιο της προσβολής, έτσι ώστε να είναι διακριτές οι υπάρχουσες φάσεις. Ο αρχικός σκοπός ήταν να πραγματοποιηθούν μικροσκληρομετρήσεις για κάθε φάση χωριστά, λόγω όμως του μικρού μεγέθους των κόκκων της φάσης ενίσχυσης, αλλά και των κατακρημνισμάτων, σε συνδυασμό με τη μεγάλη διασπορά, δεν κατέστη δυνατή η μέτρησή τους. Έτσι επιλέχθηκε η μέτρηση της σκληρότητας ανά περιοχές οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της μικροσκληρότητας των δοκιμίων ήταν η μέθοδος Vickers. Στη μέθοδο αυτή ο διεισδυτής είναι μια αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία κορυφής είναι 136°. Η πυραμίδα αυτή διεισδύει στην επιφάνεια του μελετώμενου δοκιμίου, αφήνοντας ένα αποτύπωμα ρομβοειδούς διατομής.

Κατόπιν, γίνονταν οι μετρήσεις των διαγωνίων d_1 και d_2 του αποτυπώματος με τη βοήθεια της εφαρμοσμένης, στο οπτικό μικροσκόπιο, κλίμακας και στη συνέχεια εισάγονταν στον υπολογιστή του μηχανήματος, το οποίο υπολόγιζε την σκληρότητα με τη χρήση του αντίστοιχου λογισμικού.

Στο δοκίμιο 254 AR οι δοκιμές έγιναν σε τυχαία σημεία κατά προτίμηση στο εσωτερικό μεγάλων κόκκων, με ελάχιστη απόσταση μεταξύ τους τουλάχιστον τρεις φορές το αποτύπωμα της πυραμίδας του οργάνου. Για τα δοκίμια 254TiN-Fe και 254TiN-Ni, σχεδιάστηκε κάναβος διαστάσεων 2mm (μήκος) x 100μm (πλάτος) με 2 σειρές και 5 στήλες (συνολικά 10 μετρήσεις) ο οποίος εφαρμόστηκε σε τρεις περιοχές:

- στο επίστρωμα και κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου
- στο επίστρωμα ανάμεσα από την επιφάνεια και το υπόστρωμα
- και στο υπόστρωμα

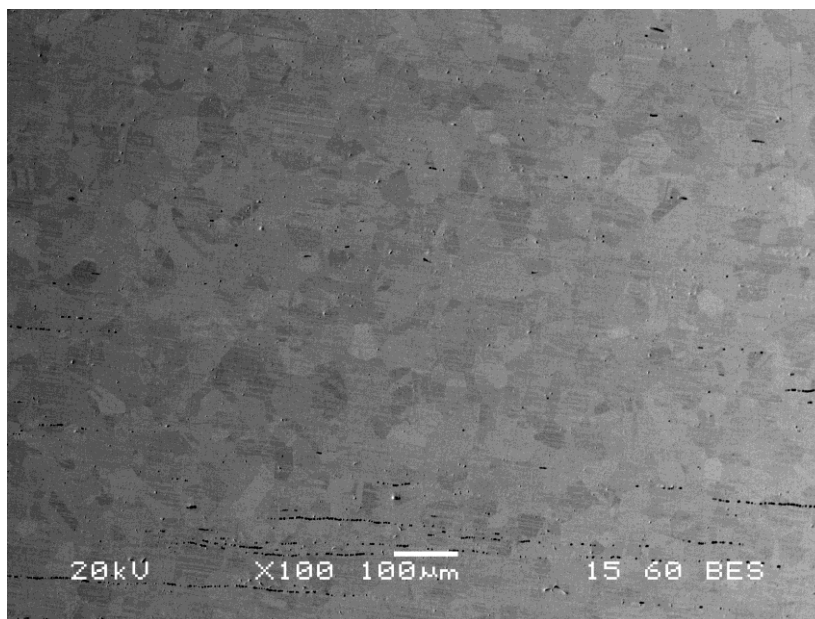
5

Αποτελέσματα

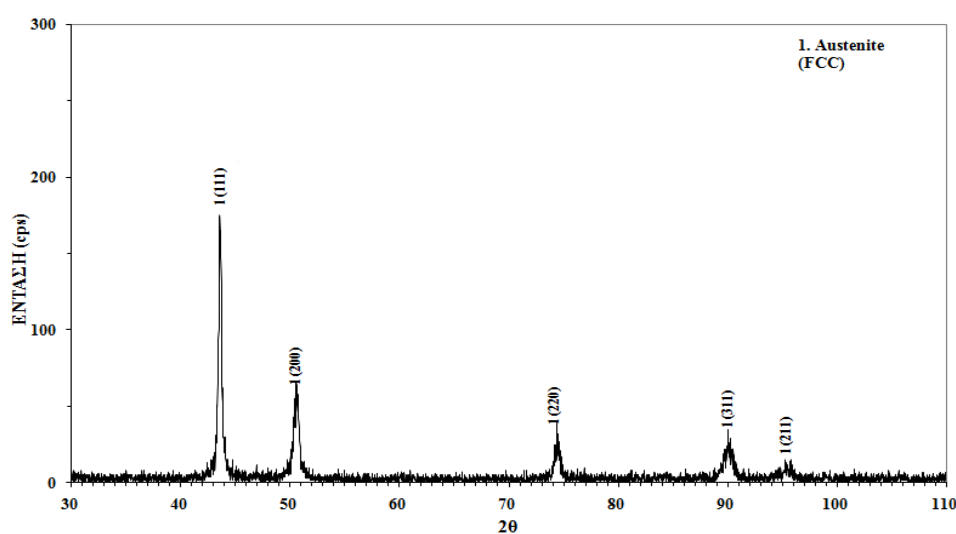
5.1 Εξέταση μικροδομής

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφονται και αναλύονται οι μικροδομές των επιστρωμάτων που παράχθηκαν με τη χρήση μηχανών παραγωγής ηλεκτρικού τόξου (TIG και PTA). Ο μεταλλογραφικός έλεγχος πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με τη χρήση της χημικής ανάλυσης μικροσυστατικών με φασματοσκοπία ενέργειας (EDS), τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων(BES) καθώς και με μικρογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων(SEI). Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν, σε ορισμένα δοκίμια, αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X (XRD), για την επιβεβαίωση ύπαρξης ορισμένων φάσεων. Τέλος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μικροσκληρομέτρησης, στα δοκίμια 254 AR, 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni με σκοπό τη συσχέτιση της σκληρότητας, με τη μικροδομή τους.

5.1.1 Δοκίμιο 254 AR



Εικόνα 5.1 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία δοκιμίου 254 πριν υποστεί επικάλυψη (as received).

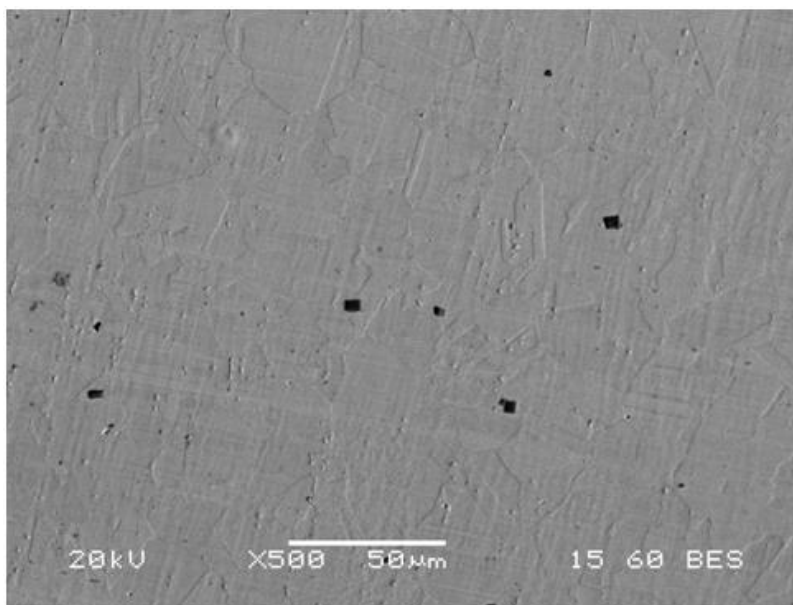


Εικόνα 5.2 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του 254AR. Ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (FCC), δεν υπάρχει κάποιο άλλο σύστημα κρυστάλλωσης στο υλικό.

Η μικροδομή του 254 αποτελείται από κόκκους ωστενίτη, πάχους κυμαινόμενου από 10μm έως 80μm ενώ συχνά παρουσιάζονται διδυμίες, πράγμα σύνηθες για το κρυσταλλογραφικό σύστημα του ωστενίτη, καθώς και επίπεδα ολίσθησης πιθανότατα λόγω της έλασης. Στο κέντρο και κατά μήκος του δοκιμίου,

παρατηρείται η ύπαρξη μιας ζώνης εγκλεισμάτων, πιθανότατα λόγω της έλασης (εικόνα 5.1. χαμηλά).

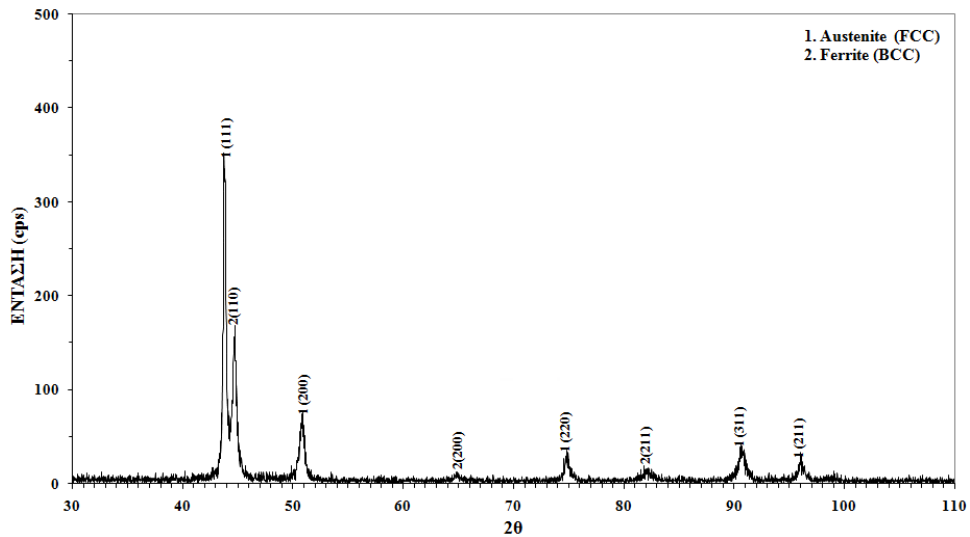
5.1.2 Δοκίμιο 321 AR



Εικόνα 5.3 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία του δοκιμίου 321 AR.

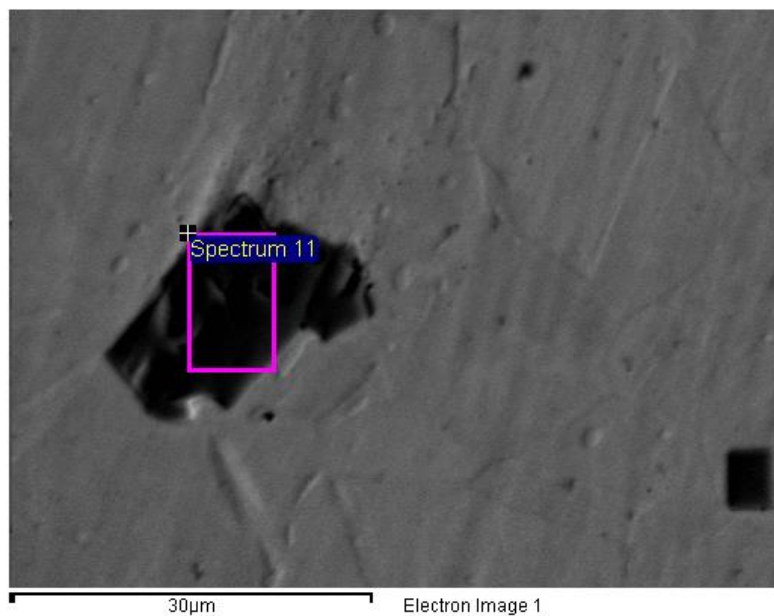
Η δομή του χάλυβα 321 είναι κυρίως ωστενιτική, όπως αναμένονταν, με διδυμίες και διάσπαρτους κόκκους TiN, στα όρια των κόκκων. Το μέγεθος των κόκκων του ωστενίτη, κυμαίνεται από 50µm έως 5µm, ενώ το σχήμα τους είναι γωνιώδες και ακανόνιστο. Εμφανίζεται επίσης στο διάγραμμα XRD σημαντικό ποσοστό υπολειπόμενου φερρίτη.

Το μέγεθος των κόκκων TiN δεν ξεπερνά τα 20 µm, το σχήμα τους είναι συνήθως τετραγωνικό, με υψηλή συμμετρία, ή σπανιότερα, γωνιώδες και ακανόνιστο. Παρατηρούνται κυρίως στα όρια των κόκκων της ωστενιτικής μήτρας και διακρίνονται, με χρήση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEI), χάρη στην έντονη σκούρα απόχρωσή τους, λόγω της μεγάλης διαφοράς του ειδικού τους βάρους σε σχέση με την ωστενιτική μήτρα.



Εικόνα 5.4 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δοκιμίου 321AR. Εκτός από την κύρια φάση του ωστενίτη, παρατηρούνται, σε μικρότερη βέβαια ένταση, οι κορυφές του υπολειπόμενου φερρίτη.

Ο λόγος της κύριας κορυφής του ωστενίτη, προς την κύρια κορυφή του φερρίτη, βρέθηκε ίσος με 2. Επομένως, θεωρώντας τον όγκο του TiN αμελητέο, η κατ' όγκο αναλογία των δύο φάσεων είναι 66% ωστενίτης και 33% φερρίτης.

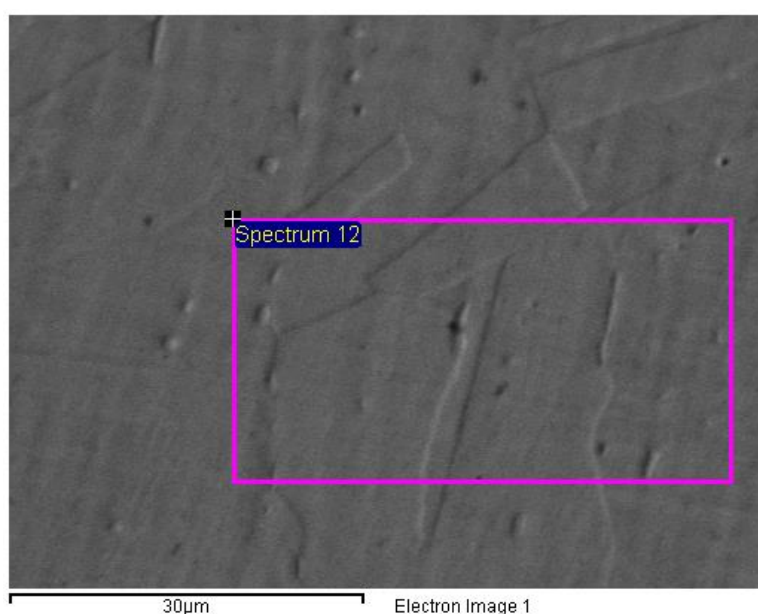


Εικόνα 5.5 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία κόκκων της φάσης TiN.

Πίνακας 5.1 Ανάλυση με EDS της περιοχής που διακρίνεται με μοβ περίγραμμα στην εικόνα 5.5.

Στοιχείο	N	Ti	Fe
Ποσοστό% κατά βάρος	19,79	77,09	3,12

Από την ανάλυση με EDS της εικόνας 5.5., επαληθεύεται η ύπαρξη κόκκων TiN, στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Παρατηρείται πως η στοιχειακή αναλογία Ti-N είναι 1 προς 1, δηλαδή ο τύπος του αζιδίου είναι TiN.



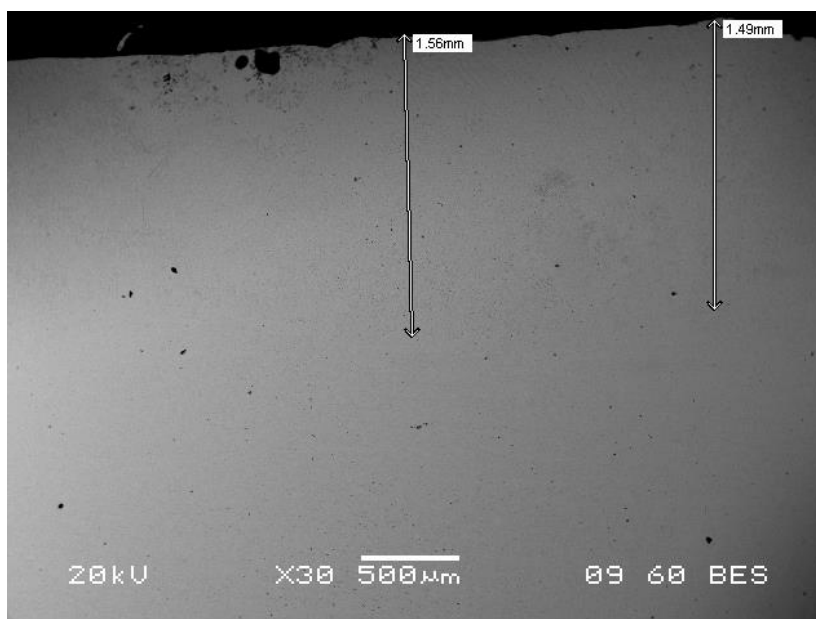
Εικόνα 5.6 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία ωστενίτη στο επίστρωμα.

Πίνακας 5.2 Ανάλυση με EDS της περιοχής που διακρίνεται με μοβ περίγραμμα στην εικόνα 5.6.

