



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ ΜΠΑΦΕ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Γ. ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ ΜΠΑΦΕ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Γ. ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις __/10/2018

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Σ. Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής, (Υπογραφή)

Η. Χαλικά, Καθηγήτρια, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, καθηγητή κ. Γεώργιο Φούρλαρη, για την πολύτιμη βοήθειά του, και την υποστήριξή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης, για την καθοριστική του συμβολή, τόσο στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας, όσο και στη συγγραφή, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη, ο οποίος με καθοδήγησε με τις πολύτιμες συμβουλές του και τις γνώσεις του.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στους υποψήφιους διδάκτορες Αναστασία Αλεξανδράτου και Σταύρο Δεληγιάννη, για την προθυμία και την αμέριστη στήριξή τους σε όλα τα στάδια της παρούσας εργασίας.

Χωρίς όλους τους παραπάνω η ολοκλήρωση της Διπλωματικής μου εργασίας θα ήταν αδύνατη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΣΥΝΟΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	14
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΚΟΠΟΣ.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	18
2.1) Ανοξειδωτοι χάλυβες	18
2.1.1) Ορισμός.....	18
2.1.2) Επίδραση κραματικών στοιχείων.....	18
2.1.3) Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων.....	24
2.1.3.1) Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες.....	25
2.1.4) Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων υψηλών επιδόσεων.....	28
2.1.4.1) Υπερστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	28
2.1.5) Φυσική μεταλλουργία.....	31
2.1.5.1) Το διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr.....	31
2.1.5.2) Το διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni.....	33
2.1.5.3) Το τριμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr-Ni	35
2.1.6) Δευτερογενείς φάσεις.....	37
2.1.6.1) Καρβίδια.....	38
2.1.6.2) Νιτρίδια.....	40
2.1.6.3) Ενδομεταλλικές ενώσεις.....	41
2.1.7) Μηχανικές ιδιότητες.....	44
2.1.7.1) Αντοχή σε εφελκυσμό.....	45
2.1.7.2) Ολκιμότητα.....	46
2.1.7.3) Δυσθραυστότητα.....	47
2.2) Κεραμικές επικαλύψεις.....	48
2.2.1) Μέθοδοι παραγωγής κεραμικών επικαλύψεων.....	49
2.2.1.1) Ψεκασμός πλάσματος (Plasma spray).....	51

2.2.3) Υδροξυαπατίτης.....	53
2.2.4) Παράγοντες που επηρεάζουν τις κεραμικές επικαλύψεις.....	55
2.3) Διάβρωση.....	58
2.3.1) Διάβρωση ποτενσιοδυναμικής πόλωσης	58
2.3.1.1) Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.....	60
2.3.2) Μορφές διάβρωσης.....	62
2.4) Βιοϋλικά-Βιοεφαρμογές.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	78
3.1) Περιγραφή υλικού.....	78
3.2) Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	79
3.2.1) Προετοιμασία δοκιμών.....	79
3.2.2) Διάβρωση.....	81
3.2.3) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	83
3.2.4) Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΑΣΜΑΤΩΝ.....	89
4.1) Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.....	89
4.2) Μικρογραφίες SEM.....	96
4.3) Καμπύλες XRD.....	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	130

ΣΥΝΟΨΗ

Η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων στην ιατρική, και συγκεκριμένα στον κλάδο των βιοϋλικών ως ορθοπεδικά εμφυτεύματα, έχει ξεκινήσει από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα. Η δημοφιλία τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι εκτός από τις εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες, παρουσιάζουν και πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, για να μην υπάρχει κανένας κίνδυνος απόρριψης του εμφυτεύματος από το ανθρώπινο σώμα, αναπτύχθηκε η τεχνική της επικάλυψης του χάλυβα, με βιοσυμβατά επιστρώματα, όπως είναι ο υδροξυαπατίτης. Με αυτόν τον τρόπο, οι ιδιότητες του ανοξειδωτου χάλυβα που αναφέρθηκαν, συνδυάζονται με τη βιοσυμβατότητα του υδροξυαπατίτη, για να επιτευχθούν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Τα δοκίμια υπερωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη που είχε γίνει με ψεκασμό πλάσματος, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, υποβλήθηκαν σε ποτενσιοδυναμική διάβρωση, σε διάλυμα που προσομοιάζει τις συνθήκες του ανθρώπινου σώματος. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν τόσο σε επικαλυμμένα όσο και σε δοκίμια χωρίς επικάλυψη, έδειξαν μια ευαισθησία και των δύο υλικών σε χαμηλά pH και υψηλές θερμοκρασίες.

Παράλληλα, η αξιολόγηση των διαβρωμένων δοκιμίων, που έγινε με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έδειξε ότι το ποσοστό της διάβρωσης, ήταν μεγαλύτερο στον χάλυβα που δεν είχε την προστασία της επικάλυψης του υδροξυαπατίτη.

Όλα τα παραπάνω, συνηγορούν στο γεγονός, ότι είναι προτιμότερο για τον οργανισμό που δέχεται το εμφύτευμα, ο χάλυβας να είναι επικαλυμμένος με υδροξυαπατίτη. Με αυτόν τον τρόπο, θα μπορέσει να ανταποκριθεί καλύτερα, και στις μηχανικές καταπονήσεις, αλλά και στο κατά τα άλλα εχθρικό προς ξένα σώματα, εσωτερικό του ανθρώπινου οργανισμού.

ABSTRACT

The use of stainless steels in medicine, and particularly in the biomedical industry as orthopedic implants, has begun since the middle of the 20th century. Their popularity is mainly due to the fact that, in addition to their excellent mechanical properties, they have very good anti-corrosion behavior. However, in order to avoid any risk of rejection of the implant by the human body, the technique of coating the steel with biocompatible coatings, such as hydroxyapatite, has been developed. This way, the properties of stainless steel mentioned above, are combined with the biocompatibility of hydroxyapatite, in order to achieve the best results.

The samples of SMO 254 superaustenitic stainless steel coated with hydroxyapatite using plasma spray techniques, used in the present study, underwent potentiodynamic corrosion in a solution simulating the conditions of the human body. Tests carried out on both coated and non-coated specimens, showed a sensitivity of both materials at low pH and high temperatures.

At the same time, the evaluation of corroded specimens, performed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry, showed that the rate of corrosion was higher in the steel that did not have the protection of the hydroxyapatite coating.

All of the above, conclude to the fact that it is in the implant receiving organism's favor, for it to be coated with hydroxyapatite. This way, the implant will be able to respond better, to both mechanical stresses, and the otherwise hostile to foreign bodies human organism.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr.....	32
Εικόνα 2: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni.....	33
Εικόνα 3: Διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων Fe-Ni.....	35
Εικόνα 4: Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni κάτω από τη θερμοκρασία solidus.....	36
Εικόνα 5: Ποιοτικά διαγράμματα TTT δευτερευουσών φάσεων για κάποιους υπερωστενιτικούς χάλυβες σε σύγκριση με τον ωστενιτικό Type 316.....	38
Εικόνα 6: Σχηματισμός του καρβιδίου $M_{23}C_6$ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη	40
Εικόνα 7: Αντοχή σε εφελκυσμό υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων σε χαμηλές θερμοκρασίες.....	46
Εικόνα 8: Αντοχή στην κρούση για διαφορετικούς τύπους ανοξειδωτου χάλυβα	48
Εικόνα 9: Ψεκασμός με πλάσμα με εσωτερική τροφοδοσία σκόνης.....	52
Εικόνα 10: Ψεκασμός με πλάσμα με εξωτερική τροφοδοσία σκόνης.....	53
Εικόνα 11: Κρυσταλλική δομή υδροξυαπατίτη.....	54
Εικόνα 12: Κρυστάλλωση υδροξυαπατίτη στο εξαγωνικό σύστημα.....	54
Εικόνα 13: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού.....	59
Εικόνα 14: Θεωρητική καμπύλη ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης.....	60
Εικόνα 15: Μηχανισμός διάβρωσης με βελονισμούς.....	64
Εικόνα 16: Διάβρωση σε σχισμές εξαιτίας εμφάνισης κελιού συγκέντρωσης οξυγόνου (αρχικό στάδιο διάβρωσης).....	65
Εικόνα 17: Διάβρωση σε σχισμές εξαιτίας εμφάνισης κελιού συγκέντρωσης οξυγόνου (προχωρημένο στάδιο διάβρωσης).....	65
Εικόνα 18: Μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης.....	67
Εικόνα 19: Τρόποι προώθησης της ρωγμής από SCC (περικρυσταλλικός,	

ενδοκρυσταλλικός, ενδοκρυσταλλικός διακλαδιζόμενος).....	69
Εικόνα 20: Παράσταση θερμογαλβανικής διάβρωσης.....	71
Εικόνα 21: Πιθανές αλληλεπιδράσεις βιοϋλικού – ιστού.....	76
Εικόνα 22: Scanning Electron Microscope της JEOL τύπου JSM-6380LV.....	83
Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση διάταξης SEM.....	85
Εικόνα 24: Τεχνική περίθλασης ακτινών Χ.....	87
Εικόνα 25: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου D8 FOCUS της Bruker.....	88
Εικόνα 26: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x300).....	97
Εικόνα 27: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x1000).....	97
Εικόνα 28: Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x200).....	98
Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x500).....	99
Εικόνα 30: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση.....	99
Εικόνα 31: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x25).....	101
Εικόνα 32: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x100).....	101
Εικόνα 33: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x1000).....	102
Εικόνα 34: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη	

στους 37°C και σε pH=3 (x200).....	103
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=3 (x200).....	103
Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=3 (x1000).....	104
Εικόνα 37: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=5,65 (x50).....	104
Εικόνα 38: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=5,65 (x100).....	105
Εικόνα 39: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x50).....	105
Εικόνα 40: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x100).....	106
Εικόνα 41: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x500).....	106
Εικόνα 42: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x400).....	107
Εικόνα 43: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x1000).....	107
Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x2000).....	108
Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x500).....	109

Εικόνα 46: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x1000).....	109
Εικόνα 47: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x1000).....	110
Εικόνα 48: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=3 (x200).....	111
Εικόνα 49: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=3 (x500).....	112
Εικόνα 50: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=3 (x1000).....	112
Εικόνα 51: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=3 (x300).....	113
Εικόνα 52: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=3 (x500).....	114
Εικόνα 53: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=3 (x1000).....	114
Εικόνα 54: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=5,65 (x25).....	115
Εικόνα 55: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=5,65 (x500).....	116
Εικόνα 56: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=5,65 (x800).....	116
Εικόνα 57: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=5,65 (x200).....	117

Εικόνα 58: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=5,65 (x500).....	118
Εικόνα 59: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=5,65 (x1000).....	118
Εικόνα 60: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=7 (x100).....	119
Εικόνα 61: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=7 (x500).....	120
Εικόνα 62: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=7 (x700).....	120
Εικόνα 63: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=7 (x200).....	121
Εικόνα 64: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=7 (x500).....	122
Εικόνα 65: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=7 (x1000).....	122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Βασικές κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων με τις συστάσεις τους σε βασικά συστατικά.....	25
Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις πιο συνηθισμένες φάσεις και τις κρυσταλλικές δομές τους, που απαντώνται στους ανοξειδωτους χάλυβες.....	37
Πίνακας 3: Ελάχιστες τιμές διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων των σημαντικότερων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων που κυκλοφορούν σήμερα. Οι τιμές ισχύουν για επιμήκη προϊόντα (πλάκες, φύλλα και λωρίδες χάλυβα).....	45
Πίνακας 4: Συγκριτική παρουσίαση βασικών μεθόδων παραγωγής κεραμικών επικαλύψεων.....	50
Πίνακας 5: Συχνότητα εμφάνισης διάφορων μορφών διάβρωσης.....	63
Πίνακας 6: Μορφές αντιδράσεων μεταξύ κεραμικού εμφυτεύματος και περιβάλλοντος ιστού.....	75
Πίνακας 7: Μορφές σύνδεσης κεραμικού εμφυτεύματος και περιβάλλοντος ιστού.....	75
Πίνακας 8: Χημική σύσταση SMO 254 που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα.....	78
Πίνακας 9: Χημική σύσταση σκόνης υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη.....	79
Πίνακας 10: Χημική σύσταση διαλύματος Hanks' 10x.....	82
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά συγκριτικών διαγραμμάτων με τις καμπύλες διάβρωσης.....	89
Πίνακας 12: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση SMO 254 as received.....	96
Πίνακας 13: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη πριν τη διάβρωση.....	98

Πίνακας 14: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου χωρίς επικάλυψη.....	100
Πίνακας 15: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=3, T=25°C).....	111
Πίνακας 16: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=3, T=37°C).....	113
Πίνακας 17: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=5,65, T=25°C).....	115
Πίνακας 18: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=5,65, T=37°C).....	117
Πίνακας 19: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=7, T=25°C).....	119
Πίνακας 20: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=7, T=37°C).....	121

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη για $T=25^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.....	90
Διάγραμμα 2: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη για $T=37^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.....	91
Διάγραμμα 3: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 για $T=25^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.....	93
Διάγραμμα 4: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 για $T=37^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.....	94
Διάγραμμα 5: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και $\text{pH}=3$	124
Διάγραμμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και $\text{pH}=5,65$	125
Διάγραμμα 7: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και $\text{pH}=7$	126
Διάγραμμα 8: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη και χωρίς, σε $T=37^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3$	128
Διάγραμμα 9: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη και χωρίς, σε $T=37^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=7$	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι να εξετάσει κατά πόσο είναι βοηθητικό για τον ανθρώπινο οργανισμό που θα δεχτεί ένα εμφύτευμα από ανοξείδωτο χάλυβα, όταν το εμφύτευμα αυτό είναι επικαλυμμένο με κεραμικό στρώμα υδροξυαπατίτη. Πιο συγκεκριμένα, θα γίνει προσπάθεια να διαπιστωθεί, αν η επικάλυψη του υδροξυαπατίτη, παίζει θετικό ρόλο, εκτός από τη βιοσυμβατότητα, στην οποία υπερέχει από τον χάλυβα, και στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, στο εσωτερικό του ανθρώπινου σώματος.

Αυτό θα επιτευχθεί μέσα από μια σειρά δοκιμών ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης δοκιμών ανοξείδωτου χάλυβα, τόσο με επικάλυψη, όσο και χωρίς. Οι δοκιμές αυτές θα πραγματοποιηθούν σε διαφορετικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας, με σκοπό να βγει ένα πιο ολοκληρωμένο αποτέλεσμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1) Ανοξειδωτοι χάλυβες

Η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων ξεκίνησε στις αρχές του αιώνα που διανύουμε σαν αποτέλεσμα της προσπάθειας εύρεσης λύσεων στα προβλήματα που είχαν να κάνουν με τη χρήση μεταλλικών υλικών. Συγκεκριμένα, από τις πρώτες εφαρμογές όπου ο κοινός ανθρακούχος χάλυβας αντικαταστάθηκε από τον ανοξειδωτο, ήταν τα είδη κοπής, όπως μαχαίρια. Παρόλα αυτά, η ευρεία χρήση του ανοξειδωτου χάλυβα ήρθε μετά τον δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο, οπότε και το επέτρεψε η πρόοδος στον τομέα της μεταλλουργίας. [1]

2.1.1) Ορισμός

Ανοξειδωτοι χαρακτηρίζονται οι χάλυβες που είναι ανθεκτικοί στη διάβρωση, καθώς περιέχουν χρώμιο (Cr) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 10% κβ., και πολλές φορές και νικέλιο (Ni), το οποίο βοηθάει επίσης στην αντοχή στη διάβρωση του χάλυβα. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι μια πολύ μεγάλη κατηγορία χαλύβων, στους οποίους εκτός από το χρώμιο και το νικέλιο, συναντάμε ποικίλα κραματικά στοιχεία, ενώ η σπουδαιότητά τους πηγάζει από το γεγονός ότι οι αντιοξειδωτικές και αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες εκτείνονται τόσο σε ξηρά όσο και σε υγρά περιβάλλοντα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. [2]

2.1.2) Επίδραση κραματικών στοιχείων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα από τα βασικά κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων είναι το χρώμιο που δρα κατά της διάβρωσης. Φυσικά, ένας ανοξειδωτος χάλυβας, περιέχει απαραίτητα σίδηρο ως το κυριότερο συστατικό. Σε ορισμένες κατηγορίες συμμετέχει και το νικέλιο, επίσης σαν βασικό στοιχείο κατά της διάβρωσης. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες όμως, μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία, σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες, όπως μολυβδαίνιο, βανάδιο, αλουμίνιο, νιόβιο και τιτάνιο. Ακόμα, σε χαμηλές αναλογίες, προστίθενται το μαγγάνιο και το πυρίτιο με σκοπό να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες. Σε ό,τι αφορά τον άνθρακα και το άζωτο, δρουν ως στοιχεία παρεμβολής. Συγκεκριμένα ο άνθρακας απαντάται σε ποσοστά μικρότερα του 0,1 ή ακόμα και του 0,05% κβ.. [2]

Τα κραματικά στοιχεία, παίζουν το καθένα ξεχωριστό και μοναδικό ρόλο στις ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα. Ο συνδυασμός τους, και σε κάποιο βαθμό οι ακαθαρσίες του χάλυβα, καθορίζουν τελικά το προφίλ των ιδιοτήτων του υλικού. [1]

Παρακάτω αναλύεται ενδεικτικά η επίδραση συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων που θα μας φανούν χρήσιμα και στη συνέχεια:

Χρώμιο (Cr): Οι ιδιότητες που διακρίνουν τους ανοξείδωτους χάλυβες από άλλα υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση, εξαρτώνται ουσιαστικά από το χρώμιο. Είναι το στοιχείο που τους δίνει την απαραίτητη αντοχή στη διάβρωση αλλά και στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό που αποτελεί τη βάση για την αποτελεσματικότητά του, είναι το γεγονός ότι είναι λιγότερο ευγενές στοιχείο από τον σίδηρο. Έτσι, οξειδώνεται πολύ ευκολότερα από αυτόν, σχηματίζοντας κάτω από οξειδωτικές συνθήκες έναν προστατευτικό υμένα οξειδίου (Cr_2O_3) πολύ ανθεκτικό, συμπαγή και καλά προσκολλημένο στο υπόστρωμα. Η στοιβάδα αυτή είναι συνεχής και αδιάβροχη σε υγρά και αέρια και δεν προσβάλλεται από τα περισσότερα αντιδραστήρια. Είναι αυτή που ουσιαστικά προστατεύει τον ανοξείδωτο χάλυβα από τη διάβρωση. [1, 2, 3]

Ο σχηματισμός του οξειδίου γίνεται αυτόματα και ταχύτατα με απλή έκθεση του γυμνού μετάλλου στον αέρα, ενώ σε αναγωγική ατμόσφαιρα καταστρέφεται και ο χάλυβας μεταπίπτει σε ενεργό κατάσταση. Μπορεί επίσης να γίνει με παθητικοποίηση, δηλαδή με εμβύθιση μέσα σε ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο.[2]

Αν και το χρώμιο είναι πολύ γνωστό και σύνηθες κραματικό στοιχείο στους χάλυβες, και συναντάται σε όλες τις περιεκτικότητες από 0,5% κβ. και πάνω, οι αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες αρχίζουν να γίνονται αισθητές σε περιεκτικότητες άνω του 5% κβ.. Γενικά, η αντίσταση στη διάβρωση αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του χρωμίου. Έτσι, πραγματικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, θεωρούνται αυτοί που περιέχουν χρώμιο άνω του 10-11% κβ.. Με τέτοιες περιεκτικότητες επέρχεται η σταθερή παθητικοποίηση του χάλυβα με αποτέλεσμα να μη σκουριάζει στην ατμόσφαιρα και να διατηρεί τη μεταλλική του λάμψη. Τέλος, εκτός από το όριο του 10% κβ., αξιοσημείωτες αλλαγές στην ανθεκτικότητα του χάλυβα, συναντάμε και σε περιεκτικότητες άνω του 17% κβ.. [1, 2, 3]

Νικέλιο (Ni): Ο βασικός λόγος προσθήκης νικελίου στους ανοξειδωτους χάλυβες, είναι το γεγονός ότι είναι ένα ισχυρά γ-φερρογόνο στοιχείο, δηλαδή σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία δωματίου. Με αυτόν τον τρόπο, προκαλεί ριζική αλλαγή στη δομή του κράματος και κατά συνέπεια στις ιδιότητες που προκύπτουν από αυτή. Ένας άλλος σημαντικός λόγος είναι η αύξηση της αντοχής στην οξείδωση. Αυτό γίνεται όχι δημιουργώντας κάποιο προστατευτικό οξείδιο, όπως γίνεται με το χρώμιο, αλλά κάνοντας το κράμα πιο ευγενές, καθώς το νικέλιο, αντίθετα από το χρώμιο, είναι πιο ευγενές στοιχείο από τον σίδηρο. Σαν αποτέλεσμα, καθιστά το κράμα ανθεκτικό όχι μόνο σε σαφώς οξειδωτικές ατμόσφαιρες, αλλά ακόμη και σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί ότι σε ανοξειδωτους χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο, η διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) προχωράει με σχετικά μικρότερο ρυθμό. [1, 2, 3]

Εκτός όμως από τον εξευγενισμό του κράματος και κατά συνέπεια την αντοχή στην οξείδωση, το νικέλιο βελτιώνει και τα μηχανικά χαρακτηριστικά των ανοξειδωτων χαλύβων. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνει τη δυσθραυστότητα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, και την αντοχή στον ερπυσμό, σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικότερα, προσδίδει στο κράμα εξαιρετική ολκιμότητα, η οποία διατηρείται ακόμα και σε κρουγενικές θερμοκρασίες, ενώ προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά. [1, 2, 3, 6]

Μολυβδαίνιο (Mo): Το μολυβδαίνιο χρησιμοποιείται σε ανοξειδωτους χάλυβες σε περιεκτικότητες μέχρι 8% κβ., με συχνότερο το εύρος από 2 έως 4% κβ.. Είναι ένα ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο και σταθεροποιητής της φερριτικής δομής, ενώ ευνοεί τη δημιουργία δευτερογενών φάσεων στους φερριτικούς, διφασικούς αλλά και ωστενιτικούς χάλυβες. Προσδίδει και αυτό αύξηση της αντοχής στη διάβρωση, τόσο στη γενικευμένη όσο και στην τοπική. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion), ιδιαίτερα σε χλωριούχα περιβάλλοντα, και την αντοχή στη διάβρωση σε σχισμές (crevice corrosion). Επίσης, η προσθήκη του μειώνει την ένταση της οξειδωτικής επίδρασης που απαιτείται για την εξασφάλιση παθητικότητας, αλλά και την τάση που έχουν τα ήδη σχηματισμένα παθητικά φιλμ να σπάσουν. [1, 3, 6]

Τέλος, το μολυβδαίνιο αυξάνει τη μηχανική αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων γενικότερα, αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες. [1, 6]

Χαλκός (Cu): Ο χαλκός είναι στοιχείο που σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή. Στους ανοξειδωτους χάλυβες, και ιδιαίτερα στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους που περιέχουν μολυβδαίνιο, χρησιμοποιείται γιατί αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση σε περιβάλλον θεικού οξέος. [1, 3, 6]

Άζωτο (N): Το άζωτο βοηθάει πολύ στη δημιουργία ωστενίτη και είναι ισχυρός σταθεροποιητής της φάσης αυτής. Μία από τις βασικές επιδράσεις που έχει στους ανοξειδωτους χάλυβες, είναι ότι αυξάνει την αντίσταση στην τοπική διάβρωση, ειδικά σε συνδυασμό με το μολυβδαίνιο. Συγκεκριμένα, στους ωστενιτικούς και διφασικούς (duplex) ανοξειδωτους χάλυβες, βοηθάει πολύ στην αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion), στην περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion) και στη διάβρωση χαραγής (crevice corrosion). Αυτό γίνεται λόγω της κατακρήμνισης του νιτριδίου Cr_2N , αντί για το καρβίδιο $Cr_{23}C_6$. [1, 3, 6]

Άλλη σημαντική συμβολή του αζώτου είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα, όπως η αύξηση της μηχανικής δύναμης, της σκληρότητας και της αντοχής. Ταυτόχρονα όμως, μειώνει την ολκιμότητα. [1, 6]

Τέλος, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, έχουν το πολύ 0,03% κβ. άνθρακα προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος ευαισθητοποίησης κατά τη συγκόλληση ή όταν πραγματοποιούνται θερμικές κατεργασίες. Το όριο διαρροής αυτών των χαλύβων είναι χαμηλότερο από αυτό των ανοξειδωτων χαλύβων με μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, έχουν αναπτυχθεί οι ανοξειδωτοι χάλυβες με χαμηλό ποσοστό άνθρακα και προσθήκη αζώτου (έως 0,2% κβ.). Η βελτίωση αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι το άζωτο σε στερεό διάλυμα αυξάνει το όριο διαρροής του χάλυβα σε τουλάχιστον ίδιο επίπεδο με αυτό των χαλύβων με μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα. [3]

Μαγγάνιο (Mn): Το μαγγάνιο προστίθεται στους χάλυβες, ανοξειδωτους και μη, κυρίως για τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Ιδιαίτερη σημασία έχει για τις εν θερμώ κατεργασίες, αφού βελτιώνει την ολκιμότητα του χάλυβα. Σε υψηλές

θερμοκρασίες σταθεροποιεί τη φερριτική δομή, ενώ σε χαμηλές την ωστενιτική. Αυτός είναι και ένας λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται πολλές φορές σε ποσοστά μεταξύ 12 και 15% κβ., ώστε να σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία δωματίου. [1, 3]

Πολύ σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του ανοξειδωτού χάλυβα, παίζει η αποθείωση που πραγματοποιείται με τη βοήθεια του μαγγανίου, καθώς αυτό δημιουργεί σουλφίδια MnS. Ο σχηματισμός αυτών των σουλφιδίων ευνοεί την κατεργασιμότητα και τη συγκολλησιμότητα του χάλυβα. Βελτιώνει τη συμπεριφορά του χάλυβα στην εν θερμώ έλαση και σφυρηλάτηση, και δύναται να αντικαταστήσει ως ένα σημείο (μέχρι 15% κβ.) το νικέλιο στους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες. [1, 3, 6]

Ακόμα, βοηθάει πολύ στην αποξείδωση, καθώς σχηματίζει οξειδίο του μαγγανίου (MnO), ενώ προλαμβάνει και τη δημιουργία σουλφιδίων του σιδήρου, που σχηματίζονται στον χάλυβα και απαντώνται σαν εγκλείσματα προκαλώντας ρωγμές (hot cracking). Τέλος, το μαγγάνιο, αυξάνει τη διαλυτότητα του αζώτου, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζει υψηλά ποσοστά αζώτου στους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες. [1, 3]

Πυρίτιο (Si): Ο κύριος λόγος προσθήκης πυριτίου στους χάλυβες, είναι η αποξείδωσή τους. Το πυρίτιο αυξάνει την αντίσταση στην οξείδωση, τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες, όσο και σε ισχυρά οξειδωτικά περιβάλλοντα χαμηλότερων θερμοκρασιών. Είναι σύνηθες, να προστίθενται μικρές ποσότητες πυριτίου και χαλκού, σε ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες που περιέχουν μολυβδαίνιο, για βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση από θειικό οξύ. Παρόλα αυτά, υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου οδηγεί σε μείωση της κατεργασιμότητας του χάλυβα. Τέλος, σημειώνεται ότι το πυρίτιο σταθεροποιεί τη φερριτική δομή. [1, 3, 6]

Φώσφορος (P): Ο φώσφορος προστίθεται στους ανοξειδωτούς χάλυβες συνήθως μαζί με θείο, για να βελτιώσουν την κατεργασιμότητα. [5]

Ωστόσο, έχει επιζήμια αποτελέσματα στην αντοχή στη διάβρωση και αυξάνει την τάση του υλικού για ρωγμάτωση. Ακόμα, επιδρά μειώνοντας την ολκιμότητα, τη δυσθραυστότητα, τη συγκολλησιμότητα και την αντοχή σε κρούση. [5, 6]

Θείο (S): Το θείο, όταν προστίθεται σε μικρές ποσότητες, βελτιώνει την κατεργασιμότητα του χάλυβα. Ωστόσο, όπως και ο φώσφορος, έχει αρνητικές επιπτώσεις στην αντοχή στη διάβρωση, στην ολκιμότητα, στη δυσθραυστότητα και στη συγκολλησιμότητα. Επιπλέον, μειώνει την αντοχή σε κρούση και αυξάνει την τάση του χάλυβα για ρωγμάτωση, ενώ σε ποσότητες πέραν του επιθυμητού αποτελεί ανεπιθύμητη ακαθαρσία. [1, 5, 6]

Άνθρακας (C): Ο ρόλος του άνθρακα σαν προσθήκη στους χάλυβες είναι πολυσύνθετος. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες βέβαια, περιέχουν συνήθως, εξαιρετικά χαμηλές περιεκτικότητες (συνήθως 0,005 με 0,03% κβ.) σε άνθρακα. Αυτό συμβαίνει, γιατί από τη μία, ο άνθρακας ευνοεί το κράμα σε ό,τι αφορά την αύξηση της αντοχής και της σκληρότητάς του, αλλά από την άλλη, έχει αρνητικές επιδράσεις στην αντοχή του στη διάβρωση, κάτι πολύ βασικό στους ανοξειδωτους χάλυβες. [1, 2, 3, 6]

Το χρώμιο, που είναι πρωταρχικής σημασίας για την αντοχή στη διάβρωση, είναι πολύ ισχυρό καρβιδιογόνο στοιχείο. Έτσι, ο άνθρακας δεσμεύει χρώμιο υπό μορφή καρβιδίων, ώστε η μήτρα του κράματος γίνεται φτωχότερη σε χρώμιο, και επομένως πιο επιρρεπής στη διάβρωση. Επίσης, δημιουργεί στο κράμα μία δεύτερη φάση (καρβίδια), και ευνοεί τον σχηματισμό τοπικών γαλβανικών στοιχείων διάβρωσης. [2]

Αυτό το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα του άνθρακα, μπορεί να προκληθεί αν το κράμα ψυχθεί πολύ αργά μετά από θερμή επεξεργασία ή ανόπτηση ή επαναθερμανθεί, όπως γίνεται στις συγκολλήσεις. Το αποτέλεσμα είναι η κατακρήμνιση ανεπιθύμητων καρβιδίων του χρωμίου. Αυτή η κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα στα όρια των κόκκων, και όπως αναφέρθηκε, μειώνει την αντίσταση του κράματος στη διάβρωση, και το κάνει πιο επιρρεπές στην τοπική διάβρωση, όπως στην περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion).[3]

Τέλος, αναφέρεται ότι ο άνθρακας ενισχύει την ωστενιτική δομή. [1]

Τιτάνιο (Ti): Το τιτάνιο είναι ισχυρός σταθεροποιητής της φερριτικής δομής στους ανοξειδωτους χάλυβες. Παρόλα αυτά, η προσθήκη του σε μικρά ποσοστά, έχει θετικές επιδράσεις και στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Συγκεκριμένα,

αυξάνει την αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση και ενισχύει τις μηχανικές του ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, το τιτάνιο ενδέχεται να σχηματίσει καρβίδια, τα οποία δεν έχουν μεγάλη διαλυτότητα στον ωστενίτη, και γι' αυτόν τον λόγο, σχηματίζονται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες σαν σχετικά σταθερά σωματίδια. Σε θερμικέςκατεργασίες που πραγματοποιούνται στους χάλυβες εμπορίου, δηλαδή σε θερμοκρασίες που φτάνουν μέχρι τους 1050°C, τα καρβίδια αυτά παραμένουν αδρανή, και σαν αποτέλεσμα, αποτρέπουν την πιθανή έναρξη δημιουργίας πυρήνων Cr₂₃C₆. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια κατεργασιών όπως η συγκόλληση, η διαλυτότητά τους αυξάνεται στον ωστενίτη, με αποτέλεσμα να κατακρημνίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Φαίνεται λοιπόν, ότι τα καρβίδια αυτά δεν είναι πάντα αδρανή. Το θετικό όμως είναι, ότι δεν εξαντλούν το χρώμιο από τη μήτρα του χάλυβα, και αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για ευαίσθητες περιοχές, όπως τα όρια των κόκκων. [1, 39]

2.1.3) Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες χωρίζονται παραδοσιακά σε κατηγορίες ανάλογα με τη δομή που έχουν σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό συμβαίνει γιατί η δομή καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του χάλυβα. Έτσι προκύπτει μία πρόχειρη κατηγοριοποίησή τους ανάλογα με τη σύνθεση, αλλά και τις ιδιότητες των ανοξειδωτων χαλύβων. [1]

Κατά συνέπεια, προκύπτουν έξι ευρείες κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων: οι μαρτενσιτικοί, οι μαρτενσιτικοί-ωστενιτικοί, οι φερριτικοί, οι φερριτικοί-ωστενιτικοί, οι ωστενιτικοί και οι χάλυβες σκλήρωσης με κατακρήμνιση. Τα ονόματα των πέντε πρώτων κατηγοριών προκύπτουν από τη μικροδομή που επικρατεί στον χάλυβα, ενώ το τελευταίο αναφέρεται στο γεγονός ότι αυτοί οι χάλυβες (σκλήρωσης με κατακρήμνιση), σκληραίνουν με τη βοήθεια ενός μηχανισμού που περιλαμβάνει τη δημιουργία κατακρημνισμάτων μέσα στη μικροδομή. [1]

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι έξι βασικές κατηγορίες που αναφέρθηκαν μαζί με τη σύστασή τους.

Πίνακας 1: Βασικές κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων με τις συστάσεις τους σε βασικά συστατικά.
[1]

Κατηγορία Χαλύβων	Σύσταση (% κβ.)					Σκλήρωση κατά τη χρήση	Μαγνητισμός
	C	Cr	Ni	Mo	Λοιπά		
Μαρτενσιτικοί	>0,10	11 - 14	0 - 1	-	V	Ναι	Φέρρο-μαγνητικοί
	>0,17	16 - 18	0 - 2	0 - 2			
Μαρτενσιτικοί - ωστενιτικοί	<0,10	12 - 18	4 - 6	1 - 2		Ναι	Φέρρο-μαγνητικοί
Χάλυβες Σκλήρωσης με κατακρήμνηση		15 - 17	7 - 8	0 - 2	Al	Ναι	Φέρρο-μαγνητικοί
		12 - 17	4 - 8	0 - 2	Al,Cu,Ti,Nb		
Φερριτικοί	<0,08	12 - 19	0 - 5	<5	Ti	Όχι	Φέρρο-μαγνητικοί
	<0,25	24 - 28	-	-			
Φερριτικοί - ωστενιτικοί (Διφασικοί)	<0,05	18 - 27	4 - 7	1 - 4	N,W	Όχι	Φέρρο-μαγνητικοί
Ωστενιτικοί	<0,08	16 - 30	8 - 35	0 - 7	N,Cu,Ti,Nb	Όχι	Πάρα-μαγνητικοί

2.1.3.1) Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, αποτελούν τον πιο συνηθισμένο και χρησιμοποιούμενο τύπο χάλυβα. Αυτό συμβαίνει επειδή έχουν ένα αρκετά ευρύ πεδίο εφαρμογών λόγω των ιδιοτήτων τους, και κυρίως της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας. [1, 2, 7, 8]

Αποτελούνται κυρίως από μία φάση, την ωστενιτική, από όπου προέρχεται και το όνομά τους. Η ωστενιτική φάση κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (FCC) και είναι παραμαγνητική. Οι ωστενιτικοί χάλυβες ανήκουν στο

τετραμερές σύστημα Fe-Cr-Ni-C. Η ωστενιτική δομή υπάρχει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και δε μετασχηματίζεται σε μαρτενσιτική, λόγω του νικελίου που περιέχεται στους χάλυβες αυτούς, η περιεκτικότητα του οποίου πρέπει να είναι πάνω από 6% κβ.. Το νικέλιο είναι αυτό που μειώνει την Ms κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και έτσι δεν έχουμε τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε μαρτενσίτη. [2, 8]

Η ιδιότητα που τους κάνει να ξεχωρίζουν, είναι, όπως αναφέρθηκε, η αντίσταση στη διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, η αντίσταση στη γενικευμένη διάβρωση, τη διάβρωση με βελονισμούς και τη διάβρωση κοιλοτήτων, αυξάνεται όσο αυξάνονται τα επίπεδα του χρωμίου και του μολυβδαινίου. Από την άλλη, αυξημένα επίπεδα νικελίου και μολυβδαινίου, συμβάλλουν στην αντίσταση στην εργοδιάβρωση. Ωστενιτικοί χάλυβες με πολύ χαμηλά ποσοστά άνθρακα, παρουσιάζουν καλή αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση, ενώ τα αυξημένα επίπεδα χρωμίου και πυριτίου σε συνδυασμό με προσθήκες σπάνιων γαιών, όπως το δημήτριο, αυξάνουν την αντίσταση στη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών. Γενικότερα, οι λιγότερο ανθεκτικοί στη διάβρωση τύποι ωστενιτικών χαλύβων, μπορούν να αντέξουν τις απλές διαβρώσεις που υφίστανται οι άνθρωποι στην καθημερινότητα από το περιβάλλον τους, ενώ οι πιο ανθεκτικοί χάλυβες μπορούν να αντέξουν ακόμα και σε βραστό θαλασσινό νερό. [1, 8]

Εκτός από την εξαιρετική της αντίσταση στη διάβρωση, η δομή αυτή, παρουσιάζει επίσης αρκετά πλεονεκτήματα και από μεταλλουργικής πλευράς. Μπορούν να γίνουν αρκετά μαλακοί (με όριο διαρροής περίπου 200MPa) και με αυτόν τον τρόπο να διαμορφωθούν με τα ίδια εργαλεία που χρησιμοποιούνται και στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες. Από την άλλη όμως, μπορούν με ψυχρή κατεργασία να αυξήσουν πολύ τη σκληρότητά τους, αυξάνοντας το όριο διαρροής πάνω από 2000MPa. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες έχουν πολύ υψηλό συντελεστή ενδοτράχυνσης. Διατηρούν τη σκληρότητά τους και την ολκιμότητά τους σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες - μέχρι και στο απόλυτο μηδέν - ενώ δε χάνουν γρήγορα τη σκληρότητά τους και σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει με τους φερριτικούς χάλυβες. Τέλος, παρουσιάζουν αυξημένη

κατεργασιμότητα, και ως εκ τούτου έχουν μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό, αλλά και πολύ καλή συγκολλησιμότητα. [1, 2, 8]

Στα αρνητικά των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων αναφέρεται το γεγονός ότι δεν μπορεί να γίνει σκλήρωση με θερμική κατεργασία. Επίσης, είναι γενικά επιρρεπείς σε εργοδιάβρωση, κάτι που μπορεί να αποφευχθεί μόνο στις περιπτώσεις ισχυρά κραματωμένων χαλύβων. Είναι ευαίσθητοι σε συνδυασμό θειούχων ατμοσφαιρών (H_2S , SO_2) σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του νικελίου. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό εύτηκτων νικελιούχων ενώσεων με S, P, Si κ.α., με πολύ χαμηλά σημεία τήξης (στην περιοχή των 600-800°C). Σε σύγκριση με τους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση στην κυκλική οξείδωση, καθώς ο μεγαλύτερος συντελεστής θερμικής διαστολής που έχουν μπορεί να οδηγήσει σε σπάσιμο του προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Τέλος, είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στη θερμική κόπωση, αλλά και στη θερμή ρωγμάτωση, η οποία παρατηρείται ιδιαίτερα στις συγκολλήσεις σε θερμοκρασίες άνω των 1250°C. [1, 2, 8]

Οι χρήσεις των ωστενιτικών χαλύβων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένες. Χρησιμοποιούνται σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε όλων των ειδών τις βιομηχανίες (χημική και πετροχημική, βιομηχανία τροφίμων, φαρμακοβιομηχανίες κ.α.), στον κλάδο των μεταφορών, στην ιατρική, σε εξοπλισμό που έρχεται σε επαφή με θαλασσινό νερό (συστήματα ψύξης, σωλήνες νερού ψύξης, συστήματα πυρόσβεσης κ.α.), αλλά και στην αρχιτεκτονική, τόσο λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στη διάβρωση, όσο και για την αντοχή και τις ιδιότητές τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμα, βρίσκουν χρήση σε περιπτώσεις όπου απαιτείται χαμηλή μαγνητική διαπερατότητα, όπως φίλτρα αυτοκινήτων, σκληροί δίσκοι ή μαγειρικά σκεύη. Η υψηλή αντοχή του ωστενιτικού χάλυβα που έχει υποστεί εν ψυχρώ κατεργασία, τον καθιστά κυρίαρχο υλικό για χρήση σε αυτοκίνητα, ελατήρια, άγκυρες ζώνης ασφαλείας και λεπίδες μαχαιριών. Επίσης, δεδομένου ότι οι συγκεκριμένοι χάλυβες διατηρούν τη σκληρότητά τους ακόμα και σε θερμοκρασίες υγρού ηλίου, χρησιμοποιούνται ευρέως σε όλες τις εφαρμογές της κρυογονικής. Είναι όμως εξίσου χρήσιμοι σε περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία στο περιβάλλον χρήσης τους φτάνει τους 800°C, όπως σε εναλλάκτες θερμότητας, λέβητες, τουρμπίνες,

κλιβάνους, εξατμίσεις αυτοκινήτων κ.α., όπου η κατεργασιμότητα των φερριτικών χαλύβων, αλλά και η αντοχή τους στον ερπυσμό, είναι ανεπαρκείς. [4, 9]

2.1.4) Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων υψηλών επιδόσεων

Οι «ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών αποδόσεων», είναι μια οικογένεια ανοξειδωτων χαλύβων που έχουν εξαιρετικά καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε ένα ευρύ πεδίο από εχθρικά περιβάλλοντα, σε σύγκριση με τους απλούς ανοξειδωτους χάλυβες. Η απόδοση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε χρώμιο, νικέλιο, μολυβδαίνιο και άζωτο για την αντίσταση στη διάβρωση, και πολύ χαμηλές προσθήκες άνθρακα, έτσι ώστε η αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά να μη χάνεται κατά τη διάρκεια θερμής παραμόρφωσης και συγκόλλησης. [7]

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων υψηλών αποδόσεων. Αυτές είναι οι ωστενιτικοί, φερριτικοί και διφασικοί (ωστενιτικοί-φερριτικοί) ανοξειδωτοι χάλυβες. Οι τρεις αυτές οικογένειες έχουν αρκετές ομοιότητες, αλλά παρουσιάζουν ταυτόχρονα και κάποιες ιδιαιτερότητες σε ό,τι αφορά την αντίσταση στη διάβρωση και κάποια άλλα χαρακτηριστικά τους. [7]

2.1.4.1) Υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών αποδόσεων, ή όπως έχει επικρατήσει να λέγονται, υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, ονομάζονται έτσι, γιατί στην ανοπτημένη τους μορφή αποτελούνται κυρίως από μία φάση, την ωστενιτική. Σε αυτούς δηλαδή υπερέχει ο κυβικός εδροκεντρωμένος ωστενίτης και θεωρούνται παραμαγνητικοί. Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό όριο διαρροής, υψηλό βαθμό εργοσκληρυνσης και αντοχής εφελκυσμού, πολύ καλή ολκιμότητα και κατεργασιμότητα, υψηλή σκληρότητα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες και την ικανότητα σκλήρωσης με εν θερμώ κατεργασία. [7]

Βέβαια, εκτός από την αντοχή στη διάβρωση, που είναι η βασική διαφορά των υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων με τους κοινούς ανοξειδωτους χάλυβες, οι υπερωστενιτικοί, σχηματίζουν σχετικά γρήγορα δευτερεύουσες φάσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι φάσεις, μπορεί να αποβούν επιζήμιες σε συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες του υλικού, αλλά και στην αντοχή του στη διάβρωση. [7]

Οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες, χωρίζονται σε 6 υποκατηγορίες, ανάλογα με την αντίσταση που παρουσιάζουν στην τοπική διάβρωση. Έτσι έχουμε:

Υποκατηγορία A-1

Αυτοί οι τύποι χάλυβα σχεδιάστηκαν αρχικά για εφαρμογές σε πυκνά και θερμά διαλύματα θειικού οξέος. Η απαιτούμενη αντίσταση που παρουσιάζουν στη διάβρωση, επετεύχθη με τη χρήση υψηλών περιεκτικοτήτων σε νικέλιο. Οι χάλυβες αυτής της κατηγορίας, έχουν χρησιμεύσει αρκετές φορές σε πολλές εφαρμογές της χημικής βιομηχανίας, όπου απαιτούνταν πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση από θειικό οξύ και από εργοδιάβρωση. [7]

Υποκατηγορία A-2

Οι συγκεκριμένοι χάλυβες, είναι σχεδιασμένοι να παρέχουν βελτιωμένη δράση κατά της τοπικής διάβρωσης σε περιβάλλοντα αλογονούχων ενώσεων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των αυξημένων περιεκτικοτήτων σε μολυβδαίνιο και άζωτο. Το άζωτο, εκτός από το να βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση, σταθεροποιεί και τον ωστενίτη, οπότε το ποσοστό σε νικέλιο μπορεί να μειωθεί, ρίχνοντας έτσι και το τελικό κόστος του χάλυβα. Αυτοί οι τύποι χάλυβα, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε απορροφητήρες εξοπλισμού αποθείωσης καυσαερίων, που λειτουργούν υπό συνθήκες επιθετικής διάβρωσης. [7]

Υποκατηγορία A-3

Οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες της κατηγορίας αυτής, περιέχουν περίπου 10% κβ. παραπάνω νικέλιο, για να παρέχουν συνολικά ισορροπημένες επιδόσεις όσον αφορά τα αναγωγικά οξέα και την εργοδιάβρωση που οφείλεται σε χλωρίδια. Ακόμα, η προσθήκη χαλκού παρέχει επιπρόσθετη αντοχή στη διάβρωση πολλών αναγωγικών οξέων. [7]

Υποκατηγορία A-4

Η κατηγορία αυτή είναι γνωστή και σαν «κατηγορία του 6% Mo». Οι χάλυβες που ανήκουν εδώ, αρχικά σχεδιάστηκαν για να αντιστέκονται στην τοπική διάβρωση που προκαλείται από το θαλάσσιο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και σε περιβάλλοντα εκχύλισης χαρτοπολτού. Αυτό επετεύχθη με την προσθήκη σχετικά

υψηλών περιεκτικοτήτων αζώτου, χρωμίου και μολυβδαινίου ώστε να δώσουν αρκετά υψηλή τιμή ισοδύναμης αντίστασης διάβρωσης (PRE), που να κυμαίνεται μεταξύ 40 και 43. Ακόμα, περιέχουν υψηλά ποσοστά νικελίου, το οποίο βοηθάει στη σταθεροποίηση του ωστενίτη, και, ως εκ τούτου, εξασφαλίζει γενικά καλή αντίσταση στην εργοδιάβρωση τόσο σε όξινα, όσο και σε χλωριούχα περιβάλλοντα. Οι υψηλές περιεκτικότητες σε άζωτο των χαλύβων αυτής της κατηγορίας, τους δίνουν επίσης ένα σημαντικό πλεονέκτημα στην αντοχή σε θραύση. Οι χάλυβες αυτοί χρησιμοποιούνται σε σωληνώσεις και εναλλάκτες θερμότητας, σε θαλάσσιο περιβάλλον, σε πολλές εφαρμογές βιομηχανίας χαρτοπολτού και σε ποικίλες χημικές και ενεργειακές εφαρμογές. [7]

Υποκατηγορία A-5

Η υψηλή αντοχή σε θραύση είναι το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας, κάτι που επιτυγχάνεται με την επίδραση του αζώτου, το οποίο σε περιεκτικότητα 0,25-0,5% κβ. συμβάλλει στην ισχυροποίηση του στερεού διαλύματος. Οι αντιδιαβρωτικές ικανότητες των συγκεκριμένων χαλύβων ποικίλουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χρώμιο, μολυβδαίνιο και νικέλιο. [7]

Υποκατηγορία A-6

Οι χάλυβες αυτής της κατηγορίας αντιπροσωπεύουν ό,τι καλύτερο έχουν να επιδείξουν οι μοντέρνοι, υψηλών προδιαγραφών υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες. Συνδυάζουν υψηλή αντοχή σε θραύση με εξαιρετική αντίσταση στην τοπική διάβρωση, ενώ παρουσιάζουν και πολύ καλή αντίσταση σε εργοδιάβρωση σε όξινα περιβάλλοντα. Έχουν παρόμοια ή και καλύτερη αντοχή στη διάβρωση, σε σχέση με τα ακριβότερα υπερκράματα νικελίου, ενώ παρέχουν συγχρόνως και μεγάλη δυσθραυστότητα. Τέλος, αυτοί οι χάλυβες, μπορούν να λύσουν το πρόβλημα της διάβρωσης χαραγής (crevice corrosion) στην κατασκευή παρεμβυσμάτων στεγανοποίησης (τσιμούχες, φλάντζες), σε συστήματα που λειτουργούν σε θαλάσσιο περιβάλλον σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πολλά συστήματα που λειτουργούν υπό υψηλή πίεση. [7]

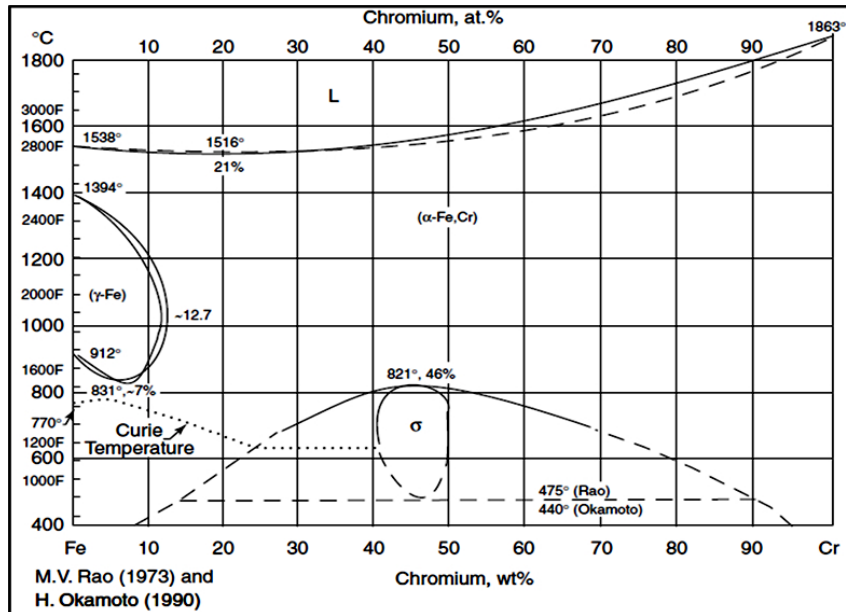
2.1.5) Φυσική μεταλλουργία

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι ωστενιτικοί χάλυβες ανήκουν στο τετραμερές σύστημα Fe-Cr-Ni-C. Παρόλα αυτά, οι χάλυβες υψηλών αποδόσεων, στους οποίους ανήκουν και οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, μπορούν να μελετηθούν καλύτερα από τη μεταλλουργική σκοπιά, εξετάζοντας το τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni, αλλά και τα διμερή συστήματα ισορροπίας Fe-Cr και Fe-Ni, και λαμβάνοντας υπόψη τις αλλαγές που προκαλούνται από άλλα κραματικά στοιχεία. [2, 7]

Τα κραματικά αυτά στοιχεία, σε συνδυασμό με την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ανοξειδωτους χάλυβες, οδηγούν στον μετασχηματισμό διαφόρων φάσεων στη μικροδομή τους. Η ύπαρξη των φάσεων αυτών έχει, κατά κανόνα, σημαντικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική τους ικανότητα αλλά και στις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες, συνεπώς η μελέτη και γνώση των συνθηκών και μηχανισμών των διαφόρων μετασχηματισμών είναι το κλειδί για τον σχεδιασμό ή τη βελτίωση των υψηλά κραματωμένων χαλύβων, όπως είναι οι υπερωστενιτικοί χάλυβες. [11]

2.1.5.1) Το διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr

Οι πιο βασικές φάσεις, προκύπτουν από τις αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου, οι οποίες φαίνονται στο διμερές σύστημα ισορροπίας σιδήρου-χρωμίου που ακολουθεί. [12]



Εικόνα 1: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr. [12]

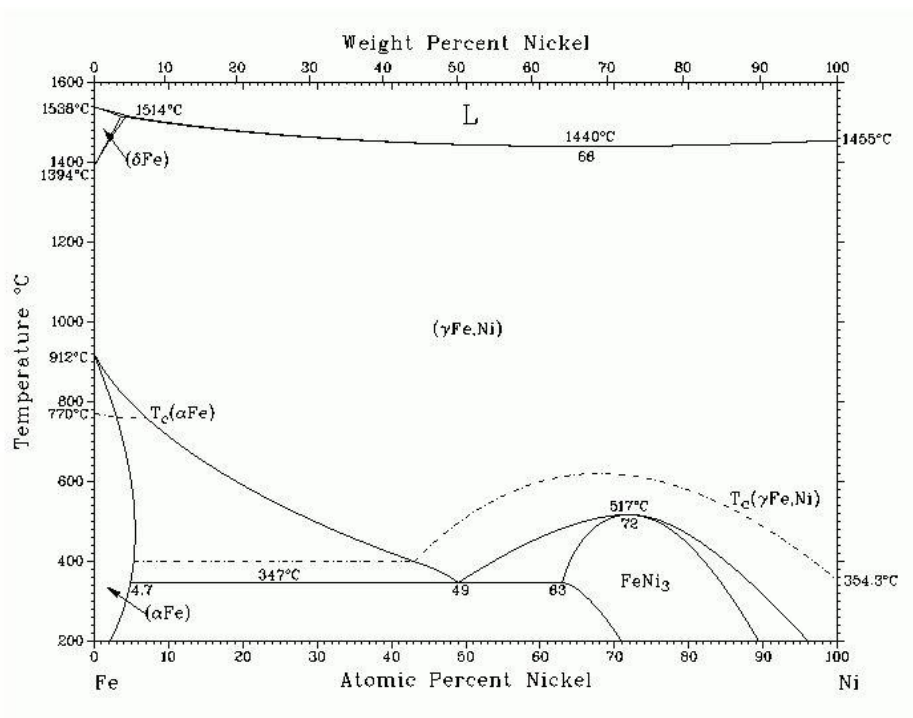
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα (Εικόνα 1), η στερεοποίηση του σιδήρου ξεκινάει από τους 1538°C. Μεταξύ 1538°C και 1394°C η δομή που επικρατεί είναι ο φερρίτης. Κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και συχνά αναφέρεται ως δ-φερρίτης. Στους 1394°C ο φερρίτης μετασχηματίζεται σε ωστενίτη (γ) και παραμένει σε αυτή τη μορφή μέχρι τους 912°C. Ο ωστενίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα. Κάτω από τους 912°C, ο σίδηρος αλλάζει για ακόμα μια φορά σύστημα κρυστάλλωσης και γίνεται κυβικά χωροκεντρωμένος, ενώ η δομή αυτή χαρακτηρίζεται ως α-φερρίτης. Σημειώνεται ότι ο α και ο δ-φερρίτης, είναι ουσιαστικά το ίδιο, καθώς αντιπροσωπεύουν και οι δύο τη χωροκεντρωμένη κυβική δομή του σιδήρου. Ο λόγος που αναφέρονται με διαφορετικό όνομα, είναι ώστε να ξεχωρίζουν οι συνθήκες δημιουργίας τους, καθώς ο ένας δημιουργείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (δ), ενώ ο άλλος σε χαμηλότερες (α). Τέλος, παρατηρείται και ένας ακόμα μετασχηματισμός του σιδήρου. Αυτός από παραμαγνητικό, δηλαδή πρακτικά όχι μαγνητικό, σε φερρομαγνητικό, δηλαδή ελαφρά μαγνητικό. Ο μετασχηματισμός αυτός συμβαίνει στη θερμοκρασία Curie. [12]

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί στο συγκεκριμένο διάγραμμα, είναι, ότι με προσθήκη χρωμίου μέχρι 7% κβ., μειώνεται η θερμοκρασία μετασχηματισμού τόσο του

κυβικού χωροκεντρωμένου σε κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα, όσο και το ανάποδο. Αυτό φαίνεται παρατηρώντας τον βρόγχο του ωστενίτη. Φαίνεται επίσης, ότι πάνω από περιεκτικότητες 12-13% κβ. σε χρώμιο, δε συμβαίνει κανένας μετασχηματισμός και έχουμε φερρίτη για σχεδόν όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Έτσι εξηγείται και γραφικά το γεγονός ότι το χρώμιο σταθεροποιεί τον φερρίτη. Βέβαια, παρατηρείται ότι για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και περιεκτικότητες χρωμίου, λίγο πάνω από το 12-13% κβ., εμφανίζεται η ενδομεταλλική φάση σίγμα (σ), η οποία θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω. [12]

2.1.5.2) Το διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni

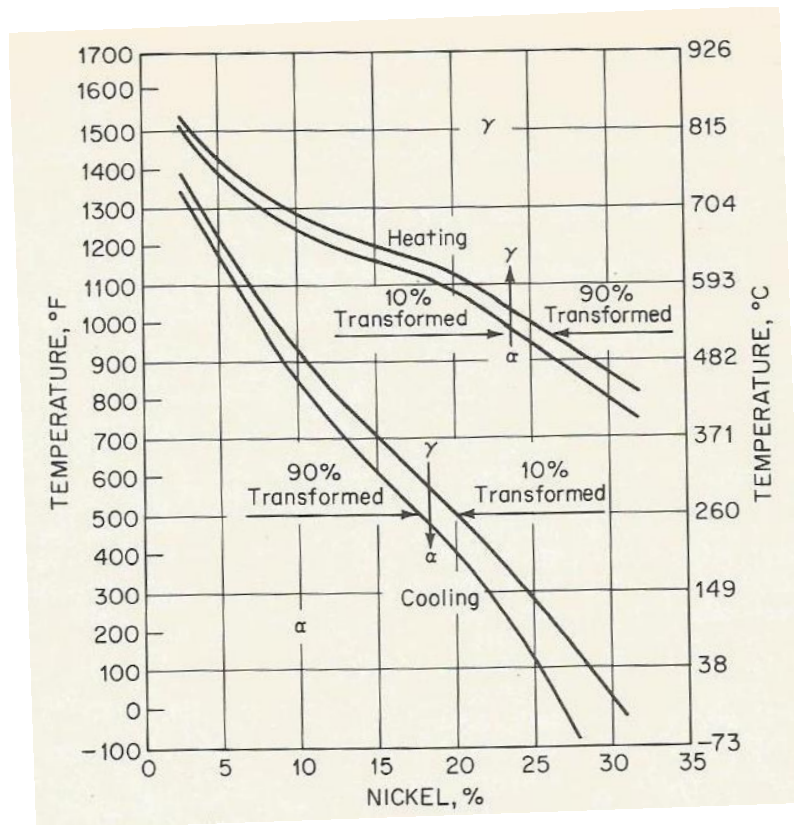
Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες περιέχουν πάνω από 16% κβ. χρώμιο, και όπως φάνηκε και από το διμερές σύστημα σιδήρου-χρωμίου που αναλύθηκε παραπάνω, περιεκτικότητες χρωμίου αυτής της κλίμακας, έχουν σαν αποτέλεσμα το κράμα να είναι πλήρως φερριτικής δομής. Σε αυτό το φαινόμενο αντιτίθεται το νικέλιο, όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2). [12]



Εικόνα 2: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni. [12]

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι ο βρόγχος του ωστενίτη διευρύνεται με την αύξηση του ποσοστού του νικελίου, πράγμα που είναι απολύτως φυσιολογικό λαμβάνοντας υπόψη ότι το νικέλιο είναι γ-φερρογόνο στοιχείο, δηλαδή σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Παρατηρείται επίσης, ότι με ποσοστά νικελίου μεγαλύτερα του 5% κβ., ελαχιστοποιείται η πιθανότητα εμφάνισης φερρίτη, επομένως αποφεύγεται και η πιθανότητα σχηματισμού της φάσης σίγμα που αναφέρθηκε προηγουμένως. [10, 12]

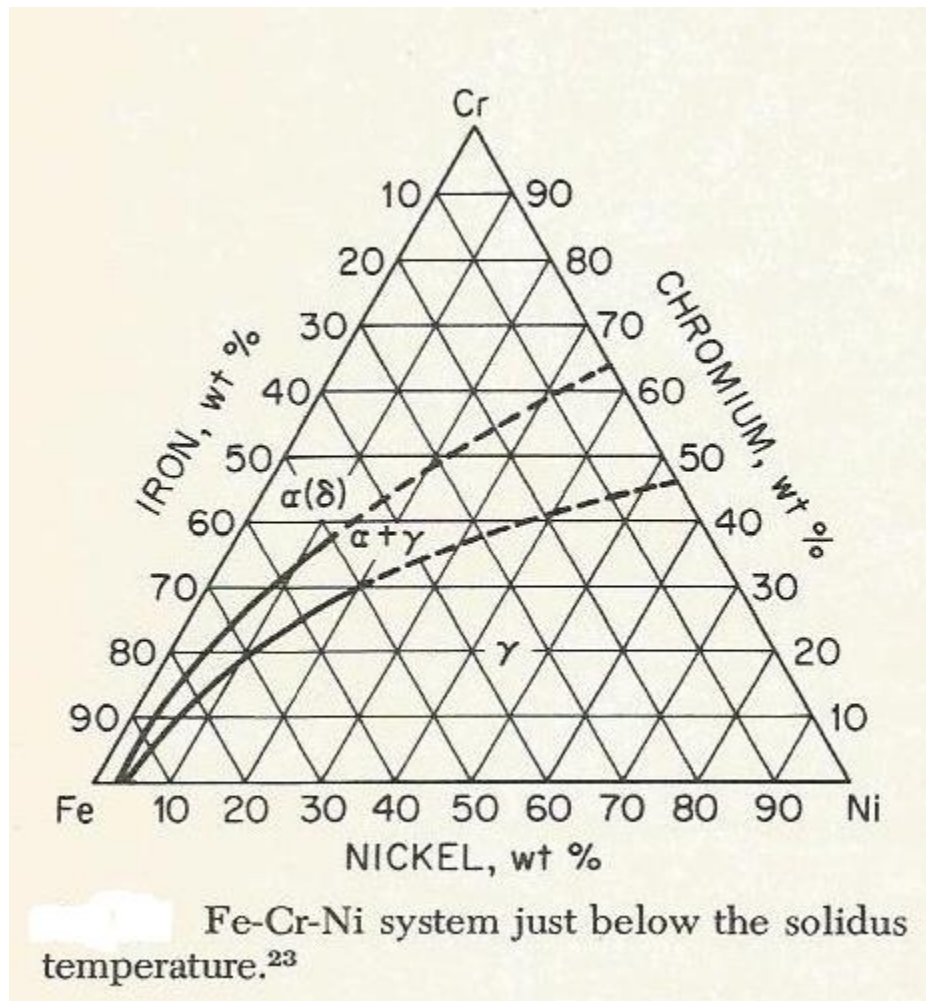
Αξίζει να σημειωθεί ότι, το παραπάνω διάγραμμα, αποτελεί ένα διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου-νικελίου. Στην πραγματικότητα, και ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 400°C), τα συστατικά ισορροπίας δεν σχηματίζονται όπως προβλέπει το διάγραμμα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μεγάλα άτομα αντικατάστασης, όπως το νικέλιο, έχουν χαμηλή διαλυτότητα στον σίδηρο. Έτσι, οι κανονικές συνθήκες, δηλαδή οι κανονικοί χρόνοι και ρυθμοί απόψυξης, και όχι οι εργαστηριακοί, δεν επαρκούν ώστε να επέλθει η κατάλληλη διάχυση για να επιτευχθεί ισορροπία. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι έχουμε μετασταθείς μετασχηματισμούς και σαν αποτέλεσμα, δημιουργείται μία θερμοκρασιακή υστέρηση, τόσο στον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε φερρίτη, όσο και στο ανάποδο. Η θερμοκρασία του πρώτου μετασχηματισμού είναι πιο χαμηλή από αυτή που υποδεικνύεται από το διάγραμμα ισορροπίας, ενώ αυτή του δεύτερου μετασχηματισμού είναι υψηλότερη. Όλα αυτά φαίνονται στην Εικόνα 3. [12]



Εικόνα 3: Διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων Fe-Ni. [12]

2.1.5.3) Το τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni

Το τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni, περιγράφει πολύ καλά τις δύο πρωτογενείς φάσεις, ωστενίτη και φερρίτη, και κατά συνέπεια ξεχωρίζουμε τις τρεις οικογένειες των ανοξειδωτων χαλύβων με βάση τη δομή τους. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 4), οι οικογένειες αυτές είναι οι ωστενιτικοί, οι φερριτικοί και οι ωστενιτικοί-φερριτικοί χάλυβες. Τα κυρίαρχα κραματικά στοιχεία που προστίθενται στο τριμερές σύστημα είναι το μολυβδαίνιο, το άζωτο και ο άνθρακας, για τους ωστενιτικούς χάλυβες. Τα στοιχεία αυτά, μαζί με το χρώμιο, οδηγούν στον σχηματισμό δευτερογενών φάσεων, που είναι συνήθως ανεπιθύμητες. [7]



Εικόνα 4: Τριμερές διάγραμμα Fe-Cr-Ni κάτω από τη θερμοκρασία solidus. [12]

Το συγκεκριμένο σχήμα απεικονίζει μονοφασικά ή το πολύ διφασικά κράματα, σε θερμοκρασία λίγο κάτω από τη θερμοκρασία στερεοποίησης (solidus temperature), η οποία εδώ υπολογίζεται στους 1400 με 1450°C, που αντιστοιχούν σε εμπορικούς χάλυβες. Απεικονίζονται έτσι παρόλο που περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία ή υπολείμματα άλλων στοιχείων. [7, 12]

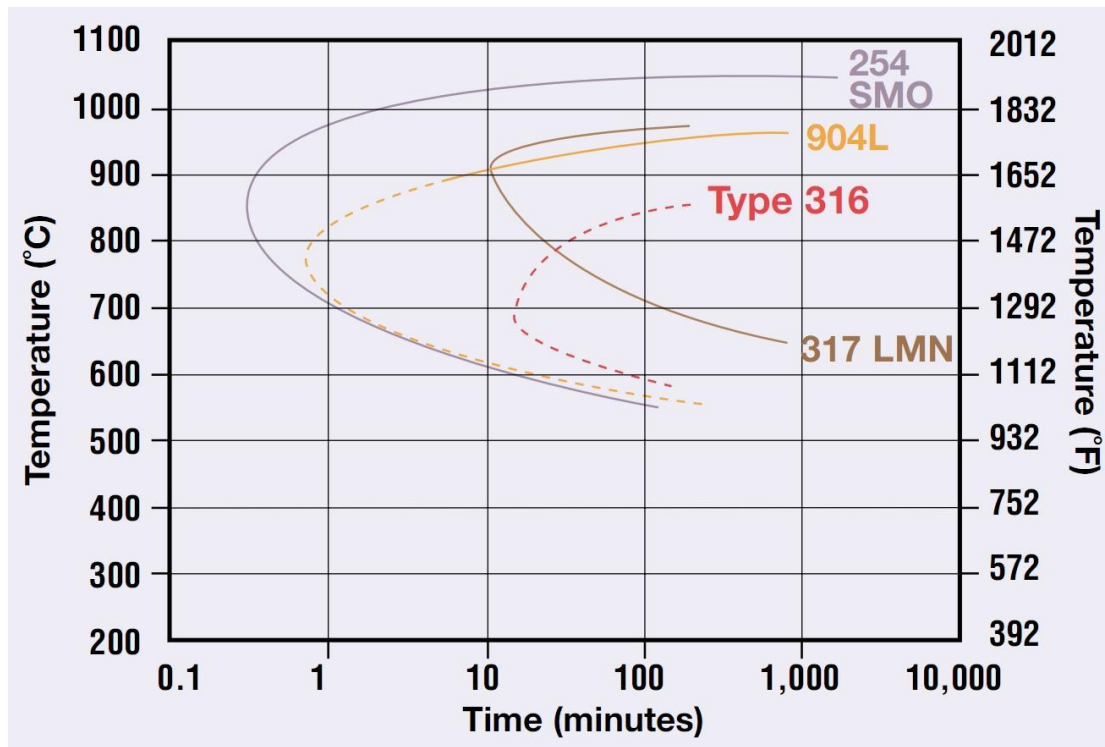
Φυσικά, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, τα όρια που χωρίζουν τις διαφορετικές οικογένειες των ανοξείδωτων χαλύβων αλλάζουν, ενώ έχουμε και την εμφάνιση των δευτερογενών φάσεων, που θα αναλυθούν παρακάτω. [12]

2.1.6) Δευτερογενείς φάσεις

Τα τριμερή διαγράμματα, που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι μόνο η αρχή για την κατανόηση της σύνθετης μεταλλουργίας των ανοξείδωτων χαλύβων. Είναι γνωστό ότι η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ανοξείδωτους χάλυβες οδηγεί στον σχηματισμό διαφόρων φάσεων στη μικροδομή τους. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η γνώση και κατανόηση των δευτερογενών αυτών φάσεων που εμφανίζονται, καθώς και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες εμφανίζονται. Αυτό ισχύει γιατί η ύπαρξη των φάσεων αυτών έχει πολύ σημαντικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα, αλλά και στις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες των υψηλά κραματωμένων χαλύβων, όπως είναι οι υπερωστεντικοί. Μία γενική κατηγοριοποίηση των φάσεων αυτών, τις χωρίζει σε τρεις ομάδες: τα καρβίδια, τα νιτρίδια και τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Στον Πίνακα 2 φαίνονται πιο αναλυτικά οι πιο κοινές πιθανές φάσεις που εμφανίζονται στους ανοξείδωτους χάλυβες, ενώ παρατίθεται η Εικόνα 5, στην οποία φαίνονται τα ποιοτικά TTT διαγράμματα για ορισμένους ανοξείδωτους χάλυβες σε σύγκριση με τον Type 316, όπου παρατηρείται η έναρξη της κατακρήμνισης (στη «μύτη» της καμπύλης) σε συνάρτηση με τον χρόνο. [7, 11]

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις πιο συνηθισμένες φάσεις και τις κρυσταλλικές δομές τους, που απαντώνται στους ανοξείδωτους χάλυβες. [7]

Phase	Chemical formula	Structure	Temperature range of formation (°C)	Space group	Lattice parameter (nm)
α		bcc		<i>Im3m</i>	0.286–0.288
α'_{Cr}		bcc	300–525	<i>Im3m</i>	0.286–0.288
γ		fcc		<i>Fm3m</i>	0.358–0.362
σ	Fe–Cr–Mo	Tetragonal	600–1000	<i>P4_2/mnm</i>	$a = 0.879$ $c = 0.454$
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	bcc	700–900	<i>I43m</i>	0.892
R	Fe–Cr–Mo	Trigonal	550–650	<i>R3</i>	$a = 1.0903$ $c = 1.934$
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cubic	550–600	<i>P4_32</i>	0.647
τ		Orthorhombic	550–650	<i>Fmmm</i>	$a = 0.405$ $b = 0.484$ $c = 0.286$
G	Ti ₆ Ni ₁₂ Si ₁₀	fcc	< 500		1.14
Cr ₂ N	Cr ₂ N		700–900	<i>P31m</i>	$a = 0.4795$ $c = 0.4469$
CrN	CrN	Cubic		<i>Fm3m</i>	0.413–0.447
M ₂₃ C ₆		fcc	600–950	<i>Fm3m</i>	1.056–1.065



Εικόνα 5: Ποιοτικά διαγράμματα TTT δευτερευουσών φάσεων για κάποιους υπερωστενιτικούς χάλυβες σε σύγκριση με τον ωστενιτικό Type 316. [7]

2.1.6.1) Καρβίδια

Μία από τις πιο γνωστές και συνηθισμένες φάσεις που μπορεί να εμφανιστούν στους ανοξειδωτους χάλυβες, όταν αυτοί εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (όπως για παράδειγμα κατά τη διάρκεια συγκόλλησης), είναι τα καρβίδια. Τα καρβίδια είναι κατά κανόνα ενώσεις του άνθρακα με διάφορα μέταλλα που περιέχονται στον χάλυβα. Στην πράξη παρόλα αυτά, τα μέταλλα αυτά μπορεί να είναι είτε το χρώμιο, είτε ο σίδηρος. Συνηθέστερα, συναντάμε καρβίδια του χρωμίου. Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού των διαφόρων καρβιδίων κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 550 και 950°C. Οι πιο συχνοί τύποι καρβιδίων που εμφανίζονται στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, είναι τα καρβίδια τύπου M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C και MC , όπου M είναι το μέταλλο και C είναι το άτομο του άνθρακα. [11, 12]

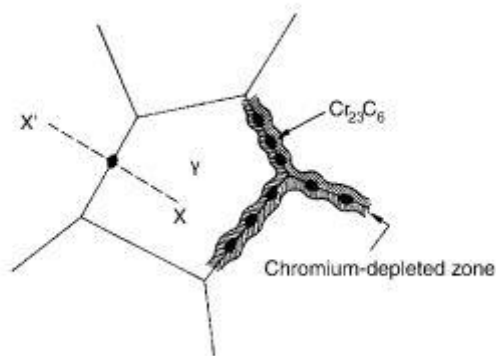
Γενικά όμως, μπορούμε να πούμε, ότι τα καρβίδια δεν αντιπροσωπεύουν μεγάλο ποσοστό στη δομή των ανοξειδωτων χαλύβων, καθώς τα ποσοστά των χαλύβων αυτών σε άνθρακα είναι πολύ μικρά (συνήθως μέχρι 0,08% κβ. σε άνθρακα). Η ελάχιστη ποσότητα άνθρακα που μπορεί να δημιουργήσει τις προϋποθέσεις

σχηματισμού καρβιδίων σε αυτούς τους χάλυβες, αναφέρεται ως 0,03% κβ.. Στην πράξη, παρόλα αυτά, έχει βρεθεί η ύπαρξη καρβιδίων ακόμη και στους υπερωστενιτικούς χάλυβες που περιέχουν άνθρακα της τάξης του 0,01% κβ.. [1, 7, 11, 12]

Τα καρβίδια, σχηματίζονται κυρίως στα όρια των κόκκων και προκαλούν περικρυσταλλική διάβρωση. Για να σχηματιστούν δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου και αυτό είναι που ευνοεί και τη διάβρωση. Σημαντικό ρόλο στη διάβρωση που προκαλούν, παίζει επίσης και η μορφολογία των καρβιδίων, αλλά και ο χρόνος που απαιτείται για να αποκατασταθεί η μείωση του χρωμίου κατά την απόψυξη στο θερμοκρασιακό εύρος της κατακρήμνισης. Μπορεί επίσης να σχηματιστούν γύρω από μη μεταλλικά εγκλείσματα. Τέλος, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου μπορούν να προκαλέσουν ακόμα και μείωση της σκληρότητας του χάλυβα. [1, 7, 12]

Η κατακρήμνιση των καρβιδίων μπορεί να περιοριστεί ή και να εξαλειφθεί, μειώνοντας την περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα και άζωτο, προσθέτοντας όμως ταυτόχρονα τιτάνιο. Επίσης, χωρίς προσθήκες άλλων στοιχείων, η κατακρήμνιση μειώνεται αν ο χάλυβας ανοπτηθεί σωστά, στη συνέχεια ψυχθεί γρήγορα σε κατάλληλο ρυθμό απόψυξης και τέλος διατηρηθεί σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να διατηρηθεί σε κορεσμένη κατάσταση. Αυτός είναι και ο λόγος που οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες, ψύχονται γρήγορα μετά τη ανόπτησή τους. Τέλος, στην παρεμπόδιση του σχηματισμού τους συμβάλλει και η μεγάλη περιεκτικότητα σε νικέλιο.[1, 7, 11, 12]

Από τους τύπους των καρβιδίων που αναφέρθηκαν παραπάνω, ο πιο συνηθισμένος είναι ο $M_{23}C_6$. Τις περισσότερες φορές εμφανίζεται ως καρβίδιο του χρωμίου, αλλά μπορεί ο σίδηρος ή σπανιότερα το μολυβδαίνιο, να υποκαταστήσουν μερικώς το χρώμιο. Εμφανίζεται στα όρια των κόκκων και από εκεί αναπτύσσεται προχωρώντας προς το εσωτερικό. Αρχικά παρουσιάζει λεπτή και επίπεδη μορφολογία, ενώ καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται τα καρβίδια μετατρέπονται σε δενδρίτες οι οποίοι μοιάζουν με φτερά και με την πάροδο του χρόνου παχαίνουν και γίνονται πιο τραχείς. Η δομή του είναι κυβική εδροκεντρωμένη. Στην Εικόνα 6 φαίνεται ο σχηματισμός του $M_{23}C_6$ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη.[11, 12]



Εικόνα 6: Σχηματισμός του καρβιδίου $M_{23}C_6$ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. [11]

Ο καλύτερος τρόπος για τον περιορισμό της κατακρήμνισης του $M_{23}C_6$ είναι η κραμάτωση με ισχυρά καρβιδιογόνα στοιχεία όπως το τιτάνιο, το νιόβιο, το βανάδιο, το ζirkόνιο και το βολφράμιο. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται το καρβίδιο MC, που ανήκει και αυτό στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και είναι λιγότερο επιβλαβές για τους ωστενιτικούς χάλυβες. Τέλος, στους ωστενιτικούς χάλυβες με υψηλές περιεκτικότητες σε μολυβδαίνιο, μπορεί αντί για το $M_{23}C_6$ να εμφανιστεί το M_6C , ενώ στους ωστενιτικούς χάλυβες με αυξημένα ποσοστά άνθρακα μπορεί να εμφανιστεί το M_7C_3 . [11]

2.1.6.2) Νιτρίδια

Τα αυξημένα ποσοστά αζώτου που υπάρχουν στους ωστενιτικούς και διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες υψηλών προδιαγραφών, ευνοούν τη διαμόρφωση διαφόρων νιτρίδιων του χρωμίου, όπως το CrN και το Cr_2N , με το δεύτερο να είναι το πιο συνηθισμένο. Τα νιτρίδια αυτά σχηματίζονται κατά την απόψυξη, και συγκεκριμένα κάτω από τη θερμοκρασία ανόπτησης. Μάλιστα, στους ωστενιτικούς χάλυβες, τα νιτρίδια κατακρημνίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος ευαισθητοποίησης των χαλύβων, σε μορφή λεπτών κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων. Πολλές φορές, είναι δύσκολο να τα ξεχωρίσει κανείς από τα καρβίδια ή τη φάση σίγμα (σ). [7]

Γενικά, με κατάλληλη ανόπτηση και γρήγορους ρυθμούς απόψυξης, η φάση του ωστενίτη, της οποίας το ποσοστό κυμαίνεται συνήθως από 40 μέχρι 60%, είναι αρκετή ώστε να διαλυτοποιήσει όλο το άζωτο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα νιτρίδια του χρωμίου να μη σχηματίζονται καν. Επίσης, πέρα από την υψηλή διαλυτότητα του αζώτου, κάποιο ποσοστό του αντικαθιστά τον άνθρακα στα καρβίδια, μειώνοντας έτσι περεταίρω την καθαρή περιεκτικότητα σε άζωτο. Το άζωτο θα κατακρημνιστεί μόνο όταν υπάρχουν στον χάλυβα στοιχεία που ευνοούν πολύ τον σχηματισμό των νιτρίδιων, όπως το βανάδιο, το τιτάνιο, το μολυβδαίνιο, το βολφράμιο κ.α.. [7, 12, 13]

Παρόλα αυτά, η ανόπτηση ή η θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες και η συγκόλληση, μειώνουν το ποσοστό του ωστενίτη που θα διαλυτοποιούσε το άζωτο. Σε αυτή την περίπτωση, ακόμα και η ταχεία απόψυξη δεν μπορεί να εμποδίσει τον σχηματισμό των νιτρίδιων, τα οποία κατακρημνίζονται με σφαιρική ή βελονοειδή μορφή. Τέλος, η αργή απόψυξη ή η θέρμανση του χάλυβα σε θερμοκρασιακό εύρος από 650 μέχρι 950°C, θα έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό νιτρίδιων στα όρια των κόκκων, γεγονός που μπορεί να αποβεί αρκετά επιβλαβές για την αντίσταση στη διάβρωση. [7]

2.1.6.3) Ενδομεταλλικές ενώσεις

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις με τις οποίες θα ασχοληθούμε, είναι αυτές που είναι θερμοδυναμικά σταθερές σε κράματα Fe-Ni-Cr-(Mo). Αυτές είναι η φάση σίγμα (σ), η φάση χι (χ) και η φάση Laves.