Στοιχείο	Cr	Mn	Fe	Ni
Ποσοστό% κατά βάρος	18,04	1,69	71,11	9,16

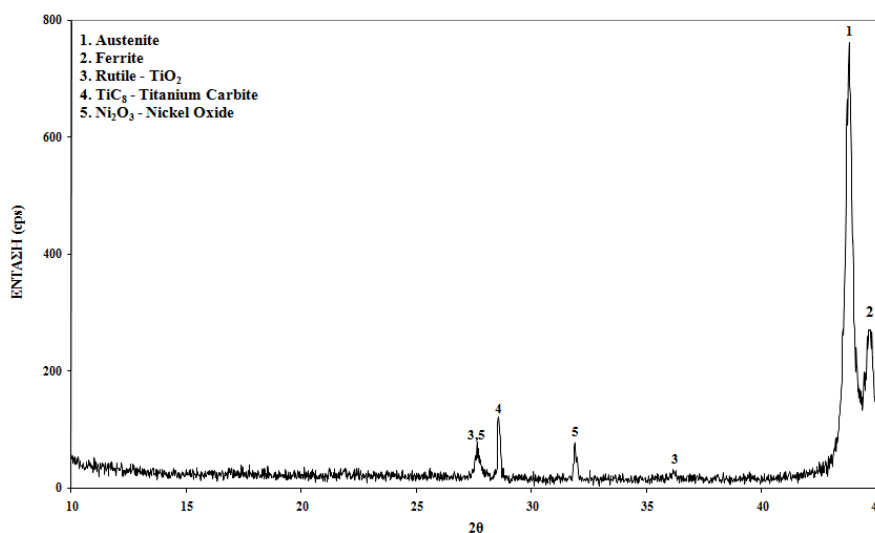
Από την ανάλυση με EDS προκύπτει η στοιχειακή αναλογία του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 321, όπως ήταν αναμενόμενο.

5.1.3 Δοκίμιο 321 TiC-Ni



Εικόνα 5.7 Πάχος επιστρώματος του δοκιμίου 321 TiC-Ni.

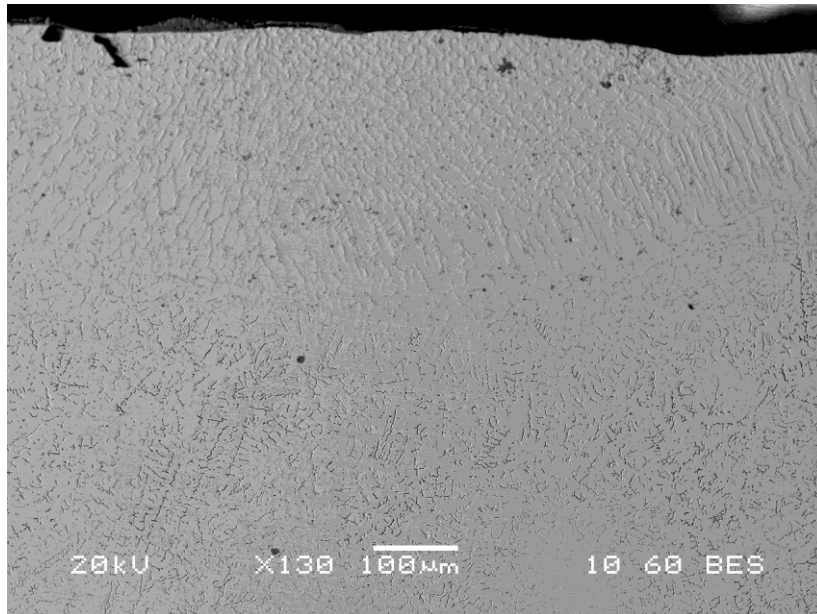
Το μέσο πάχος του επιστρώματος, είναι περίπου 1,5mm και παρουσιάζει μεταλλουργική σύνδεση με το υπόστρωμα, χωρίς ρωγμές, εγκλείσματα ή πόρους. Κάποια εγκλείσματα παρουσιάζονται στην επιφάνεια του επιστρώματος (εικόνα 5.7. πάνω αριστερά), όχι όμως σε όλο το μήκος του δοκιμίου. Η μικροδομή του επιστρώματος δεν παρουσιάζει ομοιομορφία, συνήθως παρατηρείται δενδριτική χωρίς καθορισμένη διεύθυνση, σε άλλα όμως σημεία γίνεται γωνιώδης μικροκρυσταλλική. Σε συγκεκριμένες περιοχές κοντά στην επιφάνεια, παρατηρείται μορφολογία διφασικού υλικού. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το πλήθος και το είδος των κατακρημνισμάτων που παρατηρούνται στο επίστρωμα, τα οποία αναλύονται παρακάτω.



Εικόνα 5.8 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δοκιμίου 321 TiC-Ni. Εκτός από τις φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη, ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του καρβιδίου του τιτανίου (TiC) καθώς και κάποιων οξειδίων (Ni_2O_3 , TiO_2).

Στο διάγραμμα XRD της εικόνας 5.8. ο λόγος της κύριας κορυφής του ωστενίτη προς την κύρια κορυφή του φερρίτη είναι ίσος με 2,8. Παρατηρείται δηλαδή μια αισθητή αύξηση του όγκου του ωστενίτη, εις βάρος του φερρίτη, σε σχέση με το μέταλλο βάσης (321 AR), όπου ο λόγος αυτός ισούταν με 2. Η αύξηση του λόγου αυτού, οφείλεται στην προσθήκη Ni, το οποίο ως γ -φερρογόνο, συνέβαλε στην σταθεροποίηση του ωστενίτη στο επίστρωμα.

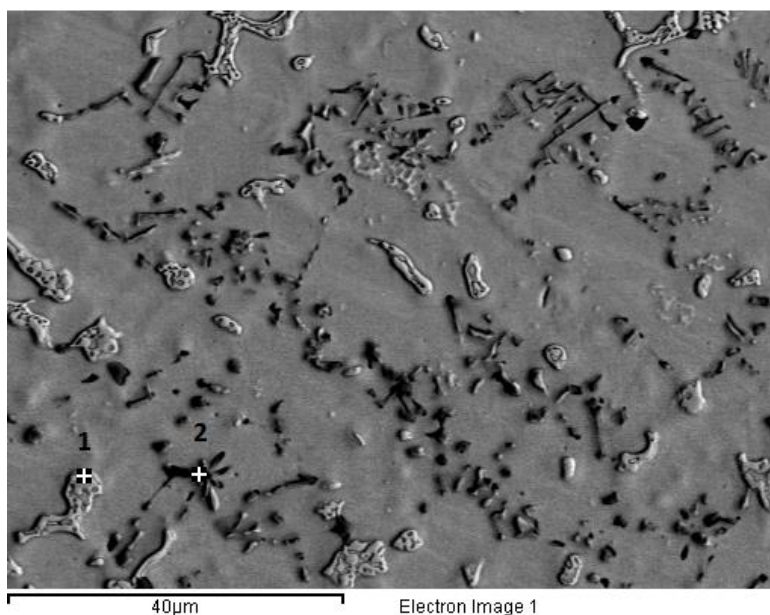
Η φάση του φερρίτη, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο επίστρωμα, αλλά παρουσιάζεται σε περιοχές κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου (εικόνα 5.9). Αντιθέτως στο εσωτερικό του επιστρώματος δεν παρατηρείται φερρίτης.



Εικόνα 5.9 Επιφανειακή περιοχή πάχους περίπου 300µm όπου η μικροδομή αποτελείται από οστενίτη και φερρίτη.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.9, η μορφολογία του οστενίτη στο επίστρωμα ποικίλει. Παρατηρούνται περιοχές με μικρούς γωνιώδης κόκκους, μεγέθους από 2µm έως 30µm, ενώ σε άλλες περιοχές παρατηρείται δενδριτική ανάπτυξη των κόκκων, με μέγιστο μήκος 200µm. Συνήθως οι δενδρίτες έχουν υποστεί διάσπαση, σε μικρότερους κόκκους, πιθανότατα λόγω της ανάτηξης, κατά τη σάρωση γειτονικών πάσων.

Η μορφολογία της περιοχής κοντά στην επιφάνεια που παρατηρείται στην εικόνα 5.9., χαρακτηρίζεται από την εναλλαγή κόκκων οστενίτη και φερρίτη, η μικροδομή των οποίων ποικίλει από μικρόκοκκη γωνιώδης μέχρι δενδριτική. Το μέγεθος των κόκκων του φερρίτη ξεκινά από τα 2µm, ενώ οι δενδρίτες φτάνουν τα 100µm σε μήκος. Η αναγνώριση της φάσης του φερρίτη στο XRD επιβεβαιώνεται από την εικόνα 5.9., όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική υψομετρική διαφορά των δύο φάσεων, λόγω διαφορετικής αντίστασης στην προσβολή.



Εικόνα 5.10 Μορφολογία επιστρώματος κοντά στην επιφάνεια.

Πίνακας 5.3 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.10.

Στοιχείο	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Ποσοστό% κατά βάρος	0,99	9,71	14,57	1,48	49,97	23,27

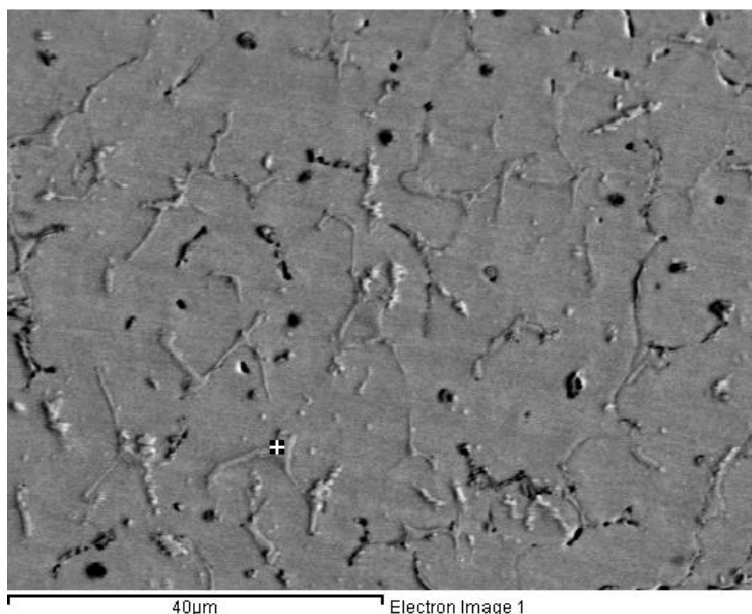
Πίνακας 5.4 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.10.

Στοιχείο	C	Ti	Cr	Fe
Ποσοστό% κατά βάρος	18,31	77,79	1,06	2,83

Τα καρβίδια στο επίστρωμα δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, αλλά υπάρχουν περιοχές με σχετικά υψηλή πυκνότητα και περιοχές χωρίς καρβίδια. Η μορφολογία των καρβιδίων του επιστρώματος, είναι συνήθως βελονοειδής ή γωνιώδης, με πολύ μικρό μέγεθος κρυστάλλων που το πάχος του δεν ξεπερνά τα 2μm, ενώ κάποιοι βελονοειδής κόκκοι έχουν πάχος 100nm και μήκος 15μm.

Σε ορισμένες περιοχές του επιστρώματος παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα με έντονη λευκή αντίθεση, τα οποία παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά Ni και Ti. Οι κόκκοι της φάσης αυτής παρουσιάζουν άμορφα καμπύλα σχήματα, τα οποία εσωκλείουν υλικό. Η ανάλυση του επιστρώματος με XRD ταυτοποίησε την φάση

αυτή με το οξείδιο του νικελίου Ni_2O_3 , πράγμα το οποίο είναι αμφισβητήσιμο, διότι κατά την επικάλυψη με τη μέθοδο TIG του δοκιμίου, χρησιμοποιήθηκε προστατευτικό αέριο. Πιθανόν να πρόκειται για κάποια φάση πλούσια σε Ni η οποία οξειδώθηκε κατά την προσβολή του δοκιμίου για την παρατήρησή του στο SEM.

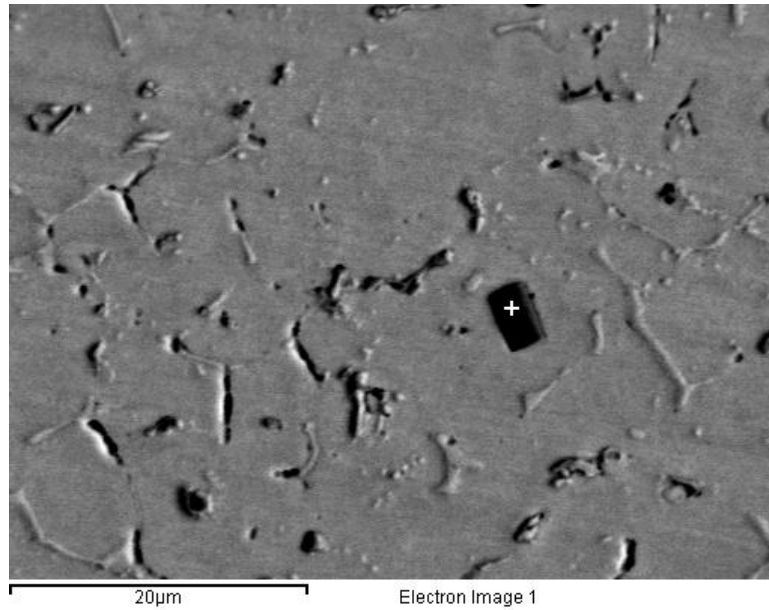


Εικόνα 5.11 Χαρακτηριστική μορφολογία της φάσης σ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη.

Πίνακας 5.5 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.11.

Στοιχείο	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Ποσοστό% κατά βάρος	0,8	1,32	23,06	1,39	66,66	5,69

Σε ορισμένες περιοχές του επιστρώματος παρατηρούνται, στα όρια των κόκκων, κατακρημνίσματα φάσης σ , η οποία διακρίνεται από το υψηλό ποσοστό Cr και το χαμηλό ποσοστό Ni, το πάχος της δεν ξεπερνά τα $2\mu m$. Η φάση σ δεν εμφανίζεται σε όλο το μήκος του επιστρώματος, πιθανότατα λόγω του διαφορισμού της θερμικής παροχής, λόγω ελλιπούς αλληλεπικάλυψης των πάσων κατά τη σάρωση.



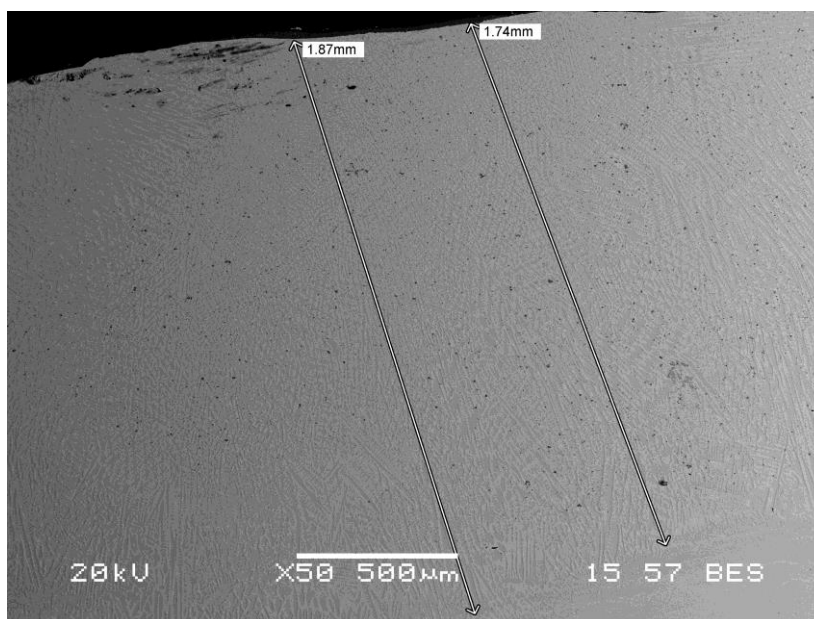
Εικόνα 5.12 Χαρακτηριστική μορφολογία κόκκων TiN στο επίστρωμα.

Πίνακας 5.6 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.12.

Στοιχείο	N	Ti	Cr	Fe
Ποσοστό% κατά βάρος	16,96	80,03	0,86	2,15

Όπως επιβεβαιώνει και η ανάλυση με EDS, οι συμμετρικοί κυβικοί κόκκοι με έντονα σκούρα αντίθεση, είναι η φάση του TiN η οποία παρουσιάζονται και στο μητρικό υλικό, με την ίδια ακριβώς μορφολογία. Το μέγεθος των κόκκων της φάσης αυτής δεν ξεπερνά τα 5μm και παρατηρείται στα όρια των κόκκων. Πολύ πιθανόν να πρόκειται για άτηκτα σωματίδια, τα οποία ανακατανεμηθήκανε στο λουτρό. Υπάρχει όμως και μια περίπτωση οι κόκκοι TiN του μετάλλου βάσης να τήχθηκαν, αλλά λόγω της μεγάλης χημικής του Ti με το N, να στερεοποιήθηκαν ξανά με αυτή τη στοιχειομετρική αναλογία.

5.1.4 Δοκίμιο 254 TiC-Fe



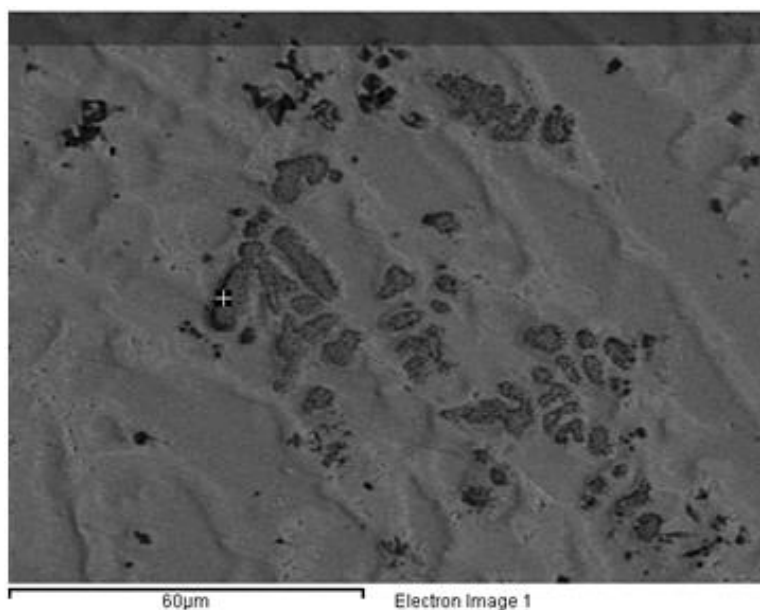
Εικόνα 5.13 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία επιστρώματος του δοκιμίου 254 TiC-Fe.

Το πάχος του επιστρώματος κυμαίνεται από 1,9mm έως 1,7mm. Το επίστρωμα παρουσιάζει ομοιομορφία στη μικροδομή του, η οποία είναι δενδριτική, με κύρια διεύθυνση ανάπτυξης κάθετη στην επιφάνεια του δοκιμίου, σε όλο το πάχος του. Η σύνδεσή του με το υπόστρωμα είναι μεταλλουργικής φύσεως χωρίς ρωγμές, εγκλείσματα ή πόρους. Το μήκος των δενδριτών φτάνει μέχρι και τα 500μm, ενώ το πάχος τους δεν ξεπερνά τα 15μm. Οι δενδρίτες έχουν ως κύρια φάση τον οστενίτη, αλλά πιθανών να υπάρχει και υπολειπόμενος φερρίτης. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.13., η φάση ενίσχυσης παρουσιάζει μεγάλη αραίωση. Η μορφολογία της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, είναι μικροκρυσταλλική και γωνιώδης με έντονη κατακρήμνιση της φάσης σ στα όρια των κόκκων του οστενίτη, ενώ το πάχος της δεν ξεπερνά τα 150μm.

Στη ζώνη τήξης, στα όρια των δενδριτών, παρατηρούνται δύο είδη κατακρημνισμάτων σκούρας αντίθεσης τα οποία διαφοροποιούνται ως προς το ειδικό τους βάρος (διαφορετική αντίθεση στο BES) και ως προς τη μορφολογία τους. Επίσης στα όρια των κόκκων του οστενίτη, παρατηρείται μια φάση με λευκή αντίθεση, πιθανότατα η φάση σ.

Η ύπαρξη της δενδροειδούς μορφής του ωστενίτη οφείλεται στη διαδικασία στερεοποίησης. Το αυξημένο ποσοστό Fe, στο τήγμα, περιόρισε το βρόγχο του ωστενίτη, με αποτέλεσμα αρχικά το τήγμα να στερεοποιηθεί ως δ-φερρίτης και να αναπτυχθεί, λόγω γρήγορης ψύξης, με τη χαρακτηριστική δενδροειδή μορφή του. Στη συνέχεια με την πτώση της θερμοκρασίας ο δ-φερρίτης μετασηματίστηκε σε ωστενίτη και σε α-φερρίτη δίνοντας την μορφολογία που παρατηρείται στο επίστρωμα.

Η ζώνη τήξης παρατηρείται μεγαλύτερη από το αναμενόμενο, με συνέπεια την αραίωση της φάσης ενίσχυσης σε μεγαλύτερο κλάσμα όγκου σε σχέση με τους αρχικούς υπολογισμούς. Αν και ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που επηρέασε την αραίωση στο επίστρωμα, ήταν και η εκτίναξη κομματιών πάστας, που παρατηρήθηκε κατά τη σάρωση του δοκιμίου.

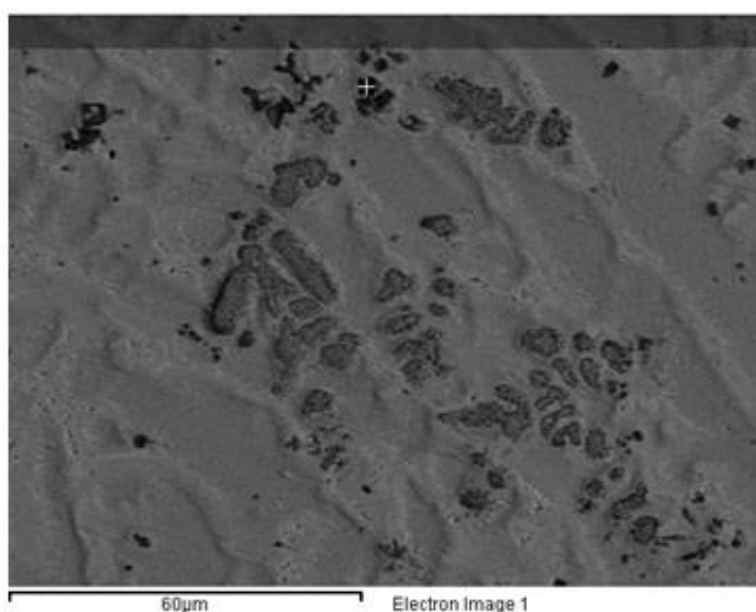


Εικόνα 5.14 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστικές μορφολογίες κατακρημνισμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε TiC στη ζώνη τήξης.

Πίνακας 5.7 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.14.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	26,05	16,6	37,88	12,42	7,05

Το καρβίδιο αυτό παρατηρείται στα όρια των κόκκων και παρουσιάζει συνήθως ελλειψοειδή μορφή, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις δενδριτική ανάπτυξη, με μέγιστο μήκος δενδριτών 20μm και πάχος από 2μm έως 5μm. Στη φάση αυτή επίσης, υψηλό ποσοστό παρουσιάζει, το μολυβδαίνιο και το νικέλιο, τα οποία είναι συστατικά της φάσης σ, η οποία συνορεύει με το καρβίδιο αυτό. Επίσης η ανοιχτόχρωμη απόχρωσή του, είναι ένδειξη ότι εσωκλείει υλικό από το μέταλλο βάσης. Η μορφολογία του καρβιδίου, καθώς και το ότι εσωκλείει υλικό, οδήγησαν στην ταυτοποίησή του ως πρωτεύων ευτηκτικό καρβίδιο.



Εικόνα 5.15 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία συμπαγών κατακρημνισμάτων πλούσια σε TiC.

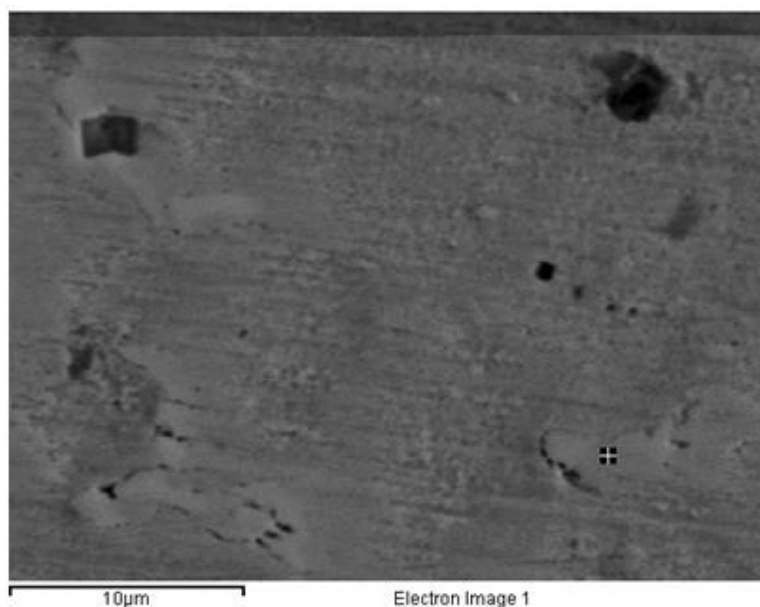
Πίνακας 5.8 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.15.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	59,09	10,02	22,47	5,27	3,15

Είναι φανερή η αύξηση του ποσοστού του TiC στην φάση αυτή σε σχέση με την προηγούμενη, όπως αναμένονταν από την πιο σκούρα αντίθεση, με την ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Επίσης τα ποσοστά μολυβδαινίου, σιδήρου, χρωμίου και νικελίου αναλογικά με την προηγούμενη φάση

έχουν μειωθεί αισθητά, όμως η μεταξύ τους αναλογία διατηρείται στα επίπεδα του μετάλλου βάσης, πράγμα το οποίο αποδεικνύει ότι τα ποσοστά Fe, Cr, Ni, Mo προέρχονται από τους περιβάλλοντες κόκκους.

Η μορφολογία της φάσης αυτής ποικίλει επίσης, γενικά κυριαρχούν οι ακανόνιστου σχήματος γωνιώδης κόκκοι και σπανιότερα κυβικοί κόκκοι με υψηλή συμμετρία. Ομοίως με την προηγούμενη φάση, παρατηρείται και αυτή στα όρια των κόκκων. Η συμπαγής μορφολογία τους, το γωνιώδες ή κυβικό σχήμα τους, αλλά και το μικρό μέγεθός τους (<10μm), επιβεβαιώνουν πως πρόκειται για περιτηκτικά καρβίδια.



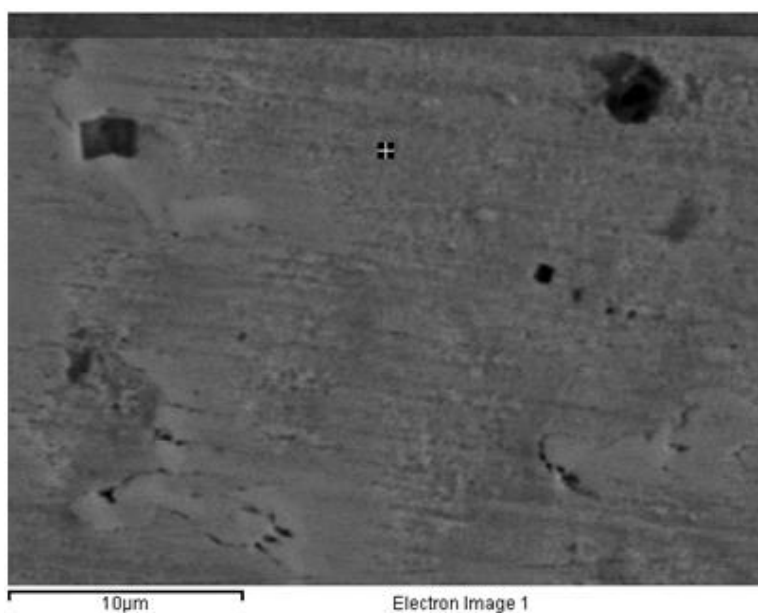
Εικόνα 5.16 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρήμνισμα με λευκή αντίθεση στα όρια των κόκκων.

Πίνακας 5.9 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.16.

Στοιχείο	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	23,81	51,73	12,62	11,84

Τα κατακρημνίσματα της φάσης σ, πλούσια σε μολυβδαίνιο και χρώμιο, περικλείουν τα όρια των κόκκων του ωστενίτη σε ολόκληρο τον όγκο του επιστρώματος, ενώ το πάχος τους δεν ξεπερνά τα 5μm. Η λευκή απόχρωση της φάσης

σ δικαιολογείται από το υψηλό ποσοστό Mo, το οποίο έχει μεγαλύτερο ειδικό βάρος από τα υπόλοιπα στοιχεία του επιστρώματος. Η δημιουργία της φάσης σ οφείλεται στην αναθέρμανση του επιστρώματος, λόγω των πολλαπλών πάσων και της μεγάλης θερμικής παροχής, την οποία μαρτυρεί και η μεγάλη ζώνη τήξης, η οποία εξέθεσε το επίστρωμα σε θερμοκρασίες μεταξύ 750°C-950°C.



Εικόνα 5.17 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του ωστενίτη στο επίστρωμα.

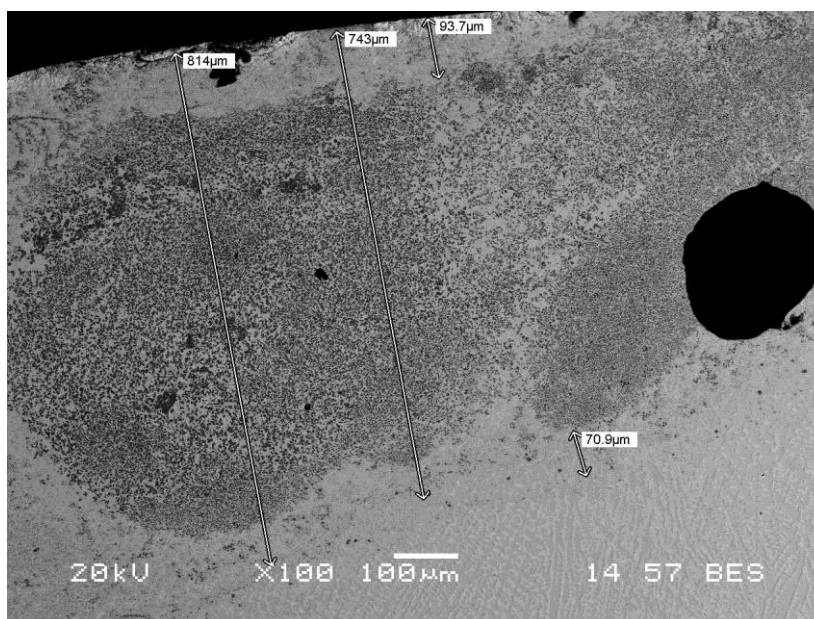
Πίνακας 5.10 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.17.

Στοιχείο	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	20,16	55,78	18,11	5,95

Η κυριαρχούσα φάση του επιστρώματος είναι ωστενίτης, με σύσταση όμοια με αυτή του 254. Μια ιδιαιτερότητα της φάσης αυτής είναι ότι σε αντίθεση με τον αρχικό ωστενίτη δεν παρουσιάζει διδυμίες. Το μέγιστο πάχος του ωστενίτη, στους δενδρίτες είναι περίπου 15μm.

Το ποσοστό του Fe, όπως φαίνεται και στην ανάλυση EDS, δεν παρουσιάζει αύξηση. Οι λόγοι για τους οποίους συμβαίνει αυτό, είναι το μεγάλο πάχος της ζώνης τήξης και οι εκτινάξεις της πάστας κατά την σάρωση, οι ίδιοι δηλαδή λόγοι, που οδήγησαν και στην υπερβολική αραίωση της φάσης ενίσχυσης.

5.1.5 Δοκίμιο 254 TiC-Ni



Εικόνα 5.18 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία επιστρώματος του δοκιμίου 254 TiC-Ni.

Το πάχος του επιστρώματος κυμαίνεται από 850 μm μέχρι 700 μm . Παρατηρείται ανομοιομορφία όσον αναφορά την κατανομή της φάσης ενίσχυσης στο επίστρωμα, στο οποίο έχουν διαμορφωθεί τρία επίπεδα:

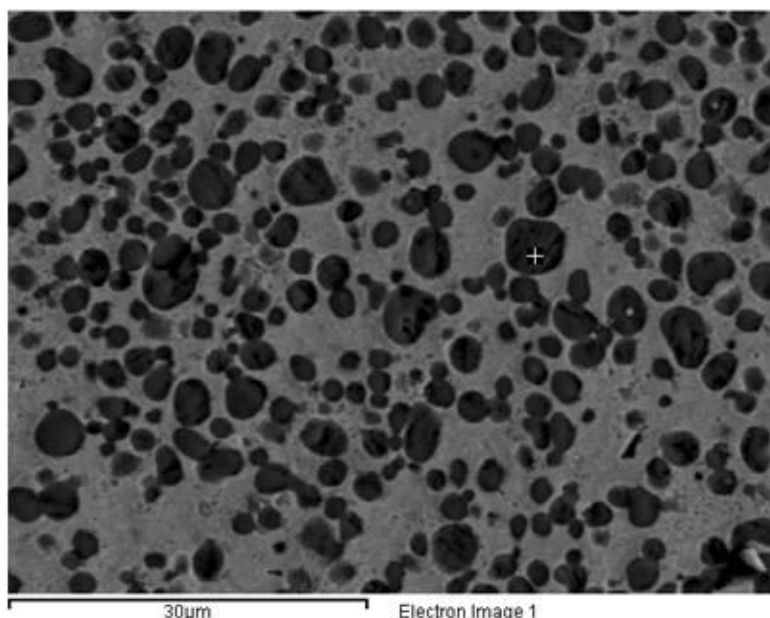
- ένα επιφανειακό στρώμα περίπου 95 μm , φτωχό σε καρβίδια,
- στη συνέχεια ένα στρώμα πάχους περίπου 600 μm , με πυκνή κατανομή καρβιδίων και τέλος
- ένα κατώτερο στρώμα μέσου πάχους 80 μm , μειωμένης πυκνότητας καρβιδίων.

Δεν παρατηρούνται πόροι, ρωγμές ή εγκλείσματα μεταξύ επιστρώματος και υποστρώματος, αν και υπάρχει παρουσία πόρων κατά μήκος του δοκιμίου, μέσα στο επίστρωμα και συνήθως κοντά στην επιφάνεια. Η μορφολογία της θερμικά επηρεασμένης ζώνης είναι δενδριτική, με διεύθυνση κάθετη στην διεπιφάνεια της με το επίστρωμα και εκτείνεται σε μεγάλο βάθος.

Η μικροδομή σε όλο το επίστρωμα, χαρακτηρίζεται από το μικρό μέγεθος κόκκων του οστενίτη, το οποίο δεν ξεπερνά τα 15 μm , ενώ το πάχος των καρβιδίων κυμαίνεται από 1 μm έως 7 μm .

Με την πτώση της θερμοκρασίας στο λουτρό, στερεοποιήθηκε αρχικά το TiC (θερμοκρασία τήξης 3067°C) το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις, εγκλώβισε στο εσωτερικό του ποσότητες τήγματος πλούσιες σε νικέλιο, λόγω μικρής γωνίας διαβροχής του. Οι κόκκοι του TiC, λόγω του υψηλού ιξώδους του τήγματος, αλλά και της σχετικά υψηλής διαβρεξιμότητάς τους, παρέμειναν εντός του επιστρώματος, ενώ κάποια πιθανή ανάτηξη, λόγω γειτονικών πάσων, δεν φαίνεται να τους επηρέασε ιδιαίτερα. Στη συνέχεια στερεοποιήθηκε η φάση του ωστενίτη στον κενό χώρο μεταξύ των καρβιδίων, δημιουργώντας μια μικροκρυσταλλική μικροδομή.

Σε αυτό το επίστρωμα δεν παρατηρείται δενδροειδής ανάπτυξη των κόκκων, πράγμα αναμενόμενο λόγω διαφορετικής πορείας στερεοποίησης. Η προσθήκη Ni στην πάστα οδήγησε σε τήγμα πλούσιο σε Ni, μετατοπίζοντας τον βρόγχο του ωστενίτη προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα το τήγμα να στερεοποιηθεί κατευθείαν σε ωστενίτη, χωρίς να περάσει από τη φάση του δ-φερρίτη, δίνοντας στην τελική μορφολογία μια χαρακτηριστική ωστενιτική μικροδομή. Επίσης η προσθήκη Ni φαίνεται να βελτίωσε την διαβρεξιμότητα του TiC στο λουτρό δημιουργώντας ένα επίστρωμα το οποίο παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό TiC σε σχέση με το δοκίμιο 254 TiC-Fe.