- **Φάση σίγμα (σ):** Η φάση σίγμα μπορεί πρακτικά να εμφανιστεί σε όλους τους ανοξείδωτους χάλυβες υψηλών προδιαγραφών και θεωρείται η πιο σημαντική από τις ενδομεταλλικές ενώσεις, καθώς έχει ολέθριες επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και τις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα. [7]

Κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο τετραγωνικό σύστημα και στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο εμφανίζεται κυμαίνεται από 550 μέχρι 950°C, με το ανώτατο όριο να ανεβαίνει στους 1050°C στους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Ο σχηματισμός της

ευνοείται από τα υψηλά ποσοστά χρωμίου και μολυβδαινίου που υπάρχουν στους ισχυρά κραματωμένους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Συγκεκριμένα, η φάση σίγμα κατακρήννίζεται σε χάλυβες όπου το ποσοστό του χρωμίου ξεπερνά το 16% κβ.. Επίσης, εκτός από τα στοιχεία που παίζουν ρόλο στον σχηματισμό της, η κατακρήννιση της φάσης σίγμα έχει συνδεθεί και με την παρουσία του καρβιδίου $M_{23}C_6$, που θεωρείται από πολλούς πρόδρομος της φάσης. [7, 11, 12]

Σε ό,τι αφορά τις συνέπειες του σχηματισμού της σίγμα, αρχικά είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι για να σχηματιστεί, δεσμεύει χρώμιο και μολυβδαίνιο, απεμπλουτίζοντας έτσι τη μήτρα, με αποτέλεσμα να προκαλεί μείωση της αντίστασης στη διάβρωση. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο όταν η σίγμα σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μικρό χρονικό διάστημα. Άλλο ένα αρνητικό αποτέλεσμα, είναι η μείωση της σκληρότητας του χάλυβα. Παρόλα αυτά, το πρόβλημα αυτό εμφανίζεται μόνο κάτω από τους 595°C ή τους 650°C. Επίσης, η φάση σίγμα δεν παρουσιάζει μεγάλη αντοχή σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως για παράδειγμα το θερμό συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον, ένα κράμα με φάση σίγμα στα όρια των κόκκων, θα διαβρωθεί έντονα στα σημεία αυτά. Τέλος, επειδή η φάση αυτή είναι σκληρή και ψαθυρή, μειώνει την ολκιμότητα και τη δυσθραυστότητα, ειδικά στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. [7, 11, 12]

Όλοι οι τύποι χάλυβα υψηλών προδιαγραφών, έχουν αναπτυχθεί με την προοπτική να μην εμφανίζουν τη φάση σίγμα. Παρόλα αυτά, έστω και ίχνη της φάσης σίγμα εμφανίζονται σχεδόν πάντα. Με αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, το ποσοστό της φάσης σίγμα μπορεί να μειωθεί, καθώς ο άνθρακας θα δεσμεύσει αρκετή ποσότητα χρωμίου, προς σχηματισμό καρβιδίων του χρωμίου. Επίσης, η ψυχρή κατεργασία έχει την τάση να επιταχύνει τις περισσότερες αντιδράσεις κατακρήννισης στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Κατά συνέπεια, αυτό ισχύει και για τη φάση σίγμα, παρόλο που τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα. Αυτό σημαίνει ότι η σίγμα δημιουργεί πυρήνες αρχικά στα σημεία συνάντησης τριών κόκκων, και στη συνέχεια στα όρια των κόκκων. Η επίδραση της επιτάχυνσης που προέρχεται από την ψυχρή κατεργασία, σχετίζεται με την ανακρυστάλλωση που οδηγεί σε λέπτυνση των κόκκων κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της σίγμα φάσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να έχουμε πολύ μικρή παραμόρφωση των

κόκκων πριν γίνει αρκετά αισθητός ο σχηματισμός της σίγμα. Αξίζει ακόμα να αναφερθεί ότι, υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης συνήθως καθυστερούν τον σχηματισμό της φάσης σίγμα. Τέλος, στα Fe-Ni-Cr κράματα, η φάση σίγμα παίρνει αρκετό χρόνο για να σχηματιστεί. Έτσι, είναι εύκολο να διαλυθεί σε φυσιολογικές θερμοκρασίες ανόπτησης. [7, 12]

- **Φάση χι (χ):** Η φάση χι έχει χημικό τύπο $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ και κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα. Συναντάται περίπου στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με τη φάση σίγμα και έχουν παρόμοια κινητική σαν αντιδράσεις σχηματισμού. Μάλιστα, συχνά αναφέρεται να συνυπάρχει με τη φάση σίγμα. [11, 12]

Γενικά, απαντάται σε μικρότερα ποσοστά από τη φάση σίγμα, αλλά έχει μεγαλύτερο ποσοστό σε μολυβδαίνιο. Αν είναι πλήρως ανεπτυγμένη, μπορεί να διακριθεί οπτικά από τη σίγμα από τη μορφολογία της, που μοιάζει πιο πολύ με παραλληλεπίπεδο (block), και από τη μεγαλύτερη ανακλαστικότητα της, που οφείλεται στην ύπαρξη μολυβδαινίου. Αυτό μπορεί να φανεί σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με την τεχνική των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, το μολυβδαίνιο, λόγω της μεγάλης διαφοράς ατομικού αριθμού σε σχέση με τα άλλα στοιχεία (είναι πιο «βαρύ»), φαίνεται πιο λευκό και έτσι προδίδει τη φάση χι. Αναφέρεται, ότι είναι πολύ πιθανό η φάση χι να μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα μετά από παρατεταμένη γήρανση, και το αντίθετο. [11, 12]

Οι επιπτώσεις της χι στον ανοξειδωτο χάλυβα είναι παρόμοιες με αυτές της σίγμα. Δηλαδή μειώνει την αντίσταση στη διάβρωση και τη σκληρότητα, ενώ έχει επιπτώσεις και στις μηχανικές ιδιότητες μειώνοντας τη δυσθραυστότητα. Τέλος, είναι πολύ δύσκολο οι επιπτώσεις αυτές να υπολογιστούν μεμονωμένα για τη φάση χι, λόγω του μικρότερου ποσοστού της στον χάλυβα σε σχέση με τη σίγμα. [11, 12]

- **Φάση Laves:** Ο συγκεκριμένος όρος περιλαμβάνει μια ομάδα ενδομεταλλικών ενώσεων με στοιχειομετρικό τύπο A_2B , όπου το A μπορεί να είναι σίδηρος ή χρώμιο, και το B μπορεί να είναι μολυβδαίνιο, νιόβιο, τιτάνιο ή πυρίτιο. Έτσι, ο στοιχειομετρικός τύπος μπορεί να γραφτεί ως $(\text{Fe,Cr})_2(\text{Mo,Nb,Ti,Si})$. Στους

χάλυβες ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να κρυσταλλωθεί και στο κυβικό σύστημα. Γενικά, το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού της είναι 550-900°C. Η σύστασή της στους ωστενιτικούς και υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, περιλαμβάνει μεγάλο ποσοστό σε μολυβδαίνιο. Το χαρακτηριστικό γνώρισμά της, το οποίο βοηθά στον γρήγορο διαχωρισμό της από άλλες φάσεις ή καρβίδια στο μικροσκόπιο, είναι το πυκνό δίκτυο των πλεγματικών ατελειών στη μικροδομή της, το οποίο σε κάποιους χάλυβες οφείλεται στην παρουσία του άνθρακα. [11, 14]

Η επίδραση της φάσης αυτής στις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ανοξειδωτων χαλύβων, θεωρείται ζημιογόνα, όπως συμβαίνει και με τις φάσεις σίγμα και χι. Ένα πολύ σοβαρό επιβλαβές χαρακτηριστικό τους, είναι η ψαθυρότητά τους σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά, είναι αρκετά βοηθητικό το γεγονός ότι χρειάζονται αρκετές ώρες για τον σχηματισμό της, οπότε δεν αποτελεί πολύ συχνά σοβαρό πρακτικό πρόβλημα για τους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. [8, 11]

2.1.7) Μηχανικές ιδιότητες

Παρόλο που ο βασικός λόγος για τον οποίο αναπτύχθηκαν οι ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών προδιαγραφών, ήταν η εξαιρετική αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά, προσφέρουν και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Ειδικά οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, που μελετώνται στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουν πολύ καλό συνδυασμό αντοχής σε εφελκυσμό, ολκιμότητας και δυσθραυστότητας σε ένα αρκετά ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα. Οι τιμές των ιδιοτήτων τους αυτών, είναι αυξημένες σε σχέση με τους απλούς ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, καθώς έχουν μεγαλύτερο βαθμό κραμάτωσης. Στον Πίνακα 3 φαίνονται οι ελάχιστες τιμές ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων που κυκλοφορούν στο εμπόριο σήμερα. [7, 10, 11]

Πίνακας 3: Ελάχιστες τιμές διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων των σημαντικότερων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων που κυκλοφορούν σήμερα. Οι τιμές ισχύουν για επιμήκη προϊόντα (πλάκες, φύλλα και λωρίδες χάλυβα). [7]

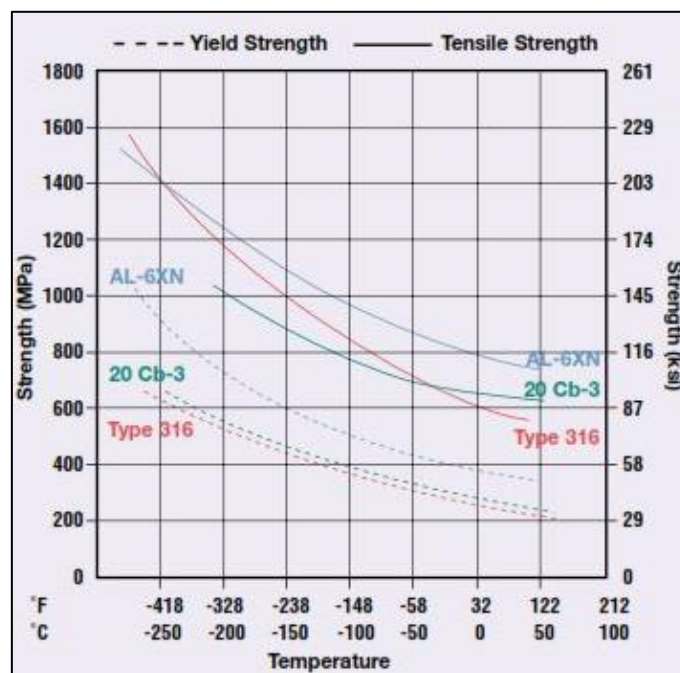
Name	UNS Number	ASTM Specification	Tensile Strength (minimum)		Yield Strength (minimum)		Elongation (minimum)	Hardness (maximum)	
			ksi	MPa	ksi	MPa		%	Brinell
Type 316L	S31603	A 240	70	485	25	170	40	217	96
Type 317L	S31703	A 240	75	515	30	205	40	217	96
Alloy 20	N08020	A 240/B 463	80	551	35	241	30	217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

2.1.7.1) Αντοχή σε εφελκυσμό

Οι τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό αλλάζουν κάπως, ανάλογα με τη σύσταση του χάλυβα. Το στοιχείο που την επηρεάζει θετικά σε σημαντικό βαθμό, και είναι βασικό στοιχείο στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, είναι το άζωτο, που θεωρείται ο πιο ισχυρός σύμμαχος της αντοχής σε εφελκυσμό. Εκτός από αυτό, παίζει ταυτόχρονα πολύ σημαντικό ρόλο στην αντοχή στη διάβρωση και στην καθυστέρηση σχηματισμού ορισμένων ενδομεταλλικών φάσεων. Γενικά, η αντοχή στον εφελκυσμό αυξάνεται όσο αυξάνεται και η κραμάτωση του χάλυβα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, ότι έχει παρατηρηθεί μέχρι και 50% αύξηση στο όριο διαρροής υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. [7, 10, 11]

Οι πολύ καλές τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό, διατηρούνται και σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί,

όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7), ότι η αντοχή σε εφελκυσμό μπορεί να αυξηθεί ακόμα και σε υπομηδενικές θερμοκρασίες. Ενώ, και σε αυξημένες θερμοκρασίες (περίπου μέχρι 800°C), το πλεονέκτημα της αντοχής στον εφελκυσμό διατηρείται. [7, 10]



Εικόνα 7: Αντοχή σε εφελκυσμό υπερωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων σε χαμηλές θερμοκρασίες. [7]

Τέλος, σε ό,τι αφορά την ολκιμότητα, είναι γνωστό ότι μειώνεται κάπως με την προσθήκη αζώτου, αλλά όχι σε ανησυχητικό βαθμό, και σίγουρα όχι τόσο ώστε να μην μπορεί το υλικό να υποβληθεί σε ψυχρή κατεργασία. [7]

2.1.7.2) Ολκιμότητα

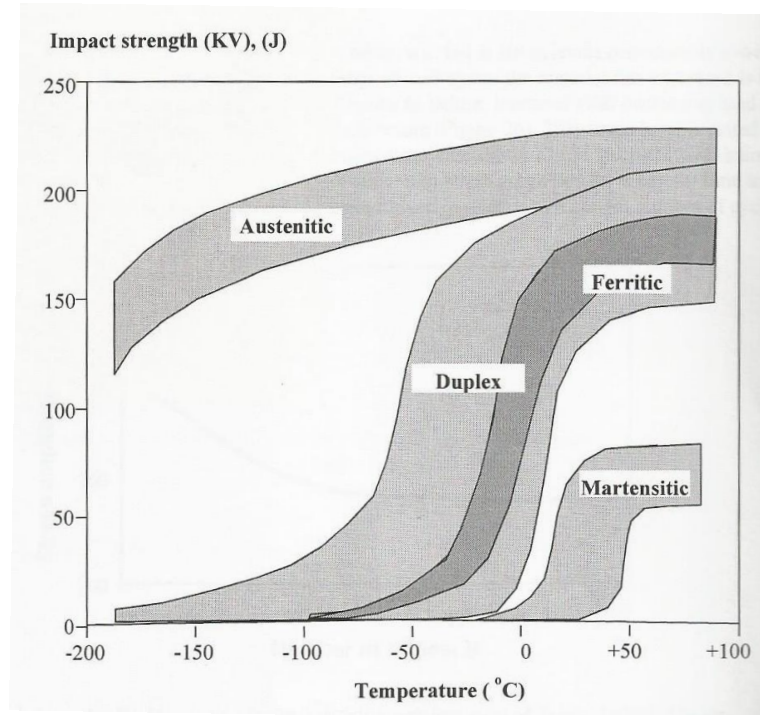
Όπως αναφέρθηκε, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, παρουσιάζουν πολύ υψηλή ολκιμότητα. Παρόλα αυτά, στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, που είναι ισχυρά κραματωμένοι, η ολκιμότητα μειώνεται κάπως, λόγω της ισχυρής αυτής κραμάτωσης. Ιδιαίτερα λόγω του αζώτου και άλλων στοιχείων που ευνοούν την αντοχή του κράματος. Αν και μειώνεται όμως, είναι ακόμα αρκετά υψηλή σε

σχέση με άλλους ελαφρότερα κραματωμένους χάλυβες. Έτσι, υπάρχει ακόμα δυνατότητα ψυχρής διαμόρφωσης του κράματος, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την κατεργασιμότητά του. [1, 7, 10]

2.1.7.3) Δυσθραυστότητα

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, στην ανοπτημένη τις κατάσταση, παρουσιάζουν εξαιρετική δυσθραυστότητα, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και σε υπομηδενικές θερμοκρασίες. Η δυσθραυστότητα αυτή διατηρείται ακόμα και όταν υπάρχουν σημαντικές προσθήκες αζώτου (μέχρι και 1% κβ.) στο κράμα. Έτσι, μπορεί το άζωτο να έχει κάποιες επιπτώσεις, αλλά έχει αποδειχθεί ότι ακόμα και σε θερμοκρασίες μέχρι -200°C , η δυσθραυστότητα μπορεί να παρουσιάζει κάποια πτώση, αλλά διατηρείται ακόμα σε πολύ καλά επίπεδα. Το φαινόμενο αυτό, είναι αποκλειστικό προνόμιο των ωστενιτικών χαλύβων. Φυσικά, με την άνοδο τις θερμοκρασίας, η δυσθραυστότητα αυξάνεται, οπότε οι ωστενιτικοί χάλυβες μπορούν να ανταπεξέλθουν σε ανάλογα περιβάλλοντα. Λόγω τις καλής τις συμπεριφοράς τις, και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, είναι εφικτή και η ψυχρή κατεργασία με πολύ καλά αποτελέσματα. [1, 7, 12]

Ένα άλλο μέτρο δυσθραυστότητας, είναι η αντοχή στην κρούση, η οποία μετράται με απότομη φόρτιση του υλικού. Και εκεί, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες υπερισχύουν έναντι των άλλων, τις φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 8). Είναι φανερό, ότι οι ωστενιτικοί χάλυβες, δεν παρουσιάζουν κάποια περιοχή μετάβασης από μία τιμή αντοχής στην κρούση σε άλλη, όπως συμβαίνει με τις άλλες κατηγορίες χαλύβων. Αντίθετα, έχουν εξαιρετική δυσθραυστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, και προτιμώνται για εφαρμογές στις οποίες απαιτούνται τέτοιες θερμοκρασίες. [1]



Εικόνα 8: Αντοχή στην κρούση για διαφορετικούς τύπους ανοξείδωτου χάλυβα. [1]

2.2) Κεραμικές επικαλύψεις

Είναι γνωστό ότι πολλές χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και φαινόμενα που συμβαίνουν στα υλικά, λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια, ή τουλάχιστον ξεκινούν από αυτή και προχωρούν στο εσωτερικό. Έτσι, η κάλυψη της επιφάνειας των υλικών με επιστρώματα που διαθέτουν ειδικές ιδιότητες, αποτελεί την πλέον γνωστή και σημαντική κατηγορία μεθόδων κατεργασιμότητας της επιφάνειας. [14]

Πολύ συχνά, τα επιστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι κεραμικά. Αυτό συμβαίνει λόγω κάποιων σημαντικών ιδιοτήτων που τα καθιστούν κατάλληλα για μια πληθώρα εφαρμογών. Αυτές είναι η σχετικά υψηλή σκληρότητα και η χημική τους αδράνεια, που κάνουν τις κεραμικές επικαλύψεις ικανές να προστατεύουν τα υλικά του υποστρώματός τους από οξείδωση, διάβρωση και φθορά, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν θερμικά φράγματα λόγω της καλής αντίστασής τους στη θερμική προσβολή. Με αυτόν τον τρόπο, προϊόντα που έχουν υποστεί επιφανειακή κατεργασία, έχουν αυξημένες αποδόσεις και ελεγχόμενες ιδιότητες της επιφάνειας, άσχετα με το υπόστρωμα, ενώ μειώνεται και το τελικό κόστος. Επίσης, καλύπτοντας εξαρτήματα με κεραμικά επιστρώματα, αυξάνεται ο χρόνος

ζωής τους, ενώ δίνεται και η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε πιο δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες. [14]

2.2.1) Μέθοδοι παραγωγής κεραμικών επικαλύψεων

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για να γίνει μία κεραμική επικάλυψη. Η γενικότερη πρόοδος της τεχνολογίας έχει επηρεάσει θετικά και τον τομέα των κεραμικών υμενίων και επικαλύψεων. Οι τεχνολογίες που επηρεάζουν κυρίως τις κεραμικές επικαλύψεις είναι, η τεχνολογία κενού, η τεχνολογία παρασκευής υμενίων, ο χαρακτηρισμός λεπτών επικαλύψεων, η επιστήμη των κεραμικών υλικών και η τεχνολογία εργαλείων κοπής. Οι πιο σημαντικές από αυτές τις μεθόδους, παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4. [14]

Πίνακας 4: Συγκριτική παρουσίαση βασικών μεθόδων παραγωγής κεραμικών επικαλύψεων.

[22]

Μέθοδος	Εύρος πάχους (μm)	Θερμοκρασία υποστρώματος (°C)	Πίεση (torr)
Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD)	0,5-200	300-600	10^{-4} - 10^{-1}
Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)	1-1000	400-1000	10^{-2} - 10^{-3}
Χημική εναπόθεση ατμών υποβοηθούμενη με πλάσμα (PACVD)	1-1000	100-500	10^{-4} - 10^{-1}
Ψεκασμός Φλόγας (flame spray)	10-5000	50-800	10^4
Ψεκασμός Πλάσματος (plasma spray)	5-5000	50-800	10^{-3} - $4 \cdot 10^3$
Διάλυση-Ζελατινοποίηση (sol-gel)	1-10	0-600	10^3

2.2.1.1) Ψεκασμός πλάσματος (Plasma spray)

Ο ψεκασμός πλάσματος (plasma spray), ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των μεθόδων θερμικού ψεκασμού. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται εκτός του ψεκασμού πλάσματος, άλλες δύο κατηγορίες, ο ψεκασμός φλόγας και ο ψεκασμός τόξου. Παρόλα αυτά, ο ψεκασμός πλάσματος θεωρείται η σημαντικότερη εκ των τριών μεθόδων ψεκασμού. Αυτό συμβαίνει γιατί το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου, παρά το μεγάλο κόστος του εξοπλισμού της, είναι η πολύ καλή ποιότητα της επικάλυψης σε σχέση με τις άλλες δύο. [14]

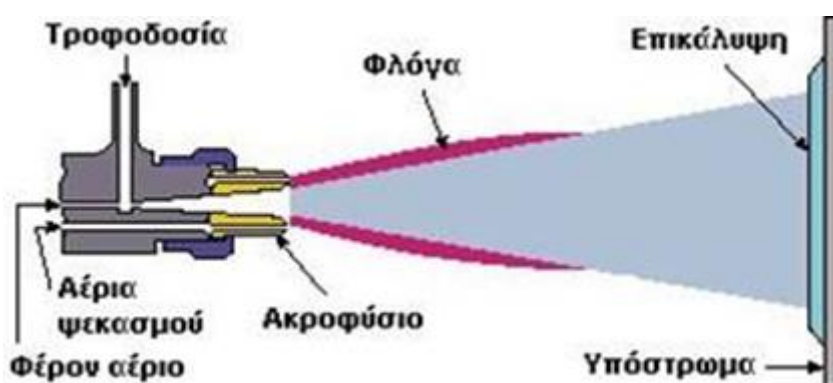
Η γενική αρχή των μεθόδων θερμικού ψεκασμού, στην οποία υπακούει και ο ψεκασμός τόξου, είναι η εναπόθεση με ψεκασμό, μεταλλικών ή μη μεταλλικών λεπτομερών σωματιδίων που βρίσκονται σε κατάσταση τήξης ή ημιτήξης, πάνω σε ένα κατάλληλα προετοιμασμένο υπόστρωμα, ώστε να δημιουργήσουν τη ζητούμενη επικάλυψη. Το υλικό της επικάλυψης μπορεί να έχει τη μορφή σκόνης, ράβδου ή σύρματος, και μπορεί να είναι μέταλλο, οξείδιο, κεραμικό, κάποια οργανικά πλαστικά κ.α.. Τα υποστρώματα, από την άλλη, μπορούν να είναι μέταλλα, οξείδια, κεραμικά, γυαλιά, οι περισσότεροι τύποι πλαστικών και το ξύλο. [14, 22]

Συνοπτικά η διαδικασία έχει ως εξής: το «όπλο ψεκασμού», όπως ονομάζεται το εργαλείο με το οποίο γίνεται ο ψεκασμός, δημιουργεί την κατάλληλη θερμοκρασία με τη βοήθεια καύσιμων αερίων ή ενός ηλεκτρικού τόξου. Καθώς το υλικό του ψεκασμού θερμαίνεται, έρχεται σε κατάσταση τήξης και προωθείται στο υπόστρωμα με τη βοήθεια συμπιεσμένου αερίου. Τα μόρια του λιωμένου υλικού, μεταφέρονται στο υπόστρωμα, όπου εναποτίθενται στην κατάλληλα διαμορφωμένη επιφάνεια, και προσκολλώνται στις ατέλειές της. Τέλος, ψύχονται και έτσι δημιουργείται το φιλμ της επικάλυψης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία του υποστρώματος, δεν ανεβαίνει πολύ, σπάνια ξεπερνά τους 150°C. Αυτό σημαίνει ότι το υπόστρωμα δεν τήκεται, και άρα δεν υπάρχει το ενδεχόμενο δημιουργίας στερεού διαλύματος μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης. [14, 22]

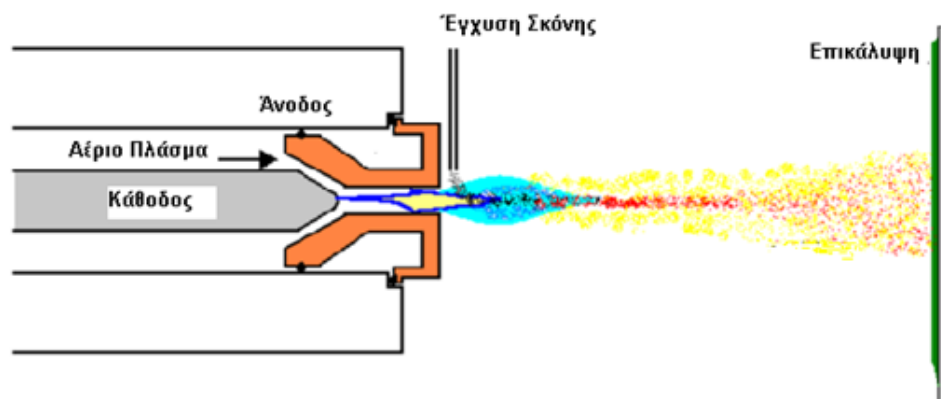
Όπως αναφέρθηκε, και ο ψεκασμός πλάσματος ακολουθεί την παραπάνω διαδικασία με κάποιες παραλλαγές φυσικά. Το υλικό της επικάλυψης είναι συνηθέστερα σε μορφή σκόνης, και η πηγή θερμότητας είναι πλάσμα, δηλαδή θερμό ιονισμένο αέριο. Το πλάσμα δημιουργείται με το πέρασμα του αερίου από

ηλεκτρικό τόξο, το οποίο δημιουργείται μεταξύ δύο μη αναλώσιμων ηλεκτροδίων από βολφράμιο. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του πλάσματος είναι συνήθως αργό ή άζωτο, ενώ πολλές φορές προστίθενται και κάποια δευτερεύοντα αέρια (υδρογόνο ή ήλιο), με σκοπό να αυξήσουν τη θερμότητα και τη διανυσματική ταχύτητα του πλάσματος. Αξίζει να επισημανθεί, ότι η θερμοκρασία στην έξοδο του πλάσματος μπορεί να ξεπεράσει τους 5500°C, είναι δηλαδή αρκετά υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης οποιουδήποτε δύστηκτου υλικού, ενώ η ταχύτητα ψεκασμού φτάνει τα 240 m/s, είναι δηλαδή σχετικά χαμηλή. [14, 22]

Παρακάτω φαίνεται το όπλο ψεκασμού, που όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιείται στον ψεκασμό πλάσματος. Οι εικόνες έχουν μια διαφορά, η οποία σηματοδοτεί και δύο διαφορετικές τεχνικές ψεκασμού πλάσματος. Στην Εικόνα 9, η τροφοδοσία της σκόνης είναι εσωτερική, δηλαδή τα σωματίδια της σκόνης τροφοδοτούνται στο πλάσμα πριν αυτό εξέλθει από το ακροφύσιο, ενώ στην Εικόνα 10, η τροφοδοσία είναι εξωτερική, τα σωματίδια δηλαδή εκχύνονται στο πλάσμα αφού αυτό εξέλθει από το ακροφύσιο. [10, 14, 22]



Εικόνα 9: Ψεκασμός με πλάσμα με εσωτερική τροφοδοσία σκόνης. [10]



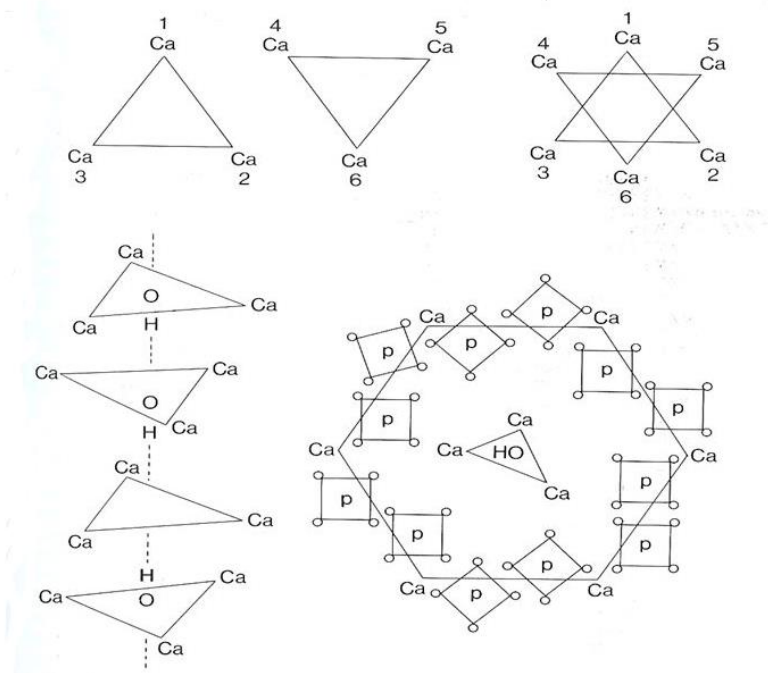
Εικόνα 10: Ψεκασμός με πλάσμα με εξωτερική τροφοδοσία σκόνης. [10]

Τέλος, σημειώνεται ότι σήμερα υπάρχουν δύο καινούριες παραλλαγές του συμβατικού ψεκασμού πλάσματος. Αυτές είναι το πλάσμα υψηλής ενέργειας και το πλάσμα υπό κενό. Ενώ την πλέον προηγμένη τεχνολογία ψεκασμού πλάσματος σήμερα, αποτελεί ο ψεκασμός πλάσματος υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (CAPS: Controlled Atmosphere Plasma Spray). [14]

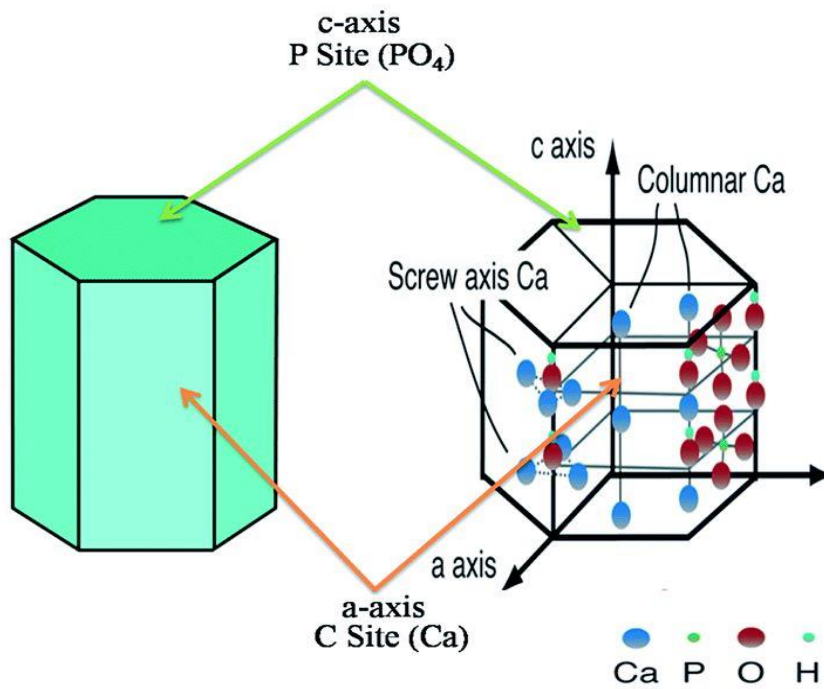
2.2.3) Υδροξυαπατίτης

Ένα υλικό που χρησιμοποιείται αρκετά συχνά για επικαλύψεις μεταλλικών υποστρωμάτων, είναι ο υδροξυαπατίτης. Ο υδροξυαπατίτης (HAp), με χημικό μοριακό τύπο $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, είναι το πιο σταθερό και λιγότερο διαλυτό από τα φωσφορικά άλατα του ασβεστίου. Μπορεί να είναι βιολογικός, αφού αποτελεί φυσικό συστατικό των οστών, ή συνθετικός, ώστε να χρησιμοποιηθεί σαν υλικό επικάλυψης ή και για άλλες χρήσεις. Και στις δύο μορφές όμως, ο υδροξυαπατίτης βρίσκεται κατά κύριο λόγο σε εξαγωνική κρυσταλλική συμμετρία με μοναδιαία κυψελίδα ρομβικού σχήματος, όπως φαίνεται στις εικόνες που ακολουθούν. [14]

The crystal structure of hydroxyapatite



Εικόνα 11: Κρυσταλλική δομή υδροξυαπατίτη. [41]



Εικόνα 12: Κρυστάλλωση υδροξυαπατίτη στο εξαγωνικό σύστημα. [41]

Στα βιολογικά συστήματα, δεν υπάρχει καθαρός υδροξυαπατίτης, καθώς είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αποφευχθεί η υποκατάσταση των ιόντων στο πλέγμα του, η οποία πραγματοποιείται ώστε να σταθεροποιηθεί στην εξαγωνική κρυσταλλική δομή. Οι υποκαταστάσεις μπορεί να περιλαμβάνουν την υποκατάσταση του Ca^{2+} από Sr^{2+} , του OH^- από F^- και Cl^- και του PO_4^{3-} από CO_3^{2-} και SO_4^{2-} . Υπάρχει επίσης το ενδεχόμενο να σχηματιστούν πλεγματικά κενά στη θέση των Ca^{2+} και του OH^- . Τέλος, ο βιολογικός υδροξυαπατίτης είναι σταθερός σε pH 9 με 12. [14, 20]

Από την άλλη, η σύνθεση του στοιχειομετρικού υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιείται στις επικαλύψεις, αφού πρώτα του προσδοθεί μορφή κόνεως, απαιτεί προσεκτική ρύθμιση του pH, της θερμοκρασίας και της αναλογίας προσθήκης των αντιδραστηρίων. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης, η ποσότητα CO_2 που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παρασκευής συνθετικού υδροξυαπατίτη, είναι με διάλυση του CaHPO_4 με περίσσεια νερού και θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες για αρκετές ημέρες. [14]

2.2.4) Παράγοντες που επηρεάζουν τις κεραμικές επικαλύψεις

Οι κεραμικές επικαλύψεις, όπως και όλες οι επικαλύψεις γενικότερα, αποτελούν έναν συνδυασμό πολλών παραμέτρων οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη για ένα όσο το δυνατόν επιτυχημένο αποτέλεσμα. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητά τους, οι οποίοι βέβαια αξιολογούνται πάντα και σε συνδυασμό με τη χρήση για την οποία προορίζεται το επικαλυμμένο υλικό. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες θα αναφερθούν παρακάτω.

Τα τρία βασικά στοιχεία που παίζουν ρόλο σε μια επικάλυψη, είναι το επίστρωμα, το υπόστρωμα και η μέθοδος που θα επιλεγεί, όπως ο ψεκασμός πλάσματος που αναφέρθηκε προηγουμένως.

Σε ό,τι αφορά το υπόστρωμα, το πιο σημαντικό βήμα για τις μεθόδους θερμικού ψεκασμού, είναι η προετοιμασία της επιφάνειάς του. Αυτό θα παίζει σημαντικό ρόλο στην προσκόλληση της επικάλυψης στο υπόστρωμα, που είναι και το ζητούμενο. Για τον λόγο αυτό, είναι πρωταρχικής σημασίας ο καθαρισμός της επιφάνειας του υποστρώματος, αλλά και η τράχυνσή της. Από τη μία πλευρά ο

καθαρισμός απομακρύνει οτιδήποτε μπορεί να μολύνει την επικάλυψη, όπως λίπος, μπογιά ή έλαια, και από την άλλη η τράχυνση της προς επικάλυψη επιφάνειας, βοηθάει στο να «κολλήσουν» επάνω της τα λιωμένα σωματίδια της σκόνης, να ψυχθούν και να σταθεροποιηθούν. [22]

Για την κατανόηση των χαρακτηριστικών του επιστρώματος, είναι απαραίτητη η γνώση των διάφορων μεθόδων εναπόθεσης και των διάφορων καυσίμων που χρησιμοποιούνται, των πρώτων υλών και της κινητικής των αντιδράσεων. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων της επικάλυψης, καθώς και η πυκνότητά της αλλά και τα περιεχόμενα οξειδία. Όλα αυτά θα επηρεάσουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Ακόμα, πρωταρχικής σημασίας είναι η θερμοκρασία της επικάλυψης, και συγκεκριμένα οι θερμοκρασίες τήξης και εξάτμισης του υλικού. Ο συνδυασμός όλων αυτών των παραμέτρων επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία των κρυστάλλων και των συσσωματωμάτων τους, και κατά συνέπεια καθορίζει τις ιδιότητες και τελικά τις χρήσεις του τελικού προϊόντος. [20, 22]

Το βασικό κριτήριο για μια επιτυχημένη επικάλυψη, είναι ότι τα σωματίδια πρέπει να λιώσουν αλλά ο βαθμός της εξάτμισής τους δεν πρέπει να είναι μεγάλος και πρέπει να παραμείνουν σε τηγμένη κατάσταση μέχρι να προσκρούσουν στο υπόστρωμα. Σε ό,τι αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, αυτό πρέπει να είναι μικρό, έτσι ώστε να γίνεται καλύτερα η τήξη, αλλά να ξεπερνά τα 5μm, γιατί τα πολύ μικρά μεγέθη, ιδιαίτερα όταν αποτελούν μεγάλο ποσοστό του επιστρώματος, προκαλούν οξείδωση και κενά στην επικάλυψη. Πολύ σημαντική είναι επίσης η ταχύτητα των σωματιδίων. Αν η ταχύτητα είναι υπερβολικά υψηλή, πολλά σωματίδια βγαίνουν από τη ζώνη τήξης, με αποτέλεσμα να φτάνουν στο υπόστρωμα χωρίς να είναι σε κατάσταση τήξης. Αν ακόμα τα σωματίδια είναι πολύ μικρά, μπορεί παρόλο που βρίσκονται στη ζώνη της τήξης, λόγω της μεγάλης ταχύτητας και του μικρού μεγέθους τους, να ψυχθούν και έτσι να φτάσουν σε μερικώς στερεοποιημένη κατάσταση στο υπόστρωμα. [22]

Άλλος σημαντικός παράγοντας, είναι το πάχος της επικάλυψης, το οποίο βέβαια ποικίλλει ανάλογα και με τις εφαρμογές του προϊόντος. Μια καλή επιλογή που χρησιμοποιείται συχνά είναι το εύρος από 50 μέχρι 100μm. Όσο πιο παχιά είναι η

επικάλυψη, οι κόκκοι προσανατολίζονται σε τυχαίες κατευθύνσεις λόγω του μειούμενου βαθμού απόψυξης και της διάχυσης της θερμότητας από τις προηγούμενες στρώσεις, που επιτρέπει στους κόκκους να ανασχηματιστούν και να πάρουν άλλη μορφή. Αντίθετα, στις πρώτες στρώσεις μιας επικάλυψης, οι κόκκοι προσανατολίζονται σε τέτοιες κατευθύνσεις, ώστε να σχηματίζουν στήλες (columnar grains). Αυτό συμβαίνει λόγω της απότομης απόψυξης. Γενικότερα, τα παχιά επιστρώματα, παρουσιάζουν μεγαλύτερο κίνδυνο δημιουργίας ρωγμών αλλά και αποκόλλησης από το υπόστρωμα. [22]

Ο τρίτος πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις επικαλύψεις, είναι η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί. Ο ψεκασμός πλάσματος, που αναλύθηκε προηγουμένως, παρουσιάζει και αυτός κάποια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν είτε θετικά είτε αρνητικά μια επικάλυψη. [21]

Στα θετικά της μεθόδου αναφέρεται ότι είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες και παράγει παχιά (30-300 μ m) στρώματα με ταυτόχρονα υψηλά ποσοστά απόθεσης στο υπόστρωμα. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να επιτευχθεί αντοχή εφελκυσμού πάνω από 15MPa. Από την άλλη, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, μπορεί να προκληθεί αποσύνθεση του υλικού του επιστρώματος. Επίσης, η ταχεία απόψυξη του υλικού μπορεί να προκαλέσει επιφανειακές ρωγμές. Τέλος, η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να παρουσιάσει μια ανομοιομορφία σε ό,τι αφορά το πάχος της επικάλυψης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα συγκεκριμένα θετικά και αρνητικά της μεθόδου αφορούν επικάλυψη υδροξυαπατίτη σε μεταλλικό υπόστρωμα. [21]

Όλες αυτές οι παράμετροι που αναφέρθηκαν παραπάνω, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα της επικάλυψης, και κατά συνέπεια του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, παίζουν σημαντικό ρόλο σε αρκετές ιδιότητές του που θα καθορίσουν και το αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ποιες εφαρμογές μπορεί να γίνει αυτό. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν την αντοχή σε εφελκυσμό, η οποία επηρεάζεται τόσο από τον βαθμό προσκόλλησης της επικάλυψης στο υπόστρωμα, όσο και από την έλξη των σωματιδίων μεταξύ τους. Άλλη ιδιότητα είναι οι εναπομείνουσες τάσεις, που προκύπτουν από τη συστολή λόγω της απόψυξης και της στερεοποίησης. Οι τάσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές στην

επιφάνεια της επικάλυψης , ή και αποκόλληση από το υπόστρωμα. Η σκληρότητα είναι επίσης μία ιδιότητα που επηρεάζεται από την ανομοιόμορφη δομή της επικάλυψης, αλλά και την ύπαρξη οξειδίων και κενών. Τέλος, η αντίσταση στη φθορά, η κόπωση, η ολκιμότητα αλλά και η αντίσταση στη διάβρωση είναι επίσης πολύ σημαντικές παράμετροι που επηρεάζονται. Η τελευταία θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω. [21]

2.3) Διάβρωση

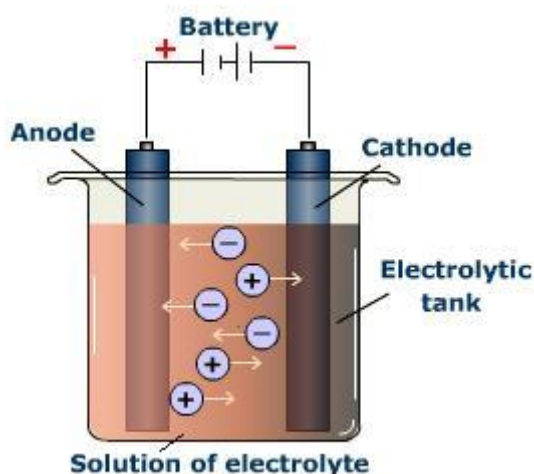
Με το όρο διάβρωση περιγράφονται όλες οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα υλικό, στην περίπτωση μας ένα μεταλλικό κράμα, υπό την επίδραση του άμεσου περιβάλλοντός του, είτε αυτό είναι φυσικό είτε όχι. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην αλλοίωση του υλικού, υποβαθμίζοντας τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υποβάθμιση των κατασκευών που αποτελούνται από τα υλικά αυτά, και κατά συνέπεια τη μείωση του χρόνου αντικατάστασής τους και τελικά την αύξηση του κόστους είτε για συντήρηση είτε για αντικατάστασή τους. [23, 24]

2.3.1) Διάβρωση ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διάβρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στο φυσικό περιβάλλον, είτε όχι. Στην πρώτη περίπτωση η διάβρωση ονομάζεται αυθόρμητη, ενώ στη δεύτερη εκβιασμένη. Στη δεύτερη περίπτωση, το υλικό πιθανότατα βρίσκεται σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.α.). Τότε, η διάβρωση επιταχύνεται, καθώς το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι ηλεκτροχημικό. Συνοπτικά, αυτό που συμβαίνει, είναι ότι στη διεπιφάνεια μετάλλου-περιβάλλοντος λαμβάνει χώρα η δράση της μεταλλικής διάλυσης και κάποια άλλη αναγωγική δράση, δηλαδή δύο διαφορετικές δράσεις μεταφοράς φορτίου αντίθετης πολικότητας. [23]

Στην ποτενσιοδυναμική διάβρωση, ουσιαστικά λαμβάνει χώρα μία ηλεκτροχημική διαδικασία. Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία αυτή, είναι απαραίτητο να

υπάρχει μία άνοδος, μία κάθοδος και ηλεκτρική αλλά και ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ τους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξασφαλίζεται από την εξωτερικά επιβαλλόμενη διαφορά δυναμικού, ενώ η ιοντική επιτυγχάνεται μέσω ενός υδατικού διαλύματος που δρα σαν ηλεκτρολύτης. Σημειώνεται ότι το συγκεκριμένο διάλυμα αποτελείται από άλατα, που αυξάνουν την ιοντική του αγωγιμότητα, άρα διευκολύνεται η διέλευση του ρεύματος μέσα από αυτό. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο σαν άνοδος χρησιμοποιείται το μέταλλο ή κράμα που θα διαβρωθεί, και σαν κάθοδος αδρανές ηλεκτρόδιο. Και τα δύο βρίσκονται βυθισμένα στο διάλυμα. Η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης είναι το ρεύμα που δημιουργείται από την επιβαλλόμενη διαφορά δυναμικού. Πάνω από μία κρίσιμη διαφορά δυναμικού μπορεί να πραγματοποιηθεί μια μη αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Στην άνοδο πραγματοποιείται η οξείδωση, και στην κάθοδο η αναγωγή. Το μέταλλο ή κράμα χάνει ηλεκτρόνια και μεταλλοκατιόντα και διαβρώνεται. Επίσης, το δυναμικό που εφαρμόζεται είναι αρνητικού προσήμου, αποδεικνύοντας έτσι και το μη αυθόρμητο του φαινομένου αυτού. Μία σχηματική διάταξη ενός ηλεκτρολυτικού κελιού παρουσιάζεται στη Εικόνα 13 που ακολουθεί. [23, 25, 26]



Εικόνα 13: Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού. [24]

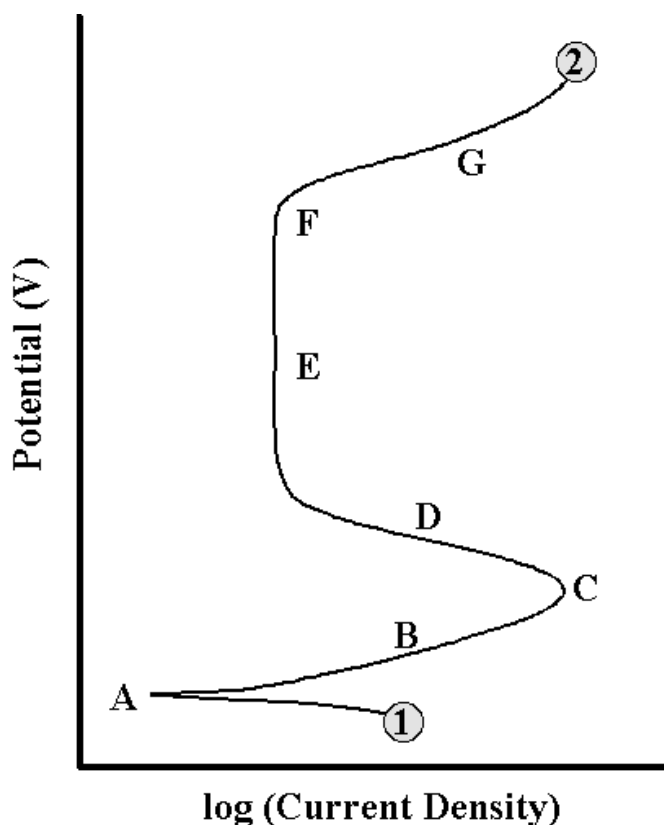
Παρακάτω, φαίνονται οι τύποι των αντιδράσεων που περιεγράφηκαν, όπου το M αντιπροσωπεύει το μέταλλο ή το κράμα που διαβρώνεται, το M^{x+} το ιόν του και το xe^- τον αριθμό των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Οξείδωση: $M \rightarrow M^{x+} + xe^-$ (1)

Αναγωγή: $M_x(OH)_y + ye^- \rightarrow M^+ + yOH$ (2)

2.3.1.1) Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

Η εξαγωγή συμπερασμάτων από τη συγκεκριμένη διαδικασία γίνεται μέσω της καμπύλης της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, που είναι μία καμπύλη I-V. Από αυτήν μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για το ρυθμό της διάβρωσης, την παθητικότητα του μετάλλου ή του κράματος και την ευαισθησία του σε διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) μεταξύ άλλων. Μια τέτοια θεωρητική καμπύλη παρουσιάζεται στην Εικόνα 14. [25]



Εικόνα 14: Θεωρητική καμπύλη ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. [25]

Στη συγκεκριμένη καμπύλη, το ρεύμα αναπαριστά τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, και εκφράζεται ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, ή ως πυκνότητα ρεύματος. [25]

Όπως φαίνεται από την καμπύλη, η διαδικασία της διάβρωσης ξεκινάει από το σημείο 1 και ολοκληρώνεται στο σημείο 2.

Υπάρχουν κάποια σημεία στην καμπύλη, που έχουν ιδιαίτερη σημασία και είναι αναγκαία η αναφορά και εξήγησή τους προκειμένου να κατανοηθεί η διαδικασία της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Αυτά είναι τα εξής:

- **Το σημείο A:** Το δυναμικό που υπάρχει σε αυτό το σημείο ονομάζεται ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (Open Circuit Potential, OCP). Σε αυτό το δυναμικό, το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα. Αυτό σημαίνει ότι το ρεύμα διάβρωσης, όπως φαίνεται και από την καμπύλη, είναι κοντά στο μηδέν.
- **Το καθοδικό τμήμα:** Είναι το τμήμα της καμπύλης κάτω από το OCP. Εκεί, το προς διάβρωση δοκίμιο, είναι αρνητικά φορτισμένο και έτσι πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής, ενώ γίνεται και εισδοχή κατιόντων υδρογόνου σε αυτό.
- **Το ανοδικό τμήμα:** Είναι το τμήμα της καμπύλης πάνω από το OCP. Σε αντίθεση με πριν, εδώ το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται η οξειδωσή του. Στο ανοδικό τμήμα μπορούμε να διακρίνουμε κάποια επιμέρους τμήματα:
 - **Την περιοχή AB:** Σε αυτήν την περιοχή παρατηρείται ότι ενώ έχουμε μικρή αύξηση του δυναμικού, το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Αυτό υποδηλώνει μεγάλη κινητικότητα ηλεκτρονίων, επομένως πραγματοποιείται έντονη διάβρωση του μετάλλου.
 - **Τα σημεία C και D:** Το σημείο C είναι γνωστό ως δυναμικό παθητικοποίησης (Primary Passivation Potential, E_{pp}). Από εκεί και μέχρι το σημείο D, καθώς το δυναμικό αυξάνεται, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται. Αυτό συνεχίζεται μέχρι να φτάσει σε μια χαμηλή τιμή.
 - **Την περιοχή E:** Η περιοχή αυτή ονομάζεται παθητική περιοχή. Αυτό που συμβαίνει στην παθητική περιοχή είναι ότι λόγω των υψηλών τιμών στις οποίες φτάνει το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου, στην επιφάνειά του δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίων (που είναι τα προϊόντα της διάβρωσης), το οποίο εμποδίζει το μέταλλο από το να διαβρωθεί παραπάνω. Έτσι, το μέταλλο λέμε ότι παθητικοποιείται. Η διάβρωσή του θα μπορέσει να συνεχιστεί μόνο αν το στρώμα αυτό καταστραφεί.

➤ **Το σημείο F:** Τέλος, μόλις το δυναμικό φτάσει στο σημείο F, παρατηρείται ραγδαία αύξηση του ρεύματος. Αυτό φαίνεται στην περιοχή G του διαγράμματος που κινείται ανοδικά. Η απότομη αυτή αύξηση οφείλεται συνήθως στην τοπική ή ολική διάσπαση του στρώματος οξειδίων που είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια του μετάλλου, και δρούσε προστατευτικά. Για τον λόγο αυτό, το δυναμικό στο σημείο F ονομάζεται δυναμικό διάσπασης (Breakaway Potential, Ebr). [25]

2.3.2) Μορφές διάβρωσης

Αρχικά, μια γενική κατηγοριοποίηση των διαβρώσεων, τις διακρίνει σε ομοιόμορφες και εντοπισμένες, ανάλογα με τη φύση της προσβολής. Πιο συγκεκριμένα, η ομοιόμορφη διάβρωση εμφανίζεται σε καθαρά μέταλλα και αμαλλάματα, ενώ η εντοπισμένη διάβρωση παρατηρείται σε μέταλλα τεχνικής καθαρότητας που λόγω προσμίξεων, ακαθαρσιών ή ετερογενειών, εμφανίζουν χαμηλή σταθερότητα. [23]

Οι διαβρώσεις όμως χωρίζονται σε ομάδες και ανάλογα με τη μορφή τους. Οι κυριότερες από αυτές φαίνονται στον Πίνακα 5. Σημειώνεται ότι τα ποσοστά εμφάνισης που παρατίθενται, ενδέχεται να μεταβάλλονται σημαντικά με την αλλαγή του περιβάλλοντος της διάβρωσης. [23]

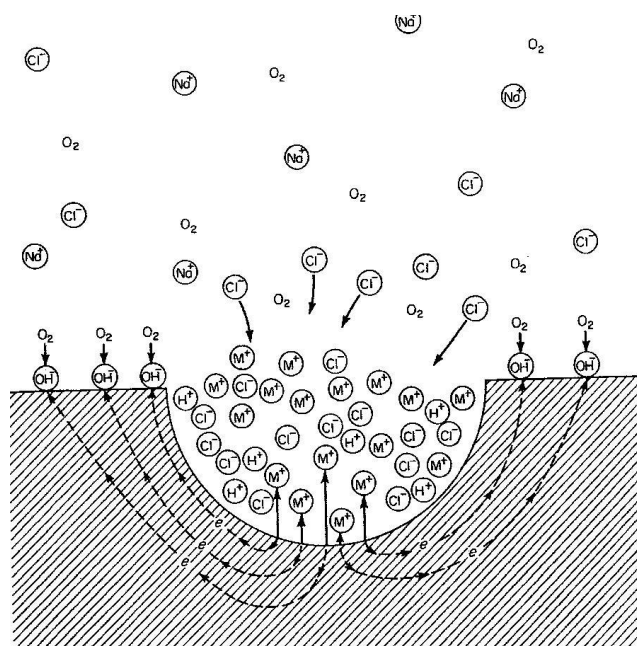
Πίνακας 5: Συχνότητα εμφάνισης διάφορων μορφών διάβρωσης. [23]

Μορφή διάβρωσης	Ποσοστό (%) εμφάνισης	Φύση προσβολής
Γενική διάβρωση	31,5 }	Ομοιόμορφη
Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση }	23,4 }	Εντοπισμένη
Διάβρωση κόπωσης }		
Διάβρωση με βελονισμούς	15,6 }	Εντοπισμένη
Περικρυσταλλική διάβρωση	10,2 }	Εντοπισμένη
Ρευστομηχανική διάβρωση }		Εντοπισμένη
Σπηλαιώδης διάβρωση }	9,0 }	
Διάβρωση από τριβή }		
Διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες	2,3 }	Ομοιόμορφη
Διάβρωση συγκόλλησης	2,3 }	Εντοπισμένη
Θερμογαλβανική διάβρωση }		Εντοπισμένη
Γαλβανική διάβρωση }	2,3 }	Εντοπισμένη
Διάβρωση σε σχισμές	1,8 }	Εντοπισμένη
Εκλεκτική προσβολή	1,1 }	Ομοιόμορφη ή εντοπισμένη
Βλάβη από υδρογόνο	0,5 }	Εντοπισμένη

- Ομοιόμορφη διάβρωση:** Σε αυτή τη μορφή διάβρωσης, που είναι η πιο κοινή, η χημική ή ηλεκτροχημική δράση προχωράει ομοιόμορφα στην εκτεθειμένη επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα σχετικά ισόπαχο στρώμα προϊόντων της διάβρωσης. Εμφανίζεται όταν το μέταλλο έρθει σε επαφή με κάποιο οξύ ή άλλο διάλυμα, αλλά μπορεί να εμφανιστεί και σε ξηρή ατμόσφαιρα. [23]
- Διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion):** Αυτό το είδος της διάβρωσης είναι από τα πιο επικίνδυνα, γιατί καταστρέφει το υλικό μέσω της διάτρησης, ακόμα και όταν αυτή υπάρχει σε πολύ μικρό ποσοστό. Επίσης, είναι αρκετά δύσκολο να εντοπιστεί. Αυτό συμβαίνει γιατί η διάλυση του προϊόντος είναι εκλεκτική και γίνεται με τον τοπικό σχηματισμό εσοχών και κρατήρων. Πολλές φορές μάλιστα, οι βελονισμοί είναι πολύ μικροί σε μέγεθος και μπορεί να καλύπτονται από τα προϊόντα της διάβρωσης, με αποτέλεσμα ο εντοπισμός τους να είναι ακόμα πιο δύσκολος. [23]

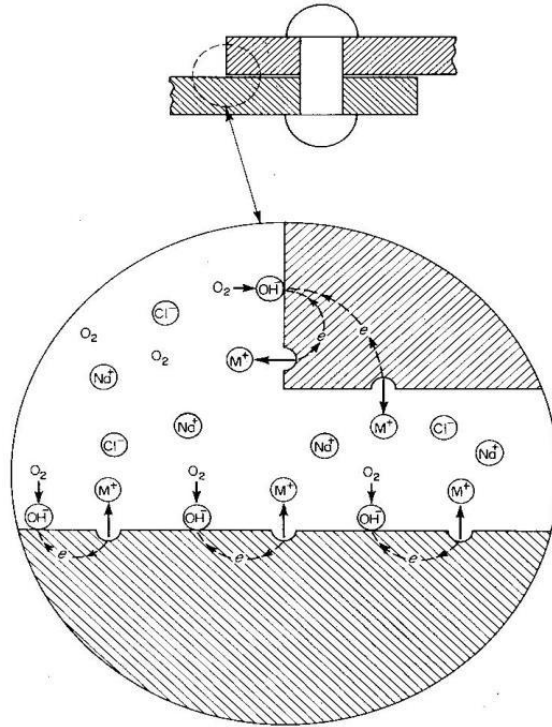
Τα μέταλλα που είναι πιο επιρρεπή σε διάβρωση με βελονισμούς, είναι αυτά που προστατεύονται από λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος

χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Το περιβάλλον που είναι πιο πιθανό να δημιουργήσει διάβρωση με βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων και τα περισσότερα νερά, καθώς και τα υδατικά διαλύματα περιέχουν χλωριόντα σε διάφορες αναλογίες. Τέλος, ο βελονισμός ξεκινάει από την πάνω επιφάνεια γιατί εκεί συγκρατούνται ευκολότερα τα χλωριόντα, και αναπτύσσεται κατά τη διεύθυνση της βαρύτητας. Στην Εικόνα 15 φαίνεται ο μηχανισμός δράσης της διάβρωσης με βελονισμούς. [23]

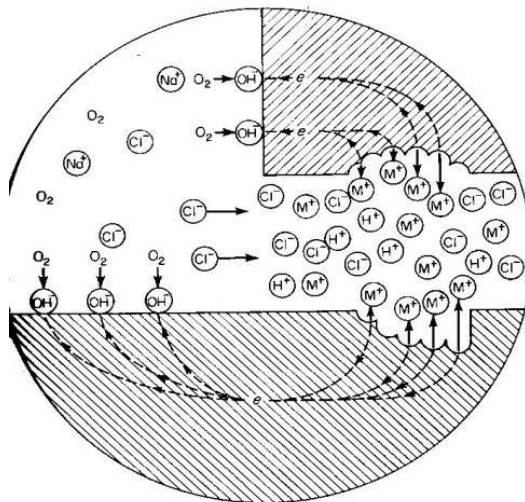


Εικόνα 15: Μηχανισμός διάβρωσης με βελονισμούς. [23]

- Διάβρωση χαραγής (crevice corrosion):** Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης, σχετίζεται γενικά με την παρουσία μικρών ποσοτήτων στάσιμου διαλύματος σε διάφορα διάκενα, όπως σχισμές, κάτω από αποθέσεις άμμου, σκόνης ή προϊόντων διάβρωσης κ.α.. Σε τέτοιες περιοχές, το υγρό μπορεί να εγκλωβιστεί και η ανανέωσή του είναι πολύ δύσκολη. Αυτού του είδους η διάβρωση συναντάται κυρίως σε μέταλλα που οφείλουν την αντοχή τους στη διάβρωση, στη δημιουργία ενός παθητικού φιλμ προστασίας. Το περιβάλλον που ευνοεί την εμφάνισή της είναι και εδώ τα διαλύματα χλωριόντων. Ο βασικός μηχανισμός λειτουργίας της διάβρωσης σε σχισμές, είναι η βαθμιαία όξυνση του υγρού μέσα στη σχισμή, δημιουργώντας εξαιρετικά επιθετικές τοπικές συνθήκες, που καταστρέφουν την παθητικότητα. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνεται ο μηχανισμός της διάβρωσης σε σχισμές. [23, 27]



Εικόνα 16: Διάβρωση σε σχισμές εξαιτίας εμφάνισης κελιού συγκέντρωσης οξυγόνου (αρχικό στάδιο διάβρωσης). [23]



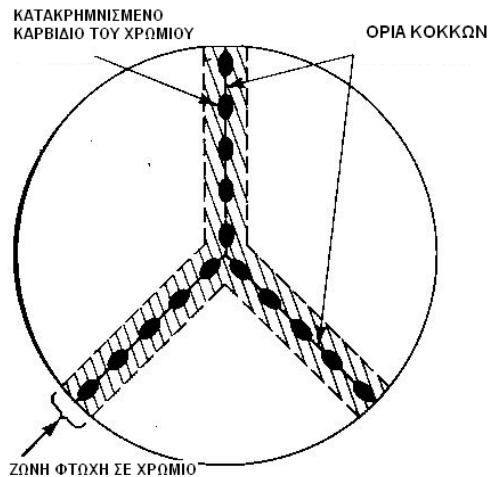
Εικόνα 17: Διάβρωση σε σχισμές εξαιτίας εμφάνισης κελιού συγκέντρωσης οξυγόνου (προχωρημένο στάδιο διάβρωσης). [23]

- Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση:** Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να οριστεί με απλό τρόπο, ως το αποτέλεσμα που προκύπτει από την επαφή μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων όταν βρίσκονται σε ένα αγώγιμο ή διαβρωτικό περιβάλλον. Η διαφορά δυναμικού που προκύπτει μεταξύ τους,

δημιουργεί γαλβανικό στοιχείο και σαν αποτέλεσμα ροή ρεύματος στο σύστημα. Με αυτόν τον τρόπο, το μέταλλο που είναι λιγότερο ανθεκτικό στη διάβρωση, λειτουργεί σαν άνοδος και η ταχύτητα με την οποία διαβρώνεται γίνεται μεγαλύτερη. Αντίθετα, το πιο ανθεκτικό μέταλλο, που παίζει τον ρόλο της καθόδου, διαβρώνεται πιο αργά. Οι ταχύτητες σε αυτές τις συνθήκες ουσιαστικά συγκρίνονται με τις ταχύτητες διάβρωσης των ίδιων μετάλλων, αν δεν βρίσκονταν σε επαφή.

Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί, ότι ο βαθμός διάβρωσης των μετάλλων επηρεάζεται και καθορίζεται και από τη φύση και την επιθετικότητα του περιβάλλοντος της διάβρωσης. Αυτό σημαίνει ότι ενώ το μέταλλο με τη μικρότερη αντίσταση σε ένα περιβάλλον λειτουργεί σαν την άνοδο του ζεύγους, σε κάποιο άλλο περιβάλλον μπορεί οι ρόλοι να αντιστραφούν και να είναι η κάθοδος. [23, 27]

- **Περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion):** Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι ουσιαστικά η διάβρωση που συμβαίνει στα όρια των κόκκων των μετάλλων και των κραμάτων. Τα όρια των κόκκων έχουν γενικά μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια, οπότε είναι πιο εύκολο η διάβρωση να ξεκινήσει από εκεί λόγω της δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου. Στα όρια των κόκκων όμως συγκεντρώνονται και διάφορες ακαθαρσίες και κραματικά στοιχεία. Και σε αυτές τις περιπτώσεις, λόγω του γεγονότος ότι η σύνθεση αυτών των κατακρημνίσεων είναι διαφορετική από τη σύνθεση στο εσωτερικό του κόκκου, πάλι δημιουργείται διαφορετικό δυναμικό και σαν αποτέλεσμα γαλβανικό στοιχείο. Έτσι η διάβρωση στο συγκεκριμένο σημείο, επιταχύνεται και έχει αρνητικές συνέπειες στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Μάλιστα, τα πράγματα μπορούν να γίνουν πολύ χειρότερα αν το μέταλλο υφίσταται και μηχανική τάση. Σε αυτή την περίπτωση, μπορούν να προκληθούν περικρυσταλλικές ρωγματώσεις ακόμα και αν το φορτίο είναι μικρότερο από αυτό της αντοχής του μετάλλου σε εφελκυσμό. Στην Εικόνα 18 φαίνεται ένα παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης. [23, 27]



Εικόνα 18: Μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης. [23]

- Εκλεκτική προσβολή:** Η συγκεκριμένη διαδικασία, η οποία εμφανίζεται και με τον όρο “dealloying” ή αλλιώς “αποκραμάτωση”, περιλαμβάνει την επιλεκτική διάλυση ενός από τα στοιχεία μονοφασικού κράματος ή και μία φάση σε πολυφασικό κράμα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διαφορετικές αυτές περιοχές, είτε πρόκειται για μονοφασικό είτε για πολυφασικό κράμα, παρουσιάζουν διαφορετικό ηλεκτροδιακό δυναμικό. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα σχηματίζουν στερεό διάλυμα. Κατά την εκλεκτική προσβολή, το λιγότερο ευγενές μέταλλο είναι αυτό που θα διαβρωθεί, ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, αλλά μειώνεται η μηχανική του αντοχή. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση, δηλαδή η εκλεκτική απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τον ορείχαλκο. [23,27]

- Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες:** Στην πράξη υπάρχουν τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από τη συνδυασμένη δράση χημικών και μηχανικών παραγόντων. Ανάλογα με τη φύση των μηχανικών δυνάμεων διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις που θα παρουσιαστούν συνοπτικά:

- Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο

 - Διάβρωση εκτριβής ή ρευστομηχανική διάβρωση
 - Σπηλαιώδης διάβρωση

➤ Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο

α) Διάβρωση από τριβή

➤ Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο

α) Διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση

β) Διάβρωση λόγω κόπωσης

γ) Ευθραυστοποίηση λόγω παρουσίας υδρογόνου

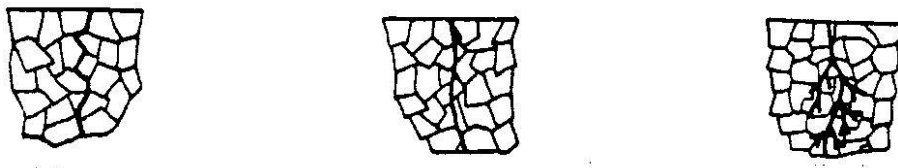
Σε ό,τι αφορά την πρώτη κατηγορία, δηλαδή τη μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο, όπως φαίνεται υπάρχουν δύο περιπτώσεις. Η διάβρωση εκτριβής είναι ουσιαστικά η αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής ενός μετάλλου, λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ του υγρού διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε αιωρούμενα στερεά σωματίδια που περιέχονται στο υγρό, ή και στη μηχανική δράση του ίδιου του υγρού, όπως για παράδειγμα τη δράση που οφείλεται στη ροή του (αν από στρωτή γίνει τυρβώδης η κατάσταση επιδεινώνεται λόγω της μεγαλύτερης ανάδευσης). Η σπηλαιώδης διάβρωση, είναι ουσιαστικά ειδική περίπτωση της διάβρωσης εκτριβής. Όταν η τάση ατμών του υγρού, ξεπεράσει την τοπική στατική πίεση του ρευστού, σχηματίζονται φυσαλίδες ατμού, οι οποίες όταν το ρευστό κινείται με μεγάλη ταχύτητα, σπάνε κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου δημιουργώντας κύματα σύγκρουσης με αυτήν. Τα κύματα αυτά συμβάλλουν στην τοπική καταστροφή της επιφάνειας και έτσι η διάβρωση επιταχύνεται. [23]

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει η διάβρωση από τριβή. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργείται ολίσθηση στη διεπιφάνεια δύο υλικών, εκ των οποίων το ένα ή και τα δύο είναι μεταλλικά. Η ολίσθηση αυτή, είναι παλμική, και αν και η σχετική μετακίνηση των δύο επιφανειών μπορεί να είναι πολύ μικρή - της τάξης των 25μm - η τριβή που δημιουργείται παράγει τρίμματα που δύσκολα απομακρύνονται. Η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα όταν οι δύο επιφάνειες βρίσκονται υπό την επίδραση φορτίου. [23]

Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση ή αλλιώς Stress Corrosion Cracking, η βλάβη από υδρογόνο και η διάβρωση κόπωσης. [23]

Το Stress Corrosion Cracking (SCC), είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει τη συνδυασμένη δράση μιας τοπικής προσβολής λόγω διαβρωτικού μέσου με

εσωτερικές ή εξωτερικές εφελκυστικές τάσεις. Πρακτικά, αν στην επιφάνεια μετάλλου που βρίσκεται εντός διαβρωτικού μέσου, δημιουργηθεί μία εσοχή, είτε λόγω διάβρωσης είτε λόγω μηχανικής κάκωσης, είναι δυνατόν με μηχανική καταπόνηση να επέλθει ψαθυρή θραύση, ακόμα και αν το φορτίο είναι μικρότερο από το 10% του ορίου θραύσης. Αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση που οι τάσεις που δημιουργούνται είναι τάσεις εφελκυσμού. Οι συμπιεστικές τάσεις έχουν προστατευτική δράση. Τελικά, δημιουργούνται λεπτές ρωγμές που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου προκαλώντας σοβαρά προβλήματα. Οι πιθανές πορείες μιας ρωγμής μπορεί να είναι περικρυσταλλικές ή ενδοκρυσταλλικές, όπως φαίνεται στην εικόνα 19. Συνοπτικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν το SCC είναι ο συνδυασμός της προδιάθεσης του μετάλλου, της επιθετικότητας του περιβάλλοντος διάβρωσης και της έντασης των τάσεων. [23, 27]



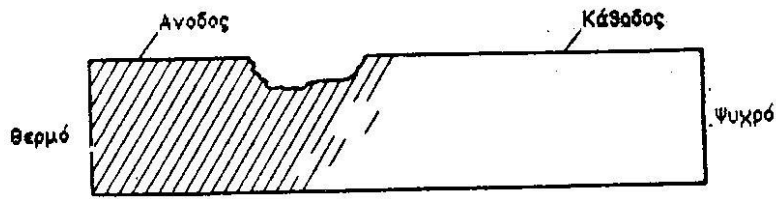
Εικόνα 19: Τρόποι προώθησης της ρωγμής από SCC (περικρυσταλλικός, ενδοκρυσταλλικός, ενδοκρυσταλλικός διακλαδιζόμενος). [23]

Στη διάβρωση λόγω κόπωσης, οι τάσεις που ασκούνται σε συνδυασμό με το διαβρωτικό περιβάλλον, δεν είναι στατικές αλλά κυκλικές. Αυτό σημαίνει ότι η διάβρωση είναι το αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης του διαβρωτικού μέσου και γρήγορα εναλλασσόμενων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Η κόπωση, απουσία διαβρωτικού μέσου προχωράει μέσω τοπικών ολισθήσεων στους κόκκους του μετάλλου λόγω των τάσεων. Έτσι δημιουργούνται βαθμίδες ολίσθησης, με αποτέλεσμα όταν υπάρχει το διαβρωτικό μέσο, η φθορά να επέλθει πιο γρήγορα. Το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργεί διαταραχές κατά μήκος των επιπέδων ολίσθησης και απομακρύνει τα εμπόδια για πλαστική παραμόρφωση. Έτσι

δημιουργούνται αυλάκια διάβρωσης που τελικά οδηγούν σε ενδοκρυσταλλική προσβολή. [23, 27]

Τέλος, υπάρχει η βλάβη που προκαλείται από το υδρογόνο που βρίσκεται σε μορφή ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η βλάβη από υδρογόνο μπορεί να είναι ευθραυστοποίηση από υδρογόνο, δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο, απανθράκωση ή προσβολή από υδρογόνο. Στην ευθραυστοποίηση από υδρογόνο, ατομικό υδρογόνο διεισδύει μέσα στο μέταλλο από την επιφάνεια, και είτε σχηματίζει υδρίδια, είτε ροφάται στις διαταραχές ελαττώνοντας τη δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης. Στην περίπτωση αυτή, το υδρογόνο ασκεί εφελκυστικές τάσεις, ή μπορεί να οδηγήσει σε θραύση σε συνδυασμό με εφελκυστικές τάσεις που προκύπτουν από επιβολή εξωτερικού φορτίου. Στη δημιουργία των φλυκταινών, το ατομικό υδρογόνο μετατρέπεται σε μοριακό, αφού διεισδύσει σε ατέλειες του μετάλλου (π.χ. κενά ή κοιλότητες). Λόγω του γεγονότος ότι το μοριακό υδρογόνο δεν μπορεί να διαχυθεί, αυξάνεται η συγκέντρωση και στη συνέχεια η πίεσή του μέσα στις κοιλότητες, με τελικό αποτέλεσμα τη θραύση. Στην απανθράκωση, το υδρογόνο σε υγρή μορφή και υψηλές θερμοκρασίες, απομακρύνει τον άνθρακα από τους χάλυβες. Τέλος, στην προσβολή από υδρογόνο, έχουμε αντίδραση αποσάθρωσης του μετάλλου που περιέχει οξυγόνο παρουσία υδρογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Και στις τέσσερις περιπτώσεις το υδρογόνο μπορεί να προέρχεται από διαδικασίες όπως επιμεταλλώσεις, καθαρισμούς με οξέα, συγκολλήσεις, καθοδικό καθαρισμό κ.α., όπου μπορεί να έχουμε διάβρωση του ίδιου του μετάλλου, ή και διάβρωση που προκύπτει από την επαφή του μετάλλου με άλλο μέταλλο. [23]

- **Θερμογαλβανική διάβρωση:** Αυτός ο τύπος διάβρωσης προκαλείται όταν στην ίδια κατασκευή, υπάρχουν δύο τμήματα που έχουν μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 20.



Εικόνα 20: Παράσταση θερμογαλβανικής διάβρωσης. [23]

Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε ανομοιόμορφη θέρμανση, διασκορπισμό της θερμότητας ή απευθείας σύνδεση θαμμένων σωλήνων θερμού και ψυχρού νερού του συστήματος οικιακής ύδρευσης. Τότε, δημιουργούνται στο μέταλλο ανοδικές και καθοδικές περιοχές που, όπως και στη γαλβανική διάβρωση, οδηγούν σε τοπική προσβολή. [23]

- Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση:** Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης ξεκινά ή επιταχύνεται από ζωντανούς οργανισμούς, που μπορεί να είναι είτε μικροοργανισμοί (βακτηρίδια), είτε μακροοργανισμοί (πεταλίδες, φύκια κ.α.). Οι οργανισμοί αυτοί απαντώνται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου, στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων και αλλού, και μπορούν να προκαλέσουν ολέθριες ζημιές. Αυτό συμβαίνει μέσω της απελευθέρωσης των παραπροϊόντων διάφορων χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούν οι οργανισμοί αυτοί. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα κατά την αφομοίωση θρεπτικών ουσιών από το περιβάλλον των οργανισμών, και τα παραπροϊόντα τους μπορούν να επιδράσουν στις ανοδικές και καθοδικές δράσεις της διάβρωσης και να μεταβάλλουν την ταχύτητά της. Άλλοι τρόποι με τους οποίους μπορούν να επηρεάσουν οι χημικές αυτές αντιδράσεις, είναι η προσβολή των επιστρωμάτων των μετάλλων, η παραγωγή διαβρωτικών ουσιών και η παραγωγή αποθέσεων είτε ως σωρούς είτε ως εξογκώματα. [23]

- Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής:** Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας, κ.α.. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση

διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων. [23, 28]

2.4) Βιοϋλικά – Βιοεφαρμογές

Όλα αυτά που αναλύθηκαν παραπάνω συνδέονται, καθώς βρίσκουν εφαρμογή στα βιοϋλικά. Σύμφωνα με το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας της Αμερικής (American National Institute of Health), σαν βιοϋλικό ορίζεται οποιαδήποτε ουσία, ή συνδυασμός ουσιών, εκτός της κατηγορίας των φαρμάκων, συνθετικής ή φυσικής προέλευσης, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε χρονικό διάστημα, με σκοπό να αντικαταστήσει μερικά ή εντελώς, ή και να βελτιώσει τη λειτουργία, ενός ιστού, οργάνου ή μιας λειτουργίας του ανθρώπινου σώματος, προκειμένου να διατηρηθεί ή να βελτιωθεί η ποιότητα ζωής του ατόμου. Υπάρχουν πάρα πολλές μορφές βιοϋλικών που εξυπηρετούν διαφορετικές λειτουργίες το καθένα. Μπορεί να είναι πολυμερή, μέταλλα, κεραμικά, φυσικά υλικά ή και σύνθετα υλικά. Σύμφωνα όμως και με τα προηγούμενα κεφάλαια, η παρούσα εργασία θα αναφερθεί σε σύνθετα βιοϋλικά, και συγκεκριμένα σε υλικά που αποτελούνται από μεταλλικό υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα, με επικάλυψη του κεραμικού «υδροξυαπατίτης». [32, 34]

Τα μεταλλικά βιοϋλικά, είτε έχουν επίστρωμα είτε όχι, χρησιμοποιούνται ευρέως σε ορθοπεδικές εφαρμογές. Μάλιστα, ο τομέας αυτός μπορεί να θεωρηθεί και από τις πιο σημαντικές συνεισφορές των ανοξείδωτων χαλύβων στη μοντέρνα ιατρική. Η κίνηση του ανθρώπινου σώματος βασίζεται σε μεγάλο μέρος στο μυοσκελετικό σύστημα, με αποτέλεσμα οποιαδήποτε βλάβη στον σκελετό κάποιου να οδηγεί σε μείωση ή και ολοκληρωτική απώλεια της κίνησης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, τα μεταλλικά εμφυτεύματα, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την ποιότητα ζωής των ασθενών, είτε με ολική αντικατάσταση κάποιας άρθρωσης (π.χ. ισχίο, γόνατο, αστράγαλος, ώμος, αγκώνας, καρπός, δάχτυλα), είτε με συσκευές σταθεροποίησης της ορθοπεδικής βλάβης (π.χ. σύρματα, καρφιά, βίδες, τεχνητούς συνδέσμους, πλάκες κ.α.). Με τη βοήθεια τέτοιων εμφυτευμάτων και της προόδου της ιατρικής, έχει βελτιωθεί σημαντικά ο χρόνος αποκατάστασης των ασθενών και η παραμονή τους στο νοσοκομείο, αλλά και οι πιθανότητες μόνιμης βλάβης ή παραμόρφωσης. [12, 35]

Ανάλογα με το σημείο του σώματος που τοποθετείται, το εκάστοτε εμφύτευμα, πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Οι δύο βασικές ιδιότητες που απαιτείται να έχει οπωσδήποτε ένα μεταλλικό εμφύτευμα, είναι αντίσταση στη διάβρωση και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Η αντίσταση στη διάβρωση είναι πολύ σημαντική, καθώς τα εμφυτεύματα βρίσκονται σε συνεχή επαφή με τα εξωκυττάρια υγρά του ανθρώπινου σώματος. Τα υγρά αυτά αποτελούνται κυρίως από νερό και περιέχουν επιπλέον ηλεκτρολύτες (όπως χλωριόντα Cl^- και ιόντα νατρίου Na^+), σύνθετες ενώσεις (όπως φωσφολιπίδια, χοληστερόλες, πρωτεΐνες, γλυκόζη, αμινοξέα και φυσικά λίπη), οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Υπό κανονικές συνθήκες, το περιβάλλον αυτό είναι ελαφρώς αλκαλικό με $\text{pH}=7,4$. Παρόλα αυτά, οι τραυματισμένοι ιστοί την περίοδο μετά την εγχείρηση είναι πολύ πιθανό να υποστούν κάποια φλεγμονή ή αιμάτωμα, και έτσι το pH μπορεί να πέσει ακόμα και στο 4 με 5 για κάποιο χρονικό διάστημα, μέχρι η ισορροπία στο περιβάλλον γύρω από το εμφύτευμα να επανέλθει. Σε ό,τι αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, είναι γνωστό ότι τα κεραμικά υλικά δεν έχουν ιδιαίτερη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, και γι' αυτόν τον σκοπό δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εμφυτεύματα σε θέσεις του σώματος όπου το φορτίο στο οποίο θα υπόκεινται είναι μεγάλο. Από την άλλη, παρουσιάζουν καλύτερη βιοσυμβατότητα από τους ανοξειδωτους χάλυβες. Έτσι, το ενδιαφέρον της ιατρικής έχει στραφεί στη χρήση κεραμικών επικαλύψεων σε ανοξειδωτους χάλυβες. Με αυτόν τον τρόπο, τα εμφυτεύματα ανταποκρίνονται τόσο στα αυξημένα φορτία στα οποία υπόκεινται (αναφέρεται ενδεικτικά ότι το βάρος που «σηκώνουν» τα ισχία ενός ανθρώπου μπορεί να είναι και μέχρι πάνω από 6 φορές το βάρος του σώματός του), όσο και σε άλλες παραμέτρους, όπως η κόπωση. [12, 32, 36]

Βέβαια, εκτός από τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εμφυτεύματος, πολύ σημαντική είναι και η αλληλεπίδρασή του με τον ξενιστή, δηλαδή με το ανθρώπινο σώμα. Όπως αναφέρθηκε, τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις επικαλύψεις των εμφυτευμάτων, και ιδιαίτερα ο υδροξυαπατίτης που μελετάται στη συγκεκριμένη εργασία, είναι βιοσυμβατά. Παρόλα αυτά, για τον ανθρώπινο οργανισμό τίποτα δεν είναι εντελώς αδρανές και είναι ιδιαίτερα εχθρικός σε οποιοδήποτε ξένο προς

αυτόν υλικό. Ως εκ τούτου, είναι υψίστης σημασίας τόσο η επίδραση του ανθρώπινου περιβάλλοντος στο εμφύτευμα, όσο και το ανάποδο. [12]

Στις περισσότερες εφαρμογές, τα εμφυτεύματα βρίσκονται σε επαφή με κύτταρα και ιστούς για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Είναι φυσικό λοιπόν να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και του ξένου υλικού. Μετά την επαφή του εμφυτεύματος με ιστό ή αίμα, η επιφάνειά του καλύπτεται σε δευτερόλεπτα από πρωτεΐνες που προέρχονται από τα περιβάλλοντα σωματικά υγρά. Με αυτές τις πρωτεΐνες αλληλεπιδρούν υποδοχείς της κυτταρικής μεμβράνης, και με αυτόν τον τρόπο τα κύτταρα «επικοινωνούν» με το εξωτερικό τους περιβάλλον και «αντιλαμβάνονται» την αλλαγή σε αυτό. Οι ιστοί, που αποτελούνται επίσης από κύτταρα, αντιδρούν και αυτοί στην είσοδο του ξένου σώματος στο περιβάλλον τους. Τα κύτταρά τους, χρειάζονται μία στερεή επιφάνεια στην οποία προσκολλώνται για να επιτευχθεί έτσι η βιωσιμότητα, η ανάπτυξη, η μετανάστευση και η διαφοροποίησή τους. Το ρόλο αυτό παίζει το εμφύτευμα και άρα τα χαρακτηριστικά του επηρεάζουν την προσκόλληση αυτή. Πιο συγκεκριμένα, παράγοντες όπως το σχήμα και το μέγεθος του εμφυτεύματος, η φύση της επιφάνειάς του, η σχετική κίνηση μεταξύ αυτού και του περιβάλλοντος ιστού, η διάβρωση που μπορεί να υποστεί, αλλά και τα πιθανά προϊόντα αυτής της διάβρωσης, επηρεάζουν σημαντικά την αλληλεπίδραση αυτή. [12, 38]

Στην πράξη, όταν ένα εμφύτευμα εισέλθει χειρουργικά στον ανθρώπινο οργανισμό, το εσωτερικό περιβάλλον διαταράσσεται αρκετά. Η άμεση αντίδραση του σώματος, είναι η δημιουργία στρωμάτων ινώδους ιστού μεταξύ του εμφυτεύματος και του υγιούς ιστού. Αυτή είναι η γενική περίπτωση, πιο συγκεκριμένα όμως, οι αντιδράσεις του σώματος μπορεί να διαφέρουν, όπως και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η σύνδεση. Στους παρακάτω πίνακες φαίνεται η αντίδραση που μπορεί να έχει ο περιβάλλον ιστός ανάλογα με το εμφύτευμα, αλλά και ο τύπος της σύνδεσης των δύο. Οι πίνακες αφορούν κεραμικές επιφάνειες. [12, 32]

Πίνακας 6: Μορφές αντιδράσεων μεταξύ κεραμικού εμφυτεύματος και περιβάλλοντος ιστού.

[37]

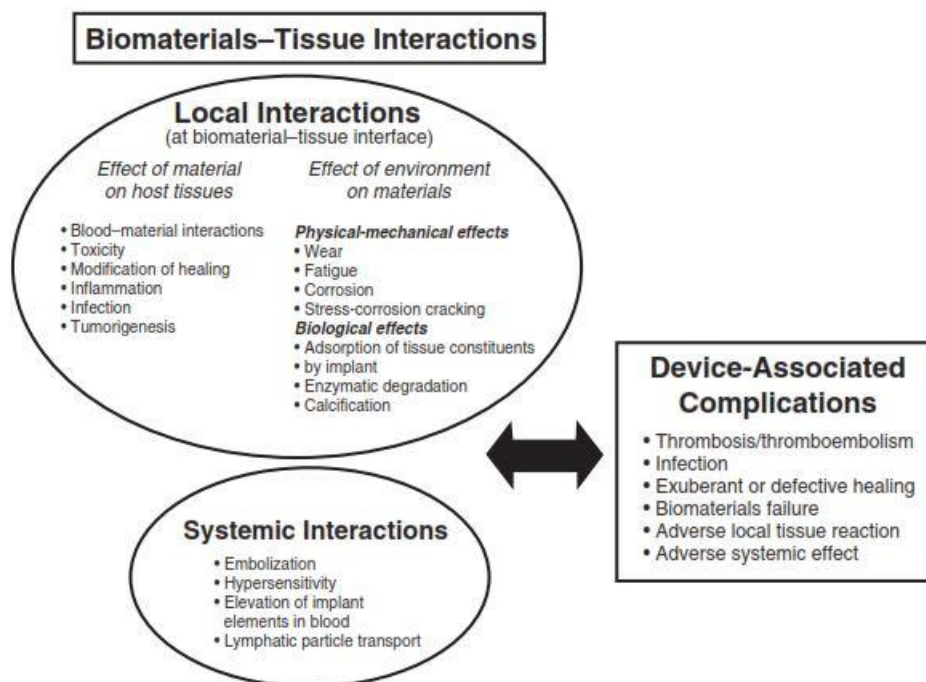
Types of Implant–Tissue Response
If the material is toxic, the surrounding tissue dies.
If the material is nontoxic and biologically inactive (nearly inert), a fibrous tissue of variable thickness forms.
If the material is nontoxic and biologically active (bioactive), an interfacial bond forms.
If the material is nontoxic and dissolves, the surrounding tissue replaces it.

Πίνακας 7: Μορφές σύνδεσης κεραμικού εμφυτεύματος και περιβάλλοντος ιστού. [37]

Types of Bioceramic–Tissue Attachment and Their Classification	
Type of attachment	Example
1. Dense, nonporous, nearly inert ceramics attach by bone growth into surface irregularities by cementing the device into the tissues or by press-fitting into a defect (termed “morphological fixation”).	Al_2O_3 (Single crystal and polycrystalline)
2. For porous inert implants, bone ingrowth occurs that mechanically attaches the bone to the material (termed “biological fixation”).	Al_2O_3 (Polycrystalline) Hydroxyapatite-coated porous metals
3. Dense, nonporous surface-reactive ceramics, glasses, and glass-ceramics attach directly by chemical bonding with the bone (termed “bioactive fixation”).	Bioactive glasses Bioactive glass-ceramics Hydroxyapatite
4. Dense, nonporous (or porous) resorbable ceramics are designed to be slowly replaced by bone.	Calcium sulfate (Plaster of Paris) Tricalcium phosphate Calcium-phosphate salts

Τα περισσότερα εμφυτεύματα, εξυπηρετούν πολύ καλά τον σκοπό τους, και μάλιστα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, δεν πρέπει να παραβλέπουμε το γεγονός ότι συχνά μπορεί να υπάρξουν επιπλοκές, που αφορούν είτε την αντίδραση του ασθενούς στο εμφύτευμα ή και το αντίθετο. Οι επιπλοκές αυτές μπορεί να επηρεάσουν και τον ασθενή και το εμφύτευμα, με αποτέλεσμα τη βλάβη

του εμφυτεύματος και σε ακραίες περιπτώσεις, τον θάνατο του ασθενή. Προέρχονται σχεδόν πάντα από τις αλληλεπιδράσεις των ιστών με το εμφύτευμα, οι οποίες πάντα υπάρχουν. [37]



Εικόνα 21: Πιθανές αλληλεπιδράσεις βιοϋλικού – ιστού. [37]

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 21, οι πιθανές επιπλοκές μπορεί να είναι αρκετές και διαφόρων ειδών. Σε ό,τι αφορά τον ξενιστή, ενδεικτικά αναφέρεται ότι μπορεί να υπάρξει τοξικότητα, φλεγμονή, μόλυνση, ακόμα και ογκογένεση. Το εμφύτευμα από την άλλη, μπορεί να υποστεί διάβρωση, κόπωση ή εργοδιάβρωση, ενώ από βιολογικής πλευράς μπορεί να υπάρξει απορρόφηση των συστατικών του ιστού από το εμφύτευμα, αποικοδόμηση των ενζύμων και ασβεστοποίηση. [37]

Τέλος, αναφέρεται, ότι για να επιτευχθούν βέλτιστες ιδιότητες στο εμφύτευμα, υπάρχουν κάποιοι μεταλλουργικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως το μικρό μέγεθος των κόκκων του ωστενίτη (αυτό θα βοηθήσει σημαντικά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και ειδικά στην αύξηση της αντίστασης στην

κόπωση), η μείωση στο ελάχιστο του ποσοστού των κατακρημνίσεων άνθρακα και των μεταλλικών εγκλεισμάτων, η απουσία δ-φερρίτη και η απουσία διαφορισμού. Τα παραπάνω αφορούν φυσικά το μεταλλικό υπόστρωμα του εμφυτεύματος. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί η κεραμική επικάλυψη αναλύθηκαν, στο βιολογικό τους κομμάτι, παραπάνω. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης έχουν αναφερθεί επίσης σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι πρέπει να υπάρχει καλή προσκόλληση του κεραμικού στο υπόστρωμα με όσο λιγότερες ρωγμές γίνεται. [12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1) Περιγραφή υλικού

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την εργασία ήταν υπερωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας SMO 254 (UNS Number S31254). Ο χάλυβας χρησιμοποιήθηκε σε δύο μορφές: επικαλυμμένος με υδροξυαπατίτη σε μορφή σκόνης με τη μέθοδο του ψεκασμού πλάσματος (plasma spray) και χωρίς επικάλυψη. Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα ακριβή χαρακτηριστικά του χάλυβα (Πίνακας 8), αλλά και της σκόνης του υδροξυαπατίτη (Πίνακας 9). Σημειώνεται ότι η θερμική επικάλυψη του χάλυβα δεν πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά της επικάλυψης, είναι αναγκαίο να αναφερθούν γιατί θα βοηθήσουν στην εκτίμηση των αποτελεσμάτων στη συνέχεια.