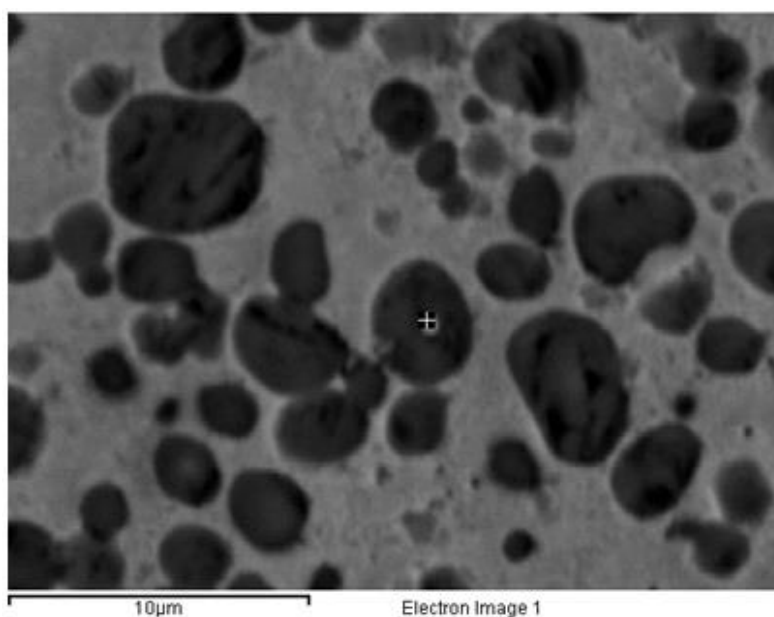
Εικόνα 5.19 Ηλεκτρονική μικρογραφία (BES). Κατανομή καρβιδίων στο μεσαίο επίπεδο του επιστρώματος.

Η κατανομή των καρβιδίων στο επίστρωμα είναι ομοιόμορφη στο μεγαλύτερο όγκο του, με αυξημένη πυκνότητα και μικρό μέγεθος κόκκων (<7μm), επίσης παρατηρούνται εκτός από τα όρια των κόκκων του ωστενίτη και στο εσωτερικό του. Τα καρβίδια είναι συμπαγή με σχήμα σφαιρικό ή ελαφρώς ελλειπτικό, πρόκειται επομένως για περιτηκτικά καρβίδια.

Πίνακας 5.11 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.19.

Στοιχείο	Ti	C
Ποσοστό% κατά βάρος	77,21	21,79

Η παραπάνω αναλογία κατά βάρος, του πίνακα 5.7., αντιστοιχεί σε αναλογία ατόμων 1:1, επομένως ο χημικός τύπος του καρβιδίου είναι TiC. Το σφαιρικό σχήμα και το μικρό μέγεθος, είναι χαρακτηριστικό των περιτηκτικών καρβιδίων.



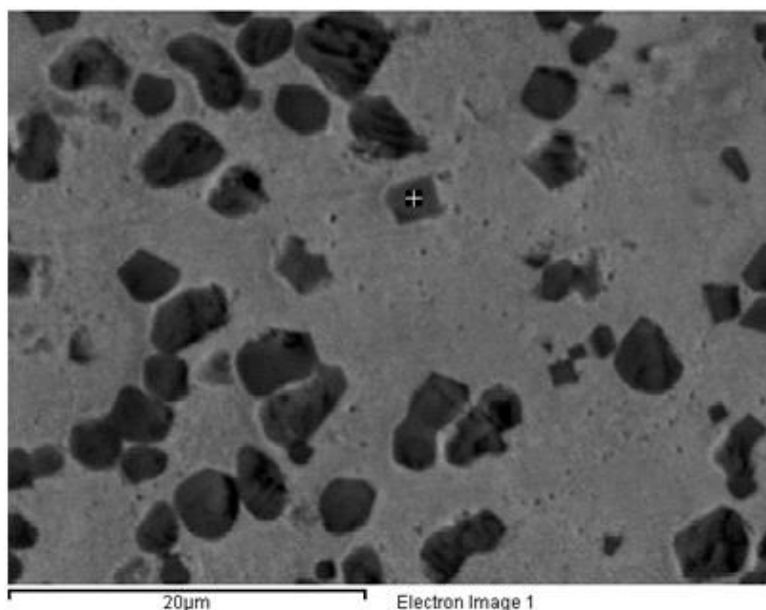
Εικόνα 5.20 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Έγκλεισμα λευκής αντίθεσης εντός καρβιδίου.

Σε ορισμένα καρβίδια παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό τους σφαιρικά εγκλείσματα λευκής αντίθεσης (μεγαλύτερου ειδικού βάρους), στα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση με EDS.

Πίνακας 5.12 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.20.

Στοιχείο	Ti	C	Ni
Ποσοστό% κατά βάρος	52,88	19,72	27,39

Το υψηλό ποσοστό Ti και C δικαιολογείται από το εύρος του όγκου που πραγματοποιείται η ανάλυση EDS. Αξιοσημείωτο είναι το ποσοστό νικελίου, το οποίο βρίσκεται σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά του μητρικού υλικού. Το πιθανότερο σενάριο είναι κατά την στερεοποίηση του, το TiC να εγκλωβίσει στο εσωτερικό του τήγμα από το περιβάλλον, που στην προκειμένη περίπτωση ήταν πλούσιο σε Ni.



Εικόνα 5.21 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρήμνισμα κυβικού σχήματος.

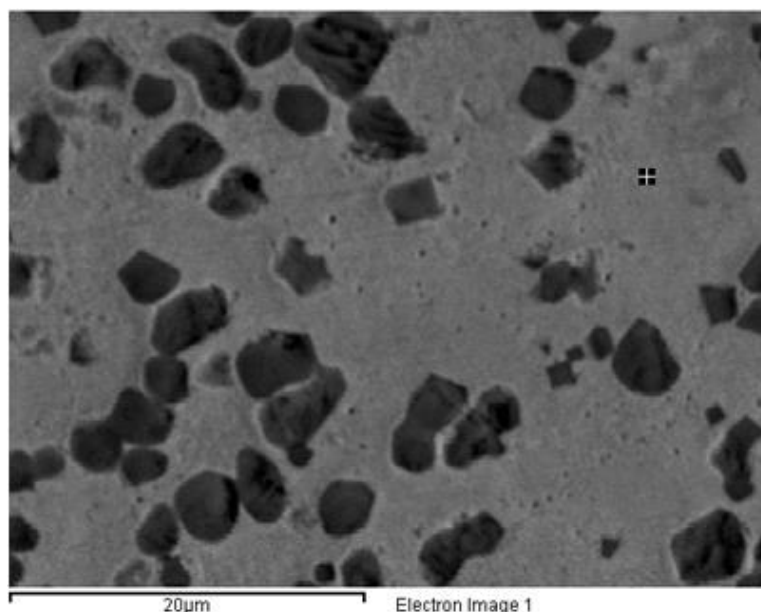
Πίνακας 5.13 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.21.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	73,49	6,13	7,19	13,19

Σε πολύ μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα σφαιρικά καρβίδια, παρατηρούνται στο επίστρωμα κατακρημνίσματα κυβικού σχήματος, με ελαφρώς πιο

λευκή αντίθεση. Η ανάλυση με EDS έδειξε, εκτός από το καρβίδιο του τιτανίου που ήταν αναμενόμενο, υψηλό ποσοστό μολυβδαινίου, καθώς και υπολογίσιμο ποσοστό νικελίου.

Δεν πρόκειται για διαφορετικό είδος καρβιδίου, η στοιχειακή διαφοροποίηση με το προηγούμενο καρβίδιο έγκειται στα γειτονικά κατακρημνίσματα φάσης σ και στο μικρό του μέγεθος.



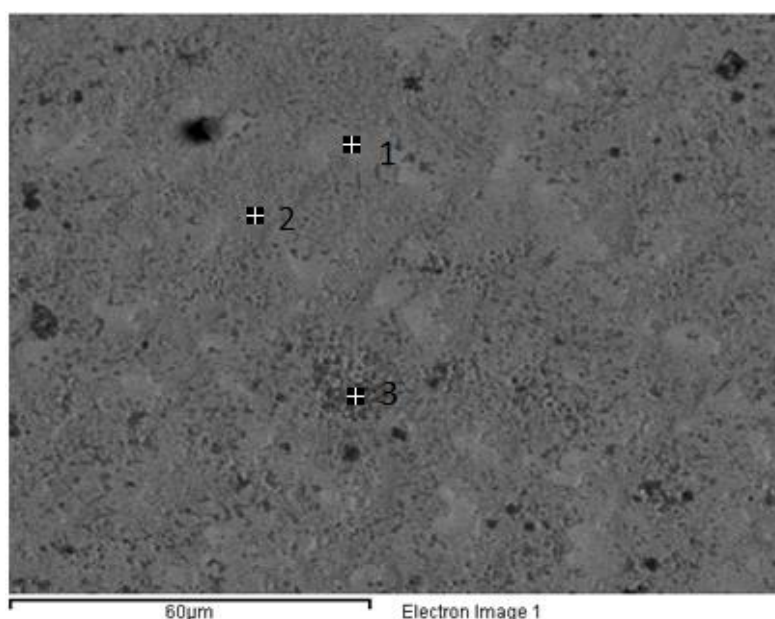
Εικόνα 5.22 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Ο κύριος όγκος του επιστρώματος είναι ωστενίτης.

Η ωστενιτική δομή που δημιουργήθηκε κατά τη στερεοποίηση, οφείλεται κυρίως στην προσθήκη νικελίου (γ φερρογόνο) στην πάστα επίστρωσης η οποία αύξησε την περιεκτικότητα σε νικέλιο του μητρικού υλικού (254) ενισχύοντας τη σταθερότητα του ωστενίτη. Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων (μέχρι 15μm) πιθανότατα οφείλεται στην στερεοποίηση του TiC, πριν από τον ωστενίτη με αποτέλεσμα να περιοριστεί η ανάπτυξη των κρυστάλλων του.

Πίνακας 5.14 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.22.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	8,11	28,7	50,82	10,68	1,69

Παρατηρείται ότι το ποσοστό του νικελίου, έχει πολλαπλασιαστεί σε σχέση με το μητρικό υλικό σε βαθμό πάνω του αναμενόμενου. Αυτό έγινε λόγω της σχετικά μικρού βάθους ζώνη τήξης (800 μm σε σχέση με την αναμενόμενη: 1000 μm), και του διαφορισμού που παρατηρείται στο επίστρωμα, όπου το TiC και το Ni, όπως θα επαληθευθεί και παρακάτω, έχουν συγκεντρωθεί στο μεσαίο επίπεδο. Η συνύπαρξη υψηλών ποσοστών Ni και TiC ήταν κάτι το αναμενόμενο, αφού αναφέρεται η υψηλή διαβρεξιμότητα του TiC από το τήγμα Ni και βιβλιογραφικά.



Εικόνα 5.23 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του κατώτερου επιπέδου του επιστρώματος.

Στο κατώτερο επίπεδο παρατηρήθηκε αρκετά διαφορετική μορφολογία, σε σχέση με το μεσαίο επίπεδο. Χαρακτηρίζεται από κόκκους ωστενίτη στα όρια των οποίων έχει κατακρημνιστεί η φάση σ , η οποία διακρίνεται με λευκή αντίθεση (εικόνα 5.23.), λόγω της αυξημένης περιεκτικότητάς της σε Mo.

Επίσης παρατηρούνται κόκκοι TiC πολύ μικρού μεγέθους (<1 μm) διάσπαρτοι στο εσωτερικό, αλλά και στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Το ποσοστό του Ni παραμένει σε επίπεδα υψηλότερα του μητρικού υλικού, όχι όμως στα επίπεδα του μεσαίου επιπέδου.

Πίνακας 5.15 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.23.

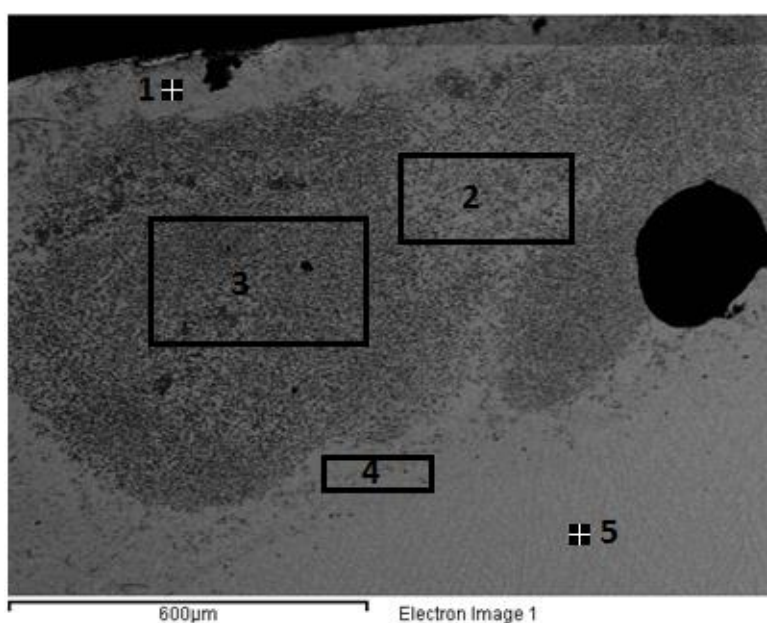
Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	2,39	46,56	24,88	19,25	6,92

Πίνακας 5.16 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.23.

Στοιχείο	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	54,43	22,18	18,3	5,1

Πίνακας 5.17 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.23.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	13,18	44,33	19,68	16,56	6,26



Εικόνα 5.24 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Αναλύσεις EDS στα διαφορετικά επίπεδα του επιστρώματος.

Πίνακας 5.18 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.24.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	3,33	48,81	24,51	18,11	5,23

Πίνακας 5.19 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 2 της εικόνας 5.24.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	29,5	22,33	35,4	8,67	4,1

Πίνακας 5.20 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 3 της εικόνας 5.24.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr
Ποσοστό% κατά βάρος	43,6	12,55	38,74	5,11

Πίνακας 5.21 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.24.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	4,37	48,54	22,69	18,61	5,79

Πίνακας 5.22 Ανάλυση με EDS στο σημείο 5 της εικόνας 5.24.

Στοιχείο	Fe	Ni	Cr	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	50,02	14,68	24,38	10,91

Συγκρίνοντας της αναλύσεις με EDS των περιοχών 2 και 3, με αυτές των περιοχών 1 και 4, παρατηρούμε τον διαφορισμό που υπάρχει στο επίστρωμα και την εμφανή συγκέντρωση, της κύριας μάζας TiC και Ni στο μεσαίο επίπεδο του επιστρώματος. Η ανάλυση με EDS στο σημείο 5 πραγματοποιήθηκε σε κατακρήμνισμα της φάσης σ, πράγμα το οποίο φαίνεται στα υψηλά ποσοστά Cr και Mo. Γενικά αν και βελτιώθηκε αισθητά η διείδυση της φάσης ενίσχυσης στο

επίστρωμα, αν και η μικροδομή του δεύτερου δεν παρουσίασε την επιθυμητή ομοιομορφία.

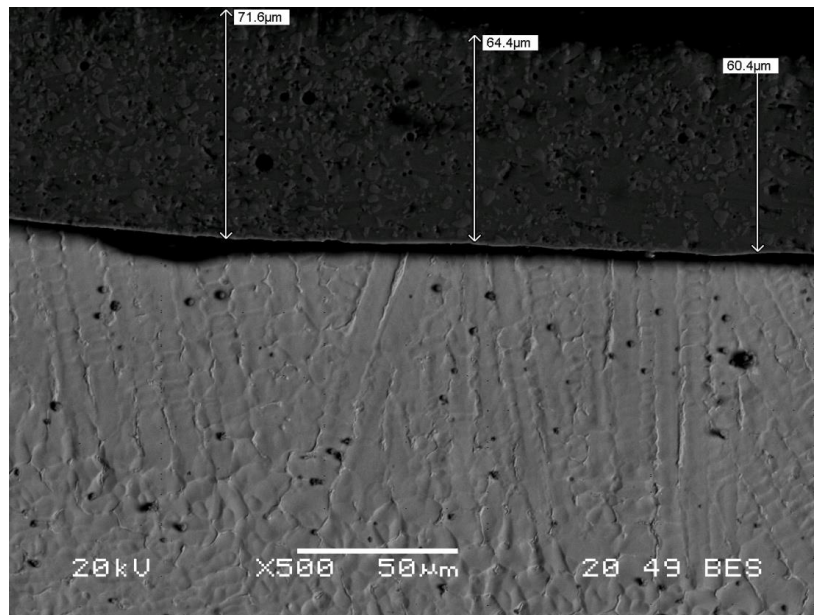
5.1.6 Δοκίμιο 254 TiN-Fe



Εικόνα 5.25 Χαρακτηριστική μορφολογία επιστρώματος, όπου διακρίνονται τα πάσα και το βάθος της ζώνης τήξης (η επιφάνεια του δοκιμίου είναι από την κάτω μεριά).

Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα 5.23, το επίστρωμα παρουσιάζει κυμαινόμενο πάχος, μεταξύ 2,2mm μέχρι 1,7mm περίπου, το οποίο αυξομειώνεται λόγω της ελλιπούς αλληλεπικάλυψης των πάσων. Παρατηρείται επίσης μια σχετικά μικρή, θερμικά επηρεασμένη ζώνη περίπου 100μm πάχους. Η μορφολογία του επιστρώματος είναι δενδριτική, με μέγιστο πάχος δενδριτών 15μm, ενώ το μέγιστο μήκος τους φτάνει τα 600μm. Η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει έντονη τραχύτητα και επιφανειακά εγκλείσματα σε ορισμένα σημεία, ενώ σε άλλα σημεία παρατηρείται πιο λεία συνυπάρχουσα με ένα λεπτό επιφανειακό φιλμ. Η τραχύτητα δημιουργήθηκε λόγω εκτινάξεων της πάστας κατά την σάρωση του δοκιμίου, οι οποίες ευθύνονται, εν μέρει, για την μη διείσδυση της φάσης ενίσχυσης στο μέταλλο βάσης.

Γενικά το επίστρωμα συνδέεται μεταλλουργικά με το υπόστρωμα, ενώ δεν παρατηρούνται εγκλείσματα, πόροι ή ρωγμές.



Εικόνα 5.26 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Πάχος της λεπτής επίστρωσης (φίλμ) TiN που δεν εισχώρησε στο μητρικό υλικό.