Πίνακας 8: Χημική σύσταση SMO 254 που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα. [10]

Σύσταση (% κβ.)										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti
0,012	0,360	0,470	0,019	0,001	20,020	18,160	5,980	0,214	0,650	0,001

Ο χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε είχε παραλειφθεί από την Avesta Polarit Stainless. Σε ό,τι αφορά την επικάλυψη του υδροξυαπατίτη που είχε προηγηθεί, χρησιμοποιήθηκε σκόνη $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Medipure powder της MEDICOAT AG (LOT-NO: MF/04-4501) με μέγεθος κόκκου $-125 \mu\text{m} + 45\mu\text{m}$ και καθαρότητα $>95\%$. Η ονομαστική σύσταση της σκόνης υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον Πίνακα 9. Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ψεκασμού πλάσματος. Για τον σκοπό αυτό είχε χρησιμοποιηθεί η μηχανή πλάσματος της εταιρίας PRAXAIR Surface Technologies που περιελάμβανε όπλο τύπου SG100.

Πίνακας 9: Χημική σύσταση σκόνης υδροξυαπατίτη που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη. [10]

Σύσταση (ppm)							
As	Cd	Hg	Pb	Mg	Mn	Fe	Βαρέα μέταλλα (σύνολο)
<1	<1	<1	<1	2785	130	149	<30

3.2) Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, έγινε μια αναγνωριστική παρατήρηση του υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πριν τη διαδικασία διάβρωσης. Εκεί παρατηρήθηκε τόσο η επιφάνεια του επικαλυμμένου χάλυβα, όσο και δοκίμιο χάλυβα χωρίς επικάλυψη, σε cross section μετά από ηλεκτροχημική προσβολή. Στη συνέχεια, κόπηκαν με τη βοήθεια δισκοτόμου Struers Discotom, 12 δοκίμια χάλυβα, 6 με επικάλυψη και 6 χωρίς. Ακολούθησε διάβρωση με ποτενσιοδυναμική πόλωση σε διάλυμα Hanks', και για τα 12 δοκίμια, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (25 και 37°C) και τρία διαφορετικά pH (3,7 και 5,65). Κατόπιν, τα δοκίμια παρατηρήθηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM), και τέλος ταυτοποιήθηκαν και οι φάσεις τους στο Περιθλασίμετρο Ακτίνων Χ (X-Ray Diffractometer – XRD).

3.2.1) Προετοιμασία δοκιμίων

Τα αρχικά δοκίμια που είχαν παραλειφθεί πριν γίνει η επικάλυψη, ήταν διαμορφωμένα σε δοκίμια εφελκυσμού. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική, περιλαμβάνει και επικαλυμμένο χάλυβα, αλλά και χωρίς επικάλυψη, και μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: στα δοκίμια που παρατηρήθηκαν στο SEM χωρίς να διαβρωθούν, και σε αυτά που υποβλήθηκαν σε διάβρωση και στη συνέχεια μελετήθηκαν στο SEM και στο XRD. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε τόσο επικαλυμμένος χάλυβας, όσο και χωρίς επικάλυψη.

Το αρχικό υλικό κόπηκε με τη βοήθεια δισκοτόμου τύπου Struers Discotom σε 12 μικρότερα δοκίμια (6 με επικάλυψη και 6 χωρίς), διαστάσεων 1,5x3cm με σκοπό να γίνει διάβρωση. Το ονομαστικό πάχος του χάλυβα ήταν 3,2mm. Το πλάτος του 1,5cm επιλέχθηκε ώστε να υπάρχει αρκετός χώρος για τη διάβρωση που θα

πραγματοποιηθεί. Κόπηκαν επίσης άλλα δύο δοκίμια από το αρχικό υλικό ίδιων διαστάσεων για παρατήρηση στο SEM.

Κατά την κοπή των επικαλυμμένων δοκιμίων, το αρχικό δοκίμιο τυλίχτηκε με μεμβράνη για να μην επηρεαστεί η ευαίσθητη επικάλυψη από το λιπαντικό του δισκοτόμου.

Μετά την κοπή, όλα τα δοκίμια λειάνθηκαν σε τροχό στις άκρες, οι οποίες είχαν προκύψει από την κοπή τους, για να απομακρυνθούν οποιαδήποτε μεταλλικά ρινίσματα είχαν προκύψει από την κοπή. Τέλος, μετά από κάθε διαδικασία, τα δοκίμια πλένονταν.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, πριν ξεκινήσει η κυρίως πειραματική διαδικασία, μελετήθηκαν στο SEM δύο δοκίμια χωρίς να έχουν διαβρωθεί. Το ένα ήταν δοκίμιο με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και παρατηρήθηκε η επιφάνειά του. Το δεύτερο ήταν δοκίμιο του ανοξειδωτού χάλυβα χωρίς επικάλυψη και παρατηρήθηκε σε κάθετη τομή (cross section).

Για το δοκίμιο χωρίς επικάλυψη που παρατηρήθηκε σε cross section, χρειάστηκε να γίνει κάποια προετοιμασία πριν μελετηθεί στο SEM. Η προετοιμασία αυτή περιελάμβανε εγκιβωτισμό του δοκιμίου με σκοπό να λειανθεί, στη συνέχεια ηλεκτροχημική προσβολή και τέλος, παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο για να διαπιστωθεί αν η προσβολή ήταν επιτυχής.

Ο εγκιβωτισμός έγινε σε κατάλληλο καλούπι στο οποίο το δοκίμιο τοποθετήθηκε κάθετα και στο κέντρο του πυθμένα με τη βοήθεια ειδικού στηρίγματος για να παραμείνει όρθιο, λόγω της μικρής διατομής του. Ο εγκιβωτισμός πραγματοποιήθηκε με κατάλληλη ρητίνη της εταιρείας MetPrep, και τη βοήθεια σκληρυντή. Η αναλογία ρητίνης-σκληρυντή για να είναι κατάλληλο το μείγμα που θα προκύψει, είναι 6 σταγόνες σκληρυντή για κάθε 10mL ρητίνης.

Μετά τον εγκιβωτισμό το καλούπι απομακρύνθηκε και ακολούθησε λείανση του δοκιμίου. Το δοκίμιο λειάνθηκε σε υδρόψυκτο τροχό λείανσης μονοαξονικά περιστρεφόμενο. Τα χαρτιά λείανσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου και χρησιμοποιήθηκαν με την εξής σειρά: 220, 400, 800, 1200, 2000 gritt. Κάθε φορά που το χαρτί άλλαζε, το δοκίμιο πλενόταν με

οινόπνευμα και στεγνωνόταν με θερμό αέρα ώστε να απομακρύνονται τυχόν υπολείμματα, ενώ το περιστρέφουμε κατά 90° για το επόμενο χαρτί, με σκοπό να εξαλειφθούν οι γραμμές λείανσης που έχουν προκληθεί από τα προηγούμενα χαρτιά.

Με την ολοκλήρωση της λείανσης, ακολούθησε ηλεκτροχημική προσβολή του δοκιμίου με σκοπό τη διάβρωση της επιφάνειάς του για να παρατηρηθεί αργότερα στο SEM. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι οξαλικό οξύ 10%, ενώ η τάση ήταν 2V και η ένταση του ρεύματος 0,01-0,02A. Το δοκίμιο χρησιμοποιήθηκε σαν άνοδος και σαν κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτο δοχείο μέσα στο οποίο ήταν τοποθετημένο το διάλυμα προσβολής. Η προσβολή έγινε σταδιακά, ενώ ενδιάμεσα το δοκίμιο παρατηρούνταν στο οπτικό μικροσκόπιο για να αποφευχθεί η υπερβολική προσβολή του και η εξαφάνιση κάποιας φάσης. Στο τέλος κάθε δοκιμής το δοκίμιο πλενόταν με νερό και καθαριζόταν με οινόπνευμα για να σταματήσει η δράση του χημικού. Συγκεκριμένα, η προσβολή ξεκίνησε με 30sec. Στη συνέχεια έγιναν 3 διαδοχικές προσβολές διάρκειας 1min η κάθε μία, 2 προσβολές διάρκειας 1min η μία, ακόμα 2 διάρκειας 1min η μία, άλλη μία διάρκειας 1min και τέλος 2 διάρκειας 30sec η μία.

Τέλος, το δοκίμιο παρατηρήθηκε σε μεταλλογραφικό οπτικό μικροσκόπιο τύπου Olympus BX 41M TRI, για να διαπιστωθεί η επιτυχής προσβολή, και μετά ακολούθησε παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) τύπου Jeol 6380LV, επιταχυνόμενης τάσης 20kV και για τα δύο δοκίμια.

3.2.2.) Διάβρωση

Τα 12 δοκίμια που κόπηκαν στον δισκοτόμο, υποβλήθηκαν στη συνέχεια σε διάβρωση ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Η διάβρωση έγινε σε ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο ως άνοδος χρησιμοποιούνταν το εκάστοτε δοκίμιο, και ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας (αδρανές). Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε τέτοιο σημείο του κελιού, ώστε να γίνει διάβρωση σε ένα συγκεκριμένο κυκλικό τμήμα του επιφάνειας 1cm^2 . Σημειώνεται ότι κατά τη διάβρωση των

επικαλυμμένων δοκιμίων, χρειάστηκε η πίσω πλευρά του δοκιμίου (σε σχέση με την πλευρά της διάβρωσης), να λειανθεί σε ένα μικρό μέρος της. Αυτό έγινε γιατί ο υδροξυαπατίτης εμπόδιζε το ρεύμα να περάσει. Έτσι, μετά τη λείανση το ηλεκτρόδιο ερχόταν σε επαφή με τον χάλυβα, επιτρέποντας στο ρεύμα να περάσει στο δοκίμιο. Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλινα. Σε ό,τι αφορά το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Hanks' Balanced Salt Solution, 10x, τροποποιημένο και χωρίς ασβέστιο, μαγνήσιο ή διττανθρακικό νάτριο της εταιρίας Sigma-Aldrich. Το συγκεκριμένο διάλυμα επιλέχθηκε επειδή προσομοιάζει τις συνθήκες του ανθρώπινου σώματος, ενώ το scan rate της διάβρωσης ορίστηκε στο 1mV/sec. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα συστατικά του διαλύματος Hanks'.

Πίνακας 10: Χημική σύσταση διαλύματος Hanks' 10x. [29]

NaCl	KCl	Glucose	KH₂PO₄	Na₂HPO₄	Phenol Red
80g/L	4g/L	10g/L	600mg/L	475mg/L	170mg/L

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 12 διαβρώσεις, σε 3 διαφορετικά pH (5,65, 7 και 3), 2 διαφορετικές θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και δύο διαφορετικούς τύπους δοκιμίων, αυτά με την επικάλυψη υδροξυαπατίτη και αυτά χωρίς την επικάλυψη.

Για να γίνουν οι διαβρώσεις, όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Hanks'. Το ονομαστικό pH του διαλύματος, όπως παραλήφθηκε, ήταν 5,65, γι' αυτό και η πρώτη διάβρωση πραγματοποιήθηκε σε αυτό το pH. Το pH του ανθρώπινου σώματος είναι ουδέτερο, δηλαδή 7, ενώ υπάρχουν και κάποια μέρη του, όπως το στομάχι, που έχουν όξινο περιβάλλον. Αυτοί είναι και οι λόγοι που τα άλλα δύο pH που επιλέχθηκαν ήταν το 7 και το 3. Σε ό,τι αφορά τις θερμοκρασίες, η μία είναι η θερμοκρασία δωματίου, και οι 37°C είναι η φυσιολογική θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος.

Για να αλλάξει το pH του διαλύματος Hanks', χρειάστηκε να γίνουν κάποιες προσθήκες. Στην περίπτωση που το pH θέλαμε να γίνει ίσο με 7, προστέθηκε στο

διάλυμα αραιό NaOH 0,5M. Η προσθήκη έγινε με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση, ενώ το pH μετριόταν συνεχώς με πεχάμετρο. Όταν το pH έφτασε στην επιθυμητή τιμή, σταματήσαμε να προσθέτουμε NaOH. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και για να γίνει το pH ίσο με 3, μόνο που εδώ αντί για NaOH προστέθηκε αραιό HCl 0,5M. Για να γίνει η διάβρωση στο κελί, κάθε φορά χρειαζόνταν περίπου 250mL διαλύματος.

Με το πέρας της διαδικασίας της διάβρωσης, τα αποτελέσματα λήφθηκαν υπό τη μορφή καμπυλών ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, που θα σχολιαστούν παρακάτω.

3.2.3) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) της JEOL και τύπου JSM-6380LV, συνδεδεμένο με στοιχειακό αναλυτή της Oxford Instruments τύπου INCA x-sight. Το συγκεκριμένο όργανο φαίνεται στην Εικόνα 22.



Εικόνα 22: Scanning Electron Microscope της JEOL τύπου JSM-6380LV. [40]

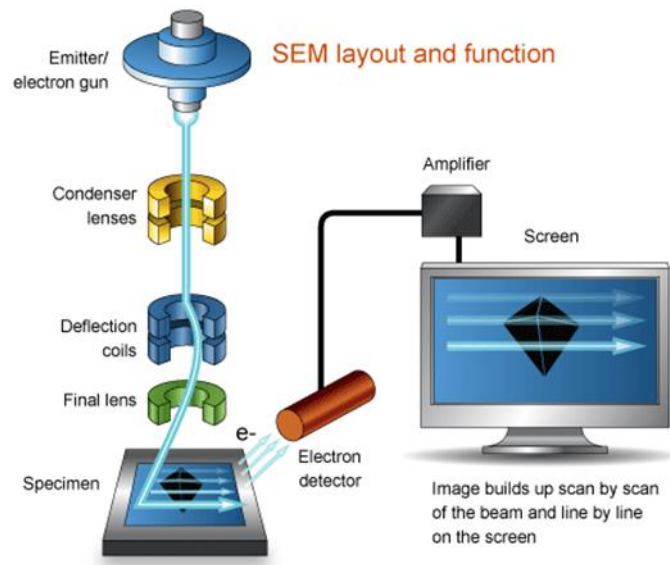
Γενικά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών σε λεπτομερή κλίμακα. Ακόμα, σε συνδυασμό με κατάλληλα

συστήματα μικροανάλυσης χρησιμεύει στην τοπική στοιχειακή ανάλυση της υπό παρατήρηση εικόνας. [40]

Η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων. Τα βασικά μέρη, από τα οποία αποτελείται ένα SEM είναι τα ακόλουθα: (α) στήλη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, (β) σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, (γ) θάλαμος, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα, (δ) αντλία κενού και (ε) σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης. Τα ηλεκτρόνια παράγονται εντός της στήλης παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία λειτουργεί υπό κενό ($<10^{-3}$ Pa), από ένα σύρμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται δυναμικό 0-30kV. [40]

Η στήλη λειτουργεί υπό κενό για δύο κυρίως λόγους: πρώτον, διότι το νήμα βολφραμίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες θα καιγόταν και δεύτερον, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα συγκρούονταν τα ηλεκτρόνια με τα μόρια του αέρα και η δέσμη θα παρουσίαζε σκέδαση. [40]

Η παραγόμενη δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), διερχόμενη μέσα από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, περνώντας μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα, σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα πηνία είναι τοποθετημένα σε ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνησή της στην κατεύθυνση x και το άλλο στην κατεύθυνση y. Τα πηνία ελέγχονται μέσω της γεννήτριας σάρωσης, η οποία συνδέεται με την οθόνη και τον έλεγχο μεγέθυνσης. [40]



Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση διάταξης SEM. [40]

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

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

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

Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια: είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων, βάθους 0,1-1μm. Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5keV έως 50keV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z)

των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, οι φωτεινές περιοχές της εικόνας που λαμβάνεται αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, οι σκοτεινές σε ελαφριά στοιχεία και οι απόλυτα μαύρες περιοχές απεικονίζουν οπές. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αφορούν τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.

Ακτίνες Χ: παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος σε βάθος έως 2μm. Όταν ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο προερχόμενο από ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα καλύπτει το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία (ακτίνες - Χ). Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. [40]

Για το συγκεκριμένο πείραμα, στο SEM παρατηρήθηκε η επιφάνεια των 12 δοκιμίων που διαβρώθηκαν, αλλά και ενός επικαλυμμένου δοκιμίου χωρίς διάβρωση, ενώ παρατηρήθηκε σε cross section και ένα δοκίμιο του SMO 254 επίσης χωρίς να διαβρωθεί. Κατά την παρατήρηση λήφθηκαν εικόνες δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με σκοπό τη μελέτη της μικροδομής και της επιφάνειας του υλικού, που θα σχολιαστούν αργότερα. Σημειώνεται, ότι στην περίπτωση της μελέτης της επιφάνειας των επικαλυμμένων με υδροξυαπατίτη δοκιμίων ανοξειδωτού χάλυβα (τόσο των διαβρωμένων, όσο και των μη), η λειτουργία του οργάνου πραγματοποιήθηκε σε χαμηλό κενό (30Pa).

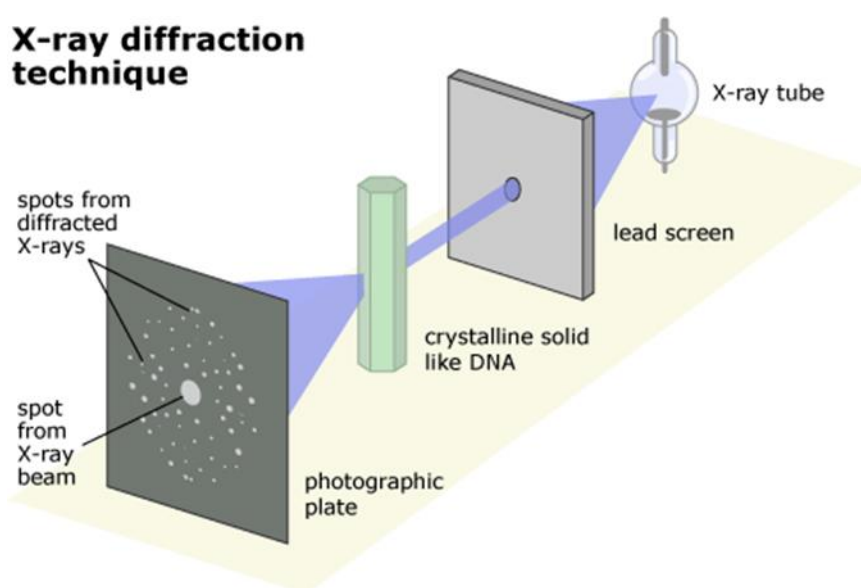
3.3.5) Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD)

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού των υλικών, καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d

των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg : $n \lambda = 2d \sin \theta$, όπου n η τάξη περίθλασης. [39]

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπάνω ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες Χ). [39]

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Τα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ . [39]



Εικόνα 24: Τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ. [39]

Μελετώντας τα peak του ακτινοδιαγράμματος που παίρνουμε από το όργανο και συσχετίζοντάς τα με τους πίνακες X Ray Powder Diffraction βρίσκουμε τις αποστάσεις d του κρυστάλλου του αναλυμένου δείγματος και αναγνωρίζουμε για πιο ορυκτό πρόκειται. [39]

Για την ανάλυση των φάσεων που υπήρχαν στην επιφάνεια των δοκιμών μετά τη διάβρωση, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D8 FOCUS της Bruker. Το XRD έφερε λάμπα χαλκού (CuK_α) με ακτινοβολία μήκους κύματος $1,5406\text{\AA}$, δυναμικό 40kV και ένταση ρεύματος 40mA . Το γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμών, μετρούμενο σε γωνία 2θ , ήταν από 10° έως 100° . Η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης ήταν $0,02^\circ/\text{sec}$.



Εικόνα 25: Περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D8 FOCUS της Bruker. [39]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

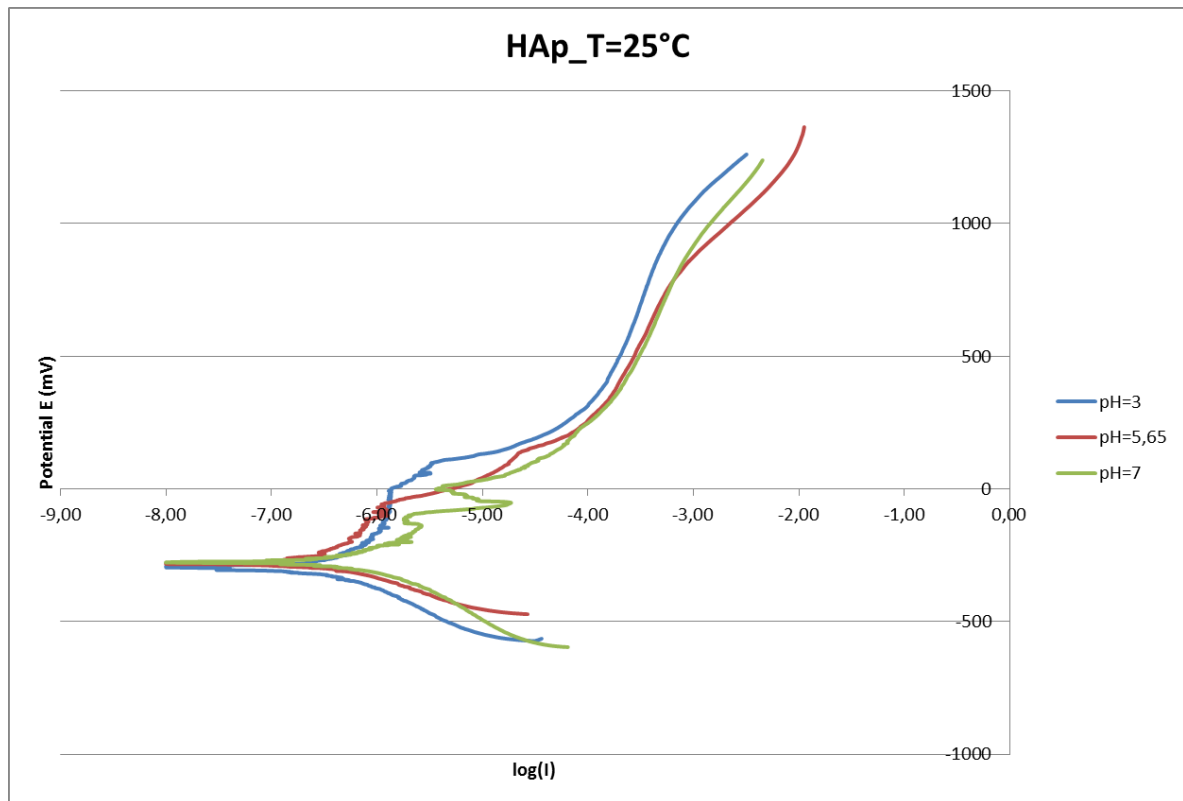
Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας και ταυτόχρονα θα σχολιαστούν. Αρχικά θα παρατεθούν οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης που προέκυψαν από τη διάβρωση, στη συνέχεια οι εικόνες της μικροδομής από το SEM και τέλος οι καμπύλες του XRD.

4.1) Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

Οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δε θα παρουσιαστούν ξεχωριστά, αλλά σε συγκριτικά διαγράμματα για να μπορέσουμε να καταλάβουμε καλύτερα την επίδραση του pH και των διαφορετικών θερμοκρασιών στην αλλοίωση, τόσο των επικαλυμμένων με υδροξυαπατίτη δοκιμίων, όσο και αυτών που δεν έχουν επικάλυψη. Συγκεκριμένα παρακάτω παρατίθενται 4 συνολικά διαγράμματα. Τα δύο αφορούν τα δοκίμια που έχουν επικάλυψη, και τα άλλα δύο αυτά που δεν έχουν. Σε κάθε διάγραμμα η μεταβλητή που είναι σταθερή είναι η θερμοκρασία και αυτό που μεταβάλλεται είναι το pH. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαγράμματα και τα χαρακτηριστικά τους πιο συμπυκνωμένα και επιγραμματικά.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά συγκριτικών διαγραμμάτων με τις καμπύλες διάβρωσης.

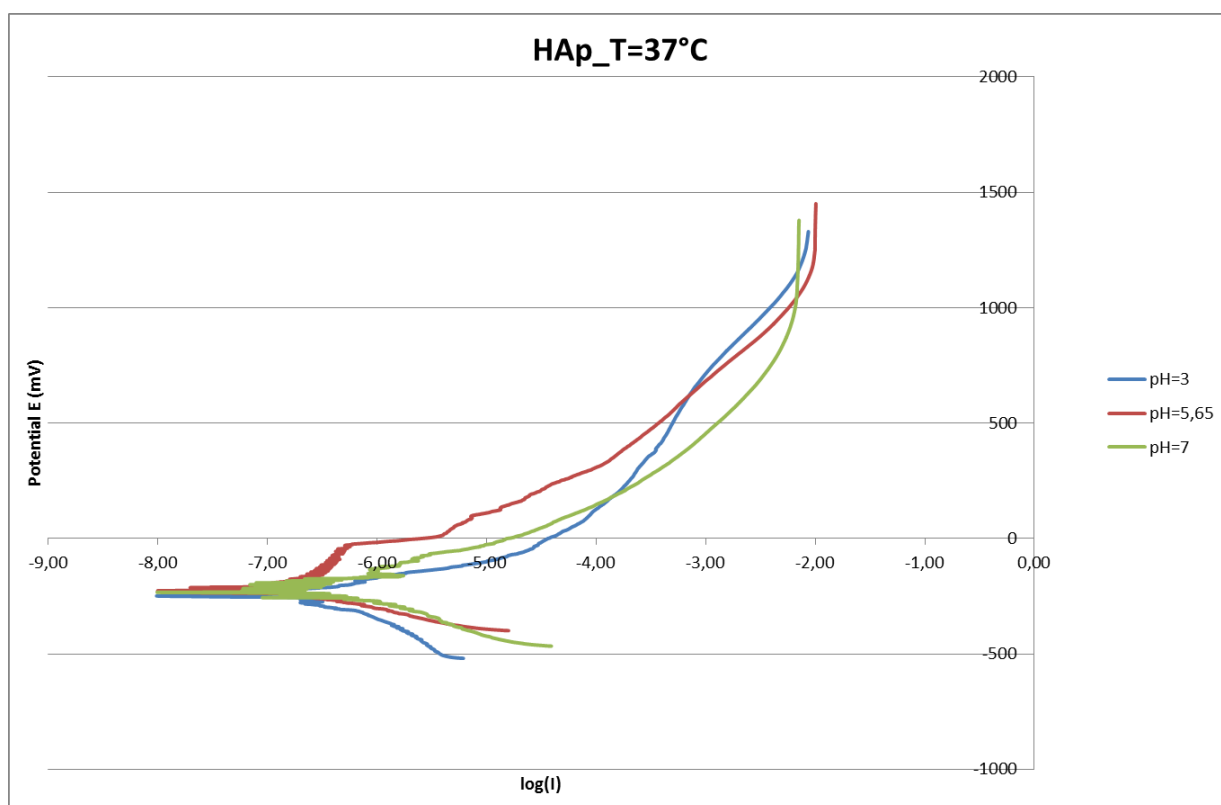
Διάγραμμα	Επικάλυψη HAp	Θερμοκρασία (°C)	pH
1	ΝΑΙ	25	3, 5,65, 7
2	ΝΑΙ	37	3, 5,65, 7
3	ΟΧΙ	25	3, 5,65, 7
4	ΟΧΙ	37	3, 5,65, 7



Διάγραμμα 1: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη για $T=25^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3$, $5,65$ και 7 κατά σειρά.

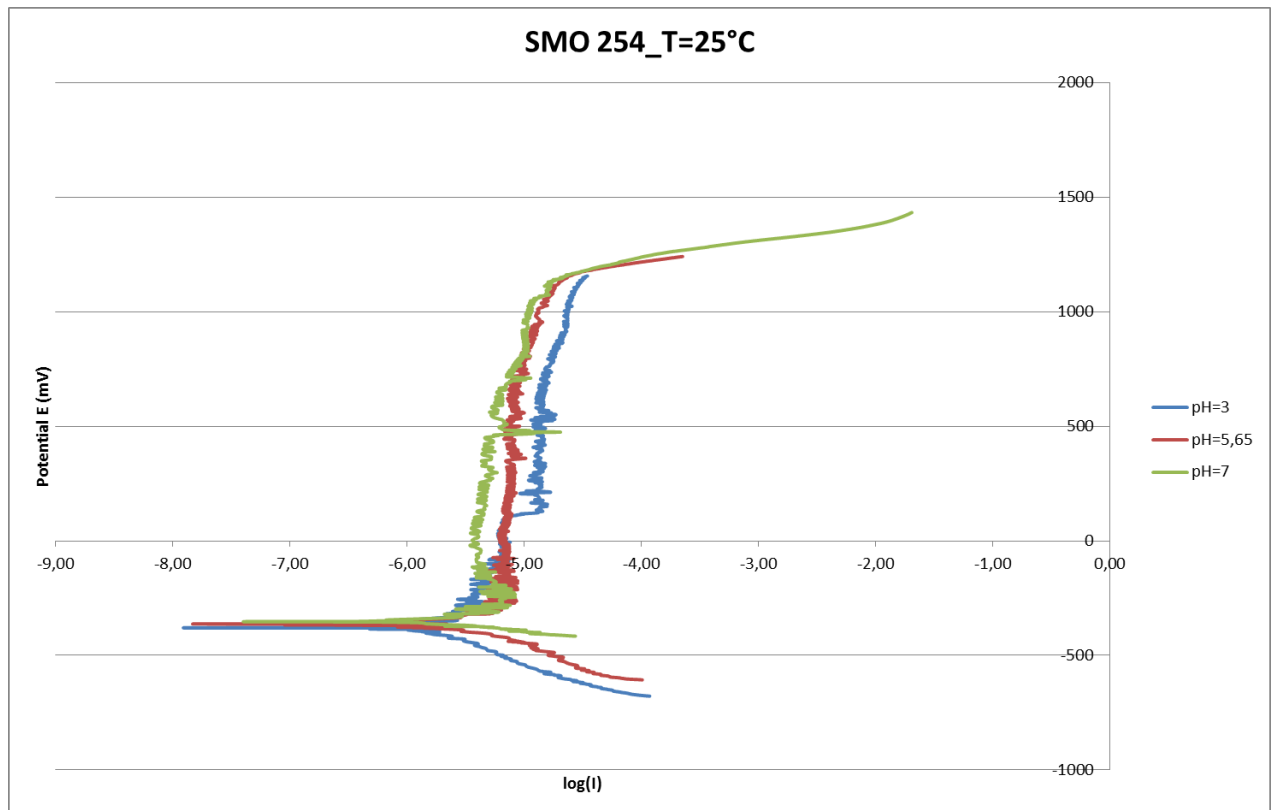
Στο παραπάνω διάγραμμα, φαίνονται συγκριτικά οι τρεις καμπύλες διάβρωσης που προέκυψαν για τον επικαλυμμένο χάλυβα, για θερμοκρασία 25°C και τρία διαφορετικά pH . Αρχικά, ένα σημείο της καμπύλης που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης, που από εδώ και πέρα θα αναφέρεται ως OCP. Από το σημείο αυτό και πάνω ξεκινάει η διάβρωση του δοκιμίου. Στο Διάγραμμα 1 παρατηρείται ότι τα OCP για τα τρία διαφορετικά pH διαφέρουν ελάχιστα. Συγκεκριμένα έχουμε: $\text{OCP}_{\text{pH}=3}=-296\text{mV}$, $\text{OCP}_{\text{pH}=5,65}=-283\text{mV}$ και $\text{OCP}_{\text{pH}=7}=-277\text{mV}$. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι πιο εύκολα διαβρώνεται το δοκίμιο με το $\text{pH}=3$, γιατί έχει το πιο αρνητικό OCP. Αυτό συμβαίνει διότι όσο πιο δεξιά βρίσκεται η «μύτη» του OCP, βλέπουμε από την καμπύλη ότι περνάει περισσότερο ρεύμα, άρα η διάβρωση πραγματοποιείται χωρίς εμπόδια. Σε ό,τι αφορά το εύρος της παθητικής περιοχής, φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο $\text{pH}=3$ και μικρότερη στο $\text{pH}=5,65$. Αυτό σημαίνει ότι το δοκίμιο σε $\text{pH}=5,65$ έχει πιο χαμηλό δυναμικό διάσπασης, ενώ το δοκίμιο σε $\text{pH}=3$ φαίνεται να σχημάτισε ένα πιο ισχυρό στρώμα οξειδίων που χρειάστηκε υψηλότερο δυναμικό για να

διασπαστεί. Η καμπύλη του pH=7, φαίνεται να σχηματίζει δύο μικρές παθητικές περιοχές, μία στα -136mV και μία στα -60mV, γεγονός που σημαίνει ότι ενώ αρχικά «έσπασε» το προστατευτικό οξείδιο και ξεκίνησε η διάβρωση, στη συνέχεια ξανασηματίστηκε και «ξαναέσπασε» αργότερα. Τέλος, με βάση τη θέση της κάθε καμπύλης, μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για το πόσο εύκολα διαβρώθηκε το κάθε δοκίμιο. Όσο πιο δεξιά είναι μετατοπισμένη η καμπύλη στο σημείο που ξεκινάει η διάβρωση, τόσο περισσότερο ρεύμα διαπερνάει το δοκίμιο, πράγμα που σημαίνει ότι η διάβρωση είναι εύκολη. Παρόλα αυτά, στο Διάγραμμα 1 παρατηρούμε ότι δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα με βάση τη θέση της καμπύλης, καθώς και οι τρεις βρίσκονται στο ίδιο σημείο. Συμπερασματικά βέβαια, θα μπορούσαμε να πούμε ότι στη συγκεκριμένη συγκριτική προσέγγιση, το χαμηλό pH διευκολύνει τη διάβρωση.



Διάγραμμα 2: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη για T=37°C και pH=3, 5,65 και 7 κατά σειρά.

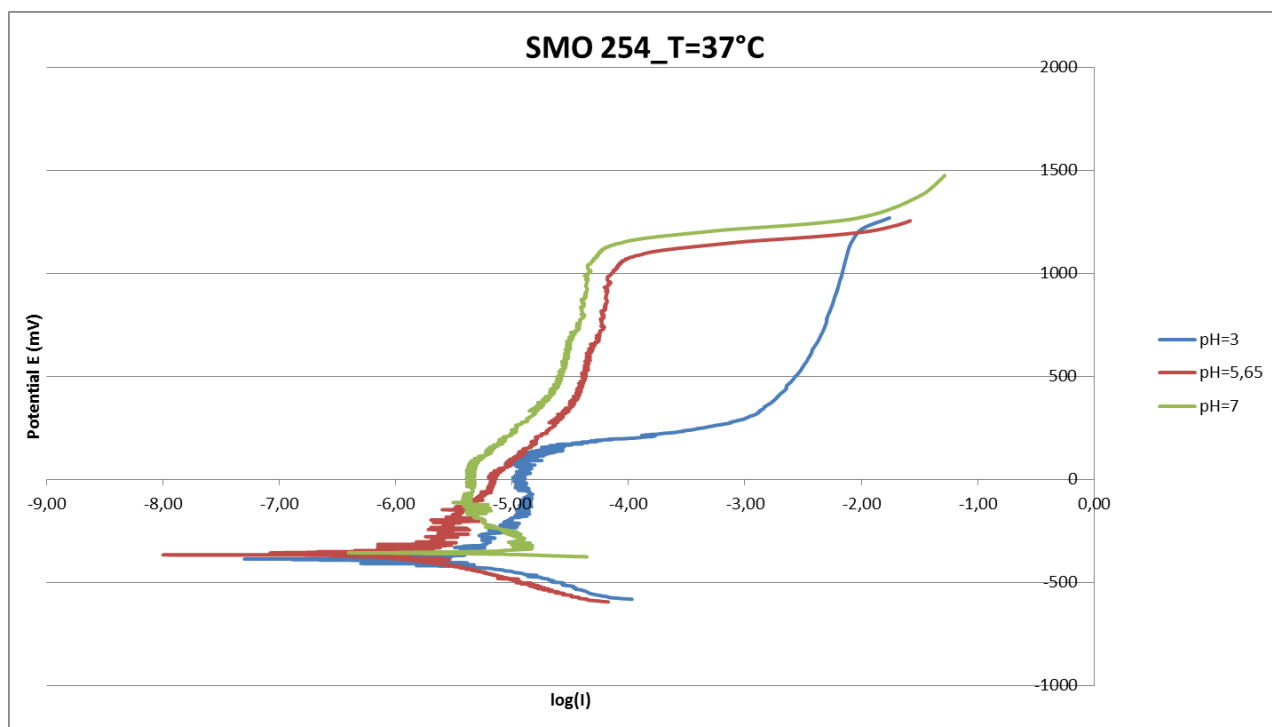
Το Διάγραμμα 2 απεικονίζει συγκριτικά τις καμπύλες διάβρωσης του επικαλυμμένου χάλυβα για θερμοκρασία 37°C και τρία διαφορετικά pH. Συγκρίνοντας τα OCP των τριών δοκιμίων ($OCP_{pH=3}=-249mV$, $OCP_{pH=5,65}=-228mV$, $OCP_{pH=7}=-233mV$), διαπιστώνουμε ότι και πάλι αυτό που διαβρώνεται πιο εύκολα είναι το δοκίμιο σε pH=3. Βέβαια, όπως και πριν το συμπέρασμα που βγήκε από τα OCP δεν είναι αντιπροσωπευτικό, καθώς όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 2, η «μύτη» που σχηματίζουν οι τρεις καμπύλες είναι πρακτικά στο ίδιο σημείο. Σε ό,τι αφορά την παθητική περιοχή, παρατηρούνται και στα τρία δοκίμια σχεδόν ανύπαρκτες παθητικές περιοχές. Συγκεκριμένα, στα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε pH=3 και 7, φαίνεται το ανοδικό τμήμα της καμπύλης να ξεκινάει κατευθείαν, χωρίς παθητική περιοχή. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάβρωση, δεν σχηματίστηκε προστατευτικό στρώμα οξειδίων. Από την άλλη, στο δοκίμιο που διαβρώθηκε σε pH=5,65, παρατηρείται πολύ μικρή παθητική περιοχή, με δυναμικό διάσπασης ίσο με -28mV. Δεν φαίνεται ξεκάθαρα ποια από τις τρεις καμπύλες είναι μετατοπισμένη πιο δεξιά. Στην πραγματικότητα όμως, δεν έχει μεγάλη σημασία στη συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς η όποια διαφορά είναι ανεπαίσθητη. Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε, ότι οι συμπεριφορές των τριών δοκιμίων είναι παραπλήσιες, οπότε μπορεί με μια επιφύλαξη να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι και εδώ πιο εύκολα διαβρώνεται το δοκίμιο χάλυβα με επικάλυψη σε pH=3 και θερμοκρασία 37°C, λόγω του αρνητικότερου OCP.



Διάγραμμα 3: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα SMO 254 για $T=25^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.

Στο Διάγραμμα 3 φαίνονται οι τρεις καμπύλες που προέκυψαν από τη διάβρωση του SMO 254 χωρίς επικάλυψη υδροξυαπατίτη σε θερμοκρασία 25°C . Με μια πρώτη ματιά, βλέπουμε ότι και τα τρία δοκίμια παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες παθητικές περιοχές, σε αντίθεση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των δύο προηγούμενων διαγραμμάτων. Μάλιστα, στα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε $\text{pH}=3$ και 7 , φαίνεται σε κάποια σημεία της παθητικής περιοχής, το προστατευτικό στρώμα οξειδίων να «σπάει» και στη συνέχεια να ξαναδημιουργείται. Αυτό φαίνεται πιο έντονα στο δοκίμιο σε $\text{pH}=3$ στα 87mV . Επίσης, παρατηρούμε ότι και στις τρεις καμπύλες, το δυναμικό διάσπασης βρίσκεται κοντά στα 1140mV , αρκετά υψηλότερα δηλαδή συγκριτικά με τα επικαλυμμένα δοκίμια. Οι παρατηρήσεις αυτές εξηγούνται από το γεγονός ότι ο SMO 254 είναι ένας ισχυρά κραματωμένος χάλυβας με πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, οπότε είναι σχετικά δύσκολο να διαβρωθεί. Σε ό,τι αφορά το ανοδικό τμήμα των καμπυλών, βλέπουμε ότι είναι πολύ πιο μικρό σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα. Με βάση το OCP, μπορούμε να πούμε ότι και εδώ πιο εύκολα διαβρώνεται το δοκίμιο σε $\text{pH}=3$. Τα αντίστοιχα OCP είναι:

$OCP_{pH=3}=-378mV$, $OCP_{pH=5,65}=-363mV$ και $OCP_{pH=7}=-353mV$. Θα μπορούσαμε λοιπόν και εδώ να πούμε, ότι το δοκίμιο που παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά στις συγκεκριμένες συνθήκες, είναι το δοκίμιο που διαβρώθηκε σε $pH=3$.



Διάγραμμα 4: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 για $T=37^{\circ}C$ και $pH=3, 5,65$ και 7 κατά σειρά.

Τέλος, στο Διάγραμμα 4, φαίνονται οι τρεις καμπύλες των δοκιμών χάλυβα χωρίς επικάλυψη για τα τρία διαφορετικά pH σε θερμοκρασία $37^{\circ}C$. Από τα τρία OCP ($OCP_{pH=3}=-386mV$, $OCP_{pH=5,65}=-366mV$, $OCP_{pH=7}=-356mV$), βλέπουμε ότι το δοκίμιο που διαβρώνεται πιο εύκολα είναι, όπως και στις άλλες περιπτώσεις, το δοκίμιο που διαβρώθηκε σε $pH=3$. Μπορούμε επομένως να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι το pH , και συγκεκριμένα το όξινο περιβάλλον, παίζει αρνητικό ρόλο στη διάβρωση του SMO 254, είτε αυτός καλύπτεται από υδροξυαπατίτη, είτε όχι. Παρόλα αυτά όμως, βλέπουμε ότι πιο λίγο ρεύμα για να ξεκινήσει η διάβρωση, χρειάζεται το δοκίμιο σε $pH=5,65$. Σε ό,τι αφορά τις παθητικές περιοχές των δοκιμών, και οι τρεις παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται να σχηματίζουν δύο παθητικές περιοχές. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει γιατί την πρώτη φορά δεν επήλθε ολική διάσπαση των προστατευτικών οξειδίων, αλλά τοπική. Οπότε

χρειάστηκε περισσότερη ενέργεια για την ολική διάσπαση των προϊόντων της διάβρωσης. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται πιο έντονα στην μπλε καμπύλη ($pH=3$), όπου οι δύο παθητικές περιοχές ξεχωρίζουν πολύ η μία από την άλλη. Γενικά, οι παθητικές περιοχές των δοκιμίων, έχουν αρκετά μεγάλο εύρος, σημάδι της δυσκολίας να διασπαστεί το στρώμα οξειδίων που εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου. Συμπερασματικά, όπως αναφέρθηκε, την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά την παρουσιάζει το δοκίμιο σε $pH=7$, ενώ τα άλλα δύο έχουν παρόμοιες συμπεριφορές και χειρότερες από το προαναφερθέν.

Ένα πρώιμο συμπέρασμα που θα μπορούσαμε να βγάλουμε μελετώντας μόνο τις καμπύλες διάβρωσης, είναι ότι γενικά, το όξινο περιβάλλον – που στην περίπτωσή μας είναι το διάλυμα Hanks' με $pH=3$ – επηρεάζει αρνητικά την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του χάλυβα SMO 254, τόσο στην περίπτωση που έχει το επίστρωμα υδροξυαπατίτη, όσο και χωρίς αυτό. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι σε όλες τις συνθήκες, τα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε $pH=3$, παρουσίασαν τη χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στα δοκίμια χωρίς επικάλυψη, εμφανίστηκαν αρκετά μεγάλες παθητικές περιοχές, κάτι που δε συνέβη στα επικαλυμμένα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ο χάλυβας, σαν μεταλλικό υλικό, παθητικοποιείται έντονα. Το φαινόμενο αυτό μάλιστα, είναι θετικό για την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, καθώς το στρώμα των οξειδίων που καλύπτει το υλικό κατά την παθητικοποίηση, εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωσή του. Φαίνεται δε, ότι σε γενικές γραμμές, τα ανοδικά τμήματα των καμπυλών των δοκιμίων χωρίς επικάλυψη, ξεκινούν λίγο πάνω από τα 1000mV, ενώ στα επικαλυμμένα, το ανοδικό τμήμα, δηλαδή η κυρίως διάβρωση, έχει ήδη ξεκινήσει από δυναμικά λίγο πάνω από το μηδέν. Αυτό δείχνει ότι ίσως η επικάλυψη να μην είναι τόσο απαραίτητη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Σε ό,τι αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, δεν μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα από τις καμπύλες διάβρωσης, καθώς συγκρίνοντας τα δοκίμια με επικάλυψη σε 25 και 37°C, και αντίστοιχα τα δοκίμια χωρίς επικάλυψη σε 25 και 37°C, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, τα παραπάνω συμπεράσματα αφορούν μόνο το ένα κομμάτι του πειράματος και δεν μπορούν ακόμα να γενικευθούν αν δεν

επιβεβαιωθούν και από τις μικρογραφίες του SEM, και τα αποτελέσματα του XRD, που θα αναλυθούν στη συνέχεια.

4.2) Μικρογραφίες SEM

Στη συνέχεια θα παρατεθούν μικρογραφίες για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά και θα αναλυθούν. Οι μικρογραφίες συνοδεύονται και από στοιχειακή ανάλυση, όπου χρειάζεται. Πριν προχωρήσουμε στα διαβρωμένα δοκίμια, που είναι και το θέμα της συγκεκριμένης εργασίας, θα μελετηθούν δύο μη διαβρωμένα δοκίμια, ένα επικαλυμμένο και ένα χωρίς επικάλυψη, για να μπορέσουν στη συνέχεια να συγκριθούν ως προς τη διάβρωση με τα διαβρωμένα. Σημειώνεται ότι όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια, και τα διαβρωμένα αλλά και το μη διαβρωμένο, έχουν μελετηθεί στο SEM σε συνθήκες χαμηλού κενού (30Pa).

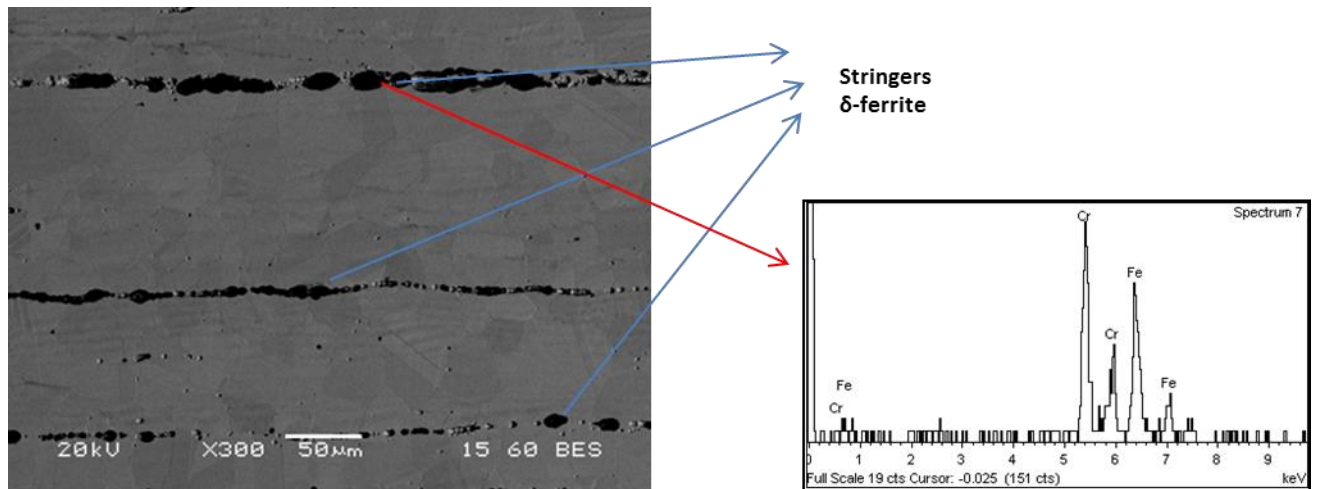
- **SMO 254 as received**

Στον Πίνακα 12, φαίνεται η γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση του SMO 254, όπως παραλήφθηκε χωρίς να έχει γίνει διάβρωση.

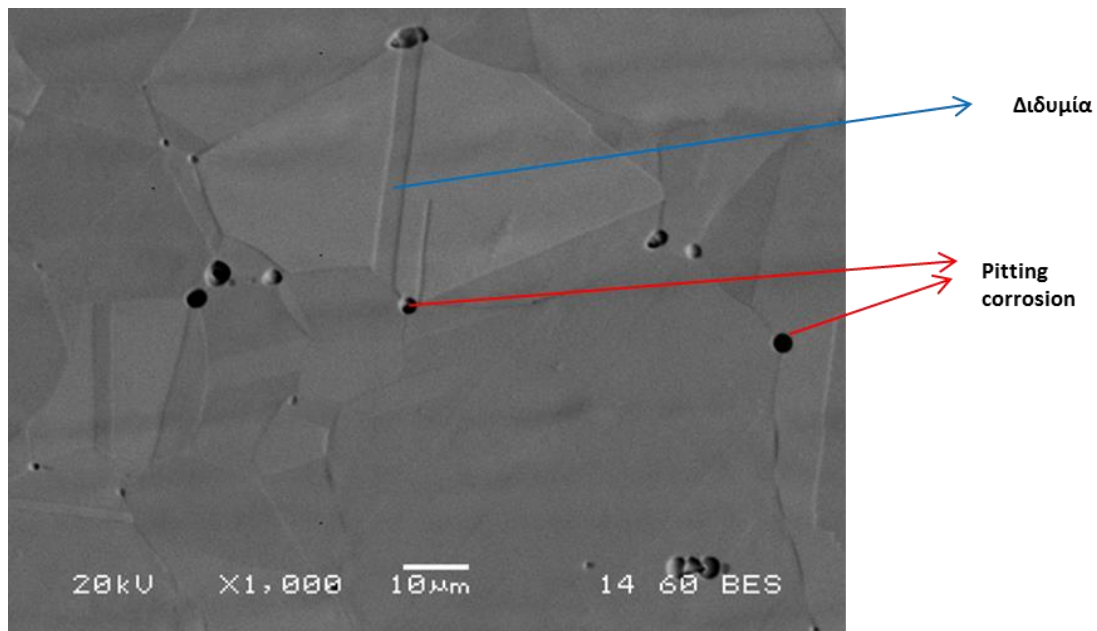
Πίνακας 12: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση SMO 254 as received.

Element	Weight %
Si	0,58
Cr	19,80
Mn	0,75
Fe	54,82
Ni	17,74
Mo	6,31
Totals	100,00

Οι μικρογραφίες του υλικού που ακολουθούν είναι σε κάθετη τομή (cross section).



Εικόνα 26: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x300).



Εικόνα 27: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x1000).

Και στις δύο εικόνες φαίνονται ξεκάθαρα οι ευμεγέθεις ισαξονικοί κόκκοι ωστενίτη. Μάλιστα, στην Εικόνα 27, παρατηρούνται και οι χαρακτηριστικές διδυμίες των κόκκων του ωστενίτη. Στην Εικόνα 26 φαίνονται οι γραμμές έλασης του υλικού, ενώ παρατηρείται και μία φάση που έχει διαβρωθεί πιο πολύ, η οποία πιθανολογείται ότι είναι δ-φερρίτης. Υπάρχει pitting corrosion σε κάποια όρια των κόκκων, αλλά και σε σημεία που ενώνονται τρεις κόκκοι μαζί, όπως φαίνεται στην Εικόνα 27.

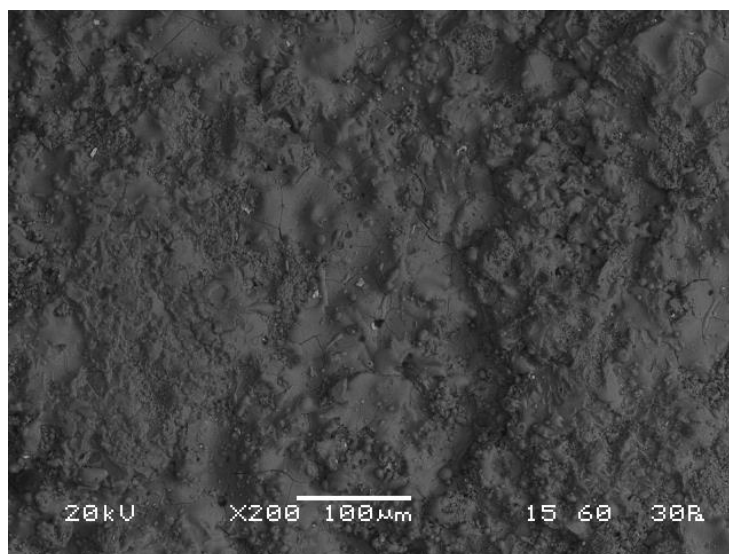
- **SMO 254 με επικάλυψη HAρ**

Στον Πίνακα 13 φαίνεται η γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση του επικαλυμμένου με υδροξυαπατίτη χάλυβα, πριν από τη διάβρωση.

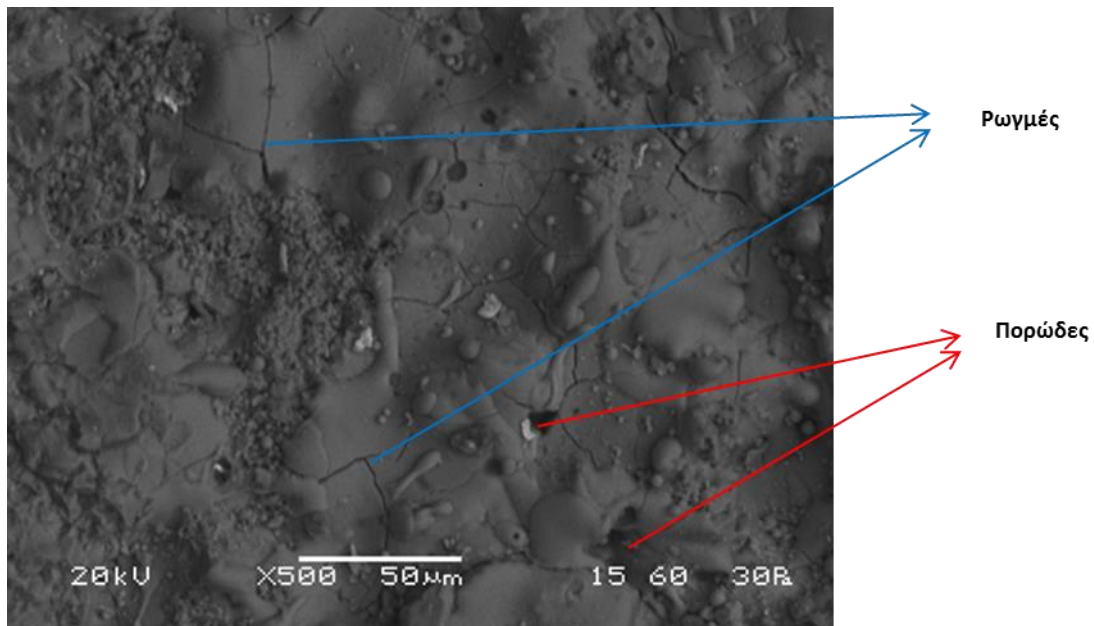
Πίνακας 13: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη πριν τη διάβρωση.

Element	Weight %
O	47,80
P	15,22
Ca	36,98
Totals	100,00

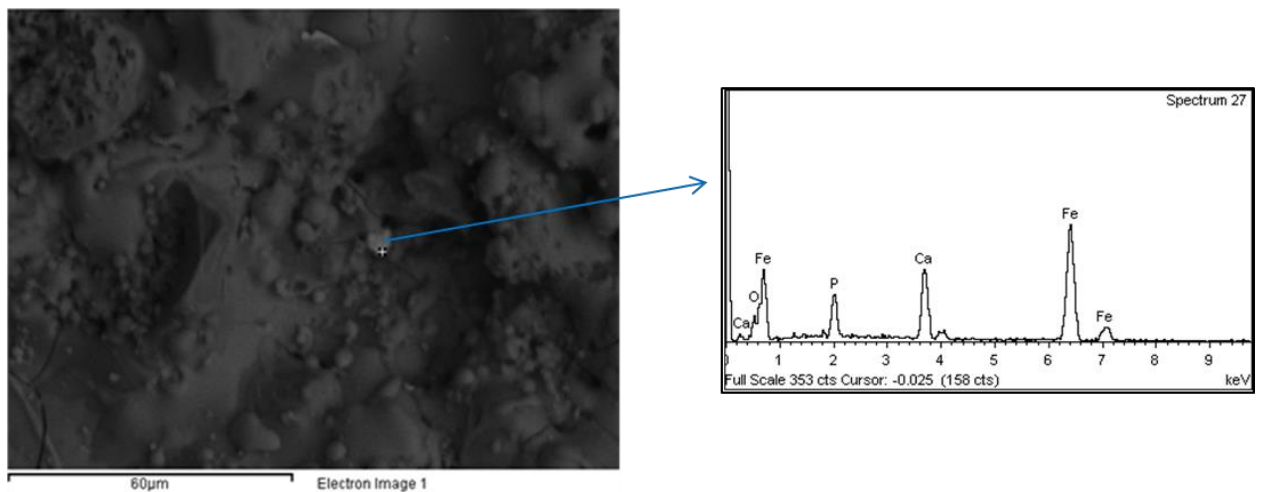
Οι μικρογραφίες του υλικού που ακολουθούν έχουν παρατηρηθεί σε συνθήκες χαμηλού κενού στο SEM, για να προστατευθεί η επικάλυψη του υδροξυαπατίτη.



Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x200).



Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση (x500).



Εικόνα 30: Μικρογραφία SEM του μητρικού υλικού (SMO 254) με επικάλυψη υδροξυαπατίτη, χωρίς να έχει υποστεί διάβρωση.

Στο επικαλυμμένο με υδροξυαπατίτη δοκίμιο που δεν έχει διαβρωθεί, έγινε, όπως αναφέρθηκε, παρατήρηση σε low vacuum, και παρατηρήθηκε η επιφάνειά του, σε αντίθεση με το προηγούμενο. Η επικάλυψη που έχει γίνει φαίνεται ότι είναι αρκετά καλή, καθώς στο μικροσκόπιο παρατηρείται μόνο υδροξυαπατίτης και σε ελάχιστα σημεία αποκαλύπτεται το υπόστρωμα του SMO 254 (Εικόνα 30), γεγονός που δείχνει ότι το υπόστρωμα είναι πλήρως καλυμμένο και δεν έχει κενά. Αυτό

επαληθεύεται και από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση του Πίνακα 13. Επίσης, φαίνεται το έντονο ανάγλυφο της επιφάνειας, καθώς και το πορώδες με τη μορφή κάποιων μαύρων τρυπών. Τέλος, είναι φανερές και κάποιες ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί στην κεραμική επικάλυψη, γεγονός πολύ συνηθισμένο σε τέτοιες περιπτώσεις.

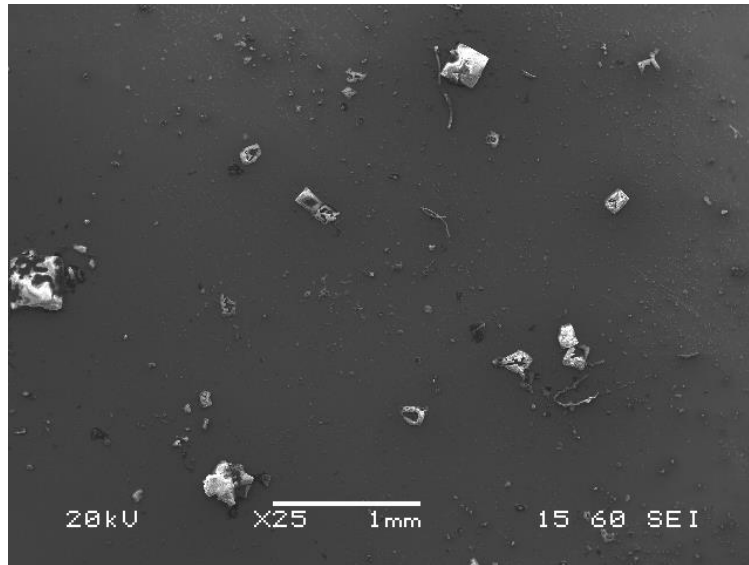
Παρακάτω ξεκινάει η παρουσίαση των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε διάβρωση σε διάλυμα Hanks'. Αρχικά, θα σχολιαστούν τα δοκίμια ανοξειδωτου χάλυβα χωρίς επικάλυψη, και στη συνέχεια τα επικαλυμμένα.

- **SMO 254, pH=3, T=25°C**

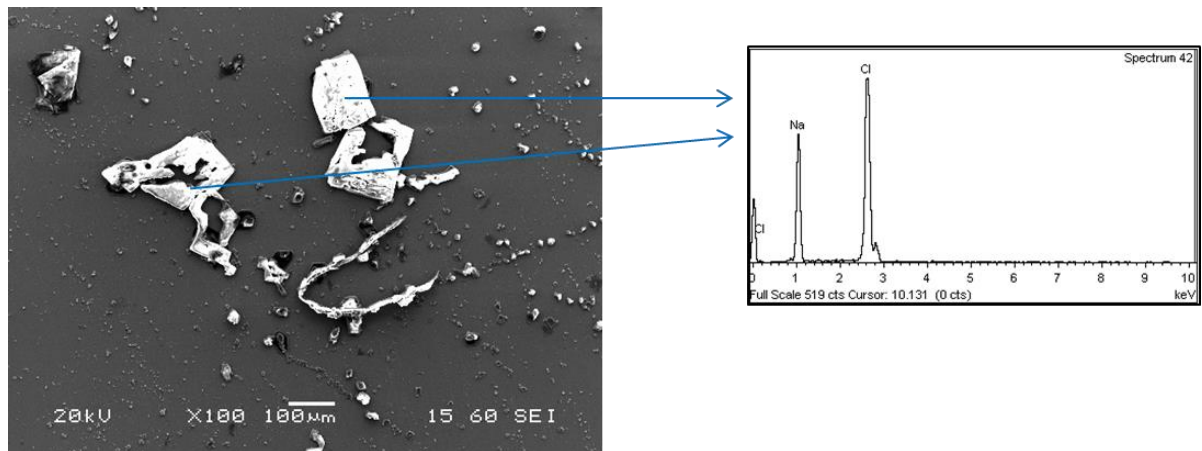
Πίνακας 14: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου χωρίς επικάλυψη.

Element	Weight %
O	3,17
Na	1,55
Si	0,58
Cl	1,47
Cr	19,50
Fe	50,22
Ni	16,81
Mo	6,70
Totals	100,00

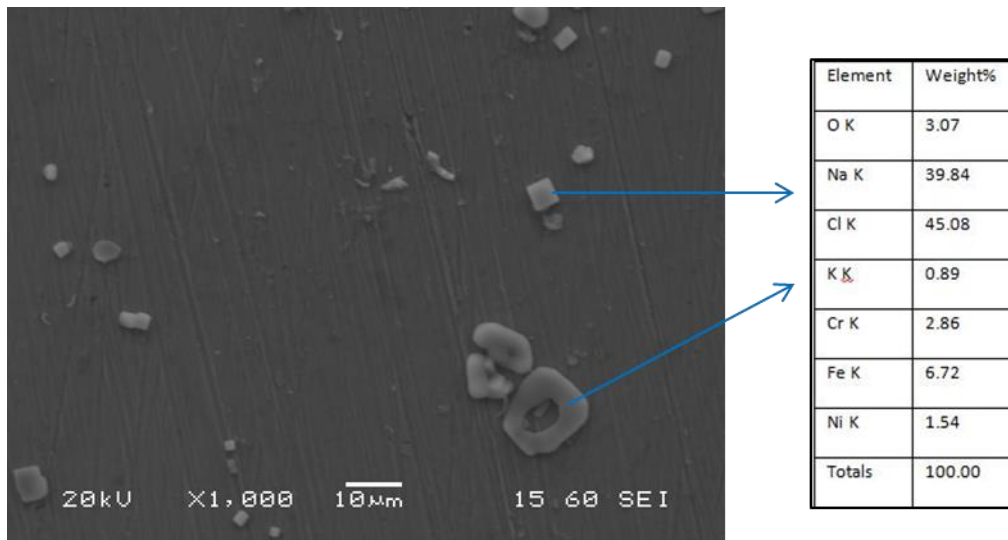
Σημειώνεται ότι για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια SMO 254, θα παρατεθεί μόνο η παραπάνω γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση, γιατί είναι σχεδόν η ίδια για όλα με ελάχιστες διαφορές που θα αναφερθούν ξεχωριστά στο κάθε δοκίμιο.



Εικόνα 31: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x25).



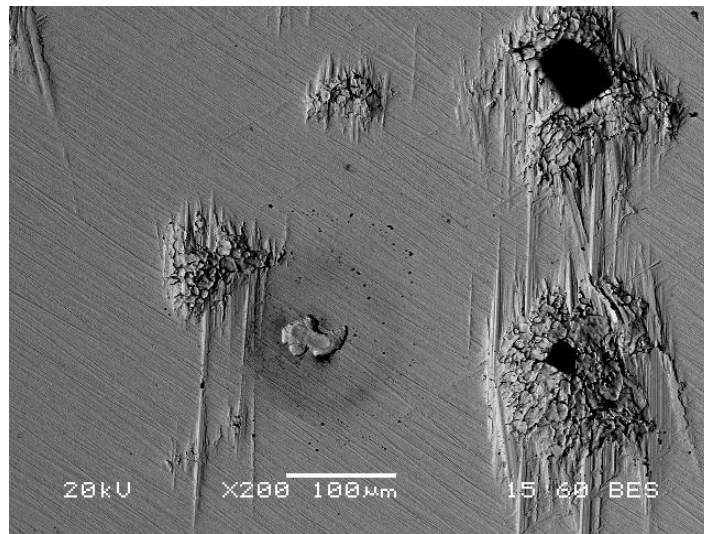
Εικόνα 32: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x100).



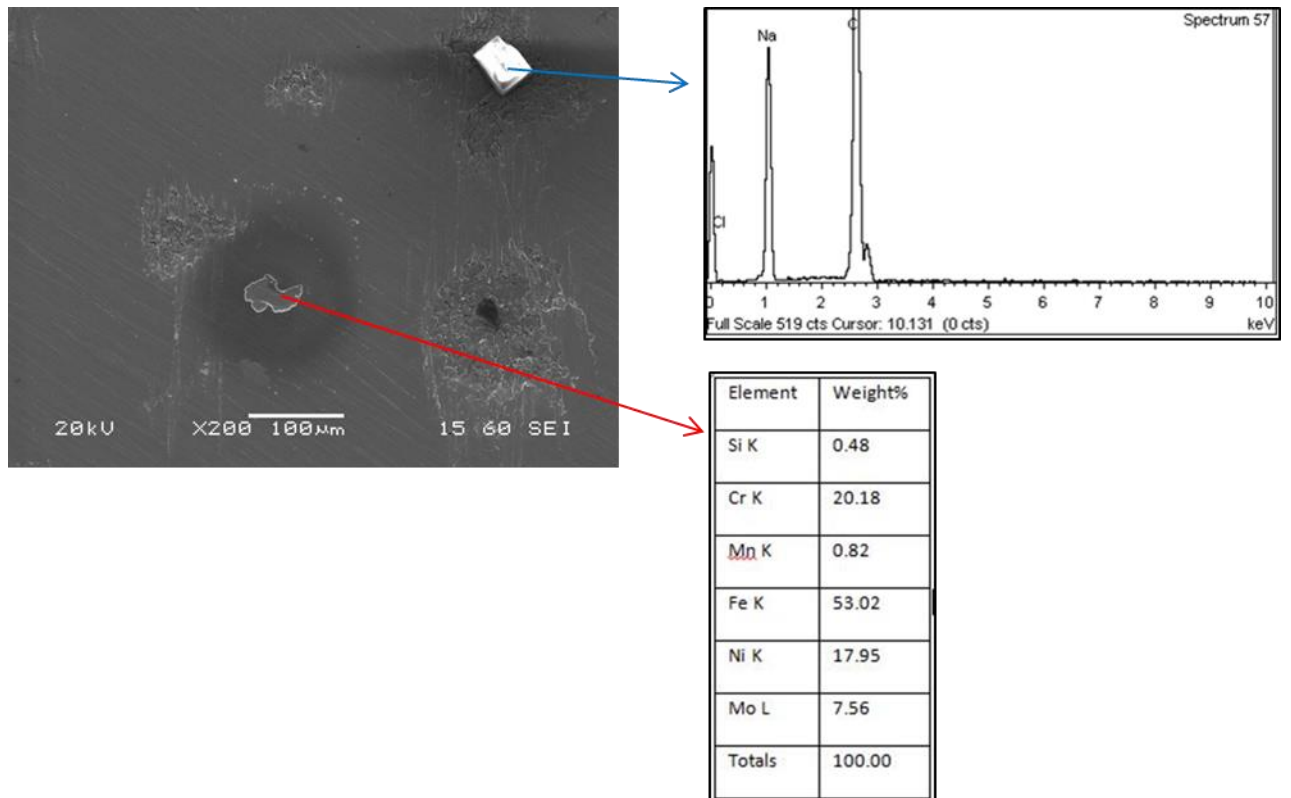
Εικόνα 33: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=3 (x1000).

Στο συγκεκριμένο δοκίμιο, βλέπουμε τη μήτρα του υλικού και κάποια σχεδόν κυβικής μορφολογίας σωματίδια. Αυτά είναι άλατα, κυρίως NaCl και KCl όπως φάνηκε από την Εικόνα 32, τα οποία προφανώς προέρχονται από το διάλυμα Hanks'. Η σημειακή στοιχειακή ανάλυση που έγινε στις πιο περιοχές που σημειώνονται στην Εικόνα 33, έδειξε την ύπαρξη διαφόρων στοιχείων, όπως Na, Cl, Cr, Fe, και Ni. Το Cr, το Ni και ο Fe, είναι κραματικά στοιχεία του SMO 254, ενώ το Na και το Cl προέρχονται από το διάλυμα Hanks'.

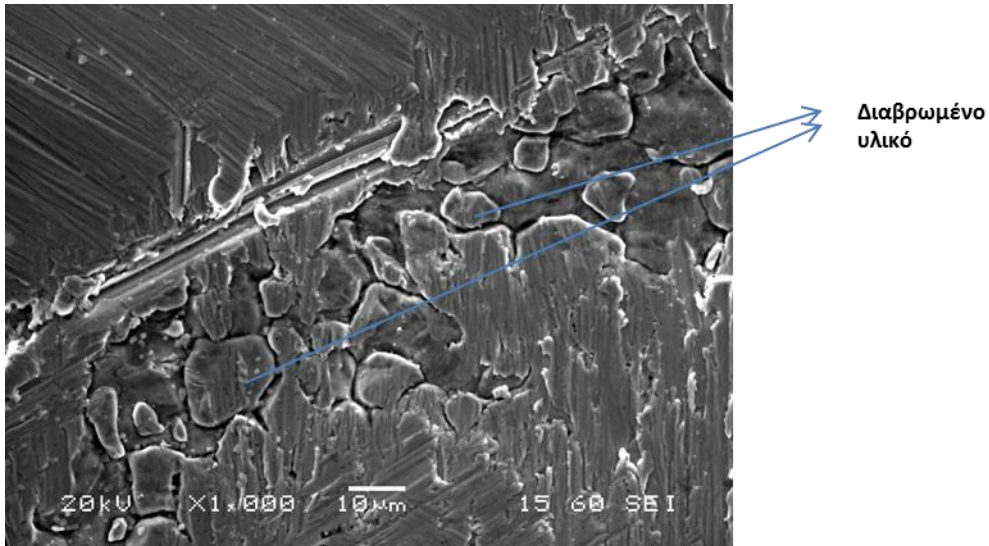
- SMO 254, pH=3, T=37°C



Εικόνα 34: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=3 (x200).



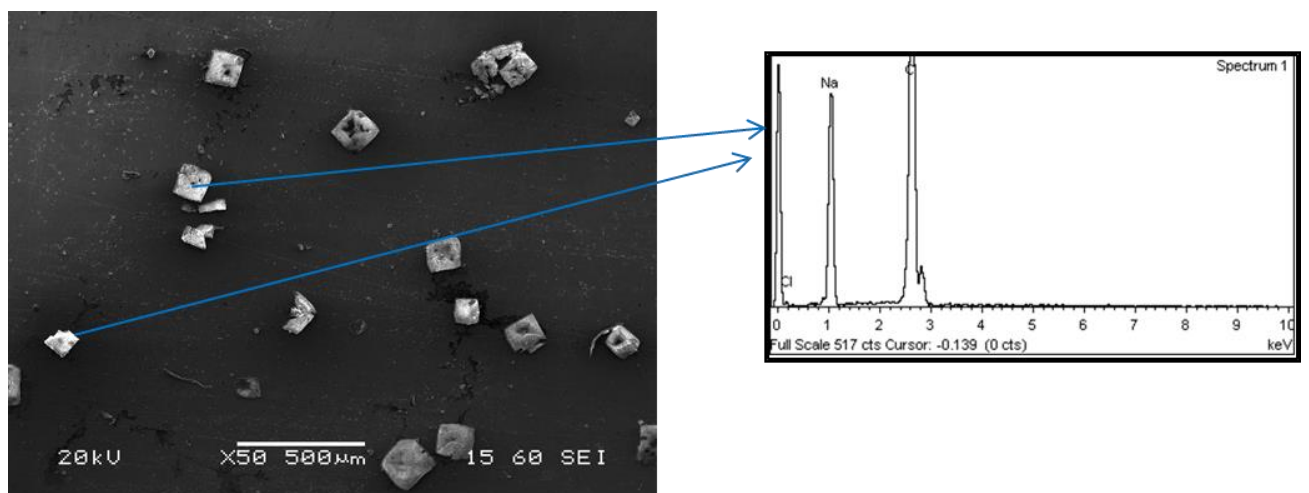
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=3 (x200).



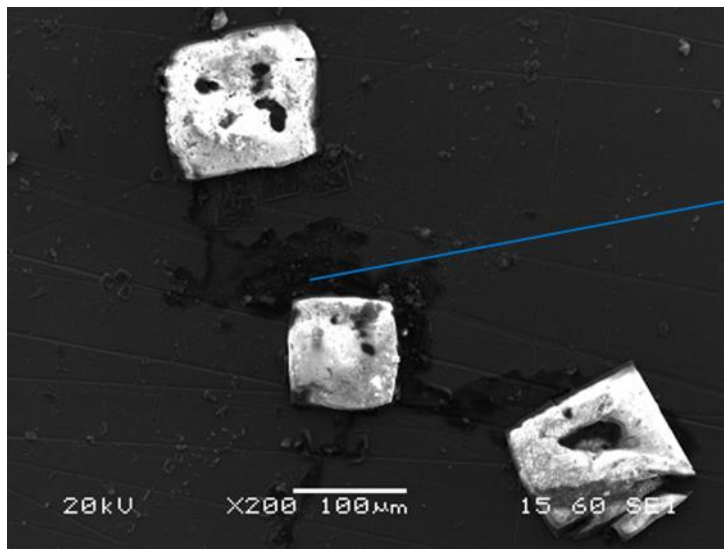
Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=3 (x1000).

Σε αυτό το δοκίμιο φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση της θερμοκρασίας στη διάβρωση. Η μήτρα είναι έντονα «σκαμμένη» και η διάβρωση φαίνεται πολύ πιο έντονη σε σχέση με τους 25°C. Και εδώ όπως και πριν, τα άσπρα κυβικά σωματίδια είναι άλατα από το διαβρωτικό μέσο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 35. Επίσης, στην Εικόνα 36 φαίνεται και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση η έντονη διάβρωση λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, καθώς και κάποιες ρωγμές που έχουν σχηματιστεί.

- **SMO 254, pH=5,65, T=25°C**



Εικόνα 37: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=5,65 (x50).

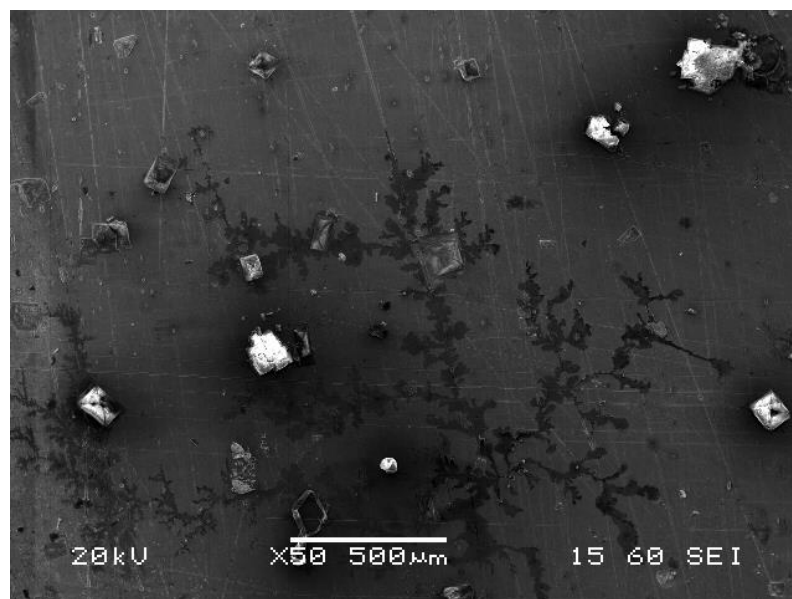


Element	Weight%
O K	27.86
Na K	18.33
P K	1.11
Cl K	12.58
Ca K	0.78
Cr K	8.73
Fe K	20.68
Ni K	6.09
Mo L	3.82
Totals	100.00

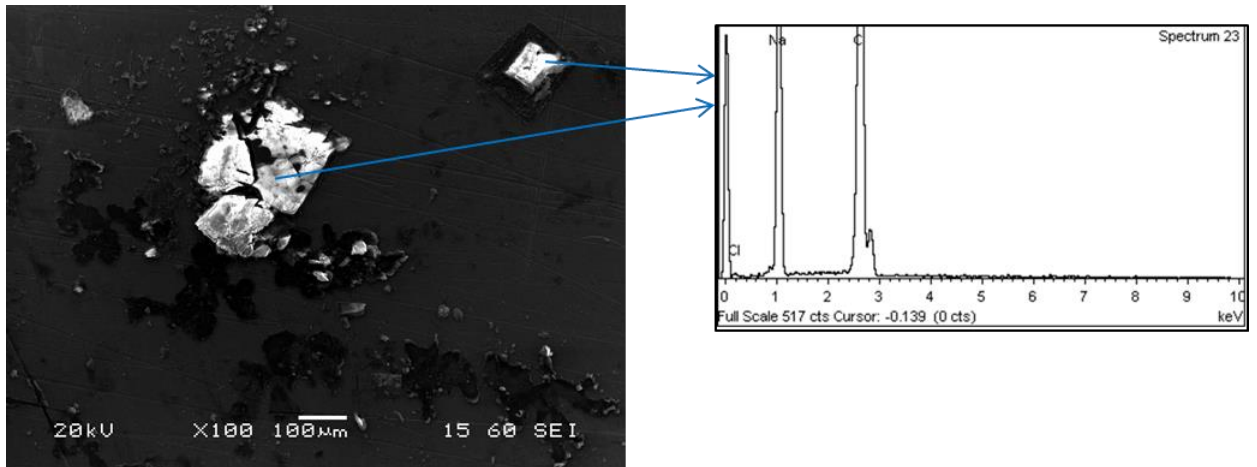
Εικόνα 38: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=5,65 (x100).

Και στο pH=5,65 παρατηρούνται σε όλο το δοκίμιο διάσπαρτα άλατα (NaCl) από το διάλυμα Hanks' (Εικόνα 37). Η μήτρα του χάλυβα είναι ιδιαίτερα διαβρωμένη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 38. Μάλιστα, από τη στοιχειακή ανάλυση, φαίνεται ότι τα ποσοστά του Cr, του Ni, αλλά και του Fe είναι αρκετά πιο χαμηλά από τα αρχικά (πριν τη διάβρωση), γεγονός που επίσης αποδεικνύει τα αποτελέσματα της διάβρωσης.

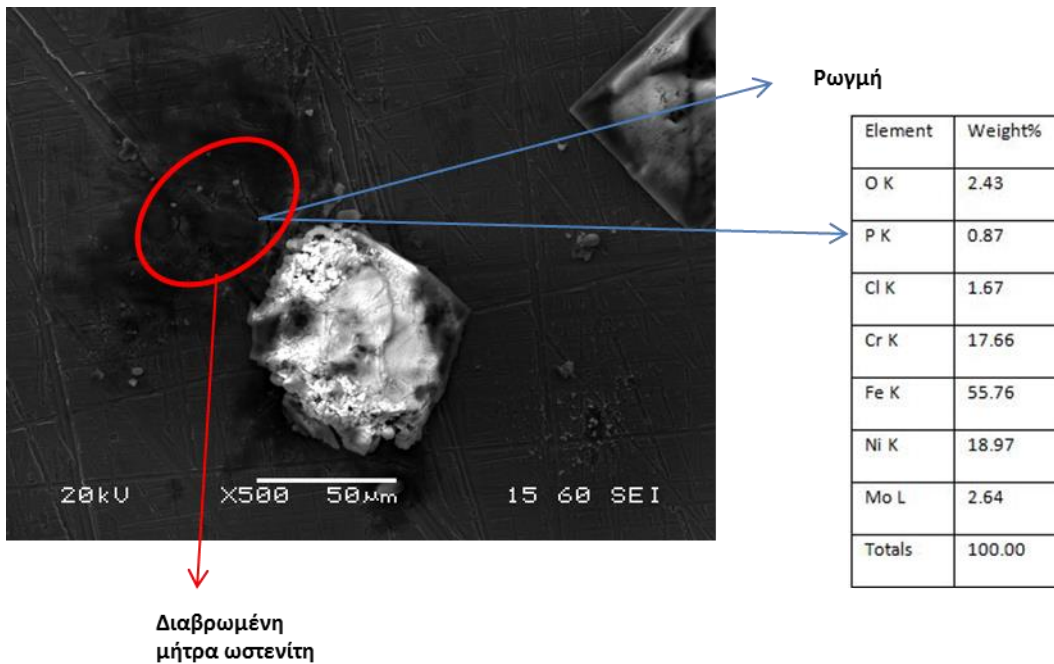
- SMO 254, pH=5,65, T=37°C



Εικόνα 39: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x50).



Εικόνα 40: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x100).

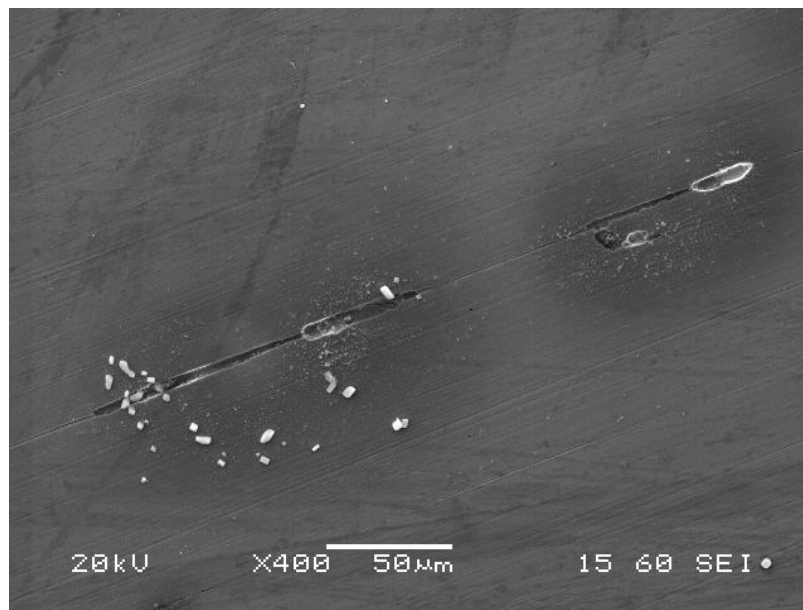


Εικόνα 41: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=5,65 (x500).