Επιφανειακά του επιστρώματος, υπάρχει ένα λεπτό φιλμ αποτελούμενο, κυρίως, από TiN, το οποίο δεν έχει διεισδύσει στο μητρικό υλικό και αποτελείται από μια φάση σκούρας αντίθεσης, με διάσπαρτες νησίδες μιας φάσης πιο λευκής αντίθεσης. Το πάχος του κυμαίνεται από 72μm έως 60μm και δεν συνδέεται μεταλλουργικά με το επίστρωμα, ενώ σε ορισμένα σημεία έχει αποσχισθεί ή παραμορφωθεί. Το φιλμ γίνεται αντιληπτό και με γυμνό μάτι, λόγω της χρυσής απόχρωσής του.

Όσον αφορά το επίστρωμα, δεν υπάρχει ουσιαστική διείσδυση της φάσης ενίσχυσης, αφού δεν παρατηρούνται κόκκοι TiN, σε ολόκληρη την έκτασή του. Η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε Ti, είναι πολύ χαμηλή, ακόμη και κοντά στην επιφάνεια και μειώνεται ραγδαία σε αναλογία με το βάθος, όπως βλέπουμε και στον πίνακα 5.29. Αντίστοιχα στο λεπτό επιφανειακό φιλμ παρατηρούνται μικρά ποσοστά χρωμίου, καθώς και ίχνη νικελίου και σιδήρου.

Η μορφολογία του επιστρώματος είναι κυρίως δενδριτική, με διεύθυνση ανάπτυξης κάθετη στην επιφάνεια του δοκιμίου, ενώ σε κάποια σημεία παρουσιάζεται μια πιο ομοιόμορφη πολυγωνική μικροδομή. Επίσης στα όρια των κόκκων, με λευκή αντίθεση, παρουσιάζεται και η φάση σ, πλούσια σε μολυβδαίνιο και χρώμιο.

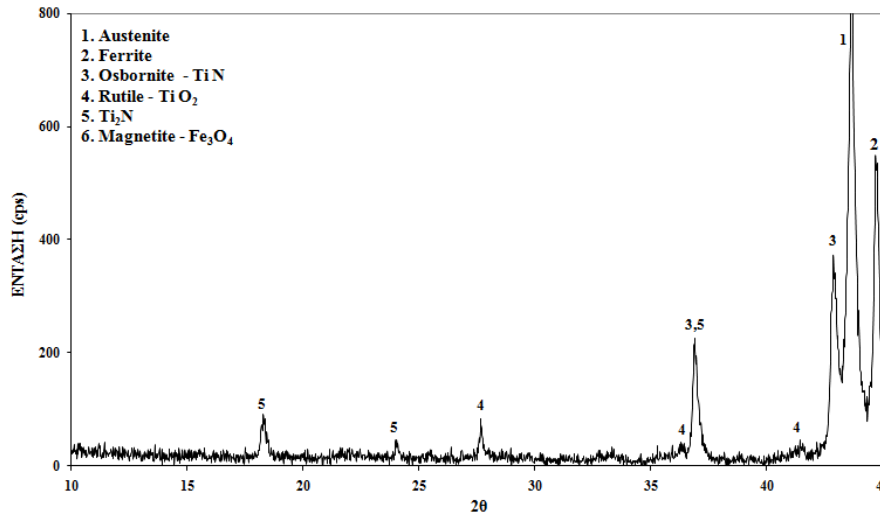
Καθώς η θερμοκρασία του λουτρού μειώνεται, πρώτο στερεοποιείται το TiN (θερμοκρασία τήξης 3290°C), το οποίο λόγω της μεγάλης γωνίας διαβροχής με το λουτρό και λόγω του μικρού ειδικού του βάρους, αναδύεται στην επιφάνεια, παρασέρνοντας μαζί του και στοιχεία του λουτρού, όπως το χρώμιο. Στη διαδικασία αυτή υποβοηθά και η ανάτηξη, λόγω των πολλαπλών πάσων, διότι δίνει τον χρόνο να γίνει πλήρης διαχωρισμός των δύο φάσεων.

Πρώτα στερεοποιούνται οι περιοχές με την υψηλότερη καθαρότητα σε TiN (νησίδες λευκής αντίθεσης) και στη συνέχεια το υπόλοιπο τήγμα, του λεπτού επιφανειακού φιλμ (φάση σκούρας απόχρωσης), το οποίο περιέχει μικρά ποσοστά προσμίξεων χρωμίου και σιδήρου, τα οποία μειώνουν τη θερμοκρασία στερεοποίησης περικλείοντας έτσι τους κόκκους καθαρού TiN.

Κατά τη διαδικασία στερεοποίησης του επιστρώματος, ως κέντρο φύτρωσης λειτουργεί η διεπιφάνεια φιλμ-επιστρώματος. Η προσθήκη Fe στην πάστα επίστρωσης, περιορίζει τον βρόγχο του ωστενίτη, στο διάγραμμα Fe-Cr, οδηγώντας την στερεοποίηση του λουτρού ως δ-φερρίτη. Έτσι παρατηρούμε ανάπτυξη των δενδριτών, η οποία είναι χαρακτηριστική για το κρυσταλλογραφικό σύστημα του δ-φερρίτη. Η περεταίρω πτώση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μετασχηματισμό του δ-φερρίτη, σε ωστενίτη και σε α-φερρίτη, όπως παρατηρείται και στην ανάλυση με XRD (εικόνα 5.20.). Η ανάτηξη, λόγω των πολλών πάσων, διασπά τους δενδρίτες, δημιουργώντας μια πιο ομοιόμορφη πολυγωνική μορφή, η οποία παρατηρείται σε βάθος μεγαλύτερο των 50μm.

Λόγω παραμονής του επιστρώματος σε θερμοκρασίες μεταξύ 750°C και 950°C για εκτεταμένο, σχετικά, χρονικό διάστημα, κατακρημνίζεται η φάση σ στα όρια των κόκκων.

Το κενό που υπάρχει μεταξύ φιλμ και επιστρώματος, οφείλεται στην προφανώς μεγαλύτερη θερμική συστολή που έχει ο χάλυβας, σε σχέση με το TiN, επομένως δημιουργήθηκε κατά την ψύξη του επιστρώματος.

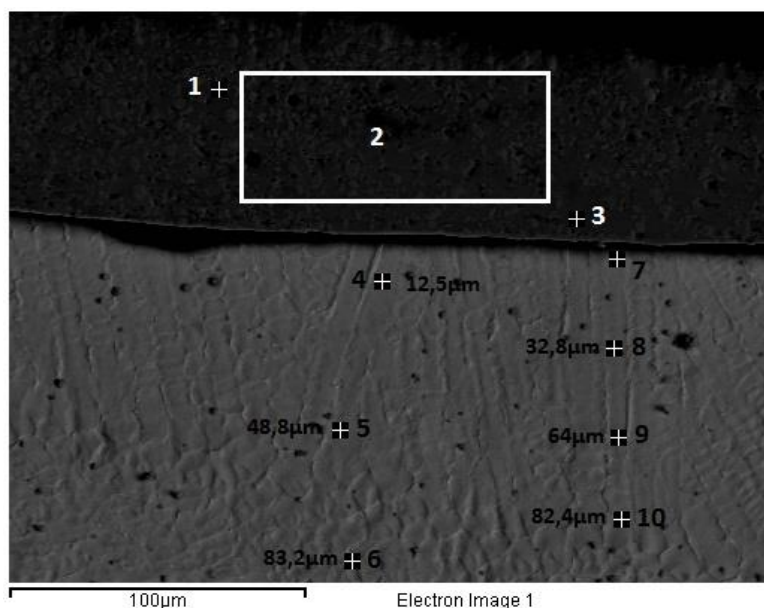


Εικόνα 5.27 Ανάλυση XRD στο επίστρωμα του δοκιμίου 254 TiN-Fe.

Η ύπαρξη TiN στο διάγραμμα, δικαιολογείται από τα υπολείμματα επιφανειακού φιλμ, τα οποία δεν ήταν δυνατόν να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του δοκιμίου με λείανση, λόγω της ανωμαλίας που αυτή παρουσίαζε. Διακρίνεται στο διάγραμμα και ο υπολειπόμενος φερρίτης.

Στο διάγραμμα XRD της εικόνας 5.27., ο λόγος της κύριας κορυφής του ωστενίτη προς την κύρια κορυφή του φερρίτη είναι ίσος με 1,6. Είναι εμφανή το αποτέλεσμα της μετατόπισης του βρόγχου του ωστενίτη προς τα αριστερά, αφού από μια πλήρως ωστενιτική μικροδομή, του μετάλλου βάσης (254 AR), το επίστρωμα παρουσιάζει μια αναλογία ωστενίτη-φερρίτη περίπου 60-40.

Τα οξείδια ρουτίλιο (TiO_2) και μαγνητίτης (Fe_3O_4) προέκυψαν από την ηλεκτρολυτική προσβολή του δοκιμίου για την εμφάνιση της μικροδομής του.



Εικόνα 5.28 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του λεπτού φιλμ TiN και του υποστρώματος, μαζί με τις περιοχές που πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις EDS.

Πίνακας 5.23 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	N
Ποσοστό% κατά βάρος	78,03	21,97

Η φάση με τη λευκή αντίθεση, στο λεπτό επιφανειακό φιλμ, αποτελείται αποκλειστικά από TiN, όπως επιβεβαιώνεται και με την ανάλυση EDS. Το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 1μm έως 8μm και χαρακτηρίζονται από ακανόνιστο, γωνιώδες σχήμα.

Η αντίστοιχη αναλογία ατόμων είναι 1:1, επομένως ο χημικός τύπος του αζιδίου είναι TiN.

Πίνακας 5.24 Ανάλυση με EDS της περιοχής 2 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Fe	Ni	Cr
Ποσοστό% κατά βάρος	94,05	1,02	0,47	4,46

Πίνακας 5.25 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr
Ποσοστό% κατά βάρος	93,44	6,56

Η φάση που περικλείει τους κόκκους TiN περιέχει, εκτός από αζίδιο, και υπολογίσιμο ποσοστό χρωμίου. Χαρακτηρίζεται από γωνιώδης κόκκους ακανόνιστου σχήματος, κυμαινόμενου μεγέθους, από 2μm έως 15μm. Όπως φαίνεται το Cr έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το N, σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα του λουτρού, μικρότερη όμως από το Ti. Έτσι βρίσκεται δεσμευμένο στο επιφανειακό φιλμ, σε μικρότερη όμως αναλογία από το Ti.

Πίνακας 5.26 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	1,74	19,57	55,58	17,64	5,47

Πίνακας 5.27 Ανάλυση με EDS στο σημείο 7 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	2,91	18,98	55,1	17,58	5,44

Παρατηρείται, στο επίστρωμα, μικρό ποσοστό τιτανίου, το οποίο είναι διαλυτοποιημένο στον ωστενίτη, μειούμενο όμως αισθητά σε αναλογία με το βάθος. Χαρακτηριστικά υποδιπλασιάζεται σε απόσταση μόλις 12,5μm από την επιφάνεια.

Πίνακας 5.28 Ανάλυση με EDS στο σημείο 5 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,81	19,48	56,66	17,68	5,37

Πίνακας 5.29 Ανάλυση με EDS στο σημείο 8 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	1,68	19,66	57,63	16,65	4,38

Πίνακας 5.30 Ανάλυση με EDS στο σημείο 9 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,94	19,17	56,27	17,77	5,86

Σε βάθος μεταξύ 32,8μm και 64μm, στο επίστρωμα, το ποσοστό του τιτανίου είναι εμφανώς χαμηλότερο, σε σχέση με τα βάθη των προηγούμενων αναλύσεων με EDS. Ενώ, μεταξύ της απόστασής τους (απόσταση μεταξύ μέτρησης 8 και 9), παρατηρείται υποδιπλασιασμός του ποσοστού του Ti στο επίστρωμα

Πίνακας 5.31 Ανάλυση με EDS στο σημείο 6 της εικόνας 5.28.

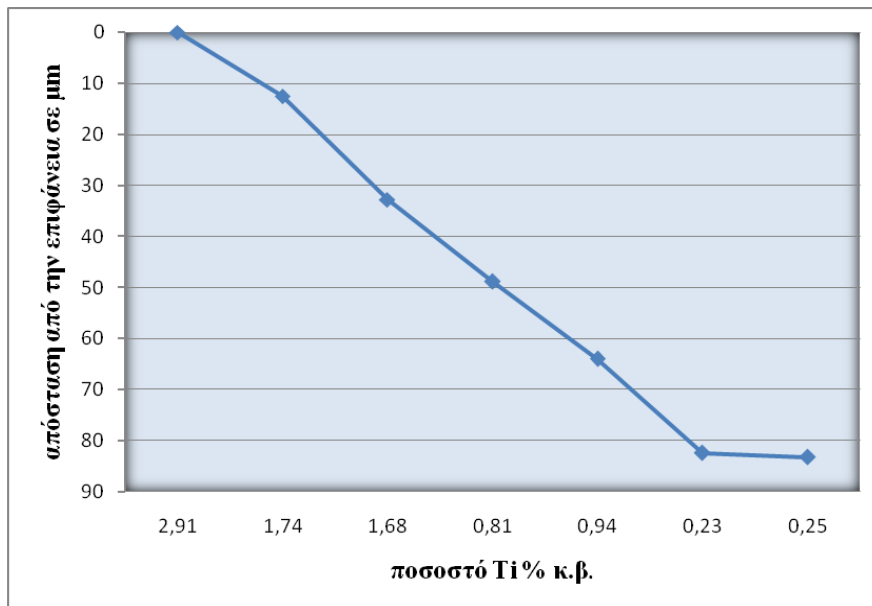
Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,25	19,53	58,42	17,49	4,3

Πίνακας 5.32 Ανάλυση με EDS στο σημείο 10 της εικόνας 5.28.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	Si
Ποσοστό% κατά βάρος	0,23	22,31	50,24	15,28	11,14	0,79

Πίνακας 5.33 Αντιστοιχία βάθους-ποσοστού Ti % κ.β.

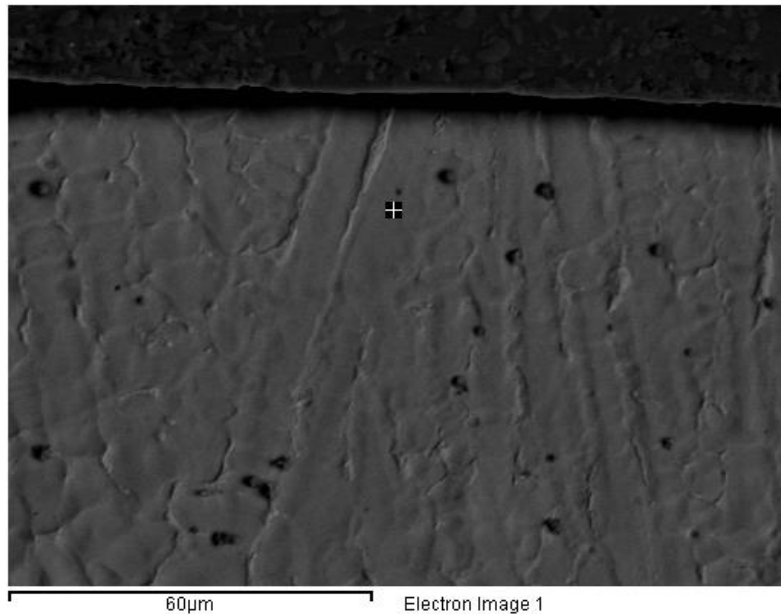
Βάθος (μm)	Επιφάνεια (7)	12,5 (4)	32,8 (8)	48,8 (5)	64 (9)	82,4 (10)	83,2 (6)
Ποσοστό % Ti κατά βάρος	2,91	1,74	1,68	0,81	0,94	0,23	0,25



Εικόνα 5.29 Γράφημα συσχέτισης του ποσοστού Ti % κ.β. και της απόστασης από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Στο παραπάνω διάγραμμα, αποτυπώνονται συμπυκνωμένα τα συμπεράσματα των αναλύσεων με EDS: No4,5,6,7,8,9,10 της εικόνας 5.28. Είναι προφανής η μείωση του ποσοστού του Ti όσο αυξάνεται το βάθος.

Το συμπέρασμα που προέκυψε από τις παραπάνω αναλύσεις με EDS, είναι πως η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε Ti, οφείλεται σε διαχυσιακό μηχανισμό του Ti, μέσα στην ωστενιτική δομή του επιστρώματος, σε θερμοκρασίες όπου το επιφανειακό φιλμ ήταν ακόμα σε επαφή με το επίστρωμα.



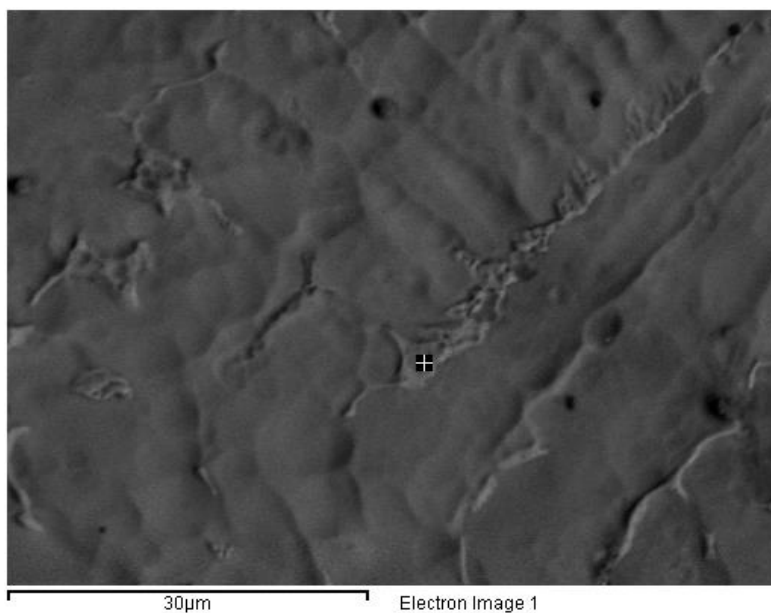
Εικόνα 5.30 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία ανάπτυξης δενδρίτη, από την επιφάνεια του επιστρώματος.

Πίνακας 5.34 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.30.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	Si
Ποσοστό% κατά βάρος	2,11	19,2	56,1	16,76	5,38	0,45

Η ανάλυση με EDS στους δενδρίτες του οστενίτη, αποδεικνύει την ύπαρξη Ti, καθώς και το αυξημένο ποσοστό Fe, εις βάρος των κραματικών στοιχείων σε σχέση με το μέταλλο βάσης (254). Η αύξηση του ποσοστού του Fe στο επίστρωμα, καθώς και η μη ουσιαστική συμμετοχή του στο επιφανειακό φιλμ, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η κύρια μάζα Fe, η οποία υπήρχε στην πάστα επίστρωσης, διαλυτοποιήθηκε στο λουτρό οδηγώντας στην σταθεροποίηση του α-φερρίτη.

Οι εκτινάξεις, όμως, κατά τη σάρωση, λόγω της αποκόλλησης κομματιών πάστας, μείωσαν τη μάζα του Fe που διαλυτοποιήθηκε τελικά στο επίστρωμα, όπως επίσης και το μεγάλο βάθος της ζώνης τήξης. Αν οι παραπάνω παράγοντες περιορίζονταν κατά τη σάρωση, στο επίστρωμα πολύ πιθανών να κυριαρχούσε η φάση του φερρίτη έναντι του οστενίτη.



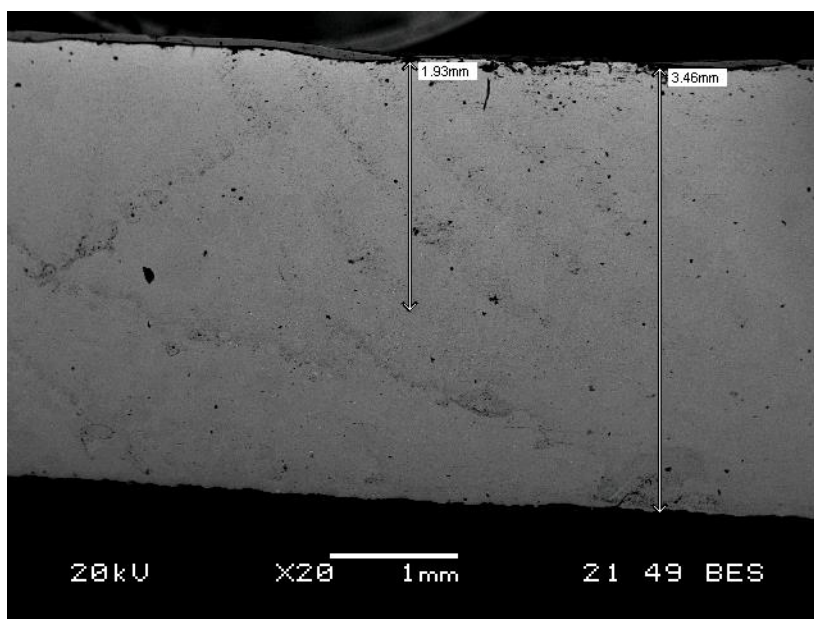
Εικόνα 5.31 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρημνίσματα φάσης σ στα όρια των δενδριτών.

Πίνακας 5.35 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.31.

Στοιχείο	Cr	Fe	Ni	Mo	Si
Ποσοστό% κατά βάρος	23,85	46,91	13,39	14,85	1

Η χαρακτηριστική μορφολογία στα όρια των κόκκων και τα αρκετά υψηλά ποσοστά μολυβδαινίου και χρωμίου, σε σχέση με την ανάλυση του ωστενίτη, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη της φάσης σ , η οποία παρουσιάζει λευκή αντίθεση λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε Mo.

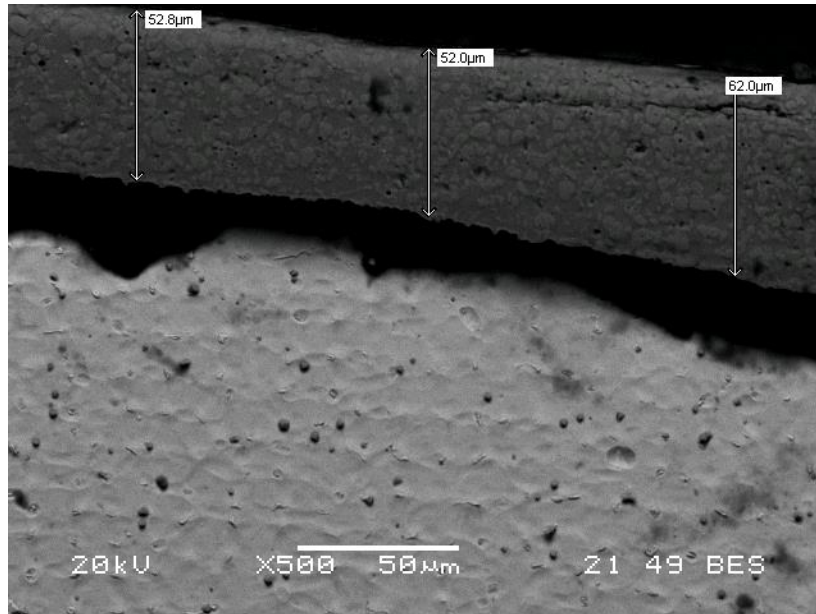
5.1.7 Δοκίμιο 254 TiN-Ni



Εικόνα 5.32 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Πάχος επιστρώματος σε σύγκριση με το πάχος του δοκιμίου.

Σε αντίθεση με την επικάλυψη TiN-Fe, παρατηρείται διείσδυση της φάσης ενίσχυσης και μάλιστα σε πολύ μεγάλο βάθος, σχεδόν 2mm. Το μεγάλο πάχος του επιστρώματος, συνεπάγεται μεγάλης θερμικής παροχής κατά τη σάρωση. Επίσης η επιφάνεια δεν εμφανίζει τόσο έντονη τραχύτητα, όπως στο δοκίμιο 254 TiN-Fe, λόγω των λιγότερων συγκριτικά εκτινάξεων που παρουσίασε κατά την σάρωση. Το λεπτό επιφανειακό φιλμ παρουσιάζεται και εδώ, καλύπτοντας μάλιστα σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του επιστρώματος.

Η διείσδυση της φάσης ενίσχυσης στο επίστρωμα, προφανώς οφείλεται στην προσθήκη Ni στην πάστα, το οποίο, βελτίωσε τη διαβρεξιμότητα του TiN στο λουτρό.



Εικόνα 5.33 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία και πάχος λεπτού φιλμ TiN.

Το λεπτό φιλμ TiN, παρατηρείται και στην επικάλυψη με TiN-Ni, έχει όμως αισθητά μικρότερο πάχος, 52μm με 62μm, σε σχέση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe. Δεν παρουσιάζει μεταλλουργική σύνδεση με το επίστρωμα και αποτελείται από δύο φάσεις, όμοιες με αυτές του φιλμ του δοκιμίου 254 TiN-Fe. Ομοίως, όπως και στο δοκίμιο 254 TiN-Fe, υπάρχουν περιοχές όπου το φιλμ έχει αποσχιστεί ή παραμορφωθεί.

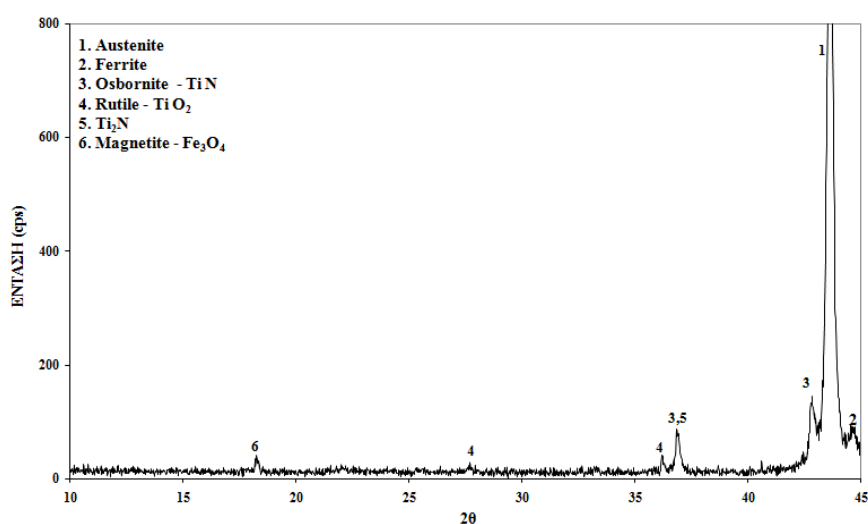
Η φάση της λευκής αντίθεσης αποτελείται από γωνιώδης κόκκους ακανόνιστου σχήματος, μεγέθους από 1μm έως 10μm. Αντίστοιχα η φάση με τη σκούρα αντίθεση, παρουσιάζει μέγεθος κόκκων από 1μm έως 12μm, με μορφολογία όμοια με αυτή της παραπάνω φάσης.

Ο ωστενίτης του επιστρώματος παρουσιάζει ομοιόμορφη μικροδομή σε όλο το πάχος του επιστρώματος, η μορφολογία του είναι πολυγωνική με παρουσία της φάσης σ και της φάσης ενίσχυσης στα όρια των κόκκων. Το μέγεθος κόκκων του ωστενίτη κυμαίνεται από 20μm έως 30μm, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται, στο εσωτερικό του, κόκκοι TiN οι οποίοι πιθανόν να λειτούργησαν ως κέντρα φύτρωσης (ετερογενής φύτρωση). Το μέγεθος των κόκκων TiN, δεν ξεπερνά τα 3μm, ενώ αντίστοιχα η φάση σ, που παρατηρείται στα όρια των κόκκων, παρουσιάζει επιμηκυμένους κόκκους μέσου πάχους 3μm.

Η διαδικασία στερεοποίησης διαφοροποιείται, σε σχέση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe, λόγω της μεταλλικής προσθήκης του Ni. Αυτό αποτυπώνεται άμεσα στη διαφορετική μικροδομή, αλλά και στο φαινόμενο της διείσδυσης της φάσης ενίσχυσης στο επίστρωμα.

Αρχικά στερεοποιείται το TiN το οποίο έχει και το υψηλότερο σημείο τήξης: 3290°C. Στη συνέχεια, η μεγάλη γωνία διαβροχής του με το τήγμα, καθώς και το μικρό ειδικό του βάρος είναι η αιτία της ανάδυσής του και του σχηματισμού του λεπτού φιλμ στην επιφάνεια του επιστρώματος, εκτός από ένα μικρό ποσοστό TiN το οποίο εγκλωβίζεται στο λουτρό. Η ύπαρξη Ni στο λουτρό, όπως φαίνεται, αύξησε τη διαβρεξιμότητα του στερεοποιημένου TiN, εγκλωβίζοντας ένα μέρος του στο επίστρωμα.

Μετά τη διαδικασία στερεοποίησης του επιφανειακού φιλμ, η οποία είναι όμοια με αυτή του δοκιμίου 254 TiN-Fe, στερεοποιείται το επίστρωμα ως ωστενίτης. Και σε αυτό το στάδιο έπαιξε καθοριστικό ρόλο η προσθήκη Ni το οποίο είναι γ-φερρογόνο στοιχείο, διότι μέσω της μετατόπισης του βρόγχου του ωστενίτη προς τα αριστερά το τήγμα στερεοποιήθηκε κατευθείαν ως ωστενίτης. Σε αντίθεση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe όπου λόγω της προσθήκης Fe, το τήγμα στερεοποιήθηκε σαν δ-φερρίτης δίνοντας μια δενδροειδή μορφολογία.



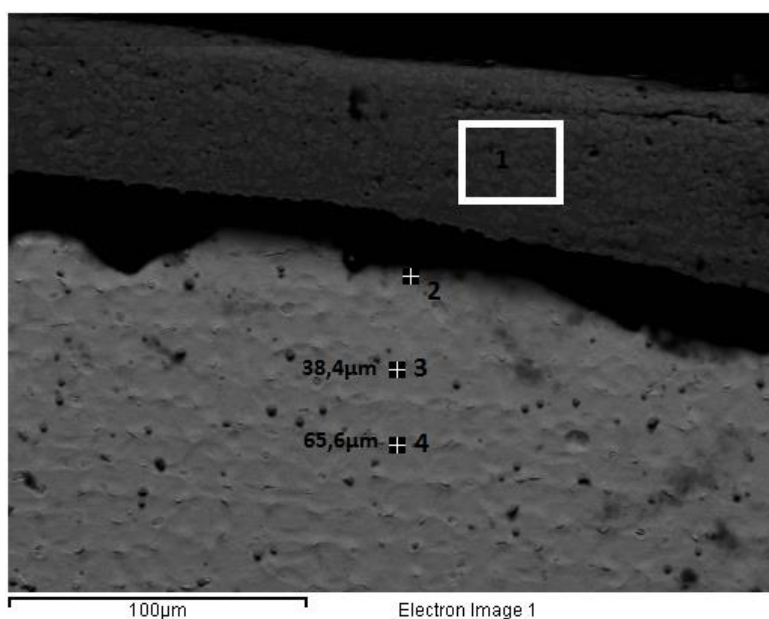
Εικόνα 5.34 Ανάλυση XRD στην επιφάνεια του δοκιμίου 254 TiN-Ni.

Το TiN που ανιχνεύθηκε από την ανάλυση με XRD προέρχεται από το επίστρωμα και όχι από το επιφανειακό φιλμ, όπως στο δοκίμιο 254 TiN-Fe, έπειτα από αλλαγή της διαδικασίας της λείανσης και πλήρους απομάκρυνσης του δευτέρου.

Στο διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση με XRD της επιφάνειας του δοκιμίου 254 TiN-Ni, φαίνεται ο καθοριστικός ρόλος που έπαιξε η προσθήκη του Ni, στην σταθεροποίηση του ωστενίτη στο επίστρωμα, περιορίζοντας την φάση του φερρίτη, σε σχέση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe.

Ο λόγος της μέγιστης κορυφής του ωστενίτη, προς τη μέγιστη κορυφή του φερρίτη, είναι ίσος με 14,5. Είναι προφανές ότι στο επίστρωμα του δοκιμίου 254 TiN-Ni ο φερρίτης υπάρχει μόνο ως ίχνος. Αντίστοιχα ο λόγος της μέγιστης κορυφής του ωστενίτη, προς τη μέγιστη κορυφή του TiN, είναι ίσος με 9. Είναι προφανές ότι δεν επετεύχθη ο στόχος για 20% αραίωση, παρ' όλα αυτά, είναι εμφανής η διεύδυση της φάσης ενίσχυσης στο επίστρωμα, σε αντίθεση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe.

Όπως και στο δοκίμιο 254 TiN-Fe, παρατηρούνται οξειδία τιτανίου και σιδήρου τα οποία προέκυψαν από την προσβολή του δοκιμίου, για την εμφάνιση της μικροδομής. Δεν πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με EDS, ξεχωριστά σε κάθε φάση, στο επιφανειακό φιλμ, διότι δεν αναμένονταν διαφοροποίηση με το φιλμ του δοκιμίου 254 TiN-Fe.



Εικόνα 5.35 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Περιοχές που πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις EDS.

Πίνακας 5.36 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 1 της εικόνας 5.35.

Στοιχείο	Ti	Cr
Ποσοστό% κατά βάρος	96,33	3,67

Η ανάλυση με EDS στο φιλμ, επιβεβαίωσε την ομοιότητά του, με το φιλμ του δοκιμίου 254 TiN-Fe, με κύριο συστατικό το TiN και μικρό ποσοστό Cr.

Πίνακας 5.37 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.35.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	1,12	18,56	53,62	20,68	6,03

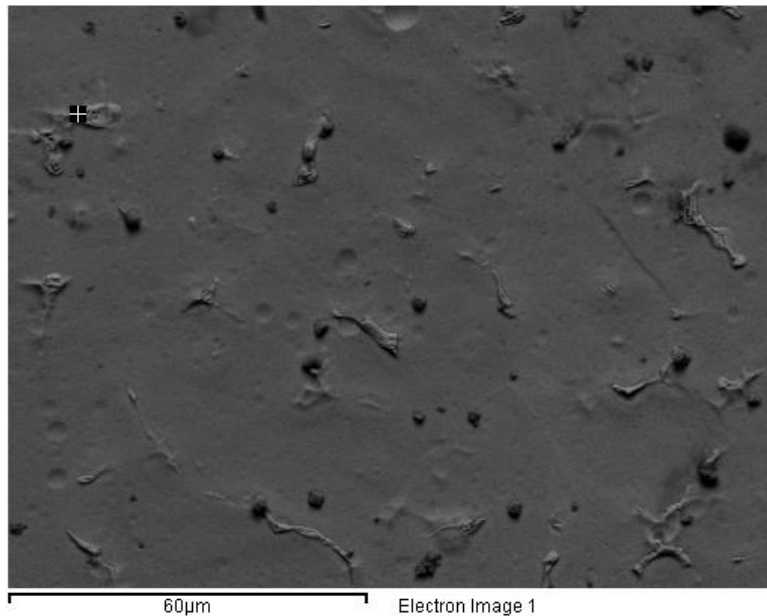
Πίνακας 5.38 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.35.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,51	19,68	55,48	19,38	5,95

Πίνακας 5.39 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.35.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,24	20,78	53,76	19,73	5,48

Όπως και δοκίμιο 254 TiN-Fe, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο, όσον αφορά το ποσοστό του Ti σε σχέση με το βάθος. Έτσι ενώ στην επιφάνεια του επιστρώματος το ποσοστό Ti είναι 1,12% κ.β., σε απόσταση μόλις 65,6μm από την επιφάνεια του επιστρώματος, το ποσοστό μειώνεται σε 0,24% κ.β. Ο διαχυσιακός μηχανισμός του Ti, μέσα στην ωστενιτική μήτρα του επιστρώματος, παρατηρείται και σε αυτό το δοκίμιο, όπως στο δοκίμιο 254TiN-Fe.