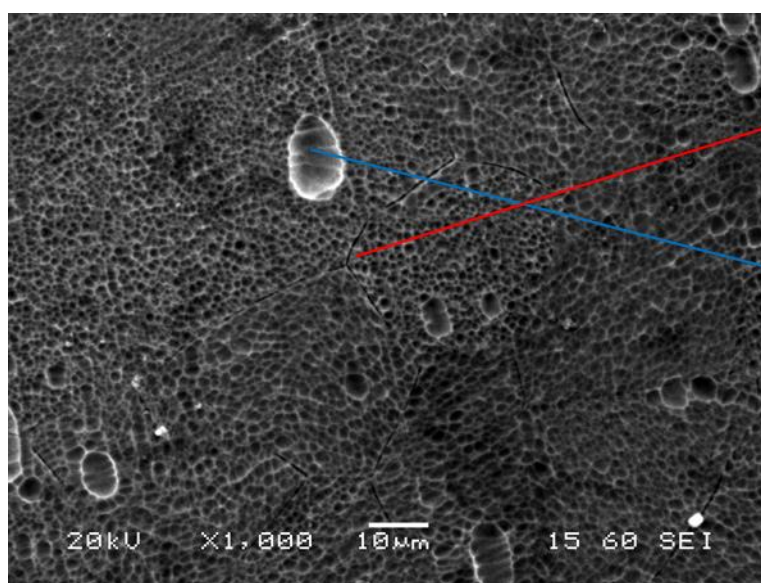
Και εδώ, όπως και στη διάβρωση σε pH=3, φαίνεται έντονα η επίδραση της θερμοκρασίας. Είναι φανερό από τη μικρογραφία της ίδιας μεγέθυνσης με τους 25°C (Εικόνα 39 σε σύγκριση με Εικόνα 37), ότι στους 37°C η διάβρωση της μήτρας του ωστενίτη είναι πολύ πιο έντονη. Μάλιστα, στην Εικόνα 41 φαίνεται και μία ρωγμή που έχει δημιουργηθεί και η σύσταση του υλικού στο σημείο αυτό. Από ότι

φαίνεται, πρόκειται για τη μήτρα του χάλυβα. Υπάρχουν και εδώ διάσπαρτα άλατα (Εικόνα 40) και γύρω από αυτά, όπως και πριν, έντονα διαβρωμένη μήτρα ωστενιτικού χάλυβα.

- SMO 254, pH=7, T=25°C



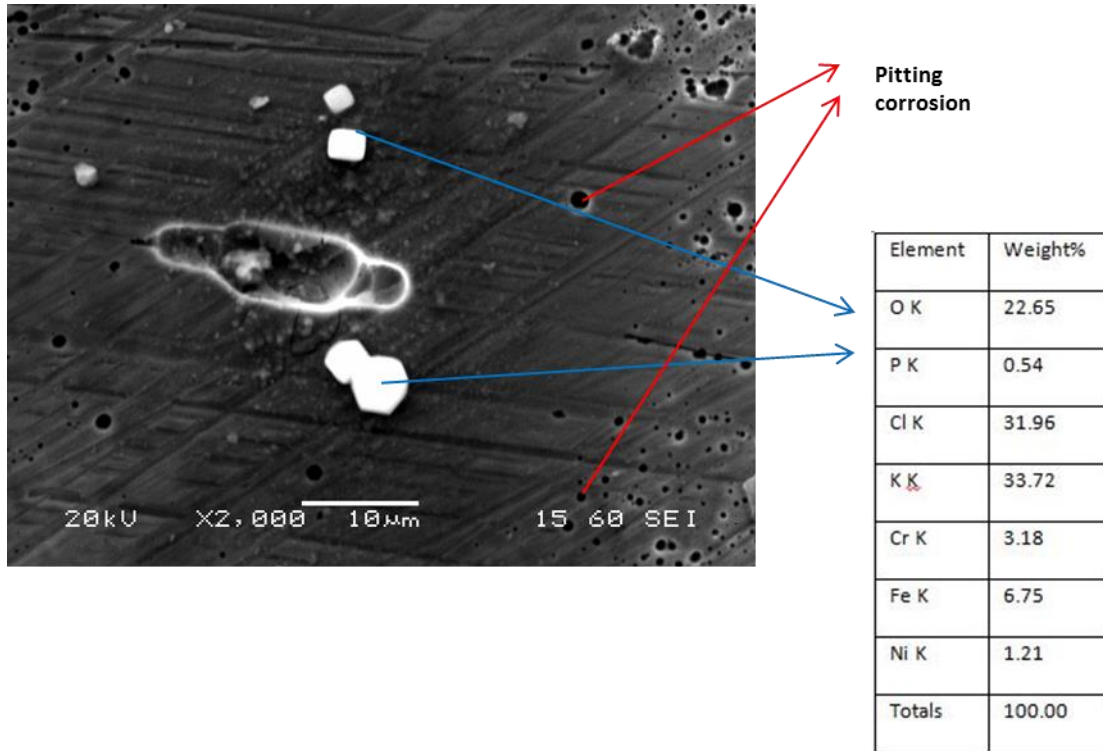
Εικόνα 42: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x400).



Περικρυσταλλική
διάβρωση (όρια
κόκκων)

Element	Weight%
O K	1.87
S K	1.06
Cr K	22.17
Fe K	57.77
Ni K	17.13
Totals	100.00

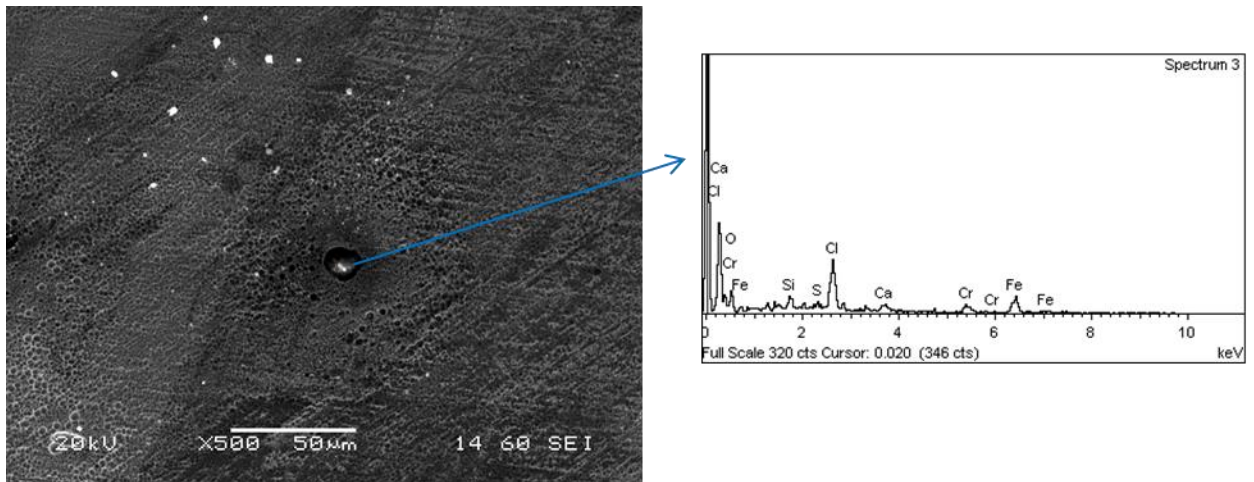
Εικόνα 43: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x1000).



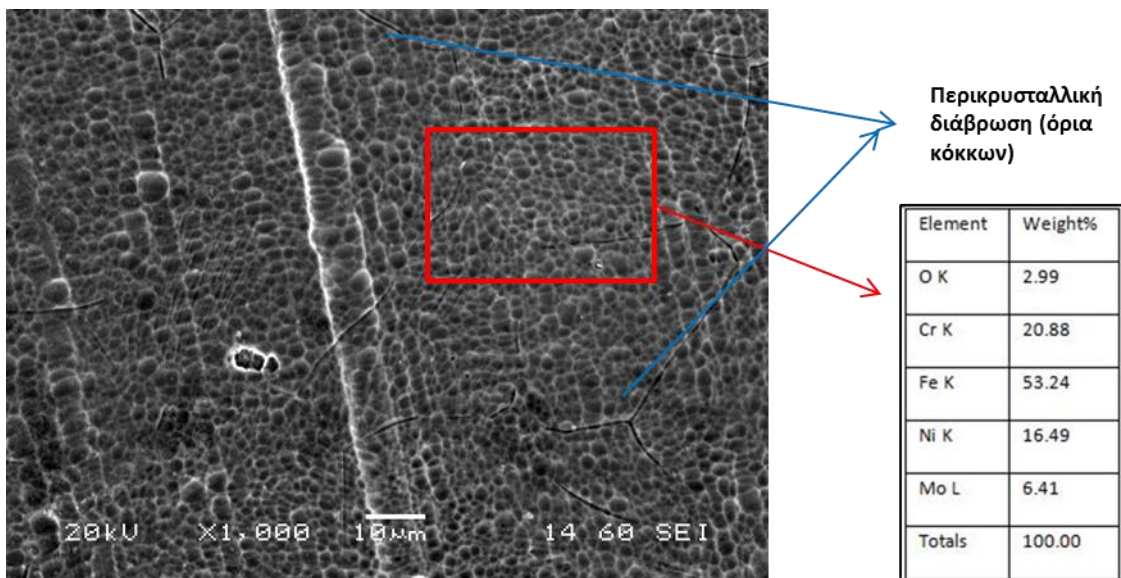
Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 25°C και σε pH=7 (x2000).

Γενικά, το πιο ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον, όπως το ουδέτερο pH, βοηθάει στο να μην καταστρέφεται πολύ η επιφάνεια. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο παρατηρήθηκε σε ορισμένες περιοχές περικρυσταλλική διάβρωση, όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 43. Εκεί φαίνονται ξεκάθαρα τα διαβρωμένα όρια των κόκκων. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο παρατηρήθηκε επίσης έντονο ανάγλυφο με οπές σε συγκεκριμένη περιοχή, λόγω της διάβρωσης. Οι οπές μπορεί να έχουν προκληθεί και από τις φυσαλίδες του διαλύματος Hanks' κατά τη διάβρωση. Τέλος, στην Εικόνα 44 φαίνεται και κάποιο ποσοστό pitting corrosion, αλλά και άλατα από το διαβρωτικό μέσο (διάλυμα Hanks').

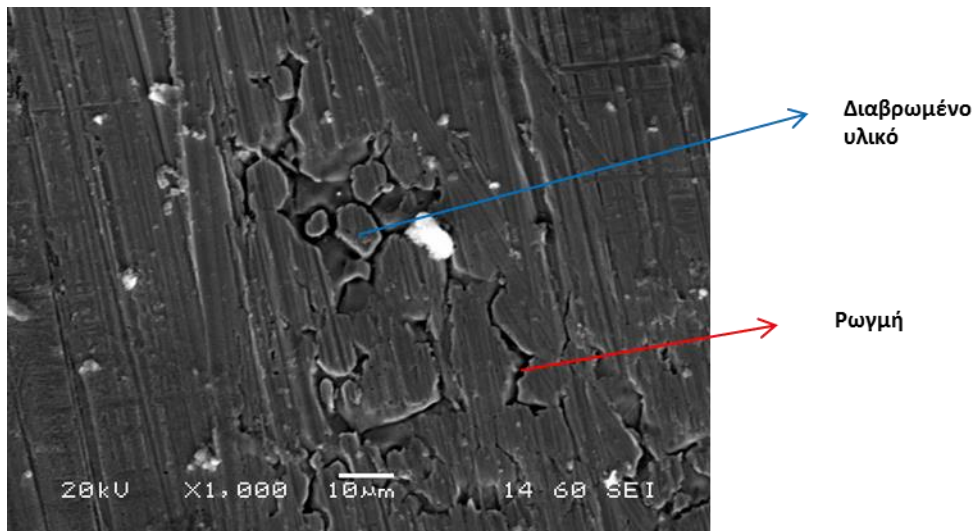
- SMO 254, pH=7, T=37°C



Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x500).



Εικόνα 46: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x1000).



Εικόνα 47: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 χωρίς επικάλυψη στους 37°C και σε pH=7 (x1000).

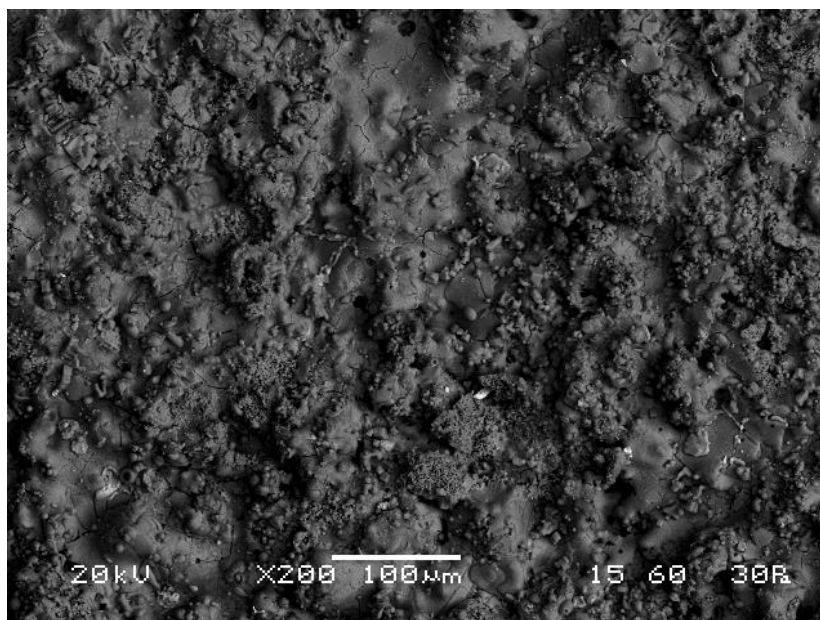
Όπως και στο προηγούμενο δοκίμιο των 25°C, και εδώ έχουμε έντονο ανάγλυφο και φαίνονται τα όρια των κόκκων (Εικόνα 46). Επίσης φαίνονται κάποιες ρωγμές και η επίδραση της υψηλότερης θερμοκρασίας. Κατά τα άλλα, δεν υπάρχει κάτι το μη αναμενόμενο. Όπως φαίνεται και στις σημειακές στοιχειακές αναλύσεις των Εικόνων 45 και 46, πέρα από τα άλατα που προέρχονται από το διάλυμα Hanks', τα υπόλοιπα στοιχεία ανήκουν στο μητρικό υλικό.

Ένα πρόχειρο συμπέρασμα που θα μπορούσε να βγει μελετώντας τις παραπάνω μικρογραφίες, είναι ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση, κάτι που δε φάνηκε ξεκάθαρα από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Σε ό,τι αφορά το SEM, φαίνεται ότι συγκρίνοντας το ίδιο δοκίμιο σε θερμοκρασίες 25 και 37°C, είναι φανερό ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία, η διάβρωση ήταν πιο έντονη. Φυσικά, και το pH έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς παρατηρήθηκε ότι στο ουδέτερο pH, δηλαδή στο 7, οι επιπτώσεις της διάβρωσης ήταν πιο ήπιες.

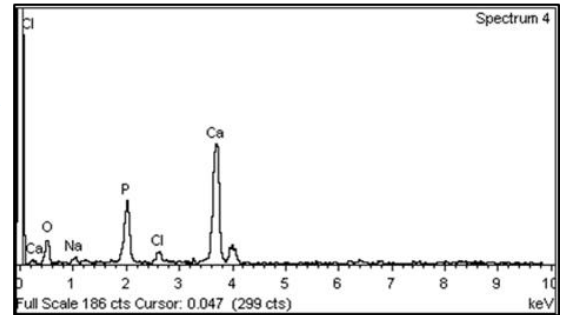
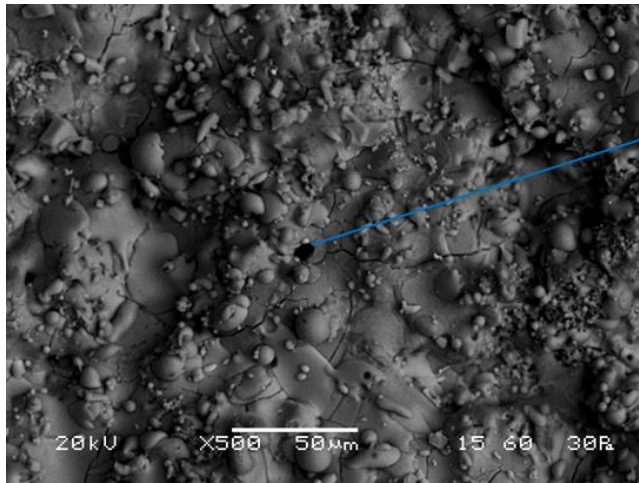
- SMO 254 με επικάλυψη HAp, pH=3, T=25°C

Πίνακας 15: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=3, T=25°C).

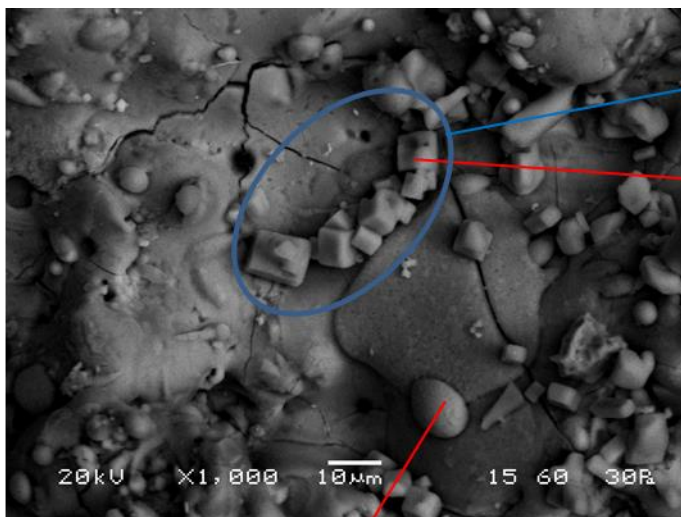
Element	Weight %
O	39,31
Na	5,94
P	13,04
Cl	6,99
Ca	30,38
Fe	4,35
Totals	100,00



Εικόνα 48: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=3 (x200).

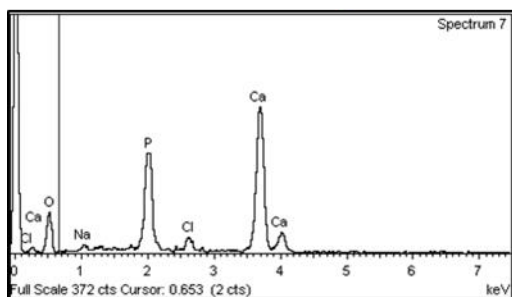


Εικόνα 49: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη ΗΑρ στους 25°C και σε pH=3 (x500).



Άλατα

Element	Weight%
O K	14.15
Na K	34.79
P K	3.48
Cl K	39.08
Ca K	8.49
Totals	100.00



Εικόνα 50: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη ΗΑρ στους 25°C και σε pH=3 (x1000).

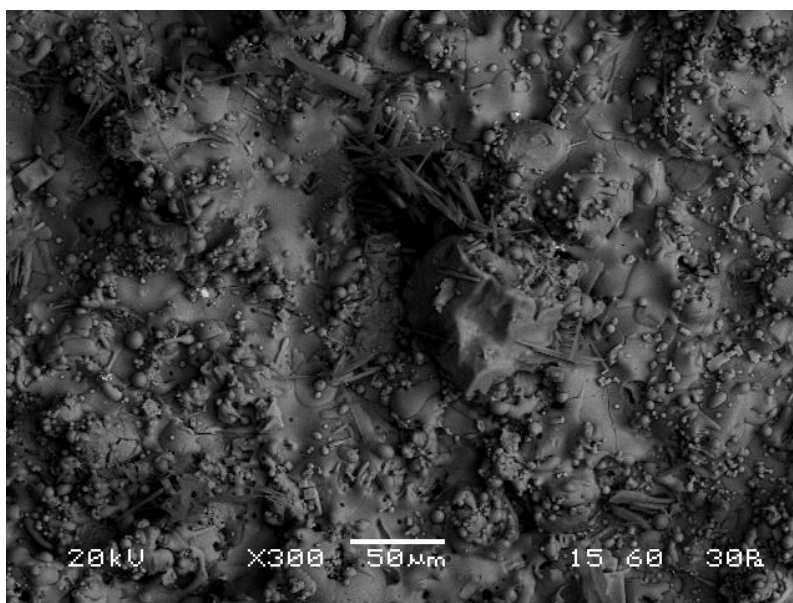
Αρχικά, από την Εικόνα 48, που παρουσιάζει μια πιο γενική οπτική του δοκιμίου, φαίνεται καθαρά το έντονο ανάγλυφο του υδροξυαπατίτη, και διάσπαρτες ρωγμές,

που είναι απόλυτα φυσιολογικές μετά τη θερμή επικάλυψη με πλάσμα. Στην Εικόνα 50 φαίνεται ότι ανιχνεύθηκαν άλατα (NaCl), που προέρχονται από το διάλυμα Hanks', ενώ ο αυξημένος φώσφορος και το ασβέστιο είναι στοιχεία της επικάλυψης του υδροξυαπατίτη. Το σύνολο των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν, φανερώνει την έντονη διάβρωση.

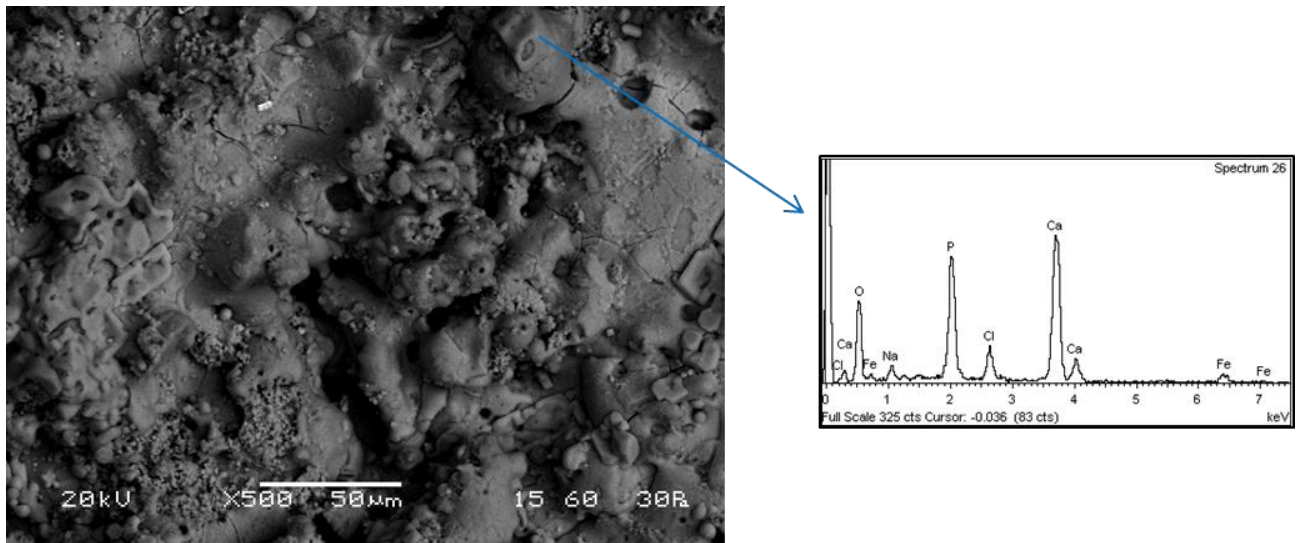
- **SMO 254 με επικάλυψη HAρ, pH=3, T=37°C**

Πίνακας 16: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=3, T=37°C).

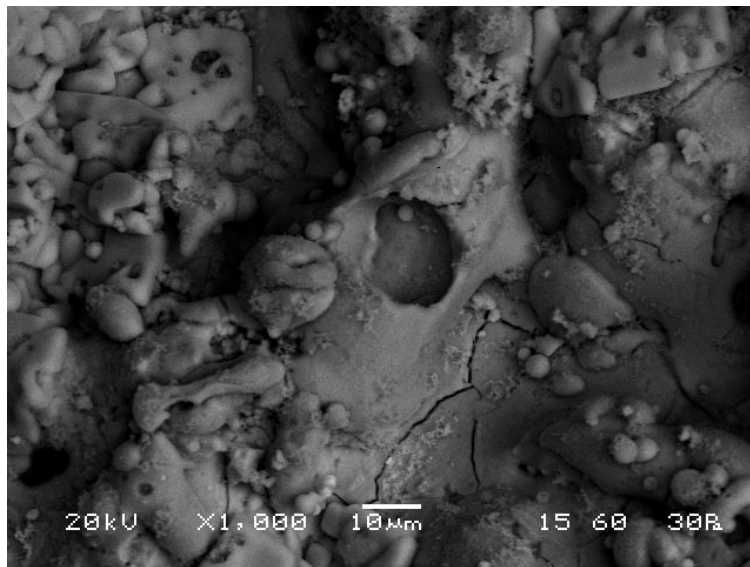
Element	Weight %
O	38,93
Na	10,41
P	10,40
Cl	13,85
Ca	22,96
Fe	3,45
Totals	100,00



Εικόνα 51: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 37°C και σε pH=3 (x300).



Εικόνα 52: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=3 (x500).



Εικόνα 53: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=3 (x1000).

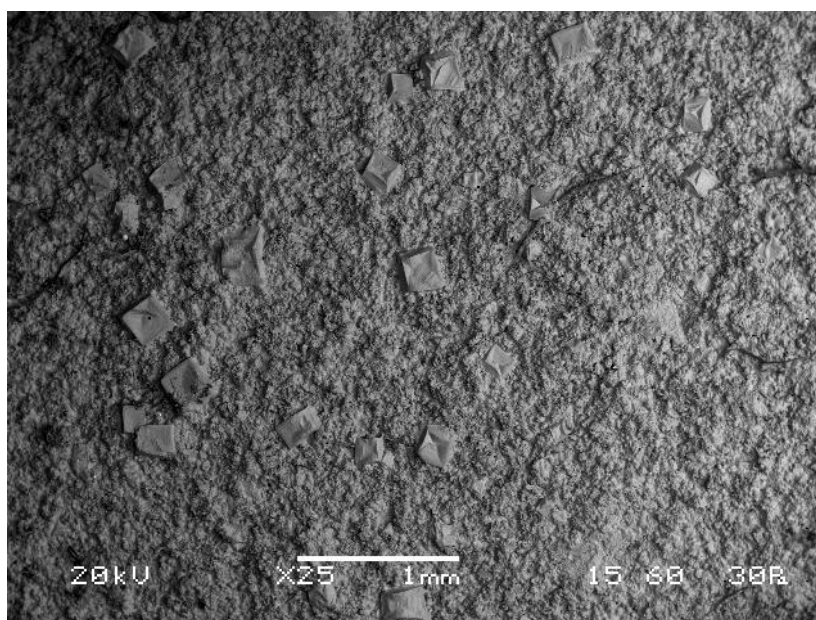
Αρχικά, η πιο σημαντική παρατήρηση που πρέπει να γίνει στο συγκεκριμένο δοκίμιο, είναι ότι στη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 16, φαίνεται ότι έχει ανιχνευθεί περίπου 3,5% σίδηρος. Αυτό σημαίνει ότι η διάβρωση έχει διαπεράσει την επικάλυψη του υδροξυαπατίτη, και έχει εισχωρήσει στη μήτρα του χάλυβα, γεγονός αρνητικό για το υλικό μας. Κατά τα άλλα, φαίνονται

και εδώ οι ρωγμές και το έντονο ανάγλυφο. Ιδιαίτερα αισθητή είναι η αύξηση της θερμοκρασίας μέσω της έντονης διάβρωσης που προκάλεσε, καθώς ο σίδηρος, αν και σε μικρά ποσοστά, ανιχνεύθηκε σε αρκετά σημεία (κυρίως στις πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές καθώς η παρατήρηση έγινε με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια). Τέλος, παρατηρήθηκε και εδώ έντονο ασβέστιο και φώσφορος, που προέρχονται από τον υδροξυαπατίτη, και κάποια άλατα από το διάλυμα Hanks'.

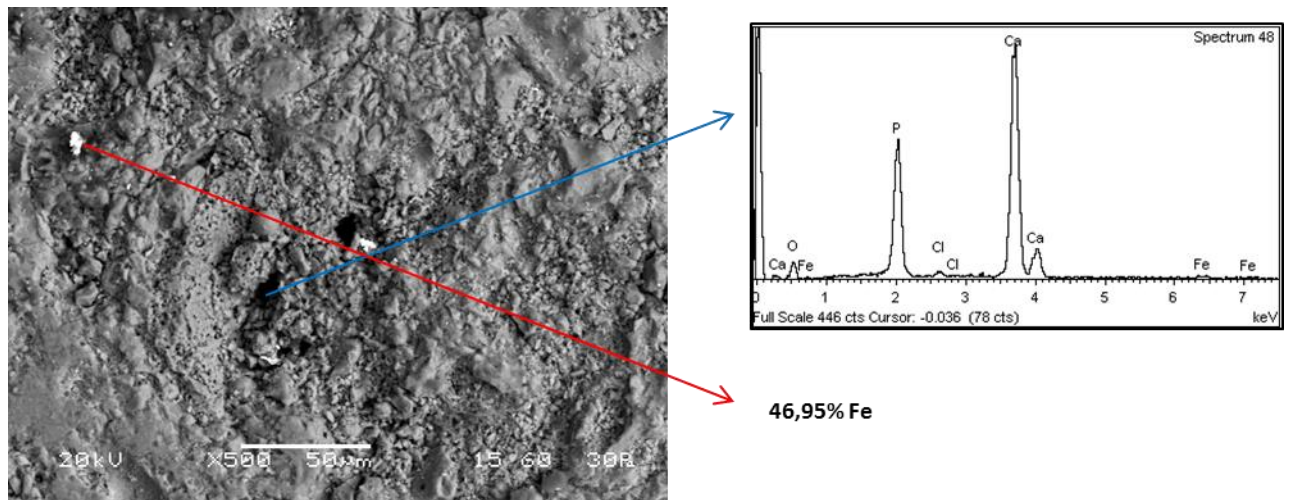
- **SMO 254 με επικάλυψη HAp, pH=5,65, T=25°C**

Πίνακας 17: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=5,65, T=25°C).

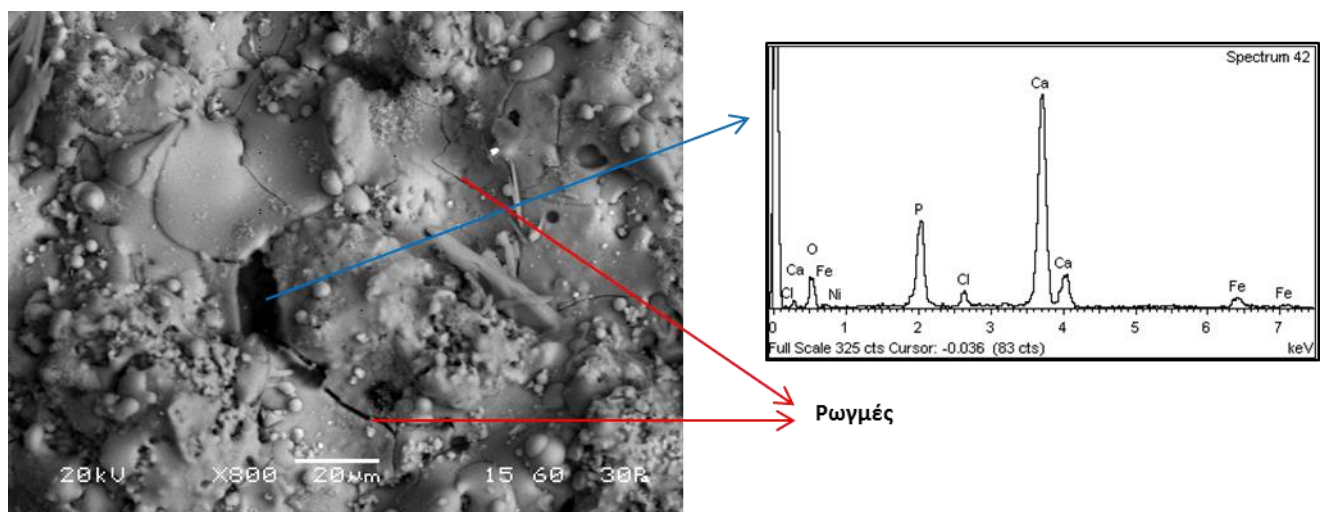
Element	Weight %
O	48,27
P	13,56
Cl	2,41
Ca	31,67
Cr	0,55
Fe	3,55
Totals	100,00



Εικόνα 54: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=5,65 (x25).



Εικόνα 55: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 25°C και σε pH=5,65 (x500).



Εικόνα 56: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 25°C και σε pH=5,65 (x800).

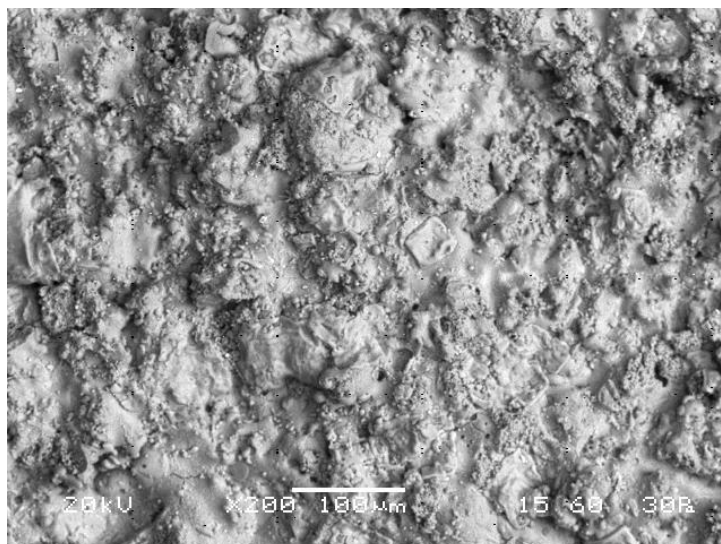
Με μία πρώτη εκτίμηση, παρατηρείται ότι το επικαλυμμένο δοκίμιο, στη διάβρωση σε pH=5,65 παρουσιάζει λιγότερες ρωγμές από ότι στο pH=3. Αυτό είναι λογικό, αφού όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, το όξινο περιβάλλον δεν ευνοεί την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Φαίνεται και εδώ το έντονο ανάγλυφο της επικάλυψης, ενώ υπάρχουν και κάποιες οπές, οι οποίες, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που παρατίθεται, έχουν σημαντικό ποσοστό σιδήρου. Αυτό σημαίνει ότι η διάβρωση έχει περάσει στο υπόστρωμα. Τέλος, υπάρχουν και ελάχιστες ανοιχτόχρωμες περιοχές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 55, που έχουν ιδιαίτερα

αυξημένο ποσοστό σιδήρου, της τάξης του 47%. Αυτό σημαίνει ότι εκεί η διάβρωση είναι αρκετά εκτεταμένη. Βέβαια, οι περιοχές αυτές δεν μπορούν να αξιολογηθούν ως αντιπροσωπευτικές για το δοκίμιο, γιατί είναι πολύ λίγες.

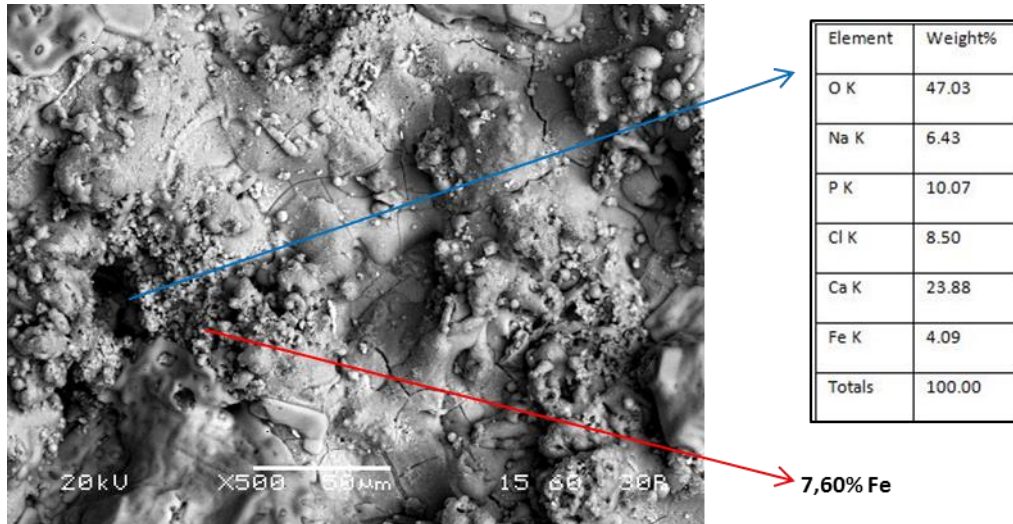
- **SMO 254 με επικάλυψη HAp, pH=5,65, T=37°C**

Πίνακας 18: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=5,65, T=37°C).

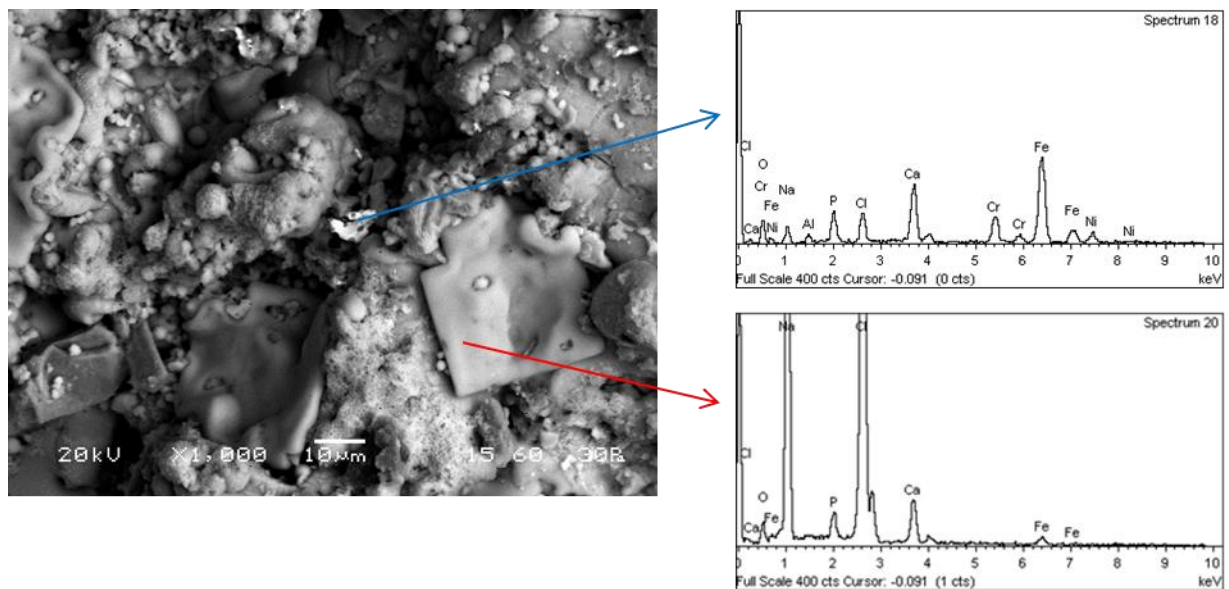
Element	Weight %
O	38,71
Na	8,76
P	10,47
Cl	11,75
Ca	25,81
Fe	4,50
Totals	100,00



Εικόνα 57: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=5,65 (x200).



Εικόνα 58: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 37°C και σε pH=5,65 (x500).



Εικόνα 59: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 37°C και σε pH=5,65 (x1000).

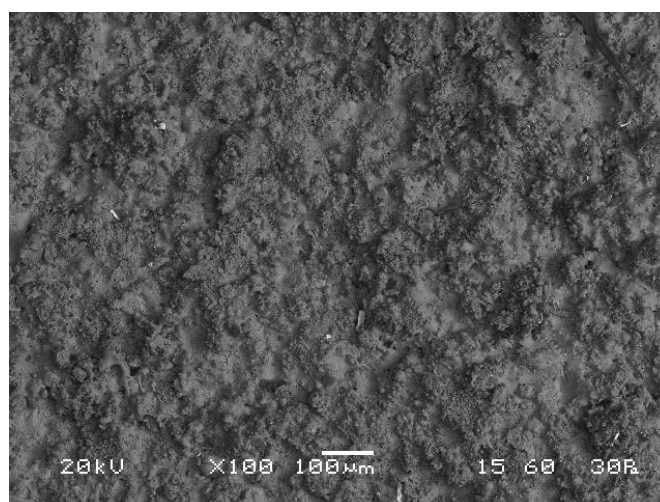
Από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, φαίνεται ότι εκτός από το ασβέστιο και τον φώσφορο που είναι συστατικά του υδροξυαπατίτη, και το χλώριο με το νάτριο που προέρχονται από το διάλυμα Hanks', υπάρχει και 4,5% σιδήρος. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού ανιχνεύθηκε σίδηρος και στη διάβρωση του δοκιμίου σε ίδιες συνθήκες και θερμοκρασία 25°C. Επίσης, αναμενόμενο είναι και το γεγονός, ότι το ποσοστό του σιδήρου είναι ελαφρά αυξημένο σε σχέση με τους

25°C, αφού όπως έχει διαπιστωθεί, η αύξηση της θερμοκρασίας παίζει αρνητικό ρόλο στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Υπάρχουν αρκετές οπές, που όπως φαίνεται από τις σημειακές στοιχειακές αναλύσεις, όπως αυτή της Εικόνας 58, περιέχουν εκτός από τα συστατικά του υδροξυαπατίτη και του διαβρωτικού μέσου, και κάποια ποσότητα σιδήρου, από 2 μέχρι περίπου 6%. Φυσικά, υπάρχουν και οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 59, που περιέχουν αρκετά μεγάλο ποσοστό σιδήρου, ενώ στη συγκεκριμένη περίπτωση ανιχνεύθηκε και χρώμιο της τάξης του 9,5%. Αυτό δείχνει μεγάλο ποσοστό διάβρωσης στη συγκεκριμένη περιοχή.