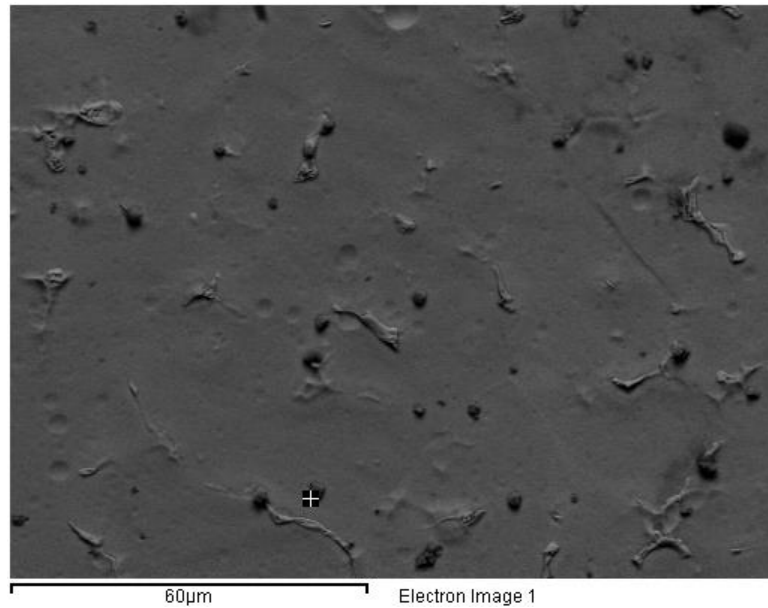


Εικόνα 5.36 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρημνίσματα της φάσης σ , στα όρια των κόκκων.

Πίνακας 5.40 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.36.

Στοιχείο	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ποσοστό% κατά βάρος	0,99	26,32	42,55	10,87	19,26

Η φάση σ παρουσιάζεται στα όρια των κόκκων, σε μικρότερη όμως αναλογία, από το δοκίμιο 254 TiN-Fe. Η μεγάλη θερμική παροχή, ήταν η αιτία έκθεσης του επιστρώματος σε θερμοκρασίες μεταξύ 750°C και 950°C, για κρίσιμο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση της φάσης σ .



Εικόνα 5.37 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Με τη σκούρα αντίθεση διακρίνεται η φάση ενίσχυσης.

Πίνακας 5.41 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.37.

Στοιχείο	Ti	Cr	Fe
Ποσοστό% κατά βάρος	86,47	7,56	5,98

Η ανάλυση με EDS του πίνακα 5.41., επιβεβαιώνει την ύπαρξη της φάσης ενίσχυσης στο επιστρώμα σε μικρό όμως κλάσμα όγκου, συμβαδίζοντας με τα αποτελέσματα της ανάλυσης με XRD.

5.2 Δοκιμές μικροσκληρότητας

Οι δοκιμές μικροσκληρομέτρησης τύπου Vickers, εκτελέστηκαν στα δοκίμια 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni, καθώς και στο δοκίμιο αναφοράς 254 AR. Στα δύο πρώτα δοκίμια, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές περιοχές: στο ανώτερο επίπεδο του επιστρώματος, στη μέση του επιστρώματος και τέλος στο υπόστρωμα (μητρικό υλικό).

Η μέτρηση της σκληρότητας των δευτερευουσών φάσεων ξεχωριστά, ήταν αδύνατη λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους.

Πίνακας 5.42 Αποτελέσματα δοκιμών μικροσκληρότητας στο δοκίμιο 254 AR, 254 TiN-Fe, 254 TiN-Ni.

Δοκίμιο/Περιοχή	Μέση σκληρότητα (HV)
254	221,6 (+-6,5)
254 TiN-Fe επιφάνεια	233 (+-11)
ενδιάμεσα	225,4 (+-4,5)
υπόστρωμα	220 (+-6)
254 TiN-Ni επιφάνεια	226,1 (+-8,1)
ενδιάμεσα	224,2 (+-5,8)
υπόστρωμα	214,6 (+-5,5)

Δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά, όσον αφορά τη σκληρότητα, μεταξύ του 254 AR με τα δοκίμια 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni. Τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων επιβεβαίωσαν τις προβλέψεις για αμελητέα προσφορά της φάσης ενίσχυσης στην αύξηση της σκληρότητας αφού δεν υπήρξε ουσιαστική διείδυσή της στο επίστρωμα.

6

Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία τα υλικά τα οποία εξετάστηκαν, ήταν ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας 321 και ο υπερωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας 254. Τα υλικά αυτά ελήφθησαν υπό την μορφή φύλλων, τα οποία είχαν υποστεί ψυχρή έλαση και ανόπτηση.

Στόχος της εργασίας αυτής, ήταν να παραχθούν υγιή σύνθετα επιστρώματα μεταλλικής μήτρας, με χρήση των μεθόδων συγκόλλησης TIG και PTA. Τα υλικά ενίσχυσης που επιλέχθηκαν, ήταν το αζίδιο του τιτανίου (TiN) και το καρβίδιο του τιτανίου (TiC), σε συνδυασμό με τις μεταλλικές προσθήκες σιδήρου (Fe) και νικελίου (Ni). Δευτερεύων σκοπός της εργασίας ήταν η συσχέτιση της μικροδομής ορισμένων δοκιμίων με την σκληρότητά τους.

6.1 Μελέτη της μικροδομής

Η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για όλα τα δοκίμια, επιπλέον πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων x (XRD) στα δοκίμια 321 AR, 254 AR, 321 TiC-Ni, 254 TiN-Fe, 254 TiN-Ni, με σκοπό την ταυτοποίηση ορισμένων φάσεων.

6.1.1 Μικροδομή του 321 AR και του 254 AR

Η μελέτη των δοκιμίων 321 AR και 254 AR στο SEM, πραγματοποιήθηκε ώστε να υπάρχει επίγνωση της μικροδομής των μητρικών υλικών πριν υποστούν επίστρωση.

Η μικροδομή του 321 χαρακτηρίζεται από την φάση του ωστενίτη, ο οποίος καταλαμβάνει και τον κύριο όγκο του υλικού και παρουσιάζει μέγεθος κόκκων από 50μm έως 5μm, ενώ παρατηρούνται και διδυμίες. Άλλες φάσεις που παρατηρούνται είναι η φάση του υπολειπόμενου φερρίτη, σε πολύ μικρότερο ποσοστό, καθώς και κατακρημνίσματα TiN, τα οποία παρουσιάζονται στα όρια των κόκκων και καταλαμβάνουν το μικρότερο κλάσμα όγκου σε σχέση με τις άλλες δύο φάσεις, ενώ το μέγεθός τους δεν ξεπερνά τα 20μm. Αντίστοιχα ο 254 παρουσιάζει μια δομή πλήρως ωστενιτική, με παρουσία διδυμιών και μέγεθος κόκκων από 10μm έως 80μm.

6.1.2 Μικροδομή του 321 TiC-Ni

Όσον αφορά το δοκίμιο 321 TiC-Ni, το επίστρωμα παρουσιάζει ένα μέσο πάχος περίπου 1,5mm, με έντονο διαφορισμό στη μικροδομή, που ποικίλει από μικρόκοκκη γωνιώδης, μέχρι δενδριτική. Η κύρια φάση του επιστρώματος είναι ο ωστενίτης, με μέγεθος κόκκων από 2μm έως 30μm, ενώ το μήκος των δενδριτών φτάνει τα 200μm. Σε μειωμένο ποσοστό, συγκριτικά με το μέταλλο βάσης (321), παρουσιάζεται ο φερρίτης, ο οποίος παρουσιάζει μικροδομή παρόμοια με αυτή του ωστενίτη.

Το TiC, όπως φαίνεται, δεν παρουσιάζει ικανοποιητική πυκνότητα στο επίστρωμα. Η μορφολογία του είναι βελονοειδής ή γωνιώδης, με μέγιστο μέγεθος 15μm και παρατηρείται, συνήθως, στα όρια των κόκκων. Στο επίστρωμα επίσης παρατηρούνται κόκκοι TiN, στα όρια των κόκκων του ωστενίτη και έχουν μέγιστο μέγεθος 5μm. Τέλος στα όρια των κόκκων υπάρχει μια φάση την οποία η ανάλυση με XRD, την αναγνώρισε ως Ni₂O₃.

6.1.3 Μικροδομή του 254 TiC-Fe

Στο δοκίμιο 254 TiC-Fe η μικροδομή του επιστρώματος είναι ομοιόμορφη δενδριτική, σε όλο το πάχος του, το οποίο είναι περίπου 1,8mm, ενώ στα όρια των κόκκων παρατηρείται κατακρήμνιση φάσης σ και καρβιδίων. Η κύρια φάση του επιστρώματος είναι ο ωστενίτης, αλλά πολύ πιθανών να υπάρχει και υπολειπόμενος

φερρίτης λόγω της προσθήκης Fe. Η φάση ενίσχυσης δεν παρουσιάζει ικανοποιητική πυκνότητα στο επίστρωμα, λόγω του μεγάλου πάχους της ζώνης τήξης, αλλά και λόγω των εκτινάξεων της πάστας επίστρωσης κατά τη σάρωση.

Οι δενδρίτες που παρατηρούνται στο επίστρωμα έχουν μέγιστο μήκος 500μm και πάχος 15μm. Το μέσο πάχος των κατακρημνισμάτων της φάσης σ είναι περίπου 5μm.

Παρατηρούνται δύο είδη καρβιδίων, το ένα παρουσιάζει δενδριτική ή ελλειψοειδή ανάπτυξη και εσωκλείει υλικό ενώ το άλλο είναι συμπαγές και σχηματίζει γωνιώδης ή κυβικούς κρυστάλλους υψηλής συμμετρίας. Έτσι συμπεραίνεται ότι στην πρώτη περίπτωση, πρόκειται για πρωτεύων ευτηκτικό καρβίδιο, ενώ στη δεύτερη για περιτηκτικό καρβίδιο. Το μήκος των ευτηκτικών καρβιδίων δεν ξεπερνά τα 20μm και το πάχος τους τα 5μm. Αντίστοιχα τα περιτηκτικά καρβίδια δεν ξεπερνούν, σε μέγεθος, τα 10μm.

Γενικά η προσθήκη Fe, δεν βοήθησε στην διείσδυση της φάσης ενίσχυσης στο μέταλλο βάσης.

6.1.4 Μικροδομή του 254 TiC-Ni

Το δοκίμιο 254 TiC-Ni χαρακτηρίζεται από έντονο διαφορισμό στο επίστρωμα, το οποίο έχει διαμορφωθεί σε 3 επίπεδα, καθώς και από την παρουσία εγκλεισμάτων.

Τα 3 επίπεδα είναι τα εξής:

1. Το επιφανειακό επίπεδο, πάχους περίπου 95μm, φτωχό σε καρβίδια, με παρουσία εγκλεισμάτων και εμπλουτισμένο σε Ni (24,51% κ.β.).
2. Το δεύτερο επίπεδο, πάχους περίπου 600μm, πλούσιο σε καρβίδια, και υψηλά ποσοστά Ni (35,4% κ.β.).
3. Το τρίτο επίπεδο, πάχους περίπου 80μm, φτωχό σε καρβίδια με ελαφρά αυξημένη παρουσία Ni (22,69% κ.β.).

Η κύρια φάση του επιστρώματος είναι ο ωστενίτης, ο οποίος σταθεροποιήθηκε χάρη στην προσθήκη Ni, με μέγιστο μέγεθος κόκκων 15μm. Τα καρβίδια παρουσιάζουν υψηλή καθαρότητα, το σχήμα τους είναι συνήθως σφαιρικό ή ελλειπτικό και σπανιότερα κυβικό με συμμετρία, ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1μm έως 7μm. Η μορφολογία των καρβιδίων είναι καθαρά περιτηκτική. Ιδιαίτερο

ενδιαφέρον παρουσιάζουν ορισμένα καρβίδια τα οποία εσωκλείουν Ni, το οποίο πιθανότατα εγκλωβίστηκε κατά τη στερεοποίηση των καρβιδίων.

Το ποσοστό Ni στο μεσαίο επίπεδο αγγίζει το 50% κ.β., στον ωστενίτη, ενώ στα άλλα δύο επίπεδα δεν ξεπερνάει το 25% κ.β. Αντίστοιχα το μέσο ποσοστό του TiC στο μεσαίο επίπεδο είναι περίπου 35% κ.β. ενώ στο ανώτερο και στο κατώτερο επίπεδο είναι περίπου 4% κ.β.

Φαίνεται πως η προσθήκη Ni βελτίωσε τη διαβρεξιμότητα του TiC στο λουτρό, αυξάνοντας έτσι την πυκνότητα του πρώτου στο επίστρωμα, χωρίς όμως να παρουσιάσει ομοιόμορφη μικροδομή.

6.1.5 Μικροδομή του 254 TiN-Fe

Η μικροδομή του επιστρώματος του δοκιμίου αυτού είναι δενδριτική με μέγιστο μήκος δενδριτών 600μm και μέγιστο πάχος 15μm. Το βάθος του επιστρώματος κυμαίνεται από 2,2mm έως 1,7mm, ενώ αντίστοιχα το πάχος της θερμικά επηρεασμένης ζώνης δεν ξεπερνά τα 100μm. Η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζει έντονη τραχύτητα στο μεγαλύτερο μέρος της, ενώ παρατηρούνται και περιοχές καλυμμένες με ένα λεπτό φιλμ, αποτελούμενο από TiN, το οποίο δεν παρουσιάζει μεταλλουργική σύνδεση με το επίστρωμα.

Το επίστρωμα αποτελείται κυρίως από ωστενίτη αλλά υπάρχει, σε μικρότερο κλάσμα όγκου, και υπολειπόμενος φερρίτης, λόγω της προσθήκης Fe. Η φάση σ παρατηρείται σε ορισμένα σημεία στα όρια των κόκκων, με πάχος που δεν ξεπερνά τα 5μm. Δεν παρατηρείται TiN στο επίστρωμα αφού, ή απομακρύνθηκε λόγω εκτινάξεων κατά τη σάρωση, ή διαχωρίστηκε από το λουτρό, πριν τη στερεοποίηση του δεύτερου, λόγω της χαμηλής του διαβρεξιμότητας και του μικρού ειδικού του βάρους.

Το επιφανειακό φιλμ αποτελείται από ακανόνιστου σχήματος γωνιώδης κόκκους καθαρού TiN, μεγέθους από 1μm έως 8μm, και από μια δεύτερη φάση, η οποία περικλείει την πρώτη, και περιέχει, εκτός από TiN, μικρό ποσοστό Cr, καθώς και ίχνη Ni και Fe. Το σχήμα των κόκκων της δεύτερης φάσης είναι όμοιο με της πρώτης, αλλά με διαφορά στο μέγεθος το οποίο κυμαίνεται από 2μm έως 15μm.

Στη φάση του ωστενίτη του επιστρώματος υπάρχει ποσοστό Ti, το οποίο μειώνεται συναρτήσει του βάθους. Επίσης παρατηρείται ελαφρώς αυξημένο το ποσοστό του Fe, σε σχέση με το μέταλλο βάσης, όπως άλλωστε αναμένονταν.

Γενικά η χαμηλή διαβρεξιμότητα του TiN, η οποία δεν βελτιώθηκε με την προσθήκη Fe, στάθηκε καθοριστικός παράγοντας στην τελική μορφολογία του επιστρώματος και τη δημιουργία του επιφανειακού φιλμ.

6.1.6 Μικροδομή του 254 TiN-Ni

Στο δοκίμιο αυτό η μικροδομή είναι ωστενιτική, με διάσπαρτους κόκκους TiN και ελάχιστο υπολειπόμενο φερρίτη. Σε μικρότερο ποσοστό, σε σχέση με το δοκίμιο 254 TiN-Fe, παρατηρείται και η φάση σ . Το μέσο πάχος του επιστρώματος είναι περίπου 2mm και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης 100 μ m. Παρατηρείται, όπως και στο δοκίμιο 254TiN-Fe, ένα λεπτό επιφανειακό φιλμ αποτελούμενο κυρίως από TiN, με τη διαφορά ότι σε αυτό το δοκίμιο, το φιλμ αυτό, καταλαμβάνει σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του επιστρώματος.

Το επίστρωμα αποτελείται από κόκκους γωνιώδη ωστενίτη κυμαινόμενου μεγέθους, από 20 μ m έως 30 μ m. Το ποσοστό του ωστενίτη σε Ni, έχει παρουσιάσει μικρή αύξηση φτάνοντας το 20% κ.β.

Το TiN που βρίσκεται μέσα στο επίστρωμα, παρουσιάζει μεγαλύτερη από την επιθυμητή αραιώση, λόγω μεγάλου βάθους διείσδυσης αλλά και λόγω της συγκέντρωσής του στο επιφανειακό φιλμ. Παρατηρείται συνήθως στα όρια των κόκκων του ωστενίτη και πιο σπάνια στο εσωτερικό τους, ενώ το μέγεθος των κόκκων του δεν ξεπερνά τα 3 μ m. Επίσης σε ορισμένες περιοχές εμφανίζεται η φάση σ η οποία περικλείει τους κόκκους του ωστενίτη και παρουσιάζει επιμηκυμένους κόκκους μέσου πάχους 3 μ m.

6.2 Συσχέτιση μικροδομής-μικροσκληρότητας

Τα δοκίμια 254 TiN-Fe και 254 TiN-Ni δεν παρουσίασαν αυξημένη σκληρότητα σε σχέση με το δοκίμιο 254 AR. Ο λόγος είναι η αμελητέα διείσδυση της φάσης ενίσχυσης στο επίστρωμα, με αποτέλεσμα τη μεγάλη αραιώση, σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των κόκκων του TiN.

7

Συμπεράσματα

- Η κεραμική ένωση TiN λόγω της μικρής διαβρεξιμότητας που παρουσιάζει, στο τήγμα του υπερωστενιτικού ανοξειδώτου χάλυβα S31254, δεν ενδείκνυται για την παραγωγή σύνθετων επιστρωμάτων, με το συγκεκριμένο χάλυβα, χωρίς την προσθήκη κάποιας μεταλλικής φάσης.
- Η προσθήκη νικελίου στην πάστα επίστρωσης, βελτιώνει τη διαβρεξιμότητα του TiN, σε μικρό όμως βαθμό, χωρίς να βελτιώνει την σκληρότητα του επιστρώματος.
- Η προσθήκη σιδήρου στην πάστα επίστρωσης, δεν επέφερε ικανοποιητική βελτίωση της διαβρεξιμότητας του TiN, με αποτέλεσμα τη μη διείσδυση του δεύτερου στο επίστρωμα.
- Η χαμηλή διαβρεξιμότητα του TiN στο λουτρό, οδήγησε στην ανάδυση του πρώτου στην επιφάνεια, όπου δημιουργήθηκε ένα λεπτό επιφανειακό φιλμ αποτελούμενο από TiN.
- Η παραγωγή επιστρωμάτων με χρήση της μεθόδου PTA έχει ως αποτέλεσμα μεγάλο βάθος ζώνης τήξης, περίπου 2mm, επομένως χρειάζεται εκ νέου υπολογισμός του όγκου της πάστας.