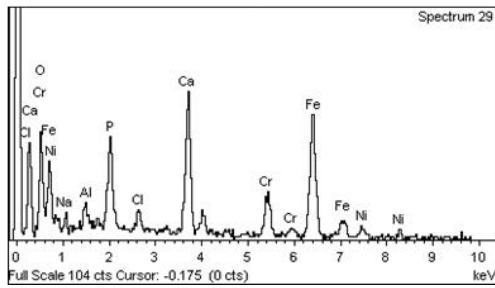
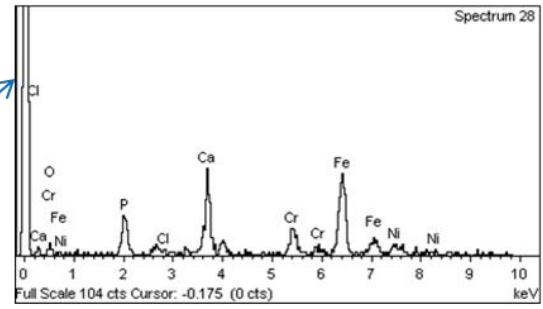
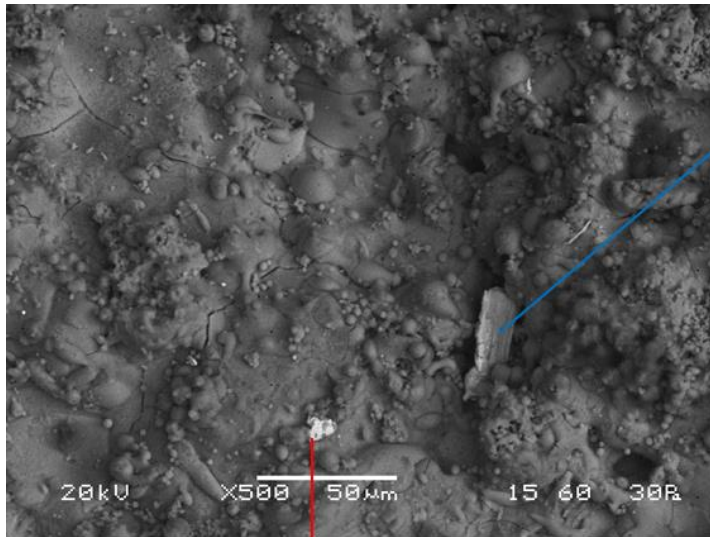
- **SMO 254 με επικάλυψη HAp, pH=7, T=25°C**

Πίνακας 19: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=7, T=25°C).

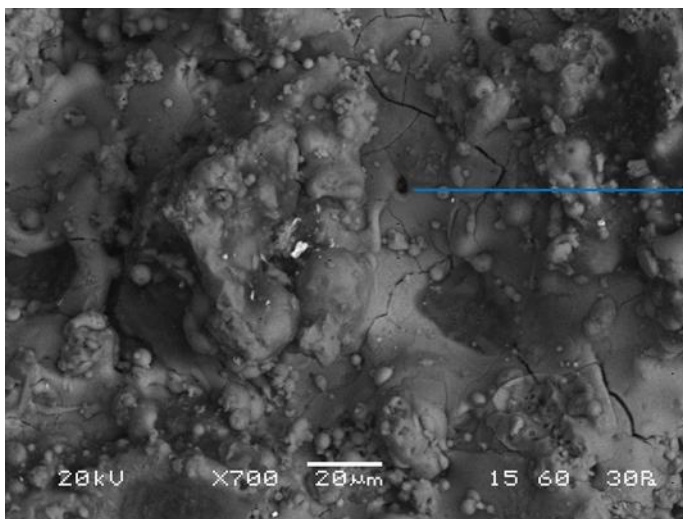
Element	Weight %
O	43,75
Na	1,19
Mg	1,09
P	14,22
Cl	2,14
Ca	34,99
Fe	2,61
Totals	100,00



Εικόνα 60: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 25°C και σε pH=7 (x100).



Εικόνα 61: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη H₂O στους 25°C και σε pH=7 (x500).



Element	Weight%
P K	19.07
Ca K	80.93
Totals	100.00

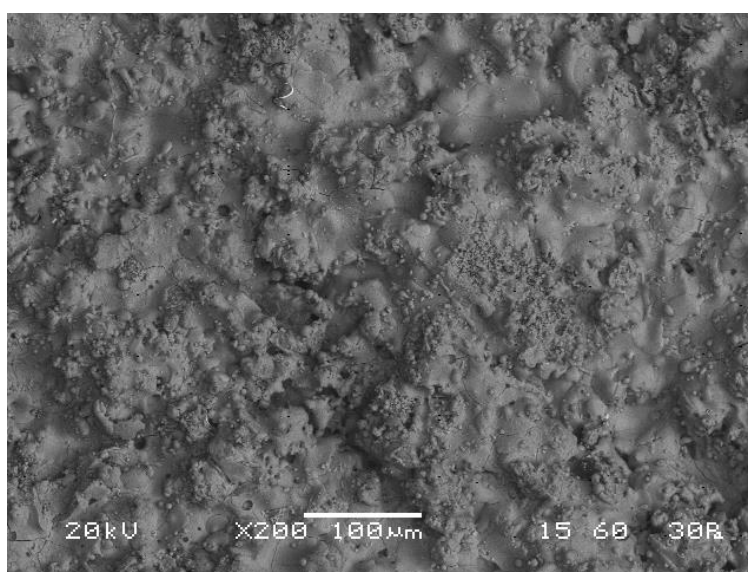
Εικόνα 62: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη H₂O στους 25°C και σε pH=7 (x700).

Και σε αυτό το δοκίμιο που διαβρώθηκε σε pH=7, φαίνονται έντονες ρωγμές και ανάγλυφο. Υπάρχουν περιοχές, που έχουν διαβρωθεί έντονα, όπως αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 61, όπου ανιχνεύτηκε σίδηρος σε ποσοστό της τάξης του 50%, αλλά και ποσοστά χρωμίου. Αυτό είναι σημάδι έντονης διάβρωσης. Βέβαια, από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση του Πίνακα 19, παρατηρείται ότι το ποσοστό του σιδήρου είναι πεσμένο σε σχέση με τα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε όξινα pH. Από αυτό το γεγονός, φαίνονται για ακόμη μία φορά οι αρνητικές συνέπειες του όξινου περιβάλλοντος, στην αντοχή στη διάβρωση. Τέλος, οι πιο σκούρες περιοχές, σαν αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 62, έχουν κυρίως τα συστατικά του υδροξυαπατίτη.

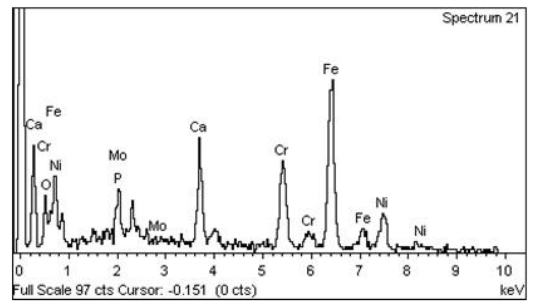
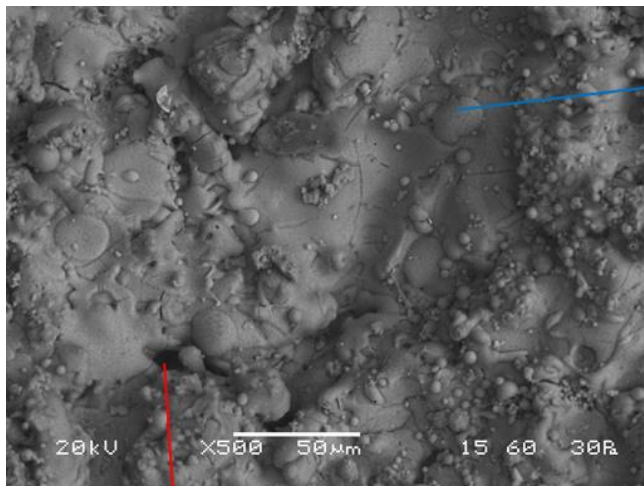
- **SMO 254 με επικάλυψη HAp, pH=7, T=37°C**

Πίνακας 20: Γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου με επικάλυψη (pH=7, T=37°C).

Element	Weight %
O	46,55
Na	1,11
P	14,16
Cl	1,63
Ca	33,72
Fe	2,82
Totals	100,00

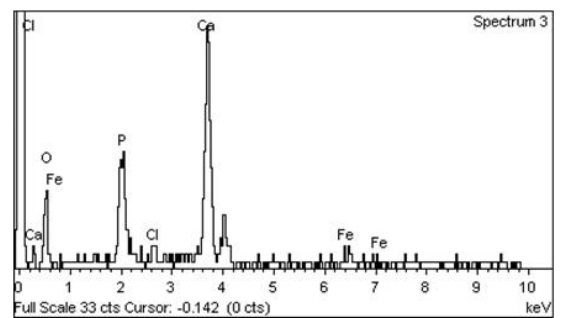
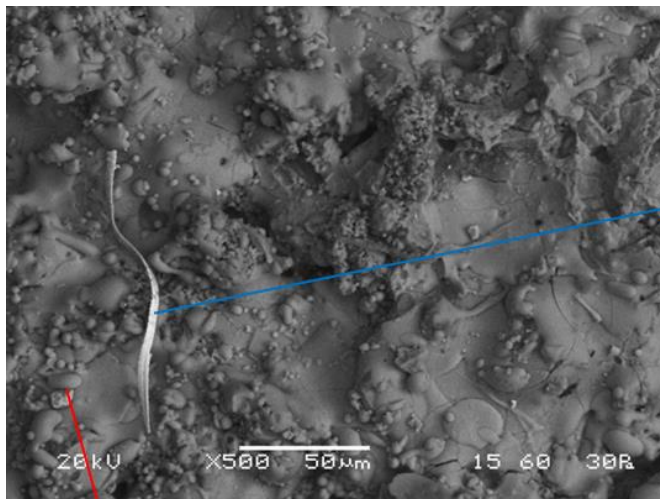


Εικόνα 63: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAp στους 37°C και σε pH=7 (x200).



Element	Weight%
O K	40.34
P K	15.46
Ca K	44.19
Totals	100.00

Εικόνα 64: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 37°C και σε pH=7 (x500).



52,48% Fe

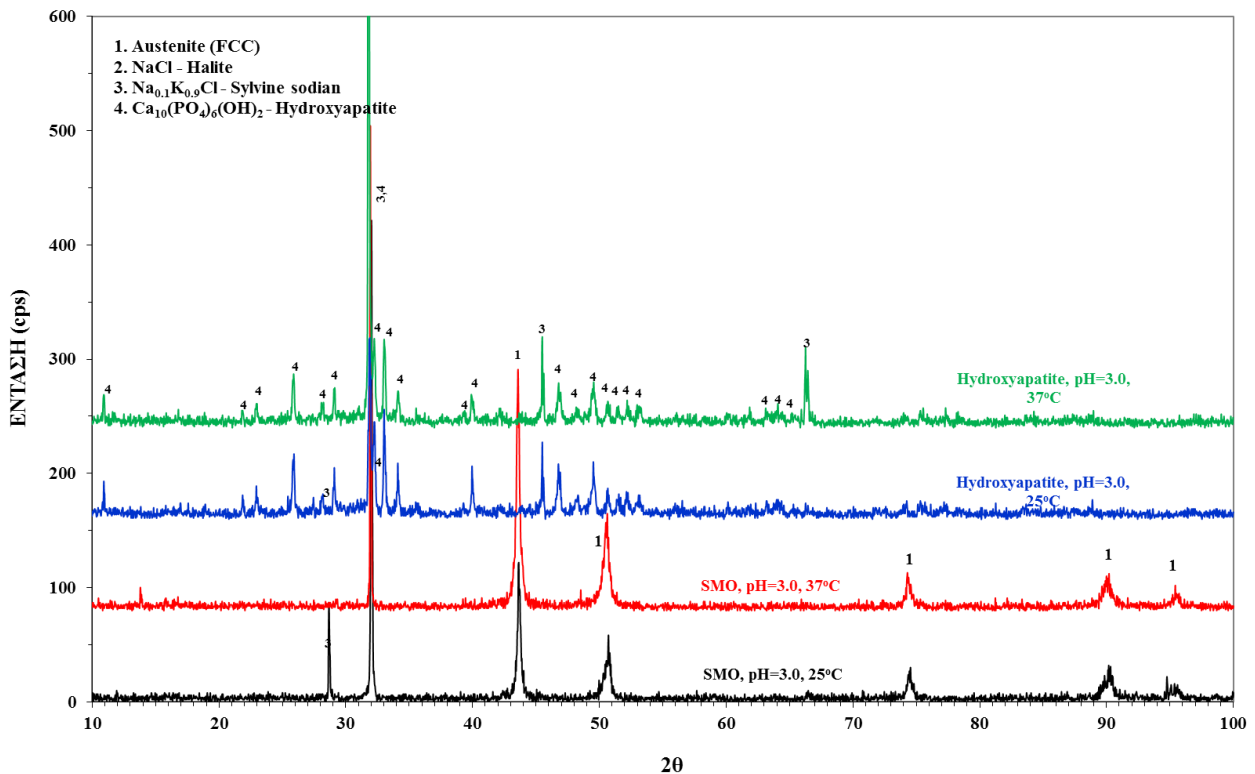
Εικόνα 65: Μικρογραφία SEM του διαβρωμένου SMO 254 με επικάλυψη HAρ στους 37°C και σε pH=7 (x1000).

Σε ό,τι αφορά το επικαλυμμένο δοκίμιο που διαβρώθηκε σε pH=7 και θερμοκρασία 37°C, δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές σε σχέση με τους 25°C. Αρχικά, από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρείται ότι τα ποσοστά του σιδήρου δε διαφέρουν κατά πολύ. Και εδώ, οι πιο σκούρες περιοχές, όταν αναλυθούν, δείχνουν κυρίως τα προϊόντα του υδροξυαπατίτη και του διαλύματος Hanks'. Αυτό φαίνεται και στην Εικόνα 64. Αντίθετα, οι πιο ανοιχτές περιοχές, φανερώνουν πιο «βαριά» μέταλλα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 65. Σε αυτές τις περιοχές η διάβρωση είναι πιο έντονη, και αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι εντοπίζονται προϊόντα της μήτρας του χάλυβα, όπως σίδηρος και χρώμιο.

Συμπερασματικά, θα λέγαμε ότι και από τα επικαλυμμένα δοκίμια, φαίνεται ο αρνητικός ρόλος, τόσο της θερμοκρασίας, όσο και του όξινου pH. Τα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε αυτές τις συνθήκες, είχαν χειρότερη ανταπόκριση στη διάβρωση. Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί, ότι σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς την επικάλυψη, τα επικαλυμμένα, δε διαβρώθηκαν τόσο, καθώς το στρώμα που επηρεάστηκε περισσότερο, ήταν η επικάλυψη. Αντίθετα, τα δοκίμια χωρίς τον υδροξυαπατίτη, μπορεί να επέδειξαν καλή αντίσταση στη διαβρωτική συμπεριφορά του διαλύματος Hanks' λόγω των ιδιοτήτων του χάλυβα, αλλά σε κάθε περίπτωση ήταν το υπόστρωμα αυτό που διαβρώθηκε, και μειώθηκε το πάχος του. Τέλος, επισημαίνεται, ότι ούτε στη διάβρωση των επικαλυμμένων δοκιμίων παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητες φάσεις στον χάλυβα, όπως καρβίδια ή νιτρίδια.

4.3) Καμπύλες XRD

Όπως και με τις καμπύλες της διάβρωσης, έτσι και εδώ τα αποτελέσματα του XRD θα παρουσιαστούν συγκριτικά, σε τρία διαγράμματα με βάση το pH. Έτσι, θα αξιολογηθούν οι συμμετέχουσες φάσεις, αλλά θα γίνει και ταυτοποίηση των προϊόντων της διάβρωσης των δοκιμίων σε διάλυμα Hanks'.



Διάγραμμα 5: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και pH=3.

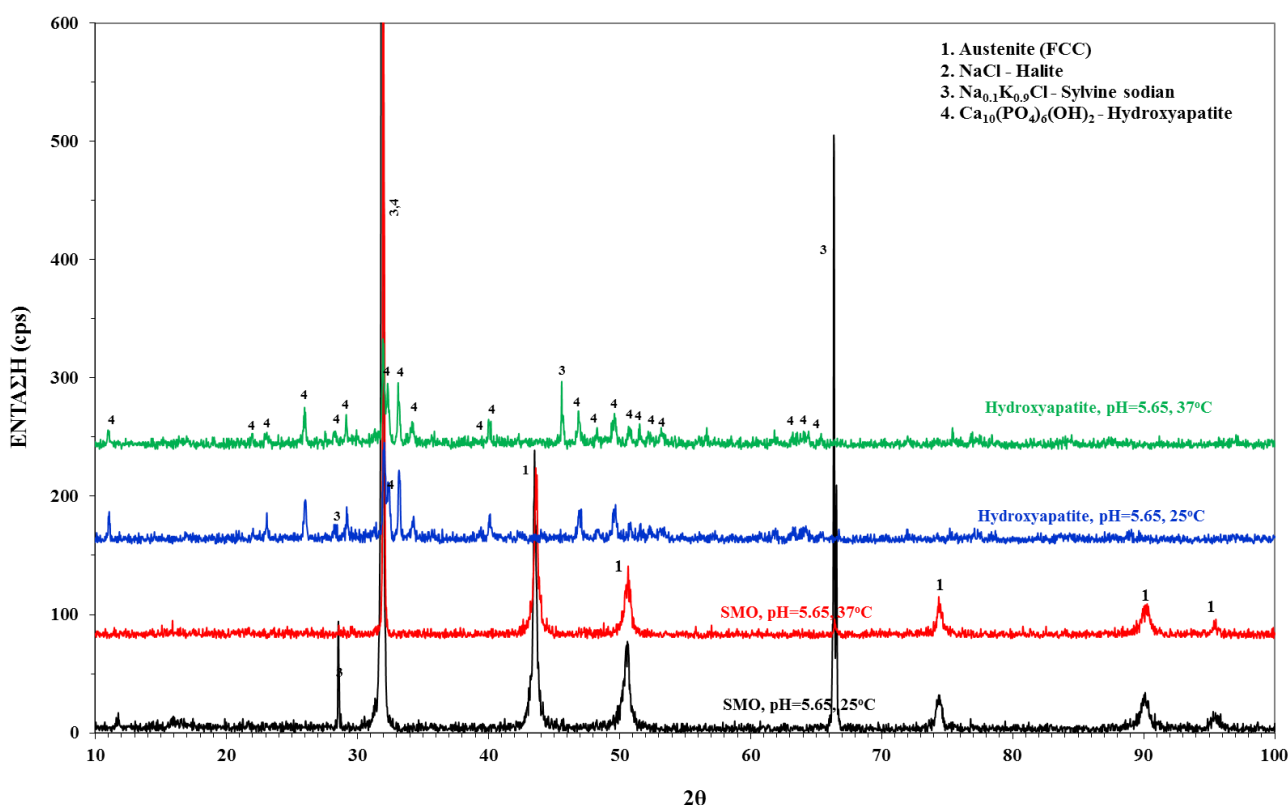
Στο Διάγραμμα 5 φαίνονται οι κορυφές του XRD με τις αντίστοιχες φάσεις που αντιπροσωπεύουν, για τέσσερα δοκίμια χάλυβα SMO 254 μετά τη διάβρωση: δύο με επικάλυψη υδροξυαπατίτη σε θερμοκρασίες 25 και 37°C, και δύο χωρίς επικάλυψη επίσης σε θερμοκρασίες 25 και 37°C. Και τα τέσσερα δοκίμια έχουν διαβρωθεί σε διάλυμα Hanks' με pH=3.

Αρχικά, στα δύο δοκίμια με επικάλυψη, οι φάσεις που παρατηρούνται, τόσο στους 25 όσο και στους 37°C, είναι ο υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$ (που αναφέρεται με την ονομασία Sylvine Sodian). Ο υδροξυαπατίτης είναι φυσιολογικό να εμφανίζεται, καθώς είναι η φάση που καλύπτει την επιφάνεια του δοκιμίου. Το θετικό μάλιστα είναι, ότι σε κανένα από τα δύο δοκίμια, δε βλέπουμε να εμφανίζεται ωστενίτης, πράγμα που σημαίνει ότι η διάβρωση δεν προχώρησε τόσο πολύ ώστε να διαβρώσει τη μήτρα του υλικού. Αυτό δείχνει ότι η επικάλυψη προστάτευσε το υπόστρωμα. Σε ότι αφορά το άλας που εμφανίζεται, είναι ένα μικτό άλας που περιέχει NaCl και KCl, και έχει παρόμοιες ιδιότητες με το NaCl. Το πιο πιθανό, είναι ότι το συγκεκριμένο άλας προέρχεται από το διάλυμα

Hanks', του οποίου η χημική σύσταση έχει παρατεθεί στο πειραματικό μέρος, και περιέχει και NaCl και KCl. Άρα και η ύπαρξη του άλατος είναι φυσιολογική και αναμενόμενη.

Σε ό,τι αφορά τα δοκίμια χωρίς επικάλυψη, η κύρια φάση που παρατηρείται είναι ο ωστενίτης.

Και στις δύο περιπτώσεις που αναφέρθηκαν, οι φάσεις που παρατηρήθηκαν στο XRD δεν παρουσιάζουν κάτι ανεπιθύμητο ή ανησυχητικό.



Διάγραμμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και pH=5,65.

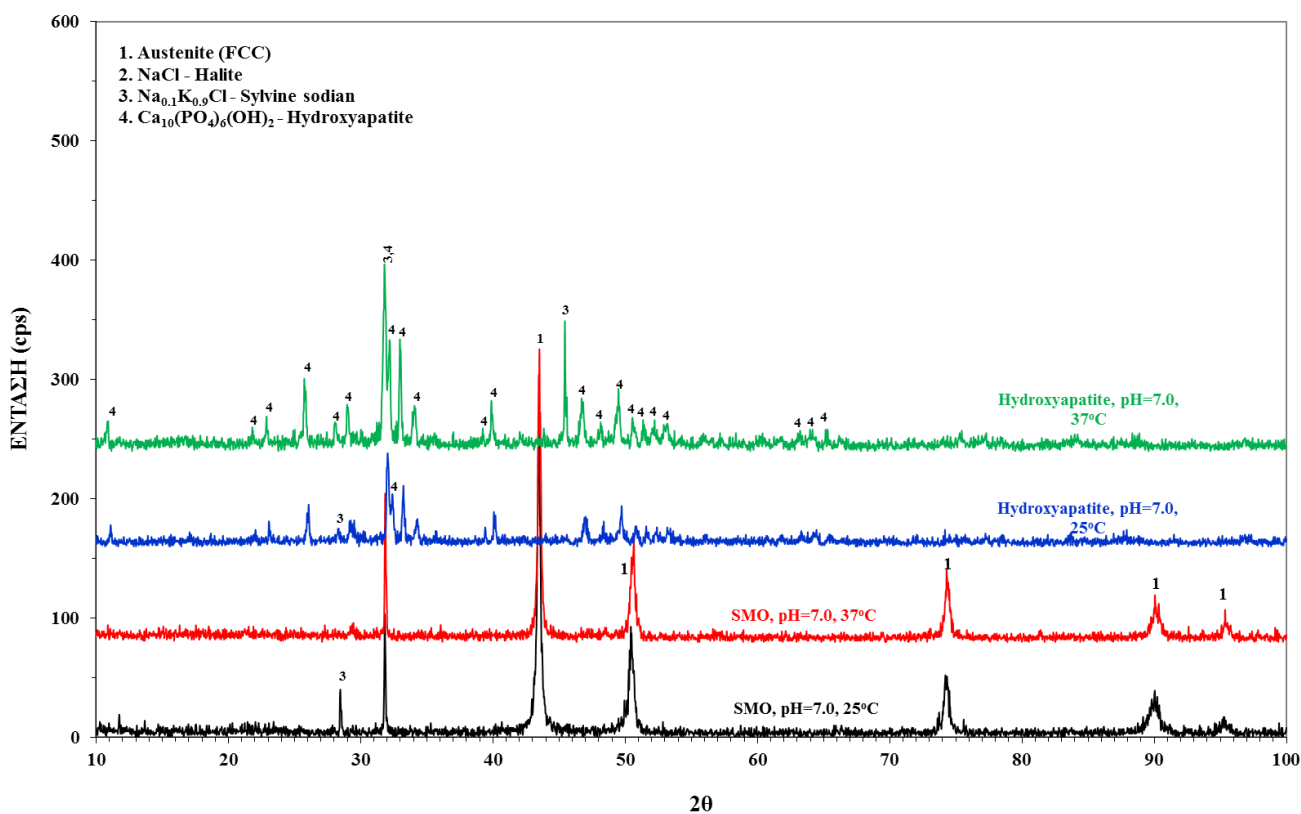
Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRD για τέσσερα δοκίμια, όπως και στο Διάγραμμα 5, μόνο που εδώ το pH του διαλύματος Hanks' στο οποίο διαβρώθηκαν, ήταν 5,65.

Στα επικαλυμμένα δοκίμια παρατηρείται, όπως και πριν, υδροξυαπατίτης και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$, και στις δύο θερμοκρασίες. Αυτό είναι φυσιολογικό καθώς ο υδροξυαπατίτης είναι το υλικό της επικάλυψης, και το άλας προέρχεται από το

διάλυμα Hanks'. Και εδώ είναι ενθαρρυντικό το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε ωστενίτης στα επικαλυμμένα δοκίμια, γεγονός που σημαίνει ότι η διάβρωση δεν έφτασε μέχρι τη μήτρα.

Από την άλλη, στα δοκίμια χωρίς επικάλυψη, παρατηρήθηκε η φάση του ωστενίτη, που είναι το υλικό της μήτρας, και επιπλέον παρατηρήθηκε και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$. Αυτό συνέβη και στις δύο θερμοκρασίες. Και εδώ, το άλας μπορούμε να πούμε ότι προέρχεται από το διάλυμα Hanks'.

Και εδώ, οι φάσεις που παρατηρήθηκαν είναι οι αναμενόμενες.



Διάγραμμα 7: Συγκριτικό διάγραμμα με ανάλυση φάσεων για δοκίμια SMO 254 με επικάλυψη υδροξυαπατίτη και χωρίς, σε δύο θερμοκρασίες (25°C και 37°C) και pH=7.

Τέλος, στο Διάγραμμα 7, μελετήθηκαν άλλα τέσσερα δοκίμια, δύο με επικάλυψη και δύο χωρίς σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (25 και 37°C) και pH=7.

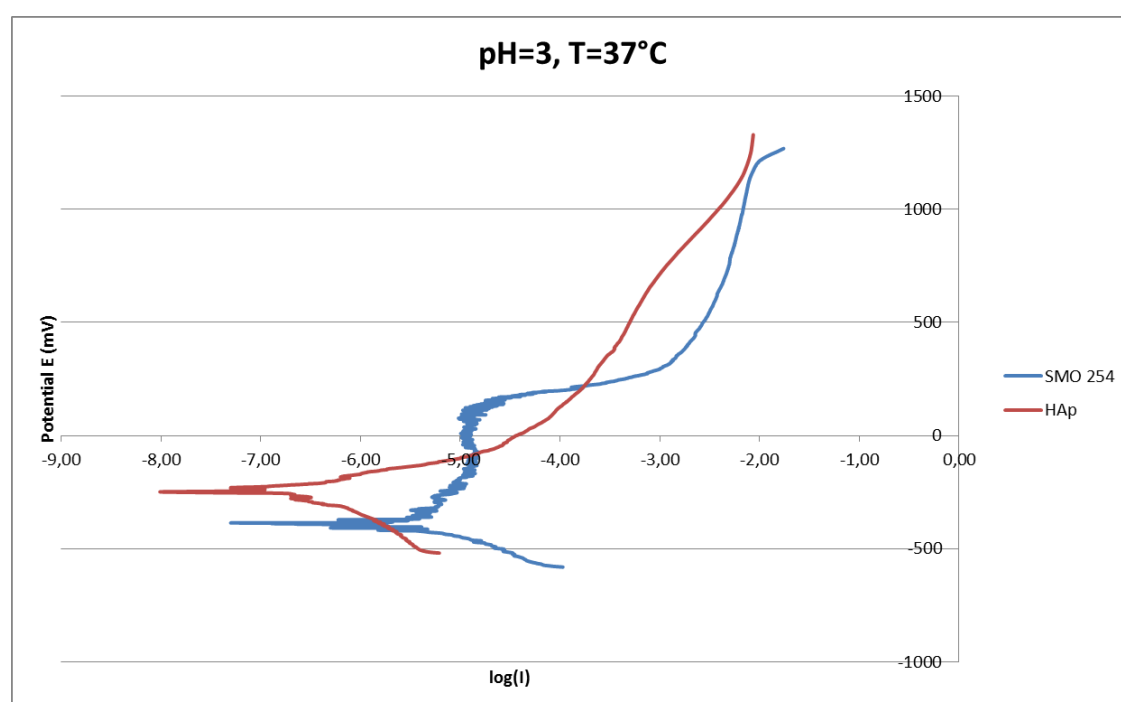
Στα επικαλυμμένα δοκίμια, και στις δύο θερμοκρασίες, οι φάσεις που παρατηρήθηκαν είναι ο υδροξυαπατίτης και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$, γεγονός που δείχνει και εδώ ότι η διάβρωση δεν έχει περάσει στη μήτρα του χάλυβα.

Στα δοκίμια χωρίς επικάλυψη, και στις δύο θερμοκρασίες, οι φάσεις που παρατηρήθηκαν είναι ο ωστενίτης και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$ που προέρχεται, όπως αναφέρθηκε από το διάλυμα Hanks'.

Συμπερασματικά, για όλα τα δοκίμια, δεν παρατηρήθηκε κάτι μη αναμενόμενο ή ανησυχητικό στο XRD. Αυτό φυσικά δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν άλλες φάσεις στο υλικό, αλλά πιθανόν ήταν σε τόσο μικρά ποσοστά που δεν ανιχνεύθηκαν. Σε ό,τι αφορά τους παράγοντες της θερμοκρασίας και του pH, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές που να οφείλονται σε αυτούς. Αντίθετα, η επικάλυψη ή μη των δοκιμίων, είχε και σαν αποτέλεσμα να παρατηρηθούν διαφορετικές φάσεις στο XRD. Συγκεκριμένα, στα επικαλυμμένα δοκίμια παρατηρήθηκε υδροξυαπατίτης και το άλας $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Cl}$, ενώ στα μη επικαλυμμένα, ωστενίτης και το ίδιο άλας.

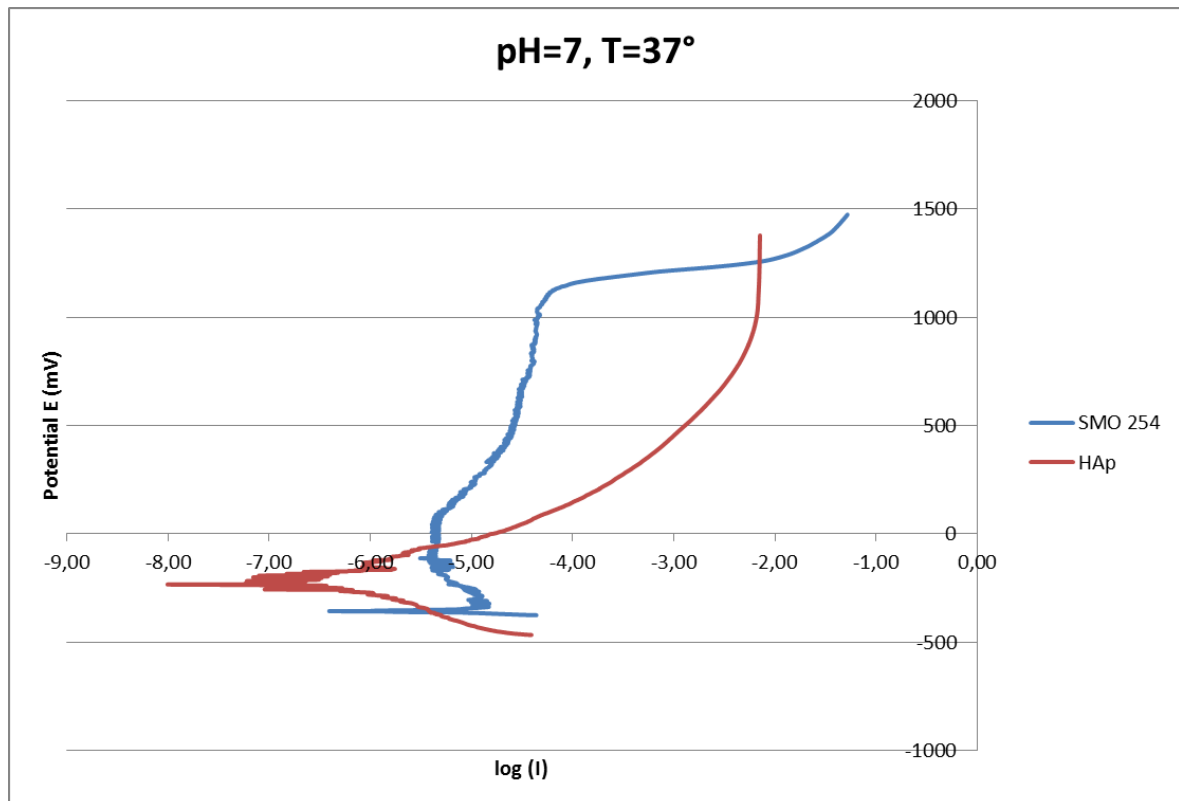
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δοκίμια με την επικάλυψη υδροξυαπατίτη παρουσίασαν σχετικά καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, από τα μη επικαλυμμένα. Αυτό υποστηρίζεται και από τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα, όπου φαίνονται οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τους δύο τύπους δοκιμίων στις πιο έντονα διαβρωτικές συνθήκες (Διάγραμμα 8), και στις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του ανθρώπινου σώματος (Διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 8: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη και χωρίς, σε T=37°C και pH=3.

Από το Διάγραμμα 8 φαίνεται ότι $OCP_{SMO\ 254} = -386\ mV$, και $OCP_{HAp} = -249\ mV$. Αυτό δείχνει ότι πιο εύκολα διαβρώνεται ο χάλυβας χωρίς επικάλυψη σε αυτές τις συνθήκες, καθώς έχει πιο αρνητικό ανοικτό δυναμικό διάβρωσης. Επίσης, παρατηρείται ότι η καμπύλη του μη επικαλυμμένου δοκιμίου, είναι μετατοπισμένη πιο δεξιά από αυτή του επικαλυμμένου. Αυτό δείχνει ότι το δοκίμιο το διαπερνάει περισσότερο ρεύμα, άρα η διάβρωση γίνεται πιο εύκολα και χωρίς εμπόδια, άλλο ένα δείγμα της αναγκαιότητας της επικάλυψης του υδροξυαπατίτη.



Διάγραμμα 9: Συγκριτικό διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για υπερωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα SMO 254 με επικάλυψη και χωρίς, σε $T=37^{\circ}\text{C}$ και $\text{pH}=7$.

Επίσης, από το Διάγραμμα 9 ισχύει ότι, $\text{OCP}_{\text{SMO 254}}=-356 \text{ mV}$, και $\text{OCP}_{\text{HAp}}=-233 \text{ mV}$, γεγονός που επιβεβαιώνει και πάλι τον αρχικό μας ισχυρισμό, ότι δηλαδή το δοκίμιο που δεν έχει επικάλυψη διαβρώνεται πιο εύκολα. Και εδώ, η καμπύλη του μη επικαλυμμένου χάλυβα είναι μετατοπισμένη δεξιότερα.

Αρνητικό ρόλο στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του χάλυβα, τόσο στα επικαλυμμένα δοκίμια, όσο και στα μη, έπαιξαν η τόσο αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και το όξινο περιβάλλον.

Κλείνοντας, μπορούμε να πούμε, ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια παρουσίασαν συνολικά καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα μη επικαλυμμένα. Και φυσικά, αξίζει να προσθέσουμε, ότι η επικάλυψη του υδροξυαπατίτη, είναι σαφώς πιο φιλική στον ανθρώπινο οργανισμό, σε σχέση με τον σκέτο χάλυβα, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη βιοσυμβατότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Leffler, B. *Stainless Steels and Their Properties*
- [2] Παπαδημητρίου, Γ. Δ. (2000). *Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα*. Αθήνα: ΕΜΠ
- [3] Cunat, P. (2004). *Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium Containing Alloys*
- [4] Sandvik AB, (2018). <https://www.materials.sandvik/en/> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [5] Aalco Metals Limited, (2017). *Stainless Steel: Alloying Elements in Stainless Steel*. <http://www.aalco.co.uk/> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [6] Γ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΙΔΗΣ Α.Ε., (2018). <http://www.christoforidis.gr/index.php> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [7] *High Performance Stainless Steels*. <https://www.metline-pipefittings.in/wp-content/uploads/download/High-Performance-Stainless-Steels-Corrosion-Info.pdf> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [8] ASM International, (2008). Austenitic Stainless Steels. Στο: *Stainless Steels for Design Engineers*. <https://www.asminternational.org/> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [9] McGuire, M. F. (2001). *Austenitic Stainless Steels*
- [10] Παρίσης, Θ., *Μελέτη Μικροδομής και Μηχανικών Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικό Ανοξείδωτο Χάλυβα με Επίστρωση Υδροξυαπατίτη με Τεχνική Ψεκασμού με Πλάσμα [Διπλωματική]*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2006
- [11] Κουτσούκης, Κ. Θ., *Σχέση Μικροδομής – Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικούς Ανοξείδωτους Χάλυβες [Διδακτορική Διατριβή]*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2011
- [12] Peckner, D. & Bernstein, I. M. (1977). *Handbook of Stainless Steels*. USA: McGraw - Hill
- [13] Maalekian, M. (2007). *The Effects of Alloying Elements on Steels (I)*

- [14] Τσετσέκου, Α. (2006). *Κεραμικά (Σημειώσεις Μαθήματος 8^{ου} Εξαμήνου Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών)*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [15] Wakai, F. (2013). Chapter 9.9: Development of Superelastic Ceramics Στο Somiya, S., *Handbook of Advanced Ceramics* (σσ. 765-771). Elsevier Inc.
- [16] Gibson, I. R. (2015) Chapter 12: Synthetic Hydroxyapatite for Bone-healing Applications Στο Mucalo, M. (επιμ.), *Hydroxyapatite (HA) for Biomedical Applications* (σσ.269-287). Elsevier Ltd.
- [17] Voigt, J. D. & Mosier, M. (2011) Hydroxyapatite (HA) coating appears to be of benefit for implant durability of tibial components in primary total knee arthroplasty. *Acta Orthopædica*. <http://www.actaorthop.org/> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [18] Lee, J. J., Rouhfar, L. & Beirne, O. R. (2000) Survival of Hydroxyapatite-Coated Implants: A Meta-Analytic Review. *US National Library of Medicine*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11117685> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [19] Weng, J., Liu, Q., Wolke, J. G. C., Zhang, X., de Groot, K. (1997) Foraiation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid. *Biomaterials*, 18 (σσ. 1027-1035)
- [20] Lin, K. & Chang, J. (2015). *Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications*. China
- [21] Bose, S., Tarafder, S., Bandyopadhyay, A. (2015). *Hydroxyapatite Coatings for Metallic Implants*. USA
- [22] AMERICAN WELDING SOCIETY, INC., (1985). *Thermal Spraying: Practice, Theory, and Application*. USA
- [23] Κουλουμπή, Ν. (2010). *Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα
- [24] Φουντουκίδης, Ε. Χημική Τεχνολογία, Ενότητα 9: Διάβρωση των Μετάλλων <http://eclass.teipir.gr/opene/class/modules/document/file.php/MECH102/I.%20%CE%94%CE%B9%CE%B1%CF%86%CE%AC%CE%BD%CE%B5%CE%B9%CE%B5%CF%82%20%CE%98%CE%B5%CF%89%CF%81%CE%AF%CE%B1%CF%82/IX.%20%CE%94%CE%B9%CE%AC%CE%B2%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7%20%CF%84%CF%89%CE%BD%82>

[20%CE%9C%CE%B5%CF%84%CE%AC%CE%BB%CE%BB%CF%89%CE%BD.pdf](#)

(τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)

[25] Enos, D. G. & Scribner, L. L. (1997). The Potentiodynamic Polarization Scan

<https://www.ameteki.com/>

[/media/ameteki/download_links/documentations/library/solartanalytical/electrochemistry/technical%20report%2033%20enos%20potentiodynamic%20scan.pdf?la](#)

[=en](#) (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)

[26] Παναγόπουλος, Χ. Ν. (1994). *Τεχνολογία Επιφανειών*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ

[27] The Multimedia Corrosion Guide, (2018). <http://www.cdcorrosion.com>

(τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)

[28] Σχολές Εμπορικού Ναυτικού, (2018). <https://maredu.gunet.gr/> (τελευταία

πρόσβαση 20/9/2018)

[29] Sigma-Aldrich, (2018).

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/h4385?lang=en®ion=GR&gclid=Cj0KCQjwof3cBRD9ARIsAP8x70NnsbUEFf6bq95HTv3Knk5zq&tC0F8nK2OejatBv69Oad9iOxcUm7YaAt18EALw_wcB (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)

[30] Rattan, V., Sidhu, T. S., Mittal, M. (2018). Study and Characterization of Mechanical and Electrochemical Corrosion Properties of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on AISI 304L Stainless Steel. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*, Vol. 35

[31] Floyd, F. L., Tatti, S., Provder, T. (2007). Using DC electrochemical techniques to assess the relative corrosiveness of water-based coatings and their ingredients. *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 4, Issue 2, (σσ. 111-129)

[32] Abramson, S., Alexander, H., Best, S. et al. (2004). Chapter 2: Classes of Biomaterials Used in Medicine Στο Ratner, B. D. (επιμ.), Hoffman, A. S. (επιμ.), Schoen, F. J. (επιμ.) & Lemons, J. E. (επιμ.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition* (σσ. 67-225). USA: Elsevier Academic Press

- [33] Sidane, D., Khireddine, H., Bir, H., Yala, S., Montagne, A. & Chicot, D. (2017). *Hydroxyapatite-TiO₂-SiO₂-Coated 316L Stainless Steel for Biomedical Application*
- [34] Williams, D. F. (1999). *The Williams Dictionary of Biomaterials*. Liverpool University Press
- [35] Borovetz, H. S., Burke, J. F., Colas, A. et al. (2004). Chapter 7: Application of Materials in Medicine, Biology and Artificial Organs Στο Ratner, B. D. (επιμ.), Hoffman, A. S. (επιμ.), Schoen, F. J. (επιμ.) & Lemons, J. E. (επιμ.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition* (σσ. 455-698). USA: Elsevier Academic Press
- [36] Coury, A. J., Levy, R. J., Ratner, B. D. et al. (2004). Chapter 6: Degradation of Materials in The Biological Environment Στο Ratner, B. D. (επιμ.), Hoffman, A. S. (επιμ.), Schoen, F. J. (επιμ.) & Lemons, J. E. (επιμ.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition* (σσ. 411-439). USA: Elsevier Academic Press
- [37] Anderson, J. M., Cook, G., Costerton, B. et al. (2004). Chapter 4: Host Reactions to Biomaterials and Their Evaluation Στο Ratner, B. D. (επιμ.), Hoffman, A. S. (επιμ.), Schoen, F. J. (επιμ.) & Lemons, J. E. (επιμ.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition* (σσ. 293-345). USA: Elsevier Academic Press
- [38] Eskin, S. J., Horbett, T. A., MacIntire, L. V. et al. (2004). Chapter 3: Biology, Biochemistry and Medicine Στο Ratner, B. D. (επιμ.), Hoffman, A. S. (επιμ.), Schoen, F. J. (επιμ.) & Lemons, J. E. (επιμ.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition* (σσ. 237-282). USA: Elsevier Academic Press
- [39] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., (2002). *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη
- [40] British Stainless Steel Association, (2018). <https://www.bssa.org.uk/faq.php?id=4> (τελευταία πρόσβαση 20/9/2018)
- [41] Haider, A., Haider, S., Soo Han, S., & Kang, I. K. (2017). Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *The Royal Society of Chemistry*, Issue 7 (σσ. 7442-7448)