- Το καρβίδιο του τιτανίου παρουσιάζει εξαιρετική διαβρεξιμότητα, σε τήγμα πλούσιο σε νικέλιο σε συνθήκες εκτός ισορροπίας.
- Το καρβίδιο του τιτανίου παρουσιάζει μεγάλη γωνία διαβροχής, σε τήγμα πλούσιο σε σίδηρο.
- Η προσθήκη σιδήρου στην πάστα επίστρωσης, οδήγησε σε δενδριτική μικροδομή με παρουσία υπολειπόμενου φερρίτη στο επίστρωμα, ενώ αντίθετα η προσθήκη νικελίου σταθεροποίησε τον ωστενίτη, δημιουργώντας επιστρώματα με πλήρως ωστενιτική μικροδομή.

8

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στην παρασκευή και τη μελέτη της μικροδομής σύνθετων επιστρωμάτων, με τη μέθοδο του ηλεκτρικού τόξου. Παρά ταύτα υπάρχουν δυνατότητες περαιτέρω διερεύνησης του θέματος όπως:

- Η παραγωγή σύνθετων επιστρωμάτων με άλλες μεταλλικές προσθήκες με στόχο τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας της φάσης ενίσχυσης, όπως π.χ. το χρώμιο.
- Η παραγωγή σύνθετων επιστρωμάτων με αυτοματοποιημένες μεθόδους ηλεκτρικού τόξου, προς αποφυγή αστάθμητων παραγόντων.
- Η μελέτη άλλων μηχανικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων, όπως εφελκυσμός και κόπωση.
- Η μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρωμάτων.
- Η περαιτέρω μελέτη του επιστρώματος με μέταλλο βάσης τον 321, κεραμική φάση ενίσχυσης το TiN και μεταλλική προσθήκη Ni.

9

Βιβλιογραφία

1. Παπαδημητρίου, Γ.Δ.: *Φυσική μεταλλουργία σιδήρου και χάλυβα*, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2000.
2. Λεκάτου, Α.: *Βιομηχανικά Κράματα*, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2005.
3. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. : *Γενική Μεταλλογνωσία I*, ΕΜΠ, Αθήνα, 1989.
4. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. : *Γενική Μεταλλογνωσία II*, ΕΜΠ, Αθήνα, 1993.
5. Φούρλαρης, Γ.: *Σκλήρωση με κατακρήμνιση – Εφαρμογή στο κράμα Al-4%Cu*, Αθήνα, 2003.
6. Φούρλαρης, Γ.: *Μηχανισμοί Σκλήρωσης Χαλύβων*, Αθήνα, 2003.
7. Φούρλαρης, Γ.: *Μετασχηματισμοί Φάσεων*, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
8. A. Amadeh, S. Heshmati-Manesh, J.C. Labbe, A. Laimeche, P. Quintard: *Wettability and corrosion of TiN, TiN±BN and TiN-AlN by liquid steel*, Metallurgy and Materials Department, Faculty of Engineering, Tehran University, Tehran, Iran, Université de Limoges, Limoges, France, 2000.
9. Qiaoli Lin, Ran Sui: *Wetting of carbide ceramics (B₄C, SiC, TiC and ZrC) by molten Ni at 1753 K*, Journal of Alloys and Compounds, 2015.

10. S. F. Medina, M. Chapa, P. Valles, A. Quispe and I. Vega: *Influence of Ti and Ni contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels*, Centro Nacional de Investigaciones Metalurgicas, Madrid, Spain, 1999.
11. Άρθρο: *The Discovery of Stainless Steel*, από την ιστοσελίδα: www.bssa.org.uk.
12. *Type 254 SMO Comparative to Other 6Mo Stainless Grades*, από την ιστοσελίδα: www.outokumpu.com.
13. *Duplex, Super Duplex, and Super Austenitic Stainless Steels for Fisher Valves*, Fisher Controls International LLC, 2012.
14. Άρθρο: *Stainless steel production reaches 41.7 million metric tons in 2014*, από την ιστοσελίδα: www.worldstainless.org.
15. *Stainless steel product forms*, από την ιστοσελίδα: www.outokumpu.com.
16. Bruce Lindsley and Howard Rutz: *Effect of Molybdenum Content in PM Steels*, Hoeganaes Corporation Cinnaminson, NJ 08077, USA, από την ιστοσελίδα: www.gkn.com.
17. *Metallurgy of Mo in stainless steel*, από την ιστοσελίδα: www.imoa.info.
18. Chih-Chun Hsieh and Weite Wu: *Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels*, Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University, 250 Kuo-Kuang Road, Taichung 402, Taiwan, 2012.
19. P. Marshall: *Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1984.
20. *The Schaeffler and DeLong diagrams for predicting ferrite levels in austenitic stainless steel welds*, από την ιστοσελίδα: www.bssa.org.uk.
21. *Βιομηχανικά Κράματα*, από την ιστοσελίδα: courseware.mech.ntua.gr.
22. Sandmeyer Steel Company: *Specification Sheet: Alloy 321/321H*, από την ιστοσελίδα: www.sandmeyersteel.com.
23. J.R. Davis and Associates: *Corrosion of Weldments*, ASM International, USA, 2006.
24. Pradeep K. Rohatgi: *Metal-matrix Composites*, Milwaukee, USA, 323-349, 1993.

25. A.S. Bubenshchikov, J.N. Fridlyander, A.N. Gribkov, V.C. Kilin, S.I. Kishkina, V.I. Kostikov, G.A. Krivov, A.P. Marushin, G.P. Mashinskaya, S.P. Polovnikov, V.V. Rybin, S.E. Salibekov, O.G. Senatorova, V.F. Stroganova, V.M. Tchubarov, A.A. Zabolotsky, G.F. Zhelezina, A.A. Zisman: *Metal Matrix Composites*, J.N. Fridlyander, Moscow, Russia, 1995.
26. *Handbook of Stainless Steel*, Avesta Research Center, Avesta, Sweden, Outokumpu Oyj, 2013, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.outokumpu.com.
27. Hugh O. Pierson : *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*, William Andrew, p.193, 1996.
28. Stone, D. S.; K. B. Yoder; W. D. Sproul: *Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation*, Journal of Vacuum Science and Technology A **9**, 2543–2547, 1991.
29. Harue Wada, Robert D. Pehlke: *Nitrogen solubility and nitride formation in austenitic Fe-Ti alloys*, Springer-Verlag, Vol 16, 815-822, 1985.
30. Naoki Yasumaru, Kouzou Tsuchida, Eiji Saji and Toshio Ibe: *Mechanical Properties of Type 304 Austenitic Stainless Steel Coated with Titanium Nitride after Ion-Nitriding*, Materials Transactions, Fukui 910, Japan, Vol. 34, 696-702, 1993.
31. American Welding Society: *Welding handbook, welding processes Part 1*, Miami, Florida, 2004.
32. Στεργίου Β. : *Συγκόλληση και επιφανειακή κατεργασία διπλοφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205 με δέσμη ηλεκτρονίων*, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
33. Jun Zuo, Youneng Xie, Jie Zhang, Qiuping Wei, Bo Zhou, Jiaqi Luo, Yijia Wang, Z.M. Yu, Z.G. Tang: *TiN coated stainless steel bracket: Tribological, corrosion resistance, biocompatibility and mechanical performance*, Elsevier B.V., 227-233, 2015.
34. Karl U. Kainer: *Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

10

Παράρτημα

10.1 Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 3.1 Διάγραμμα TTT με τις θερμοκρασιακές περιοχές κατακρήμισης ενδομεταλλικών φάσεων σε διάφορους τύπους υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων.	19
Εικόνα 3.2 Διάγραμμα ισορροπίας Fe-Cr.	21
Εικόνα 3.3 Διάγραμμα ισορροπίας Fe-Ni.	22
Εικόνα 3.4 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 650° C.	23
Εικόνα 3.5 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 750° C.	24
Εικόνα 3.6 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 850° C.	24
Εικόνα 3.7 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 950° C.	25
Εικόνα 3.8 Διάγραμμα Schaeffler – Delong.	25
Εικόνα 3.9 Διάταξη και λειτουργία της μεθόδου TIG.	35
Εικόνα 3.10 Διάταξη και λειτουργία της μεθόδου PTA.	36

Εικόνα 3.11 Τυπική μορφολογία σύνθετου υλικού μεταλλικής μήτρας. Στην εικόνα παρουσιάζονται κόκκοι ενίσχυσης SiC, σε μεταλλική μήτρα αλουμινίου με 30% αραίωση.	38
Εικόνα 3.12 Διάγραμμα φάσεων Ti-C.....	40
Εικόνα 3.13 Μέσος όρος συντελεστών τριβής του 316L (Sub) και του TiN, για φορτία 5N και 10N, σε μηχανήμα τύπου ball-on-disk.	41
Εικόνα 3.14 Διάγραμμα φάσεων Ti-TiN.	41
Εικόνα 3.15 Αντιστοιχία γωνίας διαβροχής και διαβρεξιμότητας για τρεις περιπτώσεις.	42
Εικόνα 5.1 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία δοκιμίου 254 πριν υποστεί επικάλυψη (as received).	56
Εικόνα 5.2 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του 254AR. Ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (FCC), δεν υπάρχει κάποιο άλλο σύστημα κρυστάλλωσης στο υλικό.....	56
Εικόνα 5.3 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία του δοκιμίου 321 AR.	57
Εικόνα 5.4 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δοκιμίου 321AR. Εκτός από την κύρια φάση του ωστενίτη, παρατηρούνται, σε μικρότερη βέβαια ένταση, οι κορυφές του υπολειπόμενου φερρίτη.	58
Εικόνα 5.5 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία κόκκων της φάσης TiN.....	58
Εικόνα 5.6 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία ωστενίτη στο επίστρωμα.	59
Εικόνα 5.7 Πάχος επιστρώματος του δοκιμίου 321 TiC-Ni.....	60
Εικόνα 5.8 Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δοκιμίου 321 TiC-Ni. Εκτός από τις φάσεις του ωστενίτη και του φερρίτη, ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του καρβιδίου του τιτανίου (TiC) καθώς και κάποιων οξειδίων (Ni ₂ O ₃ , TiO ₂).	61
Εικόνα 5.9 Επιφανειακή περιοχή πάχους περίπου 300μm όπου η μικροδομή αποτελείται από ωστενίτη και φερρίτη.	62
Εικόνα 5.10 Μορφολογία επιστρώματος κοντά στην επιφάνεια.	63

Εικόνα 5.11 Χαρακτηριστική μορφολογία της φάσης σ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη.....	64
Εικόνα 5.12 Χαρακτηριστική μορφολογία κόκκων TiN στο επίστρωμα.....	65
Εικόνα 5.13 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστική μορφολογία επιστρώματος του δοκιμίου 254 TiC-Fe.....	66
Εικόνα 5.14 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Χαρακτηριστικές μορφολογίες κατακρήμνισμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε TiC στη ζώνη τήξης.....	67
Εικόνα 5.15 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία συμπαγών κατακρήμνισμάτων πλούσια σε TiC.....	68
Εικόνα 5.16 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρήμνισμα με λευκή αντίθεση στα όρια των κόκκων.....	69
Εικόνα 5.17 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του ωστενίτη στο επίστρωμα.....	70
Εικόνα 5.18 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία επιστρώματος του δοκιμίου 254 TiC-Ni.....	71
Εικόνα 5.19 Ηλεκτρονική μικρογραφία (BES). Κατανομή καρβιδίων στο μεσαίο επίπεδο του επιστρώματος.....	72
Εικόνα 5.20 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Έγκλεισμα λευκής αντίθεσης εντός καρβιδίου.....	73
Εικόνα 5.21 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρήμνισμα κυβικού σχήματος..	74
Εικόνα 5.22 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Ο κύριος όγκος του επιστρώματος είναι ωστενίτης.....	75
Εικόνα 5.23 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του κατώτερου επιπέδου του επιστρώματος.....	76
Εικόνα 5.24 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Αναλύσεις EDS στα διαφορετικά επίπεδα του επιστρώματος.....	77
Εικόνα 5.25 Χαρακτηριστική μορφολογία επιστρώματος, όπου διακρίνονται τα πάσα και το βάθος της ζώνης τήξης (η επιφάνεια του δοκιμίου είναι από την κάτω μεριά).	79
Εικόνα 5.26 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Πάχος της λεπτής επίστρωσης (φιλμ) TiN που δεν εισχώρησε στο μητρικό υλικό.....	80

Εικόνα 5.27 Ανάλυση XRD στο επίστρωμα του δοκιμίου 254 TiN-Fe.	82
Εικόνα 5.28 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία του λεπτού φιλμ TiN και του υποστρώματος, μαζί με τις περιοχές που πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις EDS. .	83
Εικόνα 5.29 Γράφημα συσχέτισης του ποσοστού Ti % κ.β. και της απόστασης από την επιφάνεια του υποστρώματος.	86
Εικόνα 5.30 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Τυπική μορφολογία ανάπτυξης δενδρίτη, από την επιφάνεια του επιστρώματος.	87
Εικόνα 5.31 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρημνίσματα φάσης σ στα όρια των δενδριτών.	88
Εικόνα 5.32 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Πάχος επιστρώματος σε σύγκριση με το πάχος του δοκιμίου.	89
Εικόνα 5.33 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Μορφολογία και πάχος λεπτού φιλμ TiN.	90
Εικόνα 5.34 Ανάλυση XRD στην επιφάνεια του δοκιμίου 254 TiN-Ni.	91
Εικόνα 5.35 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Περιοχές που πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις EDS.	92
Εικόνα 5.36 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Κατακρημνίσματα της φάσης σ, στα όρια των κόκκων.	94
Εικόνα 5.37 Ηλεκτρονική μικρογραφία(BES). Με τη σκούρα αντίθεση διακρίνεται η φάση ενίσχυσης.	95

10.2 Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Σύγκριση των κραμάτων 316, 904L και 254 SMO σε διάβρωση και εργοδιάβρωση.	2
Πίνακας 3.1 Συνήθη κατακρημνίσματα σε ωστενιτικούς και υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.	16
Πίνακας 3.2 Συνήθη κράματα ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων με τις μηχανικές τους ιδιότητες.	29
Πίνακας 3.3 Ποσοστιαία αναλογία κατά βάρος των κραματικών στοιχείων στον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 321.	32

Πίνακας 3.4 Μηχανικές ιδιότητες του 321.	32
Πίνακας 3.5 Ποσοστιαία αναλογία κατά βάρος των κραματικών στοιχείων στον οστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 254.	34
Πίνακας 3.6 Μηχανικές ιδιότητες του 254.	34
Πίνακας 3.7 Διαλυτότητες αζιδίων τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.	44
Πίνακας 4.1 Καθαρότητα και κοκκομετρία των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν.	47
Πίνακας 5.1 Ανάλυση με EDS της περιοχής που διακρίνεται με μοβ περίγραμμα στην εικόνα 5.5.	59
Πίνακας 5.2 Ανάλυση με EDS της περιοχής που διακρίνεται με μοβ περίγραμμα στην εικόνα 5.6.	59
Πίνακας 5.3 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.10.	63
Πίνακας 5.4 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.10.	63
Πίνακας 5.5 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.11.	64
Πίνακας 5.6 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.12.	65
Πίνακας 5.7 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.14.	67
Πίνακας 5.8 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.15.	68
Πίνακας 5.9 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.16.	69
Πίνακας 5.10 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.17.	70
Πίνακας 5.11 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.19.	73
Πίνακας 5.12 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.20.	74
Πίνακας 5.13 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.21.	74

Πίνακας 5.14 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.22.....	75
Πίνακας 5.15 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.23.	77
Πίνακας 5.16 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.23.	77
Πίνακας 5.17 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.23.	77
Πίνακας 5.18 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.24.	78
Πίνακας 5.19 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 2 της εικόνας 5.24.....	78
Πίνακας 5.20 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 3 της εικόνας 5.24.....	78
Πίνακας 5.21 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.24.	78
Πίνακας 5.22 Ανάλυση με EDS στο σημείο 5 της εικόνας 5.24.	78
Πίνακας 5.23 Ανάλυση με EDS στο σημείο 1 της εικόνας 5.28.	83
Πίνακας 5.24 Ανάλυση με EDS της περιοχής 2 της εικόνας 5.28.....	83
Πίνακας 5.25 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.28.	84
Πίνακας 5.26 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.28.	84
Πίνακας 5.27 Ανάλυση με EDS στο σημείο 7 της εικόνας 5.28.	84
Πίνακας 5.28 Ανάλυση με EDS στο σημείο 5 της εικόνας 5.28.	84
Πίνακας 5.29 Ανάλυση με EDS στο σημείο 8 της εικόνας 5.28.	85
Πίνακας 5.30 Ανάλυση με EDS στο σημείο 9 της εικόνας 5.28.	85
Πίνακας 5.31 Ανάλυση με EDS στο σημείο 6 της εικόνας 5.28.	85
Πίνακας 5.32 Ανάλυση με EDS στο σημείο 10 της εικόνας 5.28.	85
Πίνακας 5.33 Αντιστοιχία βάθους-ποσοστού Ti % κ.β.	85
Πίνακας 5.34 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.30.....	87
Πίνακας 5.35 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.31.....	88
Πίνακας 5.36 Ανάλυση με EDS στην περιοχή 1 της εικόνας 5.35.....	93
Πίνακας 5.37 Ανάλυση με EDS στο σημείο 2 της εικόνας 5.35.	93
Πίνακας 5.38 Ανάλυση με EDS στο σημείο 3 της εικόνας 5.35.	93
Πίνακας 5.39 Ανάλυση με EDS στο σημείο 4 της εικόνας 5.35.	93

Πίνακας 5.40 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.36.....	94
Πίνακας 5.41 Ανάλυση με EDS στο σημείο που διακρίνεται με λευκό σταυρό στην εικόνα 5.37.....	95
Πίνακας 5.42 Αποτελέσματα δοκιμών μικροσκληρότητας στο δοκίμιο 254 AR, 254 TiN-Fe, 254 TiN-Ni.....	96

10.3 Κατάλογος Εξισώσεων

Εξίσωση 3.1: $PRE = Cr\% + 3.3Mo\% + 16N\%$	12
Εξίσωση 3.2: $\% Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb + 2.5 \times \%Ti + 2 \times \%W + 3 \times \%Al$	26
Εξίσωση 3.3: $\% Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn + 0.5 \times \%Co + 30 \times \%N$	26
Εξίσωση 4.1: Αραιώση = $V_{σκόνης}/V_{επιστρώματος}$	46

